

Министерство образования и науки Российской Федерации
Ярославский государственный университет им. П. Г. Демидова
Кафедра общей и физической химии

И. В. Тихонов
А. В. Сирик
А. М. Гробов

ОСНОВЫ
КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИХ РАСЧЕТОВ

Учебно-методическое пособие

Ярославль
ЯрГУ
2017

УДК 544.18(072)
ББК Г511.2я73
Т46

Рекомендовано
Редакционно-издательским советом университета
в качестве учебного издания. План 2017 года

Рецензент
кафедра общей и физической химии ЯрГУ им. П. Г. Демидова

Тихонов, Иван Викторович.
Т46 Основы квантово-химических расчетов : учебно-методическое пособие / И. В. Тихонов, А. В. Сирик, А. М. Гробов ; Яросл. гос. ун-т им. П. Г. Демидова. — Ярославль : ЯрГУ, 2017. — 56 с.

Пособие содержит теоретические положения, необходимые для проведения и анализа результатов квантово-химических расчетов. Представлены методические рекомендации по осуществлению расчетов в программе Firefly, интерпретации и визуализации их результатов. Приведены лабораторные работы по основным задачам квантово-химических расчетов, перечень индивидуальных заданий для выполнения данных работ, список рекомендуемой литературы.

Предназначено для студентов, изучающих дисциплины «Основы квантовой механики и квантовой химии», «Компьютерное моделирование термодинамики и кинетики процессов в живых системах», «Компьютерное моделирование химических и биохимических процессов».

УДК 544.18(072)
ББК Г511.2я73

© ЯрГУ, 2017

1. Теоретические основы квантовой химии

1.1. Методы Хартри — Фока и Рутаана

Квантовая химия — это наука, использующая законы квантовой механики для объяснения свойств молекулярных систем. Основным расчетным методом квантовой химии является *метод Хартри — Фока*. Он основан на использовании адиабатического (рассмотрение движения электронов вокруг покоящихся ядер) и одноэлектронного (рассмотрение движения каждого электрона в поле, создаваемом другими электронами) приближений в сочетании с представлением волновой функции многоэлектронной системы в виде детерминанта Слэтера. Канонические уравнения Хартри — Фока имеют вид:

$$\hat{h}_i \varphi_i(1) + \sum_{j=1}^N \left(\hat{J}_j - \hat{K}_j \right) \varphi_i(1) = \varepsilon_i \varphi_i(1) \quad ,$$

где $\hat{J}_j(1) = \int \frac{\varphi_j^*(2) \varphi_j(2)}{r_{12}} d\tau_2$ — операторы кулоновского взаимодействия,

$\hat{K}_j(1) \varphi_i(1) = \int \frac{\varphi_j^*(2) \varphi_i(2)}{r_{12}} d\tau_2 \varphi_j(1)$ — операторы обменного взаимодействия.

N низших значений ε_i в уравнениях Хартри — Фока представляют собой орбитальные энергии. В соответствии с *теоремой Купманса* ε_i можно приравнять (с противоположным знаком) к вертикальному потенциалу ионизации i -й орбитали, $IP_i = -\varepsilon_i$. Поскольку операторы кулоновского и обменного взаимодействия зависят от спин-орбиталей φ_i , уравнения Хартри — Фока решают с помощью итерационной процедуры с использованием начального приближения для спин-орбиталей $\varphi_i^{(0)}$. При сходимости итерационной процедуры говорят о том, что поле, создаваемое электронами, и орбитальные распределения этих электронов согласованы. Поэтому метод Хартри — Фока часто называют *методом самосогласованного поля* (self-consistent field, SCF).

Метод Хартри — Фока имеет существенный недостаток: поскольку движение электронов в молекуле взаимно коррелировано, энергия отталкивания электронов в рамках одноэлектронного приближения оказывается завышенной. Возникающая при этом погрешность называется *корреляционной энергией*, а сам эффект — *электронной корреляцией*.

В уравнения Хартри — Фока входят спин-орбитали φ_i . При этом возможны различные способы построения спин-орбиталей из орбиталей. В случае закрытой электронной оболочки в *ограниченном методе Хартри — Фока* (restricted Hartree — Fock, RHF) из каждой орбитали получаются две спин-орбитали, при этом для N -электронной системы требуется $N/2$ орбиталей. В *неограниченном методе Хартри — Фока* (unrestricted Hartree — Fock, UHF) каждая спин-орбиталь строится из своей орбитали, данный метод используется для систем с открытой электронной оболочкой. *Ограниченный метод Хартри — Фока для открытых оболочек* (restricted open-shell Hartree — Fock, ROHF) представляет собой комбинацию RHF и UHF: все электроны считаются спаренными, за исключением одного электрона для радикалов или двух электронов для триплетных или синглетных возбужденных состояний.

Чтобы решить молекулярное уравнение Шредингера в рамках метода Хартри — Фока, необходимо определить вид молекулярной волновой функции в электронном уравнении Шредингера. В *методе молекулярных орбиталей* полная волновая функция молекулы строится из волновых функций (*молекулярных орбиталей*, МО), описывающих поведение отдельных электронов в поле, создаваемом остальными электронами и всеми атомными ядрами. Наиболее применяемым методом построения МО является приближение *молекулярной орбитали в виде линейной комбинации атомных орбиталей* (МО ЛКАО) атомов, составляющих молекулу:

$$\varphi_i = \sum_{\mu=1}^M c_{\mu i} \chi_{\mu},$$

где φ — МО, χ — атомные орбитали (АО).

Приближение ЛКАО для поиска вида МО ведет в рамках метода Хартри — Фока к уравнениям Рутаана, которые лежат в ос-

нове почти всех современных неэмпирических и полуэмпирических методов расчета сложных молекулярных систем.

$$\sum_{v=1}^M (F_{\mu v} - \varepsilon_i S_{\mu v}) c_{vi} = 0 \quad (\mu = 1, 2, \dots, M),$$

где $F_{\mu v}$ — матричный элемент оператора Фока. В приближении RHF:

$$F_{\mu v} = H_{\mu v} + \sum_{\lambda=1}^M \sum_{\sigma=1}^M P_{\lambda \sigma} \left[\langle \mu v | \lambda \sigma \rangle - \frac{1}{2} \langle \mu \lambda | v \sigma \rangle \right].$$

В этом уравнении: $H_{\mu v}$ — одноэлектронные интегралы, $\langle \mu v | \lambda \sigma \rangle$ и $\langle \mu \lambda | v \sigma \rangle$ — двухэлектронные кулоновские и обменные интегралы, $P_{\lambda \sigma}$ — матрица порядков связей.

Уравнения Рутаана являются нелинейными однородными уравнениями относительно неизвестных величин c_{vi} , решают их с помощью процедуры самосогласования. Среди одноэлектронных интегралов есть одно- и двухцентровые интегралы, а среди двухэлектронных интегралов — еще трех- и четырехцентровые интегралы. Основную массу среди молекулярных интегралов составляют четырехцентровые интегралы, поэтому затратность метода Хартри — Фока — Рутаана возрастает пропорционально четвертой степени числа базисных функций ($\sim N^4$).

1.2. Базисные наборы атомных орбиталей

Для метода МО ЛКАО Рутаана необходимо иметь базисный набор атомных орбиталей. Поскольку АО получаются из расчетов атомов по методу Хартри — Фока в табличном виде, их аппроксимируют аналитическими функциями. *Орбитали Слэтера — Зенера* (Slater-type orbitals, STO) хорошо описывают радиальную зависимость АО, однако не позволяют аналитически вычислить трех- и четырехцентровые интегралы, поэтому в расчетах практически не применяются. *Орбитали гауссового типа* (Gaussian type orbitals, GTO) лишены указанного недостатка, но при этом значительно хуже описывают радиальную зависимость АО. Для хорошего описания АО нужно несколько гауссовых функций g , называемых *примитивами*: $\chi = \sum_k d_k g_k$, где ко-

эффициенты d_k заранее подбираются, чтобы наилучшим образом

описывать АО (данную процедуру называют контракцией примитив). Использование различных вариантов контракции гауссовых примитив привело к появлению большого числа *базисных наборов (базисов)*, моделирующих АО.

В *минимальных базисных наборах STO-KG* осуществляется представление атомных орбиталей слэтеровского типа (STO) в виде комбинации K гауссовых функций ($K = 3 \div 6$). Минимальный базисный набор экономичен с точки зрения затрат машинных ресурсов, однако обладает такими недостатками, как 1) жесткость базисного набора, его неспособность подстраивать свой размер в зависимости от окружения атома, 2) практически сферическое распределение заряда. В настоящее время минимальные базисные наборы в квантово-химических расчетах практически не используются.

В *валентно-расщепленных базисных наборах M-NPG* каждая валентная АО представляется в виде двух функций одинаковой симметрии, одна из которых является более сжатой, а другая — размытой. Такое представление АО обеспечивает большую гибкость базисного набора в зависимости от химического окружения атомов, на которых локализованы данные АО. Электроны внутренней оболочки не участвуют в образовании химической связи, поэтому АО этих электронов не требуют деления на две компоненты. Примерами наборов такого типа являются базисы 3-21G и 6-31G. Последний в настоящее время является простейшим из реально применяемых базисных наборов в квантово-химических расчетах. В данном наборе каждая АО внутренней оболочки описывается шестью гауссовыми примитивами, а каждая валентная АО представляется в виде сжатой и размытой частей (три и одна примитивы соответственно). Возможно представление валентных АО в виде трех функций, например в базисном наборе 6-311G.

Для возможности учета смещения центра распределения электронной плотности с ядра (поляризация АО) в базисный набор включают *поляризационные* функции более высокого побочного квантового числа: d - и f -типа для тяжелых атомов и p -типа для водорода. Введение поляризационных функций d -типа обозначается знаком «*» или буквой (d), при этом возможно добавление нескольких наборов d -функций к валентной АО. Аналогично можно добавлять поляризационные наборы p -типа к АО водородных ато-

мов, они обозначаются либо вторым знаком «*», либо буквой (*p*). Примерами поляризационных базисов являются 6-31G*, 6-31G**, 6-31G(2*d*,*p*), 6-311G(3*df*,2*p*). Наименее затратным и часто используемым в расчетах является базис 6-31G*. Использование поляризационных базисных наборов позволяет корректно описывать энергетические и геометрические характеристики органических соединений, в том числе с гетероатомами.

Для расчета соединений, в которых электроны могут значительно отдаляться от ядра, например анионов, в базисный набор включают *диффузные функции s*- и *p*-типа с большим размером. Включение диффузных функций в базис обозначается символом «+», например, 6-31+G. При описании систем, в которых возможно образование гидрид-иона H⁻ или значительной избыточной электронной плотности на атомах водорода, к водородным АО добавляют диффузные функции *s*-типа. Они обозначаются вторым плюсом, например 6-31++G. Добавление диффузных функций сильно влияет на расчетные значения сродства к электрону и барьеры инверсии.

Гибкие базисные наборы, хорошо воспроизводящие большинство свойств химических систем, получают, добавляя к валентно-расщепленным базисным наборам одновременно поляризационные и диффузные функции. Примерами таких базисов являются 3-21+G*, 6-31+G(*d*,*p*), 6-311++G(3*df*,2*p*). Усложнение базисных наборов улучшает результаты квантово-химических расчетов, но требует большого количества времени и компьютерных ресурсов. Основной задачей при выборе базисного набора является нахождение удачного компромисса между размером базиса и уровнем результатов расчета, позволяющего получать адекватное описание свойств молекулы при разумных затратах ресурсов.

1.3. Электронная корреляция и методы ее учета

Для большинства химических соединений метод МО ЛКАО хорошо воспроизводит строение молекул, дипольный момент, колебательные спектры и другие свойства, но принципиально не воспроизводит полную энергию системы. Последовательное усложнение базисного набора вплоть до бесконечного позволяет понизить расчетную полную энергию системы до так называемого *хартри-фоковского предела*, который тем не менее существен-

но выше точной энергии системы. Причиной этого является игнорирование электронной корреляции в рамках одноэлектронного приближения. Для ее учета необходимо использовать модифицированную волновую функцию, состоящую из нескольких детерминантов Слэтера:

$$\Psi = a_0 \Psi_0 + \sum_i a_i \Psi_i,$$

где a_0 обычно близко к единице, Ψ_0 — волновая функция Хартри — Фока, Ψ_i — набор слэтеровских определителей, отвечающих возбужденным состояниям и входящих в волновую функцию молекулы с вкладом a_i .

Существуют три основных метода учета электронной корреляции. В *методе конфигурационного взаимодействия* (configuration interaction, CI) генерируются детерминанты Слэтера различной степени возбуждения (конфигурации). С помощью вариационного принципа рассчитывают коэффициенты при конфигурациях, после чего определяют полную энергию основного состояния. Учет электронной корреляции возможен при рассмотрении как минимум двукратно возбужденных состояний. Так, метод CISD (включение однократно и двукратно возбужденных конфигураций) позволяет учесть до 95 % корреляционной энергии. Включение тройных возбуждений (метод CISDT) позволяет повысить учет корреляционной энергии до 98–99 %, однако значительно увеличивает затратность метода.

В *методе связанных кластеров* (coupled cluster, CC) из-за особенностей построения возбужденных состояний учитываются конфигурации большей степени возбуждения, чем это следует из названия метода. Так, в волновую функцию метода CCSD (coupled cluster singles and doubles), помимо одно- и двукратно возбужденных конфигураций, входят и конфигурации, получаемые путем трехкратных и более высокой кратности возбуждений. В этом состоит принципиальное отличие метода CCSD от CISD: первый из них в большей степени учитывает корреляционную энергию, но является более затратным ($\sim N^6$).

В *методе Меллера — Плессета* (Møller — Plesset, MP) для расчета поправок к полной энергии системы используют аппарат теории возмущений. Учет электронной корреляции возможен при использовании минимум второго порядка теории возмущений.

Существенным достоинством метода является неитерационный способ расчета поправок к энергии, поэтому методы МР характеризуются значительно меньшей затратностью по сравнению с методами CI и CC. В настоящее время чаще всего используют теорию Меллера — Плессета либо 2-го, либо 4-го порядка. Метод МР2 в типичных случаях обеспечивает ~80–90 %-й учет корреляционной энергии. Более ресурсоемкий метод — МР4 — сравним по затратам с методом CISD, однако учитывает ~95–98 % корреляционной энергии. Сегодня метод МР2 остается наиболее простым и широко применяемым методом учета корреляционной энергии.

