

Федеральное агентство по образованию  
ГОУ ВПО «Иркутский государственный университет»

**В. Б. КОБЫЧЕВ**

**КВАНТОВАЯ ХИМИЯ НА ПК**  
**КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ**  
**МОЛЕКУЛЯРНЫХ СИСТЕМ**

Учебно-методическое пособие

Иркутск  
2006

УДК 541.1:530.145:681.3(077)

ББК 24.5я7

К55

Печатается по решению редакционно-издательского совета  
Иркутского государственного университета

Рецензенты:

д-р хим. наук, проф. *Н. М. Витковская*,

д-р хим. наук, проф. *Л. Б. Кривдин*

**Кобычев В. Б.**

К55      Квантовая химия на ПК: Компьютерное моделирование молекулярных систем : учеб.-метод. пособие / В. Б. Кобычев. – Иркутск : Иркут. гос. ун-т, 2006. – 87 с.

Рассмотрено практическое использование методов квантовой химии для компьютерного моделирования молекулярных систем.

Изложены детали использования методов квантовой химии, расширяющие рамки общего курса «Квантовая механика и квантовая химия». Предложены задания, позволяющие читателю освоить на практике ключевые шаги квантово-химического расчета: выбор модели, задание и оптимизация молекулярной геометрии, определение типа стационарных точек, анализ электронного распределения, оценка теплот и активационных барьеров химических реакций, теоретический расчет спектральных характеристик.

Пособие предназначено для студентов и аспирантов химического факультета ИГУ.

Библиогр. 13 назв. Ил. 26.

УДК 541.1:530.145:681.3(077)

ББК 24.5я7

© Кобычев В. Б., 2006

© ГОУ ВПО «Иркутский государственный университет», 2006

## Оглавление

Предисловие .....	4
Тема 1. Описание пространственного строения молекулы .....	5
Тема 2. Поверхность потенциальной энергии. Равновесная геометрия .....	17
Тема 3. Потенциальные поверхности. Переходные состояния. Активационные барьеры .....	30
Тема 4. Системы с открытыми оболочками .....	49
Тема 5. Энергия корреляции. Методы КВ и МР( <i>n</i> ). Возбужденные состояния и УФ-спектры.....	55
Тема 6. Электронное распределение в молекулах и реакционная способность. ....	64
Тема 7. Термодинамика и термохимия. Химическое равновесие.	76
Рекомендуемая литература.....	87

## Предисловие

В настоящее время методы квантовой химии стали достаточно обычным средством исследования строения и путей превращения молекулярных систем. Многие, в том числе достаточно сложные, вычислительные схемы реализованы в многофункциональных программных комплексах, таких, как программа GAUSSIAN, ставшая сегодня стандартом *de facto*, GAMESS, привлекательная как рядом интересных алгоритмов, в том числе обеспечивающих высокую эффективность в расчетах на персональных компьютерах, так и бесплатным доступом к исходным текстам, и других.

Предлагаемое читателю учебно-методическое пособие ориентировано именно на химика, не занимающегося профессионально квантовой химией, и намеренного использовать современные квантово-химические программы как некий «черный ящик». Такой подход вполне имеет право на существование, и здесь мы намерены, с одной стороны, продемонстрировать возможности современного программного обеспечения, а с другой стороны – предостеречь от возможных ошибок, часто связанных с некорректной постановкой задачи. Представленный материал не имеет жесткой привязки к какому-либо конкретному программному пакету. Все предлагаемые примеры могут быть решены, например, с помощью бесплатной программы PC GAMESS, работающей в среде Windows. В то же время средства визуализации часто бывают полезны (даже для простого контроля результатов). Очень удобную (хотя, к сожалению, не бесплатную) среду предоставляют программы GAUSSIAN-03W в комплексе с визуализатором GVIEW, а также программа Hyperchem. В то же время вполне удовлетворительными возможностями обладают многие бесплатные программы, например, MOLDEN или MOLEKEL.

Идеи и методы современной квантовой химии широко представлены в оригинальных и обзорных статьях, специальной и учебной литературе. Здесь мы лишь кратко охарактеризуем используемые методы и подходы в той степени, в которой они необходимы для решения поставленных химических задач.

## Тема 1. Описание пространственного строения молекулы

При изучении темы необходимо повторить:

Из курса «Квантовая механика и квантовая химия»:

- Точечные группы симметрии.
- Элементы симметрии (оси вращения  $C_n$ , плоскости симметрии, зеркально-поворотные оси, центр инверсии).
- Определение точечной группы симметрии молекул.
- Анализ результатов квантово-химических расчетов.

Из курса «Строение вещества»:

- Число координат, необходимое для описания системы  $N$  ядер.
- Внутренние координаты.
- Число независимых координат, необходимое для описания системы  $N$  ядер.
- Число колебательных степеней свободы.

### Необходимые сведения

#### 1. Задание декартовых координат всех ядер молекулы

Квантово-химические программы используют различные соглашения о формате ввода информации. Мы условимся использовать формат программы GAMESS, требующий указать для каждого атома:

Имя атома	Заряд ядра	$x$	$y$	$z$
O	8,0	0,0	0,0	0,0
H1	1,0	0,9572	0,0	0,0
H2	1,0	-0,2397	0,9267	0,0

В приведенном примере для молекулы воды кислородный атом помещен в начало координат, одна из связей O–H направлена вдоль оси  $x$ , молекула расположена в плоскости  $xu$  (рис. 1.1,  $a$ ). Все координаты легко рассчитать, зная длины связей O–H (0,9572 Å) и величину валентного угла  $\angle\text{HOH}$  (104,5°).

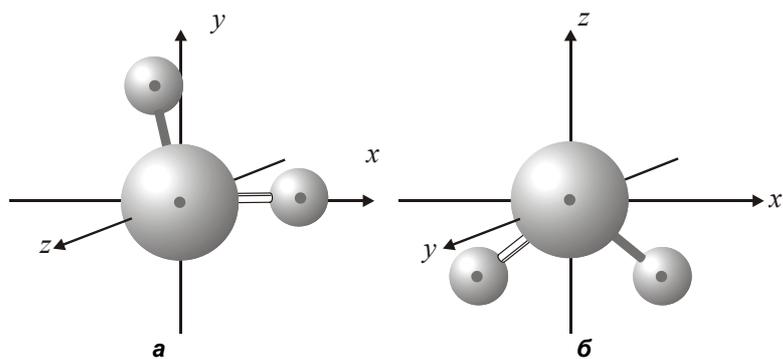


Рис. 1.1. Возможные ориентации молекулы воды относительно системы декартовых координат

Та же молекула может быть иначе расположена относительно системы координат, например, так, чтобы ось симметрии второго порядка  $C_2$  совпала с осью  $z$  (рис. 1.1, б).

Имя атома	Заряд ядра	$x$	$y$	$z$
O	8,0	0,0000	0,0	0,0000
H1	1,0	0,7568	0,0	-0,5860
H2	1,0	-0,7568	0,0	-0,5860

Это, конечно, не должно повлиять на результат квантово-химического расчета, однако может оказаться полезным при анализе, например, состава МО.

## 2. Использование свойств симметрии молекулы

В предыдущем примере координаты атомов H1 и H2 в молекуле воды, принадлежащей точечной группе  $C_{2v}$ , отличаются только знаком координаты  $x$ . Программа GAMESS способна оперировать группой симметрии молекулы, что позволяет использовать только **уникальные** координаты. Так, для построения молекулы бензола ( $D_{6h}$ , рис. 1.2) достаточно сообщить программе группу симметрии и координаты двух атомов:

C	6,0	1,397	0,0	0,0000
H	1,0	2,488	0,0	0,0000

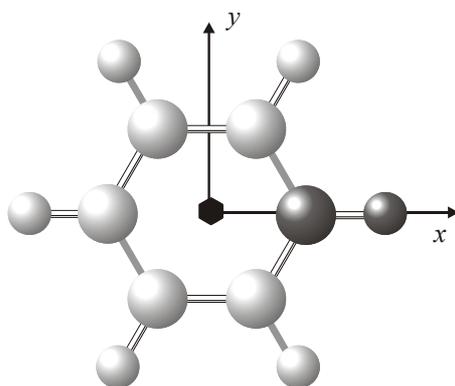


Рис. 1.2. Молекула бензола. Выделены уникальные атомы С и Н

При этом, однако, следует соблюдать некоторые соглашения:

1. Главная ось  $C_n$  (если она есть) направлена по оси  $z$ ;
2. Перпендикулярная главной оси ось  $C_2$  (если она есть) направлена по оси  $x$ ;
3. Плоскость симметрии  $\sigma_v$  (если она есть) совпадает с плоскостью  $xz$ ;
4. Горизонтальная плоскость  $\sigma_h$  (если она есть) совпадает с плоскостью  $xy$ .

Можно убедиться, что в приведенном примере молекулы бензола эти требования выполнены. Еще несколько примеров:

#### 1. Молекула аммиака

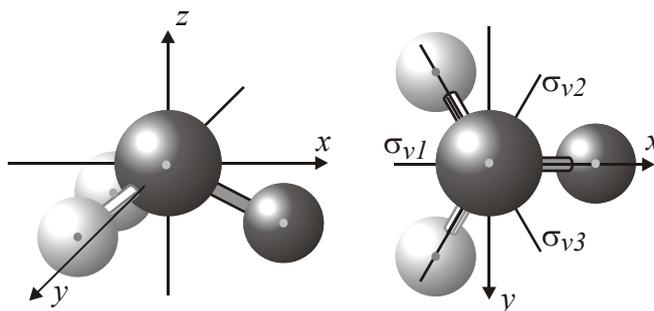


Рис. 1.3. Молекула  $\text{NH}_3$ . Выделены уникальные атомы N и H

В молекуле аммиака (точечная группа  $C_{3v}$ , рис. 1.3) используются правила 1 и 3. Атом азота лежит на оси  $z$  ( $x = 0$  и  $y = 0$ ). Удобно, но не обязательно, положить для него также  $z = 0$ . Уникальный атом водорода расположен в плоскости  $xz$ . Для описания молекулы достаточно задания двух атомов:

N	7,0	0,0000	0,0	0,0000
H1	1,0	0,9491	0,0	-0,3454

## 2. Молекула этана (заторможенная конформация)

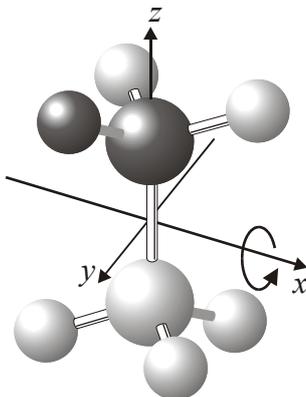


Рис. 1.4. Молекула этана. Выделены уникальные атомы С и Н

В молекуле этана в заторможенной конформации ( $D_{3d}$ , рис. 1.4) атом углерода располагается на оси  $z$  (правило 1) на расстоянии, равном половине длины связи  $C-C$ , от начала координат (правило 2). Уникальный атом водорода (обратите внимание!) лежит в плоскости  $yz$  (правило 2 важнее, чем правило 3).

Координаты двух уникальных атомов полностью описывают эту молекулу.

C	6,0	0,0000	0,0000	0,7700
H	1,0	0,0000	1,0182	1,1300

### 3. Молекула метана

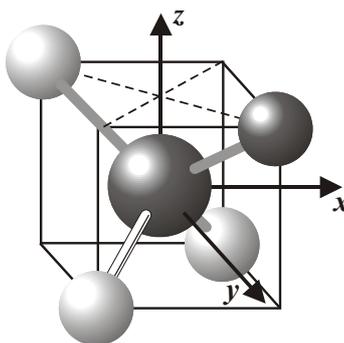


Рис. 1.5. Молекула метана. Выделены уникальные атомы C и H

В молекуле метана ( $T_d$ , рис. 1.5) несколько осей  $C_3$ , поэтому правило 1 не работает. В силу правила 2 уникальный атом водорода направлен к вершине куба.

C	6,0	0,0000	0,0000	0,0000
H	1,0	0,6293	0,6293	0,6293

### 3. Внутренние координаты. Z-Матрица

Большинство квантово-химических программ предоставляет возможность описания молекулы с помощью  $3N-6$  **внутренних** координат – **длин связей, валентных и торсионных** углов. Каждая строка Z-матрицы задает координаты одного атома молекулы в следующем формате:

Атом	Связан с	Длина связи	Образует угол с	Валентный угол	Повернуть относительно	Торсионный угол
<b>H</b>						
<b>O</b>	1	0,95				
<b>O</b>	2	1,41	1	105,1		
<b>H</b>	3	0,95	2	105,1	1	120,0

Рассмотрим строка за строкой  $Z$ -матрицу для молекулы перекиси водорода (рис. 1.6, *a*).

1. Для описания системы, состоящей из одного атома, достаточно указать, что это за атом. Пусть это будет один из атомов водорода. Программа, обрабатывающая  $Z$ -матрицу, автоматически поместит его в начало координат.

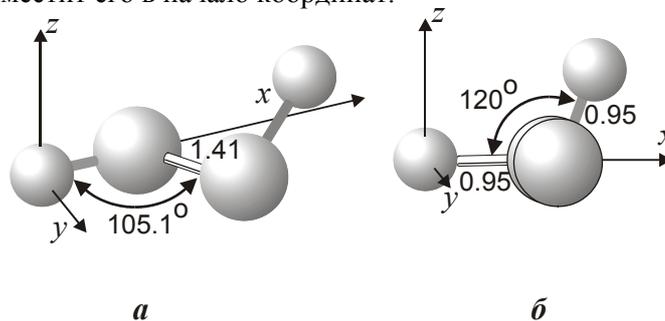


Рис. 1.6. Молекула H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

2. Для второго атома (кислорода) необходимо указать расстояние O–H (0,95 Å) до атома № 1. Этот атом будет размещен на оси  $x$ . Это исчерпывающе описывает двухатомную систему.

3. Для третьего атома (еще одного атома кислорода) необходимо указать, что он связан с атомом № 2, определить длину связи O<sup>(3)</sup>–O<sup>(2)</sup> (1,41 Å), а также задать величину валентного угла между связями O<sup>(3)</sup>–O<sup>(2)</sup> и O<sup>(2)</sup>–H<sup>(1)</sup> (105,1°). Атом будет помещен в плоскость  $xу$ .

4. Для четвертого (и всех последующих) атомов молекулы необходимо уже задавать полный набор внутренних координат. Четвертая строка  $Z$ -матрицы определяет атом водорода H<sup>(4)</sup>, связанный с атомом O<sup>(3)</sup>. Длина связи H<sup>(4)</sup>–O<sup>(3)</sup> составляет 0,95 Å. Валентный угол H<sup>(4)</sup>–O<sup>(3)</sup>–O<sup>(2)</sup> равен 105,1°, а двугранный (иначе – **торсионный**) угол H<sup>(4)</sup>–O<sup>(3)</sup>–O<sup>(2)</sup>–H<sup>(1)</sup> составляет 120° (на рис. 1.6, *б* связь O–O направлена перпендикулярно к плоскости листа).

Помимо явного указания значений внутренних координат, их можно обозначить переменными, а уж потом определить их величину (после слова Variables – переменные).  $Z$ -матрица молекулы H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> может быть представлена в виде:

H						
O	1	<b>R1</b>				
O	2	<b>R2</b>	1	<b>A</b>		
H	3	<b>R1</b>	2	<b>A</b>	1	<b>D</b>

Variables:

R1	0.9
R2	1.4
A	105.0
D	120.0

В этом случае учтены свойства симметрии системы: оба расстояния O–H описываются одной переменной R1; валентные углы OOH также представлены одной переменной A.

Иногда построение молекулы требует введения т.н. *фиктивных* атомов. Эти «атомы», обозначаемые X, используются только для описания геометрии и не имеют ни ядра, ни базисных функций. Фиктивные атомы можно использовать, например, для задания в молекуле аммиака оси вращения третьего порядка:

X						
N	1	1.0				
H	2	nh	1	xnh		
H	2	nh	1	xnh	3	120.
H	2	nh	1	xnh	3	-120.

Variables:

nh	1.01
xhh	110.

Результирующая ориентация молекулы представлена на рис. 1.7.

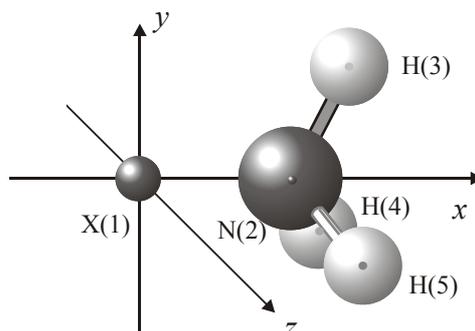


Рис. 1.7. Молекула аммиака с осью симметрии  $C_3$ , направленной по оси  $x$

Еще одним применением фиктивных атомов является описание линейных молекул. Если попытаться описать молекулу ацетилена (рис. 1.8) без фиктивных атомов:

H						
C	1	1.09				
C	2	1.21	1	180.		
H	3	1.09	2	180.	1	???

то при задании последнего двугранного угла возникают серьезные проблемы. Кроме того, указание валентного угла  $180^\circ$  часто приводит к неприятностям при оптимизации геометрии: на одном из шагов возможна ситуация, когда программа, выполняющая такую оптимизацию, сгенерирует значение валентного угла, превышающее  $180^\circ$ , что немедленно вызовет сообщение об ошибке. Альтернативный способ задания геометрии позволяет не только избавиться от неудобных значений углов, но и сохранить симметрию молекулы:

X						
X	1	1.0				
C	1	0.605	2	90.		
C	1	0.605	2	90.	3	180.
X	3	1.0	1	90.	2	180.
H	3	1.09	5	90.	1	180.
X	4	1.0	1	90.	2	180.
H	4	1.09	7	90.	1	180.

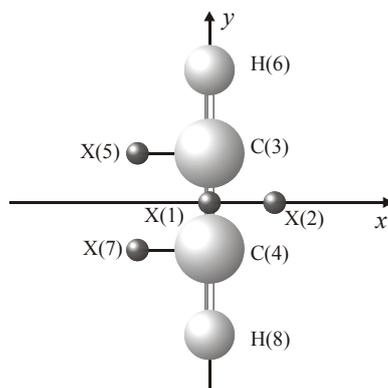


Рис. 1.8. Молекула ацетилена, заданная с использованием четырех фиктивных атомов. Фиктивный атом X(1) помещен в начало координат

### Задания

1. Найти точечную группу симметрии и построить уникальные координаты для молекулы  $\text{CH}_3\text{Cl}$ . Принять длины связей  $R(\text{C-H}) = 1,08 \text{ \AA}$ ,  $R(\text{C-Cl}) = 1,76 \text{ \AA}$ . Все валентные углы считать тетраэдрическими.

2. Найти точечную группу симметрии и построить уникальные координаты для молекулы этана в заслоненной конформации. Принять длины связей  $R(\text{C-H}) = 1,08 \text{ \AA}$ ,  $R(\text{C-C}) = 1,54 \text{ \AA}$ . Все валентные углы считать тетраэдрическими.

3. Записать  $Z$ -матрицу для молекул *цис*- и *транс*-1,2-дихлорэтилена.

4. Записать  $Z$ -матрицу для молекулы 1,2-дихлорэтана (рис. 1.9), используя переменные для задания внутренних координат. Попробуйте построить ее таким образом, чтобы для перехода от  $AP$ - к  $SC$ -конформации было достаточно изменить одно значение в списке переменных.

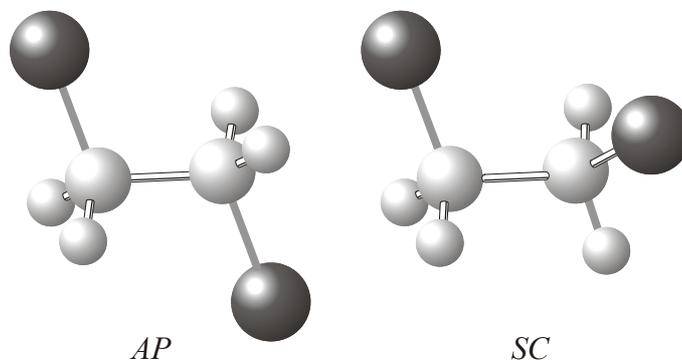


Рис. 1.9. Молекула 1,2-дихлорэтана в антиперипланарной ( $AP$ ) и синклиальной ( $SC$ ) конформациях

## Решения

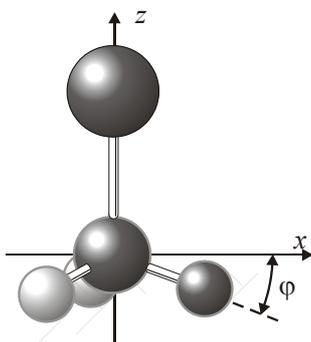
1. Точечная группа молекулы –  $C_{3v}$ . Ось  $C_3$  должна совпадать с осью  $z$  (Правило 1). Плоскость  $xz$  должна быть плоскостью симметрии  $\sigma_v$  (Правило 3).

