

# ROZDZIAŁ 11. SUPLEMENT 1

## EFEKTYWNOŚĆ METOD CHEMII KWANTOWEJ W OBLICZENIACH CZĘSTOŚCI DRGAŃ, ENERGII DYSOCJACJI I CIEPEŁ REAKCJI

Rozpatrywane metody<sup>1</sup> to metoda Hartree–Focka (HF), rachunek zaburzeń Møllera–Plesseta do drugiego (MP2) i do czwartego rzędu (MP4) rachunku zaburzeń (rozd. 10 w podręczniku), dalej przybliżenie lokalne DFT (LDA) i przybliżenie z użyciem rozwinięcia gradientowego (NLDA).

**Tablica 1.** Porównanie obliczonych (przybliżenie harmoniczne) i doświadczalnych wartości częstości drgań ( $\text{cm}^{-1}$ ) dwóch wybranych molekuł

Molekuła	Obliczone metodą			Wartość dośw.
	HF	MP2	LDA	
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	3719	3593	3441	3374
	3607	3516	3343	3289
	2247	2006	2011	1974
	883	783	705	730
	794	444	560	612
CH <sub>2</sub> NH	3719	3463	3355	3297
	3347	3254	3040	3036
	3254	3116	2937	2924
	1901	1724	1690	1640
	1628	1542	1426	1453
	1496	1412	1289	1347
	1164	1100	1116	1059
	1270	1159	1040	1123
	1223	1107	1025	1063

Z tablicy 1 wynika, że w każdym przypadku obliczenia częstości drgań harmonicznych metodą funkcjonału gęstości są lepsze od rezultatów metody Hartree–Focka, czy nawet rachunku zaburzeń Møllera–Plesseta MP2. Godne uwagi jest jednak to, że niekiedy przy obliczaniu częstości pewnych typów drgań normalnych (prawdopodobnie o znacznym sprzężeniu wibronowym) metodą MP2 napotyka się zasadnicze trudności<sup>2</sup>, podczas gdy metody DFT są nieczułe na tego typu komplikacje i dają wiarygodne rezultaty również i w takich przypadkach<sup>3</sup>.

Wnioski z tablicy 2 są następujące:

- chemia kwantowa zupełnie dobrze radzi sobie w obliczeniach energii dysocjacji (błąd rzędu kilku procent);
- niestety metoda Hartree–Focka zawodzi;

<sup>1</sup>Według pracy J. Andzelm, E. Wimmer, *J. Chem. Phys.*, **96** (1992) 1280.

<sup>2</sup>Między innymi bardzo silna zależność od jakości użytej bazy orbitali atomowych w MP2 i brak takiej zależności od jakości bazy w DFT (nawet uboga baza dawała w tych przypadkach dobre wyniki).

<sup>3</sup>D. Michalska, W. Zierkiewicz, D. C. Bieńko, W. Wojciechowski, T. Zeegers–Huyskens, *J. Phys. Chem.*, **105** (2001) 87340.

**Tablica 2.** Energie dysocjacji wiązań obliczone różnymi metodami i zmierzone doświadczalnie (kcal/mol)

Reakcja	Obliczone metodą					Wartość dośw.
	HF	MP2	MP4	LDA	NLDA	
$\text{CH}_3\text{—CH}_3 \rightarrow \cdot\text{CH}_3 + \cdot\text{CH}_3$	69	99	97	115	95	97
$\text{CH}_3\text{—NH}_2 \rightarrow \cdot\text{CH}_3 + \cdot\text{NH}_2$	58	93	88	114	91	93
$\text{CH}_3\text{—OH} \rightarrow \cdot\text{CH}_3 + \cdot\text{OH}$	58	98	92	122	98	98
$\text{CH}_3\text{—F} \rightarrow \cdot\text{CH}_3 + \cdot\text{F}$	69	113	108	141	123	114
$\text{NH}_2\text{—NH}_2 \rightarrow \cdot\text{NH}_2 + \cdot\text{NH}_2$	34	73	67	101	74	73
$\text{OH—OH} \rightarrow \cdot\text{OH} + \cdot\text{OH}$	0	53	47	88	61	55
$\text{HO—F} \rightarrow \cdot\text{HO} + \cdot\text{F}$	-11	48	43	86	67	54
$\text{F—F} \rightarrow \cdot\text{F} + \cdot\text{F}$	-33	35	30	75	63	38