Уровень сложности квантово-химического метода определяется двумя факторами: качеством базисного набора и полнотой учета электронной корреляции. Наиболее эффективным способом усложнения квантово-химического метода является расширение базисного набора с одновременным улучшением качества учета корреляционной энергии. Поскольку геометрические параметры большинства систем значительно менее чувствительны к уровню сложности квантово-химического метода, возможно проведение квантово-химического расчета в два этапа: оптимизация строения молекулы более простым методом (например, HF/6-31G(*d*)) с последующим единичным расчетом энергии молекулы более совершенным методом (например, МР2/6-31+G(2*d*,*p*)) с использованием геометрических параметров, полученных на первой стадии вычислений. Такой двойной расчет, обозначаемый как МР2/6-31+G(2*d*,*p*)/HF/6-31G(*d*), при сопоставимой точности оказывается гораздо более экономичным, чем один расчет с оптимизацией более совершенным методом.

1.4. Полуэмпирические методы квантовой химии

Причиной появления *полуэмпирических методов* явилась большая трудоемкость неэмпирических расчетов, что делало их недоступными для практической реализации на заре развития квантовой химии. В основе данных методов лежит общий принцип: трудно рассчитываемые интегралы заменяются некоторыми *параметрами* (экспериментальными или эмпирически подобранными). Набор параметров и уравнений для оценки интегралов определяют *параметризацию* полуэмпирического метода. Различные уровни пренебрежения интегралами межэлектронного взаимодействия об-

разуют иерархию полуэмпирических методов. В полуэмпирических методах используется *валентное приближение*: рассматриваются только валентные электроны, а электроны внутренней оболочки относят к остову. Заряд остова равен алгебраической сумме зарядов ядра и электронов внутренней оболочки.

Результаты полуэмпирических расчетов не могут передавать достаточно точно одновременно все физические и химические свойства молекул, поскольку упрощение теории неизбежно приводит к ухудшению результатов расчетов, а подгонка параметров производится по одному, реже по нескольким свойствам. Существуют различные параметризации методов, призванные удовлетворительно описывать определенное свойство или группу свойств.

Все полуэмпирические методы основаны на приближении *нулевого дифференциального перекрывания* (neglect of differential overlap, NDO): дифференциальное перекрывание между различными атомными орбиталями равно нулю. Приближение NDO превращает четырехмерный массив интегралов $\langle \mu\nu | \lambda\sigma \rangle$ в двумерный $\langle \mu\mu | \lambda\lambda \rangle$, что сильно сокращает число интегралов и время расчета. В полуэмпирических методах трех- и четырехцентровые интегралы взаимодействия равны нулю.

Приближение NDO в различных методах реализуются по-разному. Используемые в настоящее время наиболее совершенные полуэмпирические методы основаны на приближении пренебрежения двухатомным дифференциальным перекрыванием (neglect of diatomic differential overlap, NDDO). К ним относятся методы MNDO, AM1, PM3, PM6, PM7 и ряд других. Метод MNDO сравнительно хорошо воспроизводит энергетику и строение органических молекул, за исключением трех- и четырехчленных циклов, азот-кислород-содержащих соединений, пероксидов, соединений с трет-бутильными фрагментами. В параметризации AM1 в выражении для отталкивания остовов включены дополнительные члены, в результате метод лучше воспроизводит водородную связь и дает лучшие результаты для активационных параметров. Параметры метода AM1 были определены по 100 молекулам. Метод PM3 очень близок к методу AM1 с тем отличием, что в методе PM3 все параметры, аппроксимирующие интегралы взаимодействия, оптимизируются с помощью набора соединений с надежно измеренными экспериментальными свойствами, тогда как в AM1 инте-

гралы межэлектронного взаимодействия рассчитываются из экспериментальных спектроскопических данных для атомов. Параметры оптимизированы по 657 молекулам, возможен расчет соединений некоторых *d*-элементов. В методе РМ6 была улучшена параметризация, сделан ряд изменений в оценке энергии отталкивания остовов. Параметризация охватывает почти все элементы периодической системы, за исключением лантаноидов и актиноидов. Метод РМ7 является модификацией метода РМ6, был устранен ряд ошибок в приближении NDDO, влияющем на расчет больших систем. Улучшена оптимизация всех одноатомных и двухатомных параметров, в результате средняя ошибка в расчете свойств органических соединений снижена на 10 %.

1.5. Методы теории функционала плотности

В методах *теории функционала плотности* (density functional theory, DFT) ключевой физической величиной является электронная плотность ρ — функция координат всех составляющих систему электронов. Согласно теореме Хоэнберга — Кона энергия основного состояния молекулы является функционалом электронной плотности $E_{\text{total}}[\rho]$, и энергия минимальна, если ρ является точной электронной плотностью основного состояния. Хотя теорема Хоэнберга — Кона дает строгое доказательство взаимосвязи E_{total} и ρ , она не дает никакого правила, чтобы построить этот функционал. Полная энергия квантовой системы равна:

$$E_{\text{total}} = T + E_{ne} + J + K + E_{nn}.$$

При использовании адиабатического приближения энергия межъядерного отталкивания E_{nn} постоянна. Энергия притяжения электронов к ядрам E_{ne} и кулоновская энергия отталкивания электронов J могут быть однозначно выражены через электронную плотность, в отличие от обменной энергии K и кинетической энергии электронов T . Для определения T используют метод Кона — Шэма: функционал кинетической энергии разделяют на две части, первая из которых вычисляется точно с использованием формально построенных орбиталей, отвечающих системе невзаимодействующих электронов, а вторая представляет собой поправочный член — коррекцию T_C . В итоге описание молекулярной системы практически полностью аналогично хартри-фоковскому: для построения орбиталей используется метод МО ЛКАО,

описание атомных орбиталей осуществляется теми же базисными наборами, орбитали и их энергии находятся итерационным путем с помощью процедуры самосогласования. Аналогами уравнений Хартри — Фока — Рутаана в теории функционала плотности являются уравнения Кона — Шэма. Недостатком метода Кона — Шэма является то, что орбитали и их энергии не имеют такого значения, как хартри-фоковские орбитали. Данные орбитали сконструированы лишь так, чтобы давать наилучшее описание электронной плотности, а энергии орбиталей Кона — Шэма позволяют вычислить E_{total} как функционал электронной плотности.

Сумма коррекции к кинетической энергии T_C и обменной энергии K носит название корреляционно-обменного функционала. Точный вид данного функционала неизвестен, поэтому используют его приближенное описание. Для расчета корреляционной и обменной энергий используют приближение локальной плотности, методы градиентных поправок и градиентной коррекции. Наибольшее распространение в настоящий момент получили гибридные методы, сочетающие различные подходы к нахождению корреляционно-обменного функционала. Так, наиболее популярный метод B3LYP использует трехпараметровый функционал Беке (B3) для расчета обменной энергии в сочетании с корреляционным функционалом Ли, Янга и Парра (LYP). Существует большое количество корреляционно-обменных функционалов (и, соответственно, методов DFT) как общего назначения, так и параметризованных на расчет отдельных свойств молекул.

В целом, методы DFT нельзя назвать полностью неэмпирическими, т. к. корреляционно-обменные функционалы содержат ряд подобранных параметров. При этом качество лучших DFT методов значительно превосходит результаты расчетов энергии по методу Хартри — Фока и сравнимо с качеством расчетов самыми сложными пост-хартри-фоковскими приближениями. Затратность методов DFT ($\sim N^4$) сравнима с затратностью метода Хартри — Фока, что делает методы DFT доступными для практического применения.

1.6. Поверхность потенциальной энергии

При проведении квантово-химических расчетов в рамках адиабатического приближения положение ядер в молекуле считается фиксированным. В реальной ситуации происходит не-

прерывное изменение относительных координат ядер: протекание химической реакции, конформационные переходы, колебания атомов в молекуле. Чтобы описать эти явления, необходимо многократно решить электронное волновое уравнение с изменяющимся набором координат ядер. В результате получается зависимость полной энергии системы от координат ядер, которая называется *поверхностью потенциальной энергии* (ППЭ) системы. Наиболее удобно в качестве координат выбирать внутренние координаты молекулы: длины связей, валентные и диэдральные углы. Общее число независимых координат молекулы равно $3N - 6$ (для линейной молекулы $3N - 5$). В простейшем случае двухатомной молекулы ППЭ представляет собой одномерную кривую, имеющую минимум, который отвечает равновесной длине связи в молекуле. В более сложных случаях ППЭ представляет собой гиперповерхность, для полного построения которой требуется астрономическое количество расчетов. Однако для большинства практических целей нет необходимости иметь ППЭ в полном объеме, достаточно располагать сведениями лишь об определенных участках ППЭ, соответствующих *стационарным точкам*. Стационарными называют точки на ППЭ, в которых все частные первые производные по координатам обращаются в ноль.

Из стационарных точек в химии значение имеют точки минимума и седловые точки. Для определения типа стационарной точки исследуют матрицу вторых производных полной энергии молекулы (*гессиан*), которую приводят к диагональному виду. Точке минимума на ППЭ (устойчивому состоянию системы) отвечает диагональный вид гессиана со всеми положительными диагональными элементами (*частотами колебаний*). При оптимизации геометрии молекулы в процессе квантово-химических расчетов осуществляется градиентный спуск в точку минимума на ППЭ. Следует иметь в виду, что данная процедура позволяет найти локальный минимум, который не обязательно будет являться глобальным (равновесная конфигурация молекулы), а может отвечать более высоким по энергии изомерам или конформерам.

Если часть диагональных элементов гессиана отрицательна, то стационарная точка является точкой минимакса (*седловая точка*). Седловая точка на ППЭ, которой отвечает одна отрица-

тельная частота колебаний в гессiane, соответствует переходному состоянию химической реакции или конформационного перехода. Разность между энергией переходного состояния и энергией реагентов в первом приближении является *энергией активации* реакции (более строгая оценка данной величины должна учитывать температурную поправку и коррекцию на энергии нулевых колебаний участников реакции). Для качественной оценки структуры переходного состояния химических реакций используют постулат Хэммонда: *несущественные энергетические изменения сопровождаются незначительными изменениями молекулярной структуры*. Иными словами, переходное состояние ближе по структуре к тому устойчивому состоянию (реагентам, продуктам или интермедиату), к которому оно ближе по энергии.

1.7. Квантово-химические теории реакционной способности

При анализе реакционной способности в квантовой химии наиболее широко используют подход, основанный на использовании *индексов реакционной способности* (ИРС), под которыми понимают полученные в результате квантово-химических расчетов электронные и энергетические характеристики системы, коррелирующие с экспериментальными данными о реакционной способности.

Молекулярный электростатический потенциал (МЭП) — это ИРС, определяемый энергией электростатических взаимодействий в молекуле. МЭП применяют для определения реакционного центра и анализа реакционной способности в ионных и ионно-молекулярных реакциях. В соответствии с данным подходом местами атаки катиона являются области минимума МЭП в субстрате, а местами атаки аниона — области максимума МЭП.

Наиболее распространен в квантовой химии подход с делением химических реакций на зарядово и орбитально контролируемые. *Зарядовый контроль* характерен для реакций с участием ионов и сильнополярных молекул. В случае зарядового контроля атака нуклеофила протекает по атому субстрата, имеющему наибольший положительный заряд, а атака электрофила — по атому, имеющему наибольший отрицательный заряд. *Орбитальный контроль* характерен для реакций слабополярных моле-

кул. В этом случае в соответствии с теорией граничных молекулярных орбиталей атака нуклеофила протекает по атому, имеющему наибольший по модулю коэффициент в представлении МО ЛКАО для нижней вакантной молекулярной орбитали (НВМО). Соответственно, атака электрофила протекает по атому, имеющему наибольший по модулю коэффициент в верхней занятой молекулярной орбитали (ВЗМО). В качестве количественного ИРС в орбитально контролируемых реакциях может использоваться обратная разность энергий НВМО электрофила и ВЗМО нуклеофила. Условное деление соединений на электрофилы и нуклеофилы может быть произведено по энергии НВМО: если она отрицательна, соединение проявляет преимущественно электрофильные свойства и наоборот. Однако точное деление реагентов на электрофил и нуклеофил для конкретной реакции может быть произведено только путем сопоставления энергий ВЗМО и НВМО обоих реагентов.

В рамках концепции DFT был предложен ряд ИРС, наибольшее значение из которых имеют *жесткость*, определяемая как $\eta = (E_{\text{ВЗМО}} - E_{\text{НВМО}})/2$, а также связанная с ней *мягкость* $S = 1/(2\eta)$. Реагент считается жестким, если энергетическая щель между ВЗМО и НВМО превышает эВ. В соответствии с *теорией жестких и мягких кислот и оснований* Пирсона жесткие кислоты предпочтительно связываются с жесткими основаниями, а мягкие кислоты — с мягкими основаниями. Для реакций жестких соединений характерен зарядовый контроль, а для мягких реагентов — орбитальный.

Для анализа реакционной способности часто используется *соотношение свободных энергий* (принцип Белла — Эванса — Поляни):

$$E_a = A + B\Delta H.$$

В соответствии с данным уравнением более экзотермичная реакция в серии однотипных реакций имеет меньшую энергию активации, более эндотермичная — большую энергию активации. Соотношение линейности свободных энергий позволяет предсказывать относительную реакционную способность веществ по расчетным тепловым эффектам реакций в тех случаях, когда прямое моделирование переходных состояний реакции и расчет энергий активации является затруднительным.

2. Программное обеспечение для квантово-химических расчетов

В настоящее время существует довольно большое число различных программных пакетов для моделирования, расчета, визуализации и анализа молекулярных структур различными методами (молекулярная механика, молекулярная динамика, квантовая механика), в том числе с учетом конденсированной фазы (как в рамках континуальных моделей, так и посредством моделей эффективных потенциалов). Некоторыми наиболее известными из них являются Gaussian, GAMESS-US, Firefly, Moras, Nwchem, Priroda. В силу ряда причин одной из наиболее популярных программ является Firefly: бесплатное, свободно распространяемое ПО (академическая лицензия), широкие вычислительные возможности, грамотная реализация алгоритмов, возможность распараллеливания на неограниченное число ядер.

2.1. Программа Firefly

Основные возможности программы Firefly в области квантово-химических вычислений приведены ниже.

1. Расчет волновых функций в приближениях RHF, UHF, ROHF, GVB, MCSCF, коррекция энергии электронного взаимодействия методами CI и MP2, расчеты полуэмпирическими методами MNDO, AM1 и PM3 в рамках приближений RHF, UHF и ROHF.

2. Расчет аналитических градиентов энергии для всех волновых функций, полученных в расчетах SCF, CI и MP2 для закрытых оболочек, оптимизация геометрии к минимумам энергии и седловым точкам ППЭ в декартовых либо внутренних координатах.

