

**КАЗАНСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ**  
**ИНСТИТУТ ФИЗИКИ**  
*Кафедра химической физики*

**АМИНОВА Р.М.**

**ПОВЕРХНОСТИ ПОТЕНЦИАЛЬНОЙ ЭНЕРГИИ  
МОЛЕКУЛЯРНЫХ СИСТЕМ.  
КВАНТОВОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ  
АНАЛИЗА ППЭ**

**Учебно-методическое пособие**

**Казань – 2015**

*Принято на заседании кафедры химической физики  
Протокол № 7 от 15 мая 2015 года*

**Рецензенты:**

доктор физико-математических наук, академик РАН,  
профессор кафедры химической физики КФУ

**К.М.Салихов;**

доктор химических наук,  
профессор кафедры органической химии КФУ

**Г.А.Чмутова**

**Аминова Р.М.**

**Поверхности потенциальной энергии молекулярных систем.**

**Квантовохимические методы анализа ППЭ/ Р.М. Аминова. – Казань,  
Казан.ун-т, 2015. – 109 с.**

В данном пособии даны основные определения и терминология, применяемые в квантовохимических исследованиях механизмов химических реакций, протекающих на поверхности потенциальной энергии молекулярных систем. Приведены сведения о характеристиках поверхностей потенциальной энергии, методах их расчета и анализа. Описаны также методы расчетов колебательных спектров молекул, а также термодинамических параметров, использованные в алгоритмах, встроенных в современные пакеты квантовохимических программ типа Gaussian и GAMESS.

Пособие переработано и дополнено примером изучения реакции внутримолекулярной перегруппировки с переносом протона в окиси азометина. Пособие предназначено для студентов, магистрантов и аспирантов Института физики и Химического института им. А.М. Бутлерова.

©Аминова Р.М., 2015  
© Казанский университет, 2015

## СОДЕРЖАНИЕ

Ведение	5
1 Поверхность потенциальной энергии. Адиабатическое приближение	6
2 Нахождение равновесной геометрии молекулярной системы	9
3 Краткая характеристика методов оптимизации	11
4 Механизм химической реакции. Путь реакции. Координата реакции	13
5 Критические точки поверхности потенциальной энергии	22
6 Характеристика переходных состояний	26
7 Методы поиска переходных состояний	30
7.1 Метод координаты реакции	30
7.2 Методы, связывающие структуры реагента и продукта	32
7.3 Метод Ньютона-Рафсона	32
7.4 Минимизация квадрата нормы градиента	33
7.5 Проблемы, возникающие при использовании метода реакционного пути для поиска седловых точек	34
8 Методы поиска внутренней координаты реакции (IRC)	38
9 Нормальные колебания в классической механике	58
10 Алгоритм расчета колебательных спектров молекулы по программе GAUSSIAN	62
10.1 Гессиан в масс-взвешенных координатах, диагонализация	62
10.2 Определение главных осей инерции	64
10.3 Переход к координатам во вращательной и трансляционной системе счета	65
10.4 Преобразование гессиана к внутренним координатам и диагонализация	67
10.5 Вычисление колебательных частот	67
10.6 Вычисление редуцированных масс, силовых констант и декартовых смещений	68
10.7 Замечание о низких частотах	70

11	Алгоритм расчета термодинамических параметров молекулы по программе GAUSSIAN	72
11.1	Вклады от трансляционного движения	74
11.2	Вклады от электронного движения	75
11.3	Вклады от вращательного движения	76
11.4	Вклады от колебательного движения	78
11.5	Выходные данные результатов вычислений термодинамических характеристик по программе GAUSSIAN	80
11.5.1	Расчеты частотных характеристик	80
11.5.2	Расчеты энтальпии и свободной энергии реакции	84
11.5.3	Пример вычисления скоростей реакции	86
11.5.4	Энтальпия и свободная энергия образования	88
12	Реакция внутримолекулярной перегруппировки с переносом протона в окиси азометина	92
	Приложение	102
	Литература	104

## Введение

Квантовохимические методы вычисления электронного и пространственного строения молекул, их самых разнообразных физико-химических свойств стали в настоящее время неотъемлемой частью полноценного научного исследования. Этому немало способствовал резкий всплеск компьютерных возможностей и разработка высокоэффективных алгоритмов и мощных вычислительных программ, в основе которых лежат как полуэмпирические методы квантовой химии (реализованные, например, в программном комплексе MOPAC), так и неэмпирические, или *ab initio* методы (программы Gaussian 94 (98, 03), GAMESS, NWChem и др.). Современные квантовохимические методы позволяют, в частности, рассчитывать энергию и разного рода физико-химические характеристики молекулярной системы в стационарном состоянии как на основной поверхности потенциальной энергии (ППЭ), так и получать теоретическую информацию об энергии и свойствах возбужденных состояниях молекул.

Особую актуальность приобрели квантовохимические расчеты электронной и пространственной структуры реагентов, продуктов, интермедиатов и переходных состояний в химических реакциях, что позволяет пролить свет на механизмы химических реакций. Следует особо отметить, что квантовохимические расчеты являются единственным источником некосвенной информации о структуре и энергетике переходных состояний на поверхности потенциальной энергии реагирующей системы, что, вообще говоря, позволяет предсказывать возможные направления химической реакции. В настоящее время интенсивно проводятся квантовохимические исследования в области изучения динамики химических реакций на соответствующих поверхностях потенциальной энергии. Так, к примеру, исследования динамики термо- и фотопревращений молекул требуют правильного определения топологии ППЭ основного и возбужденных состояний, а также, что не менее важно, их

относительного расположения в достаточно широкой области изменения внутренних координат.

В связи с резко возросшими возможностями компьютерной техники и совершенствованием квантовохимических методов и вычислительных алгоритмов стало возможным проведение важных теоретических исследований электронного и пространственного строения и различных физико-химических характеристик высокоорганизованных супрамолекулярных систем и биологических молекул.

В данном учебном пособии даны основные определения и терминология, применяемые в квантовохимических исследованиях механизмов химических реакций, протекающих на поверхности потенциальной энергии основного состояния молекул. Описаны также методы расчетов колебательных спектров молекул, а также термодинамических параметров, использованные в алгоритмах, встроенных в современные пакеты квантовохимических программ типа Gaussian и GAMESS.

## **1. ПОВЕРХНОСТЬ ПОТЕНЦИАЛЬНОЙ ЭНЕРГИИ.**

### **АДИАБАТИЧЕСКОЕ ПРИБЛИЖЕНИЕ**

Химическая реакция инициируется взаимодействием между реагентами, причем, это взаимодействие должно быть достаточно сильным, порядка величины межатомных взаимодействий в самих молекулах. Последнее обстоятельство, очевидно, требует сближения реагирующих молекул, обычно, до состояния непосредственного контакта.

Элементарный акт химической реакции представляет собой происходящую во времени взаимную геометрическую перестройку атомов реагентов. В общем случае для описания такой перестройки надо решать временное уравнение Шредингера для объединенной молекулярной системы, что даже для простых молекул представляет задачу исключительной сложности. Однако, в тех случаях, когда скорость такой

перестройки не слишком велика, при расчете реагирующей системы можно воспользоваться адиабатическим приближением – разделением электронного и ядерного движений, что приводит к принципиальному упрощению задачи.

Представим общий гамильтониан молекулы в виде

$$\hat{H} = T_e(r) + T_Q(q) + V(r, q) \quad (1.1)$$

$$\text{Здесь } T_e(r) = -\frac{1}{2} \sum_i \nabla^2_{r_i} \quad \text{и} \quad T_Q(q) = -\frac{1}{2} \sum_N \frac{1}{\mu_N} \nabla^2_{q_N}$$

- операторы кинетической энергии электронов и ядер, соответственно,  $V(r, q)$  - оператор полного кулоновского взаимодействия электронов и ядер, включающий взаимное отталкивание электронов (а также ядер) и притяжение электронов к ядру,  $r$  – представляет собой совокупность электронных координат,  $q$  – обозначает координаты ядер.

При решении стационарного уравнения Шредингера для молекулы

$$H\Phi(r, q) = E\Phi(r, q) \quad (1.2)$$

можно воспользоваться тем обстоятельством, что скорость относительного движения ядер в молекуле гораздо меньше скорости движения электронов, поскольку масса ядра в 1836 раз меньше массы электрона. Это означает, что в первом приближении можно считать ядра неподвижными, движение электронов определяется данной мгновенной конфигурацией ядер, а при ее изменении успевает «подстраиваться» под новую конфигурацию, адиабатически следуя за движением ядер. Это приближение, известное как приближение Борна-Оппенгеймера, или адиабатическое приближение, позволяет эффективно разделить электронные и ядерные движения в молекуле. В соответствии с физическим смыслом адиабатического приближения можно рассматривать координаты ядер как параметры, а не как переменные интегрирования; в результате для описания электронного движения получаем следующее уравнение

$$[T_e(r) + V(r, q)]\Psi(r, q) = U(q)\Psi(r, q) \quad (1.3)$$

В результате для каждого фиксированного значения  $q$  мы имеем набор решений – собственных значений  $U_k(q)$  и собственных функций  $\Psi_k(r, q)$ .

Решение полного уравнения (1.2) можно представить в виде разложения в ряд по ортонормированной системе функций  $\Psi_k(r, q)$

$$\Phi(r, q) = \sum_k \eta_k(q) \Psi_k(r, q) \quad (1.4)$$

Коэффициенты этого разложения  $\eta_k(q)$ , естественно, также зависят от  $q$ . Для их нахождения подставим (1.4) в уравнение Шредингера (1.2), помножим его слева на  $\Psi_m^*(r, q)$  и проинтегрируем по всему пространству координат электронов. В результате получаем систему уравнений для ядерных функций

$$[T_q(q) + U_m(q) - E]\eta_m(q) = \sum_k A_{mk} \eta_k(q) \quad (1.5)$$

где матричный элемент  $A_{mk}$  некоторого оператора  $\hat{A}$  (который носит название «оператора неадиабатичности») определяется следующим образом

$$A_{mk} = -\langle \Psi_m | T_Q | \Psi_k \rangle + \sum_N \frac{1}{\mu_N} \frac{1}{\eta_k} \nabla_{q_N} \eta_k \langle \Psi_m | \nabla_{q_N} | \Psi_k \rangle \quad (1.6)$$

Таким образом, точное решение уравнения Шредингера для системы может быть задано в виде ряда (1.4) с коэффициентами  $\eta_m(q)$ , определяемыми из бесконечной системы зацепляющихся (через члены с  $A_{mk}$ ) уравнений (1.5).

Адиабатическому приближению, очевидно, соответствует пренебрежение правой частью в (1.5). В этом случае полная волновая функция имеет вид

$$\Phi_m(r, q) = \sum_k \eta_m(q) \Psi_m(r, q).$$

$U_k(q)$  будем далее называть адиабатическим электронным термом, который, как следует из вышеизложенного, представляет собой сумму энергии электронов при данной конфигурации ядер и энергии кулоновского отталкивания ядер. В пространстве  $(M+1)$  измерений (здесь  $M$  – число относительных ядерных координат)  $U_k(q)$  представляет некоторую сложную поверхность, которую обычно называют адиабатической потенциальной поверхностью, **поверхностью потенциальной энергии (ППЭ)**.

Структура этой поверхности и определяет в значительной степени характер и скорость перестройки конфигурации ядер – то есть химическую реакцию. Некоторая конфигурация ядер соответствует, очевидно, определенной точке на этой поверхности, тогда химическая перестройка есть просто определенное перемещение этой **изображающей** точки по ППЭ в  $(M+1)$ - мерном пространстве. Различным химическим соединениям на ППЭ будут соответствовать **локальные минимумы**; чем ниже минимум, тем более устойчива данная конфигурация ядер. Неглубокие локальные минимумы (необходимым требованием в таких случаях является наличие хотя бы одного колебательного состояния) могут приводить к квазистабильным промежуточным химическим структурам.

## 2. НАХОЖДЕНИЕ РАВНОВЕСНОЙ ГЕОМЕТРИИ МОЛЕКУЛЯРНОЙ СИСТЕМЫ

Энергия молекулы и, соответственно, ее физико-химические свойства существенно зависят от геометрического расположения атомов в молекуле. Даже незначительные изменения пространственной структуры молекулы (длин связей, валентных и двугранных углов) могут привести к довольно большим изменениям ее полной энергии. Подходящий выбор начальной геометрии очень важен для получения надежных расчетных данных о разных физико-химических характеристиках молекулы в ее стационарном

состоянии. Геометрия, найденная из эксперимента, могла бы быть наиболее приемлемой для этих целей, однако такие данные имеются, естественно, не всегда, особенно для высоко реакционных молекулярных систем, молекулярных кластеров больших размеров и биологических молекул. В подобных случаях, при отсутствии экспериментальной геометрии, в качестве стартовой геометрии при проведении квантовохимических вычислений можно использовать стандартные значения длин связей, валентных и двугранных углов, а затем уточнить геометрию молекулы, проводя расчеты с включением процесса оптимизации геометрических параметров. (Методы оптимизации в квантовой химии – важная самостоятельная тема, которая требует отдельного обстоятельного изложения, в следующем разделе будет вкратце изложен один из методов оптимизации.) Оптимизация - процесс итеративный. Для заданной начальной геометрии рассчитываются энергия молекулы и ее первые производные по отношению ко всем геометрическим параметрам. Эта информация используется для того, чтобы спроектировать новую геометрию. Такой процесс оптимизации повторяется до тех пор, пока не будет достигнуто наименьшее значение энергии (оно характеризуется наиболее отрицательной величиной). Полученная на этом этапе геометрия будет считаться **оптимизированной геометрией молекулярной системы**.

Перечислим критерии, которым должна удовлетворять оптимизированная геометрия.

1) Для успешно рассчитанной геометрии изменения в значениях энергии в процессе оптимизации должны быть незначительными. Итерационный процесс считается законченным, если геометрические параметры не изменяются больше, чем на бесконечно малую (наперед заданную) величину.

2) Для оптимизированной геометрии первые производные от энергии (градиент) по отношению ко всем геометрическим искажениям должны

быть близки к нулю. Это говорит о том, что мы находимся на плоском рельефе энергетической поверхности.

Следует подчеркнуть, что проведение оптимизации геометрии не гарантирует, что структура молекулы, полученная в результате оптимизации, будет иметь **абсолютный минимум** – наиболее низкую энергию по сравнению со всеми другими стационарными структурами молекулы, ими могут быть другие конформации, конфигурации, различные поворотные изомеры. Такой расчет с оптимизацией геометрии гарантирует получение лишь **локального минимума** на поверхности потенциальной энергии. На практике принято различать совокупность локальных минимумов, взаимосвязанных вращениями вокруг одинарных связей (конформеры) и совокупность локальных минимумов, интерконверсия между которыми требует значительной реорганизации в расположении связей. В любом случае, нахождение абсолютного, или **глобального минимума** требует повторения оптимизационного процесса, который должен стартовать каждый раз с различными начальными геометриями.

### 3. КРАТКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА МЕТОДОВ ОПТИМИЗАЦИИ

Задача минимизации энергии состоит в построении такой последовательности точек  $\{q^i\}$ , что  $q^i \rightarrow q^{\min}$ , где  $q^{\min}$  – точка, в которой достигается минимум данной функции. Большинство алгоритмов построения минимизирующей последовательности можно условно разделить на две группы: методы прямого поиска и методы, использующие производные. Простые методы поиска учитывают только наклон потенциальной поверхности (т.е. первую производную), а более сложные методы минимизации используют как наклон, так и кривизну потенциальной поверхности (т.е. первые и вторые производные). Значительная часть методов основана на последовательном определении направления  $s$  и длины шага  $\lambda$  спуска, так что  $i$  – ый итерационный шаг можно представить в виде

$$q^i = q^{i-1} + \lambda^i s^i, \quad (3.1)$$

где  $s^i$  - (нормированный) вектор,  $\lambda^i > 0$ . Величина  $\lambda$  часто определяется условием минимизации функции вдоль направления  $s$ , поэтому существенной частью многих алгоритмов является одномерная минимизация функции.

Эффективность алгоритмов минимизации часто оценивают порядком (или скоростью) сходимости. Говорят, что последовательность  $q^i$  сходится к  $q^{\min}$  линейно, если последовательность расстояний  $\|q^{i+1} - q^{\min}\|$  убывает как геометрическая прогрессия,

$$\|q^{i+1} - q^{\min}\| \leq \gamma \|q^i - q^{\min}\|; \quad 0 < \gamma < 1$$

Если последовательность значений  $q^i$  убывает более быстро, так, что имеет место оценка  $\|q^{i+1} - q^{\min}\| \leq C \|q^i - q^{\min}\|^k$ ; (здесь  $C > 0$ ;  $k > 1$ ), то говорят о сверхлинейной сходимости (при  $k = 2$  говорят, что сходимость квадратичная).

Если функция дифференцируема и мы знаем ее градиент  $\frac{\partial U(q)}{\partial q_i}$

$$d = \begin{pmatrix} \frac{\partial U}{\partial q_1} \\ \frac{\partial U}{\partial q_2} \\ \cdot \\ \cdot \\ \frac{\partial U}{\partial q_N} \end{pmatrix} \quad (3.2)$$

то, по крайней мере, в некоторой окрестности точки функция  $U$  убывает вдоль направления  $s$ , если  $sd < 0$ . В частности, функция убывает в направлении  $s = -d / \|d\|$  и вообще, в любом направлении  $s = -Ad / \|Ad\|$ , где  $A$  - произвольная положительно определенная матрица.

Задача поиска минимизирующих и стационарных точек тесно связана с задачей решения системы нелинейных уравнений

$$G_{ij} = \frac{\partial^2 U(q)}{\partial q_i \partial q_j} \quad d_i(q) = 0 \quad (3.3)$$

Пусть в окрестности некоторой точки  $q^0$  функция  $U(q)$  может быть аппроксимирована квадратичной формой

$$U(q) = U^0 + (q - q^0)d^0 + \frac{1}{2}(q - q^0)G^0(q - q^0) \quad (3.4)$$

Условия экстремума (3.3) тогда сведутся к уравнениям

$$G^0(q - q^0) + d^0 = 0 \quad (3.5)$$

Если матрица  $G^0$  известна и может быть найдена ее обратная матрица  $(G^0)^{-1}$ , то экстремум  $q^{ext}$  функции  $U(q)$ , может быть определен за один шаг:

$$r = q^{ext} - q^0 = -(G^0)^{-1} d^0 \quad (3.6)$$

Поскольку уравнения (3.4) приближенные, то и (3.6) дает лишь приближенное значение экстремума. Итерационный процесс, один шаг которого определяется уравнениями (3.6), называется **методом Ньютона-Рафсона**.

#### 4. МЕХАНИЗМ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ. ПУТЬ РЕАКЦИИ. КООРДИНАТА РЕАКЦИИ

Под **механизмом химической реакции** обычно понимается вся совокупность элементарных стадий, из которых складывается превращение исходных реагентов в продукты. Во многих случаях удобнее использовать понятие *механизма элементарной стадии* реакции, под которым понимается вся совокупность электронно-ядерных трансформаций молекулярной системы на пути реакции из **данного минимума в соседний минимум**.

Полная информация о механизме должна включать установление последовательности элементарных стадий этого превращения, данные о структуре и энергетике всех участников реакции (включая сольватную оболочку), для каждой точки пути, ведущего от исходных соединений для данной элементарной стадии через *переходные состояния* к продуктам. На основании этих данных можно получить представление о стереохимии, составе, строении и энергетике интермедиатов и структуре переходных состояний, а также об относительной *энергии переходного состояния* реакции. Прямое экспериментальное наблюдение указанных характеристик невозможно, за крайне редкими исключениями. Изучение кинетики реакций, изотопных эффектов, анализ корреляционных зависимостей, пространственной структуры продуктов реакции и т.п. позволяют лишь косвенным путем судить о полном пути реакции, так как все исследования подобного рода неизбежно основаны на рассмотрении только начального и конечного состояния ее отдельных элементарных стадий.

Квантовая химия открывает принципиально новые возможности изучения механизма реакций, так как с помощью теоретических вычислений удастся заглянуть внутрь «черного ящика», то есть рассчитать энергетические и геометрические параметры отдельных элементарных стадий реакции, установить наличие интермедиатов и глобальных минимумов, а также переходных состояний, словом, изучить механизм реакции на количественном уровне.

Наглядная картина, которая часто используется для качественного описания элементарного акта химического превращения, представляет собой два локальных минимума, соответствующих реагентам и продуктам, и две горных долины – со стороны реагентов и со стороны продуктов (долина реагентов и долина продуктов), которые постепенно поднимаясь, встречаются в перевальной (*седловой*) точке. Именно такая картина ППЭ реализуется в системе атом – двухатомная молекула и показана на рис. 4.1 для реакции обмена  $A + BC \rightarrow AB + C$ ; сплошные линии – это

эквипотенциальные сечения ППЭ; крестиком обозначена точка перевала (седловая точка), соответствующая переходному состоянию, пунктирная линия характеризует траекторию изображающей точки, проходящей по дну долины реагентов и долины продуктов.

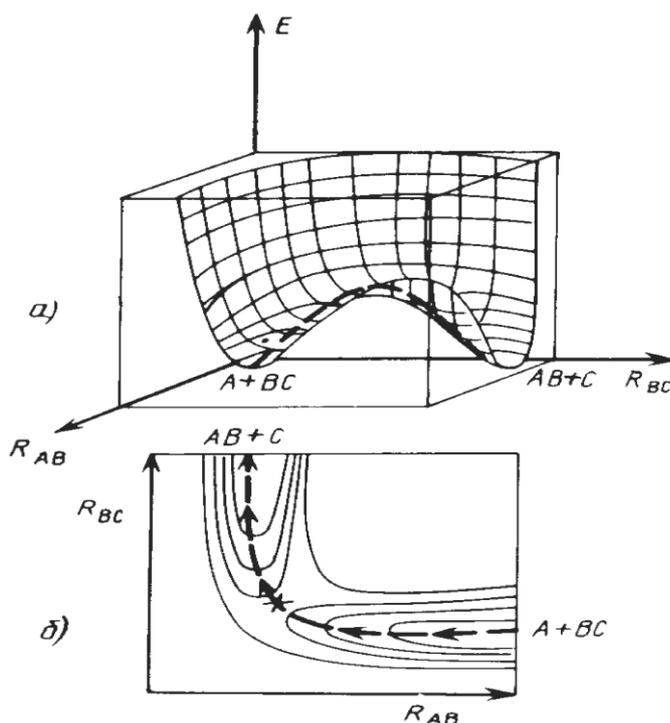


Рис. 4.1. Схематический вид ППЭ реакции обмена  $A + BC \rightarrow AB + C$  (а) и ее двумерная карта (б). Штриховой линией показан путь реакции минимальной энергии, а крестиком обозначена седловая точка, соответствующая переходному состоянию

Потенциальный барьер на пути реакционного превращения определяется **разницей между энергией реагентов и энергией в седловой точке**. Именно с этим потенциальным барьером связано появление в уравнении Аррениуса (3.1) энергии активации  $E_A$ .

$$k = k^0 e^{-E_A/(KT)} \quad (4.1)$$

В случае реакций многоатомных молекул потенциальная поверхность реагирующей системы является многомерной и не имеет такого наглядного

представления, как для трехатомной системы. Уже для трехатомной нелинейной системы ( $N=3$ ) функция  $E(q_1, q_2, q_3)$  является гиперповерхностью в четырехмерном пространстве. Графическое представление ее невозможно. Для того, чтобы сохранить элемент наглядности, иногда ограничиваются рассмотрением сечений этой поверхности по тем или иным  $n$ -мерным гиперплоскостям при фиксированных значениях одной из координат либо предполагают наличие определенной зависимости между какой-либо парой координат. Такие картины оказываются полезными, особенно в тех случаях, когда реакционная перестройка затрагивает лишь ограниченную область конфигурационного пространства, в которой не происходит существенных изменений в некоторых других фрагментах реагирующих молекул.

Для построения ППЭ наиболее удобно использовать так называемые **внутренние координаты**, к которым относятся длины связей или другие межъядерные расстояния, валентные и торсионные углы молекулы. Целесообразно, чтобы в числе  $3N-6$  независимых координат фигурировали те структурные параметры, которые наиболее резко меняются в ходе изучаемого превращения. Обычно удачные системы координат включают так называемую **реакционную координату – направление, вдоль которого волновая функция молекулярной системы меняется особенно сильно при переходе от реагента к продукту**.

На Рис. 4.2 (а) изображена поверхность потенциальной энергии для молекулы озона, построенная как функция двух внутренних координат - валентных углов ( $O_1O_2O_3$ ) и ( $O_1O_3O_2$ ) [2]. При этом предполагается, что вследствие симметрии молекулы в рассматриваемой электроциклической реакции длины связей  $O_1O_2$  и  $O_2O_3$  изменяются синхронно. Три глубоких минимума на ППЭ отвечают трем вырожденным изомерам – 1a, 1b, 1c, а центральный минимум, менее глубокий, соответствует симметричному интермедиату II.

