

УДК 539.193:546.185

**ВЫБОР КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИХ МЕТОДОВ  
И РАСЧЕТ СТРОЕНИЯ, ДИПОЛЬНОГО МОМЕНТА И ПОЛЯРИЗУЕМОСТИ  
ФОСФОРИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ****А.В. Лебедев**

Закрытое акционерное общество "СПЕЦПРИБОР", Тула, Россия  
E-mail: 7lebedev@gmail.com

Статья поступила 25 декабря 2013 г.

С доработки — 16 марта 2014 г.

Методами Хартри—Фока, теории функционала плотности с функционалом B3LYP и теории возмущений Меллера—Плессе второго порядка в различных базисах проведены расчеты молекул фосфорильных соединений:  $\text{H}_3\text{PO}$ ,  $\text{HF}_2\text{PO}$ ,  $\text{F}_3\text{PO}$ ,  $\text{Cl}_3\text{PO}$ ,  $\text{CH}_3\text{POF}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{POCl}_2$  и  $(\text{CH}_3)_3\text{PO}$ . На основании результатов вычислений и сравнения с существующими экспериментальными данными выбраны методы и базисы, позволяющие с высокой точностью и небольшими затратами вычислительных ресурсов рассчитывать строение, дипольный момент и поляризуемость фосфорильных соединений.

**Ключевые слова:** фосфорильные соединения, квантово-химический расчет, длина связи, валентный угол, дипольный момент, поляризуемость.

**ВВЕДЕНИЕ**

Квантово-химические расчеты строения, дипольного момента и поляризуемости фосфорильных соединений (ФС) в газовой фазе представляют значительный интерес. Этот интерес обусловлен широким применением ФС в научной и практической деятельности, а также ограниченными возможностями экспериментальных методов определения указанных параметров, в особенности для многоатомных ФС.

Расчет рассматриваемых параметров, как правило, проводили методом теории возмущений Меллера—Плессе второго порядка (в приближении "замороженного" остова (MP2) и с учетом корреляции электронов остова (MP2full)), методом функционала плотности (DFT) с функционалом B3LYP и ограниченным методом Хартри—Фока (HF) в сочетании с малыми и средними базисами. Такие сочетания метод/базис обеспечили довольно высокую скорость расчетов. Однако с точки зрения точности вычислений выбор методов и базисов не был в достаточной степени обоснован. Чаще всего это приводило к существенным отклонениям расчетных результатов от экспериментальных. Так, длина фосфорильной связи в молекуле  $(\text{CH}_3)_3\text{PO}$  при вычислениях методами MP2 и DFT(B3LYP) с базисами 6-31G(d) и 6-311+G(d,p) оказалась завышенной более чем на 0,02 Å [1]. Сравнение с экспериментальными данными [2, 3] показывает аналогичное завышение длин связей PO и PF в расчете молекул  $\text{CH}_3\text{POF}_2$  и  $\text{CH}_3\text{POCl}_2$  методом MP2 с базисом 6-31+G(2d,p) [4]. Иногда близкие к эксперименту результаты получали с использованием сочетаний метод/базис, для которых характерна низкая точность. Например, при расчете молекулы  $(\text{CH}_3)_3\text{PO}$  методом HF с базисами 3-21G и 6-31G(d) длина фосфорильной связи оказалась в пределах экспериментальной погрешности, что не получило объяснения [1]. Вычисления методами MP2 и DFT(B3LYP) с базисом 6-311G(2d) для молекул  $\text{F}_3\text{PO}$  и  $\text{Cl}_3\text{PO}$  показали близкие к экспериментальным значения длин фосфорильных связей и валентных углов

