

Н.В. Белова, В.Г. Цирельсон

Поверхность потенциальной энергии

Равновесная геометрия молекул. Конформационный анализ.

Химические реакции

Учебное пособие

Иваново

2018

Министерство образования и науки Российской Федерации

Ивановский государственный химико-технологический университет

Н. В. Белова, В. Г. Цирельсон

Поверхность потенциальной энергии

Равновесная геометрия молекул. Конформационный анализ.

Химические реакции

Учебное пособие

Иваново 2018

Белова Н. В.

Поверхность потенциальной энергии. Равновесная геометрия молекул. Конформационный анализ. Химические реакции: учеб. пособие / Н.В. Белова; В.Г. Цирельсон; Иван. гос. хим.-технол. ун-т.- Иваново, 2018.- 48 с.

Учебное пособие рассматривает основные определения и термины, применяемые в квантово-химических исследованиях, связанных с анализом поверхности потенциальной энергии молекул. Разобраны задачи, решаемые при помощи такого анализа. Приведены сведения о характеристиках поверхностей потенциальной энергии и методах их расчета. Даны задания для самостоятельной работы читателя, ориентированные на анализ результатов квантово-химических расчетов.

Пособие подготовлено в соответствии с требованиями ФГОС ВО 3++ и профессиональных стандартов.

Предназначено для студентов, аспирантов и докторантов всех специальностей химико-технологических вузов.

Табл. 5. Ил. 16. Библиогр.: 8 назв.

Печатается по решению редакционно-издательского совета Ивановского государственного химико-технологического университета

Рецензенты:

доктор химических наук, профессор Н.И. Гиричева
(Ивановский государственный университет);
доктор физико-математических наук, профессор М.Г. Хренова
(Московский государственный университет)

© Белова Н.В., Цирельсон В.Г., 2018

© ФГБОУ ВО «Ивановский государственный
химико-технологический университет», 2018

Введение

Квантовая химия объясняет строение и свойства молекул, механизмы химических реакций и помогает сократить время и усовершенствовать технологию синтеза новых молекул с важными и полезными свойствами. Существенную роль при этом играет понятие поверхности потенциальной энергии (ППЭ). С особыми точками этой поверхности связаны равновесные и переходные состояния системы в совокупности элементарных актов химической реакции. Анализ характеристик особых точек ППЭ приводит непосредственно к оценке и предсказанию макроскопических свойств молекул. Данное пособие вводит читателя в круг вопросов, связанных с анализом поверхности потенциальной энергии молекул, получаемой квантово-химическими методами; рассчитано на студентов, аспирантов и докторантов всех специальностей химико-технологических вузов и отвечает требованиям ФГОС ВО 3++ и профессиональных стандартов.

Авторы благодарят рецензентов доктора химических наук, профессора Н.И. Гиричеву и доктора физико-математических наук, профессора М.Г. Хренову за высказанные замечания, которые учтены при работе над пособием.

1. Поверхность потенциальной энергии молекулы

1.1. Что такое поверхность потенциальной энергии молекулы?

Рассмотрим вначале *механическую* модель двухатомной молекулы АВ в виде двух вертикально расположенных шариков равной массы, моделирующих атомы: верхний из них зафиксирован, а нижний свободно удерживается пружинкой на расстоянии r_e . Сила земного притяжения, действующая на нижний шарик, компенсируется упругим растяжением пружины, система находится в равновесии и неподвижна. Если увеличивать или уменьшать расстояние r_{AB} между шариками, прикладывая дополнительно внешнюю силу, энергия системы будет увеличиваться за счет роста потенциальной энергии, которая зависит от взаимного расположения шариков («атомов»). В данном случае, это - энергия упруго деформированной пружины $E(r)=1/2k(r-r_e)^2$ (закон Гука), отсчитываемая от равновесного расстояния r_e (k - силовая постоянная или константа упругости пружины). Если внешняя сила приложена кратковременно, а затем система предоставлена самой себе (трение не учитываем), то каждый из «атомов» будет совершать колебания относительно равновесного положения. На рис.1 представлена зависимость потенциальной энергии такой модельной системы от расстояния между частицами r_{AB} . Эта зависимость - частный одномерный случай многомерной *поверхности потенциальной энергии (ППЭ)*.

Колебания атомов в реальной молекуле происходят по аналогичной схеме. Вблизи положения равновесия r_e потенциальная кривая реальной молекулы, как для рассмотренной выше механической модели, достаточно точно описывается функцией гармонического осциллятора $E(r)=1/2k(r-r_e)^2$, где k - силовая постоянная (константа упругости) связи. Однако, по мере увеличения межъядерного расстояния, потенциальная кривая $E(r)$ будет отличаться от квадратичной из-за проявления *ангармоничности* колебаний. На рис.2 представлен график $E(r)$, моделирующий ППЭ двухатомной молекулы.

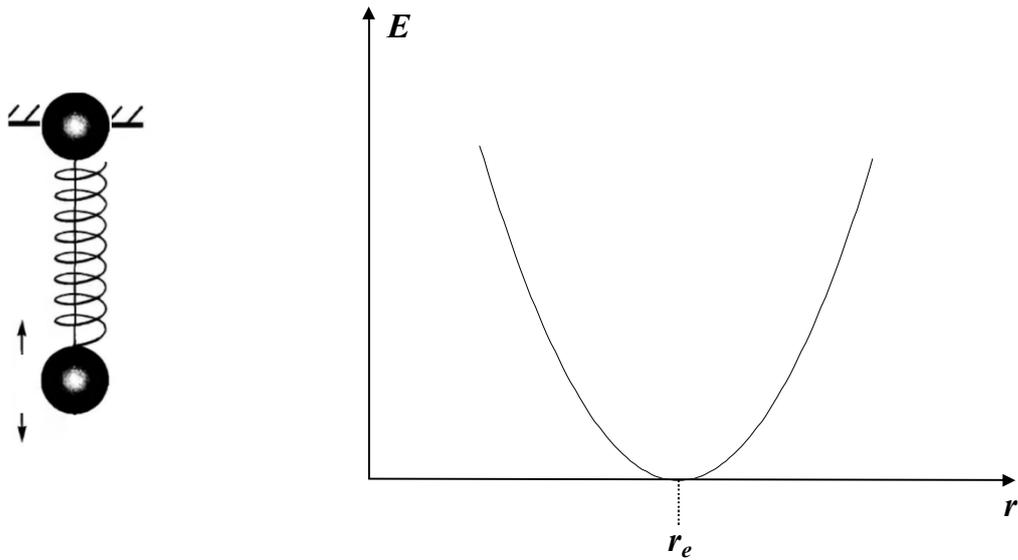


Рис.1. Механическая модель двухатомной молекулы и одномерный профиль потенциальной энергии. Потенциальная энергия для равновесного межъядерного расстояния r_e принята равной нулю

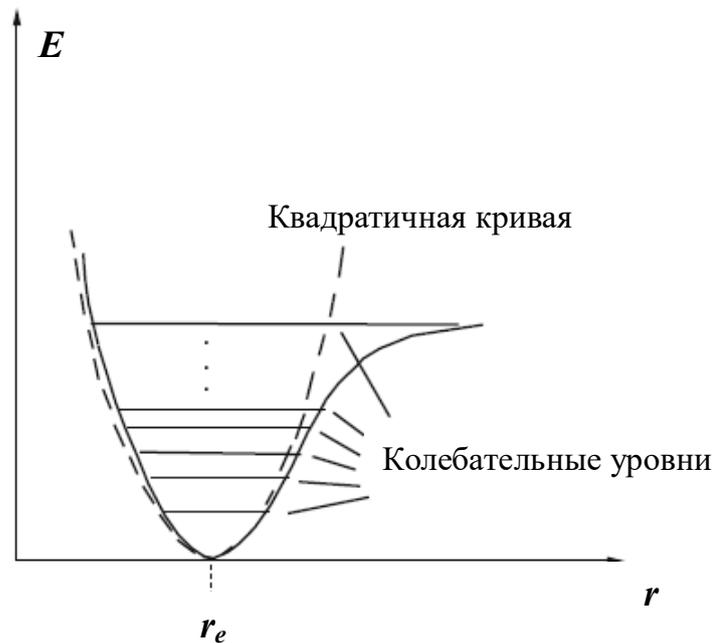


Рис.2. Профиль поверхности потенциальной энергии двухатомной молекулы

Существует следующее из квантовой механики принципиальное отличие реальности от описанной механической модели. Как следует из принципа неопределенности Гейзенберга, в реальности атомам нельзя приписать точные или постоянные положения. Поэтому атомы колеблются около положения

равновесия даже при 0 К и молекула всегда обладает кинетической энергией нулевых колебаний (Zero-Point Energy, ZPE). Обычно на график потенциальной кривой $E(r)=1/2k(r-r_e)^2$ накладывают серию горизонтальных линий, изображающих колебательные энергетические уровни (рис.2). Молекула никогда не находится в нижней точке потенциальной кривой, а занимает один из колебательных уровней, вероятность чего определяется температурой и расстоянием между уровнями.

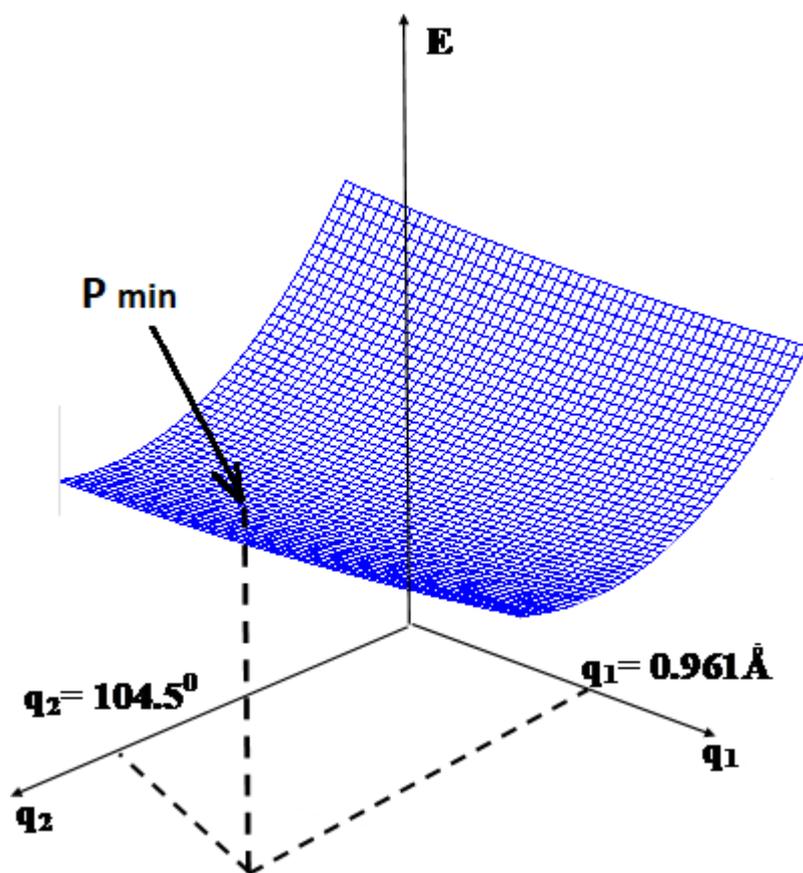


Рис.3. Поверхность потенциальной энергии молекулы H_2O (расчет в приближении $B3LYP/cc-pVTZ$). Точка P_{min} является минимумом на ППЭ, т.е. соответствует равновесной геометрии молекулы воды

Рассмотрим теперь механическую модель молекулы H_2O , строение которой определяется длинами двух связей и валентным углом. Длины связей $r(O-H)$ в молекуле H_2O одинаковы, и молекула обладает симметрией C_{2v} . Поверхность потенциальной энергии для этой трехатомной молекулы можно

представить в виде графика зависимости энергии от двух параметров: $q_1=r(\text{O-H})$ и $q_2=\angle\text{НОН}$ (см. рис.3).

В трехатомной молекуле более низкой симметрии, например НОF , геометрическое строение определяют уже три обобщенных координаты: $q_1=r(\text{O-H})$, $q_2=r(\text{O-F})$ и $q_3=\angle\text{НОF}$. Чтобы построить ППЭ для этой молекулы в декартовых координатах, подобно тому, как мы это сделали для молекулы H_2O , необходимо иметь четыре взаимно перпендикулярные оси координат. Такого рода функции часто называют *гиперповерхностью потенциальной энергии*. Визуализация их графиков в трехмерном пространстве невозможна, поэтому гипер-ППЭ визуализируют с помощью линий и двумерных диаграмм, используя метод «срезов». На рис.4 показано, как 2D-плоскости могут «разрезать» 3D-диаграмму ППЭ для молекулы H_2O . В данном случае «разрез» делают таким образом, чтобы один из параметров оставался постоянным (например, равным равновесному значению). Аналогично можно построить 3D-срез гиперповерхности потенциальной энергии для молекулы НОF (рис.5) или еще более сложной молекулы. Более того, можно строить 2D-диаграммы с одним переменным параметром q , который представляет собой либо один геометрический параметр, либо совокупность нескольких параметров. Такие 2D и 3D диаграммы сохраняют все качественные и количественные характеристики математически строгой зависимости $E = f(q_1, q_2, q_3, \dots)$, недоступной непосредственному графическому изображению.

В качестве обобщенных координат q можно выбрать любые геометрические характеристики молекулы, независимые от ее абсолютного положения и ориентации в пространстве. Очень часто используют внутренние координаты молекулы - набор всех длин связей $\{r_{AB}\}$, углов между векторами **ВА** и **ВС** (валентных углов) $\{\varphi_{ABC}\}$ и торсионных углов $\{\theta_{ABCD}\}$ – углов между перпендикулярами к плоскости **ABC** и плоскости **BСD**. Общее число независимых внутренних координат молекулы равно числу колебательных степеней свободы молекулы: $(3N-6)$, где N - число атомных ядер (или $(3N-5)$ – для линейной молекулы).