Атом углерода разумно разместить в начале координат, тогда атом Cl расположен на оси  $z$  на расстоянии  $1,76 \text{ \AA}$ . Для уникального атома водорода длина связи C–H  $r = 1,08 \text{ \AA}$ ; с осью  $x$  эта связь образует отрицательный (направление вращения – против часовой стрелки) угол  $\varphi = -(109,47^\circ - 90^\circ) = -19,47^\circ$ . Поэтому положение водородного атома будет определяться уравнениями:

$$x = r \cos \varphi = 1,08 \cos(-19,47^\circ) = 1,0182$$

$$y = 0$$

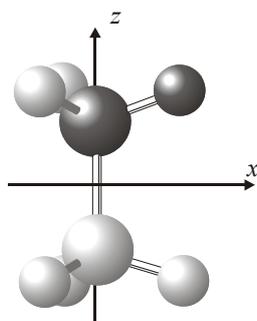
$$z = r \sin \varphi = 1,08 \sin(-19,47^\circ) = -0,3600$$



Результирующий набор уникальных координат:

Атом	$x$	$y$	$z$
C	0,0000	0,0000	0,0000
Cl	0,0000	0,0000	1,7600
H	1,0182	0,0000	-0,3600

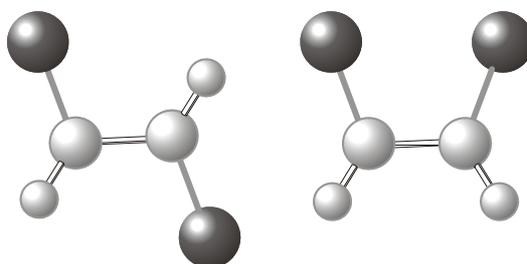
2. Молекула этана в заслоненной конформации описывается точечной группой  $D_{3h}$ . В отличие от рассмотренного ранее случая группы  $D_{3d}$ , уникальный атом водорода должен располагаться в плоскости  $xz$ .



Результирующий набор координат:

Атом	$x$	$y$	$z$
C	0,0000	0,0000	0,7700
H	1,0182	0,0000	1,1300

3. Обе молекулы планарны, все двугранные углы будут составлять  $0^\circ$  или  $180^\circ$ .



*транс*-1,2-дихлорэтилен:

C						
C	1	1.34				
Cl	2	1.76	1	109.5		
H	2	1.09	1	109.5	3	180.
Cl	1	1.76	2	109.5	3	180.
H	1	1.09	2	109.5	5	180.

*цис*-1,2-дихлорэтилен:

C						
C	1	1.34				
Cl	2	1.76	1	109.5		
H	2	1.09	1	109.5	3	180.
Cl	1	1.76	2	109.5	3	0.
H	1	1.09	2	109.5	5	180.

4. Для *AP*-конформации *Z*-матрица может быть определена следующим образом:

C						
C	1	rcc				
Cl	2	rccl	1	acccl		
H	2	rch	1	ah	3	dh1
H	2	rch	1	ah	3	dh2
Cl	1	rccl	2	acccl	3	dh0
H	1	rch	2	ah	6	dh1
H	2	rch	1	ah	6	dh2

Variables:

rcc	1.54
rccl	1.76
acccl	109.47
rch	1.09
ah	109.47
dh1	120.00
dh2	-120.00
dh0	180.00

Обратите внимание: двугранные углы, характеризующие положения атомов водорода, заданы через атомы хлора, принадлежащие той же метильной группе. Поэтому при изменении значения *dh0* со 180,0 на 60,0 (соответствующее *SP*-конформации) вся метильная группа повернется вокруг связи C–C.

## Тема 2. Поверхность потенциальной энергии. Равновесная геометрия

При изучении темы необходимо повторить:

*Из курса «Квантовая механика и квантовая химия»:*

- Приближение Борна–Оппенгеймера;
- Рассмотрение молекулы водорода по Гайтлеру–Лондону;
- Матричное представление операторов. Собственные функции и собственные значения.
- Задача о гармоническом осцилляторе.
- Метод Хартри–Фока–Рутаана. Приближение МО ЛКАО. Базисные наборы.
- Полуэмпирические методы. Валентное приближение. Приближение НДП.

*Из курса «Строение вещества»:*

- Внутренние координаты.
- Число независимых координат, необходимое для описания системы  $N$  ядер.
- Число колебательных степеней свободы.
- Нормальные колебания.
- Колебательная спектроскопия.

*Из курса «Высшая математика»:*

- Анализ функций одной переменной. Первая производная. Максимумы и минимумы. Вторая производная. Кривизна.
- Анализ функций нескольких переменных. Частные производные. Градиент.

*Из курса «Численные методы и программирование»:*

- Поиск экстремумов функции.

### Необходимые сведения

#### *1. Поверхность потенциальной энергии*

Напомним, что состояние системы из  $N$  микрочастиц в квантовой механике полностью определяется функцией состояния

$\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N; t)$ , где  $\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N$  – радиус-векторы частиц. Изменение функции  $\Psi$  во времени описывается уравнением Шредингера

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \mathbf{H}\Psi, \quad (2.1)$$

где  $\mathbf{H} = \mathbf{T} + \mathbf{V}$  – оператор Гамильтона. Для большинства химических приложений важны лишь стационарные состояния, в которых гамильтониан не зависит от времени. Это позволяет разделить пространственные и временные переменные в (2.1), представив волновую функцию в виде

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = \chi(t)\Phi(\mathbf{r}), \quad (2.2)$$

и получить два уравнения, определяющие отдельно функции  $\chi$  и  $\Phi$ :

$$i\hbar \frac{\partial \chi(t)}{\partial t} = E\chi(t), \quad (2.3)$$

$$\mathbf{H}\Phi(\mathbf{r}) = E\Phi(\mathbf{r}). \quad (2.4)$$

Уравнение (2.4) носит название стационарного уравнения Шредингера, при этом величина  $E$  описывает полную энергию системы. Оператор Гамильтона  $\mathbf{H}$  для молекулы записывается в виде

$$\mathbf{H} = \mathbf{T} + \mathbf{V}, \quad (2.5)$$

где

$$\mathbf{T} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_k \frac{1}{m_k} \left( \frac{\partial^2}{\partial x_k^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_k^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_k^2} \right) = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_k \frac{1}{m_k} \Delta_k \quad (2.6)$$

– кинетическая энергия  $k$  образующих системы частиц (электронов и ядер) с массами  $m_k$ , а потенциал  $\mathbf{V}$  складывается из попарных потенциалов кулоновского взаимодействия:

$$\mathbf{V} = -\sum_i^n \sum_a^N \frac{Z_a e^2}{R_{ia}} + \sum_a^N \sum_{b < a}^N \frac{Z_a Z_b e^2}{R_{ab}} + \sum_i^n \sum_{j < i}^n \frac{e^2}{r_{ij}}. \quad (2.7)$$

В этом выражении индексы  $i$  и  $j$  нумеруют  $n$  электронов, а индексы  $a$  и  $b$  –  $N$  ядер с зарядами  $Z_a$ ;  $e$  – заряд электрона.

В атомной системе единиц, где  $e = 1$  и  $\hbar = 1$ , результирующий гамильтониан (2.5) можно записать в виде:

$$\mathbf{H} = -\frac{1}{2} \sum_a^N \frac{1}{M_a} \Delta_a - \frac{1}{2} \sum_i^n \Delta_i - \sum_i^n \sum_a^N \frac{Z_a}{R_{ia}} + \sum_a^N \sum_{b < a}^N \frac{Z_a Z_b}{R_{ab}} + \sum_i^n \sum_{j < i}^n \frac{1}{r_{ij}}. \quad (2.8)$$

Первый член в (2.8) соответствует кинетической энергии движения ядер. Введение приближения Борна–Оппенгеймера позволяет рассматривать задачу об электронном распределении независимо от описания движения ядер. При этом электронный гамильтониан

$$\begin{aligned} \mathbf{H}^{el} &= -\frac{1}{2} \sum_i^n \Delta_i - \sum_i^n \sum_a^N \frac{Z_a}{R_{ia}} + \sum_a^N \sum_{b < a}^N \frac{Z_a Z_b}{R_{ab}} + \sum_i^n \sum_{j < i}^n \frac{1}{r_{ij}} = \\ &= -\frac{1}{2} \sum_i^n \Delta_i + V_{ne} + V_{nm} + V_{ee}, \end{aligned} \quad (2.9)$$

получающийся из (2.8) простым отбрасыванием первого слагаемого, не содержит производных по ядерным переменным и зависит от этих последних лишь как от некоторых параметров:

$$\mathbf{H}^{el} \Phi_i^{el}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = E_i(\mathbf{R}) \Phi_i^{el}(\mathbf{r}, \mathbf{R}). \quad (2.10)$$

Функция  $E_i(\mathbf{R})$  как функция относительных положений ядер может быть представлена в виде некоторой гиперповерхности в пространстве  $3N - 6$  ( $3N - 5$  в случае линейных молекул) переменных, вследствие чего ее называют поверхностью потенциальной энергии (ППЭ).

Понятие о ППЭ лежит в основе современных теоретических представлений о свойствах отдельных молекул или их совокупностей, которые зависят от взаимного расположения ядер. Заметим, что введение приближения Борна–Оппенгеймера позволяет обсуждать такие вещи, как зависимость, например, энергии двухатомной системы от расстояния между ядрами. С этой зависимостью, описываемой *кривой Морзе* (рис. 2.1), вы уже знакомы, по крайней мере, на качественном уровне.

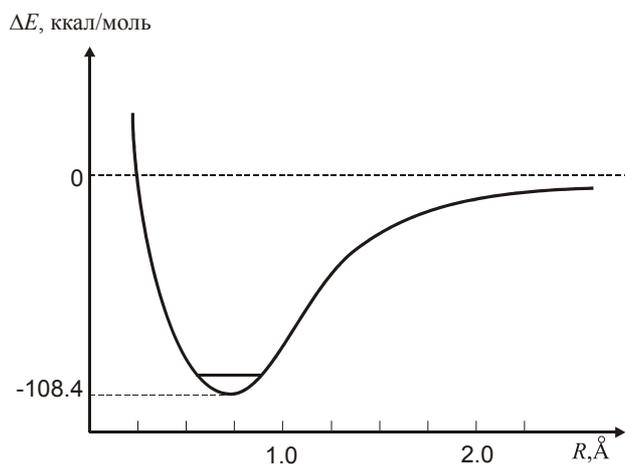


Рис. 2.1. Энергия  $E$  молекулы  $H_2$  как функция расстояния  $R$  между ядрами

**Потенциальная кривая**  $E = f(R)$  имеет минимум при  $R = 0,74 \text{ \AA}$ , соответствующий **равновесному расстоянию** между ядрами атомов водорода.

В случае трехатомной молекулы  $H_2O$  необходимо рассматривать зависимость энергии от трех переменных, например, двух длин связей  $O-H$  и угла  $\angle HOH$  между ними. Мы, однако, слегка упростим эту задачу, потребовав дополнительно, чтобы длины двух связей в молекуле были одинаковы, тогда энергия молекулы  $E$  может быть рассмотрена как функция двух переменных  $R$  и  $\theta$ :  $E = E(R, \theta)$ .

Для некоторого фиксированного угла  $\theta$  (например, для  $\theta = 100^\circ$ ) можно построить зависимость  $E$  от  $R$  и найти соответствующее равновесное расстояние. Для другого фиксированного значения  $\theta$  форма потенциальной кривой и положение минимума будут уже несколько иными. Вычислив энергию молекулы воды при различных значениях геометрических параметров, можно построить для двумерного случая **потенциальную поверхность** (рис. 2.2). Минимум на этой поверхности соответствует равновесной геометрии молекулы воды.

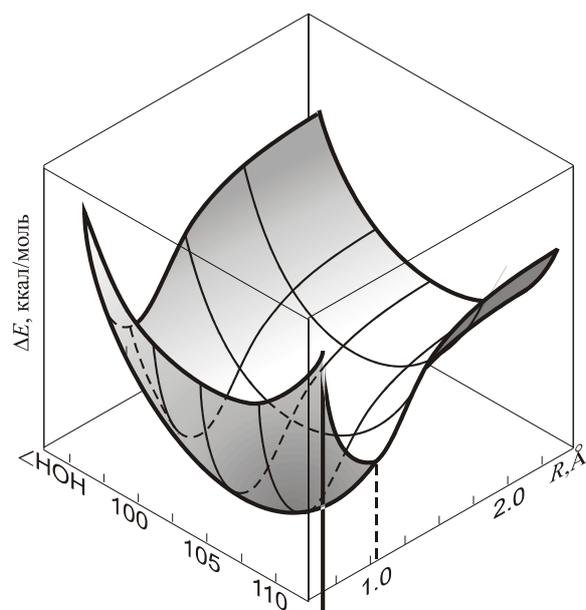


Рис. 2.2. Поверхность потенциальной энергии молекулы воды

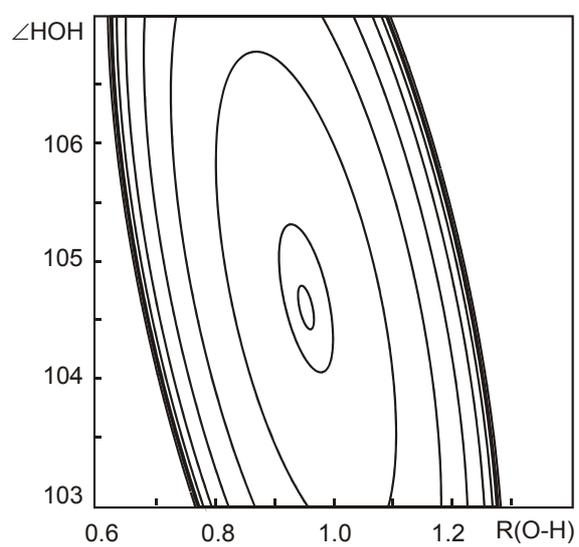


Рис. 2.3. Изолинии ППЭ молекулы воды

Часто для изображения поверхности используют представление в виде изолиний (рис. 2.3), соединяющих точки с одинаковым значением энергии.

В случае большего числа внутренних координат *поверхность потенциальной энергии (ППЭ)* уже не удастся изобразить, однако понятно, что и в этом случае должны существовать какие-то наборы координат ядер, соответствующие минимуму энергии и описывающие устойчивые ядерные конфигурации.

Для построения ППЭ необходимо с помощью того или иного метода рассчитать энергии  $E_i(\mathbf{R})$  для выбранных фиксированных наборов координат  $\mathbf{R}$ . К сожалению, в настоящее время подобная процедура выполнима лишь для систем с очень небольшим числом атомов. В то же время для многих задач, связанных с исследованиями строения молекул и механизмов их превращений полное описание ППЭ оказывается избыточным. В ряде случаев достаточно располагать сведениями о некоторых критических участках ППЭ, прежде всего – в окрестностях стационарных точек.

*Стационарными точками* любой функции  $f(q)$  называются точки, в которых все первые производные по координатам  $q$  обращаются в нуль. Для ППЭ, определяемой  $3N-6$  независимыми координатами, в стационарной точке

$$\frac{\partial E}{\partial q_1} = \frac{\partial E}{\partial q_2} = \frac{\partial E}{\partial q_3} = \dots = \frac{\partial E}{\partial q_{3N-6}} = 0. \quad (2.11)$$

В точке минимума выполнения условия (2.11) недостаточно: первая производная может обращаться в нуль в максимуме или точке перегиба. Для полной характеристики стационарной точки необходимы также сведения о *кривизне* ППЭ в этой точке, которые могут быть получены в результате вычисления матрицы вторых производных энергии по всем координатам в точке экстремума.

Напомним, что в случае одной переменной вторая производная в точке минимума обязательно положительна:

$$\frac{d^2 E}{dR^2} > 0, \quad (2.12)$$

а ее величина характеризует скорость изменения энергии при малых смещениях от положения равновесия. Если, например, пред-

положить, что вблизи равновесного расстояния  $R_e$  энергия изменяется пропорционально квадрату смещения

$$E(R) = E_e + \frac{k}{2}(R - R_e)^2, \quad (2.13)$$

то вторая производная просто равна  $k$ , и с уменьшением  $k$  кривая становится более пологой (рис. 2.4).

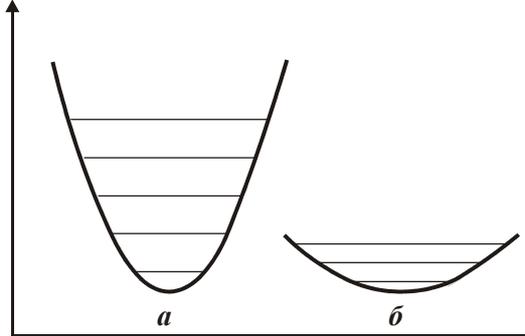


Рис. 2.4. Кривизна в окрестности минимума и структура колебательных уровней для  $k = 1$  (а) и  $k = 0,25$  (б)

Внимательный читатель, возможно, заметил, что такая форма потенциала уже встречалась при решении задачи о гармоническом осцилляторе. В классической механике гармоническими называют колебания под действием возвращающей силы, пропорциональной величине смещения из положения равновесия:

$$F = m \frac{d^2x}{dt^2} = -kx. \quad (2.14)$$

Величина  $k$  играет роль коэффициента пропорциональности между возвращающей силой  $F$  и величиной смещения  $x$  и получила название **силовой постоянной**. Ее можно рассматривать как меру жесткости связи между двумя атомами. Поскольку  $F = -dE/dx$ , потенциальная энергия  $E = kx^2/2$ .

В квантовой механике энергия гармонического осциллятора принимает дискретные значения

$$E_n = \hbar \sqrt{\frac{k}{m}} \left(n + \frac{1}{2}\right) = \hbar \omega_0 \left(n + \frac{1}{2}\right), \quad (2.15)$$

где  $\omega_0 = \sqrt{k/m}$ ,  $n = 0, 1, 2, \dots$

Отметим два замечательных обстоятельства:

1. Кривизна ППЭ напрямую связана с энергией колебательных уровней в молекуле, экспериментально измеряемых методами ИК- и КР-спектроскопии.
2. Реальная энергия двухатомной молекулы не совпадает с энергией  $E_e$ , рассчитанной для равновесного расстояния  $R_e$ , а превышает ее на величину  $\hbar\omega_0/2$ , соответствующему низшему колебательному уровню с  $n = 0$ .

В общем случае  $N$  атомов вторые производные энергии по координатам образуют матрицу

$$H = \begin{pmatrix} \frac{\partial^2 E}{\partial q_1^2} & \frac{\partial^2 E}{\partial q_1 \partial q_2} & \dots & \frac{\partial^2 E}{\partial q_1 \partial q_{3N-6}} \\ \frac{\partial^2 E}{\partial q_2 \partial q_1} & \frac{\partial^2 E}{\partial q_2^2} & \dots & \frac{\partial^2 E}{\partial q_2 \partial q_{3N-6}} \\ \vdots & \vdots & \dots & \vdots \\ \frac{\partial^2 E}{\partial q_{3N-6} \partial q_1} & \frac{\partial^2 E}{\partial q_{3N-6} \partial q_2} & \dots & \frac{\partial^2 E}{\partial q_{3N-6}^2} \end{pmatrix}, \quad (2.16)$$

называемую *матрицей Гессе*, или *гессианом*. Собственные значения гессиана соответствуют силовым постоянным нормальных колебаний системы. В области минимума ППЭ матрица Гессе положительно определена, т. е. все ее собственные значения положительны. В этом случае положительны все силовые постоянные, и любое смещение из этой области ППЭ приводит к повышению энергии системы. Таким образом, минимумы на ППЭ соответствуют устойчивым структурам или интермедиатам.

Расчеты частот нормальных колебаний молекулы в минимумах на ППЭ могут иметь самостоятельное значение, в частности, для сопоставления с экспериментально наблюдаемыми ИК- и КР-спектрами. Другим важным приложением расчетов частот нормальных колебаний является нахождение энергии нулевых колебаний (Zero Point Energy, ZPE) и термодинамических функций.