[ 5 ]. Однако длины связей PF и PCl оказались значительно больше, а дипольный момент молекул — существенно меньше. Для  $\text{Cl}_3\text{PO}$  завышение длины связи PCl достигло  $0,045 \text{ \AA}$  (DFT), а занижение дипольного момента — 19 % (MP2). Для расчета строения и дипольного момента многоатомных молекул ФС чаще использовали метод DFT(B3LYP) с небольшими базисами, такими как 6-31G(d), 6-31+G(d), 6-311+G(d), 6-311++G(d,p) [ 6 ] и 6-311++G(2d,2p) [ 7, 8 ]. Сочетания метод/базис, выбранные в работе [ 6 ], не обеспечивают высокую точность. Сравнение расчетных данных с экспериментальными [ 9—13 ] для малоатомных молекул  $\text{F}_3\text{PO}$ ,  $\text{Cl}_3\text{PO}$  и  $(\text{CH}_3)_3\text{PO}$  свидетельствует о значительном завышении длин связей PO, PF, PCl и существенном занижении дипольного момента. Выбор сочетания метод/базис, сделанный в работах [ 7, 8 ], нельзя полагать обоснованным, так как не проводились сравнительные расчеты для молекул ФС с известными экспериментальными данными. Расчеты поляризуемости ФС крайне малочисленны. В работе [ 14 ] применяли метод DFT(B3LYP) с базисом Попла 6-311+G(d,p). Вместе с тем на примере соединений других типов показано [ 15 ], что высокая точность расчета поляризуемости достигается при использовании расширенных базисов Даннинга и метода MP2.

Цель настоящей работы — выбор квантово-химических методов и базисов, позволяющих с высокой точностью и небольшими затратами вычислительных ресурсов рассчитывать строение, дипольный момент и поляризуемость ФС.

#### МЕТОДЫ И ДЕТАЛИ РАСЧЕТА

Квантово-химические расчеты проводили с помощью программного комплекса Firefly [ 16 ] на тестовом наборе из семи малоатомных молекул ФС ( $\text{H}_3\text{PO}$ ,  $\text{HF}_2\text{PO}$ ,  $\text{F}_3\text{PO}$ ,  $\text{Cl}_3\text{PO}$ ,  $\text{CH}_3\text{POF}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{POCl}_2$  и  $(\text{CH}_3)_3\text{PO}$ ), для которых известен ряд экспериментальных данных. Применяли методы HF, DFT (B3LYP), MP2 и MP2full в сочетании со средними и широкими базисами. Использовали следующие базисы Попла: встроенные 6-31G(2df,p), 6-311+G(d,p), 6-311+G(2df,p) и 6-311+G(3df,2p), а также 6-311++G(3df,3pd), заимствованный из библиотеки [ 17 ]. Кроме того, применяли базисы Даннинга cc-pVXZ (X = T, Q) и aug-cc-pVXZ (X = D, T, Q) и Садлея (Sadlej pVTZ) [ 17 ]. Оптимизацию геометрии проводили до величин градиентов менее  $1 \times 10^{-6}$  ат. ед. Характер стационарных точек определяли на основе численного расчета гессианов.

