

УДК 544.18

ПРИМЕНИМОСТЬ ФУНКЦИОНАЛОВ В БАЗИСЕ СЛЕТЕРОВЫХ ФУНКЦИЙ К РАСЧЕТУ СВОЙСТВ МОЛЕКУЛ¹

Туровцев В.В., Орлов Ю.Д., Каплунов И.А.

*ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет», 170100 Тверь, ул. Желябова, 33,
e-mail: turtsma@tversu.ru.*

Теоретический расчет неизвестных свойств молекул требует предварительной калибровки выбранных методов на известных соединениях. Наиболее широко используемые квантово-химические методы можно разделить на пост-хартри-фоковские (post-HF) и методы, основанные на теории функционала плотности (DFT, в формализме Кона-Шема). Если в дальнейшем предполагается применять отобранные модели (метод/базис) к большим многоатомным молекулам, кластерам, поверхностям и кристаллам, то с самого начала нужно ограничиться потенциалами DFT, а post-HF в больших базисах будут играть роль образцовых.

Универсальных функционалов Кона-Шема до сих пор не создано; более того, неизвестен даже их предположительный вид. Для некоего «истинного» функционала известны только асимптотическое поведение, такое как спад обменного и корреляционного потенциалов на больших расстояниях, условие Като и некоторые другие свойства. Однако, и среди существующих на данный момент потенциалов нет таких, которые бы удовлетворяли одновременно всем заявленным условиям. Это приводит к тому, что все известные функционалы удовлетворительно воспроизводят только часть молекулярных свойств, поэтому далеки от универсальности.

Не менее важно и то, что значительная часть функционалов не только имеет эмпирическое строение, но и, сверх того, включает в себя целый ряд эмпирических поправок и коэффициентов (например, долю учтенного обменного взаимодействия). Все эти поправочные параметры получаются в результате опти-

¹ Работа выполнена при поддержке Минобрнауки России в рамках реализации ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014 - 2020 годы», Соглашение 14.577.21.0004 (RFMEFI57714X0004)

мизации на неком обучающем множестве молекул, поэтому они хорошо воспроизводят свойства только самого обучающего множества. В основном, используются множества $G-2$ и $G-3$ (включающие в себя надежные экспериментальные данные об энтальпиях атомизации и образования, энергиях ионизации и сродства к электрону). При этом и для этих множеств, и для других отбираются, как правило, малоатомные молекулы. Все это приводит к зависимости расчетных свойств не только от вида функционала, но и от состава изучаемых соединений.

В настоящее время мы приступаем к изучению свойств германий-кислород содержащих соединений. Исходя из всего вышесказанного, расчет свойств данных соединений требует предварительного анализа и калибровки наиболее популярных функционалов.

Нами с помощью программы ADF.2014 была выполнена оптимизация равновесного строения ($r_e(\text{Ge-O})$), вычислены частоты гармонических колебаний (ω_{harm}), а также проведено сравнение с C_2H_6 для GeO , GeO_2 методами B1LYP, B1PW91, B3LYP, BHandH, BHandHLYP, BLYP, BP, CAMY-B3LYP, HF, HTBS, KMLYP, LCY-BLYP, LCY-BP86, LCY-PBE, LDA, M06, M06-2X, M06-HF, M06L, mPBE, mPW, MPW1K, MPW1PW, O3LYP, OLYP, OPBE, OPBE0, PBE, PBE0, PBEsol, PW91, revPBE, revTPSS, RPBE, TPSS, TPSSH, X3LYP с использованием больших слетеровских базисных наборов атомных функций QZ4P, aug-TZ2P и TZ2P. Расчеты проводились (а) с учетом скалярной релятивистской поправки ZORA (GeO и GeO_2) и (б) без учета этой поправки (GeO , GeO_2 и C_2H_6). Погрешность электронной энергии (E_{el}) при расчете SCF и оптимизации не превышала 10^{-6} Hartree ($10^{-6} \text{ Eh} < 1 \text{ cm}^{-1}$), а градиентов энергии 10^{-6} Hartree/Å; использовался полноэлектронный декартов базис (6d 10f) и наибольшая стандартная сетка; электронная плотность бралась без аппроксимации в виде суммы квадратов K-S орбиталей.

В результате показано, что для GeO функционалы (в порядке убывания) B1LYP, X3LYP, LDA, TPSSH, B3LYP, M06L, OPBE, M06, CAMY-B3LYP, M06-2X, MPW1PW, B1PW91, PBE0 правильно воспроизводят длину связи $r_e(\text{Ge-O})$,

а функционалы OPBE, revTPSS, PBEsol, LDA, TPSS, M06L, HTBS, TPSSH достаточно корректно отражают ω_{harm} . Для GeO₂ длину связи лучше воспроизводят функционалы BLYP, RPBE, revPBE, mPBE, BP, mPW,PBE, а колебательные частоты – функционалы TPSS, PW91, revTPSS, PBE, BP, HTBS, mPBE. Близкие к экспериментальным длины связей в молекуле этана дают расчеты с использованием функционалов M06-HF, BLYP, revPBE, RPBE, TPSS, mPBE, revTPSS, а частоты – BLYP, RPBE, BP, revPBE, HTBS. Популярный функционал B3LYP, судя по полученным данным, недостаточно надежен для выбранных молекул. В дальнейшем исследования свойств германий-кислород содержащих соединений мы планируем проводить, опираясь на результаты, полученные в настоящей методической работе.