

Экстремальные точки поверхности
потенциальной энергии.

Проведение расчетов реакций
молекулярного (нерадикального)
распада органических соединений.

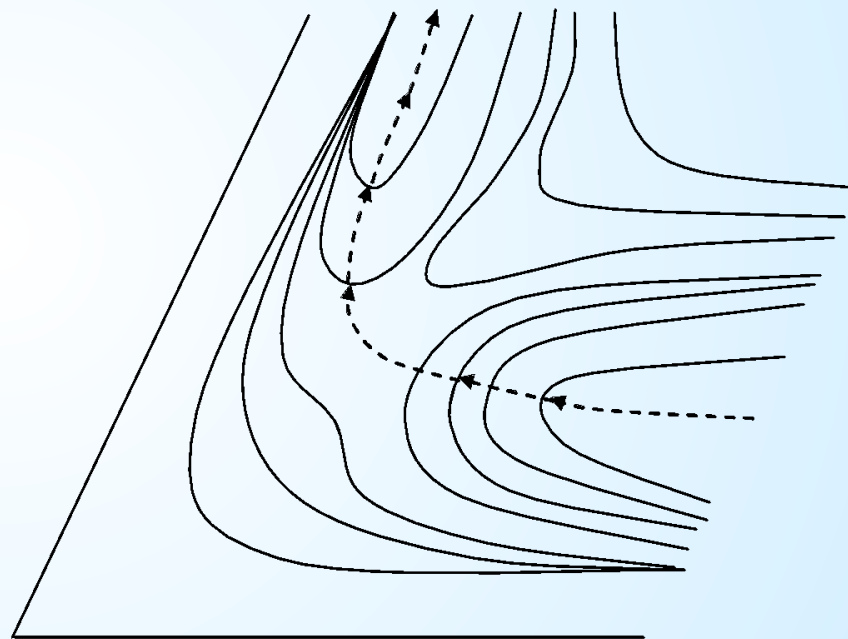
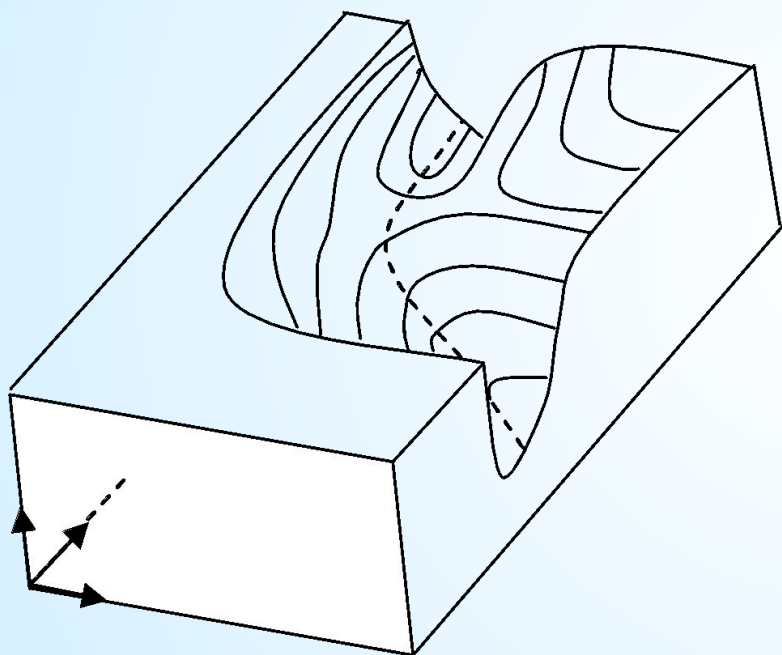
Анализ полученных результатов.

Этапы выполнения квантово-химического исследования

- постановка задачи исследования механизма реакции, куда входит поиск литературы по заданной тематике, выбор метода расчета и т.д.;
- оптимизация структур реагентов и продуктов, расчет их энтальпий образования, а также энтальпии реакции;
- **поиск переходного состояния, идентификация ПС (наличие одной отрицательной моды в матрице вторых производных);**
- доказательство принадлежности ПС исследуемому процессу;
- расчет термодинамических параметров реакции – энтальпии активации, энергии активации, энтропии активации и т.д.;
- выводы о возможности или невозможности протекания исследуемого процесса.

- Полная информация о механизме реакции должна включать установление последовательности элементарных стадий, а также данные о структуре и энергетике всех участников реакции, включая сольватационную оболочку, для каждой точки пути, ведущего от исходных для данной элементарной стадии соединений через переходные состояния (ПС) к продуктам. При этом предполагают, что переходное состояние реагирующей системы является обычной молекулой, в которой одно из колебаний заменено движением вдоль маршрута реакции

Изменение потенциальной энергии при протекании реакции



Для любой критической точки поверхности потенциальной энергии значение производных (градиент) по каждой независимой координате ядер q_i равны нулю, т.е.

$$\bar{g} = \left(\frac{\partial E}{\partial q_1}; \frac{\partial E}{\partial q_2}; \frac{\partial E}{\partial q_3} \dots \frac{\partial E}{\partial q_{3N-6}} \right) = (0, 0, 0 \dots 0)$$

Расчет вторых производных энергии по всем координатам позволяет охарактеризовать природу экстремальной точки (минимум, максимум и т.д.). В общем виде набор вторых производных энергии образует матрицу (гессиан) H :

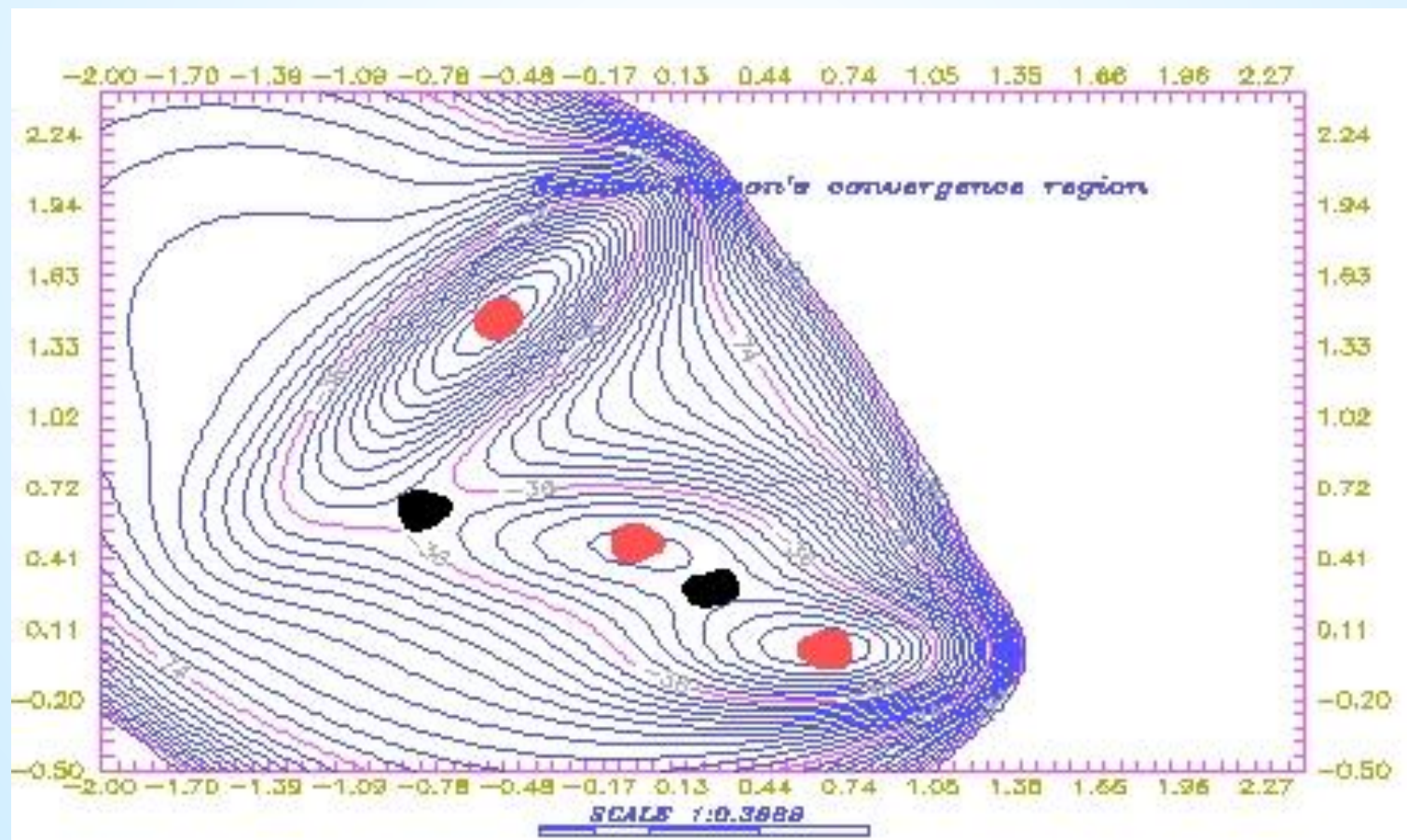
$$H = \begin{bmatrix} \frac{\partial^2 E}{\partial q_1^2} & \frac{\partial^2 E}{\partial q_1 \partial q_2} & \dots & \frac{\partial^2 E}{\partial q_1 \partial q_{3N-6}} \\ \frac{\partial^2 E}{\partial q_2 \partial q_1} & \frac{\partial^2 E}{\partial q_2^2} & \dots & \frac{\partial^2 E}{\partial q_2 \partial q_{3N-6}} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \frac{\partial^2 E}{\partial q_{3N-6} \partial q_1} & \frac{\partial^2 E}{\partial q_{3N-6} \partial q_2} & \dots & \frac{\partial^2 E}{\partial q_{3N-6}^2} \end{bmatrix}$$

Поиск переходных состояний на поверхности потенциальной энергии

Если силовые константы нормальных колебаний системы имеют одно отрицательное собственное значение, то данная точка соответствует седловой точке и в структурном отношении характеризует переходное состояние (ПС) реакции.

Переходное состояние может быть, например, локализовано по методу следования вдоль собственного вектора матрицы Гессе в направлении с наименьшей (предположительно отрицательной) кривизной. Иногда метод позволяет рассчитать переходное состояние даже, когда в нулевом приближении все собственные числа гессиана положительны.

- Если мы каким-либо способом нашли область переходного состояния, которая является достаточно узкой на поверхности потенциальной энергии (черные пятна на ППЭ) и хорошо аппроксимируется квадратичной функцией, локализация переходного состояния успешно и быстро осуществляется методом Ньютона-Рафсона, который мы подробно рассматривали на предыдущих занятиях.



Поиск переходных состояний на поверхности потенциальной энергии

Также как и для оптимизации структур минимумов, поиск переходных состояний представляет собой итерационную процедуру, продолжающуюся до достижения некоторых критериев сходимости (КС). Напомним, что в Gaussian используется четыре критерия сходимости: два относящихся к рассчитываемой силе (градиенту) и два к геометрическим изменениям.

Время расчета зависит от задания начальной геометрии системы.

Критерии сходимости в Gaussian

В программе GAUSSIAN используются следующие критерии сходимости (КС) (приведены значения, используемые по умолчанию, в атомных единицах):

- **градиент энергии (отрицательная сила)** должен быть близок к 0 (в частности максимальный компонент силы должен быть ниже значения 0.00045 а.е.);
- **среднеквадратичное значение силы** должно быть близко к 0 (ниже допустимого значения 0.0003 а.е.);
- **рассчитываемое смещение для следующего шага** должно быть меньше определенного граничного значения 0.0018 а.е.;
- **среднеквадратичное значение смещения для следующего шага** должно быть ниже граничного значения 0.0012 а.е.

Эти КС можно легко изменить (увеличить или уменьшить), тем самым изменить точность расчета с помощью некоторого набора «ключевых слов» в «маршрутной строке» исходного файла программы Gaussian.

Критерии сходимости в Gaussian

Представленные КС предотвращают преждевременное завершение расчета. Например, если система находится в низкой, почти плоской долине ППЭ (рис. 16 (а)), то сила будет близка к 0, а шаги остаются достаточно большими. Поэтому оптимизация будет «двигаться» к дну долины, а не останавливаться в первой же точке, где градиент энергии будет близок к 0. Или, другой крайний случай, система находится на очень крутом спуске ППЭ (рис. 16 (б)), размер шага будет очень маленьким, тогда как сила будет большой. Если бы использовался только критерий «размера шага», оптимизация встала бы на склоне, не достигнув области минимума или ПС.

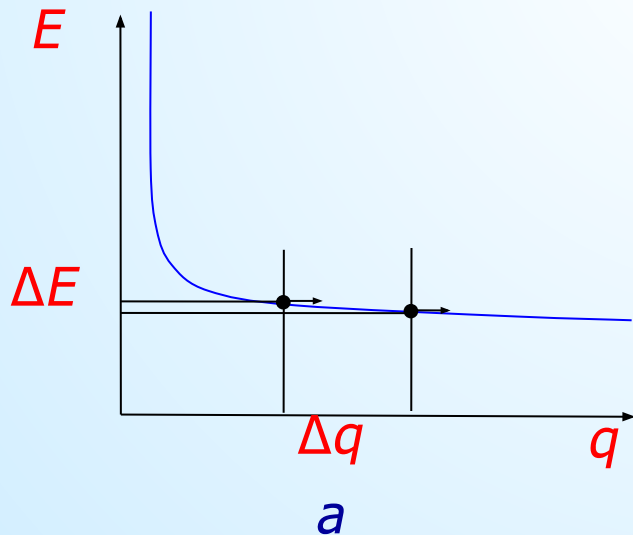
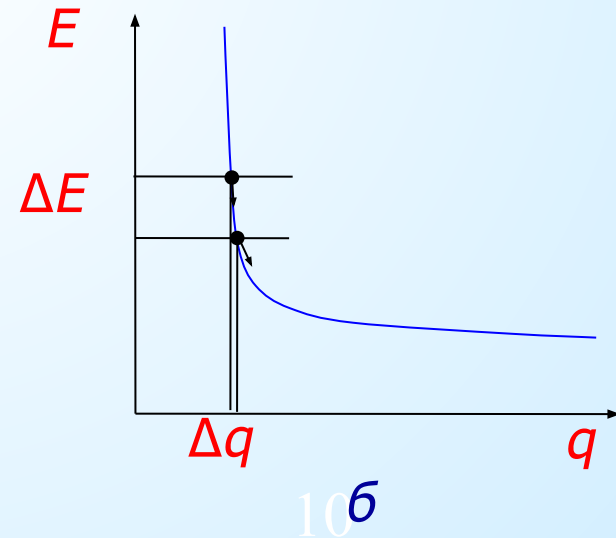


Рис. 16



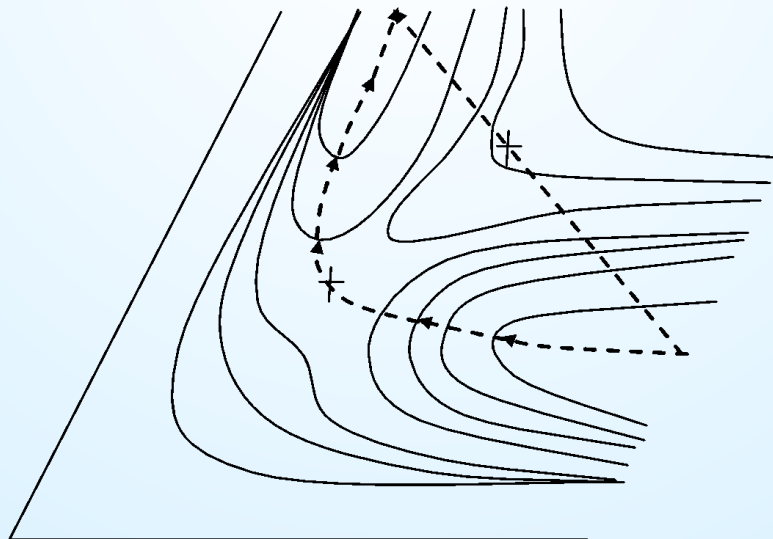
106

Методы поиска переходных состояний

1. Методы линейного и квадратичного транзита.
2. Метод «реакционной координаты».
3. Методы прямого поиска переходного состояния.

Методы линейного транзита.

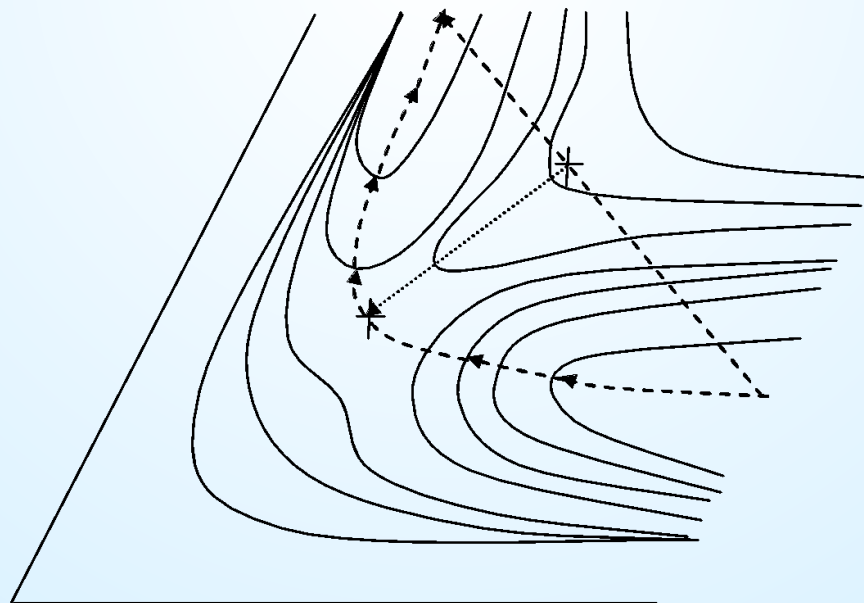
1. Машина автоматически сама создает исходную структуру для расчета переходного состояния по заданным структурам реагента и продукта: каждому геометрическому параметру присваивается среднее значение между значениями параметров в реагенте и в продукте реакции. Например, если связь в реагенте имела значение 150 пм, а в продукте – стала 190 пм, то в исходной структуре для поиска ПС это значение будет 170 пм.
2. Нахождение переходного состояния как максимума на линии, соединяющей реагенты и продукты



Методы квадратичного транзита.

Методы квадратичного транзита подразделяются на два типа.

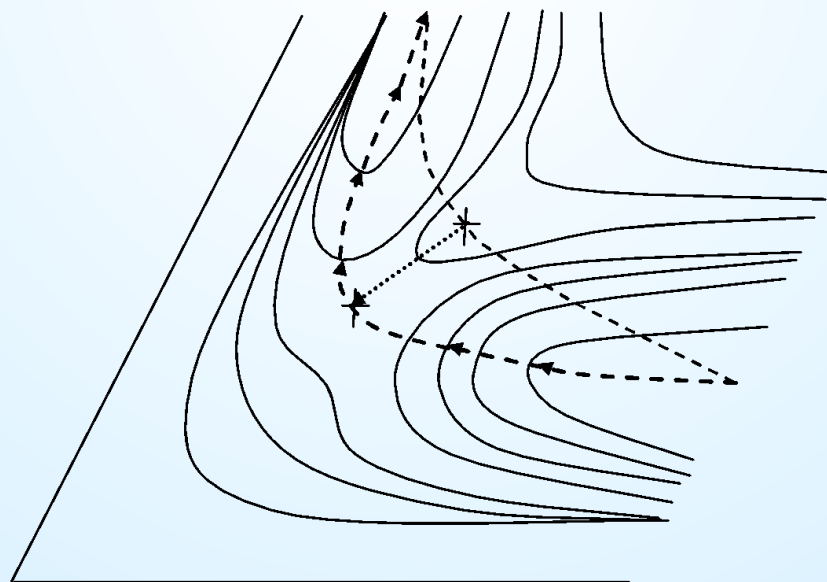
- Основаны на методе линейного транзита, т.е. сначала выполняют поиск максимума на линии, соединяющей реагенты и продукт, а затем осуществляют нахождение переходного состояния как минимума на линии, перпендикулярной к линии, соединяющей реагенты и продукты и проходящей через эту точку максимума (в Gaussian – Quadratic Synchronous Transit Approach 2 (QST2))



Методы квадратичного транзита.

Методы квадратичного транзита подразделяются на два типа.

2. Находят максимум в сечении поверхности потенциальной энергии по параболе, проведенной через три точки – реагент, исходная структура переходного состояния, заданная исследователем, и продукт реакции, осуществляют дальнейший поиск седловой точки, на линии, перпендикулярной к касательной в точке максимума параболического сечения (в Gaussian – Quadratic Synchronous Transit Approach 3 (QST3))



Методы квадратичного транзита.