3. Вычисление гессии (колебательные частоты, интенсивности ИК-спектров), спуск вдоль внутренней координаты реакции (IRC) с седловой точки в долины реагентов и продуктов при наибо́льшем снижении энергии, следование вдоль динамической координаты реакции (DRC) методами классической механики.

4. Вычисление вероятности излучательных переходов, оценка спин-орбитального взаимодействия, расчет линейной поляризации молекулы и первого и второго порядка гиперполяризации.

5. Расчет дипольных, квадрупольных и октупольных моментов, электростатических потенциалов, электронной и спиновой плотности, анализ заселенности АО по Малликену и Левдину, заселенности связей.

6. Учет сольватации молекул в рамках различных моделей.

Программный пакет Firefly работает на Intel-совместимых процессорах архитектур x86 и x64, существуют версии для ОС Windows и Linux. Основным разработчиком является Александр Грановский. ПО доступно для скачивания (требуется получение персональной бесплатной лицензии) с официального сайта <http://classic.chem.msu.su/gran/gamess/index.html>. Программа не имеет собственной графической оболочки, поэтому непосредственным методом запуска задач является командная строка. Расчет задачи осуществляется путем запуска программы с указанием имен двух файлов: входного (с ключом `-i`), заранее подготовленного текстового файла с описанием задачи, и выходного (с ключом `-o`), в который будет выведен результат. Формат запуска следующий:

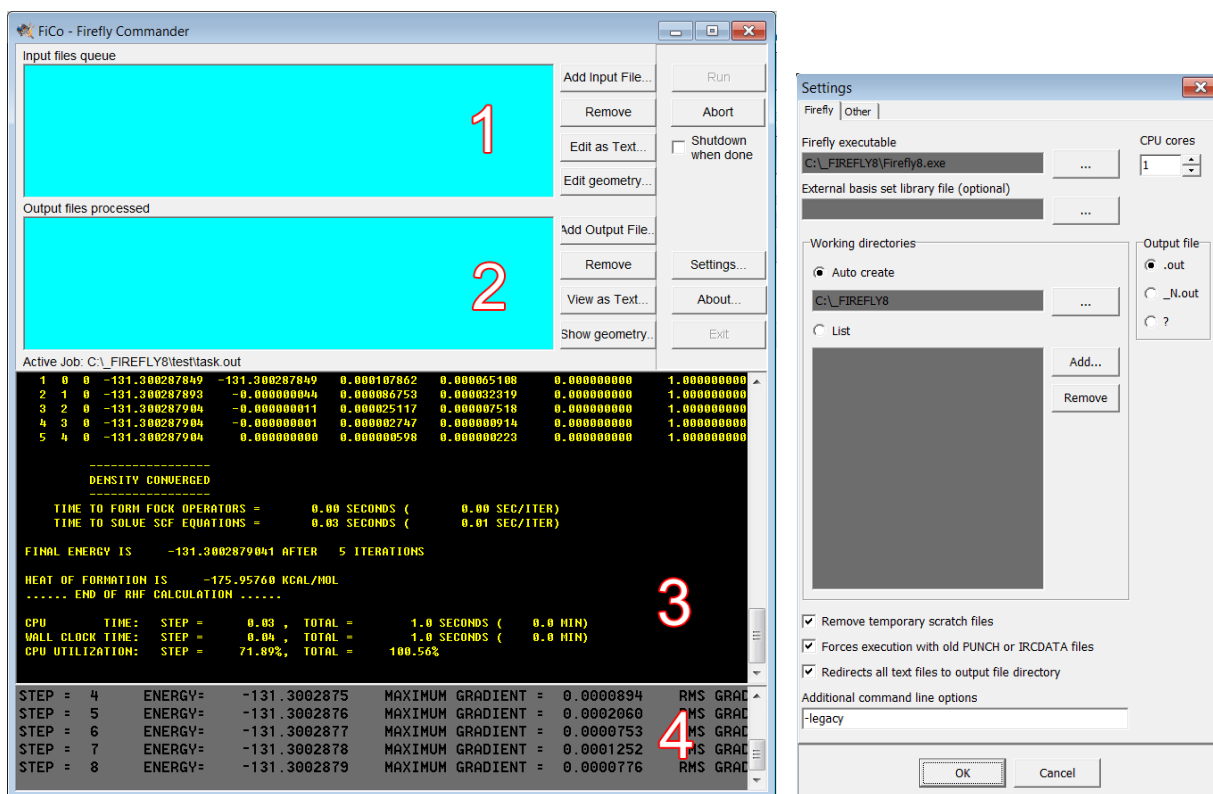
```
firefly.exe -i task.inp -o task.out -legacy
```

2.2. Вспомогательные утилиты

Утилита Firefly Commander (сокращенно «FiCo») создана для удобства запуска расчетов в программе Firefly и слежения за ходом выполнения задачи. Кроме того, данная утилита позволяет создавать очереди задач для их последовательного исполнения без участия пользователя. Функционирует только в ОС семейства Windows. Распространяется в виде единственного исполнимого файла «fico.exe». После первого запуска будет создан файл «fico.ini» — текстовый файл, хранящий пользовательские настройки.

Большую часть главного окна утилиты FiCo занимают четыре элемента, обозначенные цифрами на рис. 1 а. Элемент 1 (*Input files queue*) — перечень входных файлов, поставленных в очередь на расчет. Добавлять файлы в этот список можно либо через кнопку **Add Input File...**, либо простым перетаскиванием файлов мышью из окна проводника Windows. Запуск задач на расчет осуществляется нажатием кнопки **Run**. Завершенные задачи по мере их выполнения будут появляться в элементе 2 (*Output*

files processed) — перечне выходных файлов. По мере выполнения задачи FiCo в режиме реального времени отображает последние несколько десятков строк из выходного файла в элементе 3 своего главного окна. Если в задаче предусмотрена оптимизация геометрии молекулы, то по завершении очередного шага оптимизации в элементе 4 появится соответствующая строка.



a

б

Рис. 1. Главное окно утилиты FiCo (*a*) и окно ее настроек (*б*)

В окне настроек утилиты FiCo (рис. 1 *б*, доступно по кнопке **Settings...**) обязательно следует указать путь к исполняемому файлу программы Firefly (*Firefly executable*). Остальные параметры опциональны: путь к файлу внешнего базисного набора (*External basis set library*), рабочие каталоги (*Working directories*), число ядер центрального процессора (*CPU cores*), которые будут задействованы для расчета¹, суффикс-окончание к именам выходных файлов и др. Следует обратить внимание на строку *Additional command line options* (дополнительные параметры ко-

¹ Полуэмпирические расчеты возможно осуществлять только с использованием одного ядра процессора.

мандной строки). Для версий программы Firefly (с седьмой и выше) с целью совместимости формата выходного файла с утилитой wxMacMolPlt (см. далее) запускать задачи на расчет следует с параметром `-legacy`. Окно настроек утилиты FiCo содержит вкладку **Other** (другое), где можно указать пути к исполнимым файлам внешних программ — текстового редактора² и молекулярного редактора (например, wxMacMolPlt). Входные и выходные файлы, представленные в элементах 1 и 2 главного окна утилиты FiCo (рис. 1а), будут открываться в указанных внешних программах при нажатии кнопок **Edit as text...** (**View as text...**) и **Edit geometry...** (**Show geometry...**).

Утилита wxMacMolPlt (<http://brettbode.github.io/wxmacmolplt/>) предназначена в первую очередь для открытия выходных файлов квантово-химических программ и визуализации содержащихся в них данных. Помимо этого, с помощью данной утилиты можно создавать геометрию молекул и сохранять ее в виде текстовых файлов различных форматов. Подробное описание всех возможностей программы представлено на сайте. Здесь же остановимся лишь на основных, наиболее часто требуемых функциях.

Главное окно программы показано на рис. 2. Оно состоит из центральной части, в которой отображается геометрия объекта, меню в верхней части окна (обозначено цифрой 1 на рисунке), через которое осуществляется доступ практически ко всем опциям и дополнительным окнам программы, строки состояния в нижней части окна (цифра 2) и бегунок для перемещения по так называемым «фреймам» (цифра 3) (в случае если открытый файл содержит результат расчета в режиме оптимизации геометрии и включает два или более шагов оптимизации). Используя пункт меню **Build → Show Toolbar**, можно отобразить панель инструментов, содержащую три элемента — **View**, **Select** и **Edit** (рис. 3).

При активированном инструменте **View** объект, открытый в данный момент в программе, можно вращать, удерживая нажатой левую кнопку мыши (ЛКМ) в любой позиции главного окна

² В качестве текстового редактора рекомендуется использовать, например, бесплатную программу «Notepad++» (<http://notepad-plus-plus.org/>), которая достаточно быстро открывает файлы даже очень большого объема (сотни мегабайт) и перемещается по содержимому таких файлов.

и перемещая мышь. Удерживая дополнительно клавишу Shift на клавиатуре, можно приближать/отдалять объект, а клавишу Ctrl — смещать объект в плоскости экрана. Довольно часто возникает необходимость отображать порядковые номера атомов. Для этого следует выбрать пункт меню **View → Atom Labels → Atom Number**.

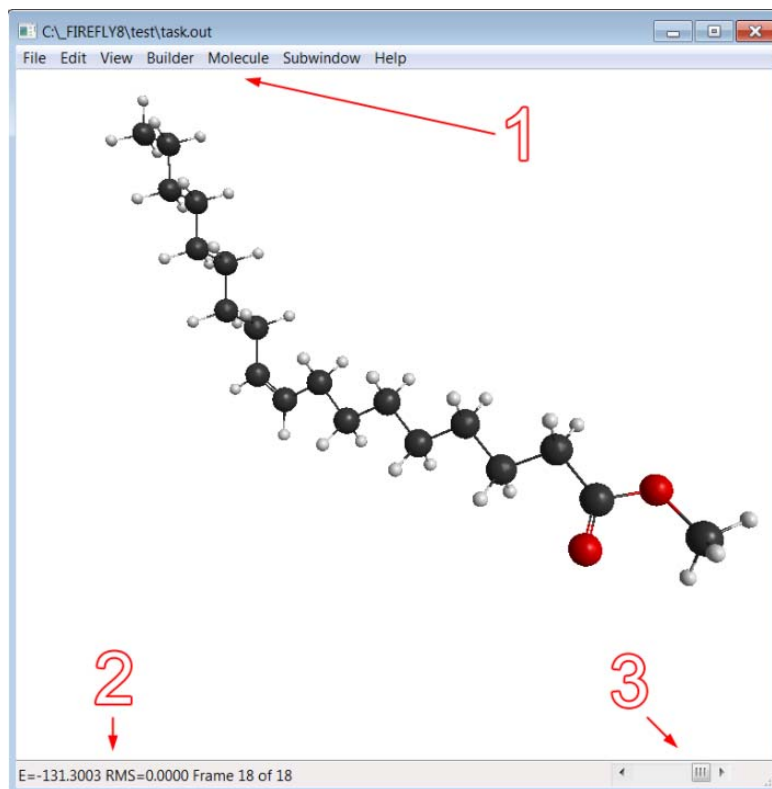


Рис. 2. Главное окно программы wxMacMolPlt и его элементы:
1 — меню, 2 — строка состояния, 3 — бегунок для перемещения по шагам оптимизации

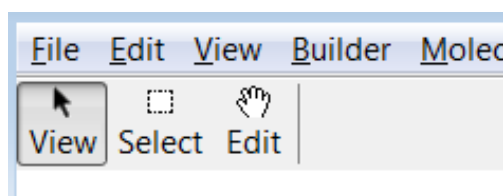
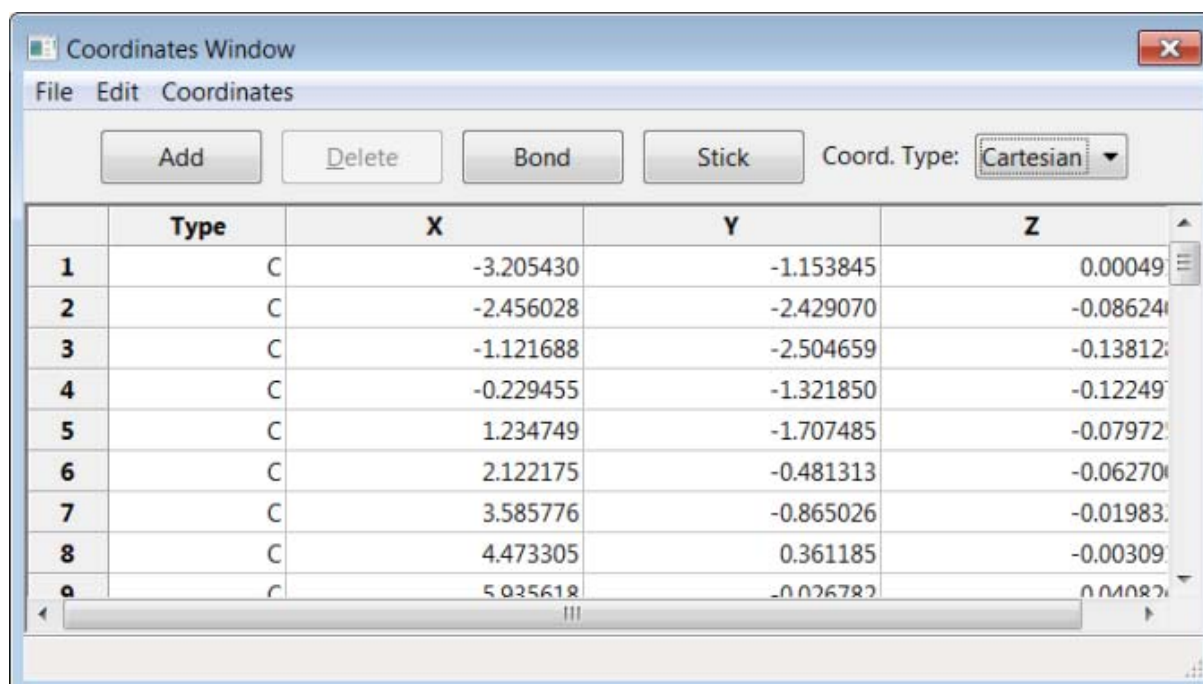


Рис. 3. Панель инструментов главного окна программы wxMacMolPlt

По умолчанию все атомы объекта являются выделенными. Выделить отдельно взятый атом можно щелчком ЛКМ на нем, а группу атомов — щелчками ЛКМ с зажатой клавишей Shift. Другим способом выделения группы атомов является использование инструмента **Select**.