Энергия нулевых колебаний соответствует колебаниям ядер вблизи точки равновесия, определяемой минимумом на ППЭ. В приближении гармонического осциллятора (т. е. полагая, что се-

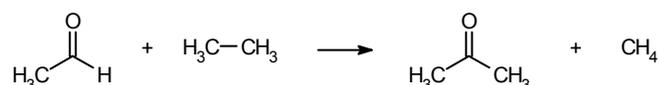
чения ППЭ в окрестности минимума могут быть достаточно хорошо аппроксимированы квадратичными парабололами)

$$\text{ZPE} = \frac{1}{2} \sum_k^{3N-6} 2\pi\hbar\nu_k. \quad (2.17)$$

где  $\nu_k$  – частота  $k$ -го нормального колебания. С учетом поправки на энергию нулевых колебаний энергия системы определяется как

$$E^0 = E^{el} + \text{ZPE}. \quad (2.18)$$

Изменения  $E^0$  можно соотнести изменениям  $\Delta H^0$  энтальпии при температуре абсолютного нуля. В некоторых случаях этой поправкой можно пренебречь. Так, при оценке относительной энергии ротамеров  $\Delta E^0 = E_A^0 - E_B^0$  значения их ZPE обычно близки, и можно с достаточной точностью считать  $\Delta H^0 \approx \Delta E^{el}$ . В то же время даже для реакций, в которых сохраняется число одноступенчатых связей (такие реакции называют *изодесмическими*; считается, что вследствие взаимной компенсации ошибок надежные оценки энтальпии для таких реакций могут быть получены в рамках относительно несложных вычислительных подходов), пренебрежение ZPE может вносить существенную ошибку. Так, для реакции



рассчитанное значение  $\Delta E^0 = -9,95$  ккал/моль находится в прекрасном согласии с экспериментальной оценкой  $\Delta H^0 = -9,9 \pm 0,3$  ккал/моль. Величина  $\Delta\text{ZPE}$  при этом составляет 1,14 ккал/моль. Пренебрежение энергией нулевых колебаний при оценке энергии депротонирования приводит к ошибке в 10–15 ккал/моль, а в случае оценок теплот атомизации ошибка может достигать 100 ккал/моль.

Рассчитываемые в рамках методов квантовой химии энергии даже с учетом ZPE относятся к температуре 0 К. Знание структурных параметров и колебательных спектров исследуемых соединений позволяет с помощью известных соотношений статистической механики и термодинамики перейти к экспериментально оп-

ределяемым термодинамическим величинам – энтальпии, энтропии, свободной энергии.

В настоящее время существуют весьма эффективные алгоритмы локализации минимумов на ППЭ, использующие аналитические выражения для градиента энергии. Большинство оптимизационных процедур также вычисляет или оценивает матрицу вторых производных, используя полученную информацию для нахождения величины и направления очередного шага. Аналитические выражения для производных энергии получены для ряда методов расчета энергии, а в случаях, когда такие выражения отсутствуют, достаточно эффективный поиск минимумов ППЭ может быть выполнен с использованием алгоритма Флетчера–Пауэлла.

В ходе поиска минимумов на ППЭ процедуры оптимизации, как правило, следуют к точке с нулевым значением градиента. При этом найденная стационарная точка не обязательно является минимумом на ППЭ, и для нее необходимо исследовать набор собственных значений матрицы Гессе. Классическим примером такого рода ошибок является расчет молекулы дисилилена  $\text{H}_2\text{Si}=\text{SiH}_2$ . Для планарной структуры симметрии  $\text{D}_{2h}$  оптимизация быстро приходит в стационарную точку, однако расчет матрицы Гессе, содержащей одно отрицательное собственное значение, указывает на то, что данная структура не является минимумом на ППЭ, а более низкой энергией обладает *транс*-искаженная структура  $\text{C}_{2h}$  (рис. 2.5).

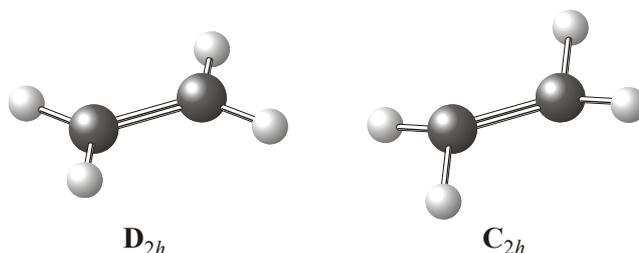


Рис. 2.5. Неустойчивая ( $\text{D}_{2h}$ ) и устойчивая ( $\text{C}_{2h}$ ) структуры молекулы силилена  $\text{H}_2\text{Si}=\text{SiH}_2$

## Задания

I. В рамках метода AM1 построить участок ППЭ молекулы воды и определить равновесные значения длины связи R(O–H) и валентного угла  $\angle$ НОН.

1. Рассчитайте энергию молекулы воды, задав длину связей  $R(\text{O–H}) = 0,945 \text{ \AA}$ , угол  $\angle \text{НОН} = 103,5^\circ$ . Результат поместите в таблицу.

Поиск оптимальной геометрии молекулы воды

Угол \ Длина связи	0,945 Å	0,950 Å	0,955 Å
103,0°			
103,5°			
104,0°			

2. Изменяя длину связей и углы, заполните остальные клетки таблицы. Удалось ли вам локализовать минимум на ППЭ? Можете ли вы с уверенностью указать точку, смещение из которой в *любом* направлении приводит к *повышению* энергии?
3. Продумайте дальнейшие свои действия поиска оптимальной геометрии: вокруг какой точки нужно искать минимум, в каком направлении двигаться, с каким шагом изменять угол, с каким шагом изменять длину связей?
4. Полученные результаты занесите в таблицу Excel и постройте по ним объемную диаграмму. Укажите точку минимума. Каким равновесным значениям R(O–H) и  $\angle$ НОН она соответствует?

II. Выполнить расчет молекулы воды с полной оптимизацией геометрии различными методами.

Проведите расчет молекулы воды, используя программную оптимизацию. Рассчитайте энергии колебаний и выполните их отнесение. Результаты занесите в таблицу:

## Оптимизация геометрии молекулы воды различными методами

Метод	R(O-H)	∠НОН	Заряд на атоме		Частоты колебаний		
			О	Н	v1	v2	v3
CNDO							
INDO							
MNDO							
AM1							
PM3							
STO-3G							
3-21G							
6-31G*							

Экспериментально установлено, что в молекуле воды длина связи  $R(\text{O-H}) = 0,9572 \text{ \AA}$ ,  $\angle \text{НОН} = 104,5^\circ$ . Частоты: (1647,59; 3835,37; 1647,59; 3938,74).

Удалось ли вам воспроизвести эти значения? В каких методах достигается наилучшее согласие с экспериментом?

### III. Установить равновесную геометрию молекулы пропена.

Программы автоматического построения моделей используют подходы, основанные на молекулярной механике. Обычно результаты их работы согласуются с химической интуицией. В частности, вполне разумной кажется модель молекулы пропена, в которой один из атомов водорода метильной группы находится в *s-транс*-положении по отношению к двойной связи (рис. 2.6).

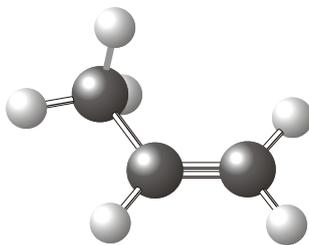


Рис. 2.6. Молекула пропена в *s-транс*-конформации

---

В рамках метода AM1 выполните оптимизацию геометрии молекулы пропена в *s-транс*-конформации. Рассчитайте частоты колебаний. Все ли собственные значения гессиана положительны?

Проанализируйте мнимое колебание. Как следует изменить геометрию молекулы пропена, чтобы спуститься в минимум?

Найдите равновесную геометрию молекулы пропена.

### Тема 3. Потенциальные поверхности. Переходные состояния. Активационные барьеры

При изучении темы необходимо повторить:

*Из курса «Физическая химия»:*

- Химическая кинетика. Скорость реакции.
- Механизм реакции.
- Зависимость скорости реакции от температуры. Правило Вант–Гоффа. Уравнение Аррениуса. Энергия активации.
- Теория активированного комплекса Эйринга–Поляни. Путь реакции. Активационный барьер.

*Из курса «Высшая математика»:*

- Поверхности второго порядка: эллиптический параболоид, гиперболический параболоид.

*Из курса «Органическая химия»:*

- Алканы. Внутреннее вращение.
- Циклоалканы. Конформационное строение циклоалканов. Циклогексан.
- Нуклеофильное замещение при насыщенном атоме водорода.

*Из курса «Строение вещества»:*

- Методы определения структуры молекул.
- Характеристическое время метода.

*Из курса «Строение вещества»:*

- Методы определения структуры молекул.
- Характеристическое время метода.

#### Необходимые сведения

##### *1. Седловые точки*

В предыдущем разделе мы установили, что положительной кривизне ППЭ соответствует повышение энергии при смещении вдоль выбранной координаты. Для случая двух переменных простейшим примером поверхности, у которой обе кривизны положительны, служит эллиптический параболоид (рис 3.1, *a*). Классический пример двумерной поверхности, на которой в стацио-

нарной точке одна кривизна положительна, а другая – отрицательна, служит гиперболический параболоид (рис. 3.1, б). При смещении из стационарной точки в направлении  $y$  функция растёт, а при смещении в направлении  $x$  – убывает.

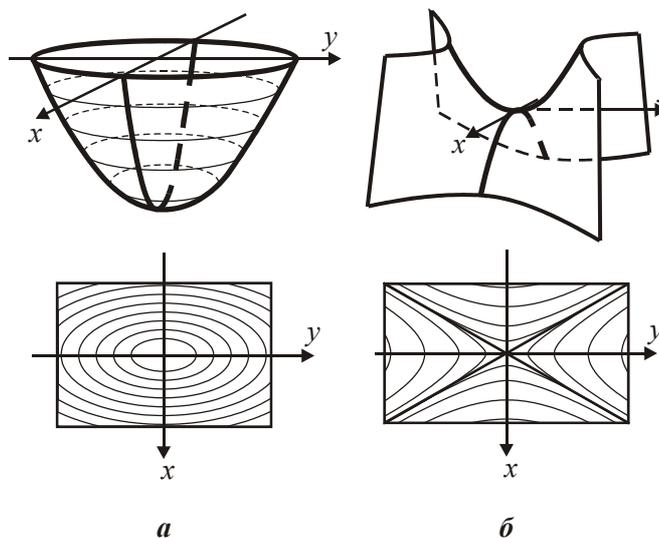


Рис. 3.1. Поверхности второго порядка и их карты изолиний: а – эллиптический параболоид; б – гиперболический параболоид

Для ответа на вопрос о том, чему соответствуют такие точки на ППЭ, рассмотрим модельную реакцию  $AB + C \rightarrow A + BC$ , протекающую таким образом, что на всем пути следования атомы А, В и С находятся на одной линии. Это позволит нам описать ППЭ, представленную на рис. 3.2, зависящую только от двух переменных – расстояний  $R(A-B)$  и  $R(B-C)$ .

На начальном этапе реакции  $R(A-B)$  близко к равновесному расстоянию в молекуле АВ, а расстояние  $R(B-C)$  велико; атомы В и С взаимодействуют слабо. Изменение  $R(A-B)$  приводит к большему повышению энергии системы, чем изменение  $R(B-C)$ . Иными словами, изменению  $R(A-B)$  соответствует большая кривизна поверхности, чем изменению  $R(B-C)$ .

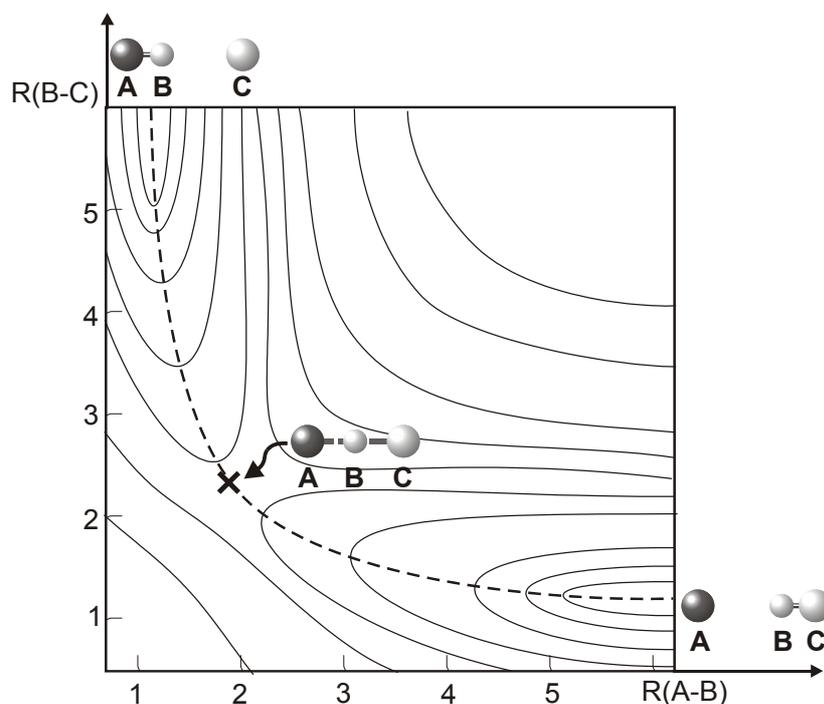


Рис. 3.2. Поверхность потенциальной энергии модельной реакции  
 $AB + C \rightarrow A + BC$

С уменьшением расстояния  $R(B-C)$  энергия системы возрастает, пока не будет достигнута точка переходного состояния, в котором атом  $B$ , с одной стороны, еще остается связанным с атомом  $A$  (хотя расстояние  $R(A-B)$  уже увеличено по сравнению с изолированной молекулой  $AB$ ), а с другой стороны, уже частично связан с атомом  $C$ . Можно видеть, что смещение из этой точки в направлении, соответствующем одновременному увеличению или уменьшению  $R(A-B)$  и  $R(B-C)$  приводит к повышению энергии, тогда как при смещении, соответствующем уменьшению одной из длин связей при одновременном увеличении другой энергия понижается, подобно тому, как это происходит при смещении в одном из направлений из стационарной точки для гиперболического параболоида. Как и в случае гиперболического параболоида, мы имеем дело с одной положительной и одной отрицательной кри-

визной, т. е. матрица Гессе имеет одно положительное и одно отрицательное значение.

Дальнейшее сокращение длины связи В–С и увеличение расстояния R(A–B) приводят к продуктам реакции A + BC.

В случае большего числа внутренних координат зависимость энергии от положений атомов уже не удастся представить столь наглядно, однако это, чаще всего, и не нужно. Во-первых, для описания многих реакций существенно описание изменения далеко не всех внутренних координат. Так, представленная на рис. 3.2 поверхность может рассматриваться как ППЭ, описывающая S<sub>N</sub>2 реакцию  $\text{Br}^- + \text{H}_3\text{CI} \rightarrow \text{BrCH}_3 + \text{I}^-$ , если считать, что для каждой пары значений R(C–Br) и R(C–I) оптимизировано расстояние R(C–H) и угол  $\angle\text{HCl}$ . В таких случаях говорят об исследовании *сечений* ППЭ. Во многих случаях вообще достаточно рассмотрения одной координаты. Например, для описания внутреннего вращения в молекуле этана существенна лишь зависимость энергии от угла поворота относительно связи С–С.

Во-вторых, для описания элементарного акта химической реакции наиболее важными характеристиками являются его тепловой эффект (изменение энергии при переходе от одного минимума к другому) и энергия активации (изменение энергии на пути от реагентов к переходному состоянию). Для этого вовсе не обязательно знать весь пройденный маршрут, тем более нет необходимости в полном описании всей поверхности.

В третьих (и это, возможно, самое важное), форма ППЭ зависит от того, какие координаты выбраны для ее построения. Так, если построить ППЭ реакции  $\text{AB} + \text{C} \rightarrow \text{A} + \text{BC}$ , выбрав в качестве координат расстояния R(A–B) и R(A–C), то получится поверхность другой формы (рис. 3.3). В то же время геометрия и энергия стационарных точек не зависят от выбора внутренних координат.

Стационарные точки, имеющие единственное отрицательное собственное значение матрицы Гессе, являются *седловыми точками первого порядка*. С ними связывают переходные состояния на пути реакций. Единственному отрицательному значению силовой постоянной соответствует мнимая частота нормального колебания, а соответствующий собственный вектор описывает направление пути реакции в точке перевала. Стационарные точки с большим числом отрицательных собственных значений гессиана обычно не представляют интереса для обсуждения механизмов реакций.

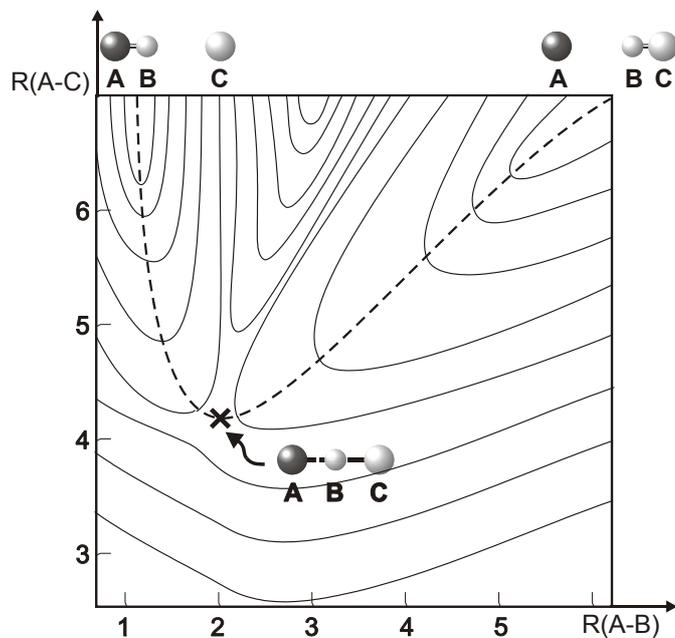


Рис. 3.3. Поверхность потенциальной энергии модельной реакции  $AB + C \rightarrow A + BC$ , построенная с использованием других координат

Поиск минимумов на ППЭ является в настоящее время достаточно рутинной процедурой. Дополнительным фактором, способствующим успешности поиска, является возможность задания стартовой геометрии на основании известных из эксперимента характерных структурных параметров – стандартных значений длин связей, валентных углов и т.п. Поиск седловых точек, описывающих переходные состояния, оказывается более сложной процедурой. Поскольку уравнение Шредингера не имеет стационарных решений в точках потенциала, не отвечающих минимумам на ППЭ, переходные состояния в принципе невозможно наблюдать экспериментальными методами, и квантово-химические расчеты являются единственным некосвенным источником информации об их строении и энергии.

Для нахождения геометрии переходных состояний могут быть использованы те же процедуры оптимизации, что и для поиска минимумов. Данный подход основан на том обстоятельстве,

что градиент в стационарной точке обращается в нуль, и задача поиска стационарных точек сводится к минимизации нормы градиента. Сложность расчета геометрии переходного состояния состоит в том, что для достижения сходимости процедуры минимизации необходимо задание достаточно правильной исходной геометрии. Одним из распространенных способов определения такой геометрии является метод реакционной координаты. При этом выделяют одну из внутренних координат системы  $q_i$  (обычно наиболее сильно изменяющуюся в ходе превращения) и варьируют ее, оптимизируя для каждого значения  $q_i$  остальные структурные параметры. Точка, соответствующая максимальной энергии, рассматривается как переходное состояние (рис. 3.4).

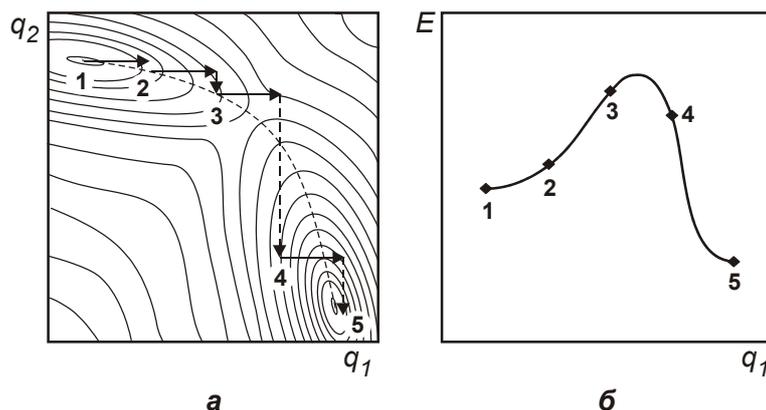


Рис. 3.4. Поиск переходного состояния методом реакционной координаты:  
 а – маршрут на ППЭ при варьировании  $q_1$  (шаг по горизонтали)  
 с последующей оптимизацией  $q_2$  (смещение по вертикали);  
 б – изменение энергии на пути от реагентов к продуктам

К сожалению, успех такого подхода во многом зависит от формы рассматриваемой поверхности и удачного выбора реакционной координаты. Примеры, демонстрирующие трудности этого метода, достаточно многочисленны. Так, для поверхности, представленной на рис. 3.5, а, варьирование одной и той же координаты  $q_i$  в направлении от А к В и от В к А приводит к двум различным реакционным профилям и двум различным оценкам для геометрии и энергии переходного состояния. Этот результат – просто следствие неудачного выбора координатной системы, однако в

1960-х, когда вычислительная квантовая химия только начиналась, явление «химического гистерезиса» всерьез обсуждалось в печати. Отметим, что ни один из двух маршрутов не проходит через истинное переходное состояние. В случае поверхности, приведенной на рис. 3.5, б, маршрут вдоль пути 1, полученный варьированием внутренней координаты в одном из направлений, оставляет далеко в стороне истинное переходное состояние, а варьирование той же координаты в обратном направлении вообще не позволяет получить непрерывный профиль реакции!