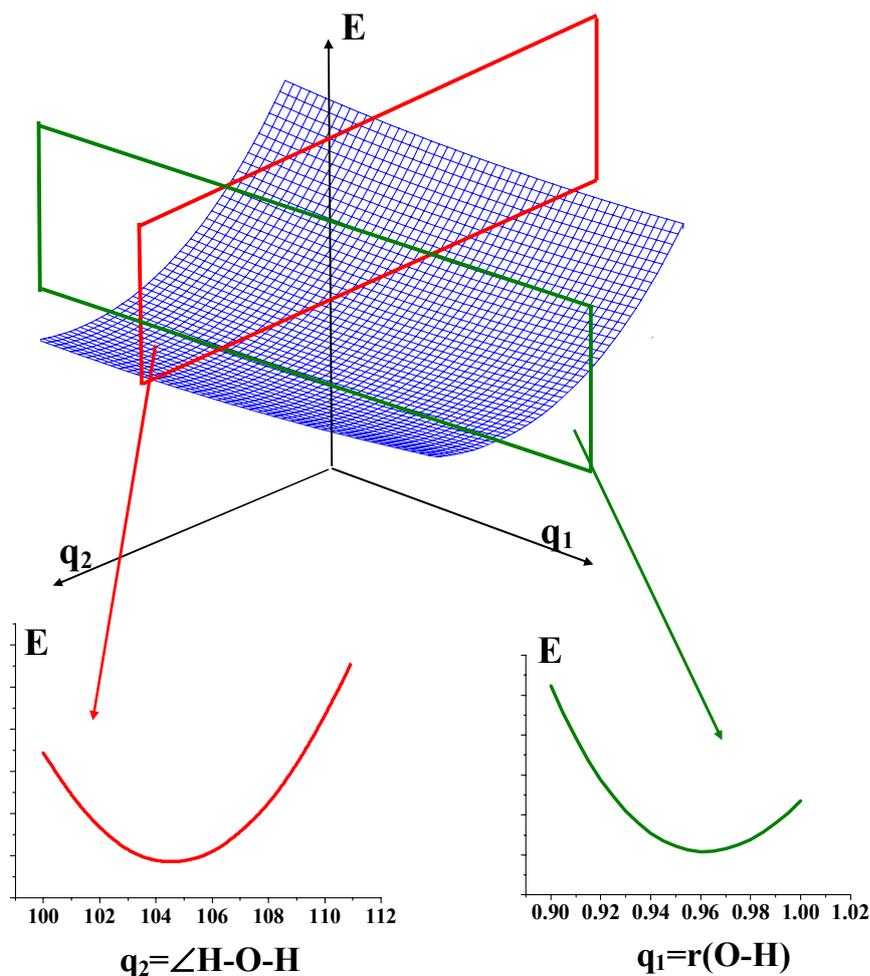


Рис.4. ППЭ молекулы H_2O . Разрезая 3D-поверхность плоскостью, можно получить зависимость потенциальной энергии от одного геометрического параметра

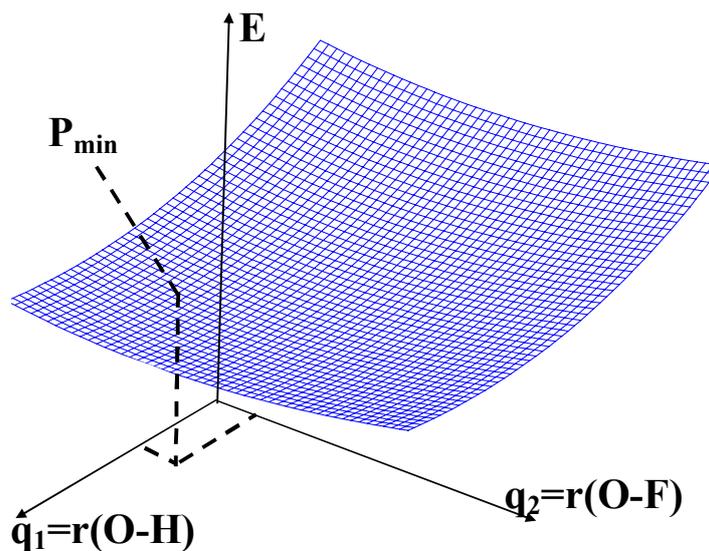


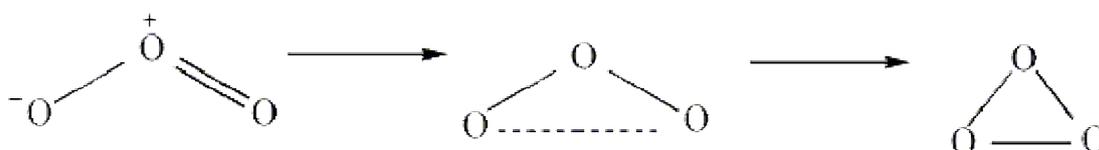
Рис.5. Поверхность потенциальной энергии молекулы HOF (рассчитанная в приближении $B3LYP/cc-pVTZ$). Значение валентного угла $\angle HOF$ зафиксировано $\angle HOF = 98.4^\circ$. Точка P_{min} является минимумом на ППЭ, которой соответствуют значения $q_1 = 0.97 \text{ \AA}$ и $q_2 = 1.43 \text{ \AA}$

Таким образом:

Поверхность (гиперповерхность) потенциальной энергии – это непрерывная функция потенциальной энергии молекулярной системы (т.е. ее полной энергии за вычетом кинетической энергии ядер), зависящая от всех независимых геометрических параметров этой системы

$$E(q) = E(q_1, q_2, q_3, \dots, q_{3N-6})$$

Одной из важных задач химии является определение структуры и энергии стационарных и переходных состояний молекул, вовлеченных в химические реакции. Рассмотрим в терминах ППЭ химическую реакцию изомеризации озона:



Предположим, что две связи O-O в озоне эквивалентны, и что они остаются эквивалентными в ходе реакции. В этом случае потенциальная энергия механической модели молекулы озона будет зависеть от двух параметров: $q_1=r(\text{O-O})$ и $q_2=\angle\text{O-O-O}$. На рис.6 представлена ППЭ реакции перехода озон – изоозон в виде диаграммы $E(q_1, q_2)$, а также 2D-срез этой диаграммы, представляющий зависимость энергии от координаты реакции вида $E=f(\tau)$. Здесь τ – внутренняя координата реакции (IRC – intrinsic reaction coordinate), характеризующая путь химической реакции (см. подробнее раздел 3.4). 2D-срез на диаграмме на рис. 6 идет вдоль пути наименьшей энергии, соединяя озон, изоозон и переходное состояние системы, так что вдоль координаты реакции τ (горизонтальной оси на 2D диаграмме) одновременно изменяются две координаты: длины связи $q_1=r(\text{O-O})$ и угол $q_2=\angle\text{O-O-O}$.

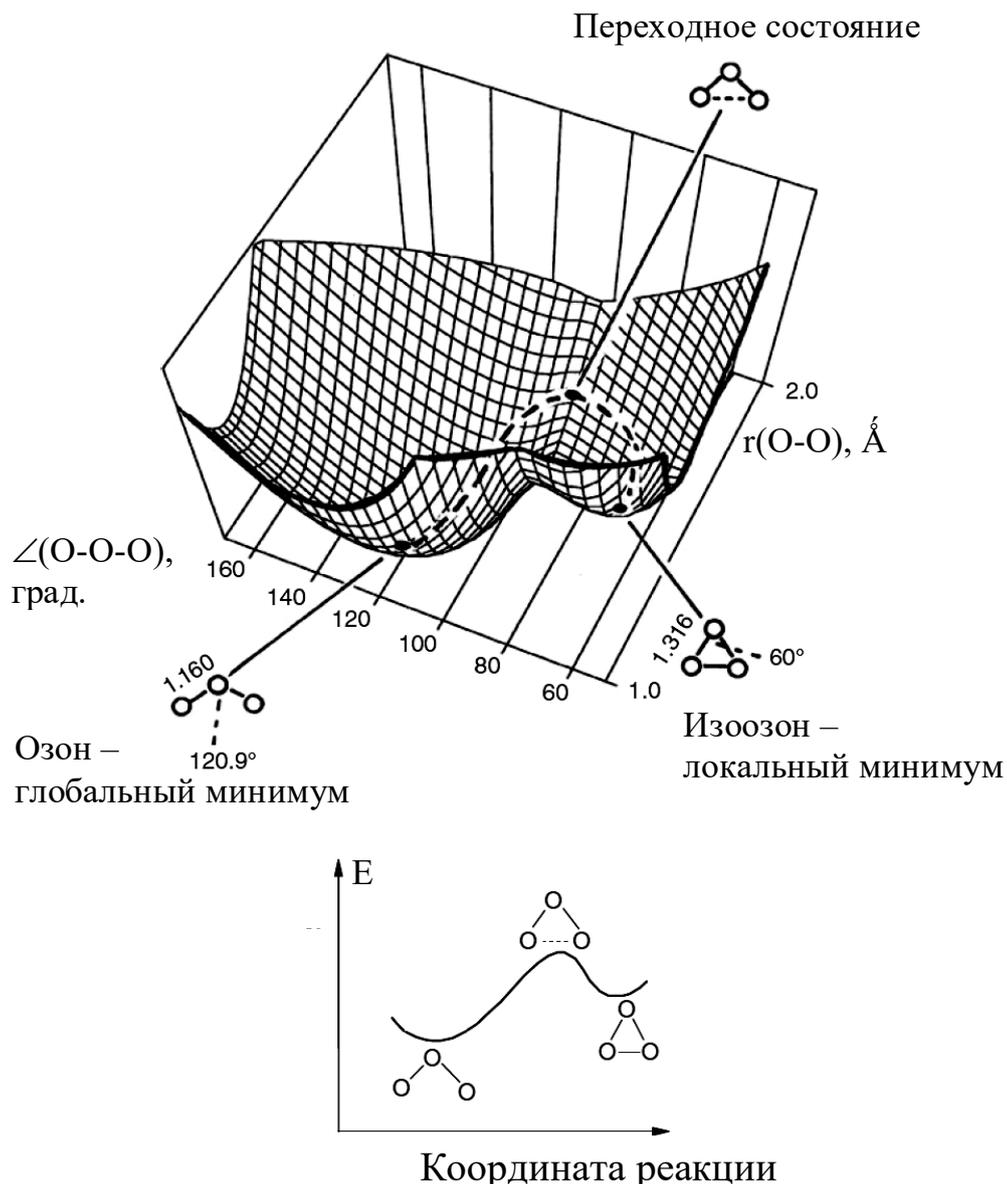


Рис.6. Поверхность потенциальной энергии (3D диаграмма и 2D поверхность) реакции перехода озон – изоозон. Пунктирная линия соответствует координате реакции

1.2. Стационарные точки ППЭ

Рассматривая реакцию изомеризации озона (рис.6), выделим точки на ППЭ, отвечающие трем состояниям: озону, изоозону и переходному состоянию между двумя предыдущими (активированный комплекс). Эти три точки ППЭ являются *стационарными*. С точки зрения математики

Стационарная точка ППЭ – такая точка, в которой первая производная потенциальной энергии по любой координате равна нулю:

$$\frac{\partial E}{\partial q_1} = \frac{\partial E}{\partial q_2} = \dots = 0 \quad (1.1)$$

Выражение (1.1) также называют условием стационарности.

Если заменить изображение ППЭ (рис.6) на реальную поверхность, а в ее стационарную точку поместить малый шарик, то он будет находиться или в состоянии равновесия с постоянной энергией E, или (в случае переходного состояния) балансирования. В любой другой точке ППЭ шарик будет скатываться в сторону положений (состояний) с более низкой энергией.

Стационарным точкам для реальных молекул, таких как озон или изоозон, с определенным относительно длительным временем жизни (в противовес переходному состоянию, которое существует лишь $\sim 10^{-13}$ с), отвечают *энергетические минимумы*, каждому из них соответствует наиболее низкая энергия в определенном диапазоне ППЭ, причем даже малые изменения геометрии молекулы приводят к увеличению энергии. Точка, отвечающая для молекулы озона глобальному минимуму ППЭ, – это точка, которой соответствует наименьшее значение энергии на всей ППЭ. Точка, отвечающая изоозону, - локальный минимум ППЭ.

Анализ ППЭ на рис.6 показывает, что точка, отвечающая переходному состоянию на пути рассматриваемой реакции, представляет собой максимум вдоль направления координаты реакции τ . Но вдоль всех других направлений – это минимум ППЭ. Переходное состояние такого типа характеризуется *седловой точкой первого порядка ППЭ*. Седловая точка также является стационарной точкой ППЭ.

На рис.7 показаны участки ППЭ, соответствующие стационарным точкам разных типов.

Математически тип стационарной точки ППЭ определяется вторыми производными:

- в точках минимума $\frac{\partial^2 E}{\partial q^2} > 0$ для всех координат q ;

- для переходного состояния $\frac{\partial^2 E}{\partial q^2} > 0$ для всех координат q , исключая

координату реакции, для координаты реакции $\frac{\partial^2 E}{\partial q^2} < 0$.

