

КОНТРОЛЬНЫЙ ПИСЬМЕННЫЙ ПЕРЕВОД НАУЧНОГО ТЕКСТА ПО СПЕЦИАЛЬНОСТИ

**A road map for the calculation of molecular binding energies,
(*J. Phys. Chem. A*, 2000, 104, 9062-9080)**

**Карта расчета энергий молекулярного связывания,
(*J. Phys. Chem. A*, 2000, т. 104, с. 9062-9080)**

Выполнил:

аспирант

Шарипова Анастасия Владимировна

Научный руководитель:

зав. лаб. Функциональных материалов,

д.х.н. Балакина Марина Юрьевна



Проверил:

доцент кафедры «Иностранные языки
в профессиональной коммуникации»

КНИТУ

Романов Дмитрий Александрович

Карта расчета энергий молекулярного связывания.

За последнее десятилетие был достигнут значительный прогресс в расчете энергий связывания. Это является результатом двух достижений, представленных в 1989 году: точного метода решения электронного уравнения Шредингера, который применим для широкого ряда молекул - метод CCSD(T), и группы базисных наборов, которые систематически сходятся к законченному пределу базиса – базисные наборы, учитывающие корреляцию. Метод CCSD(T) обеспечивает беспрецедентную точность в прогнозировании широкого ряда молекулярных свойств, включая молекулярные энергии связывания. Второе представляет средства систематического подхода – полного базисного набора, т.е. точное решение приближений уравнения Шредингера. Эти два достижения в сочетании с тщательным анализом ошибок расчета электронной структуры ведут к четкому руководству по неэмперическим расчетам энергии связывания, начиная от прочных связей, полученных в ходе химических взаимодействий, заканчивая очень слабыми связями, вызванными дисперсионными взаимодействиями. Этот анализ также привел к сюрпризам, например, он показал что теория возмущений Меллера-Плессета непригодна для расчета энергий связываний с достаточной химической точностью, то есть, с ошибками менее 1 ккал/моль. Это важно при расчете абсолютной или относительной энергии связывания. Хотя представленный здесь анализ сфокусирован на вычислении молекулярных энергий связывания, такой подход легко распространяется и на другие молекулярные свойства.

1. Введение.

Концепция химических связей и определение энергий связывания является центральной в химии. Образование и разрыв химических связей в молекулах определяет многие процессы, важные в нашем современном мире, начиная с производства энергии и загрязнений в автомобильном двигателе, заканчивая каталитическими процессами, которые преобразуют сырье в материалы значимые для общества. Более слабые молекулярные взаимодействия также важны. Водородные связи играют решающую роль в широком диапазоне химических процессов, особенно в биохимических процессах. Меж- и внутримолекулярные силы определяют свойства полимеров, и широкий ряд материалов был разработан путем систематического изменения этих взаимодействий. Получение детального понимания молекулярных взаимодействий и энергий молекулярного связывания является одной из «величайших задач» химии.

С появлением в середине 1920-ых годов математического выражения, описывающего поведение атомов и молекул – уравнения Шредингера – был открыт путь для вычисления молекулярных энергий связывания из первых принципов. Действительно, физики немедленно приступили к вычислению энергии связывания водорода, и с огромным успехом. Эта работа не только предоставила доказательства, поддерживающие радикально новую квантовую механику, но также явилась первым успешным предсказанием энергии химической связи. К сожалению, что было возможно для молекулы водорода, не было возможным для других молекул, и поскольку химическое общество было обеспокоено, в 1929 году П.А.М. Дирак прокомментировал ситуацию так: «Основные физические законы, необходимые для математической теории большинства разделов физики и всей химии полностью известны, и сложность заключается только в том, что точное применение этих законов ведет к уравнениям, которые слишком сложны для решения.»

Несмотря на эту сложность, такие ученые как Полинг, Малликен и другие использовали принципы, изложенные квантовой механикой для создания общих законов, которые описывают структуру и энергетiku молекул. Эта работа имела огромное влияние на химию и позднее привела к присуждению Нобелевских премий этим двум авторам.

