

УДК 544.18

**ИЗУЧЕНИЕ ФАКТОРОВ, ВЛИЯЮЩИХ НА ТОЧНОСТЬ КОМБИНИРОВАННЫХ МЕТОДОВ РАСЧЕТА**

© 2010 Р.Р. Сырлыбаева\*, И.В. Вакулин, Р.Ф. Талипов

*Башкирский государственный университет, Уфа**Статья поступила 24 марта 2009 г.**С доработки — 19 мая 2009 г.*

На примере комбинированных методов расчета (КМР), соответствующих расчетам в приближениях  $MP4/6-311+G(f,d,p)/MP2/6-31G(d,p)$  и  $MP4/aug-cc-pvTZ/MP2/cc-pvDZ$ , рассмотрены факторы, влияющие на их точность. Расчетами полной энергии для ряда соединений показано, что точность КМР снижается при совместном применении двух- и трехкратно валентно-расщепленных базисных наборов, а также разных методов учета электронной корреляции. Использование эмпирических поправок, учитывающих характер распределения электронов в молекуле, позволяет увеличить точность КМР. Учет указанных факторов позволяет получить КМР, для которого среднее абсолютное отклонение относительно данных расчета в приближении  $MP4/6-311+G(f,d,p)$  при вычислении полной энергии составляет 1,0 кДж/моль, а наибольшее максимальное отклонение — 8,0 кДж/моль.

**Ключевые слова:** комбинированные методы расчета, расчет полной энергии, не-эмпирические методы.

Использование принципа аддитивности [1] является одним из наиболее успешно применяемых подходов при создании новых высокоточных квантово-химических методов, позволяющих исследователю проводить изучение химических объектов в сложных приближениях с учетом снижения затратных ресурсов ЭВМ. Хорошо известными примерами подобных комбинированных методов расчета (КМР), способных с химической точностью рассчитывать термодинамические параметры объектов, являются методы  $G_n$  ("Gaussian theory") [1—5] и CBS ("Complete Basis Set") [6—9]. Однако возможности использования этих КМР ограничены размерами исследуемых объектов, так как эти методы остаются весьма ресурсоемкими.

Принцип аддитивности достаточно прост и может быть применен любым исследователем для создания собственного, наиболее целесообразного для решения поставленных задач, КМР [10]. При этом для построения эффективного КМР, по сути воспроизводящего результаты расчетов любого заданного сложного приближения, необходимо знать ответы на следующие вопросы: какие варианты инкрементов и их комбинации будут оптимальными для воспроизведения прямого метода расчета; сочетание каких базисных наборов и методов электронной корреляции наилучшим образом подходит для вычисления инкрементов. Также важно определить способы повышения точности КМР.

В данной работе нами изучено влияние указанных факторов на точность КМР. В качестве прямых методов расчетов мы выбрали приближения  $MP4/6-311+G(f,d,p)$  и  $MP4/aug-cc-pvTZ$ , которым соответствует множество вариантов определения инкрементов. Все КМР, приведенные в данной работе, построены таким образом, чтобы воспроизводить результаты указанных методов прямого расчета.

---

\* E-mail: raulia@mail.ru

## Набор модельных соединений

Углеводороды	CH <sub>3</sub> CH <sub>3</sub> , CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> , CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> , CH <sub>3</sub> CHCH <sub>2</sub> , HCCH
Кислородсодержащие	CH <sub>2</sub> O, CH <sub>3</sub> CHO, CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CHO, CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH, CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH, CH <sub>3</sub> CHONCH <sub>3</sub> , HCOOH, CH <sub>3</sub> COOH, CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> COOH, HCOOCH <sub>3</sub> , CH <sub>3</sub> COOCH <sub>3</sub> , оксиран, оксетан, тетрагидрофуран
Азотсодержащие	CH <sub>3</sub> NH <sub>2</sub> , CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub> , CH <sub>3</sub> NHCH <sub>3</sub> , HCONH <sub>2</sub> , CH <sub>3</sub> CONH <sub>2</sub> , азиридин, азетидин, пирролидин
Фторсодержащие	CH <sub>3</sub> F, CH <sub>2</sub> F <sub>2</sub> , CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> F, CH <sub>3</sub> CHF <sub>2</sub> , CH <sub>2</sub> FCH <sub>2</sub> F
Хлорсодержащие	CH <sub>3</sub> Cl, CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , CHCl <sub>3</sub> , CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> Cl, CH <sub>3</sub> CHCl <sub>2</sub>
Другие	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , CO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> S, NH <sub>3</sub> , H <sub>2</sub> O, HCN, NH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub> , Si <sub>2</sub> H <sub>6</sub>