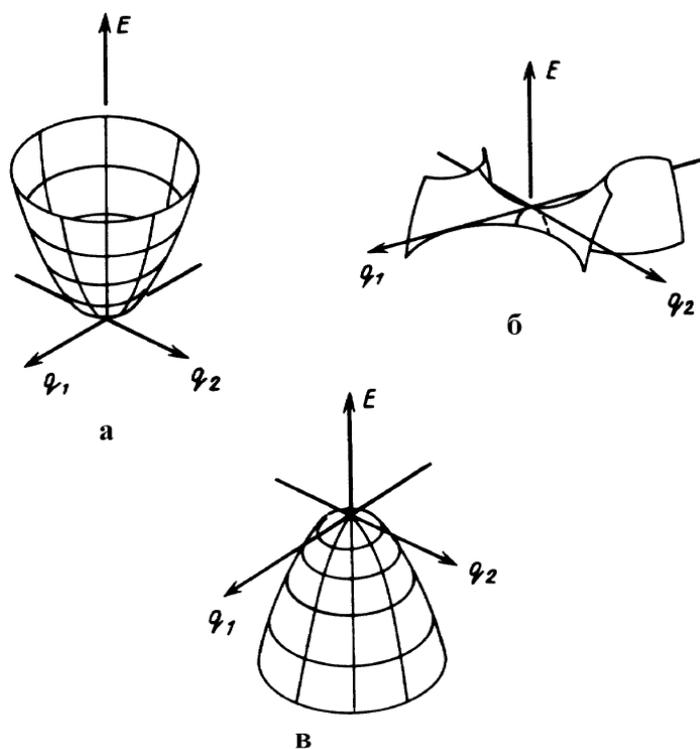


Рис.7. Стационарные точки ППЭ: локальный минимум (а), седловая точка (б), двумерный максимум (в)

Седловая точка первого порядка – точка ППЭ, в которой вторая производная потенциальной энергии по одной, и только по одной из координат, отрицательна.

Возможны случаи, когда на ППЭ имеются точки, в которых вторые производные энергии по нескольким координатам отрицательны – это седловые точки более высоких порядков или максимумы.

ППЭ пропана как зависимость потенциальной энергии молекулы от двух торсионных углов представлена на рис.8. Можно выделить минимумы (конформация С), седловые точки первого порядка (конформация В) и седловые точки второго порядка (конформация А), которые на 3D-диаграмме выглядят как максимумы. На рис.9 конфигурации, отвечающие трем

стационарным точкам, представлены более детально. Седловая точка второго порядка соответствует «дважды заслоненной» конформации, в которой оба торсионных угла $q_1(\text{HC1-C2C3})$ и $q_2(\text{C1C2-C3H})$ равны нулю. Возможны два пути уменьшения энергии путем вращения атомных групп вокруг связей C1-C2 и C2-C3. Изменение сразу двух торсионных углов q_1 и q_2 приведет систему в минимум (конформация С), изменение же лишь одного из торсионных углов приведет к «заслоненной» конформации В, описываемой седловой точкой первого порядка на ППЭ. Ясно, что геометрия молекулы пропана зависит более чем от двух торсионных углов: могут также варьироваться межъядерные расстояния и валентные углы. Строго говоря, при рассмотрении строения и энергии молекулы каждая точка зависимости $E(q_1, q_2)$ должна быть рассчитана путем фиксирования торсионных углов q_1 и q_2 с оптимизацией всех остальных параметров. Однако для качественной оценки, сканируя ППЭ, часто удерживают все геометрические параметры на некоторых значениях, варьируя лишь торсионные углы.

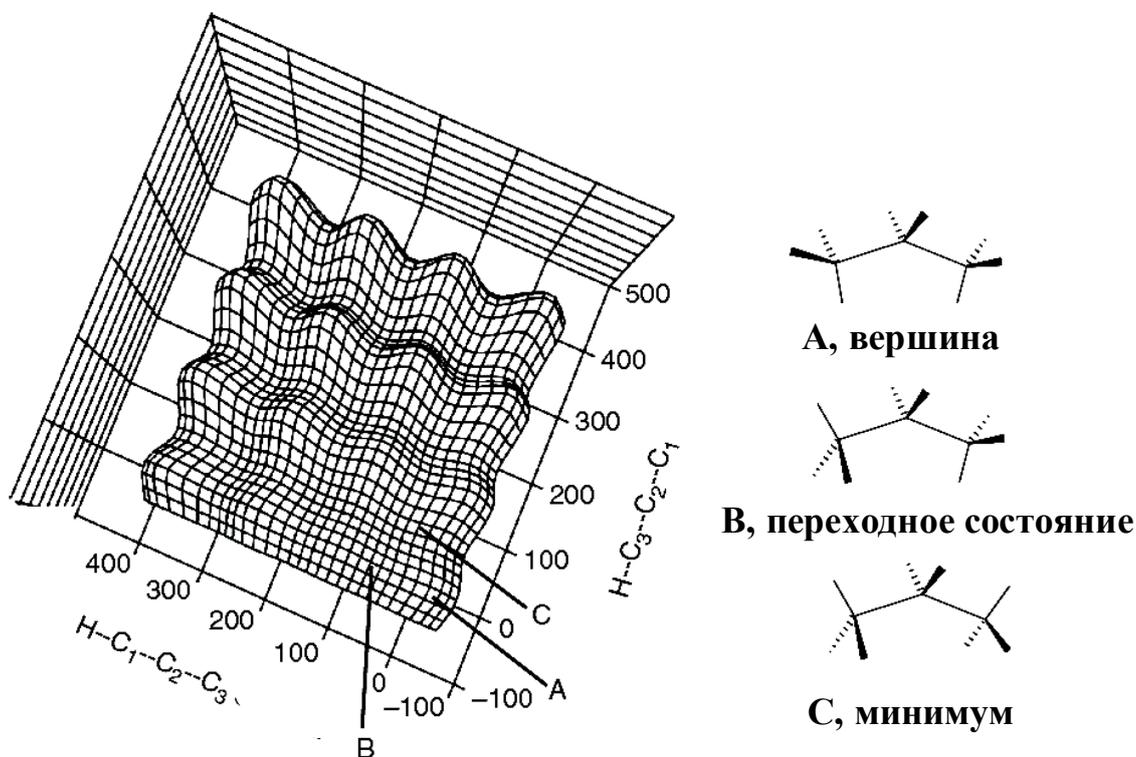


Рис.8. Поверхность потенциальной энергии молекулы пропана при изменении двух торсионных углов (расчет в приближении АМ1)

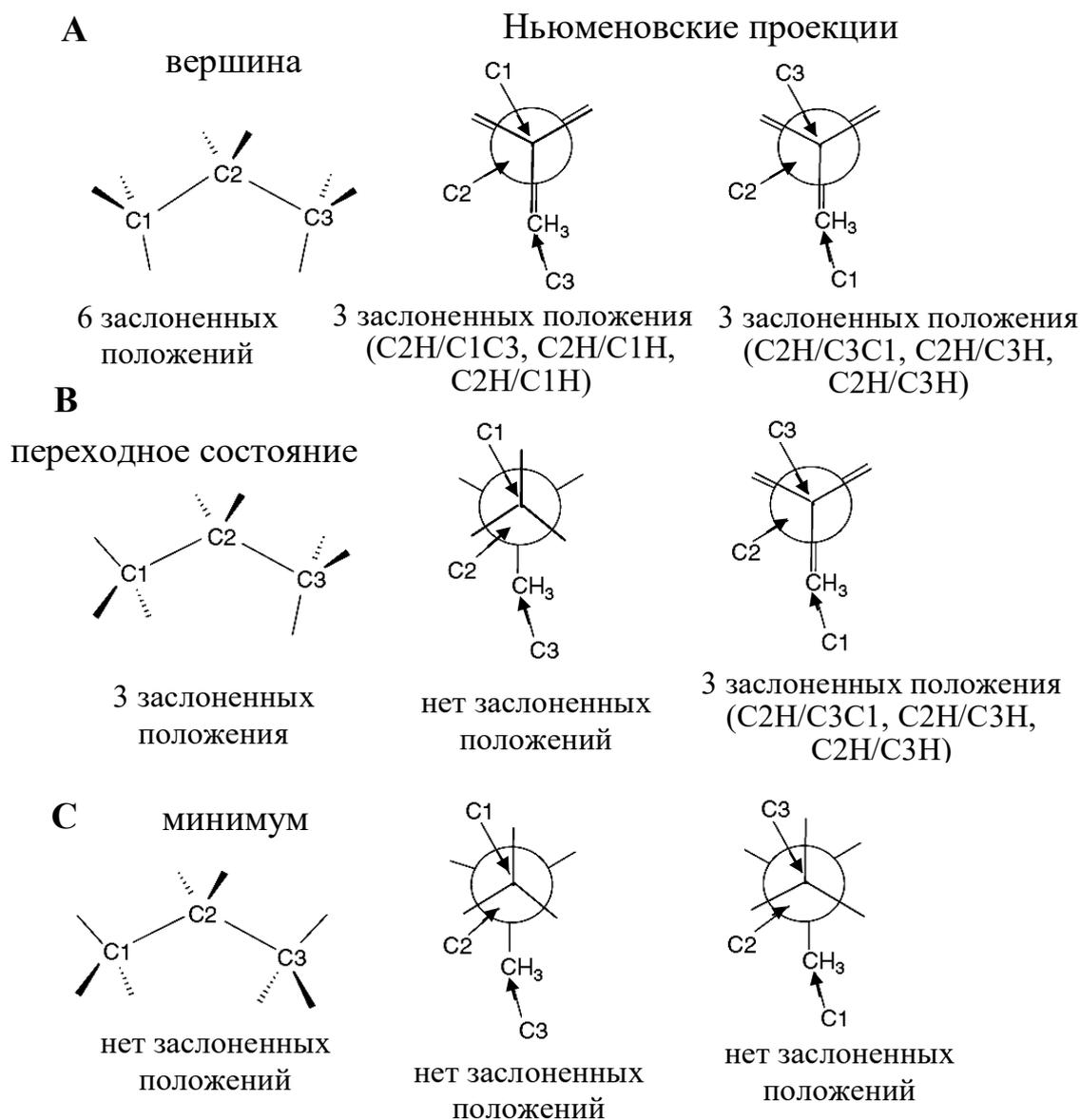


Рис.9. Атомные конформации, отвечающие трем стационарным точкам на ППЭ пропана (Ньюменовские проекции отражают вид со стороны атома C1 и C3, соответственно)

Таким образом, при изучении стабильных молекул и химических реакций химии, по существу, изучают стационарные точки ППЭ. Наше внимание далее будет привлечено к минимумам на ППЭ, а при описании химических реакций нас будет интересовать переход из одного минимума в другой через переходное состояние.

2. Молекула с точки зрения квантовой химии

2.1. Уравнение Шредингера для молекулы

Квантовая химия рассматривает молекулу как систему из электронов и точечных ядер с целочисленными зарядами. Энергия молекулы имеет составляющие, связанные с кинетическими энергиями каждого электрона и каждого ядра и с парными энергиями их кулоновских взаимодействий с учетом квантовых эффектов.

Основным уравнением квантовой химии молекул является не зависящее от времени нерелятивистское уравнение Шредингера:

$$\mathbf{H}\Psi^{\text{точн}}(\{\mathbf{r}, \mathbf{R}\}) = E\Psi^{\text{точн}}(\{\mathbf{r}, \mathbf{R}\}), \quad (2.1)$$

где \mathbf{H} – молекулярный гамильтониан (оператор Гамильтона), $\Psi^{\text{точн}}(\{\mathbf{r}, \mathbf{R}\})$ – точная молекулярная волновая функция, с помощью которой могут быть, в принципе, рассчитаны все химические свойства молекулы; E – полная энергия молекулы. Символом $\{\mathbf{r}, \mathbf{R}\}$ обозначена совокупность координат всех электронов и ядер соответственно.

Если пренебречь спин–орбитальным взаимодействием, нерелятивистский гамильтониан молекулы, состоящей из K ядер и N электронов, включает члены, описывающие все перечисленные выше вклады в энергию. Он имеет вид:

$$\begin{aligned} \mathbf{H} = & \mathbf{T}_\text{я}(\mathbf{R}) + \mathbf{T}_\text{э}(\mathbf{r}) + \mathbf{V}_\text{яя}(\mathbf{R}) + \mathbf{V}_\text{эя}(\mathbf{R}, \mathbf{r}) + \mathbf{V}_\text{ээ}(\mathbf{r}) = \\ = & -\frac{\hbar^2}{2} \sum_a^K \frac{1}{M_a} \nabla_a^2 - \frac{\hbar^2}{2m} \sum_i^N \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_a^K \sum_b^K \frac{Z_a Z_b e^2}{4\pi\epsilon_0 R_{ab}} - \\ & - \sum_a^K \sum_i^N \frac{Z_a e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ai}} + \frac{1}{2} \sum_i^N \sum_j^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}}. \end{aligned} \quad (2.2)$$

Индексы i, j относятся к электронам; a, b – к ядрам; M_a и m – массы ядер и электронов соответственно; \hbar – постоянная Планка; e – заряд электрона; Z_a – атомный номер ядра a ; R_{ab} – расстояние между ядрами; r_{ai} – расстояние между ядром a и электроном i ; r_{ij} – расстояние между электронами i и j . Операторы

Лапласа ∇_i^2 и ∇_a^2 действуют на координаты электронов и ядер соответственно.

В уравнении (2.2) $T_{\text{я}}$ и $T_{\text{э}}$ – операторы кинетической энергии ядер и электронов, соответственно, $V=V_{\text{яя}}(\mathbf{R})+V_{\text{эя}}(\mathbf{R},\mathbf{r})+V_{\text{ээ}}(\mathbf{r})$ – оператор потенциальной энергии. При учете только электростатического взаимодействия частиц потенциальная энергия молекулы состоит из трех частей: положительной энергии кулоновского отталкивания ядер ($V_{\text{яя}}$), отрицательной энергии кулоновского притяжения электронов и ядер ($V_{\text{эя}}$) и положительной энергии кулоновского отталкивания электронов ($V_{\text{ээ}}$).

Для простоты мы будем далее использовать атомную систему единиц, в которой $e = 1$, $m = 1$, $\hbar = 1$, $1/4\pi\epsilon_0 = 1$.

2.2. Уравнение Шредингера в приближении Борна-Оппенгеймера.

Поверхность потенциальной энергии

Как мы видели выше, природа каждой стационарной точки ППЭ (минимум, максимум, седло) определяется в терминах изменения энергии при изменении ядерных координат. Но если молекула – совокупность ядер и электронов, почему строится зависимость энергии только от *ядерных* координат? Другими словами, почему именно ядерные координаты являются параметрами, определяющими молекулярную геометрию? Ответ на этот вопрос дали М. Борн и Р. Оппенгеймер (1927г.). Они показали, что в хорошем приближении можно отдельно рассматривать движения ядер и электронов, существенно отличающихся по массе. Даже самое легкое ядро – протон – в 1836 раз тяжелее электрона. Следовательно, ядра движутся значительно медленнее электронов, которые успевают быстро подстроиться к любому изменению положений ядер. Поэтому с высокой степенью точности можно считать положения ядер фиксированными в пространстве и рассматривать только движение электронов в поле статичных ядер.