При выделении пары любых атомов можно отобразить расстояние между ними. Для этого нужно нажать правой кнопкой мыши (ПКМ) на любой из двух выделенных атомов и в появившемся контекстном меню выбрать пункт **Measure length**. Межатомное расстояние (по умолчанию в Å) отобразится в виде числа, расположенного вдоль линии, соединяющей центры атомов. Аналогично при выделении трех любых атомов можно отобразить величину плоского угла, который они образуют (пункт **Measure angle**), а при выделении четырех любых атомов — величину диэдрального угла (пункт **Measure dihedral**). Удалить лишнюю метку можно с использованием пункта контекстного меню **Delete Annotation**.

Для просмотра координат атомов нужно выбрать пункт меню **Subwindow → Coordinates**. Откроется новое окно с отображением координат (рис. 4). Программа позволяет отображать их как в декартовом формате, так и в виде внутренних координат; переключение производится выбором соответствующего значения во всплывающем списке *Coord. Type* (*Cartesian* либо *Z-Matrix*). Отображаемые координаты можно скопировать в буфер обмена, воспользовавшись пунктом меню данного окна **Edit → Copy Coordinates**.



	Type	X	Y	Z
1	C	-3.205430	-1.153845	0.00049
2	C	-2.456028	-2.429070	-0.08624
3	C	-1.121688	-2.504659	-0.13812
4	C	-0.229455	-1.321850	-0.12249
5	C	1.234749	-1.707485	-0.07972
6	C	2.122175	-0.481313	-0.06270
7	C	3.585776	-0.865026	-0.01983
8	C	4.473305	0.361185	-0.00309
9	C	5.035618	-0.026782	0.04082

Рис. 4. Отображение внутренних координат в программе wxMacMolPlt: окно «Coordinates Window»

Для поатомного изменения относительных положений атомов объекта использовать инструмент **Edit** (рис. 3). После этого любой атом объекта станет доступным к перемещению мышью при удерживаемой ЛКМ. Аналогично можно перемещать и группы атомов, для чего группу необходимо предварительно выделить (см. выше). Если при этом смещение производить с нажатой клавишей Shift на клавиатуре, выделенная группа будет вращаться, а с клавишей Ctrl — приближаться или отдаляться. Группы атомов можно удалять (клавиша Del клавиатуры), копировать в буфер обмена (комбинация клавиш Ctrl-C), вырезать (Ctrl-X) и вставлять в рабочую область главного окна программы (Ctrl-V).

При редактировании геометрии объектов зачастую возникает необходимость добавлять новые атомы либо группы атомов в структуру. Выбор типа атома осуществляется с помощью окна «Builder Tools» (инструменты построения), отобразить которое можно, выбрав пункт меню **Builder** → **Show Build Tools** (рис. 5).

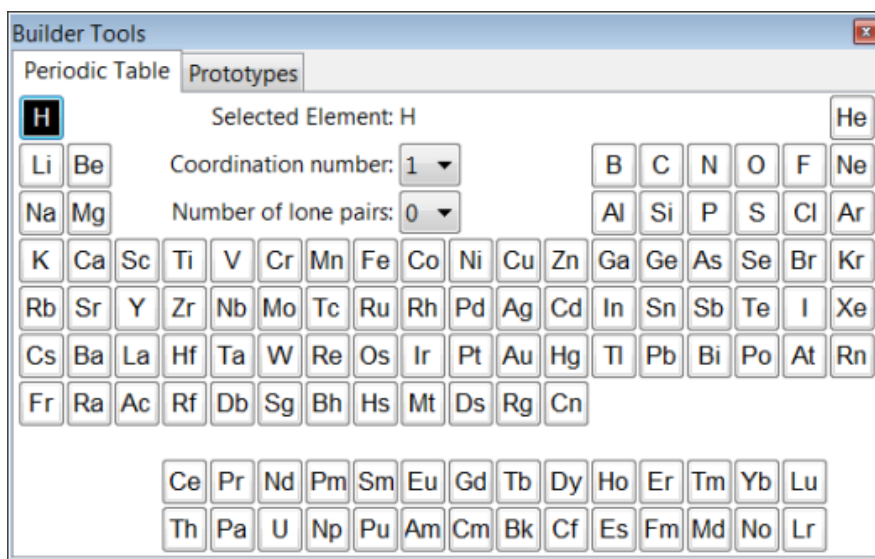


Рис. 5. Окно «Builder Tools» в программе wxMacMolPlt

По умолчанию в этом окне активна вкладка **Periodic Table**, отображающая таблицу всех элементов и позволяющая выбрать тот или иной тип атома. На вкладке же **Prototypes** расположен инструментарий для работы с группами атомов. Изначально в программе имеется ряд предустановленных групп (т. е. молекул) разных типов, для удобства разбитых на разделы *Organics*, *Solvents* и *Amino-acids*. Для выбора также доступен раздел *User-defined*, куда пользователь может добавлять свои объекты

из главного окна программы, щелкая на них ПКМ и выбирая в контекстном меню пункт **Prototype selection**. Выбрав необходимый тип атома или группу атомов, необходимо нажать ЛКМ в пространстве главного окна программы, и атом (группа атомов) появится в указанном месте.

В программе wxMacMolPlt каждый атом объекта характеризуется значением валентности, которое в режиме редактирования геометрии можно менять с использованием контекстного меню (пункт **Change coordination #**). По умолчанию для атома углерода это значение составляет 4, для атома кислорода — 2 и т. д. Незаполненные валентности атомов отображаются в виде отрезков красного цвета. Для заполнения такой валентности следует сначала выбрать необходимый тип атома или группу атомов (см. предыдущий абзац) и нажать ЛКМ на свободную валентность. Выбранный атом или группа атомов окажутся присоединенными по данной позиции. Аналогичным образом можно создавать геометрию «с нуля».

В настоящем разделе внимание уделено лишь базовым возможностям программы wxMacMolPlt в части визуализации и редактирования молекулярных структур. Однако этим они, конечно, не ограничиваются. Прочие аспекты в области визуализации и анализа результатов квантово-химических расчетов будут даны в последующем материале в контексте конкретных расчетных задач.

3. Методика проведения квантово-химических расчетов в программе Firefly

3.1. Структура входного файла

Входной файл задачи для расчета в программе Firefly — простой текстовый файл с произвольным именем и расширением, содержимое которого должно быть отформатировано определенным образом. Наиболее полно требования к этому формату описаны в руководстве пользователя. В данном пособии будут изложены лишь основные, наиболее важные аспекты.

Информация во входном файле должна быть представлена в виде групп: начало группы — фрагмент `$GROUP_NAME`, окончание — фрагмент `$END (GROUP_NAME` — наименование группы). Перед фрагментом `$GROUP_NAME` в начале строки должен обязательно быть один пробел, в противном случае группа будет игнорироваться (это можно использовать для временного «выключения» ненужных групп). Регистр символов не имеет значения. Информация, заключенная внутри группы, представляется либо в виде `ПАРАМЕТР=ЗНАЧЕНИЕ`, либо в виде свободного формата (перечисления буквенно-численных фрагментов, разделенных символом пробела). Программа Firefly предусматривает возможность задания большого числа различных параметров, однако они в подавляющем большинстве являются необязательными (при их отсутствии используются значения по умолчанию). В общем случае обязательными являются только группы `$BASIS` и `$DATA`. Рассмотрим наиболее важные параметры для основных групп, наиболее часто используемых в квантово-химических расчетах.

В группе `$CONTRL` параметр `SCFTYP` определяет тип используемого метода Хартри — Фока (допустимы значения `RHF`, `ROHF` и `UHF`). Параметр `RUNTYP` задает тип расчета, наиболее часто используемыми значениями для него являются `OPTIMIZE` (оптимизация геометрии), `ENERGY` (расчет энергии для заданной геометрии), `HESSIAN` (расчет гессиана для заданной геометрии). Параметр `COORD` определяет способ задания геометрии. В данном пособии мы будем рассматривать два способа: использование декартовых координат (`COORD=CART`) и внутренних координат.

нат (COORD=ZMT). Параметр MULT определяет мультиплетность системы. Типичными значениями мультиплетности для молекулярных систем являются 1 (закрытые оболочки), 2 (радикалы), 3 (бирадикалы в триплетном состоянии). Заряд системы с учетом знака задается в параметре ICHARG (по умолчанию равен нулю). Для осуществления расчета методом DFT B3LYP необходимо задать параметр DFTTYP=B3LYP (доступны и другие функционалы). Расчеты с использованием метода MP2 производятся с указанием параметра MPLEVL=2.

Группа \$BASIS определяет используемый базисный набор. Тип используемого базиса определяется параметром GBASIS. Для базисных наборов Попла возможны значения: STO (минимальные базисные наборы), N21, N31 и N311 (валентно-расщепленные базисные наборы). В этом случае обязательно указание параметра NGAUSS, определяющего число гауссовых примитив, используемых для электронов внутренней оболочки (типичные значения 3 и 6). Введение поляризационных *d*- и *f*-функций для тяжелых атомов и *p*-функций для атомов водорода достигается использованием соответствующих параметров NDFUNC (возможные значения 0 ÷ 3), NFFUNC (0 ÷ 1) и NPFUNC (0 ÷ 3). При необходимости использовать диффузные функции следует указать значение «истина» для булевских параметров: DIFFSP=.T. (для тяжелых атомов) и DIFFS=.T. (для атома водорода). Кроме базисов Попла, возможно применение дубль-зета (GBASIS=DZV) и ряда других базисов. В полуэмпирических расчетах параметр GBASIS должен принимать значение в соответствии с используемым методом расчета (MNDO, AM1 или PM3).

Группа \$DATA состоит из набора строк, в первой из которых находится произвольный текст (комментарий), вторая задает точечную группу симметрии (C1 означает отсутствие симметрии, когда каждый атом задается явно); третья и последующие определяют положения атомов (геометрию молекулы). Способы задания геометрии будут рассмотрены в разделе 3.3.

Рассмотрим простейший пример входного файла.

```
$CONTRL SCFTYP=RHF RUNTYP=ENERGY COORD=ZMT MULT=1
$END
$BASIS GBASIS=N31 NGAUSS=6 NDFUNC=1 $END
```

```

$DATA
H2O (energy calculation)
C1
H
O 1 0.9473190
H 2 0.9473190 1 105.4997148
$END

```

В данном случае производится расчет энергии молекулы воды при фиксированной геометрии ограниченным методом Хартри — Фока в базисе 6-31G*. Молекула воды имеет основное синглетное состояние (MULT=1). Координаты атомов заданы в виде Z-матрицы без учета симметрии.

Проверить корректность подготовленного входного файла посредством программы Firefly можно, отправив указанный файл на исполнение с указанием параметра EXETYP=CHECK в группе \$CONTRL.

3.2. Структура выходного файла

Рассмотрим файл выдачи результатов расчета в программе Firefly для задачи, приведенной в предыдущем подразделе. Файл начинается с информации о составителях программы и вычислительной машине, после чего следует повтор строк входного файла (ECHO OF THE FIRST FEW INPUT CARDS), указывается используемый базисный набор (BASIS OPTIONS). Далее следуют декартовы координаты атомов (COORDINATES (BOHR)), межатомные расстояния (INTERNUCLEAR DISTANCES), подробная расшифровка АО базисного набора (ATOMIC BASIS SET). В следующем блоке важной является информация о числе занятых орбиталей (в данном случае по 5 орбиталей со спином альфа и бета). Данные сведения необходимы для установления порядковых номеров граничных МО.

```

NUMBER OF OCCUPIED ORBITALS (ALPHA) =      5
NUMBER OF OCCUPIED ORBITALS (BETA ) =      5

```

Затем представлено подробное описание параметров различных групп \$CONTRL, в том числе взятых по умолчанию. Параметры в каждой опции можно указать и изменить во входном файле. Далее следуют результаты расчета одно- и двухэлектронных интегралов, а затем процедура расчета по методу Хартри —

Фока (RHF SCF CALCULATION). Строка DENSITY CONVERGED говорит об успешном завершении итерационной процедуры и достижении самосогласования при расчете энергии орбиталей. После этого приводится энергия системы:

FINAL ENERGY IS -76.0107465159 AFTER 10 ITERATIONS

Остановимся более подробно на результатах расчета и их расшифровке. Блок EIGENVECTORS (ниже приведена лишь начальная часть) содержит собственные значения и собственные векторы оператора Фока (энергия и структура МО соответственно). Над каждым столбцом указан номер МО, ее энергия, выраженная в атомных единицах (Хартри), и коэффициенты вклада каждой АО в разложении МО ЛКАО. Поскольку молекула воды имеет 5 занятых орбиталей, то ВЗМО имеет порядковый номер 5, а ее энергия -0,4982 Хартри. Соответственно, НВМО (орбиталь под номером 6) имеет энергию 0,2130 Хартри. Наибольший вклад в ВЗМО вносит p_z -орбиталь атома кислорода (коэффициенты для сжатой и диффузной частей равны 0,639 и 0,512 соответственно), т. е. данная МО является несвязывающей.