- Недостатком этих методов является то, что если поверхность сильно искривлена, то структура ПС будет далека от реальности и наш расчет будет неудачным.
- В Gaussian эти методы реализуются заданием параметров **QST2** и **QST3** ключевого слова **Opt**, т.е. в маршрутной строке входного файла Gaussian мы должны записать **Opt=(QST2,...)** или **Opt=(QST3,...)**.

Метод «реакционной координаты».

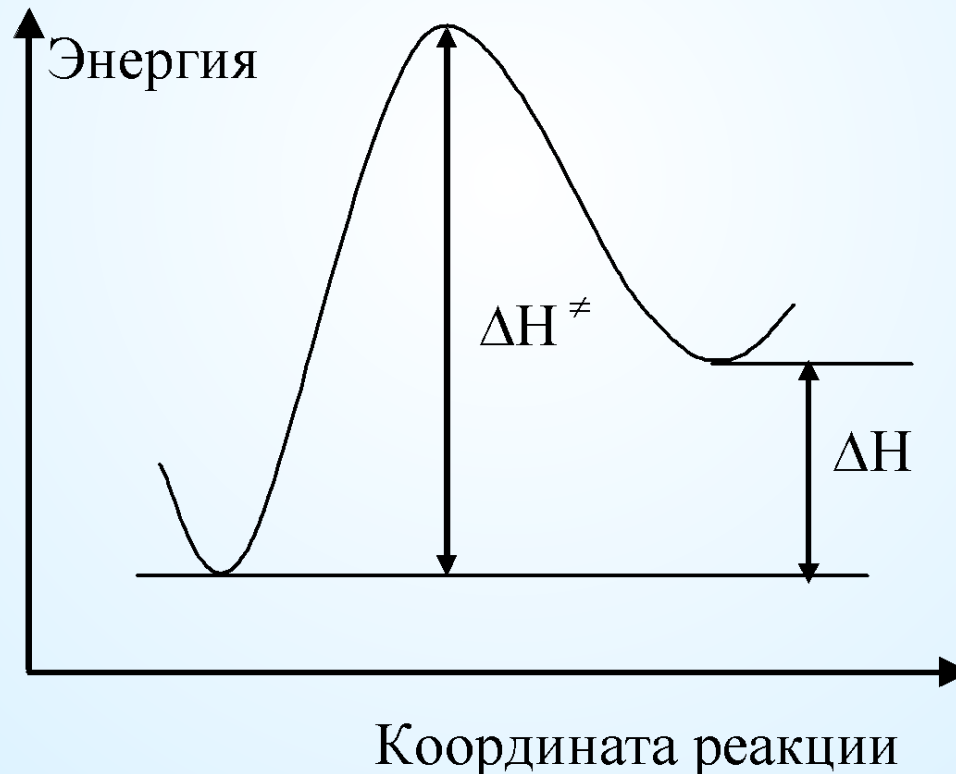
- Выделяют одну из координат q_i системы, обычно претерпевающую наиболее существенные изменения в ходе реакции и постепенно варьируют ее, оптимизируя в каждой точке все или часть остальных независимых переменных. Построив затем кривую зависимости энергии (E) от q_i , определяют высшую точку и ее задают в качестве исходной для локализации переходного состояния.
- В Gaussian метод реакционной координаты задается ключевым словом **SCAN**.

Прямой поиск переходного состояния

- Этот способ требует задания исходной структуры переходного состояния самостоятельно, например, на основании анализа энергетического эффекта реакции (постулат Хэммонда).
- Работает лучше методов линейного и квадратичного транзита, однако для начинающих исследователей является достаточно сложным.
- В Gaussian прямой поиск переходного состояния реализуется с помощью задания параметра **TS** ключевого слова **Opt**, т.е. в маршрутной строке входного файла Gaussian мы должны записать **Opt=(TS,...)**.

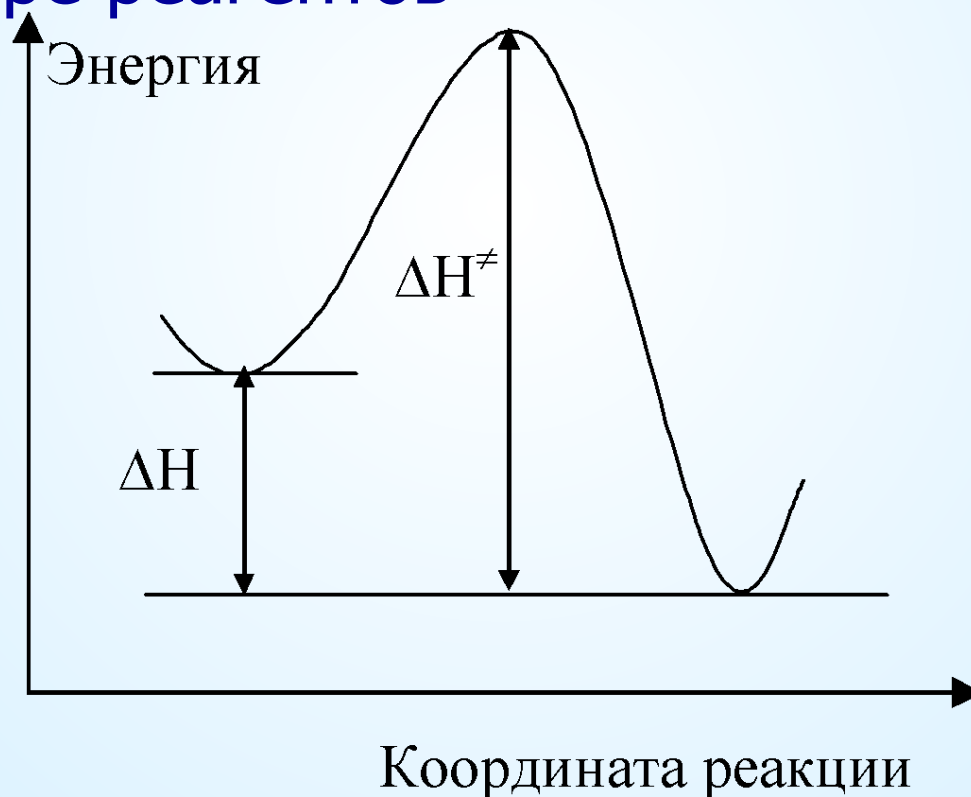
Постулат Хэммонда

- Если реакция эндотермическая, то структура переходного состояния должна быть близка к структуре продуктов реакции



Постулат Хэммонда

- Если реакция экзотермическая, то структура переходного состояния должна быть близка к структуре реагентов



Постулат Хэммонда

- Если реакция теплонейтральная, то структура переходного состояния лежит примерно по середине между реагентами и продуктами



Прямой поиск переходного состояния

Рекомендуется добавить еще один из двух параметров – **EF** или **GDIIS**:

- **EF** указывает, что должен использоваться алгоритм Бейкера (следование собственному вектору) оптимизации единичного вектора вместо стандартного алгоритма Берни. Напомню, что алгоритм Бейкера хотя и является значительно более медленным по сравнению с алгоритмом Берни, однако более надежен при поиске переходных состояний, начиная с точки, в которой имеется два или более отрицательных собственных значений в матрице вторых производных. Таким образом, в маршрутной строке должно появиться ключевое слово **Opt=(TS,EF,...)**. Ограничение использования этого метода – 50 переменных.
- **GDIIS** определяет использование модифицированного GDIIS алгоритма, который рекомендуется задавать для больших систем и для систем, имеющих плоские поверхности потенциальной энергии, а также при оптимизации с повышенной точностью (**Opt=Tight**). Для полуэмпирических расчетов этот параметр является параметром по умолчанию. Таким образом, в маршрутной строке должно появиться ключевое слово **Opt=(TS,GDIIS,...)**.

Поиск переходных состояний методом квадратичного транзита QST2 в Gaussian

Для поиска переходных состояний методом квадратичного транзита QST2 входной файл Gaussian в общем виде должен включать:

% (специальный раздел)

(маршрутная строка)

Комментарий 1 (раздел комментариев)

Спецификация молекулы 1 (спецификация молекулы)

Комментарий 2 (раздел комментариев)

Спецификация молекулы 2 (спецификация молекулы)

где *Спецификация молекулы 1* – это оптимизированная структура исходного вещества (реагента или продукта); *Комментарий 1* – комментарий, который относится к первой структуре; *Спецификация молекулы 2* – это оптимизированная структура исходного вещества (продукта или реагента); *Комментарий 2* – комментарий, который относится ко второй структуре.

Все разделы, кроме первых двух, отделены друг от друга пустыми строками.

Поиск переходных состояний методом квадратичного транзита QST2 в Gaussian

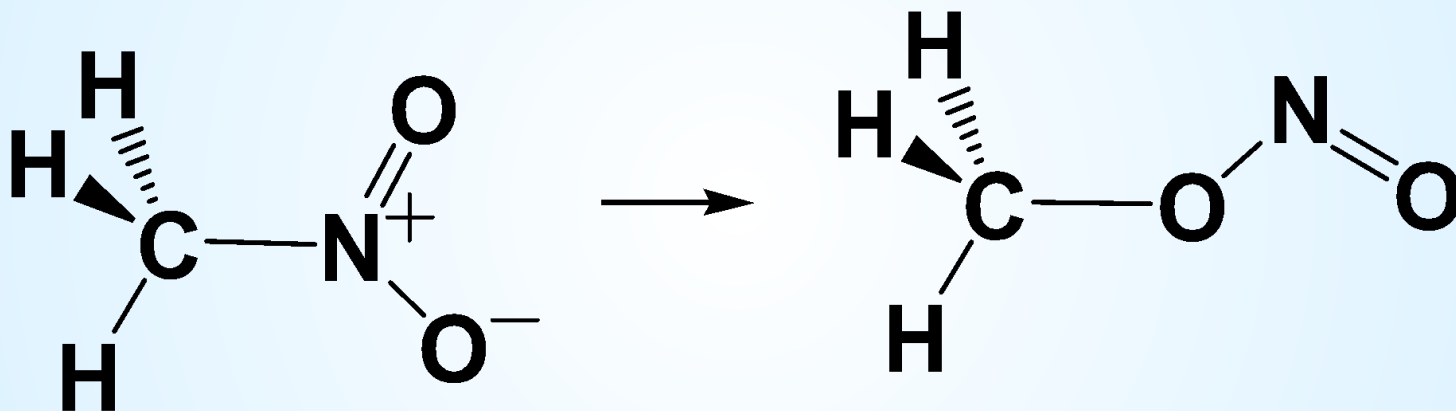
Разделы спецификаций молекул, как и в случае поиска минимумов, должны содержать в первой строке информацию о заряде и мультиплетности системы, а в последующих – структуры молекул, записанные в декартовой системе координат или в виде z-матриц.

При этом важно помнить, что:

- порядок атомов в молекуле 1 и в молекуле 2 должен быть идентичным, если используется декартовая система координат,
- символьные части z-матриц должны быть идентичными, если для задания геометрии молекул 1 и 2 используются z-матрицы.

Поиск переходных состояний мономолекулярных реакций методом квадратичного транзита QST2 в Gaussian

Например, для реакции нитро-нитритной перегруппировки нитрометана:



входной файл Gaussian для поиска переходного состояния методом квадратичного транзита QST2 будет иметь следующий вид:

Входной файл Gaussian для поиска переходного состояния мономолекулярных реакций методом квадратичного транзита QST2 в декартовых координатах

```
%mem=200Mb
%chk=NNR_QST2.chk
#N PM3 Opt=(QST2,CalcAll,MaxCycle=100) Freq SCF=(InCore,MaxCycle=500) Trans=Incore
```

CH3NO2

```
0 1
C,0,0.,-0.0410500633,-1.3420275809
N,0,0.,0.0026316103,0.1709896535
O,0,1.0634469536,0.0222230211,0.7560804512
O,0,-1.0634469536,0.0222230211,0.7560804512
H,0,0.,0.9780613312,-1.7585627479
H,0,0.8893434678,-0.5528752808,-1.7417432807
H,0,-0.8893434678,-0.5528752808,-1.7417432807
```

CH3ONO

```
0 1
C,0,-0.3462456768,0.,-1.596720065
N,0,-0.3719047138,0.,0.7604647525
O,0,0.424342124,0.,-0.4195842495
O,0,0.3509681878,0.,1.6707179702
H,0,-0.9706099661,-0.8962464405,-1.6871582841
H,0,-0.9706099661,0.8962464405,-1.6871582841
H,0,0.4195444953,0.,-2.3776860745
```

Входной файл Gaussian для поиска переходного состояния мономолекулярных реакций методом квадратичного транзита QST2 при использовании z-матриц

```
%mem=200Mb
%chk=NNR_QST2.chk
#N PM3 Opt=(QST2,CalcAll,MaxCycle=100) Freq
SCF=(InCore,MaxCycle=500) Trans=Incore
```

CH3NO2

```
0 1
C
N,1,R2
O,2,R3,1,A3
O,2,R4,1,A4,3,D4,0
H,1,R5,2,A5,3,D5,0
H,1,R6,2,A6,3,D6,0
H,1,R7,2,A7,3,D7,0
```

Variables:

```
R2=1.51364766
R3=1.21393348
R4=1.21393348
R5=1.1009494
R6=1.10121274
R7=1.10121274
A3=118.83208312
A4=118.83208312
A5=110.57730452
A6=112.1009435
A7=112.1009435
D4=179.70923708
D5=-89.85461854
D6=29.49438036
D7=150.79638256
```

CH3ONO

```
0 1
C
N,1,R2
O,2,R3,1,A3
O,2,R4,1,A4,3,D4,0
H,1,R5,2,A5,3,D5,0
H,1,R6,2,A6,3,D6,0
H,1,R7,2,A7,3,D7,0
```

Variables:

```
R2=2.35732447
R3=1.42356056
R4=1.16237092
R5=1.0960235
R6=1.0960235
R7=1.09377443
A3=33.38613497
A4=140.9216689
A5=94.37645457
A6=94.37645457
A7=136.18579973
D4=0.
D5=124.90350564
D6=-124.90350564
D7=0.
```

(Продолжается ниже)

Задание входного файла Gaussian для поиска переходного состояния методом квадратичного транзита QST2 с помощью программ визуализации (GaussView)

Самый простой способ задания входного файла для поиска переходного состояния методом квадратичного транзита QST2 – это воспользоваться программой визуализации, например, GaussView 5.0. Для этого необходимо открыть в GaussView выходные файлы Gaussian (*.out), полученные при оптимизации геометрии реагентов и продуктов исследуемой реакции. При этом откроется два отдельных окна построения молекул, содержащие оптимизированные структуры исходных соединений. Для удобства можно сразу включить нумерацию атомов в молекулах (меню **View** => команда **Labels**) (Рис. 1).

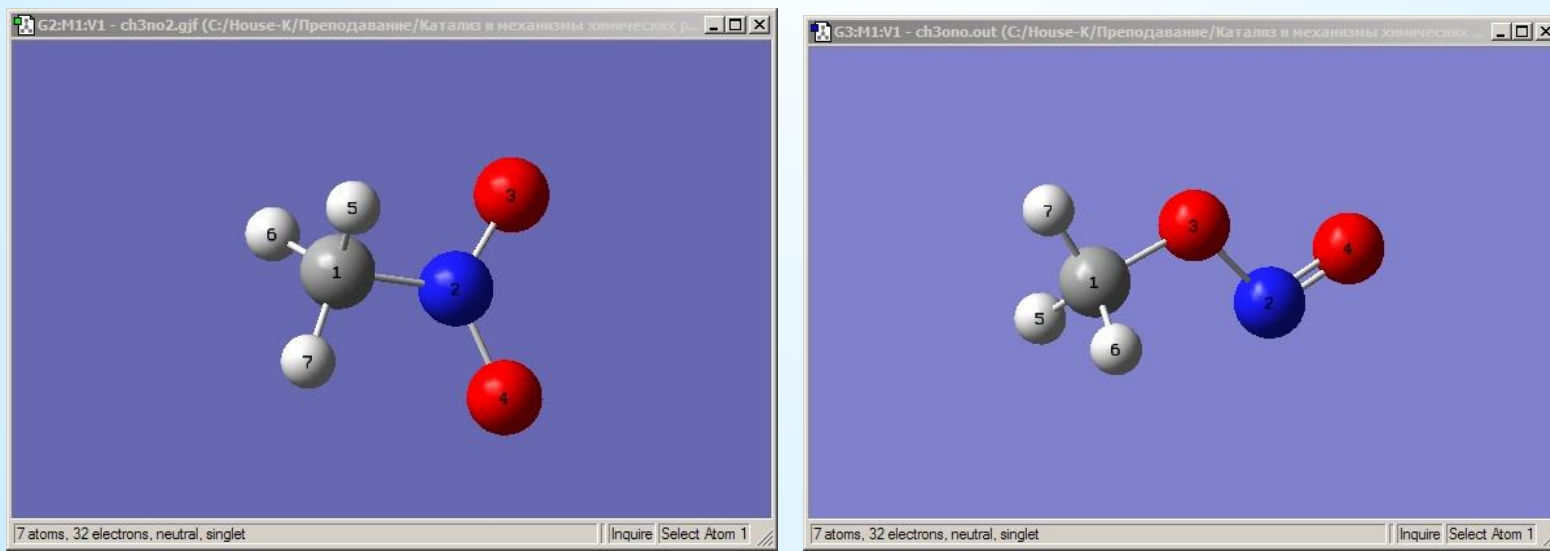




Рис.1

Задание входного файла Gaussian для поиска переходного состояния методом квадратичного транзита QST2 с помощью программ визуализации (GaussView)

Затем, используя кнопку выделения молекулы  на панели инструментов или окна **Builder**, которое открывается, если установить галочку напротив команды **Builder** меню **View**, необходимо выделить одну из структур, например, в нашем случае метилнитрит (Рис.2). Выделенную структуру нужно скопировать с помощью команды **Copy** меню **Edit** или нажатием сочетанием клавиш на клавиатуре **Ctrl+C**. Снять выделение можно нажатием кнопки  на панели инструментов или окна **Builder**.

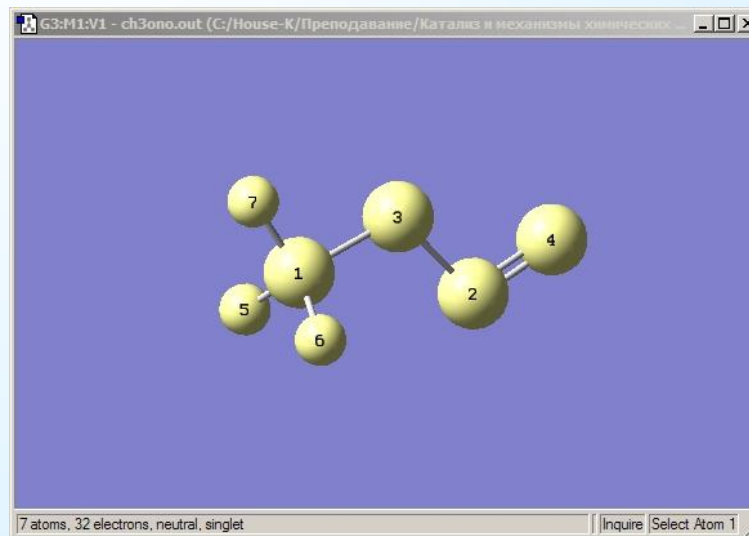
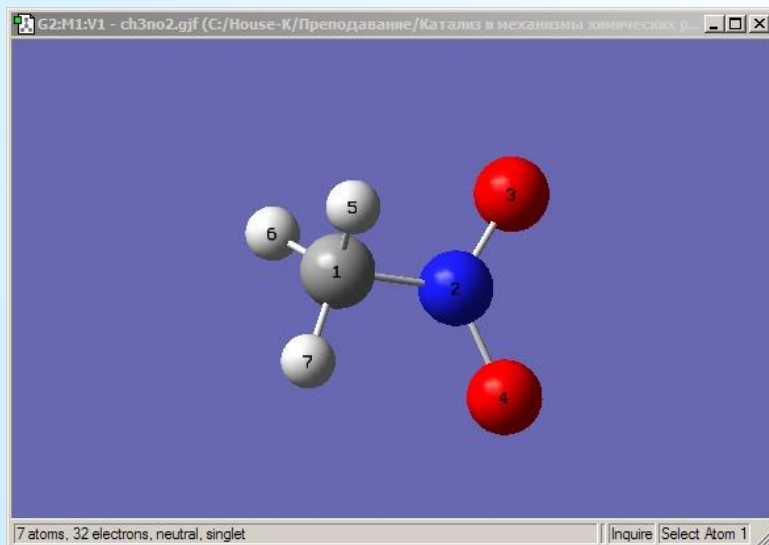


Рис.2

Задание входного файла Gaussian для поиска переходного состояния методом квадратичного транзита QST2 с помощью программ визуализации (GaussView)

Дальше необходимо перейти в первое окно построения и выполнить вставку структуры с помощью команды **Edit ⇒ Paste ⇒ Add to Molecule Group** (Рис. 3) или нажав комбинацию клавиш на клавиатуре **Ctrl+V**. Окно со второй молекулой после вставки ее в первое можно закрыть.