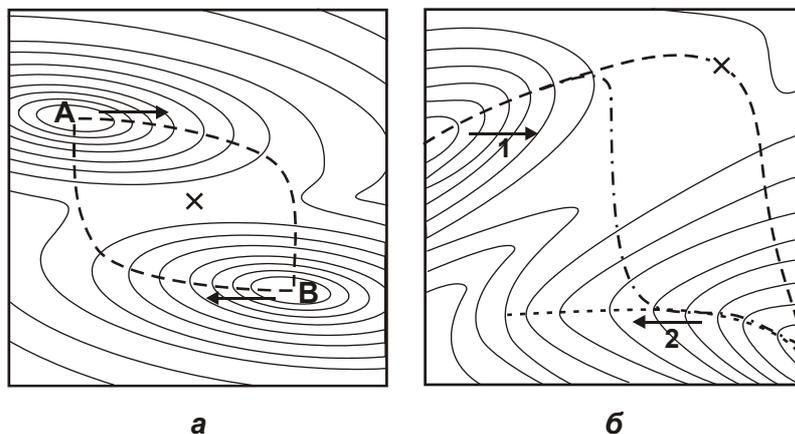


Рис. 3.5. Примеры неудачного выбора реакционной координаты:  
 а – пути в прямом и обратном направлениях не совпадают;  
 б – маршрут 1 обходит истинное переходное состояние, маршрут 2 вообще не приводит к переходному состоянию

Процедуры поиска переходных состояний, реализованные в GAMESS и GAUSSIAN, используют информацию о кривизне ППЭ на каждом шаге процедуры оптимизации, следуя вдоль собственного вектора матрицы Гессе, соответствующего отрицательному собственному значению. Однако и в этом случае необходимы какие-то разумные предположения о структуре искомого переходного состояния.

Один из ранних подходов известен как метод «линейного внутреннего координатного пути» (Linear synchronous transit, LST). В этом методе задается набор координат  $\mathbf{X}$ , общий для реагента и продукта. При линейном изменении параметра  $\lambda$  от 0 до 1

координаты линейно изменяются от значений  $\mathbf{X}^R$ , присущих реагенту, до значений  $\mathbf{X}^P$ , соответствующих продукту:

$$\mathbf{X}(\lambda) = \mathbf{X}^R + \lambda(\mathbf{X}^P - \mathbf{X}^R). \quad (3.1)$$

Для этого пути вычисляются энергия и норма ее градиента  $\sigma$ , которые исследуются на максимум и минимум, соответственно. Положение двойного минимума для  $\sigma$  (когда эта величина равна нулю при подходе одновременно со стороны реагента и со стороны продукта) используется для оценки стартовой геометрии в последующей процедуре оптимизации. Если не удастся найти двойной минимум, из точки, соответствующей максимуму энергии, выполняется спуск по градиентной линии. Полученную точку  $\mathbf{X}^m$  используют для построения нового пути с квадратичными изменениями внутренних координат:

$$\mathbf{X}(\lambda) = (1 - 2\lambda)[(1 - \lambda)\mathbf{X}^R - \lambda\mathbf{X}^P] + 4\lambda(1 - \lambda)\mathbf{X}^m. \quad (3.2)$$

Описанную процедуру повторяют, пока не будет найден двойной минимум для  $\sigma$ .

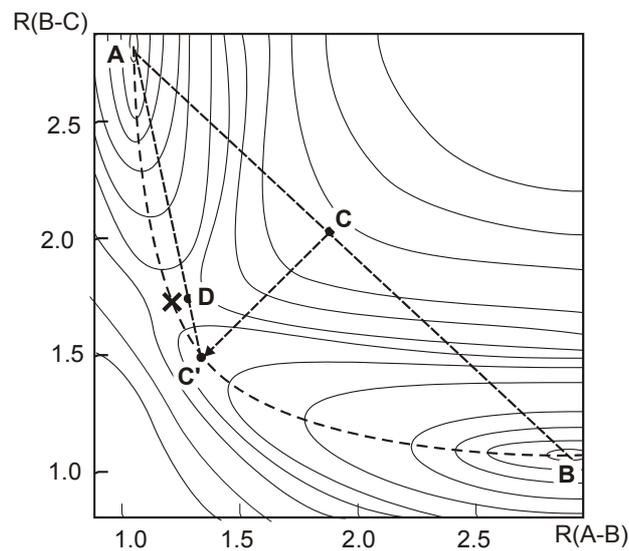


Рис. 3.6. Поиск переходного состояния методом линейного транзита

Для двумерной поверхности данный подход может быть легко проиллюстрирован (рис. 3.6). Линейному изменению координат (3.2) соответствует маршрут по прямой  $AB$ . Наивысшей точкой на этом пути будет точка  $C$ . Спуск из этой точки по линии градиента привел бы непосредственно в седловую точку, однако на данном этапе можно обойтись и без вычисления производных, просто выполнив спуск в направлении, перпендикулярном  $AB$  до точки  $C'$ . Максимуму на линейном пути  $AC'$  соответствует точка  $D$ , спуск из нее в направлении, ортогональном  $AC'$  приближает нас к переходному состоянию.

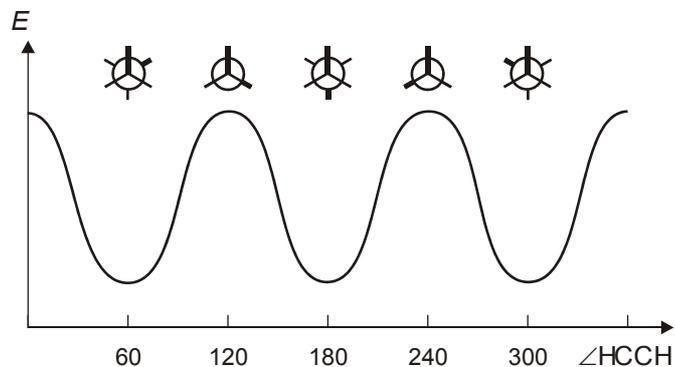
Данный подход в сочетании с квазиньютоновскими методами оптимизации лежит в основе реализованных в программах GAUSSIAN эффективных процедур поиска переходных состояний QST2 и QST3.

Когда с использованием той или иной процедуры переходное состояние на ППЭ локализовано, необходимо, во-первых, убедиться, что найденная стационарная точка действительно является переходным состоянием. В соответствии с *теоремой Маррелла–Лейдлера*, гессиан в этой точке должен иметь одно и только одно отрицательное собственное значение. Во-вторых, необходимо убедиться, что найденное переходное состояние действительно связывает два рассматриваемых минимума на ППЭ. Подобная проверка тесно связана с понятием *пути реакции*. Эйринг и Поляни определили его как *линию минимальной энергии*, связывающую реагенты и продукты и проходящую через седловую точку переходного состояния. На рис. 3.2 такая линия минимальной энергии изображена пунктиром. Определяемый таким образом путь реакции, однако, оказывается неинвариантным по отношению к преобразованию системы координат: лишь стационарные точки сохраняют инвариантность при неортогональных преобразованиях. Введение понятия внутренней координаты реакции (Intrinsic reaction coordinate, IRC) позволяет определить путь реакции как линию наискорейшего спуска в пространстве масс-взвешенных координат. Этот спуск начинается из переходного состояния в направлении, определяемом *переходным вектором*, и заканчивается в долине продуктов.

## Задания

### I. Барьеры внутреннего вращения

- Для описания барьера внутреннего вращения в молекуле этана достаточно рассмотреть две конформации: заторможенную ( $D_{3d}$ ) и заслоненную ( $D_{3h}$ ).



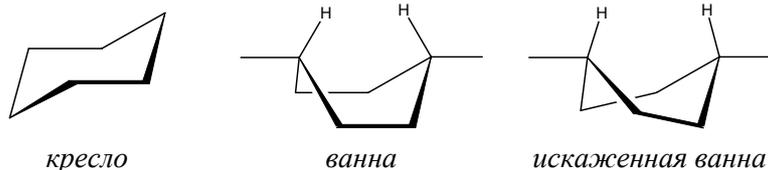
Оцените величину барьера в рамках методов молекулярной механики ММ+, полуэмпирического АМ1 и неэмпирического RHF/3-21G.

			$\Delta E$
ММ+			
АМ1			
RHF//3-21G			
Эксперимент			3 ккал/моль

- Определите барьеры внутреннего вращения в молекуле 1,2-дихлорэтана. Что изменилось по сравнению с молекулой этана?

### II. Структура молекулы циклогексана

Для молекулы циклогексана обычно обсуждаются три пространственных формы: кресло, ванна и искаженная ванна («твист»).



Установите точечную группу симметрии каждой из форм. Исследуйте относительную устойчивость различных форм молекулы циклогексана с использованием двух различных методов молекулярной механики (MM+ и AMBER) и полуэмпирического AM1, охарактеризуйте длины связей, валентные и торсионные углы. При анализе формы ванны обратите внимание на взаимное расположение атомов водорода, как «флагштоковых» (они приведены в структурной формуле), так и связанных с четырьмя углеродными атомами, образующими плоскость. Объясните различия в устойчивости трех форм.

Полученные значения энергии занесите в таблицу:

Результаты расчетов молекулы циклогексана

Энергия, ккал/моль	MM+	AMBER	AM1	Эксп.
$E_{\text{кресло}}$				
$E_{\text{ванна}}$				
$E_{\text{твист}}$				
$\Delta E_{\text{кресло-твист}}$				5,3
Барьер $\Delta E_{\text{твист-твист}}$				1,6

Для построения молекулы циклогексана в HyperChem можно использовать следующую процедуру:

1. Для построения формы кресла достаточно нарисовать шестичленный цикл и использовать построитель моделей. Сохраните в файле Chair. Оптимизируйте геометрию.
2. Чтобы превратить кресло в ванну, проделайте следующее:
  - Загрузите Chair.
  - Выделите две параллельные связи C–C.
  - В меню Select выберите Name Selection и установите PLANE. Это будет плоскость отражения.

- Выделите половину молекулы (три атома углерода и шесть водородных атомов), которую нужно отразить в выбранной плоскости.
  - В меню Edit выберите Reflect.
  - Сохраните файл Boat. Оптимизируйте геометрию.
3. Чтобы превратить ванну в твист, сделайте следующее:
- Загрузите файл Boat.
  - Выделите цепочку из четырех углеродных атомов (инструментом Select соединить две вершины ванны)
  - В меню Build выберите Constrain Bond Torsion и установите значение 30°.
  - Снимите выделение и вызовите построитель модели.
  - Сохраните файл Twist и оптимизируйте геометрию.

### III. «Плохие» ППЭ

1. Можно ли найти переходное состояние на ППЭ рис. 3.3 методом реакционной координаты, варьируя координату R(A–B)? Координату R(A–C)?
2. Постройте путь синхронного транзита для ППЭ, представленных на рис. 3.5. Удастся ли для них локализовать переходные состояния?

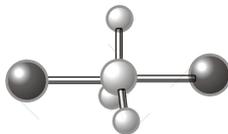
Все, что потребуется нам для решения этих задач – это изображение поверхности, карандаш и линейка.

### IV. Реакция нуклеофильного замещения S<sub>N</sub>2

В рамках метода AM1 рассмотрите простую реакцию нуклеофильного замещения



протекающую по бимолекулярному механизму через переходное состояние симметрии D<sub>3h</sub>.

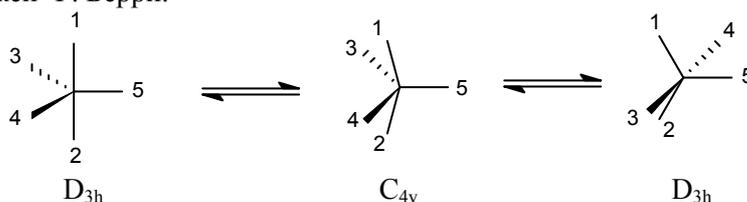


1. Рассчитайте энергию изолированных CH<sub>3</sub>Cl и Cl<sup>-</sup>. Их сумма, естественно, определяет энергию как реагентов, так и продуктов реакции.

2. Рассчитайте энергию структуры с симметрией  $D_{3h}$ , убедитесь в том, что ее матрица Гессе имеет ровно одно отрицательное собственное значение.
3. Оцените энергию активации рассмотренной реакции. Не слишком ли она мала? Прецизионный расчет<sup>1</sup> показывает, что для аналогичной реакции  $F^- + H_3C-F \rightarrow F-CH_3 + F^-$  энергия переходного состояния на 1,9 ккал/моль *ниже* энергии реагентов и продуктов. Каков физический смысл *отрицательной* энергии активации? Нет ли здесь ошибки?
4. Проанализируйте колебание, соответствующее отрицательному собственному значению гессиана. Измените геометрию комплекса  $[Cl \cdots CH_3 \cdots Cl]^-$  в соответствии с формой этого колебания. Выполните повторную оптимизацию.
5. По имеющимся стационарным точкам постройте профиль рассматриваемой реакции в газовой фазе.

### V. Псевдовращение Берри в молекуле $PF_5$

Электронографические<sup>2</sup> и ИК-спектроскопические<sup>3</sup> данные показывают, что молекула  $PF_5$  в газовой фазе имеет строение тригональной бипирамиды. В то же время ЯМР спектр  $^{19}F$  не обнаруживает для  $PF_5$  различия между аксиальными и экваториальными атомами фтора. Для объяснения этого противоречия выдвинуто предположение о быстром обмене местами экваториальных и аксиальных лигандов. Возможный механизм такого обмена предложен<sup>4</sup> Р. Берри.



<sup>1</sup> Glukhovtsev M. N., Pross A., Schlegel H. B. et al. // J. Am. Chem. Soc. 1996. V. 118. P. 11258.

<sup>2</sup> Hausen K. W., Bartel L. S. // Inorg. Chem. 1969. V. 8. P. 2612.

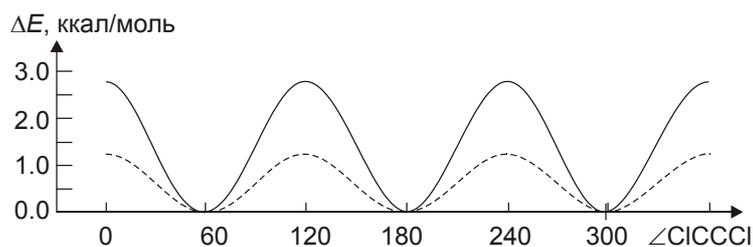
<sup>3</sup> Griffiths J. E., Carter R. P., Holmes R. R. // J. Chem. Phys. 1964. V. 41. P. 863.

<sup>4</sup> Berry R. S. // J. Chem. Phys. 1960. V. 32. P. 933.

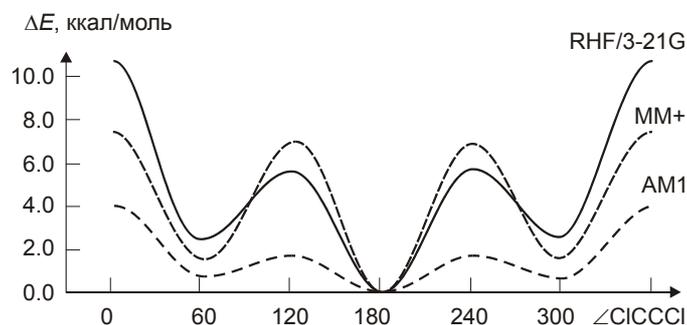
Оцените барьер такого псевдовращения по методу AM1, предполагая, что пирамидальная структура  $C_{4v}$  соответствует переходному состоянию. Проанализируйте мнимое колебание, убедитесь, что оно действительно ведет к обмену положениями экваториального и апикального атомов фтора.

### Решения

I. Для молекулы этана методы MM+ и RHF/3-21G (данные RHF/3-21G представлены сплошной линией) дают близкие результаты, оценивая барьер вращения в 2,6 и 2,8 ккал/моль, соответственно, что хорошо согласуется с экспериментальной оценкой 3 ккал/моль. Метод AM1 (пунктир) более чем вдвое занижает величину барьера (1,2 ккал/моль).



При переходе к молекуле 1,2-дихлорэтана барьер вращения резко возрастает, а глубина минимумов в SC и AP положениях различается. Наибольшую величину барьера вращения предсказывает метод RHF/3-21G, наименьшую – AM1, метод MM+ занимает промежуточное положение.



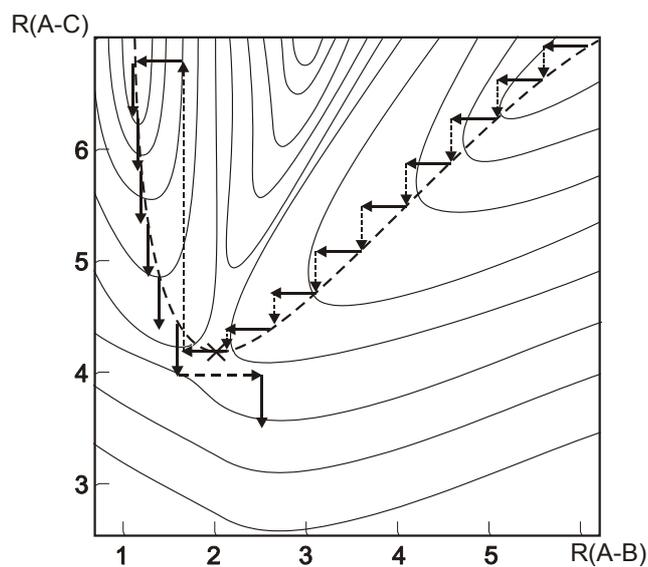
II. Экспериментально установлено, что наиболее устойчивой формой молекулы циклогексана является кресло (точечная группа  $D_{3d}$ ). Энергия твист-формы (точечная группа  $C_2$ ) лежит на 5,3 ккал/моль выше, а форма ванны (точечная группа  $C_{2v}$ ) является переходным состоянием между двумя твист-структурами. Энергетический барьер этого перехода оценен<sup>1</sup> в 1,6 ккал/моль.

При переходе от кресла к ванне четыре пары протонов, расположенных по «бортам» ванны, оказываются заслоненными, а «флагштоковые» атомы водорода при сохранении тетраэдрических углов при углеродных атомах оказываются на расстоянии меньшем, чем сумма вандерваальсовых радиусов. Оптимизация геометрии при сохранении точечной группы симметрии  $C_{2v}$  приводит к искажению валентных углов. Методы молекулярной механики позволяют установить, что энергия этой структуры выше, чем энергия двух других форм, тогда как расчет AM1 показывает, что данная стационарная точка имеет одно отрицательное значение гессиана, а анализ мнимого колебания указывает на то, что  $C_{2v}$  структура является переходным состоянием между двумя твист-формами.

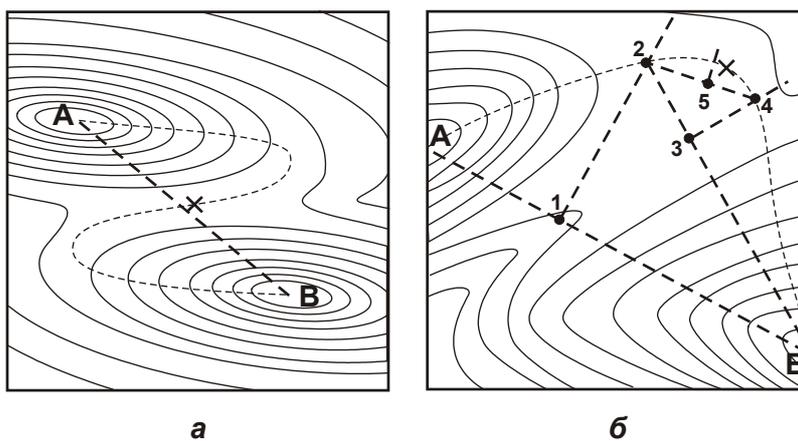
III. Один из маршрутов движения по ППЭ с варьированием расстояния  $R(A-B)$  от продуктов к реагентам приведен на рисунке. Сплошные стрелки равной длины показывают изменение величины  $R(A-B)$  на каждом шаге, а пунктирные стрелки показывают смещение к оптимальному для каждого  $R(A-B)$  значению расстояния  $R(A-C)$ . Аналогичный маршрут можно построить и для пути от реагентов к продуктам, однако такой выбор реакционной координаты не очень удачен: в начале пути она ортогональна пути минимальной энергии на ППЭ.

---

<sup>1</sup> Hendrickson J. B. // J. Amer. Chem. Soc. 1961. V. 83. P. 4537.  
Hendrickson J. B. // J. Amer. Chem. Soc. 1967. V. 89. P. 7036.



Выбор в качестве реакционной координаты расстояния  $R(A-C)$  не позволяет найти переходное состояние. Начнем, например, от реагентов и будем уменьшать  $R(A-C)$ , оптимизируя  $R(A-B)$ . На первых шагах мы даже без дополнительной оптимизации практически будем следовать по пути минимальной энергии. Однако, после прохождения точки, где  $R(A-C) = 4$ , нам следовало бы уже не уменьшать, а снова  $R(A-C)$ .