При вычислении геометрических параметров стремились достичь "химической" точности (средняя абсолютная погрешность расчета длин связей и валентных углов не более  $0,01 \text{ \AA}$  и  $1^\circ$  соответственно). Рассматривали важнейшие геометрические параметры, связанные с окружением атома фосфора, измеренные с точностью не хуже "химической". Вычисление дипольного момента считали достаточно точным, если средняя относительная погрешность расчета не превышала 2 %, что близко к экспериментальной точности. Для определения погрешностей использовали следующие экспериментальные значения (длина связи  $r$  в  $\text{Å}$ , валентный угол  $\alpha$  в град., дипольный момент  $\mu$  в Д):  $\text{H}_3\text{PO}$  — симметрия  $C_{3v}$ ,  $r_{\text{PO}} = 1,4763$  [ 18 ];  $\text{HF}_2\text{PO}$  — симметрия  $C_s$ ,  $r_{\text{PO}} = 1,437 \pm (0,002—0,005)$ ;  $r_{\text{PF}} = 1,539 \pm (0,002—0,005)$ ;  $\alpha_{\text{OPF}} = 116,3 \pm (0,5—1,0)$ ;  $\alpha_{\text{FPF}} = 99,8 \pm (0,2—0,5)$  [ 9 ],  $\mu = 2,65 \pm 0,03$  [ 19 ];  $\text{F}_3\text{PO}$  — симметрия  $C_{3v}$ ,  $r_{\text{PO}} = 1,437 \pm (\leq 0,002)$ ;  $r_{\text{PF}} = 1,522 \pm (\leq 0,002)$ ;  $\alpha_{\text{FPF}} = 101,14 \pm (\leq 0,2)$  [ 9 ],  $\alpha_{\text{OPF}} = 116,88$  (рассчитано в настоящей работе, исходя из экспериментальных данных и симметрии  $C_{3v}$ ),  $\mu = 1,868513 \pm 0,000014$  [ 10 ];  $\text{Cl}_3\text{PO}$  — симметрия  $C_{3v}$ ,  $r_{\text{PO}} = 1,4464 \pm 0,0006$  [ 11 ],  $\mu = 2,54 \pm 0,04$  [ 12 ];  $\text{CH}_3\text{POF}_2$  — наиболее вероятная симметрия  $C_s$  [ 20 ],  $r_{\text{PO}} = 1,444 \pm 0,003$ ;  $r_{\text{PF}} = 1,545 \pm 0,002$ ;  $r_{\text{PC}} = 1,770 \pm 0,005$ ;  $\alpha_{\text{OPF}} = 115,0 \pm 0,8$ ;  $\alpha_{\text{OPC}} = 117,8 \pm 0,8$ ;  $\alpha_{\text{FPF}} = 99,2 \pm 0,2$  [ 2 ];  $\text{CH}_3\text{POCl}_2$  — наиболее вероятная симметрия  $C_s$  [ 3, 21 ],  $r_{\text{PO}} = 1,448 \pm 0,005$ ;  $\alpha_{\text{OPC}} = 117,4 \pm 1,0$  [ 3 ];  $(\text{CH}_3)_3\text{PO}$  — симметрия  $C_{3v}$ ,  $r_{\text{PO}} = 1,476 \pm 0,002$ ;  $r_{\text{PC}} = 1,809 \pm 0,002$ ;  $\alpha_{\text{OPC}} = 114,4 \pm 0,7$  [ 13 ].

Ввиду отсутствия экспериментальных поляризуемостей ФС в газовой фазе, для оценки погрешности вычислений в качестве сравнительных выбрали расчетные значения, полученные методом MP2full с широким базисом aug-cc-pVQZ. Выбор основывался на высокой точности расчета поляризуемости ряда малых молекул с помощью сочетания MP2/aug-cc-pVQZ (средняя

относительная погрешность при использовании экспериментальной геометрии составила 1,7 % [ 15 ]. Кроме того, метод MP2full с базисом aug-cc-pVQZ позволяет с высокой точностью рассчитывать строение ФС (см. далее), что является важным условием точного вычисления сравнительных значений поляризуемости. Выбор сочетания метод/базис проводили на молекулах  $F_3PO$ ,  $H_3PO$ ,  $CH_3POF_2$ ,  $CH_3POCl_2$  и  $Cl_3PO$ , для которых сравнительные значения поляризуемости составили 3,859, 4,357, 5,621, 9,812 и 9,926  $\text{\AA}^3$  соответственно. Как наиболее перспективные испытывали методы MP2full и DFT(B3LYP). С учетом хорошо известной необходимости включения в базис наборов поляризационных и обязательно диффузных функций, а также предпочтительности базисов Даннинга над базисами Попла использовали расширенные даннинговские базисы aug-cc-pVXZ ( $X = D, T, Q$ ), а также базис Садлея (Sadlej pVTZ), оптимизированный для расчета поляризуемости. Ван-дер-ваальсовы объемы молекул (для сравнения с поляризуемостью) рассчитывали с помощью программы [ 16 ] с использованием ван-дер-ваальсовых радиусов из [ 22 ].

