

## ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 544.182.24:544.183.26:544.183.262.2:544.183.7

### КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ АЦЕТОНИТРИЛА В РАМКАХ ПСЕВДОПОТЕНЦИАЛЬНОГО И ПОЛНОЭЛЕКТРОННОГО ПОДХОДОВ

© 2010 А. Н. Корсун, О. Н. Калугин

Выполнены квантово-химические расчеты геометрических свойств, дипольного момента и положений полос поглощения в колебательном спектре изолированной молекулы ацетонитрила. Моделирование производилось в рамках псевдопотенциальной теории функционала плотности (B-LYP&TM), а также в рамках полноэлектронных теории функционала плотности (B-LYP, B3-LYP) и *ab initio* теории возмущений Мюллера-Плессета второго порядка (MP2) с использованием широкого диапазона базисных наборов Попла и Даннинга. Было показано, что результаты моделирования свойств в рамках B-LYP&TM воспроизводят экспериментальные значения с высокой точностью, не уступающей полноэлектронным методам расчета.

**Ключевые слова:** ацетонитрил, базисный набор, валентные колебания, геометрия, дипольный момент, нормосохраняющие псевдопотенциалы Трулли-Мартинса, теория возмущений Мюллера-Плессета второго порядка, теория функционала плотности.

#### Введение

Выбор ацетонитрила (AN,  $\text{H}_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{N}$ ) в качестве объекта моделирования продиктован несколькими обстоятельствами. Во-первых, AN находит широкое применение как растворитель в прикладной электрохимии [1], координационной химии биометаллов [2, 3], а также во многих других областях науки. Во-вторых, для молекулы AN достаточно надежно установлены молекулярные свойства в газовой фазе. Кроме того, повышенный интерес физической химии неводных сред к ацетонитрильным растворам обусловлен специфичностью взаимодействия молекул AN с катионами в растворе. Наличие структурных особенностей ионной сольватации однозначно подтверждается результатами спектроскопических (КР) исследований [4].

Для микроскопической интерпретации результатов экспериментальных исследований многокомпонентных растворов зачастую привлекают методы молекулярного моделирования и, в первую очередь, метод классического молекулярно-динамического моделирования, что содержит в себе принципиальное ограничение из-за использования модельных эффективных межчастичных потенциалов [5]. Учитывая высокий дипольный момент молекулы AN в газовой фазе (3.913 Д [6]), наличие легко поляризуемой тройной CN-связи и, как следствие, образование с катионами металлов в растворе связей с высокой степенью ковалентности, представляется предпочтительным применение метода *ab initio* (квантового, неэмпирического) молекулярно-динамического моделирования. Данный метод сочетает в себе возможности классического молекулярно-динамического моделирования и преимущества квантовой химии для расчета полной потенциальной энергии моделируемой системы [7]. На данный момент существует ряд программных продуктов, позволяющих реализовать квантовое молекулярно-динамическое моделирование: AVINIT, CASTEP, CPMD, CP-PAW, FHI98md, Gaussian, NWChem, SIESTA, VASP и др. Среди наиболее совершенных продуктов необходимо выделить пакет CPMD (Car-Parrinello Molecular Dynamics), программный код которого основан на плосковолновой псевдопотенциальной теории функционала плотности (DFT) [8].

Необходимость моделирования многоатомных (многомолекулярных) систем, которые в рамках статистической механики уже можно трактовать как ансамбль, приводит к необходимости использования DFT для расчета полного потенциала моделируемой системы, так как этот метод предъявляет относительно низкие требования к вычислительным ресурсам при приемлемом качестве получаемых результатов. Значительное увеличение производительности квантово-химических расчетов достигается при уменьшении количества используемых базисных функций, что ранее было эффективно реализовано в рамках многих псевдопотенциальных методов функционала плотности [9, 10, 11]. В подобных методах для эффективного расчета подбирается комбинация обменно-корреляционного функционала и псевдопотенциала, так как ге-

нерация исходных атомных псевдопотенциалов выполняется для заданного функционала. Приближенный характер обменно-корреляционного функционала и атомного псевдопотенциала приводит к необходимости валидации их комбинации в DFT расчетах. Тестирование может осуществляться на основании экспериментальных или *ab initio* референсных данных. В частности, совокупность таких данных ранее уже была использована для подбора псевдопотенциального уровня теории в работе [12], посвященной *ab initio* молекулярно-динамическому моделированию катиона лития в AN.

Целью данной работы является осуществление комплексного тестирования, а также сопоставление возможностей псевдопотенциальных и полноэлектронных квантово-химических методов расчета свойств изолированных молекул на примере молекулы AN.

В настоящей работе осуществляется решение следующих задач: 1) квантово-химическое моделирование молекулы AN в рамках псевдопотенциального (DFT) и полноэлектронных (DFT, *ab initio*) подходов; 2) сравнение результатов моделирования, полученных в рамках DFT, а также комплексное их сопоставление с *ab initio* результатами; 3) определение эффективных псевдопотенциальных и полноэлектронных уровней теории.

Результаты работы могут быть использованы в качестве основы для моделирования сложных молекулярных или ион-молекулярных систем, для которых экспериментальное определение свойств является ненадежным или же принципиально не осуществимо.

### Методика квантово-химических расчетов

Совокупность квантово-химических уровней теории, использованных для оптимизации геометрии и дальнейшего моделирования исследуемых свойств изолированной молекулы AN, представлена в таблице 1. Для анализа были выбраны длины химических связей ( $d_{CC}$ ,  $d_{CN}$ ,  $d_{CH}$ ), валентный угол ( $\alpha_{CCH}$ ), дипольный момент молекулы ( $\mu$ ) и положения полос некоторых валентных колебаний ( $\nu_{CC}$ ,  $\nu_{CN}$ ) в спектре.

