

УДК 544.18+544.182.24

РЕЛАКСАЦИЯ ФУНКЦИЙ БАЗИСНЫХ НАБОРОВ STO-3G И 6-31G* В РЯДУ ИЗОЭЛЕКТРОННЫХ LiF МОЛЕКУЛ ЭЛЕМЕНТОВ ВТОРОГО ПЕРИОДА© 2007 **А.И. Ермаков***, **В.В. Белоусов***Новомосковский институт Российского химико-технологического университета им. Д.И. Менделеева**Статья поступила 6 января 2006 г.**С доработки — 5 июня 2006 г.*

Рассмотрено влияние релаксации функций базисных наборов (БН) STO-3G и 6-31G* на их сбалансированность в ряду изоэлектронных молекул: LiF, BeO, BN и C₂. Значения параметров (экспоненциальные множители базисных функций, орбитальные экспоненты гауссовых примитивов и коэффициенты их группировки) базисных функций в молекулах найдены по критерию минимума энергии расчетами неограниченным методом Хартри—Фока (UHF) прямой оптимизацией параметров: симплекс-методом и методом Розенброка. Осуществлено несколько схем оптимизации, отличающихся количеством варьируемых параметров. Установлена важная в практическом отношении взаимосвязь параметров базисных функций рассматриваемых наборов через средние значения гауссовых экспонент. Рассмотрено влияние релаксации на изменение полной энергии и относительные ошибки расчета межатомных расстояний, частот нормальных колебаний, энергий диссоциации и других свойств молекул. Изменение полной энергии при релаксации базисных функций (РБФ) STO-3G и 6-31G* может достигать 1100 и 80 кДж/моль соответственно и нуждается в учете при оценке энергетических характеристик, особенно для систем с высокополярными химическими связями. Релаксация БН STO-3G практически во всех рассмотренных случаях улучшает описание молекулярных свойств, в то время как релаксация БН 6-31G* незначительно сказывается на его сбалансированности.

Ключевые слова: квантовая химия, базисный набор, релаксация, изоэлектронные молекулы, LiF.

ВВЕДЕНИЕ

Увеличение широты и гибкости базисных наборов волновых функций в квантово-химических расчетах позволяет получать более точные результаты. Однако реальные компьютерные ресурсы при изучении практически важных крупных молекулярных систем заставляют ограничиваться компактными базисными наборами. При этом в качестве базисных обычно используют сгруппированные гауссовы функции, параметры которых (орбитальные экспоненты α_{μ} и коэффициенты группировки d_{μ}) находятся минимизацией электронной энергии атомов или аппроксимацией атомных орбиталей (АО), представленных численно или функциями другого вида. При этом получаемые базисные функции не учитывают модификацию (деформацию) АО, возникающую при переходе к ионам или молекулам и заключающуюся в изменении их радиальной меры протяженности и симметрии [1]. Сжатие или разбухание орбиталей относят к их релаксации, а изменение к тому же и формы — к их поляризации.

В ряде работ [2—11] при сравнении результатов расчетов с атомно- и молекулярно-оптимизированными орбитальными экспонентами функций компактных БН было показано, что их релаксация оказывает существенное влияние на полную энергию молекул и рассчитываемые свойства, в то время как с увеличением количества базисных функций ее влияние на энергию

* E-mail: aermakov.oinh@nirhtu.ru

уменьшается. При этом выбор оптимальных значений параметров поляризационных и диффузных функций остается неоднозначной задачей, зависящей от метода расчета, зарядового состояния системы и других факторов. При использовании конкретных компактных базисных наборов нет еще полной ясности в том, насколько повышение их гибкости за счет релаксации орбиталей сказывается на точности описания других, кроме полной энергии, свойств молекул. Поэтому актуальным является изучение влияния оптимизации параметров функций небольших базисных наборов на их сбалансированность. С другой стороны, альтернативой затратной по времени оптимизации является использование зависимости параметров базисных функций от молекулярных свойств. Тогда, первоначально рассчитав в стандартном базисном наборе молекулярные свойства, можно быстро определить значения параметров релаксированных базисных функций и с их помощью в следующем расчете получить сведения об электронной структуре и свойствах молекулы. Попытки таких и подобных расчетов предпринимались неоднократно [5—9]. Однако они не стали систематическим приемом, так как для каждого типа базисного набора нуждаются в предварительном установлении упомянутых зависимостей, что по мере его расширения сильно усложняется. Поэтому представляет интерес установление связей между минимальным и расширенными базисными наборами, что позволит через параметры релаксированных базисных функций минимального набора находить соответствующие значения для расширенного.

В настоящей работе рассматривается релаксация базисных функций (РБФ) минимального STO-3G [13] и валентно-расщепленного 6-31G* [14—17] базисных наборов. Первый представляет интерес для рассмотрения особенно крупных молекулярных систем. Он считается примером хорошо сбалансированного и имеющего ясный физический смысл базисного набора. В настоящее время второй относится к числу наиболее широко используемых для квантовохимических расчетов практически важных молекулярных систем [18]. Ранее релаксация данных БН была рассмотрена на примерах гомоатомных молекулярных систем водорода и элементов второго периода [11, 12, 19]. Оптимальные экспоненты базисных функций интерпретировали в рамках энергетической модели релаксации [11, 19]. Для водородных систем было показано существенное увеличение точности предсказания ряда свойств при учете РБФ [12].

