Бочкор С.А.¹, Кузнецов В.В.^{1,2}**Оценка барьера внутреннего вращения в этане методом PBE. Выбор оптимального базисного набора**¹Уфимский государственный нефтяной технический университет²Уфимский государственный авиационный технический университет
(Россия, Уфа)

doi: 10.18411/lj-08-2020-28

idsp: ljjournal-08-2020-28

Аннотация

В настоящей работе в рамках компьютерного моделирования исследована применимость различных базисных наборов для корректной расчетной оценки барьера внутреннего вращения в молекуле этана с использованием DFT метода PBE. Показано, что наилучшие результаты среди рассмотренных 23 базисных наборов дает def2-SVP.

Ключевые слова: этан, барьер внутреннего вращения, компьютерное моделирование, базисный набор, метод DFT.

Abstract

The present work describes the applicability of the number of basis sets for the correct calculation of the barrier of internal rotation in ethane by computer simulation in the frame of DFT method PBE. It has been shown that the best results among examined 23 basis sets may be obtained using the def2-SVP.

Keywords: ethane, barrier of internal rotation, computer simulation, basis set, DFT method.

Введение

Природа и происхождение барьера вращения в этаноподобных молекулах остаётся одним из актуальных вопросов современной структурной химии. После выхода фундаментальной монографии [1] заметно возросло число публикаций, оценивающих основные факторы, влияющие на конформационную предпочтительность этана и его аналогов; подробный обзор этих результатов представлен в работах [2, 3]. Установлено, что природа потенциального барьера определяется действием ряда сил. Продолжающаяся и в настоящее время дискуссия относительно удельного вклада отдельных составляющих этих сил, подтверждает необходимость использования принципиально новых подходов к исследованию причин конформационной предпочтительности этаноподобных молекул. Один из них связан с компьютерным моделированием конформационного поведения этана в нанотрубках и фуллеренах. Помимо всего прочего изучение таких кластеров открывает перспективы создания новых наноматериалов с ценными свойствами [4, 5]. Между тем экспериментальная величина барьера вращения в этане (газовая фаза) составляет 2.8-3.04 ккал/моль [1] (по уточненным данным 2.875 ккал/моль [2]); ее расчетное значение, полученное с использованием современных квантовохимических приближений, в зависимости от уровня теории может варьироваться в пределах 2.44-3.03 ккал/моль [2]. При этом применение высокотратных методов, в частности, основанных на теории возмущений Меллера-Плессе, в частности, MP2, закономерно повышает точность расчета, но делает проблематичным исследование больших кластерных систем, например, содержащих этан в фуллерене, нанотрубке либо кавитанде. С другой стороны, программное обеспечение ПРИРОДА [6], использующее в качестве основного

расчетного метода функционал PBE, основанный на принципе обобщенного градиентного приближения (GGA) [7], хорошо зарекомендовало себя именно при анализе многоатомных молекулярных систем [4, 5]. При этом данный пакет содержит достаточно большой ассортимент базисных наборов. В первую очередь необходимо отметить специально созданные для ПРИРОДЫ валентно-расщепленные базисы TZ уровня 3ζ и $\lambda 2$ [8, 9]. Помимо этого представлены валентно-расщепленные корреляционно согласованные базисные наборы Даннинга [10], Алрича [11] и классические базисы Попла [12]. В этой связи целью настоящей работы является выбор оптимального базисного набора для оценки величины барьера вращения в молекуле этана в рамках DFT приближения PBE.

Материалы и методы

Расчеты проводилось в рамках метода PBE в сочетании с различными базисными наборами, реализованными в комплексе ПРИРОДА [6]. Для сравнения было также использовано приближение RIMP2/ $\lambda 2$ (ПРИРОДА).

Результаты и обсуждение

Как известно, конформационное равновесие этана осуществляется между шахматной (А) и заслоненной (В) формами, различие энергии между которыми и определяет величину потенциального барьера внутреннего вращения (рис.).