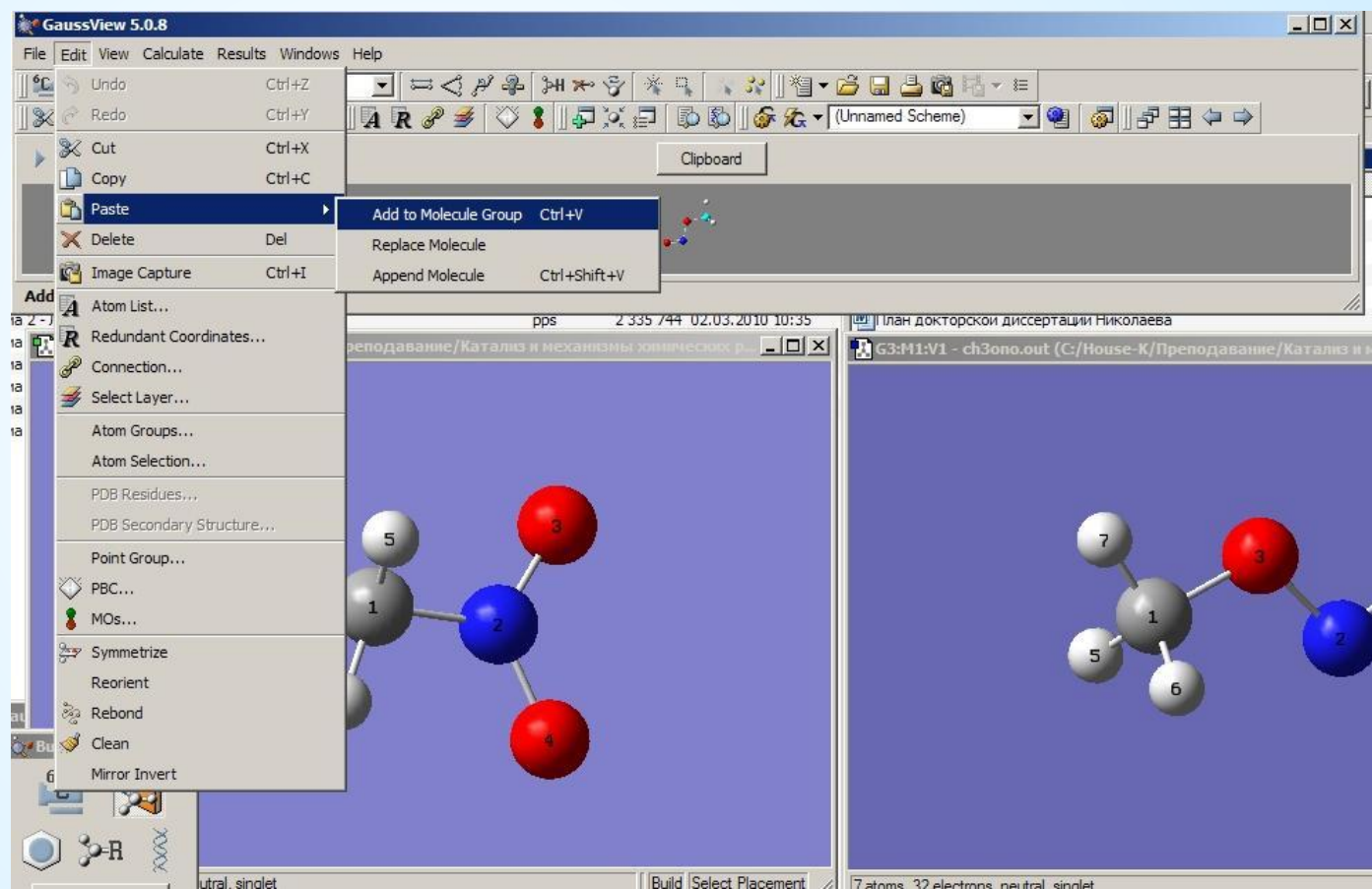


Рис.3

Задание входного файла Gaussian для поиска переходного состояния методом квадратичного транзита QST2 с помощью программ визуализации (GaussView)

Окно со вставленной структурой видоизменяется. В левом верхнем углу окна появляется информация о количестве структур (2) и номер текущей структуры

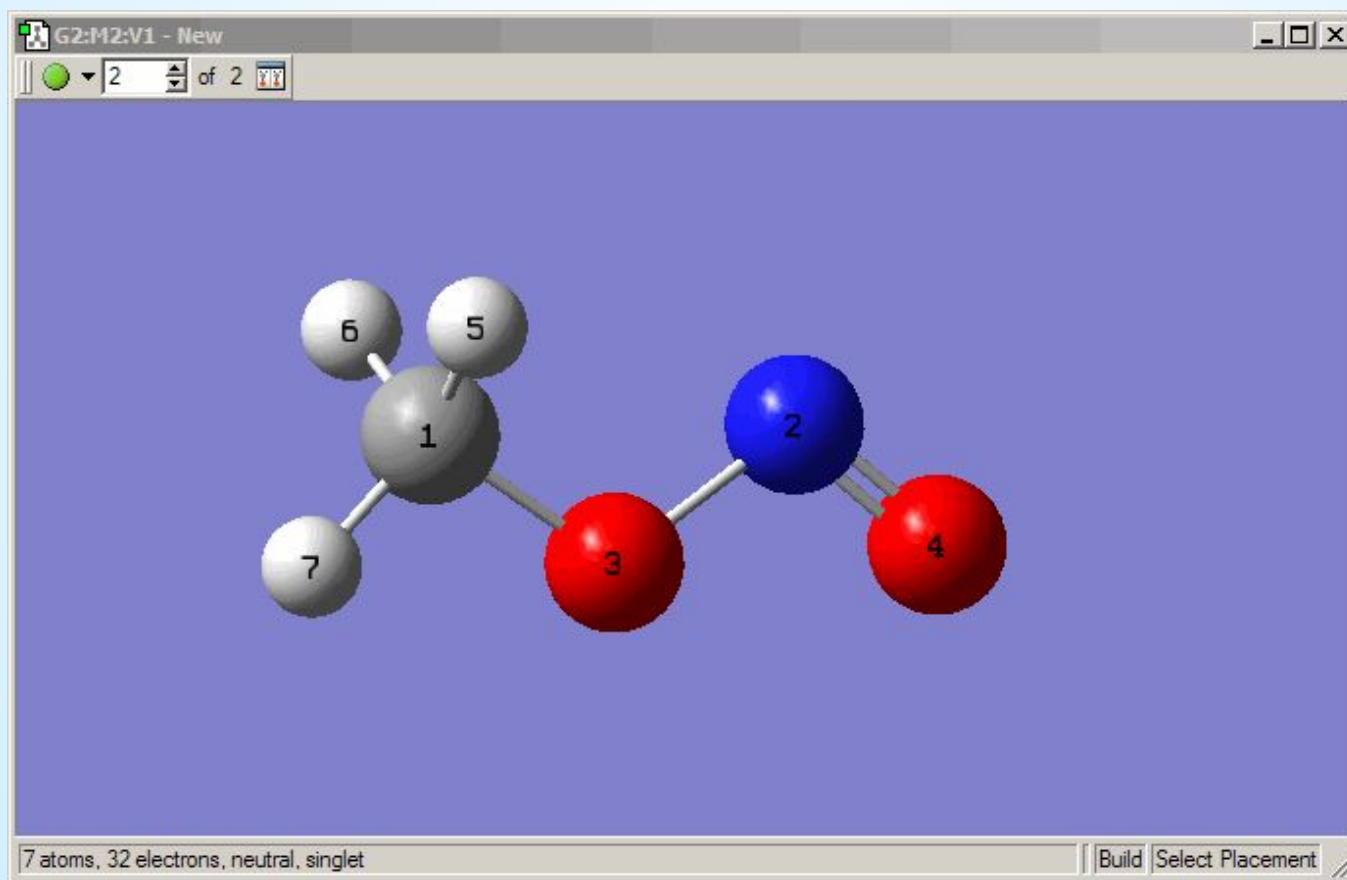
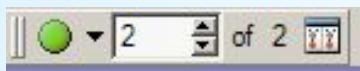



Рис.4

Задание входного файла Gaussian для поиска переходного состояния методом квадратичного транзита QST2 с помощью программ визуализации (GaussView)

Удобнее вывести на экран обе структуры (Рис. 5), нажав кнопку  окна построения. При этом молекулы в подокнах можно развернуть и подвинуть так, чтобы было удобно отслеживать нумерацию атомов (напомним, что она должна быть одинаковой в обеих структурах). Переключения между подокнами осуществляется щелчком мыши по их заголовкам.

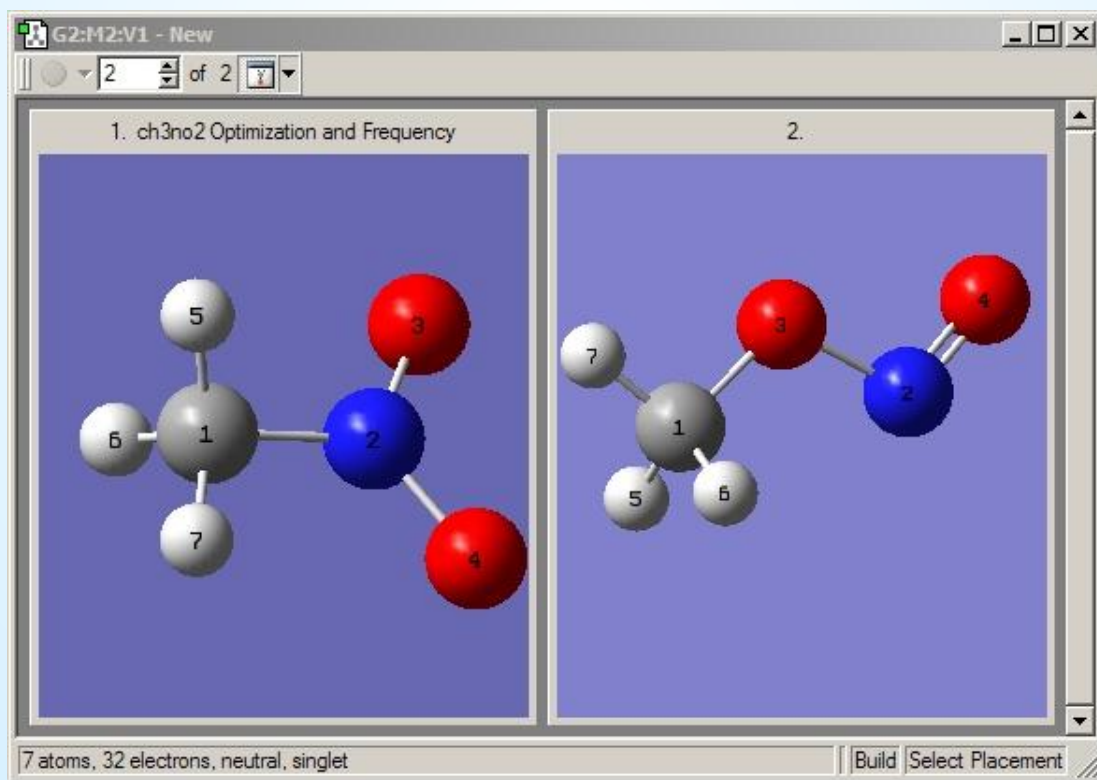



Рис.5

Задание входного файла Gaussian для поиска переходного состояния методом квадратичного транзита QST2 с помощью программ визуализации (GaussView)

Вообще обычно GaussView перенумеровывает атомы во вставляемой геометрии автоматически согласно первой структуры. Однако эта нумерация бывает не всегда точной. Первоначальную перенумеровку атомов можно выполнить с помощью команды **Connection** меню **Edit** (Рис.3) или нажатием кнопки  на панели инструментов, которые открывают окно **Connection Editor** (Рис. 6). В этом окне необходимо нажать кнопку **Enable Autofixing** (при этом она поменяется на кнопку **Disable Autofixing**). Проверить соответствие номеров атомов в двух молекулах можно нажатием кнопки вверх–вниз или введением номера атома в поле **Reference atom**. Соответствующие атомы выделяются в обоих подокнах. В этом же окне **Connection Editor** можно выполнить команду **Opt All** в поле **Z-Matrix Tools**, если Вы хотите использовать z-матрицы во входном файле поиска переходного состояния. После чего нажать кнопку **Ok**.

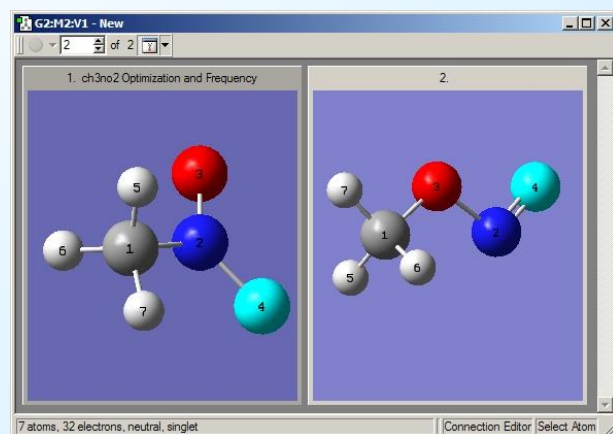
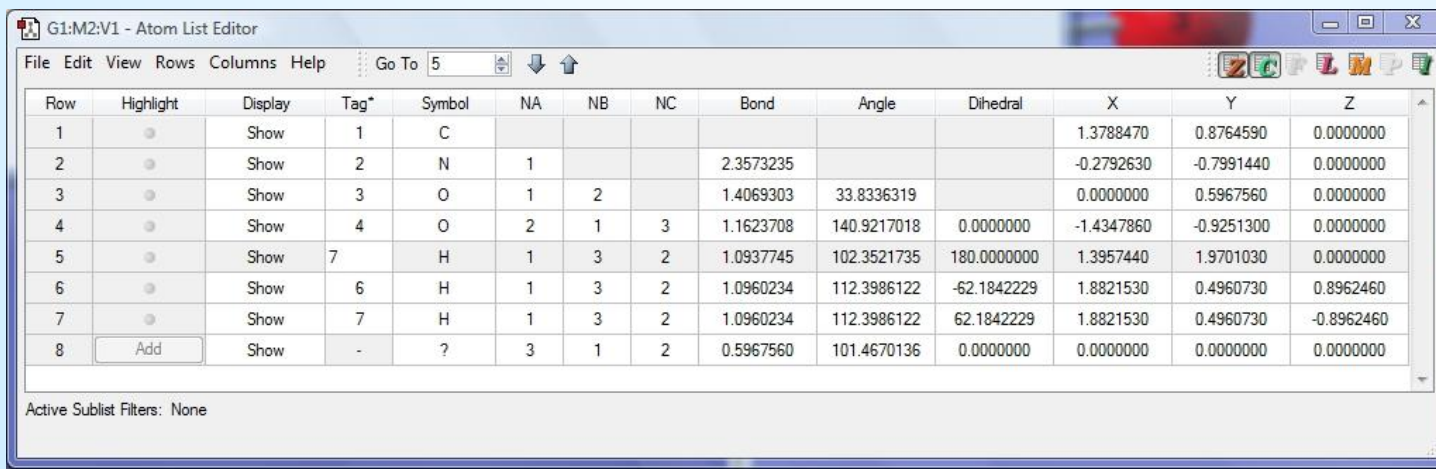


Рис.6

Задание входного файла Gaussian для поиска переходного состояния методом квадратичного транзита QST2 с помощью программ визуализации (GaussView)

Иногда автоматическая нумерация неправильно соотносит атомы водорода, например, в метильной группе, провоцируя тем самым в искомом переходном состоянии дополнительное торсионное вращение. Для окончательной перенумерации можно использовать окно **Atom List Editor**, которое открывается после выполнения команды **Atom List...** меню **Edit** или нажатие кнопки  на панели инструментов. На экране появляется одна z-матрица соответствующая структуре активного в данный момент подокна. Переключение между подокнами осуществляется щелчком мыши по заголовку подокна. При этом информация соответствует в окне Atom List Editor изменяется в соответствии с активной структурой. Нумерацию атомов можно сменить при внесении соответствующих исправлений в поле **Tag** одной из z-матриц в соответствие с другой (Рис. 7). Например, номер пятого атома одной из структур требуется сменить на седьмой. Для этого нужно войти в поле **Tag** с номером 5, заменить его на 7 и подтвердить замену, нажав клавишу **Enter**. При этом все остальные номера и геометрические параметры для данной структуры перестроятся автоматически.



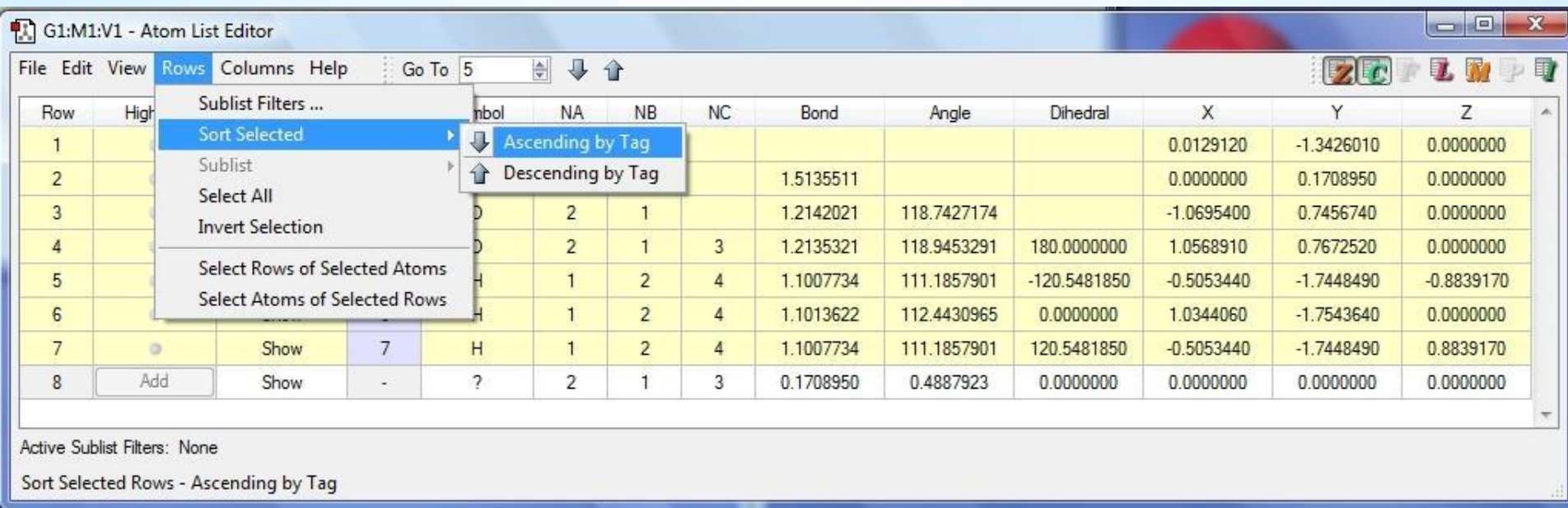
The screenshot shows the 'Atom List Editor' window with a table of atom data. The table has columns for Row, Highlight, Display, Tag, Symbol, NA, NB, NC, Bond, Angle, Dihedral, X, Y, and Z. The 'Tag' column is highlighted in the fifth row, where the value is 7. The 'Go To' field at the top is set to 5.

Row	Highlight	Display	Tag*	Symbol	NA	NB	NC	Bond	Angle	Dihedral	X	Y	Z
1	<input type="radio"/>	Show	1	C							1.3788470	0.8764590	0.0000000
2	<input type="radio"/>	Show	2	N	1			2.3573235			-0.2792630	-0.7991440	0.0000000
3	<input type="radio"/>	Show	3	O	1	2		1.4069303	33.8336319		0.0000000	0.5967560	0.0000000
4	<input type="radio"/>	Show	4	O	2	1	3	1.1623708	140.9217018	0.0000000	-1.4347860	-0.9251300	0.0000000
5	<input type="radio"/>	Show	7	H	1	3	2	1.0937745	102.3521735	180.0000000	1.3957440	1.9701030	0.0000000
6	<input type="radio"/>	Show	6	H	1	3	2	1.0960234	112.3986122	-62.1842229	1.8821530	0.4960730	0.8962460
7	<input type="radio"/>	Show	7	H	1	3	2	1.0960234	112.3986122	62.1842229	1.8821530	0.4960730	-0.8962460
8	<input type="radio"/>	Show	-	?	3	1	2	0.5967560	101.4670136	0.0000000	0.0000000	0.0000000	0.0000000

Рис. 7

Задание входного файла Gaussian для поиска переходного состояния методом квадратичного транзита QST2 с помощью программ визуализации (GaussView)

Для удобства после внесения изменений можно осуществить сортировку по номеру атомов. Для этого необходимо выделить столбец Tag, щелкнув курсором мыши по его заголовку, и выполнить команду **Rows** ⇒ **Sort Selected** ⇒ **Ascending by Tag** (Рис. 8).