Обычно для учета релаксации и поляризации АО при расчетах атомарных ионов и молекулярных систем базисные наборы дополняются другими функциями. Однако на этом пути имеются существенные трудности. Во-первых, достаточно универсальных БН, пригодных для расчета разнообразных практически важных соединений, не существует. Действительно, объектом квантовохимического расчета могут быть атомы и молекулярные системы, имеющие любые электрические заряды, находящиеся как в основном, так и возбужденных электронных состояниях, располагающиеся на различных межмолекулярных расстояниях и т.д. Поэтому для описания атомов приходится использовать одни базисные наборы, для учета химических связей молекул — БН с поляризационными функциями, для расчета анионов — дополненные диффузными функциями, для рассмотрения возбужденных состояний — включающие ридберговские орбитали. Одновременное использование всех перечисленных функций невозможно из-за отсутствия единого набора их параметров. Во-вторых, использование совместимого для всех перечисленных ситуаций базисного набора приводит к его разбалансированности, т.е. к невозможности достаточно точно описать разные свойства молекулярной системы. Рассмотрим в качестве примера молекулу LiF. Результаты расчета атомов лития, фтора и молекулы фторида лития в трех базисных наборах представлены в табл. 1.

Из представленных данных следует, что включение диффузной функции способствует более точному описанию энергии ионизации и особенно сродства к электрону атомов. При этом существенный вклад вносит корреляция электронов. Равновесное расстояние и дипольный момент молекулы LiF лучше описываются в БН без диффузной функции. Однако диффузная функция неоднозначно влияет на частоту колебания (ν) и электронное распределение (Q) и положительно сказывается при описании энергии диссоциации молекулы. Таким образом, расширение базисного набора улучшает описание одних свойств и ухудшает описание других. Поскольку в молекуле LiF фтор приобретает отрицательный эффективный заряд, а описание анио-

Т а б л и ц а 1

Свойства атомов Li и F и молекулы LiF, рассчитанные методом Хартри—Фока с учетом электронной корреляции в приближениях MP2 и CCSD(T) в стандартных базисных наборах 6-31G* [14 — 17] и 6-311G* [20] и дополненных диффузными функциями

Свойство	Метод расчета	6-31G*	6-31G*(Li)/ 6-31+G*(F)	6-31+G*	6-311G*	6-311G*(Li)/ 6-311+G*(F)	6-311+G*	Эксп. [21, 22]
$E_i(\text{Li}), \text{эВ}^{(1)}$	MP2	5,33	5,33	5,33	5,34	5,34	5,34	5,39
	CCSD(T)	5,33	5,33	5,33	5,34	5,34	5,34	
$E_e(\text{Li}), \text{эВ}^{(2)}$	MP2	-0,190	-0,190	0,248	0,154	0,154	0,285	0,618
	CCSD(T)	0,230	0,230	0,559	0,528	0,528	0,611	
$E_i(\text{F}), \text{эВ}$	MP2	16,81	17,08	17,08	16,91	16,99	16,99	17,42
	CCSD(T)	16,75	17,03	17,03	16,83	16,93	16,93	
$E_e(\text{F}), \text{эВ}$	MP2	1,070	3,402	3,402	1,608	3,241	3,241	3,401
	CCSD(T)	0,864	3,082	3,082	1,387	2,948	2,948	
$R_e, \text{пм}^{(3)}$	MP2	157,02	161,07	160,99	157,04	159,96	159,96	156,39
	CCSD(T)	156,96	160,49	160,45	156,94	159,61	159,61	
$\nu, \text{см}^{-1(4)}$	MP2	1000,5	862,0	863,1	959,2	878,2	878,2	910,2
	CCSD(T)	1001,8	871,1	874,1	960,3	885,0	884,8	
$\mu, \text{Д}^{(5)}$	MP2	6,24	6,82	6,81	6,33	6,77	6,76	6,33
	CCSD(T)	6,23	6,80	6,79	6,33	6,75	6,75	
$Q(\text{Li}), \text{ат. ед.}^{(6)}$	MP2	0,662	0,75	0,75	0,70	0,71	0,70	0,83 ⁽⁷⁾
	CCSD(T)	0,662	0,75	0,75	0,70	0,71	0,70	
$D_e, \text{кДж/моль}^{(8)}$	MP2	545,3	563,9	564,1	543,9	560,3	560,6	579,5 ⁽⁹⁾
	CCSD(T)	521,4	530,6	537,3	521,2	535,2	535,6	

^(1, 2) Энергия ионизации и сродство к электрону соответственно, рассчитанные методом ΔE_{SCF} . ⁽³⁾ Равновесное расстояние. ⁽⁴⁾ Волновое число нормального колебания. ⁽⁵⁾ Дипольный момент. ⁽⁶⁾ Малликеновский эффективный заряд атома. ⁽⁷⁾ Эмпирический эффективный заряд атома, рассчитанный через электроотрицательность атомов по Полингу. ⁽⁸⁾ Энергия диссоциации. ⁽⁹⁾ Найдено по экспериментальному значению термодинамической энергии диссоциации с учетом колебательной энергии с поправкой на ангармоничность.