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

**Строение.** Результаты расчетов показали, что каждая молекула ФС существует в виде единственного устойчивого конформера. Расчетная симметрия молекул соответствует экспериментальным данным:  $C_{3v}$  для  $H_3PO$ ,  $F_3PO$ ,  $Cl_3PO$  и  $(CH_3)_3PO$  и  $C_s$  для  $HF_2PO$ ,  $CH_3POF_2$  и  $CH_3POCl_2$ . Атомы водорода, лежащие в плоскости OPC молекул  $(CH_3)_3PO$ ,  $CH_3POF_2$  и  $CH_3POCl_2$ , находятся в *транс*-положении по отношению к атому кислорода.

Из результатов, приведенных в таблице, видно, что точность расчета длин связей определяется точностью вычисления длин сильнополярных связей PO и PF. С "химической" точностью длины этих связей позволил вычислить метод MP2full, наилучшим образом учитывающий электронную корреляцию, в сочетании с базисами 6-31G(2df,p), 6-311+G(2df,p), 6-311+G(3df,2p), 6-311++G(3df,3pd), cc-pVQZ и aug-cc-pVQZ. Такие достаточно гибкие базисы с включением нескольких наборов поляризационных функций нередко необходимы для описания смещения центра тяжести электронного заряда от ядер атомов, характерного для сильнополярных связей. Для базисов Попла понадобилось несколько наборов *d* поляризационных функций и набор *f* функций, а для даннинговских базисов еще и набор *g* функций. Отметим, что точность расчета при использовании небольшого двухэкспонентного базиса Попла 6-31G(2df,p) не хуже, чем при использовании широких четырехэкспонентных базисов Даннинга.

Точность расчетов длин связей методом DFT с широко применяемым функционалом B3LYP не достигает "химической". При этом, как и для методов MP2full и MP2, погрешность при использовании достаточно гибких базисов Попла ниже, чем при использовании аналогичных базисов Даннинга. Необходимо отметить сочетание метода DFT(B3LYP) с небольшим базисом 6-31G(2df,p), применяемое в известных композитных методах G-3X [ 23 ] и G-4 [ 24 ]. Это сочетание дало точность расчета длин связей, довольно близкую к "химической", при небольших затратах вычислительных ресурсов.

Точность расчета длин сильнополярных связей PO и PF методом HF для всех достаточно гибких базисов существенно хуже "химической" (см. таблицу). Кроме того, погрешности для достаточно гибких и широких базисов имеют наибольшее значение. При этом для наименее гибкого и наименьшего базиса 6-311+G(d,p) точность близка к "химической". Такие ситуации имеют место, когда характерное для небольших базисов завышение длин связей компенсируется их укорочением, типичным для метода HF [ 25 ]. Именно с таким случаем столкнулся автор монографии [ 1 ] при проведении сравнительных расчетов длин сильнополярных связей PO и PF в молекулах  $(CH_3)_3PO$  и  $PF_5$ . Кроме того, из-за использования небольших базисов с недостаточным набором поляризационных функций (предельным считался базис 6-311+G(d,p)), автору работы [ 1 ] не удалось адекватно оценить влияние качества базисов на точность расчетов методами HF, DFT(B3LYP) и MP2.

Погрешность расчета валентных углов для большинства примененных методов довольно близка к экспериментальным погрешностям, которые варьируют в диапазоне 0,2—1,0°. Погреш-

*Погрешность\* расчета геометрических параметров и дипольного момента молекул фосфорильных соединений*