Точность КМР относительно прямого метода расчета рассматривалась путем сравнения расчетных значений полных энергий найденных для тестового набора молекул, включающего 46 органических соединений (табл. 1).

**Методика проведения расчетов.** При нахождении энергетических параметров с химической точностью при помощи КМР для каждой молекулы вместо одного осуществляется серия расчетов, но в существенно более простых приближениях. В связи с этим предлагаемым КМР соответствуют следующие схемы:

$$E[\text{MP4}/6-311+G(fd,p)] = E[\text{MP4}/6-311G(d,p)] + \Delta(+,f) + K, \quad (1)$$

где  $\Delta(+,f)$  — инкремент, учитывающий расширение базисного набора для тяжелых атомов за счет включения дополнительной поляризационной функции  $f$  и диффузной функции,

$$E[\text{MP4}/\text{aug-cc-pvTZ}] = E[\text{MP4}/\text{cc-pvTZ}] + \Delta(\text{aug}) + K, \quad (2)$$

где  $\Delta(\text{aug})$  — инкремент, учитывающий расширение базисного набора за счет включения дополнительной диффузной функции.

Соответствующие исследуемым КМР значения инкрементов  $\Delta(+,f)$  и  $\Delta(\text{aug})$  вычисляются для каждой исследуемой молекулы индивидуально согласно уравнениям

$$\text{MP4}_{6-311}^{\text{MP2}\Delta(+,f)} \quad \Delta(+,f) = E[\text{MP2}/6-311 + G(fd,p)] - E[\text{MP2}/6-311G(d,p)], \quad (3)$$

$$\text{MP4}_{6-31}^{\text{MP2}\Delta(+,f)} \quad \Delta(+,f) = E[\text{MP2}/6-31 + G(fd,p)] - E[\text{MP2}/6-31G(d,p)], \quad (4)$$

$$\text{MP4}_{6-311}^{\text{B3LYP}\Delta(+,f)} \quad \Delta(+,f) = E[\text{B3LYP}/6-311 + G(fd,p)] - E[\text{B3LYP}/6-311G(d,p)], \quad (5)$$

$$\text{MP4}_{\text{cc-pvTZ}}^{\text{MP2}\Delta(\text{aug})} \quad \Delta(\text{aug}) = E[\text{MP2}/\text{aug-cc-pvTZ}] - E[\text{MP2}/\text{cc-pvTZ}], \quad (6)$$

$$\text{MP4}_{\text{cc-pvDZ}}^{\text{MP2}\Delta(\text{aug})} \quad \Delta(\text{aug}) = E[\text{MP2}/\text{aug-cc-pvDZ}] - E[\text{MP2}/\text{cc-pvDZ}]. \quad (7)$$

Во всех представленных выражениях инкремент  $K$  является эмпирической поправкой, используемой для повышения точности расчетов и по своему смыслу соответствующей поправке  $\Delta E^{\text{HLC}}$  метода G1 [1], значение которой может быть равно нулю или вычислено по следующим уравнениям:

$$A) K = a \cdot N + b, \quad (8)$$

где  $N$  — суммарное число электронов в молекуле;

$$B) K = a \cdot N_{\text{core}} + b \cdot N_{\text{val}} + c \cdot N_{\text{pair}}, \quad (9)$$

$$C) K = a \cdot N_{\text{core}} + b \cdot N_{\text{val}} + c \cdot N_{\text{pair}} + y. \quad (10)$$

В выражениях (8)—(10)  $N_{\text{core}}$  — количество остовных электронов молекулы;  $N_{\text{val}}$  — количество валентных электронов молекулы;  $N_{\text{pair}}$  — количество неподеленных электронных пар.