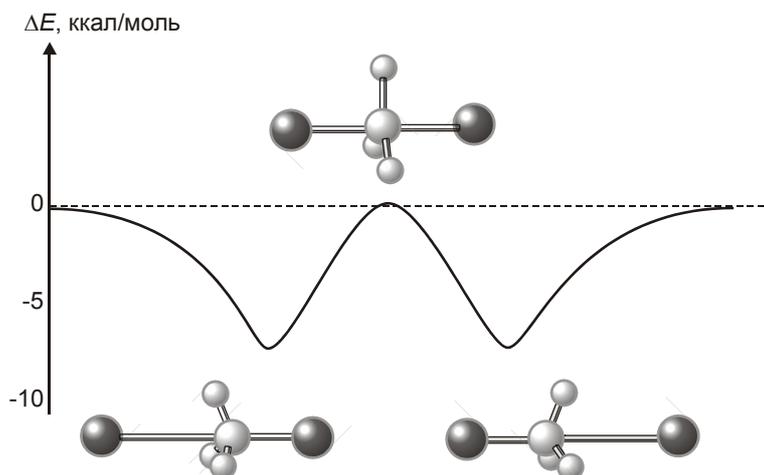


Для поверхности (см. рис. 3.5, *a*) метод синхронного транзита приводит к седловой точке практически сразу, исключая всякие споры о наличии «химического гистерезиса», хотя путь минимальной энергии на этой поверхности оказывается далеко не прямым.

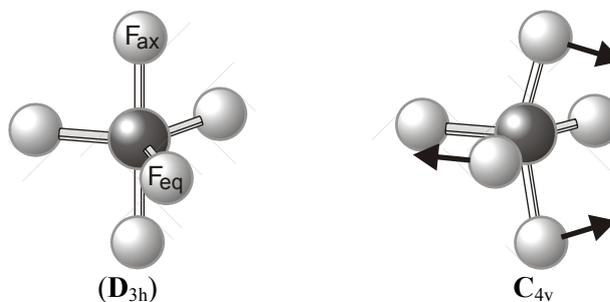
Для поверхности (см. рис. 3.5, *б*) максимум на пути линейного транзита  $A \rightarrow B$  находится в т. 1. Спуск из этой точки в направлении, ортогональном  $AB$ , приводит в т. 2, которая принадлежит пути минимальной энергии, но еще далека от переходного состояния.

Линейный транзит  $A \rightarrow 2$  практически совпадает по направлению с путем минимальной энергии, это сечение ППЭ не содержит максимума. Напротив, любое смещение из т. 2 «поперек» пути минимальной энергии связано с повышением энергии, и на линии транзита  $B \rightarrow 2$  имеется максимум в т. 3. Спуск из этой точки вновь приводит на линию пути минимальной энергии в т. 4. На этом этапе можно утверждать, что переходное состояние находится где-то между 2 и 4, между которыми и следует построить очередной линейный транзит  $2 \rightarrow 4$  с максимумом в т. 5. Минимум на линии спуска из 5 уже близок к искомой седловой точке, а если достигнутая точность еще недостаточна, процедуру можно продолжать, контролируя величину нормы градиента, пока она не обратится в ноль.

IV. Анализ формы мнимого колебания указывает на то, что переходный вектор, как и предполагалось, соответствует сокращению одной из связей  $C-C1$  при одновременном удлинении другой. При этом, однако, неверным оказывается предположение, что это переходное состояние связывает две области ППЭ, в которых анион  $Cl^-$  и молекула  $CH_3Cl$  бесконечно удалены друг от друга. Оптимизация геометрии для структуры симметрии  $C_{3v}$ , в которой связи  $C-C1$  неэквивалентны, приводит к двум симметричным ион-молекулярным пред- и постреакционному комплексам. Результирующий профиль реакции, построенный в рамках метода AM1, выглядит следующим образом:



V. Тригональная бипирамида ( $D_{3h}$ ) является минимумом на ППЭ молекулы  $PF_5$ . Метод AM1 предсказывает для нее различные расстояния  $R(P-F_{eq}) = 1,535 \text{ \AA}$  и  $R(P-F_{ax}) = 1,549 \text{ \AA}$  от атома фосфора до атомов фосфора, занимающих экваториальные и аксиальные положения.



Структура  $C_{4v}$  является переходным состоянием (стационарная точка с единственным отрицательным значением гессиана). Минимуму колебанию соответствует уменьшение угла между парой аксиальных лигандов и увеличение валентного угла между двумя экваториальными связями P-F.

Псевдовращение осуществляется достаточно свободно: метод AM1 предсказывает для него активационный барьер всего в

2,8 ккал/моль, поэтому атомы фтора в молекуле  $\text{PF}_5$  постоянно обмениваются ролями: аксиальные лиганды становятся экваториальными и наоборот. При использовании физических методов с малым характеристическим временем будет наблюдаться различие между атомами фтора, занимающими различное положение, но метод ЯМР  $^{19}\text{F}$ , характеристическое время которого сравнительно велико, даст лишь усредненную картину.

## Тема 4. Системы с открытыми оболочками

При изучении темы необходимо повторить:

Из курса «Квантовая механика и квантовая химия»:

- Метод МО ЛКАО.
- Электронное строение двухатомных молекул. Молекула кислорода.
- Спин и мультиплетность состояния.

Из курса «Строение вещества»:

- Классификация спектроскопических состояний по спину.
- Спектры ЭПР. Диамагнетизм и парамагнетизм.

### Необходимые сведения

Для простейшего вида полной волновой функции  $N$  электронов, представленной в виде единственного определителя Слэтера из ортонормированных спин-орбиталей, можно прийти к системе  $N$  уравнений Хартри–Фока вида

$$\left[ \mathbf{h}(1) + \sum_l (\mathbf{J}_l - \mathbf{K}_l) \right] \psi_i(1) = \varepsilon_i \psi_i(1), \quad i = 1, 2, \dots, N, \quad (4.1)$$

где операторы

$$\mathbf{J}_l \psi_i(1) = \int \frac{\psi_l^*(2) \psi_l(2)}{r_{12}} d\tau_2 \cdot \psi_i(1) \quad \text{и} \quad (4.2)$$

$$\mathbf{K}_l \psi_i(1) = \int \frac{\psi_l^*(2) \psi_i(2)}{r_{12}} d\tau_2 \cdot \psi_l(1) \quad (4.3)$$

называют кулоновским и обменным, соответственно.

В этих уравнениях не учитывается требование к полной волновой функции быть собственной функцией операторов спина. Учет этого требования, в частности, для случая  $S = 0$  приводит к наложению дополнительного ограничения, согласно которому каждая орбиталь  $\varphi_i$  должна входить в детерминант дважды: со спин-функцией  $\alpha$  и спин-функцией  $\beta$ . Система уравнений (4.1) при этом преобразуется к виду

$$\left[ \mathbf{h}(1) + \sum_{l=1}^{N/2} (2\mathbf{J}_l - \mathbf{K}_l) \right] \psi_i(1) = \varepsilon_i \psi_i(1), \quad i = 1, 2, \dots, N/2, \quad (4.4)$$

где  $N$  четно, а операторы  $\mathbf{J}_l$  и  $\mathbf{K}_l$  определены уже на орбиталях  $\phi_i$ , а не на спин-орбиталях. Эти уравнения, справедливые для атомов и молекул с закрытыми оболочками, носят название уравнений ограниченного метода Хартри–Фока (ОХФ или RHF, Restricted Hartree-Fock theory).

Аналогичная конструкция может быть построена для случая, когда поверх системы замкнутых оболочек имеется несколько наполовину заполненных оболочек с одним и тем же спином. Подобные уравнения также относят к уравнениям ОХФ, в англоязычной нотации присутствует обозначение для открытых оболочек (Restricted open-shell Hartree-Fock theory, ROHF).

Если ограничений по спину не вводится, то полученный метод называют неограниченным методом Хартри–Фока (НХФ или Unrestricted Hartree-Fock theory, UHF). После исключения спиновых переменных полученные уравнения Хартри–Фока для орбиталей со спинами  $\alpha$  и  $\beta$  будут, вообще говоря, различными, как и их решения. Это определяет альтернативное название метода НХФ – метод разных орбиталей для разных спинов (Different orbitals for different spins, DODS). Полученные в рамках НХФ решения уже не будут описывать чистые по спину состояния, а будут содержать примеси высших мультиплетов. Для их устранения пользуются техникой *проектирования*.

При расчете систем с открытыми оболочками возникает принципиальная трудность, которую Левдин еще в 1966 г. охарактеризовал как «дилемму симметрии в методе Хартри–Фока»: если стремиться получить наилучшую, достижимую с антисимметризованным произведением энергию, то теряются свойства симметрии волновой функции, если же потребовать правильной симметрии, то повышается энергия.

Таблица 4.1

Результаты расчетов гидроксильного радикала

	ROHF	UHF
$E$ , а.е.	-75,3783058	-75,3821992
$S^2$	0,7500	0,7550

В качестве примера рассмотрим результаты неэмпирического расчета гидроксильного радикала. На рис. 4.1 приведены схемы валентных одноэлектронных уровней  $\text{OH}^\bullet$  и их заполнения. Обратите внимание на различие в энергиях пространственно эквивалентных  $\pi$ -МО с различным заполнением, ярко выраженным в случае ROHF. При переходе к приближению UHF энергия однократно занятой МО понижается, понижается и суммарная энергия системы, однако полученное решение уже не соответствует дублетному состоянию радикала (табл. 4.1).

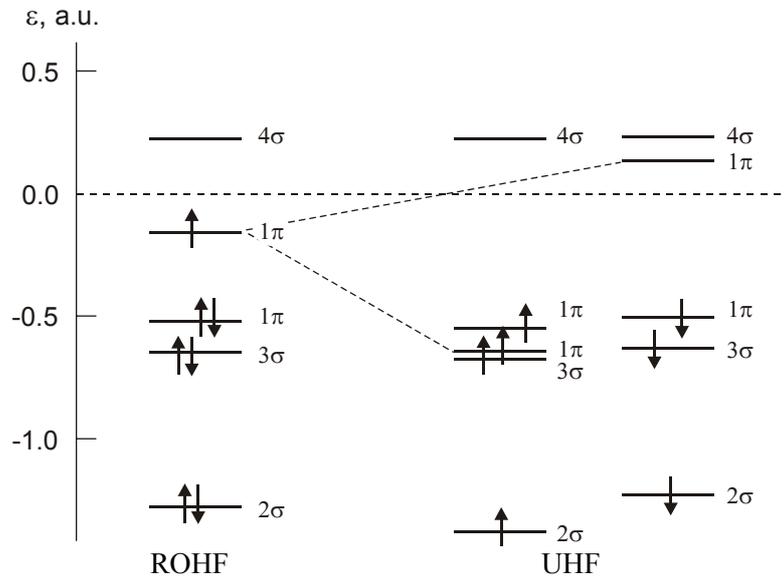


Рис. 4.1. Энергетические уровни валентных электронов радикала  $\text{OH}^\bullet$

## Задания

### Молекула кислорода: синглет или триплет?

В молекуле  $\text{O}_2$  четное число электронов, однако эта молекула парамагнитна. Рассмотрение Р. Малликена позволяет объяснить на качественном уровне природу этого явления. Попытайтесь получить количественный результат.

Постройте молекулу кислорода с длиной связи  $R(\text{O}-\text{O}) = 1,08\text{\AA}$ .

1. Рассчитайте молекулу  $O_2$  в синглетном состоянии в рамках расширенного метода Хюккеля. Зарисуйте схему МО, отнесите их по симметрии, выпишите энергии и числа заполнения разрыхляющих  $\pi^*$ -МО. (При работе с HyperChem для отображения заполнения МО удобно использовать флажок Label.) Обратите внимание на неправильное (не по Хунду) заполнение МО.
2. Прodelайте тот же расчет для триплетного состояния. Удалось ли теперь получить верную картину заполнения? Как изменилась энергия заполненных МО? Как изменилась энергия молекулы кислорода при переходе от синглетного состояния к триплетному? Объясните полученные результаты.
3. Выполните расчет молекулы в синглетном состоянии методом RHF в приближении AM1. Найдите разрыхляющие  $\pi^*$ -МО, которые по соображениям симметрии должны быть эквивалентными. Чем различаются схемы заполнения МО в методе AM1 и PMX?
4. Выполните расчет молекулы в синглетном состоянии методом UHF в приближении AM1. Проанализируйте схему заполнения для этого случая. Совпадают ли качественно результаты расчета одного и того же состояния в рамках методов RHF и UHF? Можно ли в результатах UHF указать двукратно занятые МО?
5. Выполните расчет молекулы в триплетном состоянии методом UHF в приближении AM1. Проанализируйте схему заполнения МО. Можно ли теперь указать двукратно занятые МО? Можно ли утверждать, что два неспаренных электрона молекулы  $O_2$  имеют одинаковую энергию?
6. Выполните расчет молекулы в триплетном состоянии методом RHF в приближении AM1. Сравните полученную энергию ВЗМО с результатами UHF расчета.

Результаты расчета молекулы O<sub>2</sub>

Метод	Энергия	МО 2P <sub>g</sub> * (1)		МО 2P <sub>g</sub> * (2)	
		энергия	заполнение	энергия	заполнение

*Почему молекула O<sub>2</sub> парамагнитна?*

**Решение**

Для молекулы кислорода можно рассмотреть следующую качественную схему образования валентных МО из АО (рис. 4.2):

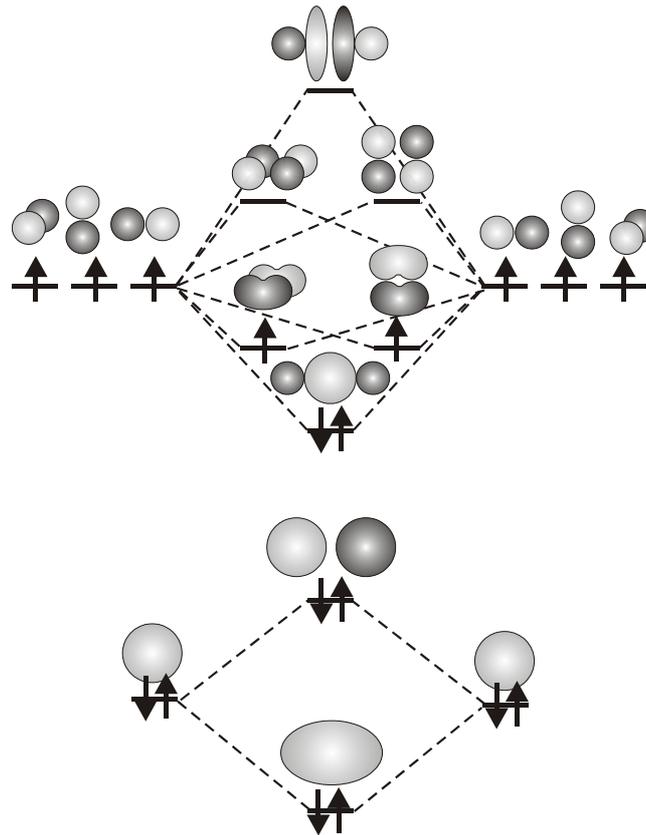


Рис. 4.2. Схема образования МО в молекуле O<sub>2</sub>

1. Простой расчет синглетного состояния по методу РМХ дает разумную схему МО, однако различное заполнение двух вырожденных по энергии  $2p-\pi_g^*$ -МО (одна из них двукратно занята, а другая вакантна) явно противоречит правилу Хунда.

2. Для триплетного состояния РМХ дает правильную схему заполнения МО. При этом, однако, энергии МО не изменяются. Энергии синглетного и триплетного состояний в РМХ оказываются одинаковыми. Этот результат обусловлен тем, что в методе Хюккеля взаимодействие электронов, по крайней мере, в явном виде, не учитывается. Матрица Фока, и, соответственно, вид и энергия МО в РМХ целиком определяются положением ядер, а энергия системы зависит только от чисел заполнения результирующих МО.

3. В методе AM1 для синглетного состояния две  $2p-\pi_g^*$ -МО уже неэквивалентны: двукратно занятая орбиталь лежит глубже, чем вакантная.

4. Расчет для синглетного состояния в рамках UHF приводит к той же картине заполнения: для каждой  $\alpha$ -МО имеется эквивалентная  $\beta$ -МО. Одна пара таких  $2p-\pi_g^*$ -МО заполнена двумя электронами с  $\alpha$ - и  $\beta$ -спинами, вторая пара  $2p-\pi_g^*$ -МО не содержит электронов.

5. Для триплетного состояния в методе UHF уже невозможно говорить о каких-то парах МО: наборы энергий МО для электронов с  $\alpha$ - и  $\beta$ -спинами не совпадают. Высшая  $\alpha$ -занятая МО двукратно вырождена и содержит пару электронов с параллельными спинами. Энергия триплетного состояния ниже энергии синглетного состояния, рассчитанного как в RHF, так и в UHF.

6. Расчет триплетного состояния методом RHF также дает полную энергию, более низкую, чем энергия синглетного состояния. Энергии как занятых, так и вакантных  $2p-\pi_g^*$ -МО оказываются значительно выше, чем в расчете UHF, однако обсуждать эти различия бессмысленно, поскольку теорема Купменса для метода RHF с открытыми оболочками не выполняется.

## Тема 5. Энергия корреляции. Методы КВ и МР( $n$ ). Возбужденные состояния и УФ-спектры

При изучении темы необходимо повторить:

*Из курса «Квантовая механика и квантовая химия»:*

- Одноэлектронное приближение.
- Кулоновская корреляция. Обменная корреляция. Энергия корреляции.
- Учет энергии корреляции по методу КВ.
- Учет энергии корреляции по методу теории возмущений.
- Спин и мультиплетность состояния.

*Из курса «Физическая химия»:*

- Механизм реакции.
- Термическое и фотохимическое протекание реакции.

*Из курса «Органическая химия»:*

- Алкены. *E-Z*-Изомерия.
- Кратные связи. Внутреннее вращение в алканах и алкенах.
- Спектры электронных переходов алкенов.

*Из курса «Строение вещества»:*

- Основное и возбужденные состояния.
- Адиабатические и вертикальные переходы. Принцип Франка–Кондона.
- Классификация спектроскопических состояний по спину.
- Электронные спектры. Энергии  $\pi$ - $\pi^*$  и  $n$ - $\pi^*$  переходов.
- Правила отбора. Разрешенные и запрещенные переходы. Время жизни возбужденного состояния.

### Необходимые сведения

#### *1. Учет эффектов корреляции*

Уравнения Хартри–Фока получаются вследствие применения вариационного метода для отыскания наилучших орбиталей при задании полной волновой функции в виде единственного определителя Слэтера. Анализ полученных уравнений показывает, что приближение Хартри–Фока сводится к аппроксимации точного

электронного гамильтониана суммой одноэлектронных операторов Фока  $F_i(i)$ :

$$\mathbf{H}_e \approx \sum_i^N F_i(i) = \sum_i^N \left[ -\frac{1}{2} \Delta_i - \sum_a \frac{Z_a}{R_{ia}} + V_i(i) \right], \quad (5.1)$$

где операторы  $V_i(i)$  определяются средним полем, действующим на  $i$ -й электрон со стороны всех остальных электронов системы. При этом движение электронов рассматривается как несогласованное (некоррелированное). Частично согласованность движения электронов, имеющих одинаковые спины, учтена за счет антисимметрии волновой функции (обменная, или Ферми-корреляция), однако корреляционные эффекты, обусловленные кулоновским отталкиванием электронов, в однодетерминантном приближении не учитываются.

Ошибка в вычислении энергии вследствие пренебрежения электронной корреляцией обычно составляет лишь малую долю общей энергии системы (например, для молекулы воды вклад корреляционной энергии не превышает 0,5 %), однако и энергия связи в молекуле – тоже малая величина (для молекулы воды – те же 0,5 %). К счастью, основной вклад в корреляционную поправку вносят парные корреляции (два электрона с противоположными спинами в одноэлектронном приближении могут сближаться, но третий электрон, обладая спином, совпадающим со спином одного из электронов пары, должен, в силу принципа Паули, оставаться удаленным от них), и в многоатомных молекулах электронные пары оказываются локализованными в более или менее ограниченных областях пространства. Такие локальные области (основные орбитали, области связей между ядрами) часто сохраняются как неизменные структурные фрагменты, что объясняет достаточную надежность метода Хартри–Фока, например, в задачах описания равновесной структуры молекул в основном состоянии. В то же время, учет корреляции представляется совершенно необходимым при анализе механизмов химических реакций, в ходе которых происходит разрыв и образование электронных пар.

Одним из наиболее распространенных способов учета электронной корреляции является представление полной волновой функции  $\Psi$  в виде линейной комбинации построенных на одноэлектронных орбиталях определителей Слэтера  $\Psi_K$ , отвечающих различным электронным конфигурациям:

$$\Psi = \sum_{K=1}^M C_K \Psi_K \quad (5.2)$$

с коэффициентами  $C_K$ , определяемыми из условия минимума функционала энергии  $E = \langle \Psi | \mathbf{H}_e | \Psi \rangle$ . В силу исторических причин этот подход получил название *метода конфигурационного взаимодействия*, или КВ (Configuration Interaction, CI).

