

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИМЕНИ М.В.ЛОМОНОСОВА

Химический факультет

**Оценка константы скорости
и константы равновесия
простой реакции
на основании
квантовохимических расчетов**

Ю. В. Новаковская

(версия вторая, исправленная и дополненная)

Москва
2012

Содержание

1	Теоретическое введение	3
2	Методика проведения расчетов	13
2.1	Расчеты с использованием программ GAMESS и Firefly	17
2.2	Расчеты с использованием программы NWChem	31
3	Представление и анализ результатов	50
3.1	Визуализация структур и пути процесса	51
3.2	Данные, необходимые для расчета констант равновесия и скорости	56
3.2.1	Данные, полученные с помощью программ GAMESS и Firefly	57
3.2.2	Данные, полученные с помощью программы NWChem	58
3.3	Расчет константы равновесия и константы скорости	61
4	Рекомендуемые для анализа бимолекулярные реакции	63
5	Рекомендуемые варианты заданий	64
6	Приложение	67
	Литература	68

1 Теоретическое введение

Газофазные реакции, за исключением фотохимических превращений, протекают в результате столкновений частиц. При этом превращение реагентов в продукты может включать много элементарных стадий (см. ниже). Наибольший интерес представляет ключевая стадия процесса, которая определяет выход и накопление продукта в стационарном режиме или скорость расходования исходных веществ. Рассмотрим для определенности бимолекулярную стадию, при которой обе частицы (химически) изменяются:



Это превращение представляет собой изменение взаимного расположения ядер, составляющих эти частицы, и перераспределение электронной плотности вокруг них. Вероятность соответствующей реорганизации системы ядер и электронов зависит от того, какова полная энергия системы и как эта энергия распределена, т.е. в каком энергетическом состоянии находится система. В квантовой механике возможные энергетические состояния системы, состоящей из N электронов и M ядер, являются решениями стационарного уравнения Шредингера

$$\hat{H}\Psi = E\Psi, \quad (2)$$

в котором оператор Гамильтона выглядит следующим образом:

$$\begin{aligned} \hat{H} &= \hat{T}_n + \hat{T}_e + \hat{V}_{nn} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{en} = \\ &= -\sum_{\alpha=1}^M \frac{\hbar^2}{2M_\alpha} \nabla_\alpha^2 - \frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta}^M \frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{R_{\alpha\beta}} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N \frac{e^2}{r_{ij}} - \sum_{\alpha=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{Z_\alpha e^2}{R_{\alpha i}}, \end{aligned} \quad (3)$$

где \hat{T}_n – оператор кинетической энергии ядер;

\hat{T}_e – оператор кинетической энергии электронов;

\hat{V}_{nn} – оператор потенциальной энергии взаимодействия ядер;

\hat{V}_{ee} – оператор потенциальной энергии взаимодействия электронов;

\hat{V}_{en} – оператор потенциальной энергии взаимодействия ядер с электронами;

ядра нумеруются буквами греческого алфавита (α, β, \dots), а электроны – строчными латинскими буквами (i, j, \dots);

e и m – абсолютная величина заряда электрона и его масса;

$Z_\alpha e$ и M_α – заряд ядра с номером α и его масса;

\mathbf{r}_i и $-i\hbar\nabla_i$ – радиус-вектор и оператор импульса i -го электрона;

\mathbf{R}_α и $-i\hbar\nabla_\alpha$ – радиус-вектор и оператор импульса α -го ядра;

$R_{\alpha\beta} = |\mathbf{R}_\alpha - \mathbf{R}_\beta|$ – расстояние между ядрами α и β ;

$r_{ij} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$ – расстояние между электронами i и j ;

$R_{\alpha i} = |\mathbf{R}_\alpha - \mathbf{r}_i|$ – расстояние между ядром α и электроном с номером i .

В нашем случае в этом операторе можно выделить операторы Гамильтона отдельных частиц (А и В или С и D) и операторы, отвечающие их взаимодействию. Если число ядер в частице p ($p=A, B, C, D$) обозначить M_p , а число электронов – N_p , то оператор Гамильтона частицы p имеет вид

$$\hat{H}_p = - \sum_{\alpha=1}^{M_p} \frac{\hbar^2}{2M_\alpha} \nabla_\alpha^2 - \frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^{N_p} \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta}^{M_p} \frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{R_{\alpha\beta}} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^{N_p} \frac{e^2}{r_{ij}} - \sum_{\alpha=1}^{M_p} \sum_{i=1}^{N_p} \frac{Z_\alpha e^2}{R_{\alpha i}}. \quad (4)$$

Оператор же взаимодействия частиц p и q включает следующие члены:

$$\hat{H}_{pq} = \sum_{\alpha \in p} \sum_{\beta \in q} \frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{R_{\alpha\beta}} + \sum_{i \in p} \sum_{j \in q} \frac{e^2}{r_{ij}} - \sum_{\alpha \in p} \sum_{i \in q} \frac{Z_\alpha e^2}{R_{\alpha i}} - \sum_{\alpha \in q} \sum_{i \in p} \frac{Z_\alpha e^2}{R_{\alpha i}}. \quad (5)$$

Таким образом, оператор Гамильтона всей системы может быть записан так:

$$\hat{H} = \hat{H}_A + \hat{H}_B + \hat{H}_{AB} = \hat{H}_C + \hat{H}_D + \hat{H}_{CD}. \quad (6)$$

В этом операторе время (t) как переменная отсутствует, однако при движении частиц p и q в пространстве положения всех ядер и электронов изменяются, так что зависимость от времени есть, но неявная.

В начальный момент (t_{in}) существует пара частиц реагентов А и В, взаимодействием между которыми (соответствующими вкладками в \hat{V}_{nn} , \hat{V}_{ne} и \hat{V}_{ee}) можно пренебречь, т.е. $\hat{H}_{in} = \hat{H}_A + \hat{H}_B$. Фактически это означает что частицы А и В движутся независимо. У любой свободной частицы q (на которую ничто извне не действует или внешние воздействия взаимно скомпенсированы) энергия взаимодействия всех составляющих ее ядер и электронов не зависит от поступательного перемещения этой частицы в пространстве (потенциальная энергия является трансляционно инвариантной). В этом случае можно перейти к системе координат, начало которой совмещено с центром масс частицы, и, таким образом, выделить в гамильтониане кинетическую энергию поступательного движения частицы как целого (\hat{T}_q) и вклады, характеризующие внутренние состояния данной частицы (\hat{H}_q^0):

$$\hat{H}_q = \hat{T}_q + \hat{H}_q^0, \quad (7)$$

где гамильтониан \hat{H}_q^0 выглядит следующим образом:

$$\begin{aligned} \hat{H}_q^0 &= - \sum_{\alpha \in q} \frac{\hbar^2}{2M_\alpha} \nabla_\alpha^2 - \frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i \in q} \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{\substack{\alpha, \beta \in q \\ \alpha \neq \beta}} \frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{R_{\alpha\beta}} + \frac{1}{2} \sum_{\substack{i, j \in q \\ i \neq j}} \frac{e^2}{r_{ij}} - \sum_{\alpha \in q} \sum_{i \in q} \frac{Z_\alpha e^2}{R_{\alpha i}} \\ &\equiv \hat{T}'_{n,q} + \hat{T}'_{e,q} + \hat{V}_{nn,q} + \hat{V}_{ee,q} + \hat{V}_{en,q}, \end{aligned} \quad (8)$$

причем кинетическая энергия включает только вклады, отвечающие относительному движению ядер и электронов, не создающему импульса поступательного движения всей частицы в пространстве (что отражено штрихом у символов операторов кинетической энергии). Соответственно,

$$\hat{H}_{in} = \hat{T}_A + \hat{T}_B + \hat{H}_A^0 + \hat{H}_B^0. \quad (9)$$

Теперь можно сделать еще одно преобразование – от радиус-векторов центров масс частиц А и В перейти к радиус-вектору общего центра масс системы ($\mathbf{R}_{c.m.}$) и вектору относительного положения частиц А и В ($\mathbf{R}_{AB,rel}$), что позволяет переписать первые два слагаемых так:

$$\hat{T}_A + \hat{T}_B = \hat{T}_{c.m.} + \hat{T}_{AB,rel}. \quad (10)$$

Если связать теперь систему координат наблюдателя с положением центра масс совокупной системы (АВ или CD), то первое слагаемое в правой части исчезнет, и останется только кинетическая энергия движения частиц А и В друг относительно друга. Таким образом, гамильтониан системы в начальный момент времени может быть записан так:

$$\hat{H}_{in} = \hat{T}_{AB,rel} + \hat{H}_A^0 + \hat{H}_B^0. \quad (11)$$

По мере сближения частиц реагентов взаимодействие между составляющими их ядрами и электронами вносит все более заметный вклад в полную энергию системы. При столкновении уже невозможно различить исходные частицы – они образуют реакционный комплекс. После химической перестройки образовавшиеся частицы С и D постепенно удаляются друг от друга. Взаимодействие между ядрами и электронами, составляющими разные частицы, постепенно ослабевает, и в конце процесса есть пара невзаимодействующих частиц продуктов, т.е.

$$\hat{H}_{fin} = \hat{T}_{CD,rel} + \hat{H}_C^0 + \hat{H}_D^0. \quad (12)$$

Таким образом, во все моменты времени, за исключением относительно короткого интервала, во время которого существует и перестраивается реакционный комплекс столкнувшихся частиц, перемещение частиц в пространстве можно описывать как перемещение независимых классических объектов. О реорганизации же структуры реакционного комплекса можно судить, зная энергию столкновения частиц $T_{AB,rel}$ (определяемую условиями эксперимента) и оценивая вероятность искомой реорганизации в зависимости от того, как полученная частицами при столкновении дополнительная внутренняя энергия распределена по их степеням свободы. При этом энергии этих собственных состояний частиц являются

решениями уравнений

$$\hat{H}_q^0 \Psi_q^0 = E_q^0 \Psi_q^0, \quad (13)$$

а энергий состояний реакционного комплекса частиц p и q – решениями задачи

$$(\hat{H}_p^0 + \hat{H}_q^0 + \hat{H}_{pq}) \Psi_{pq} = E_{pq} \Psi_{pq}. \quad (14)$$

Как правило, обоснованно предположение, что процесс перестройки происходит адиабатически, т.е. характер реорганизации ядерной структуры определяется одним электронным состоянием. Это значит, что функция Ψ_q^0 , являющаяся решением уравнения (13), может быть записана в виде произведения функции $\chi_q(\mathbf{R})$, описывающей ядерную подсистему, и электронной функции $\Phi_q(\mathbf{r} | \mathbf{R})$, определяющей состояние электронной подсистемы при каждом фиксированном положении ядер (\mathbf{r} – совокупность пространственных координат электронов; \mathbf{R} – совокупность пространственных координат ядер, и то, что они отделены вертикальной чертой, означает, что они являются параметрами):

$$\Psi_q^0(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \chi_q(\mathbf{R}) \Phi_q(\mathbf{r} | \mathbf{R}) \quad (15)$$

Далее для простоты записи опустим индекс q , помня, что речь идет про одну частицу.

Электронная функция частицы является решением задачи

$$(\hat{T}'_e + \hat{V}_{nm} + \hat{V}_{ne} + \hat{V}_{ee}) \Phi(\mathbf{r} | \mathbf{R}) = E_e(\mathbf{R}) \Phi(\mathbf{r} | \mathbf{R}), \quad (16)$$

которая носит название электронной и формально описывает состояние электронной подсистемы при некотором фиксированном расположении ядер $\{\mathbf{R}\}$.

Ядерная функция является решением задачи

$$(\hat{T}'_n + E_e(\mathbf{R})) \chi(\mathbf{R}) = E \chi(\mathbf{R}), \quad (17)$$

и фактически описывает движение ядер в потенциале $E_e(\mathbf{R})$ (называемом адиабатическим), создаваемом электронной подсистемой. Графическое изображение адиабатического потенциала называется поверхностью потенциальной энергии.

Полагая, что ядра как классические частицы движутся в известном потенциале $E_e(\mathbf{R})$, можно решать не квантовую задачу (17) о возможных состояниях ядерной подсистемы, а задачу классической механики об эволюции ансамбля частиц, имеющих в момент времени $t_{in} = 0$ определенную конфигурацию и определенные начальные скорости. При этом в каждый момент времени сила \mathbf{F}_α , действующая на ядро α (с радиус-вектором \mathbf{R}_α и массой M_α), рассчитывается как

$$M_\alpha \ddot{\mathbf{R}}_\alpha(t) = \mathbf{F}_\alpha(t) = -\nabla_\alpha E_e(\mathbf{R}(t)), \quad (18)$$

где $\ddot{\mathbf{R}}_\alpha \equiv \frac{d^2 \mathbf{R}_\alpha(t)}{dt^2}$ – ускорение, приобретаемое ядром. Выбирая некоторый малый шаг по времени (δt), можно рассчитать путь, который ядро должно пройти за промежуток времени $(t_{in}, t_{in} + \delta t)$ под действием силы $\mathbf{F}_\alpha(t_{in})$, имея скорость $\mathbf{V}_\alpha(t_{in}) \equiv \dot{\mathbf{R}}_\alpha(t_{in})$ (или импульс $\mathbf{P}_\alpha(t_{in}) = M_\alpha \mathbf{V}_\alpha(t_{in})$). В итоге получается набор радиус-векторов $\{\mathbf{R}_\alpha(t_{in} + \delta t)\}$ и векторов скорости $\{\mathbf{V}_\alpha(t_{in} + \delta t)\}$ (или импульса $\{\mathbf{P}_\alpha(t_{in} + \delta t)\}$) ядер в момент времени $t_{in} + \delta t$. Решая электронную задачу при новой ядерной конфигурации, можно найти энергию $E_e(\mathbf{R}(t_{in} + \delta t))$ и ее производные (градиенты) по координатам всех ядер, что позволяет определить силы, действующие на ядра в следующий момент времени $\mathbf{F}_\alpha(t_{in} + \delta t)$, и так далее. В итоге можно построить траекторию (путь) рассматриваемой системы в фазовом пространстве (пространстве импульсов и координат), которая и представляет динамическую картину взаимодействия частиц. Эта картина зависит от начальных условий. Поэтому для того чтобы иметь относительно надежное представление о динамике интересующего превращения, необходимо рассчитать большое число траекторий при различных начальных условиях (для систем, находящихся в различных микросостояниях), отвечающих выбранному экспериментальным условиям (одно и то же макросостояние).

Однако, такое динамическое моделирование требует весьма большого времени. Поэтому часто ограничиваются стационарными расчетами, полагая, что перестройка реакционного комплекса реализуется так, что потенциальная энергия на всем протяжении этого процесса является минимально возможной (а кинетическая энергия ядер, которая и обеспечивает реальную динамическую перестройку частиц, является, соответственно, наибольшей возможной при заданной фиксированной полной энергии системы). Это соответствует такому фрагменту сечения поверхности потенциальной энергии $E_e(\xi)$, которое включает точку минимума, отвечающую невзаимодействующим молекулам реагентов, и точку минимума, отвечающую невзаимодействующим молекулам продуктов (или одному продукту, если речь идет о реакции присоединения), причем на всем пути между этими двумя точками производные энергии по всем координатам, за исключением ξ , нулевые. Эффективная координата ξ представляет собой согласованное изменение многих (или всех) геометрических параметров реакционного комплекса и называется координатой реакции, а построенный фрагмент сечения потенциальной поверхности — путем реакции. Если на построенном пути есть одна стационарная точка (помимо начальной и конечной точек минимума), и эта точка является максимумом, т.е. седловой точкой поверхности потенциальной энергии, то реакция называется элементарной. Структура же, отвечающая седловой точке, носит название активированного комплекса.

Заметим, что сделанное предположение о движении строго по пути минимальной (потенциальной) энергии отвечает ситуации, когда вся дополнительная внутренняя энергия частиц, полученная ими при столкновении, сосредоточена на одной степени свободы – соответствующей движению по пути реакции. В действительности же существует огромное число различных вариантов распределения этой энергии по степеням свободы частиц, что и отражают начальные условия в рассмотренных выше динамических расчетах. А потому стационарный расчет дает представление только о некотором усредненном пути процесса, от которого реальные динамические траектории могут заметно отклоняться.

Количественные оценки физикохимических параметров процесса (в пренебрежении квантовыми эффектами, такими как туннелирование) можно получить на основании результатов квантовохимических расчетов пути изучаемой реакции при использовании аппарата статистической термодинамики и теории активированного комплекса Эйринга, Эванса и Поляны.