**Таблица 1.** Квантово-химические уровни теории, использованные для моделирования.

Подход	псевдопотенциальный		полноэлектронный		
			DFT	<i>Ab initio</i>	
Метод	B-LYP&TM		B-LYP	B3-LYP	MP2
Базисный набор	$E_{\text{cutoff}} = 50, 60,$ 70, 80, 90, 100, 110, 120, 130, 140, 150 Ry*		• 6-31G( $F_{\text{pol}}$ ); 6-311G( $F_{\text{pol}}$ ). $F_{\text{pol}} = 0; d; 2d; 3d; d,p; 2d,p; 3d,p; 3df,3pd.$ • 6-31+G( $F_{\text{pol}+}$ ); 6-311+G( $F_{\text{pol}+}$ ). $F_{\text{pol}+} = d; d,p.$ • 6-31++G( $F_{\text{pol}++}$ ); 6-311++G( $F_{\text{pol}++}$ ). $F_{\text{pol}++} = 3df,3pd.$ • cc-pV $F_{\text{split}Z}$ ; aug-cc-pV $F_{\text{split}Z}$ . $F_{\text{split}} = D; T; Q; 5.$		
Всего	11		30	30	30

\* Единица измерения энергии 1 Ry (Ридберг) соответствует 0.5 а.е. (Хартри).

Псевдопотенциальное моделирование было выполнено с помощью программы CPMD [13] в рамках плосковолновой DFT. Для учета обменно-корреляционных взаимодействий был использован градиентно-скорректированный функционал B-LYP [14, 15]. Электроны атомных остовов были учтены с помощью нормосохраняющих псевдопотенциалов Трулли-Мартинса – ТМ [16]. Радиусы электронных остовов атомов C, H и N составляли 1.00 а.е., 0.50 а.е. и 1.12 а.е. соответственно. Нелокальные компоненты псевдопотенциалов представлялись согласно схеме Клейнмана-Биландера [17]. Размер базиса ограничивался пороговым значением кинетической энергии плоских волн ( $E_{\text{cutoff}}$ ), используемых для представления орбиталей Кона-Шема. Параметр  $E_{\text{cutoff}}$  варьировали от 50 Ry до 150 Ry с шагом в 10 Ry (таблица 1). Для оптимизации электронной плотности использовали плосковолновой метод прямого обращения в итерационном подпространстве DIIS [18], позволяющий осуществлять прямую оптимизацию электронной плотности. Последняя при использовании атомных псевдопотенциалов была определена всего восемью орбиталями Кона-Шема для валентных электронов в молекуле AN.

В ходе плосковолновых квантово-химических расчетов решение уравнения Пуассона для вычисления электростатических взаимодействий вне периодически граничных образов осуществлялось методом Мартини-Таккермана [19]. Моделирование было выполнено в кубической ячейке с длиной ребра 1000 пм. Данная величина была предварительно установлена с помощью серии расчетов по оптимизации геометрии в ячейках с ребром от 700 пм до 1300 пм с шагом в 100 пм при параметре  $E_{\text{cutoff}} = 80$  Ry. Выбор ячейки осуществлялся на основании сходимости зависимостей полной энергии и геометрических свойств молекулы от длины ребра. Серийные расчеты колебательного спектра в рамках псевдопотенциального подхода не выполнялись.

Полноэлектронное моделирование было выполнено с помощью программного пакета Gaussian 03 [20]. Для расчетов в рамках DFT были использованы градиентно-скорректированный функционал B-LYP [14, 15] и гибридный функционал B3-LYP [21, 22]. Также была выполнена серия *ab initio* квантово-химических расчетов в рамках теории возмущений Мюллера-Плессета второго порядка с учетом инертных орбиталей – MP2(full) (далее MP2). Выбор метода с одной стороны обусловлен его высокой степенью учета электронных корреляций (до 90 % корреляционной энергии). С другой стороны, метод MP2 требует значительно меньших вычислительных ресурсов для *ab initio* расчетов многоатомных систем по сравнению с другими неэмпирическими методами.

Полноэлектронное моделирование было выполнено с использованием базисов Попла и Даннинга с различной кратностью валентного расщепления и варьирующимся количеством поляризационных и диффузных базисных функций (таблица 1). Расчеты колебательного спектра осуществлялись с помощью аналитических вторых производных энергии по координатам. Для уровней теории MP2/aug-cc-pVQZ, (aug)-cc-pV5Z расчеты колебательного спектра не выполнялись.

Качество моделирования исследуемых свойств было проанализировано в терминах отклонений  $\Delta X$  рассчитанных значений  $X^{\text{calc}}$  от экспериментально полученных  $X^{\text{exp}}$  согласно (1). Последние были взяты из соответствующих литературных данных и приведены ниже в таблице 2.

$$\Delta X = X^{\text{calc}} - X^{\text{exp}} \quad (1)$$

По результатам квантово-химических расчетов были установлены наиболее эффективные уровни теории в рамках псевдопотенциальной и полноэлектронной DFT. В дальнейшем на данных уровнях осуществлялась высокоточная оптимизация геометрии молекулы AN с последующим моделированием исследуемых свойств. При этом основные изменения во входных параметрах расчетов состояли в ужесточении критериев сходимости для оптимизации волновых функций электронов и координат ядер. В частности, для псевдопотенциальных расчетов это позволило моделировать длины химических связей с точностью до 0.01 пм. В случае полноэлектронного моделирования для оптимизации геометрии был задействован набор жестких критериев сходимости VeryTight [20]. В рамках псевдопотенциального подхода только на данном этапе было выполнено моделирование колебательного спектра с помощью численных вторых производных энергии по координатам.