The screenshot shows the 'Atom List Editor' window with a table of atom data. The 'Rows' menu is open, and the 'Sort Selected' option is selected, showing a sub-menu with 'Ascending by Tag' and 'Descending by Tag' options. The table data is as follows:

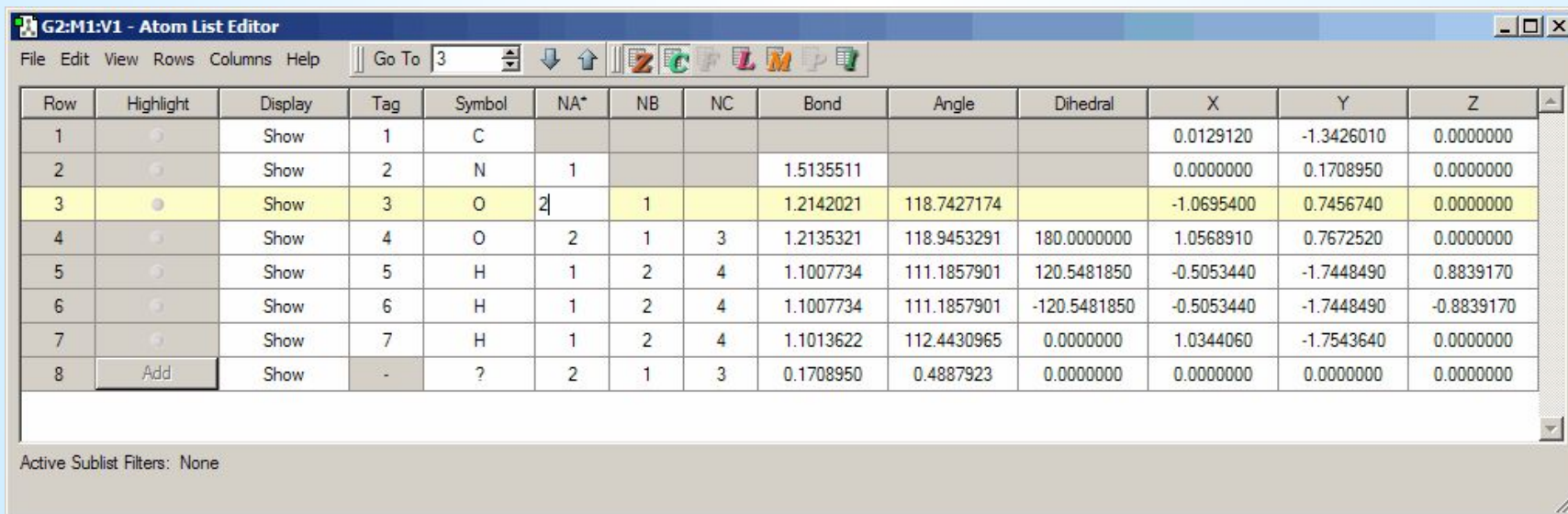
Row	High	Symbol	NA	NB	NC	Bond	Angle	Dihedral	X	Y	Z
1									0.0129120	-1.3426010	0.0000000
2						1.5135511			0.0000000	0.1708950	0.0000000
3		O	2	1		1.2142021	118.7427174		-1.0695400	0.7456740	0.0000000
4		O	2	1	3	1.2135321	118.9453291	180.0000000	1.0568910	0.7672520	0.0000000
5		H	1	2	4	1.1007734	111.1857901	-120.5481850	-0.5053440	-1.7448490	-0.8839170
6		H	1	2	4	1.1013622	112.4430965	0.0000000	1.0344060	-1.7543640	0.0000000
7		Show	7			1.1007734	111.1857901	120.5481850	-0.5053440	-1.7448490	0.8839170
8	Add	Show	-			0.1708950	0.4887923	0.0000000	0.0000000	0.0000000	0.0000000

Active Sublist Filters: None
Sort Selected Rows - Ascending by Tag

Рис.8

Задание входного файла Gaussian для поиска переходного состояния методом квадратичного транзита QST2 с помощью программ визуализации (GaussView)

Если для поиска переходного состояния Вы хотите использовать декартовые координаты, то после внесения указанных исправлений можно закрыть окно **Atom List Editor**. Если Вы хотите исходные структуры записать в виде z-матриц, то в окне **Atom List Editor** нужно также изменить **NA**, **NB** и **NC** так, чтобы эти части были идентичными для обеих структур (Рис. 9).




The screenshot shows the 'Atom List Editor' window for a Gaussian calculation. The window title is 'G2:M1:V1 - Atom List Editor'. The menu bar includes 'File', 'Edit', 'View', 'Rows', 'Columns', and 'Help'. The 'Go To' field is set to '3'. The toolbar contains icons for 'Z', 'C', 'F', 'L', 'M', 'P', and a green checkmark. The main table lists atoms with columns for Row, Highlight, Display, Tag, Symbol, NA*, NB, NC, Bond, Angle, Dihedral, X, Y, and Z. Row 3 is highlighted in yellow. The status bar at the bottom indicates 'Active Sublist Filters: None'.

Row	Highlight	Display	Tag	Symbol	NA*	NB	NC	Bond	Angle	Dihedral	X	Y	Z
1	<input type="radio"/>	Show	1	C							0.0129120	-1.3426010	0.0000000
2	<input type="radio"/>	Show	2	N	1			1.5135511			0.0000000	0.1708950	0.0000000
3	<input checked="" type="radio"/>	Show	3	O	2	1		1.2142021	118.7427174		-1.0695400	0.7456740	0.0000000
4	<input type="radio"/>	Show	4	O	2	1	3	1.2135321	118.9453291	180.0000000	1.0568910	0.7672520	0.0000000
5	<input type="radio"/>	Show	5	H	1	2	4	1.1007734	111.1857901	120.5481850	-0.5053440	-1.7448490	0.8839170
6	<input type="radio"/>	Show	6	H	1	2	4	1.1007734	111.1857901	-120.5481850	-0.5053440	-1.7448490	-0.8839170
7	<input type="radio"/>	Show	7	H	1	2	4	1.1013622	112.4430965	0.0000000	1.0344060	-1.7543640	0.0000000
8	<input type="radio"/>	Show	-	?	2	1	3	0.1708950	0.4887923	0.0000000	0.0000000	0.0000000	0.0000000

Рис.9

Задание входного файла Gaussian для поиска переходного состояния методом квадратичного транзита QST2 с помощью программ визуализации (GaussView)

И, наконец, чтобы GaussView сохранил обе структуры в одном файле, необходимо зайти в окно Gaussian Calculation Setup, которое открывается выполнением одноименной команды меню Calculate или комбинацией клавиш Ctrl+G или нажатием кнопки  на панели инструментов, и выбрать на вкладке Job Type Optimization или Opt+Freq и в поле Optimize to a указать TS (QST2) (Рис. 10)

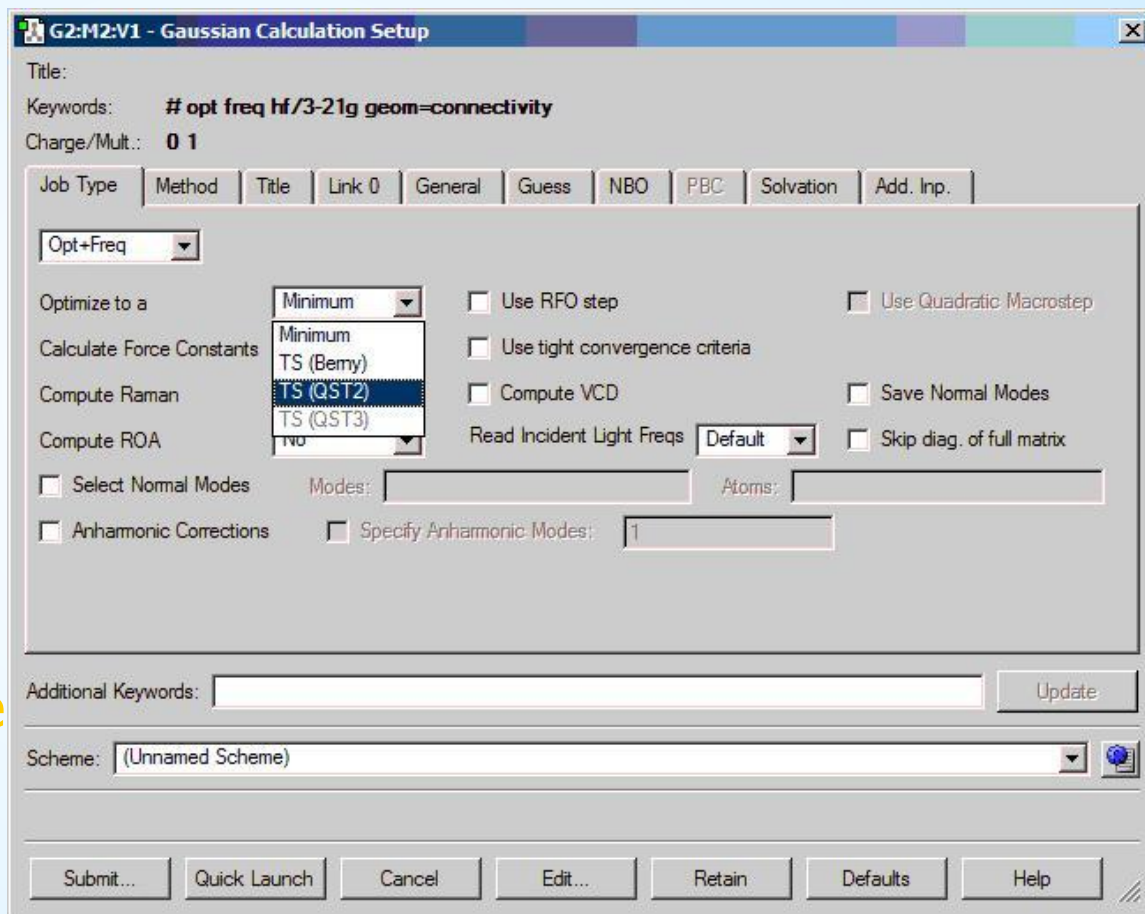


Рис.10
36

Задание входного файла Gaussian для поиска переходного состояния методом квадратичного транзита QST2 с помощью программ визуализации (GaussView)

Сохранение осуществляется стандартной для Windows командой **Save...** в меню **File** пакета прикладных программ GaussView аналогичным сохранению одной молекулы, которое мы рассматривали в работе 2.1-2.3 темы 2.

Поиск переходных состояний методом квадратичного транзита QST2 в Gaussian

В случае, когда метод QST2 не может создать начальную структуру для поиска переходного состояния по ряду причин (поверхность значительно искривлена, неправильно заданы структуры исходных соединений и др.), Gaussian выдает ошибку. При этом в выходном файле появляется запись, что новый криволинейный шаг не сходится, и предложение задать третью структуру для поиска переходного состояния:

```
New curvilinear step not converged.  
***** Convergence failure in GTrans *****  
Try using 3 structures as input for  
QST transition state search  
Error termination via Lnk1e in C:\G03W\l1101.exe at Fri Feb 26 13:43:51 2010.
```

Третьей структурой должна быть предполагаемая геометрия переходного состояния, а метод линейного транзита, используемый в этом случае – QST3. Начальную точку для поиска переходного состояния, как и в случае прямого поиска, вы должны задать сами, опираясь, например, на постулат Хэммонда, о котором шла речь ранее.

Поиск переходных состояний методом квадратичного транзита QST3 в Gaussian

Для поиска переходных состояний методом квадратичного транзита QST3 входной файл Gaussian в общем виде должен включать:

% (специальный раздел)
(маршрутная строка)

Комментарий 1 (раздел комментариев)

Спецификация молекулы 1 (спецификация молекулы)

Комментарий 2 (раздел комментариев)

Спецификация молекулы 2 (спецификация молекулы)

Комментарий 3 (раздел комментариев)

Спецификация молекулы 3 (спецификация молекулы)

где *Спецификация молекулы n* – это оптимизированная структура реагента, продукта и предполагаемого продукта соответственно; *Комментарий n* – комментарий, который относится к первой, второй и третьей структурам соответственно.

Все разделы, кроме первых двух, отделены друг от друга пустыми строками.

Поиск переходных состояний методом квадратичного транзита QST3 в Gaussian

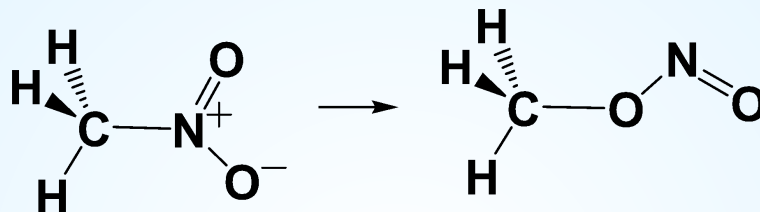
Разделы спецификаций молекул, как и в случае поиска минимумов, должны содержать в первой строке информацию о заряде и мультиплетности системы, а в последующих – структуры молекул, записанные в декартовой системе координат или в виде z-матриц.

При этом важно помнить, что:

- порядок атомов в молекулах 1, 2 и 3 должен быть идентичным, если используется декартовая система координат,
- символьные части z-матриц должны быть идентичными, если для задания геометрии молекул 1, 2 и 3 используются z-матрицы.

Поиск переходных состояний мономолекулярных реакций методом квадратичного транзита QST3 в Gaussian

Например, для реакции нитро-нитритной перегруппировки нитрометана:



энтальпия реакции была положительной и равна 23.8 кДж/моль, т.е. реакция у нас эндотермическая, хотя тепловой эффект и небольшой.



Следовательно, согласно принципу Хэммонда, структура переходного состояния должна быть несколько ближе к продуктам реакции.

Поиск переходных состояний мономолекулярных реакций методом квадратичного транзита QST3 в Gaussian

Реакционный центр реакции нитро-нитритной перегруппировки (ННП) состоит из атомов углерода, азота и кислорода. Напомним, что к реакционному центру относятся те атомы в молекуле, чьи геометрические параметры претерпевают наибольшие изменения в ходе реакции. В таблице представлены геометрические характеристики реакционного центра реагента (нитрометана), продукта (метилнитрита) и предполагаемой исходной структуры переходного состояния ННП. Данные о длинах связи оптимизированных минимумов быстро можно получить, если открыть выходные файлы (*.out) в любой программе визуализации (GaussView, ChemCraft и др.)

	Нитрометан	Метилнитрит	Исходные данные для ПС
R (C-N)	1.51	2.36	2.02
R (C-O)	2.35	1.41	1.79
R (O-N)	1.21	1.42	1.34
R (O ² -N)	1.21	1.16	1.18
∠OCN	26.87	33.83	31.05
∠CON	34.35	112.78	81.41
∠CNO	118.4	33.39	67.39
∠O ² CN	118.8	140.9	132.06
∠O ² CNO	180.0	0.0	72.00

Входной файл Gaussian для поиска переходного состояния мономолекулярных реакций методом квадратичного транзита QST3 при использовании Z-матриц

```
%mem=200Mb
%chk=NNR_QST2.chk
#N PM3
Opt=(QST3,CalcAll,MaxCycle=100)
Freq SCF=(InCore,MaxCycle=500)
Trans=Incore
```

CH3NO2

```
0 1
C
N,1,R2
O,2,R3,1,A3
O,2,R4,1,A4,3,D4,0
H,1,R5,2,A5,3,D5,0
H,1,R6,2,A6,3,D6,0
H,1,R7,2,A7,3,D7,0
```

Variables:

```
R2=1.51364766
R3=1.21393348
R4=1.21393348
R5=1.1009494
R6=1.10121274
R7=1.10121274
A3=118.83208312
A4=118.83208312
A5=110.57730452
A6=112.1009435
A7=112.1009435
D4=179.70923708
D5=-89.85461854
D6=29.49438036
D7=150.79638256
```

CH3ONO

```
0 1
C
N,1,R2
O,2,R3,1,A3
O,2,R4,1,A4,3,D4,0
H,1,R5,2,A5,3,D5,0
H,1,R6,2,A6,3,D6,0
H,1,R7,2,A7,3,D7,0
```

Variables:

```
R2=2.35732447
R3=1.42356056
R4=1.16237092
R5=1.0960235
R6=1.0960235
R7=1.09377443
A3=33.38613497
A4=140.9216689
A5=94.37645457
A6=94.37645457
A7=136.18579973
D4=0.
D5=124.90350564
D6=-124.90350564
D7=0.
```

(Продолжается ниже)

TS

```
0 1
C
N,1,R2
O,2,R3,1,A3
O,2,R4,1,A4,3,D4,0
H,1,R5,2,A5,3,D5,0
H,1,R6,2,A6,3,D6,0
H,1,R7,2,A7,3,D7,0
```

Variables:

```
R2=2.02
R3=1.34
R4=1.18
R5=1.0960235
R6=1.0960235
R7=1.09377443
A3=81.4
A4=132.06
A5=94.37645457
A6=94.37645457
A7=136.18579973
D4=72.
D5=124.90350564
D6=-124.90350564
D7=0.
```

(Продолжается ниже)

Задание входного файла Gaussian для поиска переходного состояния методом квадратичного транзита QST3 с помощью программ визуализации (GaussView)



Для задания исходного файла Gaussian поиска переходного состояния методом квадратичного транзита QST3 с помощью программы визуализации GaussView необходимо выполнить последовательно тоже самое до задания типа расчета, что и в случае использования метода QST2, то есть:

1. открыть файлы результатов оптимизации структур исходных соединений;
2. выделить и скопировать одну из структур и вставить ее окно другой;
3. перенумеровать атомы одинаково для обеих молекул;
4. отредактировать z-матрицы химических соединений так, чтобы символные части для обеих структур были идентичными (в случае, если поиск переходного состояния будет проводится в этой системе координат).

Все это подробно было описано на слайдах 27-34 настоящей презентации.

Предварительное выполнение этих всех пунктов позволит нам не вносить изменения в дальнейшем в номера атомов и z-матрицу третьей структуры.

Задание входного файла Gaussian для поиска переходного состояния методом квадратичного транзита QST3 с помощью программ визуализации (GaussView)

Затем, используя кнопку выделения молекулы  на панели инструментов или окна **Builder**, которое открывается, если установить галочку напротив команды **Builder** меню **View**, необходимо выделить одну из двух структур окна, например, метилнитрит (Рис.10). Выделенную структуру нужно скопировать с помощью команды **Copy** меню **Edit** или нажатием сочетанием клавиш на клавиатуре **Ctrl+C**. Снять выделение можно нажатием кнопки  на панели инструментов или окна **Builder**.