-----					EIGENVECTORS					-----				
					1	2	3	4	5					
					-20.5579	-1.3461	-0.7143	-0.5708	-0.4982					
					A	A	A	A	A					
1	H	1	S		0.000324	0.133031	-0.232453	0.140051	0.000000					
2	H	1	S		-0.000205	0.001726	-0.107244	0.082776	0.000000					
3	O	2	S		0.994623	-0.209533	0.000000	0.073089	0.000000					
4	O	2	S		0.021172	0.475759	0.000000	-0.163641	0.000000					
5	O	2	X		0.000000	0.000000	0.508915	0.000000	0.000000					
6	O	2	Y		0.001337	0.094749	0.000000	0.557775	0.000000					
7	O	2	Z		0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.639266					
8	O	2	S		0.004147	0.435320	0.000000	-0.325429	0.000000					
9	O	2	X		0.000000	0.000000	0.303868	0.000000	0.000000					
10	O	2	Y		-0.000460	0.049807	0.000000	0.404864	0.000000					
11	O	2	Z		0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.511837					
12	O	2	XX		-0.004211	0.026933	0.000000	-0.000788	0.000000					
13	O	2	YY		-0.004088	0.021313	0.000000	0.046296	0.000000					
14	O	2	ZZ		-0.003943	-0.001033	0.000000	-0.011869	0.000000					
15	O	2	XY		0.000000	0.000000	0.050878	0.000000	0.000000					
16	O	2	XZ		0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000					
17	O	2	YZ		0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.034168					
18	H	3	S		0.000324	0.133031	0.232453	0.140051	0.000000					
19	H	3	S		-0.000205	0.001726	0.107244	0.082776	0.000000					
					6	7	8	9	10					
					0.2130	0.3069	1.0317	1.1334	1.1680					

В разделе `properties for the RHF density` выходного файла приводятся свойства молекулы, полученные в результате квантово-химического расчета. Блок `ENERGY COMPONENTS` содержит наиболее важную характеристику — полную энергию молекулы в Хартри (`TOTAL ENERGY`), а также отдельные составляющие данной величины: одноэлектронная и двухэлектронная энергии, энергии отталкивания ядер, энергия межэлектронного отталкивания, энергия притяжения электронов к ядрам, полная потенциальная и кинетическая энергии.

```

ONE ELECTRON ENERGY =      -123.2240561246
TWO ELECTRON ENERGY =       37.9247451966
NUCLEAR REPULSION ENERGY =       9.2885644121
-----
TOTAL ENERGY =      -76.0107465159

ELECTRON-ELECTRON POTENTIAL ENERGY =       37.9247451966
NUCLEUS-ELECTRON POTENTIAL ENERGY =      -199.0837112021
NUCLEUS-NUCLEUS POTENTIAL ENERGY =       9.2885644121
-----
TOTAL POTENTIAL ENERGY =      -151.8704015934
TOTAL KINETIC ENERGY =       75.8596550774
VIRIAL RATIO (V/T) =       2.0019917232

```

В следующем блоке приведены результаты анализа заселенности орбиталей по Малликену и Левдину и полученные в рамках анализа заряды на атомах. Данные значения отражают тенденцию смещения электронной плотности в молекуле, но не отражают реальные заряды, получаемые с помощью экспериментальных методов. Тем не менее эти значения используют при интерпретации результатов расчетов, например при анализе зарядового контроля в реакциях. В молекуле воды наблюдается значительное смещение электронной плотности с водорода (заряд по Малликену +0,43) на кислород (−0,86).

```

-----
MULLIKEN AND LOWDIN POPULATION ANALYSES
-----
(.....)
TOTAL MULLIKEN AND LOWDIN ATOMIC POPULATIONS

```

ATOM	MULL.POP.	CHARGE	LOW.POP.	CHARGE
1 H	0.565621	0.434379	0.635136	0.364864
2 O	8.868758	-0.868758	8.729728	-0.729728
3 H	0.565621	0.434379	0.635136	0.364864

Далее представлены длины и порядки связей и валентности на атомах. Так, обе связи О–Н равнозначны (длина связи 0,947 Å, порядок связи 0,785 — чуть менее единицы).

```
-----
BOND ORDER AND VALENCE ANALYSIS  BOND ORDER THRESHOLD=0.050
-----
```

BOND				BOND			
ATOM	PAIR	DIST	ORDER	ATOM	PAIR	DIST	ORDER
1	2	0.947	0.785	2	3	0.947	0.785

ATOM	TOTAL VALENCE	BONDED VALENCE	FREE VALENCE
1 H	0.781	0.781	0.000
2 O	1.571	1.571	0.000
3 H	0.781	0.781	0.000

Дипольный момент в Дебаях находится в следующем блоке (2,198 D в рассматриваемом примере).

```
-----
ELECTROSTATIC MOMENTS
-----
```

POINT	1	X	Y	Z (BOHR)	CHARGE
		0.000000	0.000000	0.000000	0.00 (A.U.)
		DX	DY	DZ	/D/ (DEBYE)
		0.000000	2.198909	0.000000	2.198909

В самом конце выходного файла приводится информация³ о том, корректно ли завершен расчет, и если нет, то пояснение причины, вызвавшей ошибку. Так, при нормальном завершении расчета последняя строка файла выдачи будет иметь вид:

```
EXECUTION OF FIREFLY TERMINATED NORMALLY 11:23:26 LT 14-MAY-2017
```

Это, однако, не гарантирует правильности расчета. Например, оптимизация геометрии могла завершиться не по критерию градиента (параметр OPTTOL группы \$STATPT; если не указан, используется значение по умолчанию 0.0001), а по счетчику предельного числа шагов (параметр NSTEP группы \$STATPT; если не указан, используется значение по умолчанию 20).

В случае возникновения ошибки, например если неправильно указать значение мультиплетности, в конце выходного файла появится фрагмент вида:

³ При условии, что пользователь не прервал расчет принудительно.

```
*** CHECK YOUR INPUT CHARGE AND MULTIPLICITY ***
THERE ARE      20 ELECTRONS, WITH CHARGE ICHARG=  0
BUT YOU SELECTED MULTIPLICITY MULT=  2
```

EXECUTION OF FIREFLY TERMINATED ABNORMALLY AT 13:06:24 16-MAY-2017

В заключение обратим внимание на важное отличие результатов расчета неэмпирическими и полуэмпирическими методами. Энергии, полученные полуэмпирическими методами, вследствие использования валентного приближения по абсолютной величине будут гораздо ниже тех же энергий, полученных неэмпирически. В выходном файле неэмпирического расчета величины энергий приводятся в единицах Хартри, в выходном файле полуэмпирического расчета — как в Хартри, так и в ккал/моль (теплота образования).

3.3. Способы задания геометрии молекул

Геометрия молекулы в формалистике квантово-химических программ представляет собой задание положений атомов в пространстве. В большинстве случаев используют один из двух основных форматов: декартовы координаты и внутренние координаты.

Декартовы координаты. Позиция каждого атома задается тремя числами, определяющими его положение в пространстве в виде смещений по пространственным координатным осям. Каждая строка в группе \$DATA, начиная с третьей, имеет вид «Label Z_{nuc} X Y Z», где Label — произвольная метка длиной до 10 символов, Z_{nuc} — заряд ядра (атомный номер элемента), X, Y, Z — декартовы координаты атома. Ниже приведен пример описания геометрии молекулы этилена (C₂H₄) в декартовых координатах. Обратите внимание, что элемент задается не его символом (C и H), а зарядом ядра (6 и 1).

```
$DATA
Ethylene C2H4
C1
C   6   -0.31176913    0.00866025    0.00000000
C   6   -0.31176913    0.00866025   -1.32599998
H   1   -0.31176913    0.93266028    0.59360003
H   1   -0.31176913   -0.91533977    0.59360003
H   1   -0.31176913   -0.91533977   -1.91960001
H   1   -0.31176913    0.93266028   -1.91960001
$END
```

Очевидно, что данный формат является абсолютно ненаглядным и непригодным для редактирования в текстовом виде. Поэтому для работы с таким форматом используют различные вспомогательные программы. Рассмотрим, каким образом можно сгенерировать приведенную выше геометрию молекулы C_2H_4 с помощью программы wxMacMolPlt.

1. Запускаем программу wxMacMolPlt. Если ее экземпляр уже запущен, выбираем пункт меню **File** → **New** (рис. 2).

2. Выбираем инструмент **Edit** на панели инструментов (рис. 3).

3. Выбираем пункт меню **Builder** → **Show Build Tools** для отображения окна «Builder Tools» (рис. 5).

4. Одним из двух способов создаем геометрию молекулы C_2H_4 в главном окне программы: либо поатомно, выбрав в окне «Builder Tools» нужный тип атома и затем щелкнув ЛКМ в пространстве главного окна, либо выбрав уже готовую структуру в окне «Builder Tools» на вкладке **Prototypes** и затем также щелкнув ЛКМ в пространстве главного окна.

5. В главном окне программы выбираем пункт меню **Subwindow** → **Coordinates**. Откроется окно «Coordinates Window» с отображением координат атомов (рис. 4). По умолчанию будет выбран формат декартовых координат (*Cartesian*); альтернатива — внутренние координаты (*Z-Matrix*, см. ниже).

6. В окне «Coordinates Window» выбираем пункт меню **Edit** → **Copy Coordinates**. Координаты атомов в виде приведенного выше текста будут скопированы в буфер обмена. Затем переходим в текстовый редактор и осуществляем вставку текста из буфера.

Внутренние координаты. Гораздо более приспособленным для создания и редактирования геометрии «вручную» (без использования вспомогательных программ) является формат внутренних координат. Существует множество подвидов такого формата. Для понимания сущности достаточно рассмотреть лишь один из них. Ниже приведена геометрия молекулы C_2H_4 во внутренних координатах формата Firefly.

```
$DATA
Ethylene C2H4
C1
C                               (строка 1)
C  1  1.3                       (строка 2)
```

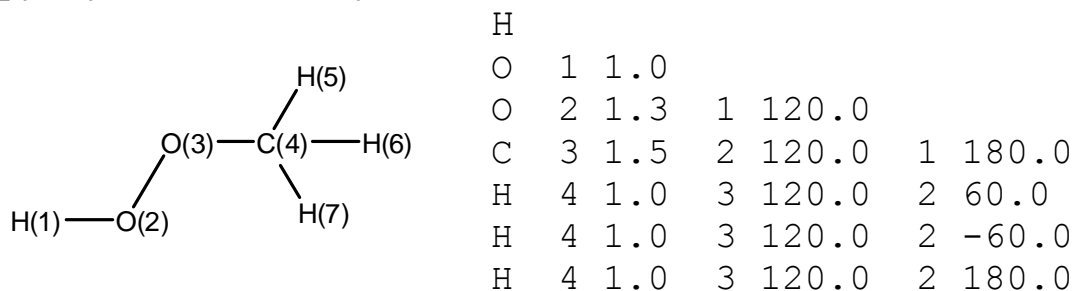
H	2	1.0	1	120.0			(строка 3)
H	1	1.0	2	120.0	3	180.0	(строка 4)
H	1	1.0	2	120.0	3	0.0	(строка 5)
H	2	1.0	1	120.0	4	0.0	(строка 6)

§END

Такую форму представления геометрий называют *Z-матрицей*. В *Z-матрице* первый атом⁴ (строка 1) приводится только с указанием его типа (в приведенном примере это атом углерода, C). У первого атома нет пространственных степеней свободы, т. к. он является точкой отсчета для задания остальных атомов. Второй атом (строка 2) задается через первый путем указания единственной степени свободы — расстояния от второго атома до первого. Цифра 1 при этом указывает номер уже заданного ранее атома, на который «опирается» атом задаваемый. Третий атом (строка 3) задается через первые два. При этом для однозначного задания его положения в пространстве нужно определить две степени свободы: расстояние до какого-либо из уже заданных атомов и плоский угол, образуемый задаваемым атомом и парой любых ранее заданных атомов. Так, строка 3 означает, что третий атом — атом H, расстояние от него до второго атома 1,0 Å, а плоский угол, который образуют атомы 3–2–1, составляет 120 градусов.

Четвертый и все последующие атомы задаются через любые ранее заданные атомы, при этом требуется указывать уже три степени свободы: расстояние, плоский угол и диэдральный угол. В приведенном примере строка 4 означает, что четвертый атом — H, расстояние от него до первого составляет 1,0 Å, плоский угол, образуемый атомами 4–1–2, составляет 120 градусов, а диэдральный угол, образуемый атомами 4–1–2–3, составляет 180 градусов.

Ниже приведен еще один пример построения структур «вручную» для молекулы CH₃OOH.



⁴ Выбор следования атомов произвольный и определяется из соображений удобства.

Полезные советы. 1. Если в Z-матрице указать наименование атома «X» (без кавычек), программа Firefly воспримет такой атом как «атом-пустышку», т. е. несуществующий атом; для такого атома не будет использована ни одна функция из базисного набора. Этот прием можно использовать для создания в геометрии молекулы опорных точек, через которые может быть задано положение последующих атомов. Классический пример — Z-матрица молекулы метана (CH₄), которую гораздо проще создать с использованием атома X, нежели без него.

2. В Z-матрице к наименованию атома можно добавлять произвольное число, например

```
H1
O2   1  1.0
H3   2  1.0   1 109.0
```

В данном примере в качестве такого числа использован порядковый номер атома. Для интерпретатора программы Firefly такая запись не сыграет никакой роли (равно как и для программы wxMacMolPlt), но может быть очень полезна для пользователя при создании и редактировании Z-матрицы с большим числом атомов.

3. Если в Z-матрице после некоторой строки вставить пустую строку, то все последующие строки не будут читаться ни в программе Firefly, ни в wxMacMolPlt. Данный прием экономит время при поиске ошибки в Z-матрице, из-за которой структура отображается некорректно.

4. При работе в формате внутренних координат следует избегать валентных углов в 180 градусов. В противном случае расчет может завершиться с ошибкой.

3.4. Оптимизация геометрии молекул в режиме поиска стационарных точек

Технически для оптимизации геометрии в программе Firefly необходимо подготовить входной файл задачи, указав в группе \$CONTRL параметр RUNTYP=OPTIMIZE, и отправить его на расчет (либо через командную строку — см. раздел 2.1, либо с помощью утилиты Fico — см. раздел 2.2). Так, для оптимизации геометрии молекулы воды методом функционала плотности с ис-

пользованием корреляционно-обменного функционала B3LYP в базисе 6-311G(*d,p*) содержимое такого файла будет иметь вид:

```
$CONTRL RUNTYP= OPTIMIZE DFTTYP=B3LYP COORD=ZMT $END
$BASIS GBASIS=N311 NGAUSS=6 NDFUNC=1 NPFUNC=1 $END
$GUESS GUESS=HUCKEL $END
$DATA
H2O_molecule
C1
H
O  1  1.0
H  2  1.0  1 105.0
$END
```

Для столь небольшой молекулы, как H₂O, приведенных параметров вполне достаточно для получения однозначного результата — глобального минимума энергии на ППЭ. Однако сложные структуры из большого числа атомов зачастую характеризуются большим числом локальных минимумов, отвечающих, как правило, конформационным переходам. Поэтому возникает задача поиска глобального минимума (или, по крайней мере, одного из локальных минимумов, близкого по энергии к глобальному), для чего в общем случае необходимо повторять оптимизацию геометрии столько раз, сколько это необходимо для проверки каждой конформации. Рекомендуется также рассчитывать гессиан (см. ниже) для контроля отсутствия отрицательных (мнимых) колебательных частот.

Отметим также, что в случае больших структур следует дополнить входной файл увеличенными значениями параметров MAXIT группы \$CONTRL (по умолчанию 30) и NSTEP группы \$STATPT (по умолчанию 20). Иначе оптимизация геометрии может завершиться досрочно по причине либо нехватки итераций для достижения сходимости, либо недостаточного числа шагов оптимизации для достижения критерияльного градиента.