Рисунок. Внутренне вращение в этане

В таблице приведены результаты расчета величины потенциального барьера для изолированной молекулы этана в вакууме с использованием различных базисных наборов. Нетрудно видеть, что усложнение базисного набора и, в частности, увеличение числа диффузных функций (№№ 1-4, 7-8, 10-12, 18-19) приводит к уменьшению точности результата. Об этом же эффекте говорилось и в работе [2]. С другой стороны известно, что гибридный DFT метод B3LYP по своей сути хуже, чем приближение PBE, которое рассматривается как «более точная и современная альтернатива B3LYP» [13]. Однако, оценка величины барьера внутреннего вращения в этане в рамках подхода B3LYP/6-31G(d,p) приводит к значению 2.802 ккал/моль, которое очень близко к данным эксперимента [2].

Таблица

Потенциальный барьер внутреннего вращения молекулы этана (расчетный метод PBE)

№	Базисный набор	$\Delta G_{298}^\ddagger$ (ккал/моль)	$ \Delta \Delta G_{298}^\ddagger $ (ккал/моль)
Эксперимент		2.88	0.0
1	6-31+G(d)	2.64	0.24
2	6-31++G(d,p)	2.61	0.27
3	6-311+G(d)	2.48	0.40
4	6-311++G(3df,3pd)	2.53	0.35
5	3 ζ	2.50	0.38
6	λ_2	2.46	0.42
7	cc-pVDZ	2.67	0.21
8	cc-pVQZ	2.46	0.42
9	cc-pCVDZ	2.67	0.21
10	aug-cc-pVDZ	2.57	0.31
11	aug-cc-pVTZ	2.49	0.39
12	aug-cc-pVQZ	2.47	0.41
13	SVP	2.60	0.28
14	def2-SVP	2.76	0.12
15	SV(P)	2.73	0.15
16	TZVP	2.44	0.44
17	def2-TZVP	2.53	0.35
18	PC-1	2.71	0.17
19	PC-3	2.47	0.41
20	sbk	2.60	0.28
21	IGLO-III	2.38	0.50
22	hf	2.58	0.30
23	EPRIII	2.44	0.44

В то же время согласно уровню теории RIMP2/ λ_2 величина $\Delta G_{298}^\ddagger$ барьера вращения в этане составляет 2.78 ккал/моль, что достаточно близко к наблюдаемому экспериментальному значению ($|\Delta \Delta G_{298}^\ddagger|$ составляет 0.1 ккал/моль). Однако из-за значительных временных затрат этот подход не применим к расчетам больших молекулярных систем, в частности, содержащих этан в полости фуллеренов, так же, как и методы связанных кластеров, например, CCSD(T), либо конфигурационного взаимодействия (MCSCF). Наилучшим компромиссом в случае метода PBE является уровень теории PBE/def2-SVP, позволяющий получить значение $\Delta G_{298}^\ddagger$ этана с удовлетворительной точностью (табл.). Настоящее исследование показывает важность поиска подходящего базисного набора при решении достаточно непростой задачи корректной количественной оценки величины барьера внутреннего вращения вокруг одинарной связи даже в относительно простых молекулах.

Выводы

Полученные данные позволяют выбрать удобный с точки зрения корректности достигаемых результатов и временных затрат уровень теории для оценки барьера внутреннего вращения в молекуле этана: PBE/def2-SVP. Это приближение можно использовать для конформационного исследования эндокластеров этана в фуллеренах и нанотрубках, а также в кавитандах различной природы.

1. Внутреннее вращение молекул. Под ред. В. Дж. Орвилл-Томаса. М.: Мир. 1977. 510 с.
2. Quijano-Quinones R.F., Quesadas-Rojas M., Cuevas G., Mena-Rejón G.J. The Rotational barrier in ethane: A molecular orbital study // *Molecules*. 2012. V. 17. P. 4661–4671.
3. Baranac-Stojanović M. Theoretical analysis of the rotational barrier in ethane: Cause and consequences // *Structural Chemistry*. 2015. V. 26. P. 989–996.
4. Кузнецов В.В. Конформационные свойства этана и его аналогов в нанотрубках // *Российский химический журнал*. 2017. Т. 61. № 1. С. 37–47.