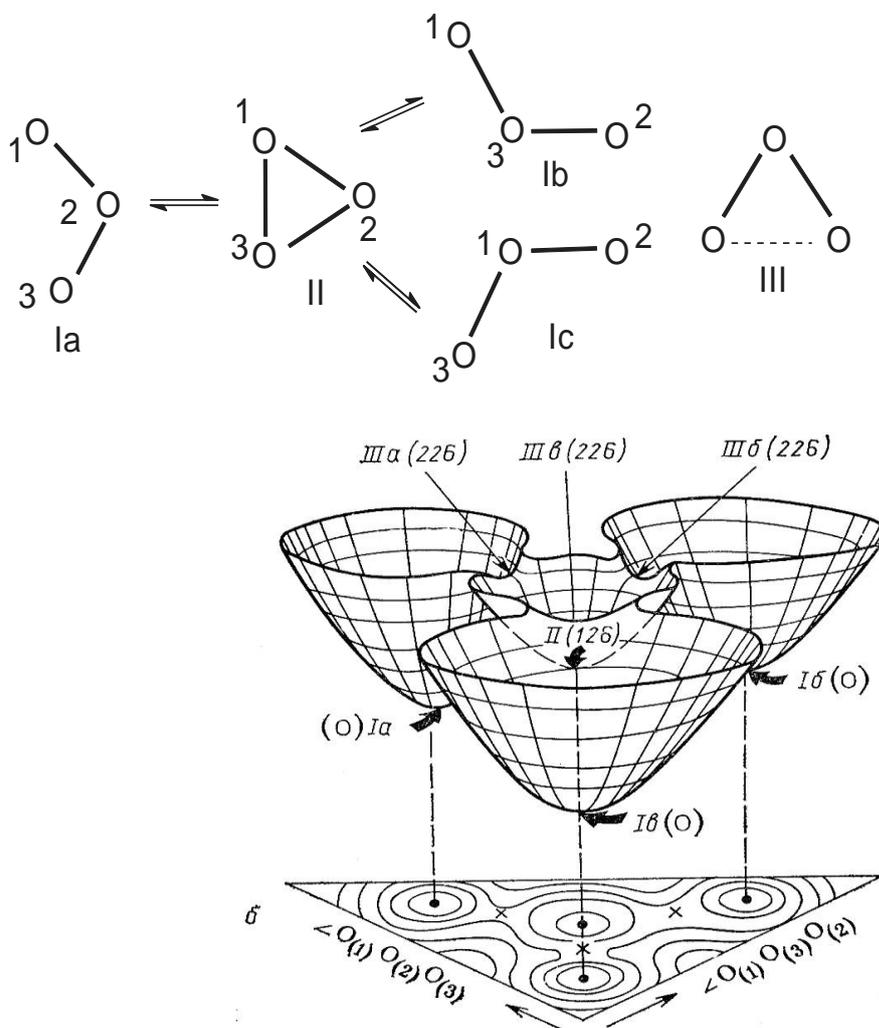


Рис. 4.2. Поверхность потенциальной энергии (а) и ее двумерная карта (б) для молекулы озона в области устойчивых изомеров Ia, Ib, Ic и II, построенная в зависимости от углов  $O_1O_2O_3$  и  $O_1O_3O_2$

Удобной формой представления трехмерной ППЭ является двумерная контурная карта, содержащая эквипотенциальные кривые, которые получают проецированием функции  $E(q_1, q_2)$  на плоскость  $(q_1, q_2)$  (см. рис. 4.2 (б)). Как можно видеть из рис. 4.2 (а), переход от воронок I в менее глубокую воронку метастабильного интермедиата II, связывающую все изомеры, с наименьшими энергетическими затратами осуществляется при движении по дну долин. Высшими точками этих долин являются седловины III. Структуры III соответствуют *переходным состояниям* между стадиями I--II, а *проекция линии*, проходящей по дну указанной

долины, на плоскость  $q_1—q_2$  рассматривается как *путь реакции минимальной энергии (МЭП)*.

На рис. 4.3 показана диаграмма для реакции взаимопревращения двух изомеров озона, построенная как функция координаты реакции.

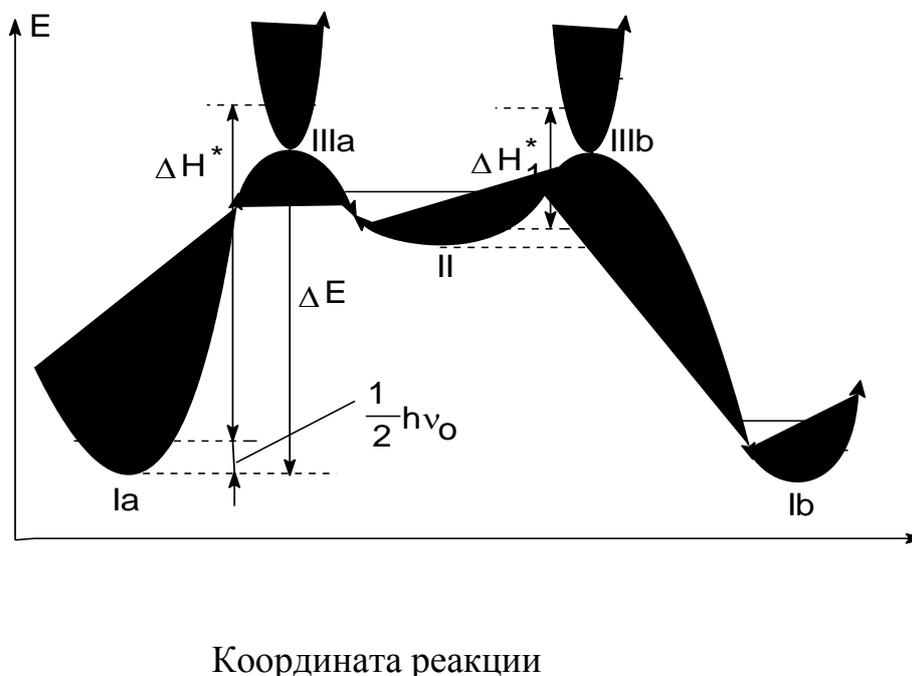


Рис. 4.3. Профиль поверхности потенциальной энергии для реакции взаимопревращения двух изомеров озона Ia и Ib через симметричный интермедиат II. Максимумы кривой отвечают структурам переходных состояний IIIa и IIIb

Степень превращения реагентов в продукты на ППЭ принято отождествлять с продвижением химической системы вдоль дна долины. Дно долины в пространстве  $q_i$  и есть путь реакции химической системы.

Понятие *пути химической реакции* на поверхности потенциальной энергии является одним из наиболее важных понятий в химии, определяющих механизм химической реакции. Введенное еще в конце 1930-х годов, сразу же после появления представлений об адиабатической ППЭ молекулы, понятие пути химической реакции до настоящего времени остается дискуссионным. Имеется несколько различных определений пути реакции, из которых наиболее важными являются:

- (а) *минимально-энергетический реакционный путь (МЭП)*,
- (б) *путь наискорейшего спуска*;
- (в) *внутренняя координата реакции*.

*Минимально-энергетический реакционный путь (МЭП)* – определяется линией на ППЭ, которая выходит из области минимума энергии, отвечающего реагенту, проходит по дну реакционной долины через *седловую точку*, отвечающую *переходному состоянию*, и попадает в минимум энергии, отвечающий продукту.

*Путь наискорейшего спуска* - градиентная линия, выходящая из седловой точки по направлению к энергетическому минимуму реагентов или продуктов.

Если используются *масс-взвешенные координаты*, то путь наискорейшего спуска называется *внутренней координатой реакции (Intrinsic Reaction Coordinate - IRC)* . (Подробно метод внутренней координатой реакции будет рассмотрен в главе 8). При простейшем топологическом строении ППЭ, когда реакционная долина связывает энергетические минимумы реагентов и продуктов через *отчетливое седло*, все перечисленные выше определения пути реакции соответствуют одной и той же линии на ППЭ. В случаях более сложного топологического строения ППЭ, минимально-энергетический путь, градиентная линия и IRC могут отличаться, и, следовательно, могут отличаться предсказанные механизмы одной и той же реакции. И в этом случае наиболее удобно использовать определение “градиентный путь реакции” [3].

Методология *реакционного пути* - наиболее перспективное приближение для изучения динамики реакций систем свыше 3-атомных. Такое приближение преобразует большое число ядерных координат, необходимых для спецификации геометрии многоатомной системы, к некоторой единственной координате – расстоянию вдоль реакционного пути, связывающего реагенты и продукты через одно или более переходных состояний и возможные стабильные интермедиаты. Остальные

координаты выбираются ортогональными реакционной координате и могут, например, предположительно быть гармоническими по своему характеру. Таким образом, химическая реакция должна рассматриваться как система, гуляющая через  $(3N-7)$ - мерную гармоническую трубу. Делая определенные упрощающие приближения относительно динамики этих остающихся степеней свободы, можно сформулировать гамильтонианы реакционного пути различного рода (Miller, J.Phys.Chem. 1983, 87, 3811-3819). Кривизна реакционного пути связывает эти ортогональные колебательные моды с движением вдоль реакционного пути, таким образом вызывая обмен энергией между этими модами и реакционным каналом.

В качестве иллюстрации рассмотрим градиентный путь реакции электрофильного присоединения молекулы HF к молекуле этилена. Неэмпирические расчеты предсказывают, что данную реакцию можно представить в виде схемы 1. Строение ППЭ для этой реакции иллюстрируется поверхностью, изображенной на рис. 4.4.

Реакция, которая начинается с образования метастабильного  $\pi$ -комплекса 5, на участке  $5 \rightarrow 6a \rightarrow 6b$  описывается **градиентной линией 1**. Эта линия проходит через седловую точку, отвечающую другому переходному состоянию 6b в реакции внутреннего вращения вокруг связи C-C. В точке ППЭ, соответствующей состоянию 6b, градиентный путь реакции меняет направление в конфигурационном (полном) пространстве и переходит с первой градиентной линии на вторую (см. рис. 4.4) и по обеим ветвям второй линии входит в минимумы состояний 7a и 7b.

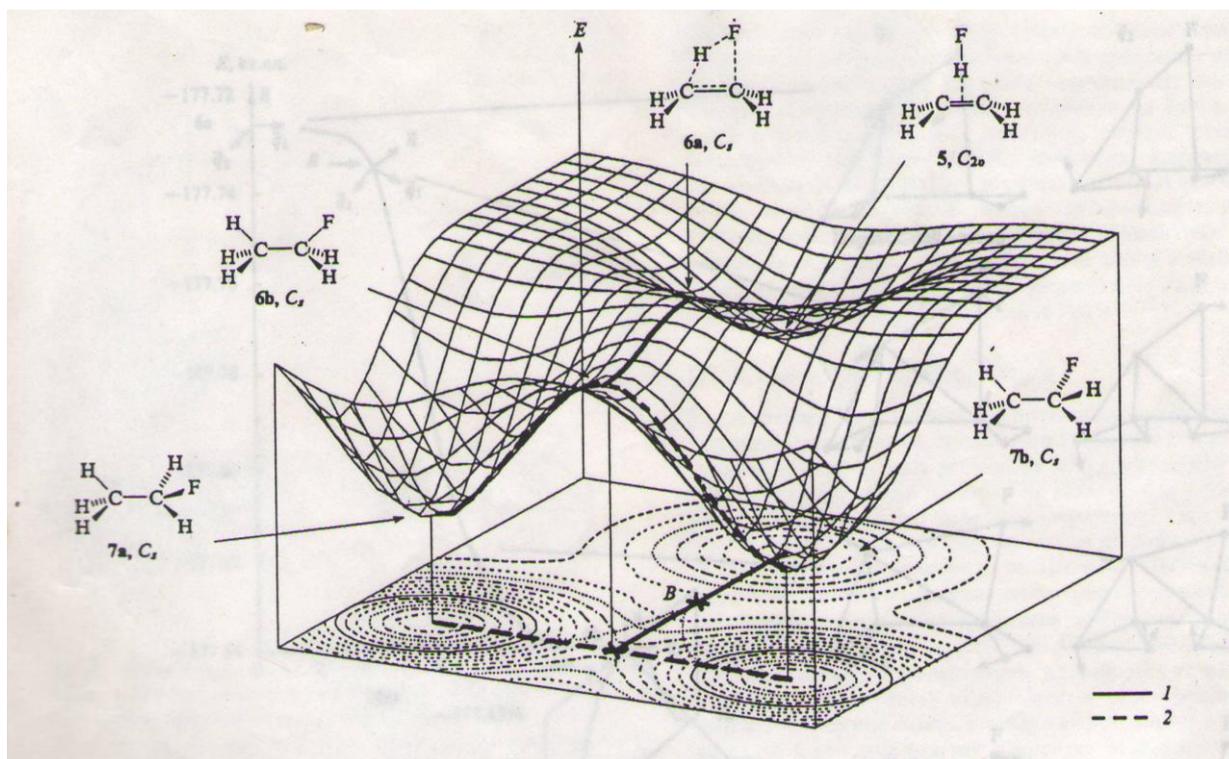


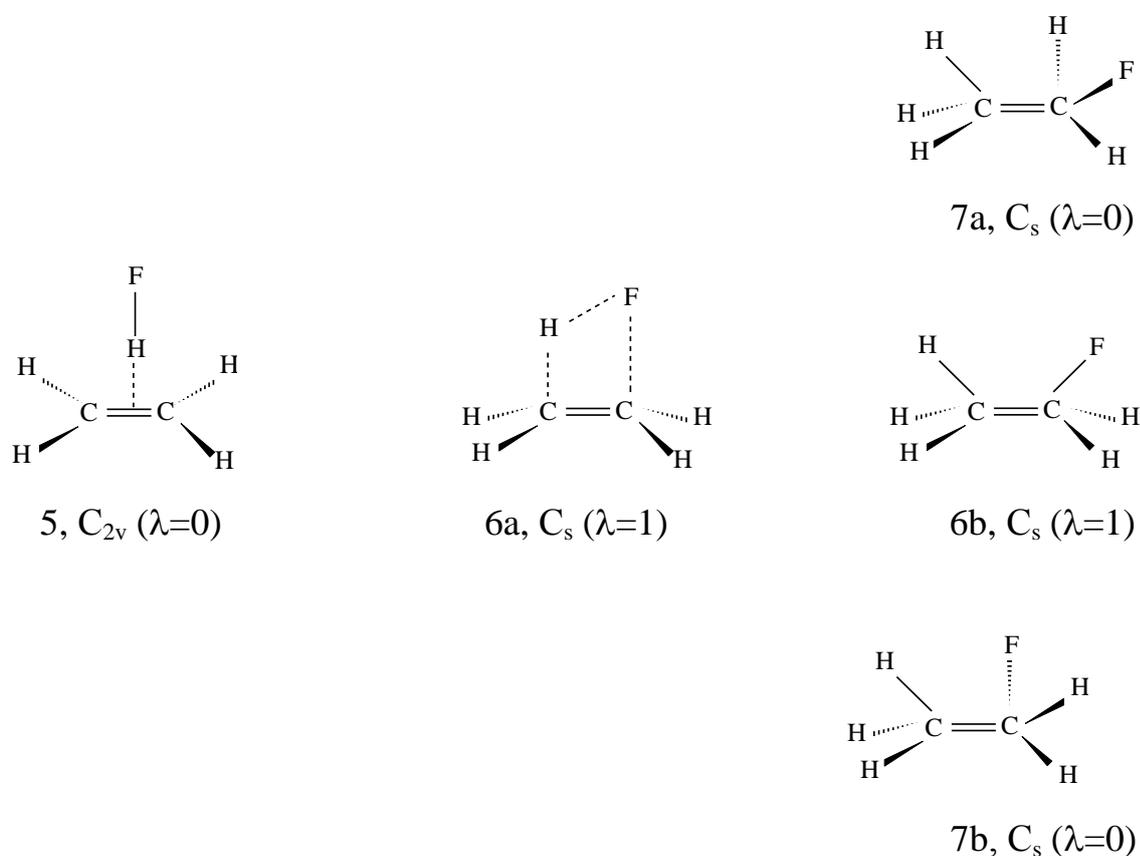
Рис. 4.4. Поверхность потенциальной энергии реакции электрофильного присоединения молекулы HF к кратной связи C=C молекулы этилена. Линия 1 соответствует начальному участку реакции  $5 \rightarrow 6a \rightarrow 6b$ . Линия 2 отвечает реакции  $7a \rightarrow 6b \rightarrow 7b$  внутреннего вращения в замещенном этане; линии, выходящие из точки бифуркации В, обозначают минимально-энергетический путь; крестиками обозначены переходные состояния

Таким образом, градиентный путь реакции присоединения HF к этилену состоит из двух неэквивалентных градиентных линий, первая из которых соединяет точки  $5 \rightarrow 6a \rightarrow 6b$ , а вторая -  $7a \rightarrow 6b \rightarrow 7b$ . Характерной особенностью ППЭ, представленной на рис. 4.4, является то, что первая градиентная линия, выходящая из **6a**, не достигает ни минимума **7a**, ни минимума **7b**. Вдоль этой градиентной линии после точки В смещение в перпендикулярном к ней направлении приводит к понижению энергии, т.е. реакционная долина после **точки бифуркации В** раздваивается, следовательно, раздваивается МЭП (тонкие штриховые линии на рис. 4.4) (напомним, что *минимально-энергетический путь* – *линия, проходящая по дну реакционной долины, соединяющая*

*энергетические минимумы реагентов и продуктов через соответствующую седловую точку на ППЭ).*

Минимально-энергетический путь начинается из точки 6a и идет в минимум 7a (или 7b), минуя точку 6b. Таким образом, **точка бифуркации В** существует только для МЭП, но не для градиентной линии ( $\nabla E$  не обращается в нуль в точке В, следовательно, через эту точку проходит только одна градиентная линия).

Схема 1



## 5. КРИТИЧЕСКИЕ ТОЧКИ ПОВЕРХНОСТИ ПОТЕНЦИАЛЬНОЙ ЭНЕРГИИ

К *критическим* точкам любой функции относятся такие точки конфигурационного пространства, в которых значения всех первых производных функции по каждому независимому переменному равны нулю. То есть в любой критической (экстремальной) точке поверхности

потенциальной энергии, которая характеризуется координатами  $q_1, q_2, \dots, q_{3N}$ , первые производные энергии  $U$  по всем координатам (*градиенты энергии*) обращаются в нуль

$$\left( \frac{\partial U}{\partial q_1}, \frac{\partial U}{\partial q_2}, \frac{\partial U}{\partial q_3}, \dots, \frac{\partial U}{\partial q_{3N-6}} \right) = (0, 0, 0, \dots, 0) \quad (5.1)$$

Обозначим отдельные компоненты градиента энергии как

$$g_i = \frac{\partial U(q)}{\partial q_i}$$

Чтобы полностью охарактеризовать природу таких экстремальных точек и тем самым установить их место на ППЭ, необходимо иметь также сведения о *кривизне* ППЭ в этих точках. Это достигается вычислением *вторых производных* от энергии по всем (обобщенным) координатам в области экстремума. В общем виде набор вторых производных от энергии образует матрицу  $G$  (матрицу Гессе), которую называют *гессиан*

$$G_{ij} = \begin{vmatrix} \frac{\partial^2 U}{\partial q_1^2} & \frac{\partial^2 U}{\partial q_1 \partial q_2} & \dots & \frac{\partial^2 U}{\partial q_1 \partial q_{3N-6}} \\ \frac{\partial^2 U}{\partial q_2 \partial q_1} & \frac{\partial^2 U}{\partial q_2^2} & \dots & \frac{\partial^2 U}{\partial q_2 \partial q_{3N-6}} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \frac{\partial^2 U}{\partial q_{3N-6} \partial q_1} & \frac{\partial^2 U}{\partial q_{3N-6} \partial q_2} & \dots & \frac{\partial^2 U}{\partial q_{3N-6} \partial q_{3N-6}} \end{vmatrix}$$

Обозначим элементы матрицы Гессе как

$$G_{ij} = \frac{\partial^2 U(q)}{\partial q_i \partial q_j}$$

ППЭ  $U(q)$ , ее первые и вторые производные считаются конечными и непрерывными функциями в любой точке  $q$  ( $q_1, q_2, q_3, \dots, q_{3N}$ ) конфигурационного пространства, за исключением полюсов (точек, где координаты двух или более атомов в молекуле совпадают).

Гессиан  $G_{ij}$  имеет только шесть нулевых собственных значений, соответствующих движению молекулярной системы как целого (три значения соответствуют трансляции молекулярной системы, соответственно, вдоль трех осей и еще три соответствуют вращению вокруг этих осей).

Все экстремальные точки характеризуются индексом  $\lambda$  - числом отрицательных собственных значений гессиана. Соответственно, для минимума  $\lambda$  равно нулю, для седловой точки  $\lambda = 1$ .

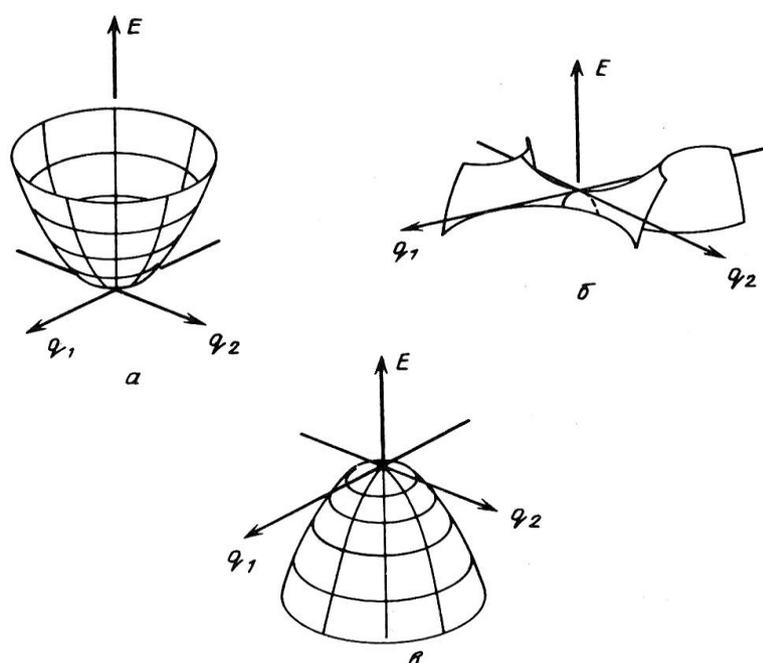


Рис 5.1. Строение ППЭ в двумерном случае  $U(q_1, q_2)$  в областях минимума (а), седловой точки (б) и максимума (в)

На Рис. 5.1 показано отнесение критических точек трехмерной поверхности  $U(q_1, q_2)$  на основании анализа кривизны ППЭ, описываемой только двумя координатами  $q_1$  и  $q_2$  (координаты выбраны так, что они отвечают направлениям главных осей кривизны). На этом рис. 5.1 (а) –

есть точка минимума, в которой  $\frac{\partial^2 U}{\partial q_1^2} > 0, \frac{\partial^2 U}{\partial q_2^2} > 0$  ; области

минимумов ППЭ соответствуют устойчивым структурам, или *интермедиятам*.

В окрестности минимума ППЭ матрица  $\mathbf{G}$  - положительно определенная матрица, то есть все ее **собственные значения**  $g_i$  положительны ( $g_i > 0$ ). **Собственные значения гессиана соответствуют силовым константам нормальных колебаний системы.** (Подробнее о силовых константах см. далее, глава 9). Это означает, что все силовые постоянные имеют положительное значение, и любое смещение из этой области ППЭ ведет **к повышению** энергии системы. (Строго говоря, речь должна идти о матрицах  $\mathbf{G}$  диагонального вида, полученных ортогональным преобразованием координат с переходом **к масс-взвешенным** (см. далее) **нормальным координатам**).

В областях минимумов поверхности уровня  $U(q_i)$ , определяемые условием  $U(q_i) = \text{const}$ , имеют характер многомерных эллипсоидов. Эти поверхности вытянуты вдоль собственных направлений  $\mathbf{G}$ , отвечающих наибольшему собственному числу  $g_{\max}$ , причем степень вытянутости тем больше, чем больше отношение  $g_{\max}/g_{\min}$ .

На рис. 5.1 (б) – седловая точка, в этой точке  $\frac{\partial^2 U}{\partial q_1^2} < 0, \frac{\partial^2 U}{\partial q_2^2} > 0$ , и она соответствует структуре переходного состояния реакции, в окрестности переходной структуры только одно собственное значение  $\mathbf{G}$  отрицательно, а все остальные - положительны, (в) - точка максимума, в этой точке  $\frac{\partial^2 U}{\partial q_1^2} < 0, \frac{\partial^2 U}{\partial q_2^2} < 0$ . Если матрица  $\mathbf{G}$  в данной критической точке имеет одно единственное **отрицательное** собственное значение, то эта критическая точка называется критической точкой **первого порядка** и является **седловой точкой**, которая в структурном отношении характеризует **переходное состояние** реакции. (Порядок критических точек определяется по числу отрицательных собственных значений матрицы Гессе).

Единственному отрицательному значению силовой константы соответствует **мнимая** частота «нормального» колебания молекулярной

системы. Ее вектор называется *переходным вектором*, он определяет *направление и симметрию* пути реакции в точке перевала при прохождении через область переходного состояния. Седловые точки ППЭ, связанные с критическими точками более высоких порядков (и, следовательно, с наличием двух или более отрицательных силовых констант нормальных колебаний), не имеют такого важного значения для теоретического анализа механизма и кинетики реакции.

В областях **максимумов** ППЭ матрица Гессе **отрицательно определена**. Это означает, что все силовые константы имеют отрицательные значения. Молекулярная система избегает попадания в области максимумов ППЭ, и они не имеют такого важного физического значения, как области минимумов и седловых точек.

Между точками, (а, следовательно, и между кривыми) на ППЭ и в конфигурационном пространстве существует взаимно-однозначное соответствие. Таким образом, линия в конфигурационном пространстве однозначно определяет линию на ППЭ и наоборот - ортогональная проекция пути реакции на конфигурационное пространство дает некоторую кривую в пространстве  $R^{3N}$  которая также обычно называется **путем реакции**.

В адиабатическом приближении ППЭ не зависит от ядерных масс, следовательно, любая линия, принадлежащая ППЭ, и ее проекция на пространство  $R^{3N}$ , также не зависят от ядерных масс. Инфинитезимальное смещение (движение с бесконечно малой скоростью) вдоль ППЭ из любой точки  $q_0$  может происходить только вдоль направления вектора градиента. Это приводит к тому, что молекулярная система при условии инфинитезимальности смещения может скользить по ППЭ только вдоль градиентных линий между любыми двумя критическими точками.

## 6. ХАРАКТЕРИСТИКА ПЕРЕХОДНЫХ СОСТОЯНИЙ

Как отмечалось выше, для расчетов равновесной геометрии молекул в качестве начальной геометрии может быть взята экспериментальная геометрия, если она известна. Если данные о геометрии отсутствуют, то хорошим начальным приближением может быть геометрия молекулы, построенная, исходя из общего понимания природы химической связи. Что же касается геометрии переходных состояний в реакциях, то она не может быть измерена непосредственно из эксперимента в силу нестабильного состояния молекулярной системы в седловой точке, поэтому поиск структуры переходных состояний представляет определенные трудности.