Константа равновесия реакции (1) рассчитывается следующим образом:

$$K_N = \frac{Q_{CD}}{Q_{AB}} e^{-\Delta E_0/RT}, \quad (19)$$

где T – температура, R – универсальная газовая постоянная, Q_i ($i = AB, CD$) – полные суммы по состояниям комплексов невзаимодействующих молекул реагентов и невзаимодействующих молекул продуктов; ΔE_0 – разность энергий основных колебательно-вращательных состояний молекул продуктов и реагентов в данном электронном состоянии (в расчете на моль частиц). Для невзаимодействующих молекул А и В или С и D

$$\begin{aligned} Q_{CD} &= Q_C Q_D, \\ Q_{AB} &= Q_A Q_B, \end{aligned} \quad (20)$$

а разность энергий ΔE_0 есть

$$\begin{aligned} \Delta E_0 &= (E_{eq}(C) + E_{eq}(D) - E_{eq}(A) - E_{eq}(B)) \\ &+ (E_{vib0}(C) + E_{vib0}(D) - E_{vib0}(A) - E_{vib0}(B)), \end{aligned} \quad (21)$$

где $E_{eq}(i)$ ($i = A, B, C, D$) – энергии в точках минимума потенциальных поверхностей систем А, В, С, D, т.е. энергии, отвечающие устойчивым конфигурациям отдельных частиц; Q_i ($i = A, B, C, D$) – суммы по состояниям, получаемые в результате расчета частот нормальных колебаний и вращательных постоянных отдельных молекул при их устойчивых конфигурациях (при учете поступательного движения частицы в пространстве); $E_{vib0}(i)$ ($i = A, B, C, D$) – энергии основных колебательных состояний частиц А, В, С, D, иначе называемые энерги-

ями нулевых колебаний (энергии основных вращательных состояний частиц всегда равны нулю). В выходных файлах квантовохимических программ величины $E_{eq}(i)$ обычно имеют размерность атомных единиц энергии в расчете на молекулу (а.е.), а величины $E_{vib0}(i)$ – кДж/моль или ккал/моль. Соответственно, для использования совместно в ур. (21) необходимо привести их к одной шкале единиц: $1 \text{ а.е.} = 627.51 \text{ ккал/моль} = 2625.50 \text{ кДж/моль}$. Далее будем полагать, что разность энергий ΔE_0 имеет ту же размерность, что и рассчитываемые термодинамические функции (например, ккал/моль). Еще одно небольшое замечание: сумма $(E_{eq} + E_{vib0})$ частиц определенного сорта (в расчете на моль) есть их внутренняя энергия (U_0^0), или энтальпия (H_0^0), при температуре $T = 0 \text{ К}$.

Квантовохимические программы в качестве результата расчета могут выдавать не суммы по состояниям частиц, а сразу рассчитанные на их основании термодинамические функции (энтальпию, энтропию и энергию Гиббса), которые также позволяют непосредственно оценить константу равновесия:

$$K_p = e^{-\Delta G_T^0/RT}, \quad (22)$$

где ΔG_T^0 – стандартная энергия Гиббса реакции при температуре T . При этом расчет и сумм по состояниям, и термодинамических функций выполняется для ансамбля частиц данного вида, и за ноль принята энергия соответствующей стационарной точки на поверхности потенциальной энергии (энергия основного колебательного состояния системы, называемая энергией нулевых колебаний, при этом учтена). Будем далее обозначать эти величины H_T и G_T (их обычно называют тепловыми вкладами в соответствующие функции). При расчете изменений термодинамических функций, отвечающих рассматриваемому химическому превращению, необходимо ввести поправку на разность энергий в соответствующих стационарных точках потенциальной поверхности:

$$\Delta G_T^0 = \Delta G_T + \Delta E_{eq} \equiv \Delta H_T + \Delta E_{eq} - T\Delta S_T^0 = \Delta H_T^0 - T\Delta S_T^0, \quad (23)$$

где

$$\begin{aligned} \Delta Y_T &= Y_T(\text{C}) + Y_T(\text{D}) - Y_T(\text{A}) - Y_T(\text{B}) \\ \Delta E_{eq} &= E_{eq}(\text{C}) + E_{eq}(\text{D}) - E_{eq}(\text{A}) - E_{eq}(\text{B}) \end{aligned} \quad (24)$$

и $Y = G$ или H .

Напомним, что константы K_N и K_p реакции (1), как и любой n -молекулярной реакции, в которой образуется l молекул продуктов, связаны следующим образом:

$$K_p = \frac{\prod_{i=1}^l p_i}{\prod_{j=1}^n p_j} = K_N \left(\frac{k_B T}{V} \right)^{\Delta \nu} \quad (25)$$

где i и j нумеруют частицы продуктов и реагентов соответственно, p_i и p_j – парциальные давления продуктов и реагентов, V – объем системы, k_B – константа Больцмана и $\Delta\nu = l - n$.

Таким образом, в зависимости от того, являются ли результатом расчета квантовохимической программы суммы по состояниям или термодинамические функции, для расчета константы равновесия можно использовать либо ур. (22) при учете выражения (23):

$$\boxed{K_p = e^{-(\Delta G_T + \Delta E_{eq})/RT}}, \quad (26)$$

либо ур. (19) при учете выражений (20), (21) и (25):

$$\boxed{K_p = \frac{\prod_{i=1}^l Q_i}{\prod_{j=1}^n Q_j} \left(\frac{k_B T}{V}\right)^{\Delta\nu} e^{-(\Delta E_{eq} + \Delta E_{vib0})/RT} = \frac{\prod_{i=1}^l q_i^0}{\prod_{j=1}^n q_j^0} e^{-(\Delta E_{eq} + \Delta E_{vib0})/RT}}, \quad (27)$$

где

$$\begin{aligned} \Delta E_{eq} + \Delta E_{vib0} &= \sum_{i=1}^l (E_{eq}(i) + E_{vib0}(i)) - \sum_{j=1}^n (E_{eq}(j) + E_{vib0}(j)), \\ \Delta G_T &= \sum_{i=1}^l G_T(i) - \sum_{j=1}^n G_T(j). \end{aligned} \quad (28)$$

и q_i^0, q_j^0 – молекулярные стандартные суммы по состояниям:

$$q_k^0 = Q_k \frac{k_B T}{V}, \quad (29)$$

Константа скорости реакции (1) рассчитывается следующим образом:

$$k^\ddagger = \frac{k_B T}{h} \frac{Q_X^\ddagger}{Q_{AB}} e^{-\Delta\epsilon_0/RT}, \quad (30)$$

где Q_X^\ddagger – сумма по состояниям активированного комплекса (образовавшегося при столкновении частиц А и В), при расчете которой исключено движение по координате реакции ξ , отвечающей мнимой частоте колебания; $\Delta\epsilon_0$ – истинная энергия активации реакции (в расчете на моль частиц):

$$\Delta\epsilon_0 = (E_{sp}(X) - E_{eq}(A) - E_{eq}(B)) + (E_{vib0}(X) - E_{vib0}(A) - E_{vib0}(B)), \quad (31)$$

где $E_{sp}(X)$ – энергия в седловой точке потенциальной поверхности системы; $E_{vib0}(X)$ – энергия основного колебательного состояния активированного комплекса, при расчете которой учтены только действительные частоты колебаний. Поскольку величина (см. ур. (19))

$$\frac{Q_X^\ddagger}{Q_{AB}} e^{-\Delta\epsilon_0/RT} = K_N^\ddagger \quad (32)$$

может быть формально названа константой равновесия стадии формирования квазичастиц активированного комплекса (у которых все частоты колебаний действительные) из частиц реагентов, константа скорости реакции может быть записана в виде

$$k^\ddagger = \frac{k_B T}{h} K_N^\ddagger, \quad (33)$$

где константа K_N^\ddagger есть относительное количество активированных комплексов, образующихся из молекул реагентов, а коэффициент $\frac{k_B T}{h}$ определяет эффективную частоту превращения активированных молекул в продукты. Это верно и в случае произвольной n -молекулярной реакции, так что константа скорости k^\ddagger имеет размерность $\{(\text{время})^{-1}(\text{число частиц})^{\Delta\nu}\}$, где $\Delta\nu = 1 - n$. Можно перейти от k^\ddagger к практически используемым константам k_p и k_c , имеющим размерности соответственно $\{(\text{время})^{-1}(\text{давление})^{\Delta\nu}\}$ и $\{(\text{время})^{-1}(\text{концентрация})^{\Delta\nu}\}$.

Итак, формально,

$$k_p = \frac{k_B T}{h} K_p^\ddagger. \quad (34)$$

Учтем, что

$$K_p = e^{-\Delta G_T^0/RT} = e^{-\Delta H_T^0/RT} e^{-\Delta S_T^0/R} \quad (35)$$

и будем использовать понятия свободной энергии (ΔG_T^\ddagger), энтропии (ΔS_T^\ddagger) и энтальпии (ΔH_T^\ddagger) образования активированного комплекса. Эти величины рассчитываются так же, как и изменения данных функций при обычных реакциях (см. ур. (23) и (24)), только теперь роль продукта выполняет активированный комплекс.

Тогда можно записать выражение константы скорости k_p через изменение термодинамических функций:

$$k_p = \frac{k_B T}{h} e^{-\Delta H_T^\ddagger/RT} e^{\Delta S_T^\ddagger/R}. \quad (36)$$

На практике обычно удобнее работать с константами k_c , и экспериментальные оценки констант скорости процессов и в газовой, и в конденсированной фазе обычно приведены в единицах $\{(\text{время})^{-1}(\text{моль/л})^{\Delta\nu}\}$. Формально

$$k_c = \frac{k_B T}{h} K_c^\ddagger, \quad (37)$$

где K_c^\ddagger – концентрационная константа равновесия

$$K_c^\ddagger = \frac{\prod_{i=1}^l c_i}{\prod_{j=1}^n c_j}, \quad (38)$$

определяемая концентрациями продуктов (c_i) и реагентов (c_j) и в случае реакции в газовой фазе (при использовании приближения идеального газа) очевидным образом связанная с константой равновесия K_p^\ddagger :

$$K_c^\ddagger = K_p^\ddagger (RT)^{-\Delta\nu}. \quad (39)$$

Эта связь позволяет легко получить выражение константы скорости k_c :

$$\boxed{k_c = \frac{k_B T}{h} (RT)^{n-1} e^{-\Delta H_T^\ddagger / RT} e^{\Delta S_T^\ddagger / R} \equiv \frac{k_B T}{h} (RT)^{n-1} e^{-\Delta G_T^\ddagger / RT}} \quad (40)$$

или, с использованием не термодинамических функций, а сумм по состояниям:

$$\boxed{k_c = \frac{k_B T}{h} (N_A V)^{n-1} \frac{Q_X^\ddagger}{\prod_{j=1}^n Q_j} e^{-\Delta\epsilon_0 / RT} = \frac{k_B T}{h} (RT)^{n-1} \frac{q_X^{0\ddagger}}{\prod_{j=1}^n q_j^0} e^{-\Delta\epsilon_0 / RT}}, \quad (41)$$

где N_A – число Авогадро и

$$\Delta\epsilon_0 = E_{sp}(X) + E_{vib0}(X) - \sum_{j=1}^n (E_{sp}(j) + E_{vib0}(j)), \quad (42)$$

$$\Delta G_T^\ddagger = \left(G_T(X) - \sum_{j=1}^n G_T(j) \right) + \left(E_{sp}(X) - \sum_{j=1}^n E_{eq}(j) \right). \quad (43)$$

2 Методика проведения расчетов

Для расчета константы равновесия необходимо определить равновесные структуры молекул реагентов и продуктов, энергии этих структур, а также частоты колебаний и вращательные постоянные молекул. Для оценки константы скорости, помимо структурных и энергетических характеристик молекул реагентов, необходима информация о переходном состоянии: его структуре, энергии, частотах колебаний и вращательных постоянных. Чтобы иметь представление о том, как происходит реорганизация структур частиц при их взаимодействии, можно дополнительно определить координату процесса. Все эти данные можно получить в серии неэмпирических расчетов.

Цель расчетов:

- (1) определить равновесные (устойчивые) конфигурации отдельных молекул реагентов и суммы по состояниям или термодинамические функции их ансамбля;
- (2) определить равновесные (устойчивые) конфигурации отдельных молекул продуктов и суммы по состояниям или термодинамические функции их ансамбля;
- (3) найти седловую точку на потенциальной поверхности объединенной системы и сумму по состояниям или термодинамические функции ансамбля соответствующих структур;
- (4) оценить константу равновесия и константу скорости реакции;
- (5) построить путь реакции и определить координату изучаемого процесса (дополнительно).

Рекомендуемая последовательность действий:

- (1) Построение начальных приближенных структур молекул реагентов и продуктов с помощью одной из графических программ визуализации (например, Chemcraft [1]);
- (2) Оптимизация геометрии отдельных молекул реагентов, по окончании которой выполняется расчет вращательных постоянных и частот нормальных колебаний, а также сумм по состояниям и термодинамических функций при заданной температуре;

- (3) Оптимизация геометрии отдельных молекул продуктов, по окончании которой выполняется расчет вращательных постоянных и частот нормальных колебаний, а также сумм по состояниям и термодинамических функций при заданной температуре;
- (4) Поиск седловой точки на поверхности потенциальной энергии объединенной системы, при успешном завершении которого в финальной точке выполняется расчет суммы по состояниям и термодинамических функций при заданной температуре;
- (5) Расчет константы равновесия и константы скорости процесса по формулам (26) или (27) и (40) или (41) соответственно;
- (6) Построение пути реакции (дополнительно);
- (7) Сравнение полученных констант с литературными данными.

Метод решения электронного уравнения в пп. (2)–(4) очень существенно влияет на получаемые результаты. Например, метод Хартри-Фока (HF) позволяет неплохо определить структуры устойчивых частиц, а иногда и активированного комплекса, но не дает корректных оценок относительных энергий систем, особенно потенциальных барьеров. Для надежной оценки энергий структур необходим учет энергии электронной корреляции, и самыми простыми (в практической реализации) такими методами являются метод функционала плотности (DFT) и теория возмущений Меллера-Плессета (MP2).

Еще один немаловажный аспект – это переоценка частот колебаний молекул, которые определяются решением ядерного уравнения в окрестности найденной стационарной точки. Поэтому при расчете частот желательно вводить масштабирующий множитель, который зависит от метода решения электронного уравнения (т.е., метода построения потенциальной поверхности): $\gamma = 0.89$ (HF), 0.94–0.95 (MP2), ~ 0.96 (DFT).

Среди квантовохимических программных пакетов, с помощью которых можно выполнить необходимые расчеты, есть два свободно распространяемых и достаточно широко используемых. Один из них – GAMESS (General Atomic and Molecular Electronic Structure System) [2, 3] и его существенно модифицированный вариант - Firefly [4]. Второй – NWChem (Northwest Computational Chemistry Software) [5, 6]. Обе программы могут использоваться и под операционной системой UNIX (и Linux), и Windows, причем в вариантах для персональных компьютеров, рабочих станций или кластеров и суперкомпьютеров. Задачи, которые

можно решать с помощью этих программ, и набор методов решения весьма разнообразны. Рассмотрим только ту небольшую часть, которая относится к интересующей нас проблеме, а именно получению данных, с помощью которых по формулам (26) или (27) и (40) или (41) можно оценить константу равновесия и константу скорости газофазного процесса.

Начальной информацией в каждом расчете являются предполагаемая структура молекулярной системы (т.е. расположение составляющих ее ядер), набор атомных функций, в базисе которых решается задача описания электронного состояния системы, а также совокупность параметров расчета, включая квантово-химический метод решения задачи и особенности его алгоритмической реализации. Начальные данные и параметры расчета содержатся во входном файле (например, molecule.inp). Структура входных файлов программ GAMESS, Firefly и NWChem различается, поэтому ниже мы рассмотрим их по отдельности. Но сначала скажем несколько слов о построении начальных приближительных структур молекул реагентов и их реакционного комплекса.

Для этого, как уже было сказано, можно использовать программу Chemcraft. После запуска программы в меню Edit надо выбрать опцию Add atom. При этом появится дополнительное окошко с таблицей Менделеева. Нажатием левой клавиши мыши, надо выбрать тот элемент, атом (атомы) которого входит в состав изучаемой молекулы, например, атом С в случае молекулы этилена. Затем в поле основного окна программы щелкнуть левой клавишей мыши в тех точках, где хочется расположить соответствующие атомы. В случае этилена это будут две позиции на некотором расстоянии друг от друга. Зная равновесное расстояние в молекуле этилена, можно сразу скорректировать взаимное расположение атомов углерода. Для этого, закрыв вспомогательное окно с таблицей Менделеева, надо выделить оба атома углерода (щелкнув на них левой клавишей мыши – они при этом станут белыми) и выбрать в меню Edit опцию Add/remove bond. При этом между атомами появится связь, а ее длина будет указана в нижней строке вспомогательных команд программы в небольшом окошке после обозначения r(1-2). Например, 2.85029. Для изменения расстояния между ядрами достаточно в этом окошке ввести нужную величину и нажать соседнюю клавишу-команду Set. После этого надо снять выделение атомов, щелкнув правой клавишей мыши в любой позиции основного поля.

Если надо построить сложную молекулу, следует вновь вызвать вспомогательное окошко с таблицей Менделеева, выбрать нужный элемент и поместить соответствующий атом в подходящем месте основного окна. Скорректировать его положение можно, устанавливая нужную длину связи с одним из уже опре-

деленных атомов и задавая плоский угол, образованный всеми тремя атомами. Для этого надо выделить все три атома в нужном порядке. При этом в нижней строке вспомогательных команд программы появится выражение $a(1-2-3)$, после которого в небольшом окошке будет указано текущее значение угла. Его можно изменить, введя в это окошко нужную величину в градусах и нажав Set. И так далее, пока не будут нужным образом расположены все атомы системы. Положения четвертого и последующих атомов можно уточнять, задавая не только расстояния и плоские (валентные) углы, но и двугранные углы, образованные данным и ранее введенными тремя атомами.

Процедуру построения молекулярной структуры обычно можно упростить, поскольку в библиотеке программы Chemcraft есть достаточно много структур молекул и типичных функциональных и структурных групп. Чтобы нарисовать одну из них, надо в меню Edit выбрать опцию Add fragment и в списках в появившемся вспомогательном окошке найти нужную молекулу (Molecules) либо структурную группу (-R-). Выделенная в списке структура при этом отображается в правой части окошка. Если это первая вводимая группа, надо левой клавишей мыши щелкнуть в той точке поля основного окна программы, где должен быть расположен ее центр масс. Если это группа, связанная с уже нарисованной, надо в основном окне программы щелкнуть левой клавишей мыши на том атоме, с которым она должна быть связана. После этого вспомогательное окошко можно закрыть или выбрать еще одну функциональную группу или молекулу.