на нуждается в диффузной функции, в то время как для катиона (положительный заряд приобретает литий) она не является необходимой, то естественно ожидать, что комбинированный БН будет более подходящим для данной молекулы. В действительности же (см. табл. 1) в таком БН молекулярные свойства лучше не описываются. Данный вывод одинаково справедлив как для базисного набора 6-31G*, так и для более сбалансированного набора 6-311G*.

Влияние уровня учета корреляции электронов на результаты также неоднозначно. Приближение MP2 наиболее предпочтительно для расчета энергии ионизации и сродства к электрону атома фтора и энергии диссоциации LiF. Более высокий уровень учета электронной корреляции (CCSD(T)) эффективнее только для расчета сродства к электрону атома лития.

Приведенный пример типичен и указывает на то, что более широкие базисные наборы и более высокие уровни учета электронной корреляции, наилучшие для расчета энергии, не всегда являются такими же для расчета других свойств. Действительно, на несбалансированность БН типа 6-31G* указывалось [2], однако нуждается в выяснении, в какой мере она проявляется на рассчитанных свойствах атомных и молекулярных систем и можно ли ее устранить за счет учета релаксации функций БН.

Таким образом, как для описания различных атомных и молекулярных систем, так и для описания различных молекулярных свойств каждой из них необходимо использовать различные базисные функции или базисные наборы. Данный неутешительный вывод вытекает не

только из имеющегося опыта квантовохимических расчетов различных авторов, но из общих теоретических соображений [23]. Некоторым практическим указанием на это является то, что для расчета различных квантовохимических интегралов важны разные участки радиальной зависимости волновой функции и необходимы отличающиеся значения орбитальных экспонент [24]. В этой связи оптимизация параметров базисных функций конкретного компактного базисного набора в молекулярной системе позволяет, в некоторой мере, избежать неоднозначности результатов из-за использования различных БН. Поэтому возникает задача выяснения условий, когда те или иные свойства наилучшим образом описываются конкретным базисным набором в зависимости от релаксации базисных функций. Представляет интерес рассмотрение РБФ в различных молекулярных системах, отличающихся общим зарядом, мультиплетностью, полярностью связи и другими характеристиками. Так, например, было показано соотношение между полярностью химической связи, эффективными зарядами атомов и релаксацией БН в отдельных молекулярных системах [5 — 11]. В настоящей работе РБФ рассмотрена в ряду изоэлектронных молекул элементов второго периода LiF, BeO, BN и C₂, отличающихся полярностью, кратностью химической связи и, в случае BN, мультиплетностью. С другой стороны, важны методы, уменьшающие вычислительные затраты при оптимизации параметров базисных функций, особенно при рассмотрении крупных молекулярных систем. В настоящей работе предлагается такой метод, основанный на взаимосвязи параметров функций рассматриваемых базисных наборов и применении методов прямой оптимизации.

МЕТОДИКА РАСЧЕТА

Поиск оптимальных значений параметров функций базисных наборов выполнен методом UHF с оптимизацией геометрических параметров молекул. Затем в случае базисного набора 6-31G* энергетические свойства рассчитывали методом MP2/UHF. При оптимизации экспоненциальных множителей базисных функций в атомах и малых молекулах обычно используются градиентные методы. Однако в общем для них проблематичным является получение аналитических выражений для полной энергии молекул. Численные же методы при большом количестве точек аппроксимации непозволительно трудоемки, а при малом — ненадежны. Поэтому они мало применимы для изучения релаксации в крупных молекулярных системах. В настоящей работе использованы прямые методы оптимизации, меньше страдающие отмеченными выше ограничениями и реальные для изучения крупных молекулярных систем. В частности, оптимизацию параметров базисных функций по критерию минимума полной энергии системы проводили симплекс-методом [25] и методом Розенброка [26], эффективными при решении многих нелинейных задач [27]. Проверка упомянутых методов прямой оптимизации на изучаемых нами системах и ряде тестовых задач показала их эффективность.

Реализовано четыре схемы оптимизации, в которых варьировались: экспоненциальные множители базисных функций ζ , экспоненциальные множители и коэффициенты группировки гауссовых функций ζd , экспоненты гауссовых функций α , экспоненты и коэффициенты группировки гауссовых функций αd .

После оптимизации сравнивали значения полных энергий молекулярных систем, полученные в стандартном и релаксированных базисных наборах. Рассчитывали изменения хартри-фоковской полной энергии $\Delta E_{\text{tot}}^{\text{UHF}}$ и энергии электронной корреляции ΔE^{MP2} каждой молекулярной системы при переходе от стандартного БН к релаксированному. Затем для оценки сбалансированности базисных наборов рассчитанные в стандартном и релаксированных БН равновесные расстояния, зарядовое распределение, волновые числа нормальных колебаний и энергии диссоциации сравнивали с экспериментальными значениями [21, 22].