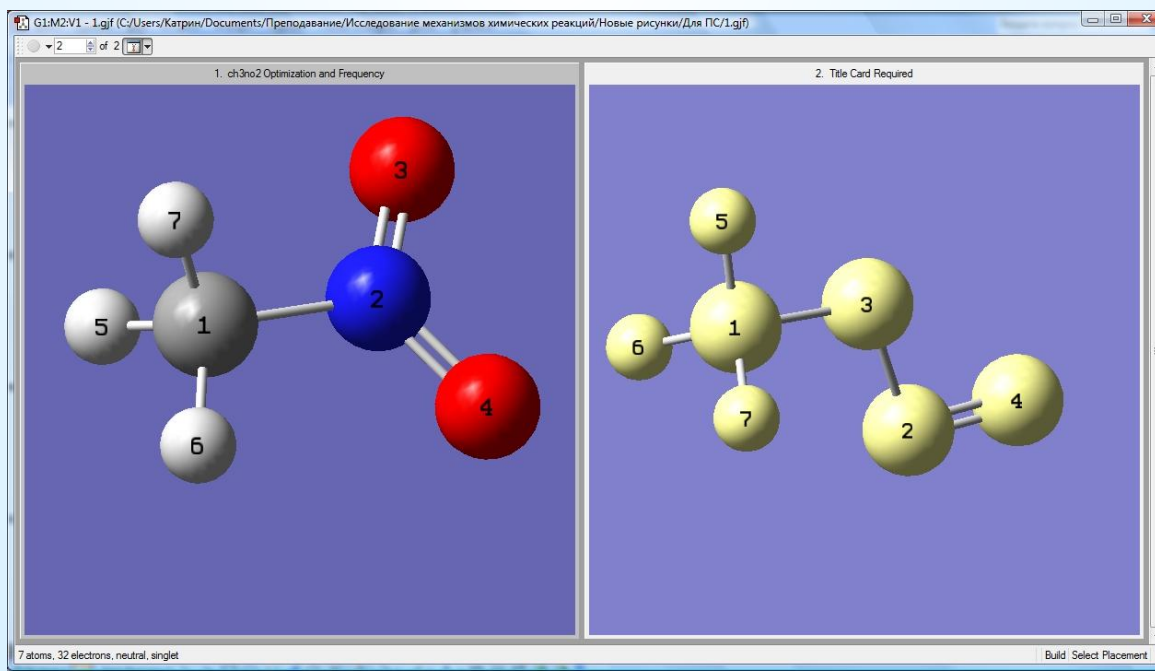
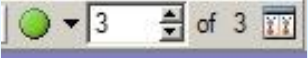

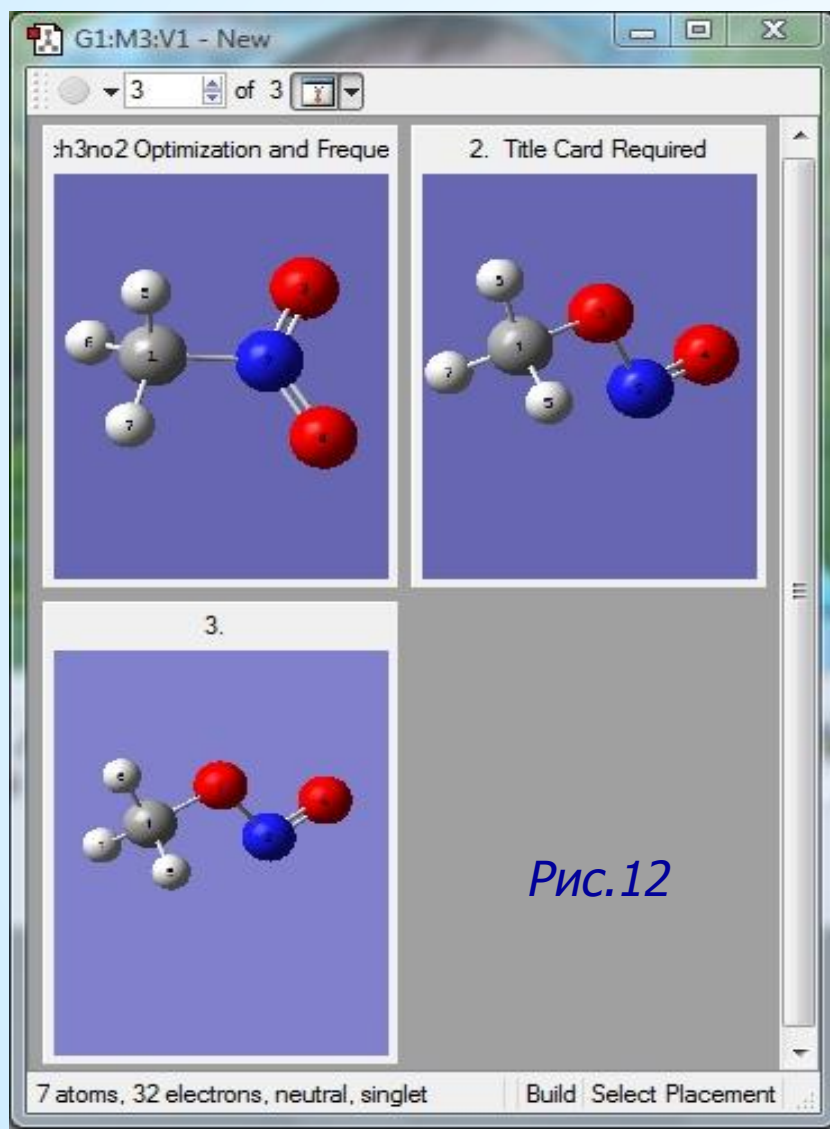


Рис.11


Задание входного файла Gaussian для поиска переходного состояния методом квадратичного транзита QST3 с помощью программ визуализации (GaussView)

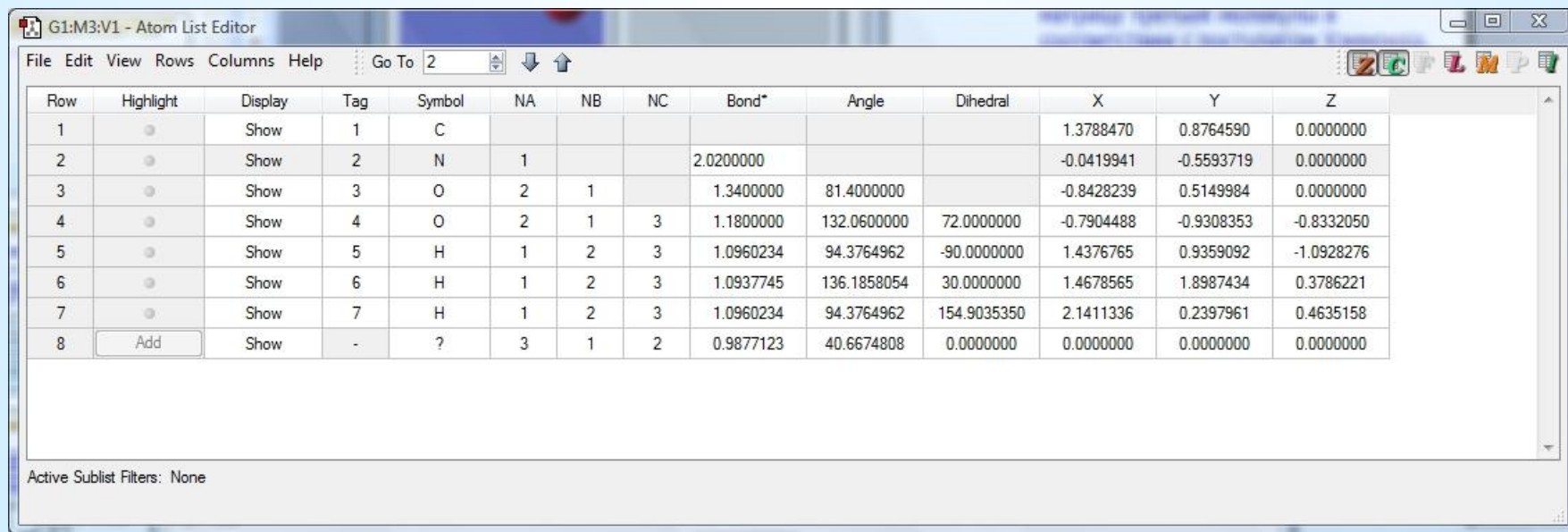
Дальше необходимо выполнить вставку структуры с помощью команды **Edit ⇒ Paste ⇒ Add to Molecule Group** (Рис. 3) или нажав комбинацию клавиш на клавиатуре **Ctrl+V**. Окно со вставленной структурой видоизменяется. В левом верхнем углу окна появляется информация о количестве структур (3) и номер текущей структуры, показанной на экране 

Удобнее вывести на экран три структуры (Рис. 12), нажав кнопку  в подокнах можно развернуть и подвинуть так, чтобы было удобно отслеживать нумерацию атомов (напомним, что она должна быть одинаковой в обеих структурах). Переключения между подокнами осуществляется щелчком мыши по их заголовкам.



Задание входного файла Gaussian для поиска переходного состояния методом квадратичного транзита QST3 с помощью программ визуализации (GaussView)

Остается отредактировать z-матрицу третьей предполагаемой структуры переходного состояния в соответствии с постулатом Хэммонда. Для этого необходимо открыть окно **Atom List Editor**, выполнив команду **Atom List...** меню **Edit** или нажав кнопку  на панели инструментов, и внести изменения в поля **Bond**, **Angle** и **Dihedral** (Рис. 13).




The screenshot shows the 'Atom List Editor' window with the following data:

Row	Highlight	Display	Tag	Symbol	NA	NB	NC	Bond*	Angle	Dihedral	X	Y	Z
1	<input type="radio"/>	Show	1	C							1.3788470	0.8764590	0.0000000
2	<input type="radio"/>	Show	2	N	1			2.0200000			-0.0419941	-0.5593719	0.0000000
3	<input type="radio"/>	Show	3	O	2	1		1.3400000	81.4000000		-0.8428239	0.5149984	0.0000000
4	<input type="radio"/>	Show	4	O	2	1	3	1.1800000	132.0600000	72.0000000	-0.7904488	-0.9308353	-0.8332050
5	<input type="radio"/>	Show	5	H	1	2	3	1.0960234	94.3764962	-90.0000000	1.4376765	0.9359092	-1.0928276
6	<input type="radio"/>	Show	6	H	1	2	3	1.0937745	136.1858054	30.0000000	1.4678565	1.8987434	0.3786221
7	<input type="radio"/>	Show	7	H	1	2	3	1.0960234	94.3764962	154.9035350	2.1411336	0.2397961	0.4635158
8	<input type="button" value="Add"/>	Show	-	?	3	1	2	0.9877123	40.6674808	0.0000000	0.0000000	0.0000000	0.0000000

Active Sublist Filters: None

Рис.13

Задание входного файла Gaussian для поиска переходного состояния методом квадратичного транзита QST2 с помощью программ визуализации (GaussView)

И наконец, чтобы GaussView сохранил три структуры в одном файле, необходимо зайти в окно Gaussian Calculation Setup, которое открывается выполнением одноименной команды меню Calculate или комбинацией клавиш **Ctrl+G** или нажатием кнопки  на панели инструментов, и выбрать на вкладке Job Type Optimization или Opt+Freq и в поле Optimize to a указать TS (QST3) (Рис. 14)

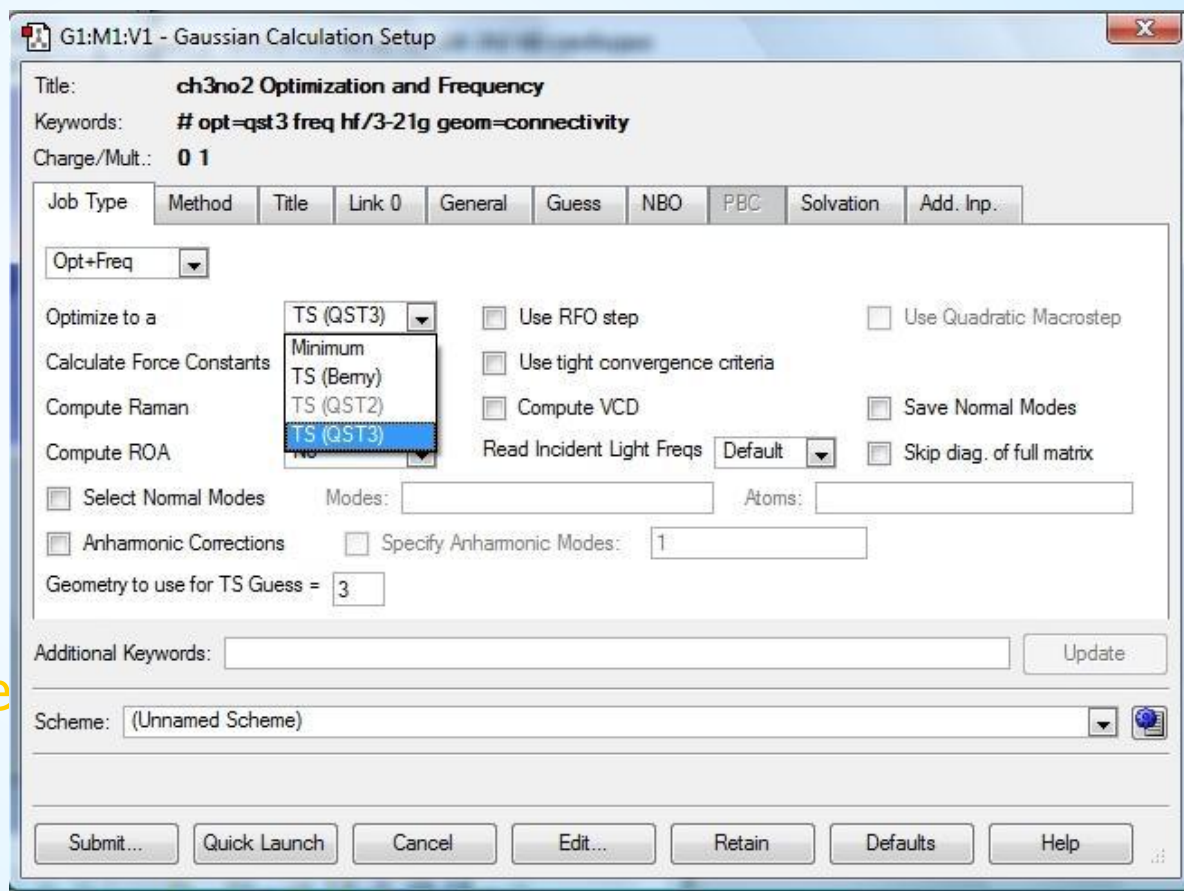


Рис.14

Входной файл Gaussian для прямого поиска переходного состояния мономолекулярных реакций при использовании z-матриц

```
%mem=200Mb
%chk=NNR_TS.chk
#N PM3 Opt=(TS,EF,CalcAll,MaxCycle=100) Freq SCF=(InCore,MaxCycle=500) Trans=Incore
```

```
CH3NO2 -> CH3ONO
```

```
0 1
```

```
C
```

```
N,1,R2
```

```
O,2,R3,1,A3
```

```
O,2,R4,1,A4,3,D4,0
```

```
H,1,R5,2,A5,3,D5,0
```

```
H,1,R6,2,A6,3,D6,0
```

```
H,1,R7,2,A7,3,D7,0
```

```
Variables:
```

```
R2=2.02
```

```
R3=1.34
```

```
R4=1.18
```

```
R5=1.1009494
```

```
R6=1.10121274
```

```
R7=1.10121274
```

```
A3=81.4
```

```
A4=132.06
```

```
A5=110.57730452
```

```
A6=112.1009435
```

```
A7=112.1009435
```

```
D4=72.
```

```
D5=-89.85461854
```

```
D6=29.49438036
```

```
D7=150.79638256
```

Поиск переходных состояний бимолекулярной реакции

Пусть у нас протекает следующая реакция:

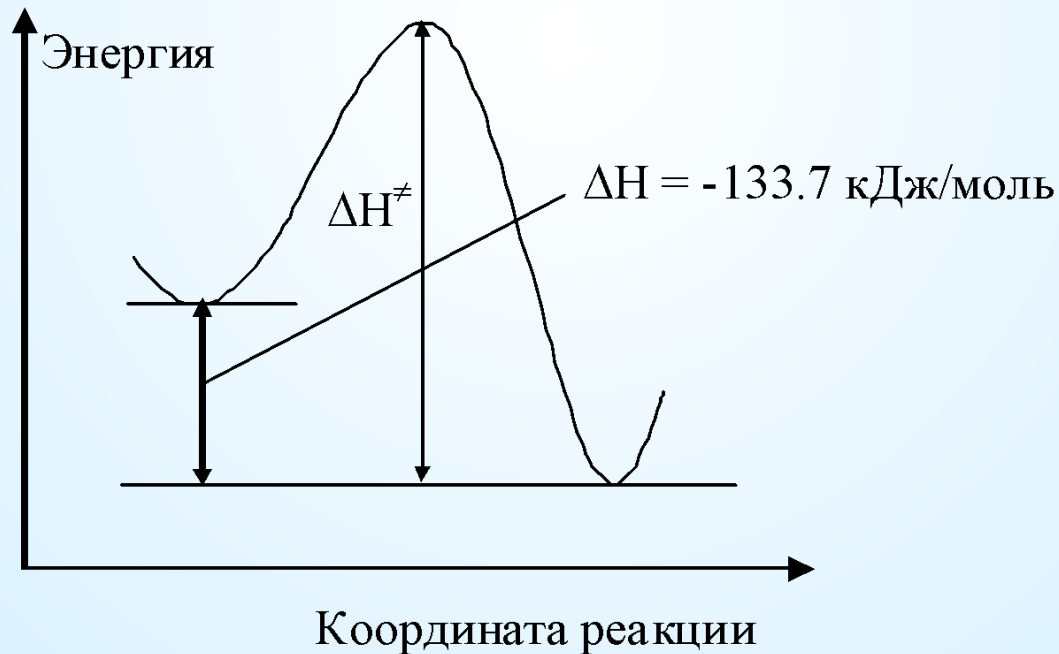


На первом этапе мы должны, как и в случае исследования мономолекулярных реакций, оптимизировать структуры реагентов и продуктов реакции и рассчитать их термодинамические характеристики (см. табл.).

	$\Delta H_{f,298}^0$, кДж/моль	$\Delta G_{f,298}^0$, кДж/моль	S , Дж/моль*К
CH ₂ O	-87.6	-89.8	242.1
H ₂ O	-175.3	164.1	196.8
·OH	31.5	26.5	186.0
HCO·	-14.5	-35.6	240.3

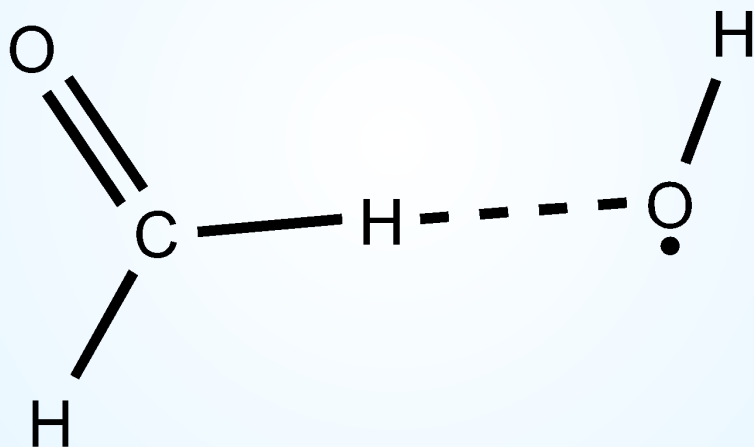
Поиск переходных состояний бимолекулярной реакции

Из этих данных нетрудно сосчитать энтальпию реакции образования воды из формальдегида гидроксила. Она будет равна -133.7 кДж/моль, т.е. реакция экзотермическая, и структура переходного состояния должна быть ближе к реагентам исследуемого процесса ($\text{CH}_2\text{O} + \cdot\text{OH}$).



Построение z-матриц бимолекулярных реакций

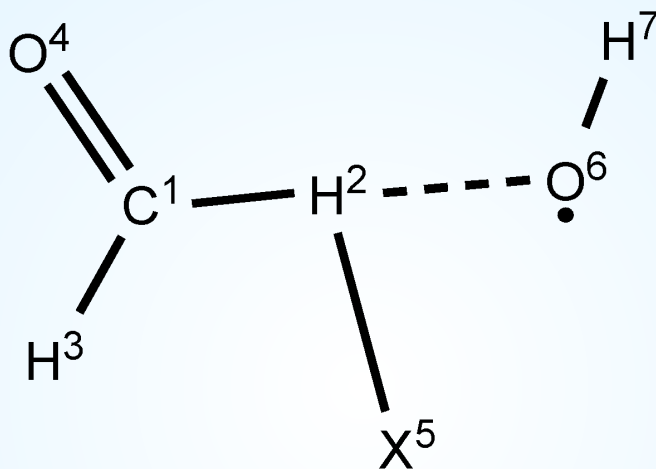
В ходе реакции у нас происходит перенос атома водорода от формальдегида к гидроксилу. При этом меньше изменений будет происходить в системе, если эта передача H будет протекать по прямой линии.



В соответствии с этим предположение мы должны и построить наши z-матрицы, не забывая о том, что нужно добавить еще фиктивный атом во избежании попадания в ситуацию, когда валентный угол превысит 180° .

Построение z-матриц бимолекулярных реакций

Пронумеруем атомы в нашем комплексе.



Заметим, что нумерация атомов выбрана таким образом, чтобы начало символьной части z-матрицы комплекса реагентов совпадало с символьной частью z-матрицы (выходной) наибольшей молекулы, включенной в данный комплекс (в нашем случае это молекула формальдегида):

C

H, 1, R2

H, 1, R3, 2, A3

O, 1, R4, 3, A4, 2, D4, 0

Построение z-матриц бимолекулярных реакций

Далее мы достраиваем эту z-матрицу – добавляем фиктивный атом X и атомы второй молекулы (в данном случае радикала OH):

X, 2, R5, 1, A5, 3, D5, 0

O, 2, R6, 5, A6, 1, D6, 0

H, 6, R7, 2, A7, 5, D7, 0

Затем мы должны задать геометрические параметры нашей системе.

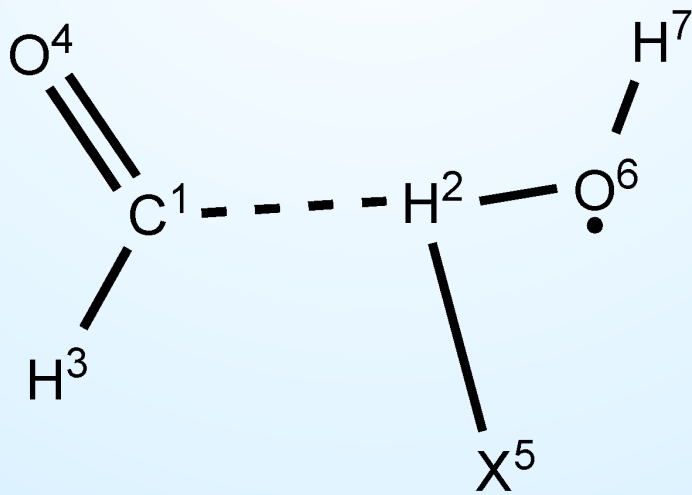
Понятно, что для первой части они полностью будут совпадать с оптимизированными параметрами формальдегида. Для фиктивного атома – это длина связи порядка 2.15 Å. Длина образующейся связи OH порядка 3 Å, а существующей связи OH мы можем взять из выходного файла расчета гидроксила, равно как и валентный угол HON (или 7 6 2) для образующейся воды из выходного файла расчета молекулы H₂O.