Чтобы сохранить координаты ядер построенной молекулярной структуры, в меню File надо выбрать опцию Save structure, и в появившемся вспомогательном окошке выбрать Simple XYZ format и опцию Save atomic captions, после чего появится стандартное окно, в котором надо будет указать каталог, в котором будет сохранен созданный файл, и название этого файла, например, molecule (расширение xyz этого файла установлено по умолчанию). В файле molecule.xyz в каждой строке в первой позиции стоит заряд ядра атома (идентифицирующий его), а далее x, y и z координаты этого ядра. Этот блок (видоизмененный соответственно стандартам используемой квантовохимической программы) надо будет затем вставить в создаваемый входной файл.

2.1 Расчеты с использованием программ GAMESS и Firefly

Все начальные данные и параметры расчета задаются в соответствующих списках ключевых слов. Каждый список начинается с названия, следующего за символом \$, и заканчивается словом \$END. Каждый новый список начинается с новой строки, причем со второй позиции (первая позиция зарезервирована для символа комментария, после которого можно ввести любую информацию, которая не будет интерпретироваться программой), а длина строки не превышает 72 символа (два последних ограничения определены стандартом языка Fortran).

Основные результаты расчета содержатся в выходном файле (например, molecule.out), а также во вспомогательном файле punch (который следует переименовать, например, в molecule.pnc). В файле punch находится информация о последовательных точках поиска стационарной точки (конфигурация ядер молекулы, коэффициенты разложения молекулярных орбиталей по базису атомных орбиталей в списке \$VEC и производные энергии по координатам всех ядер в списке \$GRAD), а также информация о стационарной точке, следующая после строки «RESULTS FROM SUCCESSFUL ... GEOMETRY SEARCH» (на месте многоточия стоит RHF, UHF или ROHF соответственно тому, какой метод решения электронного уравнения был выбран (см. ниже)): координаты ядер (в ангстремах); состав молекулярных орбиталей (список \$VEC); результаты расчета заселенностей и зарядов атомов в схемах Малликена и Левдина (POPULATION ANALYSIS); дипольный момент молекулы и его x, y, z компоненты; производные энергии в стационарной точке (список \$GRAD); приближенная матрица вторых производных (список \$HESS после фразы «APPROXIMATE HESSIAN»), которую НЕ НАДО никогда использовать; промежуточные результаты расчета матрицы вторых производных (заканчивающиеся еще раз списком \$GRAD первых производных энергии); правильная матрица вторых производных энергии (список \$HESS); производные дипольного момента молекулы по найденным нормальным координатам (список \$DIPDR); и формы этих нормальных колебаний (после фразы «START OF NORMAL MODES FOR -MOLPLT- PROGRAM»). Из всей этой совокупности в дальнейшем понадобится только блок данных \$HESS при построении пути реакции.

Рассмотрим основные блоки входного файла.

Список **\$CONTRL** содержит основные параметры расчета. Его ключевые слова и их возможные (нужные нам) значения приведены ниже.

Ключевое слово **COORD** определяет способ задания ядерной конфигурации в списке **\$DATA**:

= CART – декартовы координаты всех ядер молекулы;

= **UNIQUE** – декартовы координаты только тех ядер, которых достаточно для того, чтобы (с помощью преобразований симметрии указанной группы) определить положение всех остальных ядер (группа симметрии указана в списке **\$DATA** - см. ниже);

= **ZMT** – внутренние (естественные) координаты ядер в формате Z-матрицы.

Ключевое слово **UNITS** определяет единицы, в которых заданы расстояния (углы всегда заданы в градусах):

= **ANGS** – ангстремы;

= **BOHR** – атомные единицы.

Ключевые слова **ICHARG** и **MULT** определяют заряд и мультиплетность молекулы, соответственно. По умолчанию, **ICHARG=0** (нейтральная система) и **MULT=1** (синглет).

Ключевое слово **RUNTYPE** определяет тип расчета:

= **ENERGY** – расчет энергии системы при заданной конфигурации ядер;

= **OPTIMIZE** – оптимизация молекулярной геометрии (с использованием рассчитываемых производных потенциала по ядерным координатам), параметры и критерии которой определены в списке **\$STATPT**;

= **SADPOINT** – поиск седловой точки (переходного состояния), параметры которого также определены в списке **\$STATPT**;

= **IRC** – определение пути реакции, параметры которого заданы в списке **\$IRC**.

Ключевое слово **MAXIT** определяет число итераций процедуры самосогласования решения в методе Хартри-Фока.

SCFTYPE определяет вариант аппроксимации волновой функции:

= **RHF** – ограниченный метод;

= **UHF** – неограниченный метод;

= **ROHF** – ограниченный метод с открытыми оболочками.

Для того чтобы выполнить расчет энергии электронной корреляции по теории возмущений MP2, надо указать ключевое слово **MPLEVEL = 2** – расчет поправок к энергии второго порядка по теории возмущений Меллера-Плессета.

При проведении расчета методом функционала плотности список дополняется ключевым словом **DFTTYPE**, значение которого есть тот функционал, который используется в расчете.

Примеры:

(1) *Расчет энергии синглетной частицы с зарядом -1 методом Хартри-Фока (расстояния заданы в ангстремах):*

```
$CONTRL SCFTYPE=RHF RUNTYPE=energy ICHARG=-1 MULT=1
```

UNITS=ANGS \$END

(2) Оптимизация структуры (расстояния заданы в атомных единицах) дублетной частицы с нулевым зарядом методом функционала плотности с функционалом *B3LYP*:

```
$CONTRL SCFTYP=UHF DFTTYP=b3lyp RUNTYP=optimize ICHARG=0
MULT=2 UNITS=BOHR $END
```

(3) Расчет энергии нейтральной синглетной частицы методом *MP2*:

```
$CONTRL SCFTYP=RHF MPLEVL=2 RUNTYP=energy ICHARG=0
MULT=1 UNITS=ANGS $END
```

Список **\$SYSTEM** устанавливает общие параметры работы программы.

Ключевое слово **TIMLIM** – лимит времени счета в минутах.

Ключевое слово **MWORDS** – максимальное количество оперативной памяти в миллионах слов длиной по 8 байт, которое резервирует программа. Альтернативный вариант: ключевое слово **MEMORY** – максимальный объем памяти в словах. Заказываемый объем не должен превышать свободный (доступный) в данное время объем оперативной памяти.

Примеры:

Расчет с использованием 10 миллионов слов и ограничением по времени 10000 мин:

```
$SYSTEM TIMLIM=10000 MEMORY=10000000 $END
```

или

```
$SYSTEM TIMLIM=10000 MWORDS=10 $END
```

В списке **\$DATA** задано расположение ядер молекулы. Первая строка – заголовков (описание расчета) Вторая строка – точечная группа симметрии структуры, заданная в формате

GROUP, NAXIS.

GROUP – обозначение Шенфлиса, которое может быть одним из следующих: C1, CS, CI, CN, S2N, CNH, CNV, DN, DNH, DND, T, TH, TD, O, OH

NAXIS – порядок поворотной оси в случае групп CN, S2N, CNH, CNV, DN, DNH, DND

Пример:

Задание группы симметрии C_{3v} :

```
Cnv 3
```

Если группа симметрии отлична от C_1 , то следующая строка пустая.

Формат последующих строк зависит от того, какой вариант задания структуры выбран с помощью ключевого слова **COORD** в списке **\$CONTRL**.

Если **COORD=CART**, то в каждой новой строке задается положение очередного ядра в следующем формате:

NAME ZNUC X Y Z

NAME – 10 символов названия атома (используется не для идентификации ядер, а для создания списка ядер в выходном файле);

ZNUC – заряд ядра (идентифицирующий тип атома);

X Y Z – декартовы координаты ядра.

Если **COORD=UNIQUE**, то формат ввода данных тот же, но указываются не все ядра молекулы, а только уникальные с точки зрения выбранной точечной группы симметрии.

Если **COORD=ZMT**, то формат данных такой:

первая строка: АТОМ (указывается только название первого атома)

вторая строка: АТОМ i1 LENGTH (название второго атома; номер атома, расстояние до которого будет задано; расстояние)

третья строка: АТОМ i1 LENGTH i2 ALPHA (название третьего атома; номер атома, расстояние до которого будет задано; расстояние; номер атома, который вместе с первыми двумя (данный атом-i1-i2) определяет плоский угол; величина угла)

четвертая строка: АТОМ i1 LENGTH i2 ALPHA i3 BETA i4 (название четвертого атома; номер атома, расстояние до которого будет задано; расстояние; номер атома, который вместе с первыми двумя (данный атом-i1-i2) определяет плоский угол; величина угла; номер атома, который вместе с первыми тремя (данный атом-i1-i2-i3) определяет двугранный угол; величина двугранного угла; i4 определяет тип угла BETA: если i4=0 (или отсутствует), то это двугранный угол; если i4 = +1 или -1, то это еще один плоский угол, где знак при единице указывает, расположен ли АТОМ над или под плоскостью i1-i2-i3)

последующие атомы заданы аналогичными наборами семи (или восьми) параметров.

Примеры:

декартовы координаты дисилена Si_2H_4 (имеющего симметрию C_2):

\$DATA

disilene

Cn 2

```

Si 14. 2.2257660024 0.0607853108 -0.0659356966
H 1. 3.3590889686 1.3621444751 2.1314471236
H 1. 3.3349281902 -2.4897916407 -0.3009332541
$END

```

внутренние координаты метилена (без учета его симметрии):

```

$DATA
Methylene
C1
C
H 1 1.09
H 1 1.09 2 110.0
$END

```

Список **\$BASIS** определяет набор атомных базисных функций, используемый в расчете, при условии, что тип набора на всех ядрах один и тот же (например, 6-31+G* на каждом ядре или aug-cc-pVTZ на каждом ядре). Если ограничиться относительно небольшими стандартными наборами гауссовых функций, то, например, 6-31+G* в случае атома водорода означает стандартный набор функций 6-31G (3+1=4 функции s типа), дополненный поляризационной функцией p типа и диффузной функцией s типа. Тот же самый базис для атомов второго периода (N, C, O) включает стандартный набор функций 6-31G (6 функций s типа и четыре функции sp типа), а также одну диффузную (sp типа) и одну поляризационную (d типа) функции. Для задания таких базисов используют следующие ключевые слова.

GBASIS – название гауссова набора, например,

= N31 (валентно-расщепленный базис Попла N-31G);

= N311 (трехэкспонентный валентно-расщепленный базис Попла N-311G);

NGAUSS – число гауссовых функций (N), которые определяют тип базиса:

в случае GBASIS=N31 возможны NGAUSS=4 для H-Ne,P-Cl; NGAUSS=5 для H-He,C-F и NGAUSS=6 для H-Ar;

в случае GBASIS=N311 возможен NGAUSS=6 для H-Ne.

NDFUNC – число поляризационных функций d типа на каждом из атомов второго периода;

NPFUNC – число поляризационных функций p типа на каждом из атомов первого периода;

DIFFSP – добавление диффузных функций sp типа на каждом из атомов второго периода (логическая переменная, принимающая значения true или false);

DIFFS – добавление диффузных функций s типа на каждом из атомов водорода

(логическая переменная, принимающая значения true или false).

Примеры:

(1) *базис 6-31+G* на каждом из ядер молекулы, включающей элементы второго периода и водород (например, аммиака):*

```
$BASIS GBASIS=N31 NGAUSS=6 DIFFS=.TRUE. DIFFSP=.TRUE.
NDFUNC=1 NPFUNC=1 $END
```

(2) *базис 6-311+G* на атомах второго периода и 6-311G на атомах водорода (например, молекулы метана):*

```
$BASIS GBASIS=N311 NGAUSS=6 DIFFS=.FALSE. DIFFSP=.TRUE.
NDFUNC=1 NPFUNC=0 $END
```

Список **\$SCF** определяет критерии расчета энергии в итерационной процедуре самосогласования решения (ССП) при заданной ядерной конфигурации.

Ключевое слово **NCNV** принимает целое значение n , которое устанавливает порог сходимости процедуры СПП: сходимость считается достигнутой, если различие матриц плотности $\mathbb{R}^{(n)}$ и $\mathbb{R}^{(n-1)}$, рассчитываемых на двух последовательных итерациях (а точнее, $tr(\mathbb{R}^{(n)}\mathbb{R}^{(n)\dagger} - \mathbb{R}^{(n-1)}\mathbb{R}^{(n-1)\dagger})$) не превышает по абсолютной величине 10^{-n} (n должно быть не менее 5 при поиске оптимальных структур и не менее 7 при расчете частот).

Ключевое слово **DIRSCF** (логическая переменная) указывает, в каком варианте реализуется процедура СПП – в прямом (когда интегралы не сохраняются на диске, а пересчитываются на каждой итерации – TRUE) или непрямом (интегралы рассчитываются один раз, записываются на диск, а затем по мере необходимости считываются). Прямой вариант рационален, если интегралов много, в то время как объем дискового пространства очень ограничен, а объем оперативной памяти достаточно велик. По умолчанию используется непрямой вариант.

Для ускорения процедуры самосогласования решения можно использовать либо интерполяцию Пулаи, задаваемую ключевым словом **DIIS** (логическая переменная), либо квадратичную экстраполяцию, задаваемую ключевым словом **SOSCF** (логическая переменная). Обычно, лучшая сходимость обеспечивается выбором

```
SOSCF=.false. DIIS=.true.
```

Примеры:

(1) *прямой вариант СПП с критерием сходимости по матрице плотности 10^{-5} при использовании алгоритма квадратичной экстраполяции:*

```
$SCF DIRSCF=.true. NCONV=5 DIIS=.false. SOSCF=.true. $END
```

(2) *обычный (непрямой) вариант ССП с критерием сходимости по матрице плотности 10^{-7} при использовании алгоритма интерполяции Пулаи:*
 \$SCF DIRSCF=.false. NCONV=7 DIIS=.true. SOSCF=.false. \$END

Список **\$GUESS** определяет начальное приближение для молекулярных орбиталей, используемое в процедуре ССП.

Ключевое слово **GUESS** задает метод построения начальных орбиталей и может принимать следующие значения:

= HUCKEL – Расчет в рамках расширенного метода Хюккеля с минимальным базисом Фудзинаги и проектирование полученных функций на выбранный для расчета базис;

= HSCORE – Решение одноэлектронной задачи в выбранном атомном базисе (как правило, дает более плохое приближение).

Пример:

построение начального приближения с помощью решения задачи расширенным методом Хюккеля:

\$GUESS GUESS=huckel \$END

Список **\$STATPT** определяет вариант и критерии поиска стационарной точки на потенциальной поверхности.

Ключевое слово **OPTTOL** задает критерий сходимости (α) по градиенту энергии в ат.ед.энергии/ат.ед.длины. Если при некоторой геометрии молекулы все производные потенциала (по каждой из координат каждого ядра) не превышают α , а их среднеквадратичная величина не превышает $\alpha/3$, стационарная точка считается определенной.

Ключевое слово **NSTEP** задает максимальное число шагов при поиске стационарной точки.

Ключевое слово **HSEND** (логическая переменная) определяет, следует ли в найденной стационарной точке выполнить расчет матрицы вторых производных энергии (гессиана), последующая диагонализация которой даст частоты нормальных колебаний молекулярной системы при найденной геометрии. В частности, расчет частот позволяет выяснить, является ли данная стационарная точка минимумом, максимумом или седлом.

Примеры:

(1) *оптимизация геометрии при критерии сходимости решения по градиенту энергии 10^{-4} ат.ед.эн./ат.ед.дл. и максимальном числе шагов поиска,*

равном 200, в конце которого не требуется расчет матрицы гессиана:

```
$STATPT OPTTOL=0.0001 NSTEP=200 HSEND=.false. $END
```

(2) оптимизация геометрии при критерии сходимости решения по градиенту энергии 10^{-6} ат.ед.эн./ат.ед.дл. и максимальном числе шагов поиска, равном 500, в конце которого должна быть рассчитана матрица гессиана:

```
$STATPT OPTTOL=0.000001 NSTEP=500 HSEND=.true. $END
```

Список **\$FORCE** определяет метод и точность расчета гессиана и, соответственно, частот нормальных колебаний. Он требуется, если в списке **\$CONTRL** выбран вариант оптимизации структуры (RUNTYP=optimize) или поиск седловой точки (RUNTYP=sadpoint), а в списке **\$STATPT** ключевому слову HSEND присвоено значение true. Помимо этого, данный список определяет, при какой температуре (на основании, в том числе, найденных частот колебаний) будет проведен расчет поступательной, вращательной и колебательной сумм по состояниям (в адиабатическом приближении и при условии разделения вращения и колебаний молекул) и, соответственно, термодинамических характеристик системы (в приближении идеального газа).

Ключевое слово **VIBANL** (логическая переменная) указывает, следует ли после расчета матрицы вторых производных энергии провести ее диагонализацию и определить частоты нормальных колебаний.

Ключевое слово **METHOD** определяет выбор метода расчета частот и может принимать одно из двух значений:

= NUMERIC – численный расчет;

= ANALYTIC – аналитический расчет (реализован только в варианте RHF).

В случае если выбран численный расчет частот, необходимо указать значения следующих ключевых слов, контролирующих точность такого расчета.