Расчеты были проведены с помощью программы PC GAMESS [28] версии программы GAMESS(US) [29]. Энергию корреляции рассчитывали для всех электронов. Программная реализация методов оптимизации была выполнена с помощью средства разработки Delphi в виде отдельного приложения, которое организует создание входного файла, запуск GAMESS и анализ вывода в файл [30].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Рассмотрим сначала взаимосвязь параметров функций базисных наборов STO-3G и 6-31G**. Для этого найдем средние значения экспонент гауссовых примитивов, сгруппированных в базисную функцию $\bar{\alpha}$ по формуле

$$\bar{\alpha} = \frac{\sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^k d_i d_j \alpha_i S_{ij}}{\sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^k d_i d_j S_{ij}},$$

где d_i — коэффициент группировки i -го гауссова примитива в базисной функции; k — количество примитивов в группировке; α_i — экспонента гауссова примитива; S_{ij} — интеграл перекрывания примитивов i и j . Интегралы перекрывания вычисляются по формуле [31]

$$S_{ij} = N_i N_j \left(\frac{\pi}{\alpha_i + \alpha_j} \right)^{3/2} \frac{(2n-1)!!}{(2\alpha_i + 2\alpha_j)^n},$$

где дополнительно введены показатель степени радиальной зависимости гауссовой функции от координаты n и нормировочные множители N . Величина n , в соответствии с принятыми разложениями базисных функций по примитивам [13], принимает значения 0 для s -, 1 для p - и 2 для

d -функций. Нормировочные множители равны $\left(\frac{2\alpha}{\pi} \right)^{3/4}$ для s -, $\left(\frac{128\alpha^5}{\pi^3} \right)^{1/4}$ для p - и

$\left(\frac{2048\alpha^7}{9\pi^3} \right)^{1/4}$ для d -функций.

Рассчитанные с использованием данных выражений значения $\bar{\alpha}$ стандартных базисных наборов STO-3G и 6-31G для ряда элементов 1 и 2 периодов представлены в табл. 2.

На рис. 1 представлена линейная зависимость средних значений экспонент рассматриваемых стандартных базисных наборов для $1s$ -, $2s$ - и $2p$ -орбиталей атомов H, Li, Be, B, C, N, O и F. При этом для каждой валентно-расщепленной орбитали базисного набора 6-31G** брали арифметически среднее значение двух средних экспонент гауссовых примитивов внешней и внутренней базисных функций:

$$\bar{\alpha}(s) = \frac{\bar{\alpha}(s(3)) + \bar{\alpha}(s(1))}{2} \quad \text{и} \quad \bar{\alpha}(p) = \frac{\bar{\alpha}(p(3)) + \bar{\alpha}(p(1))}{2}.$$

Из данного рисунка следует, что параметры функций обоих базисных наборов хорошо согласуются между собой. Причем разность средних экспонент гауссовых примитивов расщепленных базисных функций также хорошо коррелирует со средними значениями их экспонент: $\Delta \bar{\alpha}(2s) = 0,58 \bar{\alpha}(2s)$ при $R^2 = 0,950$ и $\Delta \bar{\alpha}(2p) = 1,533 \bar{\alpha}(2p)$ при $R^2 = 0,997$. Поэтому по известным параметрам функций минимального БН можно легко перейти к параметрам функций валентно-расщепленного БН. В результате процедура оптимизации параметров базисных функций 6-31G в молекулярных системах может быть сведена к гораздо менее трудоемкой оптимизации только минимального базисного набора. Однако для этого значения параметров релакси-

Т а б л и ц а 2

Схемы оптимизации параметров базисных функций

Обозначение	Оптимизируемые параметры
ζ	Экспоненциальные множители базисных функций
ζd	Экспоненциальные множители и коэффициенты группировки гауссовых функций
α	Экспоненты гауссовых функций
αd	Экспоненты и коэффициенты группировки гауссовых функций

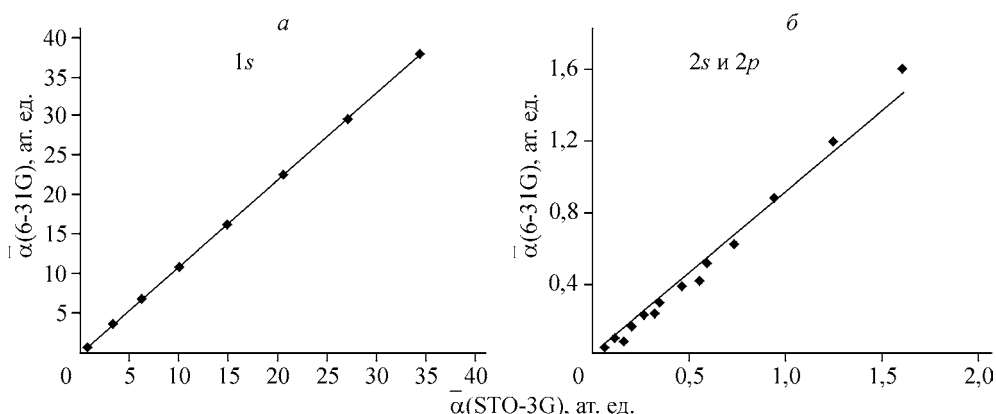


Рис. 1. Взаимосвязь средних значений экспонент гауссовых примитивов функций стандартных базисных наборов STO-3G и 6-31G. Уравнения линий регрессии и значения меры достоверности: а) $\bar{\alpha}(6-31G) = 1,105 \cdot \bar{\alpha}(STO-3G)$, $R^2 = 1,0$; б) $\bar{\alpha}(6-31G) = 0,921 \cdot \bar{\alpha}(STO-3G)$, $R^2 = 0,979$

рованных базисных наборов также должны укладываться в полученные выше линейные зависимости, что, как видно на рис. 2, действительно имеет место.