Существует ряд причин, почему геометрию переходных состояний в реакции много труднее локализовать по сравнению с равновесной геометрией:

1) Найти седловую точку первого порядка много труднее, чем найти минимум, поскольку потенциальная энергетическая поверхность вблизи переходного состояния, вообще говоря, более плоская, чем вблизи минимума. Малые изменения в энергии могут соответствовать большим изменениям в геометрии, в результате чего даже незначительные различия в молекулярной структуре или ее теоретической модели могут привести к большим различиям в энергии переходного состояния.

2) Переходные состояния часто включают в себя вновь образующуюся или разрываемую связь, и расчеты приближенными методами квантовой химии (например, с использованием ограниченного базисного набора или расчеты без учета электронной корреляции) не всегда могут привести к разумной геометрии переходного состояния.

3) Очень мало известно о геометрии переходных состояний на фоне той огромной информации, которая имеется о равновесных структурах. Поэтому возможности «угадать» разумную стартовую геометрию очень ограничены. Можно только надеяться, что с появлением новых экспериментальных данных проблема нахождения переходных состояний

станет рутинной и такой же легко осуществимой, как нахождение равновесных структур в настоящее время.

Ключом для нахождения структуры переходного состояния является подбор подходящей начальной геометрии. Пока наилучший способ для этого не найден, можно предложить взять за основу переходную структуру близко родственной системы, рассчитанной на том же уровне приближения, или же следует исходить из переходной структуры изучаемой системы, рассчитанной на более низком уровне приближения. В отсутствие близко родственных структур можно посоветовать, прежде чем проводить расчеты неэмпирическим методом, осуществить оптимизацию на полуэмпирическом уровне. В этом случае сначала на полуэмпирическом уровне должен быть получен полный гессиан, и только после этого следует перейти к оптимизации неэмпирическим методом.

Переходное состояние (ПС) должно удовлетворять следующим критериям:

1. Точка  $q(\text{ПС})$  должна быть стационарной точкой. Это означает, что градиент от энергии  $E$ , вычисленный в этой точке, должен быть равен нулю.
2. Матрица силовых постоянных в стационарной точке  $q(\text{ПС})$ , соответствующей переходному состоянию, должна иметь **одно и только одно** отрицательное собственное значение. Это требование является необходимым условием для того, чтобы охарактеризовать точку  $q(\text{ПС})$  как седловую точку. Собственные значения матрицы Гессе  $G(\text{ПС})$  характеризуют меру кривизны ППЭ вдоль каждого из направлений, соответствующих собственным векторам матрицы  $G(\text{ПС})$ . Если имеется более, чем одно отрицательное собственное значение, то это означает, что существует седловая точка с более низкой энергией  $E$ , для которой  $G(\text{ПС})$  будет иметь только одно отрицательное собственное значение. Локальные минимумы на поверхности потенциальной энергии не имеют отрицательных собственных значений матрицы силовых постоянных, и эти точки соответствуют стабильным (долго живущим) интермедиятам.

3) Точка  $q$ (ПС) должна быть точкой с *наивысшей энергией* на всем пути реакции - непрерывной линии, соединяющей реагенты и продукты реакции. Для одностадийной реакции эта линия должна быть такой, что энергия вдоль этой линии уменьшается монотонно от значения ПС к значениям энергии реагентов и продуктов. Для многостадийной реакции это условие характеризует  $q$  (ПС) как седловую точку с наивысшей энергией.

*Переходный вектор* задает направление, которое соответствует вектору с одним отрицательным собственным значением матрицы  $G$ (ПС). Минимизация энергии вдоль переходного вектора от точки  $q$ (ПС) может привести либо к реагенту при движении в одном направлении или к продукту, если шаг делается в обратном направлении. В том случае, если процесс минимизации не сходится к структуре интересующих нас реагентов и продуктов, это означает, что существует вероятность того, что данная реакция многостадийная и, следовательно, необходим дальнейший поиск интермедиатов на поверхности потенциальной энергии.

4) Точка  $q$  (ПС) должна быть точкой с *наинизшей энергией*, которая удовлетворяет трем выше названным условиям. В принципе, это наиболее трудное требование, так как оно требует локализации всех точек на реакционной координате, которые удовлетворяют первым трем условиям. Метод, который наиболее часто используется, включает поиск всех точек  $q$ , которые удовлетворяют условию 1) , и дальнейшее тестирование найденных точек с целью выяснения, удовлетворяют ли они условиям 2) и 3).

В том случае, если переходное состояние действительно локализовано, существует два теста, которые надо выполнить, чтобы убедиться, что переходное состояние действительно соответствует приемлемой структуре:

1) Следует проверить, что гессиан, соответствующий переходной структуре, дает одну и только одну мнимую частоту. Опыт показывает, что

значение этой частоты будет находиться в пределах 800-2000 см<sup>-1</sup>. Возможно также, что найдется несколько очень малых (<100 см<sup>-1</sup>) мнимых частот, особенно для молекул с несколькими метильными или другими группами, которые вращаются. Такие частоты соответствуют вращательным изомерам (поворотам), и их можно проигнорировать.

2. Следует проверить, что нормальная координата, соответствующая мнимой частоте, плавно связывает реагенты и продукты.

## **7. МЕТОДЫ ПОИСКА ПЕРЕХОДНЫХ СОСТОЯНИЙ**

Каждое вычисление функции потенциальной энергии  $U(q_i)$  – это трудоемкий квантовохимический расчет. При исследовании строения ППЭ важно сократить до минимума количество отдельных вычислений энергии. Поэтому разработка оптимальной стратегии поиска седловых точек имеет принципиальное значение. Более того, поскольку наиболее эффективные процедуры такого поиска достигают цели, подстраиваясь под рельеф данной конкретной ППЭ, их реализация дает дополнительную информацию о топологии поверхности.

Большинство стандартных методов оптимизации [6] ориентировано на поиск минимумов функций многих переменных и не подходит для расчета седловых точек. Ниже рассмотрим алгоритмы, специально предназначенные для расчета переходных состояний. В них, как правило, используются первые и вторые производные энергии по внутренним координатам. Объем вычислений сокращается, а точность увеличивается, если удастся заменить численное дифференцирование аналитическим.

### **7.1 Метод координаты реакции**

Этот простейший алгоритм обычно применяется чаще других, несмотря на все несовершенства. Большинство реакций включает разрыв, по крайней мере, одной химической связи за счет сильного колебательного движения. В основе метода реакционной координаты лежит выбор одной

или двух степеней свободы в качестве независимых переменных и оптимизация (или принудительная оптимизация с наложенными ограничениями) остальных степеней свободы.

В пространстве переменных  $q_i$  выбирается направление (постоянный вектор), вдоль которого отсчитывается переменная  $q_o$ , условно называемая **координатой реакции**. Обычно выделяют одну из координат,  $q_i$  системы в качестве независимой переменной, которая претерпевает наиболее существенные изменения в ходе реакции (например, длина связи, или в качестве альтернативы могут быть выбраны валентные или двугранные углы). Постепенно выбранную координату варьируют, оптимизируя в каждой новой точке все или часть остальных независимых переменных, то есть, минимизируя полную энергию системы по отношению к этим координатам. Таким образом, потенциальная кривая  $\tilde{U} = \tilde{U}(q_o)$  вычисляется минимизацией энергии по всем остальным  $(z-1)$  переменным при фиксированных значениях  $q_o$ :

$$\frac{\partial U}{\partial q_i} = 0, \quad \left\| \frac{\partial^2 U}{\partial q_i \partial q_j} \right\| = (\text{положительно определенная матрица}) \quad (7.1)$$

$$i, j = 1, 2, \dots, z-1.$$

Максимум функции  $\tilde{U}(q_o)$  является седловой точкой:

$$\frac{d\tilde{U}}{dq_o} = 0, \quad \frac{d^2\tilde{U}}{(dq_o)^2} < 0 \quad (7.2)$$

Условия (7.1) и (7.2) в совокупности определяют седловую точку в произвольной системе координат. Таким образом, если максимум (7.2) найден, то геометрия молекулы в этой точке и является конфигурацией переходного состояния. Построив затем зависимость  $U$  от  $q_i$  и определив ее высшую точку, находят структуру переходного состояния реакции.

Проблема в том, что сплошь и рядом у функции  $\tilde{U}(q_o)$  вместо искомого максимума обнаруживаются разрывы. Это свидетельствует о том, что направление, вдоль которого отсчитывается  $q_o$ , выбрано неудачно –

вместо того, чтобы следовать по долине, алгоритм ведет на ее «стенку». Иногда приемлемое направление удастся нащупать методом проб. Однако гарантировать удачу нельзя: истинная координата реакции – кривая линия, которая не имеет постоянного направления. Направления, приемлемые на начальной стадии реакции, могут оказаться неудачными на подходе к седловой точке. Пути, генерируемые такими методами, не однозначны и зачастую приводят к расходимостям и очевидному химическому гистерезису. Неоднозначность появляется от того факта, что путь зависит от выбора первоначальных координат - либо декартовых, либо масс-взвешенных или различных типов внутренних координат и т.д. Таким образом, нет уверенности, что такая процедура ведет именно к данной седловой точке.

## **7.2 Методы, связывающие структуры реагента и продукта**

Эти методы основаны на том предположении, что должен существовать путь с минимальной энергией, который неким непрерывным способом связывает реагент и продукт. В наиболее простом из таких методов в качестве независимых переменных, меняющихся от значений, характерных для реагента, до значений, характерных для продукта, выбирают произвольно одну или две степени свободы и минимизируют энергию относительно остальных координат вдоль этого пути. По существу, это дает путь минимальной энергии со свойственными ему недостатками. Для процессов в сильно упорядоченных системах (например, для молекул, испытывающих внутреннее вращение) эта методика вполне приемлема. Но в случае реакций с участием более свободных, более сложных реагентов могут наблюдаться артефакты.

## **7.3 Метод Ньютона-Рафсона**

Эта стандартная процедура (см. главу 3) применима к нахождению любых стационарных точек, не обязательно минимумов. В принципе, ее можно использовать для прямого определения седловых точек ППЭ. Требуется вычисления градиента и матрицы вторых производных  $G_{ij} = \left\| \frac{\partial^2 U}{\partial q_i \partial q_j} \right\|$ . Алгоритм сходится к седловой точке только в окрестности последней – в области отрицательной гауссовой кривизны функции  $U(q_i)$ , где одно из собственных значений  $G_{ij}$  отрицательно. Эта область ограничена замкнутой кривой, на которой  $\det G_{ij} = 0$ . Быстрая сходимость обеспечена, только в том случае, если исходное приближение задано в непосредственной близости от седловой точки.

#### 7.4 Минимизация квадрата нормы градиента

Для стационарных точек, в том числе, и для седловых справедливо условие

$$\partial N / \partial q_i = 0, \quad (7.3)$$

соответствующее минимуму квадрата нормы градиента  $N$

$$N = \sum_i \left( \frac{\partial U}{\partial q_i} \right)^2 \quad (7.4)$$

Функцию  $N(q_i)$  можно оптимизировать стандартными методами.

Такая процедура требует дополнительного исследования минимума (7.3), потому что, кроме искомых стационарных точек ( $N=0$ ), попадаются неинтересные ( $N \neq 0$ ). Рекомендуется вычислять не только величину  $N$ , но и матрицу вторых производных энергии  $G_{ij}$ . По знаку ее собственных значений судят о характере стационарной точки, а ее собственные векторы полезны при определении направления поиска.

Как и метод Ньютона-Рафсона, процедура сходится к точке перевала только в области отрицательной кривизны ППЭ. Даже в области

теоретической сходимости практическая сходимость бывает медленной; для ее ускорения предложены специальные методы.

### 7.5 Проблемы, возникающие при использовании метода реакционного пути для поиска седловых точек

Требование знать заранее область отрицательной кривизны – нежелательное ограничение. Автоматический алгоритм должен находить переходное состояние, стартуя из минимума реагентов или вообще из произвольной начальной точки. Интуиция подсказывает, что маршрут поиска желательно локализовать около дна долины. Это задача не простая, как видно уже на рассмотренном примере метода координаты реакции, простейшего алгоритма подъема по долине.

Путь реакции как линии скорейшего спуска на ППЭ, начинающейся из седловой точки  $q^\ddagger$ , может быть задан дифференциальным уравнением

$$\frac{dq_i}{ds} = N^{-1/2} \frac{\partial U}{\partial q_i} \quad (7.5)$$

где  $s$  – это длина дуги искомой кривой, а  $N$  – квадрат нормы градиента

$$N = \sum_i \left( \frac{\partial U}{\partial q_i} \right)^2 \quad (7.6)$$

Согласно (4.1), локальное направление кривой пути реакции, то есть нормированный вектор касательной (левая часть формулы (4.1)) совпадает с направлением градиента в той же точке (правая часть (4.1)).

Каноническое определение кривой пути реакции как решения дифференциального уравнения (7.5) с граничным условием  $q_i^0 = q^{\ddagger i}$  предполагает, что седловая точка уже известна, т.е. оно практически бесполезно при поиске этой точки. Казалось бы, что наиболее естественный алгоритм должен следовать из минимума вверх к седловой точке вдоль дна долины, подстраиваясь под изменение его локального направления. Как

оказалось, нельзя просто делать малые шаги по градиенту **снизу вверх**. Такая процедура неустойчива и расходится (она ведет не в седловую точку, а на ближайшую вершину). Поэтому ее необходимо дополнить корректировочным критерием, позволяющим, распознав дно долины среди окружающих точек ППЭ, делать необходимую поправку на каждом шаге. Ниже описаны методики, которые стремятся приблизиться к этому идеалу.

### **Минимизация энергии на гиперсферах. Общие принципы.**

Идея метода ясна из ниже приведенного обсуждения двухмерной проекции: поверхности постоянной энергии  $\rightarrow$  линии уровня, гиперсферы  $\rightarrow$  окружности (рис. 7.1)

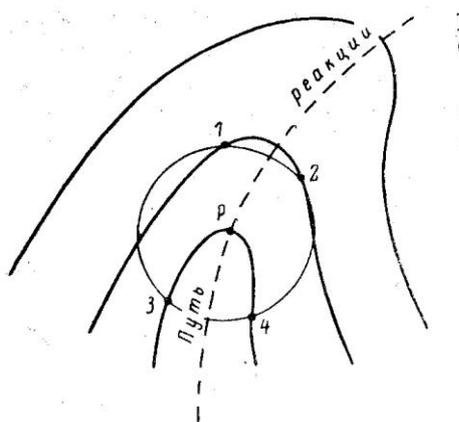


Рис. 7.1.

Локализация дна долины (пунктир) методом гиперсфер (двухмерная проекция). Дуга (1-2) обозначает область верхнего пересечения гиперсферы и поверхности уровня; дуга (3-4) обозначает область нижнего пересечения. Из точки  $P$  внутри долины проводится гиперсфера (в данном конкретном случае - окружность). Она дважды пересекает линии уровня – стенки долины. Будем называть эти два пересечения верхним и нижним, имея в виду, что направление вверх на рис. 7.1 соответствует возрастанию энергии. При нижнем пересечении выпуклости линий уровня и дуги окружности ориентированы в противоположные стороны, при верхнем пересечении – в одну сторону – вверх. (В многомерном случае добавляется

по паре «горизонтальных» пересечений в каждом дополнительном измерении). В области верхнего пересечения кривизна линии (поверхности) уровня должна быть больше кривизны окружности (гиперсферы).

В области нижнего пересечения энергия, как функция на поверхности гиперсферы, имеет четкий минимум вблизи дна долины, и это можно использовать в качестве искомого приближенного критерия для точек, принадлежащих пути реакции. Аналогичный критерий в области верхнего пересечения менее эффективен. Минимум энергии существует только до тех пор, пока радиус сферы больше радиуса кривизны поверхности уровня в точке касания сферы с поверхностью. Иначе верхнее пересечение исчезает, а минимум превращается в максимум (в многомерном случае – в седловую точку). Небольшое смещение центра  $P$  от истинного дна долины приводят к большим ошибкам при определении направления поиска, если оно отождествляется с направлением из центра гиперсферы к максимуму энергии в точке касания гиперсферы с поверхностью уровня (см. рис. 7.1).

Таким образом, использование верхних пересечений для идентификации дна долины тем менее эффективно, чем меньше кривизна поверхности уровня в данной области. Эффективность уменьшается по мере приближения к седловой точке.

### **Гиперсферы, включающие седловую точку [7]**

Проводится гиперсфера из точки  $P_1$ , находящейся в долине реагентов (это может быть минимум (на рис. 7.2 эти точки обозначены цифрами 1, 2, ...)). Радиус гиперсферы  $R_1$  должен быть велик настолько, чтобы седловая точка оказалась внутри нее. Минимизация энергии на гиперсфере (с ограничением  $R_1^2 = \text{const}$ ) дает точку  $P_2$ , расположенную в долине продуктов. Из этой точки проводится гиперсфера радиуса  $R_2$ , содержащая внутри себя седловую точку, причем  $R_2 < R_1$ . Минимизация энергии на

новой гиперсфере дает точку  $P_3$  в долине реагентов и т.д. Процедура использует только нижние пересечения гиперсфер с поверхностями уровня и сходится к седловой точке.

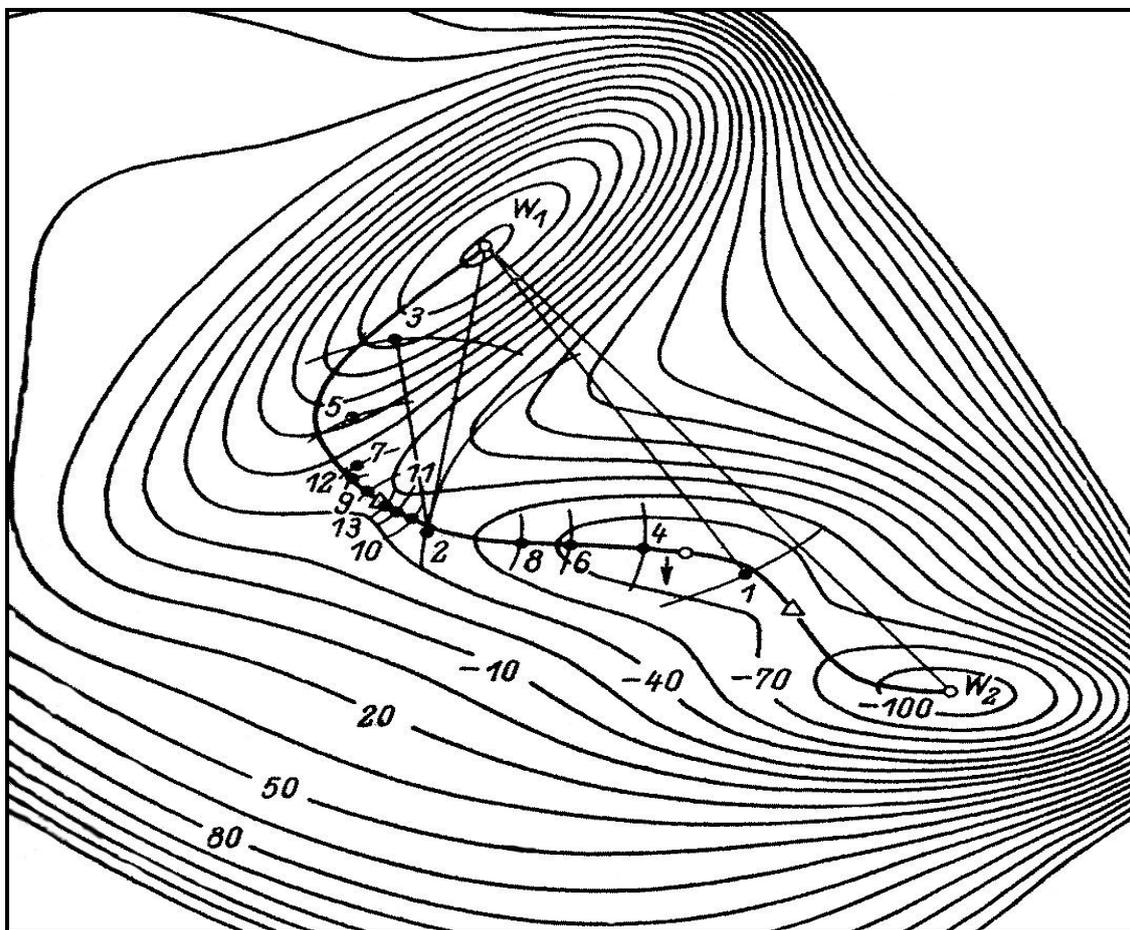


Рис 7.2. Поиск переходного состояния методом гиперсфер на модельной двухмерной ППЭ.  $W_1$ ,  $W_2$  – минимумы; треугольниками обозначены седловые точки, тонкие контуры – линии постоянной энергии, усл.ед.; жирная кривая линия – путь реакции; точки 1-13 определяются последовательными итерациями; соединяющие их прямые линии – радиусы гиперсфер

Данный метод является усовершенствованием метода «синхронного транзита» [8], в котором радиус очередной гиперсферы проводился из

точки минимума на предыдущей гиперсфере ортогонально последней, а его длина определялась максимумом энергетического сечения вдоль этого направления.

### **Верхние пересечения малых гиперсфер [8,9]**

В качестве приближенного критерия, позволяющего удерживать траекторию поиска в долине реагентов при следовании снизу вверх, было предложено использовать условие минимума энергии на малых гиперсферах радиуса  $R_i$ . Центр очередной гиперсферы помещается в точку условного минимума энергии, найденную на предыдущем шаге.

В отличие от предыдущего метода вся последовательность гиперсфер расположена по одну сторону от седловой точки (т.е. сферы не включают эту точку). Траектория поиска монотонно поднимается к перевалу, так что минимум энергии приходится искать на верхних пересечениях гиперсфер и поверхностей уровня. Как показано выше, последнее обстоятельство существенно ограничивает эффективность алгоритма. В области отрицательной гауссовой кривизны он отказывается совершенно и заменяется стандартной процедурой Ньютона-Рафсона.

## **8. МЕТОДЫ ПОИСКА ВНУТРЕННЕЙ КООРДИНАТЫ РЕАКЦИИ**

Для многих химических реакций многомерные энергетические поверхности могут быть чрезвычайно сложными, и не всегда очевидно, что найденное (иногда с огромным трудом) переходное состояние с определенным значением переходного вектора лежит на пути данной конкретной реакции и связывает нужные нам реагенты и продукты. В таких случаях, после того, как получены структуры ПС, необходимо специально исследовать реакционный путь с целью проверки достоверности найденных переходных состояний. Наиболее широко

используемым методом такой проверки является проведение расчетов так называемой «внутренней координаты реакции» (intrinsic reaction coordinate - IRC), практическая значимость которых огромна. Хотя реакционная координата не соответствует любой действительной траектории на данной ППЭ, тем не менее, она дает наиболее вероятный путь, около которого проходят многие реальные траектории. В сочетании с рассчитанной геометрической структурой переходного состояния вычисления внутренней координаты реакции обеспечивают эффективный метод апробирования основных областей поверхности потенциальной энергии. Это особенно важно в тех случаях, когда расчеты многомерных энергетических поверхностей проводятся с использованием неэмпирических методов, когда вычисление индивидуальных точек на ППЭ (сетка поиска) является особенно трудоемкой задачей, которая зачастую становится практически невыполнимой.

В разделе 4 указывалось, что для любой заданной системы координат реакционный путь может быть определен, в частности, как **путь наискорейшего спуска, или минимальный энергетический путь (МЭП)** от переходного состояния к реагентам и к продуктам. Определение «пути реакции», как плавной кривой, соединяющей асимптотические области реагентов и продуктов через точку перевала, возникло сразу же после введения в теоретическую химию понятия «поверхность потенциальной энергии». Однако уравнение линии скорейшего спуска (7.5) в масс-взвешенных координатах впервые было в явном виде написано только в 1970 г. *Fukui* [11, 12], и такой реакционный путь на ППЭ называется **внутренней координатой реакции (IRC)**. Этот реакционный путь представляет собой результат решения классических уравнений движения при наложенных «внутренних» ограничениях, суть которых в том, что скорость в любой данной точке вдоль пути реакции есть ноль. В данной главе будет дана характеристика некоторых основных методов поиска IRC, начиная с основополагающей работы *Fukui* [11, 12] и более

усовершенствованного метода градиентного следования в масс-взвешенных координатах [13] *Ishida, Morokuma, Komornicki* (ИМК). Далее будет дано описание современных алгоритмов вычисления внутренней координаты реакции IRC *Гонзалеса и Шлегеля* [14,15], которые встроены в программные комплексы Gaussian и GAMESS.

### Метод внутренней координаты реакции *Fukui*

Согласно работе *Fukui* [12], реакционный путь представляет собой результат решения классических уравнений движения при наложенных ограничениях с условием, что **скорость в любой данной точке вдоль пути равна нулю.**

Представим ядерную конфигурацию химически реагирующей системы, построенной из  $N$  ядер, точкой в  $3N$  – мерном конфигурационном пространстве с фиксированными в пространстве  $3N$  **декартовыми координатами ядер**,  $X$ ,  $Y$ ,  $Z$  ( $\alpha = 1, 2, \dots, N$ ). Функция потенциальной энергии  $U$  может быть представлена зависящей от  $X_\alpha, Y_\alpha, Z_\alpha$  и можно получить равновесные точки, удовлетворяющие условиям

$$\frac{\partial U}{\partial X_\alpha} = \frac{\partial U}{\partial Y_\alpha} = \frac{\partial U}{\partial Z_\alpha} = 0 \quad \alpha=1, 2, \dots, N \quad (8.1)$$

Молекулы реагируют друг с другом, совершая при этом колебательные движения относительно равновесной конфигурации, вращаясь как целое относительно центра масс и обмениваясь энергией со всеми степенями свободы. Поэтому конфигурация ядер молекулярной системы так изменяется, что трудно вообразить простую классическую картину движения. Вместе с тем, путь химической реакции - это концепция, которая подкреплена эмпирическими наблюдениями. Важная проблема для химии заключается в том, как увязать эту эмпирическую концепцию реакционного пути с модельной теоретической трактовкой.