В своей книге «Природа химической связи» Полинг заявлял, что «между атомами или группой атомов существует химическая связь, если силы действующие между ними ведут к образованию совокупной системы со стабильностью достаточной для того, чтобы эта система была пригодна для химика в рассмотрении ее как независимой.» Это утверждение в силе и на сегодняшний день, хотя то, что рассматривается как «независимая система» сильно отличается от того, что было во времена Полинга. Благодаря разработке сложных техник синтеза и чувствительных измерительных технологий физические химики экспериментаторы получили и охарактеризовали широкий спектр слабо связанных молекулярных комплексов. И нигде это не проиллюстрировано лучше, чем в недавнем докладе Гизе, Джентри и коллег (см. также ссылку 4) о синтезе и характеристике димера гелия – молекулы, которая связана лишь 1 мК ($0,7 \text{ см}^{-1}$, $0,002 \text{ ккал/моль}$). Эта работа значительно увеличила наше понимание всего спектра молекулярных взаимодействий.

В этой статье мы рассмотрим все типы взаимодействий, которые могут привести к возникновению стабильной молекулы или молекулярного комплекса. А именно, будут рассмотрены четыре типа взаимодействий.

Химические взаимодействия, которые возникают в результате близкого обмена электронами между двумя атомами, участвующими в связи. Химические связи являются самыми сильными молекулярными взаимодействиями, и их сила варьируется от десятков до сотен ккал/моль, хотя большинство вписывается в диапазон от 75 до 150 ккал/моль.

Водородные связи, которые образуются в результате обмена водородным атомом между двумя другими атомами. Силы водородных связей варьируются от нескольких ккал/моль до десятков ккал/моль и обычно слабее химических связей в 10 или более раз.

Электростатические взаимодействия, которые возникают из классических взаимодействий между мультипольными моментами молекул. В таких системах, которые мы будем называть «слабо связанные молекулы», диапазон энергий связывания начинается от доли ккал/моль до нескольких ккал/моль, что на порядок слабее водородных связей.

Дисперсионные взаимодействия, которые образуются в результате спонтанной корреляции между флуктуациями электронных облаков двух взаимодействующих систем. Энергии связей, возникающих исключительно в результате дисперсионных взаимодействий варьируются от сотых долей до нескольких десятков долей ккал/моль. Мы будем называть такие системы «очень слабо связанными молекулами».

Очевидно, энергии молекулярного связывания изменяются от сотых долей до сотен ккал/моль, включая более 4 порядков величины! Сложной проблемой для квантовой химии является разработка теоретических и вычислительных подходов, которые точно описывают энергии молекулярного связывания такого широкого диапазона значений.

Хотя решение уравнения Шредингера все еще является непростой задачей, разработка сложных вычислительных методов решения уравнения в сочетании с экспоненциальным ростом вычислительной мощности в течение двух последних десятилетий позволила вычислять энергии взаимодействия широкого ряда молекул. Эти возможности могут быть найдены в ряде квантово-химических кодов, включающих в себя GAUSSIAN, CADPAC, GAMESS, MOLPRO, ACES II, и DALTON. В настоящее время точность расчетов некоторых свойств малых молекул соперничает с полученной в ходе эксперимента. Для крупных молекул такие расчеты часто служат неоценимым ориентиром для рационального обоснования экспериментальных данных. Особое значение имеет факт того, что математические расчеты могут применяться для классов молекул, например, для радикалов и ионов, существование которых в лаборатории может быть слишком эфемерным для проведения измерений. Это важно не только для получения количественного понимания многих химических процессов, к примеру, горения или плазменной обработки, но также для обеспечения химиков более полной картиной природы химической связи.