Ключевое слово **NVIB** определяет точность аппроксимации зависимости энергии от координат ядер:

NVIB=1 означает, что каждая координата каждого ядра по очереди изменяется на одно и то же значение (определяемое ключевым словом VIBSIZ= δ) и при каждой такой измененной геометрии рассчитывается энергия молекулы, а затем оцениваются первые и вторые производные энергии по всем координатам;

NVIB=2 означает, что для того чтобы затем рассчитать производные энергии, каждая координата каждого ядра по очереди изменяется сначала на $+\delta$, а затем на $-\delta$, и при всех полученных конфигурациях рассчитывается энергия молекулы.

Ключевое слово **VIBSIZ** определяет величину смещения (δ) по каждой из координат ядер при численном расчете производных энергии.

Ключевое слово **SCLFAC** задает коэффициент масштабирования рассчитанных частот (см. выше).

Ключевое слово **TEMP** определяет массив до 10 температур, при каждой из которых будет проведен расчет сумм по состояниям и термодинамических функций.

Примеры:

(1) расчет матрицы вторых производных путем смещений ядер по каждой координате только в одну сторону на 0.003 ат.ед. без расчета частот:

```
$FORCE VIBSIZ=0.003 NVIB=1 VIBANL=.false. $END
```

(2) расчет матрицы вторых производных путем смещений ядер по каждой координате в двух направлениях на 0.0001 ат.ед. с последующим расчетом частот, их масштабированием с коэффициентом 0.96 и оценкой термодинамических характеристик при температурах 298, 305 и 340 K:

```
$FORCE VIBSIZ=0.0001 NVIB=2 VIBANL=.true. SCLFAC=0.96  
TEMP(1)=298,305,340 $END
```

Список **\$MASS** определяет изотопный состав молекулы, необходимый при расчете частот колебаний и масс-взвешенной координаты реакции. Если в состав молекулы входят только стандартные (наиболее распространенных) изотопы ядер, этот список задавать не нужно. В противном случае с помощью ключевого слова **AMASS** задается массив атомных масс в стандартной системе, где за единицу принята 1/12 массы ядра углерода ¹²C.

Пример:

Второе, третье и четвертое ядра в молекуле имеют массу 2.0140 (дейтерий), а остальные являются наиболее распространенными изотопами:

```
$MASS AMASS(2,3,4)=2.0140 $END
```

Список **\$IRC** контролирует построение координаты реакции, которая отвечает пути наискорейшего спуска (в масс-взвешенных координатах) из седловой точки в долину реагентов или продуктов.

В наиболее простом варианте реализации этой расчетной схемы в списке **\$DATA** задаются координаты ядер, отвечающие седловой точке на потенциальной поверхности. Это отражает ключевое слово **SADDLE** (логическая переменная) в списке **\$IRC**. Если выбран вариант **SADDLE=.true.**, необходимо дополнить входной файл списком **\$HESS**, который содержится в файле `punch` того расчета, в котором была найдена седловая точка.

Ключевое слово **FORWRD** (тоже логическая переменная) указывает, в каком направлении должно происходить смещение из седловой точки. Характер изменения ядерной структуры задан смещениями ядер при том нормальном колебании, которое в данной седловой точке имеет мнимую частоту. Значение true переменной FORWRD означает, что на первом шаге поиска пути наискорейшего спуска к координатам ядер будут добавлены соответствующие смещения, определяющие форму реакционного колебания. При FORWRD=.false. эти значения будут вычтены, и движение будет происходить в противоположную сторону.

Существуют разные методы интегрирования, которые могут быть использованы при расчете координаты реакции. Выбор метода определяет ключевое слово **PACE**:

PACE = GS2 – метод второго порядка Гонсалеса–Шлегеля;
= LINEAR – линейный (градиентный) метод Эйлера;
= QUAD – квадратичный градиентный метод;
= AMPC4 – предиктор-корректор четвертого порядка Адамса–Мултона;
= RK4 – метод Рунге–Кутты четвертого порядка.

Ключевое слово **STRIDE** определяет размер шага вдоль пути наискорейшего спуска в (ат.ед.массы)^{1/2}(ат.ед.дл.). Для увеличения точности расчета рекомендуется задавать шаг не более 0.1.

Ключевое слово **NPOINT** задает число точек на пути.

Ключевое слово **OPTTOL** устанавливает порог по градиенту энергии при приближении к минимуму и имеет то же значение, что и одноименная переменная в списке **\$STATPT**.

Пример:

определение координаты реакции с использованием метода Шлегеля:

```
$IRC PACE=GS2 SADDLE=.true. FORWRD=.true. OPTTOL=0.0001  
STRIDE=0.25 NPOINT=50 $END
```

Примеры входных файлов для программ GAMESS и Firefly

Пример входного файла оптимизации ядерной структуры молекулы этилена методом функционала плотности с функционалом B3LYP с базисом 6-31+G на всех ядрах:*

```
$CONTRL SCFTYP=RHF RUNTYP=optimize dfttyp=b3lyp MAXIT=150
ICHARG=0 MULT=1 UNITS=ANGS $END
$SYSTEM TIMLIM=7000 MEMORY=55000000 $END
$SCF DIRSCF=.false. NCONV=7 DIIS=.true. SOSCF=.false. $END
$STATPT OPTTOL=0.0001 NSTEP=500 HSSEND=.true. $END
$FORCE METHOD=numeric VIBSIZ=0.003 NVIB=2 VIBANL=.true. $END
$GUESS GUESS=huckel $END
$BASIS GBASIS=N31 NGAUSS=6 DIFFSP=.true. DIFFS=.true.
NDFUNC=1 NPFUNC=1 $END
$DATA
DFT/6-31++G** C2H4
C1
CARBON      6.0   0.014967151  -0.142195572  -0.732158871
CARBON      6.0  -1.136502032   0.000000000  -1.731306834
HYDROGEN    1.0  -2.089455718  -0.043287793  -1.420663628
HYDROGEN    1.0  -0.920406076   0.079683298  -2.688157050
HYDROGEN    1.0  -0.182041798  -0.253539950   0.241524298
HYDROGEN    1.0   0.954030524  -0.119335960  -1.053349518
$END
```

Пример входного файла поиска седловой точки на пути реакции присоединения этилена к цис-бутадиену:

```
$CONTRL SCFTYP=RHF RUNTYP=sadpoint dfttyp=b3lyp MAXIT=150
ICHARG=0 MULT=1 UNITS=ANGS $END
$SYSTEM TIMLIM=7000 MEMORY=55000000 $END
$SCF DIRSCF=.false. NCONV=7 DIIS=.true. SOSCF=.false. $END
$STATPT HESS=CALC OPTTOL=0.0001 NSTEP=500 HSSEND=.true. $END
$FORCE METHOD=numeric VIBSIZ=0.003 NVIB=2 VIBANL=.true. $END
$GUESS GUESS=huckel $END
$BASIS GBASIS=N31 NGAUSS=6 DIFFSP=.true. DIFFS=.true.
NDFUNC=1 NPFUNC=1 $END
$DATA
DFT/6-31++G**/ Diels-Alder saddle point
C1
CARBON      6.0  -1.198207465   0.432542050  -1.707103398
CARBON      6.0  -1.246844883   0.094376603  -0.408345020
CARBON      6.0  -0.108886687  -0.130780308   0.499348469
CARBON      6.0   1.197747831  -0.041630887   0.202839104
HYDROGEN    1.0  -2.228283463  -0.033309858   0.046748022
HYDROGEN    1.0  -0.381749736  -0.398211097   1.519540579
HYDROGEN    1.0  -1.585747746  -0.162146799  -2.428561764
HYDROGEN    1.0  -1.041155020   1.326737323  -1.935052712
HYDROGEN    1.0   1.684721656   0.873457580  -0.062094127
HYDROGEN    1.0   1.783445529  -0.820842537   0.318770325
CARBON      6.0   1.727854951   0.310451817  -1.530151835
CARBON      6.0   0.529210639   0.423720966  -2.387092359
HYDROGEN    1.0   0.349518597  -0.470595977  -2.856302953
HYDROGEN    1.0   0.742639929   0.779445905  -3.260901065
HYDROGEN    1.0   2.158867706  -0.587397122  -1.618913541
HYDROGEN    1.0   2.437071179   0.936390139  -1.830820451
$END
```

Пример входного файла определения координаты реакции Дильса-Альдера между цис-бутадиеном и этиленом (в списке \$HESS опущено большое число строк: всего в случае 16 ядер есть 48 степеней свободы (3 поступательные, 3 вращательные и 42 колебательные), и в списке \$HESS содержится 48 блоков, каждый из которых состоит из 48 чисел, показывающих, какие смещения координат ядер отвечают движению данного типа):

```

$CONTRL SCFTYP=RHF RUNTYP=IRC dfttyp=b3lyp MAXIT=150
ICHARG=0 MULT=1 UNITS=ANGS $END
$SYSTEM TIMLIM=7000 MEMORY=55000000 $END
$SCF DIRSCF=.false. NCONV=7 DIIS=.true. SOSCF=.false. $END
$IRC FORWRD=.true. PACE=GS2 OPTTOL=0.0001 STRIDE=0.25 NPOINT=50
SADDLE=.true. $END
$STATPT HESS=READ OPTTOL=0.0001 NSTEP=500 HSEND=.true. $END
$FORCE METHOD=numeric VIBSIZ=0.003 NVIB=2 VIBANL=.true. $END
$GUESS GUESS=huckel $END
$BASIS GBASIS=N31 NGAUSS=6 DIFFSP=.true. DIFFS=.true.
NDFUNC=1 NPFUNC=1 $END
$DATA
DFT/6-31++G**/ cyclohexene – reaction path
C1
CARBON      6.0  -1.1284558586   0.7785383773  -1.5151537871
CARBON      6.0  -1.1767927607  -0.0916586935  -0.4357040509
CARBON      6.0  -0.0898531892  -0.2470089610   0.4447104729
CARBON      6.0   1.0921291277   0.4609430817   0.2836871743
HYDROGEN    1.0  -1.9779373479  -0.8277032569  -0.3930307622
HYDROGEN    1.0  -0.1014925670  -1.0958784594   1.1262985190
HYDROGEN    1.0  -1.9358108028   0.7820281989  -2.2429633222
HYDROGEN    1.0  -0.5741685878   1.7077177872  -1.4503041692
HYDROGEN    1.0   1.0815328320   1.4709043218  -0.1098004753
HYDROGEN    1.0   1.9520302632   0.2258195979   0.9058186048
CARBON      6.0   1.7338564418  -0.1404574366  -1.7966720993
CARBON      6.0   0.6614511571   0.0167893716  -2.6692552406
HYDROGEN    1.0   0.1103075572  -0.8517342057  -3.0117350571
HYDROGEN    1.0   0.6270985497   0.8777801236  -3.3307899921
HYDROGEN    1.0   2.0156065475  -1.1313909505  -1.4592103084
HYDROGEN    1.0   2.5307016548   0.5975189015  -1.7839882326
$END

```

\$HESS

```
ENERGY IS      -234.4028966312 E(NUC) IS      223.9980262760
  1   1   3.89358686E-01   1.66416796E-01   2.36064036E-01   -9.72641348E-02   -9.31247685E-03
  1   2  -4.43802948E-02   2.99322637E-02   2.51401324E-02   -6.24176292E-03   -2.34854278E-02
  1   3  -2.40164235E-04   1.78633180E-02   2.95038799E-03   -1.58262533E-02   1.57272636E-02
  1   4  -2.23792635E-03   -6.15780310E-04   -5.77516391E-03   -2.05128113E-01   -1.04638102E-02
  1   5  -1.46303566E-01   -1.13665362E-01   -1.41211467E-01   -2.77475294E-02   5.51214223E-04
  1   6  -9.71948555E-04   -3.85963440E-03   6.39653767E-04   -8.45477704E-04   -7.17290647E-04
  1   7  -2.25406967E-02   -3.74524169E-04   -3.69934335E-02   5.57464050E-02   -1.93811321E-02
  1   8  -1.46610949E-02   -4.98346920E-03   1.41427304E-03   5.44035878E-03   -5.38478144E-03
  1   9   3.66124061E-03   5.90812693E-03   -2.61297707E-03   2.56657067E-04   3.15899316E-03
  1  10  -1.87833314E-03   2.35219857E-03   2.52506423E-03
  2   1   1.66416796E-01   5.45963982E-01   -1.83092393E-01   -3.64544959E-02   -2.12322555E-01
  ...  ...
  48  10  1.25313271E-02  -3.09121124E-03   3.54965158E-02
$END
```

2.2 Расчеты с использованием программы NWChem

Входной файл состоит из директив, которые определяют наборы данных (структура, базис, ...) и действия, которые должны быть выполнены (расчет энергии, оптимизация структуры, ...). Есть два типа директив: простые и составные. Простые состоят из одной строки, включающей одну или несколько *позиций*. Составные директивы группируют вместе несколько взаимосвязанных простых директив и заканчиваются директивой END. Наборы директив объединяются в модули, каждый из которых задает параметры определенного расчета и заканчивается директивой TASK, которая указывает, какой расчет надо выполнить. Например, можно последовательно провести расчет энергии системы при заданной конфигурации сначала методом Хартри-Фока (первый модуль), затем по теории возмущений (второй модуль), затем оптимизировать структуру методом функционала плотности (третий модуль) и т.д. Директивы (за исключением стартовых, которые определяют общие для всего расчета параметры) выполняются в том порядке, в каком они указаны во входном файле.

Стартовые директивы определяют, является ли это новым расчетом (START) или продолжением предыдущего (RESTART), в какой каталог будут записаны создаваемые программой временные (SCRATCH_DIR) и постоянные (выходные) файлы (PERMANENT_DIR), сколько использовать памяти при расчете (MEMORY) и должна ли в начале основного выходного файла быть воспроизведена информация, содержащаяся во входном файле (ECHO).

Директива **START** или **RESTART** указывает основное название выходных файлов, к которому будут добавлены соответствующие расширения.

Пример:

Новый расчет, в котором названия всех выходных файлов должны начинаться с "ethylene":

```
START ethylene
```

С помощью директив **SCRATCH_DIR** и **PERMANENT_DIR** можно указать отдельные каталоги, которые создаст программа для записи временных и постоянных файлов, создаваемых в процессе расчета. По умолчанию (если эти директивы не заданы) все эти файлы записываются в тот же рабочий каталог, в котором находится входной файл.

Директива **MEMORY** определяет объем оперативной памяти, используемый программой при расчете. Если эта директива не задана, программа использует тот объем, который был указан по умолчанию при установке программы и

который обычно соответствует полному объему оперативной памяти компьютера (рабочей станции). Можно задать ограничение на объем памяти, используемый программой.

Пример:

Возможность использования программой 128 мегабайт памяти может быть задана одним из следующих эквивалентных способов (mb – мегабайт, mw – мегаслово (64-битное слово)):

MEMORY 128 mb

MEMORY 16 mw

Отдельные модули включают следующие директивы.

Директива **TITLE** определяет название соответствующей задачи.

Пример:

TITLE "energy calculation"

или

TITLE "geometry optimization"

Директива **CHARGE** определяет заряд системы. Если эта директива не указана, используется значение по умолчанию (ноль).

Пример:

CHARGE 2

Конфигурация задается с помощью составной директивы **GEOMETRY**, которая может включать простые директивы **SYMMETRY** и **ZMATRIX**.

Директива **GEOMETRY** определяет следующие ключевые слова:

- (1) **units**, которое может принимать значения
angstroms или an – Ангстремы (по умолчанию)
bohr или au – атомные единицы
- (2) **autosym** – автоматическое определение точечной группы симметрии системы (вплоть до O_h), что выполняется всегда по умолчанию, правда, определяется обычно подгруппа полной группы симметрии структуры.

- (3) **noautoz** – по умолчанию NWChem генерирует набор внутренних координат из заданных декартовых, и при оптимизации используются именно внутренние координаты. Число этих координат заведомо превышает число внутренних степеней свободы и определяется числом пар (расстояния), троек (плоские углы) и четверок (двугранные углы) ядер, которые в классической теории строения могут быть соединены связями. Данное ключевое слово запрещает использование внутренних координат.

Директива **SYMMETRY** определяет группу симметрии, которая вводится с использованием стандартных обозначений Шенфлиса: C_{2v} , D_{6h} , T_d , ...

Пример:

```
SYMMETRY group C2
```

Конфигурация обычно задается в декартовых координатах, причем положение каждого ядра задается в отдельной строке в следующем формате:

```
NAME      X      Y      Z      Q      M
```

название NAME (которое начинается с химического обозначения элемента или его названия и может иметь дополнительные символы, если есть необходимость выделить какие-то ядра), вещественные координаты x, y, z в тех единицах, которые указаны ключевым словом units в директиве GEOMETRY. Далее могут следовать заданные по умолчанию стандартными заряд (Q) и масса ядра (M).