Значения коэффициентов  $a$ ,  $b$ ,  $c$  для уравнений (8)—(10), представленные в табл. 2, получены методом наименьших квадратов. Для этого рассматривали зависимость значений погрешностей КМР от числа электронов во всем наборе тестовых соединений.

Т а б л и ц а 2

Значения коэффициентов для вычисления инкремента  $K$ 

Коэф- фи- циент	$MP4_{6-311}^{MP2\Delta(+,f)}$			$MP4_{6-31}^{MP2\Delta(+,f)}$			$MP4_{6-311}^{B3LYP\Delta(+,f)}$			$MP4_{cc-pvTZ}^{MP2\Delta(aug)}$			$MP4_{cc-pvDZ}^{MP2\Delta(aug)}$		
	$A$	$B$	$C$	$A$	$B$	$C$	$A$	$B$	$C$	$A$	$B$	$C$	$A$	$B$	$C$
$a$	0,76	0,88	0,90	1,53	5,37	5,31	7,43	0,65	0,78	0,18	-0,16	-0,15	0,06	-0,13	-0,29
$b$	-6,56	0,18	0,31	-24,4	-1,54	-2,08	5,66	8,48	9,74	0,16	0,31	0,43	24,9	0,24	-1,34
$c$	—	1,92	2,15	—	-2,29	-3,29	—	33,9	36,3	—	0,88	1,09	—	8,1	5,15
$y$	—	—	-2,80	—	—	11,7	—	—	-27,5	—	—	-2,47	—	—	34,7

Инкременты  $A'$  и  $B'$  найдены аналогично, однако при этом использовали набор соединений, ограниченный молекулами, с количеством электронов, равным 20 (см. табл. 4). Также были определены инкременты  $A_c$ , применимые только для расчета индивидуальных классов органических соединений. Нахождение каждого инкремента  $A_c$  осуществлено на соответствующей выборке модельных молекул из всего набора (табл. 5). Точность расчетов проверяли путем сравнения полученных данных с результатами прямого расчета в приближениях  $MP4/6-311+G(fd,p)$  (методы  $MP4_{6-311}^{MP2\Delta(+,f)}$ ,  $MP4_{6-31}^{MP2\Delta(+,f)}$ ,  $MP4_{6-311}^{B3LYP\Delta(+,f)}$ ) и  $MP4/aug-cc-pvTZ$  (методы  $MP4_{cc-pvTZ}^{MP2\Delta(aug)}$ ,  $MP4_{cc-pvDZ}^{MP2\Delta(aug)}$ ).

Равновесную геометрию для всех соединений находили в приближениях  $MP2/6-31G(d,p)$  (методы  $MP4_{6-311}^{MP2\Delta(+,f)}$ ,  $MP4_{6-31}^{MP2\Delta(+,f)}$ ,  $MP4_{6-311}^{B3LYP\Delta(+,f)}$ ) и  $MP2/cc-pvDZ$  (методы  $MP4_{cc-pvTZ}^{MP2\Delta(aug)}$ ,  $MP4_{cc-pvDZ}^{MP2\Delta(aug)}$ ). Для нахождения значений инкрементов расчет полных энергий проводили в приближениях  $MP4/6-311G(d,p)$ ,  $MP2/6-311G(d,p)$ ,  $MP2/6-31G(fd,p)$ ,  $MP2/6-31+G(fd,p)$ ,  $MP4/cc-pvTZ$ ,  $MP2/aug-cc-pvDZ$ . Значения полной энергии  $MP2/6-311+G(fd,p)$ ,  $MP2/cc-pvTZ$ ,  $MP2/aug-cc-pvTZ$  определяли из расчетов  $MP4/6-311+G(fd,p)$ ,  $MP4/cc-pvTZ$ ,  $MP4/aug-cc-pvTZ$  соответственно.

Расчеты проводились программой PC Gamess [ 11 ].