## Результаты моделирования

### I. Геометрические свойства и дипольный момент

Графики зависимости отклонений геометрических свойств ( $\Delta d_{CC}$ ,  $\Delta d_{CN}$ ,  $\Delta d_{CH}$  и  $\Delta \alpha_{CCH}$ ) и дипольного момента ( $\Delta \mu$ ) от использованного базисного набора для методов B-LYP&TM, B-LYP, B3-LYP и MP2 представлены на рис. 1, 2, 3 и 4 соответственно.

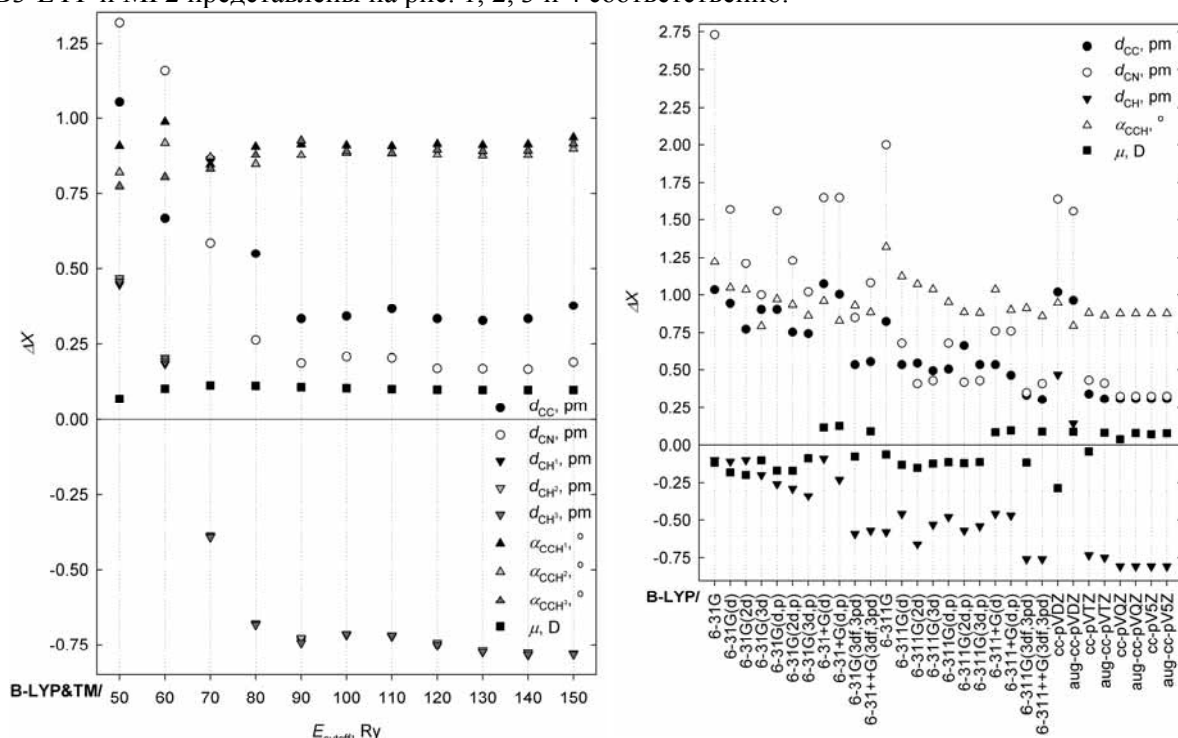
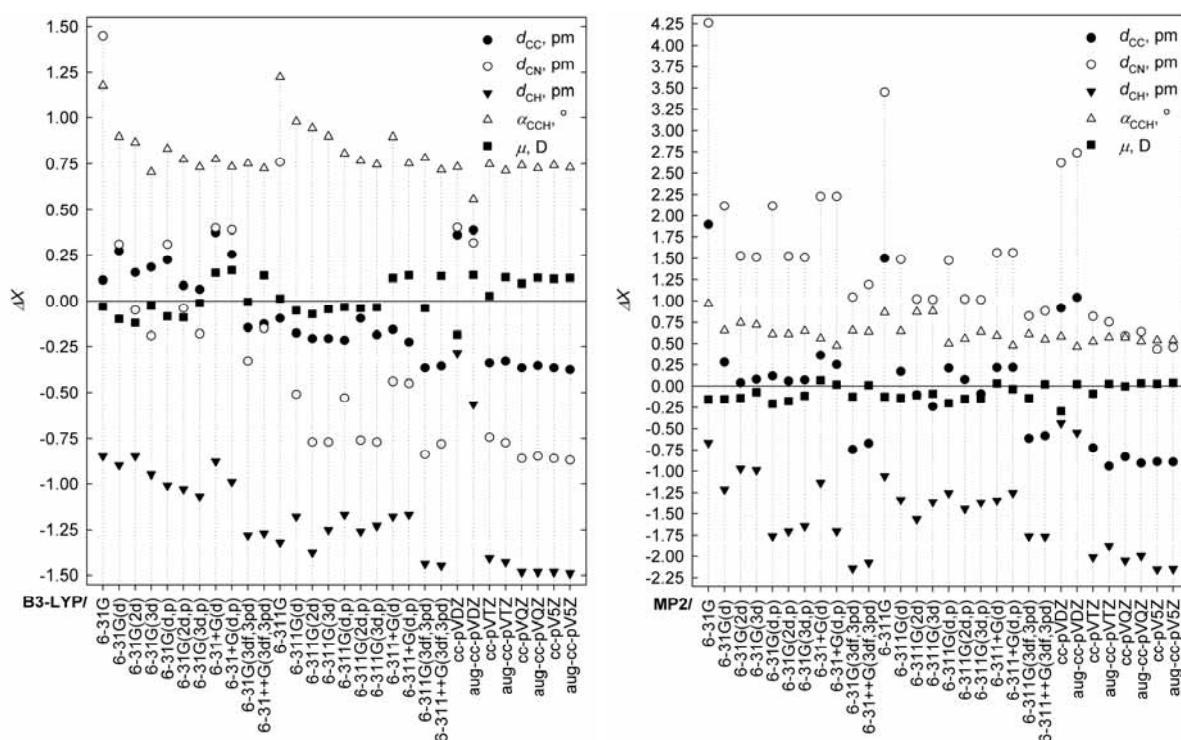


