

Лабораторна робота №1

ТЕМА: « БАЗИСИ НЕЕМПІРИЧНИХ РОЗРАХУНКІВ.
ОПТИМІЗАЦІЯ ГЕОМЕТРІЇ МОЛЕКУЛ »

Виконав студент групи БХ-134
Іванов Іван Іванович

Завдання:

Сполука B_2Cl_4 має різну конфігурацію в газовій фазі (симетрія D_{2d}) і в кристалічному (D_{2h}) стані. Розрахуйте енергії цих конфігурацій і зіставте геометричні параметри з експериментальними величинами (див. таблицю нижче). Опишіть залежність Гартрі-Фоковської енергії системи від числа базисних функцій.

Фаза	R(B-Cl), Å	R(B-B), Å	∠ Cl-B-Cl, град.
Кристал.	1.73 ± 0.02	1.75 ± 0.05	120.5 ± 1.3
Пар	1.750 ± 0.011	1.702 ± 0.069	118.65 ± 0.66

Для розрахунку вибираємо двічі і тричі валентно-розщеплені базиси з різною кількістю поляризаційних функцій: 6-31G, 6-31G(d), 6-31G(2d), 6-311G(2d). Така послідовність базисів відповідає систематичному поліпшенню якості розрахунку. Також, з метою дослідження точності вибраних базисів був проведений ряд додаткових розрахунків в розширених базисах: 6-311G(3d), 6-311G(3d,1f), 6-311G(2d), aug-cc-pVTZ.

Структура досліджуваної системи за даними розрахунків в кристалічному і пароподібному стані має вигляд (Рис. 1).

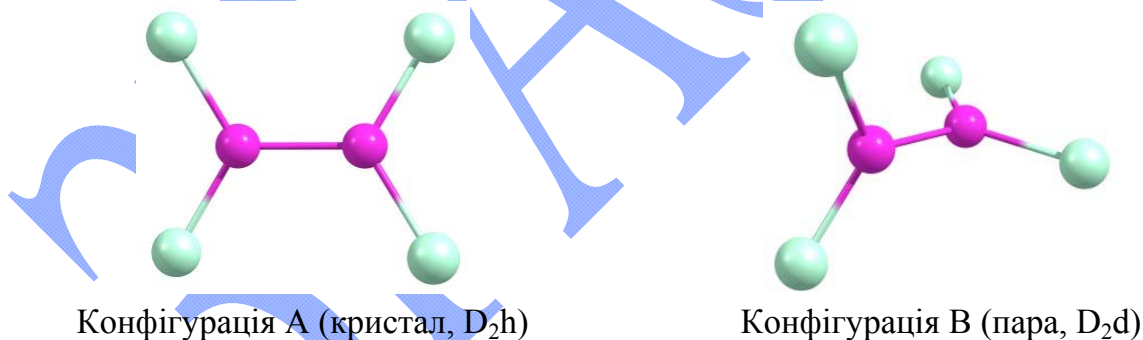


Рис. 1. – Геометрія молекули B_2Cl_4 в кристалічному (А) і пароподібному (В) станах за результатами проведених квантово-хімічних розрахунків

Методом Гартрі-Фока розраховуємо енергію і геометричні параметри цих двох конфігурацій. Дані представлені в Табл. 1 і Табл. 2. Для опису геометрії обчислюємо різниці розрахованих і експериментальних параметрів, а також відповідне середньоквадратичне відхилення довжин зв'язків (*Root Means Square*, RMS). Цю величину можна обчислити за формулою:

$$\text{RMS} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1,5} (R_i(\text{calc}) - R_i(\text{exp}))^2}{5}}, \quad (1)$$

де $R_i(\text{calc})$ і $R_i(\text{exp})$ – розраховані і експериментальні довжини зв'язків відповідно. Розрахунок (1) ведеться по п'яти точкам.

Таблиця 1. Розраховані характеристики молекули B_2Cl_4 в кристалічному стані (конфігурація А, D_{2h}). У дужках вказані різниці між розрахованими і експериментальними величинами

	Експерим.	6-31G	6-31G(d)	6-31G(2d)	6-311G(2d)
Енергія, ат. од.	–	-1887.3346048	-1887.453889	-1887.462225	-1887.586693
$R_{\text{B-Cl}}$, Å	1.73 ± 0.02	1.787 (0.057)	1.7497 (0.0197)	1.7546 (0.0246)	1.7526 (0.0226)
$R_{\text{B-B}}$, Å	1.75 ± 0.05	1.713 (-0.037)	1.741 (-0.009)	1.737 (-0.013)	1.7348 (-0.0152)
RMS	–	0.054	0.018	0.023	0.021
$\angle \text{Cl-B-Cl}$	120.5 ± 1.3	118.24 (-2.26)	118.6 (-1.9)	118.4 (-2.1)	118.38 (-2.12)