Построение z-матриц бимолекулярных реакций

```
C
H,1,R2
H,1,R3,2,A3
O,1,R4,3,A4,2,D4,0
X,2,R5,1,A5,3,D5,0
O,2,R6,5,A6,1,D6,0
H,6,R7,2,A7,5,D7,0
  Variables:
R2=1.09125945
R3=1.09125837
R4=1.20218175
R6=3.0
R7=0.9372
A3=116.45634873
A4=121.77247144
A6=90.
A7=107.6991
D4=180.
D6=-180.
D7=180.
  Constants:
R5=2.15
A5=90.
D5=0.
```

Построение z-матриц бимолекулярных реакций

Для комплекса продуктов реакции образования воды из формальдегида и гидроксила символьная z-матрица при расчете методами квадратичного транзита должны совпадать. При этом длина связи C^1-H^2 должна стать 3\AA (напомним, что мы приняли, что реагенты и продукты реакции располагаются у нас именно на этом расстоянии), длины связи CH и CO ($R3$ и $R4$ соответственно) мы можем взять из выходного файла расчета карбонила, длины связи HO ($R6$ и $R7$ соответственно) – из файлов расчета молекулы воды. Тоже относится и к валентным углам, т.е. мы берем соответствующие углы из выходных файлов расчета молекул.



Построение z-матриц бимолекулярных реакций

```
C
H,1,R2
H,1,R3,2,A3
O,1,R4,3,A4,2,D4,0
X,2,R5,1,A5,3,D5,0
O,2,R6,5,A6,1,D6,0
H,6,R7,2,A7,5,D7,0
  Variables:
R2=3.0
R3=1.0885455
R4=1.16587264
R6=0.95095252
R7=0.95095252
A3=116.45634873
A4=136.48215988
A6=90.
A7=107.69907222
D4=180.
D6=-180.
D7=180.
  Constants:
R5=2.15
A5=90.
D5=0.
```

Поиск переходного состояния бимолекулярных реакций методом квадратичного транзита QST2 в Gaussian

```
%mem=200Mb
%chk=Ch2O+OH_qst2.chk
# uPM3 Opt=(qst2,CalcAll,MaxCycle=100)
Freq SCF=(InCore,MaxCycle=500)
Trans=Incore
```

CH2O + OH

```
0 2
C
H,1,R2
H,1,R3,2,A3
O,1,R4,3,A4,2,D4,0
X,2,R5,1,A5,3,D5,0
O,2,R6,5,A6,1,D6,0
H,6,R7,2,A7,5,D7,0
    Variables:
R2=1.09125945
R3=1.09125837
R4=1.20218175
R6=3.0
R7=0.9372
A3=116.45634873
A4=121.77247144
A6=90.
A7=107.6991
D4=180.
D6=-180.
D7=180.
Constants:
R5=2.15
A5=90.
D5=0.
```

H2O + CHO

```
0 2
C
H,1,R2
H,1,R3,2,A3
O,1,R4,3,A4,2,D4,0
X,2,R5,1,A5,3,D5,0
O,2,R6,5,A6,1,D6,0
H,6,R7,2,A7,5,D7,0
    Variables:
R2=3.0
R3=1.0885455
R4=1.16587264
R6=0.95095252
R7=0.95095252
A3=116.45634873
A4=136.48215988
A6=90.
A7=107.69907222
D4=180.
D6=-180.
D7=180.
Constants:
R5=2.15
A5=90.
D5=0.
```

(Продолжается ниже)

Поиск переходного состояния бимолекулярных реакций методом квадратичного транзита QST3 в Gaussian

```
%mem=200Mb
%chk=Ch2O+OH_qst2.chk
# uPM3 Opt=(qst3,CalcAll,MaxCycle=100)
Freq SCF=(InCore,MaxCycle=500)
Trans=Incore
```

CH2O + OH

```
0 2
C
H,1,R2
H,1,R3,2,A3
O,1,R4,3,A4,2,D4,0
X,2,R5,1,A5,3,D5,0
O,2,R6,5,A6,1,D6,0
H,6,R7,2,A7,5,D7,0
```

Variables:

```
R2=1.09125945
R3=1.09125837
R4=1.20218175
R6=3.0
R7=0.9372
A3=116.45634873
A4=121.77247144
A6=90.
A7=107.6991
D4=180.
D6=-180.
D7=180.
Constants:
R5=2.15
A5=90.
D5=0.
```

```
H2O + CHO
0 2
C
H,1,R2
H,1,R3,2,A3
O,1,R4,3,A4,2,D4,0
X,2,R5,1,A5,3,D5,0
O,2,R6,5,A6,1,D6,0
H,6,R7,2,A7,5,D7,0
```

Variables:

```
R2=3.0
R3=1.0885455
R4=1.16587264
R6=0.95095252
R7=0.95095252
A3=116.45634873
A4=136.48215988
A6=90.
A7=107.69907222
D4=180.
D6=-180.
D7=180.
Constants:
R5=2.15
A5=90.
D5=0.
```

CH2O + OH = CHO + H2O

```
0 2
C
H,1,R2
H,1,R3,2,A3
O,1,R4,3,A4,2,D4,0
X,2,R5,1,A5,3,D5,0
O,2,R6,5,A6,1,D6,0
H,6,R7,2,A7,5,D7,0
```

Variables:

```
R2=1.09125945
R3=1.09125837
R4=1.20218175
R6=1.5
R7=0.9372
A3=116.45634873
A4=121.77247144
A6=90.
A7=107.6991
D4=180.
D6=-180.
D7=180.
Constants:
R5=2.15
A5=90.
D5=0.
```

(Продолжается ниже)

(Продолжается ниже)

Третья структура для QST3 должна отличаться только длиной связи HO (R6), а остальные геометрические параметры мы можем оставить такими же, как и в случае реагентов.

Прямой поиск переходного состояния бимолекулярных реакций в Gaussian

```
%mem=200Mb
%chk=Ch2O+OH_ts.chk
# uPM3 Opt=(ts,ef,CalcAll,MaxCycle=100) Freq
SCF=(InCore,MaxCycle=500) NoSymm Trans=Incore
```

```
CH2O + OH = H2O + CHO
```

```
0 2
C
H,1,R2
H,1,R3,2,A3
O,1,R4,3,A4,2,D4,0
X,2,R5,1,A5,3,D5,0
O,2,R6,5,A6,1,D6,0
H,6,R7,2,A7,5,D7,0
  Variables:
R2=1.09125945
R3=1.09125837
R4=1.20218175
R6=1.5
R7=0.9372
A3=116.45634873
A4=121.77247144
A6=90.
A7=107.6991
D4=180.
D6=-180.
D7=180.
  Constants:
R5=2.15
A5=90.
D5=0.
```

Анализ результатов поиска переходных состояний.

Как и в случае минимизации, при поиске переходных состояний любым из рассмотренных методов на каждой итерации расчета выдается информация об используемых изотопах атомов, используемых базисных наборах, типов используемой орбитальной симметрии, количестве базисных функций, примитивных гауссианов и электронов и др. В конце работы процедуры самосогласования на всех этапах оптимизации указываются критерии сходимости и результаты работы процедуры SCF.

Анализ сходимости оптимизации геометрических параметров молекулы в выходном файле Gaussian представлен следующими строками:

Item	Value	Threshold	Converged?
Maximum Force	0.000212	0.000450	YES
RMS Force	0.000073	0.000300	YES
Maximum Displacement	0.065302	0.001800	NO
RMS Displacement	0.020323	0.001200	NO

Понятно, что процедура оптимизации продолжается до тех пор, пока все логические переменные в последней колонке не станут равными Yes:

Item	Value	Threshold	Converged?
Maximum Force	0.000019	0.000450	YES
RMS Force	0.000006	0.000300	YES
Maximum Displacement	0.000452	0.001800	YES
RMS Displacement	0.000140	0.001200	YES

Анализ результатов поиска переходных состояний.

Кроме того, для QST2 и QST3 Gaussian выдает информацию обо всех трех структурах – реагенте, продукте и переходном состоянии. Например, для поиска переходного состояния ННП методом квадратичного транзита QST2 эта информация имеет вид:

```
Optimization completed.
```

```
-- Stationary point found.
```

```
-----  
!   Optimized Parameters   !  
! (Angstroms and Degrees) !  
-----
```

! Name	Definition	TS	Reactant	Product	Derivative	Info.	!
! R1	R(1,2)	2.1674	1.5136	2.3573	-DE/DX =	0.0	!
! R2	R(1,5)	1.0966	1.1009	1.096	-DE/DX =	0.0	!
! R3	R(1,6)	1.0936	1.1012	1.096	-DE/DX =	0.0	!
! R4	R(1,7)	1.0966	1.1012	1.0938	-DE/DX =	0.0	!
!							!
! D5	D(7,1,2,3)	124.6645	150.7964	0.0	-DE/DX =	0.0	!
! D6	D(7,1,2,4)	34.6659	-29.4944	0.0	-DE/DX =	0.0	!
! D7	D(5,1,3,2)	62.7956	99.7556	-62.1842	-DE/DX =	0.0	!
! D8	D(6,1,3,2)	179.9579	-152.848	62.1842	-DE/DX =	0.0	!
! D9	D(7,1,3,2)	-62.8808	-39.3461	180.0	-DE/DX =	0.0	!
! D10	D(4,2,3,1)	179.9981	-179.6985	180.0	-DE/DX =	0.0	!

```
-----  
GradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGrad
```

Отметим, что геометрические параметры реагента и продукта реакции те же, что и были заданы в исходном файле.

Анализ результатов поиска переходных состояний.

- На начальной и конечной итерациях оптимизации Gaussian выдает дополнительную информацию о рассчитываемой системе, а именно, значения энергий молекулярных орбиталей, распределение электронов по орбиталям, анализ заселенностей по Маликену, эффективные заряды на атомах, спиновые плотности на атомах, мультипольные моменты системы и их компоненты. Полнота этих данных зависит от исследуемой системы и метода расчета.
- Идентификация переходного состояния должна проходить в результате вычисления матрицы вторых производных, частот колебаний молекул и подсчетом числа отрицательных собственных значений (мнимых частот колебаний). Рассмотрим каждый их рассмотренных случаев.

Анализ данных, полученных в результате поиска переходного состояния реакции нитро-нитритной перегруппировки методом квадратичной сходимости QST2.

В результате вычисления частот колебания структуры, полученной методом QST2, в выходном файле мы имеем следующую информацию:

Low frequencies --- -482.5876 -24.4206 -0.4344 -0.0515 0.1209 4.7579

Low frequencies --- 131.3940 227.3703 335.2561

***** 1 imaginary frequencies (negative Signs) *****

Diagonal vibrational polarizability:

15.6632750 2.4423213 1.2053287

Harmonic frequencies (cm⁻¹), IR intensities (KM/Mole), Raman scattering activities (A⁴/AMU), depolarization ratios for plane and unpolarized incident light, reduced masses (AMU), force constants (mDyne/A), and normal coordinates:

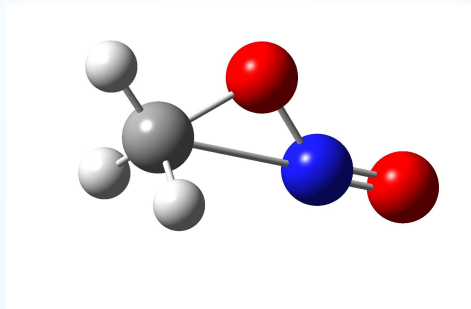
		1		2		3				
		A		A		A				
Frequencies	--	-441.1506		176.3783		335.1277				
Red. masses	--	8.6975		1.2179		5.0302				
Frc consts	--	0.9973		0.0223		0.3329				
IR Inten	--	1.8876		0.9864		5.4359				
Atom AN		X	Y	Z	X	Y	Z	X	Y	Z
1	6	0.00	0.00	-0.16	0.00	0.00	-0.04	-0.17	-0.17	0.00
2	7	0.00	0.00	0.65	0.00	0.00	0.01	0.04	0.26	0.00
3	8	0.00	0.00	-0.07	0.00	0.00	0.09	0.14	0.25	0.00
4	8	0.00	0.00	-0.35	0.00	0.00	-0.06	0.00	-0.29	0.00
5	1	0.03	0.29	-0.35	-0.34	-0.36	0.20	-0.41	-0.18	0.00
6	1	0.00	0.00	0.08	0.00	0.00	-0.64	0.10	-0.54	0.00
7	1	-0.03	-0.29	-0.35	0.34	0.36	0.20	-0.41	-0.18	0.00

Анализ данных, полученных в результате поиска переходного состояния реакции нитро-нитритной перегруппировки методом квадратичной сходимости QST2.

- Как показывают эти данные, найденная нами критическая точка имеет одну отрицательную моду $-441.1506 \text{ см}^{-1}$. Правда, максимальное отклонение в отрицательную сторону при расчете частот великовато -24.4206 см^{-1} (напомню, что ошибка расчета частот оценивает по отлнчию от нуля шести низших частот колебаний молекулы (трех поступательных и трех вращательных движений молекулы как целого) и должна лежать в пределах 20 см^{-1}). Поэтому результат лучше уточнить, используя полученную структуру в качестве исходной геометрии для прямого поиска переходного состояния.

Анализ данных, полученных в результате поиска переходного состояния реакции нитро-нитритной перегруппировки методом квадратичной сходимости QST2.

- Тем не менее, уже на данном этапе, поскольку величина отрицательного собственного значения матрицы вторых производных достаточно большая, мы можем утверждать: найденная нами структура является переходным состоянием. Структура полученной критической точки, которую мы можем посмотреть, открыв выходной файл *.out, например, в GaussView.



- Отметим, что в GaussView можно также проанализировать форму колебания, соответствующего мнимой частоте (команда **Vibrations** меню **Results**) и сделать предварительный вывод о принадлежности или не принадлежности найденного переходного состояния исследуемому процессу.

Анализ данных, полученных в результате поиска переходного состояния реакции нитро-нитритной перегруппировки методом квадратичной сходимости QST3.

В результате вычисления частот колебания структуры, полученной методом QST3, в выходном файле мы имеем следующую информацию:

Low frequencies --- -23.0312 -15.2200 -12.3208 -8.9668 0.0318 0.1122

Low frequencies --- 0.2585 475.6226 608.5503

***** 1 imaginary frequencies (negative Signs) *****

Diagonal vibrational polarizability:

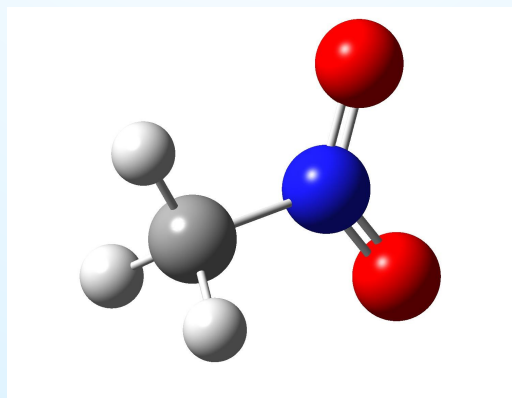
10.5970323 7.1011498 10.2000113

Harmonic frequencies (cm⁻¹), IR intensities (KM/Mole), Raman scattering activities (A⁴/AMU), depolarization ratios for plane and unpolarized incident light, reduced masses (AMU), force constants (mDyne/A), and normal coordinates:

		1		2		3				
		A		A		A				
Frequencies	--	-22.6791		475.6225		608.5502				
Red. masses	--	1.0904		3.5659		3.3915				
Frc consts	--	0.0003		0.4753		0.7400				
IR Inten	--	0.0510		3.4056		81.7153				
Atom AN		X	Y	Z	X	Y	Z	X	Y	Z
1	6	0.00	0.00	0.00	0.01	0.22	0.00	0.05	0.00	0.00
2	7	0.00	0.00	0.00	0.00	-0.17	0.00	0.03	0.00	0.36
3	8	0.00	0.00	0.05	0.23	-0.05	0.00	-0.04	-0.04	-0.13
4	8	0.00	0.00	-0.05	-0.24	-0.04	0.00	-0.03	0.04	-0.14
5	1	0.02	-0.46	0.35	0.27	0.43	-0.02	-0.45	-0.01	-0.25
6	1	0.00	-0.05	-0.56	-0.42	0.41	0.01	-0.01	-0.01	-0.32
7	1	-0.02	0.53	0.25	0.20	0.42	0.01	0.63	0.01	-0.25

Анализ данных, полученных в результате поиска переходного состояния реакции нитро-нитритной перегруппировки методом квадратичной сходимости QST3.

- Как показывают эти данные, найденная нами критическая точка имеет одну отрицательную моду -22.6791 см^{-1} . Максимальное отклонение в отрицательную сторону при расчете частот великовато -15.2200 см^{-1} , что составляет примерно $2/3$ от значения первой отрицательной моды. Поэтому однозначного вывода о том, является ли полученная структура переходным состоянием или нет, без дополнительного исследования сделать нельзя. Одно ясно, что даже если эта структура и является переходным состоянием, то точно не переходным состоянием нитро-нитритной перегруппировки.



Анализ данных, полученных в результате прямого поиска переходного состояния реакции нитро-нитритной перегруппировки.

В результате вычисления частот колебания полученной этим методом структуры в выходном файле мы имеем следующую информацию:

Low frequencies --- -1241.2401 -7.7247 -4.7207 -3.7231 -0.0495 0.8612

Low frequencies --- 2.6699 117.8218 182.4610

***** 1 imaginary frequencies (negative Signs) *****

Diagonal vibrational polarizability:

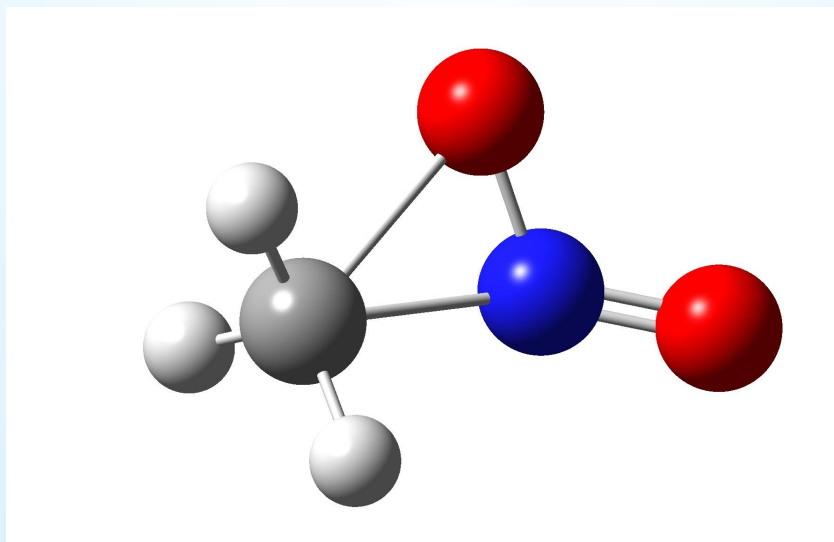
16.4661373 13.1926932 5.3936642

Harmonic frequencies (cm⁻¹), IR intensities (KM/Mole), Raman scattering activities (A⁴/AMU), depolarization ratios for plane and unpolarized incident light, reduced masses (AMU), force constants (mDyne/A), and normal coordinates:

		1		2		3				
		A		A		A				
Frequencies	--	-1241.2400		117.8164		182.4603				
Red. masses	--	6.0087		1.2148		4.8661				
Frc consts	--	5.4543		0.0099		0.0954				
IR Inten	--	324.2728		0.8612		11.0446				
Atom AN		X	Y	Z	X	Y	Z	X	Y	Z
1	6	0.12	0.34	-0.07	-0.02	-0.01	-0.03	-0.17	-0.08	-0.08
2	7	-0.27	-0.16	0.21	-0.01	0.01	0.05	-0.02	0.18	0.36
3	8	0.24	-0.20	-0.06	0.00	0.01	0.07	0.00	0.07	-0.07
4	8	-0.09	0.06	-0.07	0.03	-0.01	-0.07	0.18	-0.14	-0.16
5	1	-0.43	0.36	0.01	-0.12	-0.26	0.46	-0.36	0.16	-0.45
6	1	0.51	-0.12	-0.09	-0.22	-0.28	-0.53	-0.07	0.05	0.17
7	1	-0.08	0.13	-0.01	0.26	0.46	-0.09	-0.13	-0.52	-0.14

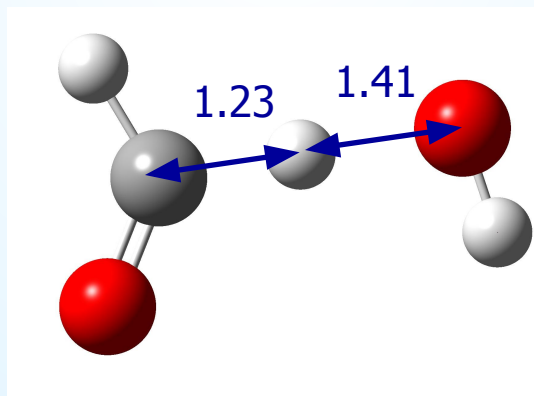
Анализ данных, полученных в результате прямого поиска переходного состояния реакции нитро-нитритной перегруппировки.