Параметр	Метод	Базис**									
		I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X
$r_{PO}$	HF	11	19	19	22	22	15	13	12	19	19
	B3LYP	20	9	11	6	6	45	15	17	9	10
	MP2	20	12	13	10	9	53	17	22	11	13
	MP2full	18	9	9	5	7	51	14	18	8	9
$r_{PF}$	HF	1	19	20	22	22	25	16	15	22	22
	B3LYP	41	13	20	17	17	68	25	26	18	19
	MP2	32	11	12	11	11	68	17	20	9	10
	MP2full	32	5	9	5	8	65	14	15	6	5
$r_{PC}$	HF	7	6	4	2	2	14	8	8	4	4
	B3LYP	21	18	16	12	11	29	20	19	16	15
	MP2	8	6	3	3	3	23	8	8	4	4
	MP2full	5	4	3	10	8	19	3	3	4	4
$\alpha_{OPF}$	HF	0,4	0,2	0,4	0,3	0,3	0,4	0,3	0,4	0,4	0,4
	B3LYP	0,3	0,2	0,2	0,2	0,2	0,5	0,2	0,2	0,2	0,2
	MP2	0,2	0,3	0,1	0,2	0,2	0,7	0,2	0,2	0,1	0,1
	MP2full	0,2	0,2	0,1	0,1	0,2	0,6	0,2	0,2	0,1	0,1
$\alpha_{OPC}$	HF	0,9	0,5	0,7	0,7	0,8	0,9	0,7	0,7	0,7	0,6
	B3LYP	0,9	0,4	0,8	0,8	0,8	0,9	0,7	0,8	0,8	0,8
	MP2	0,6	0,4	0,4	0,5	0,5	1,0	0,4	0,4	0,4	0,4
	MP2full	0,6	0,4	0,4	0,5	0,5	0,9	0,4	0,4	0,4	0,4
$\alpha_{FPF}$	HF	0,2	0,1	0,2	0,2	0,2	1,2	0,1	0,1	0,2	0,2
	B3LYP	0,5	0,1	0,2	0,1	0,1	1,3	0,3	0,3	0,2	0,2
	MP2	0,4	0,3	0,1	0,2	0,2	1,5	0,3	0,4	0,1	0,1
	MP2full	0,4	0,3	0,2	0,1	0,2	1,5	0,2	0,3	0,2	0,2
$\mu$	HF	9,1	7,3	14,2	13,3	13,1	9,7	11,7	13,7	13,3	13,8
	B3LYP	11,6	8,5	3,9	3,0	2,9	12,1	5,6	5,2	4,0	3,9
	MP2	10,1	8,2	2,2	1,5	1,5	12,5	5,1	3,4	2,2	1,9
	MP2full	10,0	7,2	2,0	1,2	1,1	12,1	4,7	2,7	1,9	1,7

\* Средние абсолютные погрешности расчета длины  $r$  связи ( $10^{-3}$  Å) и валентного угла  $\alpha$  (град.); средняя относительная погрешность расчета дипольного момента  $\mu$  (%).

\*\* I — 6-311+G( $d,p$ ); II — 6-31G(2 $df,p$ ); III — 6-311+G(2 $df,p$ ); IV — 6-311+G(3 $df,2p$ ); V — 6-311++G(3 $df,3pd$ ); VI — aug-cc-pVDZ; VII — cc-pVTZ; VIII — aug-cc-pVTZ; IX — cc-pVQZ; X — aug-cc-pVQZ.

ности (1,2—1,5°), превышающие экспериментальные, получены для углов FPF при использовании базиса aug-cc-pVDZ (см. таблицу). Этот результат отражает отмеченную выше некорректность использования таких недостаточно гибких базисов для описания геометрических параметров сильнополярных связей. Наименьшую погрешность расчета валентных углов, соответствующую "химической" точности, дают методы MP2 и MP2full в сочетании со всеми достаточно гибкими и широкими базисами. Отметим, что метод MP2full в сочетании с рядом таких гибких базисов (6-31G(2 $df,p$ ), 6-311+G(2 $df,p$ ), 6-311+G(3 $df,2p$ ), 6-311++G(3 $df,3pd$ ), cc-pVQZ и aug-cc-pVQZ) обеспечивает и "химическую" точность вычисления длин связей. Таким образом, указанные сочетания метод/базис позволили с высокой точностью рассчитать геометриче-

ские параметры рассматриваемых ФС. Сочетание метода MP2full с гибкими, но не столь широкими базисами 6-31G(2df,p), 6-311+G(2df,p) и 6-311+G(3df,2p) представляется перспективным для вычисления геометрических параметров многоатомных ФС. Для этой цели приемлемым может быть также экономичное сочетание V3LYP/6-31G(2df,p), которое дало "химическую" точность расчета валентных углов и близкую к "химической" точность расчета длин связей.