Пример:

Конфигурация метиламина, не имеющего элементов симметрии:

```
GEOMETRY
C .052902 .711852 .000000
N .052902 -.758148 .000000
H -.974760 1.075185 .000000
H .566733 1.075185 .889981
H .566733 1.075185 -.889981
H -.423217 -1.094815 .824662
H -.423217 -1.094815 -.824662
SYMMETRY c1
END
```

Можно задавать структуру в виде Z-матрицы. Для этого используется директива **ZMATRIX**, которая будучи частью составной директивы GEOMETRY, сама тоже является составной и может включать директивы **VARIABLES** и

CONSTANTS. Формат данных в этом случае следующий:

первая строка: АТОМ (указывается только название первого атома)

вторая строка: АТОМ i1 DISTANCE (название второго атома; номер атома, расстояние до которого будет задано; расстояние)

третья строка: АТОМ i1 DISTANCE i2 ALPHA (название третьего атома; номер атома, расстояние до которого будет задано; расстояние; номер атома, который вместе с первыми двумя (данный атом-i1-i2) определяет плоский угол; величина угла)

четвертая строка: АТОМ i1 DISTANCE i2 ALPHA i3 BETA [orient] (название четвертого атома; номер атома, расстояние до которого будет задано; расстояние; номер атома, который вместе с первыми двумя (данный атом-i1-i2) определяет плоский угол; величина угла; номер атома, который вместе с первыми тремя (данный атом-i1-i2-i3) определяет двугранный угол; величина двугранного угла [если после величины угла BETA стоит +1 или -1, это означает, что BETA – это плоский угол АТОМ-i1-i3, а ядро АТОМ расположено над плоскостью i1-i2-i3 в случае +1 или под этой плоскостью в случае -1])

последующие атомы заданы аналогичными наборами восьми параметров.

Величины DISTANCE, ALPHA, BETA могут быть заданы численными значениями или как символьные величины, значения которых определены в следующих директивах VARIABLES (величины, изменяемые в процессе оптимизации структуры) и CONSTANTS (постоянные величины). Такой вариант задания структуры удобен тем, что можно определить локальную симметрию (например, равенство каких-то длин связей или углов в пределах одной функциональной группы) при отсутствии симметрии структуры в целом. В пределах одной директивы ZMATRIX можно использовать численное задание одних величин и символьное для других.

Примеры:

(1) *структура молекулы воды:*

GEOMETRY

zmatrix

O

H1 O 0.95

H2 O 0.95 H1 108.0

end

END

(2) *димер молекул воды, симметрия которого должна быть определена автоматически по заданным расстояниям и углам, и расчет которого дол-*

жен быть выполнен в заданных внутренних координатах, а не в тех, которые могут быть автоматически определены программой, причем в процессе расчета переменные $r2$, $r3$, $a3$ и $a4$ могут изменяться, а угол $d1$ зафиксирован:

```

GEOMETRY autosym units angstrom noautoz
  zmatrix
    O
    H  1  r2
    H  1  r2  2  a3
    O  1  r3  2  a4  3  a4  -1
    H  4  r2  1  a4  2  d1
    H  4  r2  1  a4  3  d1
  variables
    r2  0.962
    r3  2.000000
    a3  105.1
    a4  127.45
  constants
    d1  90.000000
  end
END

```

Составная директива **BASIS** определяет набор базисных функций, которые должны быть использованы при решении электронной задачи. Можно просто указать стандартные наборы функций (из EMSL библиотеки базисов, включенной в пакет NWChem). Для этого используется ключевое слово **library**. Библиотека, в частности, содержит следующие базисы:

H-Cs: 3-21G

H-Ar: 3-21++G; 3-21G*; 3-21++G*

H-Zn: 6-31G; 6-31G*; 6-31G**

H-Ca: 6-31++G

H-Ar: 6-31+G*; 6-31++G*; 6-31++G**

H-Ar, Ga-Kr, I: 6-311G; 6-311G*; 6-311G**

H-Ne: 6-311++G**

В этих стандартных обозначениях базисов один символ * указывает, что базис дополнительно включает поляризационные d-функции на атомах второго и последующих периодов или поляризационные p-функции на атомах первого периода; вторая звездочка в символе ** указывает, что базис включает два набора поляризационных функций; знак + указывает, что базис дополнен диффузны-

ми sp-функциями на атомах второго и последующих периодов или диффузными s-функциями на атомах первого периода; второй знак + указывает на наличие двух наборов диффузных функций. Для описания различных атомов можно использовать как одинаковые, так и различные базисные наборы. Использование одного типа базисов для всех атомов структуры указывается символом * перед ключевым словом library.

Примеры:

(1) *использование базиса 3-21G для атомов кислорода и 6-31G для атомов кремния:*

```
basis
  o library 3-21g
  si library 6-31g
end
```

(2) *использование одного и того же типа базиса для всех атомов:*

```
basis
  * library 3-21g
end
```

Директива **TASK** определяет вид расчета и в простых (рекомендуемых) вариантах имеет следующий вид:

TASK <метод> <вид расчета>

Методы задаются следующими ключевыми словами:

scf – метод Хартри-Фока

dft – метод функционала плотности

mp2 – теория возмущений Меллера-Плессета.

Виды расчета могут быть такими:

energy – расчет энергии при заданной конфигурации ядер

optimize – оптимизация структуры

saddle – поиск переходного состояния

frequencies – расчет матрицы гессiana и ее диагонализация, т.е. определение форм и частот нормальных колебаний;

dirdyvtst – построение координаты реакции.

Примеры:

(1) *расчет энергии молекулы при заданной конфигурации ядер методом Хартри-Фока:*

```
TASK scf energy
```

(2) *оптимизация структуры методом функционала плотности:*

TASK dft optimize

Расчет методом Хартри-Фока может быть выполнен в ограниченном (RHF), неограниченном (UHF) и ограниченном с открытыми оболочками (ROHF) вариантах. Детали расчета этим методом задаются составной директивой **SCF**. Она определяет мультиплетность состояния: singlet, doublet, triplet, ... и вариант метода: rhf, uhf, rohlf.

Пример:

расчет триплетного состояния методом UHF:

SCF

triplet

uhf

END

Кроме того, директива SCF может включать директиву **VECTORS**, которая определяет начальное приближение для разложения молекулярных орбиталей, задаваемое ключевым словом **INPUT**, среди возможных значений которого есть

hcore – решения задачи о состояниях одного электрона в поле голых ядер;

atomic – решения задачи Хартри-Фока, в которой распределение электронной плотности аппроксимировано суперпозицией плотностей отдельных атомов;

filename – название файла, из которого должны быть считаны коэффициенты разложения молекулярных орбиталей (файл, созданный в предыдущем расчете).

Еще одно ключевое слово **OUTPUT** задает имя выходного файла, в котором будут сохранены коэффициенты разложения построенных МО по атомному базису.

Пример:

VECTORS input initial.movecs output final.movecs

Директива **THRESH** задает порог сходимости процедуры самосогласования решения, определяемый нормой орбитального градиента. По умолчанию порог равен 10^{-4} , что обеспечивает точность расчета электронной энергии – 7 значащих цифр после запятой. При расчете производных энергии и частот колебаний рационально увеличить точность до 10^{-6} .

Пример:

THRESH 1.0e-5

Директива **MAXITER** задает максимальное число итераций процедуры ССП, которое по умолчанию равно 20. Такого числа итераций часто бывает достаточно при использовании стандартного порога и квадратичной процедуры ускорения сходимости ССП. В случае более точных расчетов энергии или неэффективности квадратичного алгоритма (автоматически сменяемого программой на линейный) рациональным является увеличение числа итераций.

Пример:

MAXITER 50

При расчете интегралов возможны два основных варианта:

SEMIDIRECT – По умолчанию, при наличии достаточного объема оперативной памяти все интегралы сохраняются в ней; если памяти недостаточно для того, чтобы записать все интегралы одновременно, тогда 95% места во временном каталоге (SCRATCH_DIR) используется для хранения интегралов; если и в оперативной памяти, и на жестком диске недостаточно места для хранения всех интегралов, то те, которые негде записать, пересчитываются на каждой итерации ССП.

DIRECT – Прямой расчет, когда все интегралы пересчитываются на каждой итерации ССП и не сохраняются в памяти.

Расчет методом функционала плотности контролируется параметрами, заданными составной директивой **DFT**. Как и директива SCF, директива DFT может включать директиву **VECTORS**.

Тип обменно-корреляционного функционала задается директивой **XC**, в которой предусмотрены всевозможные варианты комбинаций обменных и корреляционных функционалов, из которых упомянем только широко используемые гибридные функционалы B3LYP, Becke97, Becke98 и PBE0.

Пример:

расчет методом функционала плотности с гибридным функционалом B3LYP:

DFT

XC b3lyp

END

Дополнительные параметры расчета определяются следующими директивами:

- (1) **ITERATIONS** – максимальное число итераций процедуры самосогласования решений (по умолчанию равно 30)

Пример:

ITERATIONS 50

- (2) **CONVERGENCE** – критерии сходимости, среди которых могут быть следующие:

по изменению полной энергии;

по среднеквадратичному изменению матрицы плотности.

Примеры:

CONVERGENCE energy 1.0e-6

CONVERGENCE density 1.0e-5

- (3) **GRID** – численная оценка (интегрированием на сетке) обменно-корреляционного вклада в энергию. Плотность сетки определяет точность оценки энергии, причем соответствие приблизительно следующее:

coarse – 1.0e-5

medium – 1.0e-6

fine – 1.0e-7

- (4) при моделировании систем с открытыми оболочками указываются директивы:

ODFT

MULT <мультиплетность>

Параметры расчетов по теории возмущений задаются составной директивой **MP2**. Основной в ней является директива **FREEZE**, которая определяет, учитываются ли при расчете все орбитали (по умолчанию), или часть из них заморожена. Обычно достаточно оценить энергию при учете возбуждений электронов только с валентных орбиталей, т.е. при замороженных остовных (атомных) орбиталях, что задается следующим образом:

FREEZE atomic

Поскольку для расчета энергии по теории возмущений необходимо хорошее начальное приближение для молекулярных орбиталей, обычно в расчете MP2 используются орбитали, построенные методом Хартри-Фока.

Основным модулем, определяющим поиск стационарных точек на поверхности потенциальной энергии, является **DRIVER**. В нем задается критерий сходимости, который может быть loose, default или tight, что приблизительно отвечает следующим значениям максимального градиента (по используемым ядерным координатам) энергии GMAX и его среднеквадратичной величины GRMS:

	loose	default	tight
GMAX	0.0045	0.00045	0.000015
GRMS	0.0030	0.00030	0.000010

Максимальное число шагов поиска стационарной точки по умолчанию равно 20 и задается так:

MAXITER <число>

Для определения типа найденной на поверхности потенциальной энергии стационарной точки необходимо выполнить расчет частот нормальных колебаний, что задается стартовой директивой

START <метод> frequencies

где <метод> – тот же метод решения электронного уравнения, который был использован при поиске стационарной точки (scf, dft, mp2).

Составная директива, задающая параметры расчета частот, называется **FREQ** (или **VIB**). Основные ключевые слова этого модуля следующие:

- (1) **MASS**, которое переопределяет массы ядер. При этом можно изменить массу только одного или нескольких определенных ядер.

Примеры:

(1) *масса ядра с номером 3 в блоке данных должна быть 4.00260324 ат.ед.:*

mass 3 4.00260324

(2) *масса всех ядер водорода должна быть равна массе дейтерия:*

mass hydrogen 2.014101779

- (2) **REUSE**, которое указывает, что в новом расчете следует использовать уже полученный ранее гессиан (матрицу вторых производных потенциальной энергии), а не рассчитывать его заново. Это удобно, когда необходимо рассчитать частоты для нескольких изотопомеров молекулы. При этом изотопный состав молекулы задается для каждого расчета отдельно, т.е. ключевое слово MASS изменяет массы только тех ядер, которые указаны в списке, следующем за ключевым словом REUSE.

Пример:

расчет частот методом Хартри-Фока для трех изотопных составов молекул: сначала для стандартного набора масс ядер (при использовании порога сходимости энергии 10^{-8}), затем для изотомера, в котором массы всех ядер водорода равны массе дейтерия, и наконец, для изотомера, в котором все ядра водорода – это протоны, а массы всех ядер кислорода равны 17.9991603:

```
SCF
  thresh 1e-8
END
TASK scf frequencies
FREQ
  reuse
  mass hydrogen 2.014101779
END
TASK scf frequencies
FREQ
  reuse
  mass oxygen 17.9991603
END
TASK scf frequencies
```

- (3) набор температур (или одно значение), при которых должен быть выполнен расчет задается с помощью команды **TEMP**, имеющей следующий формат:
- ```
TEMP <N> <T1> <T2> ... <TN>
```
- где N задает число точек на температурной шкале, а T1, T2, ... TN – соответствующие значения. При этом один раз заданный набор температур будет использован во всех последующих расчетах (TASK <метод> frequencies), поэтому если, например, при каком-то изотопном составе молекулы нужен другой набор температур, то, задавая его последним, в соответствующем блоке данных FREQ следует заново определить значение TEMP.

Пример:

*расчет при температурах 298.15, 300 и 400K:*

```
TEMP 3 298.15 300.00 400.00
```

Построение координаты реакции может быть выполнено с помощью составной директивы **DIRDYVTST**. Она включает ключевое слово THEORY и набор разделов \*GENERAL, \*REACT1, \*REACT2, \*PROD1, \*PROD2, \*START и

\*PATH. **THEORY** определяет метод решения электронного уравнения, используемый при построении пути реакции (тот же, с помощью которого были найдены конфигурации, отвечающие точкам минимума и седловой точке на поверхности потенциальной энергии).

Пример:

*расчет дублетного состояния системы методом Хартри-Фока (многоточие означает наличие последующих разделов директивы DIRDYVTST):*

```
SCF
 uhf
 doublet
 thresh 1.0e-6
END
DIRDYVTST
 theory scf
...
END
```

Раздел **\*GENERAL** задает нумерованный список всех атомов, составляющих изучаемую реакцию систему, в следующем формате:

```
*GENERAL
TITLE <название>
ATOMS
<номер> <тип атома>
...
END
```

Пример:

*система включает два атома водорода и один атом хлора, причем рассматривается процесс  $H+HCl$ :*

```
*GENERAL
TITLE H + HCl reaction
ATOMS
 1 H
 2 H
 3 Cl
END
```

Разделы **\*REACT1**, **\*REACT2**, **\*PROD1**, **\*PROD2** и **\*START** имеют одинаковый формат (в скобках указаны возможные варианты):

```

*(REACT1, REACT2, PROD1, PROD2, START)
GEOM
<номер> <x> <y> <z>
...
END
SPECIES (ATOMIC, LINRP, NONLINRP, LINTS, NONLINTS, NONLINRP)

```

Разделы **\*REACT1** и **\*REACT2** определяют конфигурацию частиц реагентов; разделы **\*PROD1** и **\*PROD2** – конфигурацию частиц продуктов (т.е. реакция может быть моно- или бимолекулярной и приводить к образованию одной или двух частиц продуктов). Раздел **\*START** определяет структуру переходного состояния. Ключевое слово **SPECIES** определяет тип структуры: атомарный реагент или продукт (ATOMIC), линейная молекула реагента или продукта (LINRP), нелинейная конфигурация молекулы реагента или продукта (NONLINRP), линейная конфигурация системы в переходном состоянии (LINTS) и нелинейная конфигурация системы в переходном состоянии (NONLINTS). В списке **GEOM** номера атомов соответствуют тем, которые указаны в блоке GENERAL, а <x> <y> <z> – декартовы координаты ядер.

Пример:

*Реакция между атомом H и молекулой Cl<sub>2</sub> с образованием атома Cl и молекулы HCl:*

```

*GENERAL
 TITLE H + Cl2 reaction
 ATOMS
 1 H
 2 Cl
 3 Cl
 END
*REACT1
 GEOM
 1 0.0 0.0 7.0
 END
 SPECIES ATOMIC
*REACT2
 GEOM
 2 0.0 0.0 0.0
 3 0.0 0.0 1.9879
 END

```

```
SPECIES LINRP
*PROD1
 GEOM
 1 0.0 0.0 1.2745
 2 0.0 0.0 0.0
 END
SPECIES LINRP
*PROD2
 GEOM 3 0.0 0.0 8.0
 END
SPECIES ATOMIC
*START
 GEOM
 1 0.0 0.0 -1.5435
 2 0.0 0.0 0.0
 3 0.0 0.0 1.5435
 END
SPECIES LINTS
```

Раздел **PATH** определяет параметры построения пути реакции:

- (1) **SSTEP** задает размер шага (в ат.ед.);
- (2) **SLP** определяет предел (в ат.ед.) при построении пути реакции в положительном направлении (от переходного состояния к продуктам);
- (3) **SLM** определяет предел (в ат.ед.) при построении пути реакции в отрицательном направлении (от переходного состояния к реагентам);
- (4) **INTEGRA** определяет метод интегрирования, используемый при движении вдоль пути наименьшей энергии: метод Эйлера (EULER) и три варианта метода Пейджа–Мак-Ивера: LQA (локальная квадратичная аппроксимация), CLQA (скорректированная процедура LQA) и CUBE (кубическая).