В схемах оптимизации ζd и αd наблюдается небольшой разброс параметров, что отражает наличие многих локальных минимумов на поверхности потенциальной энергии в оптимизируемых координатах.

Относительное изменение полной хартри-фоковской энергии с увеличением полярности связи в ряду изоэлектронных молекул при РБФ минимального набора увеличивается (табл. 3). При этом изменение энергии сопоставимо с энергией химической связи, а в случае более полярных молекул LiF и BeO (при схеме оптимизации αd) и соответствует энергии прочных кратных химических связей.

При переходе от стандартного валентно-расщепленного базисного набора 6-31G* к релаксированному энергия изменяется меньше, но в широких пределах: от 4 для BN до 80 кДж/моль в молекуле LiF (табл. 4). По величине эти изменения сопоставимы с энергией комплексообразования, образования интермедиатов, энергиями активации, сублимации, плавления, образования многокомпонентных расплавов и др. Например, экспериментальные значения энергии суб-

Т а б л и ц а 3

Изменение полной хартри-фоковской энергии ($\Delta E_{\text{tot}}^{\text{UHF}}$, кДж/моль) при различных схемах учета релаксации базисных функций STO-3G в молекулах LiF, BeO, BN и C₂

Молекула	$\Delta E_{\text{tot}}^{\text{UHF}}$				$\epsilon_{\alpha d}, \%*$
	ζ	ζd	α	αd	
LiF	-20	-793	-708	-1173	1,77
BeO	-11	-444	-351	-632	1,14
BN	-69	-280	-222	-360	0,74
C ₂	-53	-178	-155	-223	0,48

* $\epsilon_{\alpha d}$ — относительное изменение полной хартри-фоковской энергии при полной (αd) оптимизации базиса.

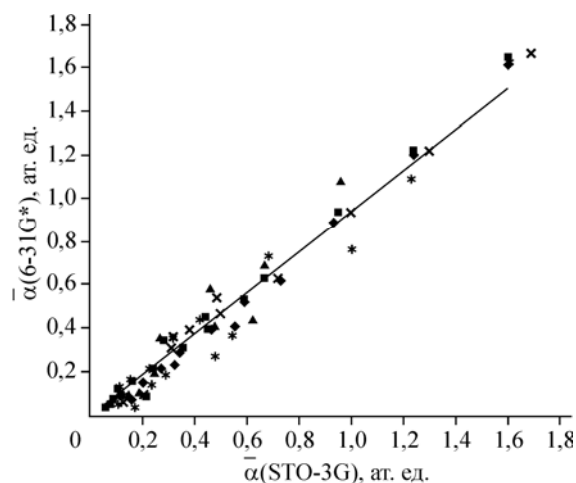


Рис. 2. Взаимосвязь средних значений экспонент гауссовых примитивов функций валентных оболочек (2s и 2p) стандартных (♦ — СБ) и релаксированных (■ — ζ , ▲ — ζd , × — α , * — αd) в изоэлектронном ряду молекул базисных наборов STO-3G и 6-31G*. Уравнение регрессии: $\bar{\alpha}(6-31G^*) = 0,94 \cdot \bar{\alpha}(STO-3G)$; $R^2 = 0,984$

лимации и плавления LiF равны 278 и 27,1 кДж/моль соответственно [22]. Энтальпия растворения, например, оксидов щелочноземельных металлов в расплавах хлоридов щелочных металлов составляет 20—60 кДж/моль [32], значение энергии димеризации молекулы LiF, предсказываемое методом UMP2/6-31G*, составляет 298,7 кДж/моль. Поэтому поправка на РБФ может оказаться существенной и ее необходимо учитывать при соответствующих расчетах.

Увеличение числа оптимизируемых параметров приводит к большему понижению полной хартри-фоковской энергии. При этом за счет оптимизации только ζ можно получить значительную долю изменения, наблюдаемого при наиболее полной схеме оптимизации αd . Для LiF эта доля составляет 87 %, а для C_2 — 56 %. Абсолютные и относительные изменения полной энергии указывают на увеличении эффекта РБФ при увеличении полярности химической связи в рассматриваемых соединениях.

Изменение полной энергии и изменение энергии электронной корреляции при РБФ в общем прямо пропорциональны (рис. 3). Поправки же к хартри-фоковской полной энергии и к энергии электронной корреляции при РБФ для большинства молекул изменяются противоположным образом (рис. 4). Понижение хартри-фоковской полной энергии при РБФ для молекул C_2 , BN и BeO сопровождается повышением энергии электронной корреляции. Однако для молекулы фторида лития наблюдается симбатное изменение упомянутых энергий. При этом для LiF получаются значения, приблизительно укладывающиеся на линейную зависимость, наблюдаемую на рис. 4.