Вообще говоря, для  $N$  электронов из  $L$  одноэлектронных орбиталей можно построить  $M = C_L^N$  различных  $\Psi_K$ . Учет всех этих конфигураций соответствует полному КВ. Отметим, что термин «полное» здесь означает лишь «полное по отношению к набору выбранных одноэлектронных орбиталей». Число конфигураций, соответствующих полному КВ, обычно очень велико, в связи с чем возникает желание учесть, по крайней мере, наиболее значимые из них. Сегодня существует множество разновидностей метода КВ, различающихся способом выбора таких значимых конфигураций. Так, на начальном этапе можно задать набор исходных конфигураций  $\Phi_i^0$  на основании качественных соображений (например, однодетерминантную функцию основного состояния), а затем среди оставшихся учесть те  $\Psi_k$ , для которых значительна величина  $|\langle \Psi_k | \mathbf{H} | \Phi_i^0 \rangle|$ . Данную схему расчета называют методом

КВ с отбором конфигураций (Multi-reference CI, MRCI). Она может быть дополнена оценкой вклада отброшенных членов, позволяя экстраполировать полученные в рамках ограниченного КВ результаты до значений, соответствующих полному КВ (MRDCI).

Другой критерий отбора связан с ограничениями на степень возбуждения. Во втором порядке теории возмущений ненулевые вклады дают лишь те конфигурации, которые не более чем одно- или двукратно возбуждены относительно, по крайней мере, одной из исходных конфигураций. Для обозначения учитываемых возбуждений используются символика 1+2 или буквенные обозначения S (single), D (double), а также T (triple) и Q (quadruple) для появляющихся в следующих порядках теории возмущений трех- и четырехкратных возбуждений, например, CIS, CISD или CISDTQ.

Серьезной проблемой метода КВ является сходимость рядов (5.2). При использовании в качестве базисных орбиталей МО, получаемых в рамках метода Хартри–Фока, эта сходимость оказывается очень медленной, и для достижения результатов, близких к

результатам полного КВ, необходимо учитывать большое число конфигураций, что ведет к резкому росту необходимых вычислительных ресурсов. Улучшению сходимости ряда способствует переход к другим одноэлектронным функциям (натуральным орбиталям) и/или более сложным способам построения детерминантов. Среди таких подходов следует в первую очередь упомянуть весьма популярный сегодня метод связанных кластеров (СК или Coupled cluster, CC), который можно рассматривать как специальный способ решения уравнений КВ. Одним из упрощенных вариантов метода СК является приближение связанных электронных пар (Coupled electron pair approximation, CEPA). Другой популярной разновидностью метода СК является реализованное в программах семейства GAUSSIAN приближение квадратичного КВ (Quadratic CI, QCI). Оно привлекательно тем, что позволяет получать достаточно точные результаты при сравнительно малых вычислительных затратах. Наиболее точные на сегодня варианты CCSD и QCISD обеспечивают точность описания основного состояния, сопоставимую с уровнем теории возмущений четвертого порядка. Оба эти подхода, в отличие от CISD, являются размерно-согласованными, верно отражая изменение энергии с ростом числа частиц.

Еще одним популярным подходом является многоконфигурационный метод самосогласованного поля МК ССП (Multi-configurational self-consistent field, MC-SCF). Число рассматриваемых в МК ССП конфигураций обычно невелико, но вид входящих в каждый детерминант орбиталей оптимизируется. Это позволяет в ряде случаев получать результаты, точность которых сравнима с точностью метода КВ с существенно большим числом конфигураций. Понятно, что эти результаты в значительной степени зависят от того, какие конфигурации будут учтены в расчете. К сожалению, выбор важных конфигураций в МК ССП не удается свести к однозначному алгоритму. В простейшем варианте «2×2» рассматривается лишь двукратное возбуждение с высшей занятой МО (ВЗМО) на низшую вакантную (НВМО). В одном из весьма популярных подходов – методе МК ССП в полном активном пространстве (Complete active space SCF, CASSCF) – задается небольшое число активных орбиталей, из которых строится набор всех возможных конфигураций. Такой способ построения конфи-

гурационного базиса можно охарактеризовать как полный метод КВ в ограниченном базисе активных МО.

Несомненным достоинством методов КВ и МКССП является то обстоятельство, что они, будучи основанными на вариационном методе приближенного решения уравнения Шредингера, предоставляют оценку сверху для точного значения энергии. В то же время высокая ресурсоемкость метода КВ обуславливает популярность более экономичных в вычислительном отношении методов учета корреляционных эффектов на основе метода теории возмущений, в частности, метода теории возмущений Меллера–Плессе. Основной вклад в энергию корреляции вносит член второго порядка  $E^{(2)}$ , учитывающий, в силу теоремы Бриллюэна, только двукратные возбуждения. Второй порядок теории возмущений Меллера–Плессе обозначают как МП2 (MP2). Третий порядок теории возмущений MP3 также учитывает только двойные замены. Лишь в четвертом порядке теории возмущений появляются одно-, двух-, трех- и четырехкратные возбуждения, порождая варианты метода MP4SD, MP4SDQ, MP4SDTQ. Последний вариант, учитывающий все четыре типа возбуждения, рассматривается как стандартный вариант MP4, и дополнительные обозначения в этом случае часто опускаются. В настоящее время реализованы и схемы MP5, однако практического распространения они не получили ввиду высокой сложности расчета: время вычислений для них с увеличением числа  $N$  описывающих систему орбиталей растет пропорционально по меньшей мере  $N^{10}$ .

В отличие от методов Хартри–Фока и КВ, энергия, рассчитанная в рамках методов MP $n$  не является оценкой сверху для точного значения. Отметим, однако, что и используемые на практике варианты метода КВ не всегда являются строго вариационными. В частности, метод СК дает вариационную оценку энергии только при последовательном включении возбуждений. Так, оценку энергии в соответствии с вариационным принципом предоставляет метод CCSD, но не CCD, учитывающий только двукратные возбуждения. Более того, методы СК и QCI могут включать оценку вклада некоторых (чаще всего, трехкратных) возбуждений в рамках теории возмущений. Такие схемы обозначают как QCISD(T).

## 2. Возбужденные состояния и УФ-спектроскопия

До сих пор наше рассмотрение было связано с молекулярными системами в основном состоянии, где распределение электронов по молекулярным орбиталям соответствует минимальной энергии. Возбужденные состояния возникают вследствие перехода электронов на более высокие энергетические уровни, например, при поглощении ультрафиолетового излучения. С рассмотрением таких состояний связаны многие области химии, в частности фотохимия и электронная спектроскопия.

При обсуждении возбужденных состояний необходимо различать *вертикальные* и *адиабатические* энергии возбуждения. Когда говорят о вертикальных энергиях возбуждения, полагают, что при электронных переходах геометрия молекулы остается той же, что и в основном состоянии. Такое описание соответствует быстро протекающим процессам, наблюдаемым при фотоэлектронной и УФ-спектроскопии. При обсуждении адиабатических энергий возбуждения полагают, что как основному, так и возбужденному состоянию соответствует своя, в общем случае различная, равновесная геометрия. Такие энергии возбуждения соответствуют экспериментальным ситуациям, в которых время жизни возбужденного состояния больше, чем время, необходимое для перестройки ядерного остова.

Неэмпирические методы квантовой химии обычно дают низшее по энергии состояние заданной мультиплетности. Расчет для нескольких возможных спиновых состояний позволяет получить наряду с основным состоянием молекулы ближайшие возбужденные. Отметим, что иногда это бывает необходимо для того, чтобы удостовериться, что основное состояние действительно найдено. Если бы при обсуждении молекулы кислорода (см. предыдущий раздел) мы ограничились только расчетом синглетного состояния, основное состояние молекулы – триплетное – было бы попросту потеряно. Такая ситуация возникает довольно часто, особенно в случаях соединений с низколежащими возбужденными состояниями, в частности, комплексов переходных металлов.

Достаточно простым и эффективным подходом к описанию электронных переходов является метод КВ с учетом только однократно возбужденных конфигураций (CIS). Взяв за основу расчет, например, основного состояния по методу Хартри–Фока, неслож-

но построить конфигурации, в которых электрон с одной из занятых МО на одну из виртуальных. При этом могут быть рассмотрены все возможные переходы или лишь часть из них (например, только между тремя высшими занятыми и двумя низшими вакантными МО). В силу теоремы Бриллюэна, это не улучшает описания основного состояния, но позволяет описать возбужденные состояния (с той же геометрией) и оценить их энергию, тем самым оценить положение полосы в спектре. Интенсивность перехода будет определяться *силой осциллятора* – безразмерной величиной, зависящей от энергии перехода и величины *дипольного момента перехода*. Напомним, что для переходов с изменением спина последний равен нулю.

### Задания

#### Молекула этилена в возбужденном состоянии

1. Выполните оптимизацию геометрии молекулы этилена в основном состоянии  $^1A_g$  в рамках неэмпирического метода RHF/STO-3G. Выпишите равновесные параметры:  $R(C=C)$ ,  $R(C-H)$ ,  $\angle HCH$ .
2. Для найденной геометрии оцените полную энергию молекулы этилена и энергию корреляции в рамках метода MP2/STO-3G//RHF/STO-3G.
3. Определите вид, симметрию и энергию ВЗМО и НВМО. Оцените на основании этих данных энергию  $\pi-\pi^*$  перехода. Приведите обозначения состояний, образующихся при переходе одного электрона с ВЗМО на НВМО с сохранением спина и с изменением спина без изменения симметрии молекулы.
4. Рассчитайте спектр электронных переходов для основного состояния молекулы этилена в рамках метода КВ, учитывая все однократные возбуждения. Найдите пик, соответствующий экспериментально наблюдаемому в спектре этилена  $\pi-\pi^*$  переходу.
5. На основании полученного спектра оцените энергию перехода молекулы в триплетное возбужденное состояние. Для какого из возбужденных состояний (синглетного или триплетного) следует ожидать более низкой энергии?
6. В рамках метода UHF/STO-3G выполните оптимизацию геометрии для триплетного возбужденного состояния. В качестве

начального приближения задайте структуры с двугранным углом  $\angle \text{HCC} = 30^\circ$ . Определите симметрию молекулы и обозначьте полученное состояние. Объясните изменение длины связи  $\text{R}(\text{C}=\text{C})$ .

7. В рамках метода MP2 оцените энергию перехода молекулы этилена в первое возбужденное состояние и сравните ее с рассчитанным ранее в рамках метода КВ значением.

### Решения

Результаты расчетов геометрических и энергетических характеристик молекулы этилена в основном и возбужденном состояниях даны в таблице:

Таблица 5.1

Параметр	Состояние	
	основное	возбужденное
Геометрия:		
Точечная группа	$\text{D}_{2h}$	$\text{D}_{2d}$
$\text{R}(\text{C}=\text{C})$	1,31 Å	1,49 Å
$\text{R}(\text{C}-\text{H})$	1,08 Å	1,08 Å
$\angle \text{HCH}$	115,7°	117,8°
Энергия (ккал/моль)		
HF/STO-3G	-48364,6	-48328,7
Корреляционная энергия	-75,0	-45,0
Общая энергия	-48438,6	-48373,7

1. Полученные значения равновесных геометрических параметров близки к наблюдаемым экспериментально.

2. Общая энергия молекулы этилена складывается из энергии ССП и энергии корреляции.

3. ВЗМО и НВМО молекулы этилена представляют собой  $\pi$  и  $\pi^*$  МО, соответственно. Симметрия этих МО соответствует НП  $\text{V}_{3u}$  и  $\text{V}_{2g}$  точечной группы  $\text{D}_{2h}$ . Симметрия электронного состояния, в котором обе эти МО однократно заняты, определяется прямым произведением  $\text{V}_{3u} \otimes \text{V}_{2g} = \text{V}_{1u}$ . При переходе с сохранением спина результирующее состояние будет  $^1\text{V}_{1u}$ , а при изменении спина –  $^3\text{V}_{1u}$ . Разность энергий уровней равна 18,063 эВ, что со-

ставляет более 400 ккал/моль. Очевидно, что такая оценка явно завышена.

4–5. В рассчитанном электронном спектре самой низкой энергии перехода соответствует длина волны  $\lambda = 313,7$  нм, однако этот переход запрещен, поскольку требует изменения спина. Расчет, таким образом, предсказывает, что первое возбужденное состояние будет триплетным, а его энергия выше энергии основного состояния на 91,1 ккал/моль.

Самый длинноволновый из разрешенных переходов должен, согласно расчету, наблюдаться, при  $\lambda = 106,4$  нм. Экспериментальное значение энергии  $\pi-\pi^*$  перехода для молекулы этилена в газовой фазе составляет 162 нм.

6. В триплетном состоянии молекула этилена уже не является планарной: двугранные углы  $\angle \text{HCCN}$  в ней составляют  $90^\circ$ , молекула принадлежит точечной группе  $D_{2d}$ . Длина связи C–H и валентный угол  $\angle \text{HCH}$  изменяются мало, тогда как равновесное расстояние  $R(\text{C}=\text{C})$  увеличивается весьма значительно. Этот эффект можно было предсказать уже при рассмотрении МО основного состояния. Действительно, в результате  $\pi-\pi^*$  перехода уменьшается заселенность МО, обеспечивающей  $\pi$ -связывание C=C, и возрастает заселенность соответствующей разрыхляющей орбитали.

Такое изменение порядка связи должно повлиять на величину барьера внутреннего вращения. *Проверьте это предположение!*

7. В приближении Хартри–Фока энергия триплетного состояния лишь на 36,0 ккал/моль ( $\lambda = 794,4$  нм) выше энергии основного состояния. С учетом энергии корреляции, которая для возбужденного состояния значительно меньше, чем для основного, энергия возбуждения составляет 65,8 ккал/моль ( $\lambda = 434,3$  нм).

Данная оценка адиабатической энергии возбуждения меньше вертикальной энергии возбуждения, полученной в результате расчета спектра ( $\lambda = 313,7$  нм), на 25,3 ккал/моль. Такое соотношение между адиабатической и вертикальной оценками достаточно типично. Этим, в частности, можно объяснить заметное расхождение между теорией и экспериментом при определении области поглощения молекулы этилена.

## Тема 6. Электронное распределение в молекулах и реакционная способность

При изучении темы необходимо повторить:

*Из курса «Квантовая механика и квантовая химия»:*

- Метод МО ЛКАО. Энергия и состав МО.
- Матрица плотности. Заряды на атомах. Порядки связей.
- Метод теории возмущений. Поправки к энергии первого и второго порядков.
- Граничные орбитали. ВЗМО. НВМО.

*Из курса «Органическая химия»:*

- Арены. Реакции электрофильного замещения.
- Ориентирующее влияние заместителей.
- Влияние заместителей на скорость реакции.
- Гетероциклические соединения. Пиридин. Пиррол.

### Необходимые сведения

Наряду с энергетическими характеристиками, расчету которых было посвящено предшествующее рассмотрение, большое внимание в химии уделяется рассмотрению электронных распределений. При этом возникает необходимость анализа сложных многоэлектронных волновых функций в рамках традиционных для химии понятий – «атом», «двухэлектронная связь», «неподеленная электронная пара».

Одним из традиционных объектов анализа является состав МО, полученных в рамках одноэлектронного приближения. В соответствии с правилами Фукуи, особый интерес представляют **граничные МО**. Принято считать, что энергия высшей занятой МО (ВЗМО) определяет реакционную способность молекулы по отношению к электрофилам, а ее состав указывает на предпочтительность направления атаки.

Рассмотрим реагирующую систему, в которой присутствует электрофильный реагент, имеющий вакантную орбиталь  $\psi_E$  с энергией  $\varepsilon_E$ . Для любой занятой МО  $\psi_S$  атакуемой молекулы суб-

стра взаимодействия с этой орбиталью (рис. 6.1) приводит к изменению ее энергии  $\varepsilon_S$  на величину  $\Delta\varepsilon_S$ , которая во втором порядке теории возмущений составляет

$$\Delta\varepsilon_S = \varepsilon'_S - \varepsilon_S = \frac{(H_{SE} - \varepsilon_S S_{SE})^2}{\varepsilon_S - \varepsilon_E}, \quad (6.1)$$

где  $H_{SE}$  – матричный элемент взаимодействия  $\psi_S$  и  $\psi_E$ , а  $S_{SE}$  – интеграл перекрывания между ними.

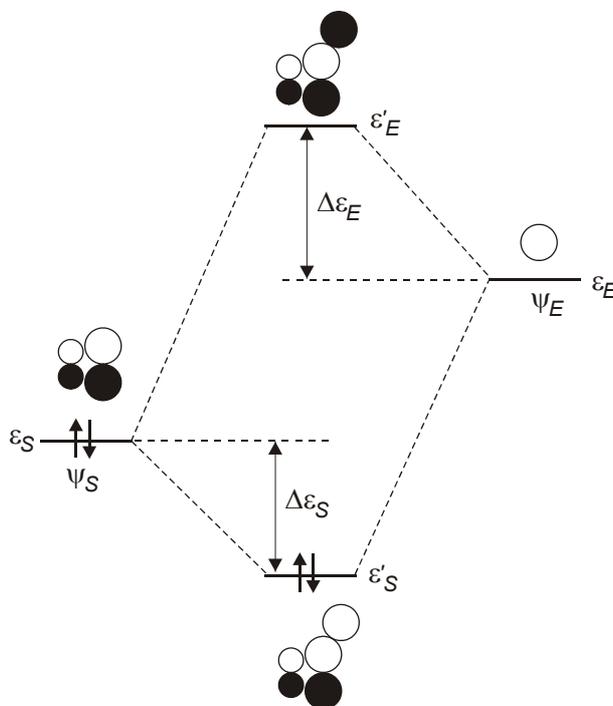


Рис. 6.1. Схема взаимодействия вакантной МО  $\psi_E$  электрофила и занятой МО  $\psi_S$  субстрата

Полагая, что для занятой  $\psi_S$  и вакантной  $\psi_E$  энергии  $\varepsilon_E > \varepsilon_S$ , можно видеть, что взаимодействие этих орбиталей ведет к понижению общей энергии реагирующей системы. При этом вклад каждой занятой МО  $\psi_S$  субстрата будет определяться двумя факторами.

Во-первых, наибольший вклад во взаимодействие с  $\psi_E$  вносят орбитали, для которых знаменатель в (6.1) мал, т. е. те орбитали, энергии  $\epsilon_S$  которых ближе к энергии  $\epsilon_E$ , в первую очередь – высшая занятая МО (ВЗМО). Это дает возможность для качественного сопоставления реакционной способности сходных соединений по отношению к одному и тому же электрофилу. Действительно, при неизменной величине  $\epsilon_E$  стабилизирующее взаимодействие  $\Delta\epsilon_S$  будет тем больше, чем выше энергия ВЗМО соединения.

Во-вторых, взаимодействие двух МО  $\psi_S$  и  $\psi_E$  зависит от степени их перекрывания, которая связана с величинами интегралов  $H_{SE}$  и  $S_{SE}$  в числителе (6.1). Максимальная величина перекрывания при сближении реагентов будет достигаться в случае электрофильной атаки атомов, дающих больший вклад в ВЗМО. Если эффективное перекрывание невозможно (например, вследствие ограничений, накладываемых симметрией системы), то рассматриваемый механизм не может быть реализован.

Аналогично, энергию и состав низшей вакантной МО (НВМО) связывают с реакционной способностью соединения по отношению к нуклеофилам. При этом, однако, следует принимать во внимание два обстоятельства. Во-первых, вакантные МО не принимают участия в процедуре самосогласования, а получают лишь как собственные значения самосогласованного фокиана. Во-вторых, занятые МО описывают поведение одного электрона в усредненном поле оставшихся  $n-1$  электронов. Вакантные же МО должны описывать поведение электрона в поле *всех*  $n$  электронов, а это уже другая задача. Таким образом, к анализу вакантных МО, в частности НВМО, следует подходить с осторожностью.

**Канонические МО** являются собственными функциями операторов Хартри–Фока, а соответствующие им энергии имеют ясный физический смысл вертикальных потенциалов ионизации. В то же время в однодетерминантном приближении возможны преобразования орбиталей, не меняющие полной волновой функции. С одной стороны, это вызывает сомнения в возможности приписать орбиталям определенный физический смысл. С другой стороны, это дает возможность попытаться представить полную электронную плотность в виде локальных вкладов, приближаясь к привычной картине молекулы, состоящей из атомов и связей, где каждой связи соответствуют отдельные МО.

В настоящее время существует ряд критериев локализации, приводящих к весьма близким результатам. Распространенные подходы связаны с работами Бойса и Рюденберга. Схемы локализации по Бойсу максимизируют расстояние между локализованными электронными парами, тогда как критерий Рюденберга связан с максимизацией энергий межэлектронного отталкивания для каждой пары электронов, находящихся на одной локализованной МО. Поскольку суммарная энергия межэлектронного взаимодействия (кулоновского и обменного) сохраняется при унитарных преобразованиях, это требование, по существу, означает минимизацию взаимодействия между локализованными электронными парами, как и требование их максимального взаимоудаления.