Пример:

```
*PATH
 SSTEP 0.05
 SLP 0.50
 SLM -0.50
 INTEGRA CLQA
END
```

**Примеры входных файлов для программы NWChem**

*Пример входного файла оптимизации ядерной структуры молекулы этилена методом функционала плотности с функционалом B3LYP и базисом 6-31+G\* на атомах углерода и 6-31G\* на атомах водорода:*

---

```
TITLE "C2H4"
GEOMETRY
C 0.014967151 -0.142195572 -0.732158871
C -1.136502032 0.000000000 -1.731306834
H -2.089455718 -0.043287793 -1.420663628
H -0.920406076 0.079683298 -2.688157050
H -0.182041798 -0.253539950 0.241524298
H 0.954030524 -0.119335960 -1.053349518
END
BASIS
c library 6-31+G*
h library 6-31G*
END
DFT
xc b3lyp
convergence density 1e-5
grid fine
iterations 50
END
DRIVER
xmax 0.0001
maxiter 200
noxyz
END
TASK dft optimize
```

---

*Пример входного файла поиска седловой точки на пути реакции присоединения этилена к цис-бутадиену:*

---

```
TITLE "C2H4 + C4H6 saddle point"
GEOMETRY
C -1.198207465 0.432542050 -1.707103398
C -1.246844883 0.094376603 -0.408345020
C -0.108886687 -0.130780308 0.499348469
C 1.197747831 -0.041630887 0.202839104
H -2.228283463 -0.033309858 0.046748022
H -0.381749736 -0.398211097 1.519540579
H -1.585747746 -0.162146799 -2.428561764
H -1.041155020 1.326737323 -1.935052712
H 1.684721656 0.873457580 -0.062094127
H 1.783445529 -0.820842537 0.318770325
C 1.727854951 0.310451817 -1.530151835
C 0.529210639 0.423720966 -2.387092359
H 0.349518597 -0.470595977 -2.856302953
H 0.742639929 0.779445905 -3.260901065
H 2.158867706 -0.587397122 -1.618913541
H 2.437071179 0.936390139 -1.830820451
END
BASIS
 c library 6-31+G*
 h library 6-31G*
END
DFT
 xc b3lyp
END
DRIVER
 maxiter 200
 noxyz
END
TASK dft saddle
```

---

Пример входного файла определения координаты реакции между цис-бутадиеном и этиленом (в этой записи использована возможность объединять несколько строк одной директивы, разделяя соответствующие данные точками с запятой):

---

```
START irc
BASIS
 h library 6-31G*
 c library 6-31+G*
END
DFT
 mult 1
 xc b3lyp
 convergence density 1e-5
 grid fine
 iterations 50
END
DIRDYVTST noautosym noautoz
 theory dft
 spttheory dft
*GENERAL
 ATOMS
 1 c; 2 c; 3 c; 4 c; 5 h; 6 h; 7 h; 8 h
 9 h; 10 h; 11 c; 12 c; 13 h; 14 h; 15 h; 16 h
 END
singlepoint
*REACT1
 GEOM
 1 -1.5479804606 0.8795921866 -1.1502682562
 2 -1.4365241090 -0.0032006067 -0.1441421704
 3 -0.2514571446 -0.2362720466 0.6964398636
 4 0.8079378006 0.5770181284 0.8362044752
 5 -2.2968560365 -0.6320454432 0.0840151675
 6 -0.2634572178 -1.1646421932 1.2671798829
 7 -2.4775002997 0.9829947094 -1.7020871773
 8 -0.7213823510 1.5129715375 -1.4600283440
 9 0.8756106545 1.5341154907 0.3262997097
 10 1.6405051966 0.3063043813 1.4784412180
 END
 SPECIES NONLINRP
```

\*REACT2

GEOM

|    |              |               |               |
|----|--------------|---------------|---------------|
| 11 | 2.2681626112 | -0.2893458041 | -2.5356192982 |
| 12 | 1.2473561397 | -0.1441740179 | -3.3834026056 |
| 13 | 0.3078811297 | -0.6698357820 | -3.2381521056 |
| 14 | 1.3135143314 | 0.5077333497  | -4.2514904749 |
| 15 | 2.1988545268 | -0.9379275039 | -1.6668674341 |
| 16 | 3.2083283600 | 0.2383336134  | -2.6774970691 |

END

SPECIES NONLINRP

\*PROD1

GEOM

|    |               |               |               |
|----|---------------|---------------|---------------|
| 1  | -0.9150904970 | 0.6256713932  | -1.7482395958 |
| 2  | -1.1256916723 | -0.1006021786 | -0.4423690832 |
| 3  | -0.0901379525 | -0.2442593000 | 0.3964036473  |
| 4  | 1.2523849188  | 0.3218078725  | 0.0037038783  |
| 5  | -2.1112200429 | -0.4903217526 | -0.1957359048 |
| 6  | -0.2019052712 | -0.7554944467 | 1.3504110285  |
| 7  | -1.7661723660 | 0.4863631623  | -2.4239079745 |
| 8  | -0.8560410024 | 1.7082431878  | -1.5523561760 |
| 9  | 1.2326791156  | 1.4162361457  | 0.1278450660  |
| 10 | 2.0479467867  | -0.0441572125 | 0.6620240142  |
| 11 | 1.5924654665  | -0.0123271189 | -1.4713134591 |
| 12 | 0.3926985809  | 0.1686800289  | -2.4460701352 |
| 13 | 0.1929004216  | -0.7844483247 | -2.9485799011 |
| 14 | 0.6445639189  | 0.8865054428  | -3.2356503390 |
| 15 | 1.9324460808  | -1.0534255626 | -1.5106636080 |
| 16 | 2.4424749394  | 0.6019662488  | -1.7909463311 |

END

SPECIES NONLINRP

\*START

GEOM

|   |               |               |               |
|---|---------------|---------------|---------------|
| 1 | -1.1284558586 | 0.7785383773  | -1.5151537871 |
| 2 | -1.1767927607 | -0.0916586935 | -0.4357040509 |
| 3 | -0.0898531892 | -0.2470089610 | 0.4447104729  |
| 4 | 1.0921291277  | 0.4609430817  | 0.2836871743  |
| 5 | -1.9779373479 | -0.8277032569 | -0.3930307622 |
| 6 | -0.1014925670 | -1.0958784594 | 1.1262985190  |
| 7 | -1.9358108028 | 0.7820281989  | -2.2429633222 |
| 8 | -0.5741685878 | 1.7077177872  | -1.4503041692 |
| 9 | 1.0815328320  | 1.4709043218  | -0.1098004753 |



|    |              |               |               |
|----|--------------|---------------|---------------|
| 10 | 1.9520302632 | 0.2258195979  | 0.9058186048  |
| 11 | 1.7338564418 | -0.1404574366 | -1.7966720993 |
| 12 | 0.6614511571 | 0.0167893716  | -2.6692552406 |
| 13 | 0.1103075572 | -0.8517342057 | -3.0117350571 |
| 14 | 0.6270985497 | 0.8777801236  | -3.3307899921 |
| 15 | 2.0156065475 | -1.1313909505 | -1.4592103084 |
| 16 | 2.5307016548 | 0.5975189015  | -1.7839882326 |

END  
SPECIES NONLINTS  
\*PATH  
SSTEP 0.05  
SSAVE 0.05  
SLP 0.50  
SLM -0.50  
INTEGRA CUBE  
END  
TASK dirtyvtst

---

### 3 Представление и анализ результатов

В качестве примера рассмотрим реакцию Дильса-Альдера между этиленом и 1,3-бутадиеном, в результате которой формируется молекула циклогексена. 1,3-бутадиен существует преимущественно в транс-конформации, энергия которой приблизительно на 3.6 ккал/моль ниже, чем слегка скрученного цис-1,3-бутадиена, который правильнее называть гош-бутадиеном (рис. 1). Судя по взаимному расположению ядер в различных конформациях молекулы бутадиена и в молекуле этилена, реакция присоединения с формированием шестимолекулярного кольца должна наиболее легко реализовываться при сближении этилена с гош-конформером бутадиена. Возможен также такой вариант, при котором приближение молекулы этилена к транс-бутадиену сопровождается «выворачиванием» последнего до конфигурации, близкой к той, что отвечает переходному состоянию на рис. 1.

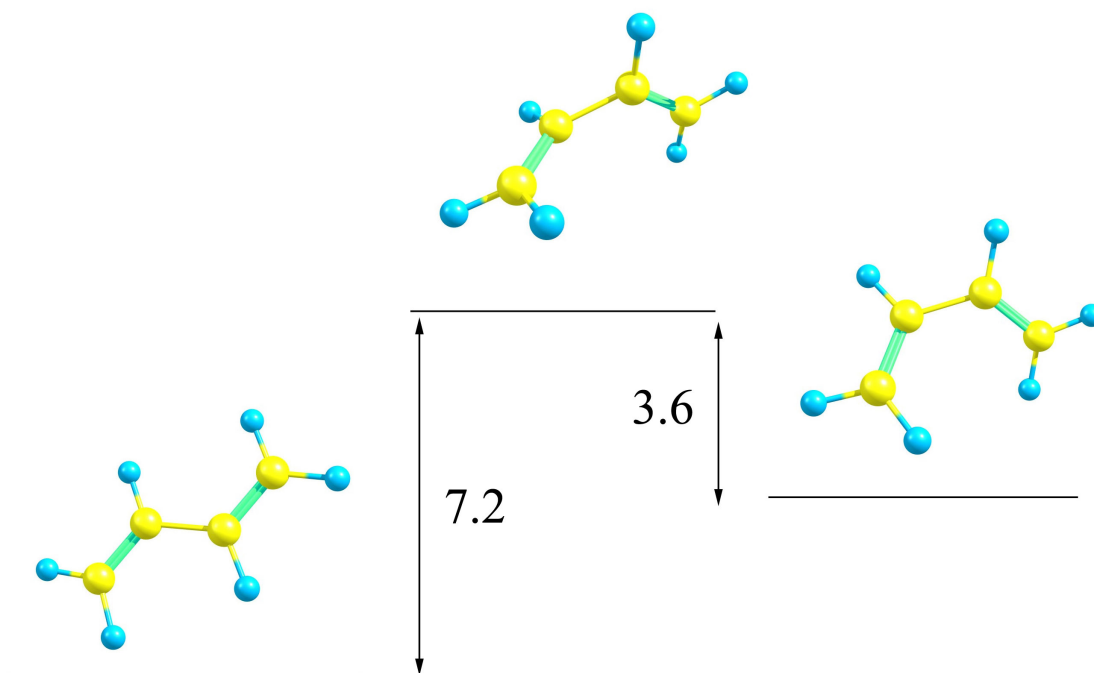


Рис. 1. Взаимное превращение транс- и гош-конформеров 1,3-бутадиена (энергии указаны в ккал/моль).

Первый путь фактически оказывается двухстадийным: первая стадия – это превращение транс-бутадиена в гош-форму, вторая стадия – собственно реакция присоединения этилена к гош-конформеру. На основании имеющихся литературных данных можно предположить, что барьер второй стадии существенно выше, чем на первой. Поэтому с хорошей точностью можно считать, что превращение на

первой стадии является равновесным, и весь процесс лимитируется второй стадией (которая и представляет интерес), а константа скорости суммарного процесса есть

$$k = K \cdot k^{\ddagger}, \quad (44)$$

где  $K$  – константа равновесия первой стадии (изомеризации),  $k^{\ddagger}$  – константа скорости второй стадии (реакции присоединения).

Второй путь, по-видимому, должен быть одностадийным, и рассчитанная для него константа скорости и будет оценкой константы скорости искомого превращения. Этот путь кажется проще, однако построение начальной приближенной структуры бимолекулярного комплекса в переходном состоянии явно проще, если происходит сближение молекул этилена и гош-бутадиена. Поэтому мы рассмотрим именно этот путь.

### 3.1 Визуализация структур и пути процесса

Для визуализации полученных результатов можно использовать программу Chemcraft. Запустив программу, в меню File надо выбрать опцию Open и, указав путь к каталогу, в котором находятся файлы, созданные программой в процессе расчета, выбрать тот, в котором находятся результаты расчета интересующей молекулы. Окно программы будет выглядеть так, как показано на рис. 2.

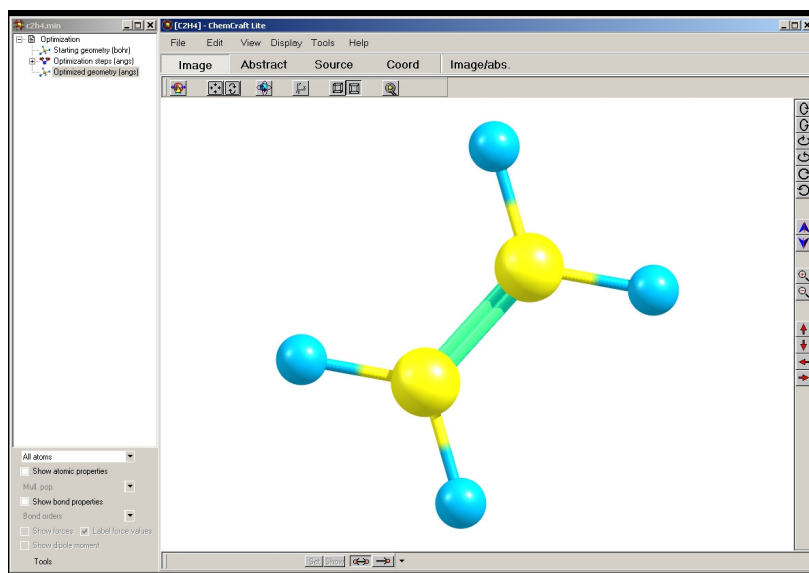


Рис. 2. Рабочее окно программы Chemcraft после загрузки файла с результатами оптимизации структуры молекулы этилена

Справа, в основном окне программы, изображена структура, слева, в дополнительном окне программы, – информация о выполненном расчете. Выбирая

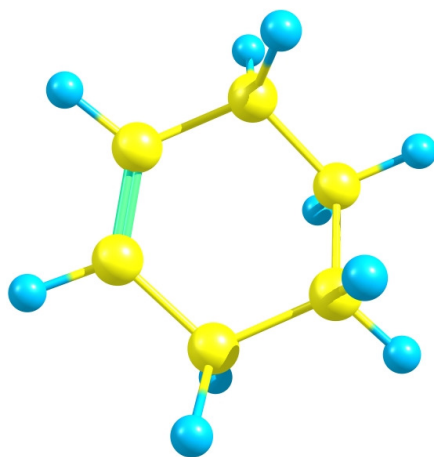


Рис. 3. Оптимизированная структура молекулы циклогексена

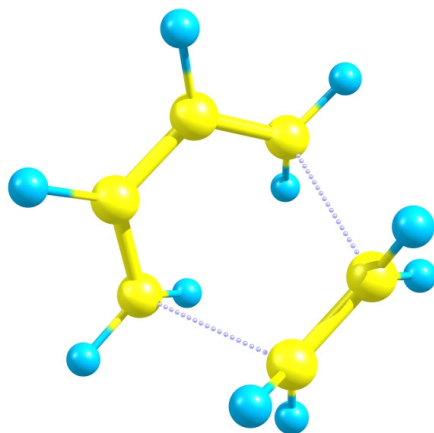


Рис. 4. Структура переходного состояния в реакции этилена с гош-бутадиеном

Starting geometry (angs) и Optimized geometry (angs) (если это был поиск устойчивой структуры) или Saddle point geometry (angs) (в случае поиска седловой точки), можно посмотреть на исходную и оптимизированную или переходную структуры соответственно, а в списке Optimization steps (angs) содержится информация о последовательных точках поиска оптимальной геометрии молекулы или седловой точки на потенциальной поверхности (энергия и структура). Оптимизированные структуры продукта реакции (циклогексена) и переходного состояния приведены на рис. 3 и 4.

При просмотре файла, полученного при построении пути реакции с помощью программы GAMESS, окно программы Chemcraft выглядит так, как показано на рис. 5. Выбирая в левом, вспомогательном окне программы пункты `step dist.=***`, можно посмотреть, как последовательно изменялась структура при движении вдоль координаты реакции, причем это движение всегда осуществляет-

ся от седловой точки в сторону либо молекул реагентов, либо молекул продуктов изучаемого превращения.

Можно построить анимацию этого движения, выбрав опцию Tools в меню программы, затем «Create animation» и в ней «Scan animation». При этом появится дополнительное окошко с названием «Animation frames», в котором следует выбрать опцию «Animate». Полученную последовательность кадров можно сохранить (используя опцию «Save» в этом же окошке) как анимированный gif файл или последовательность bmp или jpg файлов.

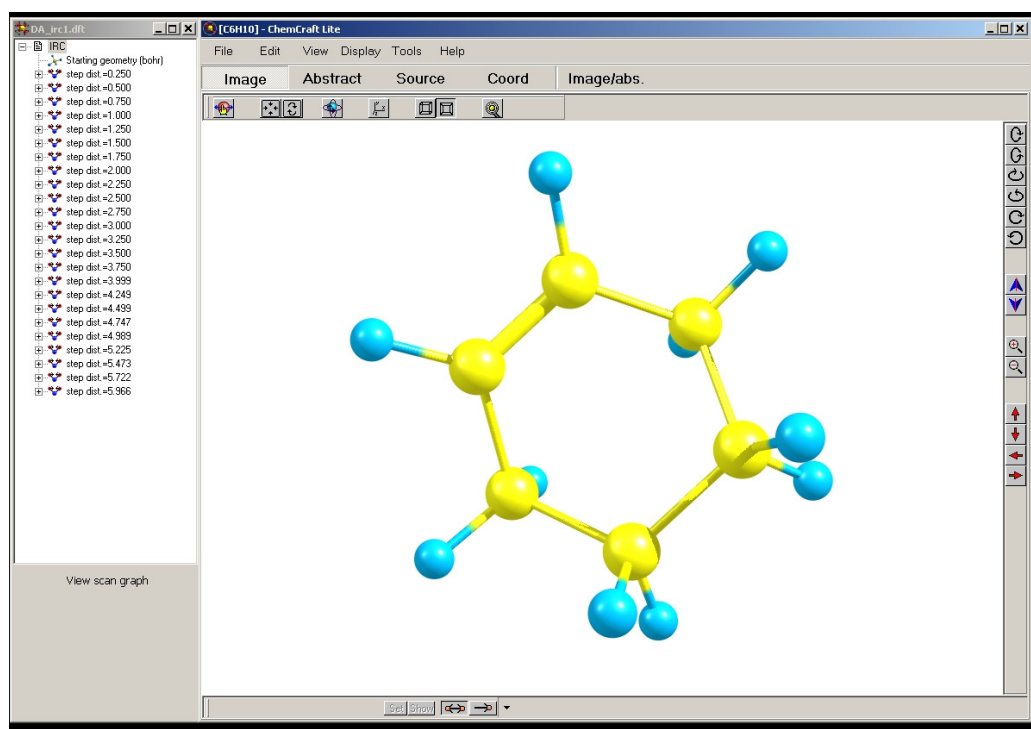


Рис. 5. Рабочее окно программы Chemcraft после загрузки файла результатов расчета первой половины потенциальной кривой реакции – от переходного состояния к молекулами реагентов

При выборе опции View scan graph (внизу в левом вспомогательном окне программы) возникает картина, показанная на рис. 6. В левой части окна приведена соответствующая часть потенциальной кривой, а в правой части окна – данные, по которым она построена. На рис. 7 и 8 показаны две половины профиля рассматриваемой реакции Дильса-Альдера, построенные каждая от седловой точки к точке минимума, отвечающей либо реагентам, либо продукту. Копируя эти данные, например, в Excel, и изменяя знак координаты на первой половине реакционного пути, можно построить классическую потенциальную кривую реакции. Для рассматриваемого нами превращения она приведена на рис. 9.