Относительные погрешности расчета равновесных расстояний, частот колебаний, дипольного момента и энергии диссоциации рассматриваемых изоэлектронных молекул в рамках стандартного и релаксированных БН STO-3G и 6-31G* представлены в табл. 5. Видно, что при учете РБФ минимального базисного набора погрешность расчета равновесных расстояний гетероатомных молекул существенно уменьшается (в 2—10 раз). Однако РБФ 6-31G*, в сравнении со стандартным БН, приводит к увеличению погрешности рассчитанных равновесных межатомных расстояний. Исключение составляет молекула C_2 , для которой наблюдается небольшое улучшение предсказания этого свойства (с 0,13 до 0,01 %). В целом средняя ошибка расчета данного свойства в релаксированных по схеме αd базисных наборах составила в STO-3G — 2,15 %, в 6-31G* — 2,45 %.

В рамках минимального БН получено значительное увеличение точности расчета частот колебаний. При РБФ 6-31G* они изменяются незначительно и неоднозначно. Наблюдающееся некоторое улучшение их оценки для LiF и C_2 сопровождается ухудшением для BeO и BN. Средняя ошибка расчета частот колебаний в релаксированных по схеме αd БН составила в STO-3G — 20,2 %, в 6-31G* — 19,0 %.

Дипольные моменты молекул при учете РБФ минимального БН описываются существенно точнее. Так, в случае наиболее полярной молекулы LiF относительная погрешность расчета уменьшается в 10 раз. При этом РБФ 6-31G* не так значительно влияет на оценку данного свойства, в целом приводя к менее точным значениям.

Т а б л и ц а 4

Изменение полной энергии с учетом электронной корреляции (ΔE_{tot}), полной хартри-фоковской ($\Delta E_{\text{tot}}^{\text{UHF}}$) и корреляционной (ΔE^{MP2}) энергии при различных схемах релаксации базисных функций 6-31G* в молекулах LiF, BeO, BN и C_2 , кДж/моль

Молекула	ΔE_{tot}				$\Delta E_{\text{tot}}^{\text{UHF}}$				$\varepsilon_{\alpha d} 10^2$, %	ΔE^{MP2}			
	ζ	ζd	α	αd	ζ	ζd	α	αd		ζ	ζd	α	αd
LiF	-64,3	-72,6	-71,1	-79,3	-29,1	-32,1	-30,4	-33,4	1,19	-35,3	-40,4	-40,7	-45,9
BeO	-9,4	9,8	-8,3	8,0	-12,0	-17,6	-12,1	-18,7	0,80	2,5	27,4	3,8	26,7
BN	-6,9	-5,9	-4,2	-6,4	-9,8	-13,9	-10,2	-15,8	0,76	2,9	8,0	6,0	9,4
C_2	-5,2	-6,5	-4,9	-5,1	-5,4	-7,0	-5,5	-9,6	0,48	0,3	0,4	0,6	4,4

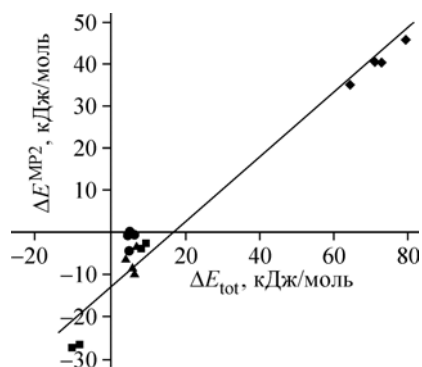


Рис. 3. Взаимосвязь между изменениями полной энергии и энергии электронной корреляции молекул изоэлектронного ряда при различных схемах оптимизации (♦ — LiF, ■ — BeO, ▲ — BN, ● — C₂)

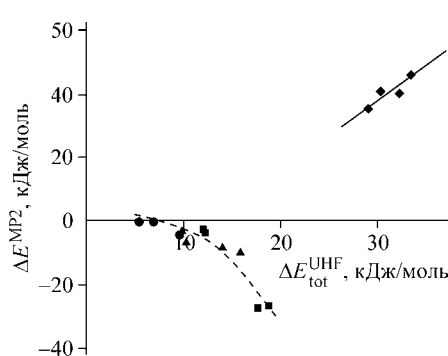


Рис. 4. Взаимосвязь между изменениями полной хартри-фоковской энергии и энергии электронной корреляции молекул изоэлектронного ряда при различных схемах оптимизации (♦ — LiF, ■ — BeO, ▲ — BN, ● — C₂)

Т а б л и ц а 5

Относительные погрешности (%) расчета некоторых молекулярных свойств изоэлектронных молекул в стандартном и релаксированных базисных наборах STO-3G и 6-31G*