**Дипольный момент.** Наименьшая погрешность вычисления дипольного момента ФС получена для метода MP2full в сочетании с поплоскими базисами 6-311+G(3df,2p) и 6-311++G(3df,3pd) (1,2 и 1,1 % соответственно). Эти сочетания метод/базис обеспечили и высокую точность расчета длин сильнополярных связей PO и PF. Полученный результат объясняется тем, что точный расчет как длин сильнополярных связей, так и дипольного момента требует адекватного описания волновой функции вдали от ядер. Для этого, как отмечалось ранее, необходим метод, хорошо описывающий электронную корреляцию (MP2full), в сочетании с достаточно широкими и гибкими базисами, включающими несколько наборов поляризационных функций. Кроме того, для точного расчета дипольного момента не столь широкие трехэкспонентные базисы необходимо дополнять набором диффузных функций на тяжелых атомах.

Существенно, что погрешность расчета дипольного момента методом MP2full с применением не столь широких трехэкспонентных базисов Попла находится на уровне или даже ниже погрешности вычислений с использованием широких трех- и четырехэкспонентных базисов Даннинга. Например, погрешность для трехэкспонентного базиса 6-311+G(2df,p) (2,0 %) соизмерима с погрешностью для значительно большего четырехэкспонентного базиса aug-cc-pVQZ (1,7 %). Указанная особенность характерна и для расчета длин сильнополярных связей PO и PF. Отметим, что довольно распространенные сочетания метода MP2 с недостаточно широкими и гибкими базисами 6-311+G(d,p) и aug-cc-pVDZ дали значительные погрешности (10,1 и 12,5 % соответственно). Видно также, что для одних и тех же базисов погрешность расчета дипольного момента методом MP2full несколько ниже, чем для метода MP2, очевидно, из-за лучшего учета электронной корреляции.

Таким образом, метод MP2full в сочетании с относительно неширокими базисами 6-311+G(2df,p) и 6-311+G(3df,2p) позволил с высокой точностью рассчитать как геометрические параметры, так и дипольный момент рассматриваемых ФС. Использование меньшего базиса 6-311+G(2df,p) представляется перспективным для расчета строения и дипольного момента многоатомных молекул ФС.

Точность расчетов дипольного момента методом DFT с функционалом V3LYP заметно уступает точности расчетов методами MP2 и MP2full (для одних и тех же базисов). Однако погрешности расчетов для гибких поплоских базисов 6-311+G(2df,p), 6-311+G(3df,2p) и 6-311++G(3df,3pd) не столь велики (не более 4 %). Для расчета дипольного момента многоатомных молекул ФС метод DFT(V3LYP) с меньшим базисом 6-311+G(2df,p) может стать альтернативой методу MP2full. Отметим, что экономичный метод V3LYP/6-31G(2df,p), обеспечивший близкую к "химической" точность расчета геометрических параметров, дал довольно высокую погрешность расчета дипольного момента (8,5 %). По-видимому, погрешность высока из-за отсутствия в базисе 6-31G(2df,p) набора диффузных функций на тяжелых атомах, а также из-за недостаточной широты базиса.

Погрешность расчета дипольного момента ФС методом HF велика. Она не столь существенно зависит от базиса и достигает 13—14 % (см. таблицу). При этом значения дипольного момента завышены, что характерно для метода HF в сочетании со средними и широкими базисами.

Одним из наиболее точных методов MP2full/6-311+G(3df,2p) вычислены дипольные моменты (Д) молекул ФС, для которых отсутствуют экспериментальные данные для газовой фазы или же велика их погрешность (как для  $\text{CH}_3\text{POF}_2$  —  $3,69 \pm 0,26$  Д [20]): 3,724 ( $\text{H}_3\text{PO}$ ), 3,753 ( $\text{CH}_3\text{POF}_2$ ), 3,565 ( $\text{CH}_3\text{POCl}_2$ ) и 4,430 ( $(\text{CH}_3)_3\text{PO}$ ).