- z ostatniego wiersza wynika, że najlepsza jest metoda MP2. Gdy chcemy ją poprawić (MP4), wyniki ulegają nieznacznemu pogorszeniu;
- w problemach dysocjacji konieczne jest uwzględnienie poprawek nielokalnych;
- teoria funkcjonału gęstości daje wyniki podobne do wyników metody MP4, ale *za dużo niższą cenę*.

W tablicy 3 przedstawiono średni błąd metod chemii kwantowej obliczony w stosunku do wyniku doświadczalnego, popełniany przy obliczaniu energii dysocjacji i energii reakcji chemicznych (np. ciepła uwodornienia molekuł z wiązaniami pojedynczymi, podwójnymi i potrójnymi).

**Tablica 3.** Średni błąd metod chemii kwantowej obliczony w stosunku do wyniku doświadczalnego, popełniany przy obliczaniu energii reakcji chemicznych

Błąd, %	HF	MP2	MP4	LDA	NLDA
Ciepło uwodornienia (wiązanie pojedyncze)	1,1	2,7	3,7	3,1	4,1
Ciepło uwodornienia (wiązanie podwójne)	7,1	5,4	7,7	10,0	6,1
Ciepło uwodornienia (wiązanie potrójne)	3,7	6,3	8,7	30,0	7,0
Ciepło reakcji chemicznej	6	4	5	23	7
Energia wiązania CH	22	5,5	3,5	11,8	3,8
Energia dysocjacji	47	2	6	28	7

Podane wyniki porównania różnych metod chemii kwantowej są zaiste zadziwiające. Zaczniemy analizę od ciepła uwodornienia wiązań pojedynczych (np. etan +  $\text{H}_2 = 2\text{CH}_4$ ). Popatrzmy na wyniki HF, MP2 i MP4. W tym przypadku, paradoksalnie, im metoda lepsza, tym gorszy wynik! Im bardziej się staramy w teorii, tym bardziej tego żałujemy! Najlepsza jest, uważana za dość prymitywną, metoda Hartree–Focka! Widać też, że najlepiej poprzestać na MP2 i, broń Boże, nie wykonywać dużo kosztowniejszych i bardziej zaawansowanych obliczeń metodą MP4! Podobnie, metoda NLDA zamiast poprawiać, psuje! Życie chemika teoretyka nie jest wygodne, choć na pewno jest ciekawe... LDA ma jakość MP2 lub MP4. W przypadku energii uwodornienia wiązań podwójnych (np. etylen +  $2\text{H}_2 = \text{CH}_4$ ) znowu najlepsze jest MP2, bo MP4 psuje zgodność...

Metoda Hartree–Focka już ma tam błąd 7%. A jednak dla wiązań potrójnych (np.  $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 = 2\text{NH}_3$ ) znowu prymitywna metoda Hartree–Focka zwycięża, zostawiając konkurentów dość daleko w tyle. W tej serii reakcji coraz bardziej słabnie przybliżenie LDA, kończąc ją z niechlubną rozbieżnością 30%! W ciepłe reakcji chemicznych i energiach dysocjacji najlepsza jest metoda MP2 (paradoksalnie lepsza jest znowu od MP4!). Przy energiach wiązania CH i energiach dysocjacji jest wreszcie ostre ostrzeżenie: krach metody Hartree–Focka („zła dysocjacja” opisana przy metodzie Hartree–Focka). Taka była dobra, a tu nagle bardzo źle. Z przybliżeniem LDA daje wyniki dość słabe, przybliżenie NLDA jednak to naprawia. Z tego wynika, że metoda MP2 radzi sobie zadziwiająco dobrze<sup>4</sup>.

---

<sup>4</sup> Jakież jej błędy muszą się wzajemnie kasować.