Рис. 1, 2. Зависимости отклонений ( $\Delta X$ ) свойств  $d_{CC}$ ,  $d_{CN}$ ,  $d_{CH}$ ,  $\alpha_{CCH}$  и  $\mu$  от базиса для методов B-LYP&TM, B-LYP соответственно.

**I.1 B-LYP&TM.** Так как одной из задач данного исследования была валидация псевдопотенциального набора, то принципиально важным моментом при моделировании было исключение информации об истинной симметрии молекулы AN ( $C_{3v}$ ). Поэтому оптимальные геометрические свойства  $\text{CH}_3$ -группы  $d_{CH}$  и  $\alpha_{CCH}$  представлены на рис. 1 для трех атомов водорода ( $\text{H}^{1-3}$ ). Как видно из зависимостей  $\Delta X$  на рис. 1, корректное воспроизведение геометрических свойств в рамках плосковолнового метода B-LYP&TM устанавливается с порога кинетической энергии плоских волн 80 Ry. При дальнейшем увеличении параметра  $E_{\text{cutoff}}$  наблюдается приемлемая сходимость. Необходимо отметить, что отклонения длины тройной связи  $\Delta d_{CN}$  значительно меньше соответствующих модулей отклонений для одинарных связей, в частности в два раза меньше  $\Delta d_{CC}$ . Особое внимание необходимо обратить на моделирование геометрии  $\text{CH}_3$ -группы. В диапазоне  $E_{\text{cutoff}}$  от 50 Ry до 70 Ry наблюдаются значительные отклонения от истинной точечной симметрии во взаимном расположении атомов водорода. Для более высоких значений  $E_{\text{cutoff}}$  подобная картина не характерна, геометрические свойства  $\text{CH}_3$ -группы выходят на плато, но имеют более значительные модули отклонений по сравнению с  $\Delta d_{CN}$  и  $\Delta d_{CC}$ . Ниже будет показано, что данная проблема также присутствует и в результатах полноэлектронных DFT и *ab initio* методов моделирования. Флуктуации в отклонениях дипольного момента с ростом базиса плоских волн практически не наблюдаются, все рассчитанные значения немного завышены (до 0.1 Д) относительно экспериментального значения. Исходя из полученных результатов, для более точных расчетов были выбраны два параметра  $E_{\text{cutoff}}$ , характеризующиеся одними из наименьших отклонений – 90 Ry и 120 Ry.

**I.2 B-LYP.** Сравнение результатов, полученных в рамках псевдопотенциальной DFT с результатами полноэлектронных расчетов, представляют особый интерес с использованием одинакового обменно-корреляционного функционала – B-LYP. Зависимости отклонений  $\Delta X$ , полученных при полноэлектронном моделировании с данным функционалом, от использованного базисного набора представлены на рис. 2. Как видно из данных зависимостей, для большинства

моделируемых свойств наименьшие значения отклонений наблюдаются только в случае использования трехкратно и более валентно-расщепленных базисов с большим количеством поляризационных функций: 6-311G(3d), (aug)-cc-pVTZ и более насыщенные наборы. Для геометрических свойств  $\text{CH}_3$ -группы характерны наибольшие отклонения. В отличие от результатов метода B-LYP&TM, систематического превышения отклонений длин связей  $\Delta d_{\text{CC}}$  над  $\Delta d_{\text{CN}}$  не наблюдается, но характерна близость двух значений, особенно при использовании многократно расщепленных базисных наборов Даннинга. Включение диффузных функций в базисах Поппа приводит к повышению дипольного момента, что также сопровождается увеличением  $\Delta d_{\text{CN}}$ , но получаемые при этом модули отклонения  $|\Delta\mu|$  сопоставимы с исходными значениями. Результаты моделирования с использованием четырехкратно и более валентно-расщепленных базисных наборов указывают на достижение некоторого предела значений отклонений  $\Delta X$ , что соответствует аналогичной тенденции в рамках псевдопотенциальных расчетов при  $E_{\text{cutoff}} \geq 90$  Ry. На основании вышеизложенного для дальнейшего рассмотрения всей совокупности анализируемых свойств в рамках данного метода было предложено использовать базисный набор cc-pVQZ.