Несмотря на все более важную роль квантово-химических расчетов в современных химических исследованиях, молекулярные расчеты часто кажутся «черной магией». Новичку, не являющемуся экспертом, сложно с уверенностью проложить его или ее путь через множество сбивающих с толку вариантов, представленных современными вычислительными подходами к решению уравнения Шредингера. Какой же метод использовать для решения уравнения? Существует более десятка неэмпирических методов решения Уравнения Шредингера, не считая теорию функционала плотности с ее огромным списком обменных и корреляционных функционалов. Какой базис следует использовать в расчетах? Существуют сотни базисных наборов, описанных в литературе, одни из которых общего назначения, другие специализированные для расчета того или иного свойства. Как мы покажем, такой ситуации больше не существует. Благодаря успехам последнего десятилетия, сейчас возможно составить четкий план четкого расчета молекулярной энергии связывания. Хотя основное внимание данной статьи уделено расчету энергий связывания, использованные здесь подходы применимы и для других молекулярных свойств. Такой же анализ применим и к методу расчета электронной структуры, который здесь не рассматривается. Таким образом, статья представляет собой прототип исследования, суть которого может быть воспроизведена для многих других молекулярных свойств и расчетных методов.

В следующем разделе мы обсудим источники ошибок в решении электронного уравнения Шредингера. Важно иметь четкие представления об этом, потому что ошибки могут иметь различные знаки, и пренебрежение ими может привести (как мы увидим) к неожиданным результатам. В этой статье мы сосредоточимся на двух очень распространенных методах решения уравнения Шредингера: теории возмущения Меллера-Плессета и теории связанных кластеров. В третьем разделе мы рассмотрим основные особенности этих двух методов. Так как для решения уравнения Шредингера используются методы расширения базисного набора, то в четвертом разделе мы обсудим выбор базисного набора для молекулярных расчетов. Использование базисов для преобразования уравнения Шредингера в более легкое для решения алгебраическое уравнение стало настоящей находкой в квантовой химии. Однако, это также стало источником множества проблем. Наконец, покончив с этим, в пятом и шестом разделе мы обсудим расчет энергий связывания.

В данной статье мы сфокусируемся на решении уравнения Шредингера и, поэтому, будем иметь дело с D_e , отрицательной энергией взаимодействия равновесной геометрии $\{R_e\}$ молекулы. Рассматривая D_e , мы устраняем ошибки связанные с решением уравнения Шредингера для атома, хотя необходимость получения этой величины из экспериментальных данных может привести к большей неопределенности в самой D_e , чем в D_0 (из-за неопределенности колебательных частот).

2. Ошибки при расчете электронной структуры.

Существует два источника ошибок при решении уравнения Шредингера: ошибка сходимости базиса и ошибки при расчете электронной структуры. На практике эти ошибки обычно настолько перемешаны, что даже опытному исследователю может быть неясно какова относительная значимость двух видов ошибок (обычно эту информацию получают опытным путем на протяжении нескольких лет работы). Тем не менее, необходимо различать эти два типа ошибок для понимания ограничений атомных и молекулярных расчетов.

Предположим, что для решения уравнения Шредингера используется группа базисов, где члены этой группы обозначены как « n » и чем больше « n », тем более сложным становится базис. Для любого базиса « n » ошибка сходимости в D_e запишется как:

$$\Delta D_e^{bs}(M;n) = D_e(M;n) - D_e(M;\infty) \quad (1)$$

где $D_e(M; n)$ значение энергии связывания, полученное при использовании базиса « n » и метода « M », а $D_e(M; \infty)$ значение, полученное при использовании полного базисного

набора CBS, т.е. $n \rightarrow \infty$. Другими словами, $D_e(M; \infty)$ - значение энергии связывания, полученное точным решением уравнения Шредингера при использовании метода электронной структуры «М». Из-за упорядочивания базисов, $\Delta D_e^{bs}(M; n)$ будет стремиться к нулю по мере увеличения «n». Подробный вид $\Delta D_e^{bs}(M; n)$, конечно же, зависит от использованного метода расчета электронной структуры («М»).