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

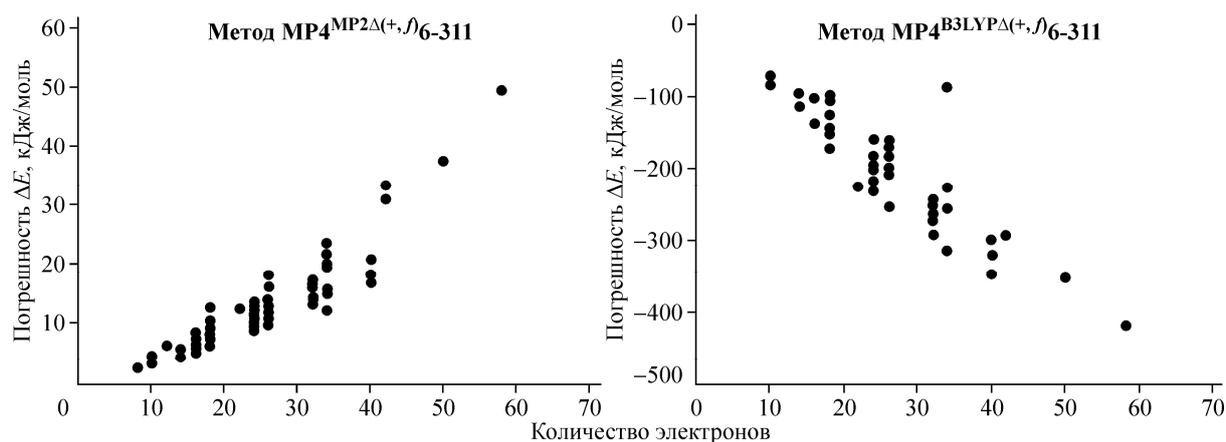
Судя по результатам расчетов полной энергии (табл. 3) точность всех рассматриваемых КМР при  $A = 0$  представляется неудовлетворительной. Но при этом для методов  $MP4_{6-311}^{MP2\Delta(+,f)}$  и  $MP4_{cc-pvTZ}^{MP2\Delta(aug)}$ , в которых базисные наборы для прямого и промежуточных расчетов имеют одинаковую степень расщепления, наблюдаются меньшие величины средних абсолютных (CAO) и максимальных (МО) ошибок. Особенно это характерно для метода  $MP4_{cc-pvTZ}^{MP2\Delta(aug)}$ .

Принимая во внимание линейный характер зависимости ошибки расчета методов от числа электронов (см. рисунок) и опыт создания методов G1—G3, мы проанализировали точность рас-

Т а б л и ц а 3

Максимальные, средние значения погрешностей и коэффициенты корреляции, соответствующие предложенным методам, Дж/моль

$K$	$MP4_{6-311}^{MP2\Delta(+,f)}$			$MP4_{6-31}^{MP2\Delta(+,f)}$			$MP4_{6-311}^{B3LYP\Delta(+,f)}$			$MP4_{cc-pvTZ}^{MP2\Delta(aug)}$			$MP4_{cc-pvDZ}^{MP2\Delta(aug)}$		
	CAO	МО	$R$	CAO	МО	$R$	CAO	МО	$R$	CAO	МО	$R$	CAO	МО	$R$
0	13	-49	—	14	109	—	210	-467	—	5,1	16	—	27	104	—
$A$	2,7	13	0,90	16	82	0,51	31	136	0,89	1,6	9	0,57	15	43	0,03
$B$	1,0	8	0,98	6,5	35	0,96	16	68	0,98	1,4	8	0,77	12	48	0,42
$C$	0,8	7	0,99	5	27	0,97	11	23	0,99	1,2	8	0,81	9,2	80	0,66



Зависимость погрешностей расчета полной энергии, полученных по предложенным КМР от общего количества электронов в соединении при  $K = 0$

чета полной энергии с использованием предлагаемых КМР с учетом эмпирических поправок, связанных с электронным строением молекул. Представленные в табл. 3 значения коэффициентов корреляции ( $R$ ), соответствующие подобной зависимости между ошибками методов и количеством электронов в молекуле, показывают, что результаты расчетов методами  $MP4^{MP2\Delta(+,f)}_{6-311}$ ,  $MP4^{B3LYP\Delta(+,f)}_{6-311}$  и  $MP4^{MP2\Delta(aug)}_{cc-pvTZ}$  могут быть таким образом значительно улучшены.