**Рис. 3, 4.** Зависимости отклонений ( $\Delta X$ ) свойств  $d_{\text{CC}}$ ,  $d_{\text{CN}}$ ,  $d_{\text{CH}}$ ,  $\alpha_{\text{CCH}}$  и  $\mu$  от базиса для методов V3-LYP, MP2 соответственно.

**1.3 V3-LYP.** В качестве альтернативного метода учета обменно-корреляционных взаимодействий был использован гибридный функционал V3-LYP. Зависимости отклонений исследуемых свойств  $\Delta X$  в рамках данного функционала, приведенные на рис. 3, указывают на неадекватность результатов, полученных при использовании преимущественного большинства трехкратно и более валентно-расщепленных базисных наборов. Использование подобных базисов приводит к некорректному воспроизведению геометрических свойств молекулы ввиду значительного занижения всех длин связей, что особенно характерно для  $d_{\text{CN}}$  и  $d_{\text{CH}}$ . Значения отклонений для тройной связи  $\Delta d_{\text{CN}}$  особенно чувствительны к добавлению поляризационных функций. Например, присутствует скачок от +0.75 пм для 6-311G до -0.5 пм для 6-311G(d) или -0.75 пм для 6-311G(2d). При использовании базисов с диффузными функциями наблюдается аналогия с результатами, полученными в рамках функционала B-LYP в ходе изменений длины связи  $d_{\text{CN}}$  и дипольного момента, но, в данном случае, заниженные значения  $\mu$  предпочтительнее. Большинство результатов, полученных при использовании двукратно валентно-расщепленных базисных наборов, очень хорошо согласуются с экспериментальными данными для всей совокупности

ности свойств, что является существенным преимуществом над моделированием в рамках функционала B-LYP с позиции компьютерного времени расчета. Для более детального рассмотрения были выбраны четыре базисных набора, удовлетворяющих наиболее низким отклонениям  $\Delta X$ , а также отражающих влияние добавления поляризационных и диффузных функций: cc-pVDZ, 6-31+G(d), 6-31G(2d) и aug-cc-pVDZ.

**1.4 MP2.** Зависимости отклонений  $\Delta X$ , рассчитанных в рамках MP2, от использованного базисного набора представлены на рис. 4. Первичный анализ данных зависимостей указывает на наличие значительно завышенных длин тройной связи  $d_{CN}$  во всем спектре двукратно и трехкратно валентно-расщепленных базисов. С ростом количества поляризующих функций для тяжелых атомов и степени расщепления базиса значения отклонений  $\Delta d_{CN}$  уменьшаются, что также сопровождается еще более значительным убыванием в отрицательную область величины  $\Delta d_{CN}$ . Во всем спектре базисных наборов наиболее корректные результаты моделирования геометрии характерны для длины связи  $d_{CC}$ , которые наиболее близки к экспериментальному значению при использовании небольшого количества поляризующих функций. Завышения величин  $\Delta \alpha_{CCH}$  несколько ниже соответствующих результатов, полученных с помощью методов DFT, но составляют не менее  $0.5^\circ$ . Среди положительных результатов данного метода необходимо отметить довольно точное воспроизведение дипольного момента во всем спектре базисных наборов, особенно с использованием диффузных функций. Для противопоставления результатов моделирования, полученных с помощью DFT и MP2, были дополнительно выполнены высокоточные расчеты в рамках последнего метода с использованием отмеченных выше для DFT базисных наборов: cc-pVDZ, 6-31+G(d), 6-31G(2d), aug-cc-pVDZ, cc-pVQZ.

Анализ отклонений геометрических свойств, полученных в рамках всех используемых методов расчета, указывает на наличие систематической проблемы – неточное воспроизведение геометрии  $CH_3$ -группы: значительное завышение  $\alpha_{CCH}$  и занижение длины связи  $d_{CN}$ . Вероятно, данные факт обусловлен неточностью экспериментальных данных для  $CH_3$ -группы.

## II. Положения полос в колебательном спектре

Для анализа качества моделирования колебательного спектра были выбраны положения полос колебаний одинарной CC-связи ( $\nu_{CC}$ ) и тройной CN-связи ( $\nu_{CN}$ ). Данные полосы широко используются в ИК и КР спектроскопии для исследования как межмолекулярных, так и ион-молекулярных взаимодействий в жидкой фазе [4]. Зависимости отклонений положений данных полос ( $\Delta \nu_{CC}$ ,  $\Delta \nu_{CN}$ ), рассчитанных в рамках полноэлектронного моделирования методами B-LYP, B3-LYP и MP2, от базисного набора представлены на рис. 5.

В рамках метода B-LYP рассчитанное положение полосы  $\nu_{CC}$  несколько занижено (до  $25 \text{ см}^{-1}$ ), а положение  $\nu_{CN}$  хорошо согласуется с экспериментальными данными практически во всем диапазоне базисных наборов. В частности, при использовании большинства трехкратно и более валентно-расщепленных базисов  $|\Delta \nu_{CN}| < 6 \text{ см}^{-1}$ . При моделировании колебательного спектра методом B3-LYP получены незначительно завышенные положения для полосы  $\nu_{CC}$  (до  $15 \text{ см}^{-1}$ ) и существенно завышенные положения полосы  $\nu_{CN}$ . Величина  $\Delta \nu_{CN}$  осцилирует в пределах  $100 \text{ см}^{-1}$  во всем диапазоне базисных наборов, что указывает на необходимость коррекции положений высокочастотных полос колебаний кратных связей, рассчитанных с помощью обменно-корреляционного функционала B3-LYP. Анализ результатов, полученных с помощью неэмпирического метода MP2, указывает на взаимно противоположный характер зависимости отклонений  $\Delta \nu_{CC}$  и  $\Delta \nu_{CN}$  от базисного набора. Положение полосы  $\nu_{CC}$  завышено (до  $25 \text{ см}^{-1}$ ), а положение полосы  $\nu_{CN}$  существенно занижено (до  $75 \text{ см}^{-1}$ ) вне зависимости от использованного для расчетов базиса.