Ошибка сходимости базиса отличается от ошибки, возникающей в результате использования метода электронной структуры «М» для решения уравнения Шредингера (уравнения Хартри-Фока, одинарное и двойное конфигурационное взаимодействие, теория возмущения второго порядка и т.д.). Ошибка метода электронной структуры для D_e выглядит следующими образом:

$$\Delta D_e^M = D_e(M; \infty) - D_e(\text{expt'l}) \quad (2)$$

где $D_e(M; \infty)$ определено выше, а $D_e(\text{expt'l})$ экспериментальное значение энергии связывания. ΔD_e^M также называют внутренней ошибкой энергии связывания для метода «М». Это ошибка энергии связывания, которая появилась бы в результате решения уравнения Шредингера методом «М»; она не зависит от выбора базиса (n).

Для завершения списка ошибок связанных с решением электронного уравнения Шредингера мы также должны упомянуть ошибку конкретного вычисления, т.е. выбранного метода электронной структуры и базиса. Ошибка вычисления запишется как:

$$\Delta D_e^{\text{calc}}(M; n) = D_e(M; n) - D_e(\text{expt'l}) \quad (3)$$

Иногда мы называем $\Delta D_e^{\text{calc}}(M; n)$ очевидной ошибкой, чтобы четко выделять ее из внутренней ошибки метода «М». Из уравнений 1 и 2 можно заметить, что ошибка вычисления – это сумма ошибок базиса и метода:

$$\Delta D_e^{\text{calc}}(M; n) = \Delta D_e^{bs}(M; n) + \Delta D_e^M \quad (4)$$

Если ошибка сходимости базиса и метода электронной структуры имеют разные знаки, что, как мы увидим ниже, иногда происходит, то ошибка вычисления может быть меньше чем внутренняя ошибка. Это иллюстрирует рисунок 1, который показывает два общих типа ошибок. Для типа I вычисленная величина D_e приближается к экспериментальному значению, но так и не достигает его даже в случае полного базисного набора. В таком случае $\Delta D_e^{\text{calc}}(M; n)$ всегда больше, чем ΔD_e^M . Для типа II наоборот, D_e перескакивает экспериментальное значение при достаточно большом n. В таком случае, $\Delta D_e^{\text{calc}}(M; n)$ может быть меньше, чем ΔD_e^M для некоторых n. Действительно, на рисунке 0 для $n=3$, заставляет ничего не подозревающего исследователя неверно сделать вывод о том, что метод «М» и базис $n=3$ адекватно описывает связывание в молекуле. К сожалению, такая ситуация нередка, как будет проиллюстрировано на примерах, рассматриваемых в разделе 5.

3. Методы приближения для решения электронного уравнения Шредингера.

Со времени открытия уравнения Шредингера в 1925 году было разработано 26 метода приближения для решения молекулярного уравнения Шредингера. В данной работе мы сфокусируемся на двух очень распространенных подходах: теория возмущений Меллера – Плессета (MP2, MP3, MP4, ...) и методы связанных кластеров (CCSD, CCSDT, ...). В отличие от волновой функции Хартри-Фока, на которой они основаны, теория возмущения и методы кластеров учитывают эффект электронной корреляции, что необходимо для точного молекулярного прогнозирования. Также они обширны (ссылка 13 и 14). Это означает, что определение полученных энергий взаимодействия однозначно. Мы не будем рассматривать методы конфигурационного взаимодействия. «Менее полные» методы конфигурационного взаимодействия (КВ) обычно не дают обширных описаний взаимодействий между молекулами с закрытыми оболочками, хотя стоит заметить, что строго сформулированные методы КВ Лю и Маклина обеспечивают средства для использования методов КВ для решения проблем, описанных здесь.

3.1. Методы теории возмущения.