Для методов  $MP4^{MP2\Delta(+,f)}_{6-311}$  и  $MP4^{MP2\Delta(aug)}_{cc-pvDZ}$  подобная закономерность не является выраженной. Это, очевидно, связано с различием базисных наборов, используемых для расчета базового значения полной энергии и для нахождения инкрементов  $\Delta(+f)$  или  $\Delta(aug)$ .

Нами была рассмотрена точность расчета полной энергии по предложенным методам КМР с учетом нескольких эмпирических инкрементов  $K$ , зависящих от электронного строения молекул. В случае методов  $MP4^{MP2\Delta(+,f)}_{6-311}$  и  $MP4^{MP2\Delta(aug)}_{cc-pvTZ}$  использование эмпирического инкремента  $A$  позволяет значительно улучшить точность, средние абсолютные отклонения составляют 2,7 и 1,6 кДж/моль соответственно. Максимальные отклонения в этом случае равны 12 и 9 кДж/моль (см. табл. 3).

Недостаток определения эмпирической поправки по уравнению (8) в первую очередь связан с отсутствием учета особенностей распределения электронов в молекуле: при таком подходе не учитывается количество остоновых, валентных электронов и электронов неподеленных пар. Кроме того, одному значению общего числа электронов в молекуле может соответствовать целый ряд соединений разного строения (см. рисунок). Для устранения данного недостатка методов были введены инкременты  $B$  и  $C$ , определяемые по уравнениям (9) и (10) и зависящие от электронного строения молекулы. Использование в методе  $MP4^{MP2\Delta(+,f)}_{6-311}$  инкрементов  $B$  и  $C$  позволило понизить ошибку более чем в 2 раза. Среднее абсолютное отклонение уменьшилось до 1 кДж/моль при максимальном отклонении, равном 7–8 кДж/моль. В методе  $MP4^{MP2\Delta(aug)}_{cc-pvTZ}$  введение указанных поправок не привело к значительному повышению точности. Так, в случае использования поправки  $C$  максимальное отклонение составило 8 кДж/моль, а средняя ошибка — 1,2 Дж/моль.

Для метода  $MP4^{MP2\Delta(+,f)}_{6-311}$  в большинстве случаев использование поправок  $B$  и  $C$  приводит к лучшим результатам, чем использование поправки  $A$ . Исключения из этой закономерности обнаружены при расчетах методом  $MP4^{MP2\Delta(+,f)}_{6-311}$  соединений, содержащих тройную связь или элементы третьего периода ( $PH_3$ ,  $Si_2H_6$ ), а также в некоторых других случаях ( $NH_2NH_2$ ). Использование поправок  $K$  в методах  $MP4^{MP2\Delta(+,f)}_{6-311}$  и  $MP4^{MP2\Delta(aug)}_{cc-pvDZ}$  не позволило достичь химической точности методов (см. табл. 3).

Различия между приближениями для расчетов базовой энергии и нахождения инкрементов могут заключаться не только в базисных наборах, но и в методах учета электронной корреляции. Например, в рассмотренном нами методе  $MP4_{6-311}^{B3LYP\Delta(+,f)}$  применялись приближения, учитывающие электронную корреляцию как методом Меллера—Плессе, так и методами DFT.

Как видно из табл. 3, несоответствие в прямом и промежуточных расчетах методов учета электронной корреляции привело к наиболее значительным ошибкам из всех полученных нами. Так, при  $K = 0$  среднее и максимальное абсолютные отклонения равны 211 и 469 кДж/моль соответственно. В то же время наблюдаемая корреляция между величинами погрешностей и размерами молекул указывает на то, что использование эмпирических поправок может значительно увеличить точность метода. Как и в предыдущих случаях, наилучшие результаты были получены при использовании поправки  $C$ , использование которой привело к средним и максимальным абсолютным погрешностям, равным 11 и 22 кДж/моль соответственно. Но, несмотря на понижение, величины ошибок метода  $MP4_{6-311}^{B3LYP\Delta(+,f)}$  не лежат в пределах химической точности. В связи с этим данный метод нельзя считать высокоточным.