Приближение IRC основано на решении классических уравнениях движения, которые можно записать в виде

$$\frac{d}{dt}(M_\alpha \dot{X}_\alpha) = -\frac{\partial U}{\partial X_\alpha} \quad \text{и т.д.} \quad (8.2)$$

Рассмотрим движение ядра от данной точки с инфинитезимальной скоростью, которую для малого интервала времени можно записать в виде

$$M_\alpha \dot{X}_\alpha = -\frac{\partial U}{\partial X_\alpha} t + \text{constant}, \quad \text{и т.д.} \quad (8.3)$$

Поскольку, согласно предположению, ядро стартует с инфинитезимальной скоростью, то есть  $\dot{X}_\alpha = 0$  при  $t=0$ , то константа интегрирования должна равняться нулю. Это пошаговое (инкрементное) изменение и представляет концепцию *внутреннего движения (intrinsic motion)*.

В таком случае мы получаем систему уравнений

$$\frac{m_\alpha dX_\alpha}{\partial U} = \frac{m_\alpha dY_\alpha}{\partial U} = \frac{m_\alpha dZ_\alpha}{\partial U} = \dots \quad (8.4)$$

*Fukui* было предложено использовать масс-взвешенные декартовы координаты ( $m_\alpha$  - масса ядра)

$$\begin{aligned} m_\alpha^{1/2} X_\alpha &= x_{3\alpha-2} \\ m_\alpha^{1/2} Y_\alpha &= y_{3\alpha-1} \\ m_\alpha^{1/2} Z_\alpha &= z_{3\alpha} \end{aligned} \quad (8.5)$$

Тогда уравнение (8.4) принимает вид

$$\frac{dx_1}{\partial x_1} = \frac{dx_2}{\partial x_2} = \dots = \frac{dz_{3N}}{\partial x_{3N}} \quad (8.6)$$

Выражение для кинетической энергии при этом имеет вид

$$T = 1/2 \sum_{i=1}^{3N} \dot{x}_i^2 \quad (8.7).$$

Решение уравнения (8.6), которое связывает точку переходного состояния с точкой устойчивого равновесия, называется *внутренней координатой реакции (intrinsic reaction coordinate - IRC)*. Уравнения (8.4) и (8.6) (их можно назвать IRC-уравнениями) трактуются как основные уравнения, которые определяют «*центральную линию*» области реакционного пути, без учета колебательно-вращательного движения реакционной системы. Образно говоря, термин “intrinsic” - “внутренняя” был использован, чтобы определить концепцию «внутреннего движения», которая означает: «квазистатические ядерные смещения». Таким образом, то, что называется «*путь химической реакции*» – это математическая кривая, полученная с помощью ряда упрощающих предположений.

Пусть  $ds$  - инфинитезимальное расстояние конфигурационного пространства в масс-взвешенных координатах. Тогда получим соотношение

$$ds^2 = \sum_{i=1}^{3N} dx_i^2 = \sum_{i=1}^{3N} \left( \frac{\partial U}{\partial X_i} \right)^2 d\tau^2$$

Кроме того, полезным является соотношение, которое определяет параметр  $\tau$

$$d\tau = \frac{ds}{\frac{dU}{ds}} \quad (8.8)$$

$$dU = \sum_{i=1}^{3N} \frac{\partial U}{\partial x_i} dx_i = \sum_{i=1}^{3N} \left( \frac{\partial U}{\partial x_i} \right)^2 d\tau \quad (8.9)$$

Уравнение IRC можно представить в более компактной форме

$$(i=1,2,\dots,3N) \quad \frac{dx_i}{ds} = \frac{\frac{\partial U}{\partial x_i}}{\frac{dU}{ds}}$$

Если пространство задается метрикой  $ds^2 = 2Tdt^2$ , IRC должен быть путем, для которого градиент потенциальной энергии  $\frac{dU}{ds}$  есть экстремум.

В этом смысле путь IRC, спускающийся от точки переходного состояния, может быть назван путем *наискорейшего спуска*. Отметим, что симметрия, если она есть в геометрии реакционной системы, сохраняется вдоль всего пути IRC, это замечание справедливо и для орбитальной симметрии, которая также сохраняется вдоль пути IRC.

### IRC уравнение при использовании внутренних координат

Хотя использование  $3N$  декартовых координат не вносит существенные трудности в описание реакционного пути, очевидно, они не очень подходят для обсуждения поверхности потенциальной энергии, поскольку эти координаты **учитывают также трансляционное и вращательное** движение. Таким образом, целесообразно уменьшить число переменных до  $3N-6$ , исключив вращение и трансляции реакционной системы в целом.

Рассмотрим любую систему внутренних координат, которая достаточно однозначно описывает смещения ядер реакционной системы. Обозначим внутренние координаты через  $q_1, q_2, \dots, q_n$  ( $n = 3N-6$ ), которые можно выразить через  $3N$  декартовы координаты  $X_\alpha, Y_\alpha, Z_\alpha$ . Тогда справедливы следующие соотношения

$$dq_i = \sum_{\alpha=1}^N \left( \frac{\partial q_i}{\partial X_\alpha} dX_\alpha + \frac{\partial q_i}{\partial Y_\alpha} dY_\alpha + \frac{\partial q_i}{\partial Z_\alpha} dZ_\alpha \right) \quad i=1, 2, \dots, n$$

Учитывая, что полный момент количества движения и полный угловой момент равны нулю, добавим следующие шесть соотношений

$$\sum_{\alpha} M_{\alpha} dX_{\alpha} = \sum_{\alpha} M_{\alpha} dY_{\alpha} = \sum_{\alpha} M_{\alpha} dZ_{\alpha} = 0$$

$$\sum_{\alpha} M_{\alpha} (Y_{\alpha} dZ_{\alpha} - Z_{\alpha} dY_{\alpha}) = \sum_{\alpha} M_{\alpha} (Z_{\alpha} dX_{\alpha} - X_{\alpha} dZ_{\alpha}) = \sum_{\alpha} M_{\alpha} (X_{\alpha} dY_{\alpha} - Y_{\alpha} dX_{\alpha}) = 0 \quad ((8.10))$$

Отметим, что инкременты, заданные в ур. (8.4), удовлетворяют ур. (8.10). Тогда мы получаем 3N систему совместных линейных уравнений по отношению к 3 N неизвестным  $dX_{\alpha}$ ,  $dY_{\alpha}$ ,  $dZ_{\alpha}$ , из которых можно получить

$$dX_{\alpha} = \sum_{i=1}^n \frac{\partial X_{\alpha}}{\partial q_i} dq_i, \quad dY_{\alpha} = \sum_{i=1}^n \frac{\partial Y_{\alpha}}{\partial q_i} dq_i, \quad dZ_{\alpha} = \sum_{i=1}^n \frac{\partial Z_{\alpha}}{\partial q_i} dq_i \quad (8.11)$$

Если подставить эти соотношения в выражение для кинетической энергии, то можно получить выражение

$$T = 1/2 \sum_{i,j=1}^n a_{ij} \dot{q}_i \dot{q}_j,$$

в котором

$$a_{ij} = \sum_{\alpha=1}^N M_{\alpha} \left( \frac{\partial X_{\alpha}}{\partial q_i} \frac{\partial X_{\alpha}}{\partial q_j} + \frac{\partial Y_{\alpha}}{\partial q_i} \frac{\partial Y_{\alpha}}{\partial q_j} + \frac{\partial Z_{\alpha}}{\partial q_i} \frac{\partial Z_{\alpha}}{\partial q_j} \right)$$

представлена с использованием внутренних координат  $q_i$ .

В действительности прямое вычисление элементов  $a_{ij}$  не является легкой задачей. Но матрица, обратная  $(a_{ij})$ , обозначаемая как  $(a_{ij}^{-1})$  может быть получена из выражения

$$a^{-1}_{ij} = \sum_{\alpha=1}^N M_{\alpha}^{-1} \left( \frac{\partial q_i}{\partial X_{\alpha}} \frac{\partial q_j}{\partial X_{\alpha}} + \frac{\partial q_i}{\partial Y_{\alpha}} \frac{\partial q_j}{\partial Y_{\alpha}} + \frac{\partial q_i}{\partial Z_{\alpha}} \frac{\partial q_j}{\partial Z_{\alpha}} \right)$$

Отсюда  $a_{ij}$  можно получить вычислением обратной матрицы  $(a_{ij}^{-1})$ .

Для получения IRC уравнение во внутренних координатах, можно применить ту же процедуру, которая была использована при получении уравнения (8.4)

$$\frac{\sum_{j=1}^n a_{1j} dq_j}{\frac{\partial U}{\partial q_1}} = \frac{\sum_{j=1}^n a_{2j} dq_j}{\frac{\partial U}{\partial q_2}} = \dots = \frac{\sum_{j=1}^n a_{nj} dq_j}{\frac{\partial U}{\partial q_n}}$$

Или альтернативно, если написать в терминах  $a^{-1}_{ij}$

$$\frac{dq_1}{\sum_{j=1}^n a^{-1}_{1j} \frac{\partial U}{\partial q_j}} = \frac{dq_2}{\sum_{j=1}^n a^{-1}_{2j} \frac{\partial U}{\partial q_j}} = \dots = \frac{dq_n}{\sum_{j=1}^n a^{-1}_{nj} \frac{\partial U}{\partial q_j}}$$

В работе *Ishida, Morokuma, Komornicki* был предложен несколько усовершенствованный (по сравнению с [12]) метод поиска IRC с помощью градиентного следования также в масс-взвешенных координатах, стартуя из найденной геометрии переходного состояния. Этот метод, более практичный с точки зрения вычислительных затрат, был использован в комбинации с аналитическим вычислением градиента энергии при расчетах реакционной координаты на *ab initio* ППЭ. Рассмотрим этот метод более подробно.

Как было видно из вышеизложенного, IRC определяется как **воображаемая** траектория, описывающая путь с минимальной энергией, который проходит через переходное состояние и вдоль которой молекулярная система движется бесконечно медленно. Начальное направление такой траектории, начинающейся от геометрии переходного состояния, задается **нормальной модой** с мнимой частотой. Уравнения, удовлетворяющие такой траектории, для удобства можно переписать в форме классических уравнений движения

$$\frac{dQ_j}{dt} = \frac{\partial H}{\partial P_j} \tag{8.12}$$

$$\frac{dP_j}{dt} = -\frac{\partial H}{\partial Q_j} = -\frac{\partial U}{\partial Q_j}$$

Здесь  $Q_j$  - обобщенная координата,  $P_j$  - сопряженный момент импульса,  $H$  - классический гамильтониан,  $U$  - потенциальная функция, зависящая только от обобщенных координат  $Q_j$ . На каждом шаге траектории каждая компонента линейного момента  $P$ , а поэтому и кинетическая энергия, приравнивается нулю. Если система координат выбрана так, что кинетическая энергия может быть выражена в форме

$$T = \frac{1}{2} \sum_j P_j^2 \quad (8.13)$$

то такая траектория эквивалентна *пути наискорейшего спуска* на поверхности потенциальной энергии  $U$ . Именно этому уравнению удовлетворяет выбор масс-взвешенных координат в виде (8.5).

Такая координатная система особенно удобна, поскольку при этом градиент в декартовых координатах получаем непосредственно из *ab initio* вычислений.

Итак, для определения внутренней координаты реакции нам необходима информация о градиентах энергии  $\partial U / \partial Q$ . Следует, однако, подчеркнуть, что одновременное вычисление самосогласованной энергии и градиентов занимает в четыре раза больше компьютерного времени, чем вычисление только энергии.

Поскольку вычисление градиентов по времени более трудоемко по сравнению с вычислением только энергии, в [13] была разработана следующая процедура для вычисления IRC, которая использует минимальное количество градиентных расчетов и которая схематически показана на рис. 8.1.

Дана координатная система  $x = \{x_i\}$ , которая удовлетворяет уравнению (8.12), и точка  $x_k$  на реакционной координате. Результат решения уравнений движения для бесконечно медленного спуска вдоль траектории имеет вид

$$\Delta x = -s \text{grad} U^0 \quad (8.14)$$

где  $S$  - есть подгоночный параметр, а  $gradU^0$  вычисляется в точке  $x^0$ .

Знак минус соответствует шагу вниз от переходного состояния. Значение параметра  $s$  определяет, насколько близко будут лежать точки на пути IRC. Было установлено, что разумное значение для параметра  $S$  можно получить, рассчитав величину

$$s = \frac{|\Delta x|}{|gradU^0|}, \quad (8.15)$$

где желаемое значение  $|\Delta x|$  можно задать на входе. На практике размер шага, равный  $0.15 \text{ Bohr-amu}^{1/2}$  (атомная единица массы), является достаточно хорошим. Размер шага, выбранный таким образом, означает, что координаты ядер изменяются примерно на одну и ту же величину между каждой успешно найденной точкой на IRC, тогда как энергия будет уменьшаться на различные количества между точками в зависимости от крутизны ППЭ в данной конкретной точке.

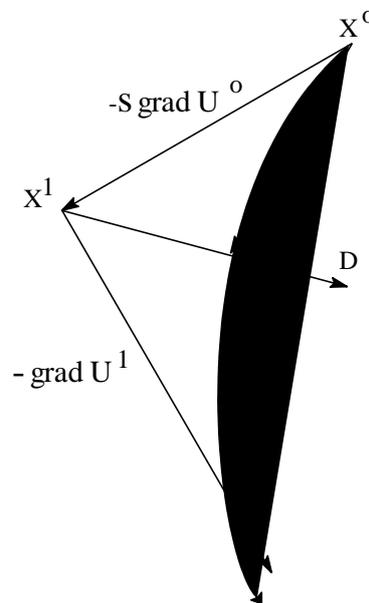


Рис. 8.1. Схематичное представление единичного процесса для определения внутренней координаты реакции (IRC).  $x^0$  - точка на реакционной координате.  $x^1$  - произведение градиента энергии на параметр  $S$ . Используя значение градиента  $grad U^0$  в точке  $x^0$  и параметра  $S$ ,

определяют  $grad U^1$  в точке  $X^1$ . Биссектриса между  $-grad U^0$  и  $-grad U^1$  задает направление линейного поиска. Минимум при линейном поиске дает точку  $x^2$ , которая показывает новое положение на реакционной координате R

Новая точка  $x^1 = x^0 + \Delta x$ , вообще говоря, не будет лежать на пути реакционной координаты. Для того, чтобы компенсировать такого рода ошибку, должен быть выполнен линейный поиск вдоль направления D, которое задается в форме

$$D = -\frac{gradU^0}{|gradU^0|} + \frac{gradU^1}{|gradU^1|} \quad (8.16)$$

где  $grad U^1$  вычисляется в точке  $x^1$ . Вектор D делит пополам угол, образованный двумя единичными векторами вдоль направлений  $-grad U^0$  и  $-grad U^1$ . В линейном поиске вдоль направления D размер шага  $\delta$  варьируется так, чтобы достичь минимума энергии вдоль направления D. Если значение энергии E в точке  $x^1 + \delta D$  больше, чем  $E^1$ , размер шага уменьшается вдвое, если же энергия меньше, чем  $E^1$ , размер шага удваивается. Наконец, новая точка  $x^2$  определяется путем параболической подгонки, используя три такие последовательные точки.  $x^2$  теперь рассматривается как новая точка на реакционной координате. Теперь, используя эту точку  $x^2$  в качестве новой начальной точки, процедуру можно повторять до тех пор, пока реакционная координата не достигнет либо реагента, либо продукта. Единичный процесс (от  $x^0$  до  $x^2$ ) требует двух вычислений градиента и энергии и двух (или более, если минимум не будет обнаружен в линейном поиске по трем точкам) дополнительных вычислений только энергии. Параметр  $s$  является критерием того, насколько точно определяется точка на реакционной координате. Программа позволяет проводить подгонку автоматически для различной кривизны реакционной координаты.

В точке переходного состояния (в седловой точке), откуда стартует внутренняя координата реакции,  $grad U$  есть нуль, и описанная выше процедура не может быть использована. Начальное направление внутренней координаты реакции задается направлением **нормальной координаты**, которая имеет отрицательное собственное значение. В работе *Ishida, Morokuma, Komornicki* вторые производные от энергии  $\partial^2 U / \partial x_i \partial x_j$  вычислялись численным дифференцированием аналитически полученных первых производных. Таким образом, требуется произвести вычисление энергии и энергетического градиента  $f$  раз, для того чтобы инициировать поиск реакционной координаты, где  $f$  - есть число степеней свободы. Метод требует относительно малое число градиентных оценок и подходит для трудоемких вычислений методами *ab initio*. Данный алгоритм поиска реакционной координаты был встроен в пакет программ Gaussian 70.

Среди приближенных подходов для исследования реакционного пути большинство предложенных алгоритмов приспособлены для поиска сильно искривленных реакционных путей, по которым трудно следовать, поскольку при этом требуется использовать шаги малых размеров.

В работах *Gonzales, Schlegel* [14,15] был предложен новый алгоритм следования по реакционному пути, согласно которому при спуске с точки переходного состояния можно идти **по сильно искривленному реакционному пути** со сравнительно **большим** шагом, при этом не требуется проводить вычисление гессiana в каждой точке вдоль всего пути реакции. Данный алгоритм хорошо приспособлен для расчетов методами молекулярных орбиталей, в которых вычисления энергии и градиентов, которые должны были бы вести к минимуму на ППЭ, являются весьма дорогостоящими.

Имеет смысл рассмотреть подробнее суть метода *Gonzales, Schlegel*, в сравнении с описанными ранее алгоритмами *Fukui* и *Ishida, Morokuma, Komornicki*, а также с результатами работ некоторых других авторов.

Дифференциальное уравнение, которое надо решить в простейшем из методов поиска реакционного пути (IRC), в более компактном виде можно записать в виде

$$\frac{dx^{IRC}}{ds} = \frac{g_k}{|g_k|} \quad (8.17)$$

Здесь  $g$  - это градиент в масс-взвешенных декартовых координатах.

При решении уравнения (8.17) в качестве первого приближения в направлении спуска может быть предпринят ряд малых линейных шагов, таких как

$$\Delta x_k^{IRC} = x_{k+1} - x_k = -\frac{s g_k}{|g_k|} \quad (8.18)$$

где  $s$  - размер шага. Уравнение (8.18) получено в результате интегрирования уравнения (8.17) с применением простого метода Эйлера. Если делать не достаточно малые шаги, тогда это приближение может привести к осцилляциям около истинного IRC. (Для интегрирования ур. (8.17) могут также быть использованы более изощренные численные методы. Однако сравнение результатов вычислений разными методами указывает на то, что даже с малым размером шага некоторые более точные методы могут привести к осцилляциям реакционного пути в некоторых областях энергетических поверхностей).

Ниже приведены три рисунка 8.2, 8.3 и 8.4 представленные в несколько видоизмененной, по сравнению с рис. (8.1), форме, которые позволяют путем сравнения с другими методами увидеть разницу в алгоритмах поиска IRC, предлагаемых разными авторами.

Как показано на рис. 8.2 в методе *Ishida, Morokuma, Komornicki* ИМК [13] шаг длины  $s$  берется вдоль направления  $-g_k$ , в результате чего мы

оказываемся в точке  $x_{k+1}^*$  с градиентом  $g_{k+1}^*$ . Тогда точка  $x_{k+1}$  получается как результат поиска минимума вдоль направления  $D_k$ , которое представляет собой биссектрису угла между направлениями  $-g_k$  и  $g_{k+1}^*$ . Размер шага должен быть относительно мал, и для удовлетворительного определения IRC необходимо вычислить многочисленные точки вдоль координаты реакции.

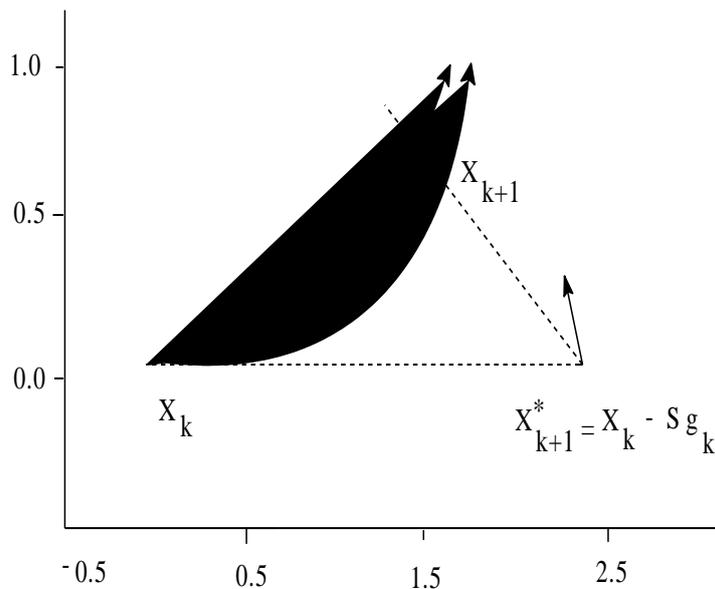


Рис. 8.2. Реакционный путь в соответствии с алгоритмом [13]. Истинный путь - верхняя кривая, приближенный путь – нижняя кривая, спуск происходит в том направлении, в котором величина градиента уменьшается ( $-g$ ). Из точки на реакционной координате  $x_k$  делается шаг вдоль направления ( $-g_k$ ), что в результате приводит к точке  $x_{k+1}^*$  с градиентом  $g_{k+1}^*$ . Процесс минимизации от точки  $x_{k+1}^*$  вдоль направления биссектрисы  $D_k = g_{k+1}^* / |g_{k+1}^*| - g_k / |g_k|$  приводит к результирующей точке  $x_{k+1}$ , которая является следующей приближенной точкой на реакционном пути.

В работе [7] Müller, Brown развили метод, в котором допускаются шаги большего размера, как показано на рис. (8.3) В предложенном ими алгоритме берется шаг фиксированной длины  $s$ , а направление выбирается такое, чтобы минимизировать энергию по отношению к остальным степеням свободы. Для молекулы с  $N$  степенями свободы проводится принудительная  $(N-1)$ - мерная минимизация на поверхности

гиперсферы с радиусом  $s$ . При этом, несмотря на то, что на каждом шаге включается процесс оптимизации, могут быть сделаны шаги намного большего размера, в результате чего объем работы сокращается. Однако, этот метод может привести к неверной оценке кривизны реакционного пути, вследствие чего для **сильно искривленных реакционных путей** необходимо использовать шаги меньшего размера.

*Page, McIver* [16] получили общие аналитические формулы для вектора касательной к пути реакции и вектора кривизны с использованием вкладов, описывающих первую, вторую и третью производную от энергии. Чтобы применить этот метод для вычисления реакционного пути необходимо рассчитать гессиан в ряде точек на пути, а также некоторые компоненты третьих производных в точке переходного состояния. Прямое вычисление высших производных (либо аналитически, либо численно) практикуется для аналитических функций энергии, но может быть очень затратным, особенно для *ab initio* вычислений на уровне Хартри-Фока.

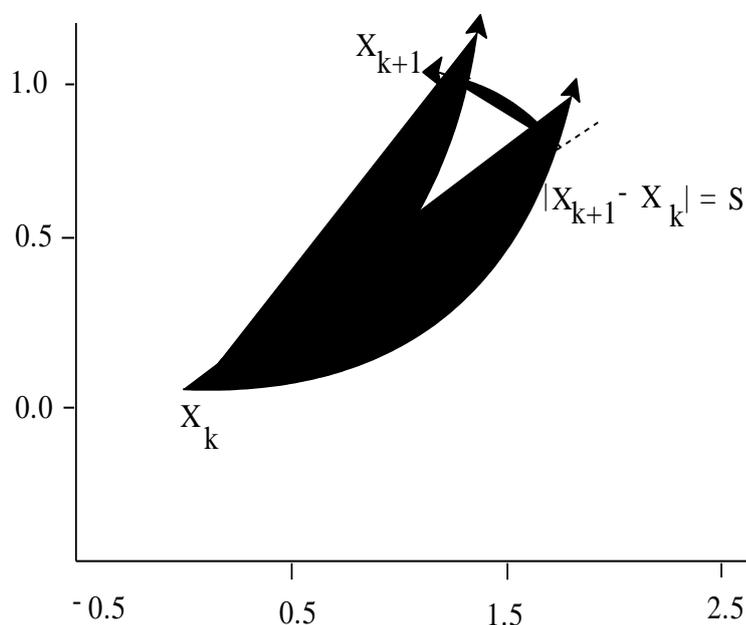


Рис. 8.3. Реакционный путь, рассчитанный в соответствии с алгоритмом Мюллера и Брауна [7]. Истинный путь – самая нижняя кривая, приближенный путь - верхняя кривая, спуск происходит в том направлении, в котором величина градиента уменьшается ( $-g$ ). Из точки на реакционном пути  $x_k$  делается шаг длины  $s$ , взятый в направлении ( $-g_k$ )

(downhill направление). Положение следующей точки  $x_{k+1}$  на пути реакции приближенно рассчитывается путем минимизации энергии (с наложенными ограничениями) на расстоянии  $|x_{k+1} - x_k|$ , определяемом величиной шага  $s$ .

В работах *Gonzales, Schlegel* [ 14, 15] был предложен улучшенный алгоритм, который требует знания только первых производных в точках вдоль всего реакционного пути (и переходного вектора в переходном состоянии). Как показано на рис. 8.4 , следующая точка на пути,  $x_{k+1}$ , выбирается таким образом, что реакционный путь между точками  $x_k$  и  $x_{k+1}$  представляет собой дугу окружности, при этом градиенты  $g_k$  и  $g_{k+1}$  являются касательными к этому пути. Пусть две касательные к окружности пересекаются в точке  $x^*_{k+1}$ . Из простых геометрических рассуждений на плоскости можно показать, что точки  $x_k$ ,  $x^*_{k+1}$  и  $x_{k+1}$  образуют равнобедренный треугольник. Точка пересечения  $x^*_{k+1}$  обнаруживается на первом шаге длины  $1/2(s)$  вдоль градиента  $g_k$

$$x^*_{k+1} = x_k - \frac{1}{2} s \frac{g_k}{|g_k|}$$

Отметим, что в точке  $x^*_{k+1}$  никакой расчет не проводится.