## Обсуждение результатов

В таблице 2 представлены отклонения рассчитанных значений от экспериментальных согласно (1) для всей совокупности анализируемых свойств молекулы AN, вычисленных в рамках определенных выше эффективных DFT уровней теории, а также в рамках MP2. Данная таблица дополнительно содержит скорректированные положения валентных колебаний ( $\nu'_{CC}$ ,  $\nu'_{CN}$ ) для уровней теории B3-LYP, MP2/(aug-)cc-pVDZ согласно [23]. Также в таблице 2 приведено число орбиталей ( $N_{\text{Basis}}$ ) в базисе, используемом для соответствующего расчета.

Результаты, полученные в рамках псевдопотенциального подхода B-LYP&TM с использованием минимального количества орбиталей Кона-Шема, с высокой точностью согласуются с экспериментальными данными по геометрическим свойствам и дипольному моменту, что свидетельствует о высокой эффективности набора псевдопотенциалов TM. Увеличение параметра  $E_{\text{cutoff}}$  с 90 Ry до 120 Ry принципиально сказывается только на величинах занижения положений полос в колебательном спектре. В частности, в случае полосы  $\nu_{\text{CC}}$  величина отклонения уменьшается практически в два раза и становится сопоставимой с отклонениями, полученными в рамках полноэлектронных методов моделирования. Наряду с преимуществом псевдопотенциального подхода, состоящего в высокой производительности квантово-химических расчетов, необходимо также отметить более критичные требования к объемам ОЗУ вычислительных ресурсов. Например, для моделирования  $N_{\text{Basis}} = 8$  на уровне теории B-LYP&TM/120 Ry в кубической ячейке с длиной ребра 1000 пм требуется выделение порядка 512 Мб оперативной памяти, что обусловлено значительным количеством слагаемых в базисе плоских волн.

Результаты моделирования, полученные в рамках полноэлектронной DFT, также хорошо согласуются с экспериментальными значениями по геометрическим свойствам и дипольному моменту. При этом выбор функционала B3-LYP является более предпочтительным с точки зрения меньшего количества базисных функций в составе эффективных двукратно расщепленных базисных наборов. Однако использование данного обменно-корреляционного функционала требует определенной осторожности при моделировании высокочастотных полос колебаний кратных связей, точность воспроизведения которых является преимуществом функционала B-LYP. Отклонения рассчитанных геометрических свойств и дипольного момента для данного функционала близки к соответствующим значениям из других эффективных уровней теории, но для достижения данных результатов требовалось использование большого количества базисных функций.

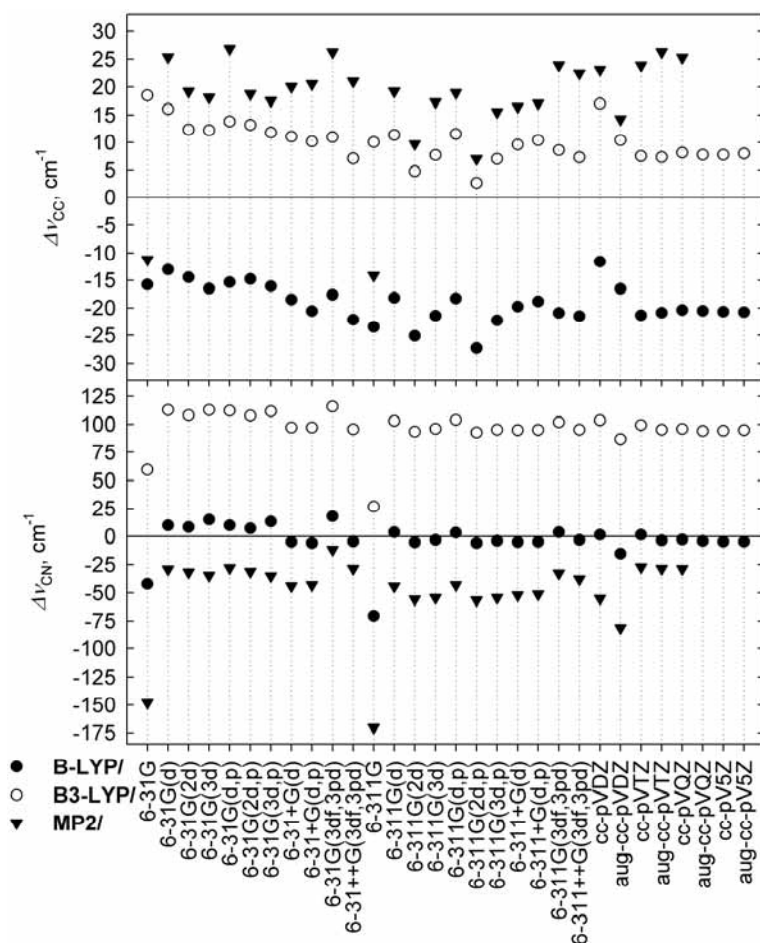


Рис. 5. Зависимости отклонений  $\Delta\nu_{\text{CC}}$  и  $\Delta\nu_{\text{CN}}$  от базиса для методов B-LYP, B3-LYP и MP2.