Свойство	Молекула	Относительная погрешность, %				
		СБ	ζ	ζd	α	αd
STO-3G						
Равновесное расстояние	LiF	10,0	10,5	6,07	4,07	1,43
	BeO	4,66	3,85	1,54	1,97	0,01
	BN	5,78	4,19	3,06	3,98	2,69
	C ₂	0,79	2,43	4,52	2,44	4,50
Частота нормального колебания	LiF	43,3	48,6	34,1	28,1	16,6
	BeO	30,4	25,8	25,1	20,3	23,2
	BN	47,5	36,9	40,0	39,1	38,6
	C ₂	19,3	3,61	3,55	32,2	1,76
Дипольный момент	LiF	50,8	49,5	23,7	20,2	4,60
	BeO	28,7	30,5	6,57	3,00	3,47
	BN	74,4	96,0	81,5	81,4	69,4
6-31G*						
Равновесное расстояние	LiF	0,57	1,32	1,63	1,46	1,56
	BeO	2,68	3,04	3,10	3,04	3,12
	BN	4,57	4,77	4,97	4,77	5,00
	C ₂	0,13	0,22	0,01	0,21	0,07
Частота нормального колебания	LiF	12,9	10,9	12,4	11,7	12,2
	BeO	16,9	17,9	17,8	18,1	18,3
	BN	35,6	36,6	37,4	36,8	37,1
	C ₂	4,64	4,26	4,66	4,25	4,52
Дипольный момент	LiF	2,49	1,78	2,52	2,67	2,87
	BeO	15,1	17,6	18,2	17,9	18,1
	BN	60,3	62,0	62,1	61,8	63,3
Энергия диссоциации (MP2/UHF)	LiF	4,49	6,03	7,25	7,09	8,54
	BeO	3,91	5,11	0,92	3,82	3,73
	BN	25,3	26,3	26,9	27,0	26,8
	C ₂	0,68	0,51	0,35	0,51	0,12

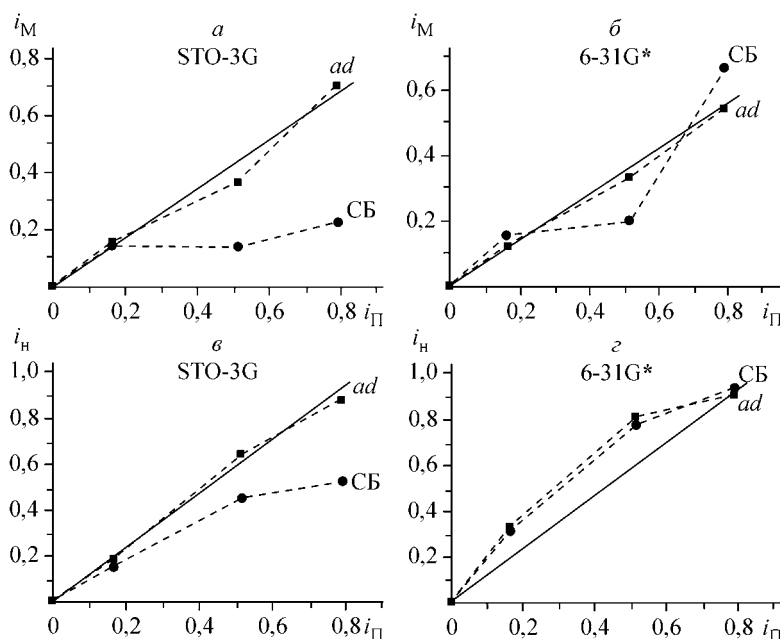


Рис. 5. Соответствие значений ионности связей молекул, рассчитанных исходя из анализа заселенностей по Малликену (i_M) и натуральных орбиталей (i_n) в рамках стандартных (СБ) и релаксированных по схеме ad базисных наборов STO-3G и 6-31G*, эмпирическим значениям ионности (i_{Π}), рассчитанным по Полингу

Несмотря на то что РБФ STO-3G вызывает существенное понижение полной энергии молекул, значительного улучшения описания энергии связывания молекул достичь не удастся. Только для молекулы LiF наблюдается некоторое уменьшение относительной погрешности расчета (с 67 до 41 %). При РБФ 6-31G* погрешность расчета энергии диссоциации молекулы LiF увеличивается и незначительно изменяется в остальных случаях.

Эффективные заряды атомов, корректное описание которых позволяет судить о формальной сбалансированности [1] базисного набора, были рассчитаны в рамках методов анализа заселенностей по Малликену [33] и натуральных орбиталей [34]. На рис. 5 проведено сопоставление рассчитанных в рамках стандартных и релаксированных по схеме ad БН STO-3G и 6-31G* значений ионности химических связей (i_M , i_n) с эмпирическими значениями ионности, найденными по формуле Полинга:

$$i_{\Pi} = 1 - \exp(-a \cdot \Delta\chi^2),$$

где a — постоянная ($a = 0,18$); $\Delta\chi$ — разность электроотрицательностей взаимодействующих атомов по Полингу. Видно, что учет РБФ минимального базисного набора позволяет получить более сопоставимые результаты в рамках обоих методов анализа заселенностей (см. рис. 5, а, в). При этом РБФ 6-31G* также приводит к лучшему качественному соответствию рассчитываемых по Малликену и эмпирических значений ионности связей.

ВЫВОДЫ

Методы прямой оптимизации могут быть использованы при многопараметрической оптимизации функций базисных наборов STO-3G и 6-31G* в малых и крупных молекулярных системах. Получение параметров релаксированных функций базисного набора 6-31G возможно через соответствующие параметры релаксированных функций STO-3G. Это может существенно сократить время нахождения их оптимальных значений в крупных молекулярных системах. Релаксация функций минимального базисного набора способствует его сбалансированности и улучшает описание всех рассмотренных свойств. Релаксация функций базисного набора 6-31G* в целом не изменяет его сбалансированности, тем не менее, ее также нужно учитывать при расчетах, прежде всего энергетических характеристик молекул.