Принудительная минимизация проводится на поверхности сферы с радиусом  $1/2 s$  с центром в точке  $x^*_{k+1}$ . Результатом этой минимизации является точка  $x_{k+1}$ . Вследствие ограничений (из-за принудительной минимизации) градиент  $g_{k+1}$  параллелен разности  $x_{k+1} - x^*_{k+1}$ . Отсюда  $x_k$  и  $x_{k+1}$  лежат на дуге окружности с касательными  $g_k$  и  $g_{k+1}$ .

По сравнению с различными существующими методами данный алгоритм имеет как некоторые сходные черты, так и ряд преимуществ. Подобно методу Мюллера и Брауна этот алгоритм требует принудительной (N-1) -мерной оптимизации. Однако численные тесты указывают на то, что в настоящем алгоритме для достижения той же самой точности следования

по реакционному пути может быть использован шаг большего размера. Как показывает детальный расчет, для произвольной точки на пути реакции (включая переходное состояние) настоящий алгоритм предсказывает правильный вектор касательной и вектор кривизны в пределе шагов малого размера.

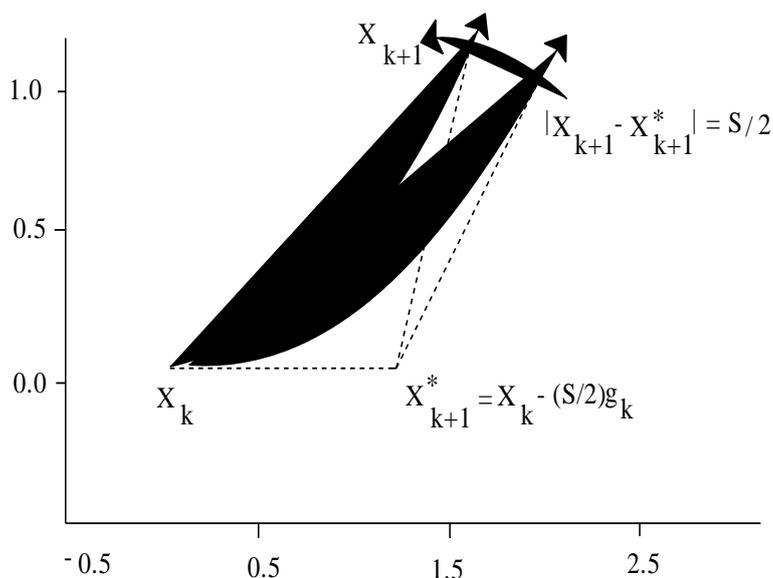


Рис. 8.4. Реакционный путь, рассчитанный в соответствии с алгоритмом *Gonzales, Schlegel* [ 14, 15]. Истинная кривая - нижняя кривая, приближенная кривая - кривая вторая снизу, векторы направлены в сторону градиента с обратным знаком ( $-g$ ) (downhill). Из точки на реакционном пути  $x_k$  вдоль направления  $-g_k$  делается шаг длиной  $\frac{1}{2} s$ , в результате чего мы оказываемся в точке  $x_{k+1}^*$  (при этом не выполняются никакие расчеты энергии и градиентов). Приближение к следующей точке на пути  $x_{k+1}$  рассчитывается путем минимизации энергии с наложенным ограничительным условием, чтобы разность  $|x_{k+1} - x_{k+1}^*|$  была бы равна  $1.2 s$ . В результате такого построения реакционный путь между точками  $x_k$  и  $x_{k+1}$  представляет собой дугу окружности с касательными  $g_k$  и  $g_{k+1}$ .

Таким образом, предложенный метод можно классифицировать как алгоритм второго порядка (в соответствии с традиционным определением

порядка – в данном случае разложение в ряд Тейлора для предсказанного пути корректно до члена порядка  $s^2$ ).

Метод ИМК не имеет правильного вектора касательной для шагов малых размеров, за исключением случая, когда стабилизационный шаг опускается (отсюда этот алгоритм, в лучшем случае, - первого порядка).

Алгоритм *Müller, Brown* использует правильный вектор касательной, но ведет к неправильной кривизне в пределе шагов малого размера. Приближение *Page u McIver* [16] - представляет собой метод второго порядка, он использует правильные векторы касательной и кривизны в любой точке на пути реакции. Однако в точках вдоль пути реакции требуется вычисление матрицы вторых производных, тогда как в методе *Gonzales, Schlegel* используются только первые производные.

Для того чтобы выполнить принудительную оптимизацию, следуя алгоритму *Gonzales, Schlegel*, для реакционного пути удобно использовать разложение энергии в ряд Тейлора

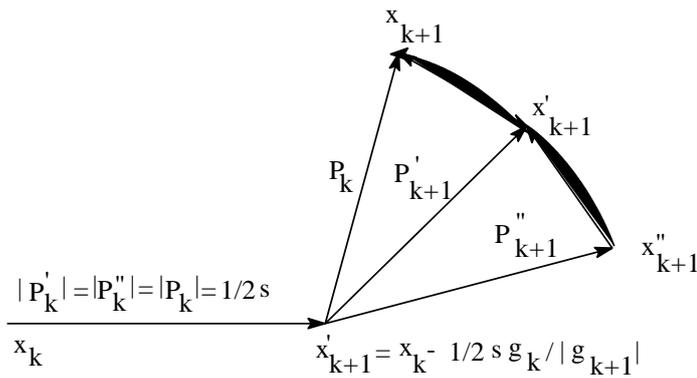
$$E = E^! + g^T \cdot \Delta x + \frac{1}{2} \Delta x^T \cdot H \cdot \Delta x + \dots, \quad (8.19)$$

где  $E^!$  - значение энергии в точке  $x^!_{k+1}$  на сфере с радиусом  $1/2 s$  с центром в точке  $x_{k+1}$ ,  $g$  - градиент и  $H$  - гессиан. Пусть  $\Delta x$  – вектор смещения от точки  $x^!_{k+1}$  по направлению к оптимизированной точке  $x_{k+1}$ . Введем следующие определения для векторов, использованных в данном алгоритме (см. рис. 8.5)

$$p = x^!_{k+1} - x^*_{k+1}$$

$$\Delta x = x_{k+1} - x^!_{k+1}$$

$$p = p^! + \Delta x = x_{k+1} - x^*_{k+1}$$



k+1

Рис.8.5. Определение различных векторов, использованных в алгоритме *Gonzales, Schlegel*. Новое приближенное положение точки  $x_{k+1}$  на пути реакции находится путем минимизации энергии с наложенными ограничениями, в соответствии с которыми значение вектора  $p_{k+1} = p'_{k+1} + \Delta x = x_{k+1} - x^*_{k+1}$  всегда равно величине  $1/2 s$

Для упрощения, далее индекс k+1 опустим. Поскольку радиус сферы должен быть фиксированным, равным  $1/2 s$ , то энергия E должна быть минимизирована с принудительными ограничениями вида

$$p^T \cdot p = \left(\frac{1}{2} s\right)^2 \quad (8.20)$$

Функция Лагранжа может быть построена с учетом только квадратичного члена в разложении Тейлора в Ур. 4 и с ограничением, указанным в Ур. (8).

$$L(\lambda) = E^1 + g^T \cdot \Delta x + \frac{1}{2} \Delta x^T \cdot H \cdot \Delta x - \frac{1}{2} \lambda \left[ p^T \cdot p - \left(\frac{1}{2} s\right)^2 \right] \quad (8.21)$$

Где  $\lambda$  - неопределенный множитель Лагранжа. Поскольку в точке минимума выражения  $\partial L(\lambda) / \partial \Delta x$  и  $\partial L(\lambda) / \partial \lambda$  должны равняться нулю (в соответствии с условиями стационарности), то для  $\Delta x$  можно получить следующее выражение

$$\Delta x = -(H - \lambda I)^{-1} \cdot (g - \lambda p^1) \quad (8.22)$$

где  $I$  - единичная матрица. Величина  $\lambda$  должна быть выбрана так, чтобы значение вектора  $p = p^1 + \Delta x$  удовлетворяло Ур. 8, ограничению на длину шага. Подстановка ур. (8.22) в ур. (8.20) дает

$$\left[ p^1 - (H - \lambda I)^{-1} \cdot (g - \lambda p^1) \right]^T \cdot \left[ p^1 - (H - \lambda I)^{-1} \cdot (g - \lambda p^1) \right] = \left( \frac{1}{2} s \right)^2 \quad (8.23)$$

С подходящими начальными условиями это уравнение может быть решено относительно величины  $\lambda$  итеративным способом. Для того, чтобы быть уверенным, что реакционный путь следует в направлении **наискорейшего спуска**, величина  $\lambda$  должна быть меньше, чем наименьшее собственное значение гамильтониана  $H$ . Для нахождения величины  $\lambda$  в данном случае достаточно использовать простой метод поиска Ньютона-Рафсона. Если предсказанное смещение  $\Delta x$  в ур. (8.22) или компонента градиентной касательной к сфере

$$g - \left( g^T \cdot p / |p|^2 \right) p$$

больше, чем необходимо, процесс повторяется (Ур. 8.21 – 8.23). Стабильность оптимизации может быть улучшена предварительными шагами квази-Ньютоновской оптимизации с одномерным поиском на поверхности сферы между текущей и предварительной точками, используя полиномную интерполяцию. Пусть  $x^1$  и  $x^0$  - текущая и предыдущая точки, соответственно, в поиске для  $x_{k+1}$ , оптимизированной точки на пути. Тогда интерполяционная точка  $x^{\text{interp}}$  на гиперсфере и соответствующий градиент  $g^{\text{interp}}$  могут быть получены из следующих соотношений

$$x^{\text{interp}} = x^0 + p^{\text{interp}}$$

$$g^{\text{interp}} = g^0 (1 - \theta / \theta^1) + g^1 (\theta / \theta^1)$$

При этом

$$p^{\text{interp}} = p^0 \left[ \cos(\theta) - \sin(\theta) \cos(\theta^1) / \sin(\theta^1) \right] + p^1 \left[ \sin(\theta) / \sin(\theta^1) \right]$$

$$\theta = g''(per)\theta' / [g''(per) - g'(per)] ,$$

где  $g'(per)$  и  $g''(per)$  - компоненты градиента, перпендикулярные  $p'_{k+1}$  и  $p''_{k+1}$ , рассчитанные в точках  $x'$  и  $x''$ , соответственно,  $\theta$  - угол между векторами  $p'_{k+1}$  и  $p''_{k+1}$ . Интерполяционные величины  $x^{interp}$  и  $g^{interp}$  затем используются в квази-Ньютоновском шаге для предсказания следующей точки  $x_{k+1}$ .

Процесс оптимизации стартует с аналитического гессиана в точке переходного состояния. В каждом последующем шаге гессиан  $H$  обновляется с использованием формулы

$$H = H'' + (\Delta g' \cdot \Delta g'') / (\Delta g'' \cdot \Delta x') - \\ - (H'' \cdot \Delta x') \cdot (\Delta x'^T \cdot H'') / (\Delta x'^T \cdot H' \cdot \Delta x')$$

где  $\Delta g' = g' - g''$ ,  $\Delta x' = x' - x''$  и индексы  $'$  и  $''$  относятся к текущей и предварительной точкам, соответственно, при поиске точки  $x_{k+1}$ .

## 9. НОРМАЛЬНЫЕ КОЛЕБАНИЯ В КЛАССИЧЕСКОЙ МЕХАНИКЕ

Теоретический анализ структурных превращений, в которых может участвовать молекулярная система в процессе химической реакции, должен начинаться с проверки принадлежности ее областям минимумов на ППЭ. Только те конфигурации атомов, для которых наблюдается минимум на ППЭ, соответствуют молекулярным структурам, не подверженным самопроизвольному распаду или изомеризации, и в принципе, только такие структуры доступны для экспериментального наблюдения. Для выявления характера найденной критической точки на ППЭ необходимо проверить выполнение соотношения (5.1) в данной точке конфигурационного пространства для найденной структуры.

Общая процедура включает расчет полного силового поля (полного набора силовых констант) молекулы и связанных с ними частот

молекулярных колебаний. Поскольку классическая механика дает более наглядное решение задачи малых колебаний по сравнению с квантовой механикой, в этом разделе кратко изложим решение колебательной задачи с точки зрения классических представлений.

В известном выражении для кинетической энергии

$$2T = \sum_{\alpha=1}^N m_{\alpha} \left[ \left( \frac{d\Delta X_{\alpha}}{dt} \right)^2 + \left( \frac{d\Delta Y_{\alpha}}{dt} \right)^2 + \left( \frac{d\Delta Z_{\alpha}}{dt} \right)^2 \right] \quad (9.1)$$

удобно заменить координаты  $\Delta X_1, \dots, \Delta Z_N$  новыми координатами

$q_1, \dots, q_{3N}$ , которые определены следующим образом:

$$q_1 = \sqrt{m_1} \Delta X_1, \quad q_2 = \sqrt{m_1} \Delta Y_1, \quad q_3 = \sqrt{m_1} \Delta Z_1, \quad q_4 = \sqrt{m_2} \Delta X_2 \quad \text{и т.д.}$$

Они известны как масс-взвешенные декартовы координаты смещений атомов из положений равновесия. Тогда кинетическая энергия выражается через производные этих координат по времени в виде

$$T = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N} \left( \frac{dq_i}{dt} \right)^2 \quad (9.2)$$

Потенциальная энергия  $U$  колебательного движения молекул является некоторой функцией смещений и, следовательно, будет также функцией координат  $q$

$$U = U(q_1, q_2, \dots, q_{3N}) \quad (9.3)$$

Для небольших смещений потенциальная энергия  $U$  может быть выражена степенным рядом Тейлора относительно положения равновесия в виде

$$U = U_0 + \sum_{i=1}^{3N} \left( \frac{\partial U}{\partial q_i} \right)_0 q_i + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N} \sum_{j=1}^{3N} \left( \frac{\partial^2 U}{\partial q_i \partial q_j} \right)_0 q_i q_j + \dots \quad (9.4)$$

Для достаточно малых амплитуд колебаний можно пренебречь высшими членами, пропорциональными  $q$  в третьей, четвертой и т.д. степенях.

В положении равновесия градиент равен нулю, и колебания, в основном, могут быть представлены выражением

$$U = U_0 + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N} \sum_{j=1}^{3N} \left( \frac{\partial^2 U}{\partial q_i \partial q_j} \right)_0 q_i q_j = U_0 + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N} \sum_{j=1}^{3N} (f_{ij}) q_i q_j \quad (9.5)$$

Здесь  $f_{ij}$  - так называемые, силовые постоянные, определяемые уравнениями

$$f_{ij} = \left( \frac{\partial^2 U}{\partial q_i \partial q_j} \right) \quad (9.6)$$

Выбрав нуль энергии так, чтобы значение энергии равновесной конфигурации было равно нулю, можно исключить  $U_0$ . Тогда

$$U = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N} \sum_{j=1}^{3N} f_{ij} q_i q_j \quad (9.7)$$

Уравнения движения Ньютона могут быть записаны в форме

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial T}{\partial \dot{q}_j} + \frac{\partial U}{\partial q_j} = 0 \quad j = 1, 2, \dots, 3N, \quad (9.8)$$

Поскольку  $T$  – функция только скоростей (в данной системе координат), а  $U$  – функция только координат. Подставляя приведенные выше выражения для  $T$  и  $U$  в уравнение (9.8), получаем соотношение:

$$\frac{d^2 q_j}{dt^2} + \sum_{i=1}^{3N} f_{ij} q_i = 0 \quad j=1, 2, \dots, 3N \quad (9.9)$$

Выведенное соотношение представляет собой систему  $3N$  совместных линейных дифференциальных уравнений второго порядка. Одно из возможных решений этой системы будет

$$q_i = A_i \cos(\omega t + \phi) \quad (9.10)$$

Здесь  $A_i$ ,  $\omega$  и  $\phi$  - соответствующим образом подобранные постоянные.

Если это выражение подставить в дифференциальные уравнения, получается система алгебраических уравнений

$$\sum_{i=1}^{3N} (f_{ij} - \delta_{ij}\lambda)A_i = 0 \quad j = 1, 2, \dots, 3N \quad (9.11)$$

где  $\delta_{ij}$  - символ Кронекера, равный единице, если  $i=j$  и равный нулю во всех остальных случаях. Уравнение (9.11) представляет собой систему совместных однородных линейных алгебраических уравнений относительно  $3N$  неизвестных амплитуд  $A_i$ .

Только для некоторых специальных значений  $\lambda$  уравнение (9.12) дает ненулевые решения, т.е. значения  $A_i$ , не равные нулю; для всех других значений  $\lambda$  получается тривиальное решение  $A_i=0, i=1, 2, \dots, 3N$ , что соответствует отсутствию колебаний. Специальные значения  $\lambda$  - это те значения, которые удовлетворяют вековому уравнению:

$$\begin{vmatrix} f_{11} - \lambda & f_{12} & \dots & f_{1,3N} \\ f_{21} & f_{22} - \lambda & \dots & f_{2,3N} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ f_{3N,1} & f_{3N,2} & \dots & f_{3N,3N} - \lambda \end{vmatrix} = 0 \quad (9.13)$$

Собственные значения этой матрицы соответствуют колебательным частотам, а собственные вектора представляют собой **нормальные моды** колебаний.

Из уравнения (9.10) следует, что каждый атом колеблется около своего положения равновесия по закону простого гармонического движения с амплитудой  $A_{ik}$ , с частотой  $\omega$  и фазой  $\phi$ . Кроме того, частота и фаза, соответствующие данному решению  $\lambda_k$  векового уравнения, одинаковы для каждой координаты, а амплитуды, как правило, различны. Поскольку фаза и частота одинаковы, все атомы достигают положения максимальных их смещений в одно и то же время, и все атомы в одно и то же время проходят свои равновесные положения. Колебание, имеющее все эти характеристики,

называется *нормальным колебанием*, а частота этого колебания известна как *нормальная*, или фундаментальная *частота* молекулы.

## 10. АЛГОРИТМ РАСЧЕТА КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ СПЕКТРОВ МОЛЕКУЛЫ ПО ПРОГРАММЕ GAUSSIAN

В этой главе дано подробное описание алгоритмов, которые используются в программе Gaussian для вычисления редуцированных масс атомов, частот, силовых констант и нормальных координат, данные о которых выводятся на печать после расчета колебательного спектра.

Для начала необходимо подчеркнуть важный факт, что анализ колебательных частот с использованием программы Gaussian справедлив только в тех случаях, когда первые производные от энергии по отношению к смещениям атомов равны нулю. Другими словами, геометрия, для которой проводится колебательный анализ, должна быть оптимизирована на том же уровне теории и с использованием той же базисной системы, в которой рассчитывались вторые производные. Анализ переходных состояний и седловых точек более высоких порядков также должен быть сделан корректно. Никакие другие геометрии не подходят. Например, вычисление частот, используя метод HF/6-31G\* , на геометрии, рассчитанной методом MP2/6-31G\* , оказывается некорректным.

### 10.1 Гессиан в масс-взвешенных координатах, диагонализация

Мы стартуем с матрицы гессиана  $G_{cart}$ , в которой вторые частные производные от потенциала  $U$  рассчитаны по отношению к смещениям атомов в декартовых координатах (cart)

$$G_{cart_{ij}} = \left( \frac{\partial^2 U}{\partial \zeta_i \partial \zeta_j} \right)_0 \quad (10.1)$$

Это матрица порядка  $3N \times 3N$  ( $N$  – число атомов), где  $\zeta_1, \zeta_2, \zeta_3, \dots, \zeta_{3N}$  используются для обозначения **смещений** в декартовых координатах,  $\Delta X_1, \Delta Y_1, \Delta Z_1, \dots, \Delta Z_N$ . Круглые скобки ( )<sub>0</sub> означают, что производные взяты в положении равновесия атомов, при этом первые производные равны нулю. Первое, что делает программа Gaussian с этими силовыми постоянными - конвертирует их в масс-взвешенные декартовы координаты (MWC)

$$G_{\text{MWC}_{ij}} = \frac{G_{\text{cart}_{ij}}}{\sqrt{m_i m_j}} = \left( \frac{\partial^2 U}{\partial q_i \partial q_j} \right)_0, \quad (10.2)$$

где

$$q_2 = \sqrt{m_1} \zeta_2 = \sqrt{m_1} \Delta Y_1, \quad q_1 = \sqrt{m_1} \zeta_1 = \sqrt{m_1} \Delta X_1$$

и т.д. представляют собой масс-взвешенные декартовы координаты.

Копия  $G_{\text{MWC}}$  диагонализуется, в результате диагонализации получаем систему  $3N$  собственных векторов и  $3N$  собственных значений. Собственные вектора, которые представляют собой нормальные моды, в дальнейшем будут вычислены снова, после того, как из них будут выделены моды вращений и трансляций. Корни собственных значений представляют собой фундаментальные частоты молекулы. Gaussian конвертирует их в  $\text{см}^{-1}$ , потом печатает  $3N$  самых низших значений. Выдача результатов расчетов методом RHF/6-31G(d) колебательного спектра для молекулы воды имеет вид:

Full mass-weighted force constant matrix:

```
Low frequencies --- 0.0006  0.0009  0.0013  39.6145  42.2966  47.0817
Low frequencies --- 1826.9361  4068.9962  4187.1337
```

Подчеркнем, что частоты для мод трансляционного и вращательного движения должны быть близкими к нулю. Если геометрия молекулярной системы оптимизирована к структуре переходного состояния или к более высоким седловым точкам, тогда в результатах расчета будет в начале

представлен ряд отрицательных частот. (Частоты, которые печатаются как отрицательные, на самом деле - мнимые, знак минус просто означает признак, который указывает на то, что частота мнимая).

Для того, чтобы приблизиться к нулевым значениям мод трансляций и вращений, следует сравнить самые низшие действительные частоты в этой части распечатки с соответствующими частотами на выходе. Более поздние частоты вычислены после выделения мод трансляций и вращений. Если соответствующие частоты в обоих местах не одни и те же, тогда это признак того, что колебательные моды засорены вращательными и трансляционными модами.

## 10.2 Определение главных осей инерции

Следующий шаг в программе - перенос центра масс к началу системы координат и определение матрицы, которая диагонализует тензор момента инерции. Используя эту матрицу, можно найти векторы, соответствующие вращениям и трансляциям. Как только эти векторы становятся известными, можно, соответственно, считать, что остальные нормальные моды относятся к колебаниям, Таким образом можно отделить низкочастотные колебательные моды от мод вращений и трансляций.

Центр масс  $R_{com}$  находится обычным путем

$$R_{com} = \frac{\sum_{\alpha} m_{\alpha} r_{\alpha}}{\sum_{\alpha} m_{\alpha}} \quad (10.3)$$

Здесь суммирование проводится по всем атомам  $\alpha$ . В результате начало отсчета сдвигается в центр масс

$$r_{com_{\alpha}} = r_{\alpha} - R_{com}$$

После этого вычисляются моменты инерции - диагональные элементы тензора момента инерции (I)

Эта симметричная матрица диагонализуется, что дает возможность получить главные моменты (собственные значения  $\Gamma^1$ ) и матрицу  $X$  порядка  $(3 \times 3)$ , которая построена из нормированных собственных векторов матрицы  $I$ . Собственные векторы тензора момента инерции используются для генерации векторов, соответствующих трансляции и инфинитезимальному (движение с бесконечно малой скоростью) вращению молекулы на следующем шаге.

$$\begin{aligned}
 I &= \begin{pmatrix} I_{xx} & I_{xy} & I_{xz} \\ I_{yx} & I_{yy} & I_{yz} \\ I_{zx} & I_{zy} & I_{zz} \end{pmatrix} = \\
 &= \begin{pmatrix} \sum_{\alpha} m_{\alpha} (y_{\alpha}^2 + z_{\alpha}^2) \dots - \sum_{\alpha} m_{\alpha} (x_{\alpha} y_{\alpha}) \dots - \sum_{\alpha} m_{\alpha} (x_{\alpha} z_{\alpha}) \\ - \sum_{\alpha} m_{\alpha} (y_{\alpha} x_{\alpha}) \dots \sum_{\alpha} m_{\alpha} (x_{\alpha}^2 + z_{\alpha}^2) \dots - \sum_{\alpha} m_{\alpha} (y_{\alpha} z_{\alpha}) \\ - \sum_{\alpha} m_{\alpha} (z_{\alpha} x_{\alpha}) \dots - \sum_{\alpha} m_{\alpha} (z_{\alpha} y_{\alpha}) \dots \sum_{\alpha} m_{\alpha} (x_{\alpha}^2 + y_{\alpha}^2) \end{pmatrix} \\
 & \qquad \qquad \qquad (10.4)
 \end{aligned}$$

### 10.3 Переход к координатам во вращательной и трансляционной системе отсчета

В данном разделе показано, как осуществить преобразование  $D$  из масс-взвешенных декартовых координат к системе  $3N$  координат, в которой исключаются вращения и трансляции, при этом остается  $3N - 6$  или  $3N - 5$  мод для колебательного анализа.

Три вектора  $(D_1, D_2, D_3)$  длины  $3N$ , соответствующие трансляциям, преобразовать в декартовы координаты довольно просто. Они только в  $\sqrt{m_i}$  раз меньше соответствующих координатных осей. Например,

для воды (используя  $m_H = 1$  и  $m_O = 16$ ) трансляционные векторы будут следующие:

$$D_1 = (1, 0, 0, 4, 0, 0, 1, 0, 0)^T$$

$$D_2 = (0, 1, 0, 0, 4, 0, 0, 1, 0)^T$$

$$D_3 = (0, 0, 1, 0, 0, 4, 0, 0, 1)^T$$

Генерирование векторов, соответствующих вращательному движению атомов в декартовых координатах, чуть более сложное. Векторы для них определяются следующим путем

$$\begin{aligned} D_{4,j,i} &= ((P_y)_i X_{j,3} - (P_z)_i X_{j,2}) / \sqrt{m_i} \\ D_{5,j,i} &= ((P_z)_i X_{j,1} - (P_x)_i X_{j,3}) / \sqrt{m_i} \end{aligned} \quad (10.5)$$

где  $j = x, y, z$ ,  $i$  – перебирает все атомы и  $P$  – произведение  $R$  ( $R$  – это координаты атомов по отношению к центру масс) на соответствующий ряд матрицы  $X$ , которая ранее использовалась при диагонализации тензора момента инерции  $I$ . Далее необходимо нормировать эти векторы. Если молекула линейная (или это один атом), любые векторы, которые не соответствуют трансляционным или вращательным нормальным модам, удаляются. Берется скалярное произведение каждого вектора с самим собой. Если это ноль (или очень близкий к нулю), тогда этот вектор не является действительной нормальной модой, в результате он исключается. (Если скалярное произведение равно нулю, то эта мода будет исчезать, когда делается преобразование от масс-взвешенных к внутренним координатам, (Ур. 10.6)). В противном случае вектор нормируется. Gaussian потом проверяет, насколько соответствует число мод вращения и трансляции числу, которое ожидается для молекулы: три для атомов, 5 для линейных молекул и 6 – для всех других. Если это не так, то программа печатает «**error message**».