В целях изучения возможности использования тестовых наборов, содержащих меньшее число соединений при создании КМР, нами рассмотрена точность вычисления полной энергии в этих же КМР, но с учетом инкрементов  $A'$  и  $B'$ , определенных на подмножестве соединений из полного набора, на примере методов  $MP4_{6-311}^{MP2\Delta(+,f)}$ ,  $MP4_{6-31}^{MP2\Delta(+,\Delta)(f)}$  и  $MP4_{6-31}^{MP2\Delta(+,f)}$ .

Судя по результатам расчетов (табл. 4), применение инкрементов  $A'$  и  $B'$  несколько в меньшей степени сказывается на повышении точности КМР. Например, использование инкремента  $A'$  вместо  $A$  практически не сказывается на величине средней ошибки, но несколько увеличивает значения максимальных отклонений. Так, в методе  $MP4_{6-311}^{MP2\Delta(+,f)}$  максимальная ошибка возросла от 12,4 до 16,9 кДж/моль, а в методах  $MP4_{6-31}^{MP2\Delta(+,\Delta)(f)}$  и  $MP4_{6-31}^{MP2\Delta(+,f)}$  максимальные ошибки увеличились с 82,31 и 75,97 кДж/моль до 97,7 и 94,0 кДж/моль соответственно.

Несмотря на уменьшение набора соединений точность КМР с использованием поправки  $B'$  остается выше, чем в случае использования поправки  $A'$ . Однако использование поправки  $B'$  увеличивает величины как средних, так и максимальных ошибок для всех КМР (см. табл. 3, 4). При этом в процентном соотношении это увеличение существенно выше, чем наблюдаемое в случае применения инкремента  $A'$ . Например, для наилучшего КМР  $MP4_{6-311}^{MP2\Delta(+,f)}$  ухудшение точности составляет 93 и 131 % для средних и максимальных отклонений соответственно. Таким образом, инкремент  $A$ , в отличие от инкремента  $B$ , оказывается менее чувствительным к размеру тестового набора.

Инкременты  $A_c$ , применимые для отдельных классов органических соединений, были определены по данным КМР  $MP4_{6-311}^{MP2\Delta(+,f)}$  для следующих классов соединений: амины, алканы, спирты, альдегиды, каброновые кислоты, предельные кислородсодержащие циклы, хлор- и фторсодержащие углеводороды. В результате использования инкрементов  $A_c$  полученные погрешности ни для одного соединения тестового набора ряда не превысили 4,0 кДж/моль (табл. 5). Большинство значений погрешностей в этом случае лежат в пределах 1 кДж/моль.

Расчетные данные показывают, что схемы позволяют значительно уменьшить время расчетов (в 3—10 раз). Наибольший выигрыш во времени наблюдался для тех молекул, в состав которых входило наибольшее число тяжелых атомов. Для самых сложных соединений модельного ряда время вычислений уменьшалось до 10 раз.

Т а б л и ц а 4

Максимальные и средние значения погрешностей КМР, включающих поправки  $A'$  и  $B'$ , Дж/моль

Метод	$MP4_{6-311}^{MP2\Delta(+,f)}$		$MP4_{6-31}^{MP2\Delta(+,f)}$		$MP4_{6-31}^{MP2\Delta(+,f)}$	
	$\Delta E^0(A')$	$\Delta E^0(B')$	$\Delta E^0(A')$	$\Delta E^0(B')$	$\Delta E^0(A')$	$\Delta E^0(B')$
CAO	2,49	1,97	16,77	10,33	15,23	9,02
MO	16,91	18,53	97,78	56,38	93,97	52,36