- Как показывают эти данные, найденная нами критическая точка имеет одну отрицательную моду $-1241.2400 \text{ см}^{-1}$. Максимальное отклонение в отрицательную сторону при расчете частот составляет -7.7247 см^{-1} . Величина отрицательного собственного значения матрицы вторых производных достаточно большая, мы уверенно можем утверждать: найденная нами структура является переходным состоянием.



Анализ данных, полученных в результате поиска переходного состояния реакции образования воды из формальдегида и гидроксила.

- Проанализировав подобным образом выходные файлы исследования реакции переноса атомы водорода от формальдегида к гидроксильному радикалу с образованием воды и карбонила, мы получаем, что все используемые нами методы (QST2, QST3 и TS) дали практически один и тот же результат – частоту первого колебания равную примерно -2624 см^{-1} и близкие структуры переходного состояния (сравнение не только по виду, но и по геометрическим характеристикам!)



- Для получения точной структуры переходного состояния рассматриваемой реакции необходим уточняющий расчет (прямой поиск переходного состояния) с улучшенными критериями сходимости (Opt=(Ts,Ef,Tight...))

Доказательство принадлежности переходного состояния исследуемому процессу

- После локализации и идентификации переходных состояний обязательно необходимо **доказать принадлежность** этих найденных переходных состояний **исследуемым процессам**. Эти доказательства проводятся **посредством спусков по пути реакции из переходного состояния к реагентам и продуктам**.

Этапы выполнения квантово-химического исследования

- постановка задачи исследования механизма реакции, куда входит поиск литературы по заданной тематике, выбор метода расчета и т.д.;
- оптимизация структур реагентов и продуктов, расчет их энтальпий образования, а также энтальпии реакции;
- поиск переходного состояния, идентификация ПС (наличие одной отрицательной моды в матрице вторых производных);
- **доказательство принадлежности ПС исследуемому процессу;**
- расчет термодинамических параметров реакции – энтальпии активации, энергии активации, энтропии активации и т.д.;
- выводы о возможности или невозможности протекания исследуемого процесса.

Путь химической реакции

- Наиболее распространено определение понятия **пути химической реакции** как линии минимальной энергии, связывающей соседние минимумы поверхности потенциальной энергии через седловую точку переходного состояния, введенное Эйрингом и Поляни еще в 1931 году.
- В отличие от экстремальных точек путь реакции не является инвариантным, а зависит от выбранной системы координат, но всегда это кратчайший путь от начальной точки до перевала. В декартовой системе координат кратчайшим расстоянием между двумя точками является **прямая линия**. Во **внутренних** – определяется **длинами «наивыгоднейших» геодезических линий**, связанных с относительными движениями ядер и т.д.

Путь химической реакции

При этом, поскольку $E = E(q_1, q_2, q_3, \dots, q_{3N-6})$ по построению есть такая поверхность потенциальной энергии для ядерных координат, работа при перемещении вдоль которой зависит лишь от положения «начала» и «конца» пути, то энергия, которую необходимо затратить, приводя систему из стартового состояния в точку перевала, не зависит от пути, по которому этот переход совершается.



Спуск из переходного состояния к реагентам и продуктам может являться прямым доказательством протекания реакции через конкретное найденное переходное состояние.

Ключевые слова для спусков по пути реакции из переходного состояния к реагентам и продуктам

Спуск по пути реакции в Gaussian осуществляет процедура **Intrinsic Reaction Coordinate (IRC)**. Она задается ключевым словом IRC (вместо Opt!). В качестве стартовой геометрии задается структура переходного состояния.

Как и любое ключевое слово Gaussian **IRC** имеет стандартную запись:

Директива=(параметр1,параметр2,...)

Порядок следования параметров не имеет значения. Они могут вообще не указываться. В этом случае будут использоваться параметры, установленные в Gaussian по умолчанию. Кроме того, если задается только один параметр, то можно опустить скобки.

Параметры ключевого слова IRC

1. Параметры, относящиеся к заданию силовых констант или начальных значений Гессиана:

- **CalcFC** – силовые константы должны быть вычислены вначале текущего расчета с использованием указанного метода, а на последующих этапах считываться из начального значения (используется в показанном примере);
- **CalcAll** – силовые константы должны вычисляться на каждой итерации текущего расчета с использованием указанного метода;
- **RCFC** – силовые константы должны быть считаны вначале и на последующих этапах текущего расчета из CheckPoint файла, имя которого указывается в специальном разделе;
Совместно с параметрами **CalcFC** или **RCFC** может использоваться также параметр:
- **ReCalc=n** – задает перевычисление силовых констант через определенное количество точек, например, если $n=2$, то перевычисление будет осуществляться в каждой второй точке расчета;

Параметры ключевого слова IRC

2. Параметры, управляющие количеством итераций, шагом движения по поверхности потенциальной энергии, а также перезапуском задачи:

- **MaxCycle=N** – устанавливает максимальное количество итераций оптимизации геометрии на каждом шаге спуска по поверхности потенциальной энергии;
- **MaxPoints=M** – устанавливает максимальное количество шагов по поверхности потенциальной энергии (максимально возможное число точек 400 включая переходное состояние, т.е. максимальное значение $M=399$);
- **StepSize=n** – устанавливает максимальный шаг по пути реакции (в $n*0.01$ а.е., по умолчанию $n = 10$);
- **Restart** – позволяет перезапустить задачу из последней точки при прерывании спуска по пути реакции, вся информация берется из CheckPoint файла, имя которого указывается в следующем разделе.

Параметры ключевого слова IRC

3. Параметры, управляющие направлением движения по пути реакции (если они отсутствуют, Gaussian по умолчанию выполняет спуски по пути реакции в обе стороны от переходного состояния):

- **Forward** – спуск по пути реакции в прямом направлении;
- **Reverse** – спуск по пути реакции в обратном направлении;

4. Параметры, задающие используемые координаты для движения по пути реакции:

- **Internal** – следовать по пути реакции, используя внутренние координаты;
- **Cartesian** – следовать по пути реакции, используя декартовы координаты.

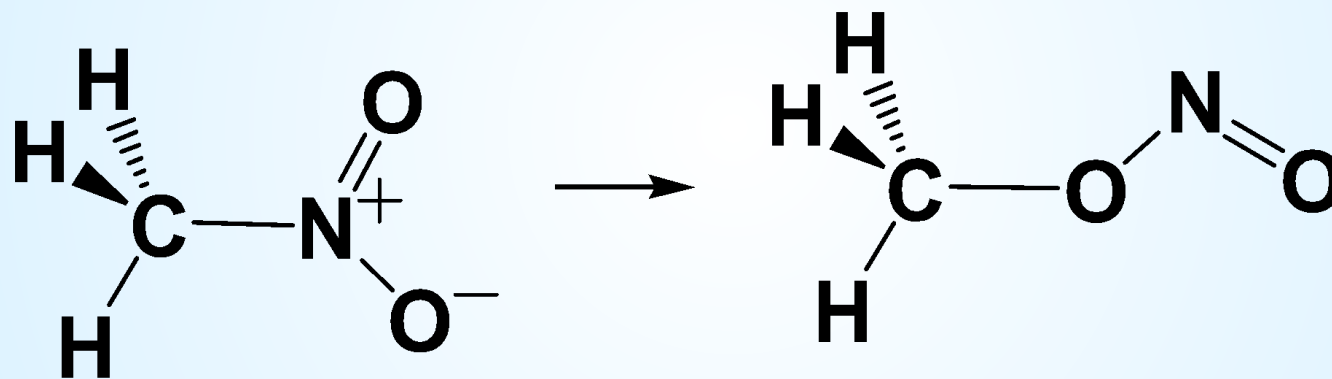
Параметры ключевого слова IRC

4. Если задача остановилась, например, из-за зацикливания оптимизации на каком-либо шаге пути, то **спуск можно продолжить**, пересчитав силовые константы в последней точке расчета (например, если использовался параметр **RCFC**, то его заменить **CalcFC** ключевого слова **IRC**) и сменить параметры Forward или Reverse на параметр, задающий спуск по пути реакции из точки, не являющейся переходным состоянием - **DownHill**.

В версиях Gaussian до 09 этот параметр не работал, а спуск по поверхности из любой точки, не являющейся переходным состоянием, осуществлялся заданием в маршрутной строке команды **IOp(1/22=9)**.

Доказательство принадлежности переходного состояния исследуемому процессу

Например, для спуска по пути реакции в прямом направлении из переходного состояния нитро-нитритной перегруппировки



полученного методом QST2, будет иметь следующий вид:

Доказательство принадлежности переходного состояния исследуемому процессу

```
%mem=200Mb
```

```
%chk=NNR_qst2f.chk
```

```
#N PM3 irc=(RCFC,MaxCycle=50,StepSize=3,MaxPoints=399,  
Forward) SCF=(InCore,MaxCycle=500) Trans=Incore  
Geom=CheckPoint Guess=Read
```

```
CH3NO2
```

```
0 1
```

Доказательство принадлежности переходного состояния исследуемому процессу

- В данном примере используются считывание начального приближения (**Guess=Read**), силовых констант (**IRC=(RCFC,...)**) и геометрических параметров переходного состояния (**Geom=CheckPoint**) из файла контрольных точек.
- Аналогично записываются входные данные для спуска в обратном направлении за тем лишь исключением, что параметр **Forward** заменяется на **Reverse** и файл контрольных точек должен иметь другое название, чтобы не возникало ошибок начальных данных.

Доказательство принадлежности переходного состояния исследуемому процессу

- В выходном файле Gaussian печатает значения внутренних координат для структур, полученных на каждом шаге процедуры IRC в «прямом» и/или «обратном» направлении, а в конце выдает итоговую таблицу, содержащую основные результаты расчета в каждой точке на пути реакции: значения энергии системы и координаты реакции, а также значения внутренних координат системы.

Фрагмент выходного файла спуска в прямом направлении (Forward) из переходного состояния нитро-нитритной перегруппировки (полученного методом прямого поиска)

```
Item          Value      Threshold  Pt  1 Converged?
Maximum Force      0.000061    0.000135    YES
RMS      Force      0.000023    0.000090    YES
Maximum Displacement 0.000053    0.000540    YES
RMS      Displacement 0.000027    0.000360    YES
```

Predicted change in energy=-1.256784D-09

Optimization completed.

-- Optimized point # 1 Found.

! Optimized Parameters !
! (Angstroms and Degrees) !

```
!   Name          Value      Derivative information (Atomic Units)   !
-----
!   R2            1.8218      -DE/DX =  -0.0012                       !
!   R3            1.2806      -DE/DX =   0.0015                       !
!   .....                                     !
!   A7            103.3849     -DE/DX =   0.0003                       !
!   D4            120.3695     -DE/DX =   0.0026                       !
!   D5           -142.2388     -DE/DX =  -0.0006                       !
!   D6            -25.2076     -DE/DX =   0.0001                       !
!   D7            101.6978     -DE/DX =   0.0004                       !
-----
```

RADIUS OF CURVATURE = 0.05591

NET REACTION COORDINATE UP TO THIS POINT = 0.02931

OF POINTS ALONG THE PATH = 1

OF STEPS = 1

Фрагмент выходного файла спуска в прямом направлении (Forward) из переходного состояния нитро-нитритной перегруппировки (полученного методом прямого поиска)

Содержит:

- анализ сходимости на первом шаге процедуры IRC;
- значения внутренних координат для структуры этого шага;
- информацию о радиусе кривизны поверхности, реакционной координате;
- номере и количестве шагов оптимизации текущей точки.

Во всех последующих точках указанная информация печатается в аналогичном формате.

Фрагмент выходного файла спуска в прямом направлении (Forward) из переходного состояния нитро-нитритной перегруппировки (полученного методом прямого поиска)

В конце расчета IRC приводится итоговая таблица основных результатов для рассматриваемой задачи, содержащая информацию о значении энергии для каждого шага расчета, некоторой обобщенной координаты (RX.COORD) и всех координатах (длин связей, валентных и двугранных углах), описывающих систему

Фрагмент выходного файла спуска в прямом направлении (Forward) из переходного состояния нитро-нитритной перегруппировки (полученного методом прямого поиска)

Summary of reaction path following:
(Int. Coord: Angstroms, and Degrees)

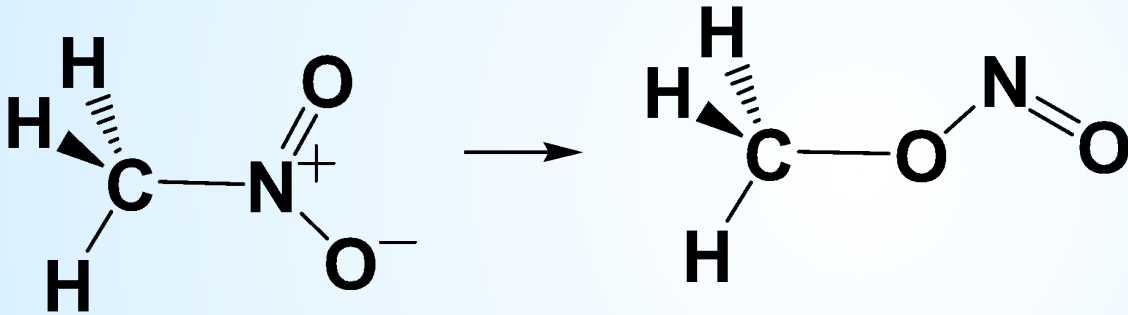
	ENERGY	RX. COORD	R2	R3	R4
1	0.10517	0.00000	1.82681	1.28418	1.18965
.....					
202	-0.02551	6.01745	1.51351	1.21403	1.21380
	R5	R6	R7	A3	A4
1	1.09250	1.09191	1.09053	72.33769	148.42850
.....					
202	1.10114	1.10100	1.10077	118.81139	118.86811
	A5	A6	A7	D4	D5
1	93.36720	122.42063	103.13371	119.35544	-142.17177
.....					
202	112.22338	111.98696	110.61024	180.28206	-155.67268
	D6	D7			
1	-25.30797	102.05247			
.....					
202	-34.39914	84.80857			

Total number of gradient calculations: 318

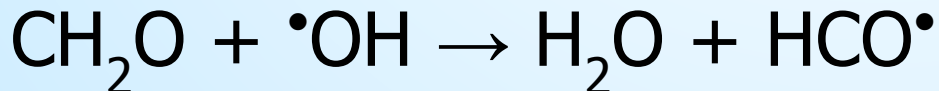
Анализ исследования механизмов реакций

Методами квадратичного транзита QST2 и QST3, а также методом прямого поиска переходного состояния исследовались два процесса:

1. Нитро-нитритная перегруппировка



2. Реакция переноса атома водорода от формальдегида к гидроксильному радикалу с образованием воды и карбонила

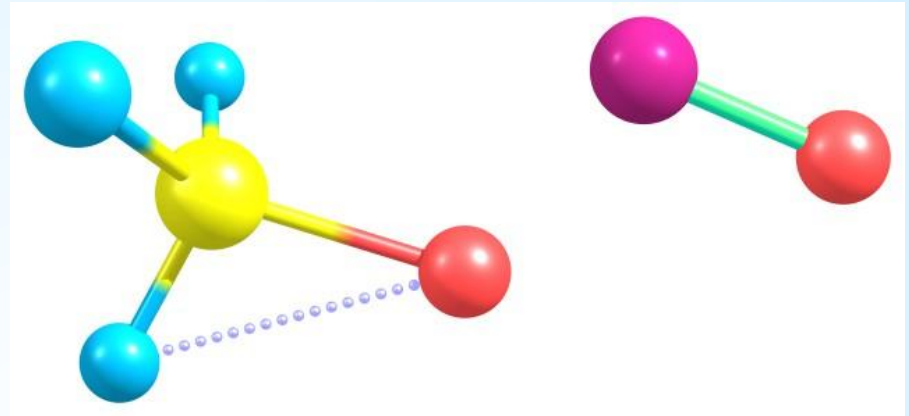
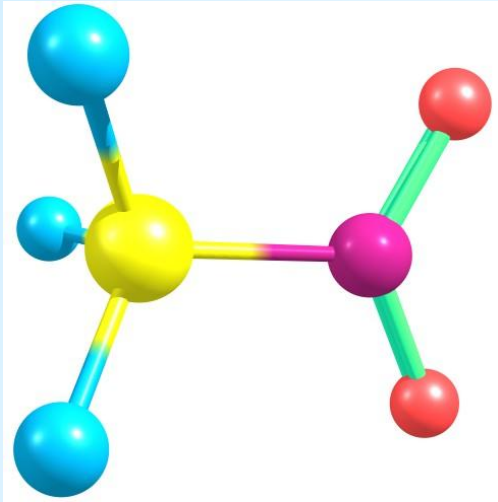


Анализ исследования механизмов реакций

Если проанализировать результаты спусков по пути реакции из найденных нами переходных состояний рассмотренных выше реакций, то увидим, что:

- для реакции нитро-нитритной перегруппировки лишь прямой поиск дал положительный результат, т.е. переходное состояние, найденное этим методом, является переходным состоянием исследуемого процесса. Структуры же, полученные при поиске седловых точек на поверхности потенциальной энергии методами квадратичного транзита QST2 и QST3, являются в действительности переходными состояниями поворота группы ONO в метилнитрите и поворота группы CH₃ в нитрометане соответственно.

Анализ исследования механизмов реакций

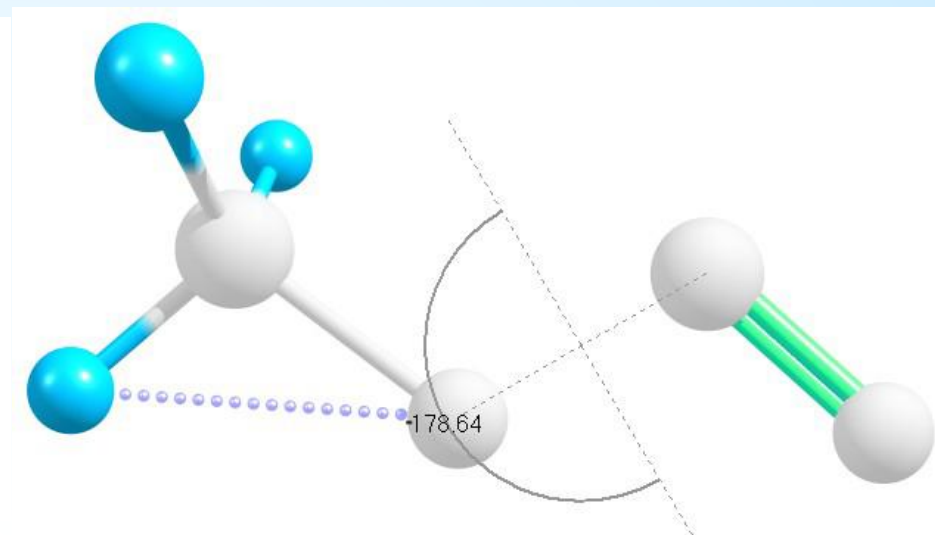
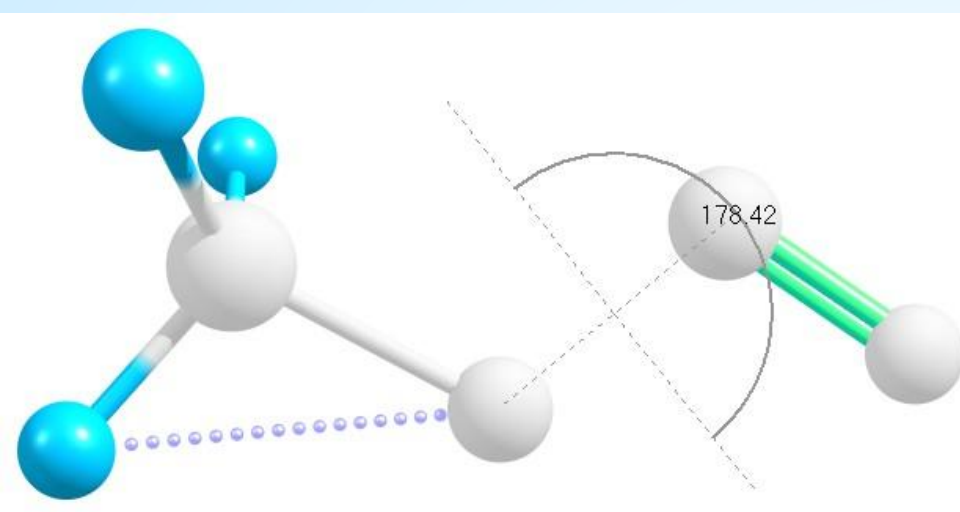


(a)

(б) Геометрические структуры

реагентов и продуктов, полученные при спусках по пути реакции: (а) в прямом (Forward) и (б) обратном (Reverse) направлениях из переходного состояния, найденного прямым поиском при исследовании реакции нитро-нитритной перегруппировки.