Чтобы генерировать  $N_{vib} = 3N - 6$  (или  $3N - 5$ ) остальных векторов, которые ортогональны пяти или шести векторам вращений и трансляций, используется ортогонализация по Шмидту. В результате может быть

получена матрица  $D$ , которая преобразует масс-взвешенные декартовы координаты к внутренним координатам  $S=Dq$ , когда исключены вращения и трансляции.

#### 10.4 Преобразование гессиана к внутренним координатам и диагонализация

После того, как получены координаты во вращательной и трансляционной системах, необходимо преобразовать гессиан в масс-взвешенных декартовых координатах  $G_{MWC}$  к новым внутренним координатам ( $G_{INT}$ ) с помощью преобразования

$$G_{INT} = D^* G_{MWC} D \quad (10.6)$$

Будут диагонализированы только те  $N_{vib}$  координаты, которые соответствуют внутренним координатам. Подматрица  $N_{vib} \times N_{vib}$  матрицы  $G_{INT}$ , которая представляет силовые константы во внутренних координатах, диагонализуется, в результате чего будут получены собственные значения матрицы  $N_{vib}$ , равные  $\lambda = 4\pi^2\nu^2$  и собственные вектора.

Пусть  $L$  - матрица преобразования, построенная из собственных векторов, тогда мы имеем

$$L^* G_{INT} L = \Lambda \quad (10.7)$$

где  $\Lambda$  - есть диагональная матрица с собственными значениями  $\lambda_i$ .

#### 10.5 Вычисление колебательных частот

Далее собственные значения должны быть конвертированы в частоты в обратных сантиметрах. Сначала следует перейти от частот  $\nu_i$  к волновым числам  $\tilde{\nu}_i$ , через соотношение

$$\nu_i = \tilde{\nu}_i c_i$$

где  $c$  – есть скорость света. Решая уравнение

$$\lambda = 4\pi^2 \tilde{\nu}^2 c^2$$

можно получить

$$\tilde{\nu}_i = \sqrt{\frac{\lambda_i}{4\pi^2 c^2}} \quad (10.8)$$

Затем применяются соответствующие конверсионные множители – от одной молекулы к молю, от единиц хартри – к джоулям, от единиц атомных масс к килограммам. Для отрицательных собственных значений мы вычисляем  $\tilde{\nu}_i$ , используя абсолютные величины  $\lambda_i$ . После умножения на -1 (признак того, что это значение частоты мнимое), частоты выдаются на печать.

## 10.6 Вычисление редуцированных масс, силовых констант и декартовых смещений

Комбинируя ур.(10.6) и (10.7), можно получить

$$L^* D^* G_{MWC} DL = \Lambda = l_{MWC}^* G_{MWC} l_{MWC} \quad (10.9)$$

Здесь  $l = DL$  - матрица, необходимая для диагонализации  $G_{MWC}$ .

В действительности  $\mathbf{l}_{MWC}$  никогда не вычисляется непосредственно в программе Gaussian. Вместо этого вычисляется  $l_{cart} = MDL$ , где  $M$  - диагональная матрица, определяемая как

$$M_{i,i} = 1/\sqrt{m_i} \quad (10.10)$$

При этом индекс  $i$  пробегает по  $x, y, z$  координатам каждого атома. Индивидуальные элементы  $l_{CART}$  даются в виде

$$l_{CARTk,i} = \sum_j^{3N} \left( \frac{D_{k,j} L_{j,i}}{\sqrt{m_j}} \right) \quad (10.11)$$

Колонка векторов из этих элементов представляет собой нормальные моды в декартовых координатах (будучи нормированы процедурой, описанной ниже, это будут смещения в декартовых координатах). Они используются

для вычисления ряда спектроскопических свойств, включая ИК интенсивности, рамановские активности, деполяризацию.

Перед выдачей на печать, каждый из  $3N$  элементов  $l_{CART}$  масштабируется нормировочным множителем  $N_i$  для  $i$ -ой частотной моды с использованием следующей формулы

$$N_i = \sqrt{\left(\sum_k^{3N} l_{CART_{k,i}}^2\right)^{-1}} \quad (10.12)$$

Редуцированные массы  $\mu_i$  для колебательной моды вычисляются по формуле

$$\mu_i = \left(\sum_k^{3N} l_{CART_{k,i}}^2\right)^{-1} = \left(\sum_k^{3N} \left(\frac{l_{MWC_{k,i}}}{\sqrt{m_j}}\right)^2\right)^{-1} = \left(\sum_k^{3N} \left(\frac{l_{MWC_{k,i}}^2}{m_j}\right)\right)^{-1} = N_i^2 \quad (10.13)$$

В качестве простого примера можно привести молекулы  $H_2$  и  $HD$ . Так как гессиан зависит только от электронной части гамильтониана, можно было бы ожидать, что силовые константы для этих молекул должны быть одни и те же. На самом деле, силовые константы, которые Gaussian выдает на печать, отличаются из-за различных масс атомов в молекулах  $H_2$  и  $HD$ . Силовые константы  $k_i$  даются выражением

$$k_i = 4\pi^2 \tilde{\nu}^2 \mu_i, \quad \text{где} \quad \tilde{\nu} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k_i}{\mu_i}}$$

Силовые константы конвертируются из атомных единиц в millidyne/angstrom.

В заключение перечислим действия, которые выполняются программой Gaussian в ходе вычисления колебательных спектров:

1. Вычисление масс-взвешенного гессиана

$$G_{MWC_{ij}} = \frac{G_{CART_{ij}}}{\sqrt{m_i m_j}}$$

2. Определение главных осей инерции

$$I^1 = X^*IX$$

3. Генерирование координат во вращательной и трансляционной системах координат  $S=Dq$

2. Преобразование Гессiana к внутренним координатам и диагонализация

$$G_{\text{int}} = D^*G_{MWC}D$$

$$L^*G_{INT}L = \Lambda$$

3. Вычисление частот

$$\tilde{\nu}_i = \sqrt{\frac{\lambda_i}{4\pi^2c^2}}$$

4. Вычисление редуцированных масс, силовых констант и декартовых смещений

$$\mu_i = \left( \sum_k^{3N} I_{\text{CART}_{k,i}}^2 \right)^{-1}$$

$$k_i = 4\pi^2\tilde{\nu}_i^2\mu_i$$

$$\mathbf{I}_{\text{CART}} = \mathbf{MDL}$$

### 10.7 Замечание о низких частотах

Частоты для трансляционных движений почти всегда чрезвычайно близки к нулю. Частоты, которые описывают вращения, несколько больше по величине. Спрашивается, какие интервалы допустимы для получения корректных данных?

Для большинства методов (HF, MP2 и т.д.) вращательные частоты должны быть порядка 10 волновых чисел или меньше. Для методов, в которых проводится численное интегрирование (таких как методы DFT), частоты должны быть меньше нескольких десятков волновых чисел, скажем, 50 или около того.

Если частоты для вращательных движений не близки к нулю, это может служить сигналом того, что необходимо сделать более строгую

оптимизацию. Для этого имеется несколько возможностей. Для большинства методов можно использовать ключевые слова **Opt=Tight** или **Opt=Verytight**. Для методов DFT можно также использовать опцию **Int=Ultrafine**, которая задает более точную сетку для численного интегрирования.

В качестве примера в табл. 10.1 приведены результаты расчетов частот для молекулы воды методом RHF/6-31G(d) с разными ключевыми словами - **Opt=Tight** и **Opt=Verytight**.

Как можно видеть из табл. 10.1, для вращательных частот порядок величины лучше при использовании ключевых слов **Opt=Tight**, по сравнению результатами расчетов с использованием опции только **Opt**. Использование опции **Opt=Verytight** еще больше улучшает результат. Возникает вопрос: в каких случаях необходимо использовать более жесткий критерий сходимости? Ответ может быть следующим: это зависит от того, какие цели ставит перед собой исследователь. Разные пользователи будут интересоваться разными результатами. Существует баланс между точностью и скоростью.

*Таблица 10.1*

Влияние критерия оптимизации на значения низких частот для молекулы воды, рассчитанные в рамках метода RHF/6-31G(d). Частоты отсортированы по признаку увеличения абсолютных значений для того, чтобы легче было отличить вращательные моды от колебательных

Критерий оптимизации	Low frequencies					
Opt	0.0006	0.0009	0.0013	39.6145	42.2966	47.0817
Opt=Tight	-0.0011	0.0010	0.0018	-5.8772	-5.2889	-3.8999
Opt=VeryTight	-0.0017	0.0002	0.0013	0.0660	0.2493	0.2734

Использование **Opt=Tight** или **Int=Ultrafine** делает расчет более длительным, хотя результаты будут более точными. Установка критерия сходимости по умолчанию дает достаточно точные результаты для

большинства целей. Однако, можно использовать более строгий критерий в том случае, если целью исследования являются сравнение со спектроскопическими величинами, или, скажем, определение структуры для особенно плоской ППЭ.

Для воды расчеты частот с использованием более строгого критерия сходимости, почти не дает никакой разницы в энергиях или длинах связи. Энергия в этих случаях различается менее, чем на 1 микроХартри, а разница в длинах связи ОН составляет 0.0002 ангстрем. Отметим, что параметры конечной геометрии, полученные с критериями оптимизации, заданными по умолчанию, зависят в некоторой степени и от начальной стартовой геометрии.

## **11. АЛГОРИТМ РАСЧЕТА ТЕРМОХИМИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ МОЛЕКУЛЫ ПО ПРОГРАММЕ GAUSSIAN**

При экспериментальном исследовании равновесий, термодинамики, кинетики реакций оперируют термодинамическими и активационными параметрами – константами равновесий и скоростей, свободными энергиями активаций, отнесенными к определенной температуре. Рассчитываемые методами квантовой химии энергетические величины, даже с учетом поправок на энергии нулевых колебаний, относятся к температуре 0 К. Переход от разностей внутренних энергий к термодинамическим величинам с тем, чтобы сопоставить данные расчета с экспериментом, возможен в том случае, если известны структурные характеристики участников реакции и их колебательные спектры. Пользуясь полученными данными, при помощи известных соотношений статистической механики и термодинамики [Г. Эйринг, С.Г. Лин, С.М. Лин. Основы химической кинетики. М. Мир. 1983. 528 с.] можно получить функции распределения и рассчитать абсолютную энтропию и теплоемкость всех отдельных молекул, ионов и промежуточных структур, участвующих в реакции.

В приближении жесткой молекулы (в этом случае барьеры внутреннего вращения и инверсии существенно превышают  $kT$ ), пренебрегая ангармоничностью колебаний и некоторыми другими эффектами, можно выделить вклады отдельных степеней свободы поступательного, вращательного и колебательного движений в энтропию и теплоемкость. Необходимость корректного сопоставления теоретических значений с данными эксперимента обусловлена тем, что различие между разностью энергий двух минимумов (в общем случае, критических точек на ППЭ), полученной путем расчетов, и разностью энергий Гиббса, определяемой экспериментально, может достигать 400 кДж/моль.

Для вычисления термодинамических параметров в программе Gaussian используются известные в термодинамике методы и уравнения. Одна из наиболее важных аппроксимаций состоит в том, что все уравнения справедливы для невзаимодействующих частиц и, строго говоря, могут быть применены только к идеальному газу. Это ограничение будет вносить некоторую ошибку при интерпретации термодинамических параметров соединений, далеких от идеального газа. Кроме того, не учитываются электронные вклады в термодинамию от первого и других, более высоко лежащих возбужденных состояний, и это может вносить ошибку в случае систем, которые имеют низко лежащие возбужденные электронные состояния.

В каждом из последующих разделов этой главы будут приведены уравнения, которые используются для вычисления вкладов в энтропию, энергию и теплоемкость в результате трансляционных, электронных, вращательных и колебательных движений. В каждом случае стартовой точкой является функция распределения  $q(V;T)$  для соответствующей компоненты полной функции распределения.

Выражение для энтропийного вклада имеет вид

$$S = Nk_B + Nk_B \ln\left(\frac{q(V, T)}{N}\right) + Nk_B T \left(\frac{\partial \ln q}{\partial T}\right)_V$$

В программе Gaussian даны **молярные величины**, поэтому следует разделить на  $n = N/N_A$  и подставить  $N_A k_B = R$ .

Вводя первый член под знак логарифма (для  $N = 1$ ) получим:

$$\begin{aligned} S &= R + R \ln(q(V, T)) + RT \left(\frac{\partial \ln q}{\partial T}\right)_V = \\ &= R \ln(q(V, T)e) + RT \left(\frac{\partial \ln q}{\partial T}\right)_V = \\ &= R \left( \ln(q_t q_e q_r q_v e) + T \left(\frac{\partial \ln q}{\partial T}\right)_V \right) \end{aligned} \quad (11.1)$$

Выражение для внутренней термальной энергии с использованием функции распределения будет следующим

$$E = Nk_B T^2 \left(\frac{\partial \ln q}{\partial T}\right)_V \quad (11.2)$$

Эта энергия может быть использована для расчета теплоты образования

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_{N, V} \quad (11.3)$$

Эти три уравнения будут затем использованы для получения окончательных выражений для различных термодинамических вкладов, рассчитываемых по программе *Gaussian*.

### 11.1 Вклады от трансляционного движения

Функция распределения для трансляционного движения имеет вид

$$q_t = \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2}\right)^{3/2} V$$

Частная производная от этой функции по температуре  $T$  равна

$$\left( \frac{\partial \ln q_t}{\partial T} \right)_V = \frac{3}{2T}$$

Эта формула будет использована для вычисления и внутренней энергии  $E_t$ , и третьего члена в уравнении (11. 1)

Для определения второго члена в уравнении (11.1) надо знать  $V$ .

Учитывая, что для идеального газа  $PV = NRT = (n/NA)N_A k_B T$ , и  $V = k_B T/P$ , получим

$$q_t = \left( \frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \frac{k_B T}{P}$$

Найденная выше функция распределения для трансляционного движения используется в программе Gaussian для вычисления трансляционного вклада в энтропию

$$S_t = R \left( \ln(q_t e) + T \left( \frac{3}{2T} \right) \right) = R(\ln q_t + 1 + 3/2)$$

Вклад трансляционного движения во внутреннюю термальную энергию имеет вид

$$E_t = N_A k_B T^2 \left( \frac{\partial \ln q}{\partial T} \right)_V = RT^2 \left( \frac{3}{2T} \right) = \frac{3}{2} RT$$

Наконец, теплоемкость при постоянном объеме дается выражением

$$C_t = \frac{\partial E_t}{\partial T} = \frac{3}{2} R$$

## 11.2 Вклады от электронного движения

Традиционная функция распределения для электронного движения имеет вид

$$q_e = \omega_0 e^{-\varepsilon_0/k_B T} + \omega_1 e^{-\varepsilon_1/k_B T} + \omega_2 e^{-\varepsilon_2/k_B T} + \dots$$

Здесь индекс  $\omega$  указывает на степень вырождения энергетического уровня, а  $\mathcal{E}_n$  - энергия  $n$ -го уровня.

В программе Gaussian принято, что энергия первого электронного возбужденного уровня много больше, чем  $k_B T$ . Поэтому первый и более высокие возбужденные состояния не учитываются при любых температурах. Далее, энергия основного состояния положена равной нулю. В результате этих допущений функция распределения для электронного движения имеет вид

$$q_e = \omega_0$$

который непосредственно связан со спиновой мультиплетностью молекулы. Энтропия, обусловленная электронным движением, равна

$$S_e = R \left( \ln q_e + T \left( \frac{\partial \ln q_e}{\partial T} \right)_V \right) = R(\ln q_e + 0)$$

Поскольку в функции распределения нет членов, зависящих от температуры, электронная теплоемкость и внутренняя термальная энергия, обусловленные электронным движением, оба равны нулю.

### 11.3 Вклады от вращательного движения

При обсуждении вращательного движения молекул можно выделить несколько случаев – когда рассматриваются одиночные атомы, линейные многоатомные молекулы и, в общем случае, нелинейные многоатомные молекулы. Для одиночного атома  $q_r = 1$ . Поскольку  $q_r$  не зависит от температуры, вклады от вращательного движения во внутреннюю термальную энергию молекулы, в теплоемкость и в энтропию все тождественно равны нулю. Для линейной молекулы вращательная функция распределения дается выражением

$$q_r = \frac{1}{\sigma_r} \left( \frac{T}{\Theta_r} \right)$$

где  $\Theta_r = h^2 / 8\pi^2 I k_B$  .  $I$  - момент инерции. Вращательный вклад в энтропию имеет вид

$$S_r = R \left( \ln q_r + T \left( \frac{\partial \ln q_r}{\partial T} \right)_V \right) = R(\ln q_r + 1)$$

Вклад вращательного движения во внутреннюю термальную энергию дается выражением

$$E_r = RT^2 \left( \frac{\partial \ln q_r}{\partial T} \right)_V = RT^2 \left( \frac{1}{T} \right) = RT$$

А вклад в теплоемкость имеет вид

$$C_r = \left( \frac{\partial E_r}{\partial T} \right)_V = R$$

В общем случае для нелинейной многоатомной молекулы вращательная функция распределения имеет вид

$$q_r = \frac{\pi^{1/2}}{\sigma_r} \left( \frac{T^{3/2}}{(\Theta_{r,x} \Theta_{r,y} \Theta_{r,z})^{1/2}} \right)$$

В результате мы имеем

$$\left( \frac{\partial \ln q}{\partial T} \right)_V = \frac{3}{2T}$$

Поэтому выражение для энтропии с этой функцией распределения будет иметь вид

$$S_r = R \left( \ln q_r + T \left( \frac{\partial \ln q_r}{\partial T} \right)_V \right) = R \left( \ln q_r + \frac{3}{2} \right)$$

Окончательно, вклад во внутреннюю термальную энергию от вращательного движения будет иметь вид

$$E_r = RT^2 \left( \frac{\partial \ln q_r}{\partial T} \right)_V = RT^2 \left( \frac{3}{2T} \right) = \frac{3}{2} RT$$

А вклад в теплоемкость будет следующий

$$C_r = \left( \frac{\partial E_r}{\partial T} \right)_V = \frac{3}{2} R$$

Усредненный вклад во внутреннюю термальную энергию от каждой вращательной степени свободы составляет  $RT/2$ , вклад в теплоемкость  $C_r$  равен  $R/2$ .

#### 11.4 Вклады от колебательного движения

Вклады от колебательного движения в функцию распределения, в энтропию, внутреннюю энергию и в теплоемкость при постоянном объеме состоит из суммы (или произведения) вкладов от каждой колебательной моды  $K$ . При этом рассматриваются только реальные моды, а моды с мнимыми частотами игнорируются. Каждая из  $(3N-6)$  (или  $(3N-5)$  для линейной молекулы) мод имеет характеристическую колебательную температуру  $\Theta_{v,K} = h\nu_k / k_B$

Имеются два пути для вычисления функции распределения в зависимости от того, что выбирается в качестве нуля энергии: дно межъядерной потенциальной энергетической воронки, либо первый колебательный уровень.

Если за нуль энергии выбирается дно воронки (ВОТ), вклад функции распределения от данной колебательной моды будет иметь вид

$$q_{v,K} = \frac{e^{-\Theta_{v,K}/2T}}{1 - e^{-\Theta_{v,K}/T}}$$

И тогда полная колебательная функция распределения будет иметь вид

$$q_v = \prod_K \frac{e^{-\Theta_{v,K}/2T}}{1 - e^{-\Theta_{v,K}/T}}$$

С другой стороны, если за нуль выбирается первый колебательный уровень энергии ( $V=0$ ), тогда функция распределения для каждого колебательного уровня энергии будет следующей

$$q_{v,K} = \frac{1}{1 - e^{-\Theta_{v,K}/T}}$$

И тогда полная колебательная функция распределения будет

$$q_v = \prod_K \frac{1}{1 - e^{-\Theta_{v,K}/T}}$$

При определении других термодинамических величин *Gaussian* в качестве нуля энергии использует дно воронки, но также выдает на печать функцию распределения для  $V=0$ .

В конечном счете, единственная разница между двумя подходами – добавочный множитель  $\Theta_{v,K}/2$  (энергия нулевых колебаний) в уравнении для внутренней энергии  $E_v$ .

В выражениях для теплоемкости и энтропии этот множитель исчезает, вследствие дифференцирования по температуре (Т).

Вклад в полную энтропию от колебательной функции распределения будет

$$\begin{aligned} S_v &= R \left( \ln(q_v) + T \left( \frac{\partial \ln q}{\partial T} \right)_v \right) = R \left( \ln(q_v) + T \left( \sum_K \frac{\Theta_{v,K}}{2T^2} + \sum_K \frac{(\Theta_{v,K}/T^2) e^{-\Theta_{v,K}/T}}{1 - e^{-\Theta_{v,K}/T}} \right) \right) = \\ &= R \left( \sum_K \left( \frac{\Theta_{v,K}}{2T} + \ln(1 - e^{-\Theta_{v,K}/T}) \right) + T \left( \sum_K \frac{\Theta_{v,K}}{2T^2} + \sum_K \frac{(\Theta_{v,K}/T^2) e^{-\Theta_{v,K}/T}}{1 - e^{-\Theta_{v,K}/T}} \right) \right) = \\ &= R \left( \sum_K \ln(1 - e^{-\Theta_{v,K}/T}) + \left( \sum_K \frac{(\Theta_{v,K}/T) e^{-\Theta_{v,K}/T}}{1 - e^{-\Theta_{v,K}/T}} \right) \right) = R \sum_K \frac{\Theta_{v,K}/T}{e^{\Theta_{v,K}/T} - 1} - \ln(1 - e^{-\Theta_{v,K}/T}) \end{aligned}$$

Результирующий вклад от молекулярных колебаний во внутреннюю термальную энергию имеет вид

$$E_v = R \sum_K \Theta_{v,K} \left( \frac{1}{2} + \frac{1}{e^{\Theta_{v,K}/T} - 1} \right)$$

Наконец, вклад в теплоемкость при постоянном объеме будет следующий

$$C_v = R \sum_K e^{\Theta_{v,K}/T} \left( \frac{\Theta_{v,K}/T}{e^{-\Theta_{v,K}/T} - 1} \right)^2$$

В формулы, приведенные выше, включены также низкочастотные моды. Некоторые из этих мод могут относиться к внутренним вращениям и поэтому они могут трактоваться отдельно, в зависимости от температуры и барьеров. Для того, чтобы облегчить поправки на эти моды, эти вклады выдаются на печать отдельно, и тем самым их можно исключить.

Низкочастотная мода in *Gaussian* определяется как мода, для которой больше пяти процентов ансамбля молекул, вероятно, существуют в возбужденных колебательных состояниях при комнатной температуре.

В других единицах это соответствует около  $625 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1.9 \times 10^{13} \text{ Hz}$  или колебательной температуре около  $900 \text{ K}$ .

## 11.5 Выходные данные результатов вычислений термодинамических характеристик по программе Gaussian

В этом разделе приведены комментарии, которые поясняют некоторые детали выдачи на печать результатов вычисления термодинамических параметров по программе Gaussian и связь с уравнениями, приведенными выше. Некоторые пояснения даны также в [18].

### 11.5.1 Расчеты частотных характеристик

В главе 10 указывалось, насколько важно расчеты колебательных спектров проводить для молекулярных структур, геометрия которых оптимизирована (для минимумов, переходных состояний и седловых точек более высокого порядка необходимо, чтобы первые производные от потенциальной энергии по всем параметрам должны быть равными нулю).

Ниже приведены результаты для молекулы  $C_2H_6$ , которые выдаются после расчетов частот (ключевое слово «freq») методом UHF/STO-3G (Opt).

-----

- Thermochemistry -

-----

Temperature 298.150 Kelvin. Pressure 1.00000 Atm.  
 Atom 1 has atomic number 6 and mass 12.00000  
 Atom 2 has atomic number 6 and mass 12.00000  
 Atom 3 has atomic number 1 and mass 1.00783  
 Atom 4 has atomic number 1 and mass 1.00783  
 Atom 5 has atomic number 1 and mass 1.00783  
 Atom 6 has atomic number 1 and mass 1.00783  
 Atom 7 has atomic number 1 and mass 1.00783  
 Atom 8 has atomic number 1 and mass 1.00783  
 Molecular mass: 30.04695 amu.

Далее выдаются некоторые характеристики молекулы, в частности, моменты инерции, температура. Главные оси и моменты инерции даны в атомных единицах. Энергия нулевых колебаний рассчитывается только для действительных частот (мнимые частоты не учитываются). Энергия нулевых колебаний вычисляется, используя только не мнимые частоты.

Principal axes and moments of inertia in atomic units:

	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>
EIGENVALUES --	22.28263	90.49932	90.49932
X	1.00000	0.00000	0.00000
Y	0.00000	1.00000	0.00000
Z	0.00000	0.00000	1.00000

**THIS MOLECULE IS A PROLATE SYMMETRIC TOP.**

**ROTATIONAL SYMMETRY NUMBER 1.**

**ROTATIONAL TEMPERATURES (KELVIN) 3.88705 0.95707 0.95707**  
**ROTATIONAL CONSTANTS (GHZ): 80.99317 19.94204 19.94204**  
**Zero-point vibrational energy 235528.5 (Joules/Mol)**  
**56.29266 (Kcal/Mol)**

Может появиться следующее предупреждение:

**WARNING -- EXPLICIT CONSIDERATION OF 1 DEGREES OF FREEDOM AS VIBRATIONS MAY CAUSE SIGNIFICANT ERROR**

Это может означать, с одной стороны, что структура не является минимумом. В этом случае необходимо еще раз оптимизировать структуру. Другая причина такого предупреждения может указывать на то, что в рассматриваемой системе имеет место внутреннее вращение.