Т а б л и ц а 5

Значения коэффициентов  $a$  и  $b$  поправки  $A_c$  для расчетов, проведенных по схеме  $MP4_{6-311}^{MP2\Delta(+,f)}$ , и соответствующие абсолютные значения погрешностей, найденные для некоторых классов соединений

Соединение	$a$	$b$	Погрешность, кДж/моль	Соединение	$a$	$b$	Погрешность, кДж/моль
Предельные амины				Предельные карбонильные соединения			
CH <sub>3</sub> NH <sub>2</sub>			0,464	CH <sub>2</sub> O			0,061
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	-0,42	0,23	0,402	CH <sub>3</sub> CHO	-0,31	-0,46	0,122
CH <sub>3</sub> NHCH <sub>3</sub>			0,526	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CHO			0,183
Циклические предельные амины				CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub>			0,122
CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NH			0,016	Предельные спирты			
CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NH	-0,46	1,23	0,032	CH <sub>3</sub> OH			0,035
(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> NH			0,016	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH	-0,44	-0,53	0,070
Алканы				CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH			0,079
CH <sub>4</sub>			0,009	CH <sub>3</sub> CHONCH <sub>3</sub>			0,043
CH <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>	-0,41	0,82	0,018	Предельные карбоновые кислоты			
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>			0,009	HCOOH			0,056
Предельные кислородсодержащие циклы				CH <sub>3</sub> COOH	-0,45	-3,01	0,112
CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O			0,031	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> COOH			0,056
CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O	-0,46	-0,07	0,062	Фторсодержащие углеводороды			
(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> O			0,031	CH <sub>3</sub> F			0,503
Хлорсодержащие углеводороды				CH <sub>2</sub> F <sub>2</sub>			1,278
CH <sub>3</sub> Cl			1,128	CHF <sub>3</sub>			2,571
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>			1,942	CF <sub>4</sub>	-0,76	4,72	3,957
CHCl <sub>3</sub>	-0,91	6,41	3,018	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> F			2,025
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> Cl			2,537	CH <sub>3</sub> CHF <sub>2</sub>			1,096
CH <sub>3</sub> CHCl <sub>2</sub>			1,473	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>			1,668

### ВЫВОДЫ

1. Применимость принципа аддитивности ограничена рамками одного базисного набора, и совместное использование двух- и трехкратнорасщепленных базисных наборов при нахождении инкрементов нецелесообразно.

2. Точность комбинированных методов расчета можно существенно повысить при помощи эмпирической поправки, найденной на основе особенностей распределения электронов в молекуле.

3. Различия в методах учета электронной корреляции в приближениях, используемых для расчета базового значения полной энергии и для нахождения инкрементов, нежелательны.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Pople J., Head-Gordon M., Fox D. et al. // J. Chem. Phys. – 1989. – **90**, N 10. – P. 5622.
2. Curtiss L., Jones C., Trucks G. et al. // Ibid. – 1990. – **93**, N 4. – P. 2537.
3. Curtiss L., Raghavachari K., Trucks G., Pople J. // Ibid. – 1991. – **94**, N 11. – P. 7221.
4. Curtiss L., Raghavachari K., Pople J. // Ibid. – 1993. – **98**, N 2. – P. 1293.
5. Baboul A., Curtiss L., Redfern P., Raghavachari K. // Ibid. – 1999. – **110**, N 16. – P. 7650.
6. Petersson G., Bennett A., Tensfeldt T. et al. // Ibid. – 1988. – **89**, N 4. – P. 2193.
7. Ochterski J., Peterson G., Montgomery J. // Ibid. – 1996. – **104**, N 7. – P. 2598.
8. Montgomery J., Frisch M., Ochterski J., Petersson G. // Ibid. – 1999. – **110**. – P. 2822.
9. Montgomery J., Frisch M., Ochterski J., Petersson G. // Ibid. – 2000. – **112**, N 15. – P. 6532.
10. Park H., Lee S. // Chem. Phys. Lett. – 1999. – **301**, N 5-6. – P. 487.
11. Грановский А.А. <http://classic.chem.msu/gran/gamess/index.html>.