Отклонения длин связей, полученных в рамках большинства полноэлектронных методов DFT, значительно меньше по модулю соответствующих значений из расчетов *ab initio* методом MP2, что особенно характерно для длины тройной  $d_{\text{CN}}$ . Существенное завышение длины CN-связи, а также взаимно противоположный характер отклонений для положений валентных колебаний CС- и CN-связей свидетельствуют о неэффективности применения метода MP2 для моделирования кратных связей в составе молекул. Вероятно, для корректного моделирования данных фрагментов молекул требуется значительно более высокий *ab initio* уровень учета энергии электронных корреляций. С другой стороны, с ростом размера базисного набора результаты расчетов дипольного момента в рамках MP2 приобретают прекрасное согласие с экспериментом, что может быть основой для моделирования мультипольных моментов молекул.

### Выводы

Выполнено квантово-химическое моделирование геометрических свойств, дипольного момента и колебательного спектра молекулы AN в рамках псевдопотенциального (B-LYP&TM) и полноэлектронного (B-LYP, V3-LYP, MP2) подходов с использованием широко диапазона базисных наборов.

Сопоставление рассчитанных свойств молекулы AN с экспериментальными данными показало, что результаты метода B-LYP&TM не уступают, а в некоторых случаях и превосходят по точности, результаты полноэлектронных методов моделирования при пороге кинетической энергии плоских волн  $E_{\text{cutoff}} \geq 80$  Ry.

Установлено, что корректное воспроизведение геометрических свойств в рамках методов V3-LYP и B-LYP достигается при использовании двукратно и трехкратно валентно-расщепленных базисных наборов соответственно. Применение метода MP2 для моделирования геометрических свойств не эффективно, но при этом наблюдается хорошее согласие в значении дипольного момента.

Результаты моделирования колебательного спектра в рамках DFT указывают на наличие, как правило, завышенных значений частот полос поглощения. Минимальные отклонения достигаются в рамках функционала B-LYP для полосы  $\nu_{\text{CN}}$  тройной связи. Моделирование положений полос  $\nu_{\text{CC}}$  и  $\nu_{\text{CN}}$  в рамках MP2 систематически приводит к значительно завышенным и заниженным значениям соответственно.

### Литература

1. van Schalkwijk W.A., Scrosati B. *Advances in Lithium-Ion Batteries*. New York: Kluwer Academic, 2002. 513 p.
2. Feofanov A., Ianoul A., Gromov S. et al. // *J. Phys. Chem. B*. 1997. Vol. 101. Iss. 20. P. 4077.
3. Roshal A.D., Grigorovich A.V., Doroshenko A.O. et al. // *J. Phys. Chem. A*. 1998. Vol. 102. Iss. 29. P. 5907.
4. Калугин О.Н., Нерух Д.А., Еременко С.А., Ванькевич А.В. // *Журн. неорг. химии*. 1996. Т. 41. № 2. С. 261.
5. Allen M.P., Tildesley D.J. *Computer Simulation of Liquids*. Oxford: Clarendon Press, 1987. 387 p.
6. Steiner P.A., Gordy W. // *J. Mol. Spectrosc.* 1966. Vol. 21. P. 291.
7. Tuckerman M.E., Martyna G.J. // *J. Phys. Chem. B*. 2000. Vol. 104. Iss. 2, P. 159.
8. Andreoni W., Curioni A. // *Parallel Computing*. 2000. Vol. 26. Iss. 7-8. P. 819.
9. Hamann D.R., Schlüter M., Chiang C. // *Phys. Rev. Lett.* 1979. Vol. 43. Iss. 20. P. 1494.
10. Vanderbilt D. // *Phys. Rev. B*. 1990. Vol. 41. Iss. 11. P. 7892.
11. Goedecker S., Teter M., Hutter J. // *Phys. Rev. B*. 1996. Vol. 54. Iss. 3. P. 1703.
12. Корсун А.Н., Калугин О.Н. // *Вісник Харківського національного університету*. 2010. №895. Хімія 18 (41). С. 31.
13. CPMD V3.11.1, Copyright IBM Corporation (1990-2006) and MPI für Festkörperforschung Stuttgart (1995-2001)
14. Becke A.D. // *Phys. Rev. A*. 1988. Vol. 38. Iss. 6. P. 3098.
15. Lee C., Yang W., Parr R.G. // *Phys. Rev. B*. 1988. Vol. 37. Iss. 2. P. 785.

16. Troullier N., Martins J.L. // Phys. Rev. B. 1991. Vol. 43. Iss. 3. P. 1993.
17. Kleinman L., Bylander D.M. // Phys. Rev. Lett. 1982. Vol. 48. Iss. 20. P. 1425.
18. Hutter J., Luthi H.P., Parrinello M. // Comput. Mat. Sci. 1994. Vol. 2. Iss. 2. P. 244.
19. Martyna G.J., Tuckerman M.E. // J. Chem. Phys. 1999. Vol. 110. Iss. 6. P. 2810.
20. Gaussian 03, Revision B.01, M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, J.A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K.N. Kudin, J.C. Burant, J.M. Millam, S.S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J.E. Knox, H.P. Hratchian, J.B. Cross, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R.E. Stratmann, O. Yazyev, A.J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J.W. Ochterski, P.Y. Ayala, K. Morokuma, G.A. Voth, P. Salvador, J.J. Dannenberg, V.G. Zakrzewski, S. Dapprich, A.D. Daniels, M.C. Strain, O. Farkas, D.K. Malick, A.D. Rabuck, K. Raghavachari, J.B. Foresman, J.V. Ortiz, Q. Cui, A.G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B.B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R.L. Martin, D.J. Fox, T. Keith, M.A. Al-Laham, C.Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P.M.W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M.W. Wong, C. Gonzalez, and J.A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 2003.
21. Becke A.D. // J. Chem. Phys. 1993. Vol. 98. Iss. 7. P. 5648.
22. Stephens P.J., Devlin F.J., Chabalowski C.F., Frisch M.J. // J. Phys. Chem. 1994. Vol. 98. Iss. 45. P. 11623.
23. NIST Computational Chemistry Comparison and Benchmark Database, NIST Standard Reference Database Number 101 Release 14, September 2006, Editor: Russell D. Johnson III.
24. Costain C.C. // J. Chem. Phys. 1958. Vol. 29. Iss. 4. P. 864.
25. Parker F.W., Nielsen A.H., Fletcher W.H. // J. Mol. Spectrosc. 1957. Vol. 1. Iss. 2. P. 107.