Далее выдаются следующие характеристики молекулы:

**VIBRATIONAL TEMPERATURES: 455.61 1410.90 1410.90 1717.25 2099.97**  
**(KELVIN) 2099.97 2467.98 2535.41 2635.56 2635.56**  
**2658.28 2658.28 5135.92 5137.36 5390.25**  
**5390.25 5407.79 5407.79**

**Zero-point correction= 0.089704 (Hartree/Particle)**

Все результаты, которые выдаются затем, получены с учетом энергии нулевых колебаний. На первой линии приводится **поправка к внутренней термальной энергии**, которая рассчитывается по формуле

$$E_{tot} = E_t + E_r + E_v + E_e :$$

Thermal correction to Energy= 0.093057

Следующие две линии представляют, соответственно, поправки к энтальпии и свободной энергии Гиббса:

$$H_{corr} = E_{tot} + k_B T$$

$$G_{corr} = H_{corr} - TS_{tot}$$

где  $S_{tot} = S_t + S_r + S_v + S_e$

**Thermal correction to Enthalpy= 0.094005**

**Thermal correction to Gibbs Free Energy= 0.068316**

Свободная энергия Гиббса включает  $\Delta PV = \Delta NRT$ , поэтому, когда вычисляется  $\Delta G$  для реакции, приближенное равенство  $\Delta NRT \approx \Delta PV$  уже

учтено. Это означает, что  $\Delta G$  будет вычисляться корректно в том случае, когда число молей газа изменяется в течение реакции.

Следующие четыре линии представляют собой оценки полной электронной энергии  $\mathcal{E}_0$  молекулы с учетом различных термодинамических поправок (подчеркнем, что, в отличие от предыдущих разделов данного учебного пособия, в этом приложении символ  $E$  используется для обозначения внутренней термальной энергии, а для обозначения полной электронной энергии используется символ  $\mathcal{E}_0$ ).

<b>Sum of electronic and zero-point Energies (<math>=\mathcal{E}_0 + \mathcal{E}_{ZPE}</math>)</b>	<b>-78.216475</b>
<b>Sum of electronic and thermal Energies (<math>=\mathcal{E}_0 + E_{tot}</math>)</b>	<b>-78.213119</b>
<b>Sum of electronic and thermal Enthalpies (<math>=\mathcal{E}_0 + H_{corr}</math>)</b>	<b>-78.212174</b>
<b>Sum of electronic and thermal Free energies (<math>=\mathcal{E}_0 + G_{corr}</math>)</b>	<b>-78.237863</b>

В следующем разделе дана таблица индивидуальных вкладов во внутреннюю термальную энергию ( $E_{tot}$ ), в теплоемкость при постоянном объеме ( $C_{tot}$ ) и в энтропию ( $S_{tot}$ ). Для каждой низкочастотной моды будут приведены данные на линии, подобной последней линии в этой таблице (обозначается **VIBRATION 1**). На этой линии приводятся вклады такой низкочастотной моды в величины  $E_{tot}$ ,  $C_{tot}$  и  $S_{tot}$ . Это позволяет исключить эти значения, если окажется, что они являются источником ошибок.

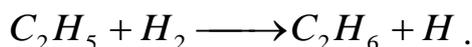
	<b>E (Thermal)</b>	<b>CV</b>	<b>S</b>
	<b>KCAL/MOL</b>	<b>CAL/MOL-KELVIN</b>	<b>CAL/MOL-KELVIN</b>
<b>TOTAL</b>	<b>58.394</b>	<b>8.934</b>	<b>57.593</b>
<b>ELECTRONIC</b>	<b>0.000</b>	<b>0.000</b>	<b>0.000</b>
<b>TRANSLATIONAL</b>	<b>0.889</b>	<b>2.981</b>	<b>36.134</b>
<b>ROTATIONAL</b>	<b>0.889</b>	<b>2.981</b>	<b>19.840</b>
<b>VIBRATIONAL</b>	<b>56.617</b>	<b>2.972</b>	<b>1.619</b>
<b>VIBRATION 1</b>	<b>0.704</b>	<b>1.642</b>	<b>1.327</b>

Наконец, приводится таблица индивидуальных вкладов в функцию распределения. Линии, которые обозначены BOT, это колебательные функции распределения, рассчитанные при условии, когда за нуль энергии принимается дно воронки; тогда как линии, обозначенные (V=0), вычислены для случая, когда за нуль энергии взят первый колебательный уровень. Опять, специальные линии отведены для низкочастотных мод.

	Q	LOG10(Q)	LN(Q)
TOTAL BOT	0.223527D-30	-30.650669	-70.575774
TOTAL V=0	0.409345D+11	10.612089	24.435239
VIB (BOT)	0.714003D-41	-41.146300	-94.742857
VIB (BOT) 1	0.594803D+00	-0.225627	-0.519526
VIB (V=0)	0.130755D+01	0.116459	0.268156
VIB (V=0) 1	0.127704D+01	0.106204	0.244544
ELECTRONIC	0.100000D+01	0.000000	0.000000
TRANSLATIONAL	0.647375D+07	6.811156	15.683266
ROTATIONAL	0.483587D+04	3.684475	8.483817

### 11.5.2 Расчеты энтальпии и свободной энергии реакции

Рассмотрим в деталях применение описанных выше формул для получения информации о термодимических параметрах для реакции, когда этильный радикал, взаимодействует с молекулой водорода; в результате продуктами такой реакции являются молекула этана и атом водорода



Расчеты проводятся для реакции в газовой фазе (как это принято в квантовой химии) при температуре 298.15К и 1.0 атмосфере. В таблице 11.1 приведены рассчитанные значения термодимических параметров для всех необходимых компонентов этой реакции.

Таблица 11.1

Рассчитанные значения термодинамических параметров для реакции



	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	H	C
$\epsilon_o$	-77.662998	-1.117506	-78.306179	-0.466582	-37.198393
$\epsilon_{ZPE}$	0.070833	0.012487	0.089704	0.000000	0.000000
$E_{tot}$	0.074497	0.014847	0.093060	0.001416	0.001416
$H_{corr}$	0.075441	0.015792	0.094005	0.002360	0.002360
$G_{corr}$	0.046513	0.001079	0.068316	0.010654	0.014545
$\epsilon_o + \epsilon_{ZPE}$	-77.592165	-1.105019	-78.216475	-0.466582	-37.198393
$\epsilon_o + E_{tot}$	-77.588501	-1.102658	-78.213119	-0.465166	-37.196976
$\epsilon_o + H_{corr}$	-77.587557	-1.101714	-78.212174	-0.464221	-37.196032
$\epsilon_o + G_{corr}$	-77.616485	-1.116427	-78.237863	-0.477236	-37.212938

Обычно для вычисления энтальпии реакции надо рассчитать теплоты образования и взять соответствующие суммы и разности

$$\Delta_r H^\circ(298K) = \sum_{products} \Delta_f H^\circ_{prod}(298K) - \sum_{reactants} \Delta_f H^\circ_{react}(298K)$$

Однако, поскольку в выходном файле программы Gaussian выдается сумма электронной энергии и термальной поправки на энтальпию образования молекулы, при этом для данной реакции атомы каждого элемента одни и те же с обеих сторон реакции, и поэтому атомные вклады в энтальпию одинаковы с каждой стороны реакции, то их можно исключить из рассмотрения. В результате, с использованием данных, приведенных в таблице 11.1, энтальпия реакция может быть рассчитана следующим образом:

$$\begin{aligned} \Delta_r H^\circ(298K) &= \sum (\epsilon_o + H_{corr})_{products} - \sum (\epsilon_o + H_{corr})_{reactants} = \\ &= ((-78.212174 + -0.464221) - (-77.587557 + -1.101714)) * 627.5095 = \\ &= 0.012876 * 627.5095 = 8.08 \text{ kcal/mol} \end{aligned}$$

Точно так же можно поступить при вычислении свободной энергии Гиббса для данной реакции

$$\begin{aligned} \Delta_r G^\circ(298K) &= \sum (\varepsilon_o + G_{corr})_{products} - \sum (\varepsilon_o + G_{corr})_{reactants} = \\ &= ((-78.237863 + -0.477236) - (-77.616485 + -1.116427)) * 627.5095 = \\ &= 0.017813 * 627.5095 = 11.18 \text{ kcal/mol} \end{aligned}$$

### 11.5.3. Пример вычисления скоростей реакции

Покажем, как можно рассчитать скорость реакции, используя данные, приведенные в выходном файле программы Gaussian.

Проведем расчет константы скорости для реакции



а также для подобной реакции, в которой атом водорода заменен на дейтерий:



Расчеты энергий и частот реагентов, продуктов и переходных состояний были проведены методом RHF/STO-3G, результаты приведены в таблице 11.2.

Как можно видеть из таблицы 11.2, конечная геометрия и полная электронная энергия каждого соединения не зависят от масс атомов. (Действительно, декартовы силовые константы сами не зависят от масс атомов). От масс атомов зависят величины, полученные из анализа колебательного движения атомов.

Для расчета константы скорости реакции используем известную формулу (К.Лейдлер. Кинетика органических реакций. М.Мир, 148 с., стр. 78)

$$k(T) = \frac{k_B T}{hc^o} e^{-\Delta^\ddagger G^\circ / RT}$$

Положим значение концентрации  $c^o=1$ .

На первом шаге вычисления скоростей реакций (а) и (б) рассчитаем свободную энергию активации:

Таблица 11.2.

Значения полных электронных энергий и энергий с учетом термальной поправки в свободную энергию Гиббса для атомов изучаемых молекул, а также активированного комплекса для реакции  $FH + Cl \rightarrow F + HCl$  (а) и дейтерозамещенного аналога этой реакции (б). Результаты получены методом RHF/STO-3G

Соединение	$\epsilon_0$	$\epsilon_0 + G_{\text{corr}}$
HF	-98.572847	-98.579127
HD	-98.572847	-98.582608
Cl	-454.542193	-454.557870
HCl	-455.136012	-455.146251
DCl	-455.136012	-455.149092
F	-97.986505	-98.001318
FHCl	-553.090218	-553.109488
FDCl	-553.090218	-553.110424

$$\begin{aligned} \Delta^\ddagger G^0(H) &= -553.109488 - (-98.579127 + -454.557870) \\ &= 0.027509 \text{ Hartrees} = \\ &= 0.027509 * 627.5095 = 17.26 \text{ kcal/mol} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta^\ddagger G^0(D) &= -553.110424 - (-98.582608 + -454.557870) = \\ &= 0.030054 \text{ Hartrees} = \\ &= 0.030054 * 627.5095 = 18.86 \text{ kcal/mol} \end{aligned}$$

Теперь мы можем вычислить скорости реакции  
(значения констант даны в приложении)

$$\begin{aligned} k(298, H) &= \frac{k_B T}{hc^0} e^{-\Delta^\ddagger G^0 / RT} = \\ &= \frac{1.380662 * 10^{-23} (298.15)}{6.626176 * 10^{-34} (1)} \exp\left(\frac{-17.26 * 1000}{1.987 * 298.15}\right) \\ &= 6.2125 * 10^{12} e^{-29.13} = 1.38 s^{-1} \end{aligned}$$

$$k(298, D) = 6.2125 * 10^{12} \exp\left(\frac{-18.86 * 1000}{1.987 * 298.15}\right)$$

$$= 6.2125 * 10^{12} e^{-31.835} = 0.0928 s^{-1}$$

Можно видеть, что реакция для дейтерозамещенного реагента протекает медленнее, как и следовало ожидать. Следует отметить, что для сложных реакций необходимо проводить более строгий анализ, включая, возможно, более строгий учет влияния низкочастотных мод на переходное состояние и учитывая возможные эффекты туннелирования.

#### 11.5.4 Энтальпия и свободная энергия образования

Расчет энтальпии образования можно произвести в несколько этапов.

На начальном этапе необходимо рассчитать энтальпии образования при температуре 0K ( $\Delta_f H^o(0K)$ ) молекулярных систем, участвующих в реакции. Следующий шаг – рассчитать энтальпии образования при температуре 298K.

Вычисление свободной энергии Гиббса для реакции проводится аналогично, но при этом следует добавить энтропийный член:

$$\Delta_f G^o(298) = \Delta_f H^o(298K) - T(S^o(M, 298K) - \sum S^o(X, 298K))$$

Уточним некоторые важные детали расчета, прежде чем приведем окончательные формулы. В приведенных ниже формулах индекс  $M$  – характеризует молекулу,  $X$  – обозначает элементы, из которых состоит молекула  $M$ ,  $x$  – число атомов  $X$  в молекуле  $M$ .

**Энергия атомизации молекулы**  $\sum D_o(M)$

Вычисляется, используя данные о полной энергии молекулы  $\varepsilon_o(M)$  и энергии нулевых колебаний молекулы  $\varepsilon_{zpe}(M)$ , по формуле

$$\sum D_o(M) = \sum x\varepsilon_o(X) - \varepsilon_o(M) - \varepsilon_{zpe}(M)$$

### Теплоты образования атомов при 0К, $\Delta_f H^\circ(X, 0K)$

В таблице 11.3 приведены рекомендованные значения теплоты образования для атомных элементов первого и второго ряда при 0К.

В верхней части таблицы представлены экспериментальные данные для теплот образования (Curtiss, et al., J.Chem.Phys. V. 106, 1063 (1997)). В нижней части таблицы для атомов Be, B, Si приведены данные, полученные комбинацией экспериментальных результатов с теоретическими поправками (Ochterski, et.al., J.Amer.Chem.Soc. V. 117, 11299 (1995))

### Энтальпийные поправки для атомных элементов

$H^\circ_X(298K) - H^\circ_X(0K)$  (они также приведены в таблице 3 и даны для элементов в их стандартных состояниях) делаются для того, чтобы конвертировать атомные теплоты образования при 0К к значениям при 298.15К. Эти поправки одни и те же для рассчитанных и экспериментальных значений. Подчеркнем, что поскольку поправки приводятся для элементов в их стандартном состоянии, эти данные отличаются от тех значений, которые получаются на выходе программы Gaussian из расчетов для изолированных атомов. Например, для атома водорода в таблице 11.3 приводится величина 1.01 ккал/моль, которая получена из выражения  $(H^\circ_{H_2}(298K) - H^\circ_{H_2}(0K)) / 2$

а не из выражения  $(H^\circ_H(298K) - H^\circ_H(0K))$ , как было бы рассчитано по программе Gaussian.

### Энтальпийная поправка для молекулы $H^\circ_M(298K) - H^\circ_M(0K)$ .

Для молекулы эта поправка есть  $H_{corr} - \varepsilon_{ZPE}(M)$ , где  $H_{corr}$  есть величина, которая на выходе программы печатается на линии, обозначенной «Thermal correction to Enthalpy». Следует помнить, что на выходе это значение дается в единицах Hartree/particle, и его надо конвертировать к ккал/моль. 1 Hartree=627.5095 kcal/mol.

### Энтропия для атомов $S^{\circ}_X(298K)$

Эти значения приведены в табл. 11.3 для элементов в их стандартном состоянии, и эти значения будут расходиться с теми, которые вычисляются по программе Gaussian для изолированных атомов в газовой фазе.

### Энтропия для молекулы $S^{\circ}_M(298K)$

По программе Gaussian вычисляется  $G=H-TS$  и эти значения выдаются на печать в строке под названием "Thermal correction to Gibbs Free Energy". Отсюда можно получить значение энтропии  $S=(H-G)/T$ .

В результате можно приступить к расчетам величин  $(\Delta_f H^{\circ}(298K))$  и  $(\Delta_f G^{\circ}(298K))$ , которые включают следующие этапы:

1) Расчет  $(\Delta_f H^{\circ}(M,0K))$  для каждой молекулы, который проводится по формуле:

$$\begin{aligned}\Delta_f H^{\circ}(M,0K) &= \sum_{atoms} x\Delta_f H^{\circ}(X,0K) - \sum D_0(M) = \\ &= \sum_{atoms} x\Delta_f H^{\circ}(X,0K) - \left( \sum_{atoms} x\varepsilon_0(X) - \varepsilon_0(M) \right)\end{aligned}$$

2) Вычисление  $(\Delta_f H^{\circ}(M,298K))$  для каждой молекулы по формуле:

$$\begin{aligned}\Delta_f H^{\circ}(M,298K) &= \Delta_f H^{\circ}(M,0K) + (H^{\circ}_M(298K) - H^{\circ}_M(0K)) \\ &- \sum_{atoms} x(H^{\circ}_X(298K) - H^{\circ}_X(0K))\end{aligned}$$

3) Вычисление  $(\Delta_f G^{\circ}(M,298K))$  для каждой молекулы с использованием формулы:

$$\Delta_f G^{\circ}(M,298K) = \Delta_f H^{\circ}(298K) - 298.15(S^{\circ}(M,298K) - \sum S^{\circ}(X,298K))$$

В результате для описанной выше реакции можно получить следующие результаты:

$$\begin{aligned}\Delta_f H^{\circ}(C_2H_6,0K) &= 2 * 169.98 + 6 * 51.63 - \\ &- 627.5095 * (2 * (-37.198393) + 6 * (-0.466582) - (-78.216475)) = \\ &= 649.74 - 627.5095 * 1.020197 = 9.56\end{aligned}$$

$$\Delta_f H^\circ(C_2H_6, 298K) = 9.56 + 627.5095 * (0.094005 - 0.089704) - (2 * 0.25 + 6 * 1.01) = 9.56 + 2.70 - 6.56 = 5.70$$

$$\Delta_f G^\circ(C_2H_6, 298K) = 5.70 + 298.15(627.5095 * (0.094005 - 0.068316) / 298.15 - (2 * 37.787 + 6 * 27.418) / 1000) = 5.70 + 298.15 * (0.054067 - 0.240082) = -49.76$$

Таблица 11.3.

Экспериментальные и рассчитанные значения энтальпии образования элементов (ккал/моль) и энтропии атомов (кал /моль К<sup>-1</sup>)

Эксперимент			
Элемент	$\Delta_f H^\circ(0K)$	$H^\circ(298K) - H^\circ(0K)$	$S^\circ(298K)$
H	51.63	1.01	27.418
Li	37.69	1.10	33.169
Be	76.48	0.46	32.570
B	136.2	0.29	36.672
C	169.98	0.25	37.787
N	112.53	1.04	36.640
O	58.99	1.04	38.494
F	18.47	1.05	37.942
Na	25.69	1.54	36.727
Mg	34.87	1.19	8.237
Al	78.23	1.08	39.329
Si	106.6	0.76	40.148
P	75.42	1.28	39.005
S	65.66	1.05	40.112
Cl	28.59	1.10	39.481
Комбинированные значения			
Элемент	$\Delta_f H^\circ(0K)$	$H^\circ(298K) - H^\circ(0K)$	$S^\circ(298K)$
Be	75.8	0.46	32.570
B	136.2	0.29	36.672
Si	108.1	0.76	40.148

## 12. Реакции внутримолекулярной перегруппировки с переносом протона в окиси азометина

В качестве примера рассмотрим применение методов квантовой химии для изучения поверхности потенциальной энергии реакции внутримолекулярной перегруппировки с переносом протона в окиси азометина.

Методом UHF/6-311G(3d) были проведены вычисления пространственной и электронной структуры минимумов, возможных интермедиатов и переходных состояний в реакции изомеризации окиси азометина в трехчленный оксазиридин и оксазиридина в амид. Установлены два канала реакции.

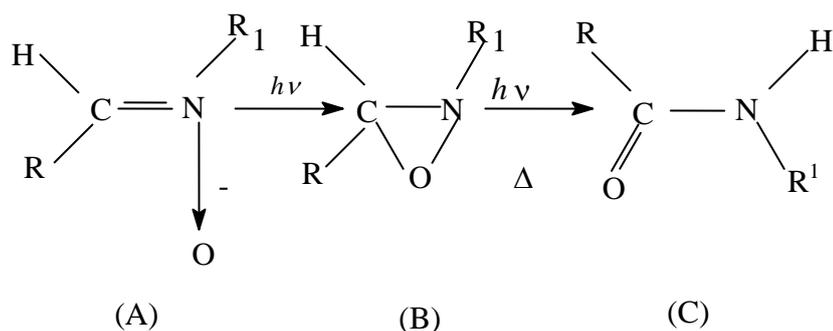
Известно, что производные окисей азометина (которые принято называть «нитроны») CHR1-NOR2 (R1=C6H5, R2=C6H4NO2) проявляют фотохимическую активность, в связи с чем они могут служить перспективными объектами для оптических исследований в пико- и фемтосекундном диапазоне. Известно, что их облучение приводит к изомерным оксазиридинам, которые затем могут термически или фотохимически перегруппировываться в амиды. Поэтому изучение процессов изомеризации в таких системах методами квантовой химии и молекулярной динамики представляет значительный практический интерес.

В данной работе предметом исследования были процессы внутримолекулярной перегруппировки в окиси азометина CH<sub>2</sub>N(O)H, которую можно рассматривать как модельную систему для более сложных фотохимически активных производных С-п-нитрофенил-N-фенилнитронов pNO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-C(H)=N(O)-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>. Процессы изомеризации охватывают много степеней свободы, и их интерпретация, в целом, задача непростая даже для молекулярной системы в основном состоянии. Наличие экспериментальных

данных и относительная простота системы делают ее, на наш взгляд, удобной моделью для изучения более сложных молекул.

Согласно традиционным химическим представлениям окиси азотинов обычно представляют в виде резонансного гибрида трех канонических форм.

Схема 1



С точки зрения реакционной способности нитронов, подвергающихся, с одной стороны, электрофильной атаке по кислороду, с другой - нуклеофильной атаке по углероду, наибольшее значение имеет структура 1 («растянутый карбонил»).

Для стационарных точек проводился полный анализ колебательных частот, а также были проведены расчеты внутренней координаты реакции (IRC) с целью доказательства, что найденные переходные состояния соответствуют изучаемым процессам. Для этих вычислений использовались программные пакеты GAMESS и Gaussian 94.

*Результаты вычислений структуры стационарных точек вдоль координаты реакции квантовохимическими методами*

Структуры реагента R, оксазиридина (Int 1) и конечного продукта P, рассчитанные неограниченным методом Хартри-Фока-Рутана в базисе 6-311G(3d), представлены на Рис.3.

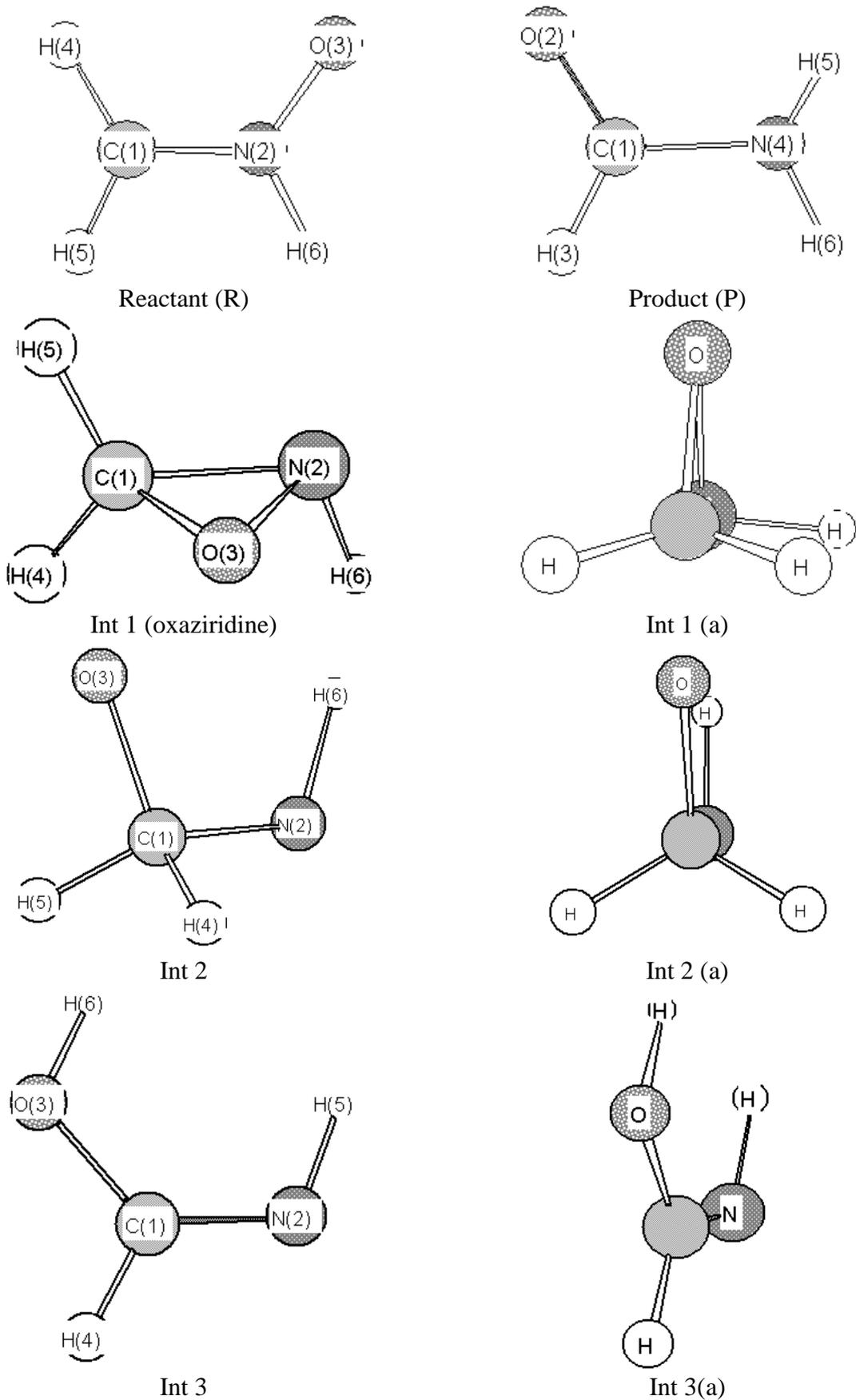
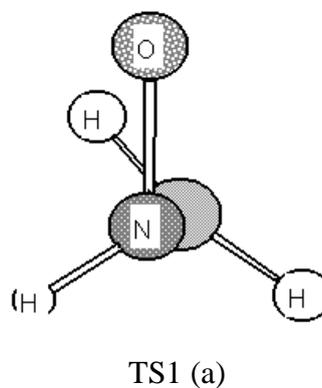
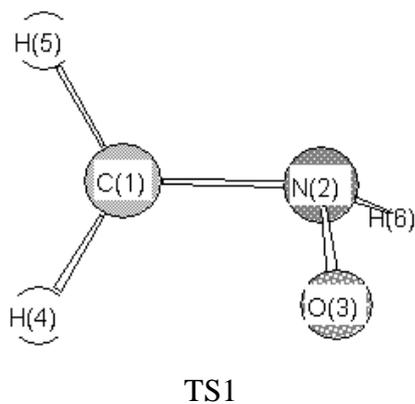


Рис. 3. Структуры реактанта R, конечного продукта P, оксазиридина (Int 1), интермедиатов Int2 и Int3 и их проекции Ньюмена

Как показали квантовохимические расчеты, на пути от реактанта R к оксазиридину имеется одно переходное состояние TS1. Его пространственная структура (в проекции Ньюмена) показана на Рис. 4. По сравнению с геометрией нитрона в TS1 связь N-O удлиняется до значения 1.33Å, угол O-N-C уменьшается до значения 92.41°, связи N-H6 и N-O выходят из плоскости, причем, группа N(O)H разворачивается в направлении, при котором неподеленная электронная пара (НЭП) атома азота располагается в плоскости, копланарной плоскости атомов CH<sub>2</sub>. Энергия активации из основного состояния реагента довольно высока и составляет 64.69 ккал/моль.