**Поляризуемость.** Средняя относительная погрешность расчета поляризуемости для метода DFT(V3LYP) с базисами Sadlej pVTZ, aug-cc-pVDZ, aug-cc-pVTZ и aug-cc-pVQZ составила 6,8, 5,4, 3,6 и 3,0 % соответственно. Погрешность для метода MP2full с базисами Sadlej pVTZ,

aug-cc-pVDZ и aug-cc-pVTZ составила 6,0, 4,1 и 1,0 % соответственно. При этом величины поляризуемости во всех случаях оказались завышенными относительно сравнительных значений.

Из полученных результатов видно, что точность расчета зависит как от базиса, так и от метода. Наименьшие погрешности получены для наиболее широких базисов. При этом метод MP2full обеспечивает существенно меньшую погрешность по сравнению с методом DFT(B3LYP). Погрешность расчета для метода MP2full с трехэкспонентным базисом aug-cc-pVTZ составляет всего 1,0 %, что в 3 раза ниже, чем для метода DFT(B3LYP) с четырехэкспонентным базисом aug-cc-pVQZ. При использовании базиса Садлея была получена наибольшая погрешность расчета поляризуемости. При этом меньший даннинговский базис aug-cc-pVDZ дает более точные результаты. Возможно, базис Садлея уступает в точности даннинговским базисам в расчетах поляризуемости именно ФС.

Как известно, поляризуемость молекул хорошо коррелирует с их объемом и соответственно точность расчета поляризуемости зависит от точности расчета геометрических параметров молекул. Увеличение точности расчета геометрических параметров ФС с расширением базисов и переходом от метода DFT(B3LYP) к методу MP2full сопровождается характерным уменьшением длин связей (см. таблицу) и уменьшением объема молекул. Например, ван-дер-ваальсов объем молекулы  $\text{POF}_3$ , вычисленный для геометрических параметров, полученных методом MP2full с базисами Даннинга, составил,  $\text{Å}^3$ : 48,2 (aug-cc-pVDZ), 47,2 (aug-cc-pVTZ), 47,0 (aug-cc-pVQZ, сравнительный метод). Видно, что с расширением базиса и увеличением точности расчета геометрических параметров ван-дер-ваальсов объем молекулы уменьшается. Последний приближается к величине, полученной сравнительным методом, что хорошо согласуется с полученным снижением погрешности расчета с расширением названных базисов.

Исходя из сказанного выше, был предложен способ расчета поляризуемости, основанный на использовании геометрических параметров, полученных методами и базисами, хорошо описывающими строение ФС (MP2full/6-311+G(3df,2p) и B3LYP/6-31G(2df,p)). При этом собственно расчет поляризуемости проводили довольно экономичным методом DFT(B3LYP) с относительно небольшим базисом aug-cc-pVDZ.

При использовании геометрических параметров, полученных с высокой точностью (MP2full/6-311+G(3df,2p)), среднюю относительную погрешность расчета удалось значительно снизить (с 5,4 до 1,0 %). Видно, что достигнутая точность расчета высока и равна точности значительно более ресурсоемкого сочетания метода MP2full с базисом aug-cc-pVTZ. Значения поляризуемости ФС, полученные предлагаемым способом, составили,  $\text{Å}^3$ : 3,791 ( $\text{F}_3\text{PO}$ ), 3,961 ( $\text{HF}_2\text{PO}$ ), 4,406 ( $\text{H}_3\text{PO}$ ), 5,644 ( $\text{CH}_3\text{POF}_2$ ), 9,723 ( $(\text{CH}_3)_3\text{PO}$ ), 9,778 ( $\text{CH}_3\text{POCl}_2$ ) и 9,789 ( $\text{Cl}_3\text{PO}$ ).

Применение геометрических параметров ФС, вычисленных с помощью экономичного сочетания B3LYP/6-31G(2df,p), обеспечило меньшую, но достаточно высокую точность расчета поляризуемости (погрешность 1,9 %). Последний способ представляется перспективным для вычисления поляризуемости многоатомных молекул ФС.