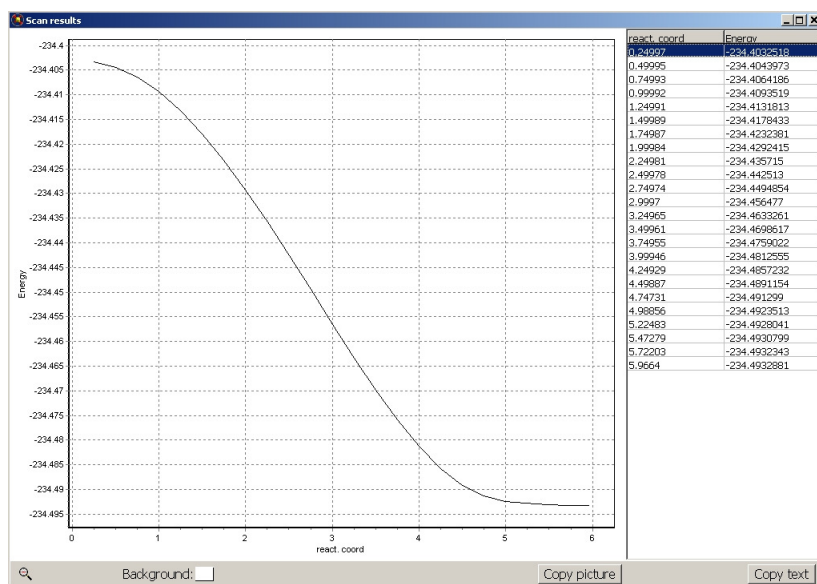


Рис. 6. Рабочее окно программы Chemcraft, возникающее при выборе опции View scan graph при просмотре результатов построения первой половины потенциальной кривой реакции – от переходного состояния к молекулами реагентов

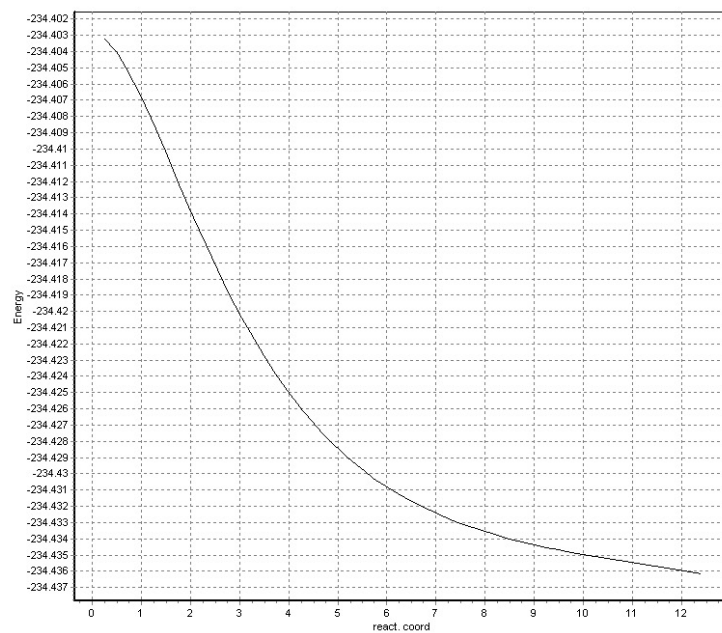


Рис. 7. Первая половина потенциальной кривой реакции – от переходного состояния к молекулам реагентов

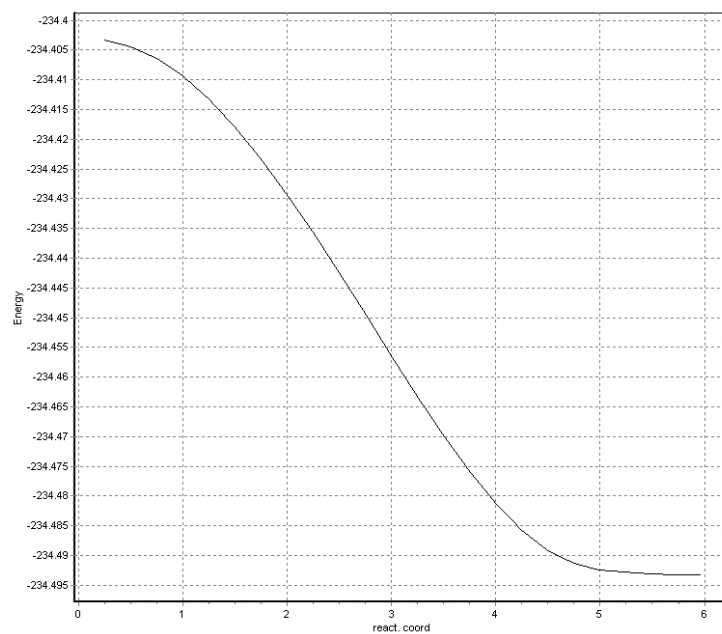


Рис. 8. Вторая половина потенциальной кривой реакции – от переходного состояния к молекуле продукта

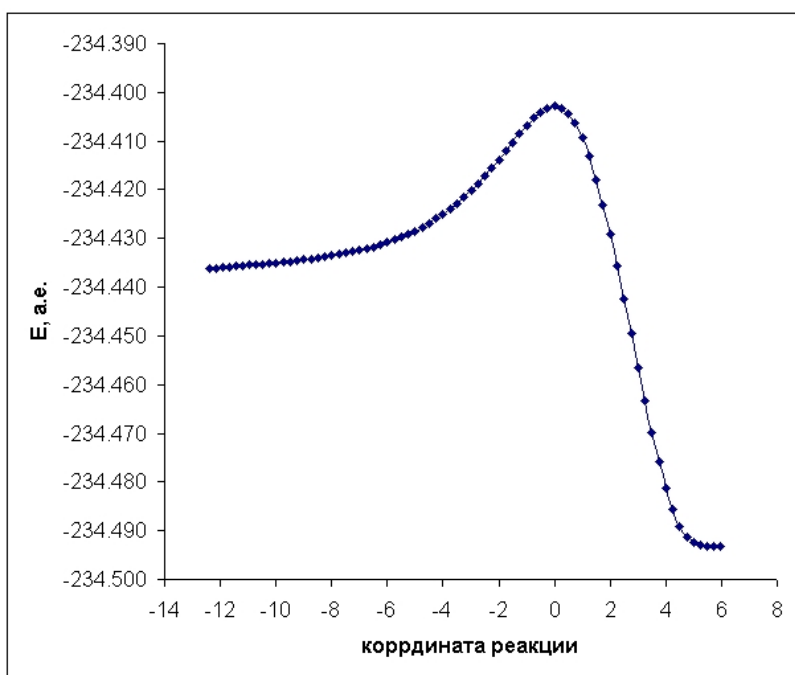


Рис. 9. Построенная с помощью программы Excel потенциальная кривая реакции Дильса-Альдера между этиленом и цис-бутадиеном

Точно такую же кривую можно построить на основании результатов расчета с помощью программы NWChem. В выходном файле, созданном программой, эти результаты в удобной системе единиц (ккал/моль), упорядоченные соответственно движению по координате реакции от реагентов через переходное состояние к продуктам, находятся после фразы

«Summary of MEP data

R = reactants, P = products, \* = saddle point or starting geometry»

Первый столбец – величина эффективной координаты, второй – энергия системы, далее идет массив декартовых координат (в ангстремах) всех  $M$  ядер молекулярной системы, отвечающий конфигурации в данной точке реакционного пути. Элементы массива (по девять в строке) упорядочены следующим образом:  $x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2, \dots, x_M, y_M, z_M$ , причем ядра имеют номера, определенные в разделе GENERAL входного файла. В первых двух столбцах содержится вся информация, необходимая для построения потенциальной кривой реакции.

### 3.2 Данные, необходимые для расчета констант равновесия и скорости

Для расчета константы равновесия и константы скорости реакции необходимы (см. ур. (26) или (27) и (40) или (41))

- (1) энергии  $E_{eq}$  и  $E_{sp}$  молекулярных систем при соответствующих конфигурациях (в точках минимума поверхности потенциальной энергии, отвечающих реагентам и продуктам, а также в седловой точке, соответствующей переходному состоянию);
- (2) энергии нулевых колебаний  $E_{vib0}$  в стационарных точках потенциальной поверхности;
- (3) суммы по состояниям частиц реагентов и продуктов и активированного комплекса или рассчитанные на их основании термодинамические функции.

Все эти данные можно найти в конце выходных файлов оптимизации структур молекул реагентов и продуктов и поиска седловой точки. Для ее получения достаточно просто открыть соответствующий файл с помощью любого редактора (например, входящего в стандартный комплект Far или MidNight Commander). Форматы выходных файлов, созданных программами GAMESS, Firefly и NWChem, различаются и рассмотрены ниже.



### 3.2.1 Данные, полученные с помощью программ GAMESS и Firefly

Энергия системы  $E_{eq}$  при оптимальной конфигурации приведена в общем блоке информации о найденной стационарной точке потенциальной поверхности. Начинается этот блок после фразы «EQUILIBRIUM GEOMETRY LOCATED» (если это был поиск оптимальной структуры) или «SADDLE POINT LOCATED» (если это был поиск седловой точки) и включает декартовы координаты ядер молекулы при найденной конфигурации, межъядерные расстояния, вклады в энергию (ядерную энергию (межъядерное отталкивание) и электронную энергию (кинетическую энергию электронов и энергию их взаимодействия между собой и с ядрами)) и ее суммарную величину («TOTAL ENERGY»), которая и есть искомая  $E_{eq}$  или  $E_{sp}$ . Затем следует информация о составе молекулярных орбиталей (коэффициенты их разложения по базису атомных функций); детальная информация о различных вкладах в энергию; результаты анализа распределения электронной плотности по Малликену и Левдину и оценка дипольного момента. Завершает выходной файл большой блок расчета частот колебаний молекулы при найденной конфигурации, который начинается с фразы «THE HESSIAN WILL NOW BE COMPUTED AT THE STATIONARY POINT». Собственно информация о частотах и формах колебаний приведена после фразы «NORMAL COORDINATE ANALYSIS IN THE HARMONIC APPROXIMATION». Заметим, что если в процессе оптимизации структуры была найдена точка минимума на потенциальной поверхности, то все частоты должны быть действительными, причем первые шесть значений должны быть нулевыми, поскольку отвечают поступательным и вращательным движениям (на практике они оказываются хотя и малыми, но ненулевыми). Если была найдена седловая точка, то первая частота должна быть мнимой, а следующие шесть – нулевыми (точнее очень малыми).

Конец файла оптимизации структуры молекулы выглядит так, как показано на рис. 10. Он содержит информацию о том, при каких условиях выполнен расчет суммы по состояниям (приближение идеального газа, стандартное давление, отсутствие масштабирования частот). Далее приведены рассчитанные главные моменты инерции молекулы; указано, что использованное при расчетах вращательное число симметрии равно 1; даны рассчитанные вращательные постоянные и энергия нулевых колебаний (THE HARMONIC ZERO POINT ENERGY) которая и есть  $E_{vib0}$  – энергия основного колебательного состояния молекулы. Далее представлена информация о стандартной сумме по состояниям ( $Q$  и  $\ln Q$  – это сумма по состояниям и ее натуральный логарифм): elec., trans., rot., vib. и tot. обозначают электронную, поступательную, вращательную, колебательную и полную сумму по состояниям. Завершает выдачу информация о рассчитанных тер-

динамических параметрах системы (приведенных в кДж/моль и ккал/моль): внутренняя энергия (E), энтальпия (H), энергия Гиббса (G), теплоемкости (CV и CP) и энтропия (S), для которых указаны отдельные вклады и суммарные величины.

```

USING IDEAL GAS, RIGID ROTOR, HARMONIC NORMAL MODE APPROXIMATIONS.
P= 1.01325E+05 PASCAL.
ALL FREQUENCIES ARE SCALED BY 1.00000
THE MOMENTS OF INERTIA ARE (IN AMU*BOHR**2)
 12.31358 60.25644 72.57003
THE ROTATIONAL SYMMETRY NUMBER IS 1.0
THE ROTATIONAL CONSTANTS ARE (IN GHZ)
 146.43081 29.92357 24.84618
THE HARMONIC ZERO POINT ENERGY IS (SCALED BY 1.000)
 0.050947 HARTREE/MOLECULE 11181.606204 CM**-1/MOLECULE
 31.969848 KCAL/MOL 133.761846 KJ/MOL

 Q LN Q
ELEC. 1.00000E+00 0.000000
TRANS. 5.83336E+06 15.579103
ROT. 2.62672E+03 7.873492
VIB. 1.04893E+08 0.047775
TOT. 1.60724E+10 23.500370

 E H G CV CP S
 KJ/MOL KJ/MOL KJ/MOL J/MOL-K J/MOL-K J/MOL-K
ELEC. 0.000 0.000 0.000 0.000 0.000 0.000
TRANS. 3.718 6.197 -38.620 12.472 20.786 150.317
ROT. 3.718 3.718 -19.518 12.472 12.472 77.935
VIB. 134.318 134.318 133.643 9.012 9.012 2.262
TOTAL 141.755 144.234 75.506 33.955 42.270 230.514

 E H G CV CP S
 KCAL/MOL KCAL/MOL KCAL/MOL CAL/MOL-K CAL/MOL-K CAL/MOL-K
ELEC. 0.000 0.000 0.000 0.000 0.000 0.000
TRANS. 0.889 1.481 -9.230 2.981 4.968 35.927
ROT. 0.889 0.889 -4.665 2.981 2.981 18.627
VIB. 32.103 32.103 31.942 2.154 2.154 0.541
TOTAL 33.880 34.473 18.046 8.115 10.103 55.094
.....END OF NORMAL COORDINATE ANALYSIS.....

```

Рис. 10. Конец файла выдачи программы GAMESS или Firefly при поиске оптимальной структуры молекулы этилена, в финальной точке которого был выполнен расчет частот и сумм по состояниям

### 3.2.2 Данные, полученные с помощью программы NWChem

Конфигурация молекулярной системы, отвечающая найденной стационарной точке на поверхности потенциальной энергии, энергия в этой точке ( $E_{eq}$  или  $E_{sp}$  в зависимости от того, был ли осуществлен поиск минимума или седловой точки) и информация о ядерных состояниях системы (частоты колебаний и вращательные постоянные), а также оценки термодинамических функций приведены в общем блоке, который начинается после фразы «Optimization converged». Сначала идут сведения о последнем шаге процедуры оптимизации: номер шага (Step), электронная энергия  $E_{eq}$  или  $E_{sp}$  (Energy), и критерии сходимости

процедуры: изменение энергии на последнем шаге (Delta E), максимальный и средне-квадратичный градиенты энергии (Gmax и Grms), а также максимальное и среднеквадратичное изменение координат ядер (Xmax и Xrms). Затем идет блок декартовых координат ядер, отвечающих найденной конфигурации (Output coordinates in angstroms), изотопный состав системы (Atomic Mass) и компоненты вектора дипольного момента молекулы в атомной системе единиц (Nuclear Dipole Moment (a.u.)), а также определенная программой минимальная симметрия структуры (Symmetry information), если точечная группа симметрии частицы не была задана изначально. Если изначально была выбрана опция autoz (по умолчанию), то будут выписаны также значения внутренних (естественных) координат структуры в найденной стационарной точке и их изменения по сравнению с начальным приближением (Z-matrix (autoz)). Напомним, что число этих координат заведомо превышает число внутренних степеней свободы.

Затем идет блок «NWChem Nuclear Hessian and Frequency Analysis», в котором информация о частотах и формах нормальных колебаний приведена после фразы «NORMAL MODE EIGENVECTORS IN CARTESIAN COORDINATES (Frequencies expressed in cm-1)». В этом разделе представлена информация о формах (смещения декартовых координат ядер при соответствующем движении) и частотах всех  $3K$  движений ядер ( $K$  – число ядер), первые шесть из которых являются трансляциями и вращениями и потому должны иметь нулевые «частоты» (отклонение от нуля обусловлено невозможностью точно разделить колебания и вращение молекулы). Следующие  $3K-6$  движений суть нормальные колебания. Далее приведены изменения (производные) компонент вектора дипольного момента при изменении соответствующих нормальных координат (на остальные величины не стоит обращать внимание) и рассчитанные на их основании интенсивности полос в ИК-спектре. Завершает этот блок информация, полученная после процедуры проектирования Экарта, исключая вклад трансляций и вращений в колебательные смещения ядер. Приведена энергия нулевых колебаний  $E_{vib0}$  (The Zero-Point Energy) в ккал/моль и вращательные постоянные молекулярной системы (Rotational Constants) в  $\text{cm}^{-1}$  и в К, а затем термодинамические функции и теплоемкости, рассчитанные в рамках статистической термодинамики в приближении идеального газа при заданной температуре (одном или нескольких значениях): внутренняя энергия (Thermal correction to Energy), энтальпия (Thermal correction to Enthalpy), энтропия (Total Entropy) и изохорная теплоемкость ( $C_v$  (constant volume heat capacity)), а также вклады движений разного типа в энтропию и теплоемкость (Translational, Rotational, Vibrational). Затем следуют данные о формах и частотах всех движений после процедуры проекти-

рования (NORMAL MODE EIGENVECTORS IN CARTESIAN COORDINATES, Projected Frequencies expressed in cm-1).