При успешном завершении процедуры оптимизации выходной файл будет содержать следующую строку:

```
1          ***** EQUILIBRIUM GEOMETRY LOCATED *****
```

— она дословно означает, что локализована равновесная геометрия. Сразу под данной строкой следуют блоки оптимизированной геометрии — в декартовых и внутренних координатах. Энергию

оптимизированной геометрии можно найти поиском с конца файла по фрагменту FINAL ENERGY IS (также можно использовать значение в строке TOTAL ENERGY, см. раздел 3.2). Для приведенного примера данная строка выглядит так:

```
FINAL ENERGY IS -76.4482933940 AFTER 7 ITERATIONS
```

Более удобным способом анализа выходного файла оптимизации геометрии является использование программ визуализации. На рис. 6 показан вид главного окна программы wxMacMolPlt с открытым выходным файлом оптимизации молекулы воды. Как видно из рисунка, в строке состояния отображается текст E=-76.4483 RMS=0.0000 Frame 5 of 5, который означает, что данный файл содержит результат пяти шагов оптимизации геометрии; отображаемым в текущий момент является шаг 5; энергия молекулы, полученная на данном шаге, составляет -76,4483 Хартри. Бегунок, расположенный в правой части строки состояния, позволяет перемещаться по шагам.

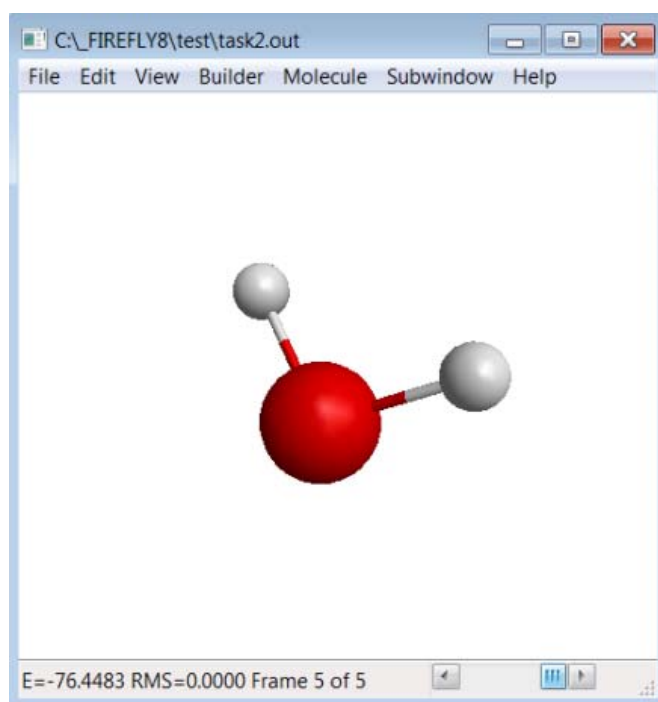


Рис. 6. Просмотр результата оптимизации молекулы H_2O в программе wxMacMolPlt

Увидеть, как менялась энергия системы в ходе оптимизации, можно на графике зависимости величины энергии от номера шага оптимизации (пункт меню **Subwindow** → **Energy Plot**).

3.5. Расчет гессиана

Гессиан (матрица вторых производных от энергии по координатам) позволяет анализировать колебательные частоты и интенсивности линий ИК-спектров рассчитываемой структуры. Получить гессиан в программе Firefly можно несколькими путями:

- отдельным расчетом с указанием в группе \$CONTRL параметра RUNTYP=HESSIAN (оптимизации геометрии не произойдет, выходной файл будет содержать только результаты расчета гессиана);

- оптимизацией геометрии с *предварительным* расчетом гессиана, для чего следует указать в группе \$STATPT параметр HESS=CALC (выходной файл будет содержать результаты расчета гессиана, за которыми последуют результаты оптимизации);

- оптимизацией геометрии с расчетом гессиана *после оптимизации*, для чего следует указать в группе \$STATPT параметр HSEND=.T. (выходной файл будет содержать результаты оптимизации, за которыми последуют результаты расчета гессиана).

Кроме того, в программе реализована возможность считать гессиан не только в начале и в конце, но и пересчитывать его через каждые N шагов оптимизации, для чего следует указать в группе \$STATPT параметр IHREP=N (N — соответствующее число).

Выполним оптимизацию геометрии молекулы воды, используя приведенный выше пример и добавив к нему строку \$STATPT HSEND=.T. \$END для расчета гессиана по окончании оптимизации. Результаты расчета гессиана обнаруживаются в предпоследнем блоке выходного файла:

```
-----
NORMAL COORDINATE ANALYSIS IN THE HARMONIC APPROXIMATION
-----
(.....)
FREQUENCIES IN CM**-1, IR INTENSITIES IN DEBYE**2/AMU-ANGSTROM**2

      1          2          3          4          5
FREQUENCY:      16.70       7.39       0.18      22.73      30.99
REDUCED MASS:    5.60283    6.05281    5.88605    1.00783    1.14193
IR INTENSITY:    0.02066    0.00066    0.00024    0.00001    6.77453
```

Как видно, колебательные частоты (или так называемые *колебательные моды*) выражены в см^{-1} и расположены в порядке возрастания значений частот. Для каждой моды также приводятся

приведенная масса образующей ее пары атомов, интенсивность соответствующей полосы в ИК-спектре и ряд других параметров.

В использованном примере отрицательных (мнимых) колебательных частот нет. Это говорит о том, что такая геометрия отвечает минимуму на ППЭ. В противном случае это означало бы, что некоторые атомы расположены в позициях не устойчивого минимума, а неустойчивого максимума. Покажем это на примере оптимизации геометрии молекулы CH_3OOH полуэмпирическим методом AM1, Z-матрицу для которой заимствуем из раздела 3.3:

```
$CONTRL RUNTYP=OPTIMIZE COORD=ZMT $END
$BASIS GBASIS=AM1 $END
$GUESS GUESS=HUCKEL $END
$STATPT HSEND=.T. $END
$DATA
CH3OOH_molecule_hessian
C1
H
O  1  1.0
O  2  1.3  1 120.0
C  3  1.5  2 120.0  1 180.0
H  4  1.0  3 120.0  2  60.0
H  4  1.0  3 120.0  2 -60.0
H  4  1.0  3 120.0  2 180.0
$END
```

В результате расчета гессиян будет выглядеть следующим образом (представлены первые строки):

```
FREQUENCIES IN CM**-1, IR INTENSITIES IN DEBYE**2/AMU-ANGSTROM**2

      FREQUENCY:      1      2      3      4      5
      145.26 I      72.46      12.20      5.98      4.28
REDUCED MASS:      1.10586      1.52635      6.62669      5.53448      6.94532
IR INTENSITY:      3.15377      0.04759      0.00004      0.00036      0.00003
(.....)
```

Как видно, первая по счету колебательная частота имеет значение минус $145,26 \text{ см}^{-1}$, о чем свидетельствует следующий за этим числом символ «I» (само значение при этом указано без знака «минус»). Чтобы отнести данную частоту к колебанию конкретного атома (атомов), воспользуемся программой wxMacMolPlt, открыв в ней выходной файл и отобразив окно «Frequencies» (пункт меню **Subwindow** → **Frequencies**). В данном

окне перечислены все колебательные моды, а также показаны полосы ИК-поглощения. Результат показан на рис. 7.

В главном окне программы, отображающем молекулу, можно включить показ стрелками направления и интенсивности колебаний атомов, отвечающих выбранной моде. Для этого необходимо в главном окне выбрать пункт меню **View → Show Normal Mode**. В использованном примере, как видно из рис. 7, мнимая частота относится к крутильному колебанию атома водорода группы ООН. Более наглядно можно отобразить колебания в динамике, воспользовавшись пунктом меню **View → Animate Mode**.

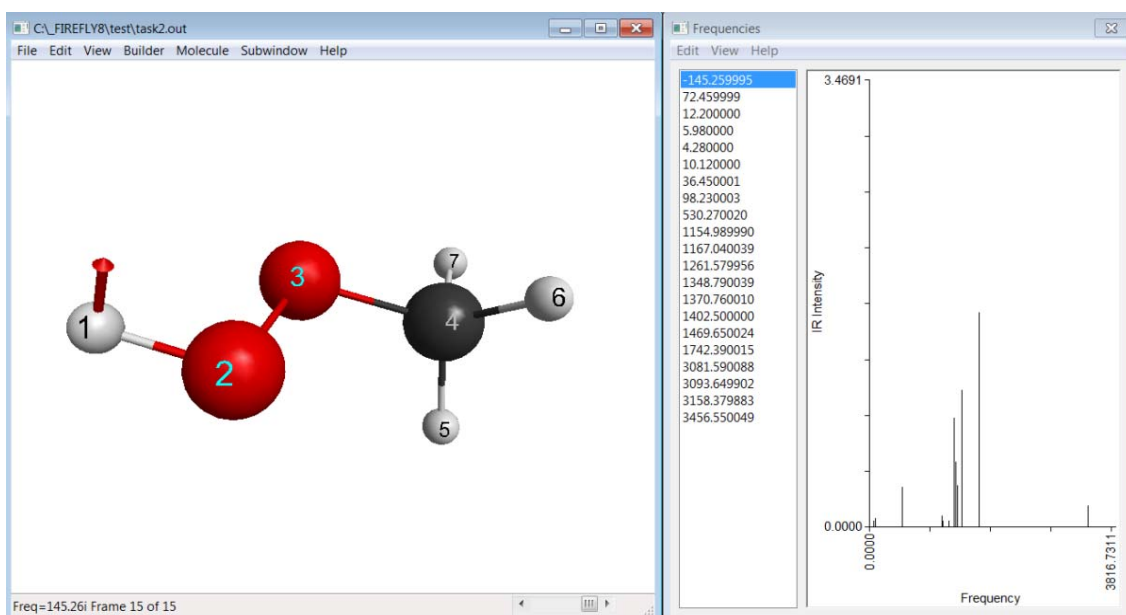


Рис. 7. Визуализация гессиана в программе wxMacMolPlt

Как уже говорилось, мнимых частот не должно быть, если речь идет о поиске стационарных точек на ППЭ. Однако в нашем случае (рис. 7) она имеется, и от нее следует избавиться. В случае сложных структур сделать это не всегда просто, но в данном примере все очевидно: нужно повторить расчет, изменив стартовую геометрию так, чтобы атом водорода (№ 1) оказался вне плоскости атомов 2–3–4. Для этого достаточно изменить величину диэдрального угла 4-го атома, указав вместо 180 градусов, например, 130. В результате такого расчета мнимая частота исчезнет, а энергия системы понизится.

В последнем блоке выходного файла расчета гессиана приводятся термодимические величины, рассчитанные методами статистической термодинамики.

```

-----
THERMOCHEMISTRY AT T= 298.15 K
-----

```

```

USING IDEAL GAS, RIGID ROTOR, HARMONIC NORMAL MODE APPROXIMATIONS.
P= 1.01325E+05 PASCAL.

```

```

ALL FREQUENCIES ARE SCALED BY 1.00000

```

```

(.....)

```

```

THE HARMONIC ZERO POINT ENERGY IS (SCALED BY 1.000)
0.055442 HARTREE/MOLECULE 12168.187089 CM**2/MOLECULE
34.790628 KCAL/MOL 145.563986 KJ/MOL

```

	Q	LN Q
ELEC.	1.000000E+00	0.000000
TRANS.	1.30798E+07	16.386582
ROT.	1.21392E+04	9.404196
VIB.	2.91366E+00	1.069409
TOT.	4.62627E+11	26.860187

	E	H	G	CV	CP	S
	KJ/MOL	KJ/MOL	KJ/MOL	J/MOL-K	J/MOL-K	J/MOL-K
ELEC.	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
TRANS.	3.718	6.197	-40.621	12.472	20.786	157.031
ROT.	3.718	3.718	-23.312	12.472	12.472	90.662
VIB.	148.256	148.256	142.913	17.688	17.688	17.919
TOTAL	155.692	158.171	78.979	42.631	50.946	265.612

В заголовке блока указана температура, для которой рассчитаны поправки (по умолчанию 298,15 K). Это значение может быть задано во входном файле параметром TEMP группы \$FORCE. Допускается указание нескольких значений в форме массива, например: TEMP(1)=500,1000. В последующих строках говорится, что полученные термодинамические поправки рассчитаны с использованием приближений идеального газа, жесткого ротора и гармонического осциллятора. Далее указано, что все частоты в гессиане умножены на величину коэффициента пересчета (scale factor), равного 1.00000 (значение по умолчанию). В группе \$FORCE можно указать другое значение, выбранное из сторонних источников в зависимости от используемого метода и базиса. Так, например, согласно <http://cccbdb.nist.gov/vibscalejust.asp>, для метода AM1 следует использовать величину коэффициента пересчета 0,954: \$FORCE SCLFAC=0.954 \$END. Несколько строками ниже приведена энергия нулевых колебаний (HARMONIC ZERO POINT ENERGY) в различных единицах энергии. Затем следуют суммы по состояниям и непосредственно термодинамические поправки к величинам E (общая энергия), H (энтальпия) и G (энергия Гиббса), а также значения CV (тепло-

емкость при постоянном объеме), CP (теплоемкость при постоянном давлении) и S (энтропия). Полные значения всех параметров ($TOTAL$) разложены по составляющим вкладам: электронный, поступательный, вращательный и колебательный.

3.6. Оптимизация геометрии молекул в режиме поиска седловых точек

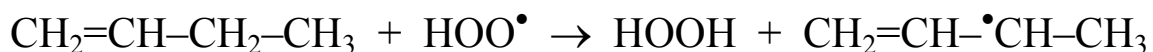
Седловой точкой называют точку на поверхности ППЭ, соответствующую максимальной энергии кратчайшего пути перехода из долины реагентов и долину продуктов реакции (реакционного пути). Задача нахождения такой точки заключается в локализации структуры переходного состояния (ПС) реакции. Технически процедура оптимизации геометрии в режиме поиска ПС почти не отличается от таковой для поиска стационарных точек (минимумов на ППЭ). Разница лишь в том, что в группе `$CTRL` параметр `RUNTYPE` должен иметь значение `SADPOINT`, а группа `$STATPT` должна включать параметр `HESS=CALC` для предварительного расчета гессиана⁵.

Сложность заключается в том, что стартовая геометрия ПС должна достаточно близко соответствовать будущему оптимизированному результату. В противном случае велик риск, что в ходе оптимизации стартовая геометрия «свалится» либо в долину реагентов, либо в долину продуктов. Поэтому для составления стартовой геометрии необходимо, во-первых, оптимизировать обычным образом геометрии исходных реагентов и, во-вторых, правильно их «соединить» в структуру предполагаемого ПС. Такое «соединение» можно совершать, отталкиваясь либо от реагентов, сближая их до некоторого расстояния под некоторым углом, либо аналогично от продуктов реакции. Зачастую структура ПС может сильно отличаться от предполагаемой, в результате чего указанных приемов оказывается недостаточно и система «сваливается» с седловой точки. В таких случаях может помочь расчет гессиана (`RUNTYPE=HESSIAN` в группе

⁵ Если гессиан для объекта уже рассчитан, его можно привести во входном файле в группе `$HESS`, а директивой программе Firefly считать эти данные из входного файла послужит параметр `HESS=READ` группы `$STATPT` (подробности см. в руководстве пользователя).