Таким образом, результаты исследования показали, что применение выбранных квантово-химических методов и базисов позволяет с высокой точностью и небольшими затратами вычислительных ресурсов рассчитывать строение, дипольный момент и поляризуемость относительно простых малоатомных молекул ФС. В последующих публикациях предполагается проверка выбранных методов и базисов на более сложных многоатомных молекулах ФС, которые отличаются конформационным разнообразием. Планируется исследовать молекулы О-алкилметилфторфосфонатов.

Автор выражает благодарность к.х.н. Ламаку Аль Ахмаду за проведение ряда квантово-химических расчетов и плодотворное обсуждение результатов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Hehre W.J.* Guide to Molecular Mechanics and Quantum Chemical Calculations. – Irvine: Wavefunction, Inc, 2003.
2. *Carlovitz S.V., Oberhammer H.* // J. Mol. Struct. – 1988. – **178**. – P. 255.
3. *Наумов В.А., Семашко В.Н.* // Журн. структур. химии. – 1971. – **12**, № 2. – С. 317.

4. *Barbosa A.C.P., Borges I. Jr., Lin W.O.* // J. Mol. Struct. (Theochem). – 2005. – **718**, N 1-3. – P. 105.
5. *Sheng Y., Venkatraman R., Kwiatkowski J.S. et al.* // Struct. Chem. – 2003. – **14**, N 5. – P. 511.
6. *Gholivand K., Mahzouni H.R., Esrafil M.D.* // Theor. Chem. Acc. – 2010. – **127**, N 5-6. – P. 539.
7. *Lee M.-T., Vishnyakov A., Gor G.Yu. et al.* // J. Chem. Phys. B. – 2011. – **115**, N 46. – P. 13617.
8. *Alam T.M., Pearce C.J., Jenkins J.E.* // Comput. Theor. Chem. – 2012. – **995**. – P. 24.
9. *Harmony M.D., Laurie V.W., Kuczkowski R.L. et al.* // J. Phys. Chem. Ref. Data. – 1979. – **8**, N 3. – P. 619.
10. *Tanaka K., Someya K., Tanaka T.* // Chem. Phys. – 1991. – **152**, N 3. – P. 229.
11. *Firth S., Davis R.V.* // J. Mol. Spectrosc. – 1988. – **127**, N 1. – P. 209.
12. *Nave C.R., Weatherly T.L., Williams Q.* // J. Chem. Phys. – 1968. – **49**, N 3. – P. 1413.
13. *Wilkins C.J., Hagen K., Hedberg L. et al.* // J. Amer. Chem. Soc. – 1975. – **97**, N 22. – P. 6352.
14. *Francis G.J., Milligan D.B., McEwan M.J.* // Anal. Chem. – 2009. – **81**, N 21. – P. 8892.
15. *Junqueira G.M.A., Varandas A.J.C.* // J. Phys. Chem. A. – 2008. – **112**, N 41. – P. 10413.
16. *Granovsky A.A.* <http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html>
17. *Basis Set Exchange: v1.2.2.* <https://bse.pnl.gov/bse/portal>
18. *Ahmad I.K., Ozeki H., Saito S.* // J. Chem. Phys. – 1999. – **110**, N 2. – P. 912.
19. *Centofanti L.F., Kuczkowski R.L.* // Inorg. Chem. – 1968. – **7**, N 12. – P. 2582.
20. *Durig J.R., Stanley A.E., Li Y.S.* // J. Mol. Struct. – 1982. – **78**, N 3-4. – P. 247.
21. *Durig J.R., Block F., Levin I.W.* // Spectrochim. Acta. – 1965. – **21**, N 6. – P. 1105.
22. *Эмсли Дж. Элементы.* – М.: Мир, 1993.
23. *Curtiss L.A., Redfern P.C., Raghavachari K. et al.* // J. Chem. Phys. – 2001. – **114**, N 1. – P. 108.
24. *Curtiss L.A., Redfern P.C., Raghavachari K.* // J. Chem. Phys. – 2007. – **126**, N 8. – P. 084108-1.
25. *Bartlett R.J., Stanton J.F.* // Reviews in Computational Chemistry V. 5. / Eds. K.B. Lipkowitz and D.B. Boyd. – New York: VCH Publishers, Inc., 1994. – P. 65 – 169.