Это означает, что координаты ядер считают постоянными величинами, входящими в волновую функцию молекулы в качестве параметров.

Следовательно, молекулярную волновую функцию $\Psi(\{\mathbf{r}, \mathbf{R}\})$ можно разделить на электронную $\Psi_{\text{э}}(\{\mathbf{r}, \mathbf{R}\})$ и ядерную $\Psi_{\text{я}}(\{\mathbf{R}\})$ части:

$$\Psi(\{\mathbf{r}, \mathbf{R}\}) = \Psi_{\text{э}}(\{\mathbf{r}, \mathbf{R}\})\Psi_{\text{я}}(\{\mathbf{R}\}). \quad (2.3)$$

Подчеркнем, что функции $\Psi(\{\mathbf{r}, \mathbf{R}\})$ (2.3) и $\Psi^{\text{точн}}$ в (2.1) различны.

Первым упрощающим шагом является решение электронного уравнения Шредингера для молекулы:

$$\mathbf{H}_{\text{э}}\Psi_{\text{э}} = E_{\text{э}}\Psi_{\text{э}}. \quad (2.4)$$

Оператор Гамильтона $\mathbf{H}_{\text{э}}$ не включает член, отвечающий за кинетическую энергию ядер, и имеет вид:

$$\mathbf{H}_{\text{э}} = \mathbf{T}_{\text{э}}(\mathbf{r}) + V_{\text{яя}}(\mathbf{R}) + V_{\text{эя}}(\mathbf{R}, \mathbf{r}) + V_{\text{ээ}}(\mathbf{r}). \quad (2.5)$$

Электронная энергия $E_{\text{э}}$ (2.4) соответствует определенной фиксированной геометрии молекулы, т.е. зависит от координат ядер, как от параметров.

Рассмотрим теперь члены, описывающие кинетические энергии электронов и ядер:

$$\nabla_{\text{и}}^2 \Psi_{\text{э}}(\{\mathbf{r}, \mathbf{R}\})\Psi_{\text{я}}(\{\mathbf{R}\}) = \Psi_{\text{я}}(\{\mathbf{R}\})\nabla_{\text{и}}^2 \Psi_{\text{э}}(\{\mathbf{r}, \mathbf{R}\}) \quad (2.6)$$

$$\begin{aligned} \nabla_{\text{а}}^2 \Psi_{\text{э}}(\{\mathbf{r}, \mathbf{R}\})\Psi_{\text{я}}(\{\mathbf{R}\}) = & \Psi_{\text{э}}(\{\mathbf{r}, \mathbf{R}\})\nabla_{\text{а}}^2 \Psi_{\text{я}}(\{\mathbf{R}\}) + 2\nabla_{\text{а}}^2 \Psi_{\text{э}}(\{\mathbf{r}, \mathbf{R}\})\nabla_{\text{а}}^2 \Psi_{\text{я}}(\{\mathbf{R}\}) + \\ & + \Psi_{\text{я}}(\{\mathbf{R}\})\nabla_{\text{а}}^2 \Psi_{\text{э}}(\{\mathbf{r}, \mathbf{R}\}). \end{aligned} \quad (2.7)$$

В «жестких» молекулах ядерная конфигурация \mathbf{R} меняется слабо: ядра совершают лишь малые колебания относительно равновесных положений $\mathbf{R}_{\text{е}}$, тогда как электроны распределены по всей молекуле.

Приближение Борна–Оппенгеймера заключается в том, что в стабильной молекуле, где электронная волновая функция $\Psi_{\text{э}}$ является медленно меняющейся функцией ядерных координат $\{\mathbf{R}\}$, ее первой и второй производной по этим координатам можно пренебречь

Отбрасывая малые члены в уравнении (2.7), перепишем уравнение

Шредингера (2.3) следующим образом:

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2} \Psi_{\text{э}}(\{\mathbf{r}, \mathbf{R}\}) \sum_a^K \frac{1}{M_a} \nabla_a^2 \Psi_{\text{я}}(\{\mathbf{R}\}) - \frac{\hbar^2}{2m} \Psi_{\text{я}}(\{\mathbf{R}\}) \sum_i^N \nabla_i^2 \Psi_{\text{э}}(\{\mathbf{r}, \mathbf{R}\}) + [V_{\text{яя}}(\mathbf{R}) + V_{\text{эя}}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) + V_{\text{ээ}}(\mathbf{r})] \right\} \Psi_{\text{э}}(\{\mathbf{r}, \mathbf{R}\}) \Psi_{\text{я}}(\{\mathbf{R}\}) = E \Psi_{\text{э}}(\{\mathbf{r}, \mathbf{R}\}) \Psi_{\text{я}}(\{\mathbf{R}\}). \quad (2.8)$$

Учитывая (2.4) и (2.5), запишем:

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2} \Psi_{\text{э}} \sum_a^K \frac{1}{M_a} \nabla_a^2 \Psi_{\text{я}} + \Psi_{\text{я}} E_{\text{э}} \right\} \Psi_{\text{э}} = E \Psi_{\text{э}} \Psi_{\text{я}}. \quad (2.9)$$

Разделив (2.9) на $\Psi_{\text{э}}$, получаем уравнение для определения $\Psi_{\text{я}}$:

$$(T_{\text{я}} + E_{\text{э}}) \Psi_{\text{я}}(\{\mathbf{R}\}) = E \Psi_{\text{я}}(\{\mathbf{R}\}). \quad (2.10)$$

Отсюда видно, что электронная энергия $E_{\text{э}}$ молекулы, являющаяся суммой энергии движения электронов в поле фиксированных ядер и энергии ядерного отталкивания, играет роль потенциальной энергии в уравнении Шредингера, описывающем движение ядер.

Полная энергия молекулы в приближения Борна–Оппенгеймера есть сумма:

$$E = E_{\text{э}} + T_{\text{я}}, \quad (2.11)$$

где $T_{\text{я}}$ – колебательно-вращательная энергия ядер.

Величина $E_{\text{э}}$ называется адиабатическим потенциалом. Именно совокупность значений $E_{\text{э}}$ для разных ядерных конфигураций $\{\mathbf{R}\}$ и дает *поверхность потенциальной энергии*. Таким образом, в приближении Борна–Оппенгеймера понятие «ядерная конфигурация молекулы» становится вполне определенным: например, равновесная ядерная конфигурация R_e молекулы стабильна относительно малых колебаний ядер и характеризует *молекулярную структуру*.

Следует отметить, что приближение Борна–Оппенгеймера несправедливо, если энергия ядерных колебаний сопоставима с разностью энергий основного и возбужденных электронных состояний. При этом адиабатический потенциал

теряет свой ясный физический смысл, и возникают так называемые *вибронные* состояния, зависящие от взаимодействия электронной и ядерной подсистем. Следствием этого является, в частности, важный структурный эффект Яна–Теллера, который мы здесь рассматривать не будем.

3. Анализ поверхности потенциальной энергии

3.1. Определение геометрии молекулы

Поиск и идентификация стационарных точек ППЭ, а также определение геометрических параметров и энергии системы в каждой такой точке представляют особый интерес для химиков. Поиск геометрии молекул в компьютерных программах выполняется, в основном, по одному алгоритму. Задается стартовая геометрия структуры, причем желательно, чтобы она была близка к искомой. Далее проводится оптимизация геометрии молекулы - изменение заданной стартовой структуры до достижения стационарной точки минимума на ППЭ. Для одномерной двухатомной молекулы АВ такой процесс достаточно прост: изменение межъядерного расстояния r_{AB} идет до достижения минимума энергии. Рассмотрим этот простой пример одномерной ППЭ более подробно.

Пусть стартовая структура отвечает точке $P_i(E_i, q_i)$ на ППЭ (рис.10). Ближайший минимум – точка $P_{min}(E_{min}, q_{min})$. До начала оптимизации геометрии молекулы положение точки P_{min} неизвестно. Будем считать, что минимум на ППЭ вблизи точки P_{min} достаточно точно описывается квадратичной функцией $E(q)$. Тогда

$$E - E_{min} = k(q - q_{min})^2 . \quad (3.1)$$

В начальной точке

$$\left(\frac{\partial E}{\partial q} \right)_i = 2k(q_i - q_{min}) . \quad (3.2)$$

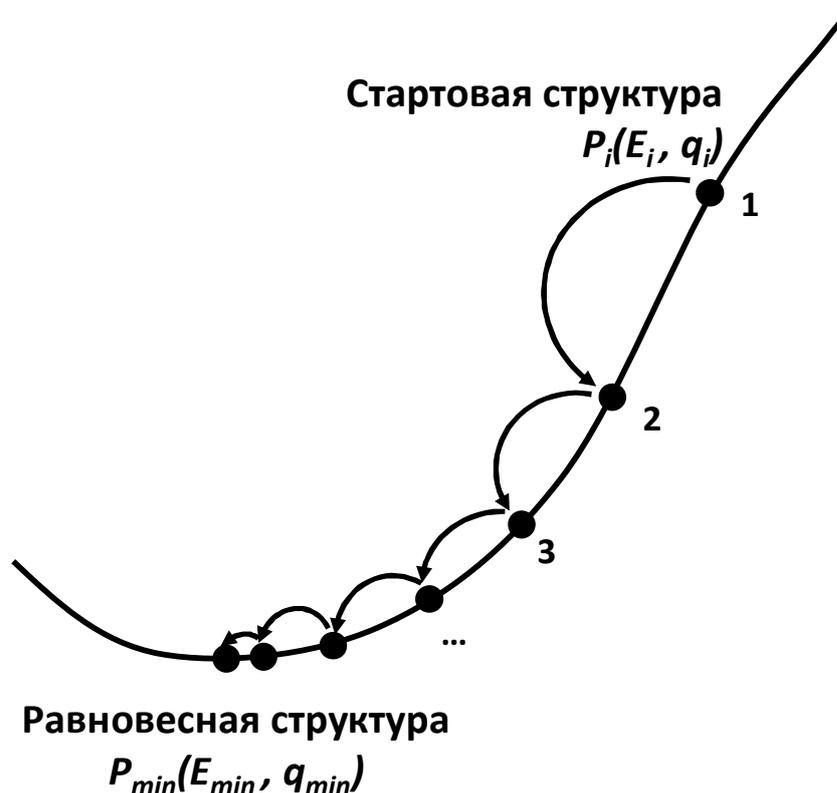


Рис.10. Профиль потенциальной энергии двухатомной молекулы вблизи точки, отвечающей равновесной геометрии

В каждой точке ППЭ вторая производная энергии по координате определяет силовую постоянную:

$$\frac{\partial^2 E}{\partial q^2} = 2k . \quad (3.3)$$

Из (3.2) и (3.3) получаем:

$$\left(\frac{\partial E}{\partial q}\right)_i = \frac{\partial^2 E}{\partial q^2} (q_i - q_{min}) ; \quad (3.4)$$

$$q_{min} = q_i - \left(\frac{\partial E}{\partial q}\right)_i / \left(\frac{\partial^2 E}{\partial q^2}\right) . \quad (3.5)$$

Из уравнения (3.5) видно, что если известны первая производная $\left(\frac{\partial E}{\partial q}\right)_i$, т.е. градиент («уклон») ППЭ в точке, соответствующей стартовой геометрии q_i , а также вторая производная $\left(\frac{\partial^2 E}{\partial q^2}\right)$ («кривизна» ППЭ), которая для квадратичной кривой не зависит от координаты q , можно найти оптимальную геометрию двухатомной молекулы, т.е. координату q_{min} .

Для многомерных ППЭ алгоритм оптимизации геометрии более сложен и требует уже несколько шагов, поскольку кривизна ППЭ вблизи минимума не описывается квадратичной функцией. Первый шаг оптимизации приводит систему в новую точку на ППЭ, которая (возможно) ближе к минимуму, чем стартовая. Эта новая точка затем используется как начальная для второго шага на пути к минимуму и т.д. Заметим, что, так как ППЭ не является строго квадратичной, вторые производные будут меняться в процессе оптимизации от одной точки к другой. В любом случае, *все современные методы оптимизации сводятся к вычислению первых и вторых производных энергии в точках ППЭ и их анализу.*

В нашем примере описана оптимизация структуры двухатомной молекулы АВ, использующая в качестве переменной координату q - межъядерное расстояние r_{AB} . Для трехатомной молекулы (например, НОF), где каждый из атомов имеет три декартовых координаты (x, y, z), поверхность потенциальной энергии девятимерна, т.е. энергия молекулы зависит от девяти параметров: $q_1, q_2, q_3, \dots, q_9$. Для процедуры оптимизации необходимы первые и вторые производные энергии по всем координатам. Эти производные записывают в матричном виде. Матрица первых производных энергии (*матрица градиентов*) для исходной структуры записывается в виде столбца:

$$g_i = \begin{pmatrix} (\partial E / \partial q_1)_i \\ (\partial E / \partial q_2)_i \\ (\partial E / \partial q_3)_i \\ \dots \dots \dots \\ (\partial E / \partial q_9)_i \end{pmatrix} \quad (3.6)$$

Матрица вторых производных энергии имеет вид:

$$\mathcal{H} = \begin{pmatrix} \partial^2 E / \partial q_1 q_1 & \partial^2 E / \partial q_1 q_2 \dots & \partial^2 E / \partial q_1 q_9 \\ \partial^2 E / \partial q_2 q_1 & \partial^2 E / \partial q_2 q_2 \dots & \partial^2 E / \partial q_2 q_9 \\ \dots \dots & \dots \dots & \dots \dots \\ \partial^2 E / \partial q_9 q_1 & \partial^2 E / \partial q_9 q_2 \dots & \partial^2 E / \partial q_9 q_9 \end{pmatrix} \quad (3.7)$$

Она называется матрицей силовых постоянных или матрицей Гессе (по имени немецкого математика Л. О. Гессе (1811-1874)).