5. Kuznetsov V.V. Stereochemistry of simple molecules inside nanotubes and fullerenes: Unusual behavior of usual systems // *Molecules*. 2020. V. 25. № 10. 2437.
6. Laikov D.N., Ustynyuk Y.A. PRIRODA-04: A quantum-chemical program suite. New possibilities in the study of molecular systems with the application of parallel computing // *Russian Chemical Bulletin*. 2005. V. 54. № 3. P. 820–826.
7. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple // *Physical Review Letters*. 1996. V. 77. N 18. P. 3865-3868.
8. Laikov D.N. Fast evaluation of density functional exchange-correlation terms using the expansion of the electron density in auxiliary basis sets // *Chemical Physics Letters*. 1997. V. 281. N 1-3. P. 151-156.
9. Laikov D.N. A new class of atomic basis functions for accurate electronic structure calculations of molecules // *Chemical Physics Letters*. 2005. V. 416. N 1-3. P. 116-120.
10. Wilson A.K., Woon D.E., Peterson K.A., T.H. Dunning Jr. Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. IX. The atoms gallium through krypton // *Journal of Chemical Physics*. 1999. V. 110. N 16. P. 7667-7676.
11. Schäfer A., Horn H., Ahlrichs R. Fully optimized contracted Gaussian basis sets for atoms Li to Kr // *Journal Chemical Physics*. 1992. V. 97. P. 2571-2577.
12. Gill P.M.W., Johnson B.G., Pople J.A., Frisch M.J. The performance of the Becke—Lee—Yang—Parr (B—LYP) density functional theory with various basis sets // *Chemical Physics Letters*. 1992. V. 197. N 4-5. P. 499-505.
13. Игнатов С.К. Квантовохимическое моделирование атомно-молекулярных процессов. Учебное пособие. ННГУ, Нижний Новгород, 2019. С. 10-14.

Бочкор С.А.¹, Кузнецов В.В.^{1,2}

Выбор оптимального базисного набора для корректной оценки барьера пирамидальной инверсии триметиламина методом PBE

¹Уфимский государственный нефтяной технический университет

²Уфимский государственный авиационный технический университет
(Россия, Уфа)

doi: 10.18411/lj-08-2020-29

idsp: ljjournal-08-2020-29

Аннотация

В настоящей работе методом компьютерного моделирования исследована применимость ряда базисных наборов для корректной расчетной оценки барьера пирамидальной инверсии триметиламина в рамках DFT метода PBE. Показано, что наилучшие результаты среди рассмотренных 34 базисных наборов дает приближение 6-31+G(d).

Ключевые слова: триметиламин, барьер пирамидальной инверсии, компьютерное моделирование, базисный набор, метод DFT.

Abstract

The present work describes the applicability of the number of basis sets for the correct calculation of the barrier of trimethylamine pyramidal inversion in the frame of DFT method PBE. It has been shown that the best results among examined 34 basis sets may be obtained using the approximation 6-31+G(d).

Keywords: trimethylamine, barrier of pyramidal inversion, computer simulation, basis set, DFT method.

Введение

Заметный интерес к исследованию пирамидальной инверсии соединений трехвалентного азота [1] вызывает необходимость корректного выбора подходящих расчетных методов и базисных наборов, позволяющих получить близкое к данным эксперимента значение барьера пирамидальной инверсии конкретного амина [2, 3]. Сама по себе эта проблема решается выбором подходящего метода *ab initio* в сочетании с расширенным либо корреляционно-согласованным базисным набором. Однако, если объектом исследования является не изолированная молекула амина, а его