\$CONTRL) для каждой пробной стартовой геометрии. При этом необходимо добиться такого набора колебательных мод, в котором лишь одна из отрицательных частот по абсолютной величине будет значительно превосходить остальные отрицательные, и такая частота будет соответствовать колебанию атома (атомов), отвечающего переходу от реагентов к продуктам.

Проиллюстрируем сказанное на примере. Пусть стоит задача методом АМ1 найти ПС и вычислить активационный барьер для радикальной реакции отрыва атома водорода:



Для выполнения данной задачи необходимо выполнить следующие действия.

1. Составить Z-матрицы исходных реагентов и выполнить оптимизацию геометрий. В случае больших структур, в которых возможны конформационные вращения, желательно рассчитать гессии и убедиться в отсутствии мнимых частот. Ниже приведен вид полученных Z-матриц.



Н							
С	1	1.0976760					
С	2	1.3312990	1	122.7362924			
Н	3	1.1028967	2	120.9197372	1	180.0000000	0
Н	2	1.0973536	3	122.2772730	4	0.0000000	0
С	3	1.4842073	2	123.4321888	1	0.0000000	0
Н	6	1.1242568	3	109.3442707	2	58.2939843	0
Н	6	1.1242568	3	109.3442707	2	-58.2939843	0
С	6	1.5082109	3	112.4365160	2	180.0000000	0
Н	9	1.1167508	6	110.7110920	3	60.0461127	0
Н	9	1.1167508	6	110.7110920	3	-60.0461127	0
Н	9	1.1166697	6	110.1879045	3	180.0000000	0



Н			
О	1	1.0099500	
О	2	1.1764700	1 112.5075000

2. Собрать полученные Z-матрицы в одну таким образом, чтобы получить предполагаемую структуру ПС. Сделать это можно либо вручную в текстовом редакторе, либо с использова-

нием вспомогательных программ. С помощью программы wxMacMolPlt это осуществляется следующим образом:

- открыть выходной файл одного из реагентов, выделить все его атомы, нажать ПКМ на любой из них и в контекстном меню выбрать пункт **Prototype Selection**, после чего ввести в появившееся окно имя, под которым данная структура будет сохранена в перечень структур пользовательского типа;

- в новом экземпляре программы wxMacMolPlt открыть выходной файл второго реагента, перейти к вкладке **Prototypes** окна «Builder Tools» (см. рис. 5), активировать группу *User-defined*, выделить в списке структуру, сохраненную на предыдущем шаге, и нажать ЛКМ в главном окне программы чтобы добавить эту структуру к имеющейся;

- откорректировать объединенную геометрию так, чтобы она соответствовала предполагаемой структуре ПС;

- скопировать и вставить через буфер обмена полученную геометрию во входной файл, воспользовавшись окном «Coordinates» (пункт меню главного окна программы **Subwindow** → **Coordinates**).

Структура полученного таким способом предполагаемого ПС представлена на рис. 8.

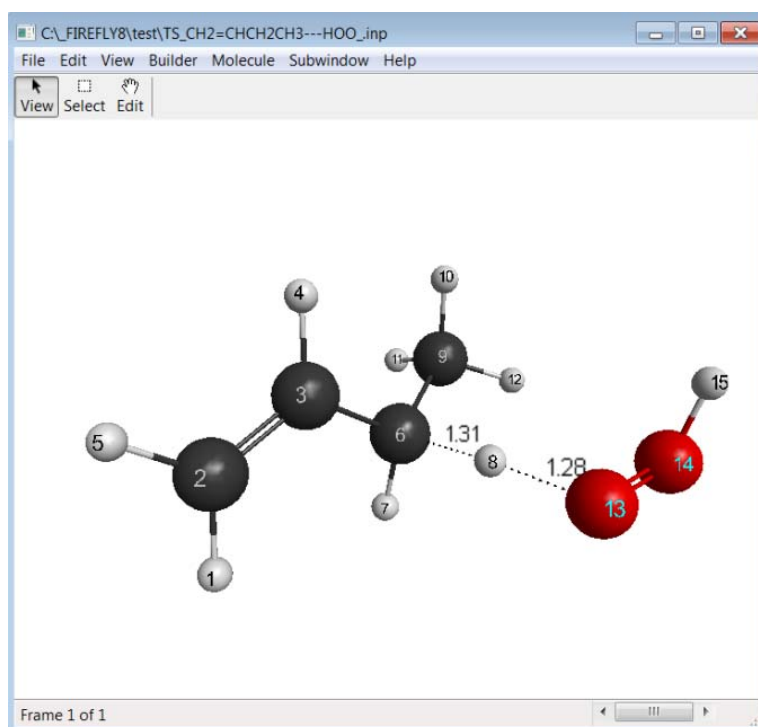


Рис. 8. Структура предполагаемого ПС

3. Составить входной файл для расчета полученной структуры, указав параметры RUNTYP=SADPOINT в группе \$CONTRL и HESS=CALC в группе \$STATPT, и осуществить расчет. Структура полученного в результате расчета ПС представлена на рис. 9. Как видно из рисунка, структура ПС после оптимизации почти не изменилась по сравнению со стартовой. Видно также, что гессиан содержит только одну отрицательную частоту, которая относится к колебанию атома Н (№ 8) между С (№ 6) и О (№ 13). Это подтверждает, что найденная структура является ПС.

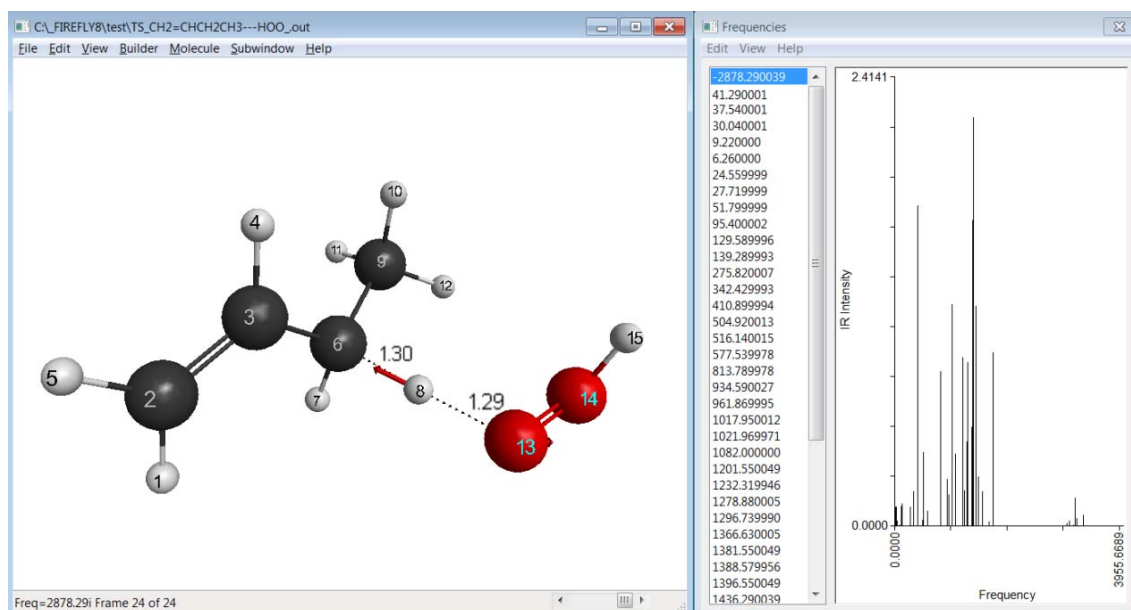


Рис. 9. Структура оптимизированного ПС и колебательные частоты

Вычислим теперь величину активационного барьера (ΔE), который преодолевают реагенты, превращаясь в продукты через ПС. Выпишем энергии реагентов и ПС:

$$E_1 = -22,8627 \text{ Хартри (CH}_2=\text{CH-CH}_2\text{-CH}_3\text{)};$$

$$E_2 = -23,9431 \text{ Хартри (HO}\cdot\text{)};$$

$$E_{\text{ПС}} = -46,7647 \text{ Хартри.}$$

Рассчитаем барьер как разницу энергий ПС и исходных реагентов:

$$\begin{aligned} \Delta E &= E_{\text{ПС}} - (E_1 + E_2) = 0,0051 \text{ Хартри} = \\ &= 3,2 \text{ ккал/моль} = 13,4 \text{ кДж/моль.} \end{aligned}$$

Следует учитывать, что точность полученного результата соответствует 0,0001 Хартри, т. е. около 0,3 кДж/моль. Для более высокой точности следует брать большее число знаков после запятой в значениях полной энергии непосредственно из выходных файлов.

3.7. Спуск с седловой точки по внутренней координате реакции

Иногда при поиске ПС требуется подтвердить не только факт того, что найденная структура является именно ПС, но и то, что данное ПС отвечает переходу от заданных реагентов к заданным продуктам. Для этого в программе Firefly реализована возможность спуска с седловой точки по внутренней координате реакции (IRC, Intrinsic Reaction Coordinate) в долины реагентов и продуктов при наибо́льшей скорости снижением энергии. Чтобы воспользоваться этой возможностью, необходимо соблюсти ряд условий:

1. В качестве стартовой геометрии во входном файле должна быть приведена геометрия оптимизированного ПС.

2. Входной файл должен включать группу `$HESS`, содержащую результат расчета гессиана для оптимизированной геометрии ПС. Такая группа расположена в файле «PUNCH», формируемом по окончании расчета гессиана.

3. В группе `$CONTRL` параметр `RUNTPR` должен иметь значение `IRC`.

4. Входной файл должен содержать группу `$IRC`, типичный вид которой следующий:

```
$IRC SADDLE=.T. STRIDE=0.20 NPOINT=400 OPTTOL=1.0E-5  
FORWRD=.T. $END
```

Параметр `SADDLE=.T.` означает, что в качестве стартовой геометрии во входном файле приведена геометрия оптимизированного ПС; `STRIDE` — шаг расстояния между точками спуска (подбирается опытным путем для конкретной задачи); `NPOINT` ограничивает предельное число точек спуска; параметр `OPTTOL` по своему действию аналогичен одноименному параметру группы `$STATPT` и задает критерий окончания спуска по градиенту; `FORWRD` определяет направление спуска (`.T.` в одну сторону, `.F.` — в другую; подбирается опытным путем для конкретной задачи). При успешном завершении расчетов (один при `FORWRD=.T.`, другой при `FORWRD=.F.`) выходные файлы будут содержать геометрии, соответствующие долинам предреакционного и постреакционного комплексов. Визуализировать результаты расчета можно в программе `wxMacMolPlt`.

4. Практикум по квантово-химическим расчетам

В данном разделе представлены основные лабораторные работы, посвященные квантово-химическим расчетам структуры, свойств и реакционной способности молекул. В силу ограниченности вычислительных мощностей, а также времени, отводимого на выполнение, в большей части работ предполагается использование полуэмпирических методов расчета. Отдельные работы посвящены применению неэмпирических методов.

4.1. Лабораторная работа 1 ***Моделирование структуры*** ***и расчет энергии разрыва связей*** ***в органических молекулах***

Цель работы: овладение навыками проведения квантово-химических расчетов в пакете Firefly, квантово-химический расчет тепловых эффектов химических реакций с участием органических молекул с применением полуэмпирических методов AM1 и PM3.

Порядок выполнения работы

Задание 1. Моделирование органических молекул в различных конформациях.

1. Смоделируйте структуру заданной молекулы. Для этого составьте Z-матрицу молекулы в заданной конформации; сформируйте входной файл для оптимизации геометрии молекулы заданным методом; осуществите квантово-химический расчет в программе Firefly.

2. Визуализируйте геометрическую структуру молекулы с использованием программы wxMacMolPlt.

3. Аналогично смоделируйте другие конформации заданной молекулы. Определите теплоты образования конформаций и разность между этими величинами. Сделайте вывод о наиболее устойчивой конформации.

4. Подготовьте отчет о работе, который должен содержать: содержимое входного файла для проведения расчета, графическое изображение структуры различных конформеров, теплоты образования конформеров, вывод по работе.

Задание 2. Расчет энергии разрыва связей в молекулах.

1. Смоделируйте структуру исходной молекулы, визуализируйте ее, определите теплоту образования.

2. Определите, какие радикалы (атомы) образуются при гомолитическом разрыве указанной связи в молекуле. Смоделируйте структуры данных радикалов, визуализируйте их, определите их теплоты образования. При моделировании используйте неограниченный метод Хартри — Фока.

3. Определите энергию разрыва связи по разности теплот образования радикалов и исходной молекулы. Сопоставьте энергии разрыва различных связей и сделайте вывод. Подготовьте отчет о работе.

Варианты заданий для выполнения работы

№	Задание 1	Задание 2
1	Этан: заслоненная и заторможенная конформации	Этилбензол: связи C–H в группах CH ₂ и CH ₃
2	n-Бутан: заслоненная и заторможенная конформации	Толуол: связи C–H в группе CH ₃ и n-положении бензольного кольца
3	n-Бутан: заслоненная и частично заслоненная конформации	Изобутан: первичная и третичная связи C–H
4	n-Бутан: заторможенная и гош-конформации	Пропан: первичная и вторичная связи C–H
5	1,2-дихлорэтан: заслоненная и заторможенная конформации	Этан: связи C–H и C–C
6	1,2-дихлорэтан: заслоненная и частично заслоненная конформации	Бутан: первичная и вторичная связи C–H
7	1,2-дихлорэтан: заторможенная и гош-конформации	Пропилен: аллильная и винильная (в группе CH ₂) связи C–H
8	Циклогексан: конформации «ванна» и «кресло»	Бутан: связи C ₁ –C ₂ и C ₂ –C ₃
9	Циклогексан: конформации «ванна» и «твист»	Связи C–H в метане и этане
10	Циклогексан: конформации «кресло» и «твист»	Неопентан: связи C–H и C–C

4.2. Лабораторная работа 2

Квантово-химический расчет свойств органических молекул

Цель работы: квантово-химический расчет свойств и анализ реакционной способности органических молекул с применением полуэмпирических методов AM1 и PM3, химическая интерпретация полученных результатов.

Порядок выполнения работы

1. Смоделируйте структуру заданной молекулы, визуализируйте ее. Отобразите на изображении молекулы ее основные геометрические параметры (длины связей, валентные углы).

2. Определите дипольный момент молекулы. Сделайте вывод о растворимости соединения в полярных и неполярных растворителях.