В теории возмущения Меллера-Плессета предполагается, что электронная корреляция это возмущение гамильтониана Хартри-Фока, т.е.

$$H = H_0 + \lambda H_1 \quad (5)$$

где гамильтониан Хартри-Фока, а возмущение, разница между средними внутриэлектронным взаимодействием Хартри-Фока и точным взаимодействием В полном гамильтониане. Из уравнения 5, волновая функция и энергия могут быть также записаны в виде степенного ряда

$$\Psi = \Psi_0 + \lambda \Psi_1 + \lambda^2 \Psi_2 + \dots \quad (6)$$

$$E = E_0 + \lambda E_1 + \lambda^2 E_2 + \lambda^3 E_3 + \lambda^4 E_4 + \dots \quad (7)$$

где волновая функция и энергия рассчитаны по порядку. Для достаточно малых возмущений важны только Ψ_0 (волновая функция Хартри-Фока) и Ψ_1 (волновая функция первого порядка). Для больших возмущений необходимо также учитывать Ψ_2, Ψ_3, \dots .

В теории возмущений для вычисления энергии $(2n+1)$ -го порядка достаточно волновой функции n -ого порядка. Так, Хартри-Фоковская энергия $E_0 + E_1$ вычисляется принимая вместо Хартри-Фоковской волновой функции значение гамильтониана из уравнения 5. Точно так же, Ψ_0 и Ψ_1 определяют E_2 (MP2), и E_3 (MP3); Ψ_0, Ψ_1, Ψ_2 определяют E_4 (MP4) и E_5 (MP5); и т.д. Так как H_1 обычно содержит двухэлектронные операторы, то Ψ_1 содержит лишь двукратное возбуждение (D) относительно волновой функции Хартри-Фока, так E_2 и E_3 учитывает только их. В E_2 вклады от двукратных возбуждений в энергию не зависят друг от друга, а в E_3 они взаимосвязаны. Поправка второго порядка волновой функции Ψ_2 содержит однократное, двукратное, трехкратное и четырехкратное (SDTQ) возбуждения, поэтому E_4 и E_5 принимают во внимание эти возбуждения, как и двукратное.

Вычислительные затраты теории возмущений возрастают с порядком теории и размерами базиса. Если количество функций в базисе N , то формальный анализ уравнений теории возмущений показывает, что затраты MP2 - N^5 , MP3 - N^6 , а четвертого порядка - N^7 . Молекулярные расчеты с наилучшей корреляцией были получены при помощи теории MP2, которая корректирует многие недостатки метода Хартри-Фока. В связи с ростом возможностей, предлагаемых современной вычислительной техникой, стали более распространенными вычисления на уровне MP4. Недавно в программе Gaussian были реализованы вычисления теории пятого и шестого порядка. Однако, сильная зависимость методов от размера базиса ограничило их использование.

Остается решить еще один вопрос, имеющий отношение к данной секции – вопрос сходимости разложения теории возмущений. Теория возмущений хорошо работает, когда возмущения малы, и успешно использована во многих разделах квантовой молекулярной механики. Давно признано, что использование теории возмущения с хартри-фоковским гамильтонианом и волновой функцией ограничивает радиус сходимости MPn для тех молекул, для которых единственная конфигурация является хорошим приближением. Совсем недавно, стало очевидным, что трудности сходимости MPn не ограничены молекулами, чьи волновые функции нулевого порядка плохо описываются единственной конфигурацией. Авторы последних работ обнаружили, что классические системы единственной конфигурации, как фторид водорода, с весом примерно 95% волновой функции Хартри-Фока в MPn, могут служить источником выражений, которые медленно сходятся или расходятся. Физическая причина такого поведения еще должна быть установлена, но Кремер и Хи заметили, что это, вероятно, связано с присутствием нескольких наборов одиночных пар в одной и той же области пространства (для математического анализа см. обзор 20-23). Мы увидим доказательство этой задачи в вычислениях MPn, приведенных здесь, хотя это менее заметно при расчете D_e , чем при расчете других молекулярных свойств.