Матрицы геометрических координат для стартовой (q_i) и оптимизированной (q_0) структур выглядят так:

$$q_i = \begin{pmatrix} q_{i1} \\ q_{i2} \\ q_{i3} \\ \dots \dots \dots \\ q_{i9} \end{pmatrix} \text{ и } q_0 = \begin{pmatrix} q_{01} \\ q_{02} \\ q_{03} \\ \dots \dots \dots \\ q_{09} \end{pmatrix} \quad (3.8)$$

Матричное уравнение, связывающее координаты и производные энергии,

$$q_0 = q_i - \mathcal{H}^{-1} g_i \quad (3.9)$$

есть обобщение уравнения (3.5), записанного выше для двухатомной молекулы.

Для системы из N атомов будут записаны ($3N \times 1$) матриц для координат q_0 , q_i , g_i и ($3N \times 3N$) матриц \mathcal{H} . Градиенты в каждой новой точке ППЭ обычно вычисляются аналитически, а гессиан в ходе процедуры оптимизации обновляется путем вычисления конечных приращений:

$$\frac{\partial^2 E}{\partial q_i \partial q_j} \approx \frac{\Delta(\frac{\partial E}{\partial q_j})}{\Delta q_i} \quad (3.10)$$

Это выражение описывает изменение градиента, отнесенное к изменению геометрических параметров на пути движения вдоль ППЭ от предыдущей структуры к последующей. Аналитическое вычисление вторых производных требует больших временных затрат.

Поиск переходного состояния молекулы является более сложной задачей, чем поиск минимума ППЭ. Существуют специальные алгоритмы, позволяющие локализовать переходное состояние (см., например, [6-7]).

3.2. Конформационный анализ

Топология ППЭ характеризуется наличием минимумов, локальных максимумов и седловых областей. Если минимумов несколько, они

различаются по глубине и разделены высокими потенциальными барьерами, энергия которых выше величины kT (около 2.5 кДж/моль при 298 К). Самому низкому по энергии (*основному*) состоянию конфигурации ядер отвечает самый глубокий (*глобальный*) минимум.

Каждому минимуму ППЭ соответствует определенная структурная область, внутри которой сохраняется стабильная конфигурация ядер и соответствующее ей распределение электронной плотности. Иначе говоря, набор химических связей внутри каждой структурной области сохраняется. Молекулярные системы во всех минимумах имеют одинаковый брутто-состав: такие системы называются *валентными изомерами*. В классической химии их воспринимают как разные молекулы. Несколько стабильных валентных изомеров молекулы C_6H_6 и соответствующий им профиль поверхности потенциальной энергии представлены на рис. 11. Бензвален и фульвен образуются из бензола в S_1 состоянии при облучении светом с длиной волны 254 нм, а при длительном облучении светом 200 нм из S_2 состояния бензола образуется бензол Дьюара, а затем – призмат.

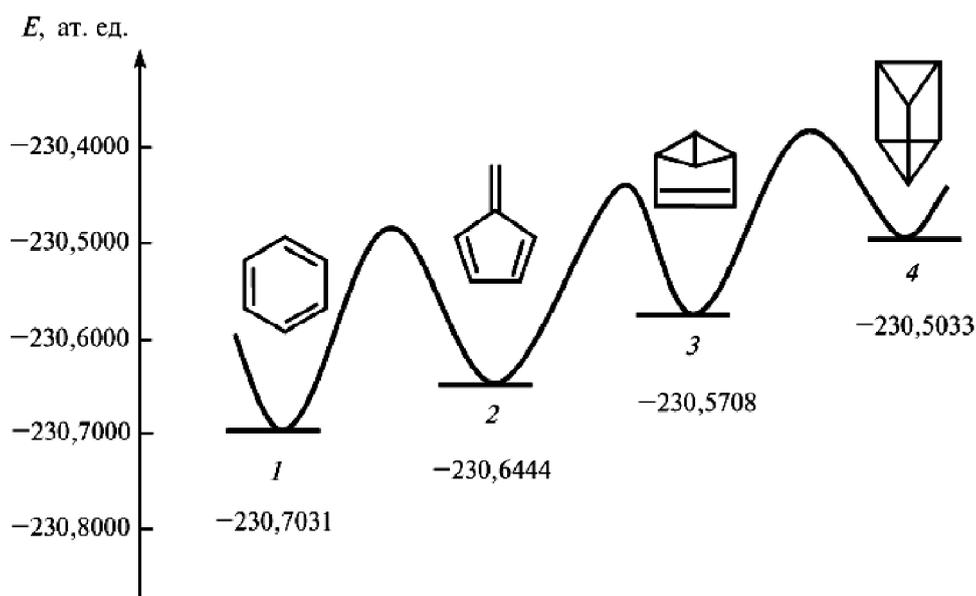


Рис. 11. Профиль потенциальной энергии и стабильные валентные изомеры молекулы C_6H_6 , отвечающие минимумам ППЭ: 1 – бензол, 2 – фульвен, 3 – бензвален, 4 – призма

В пределах каждой структурной области единственной молекулярной структуре соответствует набор модификаций молекулы, сохраняющих одинаковую систему химических связей при разной геометрии. ППЭ здесь состоит из неглубоких эквивалентных или неэквивалентных по энергии минимумов, разделенных небольшими потенциальными барьерами высотой $\sim kT$.

Различные пространственные формы молекулы, преобразующиеся друг в друга путем непрерывного изменения координат атомов и функциональных групп (ядерной конфигурации) без разрыва или образования химических связей называются **конформациями**. Устойчивой конформацией, **конформером**, называется конфигурация, которая соответствует минимуму на поверхности потенциальной энергии.

Если конформационные переходы между минимумами происходят постоянно, это приводит к *структурной нежесткости* молекулы. Примеры:

- а) пирамидальная инверсия атома (например, в молекуле NH_3);
- б) внутреннее вращение (в молекуле C_2H_6);
- в) псевдовращение (в молекуле циклогексана) и др.

Конформационный анализ заключается в определении числа стабильных конформеров молекул, их относительной энергии, геометрического строения и других свойств, связанных с электронными характеристиками. Конформационный анализ - важная задача структурной и физической химии, непреременный этап проведения термодинамических расчетов конформационных равновесий методами статистической термодинамики.

Наиболее часто различные конформеры возникают при вращении одной группы атомов в молекуле относительно других групп. Говорят, что имеет место внутреннее вращение атомных групп. Поскольку при этом меняется и электронная энергия, ее изменение в процессе такого движения характеризует барьер внутреннего вращения. На рис.12 изображено сечение поверхности потенциальной энергии внутреннего вращения молекулы этана. Разница

энергий заслоненной конформации, представляющей седловую точку 1 порядка на ППЭ, и заторможенной (шахматной) конформации, отвечающей минимуму, и представляет собой барьер внутреннего вращения. По наиболее точным оценкам величина энергетического барьера в этане составляет 11.9 кДж/моль.

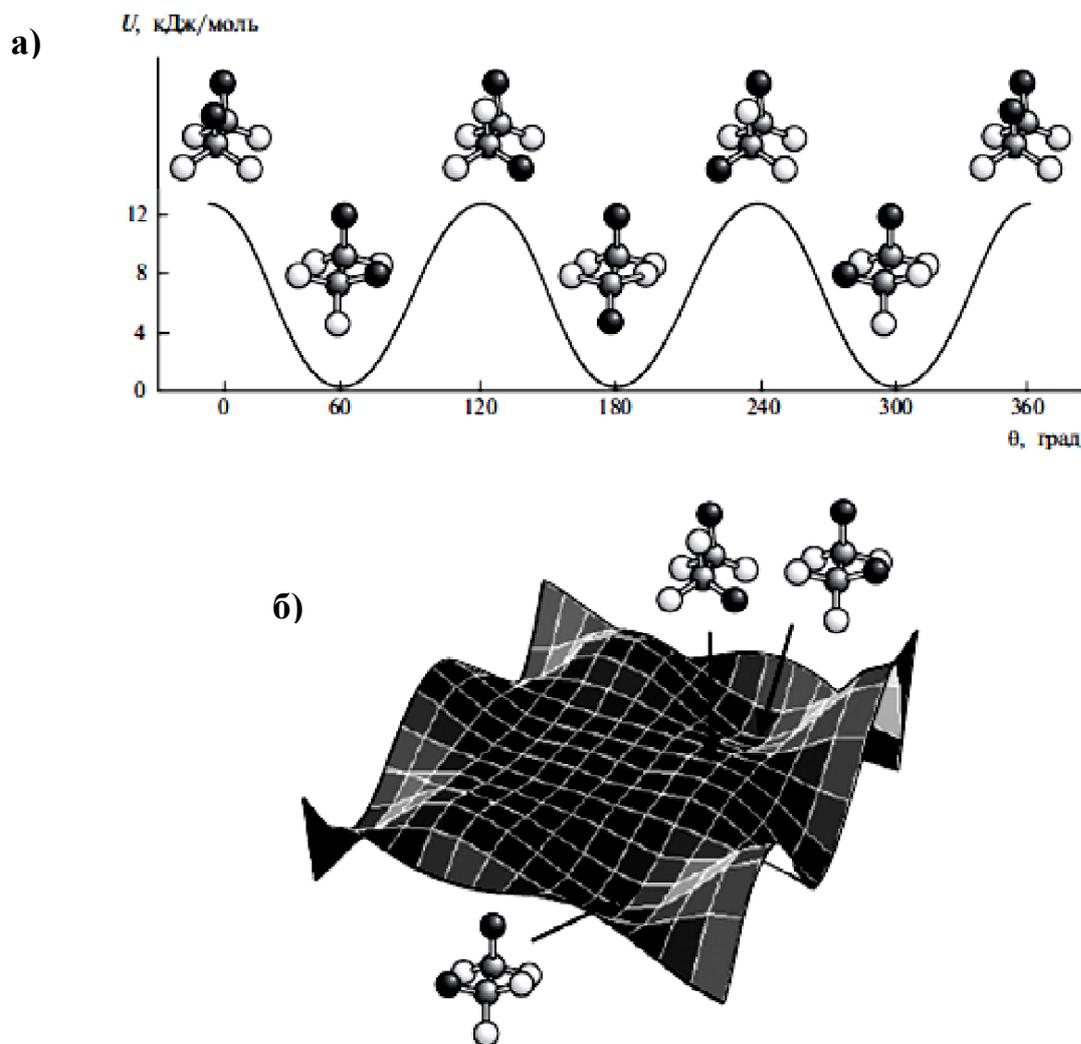


Рис. 12. Профиль потенциальной энергии (а) и фрагмент двумерной поверхности потенциальной энергии (б), показывающие изменение энергии молекулы этана при вращении вокруг связи С-С

3.3. Стационарные точки ППЭ и нормальные моды колебаний.

Энергия нулевых колебаний

После нахождения стационарных точек ППЭ необходимо установить, являются эти точки минимумами, седловыми точками и т.п. Для этого необходимо рассчитать частоты колебаний молекулы (*нормальных мод колебаний*).

3.3.1. Нормальные колебания. Формы и частоты колебаний

Нормальное колебание – такое, при котором смещение всех атомов в молекуле происходит с одинаковой частотой и в одинаковой фазе. Сложное колебательное движение, которое совершает молекула, можно рассматривать как совокупность нормальных колебаний.

Положение каждого атома в пространстве задают три декартовы координаты. Движение молекулы, состоящей из N атомов, описывается $3N$ координатами. Из них три координаты описывают трансляционное движение молекулы как целого (смещение центра масс молекулы), еще три координаты (или две – в случае линейной молекулы) описывают вращение молекулы как целого. Оставшиеся $3N-6(5)$ координат описывают колебательное движение. Таким образом, молекула имеет $3N-6(5)$ нормальных колебательных мод. На рис.13 представлены нормальные колебания для молекулы H_2O . Молекула состоит из трех атомов, следовательно, число нормальных мод: $3N-6=3 \times 3-6=3$. Мода 1 (рис.13) представляет собой изменение валентного угла $H-O-H$ (bending mode), мода 2 (symmetric stretching mode) связана с симметричным растяжением связей $O-H$ (т.е. обе связи $O-H$ удлиняются и укорачиваются одновременно), мода 3 (asymmetric stretching mode) - несимметричное растяжение связей $O-H$ (когда одна связь $O-H$ удлиняется, а другая укорачивается).

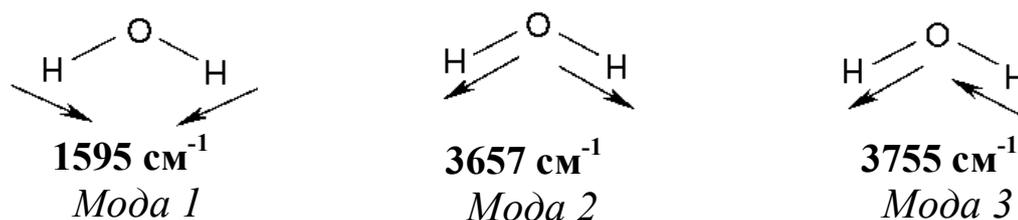


Рис.13. Нормальные колебания молекулы H_2O . (Величины частот колебаний получены из экспериментальных ИК спектров [8])

В двухатомной молекуле AB существует лишь одна нормальная колебательная мода. Частота колебаний этой моды равна:

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \left(\frac{k}{\mu} \right)^{1/2}. \quad (3.11)$$

Здесь $\tilde{\nu}$ - «частота» колебаний, в действительности – волновое число, измеряемое в см^{-1} (число длин волн, соответствующих 1 см); μ - приведенная масса молекулы: $\mu = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B}$, где m_A и m_B – массы атомов; k – силовая постоянная. Для двухатомной молекулы это величина, характеризующая упругость связи и численно равная силе, растягивающей или сжимающей связь на единицу длины.