Работа поддержана грантом Российского фонда фундаментальных исследований № 05-03-96703.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Mulliken R.S. // J. Chem. Phys. – 1962. – **36**, N 12. – P. 3428 – 3439.
2. Huzinaga S. // Comp. Phys. Rep. – 1985. – **2**. – P. 281 – 339.
3. Davidson E.R., Feller D. // Chem. Rev. – 1988. – **86**, N 4. – P. 661 – 696.
4. Hashimoto K., Osamura Y. // Canad. J. Chem. – 1992. – **70**. – P. 547 – 554.
5. Urban M. // Collect. Czech. Chem. Commun. – 1973. – **38**, N 7. – P. 2043 – 2053.
6. Loubriel G.M., Selsby R.G. // Int. J. Quant. Chem. – 1974. – **8**, N 4. – P. 547 – 557.
7. Poirier R.A., Daudel R. et al. // Ibid. – 1980. – **18**, N 3. – P. 715 – 725.
8. Poirier R.A., Daudel R., Csizmadia I.G. // Ibid. – P. 727 – 733.
9. Ермаков А.И., Меркулов А.Е. // Журн. структур. химии. – 1998. – **39**, № 4. – С. 596 – 601.
10. Longo R.L. // Int. J. Quant. Chem. – 1999. – **75**, N 4/5. – P. 585 – 591.
11. Ермаков А.И., Меркулов А.Е. и др. // Журн. структур. химии. – 2004. – **45**, № 6. – С. 973 – 978.
12. Ермаков А.И., Меркулов А.Е. и др. // Там же. – С. 979 – 985.
13. Hehre W.J., Stewart R.F., Pople J.A. // J. Chem. Phys. – 1969. – **51**, N 6. – P. 2657 – 2664.
14. Hariharan P.C., Pople J.A. // Theor. Chim. Acta. – 1973. – **28**, N 3. – P. 213 – 222.
15. Hehre W.U., Ditchfield R., Pople J.A. // J. Chem. Phys. – 1972. – **56**, N 5. – P. 2257 – 2261.
16. Dill J.D., Pople J.A. // Ibid. – 1975. – **62**, N 7. – P. 2921 – 2923.
17. Binkley J.A., Pople J.A. // Ibid. – 1977. – **66**, N 2. – P. 879 – 880.
18. Lynch B.J., Zhao Y., Truhlar D.G. // J. Phys. Chem. A. – 2003. – **107**, N 9. – P. 1384 – 1388.
19. Меркулов А.Е., Ермаков А.И., Белоусов В.В. // Известия ТулГУ. Сер. Химия. – 2004. – № 4. – С. 209 – 212.
20. Krishnan R., Binkley J.S. et al. // J. Chem. Phys. – 1980. – **72**, N 1. – P. 650 – 654.
21. Краснов К.С., Филиппенко Н.В., Бобкова В.А. и др. Молекулярные постоянные неорганических соединений: Справочник / Под ред. К.С. Краснова – Л.: Химия, 1979.
22. Бацапов С.С. Структурная химия. Факты и зависимости. – М.: Диалог-МГУ, 2000.
23. Грибов Л.А. // Журн. физ. химии. – 2005. – **79**, № 4. – С. 688 – 692.
24. Ермаков А.И. // Журн. структур. химии. – 1992. – **33**, № 4. – С. 3 – 7.
25. Nelder J.A., Mead R. // Comput. J. – 1965. – **7**, N 4. – P. 308 – 313.
26. Rosenbrock H.H. // Ibid. – 1960. – **3**, N 3. – P. 175 – 184.
27. Lewis R.M., Torczon V., Trosset M.W. // J. Comput. Appl. Math. – 2000. – **124**, N 1–2. – P. 191 – 207.
28. Грановский А.А. <http://classic.chem.msu.ru/gran/gamess/index.html>.
29. Schmidt M.W., Baldridge K.K., Boatz J.A., Elbert S.T., Gordon M.S., Jensen J.H., Koseki S., Matsunaga N., Nguyen K.A., Su S.J., Windus T.L., Dupuis M., Montgomery J.A. // J. Comput. Chem. – 1993. – **14**, N 11. – P. 1347 – 1363.
30. Белоусов В.В., Юрова И.В., Ермаков А.И. // Информационно-вычислительные технологии в решении фундаментальных и прикладных научных задач. Сессия ИВТН-2005. Сборник материалов. – М., 2005. – С. 34.
31. Жоголев Д.А., Волков В.Б. Методы, алгоритмы и программы для квантовохимических расчетов молекул. – Киев: Наукова думка, 1976.
32. Солодкова М.В., Волкович А.В. и др. // Расплавы. – 2004. – № 6. – С. 42 – 50.
33. Mulliken R.S. // J. Chem. Phys. – 1955. – **23**, N 10. – P. 1833 – 1840.
34. Reed A.E., Weinstock R.B., Weinhold F. // Ibid. – 1985. – **83**, N 2. – P. 735 – 746.