Поступила в редакцію 19 августа 2010 г.

О. М. Корсун, О. М. Калугин. Квантово-хімічне моделювання ацетонітрилу в рамках псевдопотенціального та повноелектронного підходів.

Виконані квантово-хімічні розрахунки геометричних властивостей, дипольного моменту та положень смуг поглинання в коливальному спектрі ізольованої молекули ацетонітрилу. Моделювання проводилося у рамках псевдопотенціальної теорії функціоналу густини (B-LYP&TM), а також у рамках повноелектронних теорій функціоналу густини (B-LYP, B3-LYP) та *ab initio* теорії збурень Мюллера-Плессета другого порядку (MP2) з використанням широкого діапазону базисних наборів Попла і Даннінга. Було показано, що результати моделювання властивостей в рамках B-LYP&TM відтворюють експериментальні значення з високою точністю, що не поступається повноелектронним методам розрахунку.

**Ключові слова:** ацетонітрил, базисний набір, валентні коливання, геометрія, дипольний момент, нормозберігаючі псевдопотенціали Труллі-Мартінса, теорія збурень Мюллера-Плессета другого порядку, теорія функціоналу густини.

O. M. Korsun, O. N. Kalugin. Quantum chemical modelling of acetonitrile within pseudopotential and all-electron approaches.

Quantum chemical calculations of geometrical properties, dipole moment and absorption bands positions of vibration spectrum for isolated acetonitrile molecule have been done. Modelling within pseudopotential density functional theory (B-LYP&TM) and also within all-electrons density functional theory (B-LYP, B3-LYP) and *ab initio* Möller-Plesset second-order perturbation theory (MP2) using the wide range of Pople and Dunning basis sets has been done. It was shown that the results of simulated properties obtained within B-LYP&TM reproduce correspondent experimental values with high accuracy that not yield one of the all-electron methods of calculation.

**Key words:** acetonitrile, basis set, stretching vibrations, geometry, dipole moment, Troullier-Martins norm-conserving pseudopotentials, Möller-Plesset second-order perturbation theory, density functional theory.

Таблица 2. Отклонения рассчитанных значений в рамках эффективных уровней теории от экспериментальных данных.

Свойство	Эксперимент	DFT							<i>Ab initio</i>				
		B-LYP&TM		B3-LYP				B-LYP	MP2				
		90 Ry	120 Ry	cc-pVDZ	6-31+G(d)	6-31G(2d)	aug-cc-pVDZ	cc-pVQZ	cc-pVDZ	6-31+G(d)	6-31G(2d)	aug-cc-pVDZ	cc-pVQZ
$d_{\text{CH}}$ , пм	110.36 [24]	-0.73	-0.74	-0.31	-0.89	-0.85	-0.59	-0.81	-0.44	-1.17	-0.96	-0.55	-2.05
$d_{\text{CN}}$ , пм	115.710 [24]	+0.21	+0.20	+0.413	+0.391	-0.047	+0.332	+0.314	+2.624	+2.242	+1.533	+2.749	+0.589
$d_{\text{CC}}$ , пм	145.836 [24]	+0.36	+0.36	+0.287	+0.393	+0.096	+0.332	+0.313	+0.929	+0.355	-0.030	+1.098	-0.824
$\alpha_{\text{CCH}}$ , °	109.45 [24]	+0.95	+0.94	+0.79	+0.78	+0.90	+0.60	+0.88	+0.58	+0.56	+0.81	+0.41	+0.56
$\mu$ , Д	3.913 [6]	+0.112	+0.103	-0.185	+0.153	-0.121	+0.141	+0.038	-0.296	+0.069	-0.140	+0.022	-0.005
$\nu_{\text{CC}}$ , см <sup>-1</sup>	920.28 [25]	-36.42	-16.44	+18.59	+10.72	+13.65	+11.60	-20.44	+22.84	+20.14	+20.58	+13.06	+25.17
$\nu'_{\text{CC}}$ , см <sup>-1</sup>	-	-	-	-9.58	-	-	-16.35	-	-24.31	-	-	-15.88	-
$\nu_{\text{CN}}$ , см <sup>-1</sup>	2266.7 [25]	-8.3	-6.7	+104.6	+98.7	+109.6	+87.4	-0.8	-54.5	-44.0	-30.8	-81.3	-27.8
$\nu'_{\text{CN}}$ , см <sup>-1</sup>	-	-	-	+33.5	-	-	+16.8	-	-165.1	-	-	-149.0	-
$N_{\text{Basis}}$		8	8	57	63	69	96	255	57	63	69	96	255