Тот факт, что частота колебательной моды связана с силовой постоянной, указывает, что частоты нормальных колебаний молекулы можно найти, используя матрицу силовых постоянных. И действительно, диагонализация матрицы силовых постоянных дает характеристики смещений атомов при нормальных колебаниях, как и сами величины силовых постоянных нормальных мод. При диагонализации матрица \mathcal{H} разлагается на три квадратные матрицы \mathbf{P} , \mathbf{D} , \mathbf{P}^{-1} :

$$\mathcal{H} = \mathbf{P} \mathbf{D} \mathbf{P}^{-1}, \quad (3.12)$$

\mathbf{D} – диагональная матрица, содержащая силовые постоянные k . Недиагональные элементы этой матрицы равны 0.

Рассмотрим пример трехатомной молекулы H_2O . Для нее \mathcal{H}

$$\mathcal{H} = \begin{pmatrix} \frac{\partial^2 E}{\partial q_1 \partial q_1} & \frac{\partial^2 E}{\partial q_1 \partial q_2} & \dots & \dots & \frac{\partial^2 E}{\partial q_1 \partial q_9} \\ \frac{\partial^2 E}{\partial q_2 \partial q_1} & \frac{\partial^2 E}{\partial q_2 \partial q_2} & \dots & \dots & \frac{\partial^2 E}{\partial q_2 \partial q_9} \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \frac{\partial^2 E}{\partial q_9 \partial q_1} & \frac{\partial^2 E}{\partial q_9 \partial q_2} & \dots & \dots & \frac{\partial^2 E}{\partial q_9 \partial q_9} \end{pmatrix} =$$

$$= \underbrace{\begin{pmatrix} q_{11} & q_{12} & \dots & q_{19} \\ q_{21} & q_{22} & \dots & q_{29} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ q_{91} & q_{92} & \dots & q_{99} \end{pmatrix}}_{\mathbf{P}} \underbrace{\begin{pmatrix} k_1 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & k_2 & \dots & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & 0 & \dots & k_9 \end{pmatrix}}_{\mathbf{D}} \mathbf{P}^{-1} \quad (3.13)$$

Из матрицы \mathcal{H} трехатомной молекулы (9×9) (по три декартовы координаты для каждого атома) путем диагонализации получают матрицу \mathbf{P} , каждая

колонка которой дает «векторы смещения» для колебаний, q_{ij} . Силовые постоянные для этих смещений даются матрицей D . В действительности, колонки 1,2,3 матрицы P , которым соответствуют силовые постоянные k_1, k_2, k_3 в матрице D , представляют трансляционное движение молекулы. Колонки 4,5,6 матрицы P и соответствующие им k_4, k_5, k_6 в матрице D относятся к вращательным смещениям вокруг трех основных осей. Заметим, что силовые постоянные, соответствующие трансляционным и вращательным движениям молекулы, близки к 0. Колонки 7,8,9 матрицы P и соответствующие им величины k_7, k_8, k_9 в матрице D представляют собой, соответственно, векторы смещений и силовые постоянные нормальных колебаний. Так, k_7 есть силовая постоянная первой колебательной моды (рис.12), в то время как седьмая колонка в матрице P представляет собой компоненты вектора смещения каждого из трех атомов молекулы в декартовых координатах. Вычисление частот колебаний происходит с учетом масс атомов (см. (3.11)).

Матрица P составляет матрицу собственных векторов (*eigenvectors*) диагонализированной матрицы \mathcal{H} .

Матрица D есть матрица собственных значений (*eigenvalues*) диагонализированной матрицы \mathcal{H} .

Таким образом, для каждой нормальной моды колебаний можно определить направления векторов смещений атомов (собственных векторов матрицы Гессе \mathcal{H}), а также магнитуды – масс-взвешенные собственные значения этой матрицы. Набор частот колебаний дает колебательный спектр молекулы.

Важно подчеркнуть, что вычисление частот колебаний, с помощью которых проводится интерпретация экспериментального колебательного ИК спектра, должно выполняться в том же теоретическом приближении, в котором оптимизировалась геометрия молекулы. Выполнение этого требования необходимо, поскольку ППЭ вблизи стационарной точки, вычисленные разными методами, будут иметь несколько разную «кривизну». Рассчитанные

неэмпирические частоты колебаний обычно несколько завышены по сравнению с экспериментальными; в методе Хартри-Фока эта ошибка составляет примерно 10%. Поэтому для сравнения экспериментальных и теоретических спектров часто используют масштабирование частот (силовых постоянных).

3.3.2. Характеристика стационарных точек ППЭ

В минимуме ППЭ все вторые производные энергии молекулы положительны, следовательно, положительны все собственные значения матрицы Гессе (силовые постоянные). Смещение атомов вдоль координаты реакции от переходного состояния ведет систему либо к продуктам реакции, либо обратно к реагентам. Силовая постоянная есть первая производная от градиента («уклона»), и для такой моды эта величина будет отрицательной (что соответствует «спуску» на ППЭ). Таким образом, седловая точка первого порядка имеет одну (и только одну) отрицательную силовую постоянную нормальной моды (одно отрицательное собственное значение матрицы Гессе). Как мы видели на примере двухатомной молекулы (уравнение (3.11)), при вычислении частот находится квадратный корень из силовой постоянной. Так как квадратный корень из отрицательного числа есть мнимое число, то говорят, что переходное состояние (седловая точка первого порядка) будет иметь одну мнимую частоту, соответствующую координате реакции.

Минимум ППЭ характеризуется отсутствием отрицательных силовых постоянных; все частоты в этой точке положительны. Седловая точка n-го порядка характеризуется наличием n отрицательных силовых постоянных и n мнимых частот.

3.3.3. Энергия нулевых колебаний

Квантово-химические расчеты позволяют также определить величину энергии нулевых колебаний молекулы (Zero-Point Energy, ZPE). Это энергия

На рис. 14 приведены сечения ППЭ для реакции $\text{HCN} \rightarrow \text{HNC}$ с учетом и без учета ZPE. Видно, что разница относительных энергий переходного состояния превышает 10 кДж/моль.

Элементы матрицы Гессе для стационарной точки вычисляются на каждом шаге оптимизации геометрии молекулы аналитически или численно. При численном определении вторые производные аппроксимируют по уравнению (3.10), но вместо величин $\Delta \left(\frac{\partial E}{\partial q_j} \right)$ и Δq_i на каждом шаге оптимизации берут малые изменения положения каждого атома в оптимизируемой структуре ($\Delta q_i \approx 0.01 \text{ \AA}$). Затем аналитически вычисляют изменения градиентов при каждой полученной геометрии, смещая атомы в двух противоположных направлениях от положения равновесия.

3.4. Поверхность потенциальной энергии химической реакции.

3.4.1. Элементарная стадия химической реакции

Под механизмом химической реакции обычно понимается совокупность элементарных стадий, из которых складывается превращение реагентов в продукты. Под элементарной стадией реакции подразумевают совокупность электронно-ядерных трансформаций молекулярной системы на пути реакции между соседними минимумами на ППЭ, проходящем через переходное состояние.

Рис. 15 иллюстрирует ход реакции $A + B = C + D$, которую можно считать состоящей из трех стадий: образования предреакционного комплекса, собственно химической реакции, проходящей в одну элементарную стадию, и диссоциации комплекса продуктов. Первая и последняя стадии контролируются тепловым движением молекул. Остановимся подробнее на химической стадии процесса, состоящей в превращении комплекса АВ в комплекс CD через переходное состояние АВ*. Из построенного сечения ППЭ можно рассчитать барьер на поверхности потенциальной энергии $\Delta E = E(\text{AB}^*) - E(\text{AB})$, однако, в

связи с описанными ранее особенностями поведения квантовых систем, фактический интерес представляет энергия активации, рассчитанная с учетом поправок на энергию нулевых колебаний:

$$E_a^0 = (E(AB^*) + ZPE(AB^*)) - (E(AB) + ZPE(AB)).$$

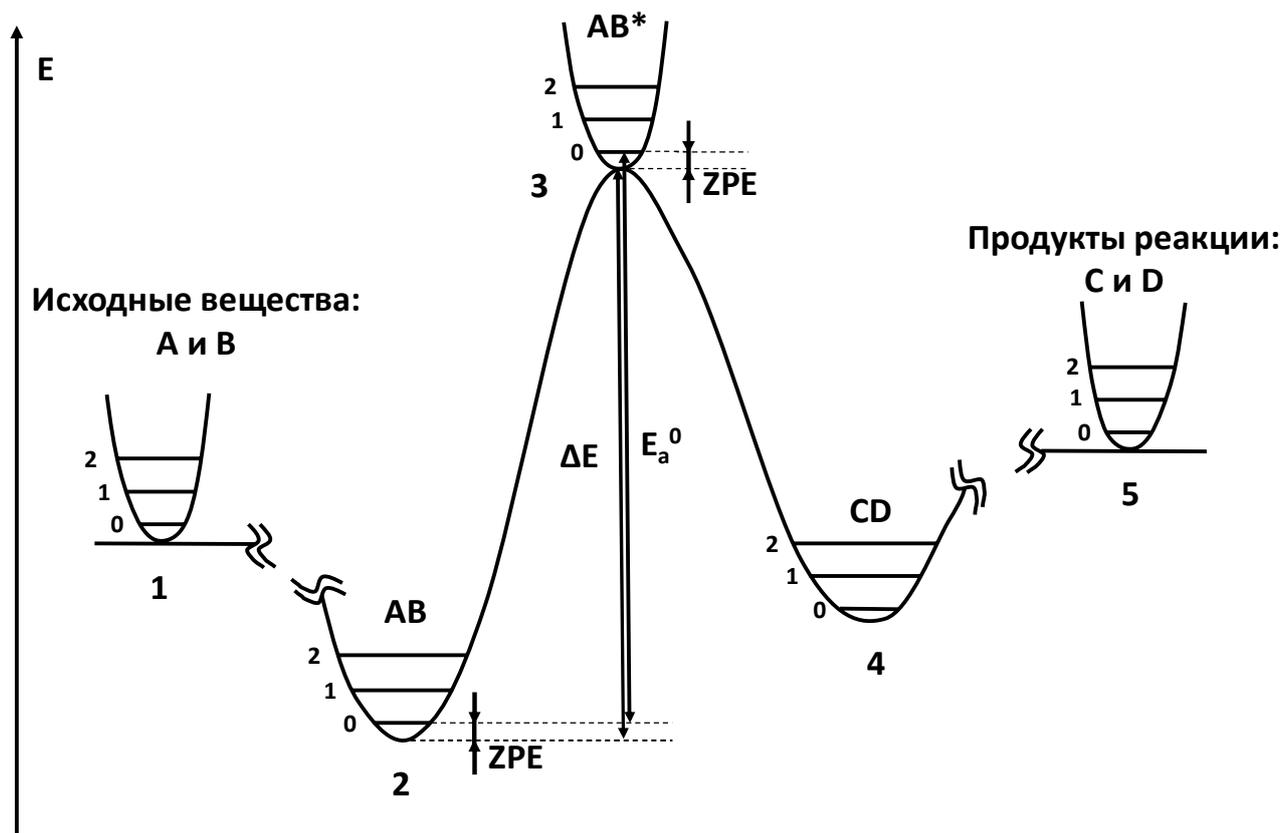


Рис.15. Энергетический профиль ППЭ вдоль координаты реакции для элементарного акта модельной многостадийной реакции

3.4.2. Уравнение Аррениуса. Энергия активации

Рассмотрим, как соотносится расчетная энергия активации ($T=0$) с получаемой косвенным образом из эксперимента величиной E_A – параметром уравнения Аррениуса, которое определяет температурную зависимость константы скорости химической реакции $k(T)$:

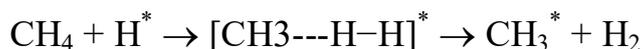
$$k(T) = A \cdot \exp(-E_A / RT). \quad (3.15)$$

(R- универсальная газовая постоянная). Величина E_A имеет смысл энергии активации химической реакции. Связь экспериментальной величины E_A с расчетной величиной E_a^0 может быть записана с учетом температурной поправки следующим образом:

$$E_A = E_a^0 + \alpha RT, \quad (3.16)$$

где α принимает целочисленные или полуцелочисленные значения и определяется для конкретной реакции в зависимости от её молекулярности и структуры реагентов и переходного состояния. Важно отметить, что в данном соотношении используется рассчитанная энергия активации с учетом поправок на энергию нулевых колебаний реагентов и переходного состояния (см. раздел 3.3.3).

В качестве примера рассмотрим результаты квантово-химического расчета первой стадии реакции радикального окисления метана, весьма важной с технологической точки зрения:



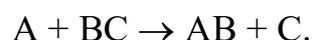
Оптимизация геометрии системы проводилась вначале расчетом по теории возмущений Меллера-Плессета второго порядка в базисе 6-31G**. Затем, при энергетически оптимальной конфигурации ядер, электронная корреляция учитывалась в четвертом порядке теории возмущений в пространстве однократно, дважды, трижды и четырежды возбужденных электронных конфигураций (базис 6-311G**). Значения энергии реагентов $\text{CH}_4 + \text{H}^*$ (точка 2 на рис.15), переходного состояния $[\text{CH}_3\text{---H---H}]^*$ (3) и продуктов $\text{CH}_3^* + \text{H}_2$ (4) составили -40.904 , -40.877 и -40.899 а.е., соответственно (1 а.е. энергии = 2625.5 кДж/моль). Энергия активации ΔE оказалась равной 72.47 кДж/моль. Поправка на энергию нулевых колебаний $ZPE(3) - ZPE(2) = -5.56$ кДж/моль приводит к расчетной оценке значения энергии активации $E_a^0 = 66.91$ кДж/моль. Оно сравнимо с экспериментальными значениями, лежащими, по разным данным, в интервале 46.0÷50.2 кДж/моль.