Удачно *локализованные МО* хорошо описывают электроны внутренних оболочек, НЭП и двухцентровые связи. Двойной связи в ненасыщенных соединениях соответствуют две эквивалентные («банановые») локализованные орбитали. Трехцентровые локализованные МО описывают взаимодействие в электронодефицитных молекулах, а также в сопряженных системах, например бензоле. Важным с точки зрения описания молекул в терминах атомов и связей является то обстоятельство, что такие локализованные орбитали остаются неизменными (или почти неизменными) для одних и тех же структурных фрагментов в составе различных молекул.

Наряду с трансферабельностью, локализованные орбитали оказываются привлекательными в том отношении, что они способны обеспечить более быструю сходимость рядов КВ. Можно показать, что наилучшую сходимость обеспечивают т. н. *натуральные орбитали* (Natural orbitals, NO).

Как канонические, так и локализованные МО могут быть достаточно легко визуализированы, однако количественное сопоставление качественно схожих орбиталей родственных соединений (если оно вообще имеет смысл) затруднено.

Анализ молекулярной волновой функции, выявляющий распределение заряда по отдельным атомам молекулы, позволяет количественно выразить изменение распределения электронов при образовании молекулы из атомов. Понятие *эффективного заряда атома* в молекуле предполагает, что все электронное распределение рассматриваемого атома можно представить в виде точечного

заряда, совпадающего по положению с ядром. Такое простое и наглядное представление распределения электронной плотности в исследуемых объектах является достаточно приближенным, так как периферия атома в молекуле в значительной мере утрачивает свою «индивидуальность» вследствие делокализации валентных атомных электронов. Замена же реального электронного распределения на периферии атома точечным зарядом на его ядре далеко не однозначна и в существенной мере зависит от способа определения эффективного заряда.

Перераспределение электронов в процессе образования молекулы можно исследовать при помощи разностной функции  $\delta(\mathbf{r})$ , введенной Рунд и др.,

$$\delta(\mathbf{r}) = \rho(\mathbf{r}) - \sum \rho_A(\mathbf{r}), \quad (6.2)$$

где  $\rho_A(\mathbf{r})$  – электронная плотность, соответствующая находящемуся в данной позиции изолированному атому А.

В силу того, что описанная форма изображения электронного распределения не только излишне подробна, но и сложна для анализа, в большинстве случаев оказывается достаточным указание зарядов, локализованных на атомах, а также данных о плотности электронов в отдельных связях.

Наиболее распространенным способом вычисления атомных зарядов и порядков связей по волновой функции в виде МО ЛКАО является анализ заселенностей по Малликену. В малликеновском приближении электронная заселенность атома А в рассматриваемой молекуле,  $Q^A$ , определяется как сумма заселенностей его АО  $Q_\mu^A$ :

$$Q^A = \sum_{\mu \in A} Q_\mu^A, \quad (6.3)$$

$$Q_\mu^A = \sum_{i=1}^N n_i |c_{\mu i}^A|^2 + \sum_{B \neq A} \sum_{\nu \in B} F_{\mu\nu}^A S_{\mu\nu} \sum_{i=1}^N n_i c_{\mu i}^A c_{\nu i}^B, \quad (6.4)$$

где  $n_i$  – число заполнения  $i$ -й МО. Коэффициент  $F_{\mu\nu}^A$ , призванный учесть асимметрию электронных плотностей перекрывания, практически всегда полагается равным единице, что соответствует равномерному распределению электронной плотности, находящейся на перекрывании, между атомами.

Заряд на атоме А можно теперь определить как

$$q_A = Z_A - Q^A, \quad (6.5)$$

где  $Z_A$  – заряд ядра атома А.

Несмотря на широкое использование определения зарядов на атомах по Малликену, оно имеет ряд недостатков. Прежде всего, «заселенность перекрывания» делится поровну между атомами, что должно иметь место лишь в том случае, когда оба атома одного типа. Другим недостатком является то, что указанные определения для  $Q^A$  не исключают возможности получения в результате анализа отрицательных электронных плотностей, что противоречит физическому смыслу величины (если вклад недиагональных членов отрицателен и достаточно велик). Отрицательные заселенности часто встречаются при использовании базиса, дополненного диффузными функциями. В других случаях вычисленная заселенность АО превышает значение 2.

Более корректно проблема разделения заселенности перекрывания решается при использовании симметрично-ортонормализованного Левдиновского базиса, полученного преобразованием базиса АО  $\chi_k$

$$\xi_k = \mathbf{S}^{-1} \chi_k, \quad (6.6)$$

где  $\mathbf{S}$  – матрица интегралов перекрывания.

Оба метода оказываются весьма чувствительными к выбору базисного набора, что иллюстрируется расчетом молекулы  $\text{CH}_4$  с базисными функциями, центрированными только на атоме углерода. В расчете достаточно хорошо воспроизводятся физические характеристики молекулы, однако вся электронная плотность, естественно, оказывается отнесенной к центральному атому. Проблема сбалансированности базисных наборов была предметом активного обсуждения в годы становления неэмпирической квантовой химии.

В настоящее время получил распространение анализ электронных распределений на основе натуральных орбиталей, а также подходы, оценивающие заряды на атомах в соответствии с электростатическим потенциалом молекулы.

Существуют способы определения атомного заряда, основанные непосредственно на физической интерпретации электронной матрицы плотности первого порядка. В подходе, предложенном Политцером и др., используется разбиение пространства мо-

лекулы на области, соответствующие отдельным атомам. Электронная плотность атома ( $Q^A$ ) определяется интегралом

$$Q^A = \int_A \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad (6.7)$$

где интегрирование проводится по области, соответствующей атому А. Выбор областей, приписываемых отдельным атомам молекулы, при этом неоднозначен. В частности, возникает проблема, связанная с различной диффузностью АО, поскольку доля АО (причем весьма различная доля) оказывается расположенной в области других атомов. Чтобы устранить эффект различной диффузности используемых АО, предложено считать заселенность любых АО в сфере радиуса 2 а.е. Считается, что внутри такой сферы входит большая часть валентной электронной плотности таких атомов, как фтор, более половины 3s- и 2p- и 20 – 30% 3d-электронной плотности серы и фосфора. При этом, однако, возникает другая проблема: сумма атомных заселенностей может не совпадать с общим числом электронов в молекуле.

По-видимому, наиболее удачный подход к разбиению пространства на области, принадлежащие отдельным атомам, основывающийся на свойствах градиента электронной плотности  $\nabla\rho(\mathbf{r})$ , предложен Р. Бейдером. Поверхности  $S$  нулевого потока плотности, для которых

$$\nabla\rho \cdot \mathbf{n} = 0, \quad (6.8)$$

однозначно разделяют пространство на области («атомные бассейны»), в каждой из которых заключено только одно ядро ( $\mathbf{n}$  – единичный вектор, ортогональный  $S$ , а символ « $\cdot$ » означает скалярное произведение).

Идея Р. Бейдера может быть представлена достаточно наглядно (рис. 6.2). Распределение электронной плотности в двухатомной системе (рис. 6.2, а, в) характеризуется седловой точкой на линии связи. Если построить для этих поверхностей линии градиента (рис. 6.2, б, г), то легко видеть, что эти линии, начинающиеся из точек центрирования ядер, асимптотически приближаются к некоторым поверхностям, показанным на рис. 6.2 жирными линиями. В случае гомоядерной молекулы эта поверхность, очевидно, делит пространство пополам (рис. 6.2, б), для гетероя-

дерной молекулы (рис. 6.2, *з*) большая часть пространства будет отнесена к более электроотрицательному атому.

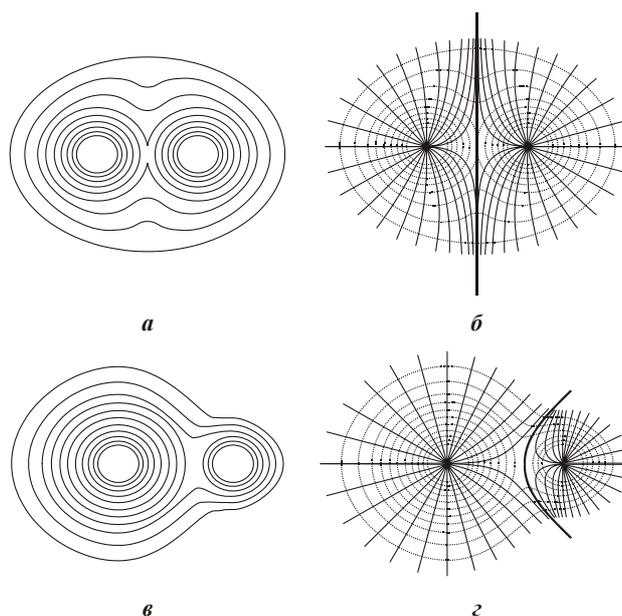


Рис. 6.2. Контурные карты электронной плотности и соответствующие векторные поля для гомоядерной (а, б) и гетероядерной (в, г) молекул

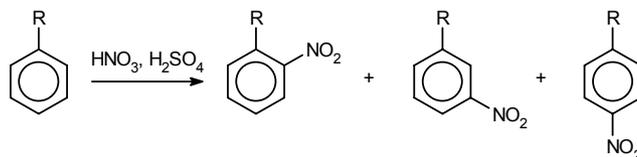
Помимо однозначного выделения атомных бассейнов, данный подход, получивший название метода атома в молекуле (Atom in Molecule, AIM), предоставляет ряд других интересных возможностей. Так, величина электронной плотности в седловой точке первого порядка позволяет охарактеризовать порядки связей, а исследование кривизны в этих точках, например, для связи  $C=C$  может быть интерпретировано как соотношение  $\sigma$ - и  $\pi$ -компонент. Линии связи, соединяющие пары атомов и проходящие через седловые точки первого порядка, определяют молекулярный граф, сохраняющийся даже при значительных отклонениях от равновесной геометрии. Лапласиан электронной плотности  $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$  позволяет охарактеризовать области концентрации электронной плотности, в частности, предоставляя возможность позиционирования НЭП. Наконец, для каждого атомного бассейна

выполняется теорема вириала, что позволяет вычленить вклад отдельного атома или группы атомов в общую энергию системы.

### Задания

**I. В рамках полуэмпирических методов исследовать влияние заместителей на процесс электрофильного замещения в ароматическом ядре.**

Известно, что различные заместители по-разному влияют на состав продуктов реакции



и скорость ее протекания.

1. В рамках метода AM1 рассчитайте заряды на атомах бензольного кольца и энергии ВЗМО в ряду соединений для R=H, CH<sub>3</sub>, OCH<sub>3</sub>, N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Cl, CHO, COOH, NO<sub>2</sub>. Результаты занесите в таблицу:

Заряды на атомах и энергии ВЗМО замещенных бензола

Заместитель	Заряды на атомах, а.е.						Энергия ВЗМО, эВ
	1	2	3	4	5	6	
H							
CH <sub>3</sub>							
OCH <sub>3</sub>							
N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>							
Cl							
CHO							
COOH							
NO <sub>2</sub>							

2. На основании рассчитанных зарядов на атомах укажите предпочтительное положение электрофильной атаки. Согласуются ли полученные результаты с известными закономерностями?

3. На основании рассчитанных энергий ВЗМО охарактеризуйте влияние заместителей на скорость протекания реакции. Сопоставляются ли полученные результаты с известными закономерностями?
4. Повторите серию расчетов в рамках методов MNDO и PM3. Совпадают ли полученные количественные оценки? Воспроизводятся ли при этом качественные закономерности?
5. В рамках метода AM1 рассчитайте зарядовое распределение в молекуле пиридина. Проанализируйте энергию и состав ВЗМО. Сравните реакционную способность пиридина и бензола в реакциях электрофильного замещения.
6. В рамках метода AM1 рассчитайте зарядовое распределение в молекуле пиррола. Проанализируйте энергию и состав ВЗМО. Сравните реакционную способность пиррола, пиридина и бензола в реакциях электрофильного замещения. Укажите предпочтительное положение электрофильной атаки.

## II. Методом AM1 исследовать предпочтительное положение протонирования молекулы формамида $\text{H}_2\text{N}-\text{CHO}$ .

1. Рассчитайте заряды на атомах O и N в молекуле формамида. Можете ли вы указать предпочтительное направление атаки протона?
2. Рассмотрите ВЗМО молекулы формамида. Можете ли вы указать предпочтительное направление атаки протона?
3. Рассчитайте электростатический потенциал молекулы. Можете ли вы указать предпочтительное направление атаки протона?
4. Рассчитайте энергию двух протонированных форм –  $[\text{H}_3\text{N}-\text{CHO}]^+$  и  $[\text{H}_2\text{N}-\text{CHOH}]^+$ . Укажите место наиболее вероятного присоединения протона к молекуле формамида.

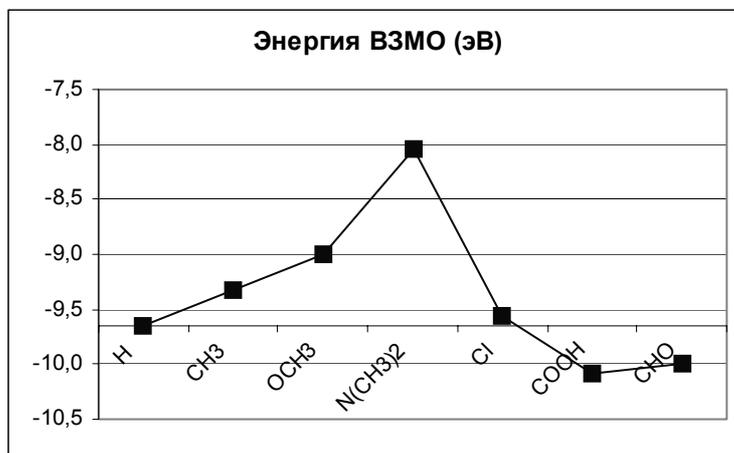
### Решения

I. Влияние заместителей на электрофильное замещение в ароматическом ядре.

1–2. Анализ зарядов на атомах показывает, что группы  $\text{OCH}_3$  и  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ , ведут себя как выраженные *орто-пара*-ориентанты: на атомах бензольного кольца в этих положениях локализован больший отрицательный заряд. Аналогичный эффект в случае метильной группы выражен существенно слабее. Группы  $\text{CHO}$ ,  $\text{COOH}$ ,

$\text{NO}_2$  выступают как выраженные *мета*-ориентанты. В молекуле хлорбензола можно с натяжкой обнаружить некоторую предпочтительность *орто*- и *пара*-положений, однако величина заряда в них меньше, чем в случае незамещенного бензола.

3. Введение групп  $\text{H}$ ,  $\text{CH}_3$ ,  $\text{OCH}_3$ ,  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$  приводит к повышению энергии ВЗМО и его активации по отношению к электрофильной атаке. Напротив, введение групп  $\text{CHO}$ ,  $\text{COOH}$ ,  $\text{NO}_2$  приводит к снижению реакционной способности.



Эти результаты согласуются с известными закономерностями протекания реакций электрофильного замещения.

4. Полученные в методе AM1 качественные закономерности, в основном, воспроизводятся и в рамках методов MNDO и PM3, однако количественные оценки зарядов на атомах оказываются существенно различными. В случае молекулы хлорбензола эти различия проявляются даже на качественном уровне: в то время как метод MNDO предсказывает на атоме хлора отрицательный заряд, в расчете по методу PM3 атом хлора оказывается заряженным положительно, а распределение зарядов в ароматическом ядре указывает на предпочтительность *мета*-положений для электрофильной атаки.

5–6. «Реакционная способность пиррола резко отличается от реакционной способности пиридина; в то время как пиридин очень мало реакционноспособен по отношению к агентам, приво-

дящим к электрофильному замещению в бензоле, пиррол и фуран чрезвычайно реакционноспособны – в этом отношении они близки к ароматическим аминам и фенолам»<sup>1</sup>.

Рассчитанные энергии ВЗМО и зарядовые распределения полностью согласуются с этим утверждением.

#### II. Протонирование молекулы формамида.

Ни зарядовое распределение, ни вид ВЗМО не позволяют однозначно указать положение присоединения протона, хотя несколько более предпочтительной выглядит атака по атому азота. Карта электростатического потенциала показывает, что протон будет направляться к атому кислорода, по крайней мере, на начальной стадии реакции, тогда как отрицательный заряд атома азота оказывается экранированным соседними протонами.

Расчет энергий протонированных форм однозначно указывает на предпочтительность присоединения протона по атому кислорода: энергия образующегося катиона  $[\text{H}_2\text{N}-\text{CHON}]^+$  более чем на 10 ккал/моль ниже, чем у изомерного ему  $[\text{H}_3\text{N}-\text{CHO}]^+$ , образующегося при атаке по аминогруппе.

---

<sup>1</sup> Робертс Дж., Касерио М. Основы органической химии: Ч. 2 . М., 1968 . С. 299.

## **Тема 7. Термодинамика и термохимия. Химическое равновесие**

При изучении темы необходимо повторить:

*Из курса «Квантовая механика и квантовая химия»:*

- Уравнение Шредингера. Полная энергия.
- Приближение Борна–Оппенгеймера. Энергия движения ядер. Электронная энергия.
- Полуэмпирические методы. Валентное приближение.
- Рассмотрение молекулы водорода по Гайтлеру–Лондону. Энергия связи в двухатомной молекуле. Диссоциационный предел.

*Из курса «Физическая химия»:*

- Основы термодинамики. Температура и кинетическая энергия. Внутренняя энергия.
- Теплоемкость. Удельные теплоемкости газов.
- Недостаточность классической теории теплоемкости. Возбуждение колебательных уровней. Нулевая энергия.
- Теплота реакции. Энтальпия. Экспериментальное определение. Закон Гесса. Стандартные теплоты образования.
- Энтропия. Абсолютные значения энтропии.
- Термодинамические потенциалы. Свободная энергия Гиббса.
- Химическое равновесие. Изобарный потенциал реакции.
- Статистическая термодинамика. Микросостояния. Термодинамическая вероятность состояния системы и энтропия. Сумма состояний.

### **Необходимые сведения**

Практическая термохимия и кинетика связаны с измерением таких макроскопических свойств, как константы скорости и равновесия, энтальпии, энтропии и теплоемкости, а также их зависимости от температуры и давления. Квантовая химия имеет дело с расчетом характеристик отдельной молекулы. При этом и теоретик, и экспериментатор могут утверждать, например, что один из

изомеров молекулы устойчивее другого на 6 ккал/моль, но при этом иметь в виду различные вещи. Теоретик указывает разность энергий между двумя минимумами на ППЭ, а экспериментатор – энтальпию (или свободную энергию) реакции, полученную в определенных экспериментальных условиях. Для корректного сопоставления между теорией и экспериментом необходим взаимный перевод результатов.

Все термодинамические свойства идеального газа могут быть выражены через потенциальную энергию  $U$ , соответствующую получаемой в квантово-химическом расчете величине  $E^{el}$ , энергию нулевых колебаний ZPE (см. уравнения 2.17, 2.18), молекулярную функцию распределения  $Q$  и ее зависимость от температуры  $T$ . В расчете на 1 моль идеального газа имеем:

$$E = U + \text{ZPE} + RT^2 \frac{d \ln Q}{dT}, \quad (7.1)$$

$$H = E + RT, \quad (7.2)$$

$$C_V = \frac{dE}{dT}, \quad C_P = \frac{dH}{dT} = C_V + R, \quad (7.3)$$

$$S = R(1 - N_0) + RT \frac{d \ln Q}{dT} + R \ln Q, \quad (7.4)$$

$$G = H - TS, \quad (7.5)$$

где  $E$  – внутренняя энергия системы,  $H$  – ее энтальпия,  $C_P$  и  $C_V$  – теплоемкости при постоянном давлении и объеме, соответственно,  $S$  – энтропия,  $G$  – свободная энергия Гиббса;  $N_0$  означает число Авогадро, а  $R$  – универсальную газовую постоянную.

Знание структурных параметров и частот колебаний исследуемых соединений позволяет с помощью известных соотношений статистической механики и термодинамики перейти к экспериментально определяемым термодинамическим величинам – энтальпии и свободной энергии Гиббса.

В приближении жесткой молекулы можно выделить (пренебрегая ангармоничностью колебаний и некоторыми другими эффектами) вклады отдельных степеней свободы поступательного, вращательного и колебательного движения в энтропию  $S$  и теплоемкость:

$$S = S_{tr} + S_{rot} + S_{vib}, \quad (7.6)$$

$$C_P = C_{P(tr)} + C_{P(rot)} + C_{P(vib)}. \quad (7.7)$$

Вклады поступательных степеней свободы могут быть вычислены без данных квантово-химических расчетов, поскольку зависят только от внешних условий ( $T, P$ ) и массы молекулы  $m$ :

$$S_{tr} = \frac{5}{2} R \ln T + \frac{3}{2} R \ln m + R \ln \frac{k^{5/2}}{(2\pi)^{3/2} \hbar^3} + \frac{5}{2} R - R \ln P, \quad (7.8)$$

$$C_{P(tr)} = \frac{5}{2} R. \quad (7.9)$$

Вращательные вклады в энтропию и теплоемкость равны

$$S_{rot} = \frac{3}{2} R \ln T + \frac{3}{2} R + R \ln \frac{4k^{3/2} (2\pi \cdot I_A I_B I_C)^{1/2}}{\sigma \hbar^3}, \quad (7.10)$$

$$C_{P(rot)} = \frac{3}{2} R, \quad (7.11)$$

где  $I_A, I_B$  и  $I_C$  – главные моменты инерции, вычисляемые из межъядерных расстояний в минимуме ППЭ, а  $\sigma$  – так называемое число симметрии, под которым понимается число неразличимых ориентаций молекулы в пространстве.