Анализ исследования механизмов реакций

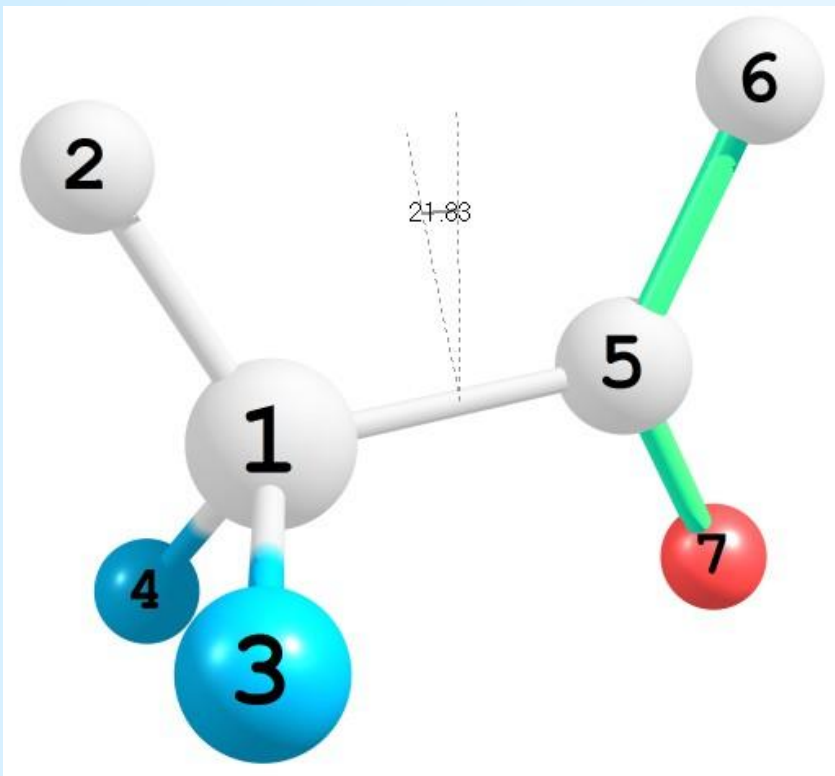


(a)

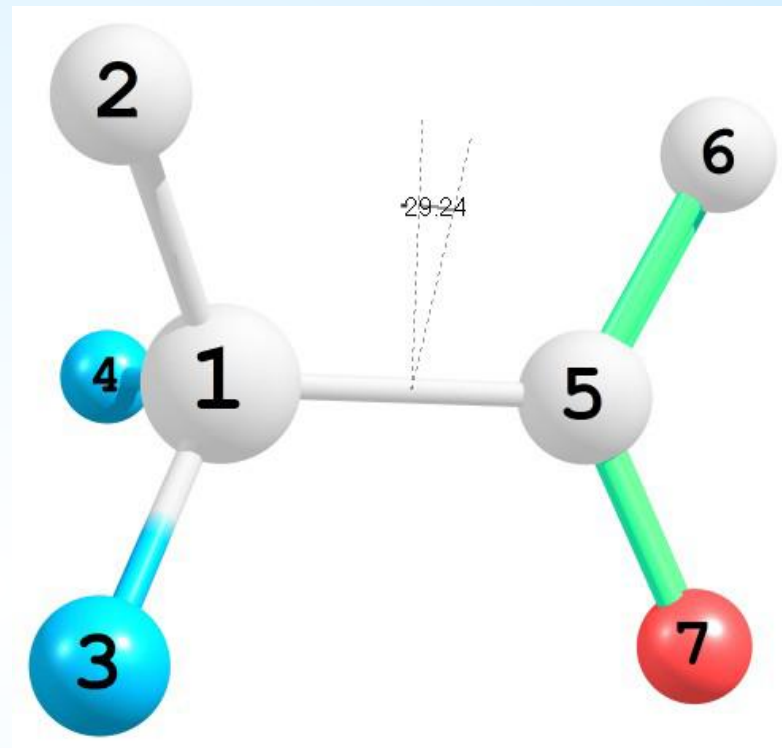
(б) Геометрические структуры,

полученные при спусках по пути реакции: (а) в прямом (Forward) и (б) обратном (Reverse) направлениях из переходного состояния, найденного методом квадратичного транзита QST2 при исследовании реакции нитро-нитритной перегруппировки.

Анализ исследования механизмов реакций



(a)



(б) Геометрические структуры,

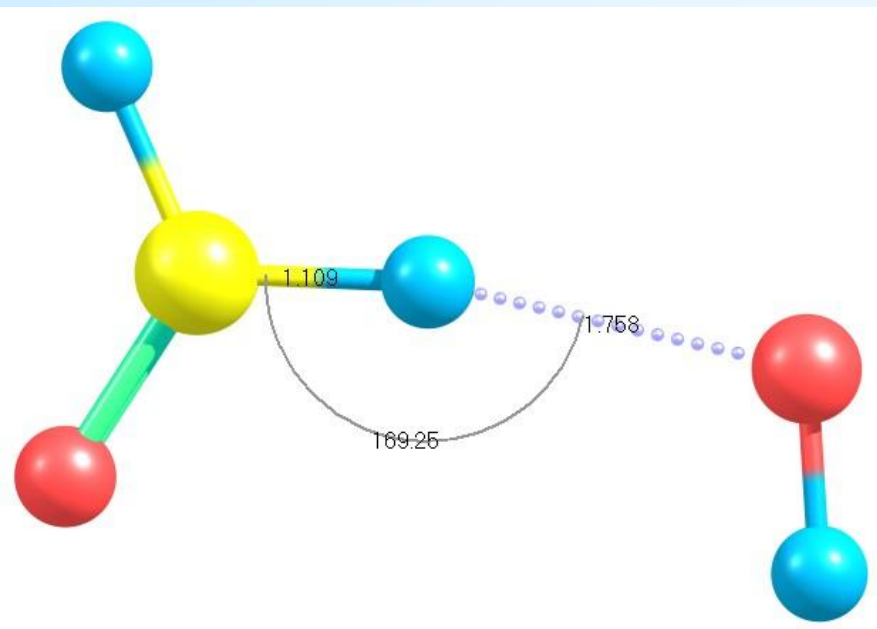
полученные при спусках по пути реакции: (а) в прямом (Forward) и (б) обратном (Reverse) направлениях из переходного состояния, найденного методом квадратичного транзита QST3 при исследовании реакции нитро-нитритной перегруппировки.

Анализ исследования механизмов реакций

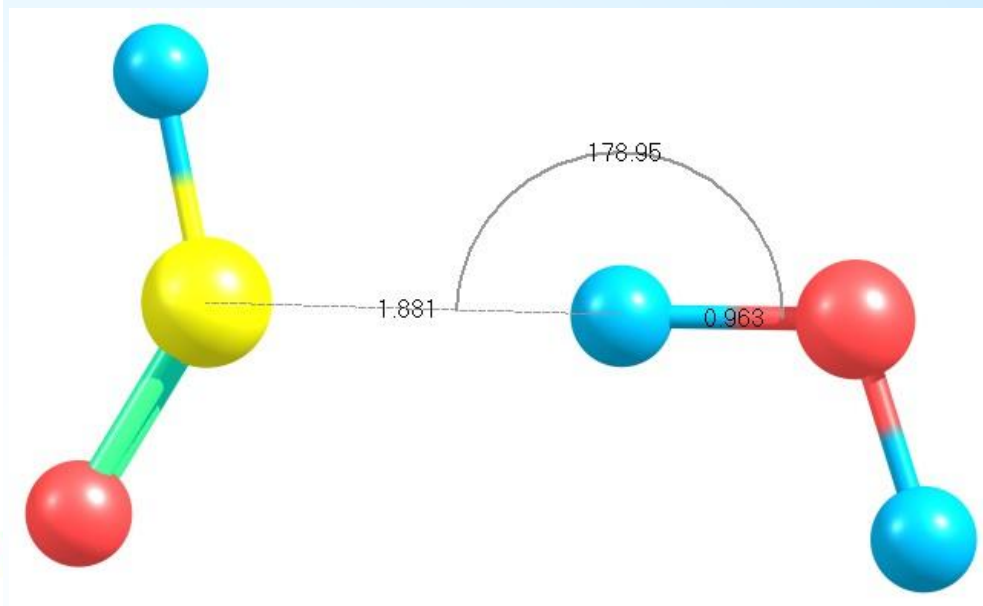
Если проанализировать результаты спусков по пути реакции из найденных нами переходных состояний рассмотренных выше реакций, то увидим, что:

- реакция образования воды и карбонила из формальдегида и гидроксильного радикала протекает через комплексы реагентов и продуктов

Анализ исследования механизмов реакций



(a)



(б)

Геометрические структуры, полученные при спусках по пути реакции: (a) в прямом (Forward) и (б) обратном (Reverse) направлениях из переходного состояния, найденного методом квадратичного транзита QST3 при исследовании реакции нитро-нитритной перегруппировки.

Этапы выполнения квантово-химического исследования

- постановка задачи исследования механизма реакции, куда входит поиск литературы по заданной тематике, выбор метода расчета и т.д.;
- оптимизация структур реагентов и продуктов, расчет их энтальпий образования, а также энтальпии реакции;
- поиск переходного состояния, идентификация ПС (наличие одной отрицательной моды в матрице вторых производных);
- доказательство принадлежности ПС исследуемому процессу;
- расчет термодинамических параметров реакции – энтальпии активации, энергии активации, энтропии активации и т.д.;
- выводы о возможности или невозможности протекания исследуемого процесса.

Расчет энтальпии активации реакции

Убедившись, что найденное переходное состояние действительно относится к изучаемой реакции, можно построить ее энергетический профиль (по данным итоговой таблицы в выходном файле процедуры IRC), и рассчитать значения как энергии активации, так и термодинамических характеристик (энтропии, энтальпии, свободной энергии Гиббса) реакции. Напомним, что энергия активации прямой или обратной реакции оценивается как разность между энергией переходного состояния и энергией либо исходных реагентов (в случае прямой реакции), либо продуктов реакции (в случае обратной реакции).

Расчет энтальпии активации реакции

Для более точной оценки энергий активации необходимо добавить к энергии каждой из трех перечисленных выше структур энергию ее нулевых колебаний. Значения энергии нулевых колебаний для этих структур можно получить, проведя оптимизацию конечных структур спусков по пути реакций, а также для каждой из них расчет частот нормальных колебаний. В ходе расчета колебательных частот для этих структур можно также оценить их стандартные энтальпии образования, стандартные энергии Гиббса и энтропии, которые необходимы для вычисления стандартной энтальпии активации, стандартной энергии Гиббса и энтропии активации

Расчет энтальпии активации реакции

$$\Delta H^{\ddagger} = \Delta H_f^{\ddagger} - \sum \Delta H_f^{\text{реагент}}$$

где ΔH^{\ddagger} – энтальпия реакции; ΔH_f^{\ddagger} – энтальпия образования переходного состояния, рассчитываемая по аналогичным формулам, рассматриваемых для минимумов; $\Delta H_f^{\text{реагент}}$ – энтальпия образования реагента.

Энергия активации связана с энтальпией активации следующим соотношением:

$$\Delta E^{\ddagger} = \Delta H^{\ddagger} + RT$$

где $R = 8.314$ Дж/(моль·К) – универсальная газовая постоянная, T – температура в градусах Кельвина (при нормальных условиях 298К).

Расчет свободной энергии Гиббса и энтропии активации

$$\Delta G^\ddagger = \Delta G_f^\ddagger - \sum \Delta G_f^{\text{реагент}}$$

где ΔG^\ddagger – свободная энергия Гиббса активации; ΔG_f^\ddagger – свободная энергия Гиббса переходного состояния, рассчитываемая по аналогичным формулам, рассматриваемых для минимумов; $\Delta G_f^{\text{реагент}}$ – свободная энергия Гиббса реагента.

$$\Delta S^\ddagger = S^\ddagger - \sum S^{\text{реагент}}$$

где ΔS^\ddagger – энтропия активации; S^\ddagger – энтропия переходного состояния, рассчитываемая по аналогичным формулам, рассматриваемых для минимумов; $S^{\text{реагент}}$ – энтропия реагента.

Расчет предэкспоненциального множителя и константы скорости реакции

$$k = A \exp\left(-\frac{\Delta E^\ddagger}{RT}\right)$$

где k – константа скорости реакции; ΔE^\ddagger - энергия активации реакции; A – предэкспоненциальный множитель; R – универсальная газовая постоянная; T – температура

$$A = \left(\frac{kT}{h}\right) \exp\left(\frac{\Delta S^\ddagger}{R}\right)$$

где ΔS^\ddagger - энтропия активации; R – универсальная газовая постоянная, T – температура; $k = 1.38 \times 10^{-23}$ Дж/К и $h = 6.63 \times 10^{-34}$ Дж·с – константы Больцмана и Планка соответственно

Пример расчета энтальпии, свободной энергии Гиббса и энтропии активации

• для реакции нитро-нитритной перегруппировки:

✓ для прямой реакции: $\Delta H^\ddagger = 365.8$ кДж/моль; $\Delta G^\ddagger = 332.8$ кДж/моль; $\Delta S^\ddagger = -2.4$ Дж/моль*К; $\Delta E^\ddagger = 334.5$ кДж/моль; $A = 4.6 \cdot 10^{12} \text{ с}^{-1}$, $k = 1.14 \cdot 10^{-46} \text{ с}^{-1}$

✓ для обратной реакции: $\Delta H^\ddagger = 308.3$ кДж/моль; $\Delta G^\ddagger = 309.0$ кДж/моль; $\Delta S^\ddagger = -2.6$ Дж/моль*К; $\Delta E^\ddagger = 310.7$ кДж/моль; $A = 4.5 \cdot 10^{12} \text{ с}^{-1}$, $k = 1.64 \cdot 10^{-42} \text{ с}^{-1}$

• для реакции переноса водорода от формальдегида к гидроксильному радикалу с образованием воды и карбонила:

✓ для прямой реакции: $\Delta H^\ddagger = 8.3$ кДж/моль; $\Delta G^\ddagger = 13.2$ кДж/моль; $\Delta S^\ddagger = -16.2$ Дж/моль*К; $\Delta E^\ddagger = 10.8$ кДж/моль; $A = 8.8 \cdot 10^{11} \text{ с}^{-1}$, $k = 1.14 \cdot 10^{10} \text{ с}^{-1}$

✓ для обратной реакции: $\Delta H^\ddagger = 137.0$ кДж/моль; $\Delta G^\ddagger = 143.7$ кДж/моль; $\Delta S^\ddagger = -22.3$ Дж/моль*К; $\Delta E^\ddagger = 139.5$ кДж/моль; $A = 4.2 \cdot 10^{11} \text{ с}^{-1}$, $k = 1.53 \cdot 10^{-13} \text{ с}^{-1}$

Расчет энтальпии образования соединений

Расчет энтальпии образования соединений выполняется по формуле

$$\Delta H_{f,298}^0 = \left(H_{f,298}^0 - \sum_i H_{f,298,i}^0 * n_i \right) * k_1 * k_2 * k_3 + \sum_i \Delta H_{f,298,i}^T * n_i, \text{ кДж/моль}$$

где $\Delta H_{f,298}^0$ – энтальпия образования исследуемого соединения;
 $H_{f,298}^0$ – абсолютная энтальпия образования исследуемого соединения, получаемая в GAUSSIAN (в атомных единицах HARTREE);
 $H_{f,298,i}^0$ – абсолютная энтальпия образования i -го атома, входящего в исследуемое соединение, получаемая в GAUSSIAN (HARTREE);

$\Delta H_{f,298,i}^T$ – справочные данные по энтальпии образования i -го атома, входящего в исследуемое соединение (кДж/моль);

n_i – количество i -х атомов, входящих в исследуемое соединение;

$k_1 = 23.061, k_2 = 27.21, k_3 = 4.184$ – коэффициенты перевода HARTREE в кДж/моль.

Расчет энергии Гиббса соединений

Расчет энергии Гиббса соединений выполняется по формуле

$$\Delta G_{f,298}^0 = \left(G_{f,298}^0 - \sum_i G_{f,298,i}^0 * n_i \right) * k_1 * k_2 * k_3 + \sum_i \Delta G_{f,298,i}^T * n_i, \text{ кДж/моль}$$

где $\Delta G_{f,298}^0$ – энергия Гиббса исследуемого соединения;

$G_{f,298}^0$ – абсолютная энергия Гиббса исследуемого соединения, получаемая в GAUSSIAN (в атомных единицах HARTREE);

$G_{f,298,i}^0$ – абсолютная энергия Гиббса i -го атома, входящего в исследуемое соединение, получаемая в GAUSSIAN (HARTREE);

$\Delta G_{f,298,i}^T$ – справочные данные по энергиям Гиббса i -го атома, входящего в исследуемое соединение (кДж/моль);

n_i – количество i -х атомов, входящих в исследуемое соединение;

$k_1 = 23.061, k_2 = 27.21, k_3 = 4.184$ – коэффициенты перевода HARTREE в кДж/моль.

Расчет энтропии соединений

Расчет энтропии соединений выполняется по формуле

$$S = \frac{-\left(\left(\Delta G_{f,298}^0 - \sum_i \Delta G_{f,298,i}^T * n_i\right) - \left(\Delta H_{f,298}^0 - \sum_i \Delta H_{f,298,i}^T * n_i\right)\right)}{298.15} * 1000 + \sum_i S_i^T * n_i$$

где S – энтропия исследуемого соединения (Дж/моль · К);

$\Delta G_{f,298}^0$ – энергия Гиббса исследуемого соединения (кДж/моль) ;

$\Delta G_{f,298,i}^T$ – справочные данные по энергии Гиббса i -го атома, входящего в исследуемое соединение (кДж/моль);

$\Delta H_{f,298}^0$ – энтальпия образования исследуемого соединения (кДж/моль);

$\Delta H_{f,298,i}^T$ – справочные данные по энтальпии образования i -го атома, входящего в исследуемое соединение (кДж/моль);

S_i^T – справочные данные по энтропии i -го атома, входящего в исследуемое соединение (Дж/моль*К)

n_i – количество i -х атомов, входящих в исследуемое соединение

Расчет энтальпии реакции

Расчет энтальпии реакции соединений выполняется по одной из формул:

$$\Delta H_{298} = \Delta H_{f,298}^{PP} - \Delta H_{f,298}^P, \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta H_{298} = \left(H_{f,298}^{0,PP} - H_{f,298}^{0,P} \right) * k_1 * k_2 * k_3, \text{ кДж/моль}$$

где ΔH_{298} – энтальпия реакции;

$\Delta H_{f,298}^P$ – энтальпия образования реагентов;

$\Delta H_{f,298}^{PP}$ – энтальпия образования продуктов реакции;

$H_{f,298}^{0,P}$ – абсолютная энтальпия образования реагентов реакции;

$H_{f,298}^{0,PP}$ – абсолютная энтальпия образования продуктов реакции;

$k_1 = 23.061, k_2 = 27.21, k_3 = 4.184$ – коэффициенты перевода HARTREE в кДж/моль.

Расчет энергетических характеристик нитрометана и метилнитрита

Литературные и рассчитанные методом РМЗ данные энергетических характеристик атомов С, Н, N и О, а также нитрометана и метилнитрита

	С	Н	N	O	CH₃NO₂	CH₃ONO
$\Delta H_{f,0}^T$ кДж/моль	711.20	216.01	471.03	246.80	-60.88	
$\Delta H_{f,298}^T$ кДж/моль	716.68	217.98	472.89	248.72	-74.73	-62.47
$\Delta G_{f,298}^T$ кДж/моль						
S_{298}^T кДж/моль	669.61	203.26	455.57	231.74	6.90	-1.88
$E_{f,0}$ Дж/моль						
$E_{f,0}^0$ Дж/моль*К	157.99	114.61	153.20	160.95	274.85	299.16
$H_{f,298}^0$ (G) Hartree	0.272331	0.08303	0.180077	0.094913	0.023644	0.032240
$G_{f,298}^0$ (G) Hartree	0.273747	0.084446	0.181493	0.09633	0.027166	0.037165
(G) Hartree	0.274691	0.08539	0.182437	0.097274	0.028110	0.038109
(G) Hartree	0.257785	0.072376	0.165041	0.079961	-0.002185	0.005200