Переходные состояния, как правило, имеют более сложную электронную структуру, поэтому для надежной оценки их энергий относительно реагентов

требуется применение методов высокого уровня точности. Оцененные теоретически энергии активации используются для расчета констант скоростей элементарных стадий по теории переходного состояния. В результате расчета констант скоростей всех элементарных стадий процесса можно составить и решить систему дифференциальных кинетических уравнений и определить эффективную константу скорости, значение которой можно напрямую сравнивать с экспериментальными данными.

3.4.3. Путь химической реакции. Энергетический профиль ППЭ

Попытки разработать общий алгоритм локализации переходного состояния привели к интуитивным, но неоднозначным представлениям о пути химической реакции, соединяющем соседние минимумы ППЭ через седловую точку переходного состояния. Понятно, что таких путей можно построить много. По классическому определению Эйринга и Поляни (1931 г.) **путь химической реакции** есть путь минимальной энергии. Его также можно определить как путь наискорейшего спуска на ППЭ и т.д. Проблемой является и неинвариантность пути химической реакции относительно ортогонального преобразования координат. Поэтому для описания пути химической реакции Фукуи развил метод координаты реакции (1970 г.), в котором важную роль играет понятие внутренней координаты (*IRC*), как пути наискорейшего спуска из переходного состояния на ППЭ в долину реагентов или продуктов. Расчет поверхности потенциальной энергии химической реакции состоит в оптимизации геометрии и энергии реагирующей системы. Пример такой поверхности рассмотрен выше для реакции изомеризации озона (см. рис.6). На рис. 16 представлен общий вид ППЭ простейшей реакции обмена между атомом А и молекулой ВС:



При коллинеарном сближении реагентов ППЭ определяют всего две внутренние координаты: межъядерные расстояния R_{AB} и R_{BC} . Это допускает проведение достаточно строгих расчетов. Изолинии на двумерном сечении

ППЭ соединяют точки с одинаковыми значениями энергии. Координата реакции проходит через энергетическую ложбину ППЭ. Она соединяет через одномерный максимум два локальных минимума, отвечающих реагентам и продуктам реакции. Одномерному максимуму соответствует переходное состояние (обозначено крестиком на двумерном плоском сечении, рис.16,б). Относительное расположение локальных минимумов ППЭ, соответствующих реагентам и продуктам, а также седловой точке переходного состояния, определяется тем, является ли рассматриваемая реакция обмена экзотермической (например, $\text{CH}_4 + \text{OH}^* \rightarrow \text{CH}_3^* + \text{H}_2\text{O}$), эндотермической (например, $\text{CH}_4 + \text{H}^* \rightarrow \text{CH}_3^* + \text{H}_2$) или теплонейтральной (например, $\text{H}^* + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2 + \text{H}^*$).

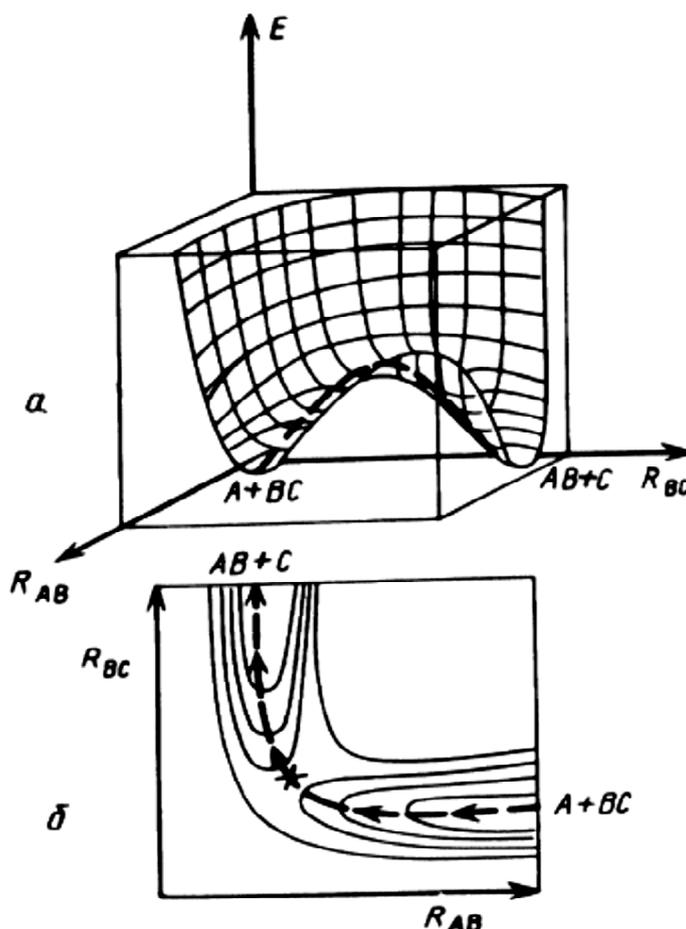


Рис.16. Различные представления ППЭ для реакции обмена $A+BC \rightarrow AB+C$

Построение зависимости потенциальной энергии от координаты реакции, особенно в случаях, когда разрыв связей и образование новых происходят не синхронно, представляет собой достаточно трудную задачу. В этом случае координата реакции является линейной комбинацией структурных параметров реагирующей системы. В химии реакций обычно применяется теория переходного состояния, рассматривающая только эти стационарные точки ППЭ.

Анализ особых точек ППЭ химической реакции (см. рис. 15) осуществляется в предположении, что реагентам, продуктам, пред- и послереакционным комплексам соответствуют локальные минимумы, а переходному состоянию – седловая точка ППЭ. В этих точках выполняются условия стационарности (1.1): производная от потенциальной энергии по всем координатам (градиент энергии) равна нулю.

Отметим, что не любая седловая точка ППЭ отвечает переходному состоянию. Можно сформулировать следующие *критерии переходного состояния*.

1. Структура является промежуточной между реагентами и продуктами. Например, в переходном состоянии для мономолекулярной изомеризации $HCN \rightarrow HNC$ (рис. 14) атом водорода связан с атомом углерода и с атомом азота, а длина связи $r(C-N)$ является промежуточной между длинами этой связи в молекулах HCN и HNC .
2. Переходное состояние должно содержать одну и только одну мнимую частоту. Обычно квантово-химические компьютерные программы отражают ее как отрицательную: например (-400 см^{-1}) вместо правильного $400i$.
3. Колебание с мнимой частотой должно соответствовать координате реакции. Это можно проверить с помощью процедуры анимации частоты. Так, в случае реакции $HCN \rightarrow HNC$ анимация мнимой частоты, полученной в переходном состоянии, указывает на смещение атома водорода между атомами С и N. Если процедура анимации не помогает

установить соответствие частоты координате реакции, можно обратиться к процедуре IRC (см. выше), которая позволяет проследить путь реакции, генерируя серию структур на пути от реагента к продукту.

4. Энергия переходного состояния должна быть выше энергий состояний, которые оно связывает.

Если для анализа энергетики реакции выполнялись расчеты лишь для стационарных точек ППЭ, строится т.н. энергетический профиль ППЭ вдоль координаты реакции. Он показывает относительные энергии реагентов, продуктов, пред- и послереакционных комплексов, а также – переходного состояния (см., например, рис.15).

Заключение

Понятие поверхности потенциальной энергии (ППЭ) - одно из центральных в структурной химии. ППЭ обеспечивает связь, математически или графически, между энергией молекулярной системы и ее атомной структурой.

Стационарные точки на ППЭ - это точки, где выполняется условие $\partial E / \partial q = 0$ для всех q , где q - геометрический параметр. Стационарные точки, представляющие особый интерес для химиков, это точки минимумов, в которых $(\partial^2 E / \partial q_i \partial q_j) > 0$ для всех q , а также точки переходных состояний (седловые точки первого порядка), в которых $(\partial^2 E / \partial q_i \partial q_j) < 0$ для координаты реакции (внутренней координаты реакции), и $(\partial^2 E / \partial q_i \partial q_j) > 0$ для всех остальных координат q . Исследование стационарных точек ППЭ и путей, соединяющих эти точки, - важная задача химии.

Приближение Борна-Оппенгеймера играет фундаментальную роль в вычислительной химии, позволяя последовательно применить уравнение Шредингера к молекулярной системе. Оптимизация структуры молекул проводится в рамках этого приближения; по сути, это процесс поиска

стационарных точек на ППЭ. Современные алгоритмы оптимизации используют первые и вторые производные энергии системы по координатам. Чтобы определить, является ли данное состояние минимумом или переходным, рассчитываются частоты нормальных колебаний. Алгоритм этой процедуры заключается в вычислении матрицы силовых постоянных молекулы. Диагонализация этой матрицы позволяет получить собственные векторы нормальных мод колебаний и силовые постоянные этих мод. В точке минимума ППЭ все частоты колебательного спектра являются действительными. В точке ППЭ, соответствующей переходному состоянию, одна из частот является мнимой. Форма соответствующего колебания отвечает движению вдоль координаты реакции. Таким образом, критериями переходного состояния являются: наличие одной мнимой частоты, отвечающей координате реакции, а также энергия системы, которая для переходного состояния выше, чем для реагента и продукта.

Знание характеристик колебаний позволяет также предсказать ИК-спектр молекулярной системы и найти энергию нулевых колебаний (ZPE), которую необходимо учитывать для точного сравнения относительных энергий стационарных точек.

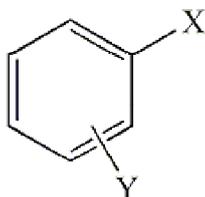
Вопросы для самопроверки

1. Что называют поверхностью потенциальной энергии молекулы?
2. Чем отличается ППЭ реальной двухатомной молекулы от ППЭ механической модели «шариков, удерживаемых пружинкой»?
3. Какова размерность ППЭ молекул Cl_2 , SO_2 (симметрия C_{2v}), $\text{CO}_2(D_{\infty h})$, $\text{AlCl}_3(D_{3h})$, $\text{C}_6\text{H}_6(D_{6h})$, $\text{NH}_3(C_{3v})$? Возможно ли визуальное представление ППЭ для этих случаев?
4. Чему равно общее число внутренних координат молекулы?
5. Почему «особые» точки ППЭ называют стационарными?
6. В чем состоит условие стационарности?
7. Какие стационарные точки ППЭ молекул представляют интерес в химии? Почему?
8. Как определить тип стационарной точки на ППЭ?
9. Что характеризует локальный минимум ППЭ?
10. Что характеризует глобальный минимум ППЭ?
11. Почему «седловая» стационарная точка получила такое название?
12. Отвечает ли переходное состояние максимуму ППЭ?
13. В чем суть приближения Борна–Оппенгеймера? Его роль в химии и границы применимости.
14. Запишите уравнение Шредингера для молекулы в приближении Борна – Оппенгеймера.
15. Что такое адиабатический потенциал?
16. Что представляет собой процесс оптимизации структуры молекулы?
17. Почему определение структуры переходного состояния молекулы более сложно, чем оптимизация геометрии стабильной молекулы?
18. Какие величины характеризуют «уклон» и «кривизну» ППЭ? Как эти величины используются в процедуре поиска оптимальной геометрии молекулы? Поясните на примере двухатомной молекулы.
19. Поясните процедуру поиска оптимальной геометрической структуры на примере молекулы H_2O .

20. Что такое матрица Гессе? Как она используется в квантово-химических расчетах?
21. С какой целью рассчитывают частоты колебаний молекулы?
22. Что такое валентные изомеры?
23. В чем состоит конформационный анализ?
24. Как определяют барьер внутреннего вращения?
25. Что такое нормальное колебание? Как определить число нормальных колебаний молекулы?
26. Какие величины определяют частоту колебательной моды?
27. Что представляют собой собственные векторы матрицы Гессе?
28. Что представляют собой собственные значения матрицы Гессе?
29. Что такое энергия нулевых колебаний? Зачем вычисляют эту величину?
30. Что такое мнимая частота колебания?
31. Что такое координата реакции?
32. Что такое путь реакции?
33. Какие особые точки можно выделить на сечении ППЭ вдоль координаты реакции? Приведите примеры.
34. Сформулируйте критерии, характеризующие переходное состояние.
35. В чем состоит сложность построения ППЭ химической реакции?

Задания для самостоятельной работы

1. Определите геометрические параметры молекулы, соответствующие минимуму на поверхности потенциальной энергии.



Определите число колебательных степеней свободы для молекулы. Рассчитайте частоты колебаний, изобразите форму одного из нормальных колебаний молекулы.

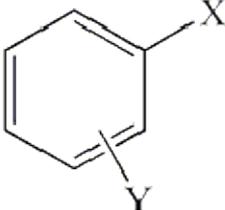
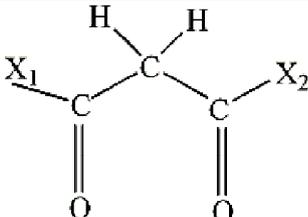
Для функциональной группы X (см. табл.1) постройте потенциальную кривую внутреннего вращения. Торсионный угол изменяйте через 10° . Найдите барьер внутреннего вращения. Сделайте вывод о возможности свободного внутреннего вращения группы X при комнатной температуре.

Таблица 1

Вариант	X	Y	Вариант	X	Y
1	CH ₃	3-NH ₂	26	NH ₂	3-NO ₂
2	CH ₃	4-NH ₂	27	CF ₃	3-NH ₂
3	CH ₃	3-OH	28	CF ₃	4-NH ₂
4	CH ₃	4-OH	29	CF ₃	3-OH
5	CH ₃	3-CH ₃	30	CF ₃	4-OH
6	CH ₃	4-CH ₃	31	CF ₃	3-CH ₃
7	CH ₃	3-NO ₂	32	CF ₃	4-CH ₃
8	CH ₃	4-NO ₂	33	CF ₃	3-NO ₂
9	CH ₃	2-OH	34	CF ₃	4-NO ₂
10	CH ₃	3-COOH	35	CF ₃	2-OH
11	CH ₃	4-COOH	36	CF ₃	2-F
12	CH ₃	3-CF ₃	37	CF ₃	3-Cl
13	CH ₃	4-CF ₃	38	NO ₂	3-CF ₃
14	CH ₃	3-Cl	39	NO ₂	4-CF ₃
15	CH ₃	4-Cl	40	NO ₂	3-Cl
16	CH ₃	2-Cl	41	NO ₂	4-Cl
17	NH ₂	3-CH ₃	42	NO ₂	2-Cl
18	NH ₂	4-CH ₃	43	NO ₂	3-CH ₃
19	NH ₂	3-NH ₂	44	SiH ₃	3-NH ₂
20	NH ₂	4-NH ₂	45	SiH ₃	4-NH ₂
21	NH ₂	3-OH	46	SiH ₃	3-OH
22	NH ₂	4-OH	47	SiH ₃	4-OH
23	NH ₂	2-F	48	SiH ₃	3-CH ₃
24	NH ₂	3-F	49	SiH ₃	4-CH ₃
25	NH ₂	4-F	50	SiH ₃	3-NO ₂

2. Для предложенной молекулы (табл.2) найдите конформеры, различия в энергии которых не превышает 5 ккал/моль. Определите наиболее энергетически устойчивый конформер. Сравните геометрические параметры наиболее и наименее энергетически выгодных конформеров.