Расчеты методом внутренней координаты реакции (IRC) из геометрии переходного состояния TS1 привели при спуске в одну сторону, к структуре реактанта, а в другую сторону – к структуре оксазиридина, энергия которого ниже энергии реактанта всего на 0.34 ккал/моль.

Реакционный путь от оксазиридина к конечному продукту – амиду гораздо более сложный. На пути от оксазиридина к продукту квантовохимические расчеты показали наличие двух интермедиатов - Int2 и Int3 и, соответственно, трех переходных состояний - TS2, TS3 и TS4. Структуры этих интермедиатов показаны на Рис.3, а переходные состояния (в проекциях Ньюмена) изображены на Рис. 4.



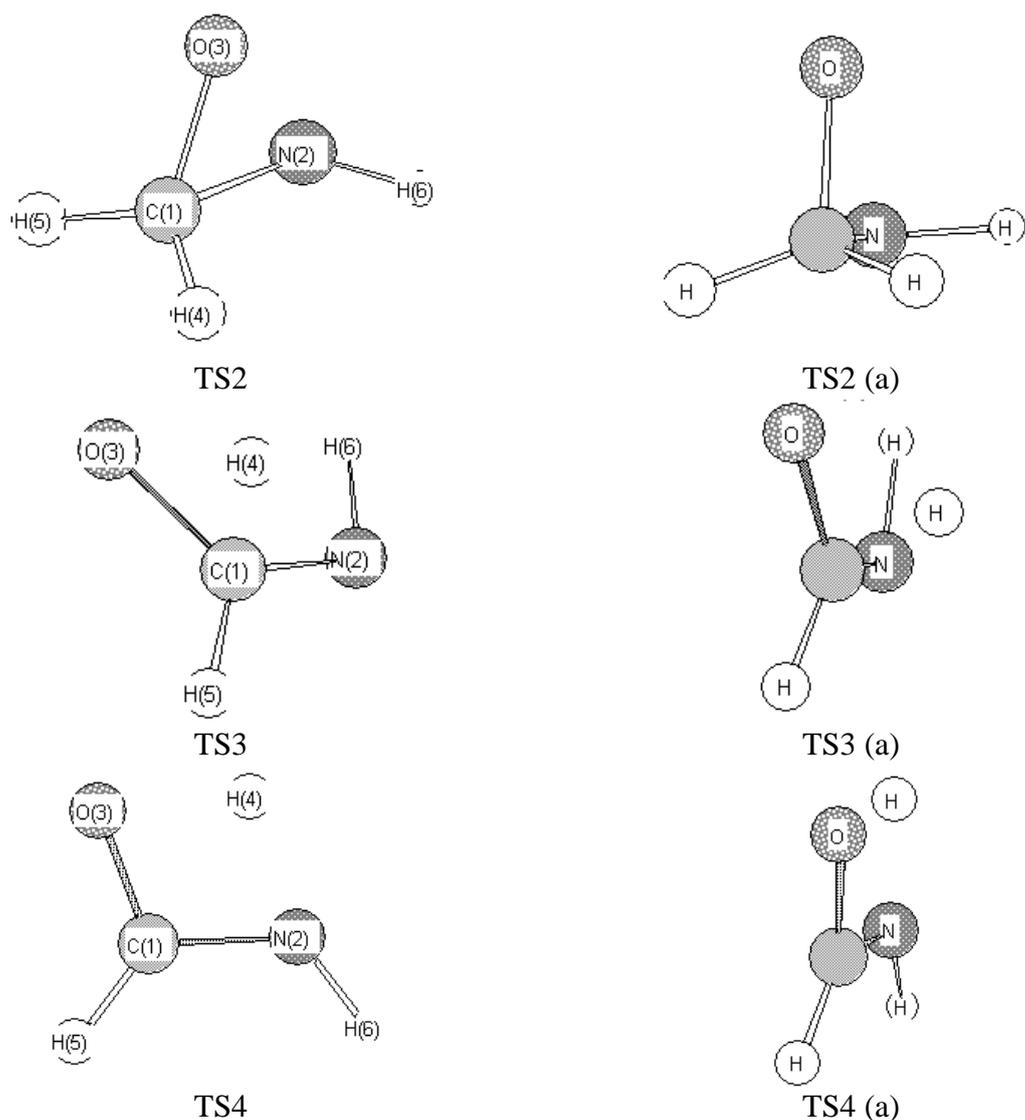


Рис. 4. Структуры переходных состояний и их проекции Ньюмена

На первом этапе на пути от оксазиридина к продукту происходит удлинение связи N-O по сравнению с равновесным значением в оксазиридине, равным  $1.43\text{\AA}$ . Раскрытие трехчленного - оксазиридина начинается с удлинения связи N-O (в базе 6-311G(3d) первоначальное значение равно  $1.44\text{\AA}$ ) и постепенного увеличения валентного угла между связями C-N и C-O (в базе 6-311G(3d) равновесное значение равно  $62.45^\circ$ ). Проведенное нами сканирование поверхности потенциальной энергии (ППЭ) для ряда значений длины связи N-O с оптимизацией всех остальных параметров показало, что, начиная со значений N-O, равных  $1.64\text{\AA}$  (в базисах 3-21G, 6-311(3d)), образуется бирадикальная синглетная структура связи N-O и возникает ненулевое распределение спиновой

плотности на атомах азота и кислорода (спиновая плотность на атоме N =+0.61, на атоме O составляет -0.56) (Рис. 5)

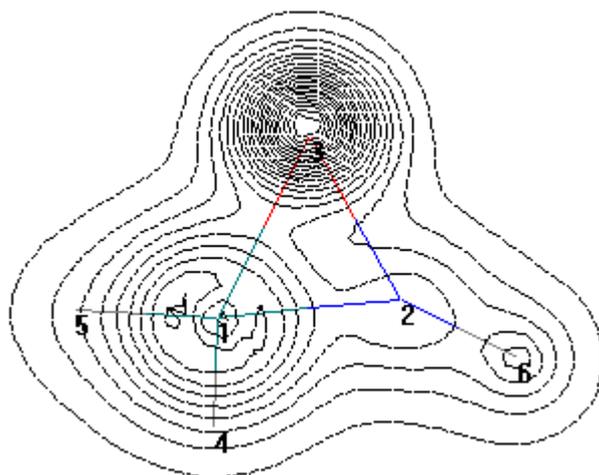


Рис. 5. Распределение спиновых плотностей в трехчленном гетероцикле CNO.

При этом происходит постепенный поворот связи N-H6 в направлении увеличения двугранного угла H6-N-C-H4 и, соответственно, – уменьшение двугранного угла O-C-N-H6. В конечном счете, устанавливается равновесная открытая конфигурация - интермедиат Int 2 с двугранным углом H(6)-N-C-O, близким к нулю (связи N-H6 и C-O в заслоненном положении) (см. Рис.4, TS2). При разрыве связи N-O раскрытие трехчленного гетероцикла происходит таким образом, что связь C-O устанавливается в транс-положение относительно неподеленной пары азота. Это можно объяснить известным фактом, что неподеленная электронная пара (НЭП) занимает больший объем, чем пара электронов на орбитали, участвующей в образовании ординарной связи, и при транс-конфигурации эффекты стереоэлектронного отталкивания минимальны.

Проведенные нами расчеты энергии и геометрии переходного состояния TS2 в зависимости от базиса показали, что включение d-орбиталей (базис 6-311(3d)) приводит к заметному понижению величины активационного барьера между оксазиридином и TS2, который по

сравнению с реагентом составляет всего 5.93 ккал/моль. По сравнению с оксазиридином этот барьер составляет 6.27 ккал/моль.

Начиная с открытой структуры Int 2, нами обнаружены два канала реакции. Один путь идет через образование интермедиата Int 3 и, соответственно, через два переходных состояния – TS3 – между Int2 и Int3 и переходное состояние TS4 – между Int 2 и амидом. Диаграмма этого процесса изображена на рис.6.

Образование интермедиата Int 3 сопровождается отрывом атома водорода H4 и присоединением его к атому кислорода. Отрыв атома водорода H4 можно видеть на Рис. 4 (TS3). В TS3 расстояние между H4 и атомом углерода C1 равно 1.25 Å, расстояние между оторванным водородом H4 и атомом кислорода составляет 1.32 Å. Активационный барьер при переходе от Int 2 к Int3 составляет 31.45 ккал/моль. Расчеты методом внутренней координаты реакции показали спуск по координате в одну сторону – к открытой структуре Int 2, в другую сторону – к интермедиату Int 3. Этот процесс экзотермический, энергия реакции на этом отрезке составляет 44.28 ккал/моль. Интермедиат Int 3 имеет структуру, в которой группа C-O-N и связь N-H находятся в цис-положении относительно друг друга. В результате группа C-O-N находится в транс-положении относительно НЭП азота. Как отмечалось выше, при транс-расположении относительно НЭП азота эффекты стереоэлектронного отталкивания меньше, чем при цис-расположении. От интермедиата Int3 через переходное состояние TS4 реакция идет к образованию продукта – амида. В переходном состоянии TS4 атом водорода H4 отрывается от атома кислорода (расстояние от атома H4 до кислорода равно 1.31 Å, до атома азота 1.32 Å, до атома углерода 1.56 Å).

Квантовохимические вычисления позволили обнаружить также другой канал реакции. Он совпадает с первым каналом на пути реакции от исходного реагента – нитрона до оксазиридина, от оксазиридина этот путь также идет через образование открытой структуры Int 2, а далее, в отличие

от первого канала, он идет через переходное состояние TS5 непосредственно к амиду. Значения энергии и геометрических параметров представлены в таблицах 1 и 2.

Этот путь изображен на диаграмме относительных энергий, представленной на Рис. 6.

На этом пути к атому азота переходит атом H5, а атом H6 попрежнему остается в цис-положении к атому кислорода. Этот канал энергетически выгоднее по сравнению с первым реакционным путем, в котором образуется интермедиат Int 3 со связью OH, на 4.8 ккал/моль.

Подводя итоги, следует отметить, что результаты, полученные как методами квантовой химии, так и методами прямой молекулярной динамики, полностью согласуются между собой. Кроме того, они взаимно дополняют друг друга. Оба метода позволили выявить два реакционных канала на поверхности потенциальной энергии основного состояния в реакции перегруппировки нитронов. Один канал, более предпочтительный, идет от реагента, через одно переходное состояние TS1 к трехчленному оксазиридину, затем через переходное состояние TS2 к ациклическому интермедиату Int2 и далее через переходное состояние TS5 непосредственно к продукту. Протон H4 (или H5) непосредственно переходит к атому азота. При раскрытии трехчленного оксазиридина за счет разрыва связи N-O образуется бирадикальная синглетная структура, что, в конечном счете ведет к образованию интермедиата Int 2 с заслоненными связями C-O и N-H.

Другой канал совпадает с первым по пути от реагента к интермедиату Int2. Однако далее реакция идет к продукту через образование двух переходных состояний – TS3 и TS4 и интермедиата Int3.

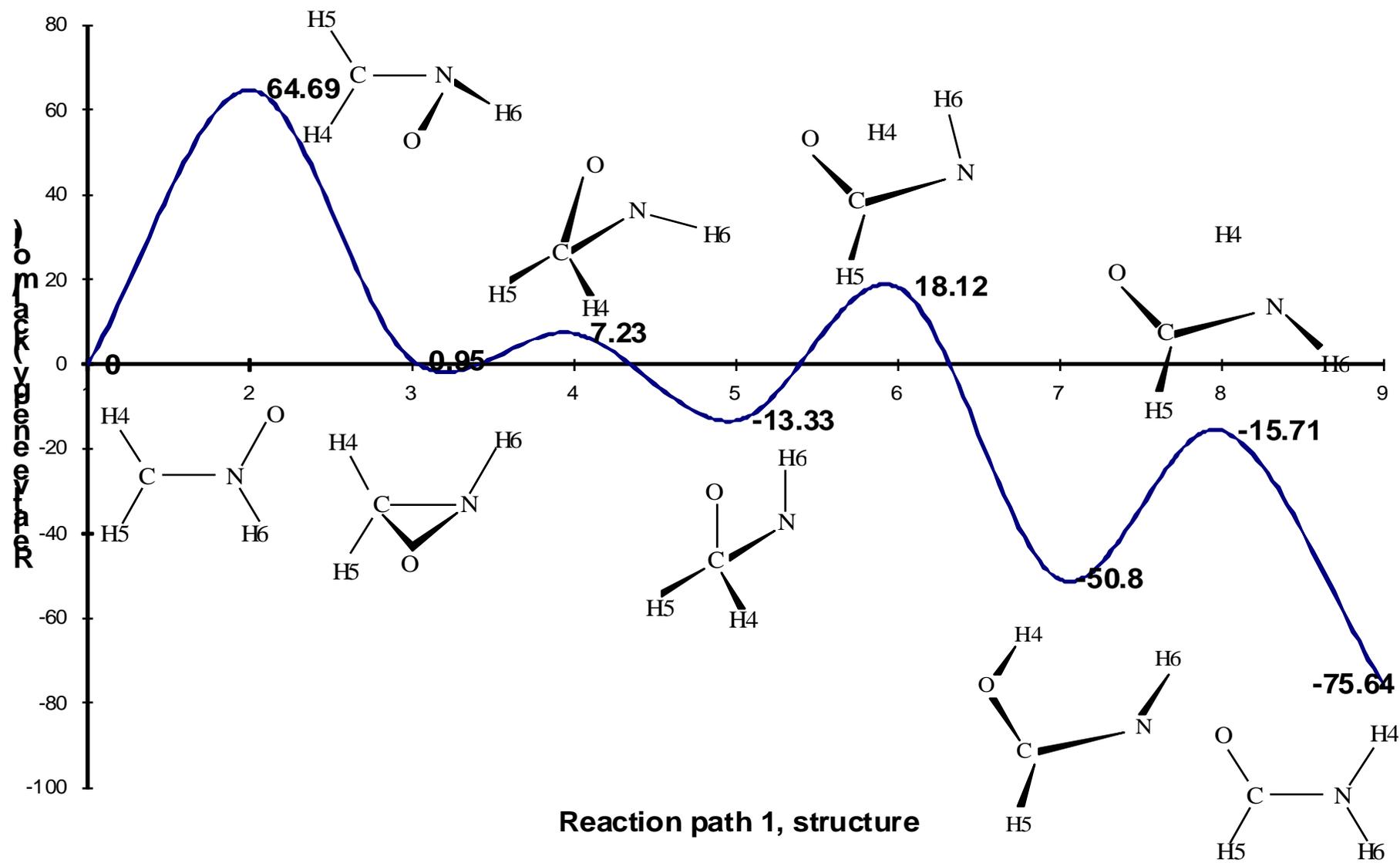


Рис. 6.

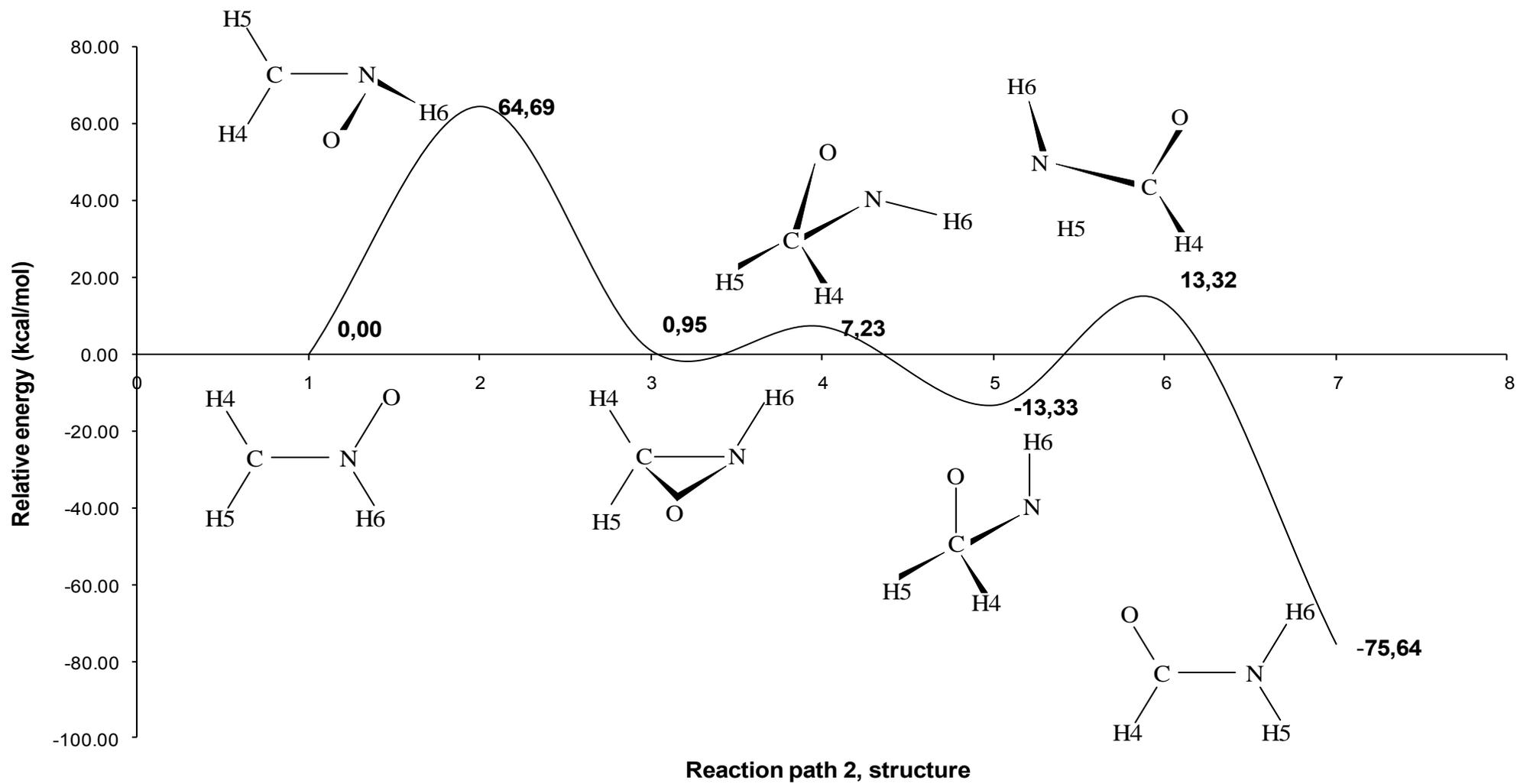


Рис. 7.

## Приложение

### Использованные обозначения и значения констант

$C_e$  = contribution to the heat capacity due to electronic motion

$C_r$  = contribution to the heat capacity due to rotational motion

$C_{\text{tot}}$  = total heat capacity ( $C_t + C_r + C_v + C_e$ )

$C_t$  = contribution to the heat capacity due to translation

$C_v$  = contribution to the heat capacity due to vibrational motion

$E_e$  = internal energy due to electronic motion

$E_r$  = internal energy due to rotational motion

$E_{\text{tot}}$  = total internal energy ( $E_t + E_r + E_v + E_e$ )

$E_t$  = internal energy due to translation

$E_v$  = internal energy due to vibrational motion

$G_{\text{corr}}$  = correction to the Gibbs free energy due to internal energy

$H_{\text{corr}}$  = correction to the enthalpy due to internal energy

$I$  = moment of inertia

$K$  = index of vibrational modes

$N$  = number of moles

$N_A$  = Avogadro's number

$P$  = pressure (default is 1 atmosphere)

$R$  = gas constant = 8.31441 J/(mol K) = 1.987 kcal/(mol K)

$S_e$  = entropy due to electronic motion

$S_r$  = entropy due to rotational motion

$S_{\text{tot}}$  = total entropy ( $S_t + S_r + S_v + S_e$ )

$S_t$  = entropy due to translation

$S_v$  = entropy due to vibrational motion

$T$  = temperature (default is 298.15)

$V$  = volume

$\Theta_r, \Theta_{r,(xyz)}$  = characteristic temperature for rotation (in the  $x, y$  or  $z$  plane)

$\Theta_{v,K}$  = characteristic temperature for vibration  $K$

$k_B$  = Boltzmann constant =  $1.380662 \times 10^{-23}$  J/K

$\epsilon_n$  = the energy of the  $n$ -th energy level

$\omega_n$  = the degeneracy of the  $n$ -th energy level

$\sigma_r$  = symmetry number for rotation

$h$  = Planck's constant =  $6.626176 \times 10^{-34}$  J s

$m$  = mass of the molecule

$n$  = number of particles (always 1)

$q_e$  = electronic partition function

$q_r$  = rotational partition function

$q_t$  = translational partition function

$q_v$  = vibrational partition function

$\mathcal{E}_{\text{ZPE}}$  = zero-point energy of the molecule

$\mathcal{E}_0$  = the total electronic energy, the MP2 energy for example

$H^\circ, S^\circ, G^\circ$  = standard enthalpy, entropy and Gibbs free energy — each compound is in its standard state at the given temperature

$\Delta^\ddagger G^\circ$  = Gibbs free energy of activation

$c^\circ$  = concentration (taken to be 1)

$k(T)$  = reaction rate at temperature T

## Литература

1. В.И.Минкин, Б.Я.Симкин, Р.М.Миняев. Теория строения молекул. Ростов-на-Дону, «Феникс», 1997, 558 с.
2. В.И.Минкин, Б.Я.Симкин Р.М.Миняев . Квантовая химия органических соединений. Механизмы реакций. М. «Химия».1986, 246с.
3. Р.М.Миняев. Успехи химии. Т. 63 (11) 1994, 939-961.
4. Г.М.Жидомиров, А.А.Багатурьянц, И.А.Абронин. Прикладная квантовая химия, М., Химия, 1979, 295 с.
5. М.В.Базилевский, В.М.Рябой, в кн. «Современные проблемы квантовой химии», Л. Наука. 1987, с. 3-56.
6. Д.Химмельблау. Прикладное нелинейное программирование. М., 1975. 535 с.
7. K.Müller, L.D.Brown, Theor.Chim.Acta (Berl), 1979, V.53, N 1, p.75-93.
8. T.A.Halgren, W.N.Lipscomb.J.Chem.Phys.Lett., 1977, v. 49, N 2, p.225-231.
9. C.J.Cerjan, W.N.Miller.- J.Chem.Phys, 1981, v.75, N 6, p.2800-2806.
10. J.Simons, P.Jorgensen, H.Taylor, J.Ozment. J.Phys.Chem.1983, v.87, N 15, p. 2745-2753.
11. K. Fukui. J.Phys.Chem. 1970, V. 74, p. 4161
12. K. Fukui Acc.Chem.Res 1981 , 14, 363-368
13. K.Ishida, K.Morokuma, A.Komornicki . J.Chem.Phys. 1977, V.66. № 5, 2153-2156 (ИМК).
14. C.Gonzales, H.B.Schlegel. J.Chem.Phys. 1989V. 90(4), P. 2154-2161.
15. C.Gonzales, H.B.Schlegel. J.Phys.Chem. 1990.V. 94, P. 5523-5527.
16. M.Page, J.W.McIver. J.Chem. Phys. 1988.- V. 88. p.922.
17. E.B.Wilson, Jr., J.C.Decius, P.C.Cross. Molecular vibrations (The Theory of Infrared and Raman Vibrational Spectra). New York- London -Toronto. 1960.
18. Electronic Structure Methods, Second Edition" by James B. Foresman and Frisch.
19. В.И.Барановский. Квантовая механика и квантовая химия. М. Издательский центр "Академия", 2008. – 384 с.

20. Немухин А.В. Молекулярное моделирование с программой PC GAMESS: от двухатомных молекул до ферментов/  
А.В.Немухин, Б.Л.Григоренко, А.А.Грановский// Вестн. Москов. ун-та. Сер.2. Химия. – 2004. - Т. 45. - №2. - С. 75-102.
21. Бандура А.В. Неэмпирические расчеты кристаллов в атомном базисе с использованием интернет-сайтов и параллельных вычислений/  
А.В.Бандура, Р.А.Эварестов. – СПбГУ, 2004.
22. Физические методы исследования неорганических веществ/  
[Т.Г.Бандура и др.]; под ред. А.Б.Никольского.– М.: Издательский центр "Академия", 2006.

Учебное пособие

**Аминова** Роза Мухаметовна

**ПОВЕРХНОСТИ ПОТЕНЦИАЛЬНОЙ ЭНЕРГИИ  
МОЛЕКУЛЯРНЫХ СИСТЕМ.  
КВАНТОВОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА ППЭ**