3. Визуализируйте граничные молекулярные орбитали (ГМО). Определите атомные орбитали, вносящие наибольший вклад в ГМО. По знаку энергии НВМО определите, какими свойствами (электрофильными или нуклеофильными) преимущественно обладает данная молекула.

4. Определите места электрофильной и нуклеофильной атак с точки зрения зарядового и орбитального контроля. Сопоставьте полученные результаты с известными представлениями органической химии. Сделайте вывод, какой контроль преобладает в известных вам реакциях электрофильного и нуклеофильного замещения для данного соединения.

5. Рассчитайте жесткость и мягкость молекулы. Сделайте вывод, каким реагентом (жестким или мягким) является данная молекула.

6. Произведите расчет гессиана молекулы. Визуализируйте спектр частот колебаний молекулы. Соотнесите наиболее интенсивные частоты с типами колебаний в молекуле, при необходимости прибегая к визуализации данных частот.

Варианты заданий для выполнения работы

1. *n*-Нитрохлорбензол.
2. *m*-Метоксифенол.
3. *n*-Аминобензойная кислота.
4. Бензонитрил.

5. *n*-Нитрометоксибензол.
6. Пиридин.
7. 4-Хлорпиридин.
8. Пиррол.
9. Фурфурол.
10. Акролеин.

4.3. Лабораторная работа 3

Сравнение точности расчета свойств простейших молекул неэмпирическими методами

Цель работы: овладение навыками неэмпирических квантово-химических расчетов, анализ влияния метода расчета и базисного набора на результаты расчета свойств простейших молекул.

Порядок выполнения работы

1. Смоделируйте структуру заданной молекулы, произведя предварительную оптимизацию геометрии полуэмпирическими методами.

2. Осуществите оптимизацию геометрии молекулы с использованием метода Хартри — Фока в базисах STO-3G, 3-21G, 6-31G, 6-31G*, 6-31+G(2*d*,*p*), 6-311+G(3*df*,2*p*), методами B3LYP и MP2 в базисе 6-31G*. При наличии в молекуле неспаренных электронов используйте неограниченный метод Хартри — Фока.

3. Определите по результатам расчетов длину связи, дипольный момент молекулы, оцените потенциал ионизации по теореме Купманса. Сведите результаты в таблицу, сопоставьте с экспериментальными данными, сделайте вывод, какой метод лучше воспроизводит свойства молекулы.

4. В отдельные колонки таблицы выпишите полную энергию молекулы и время, затраченное на расчет. Как изменяется рассчитанная методом Хартри — Фока энергия молекулы с усложнением базисного набора? Как изменяется энергия молекулы при расчете различными методами с использованием одного базисного набора? Как в обоих случаях изменяется затратность расчетов? Какой из использованных методов расчета полной энергии вы считаете оптимальным и почему?

5. Какой метод хуже всего воспроизводит потенциал ионизации соединения? Как это связано с теоретическими основами данного метода?

Варианты заданий для выполнения работы

№	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Молекула	HF	H ₂ O	FCI	F ₂ O	HCl	CO	•NO	HBr	NH ₃	•NO ₂
d, Å	0,92	0,96	1,63	1,41	1,27	1,13	1,15	1,41	1,02	1,19
IP, эВ	16,1	12,6	12,7	13,1	12,7	14,0	9,26	11,7	10,2	9,78
μ, D	1,82	1,85	0,88	0,30	1,11	0,11	0,16	0,79	1,46	0,33

4.4. Лабораторная работа 4

Квантово-химический расчет термодинамических функций молекулы

Цель работы: овладение навыками расчета термодинамических функций методами квантовой химии и теоретического расчета химических равновесий, анализ влияния метода на точность расчета.

Порядок выполнения работы

Задание 1. Расчет термодинамических функций простейших молекул.

1. Смоделируйте структуру заданной молекулы. Осуществите оптимизацию геометрии методами AM1, HF/6-31G*, B3LYP/6-31+G(d,p).

2. Осуществите расчет гессии теми же методами. Расчет гессии производите для температур 298 и 400–1000 К с шагом 100 К. При расчете используйте значения параметра SCLFAC: 0,954 (AM1), 0,899 (HF/6-31G*), 0,964 (B3LYP/6-31+G(d,p)).

3. Выпишите значения температурных поправок к энтальпии, значения энтропии и теплоемкости C_p при каждой температуре в таблицу. Сопоставьте полученные значения с экспериментальными результатами из базы данных <http://webbook.nist.gov>. Сделайте вывод о применимости использованных методов для расчета термодинамических функций.

Задание 2. Теоретический расчет константы химического равновесия.

1. Осуществите моделирование структур реагентов и продуктов заданной реакции методом B3LYP/6-31+G(*d,p*) с последующим расчетом гессииана при заданных температурах (298, 500 и 100 K).

2. Выпишите для каждого соединения из выходного файла значения полной энергии (E_{total}), энергии нулевых колебаний (ZPE), общих сумм по состояниям (Q).

3. Рассчитайте величину $\Delta U_0 = \Delta E_{\text{total}} + \Delta ZPE$, где знаком Δ обозначена разность соответствующих величин для продуктов реакции и исходных веществ с учетом стехиометрических коэффициентов.

4. Рассчитайте константу равновесия при различных температурах по соотношению:

$$K_p = \frac{Q_C^c Q_D^d}{Q_A^a Q_B^b} e^{-\frac{\Delta U_0}{RT}},$$

где А и В — реагенты, С и D — продукты реакции, малые латинские буквы — соответствующие стехиометрические коэффициенты.

5. Сопоставьте рассчитанные значения с экспериментальными данными. Сделайте вывод о возможности применения использованного метода для теоретического расчета константы равновесия.

Варианты заданий для выполнения работы

№	Задание 1	Задание 2			
		Реакция	K_{p298}	K_{p500}	K_{p1000}
1	CH ₄	CO + Cl ₂ = COCl ₂	$7,3 \cdot 10^{12}$	$7,9 \cdot 10^4$	0,11
2	CO ₂	CO + H ₂ O = CO ₂ + H ₂	$1,1 \cdot 10^5$	139	0,91
3	Cl ₂	CO ₂ + 4H ₂ = CH ₄ + 2H ₂ O	$8,4 \cdot 10^{19}$	$8,9 \cdot 10^7$	0,42
4	HCHO	3H ₂ + N ₂ = 2NH ₃	$6,8 \cdot 10^5$	0,11	$2,9 \cdot 10^{-6}$
5	O ₂	2NO + O ₂ = 2NO ₂	$1,6 \cdot 10^{12}$	$1,4 \cdot 10^4$	0,20
6	HBr	CO + 3H ₂ = CH ₄ + H ₂ O	$8,9 \cdot 10^{24}$	$1,2 \cdot 10^{10}$	0,38
7	F ₂	4HCl + O ₂ = 2H ₂ O + 2Cl ₂	$2,3 \cdot 10^{13}$	$1,6 \cdot 10^5$	0,19
8	NH ₃	H ₂ + Cl ₂ = 2HCl	$2,5 \cdot 10^{33}$	$2,0 \cdot 10^{20}$	$4,8 \cdot 10^{10}$
9	COCl ₂	N ₂ + O ₂ = 2NO	$4,1 \cdot 10^{-31}$	$2,6 \cdot 10^{-18}$	$7,7 \cdot 10^{-9}$
10	HCN	2Cl• = Cl ₂	$8,8 \cdot 10^{36}$	$4,9 \cdot 10^{19}$	$6,7 \cdot 10^6$

4.5. Лабораторная работа 5

Моделирование переходного состояния химической реакции

Цель работы: овладение навыками моделирования переходных состояний химических реакций, расчета энергий активации и анализа реакционной способности с использованием полуэмпирических методов AM1 и PM3.

Порядок выполнения работы

1. Смоделируйте структуры реагентов с использованием приближения UHF.

2. С использованием программы wxMacMolPlt составьте начальное приближение для ПС реакции. При задании геометрии вблизи реакционного центра используйте рекомендации, изложенные в разделе 3.6.

3. Задайте необходимые ключевые слова во входном файле для поиска ПС и осуществите расчет.

4. Визуализируйте получившуюся структуру. Используя геометрические параметры у реакционного центра, оцените, может ли данная структура являться переходным состоянием данной реакции. Если нет — возвратитесь к шагу 2, внесите изменения в структуру начального приближения и повторите расчет.

5. Осуществите расчет гессиана для найденной структуры предполагаемого переходного состояния. Определите частоты колебаний для найденной структуры. Переходное состояние должно иметь одну мнимую (отрицательную) частоту колебаний. Визуализируйте колебания, соответствующие данной частоте, проверьте их соответствие движению вдоль координаты реакции.

6. Определите, какие связи разрываются и образуются при протекании реакции, как при этом меняются валентные углы. Какие значения имеют длины данных связей и валентные углы в переходном состоянии? Отобразите эти параметры на визуализированной структуре переходного состояния.

7. Осуществите спуск по координате реакции от седловой точки в зону реагентов и продуктов. Убедитесь, что найденное переходное состояние отвечает именно данной реакции.

8. Рассчитайте энергию активации как разность теплот образования переходного состояния и реагентов, а также энтальпию реакции по разности теплот образования продуктов и реагентов.

9. Варианты 1–5 и 6–10 представляют собой две реакционные серии. Используя результаты, полученные для других реакций, определите: а) соблюдается ли в реакционной серии принцип линейности свободных энергий; б) наблюдаются ли количественные корреляции между логарифмом константы скорости и расчетной энергией активации или энтальпией реакции.

Варианты заданий для выполнения работы

№	Реакция	$k, \text{M}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ (30 °C)
1	$\text{tBOO}^\bullet + \text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CN} \rightarrow \text{tBOOCH}_2\text{C}^\bullet(\text{CH}_3)\text{CN}$	0,01
2	$\text{tBOO}^\bullet + \text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_3 \rightarrow$ $\rightarrow \text{tBOOCH}_2\text{C}^\bullet(\text{CH}_3)\text{COOCH}_3$	0,094
3	$\text{tBOO}^\bullet + \text{CH}_2=\text{CHCOOC}_2\text{H}_5 \rightarrow \text{tBOOCH}_2\text{C}^\bullet\text{HCOOC}_2\text{H}_5$	0,013
4	$\text{tBOO}^\bullet + \text{CH}_2=\text{CHC}_6\text{H}_5 \rightarrow \text{tBOOCH}_2\text{C}^\bullet\text{HC}_6\text{H}_5$	1,3
5	$\text{tBOO}^\bullet + \text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_5 \rightarrow \text{tBOOCH}_2\text{C}^\bullet(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$	2,9
6	$\text{tBOO}^\bullet + \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3 \rightarrow \text{tBOOH} + \text{C}_6\text{H}_5\text{C}^\bullet\text{H}_2$	0,010
7	$\text{tBOO}^\bullet + \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_3 \rightarrow \text{tBOOH} + \text{C}_6\text{H}_5\text{C}^\bullet\text{HCH}_3$	0,10
8	$\text{tBOO}^\bullet + \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{CH}_3)_2 \rightarrow \text{tBOOH} + \text{C}_6\text{H}_5\text{C}^\bullet(\text{CH}_3)_2$	0,22
9	$\text{tBOO}^\bullet + n\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3 \rightarrow \text{tBOOH} + n\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_5\text{C}^\bullet\text{H}_2$	0,0050
10	$\text{tBOO}^\bullet + n\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3 \rightarrow \text{tBOOH} + n\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{C}^\bullet\text{H}_2$	0,019

Примечание: tBOO^\bullet — трет-бутил-пероксидный радикал $(\text{CH}_3)_3\text{COO}^\bullet$.

Список рекомендуемой литературы и электронных ресурсов

1. Барановский, В. И. Квантовая механика и квантовая химия : учеб. пособие для вузов / В. И. Барановский. — М. : Академия, 2008. — 383 с.
2. Цирельсон, В. Г. Квантовая химия : Молекулы, молекулярные системы и твердые тела : учеб. пособие для вузов / В. Г. Цирельсон. — М. : БИНОМ. Лаборатория знаний, 2010. — 495 с.
3. Granovsky, Alex A. Firefly version 8 / Alex A. Granovsky. — URL : <http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html>.
4. wxMacMolPlt, Version 7.7. — URL : <http://brettbode.github.io/wxmacmolplt/>
5. NIST Computational Chemistry Comparison and Benchmark Database. NIST Standard Reference Database Number 101. Release 18. October 2016 / ed. Russell D. Johnson III. — URL : <http://cccbdb.nist.gov/>

Оглавление

1. Теоретические основы квантовой химии	3
1.1. Методы Хартри — Фока и Рутаана	3
1.2. Базисные наборы атомных орбиталей	5
1.3. Электронная корреляция и методы ее учета	7
1.4. Полуэмпирические методы квантовой химии	9
1.5. Методы теории функционала плотности	11
1.6. Поверхность потенциальной энергии	12
1.7. Квантово-химические теории реакционной способности	14
2. Программное обеспечение для квантово-химических расчетов	16
2.1. Программа Firefly	16
2.2. Вспомогательные утилиты	17
3. Методика проведения квантово-химических расчетов в программе Firefly	24
3.1. Структура входного файла	24
3.2. Структура выходного файла	26
3.3. Способы задания геометрии молекул	30
3.4. Оптимизация геометрии молекул в режиме поиска стационарных точек	33
3.5. Расчет гессiana	36
3.6. Оптимизация геометрии молекул в режиме поиска седловых точек	40
3.7. Спуск с седловой точки по внутренней координате реакции	44
4. Практикум по квантово-химическим расчетам	45
4.1. Лабораторная работа 1. Моделирование структуры и расчет энергии разрыва связей в органических молекулах	45
4.2. Лабораторная работа 2. Квантово-химический расчет свойств органических молекул	47

4.3. Лабораторная работа 3. Сравнение точности расчета свойств простейших молекул неэмпирическими методами..	48
4.4. Лабораторная работа 4. Квантово-химический расчет термодинамических функций молекулы.....	49
4.5. Лабораторная работа 5. Моделирование переходного состояния химической реакции	51
Список рекомендуемой литературы	
и электронных ресурсов.....	53

=====

Учебное издание

Тихонов Иван Викторович
Сирик Андрей Владимирович
Гробов Алексей Михайлович

ОСНОВЫ КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИХ РАСЧЕТОВ

Учебно-методическое пособие

Редактор, корректор М. Э. Левакова
Верстка М. Э. Леваковой

Подписано в печать 09.06.17. Формат 60×84 1/16.
Усл. печ. л. 3,25. Уч.-изд. л. 2,5.
Тираж 4 экз. Заказ

Оригинал-макет подготовлен
в редакционно-издательском отделе ЯрГУ

Ярославский государственный университет им. П. Г. Демидова.
150003, Ярославль, ул. Советская, 14.