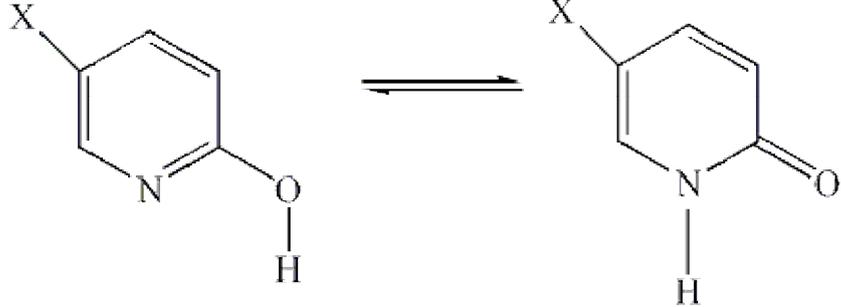
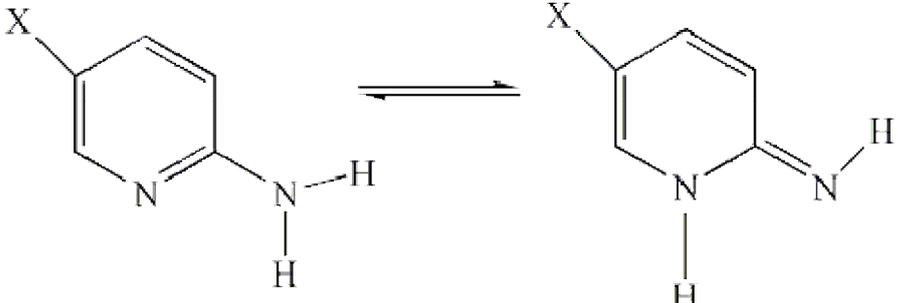
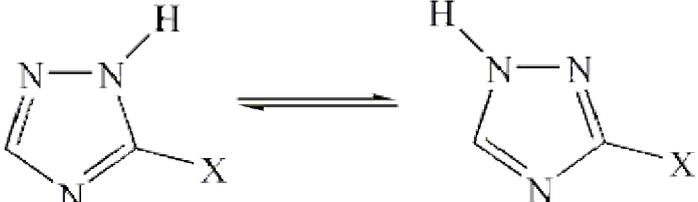
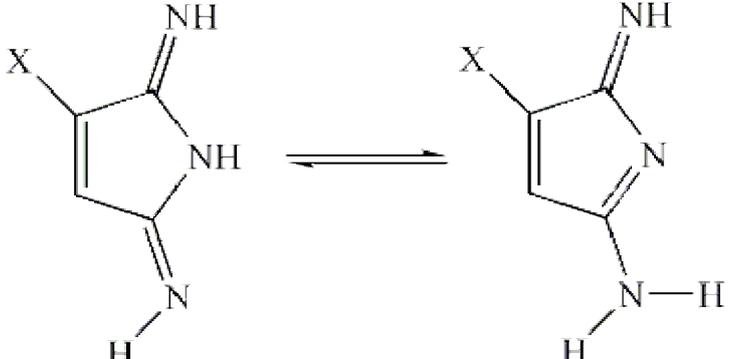
Таблица 2

1 (вращение функциональных групп X и Y)	2 (вращение вокруг связей C-C)
	

Вариант	X	Y	X ₁	X ₂
1	CH ₃	2-SO ₂ F	CH ₃	OCH ₃
2	NO ₂	2-SO ₂ F	OCH ₃	OCH ₃
3	NH ₂	2-SO ₂ F	CF ₃	OCH ₃
4	CF ₃	2-SO ₂ F	NH ₂	CH ₃
5	OH	2-SO ₂ F	NH ₂	OCH ₃
6	CH ₃	2-SO ₂ F	NO ₂	CH ₃
7	NO ₂	2-SO ₂ F	NH ₂	CF ₃
8	NH ₂	2-SO ₂ F	CF ₃	CH ₃
9	CF ₃	2-SO ₂ F	OH	NH ₂
10	OH	2-SO ₂ F	OH	CH ₃

3. Выполните оптимизацию геометрии исходного соединения и продукта (табл.3,4). Проанализируйте изменение структурных параметров. Проведите расчет переходных состояний и оцените барьер таутомерных превращений. Приведите профиль ППЭ.

Таблица 3

1	
2	
3	
4	
5	

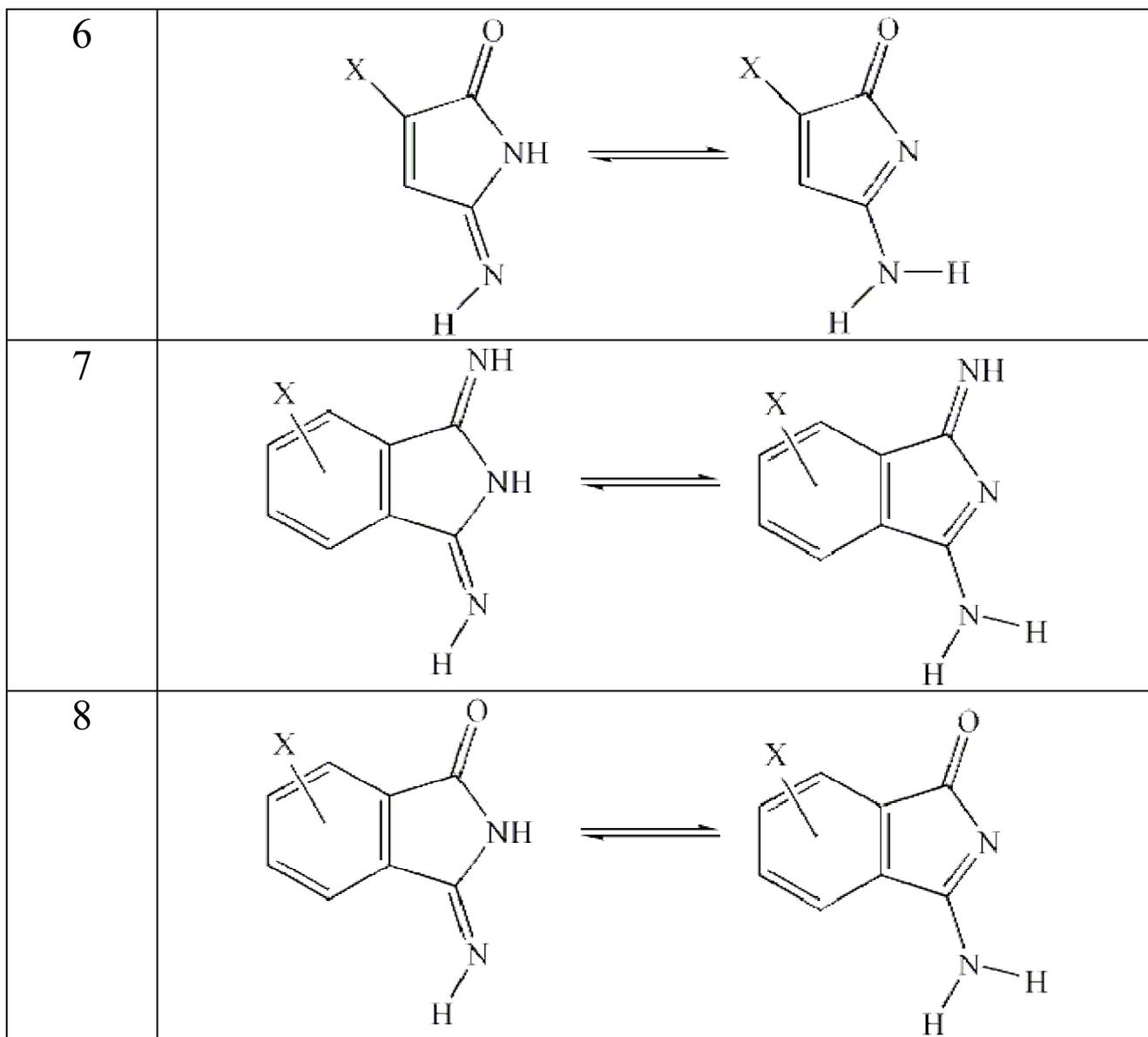


Таблица 4

Вариант	X	Вариант	X
1	H	6	NO ₂
2	NH ₂	7	CN
3	F	8	OH
4	Cl	9	CH ₃
5	Br	10	CF ₃

4. Проведите расчет переходного состояния и оцените барьер реакции нуклеофильного замещения. Приведите схему профиля ППЭ.

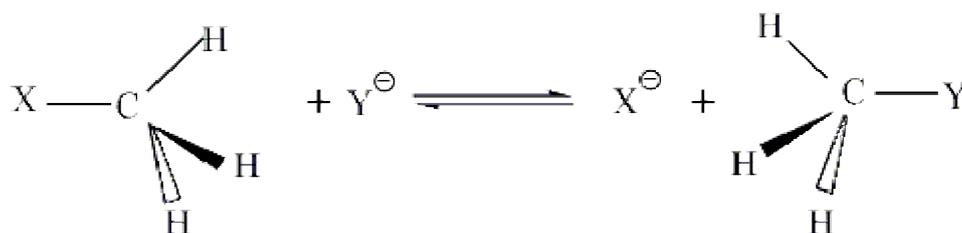


Таблица 5

Вариант	X	Y	Вариант	X	Y
1	F	Cl	10	Cl	NH ₂
2	F	R	11	Cl	CN
3	F	I	12	Br	I
4	F	OH	13	Br	OH
5	F	NH ₂	14	Br	NH ₂
6	F	CN	15	Br	CN
7	Cl	Br	16	I	OH
8	Cl	I	17	I	NH ₂
9	Cl	OH	18	I	CN

Список литературы

1. Lewars, E.G. Computational Chemistry / E.G. Lewars. - Springer Science+Business Media B.V., 2011. – 665 p.
2. Цирельсон, В. Г. Квантовая химия. Молекулы, молекулярные системы и твердые тела / В. Г. Цирельсон .-Изд-е 3-е, испр. – М.: Бином, 2014. – 495с.
3. Апостолова, Е.С. Квантово-химическое описание реакций / Е.С. Апостолова, А.И. Михайлюк, В.Г. Цирельсон. - М.: Изд-во РХТУ им. Д.И. Менделеева, 1999 – 61 с.
4. Минкин, В. М. Теория строения молекул / В. И. Минкин, Б. Я. Симкин, Р. М. Миняев. – Ростов-на-Дону: Феникс, 1997. – 560 с.
5. Батаев, В.А. Квантово-химическое описание реакционной способности молекулярных систем: учеб. пособие/ В.А. Батаев, М.В. Венер.— М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2012. — 80 с.
6. Аминова, Р. М. Поверхность потенциальной энергии молекулярных систем. Квантово-химические методы анализа ППЭ/ Р.М. Аминова; Казанский федеральный университет.- Казань, 2015.- 106 с.
7. Hratchian H. P., Schlegel H. B. Finding minima, transition states, and following reaction pathways on ab initio potential energy surface.- in Theory and Applications of Computational Chemistry: The First Forty Years.- ed. Dykstra C. et al.- Elsevier, 2005.- pp.195-249.
8. База данных NIST <https://www.nist.gov/chemistry>.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение.....	3
1. Поверхность потенциальной энергии молекулы.....	4
1.1. Что такое поверхность потенциальной энергии молекулы?.....	4
1.2. Стационарные точки ППЭ.....	10
2. Молекула с точки зрения квантовой химии.....	15
2.1. Уравнение Шредингера для молекулы.....	15
2.2. Уравнение Шредингера в приближении Борна-Оппенгеймера.	
Поверхность потенциальной энергии.....	16
3. Анализ поверхности потенциальной энергии.....	19
3.1. Определение геометрии молекулы.....	19
3.2. Конформационный анализ.....	22
3.3. Стационарные точки ППЭ и нормальные моды колебаний.	
Энергия нулевых колебаний.....	25
3.3.1. Нормальные колебания. Формы и частоты колебаний.....	26
3.3.2. Характеристика стационарных точек ППЭ.....	29
3.3.3. Энергия нулевых колебаний.....	29
3.4. Поверхность потенциальной энергии химической реакции.....	31
3.4.1. Элементарная стадия химической реакции.....	31
3.4.2. Уравнение Аррениуса. Энергия активации.....	32
3.4.3. Путь химической реакции. Энергетический профиль ППЭ.....	34
Заключение.....	37
Вопросы для самопроверки.....	39
Задания для самостоятельной работы.....	41
Список литературы.....	46

Учебное издание

Белова Наталья Витальевна

Цирельсон Владимир Григорьевич

Поверхность потенциальной энергии

**Равновесная геометрия молекул. Конформационный анализ.
Химические реакции**

Учебное пособие

Редактор В. Л. Родичева

Подписано в печать 25.04.2018. Формат 60x84 1/16.
Усл.печ.л. 2,79. Тираж 50 экз. Заказ

ФГБОУ ВО «Ивановский государственный
химико-технологический университет»

153000, г.Иваново, Шереметевский пр., 7