Вклады колебательных составляющих в гармоническом приближении определяются выражениями

$$S_{vib} = R \sum_i g_i \ln \left( 1 - e^{-2\pi\hbar c \nu_i / kT} \right) + \frac{2\pi R \hbar c}{kT} \sum_i \frac{g_i \nu_i \exp(-2\pi\hbar c \nu_i / kT)}{1 - \exp(-2\pi\hbar c \nu_i / kT)}, \quad (7.12)$$

$$C_{P(vib)} = R \left( \frac{2\pi\hbar c}{kT} \right)^2 \sum_i \frac{g_i \nu_i^2 \exp(-2\pi\hbar c \nu_i / kT)}{(1 - \exp(-2\pi\hbar c \nu_i / kT))^2}, \quad (7.13)$$

где  $\nu_i$  и  $g_i$  – частота и степень вырождения  $i$ -го колебания.

Выражения (7.6–7.13) позволяют для заданной температуры  $T$  вычислить величины

$$E = E^0 + E_{tr} + E_{rot} + E_{vib}, \quad (7.14)$$

и, соответственно,  $H = E + RT$  и  $G = H - TS$ .

Современные квантово-химические программы обычно выполняют расчет термодинамических поправок одновременно с рас-

четом частот колебаний. Стандартный расчет проводится для нормальных условий (атмосферного давления и температуры  $T = 0$  К), однако эти параметры можно легко изменить.

Вычисление матрицы Гессе, являющееся основой для вычисления термохимических характеристик, требует значительных вычислительных ресурсов. Для методов, включающих высокий уровень учета корреляции, расчет частот колебаний возможен только путем дорогостоящего численного дифференцирования. В то же время практика показывает, что вполне приемлемая для термохимических расчетов точность вычисления поправок обеспечивается уже на уровне RHF/6-31G\*. Это позволяет находить внутреннюю энергию  $E$  в (7.1), рассчитывая электронную энергию на высоком уровне (например, MP4(SDQ)/6-311++G\*\*) и комбинируя ее с термохимическими поправками из расчета RHF/6-31G\* для оценки термодинамических характеристик.

Изменение энтальпии ( $\Delta H$ ) определяет тепловой эффект химической реакции. В квантово-химических расчетах в первом приближении иногда полагают  $\Delta H \approx \Delta U$ . Это представляется оправданным, если в ходе исследуемого превращения системы сохраняются все связи и нет причин ожидать резкого изменения соответствующих частот колебаний. Это может иметь место, например, при определении конформационной предпочтительности, а также в тех случаях, когда в ходе реакции сохраняется число связей одного и того же типа (изодесмические реакции).

При не слишком высоких температурах энергия нулевых колебаний ZPE вносит второй по величине после потенциальной энергии  $U$  вклад во внутреннюю энергию и, соответственно, энтальпию системы. Изменения  $\Delta E^0 = \Delta(U + ZPE)$  соответствуют изменениям энтальпии  $\Delta H$  при  $T = 0$  К. Экспериментально значения энтальпии при 0 К известны для очень небольшого числа соединений, однако, во-первых, в термохимии достаточно часто проводят экстраполяцию теплот реакций к 0 К в соответствии с законом Кирхгофа с использованием уравнений Планка–Эйнштейна и Дебая, а во-вторых, при умеренных температурах 300–400 К вклад последнего слагаемого в (7.1) в  $\Delta H$  сравнительно мал, и им часто пренебрегают.

Еще одно замечание необходимо сделать в связи с различиями в определении внутренней энергии и, соответственно, энталь-

пии в термохимии и квантовой химии. Как и всякая энергия, внутренняя энергия определена с точностью до некоторой постоянной, задающей начало отсчета. В квантовой химии нулевая энергия соответствует всем ядрам и электронам системы, удаленным на бесконечное расстояние друг от друга. В химии такая экспериментальная ситуация практически не встречается, и здесь традиционная шкала построена на стандартных теплотах (или стандартных энтальпиях) образования, причем для некоторых (простых) веществ стандартные энтальпии образования по определению полагаются равными нулю. Понятно, что реальный смысл имеет не сама энергия, а ее изменение при переходе между состояниями системы.

Однако в некоторых случаях согласование шкал все-таки оказывается необходимым. Например, энергию сродства к протону в квантовой химии можно рассчитать как разность полных энергий нейтральной и протонированной форм, полагая электронную энергию протона равной нулю. Однако многие программы, реализующие полуэмпирические методы AM1, MNDO и PM3, в стандартном режиме выводят энергии образования рассчитываемых соединений, для воспроизведения которых эти методы и были параметризованы. При этом параметризация выполнена таким образом, что вычисление, например, поправок на энергию нулевых колебаний не нужно: уже электронная энергия вычисляется таким образом, чтобы давать близкие к эксперименту значения теплот образования. Это не вполне честно, но это работает! Имея дело с такими методами, разумно воспользоваться экспериментальной оценкой теплоты образования протона<sup>1</sup>  $\Delta H^\circ = 367,2$  ккал/моль.

Другим важным фактором, влияющим на поведение химической системы, является энтропия. Чаще всего химикам приходится иметь дело с функцией (7.5), называемой свободной энергией Гиббса. Во-первых, только процессы, для которых  $\Delta G < 0$  могут протекать самопроизвольно. Во-вторых, величина  $\Delta G$  связана с константой равновесия  $K$  соотношением

$$\Delta G = -RT \ln K, \quad (7.15)$$

---

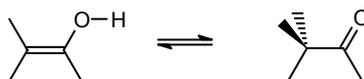
<sup>1</sup> Dewar J.S., Dieter K.M. // J. Am. Chem. Soc. 1986. V. 108. P. 8075.

где  $R = 0,001987$  ккал/(моль·град) – универсальная газовая постоянная. Отметим, что при  $T = 300$  К различию в свободной энергии находящихся в равновесии изомеров  $\Delta G = 0,5$  ккал/моль соответствует процентное соотношение 30 : 70 в равновесной смеси. При  $\Delta G = 1,0$  ккал/моль это соотношение составит уже 15 : 85, а при  $\Delta G = 2,0$  ккал/моль содержание менее устойчивого изомера составит лишь 3 %. Это дает представление о том, какая точность определения энергии необходима для надежного предсказания такого рода соотношений. Тем не менее, для изомерных соединений при стандартных условиях величина  $T\Delta S$  часто невелика, и для оценки констант равновесия просто полагают  $\Delta G \approx \Delta H$ . Если в ходе реакции не сохраняется число однопольных связей, такая оценка уже становится сомнительной, а в случае изменения числа частиц в ходе реакции (например,  $2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$ ) – попросту ошибочной.

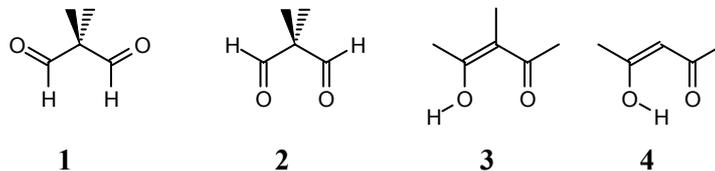
### Задания

**I. Исследовать кето-енольную таутомерию в рамках метода AM1. Оценить константу равновесия кетон : енол. Для всех сопоставляемых структур исследовать природу стационарных точек. Полученные данные оформить в виде таблиц.**

1. Сравните энергии ацетальдегида и винилового спирта. Какая форма более стабильна?

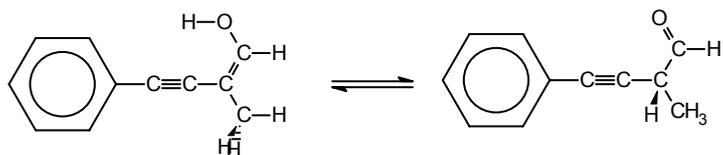


2. Аналогично рассмотрите энергии четырех структур:



Какая структура более стабильна в этом случае? Оцените соотношение кетон : енол в равновесной смеси. Объясните полученный результат.

3. Оцените возможность стабилизации енольной формы системой продолженных кратных связей. Какая форма (кетонная или енольная) более стабильна в этом случае? Оцените соотношение кетон : енол в равновесной смеси.



## II. Исследовать равновесие между изомерными олефинами.

При изомеризации пяти изомерных 2-метилпентенов под действием *трет*-бутилата калия в ДМСО при 55 °С образуется смесь<sup>1</sup> состава:

Олефин		Содержание в смеси, %
<b>A</b>	$\text{H}_2\text{C}=\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	11,3
<b>B</b>	$\begin{array}{l} \text{H}_3\text{C} \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{H}_3\text{C} \end{array}$	80,0
<b>C</b>	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{H}_3\text{C}-\text{CH} \\   \quad \diagup \\ \text{H} \quad \text{C}=\text{C} \\ \quad \quad \diagdown \\ \quad \quad \text{H} \quad \text{CH}_3 \end{array}$	70,2
<b>D</b>	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{H}_3\text{C}-\text{CH} \\   \quad \diagup \\ \text{H} \quad \text{C}=\text{C} \\ \quad \quad \diagdown \\ \quad \quad \text{H} \quad \text{CH}_3 \end{array}$	1,2
<b>E</b>	$\begin{array}{l} \text{H}_3\text{C} \\ \diagdown \\ \text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2 \\ \diagup \\ \text{H}_3\text{C} \end{array}$	0,3

<sup>1</sup> Schriesheim A., Muller R. J., Rowe C. A. // J. Chem. Soc. 1962. V. 85. P. 3164.

Объясните данный результат на основании соотношения энергий изомеров. Рассчитайте процентный состав изомерной смеси по методу AM1.

### III. Определение энергии сродства к протону

1. Оцените энергию сродства к протону в рамках метода AM1.

Энергии сродства к протону  $\Delta E$  (ккал/моль)

	$\Delta E$ , расчет	$\Delta H^\circ_{298}$ , эксп.
CH <sub>4</sub>		134,0
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>		183,2
CH <sub>3</sub> NH <sub>2</sub>		211,1
Ph-NH <sub>2</sub>		211,4
CH <sub>3</sub> CN		190,4
H <sub>2</sub> O		164,5
CH <sub>3</sub> CHO		184,9

2. Оцените энергию сродства к протону в рамках неэмпирического метода RHF/3-21G.

Энергии сродства к протону  $\Delta E$  (ккал/моль)

	$\Delta E$ , расчет	$\Delta H^\circ_{298}$ , эксп.
CH <sub>3</sub> NH <sub>2</sub>		211,1
CH <sub>3</sub> CN		190,4
H <sub>2</sub> O		164,5

Удается ли воспроизвести количественные результаты? Качественные закономерности?

3. Рассчитайте энергию протонирования молекулы воды с использованием базисного набора 6-31G\*. Удалось ли улучшить согласие с экспериментальной оценкой? В чем еще может быть источник ошибки?

### Решения

#### I. Кето-енольная таутомерия

1. Рассматривая относительные энергии винилового спирта и ацетальдегида, обратите внимание на то, что соответствующие им минимумы на ППЭ не совпадают со строением, изображаемым

структурными формулами. Для молекулы винилового спирта наиболее предпочтительно *s-цис*-положение связи О–Н относительно связи С=С (рис. 7.1, *а*), и этот интересный результат находится в полном согласии с данными, например, МВ-спектроскопии<sup>1</sup>. Для молекулы ацетальдегида (рис. 7.1, *б*), как и для рассмотренной ранее (разд. 2, задание III) молекулы пропена, характерно *s-цис*-положение одного из протонов относительно двойной связи С=О.

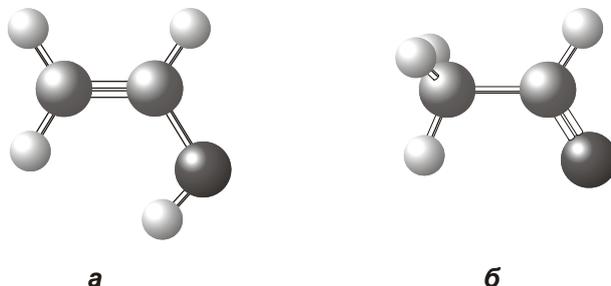


Рис. 7.1. Устойчивые конформации винилового спирта (*а*) и ацетальдегида (*б*)

Рассчитанная в рамках метода AM1 энергия образования молекулы ацетальдегида на 8,0 ккал/моль больше, чем энергия образования молекулы винилового спирта. Полагая  $\Delta G \approx \Delta H$ , найдем, что при  $T = 300$  К количество енольной формы в равновесной смеси не превышает 0,0001 %.

2. Для молекулы малонового альдегида минимальной энергией обладает структура **1** симметрии  $C_s$ , в которой, однако, атомы кислорода выходят из плоскости трехуглеродной системы;  $\angle CCCC = 146,5^\circ$ . Вторая из предложенных структур (**2**) вообще не является минимумом на ППЭ. Энергия структуры **3**, соответствующей (2*Z*-)3-гидроксиакриальдегиду, на целых 9 ккал/моль выше энергии исходной структуры, и ее концентрацией в равновесной смеси, очевидно, можно пренебречь. Зато последняя структура (**4**) оказывается самой устойчивой из рассмотренных. Разность энергий **1** и **4**, составляющая 0,3 ккал/моль, позволяет оценить равновесное соотношение кетон : енол при  $T = 300$  К **1** : **4** = 40 : 60.

<sup>1</sup> Rodler M. // J. Mol. Spectrosc. 1985. V. 114. P. 32.

В молекуле винилового спирта энергии *s-цис*- и *s-транс*-конформеров различаются лишь на 3,2 ккал/моль. Понижение энергии на 9,4 ккал/моль при переходе от **3** к **4**, по видимому, связано с возникновением водородной связи, стабилизирующей енольную структуру.

3. При решении этой задачи необходимо принимать во внимание возможность образования двух (*E* и *Z*) изомерных форм молекулы 2-метил-4-фенилбут-1-ен-3-ин-1-ола. Приведенная структурная формула соответствует наиболее устойчивому *Z*-изомеру. Энергия *E*-изомера, предлагаемого строителями моделей, в расчете по методу AM1 оказывается выше на 0,7 ккал/моль.

Образование протяженной системы сопряженных кратных связей приводит к стабилизации енольной структуры, доля которой в равновесной смеси при  $T = 300$  К составляет 60 %.

**II. В табл. 7.1 приведены результаты расчета относительных энергий изомеров методом AM1.**

Таблица 7.1

Относительные энергии изомеров ( $\Delta H^{\text{обр}}$ , ккал/моль)  
и доля в равновесной смеси

Олефин	$\Delta H^{\text{обр}}$		Содержание в смеси, %	
	AM1	Из эксп.	Расчет	Эксп.
<b>A</b>	2,8	1,3	1,1 %	11,3
<b>B</b>	0,0	0,0	96,1 %	80,0
<b>C</b>	2,3	1,6	2,8 %	7,2
<b>D</b>	6,5	2,7	0,0 %	1,2
<b>E</b>	6,4	3,6	0,0 %	0,3

Расчет качественно верно указывает структуру **B** в качестве основного изомера, предсказывает меньшую и приблизительно одинаковую устойчивость **A** и **C**, и еще меньшую, и также близкую между собой стабильность **D** и **E**. При этом, однако, согласие между предсказанным расчетом и установленным экспериментально соотношением изомеров в смеси вряд ли можно признать удовлетворительным. Если оценить относительные энергии изо-

меров на основании экспериментальных данных о составе равновесной смеси (колонка 3 табл. 7.1), можно видеть, что столь значительные различия в процентном соотношении связаны с различиями в оценке энергий, не превышающими 1–1,5 ккал/моль.

### III. Определение энергии сродства к протону

1. Расчет в рамках метода AM1 приводит к прекрасному согласию с экспериментом. Средняя абсолютная ошибка составляет 0,46 ккал/моль, а максимальная (в случае протонирования метана с образованием карбокатиона  $\text{CH}_5^+$  симметрии  $\text{C}_{4v}$ ) не превышает 2 ккал/моль.

2. Рассчитанная в рамках RHF/3-21G энергия сродства к протону молекулы воды составляет 191,6 ккал/моль, что отличается от экспериментального значения на 27,1 ккал/моль. Такая недопустимо большая погрешность может быть связана с некорректным описанием образующегося иона  $\text{H}_3\text{O}^+$ , для которого метод предсказывает планарную структуру. Это предсказание, очевидно, ошибочно, поскольку образующийся ион изоэлектронен молекуле аммиака, и может быть связано с отсутствием в базисном наборе поляризационных d-функций.

3. При переходе к базису 6-31G\* образующемуся иону соответствует уже пирамидальная структура, а разность энергий молекулы воды и иона  $\text{H}_3\text{O}^+$  уменьшается до 174,8 ккал/моль, что все еще на 10,3 ккал/моль выше экспериментальной оценки. Не исправляет положения учет энергии корреляции в рамках метода MP2/6-31G\*: даже расчет с полной оптимизацией геометрии в этом приближении улучшает оценку энергии сродства к протону лишь на 0,2 ккал/моль. Зато учет энергии нулевых колебаний сразу дает  $\Delta E^0 = 166,2$  ккал/моль, что на 1,6 ккал/моль выше экспериментальной оценки. Температурная поправка для  $T = 298,15$  К уже не вносит существенных изменений. Дальнейшее улучшение согласия с экспериментом требует использования более широкого базиса и учета эффектов корреляции как на стадии оптимизации геометрии, так и при расчете колебательных поправок.

## Рекомендуемая литература

1. *Степанов Н. Ф.* Квантовая механика и квантовая химия / Н. Ф. Степанов. – М. : Мир, 2001. – 519 с.
2. *Грибов Л. А.* Квантовая химия / Л. А. Грибов, С. П. Муштакова. – М. : Гардарики, 1999. – 390 с.
3. *Минкин В. И.* Теория строения молекул / В. И. Минкин, Б. Я. Симкин, Р. М. Миняев. – Ростов н/Д : Феникс, 1997. – 560 с.
4. *Минкин В. И.* Квантовая химия органических соединений. Механизмы реакций / В. И. Минкин, Б. Я. Симкин, Р. М. Миняев. – М. : Химия, 1986. – 412 с.
5. *Фларри Р.* Квантовая химия. Введение / Р. Фларри. – М. : Мир, 1985. – 472 с.
6. *Фудзинага С.* Метод молекулярных орбиталей / С. Фудзинага. – М. : Мир, 1983. – 461 с.
7. *Мелешина А. М.* Курс квантовой механики для химиков / А. М. Мелешина. – Воронеж : Изд-во Воронеж. ун-та, 1974. – 397 с.
8. *Кларк Т.* Компьютерная химия / Т. Кларк. – М. : Мир, 1990. – 381 с.
9. *Соловьев М. М.* Компьютерная химия / М. М. Соловьев, М. Е. Соловьев. – М. : Солон-пресс, 2005. – 536 с.
10. *Витковская Н. М.* Введение в предмет «Квантовая химия» : учеб. пособие / Н. М. Витковская, В. Б. Кобычев. – Иркутск : Изд-во Иркут. ун-та, 1995. – 63 с.
11. *Кобычев В. Б.* Основы теории групп для химиков : учеб.-метод. пособие / В. Б. Кобычев, Н. М. Витковская. – Иркутск : Иркут. гос. ун-т, 2006. – 52 с.
12. *Кобычев В. Б.* Химические приложения теории групп : учеб.-метод. пособие / В. Б. Кобычев. – Иркутск : Иркут. гос. ун-т, 2006. – 80 с.
13. *Foresman J. B.* Exploring chemistry with electronic structure methods. 2-nd edition / J. B. Foresman, Æ. Frisch. – Gaussian, Inc., Pittsburg, PA, 1996. – 302 p.

*Учебное издание*

**Кобычев** Владимир Борисович

**КВАНТОВАЯ ХИМИЯ НА ПК**

КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ  
МОЛЕКУЛЯРНЫХ СИСТЕМ

Редактор *М. А. Айзман*

Темплан 2006 г. Поз. 126.

Подписано в печать 5.12.06. Формат 60x84 1/16  
Уч.-изд. л. 2,8. Усл.-печ. л. 5,1. Тираж 50 экз. Заказ 237.

РЕДАКЦИОННО-ИЗДАТЕЛЬСКИЙ ОТДЕЛ  
Иркутского государственного университета  
664003, Иркутск, Гагарина, 36; тел. (3952) 24-14-36