Таблиця 2. Розраховані характеристики молекули B_2Cl_4 в пароподібному стані (конфігурація В, D_{2d}). У дужках вказані різниці між розрахованими і експериментальними величинами. В останньому рядку наведена різниця енергій в двох геометричних конфігураціях $E(\text{B})-E(\text{A})$

	Експ.	6-31G	6-31G(d)	6-31G(2d)	6-311G(2d)
Енергія, ат. од.	–	-1887.339831	-1887.458506	-1887.466904	-1887.591768
$R_{\text{B-Cl}}$, Å	1.750 ± 0.011	1.7890 (0.039)	1.752 (0.002)	1.757 (0.007)	1.755 (0.005)
$R_{\text{B-B}}$, Å	1.702 ± 0.069	1.6844 (-0.0176)	1.709 (0.007)	1.705 (0.003)	1.701 (-0.001)
RMS	–	0.036	0.004	0.006	0.004
$\angle \text{Cl-B-Cl}$	118.65 ± 0.66	119.2 (0.55)	119.6 (0.95)	119.5 (0.85)	119.6 (0.95)
$E(\text{B})-E(\text{A})$ (ккал/моль)	–	-3.3	-2.9	-2.9	-3.2

Дані RMS в обох таблицях говорять про те, що базис 6-31G є дуже грубим. Помилка в обчисленні геометрії досить велика. Базиси 6-31G(d), 6-31G(2d) і 6-311G(2d) дають приблизно однакову точність в описі геометрії і в структурі А (~ 0.01-0.02 Å) і в структурі В (~ 0.001-0.007 Å). Цікаво, що точність опису геометрії в структурі В систематично вище ніж в структурі А. Ця обставина вимагає подальшого дослідження.

Проте, енергетичні різниці $E(\text{B})-E(\text{A})$, ккал/моль (див. Табл. 2, останній рядок) приблизно однакові для всіх використаних базисів ~3 ккал/моль. Тобто відносна точність опису енергій обох систем приблизно однакова у всіх базисах.

З'ясуємо тепер, як змінюється повна енергія системи при збільшенні числа базисних функцій. На рис. 2. представлено графік залежності енергії системи А (відносно енергії в базисі 6-31G - крайня ліва точка) від числа базисних функцій. Можна бачити, що в двічі розщеплених базисах, при додаванні поляризаційних функцій істотно (і різко) знижується енергія системи. Однак, всі тричі розщеплені базиси (включаючи дорогий в сенсі обчислювальних витрат – aug-cc-pVTZ) складають групу з близькими енергіями. Таким чином, можна припустити, що результати розрахунків енергії системи в тричі розщеплених базисах досить близькі до «Гартрі-Фоковської межі»

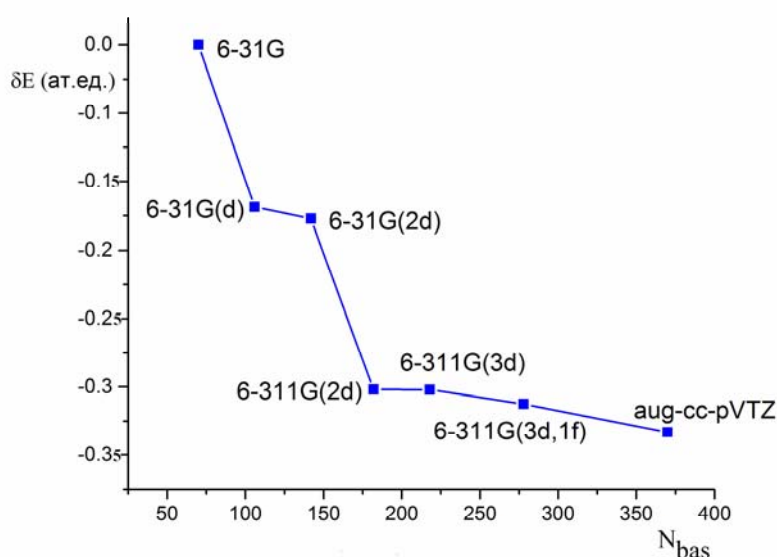


Рис. 2.– Енергії (ат. од.) системи B_2Cl_4 , в конфігурації А, відносно енергії в базисі 6-31G, в залежності від числа базисних функцій (N_{bas})

ВИСНОВКИ

В цілому, проведені розрахунки говорять, що адекватні результати в описі енергетичних характеристик можна отримати навіть в нерозвинених базисах.

1. Базис 6-31G, з усього використаного набору, істотно відрізняється від інших в описі геометрії молекул і є найгіршим.
2. Конформація В нижче за енергією ніж конформація А на ~ 3 ккал/моль в усіх базисах.
3. Базиси з поляризаційними функціями (6-31G(d), 6-31G(2d) і т. д.) дають приблизно однакові результати як в описі енергетичних характеристик, так і при описі геометрії систем. Тому, з метою економії обчислювальних ресурсів, в подібних завданнях і системах, можна використовувати простіший базис 6-31G(d).

ПОДЯКИ

Автор звіту дякує студентам які прочитали цей звіт