Конец файла оптимизации структуры, завершающейся расчетом форм и частот нормальных колебаний в найденной стационарной точке потенциальной поверхности, выглядит так, как показано на рис. 11. Заметим, что в отличие от программ GAMESS и Firefly, выдающих детальную информацию о суммах по состояниям, выходной файл программы NWChem содержит только исходные данные (частоты колебаний и вращательные постоянные) и уже итог расчета (внутреннюю энергию, энтальпию и энтропию при указанных температурах).

```

 Vibrational analysis via the FX method
 --- with translations and rotations projected out ---
 --- via the Eckart algorithm ---
 Projected Nuclear Hessian trans-rot subspace norm:1.77930-33
 (should be close to zero!)

From the projected analysis
The Zero-Point Energy (Kcal/mol) = 53.42255340

center of mass

x = 0.00000000 y = 0.00000000 z = -0.02501623

moments of inertia (a.u.)

 83.892435201035 0.000000000000 0.000000000000
 0.000000000000 399.835125789315 0.000000000000
 0.000000000000 0.000000000000 324.453503264405

Rotational Constants

A= 0.717588 cm-1 (1.032425 K)
B= 0.185543 cm-1 (0.266949 K)
C= 0.150562 cm-1 (0.216621 K)

Temperature = 298.15K

Zero-Point correction to Energy = 53.381 kcal/mol (0.005068 au)
Thermal correction to Energy = 56.335 kcal/mol (0.009776 au)
Thermal correction to Enthalpy = 56.928 kcal/mol (0.090720 au)

Total Entropy = 66.705 cal/mol-K
- Translational = 37.867 cal/mol-K (mol. weight = 54.0469)
- Rotational = 22.515 cal/mol-K (symmetry # = 2)
- Vibrational = 6.323 cal/mol-K

Cv (constant volume heat capacity) = 15.809 cal/mol-K
- Translational = 2.979 cal/mol-K
- Rotational = 2.979 cal/mol-K
- Vibrational = 9.850 cal/mol-K

```

Рис. 11. Фрагмент файла выдачи программы NWChem при поиске оптимальной структуры молекулы бутадиена, в финальной точке которого был выполнен расчет частот и термодинамических функций

### 3.3 Расчет константы равновесия и константы скорости

Подставляя величины  $E_{eq}$  или  $E_{sp}$  (энергии стационарных точек на поверхностях потенциальной энергии систем  $C_2H_4$ ,  $C_4H_6$  и  $C_6H_{10}$ ),  $E_{vib0}$  (энергии нулевых колебаний частиц) и  $q^0(T)$  (стандартные молекулярные суммы по состояниям при температуре  $T$ ) или  $H_T$  и  $S_T$  (термодинамические функции при температуре  $T$ ), найденные для молекул реагентов, продуктов и активированного комплекса, в ур. (26) или (27) и (40) или (41), можно рассчитать соответственно константу равновесия и константу скорости изучаемой реакции. В случае рассматриваемого нами процесса циклоприсоединения рассчитанные в приближении DFT-V3LYP/6-31++G\*\* энергии, суммы по состояниям и термодинамические функции (при 298 и 873 К) частиц приведены в табл. 2 и 3 (результаты, полученные при использовании разных программ, различаются в пределах 0.5%, и итоговые оценки констант совпадают с точностью до третьей–четвертой значащей цифры, поэтому мы приводим только один набор данных).

Таблица 2. Электронные энергии и энергии нулевых колебаний реагентов, продукта и активированного комплекса реакции присоединения этилена к гош-бутадиену и суммы по состояниям ансамблей соответствующих частиц при  $T=298$  и 873 К

| молекула                 | $E_{eq}$ , а.е. | $E_{vib0}$ , а.е. | $q^0(298K)$           | $q^0(873K)$           |
|--------------------------|-----------------|-------------------|-----------------------|-----------------------|
| $C_2H_4$                 | -78.54156433    | 0.050947          | $1.607 \cdot 10^{10}$ | $4.392 \cdot 10^{12}$ |
| $C_4H_6$                 | -155.8954552    | 0.084875          | $1.933 \cdot 10^{12}$ | $1.743 \cdot 10^{16}$ |
| $C_6H_{10}$ (акт.компл.) | -234.4028966    | 0.139678          | $4.189 \cdot 10^{13}$ | $2.434 \cdot 10^{19}$ |
| $C_6H_{10}$ (продукт)    | -234.5020064    | 0.145805          | $1.516 \cdot 10^{13}$ | $2.638 \cdot 10^{18}$ |

Таблица 3. Термодинамические функции реагентов, продукта и активированного комплекса реакции присоединения этилена к гош-бутадиену при  $T=298$  и 873 К, рассчитанные с учетом энергии нулевых колебаний частиц

| молекула                 | $H_T^0 - H_0^0$ , ккал/моль |             | $S_T^0$ , кал/(моль К) |             |
|--------------------------|-----------------------------|-------------|------------------------|-------------|
|                          | $T = 298$ К                 | $T = 873$ К | $T = 298$ К            | $T = 873$ К |
| $C_2H_4$                 | 34.47                       | 55.09       | 43.66                  | 71.24       |
| $C_4H_6$                 | 56.81                       | 68.13       | 73.63                  | 97.65       |
| $C_6H_{10}$ (акт.компл.) | 92.30                       | 77.92       | 118.99                 | 124.61      |
| $C_6H_{10}$ (продукт)    | 95.56                       | 73.93       | 121.25                 | 118.37      |

Здесь необходимо сделать одно замечание. Если расчет молекулы (устойчивая конфигурация которой является симметричной) был выполнен без учета симметрии (если не была явно задана точечная группа симметрии молекулы), то и расчет вращательной суммы по состояниям был выполнен при числе симметрии  $\sigma = 1$ . Напомним, что эта величина равна порядку вращательной подгруппы точечной группы симметрии молекулы (см. Приложение). Следовательно, для получения более точных оценок термодинамических функций и констант равновесия и скорости необходимо ввести соответствующие поправки в рассчитываемые квантовохимическими программами суммы по состояниям. Поскольку вращательная сумма по состояниям обратно пропорциональна  $\sigma$ , в формулы (26) и (27) должен быть введен множитель

$$\frac{\prod_{j=1}^n \sigma_j}{\prod_{i=1}^l \sigma_i}, \quad (45)$$

а в формулы (40) и (41) – множитель

$$\frac{\prod_{j=1}^n \sigma_j}{\sigma_X}, \quad (46)$$

где  $j$  нумерует реагенты,  $i$  – продукты, а  $X$  отвечает переходному состоянию.

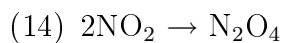
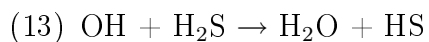
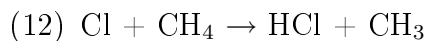
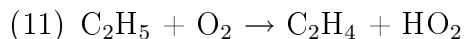
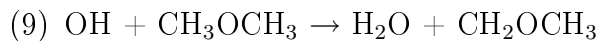
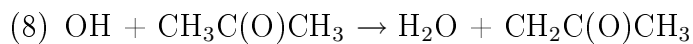
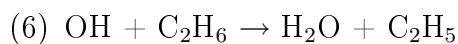
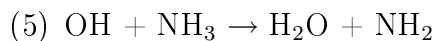
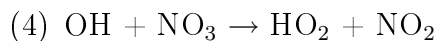
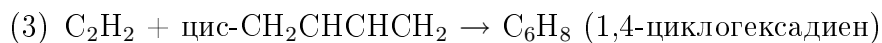
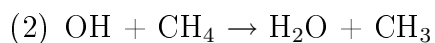
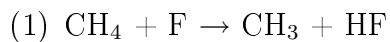
Если же квантовохимические расчеты выполнены с учетом симметрии молекулярных систем, то никакие поправки вводить не надо, т.к. соответствующие числа симметрии в этом случае были явно учтены при оценке сумм по состояниям и термодинамических функций.

Расчет частиц, вовлеченных в рассматриваемую нами реакцию Дильса-Альдера, был нами выполнен без учета симметрии. Числа симметрии молекул реагентов  $C_2H_4$  и  $C_4H_6$ , продукта  $C_6H_{10}$  и активированного комплекса такие: 4, 2, 2 и 2. Следовательно, поправки, определяемые ур. (45) и (46), равны 4.

Подставляя данные табл. 2 и 3 в ур. (26) или (27) и (40) или (41) с учетом поправок (45) и (46), получаем следующие оценки константы равновесия и константы скорости изучаемой реакции при 298 и 873К:

|                 |                        |                      |
|-----------------|------------------------|----------------------|
| $T, K$          | 298                    | 873                  |
| $K_p$           | $3.84 \cdot 10^{16}$   | $5.93 \cdot 10^{-2}$ |
| $k_c, л/моль с$ | $2.806 \cdot 10^{-12}$ | 1.808                |

## 4 Рекомендуемые для анализа бимолекулярные реакции



Экспериментальные константы скорости могут быть найдены на сайте подкомитета ИЮПАК по оценке газовых кинетических данных для атмосферной химии [7].

## 5 Рекомендуемые варианты заданий

### Вариант I

*Дано:* реакция; метод квантовохимического расчета; температура.

*Надо*

- (1) На основании литературных данных (например, базы данных NIST [8]) построить структуры молекул реагентов и продуктов и предполагаемую структуру активированного комплекса.
- (2) Оптимизировать построенные структуры. Подтвердить корректность результатов анализом частот и форм нормальных колебаний.
- (3) Проанализировать выходные файлы и определить полную энергию системы, суммы по состояниям и термодинамические функции при заданной температуре.
- (4) Рассчитать константу скорости (и константу равновесия).
- (5) Сравнить результат с литературными данными.

### Вариант II

*Дано:* реакция; известные конфигурации молекул реагентов, продуктов и переходного состояния; набор температур.

*Надо*

- (1) Выполнить расчет сумм по состояниям и термодинамических функций при предложенных температурах.
- (2) Проанализировать выходные файлы и, определив необходимые величины, рассчитать константу скорости (константу равновесия) при каждой температуре.
- (3) Построить зависимость константы скорости (и константы равновесия) от температуры. Сравнить результат с литературными данными.
- (4) Оценить эффективную энергию активации, соответствующую зависимости Аррениуса, и сопоставить с истинной энергией активации.



Вариант III

*Дано:* реакция; набор изотопомеров молекул; известные конфигурации молекул реагентов, продуктов и переходного состояния; температура.

*Надо*

- (1) Выполнить расчет сумм по состояниям и термодинамических функций при заданной температуре для предложенных изотопомеров.
- (2) Проанализировать выходные файлы и, определив полную энергию системы, суммы по состояниям и термодинамические функции, рассчитать константу скорости (константу равновесия) реакции каждого изотопомера.
- (3) Оценить кинетический изотопный эффект. Сравнить результат с предсказаниями простой модели.

Вариант IV

*Дано:* серия реакций, различающихся природой одного реагента (несколько гомологов одного ряда); набор выходных файлов расчета молекул реагентов, продуктов и переходного состояния.

*Надо*

- (1) Проанализировать выходные файлы; подтвердить, что найденные структуры отвечают точкам минимума и седлам на потенциальной поверхности; определить суммы по состояниям и термодинамические функции; рассчитать константы скорости реакций с участием каждого из гомологов.
- (2) Оценить соотношение изменений термодинамических функций и констант для разных гомологов. Сравнить результат с эмпирическими закономерностями.

Вариант V

*Дано:* реакция; на выбор несколько методов расчета (например, метод функционала плотности и теория возмущений Меллера-Плессета с одним и тем же базисом или метод функционала плотности и несколько разных базисов); температура.

*Надо*

- (1) Оптимизировав структуры молекул реагентов и продуктов каждым методом, на основании литературных данных (например, базы данных NIST [8]) выбрать тот метод, который дает наиболее корректное описание молекул реагентов и продуктов (геометрические параметры молекул, частоты их колебаний, а также относительные энергии молекул).
- (2) На основании результатов расчета выбранным методом (полных энергий систем, сумм по состояниям и термодинамических функций) определить константу скорости (константу равновесия) реакции.
- (3) Сравнить результат с литературными данными.

Вариант VI

*Дано:* реакция; метод расчета; температура.

*Надо*

- (1) Оптимизировать структуры молекул реагентов, продуктов и переходного состояния; определить полные энергии систем, суммы по состояниям и термодинамические функции при заданной температуре.
- (2) Рассчитать константу скорости (константу равновесия) реакции.
- (3) Сравнить результат с литературными данными.
- (4) Построить два участка пути реакции: от переходного состояния в сторону реагентов и в сторону продуктов; объединив результаты, построить полный путь реакции; определить координату реакции.

## 6 Приложение

**Числа симметрии,  
соответствующие пространственным группам симметрии**

| Точечная группа симметрии | Число симметрии |
|---------------------------|-----------------|
| $C_1, C_s, C_i$           | 1               |
| $C_2, C_{2v}, C_{2h}$     | 2               |
| $C_3, C_{3v}, C_{3h}$     | 3               |
| $C_4, C_{4v}, C_{4h}$     | 4               |
| $C_5, C_{5v}, C_{5h}$     | 5               |
| $C_6, C_{6v}, C_{6h}$     | 6               |
| $D_2, D_{2h}, D_{2d}$     | 4               |
| $D_3, D_{3h}, D_{3d}$     | 6               |
| $D_4, D_{4h}, D_{4d}$     | 8               |
| $D_5, D_{5h}, D_{5d}$     | 10              |
| $D_6, D_{6h}, D_{6d}$     | 12              |
| $T, T_d$                  | 12              |
| $O, O_h$                  | 24              |

## Список литературы

1. <http://www.chemcraftprog.com/index.html>
2. «General Atomic and Molecular Electronic Structure System» Schmidt, M.W., Baldrige, K.K., Boatz, J.A., Elbert, S.T., Gordon, M.S., Jensen, J.H., Koseki, S., Matsunaga, N., Nguyen, K.A., Su, S., Windus, T.L., Dupuis, M., Montgomery, J.A., *J. Comput. Chem.*, 1993, 14, 1347–1363.
3. «Advances in electronic structure theory: GAMESS a decade later» Gordon, M.S., Schmidt, M.W., in "Theory and Applications of Computational Chemistry: the first forty years" C.E.Dykstra, G.Frenking, K.S.Kim, G.E.Scuseria (editors), Elsevier, Amsterdam, 2005, p. 1167–1189.
4. Alex A. Granovsky, Firefly version 7.1.G, <http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html>
5. Straatsma, T.P., Apra, E., Windus, T.L., Bylaska, E.J., de Jong, W., Hirata, S., Valiev, M., Hackler, M., Pollack, L., Harrison, R., Dupuis, M., Smith, D.M.A., Nieplocha, J., Tipparaju V., Krishnan, M., Auer, A.A., Brown, E., Cisneros, G., Fann, G., Fruchtl, H., Garza, J., Hirao, K., Kendall, R., Nichols, J., Tsemekhman, K., Wolinski, K., Anchell, J., Bernholdt, D., Borowski, P., Clark, T., Clerc, D., Dachsel, H., Deegan, M., Dyll, K., Elwood, D., Glendening, E., Gutowski, M., Hess, A., Jaffe, J., Johnson, B., Ju, J., Kobayashi, R., Kutteh, R., Lin, Z., Littlefield, R., Long, X., Meng, B., Nakajima, T., Niu, S., Rosing, M., Sandrone, G., Stave, M., Taylor, H., Thomas, G., van Lenthe, J., Wong, A., Zhang, Z, NWChem, A Computational Chemistry Package for Parallel Computers, Version 4.6 (2004), Pacific Northwest National Laboratory, Richland, Washington 99352-0999, USA. <http://www.emsl.pnl.gov/capabilities/computing/nwchem/>
6. «High Performance Computational Chemistry: an Overview of NWChem a Distributed Parallel Application», Kendall, R.A., Apra, E., Bernholdt, D.E., Bylaska, E.J., Dupuis, M., Fann, G.I., Harrison, R.J., Ju, J., Nichols, J.A., Nieplocha, J., Straatsma, T.P., Windus, T.L., Wong, A.T., *Computer Phys. Comm.*, 2000, 128, 260–283 .
7. Summary of Evaluated Kinetic and Photochemical Data for Atmospheric Chemistry, IUPAC Subcommittee on Gas Kinetic Data Evaluation for Atmospheric Chemistry, International Union of Pure and Applied Chemistry, R. Atkinson, D. L. Baulch, R. A. Cox, J. N. Crowley, R. F. Hampson, Jr., R.

G. Hynes, M. E. Jenkin, J. A. Kerr, M. J. Rossi, J. Troe, <http://www.iupac-kinetic.ch.cam.ac.uk/>.

8. Computational Chemistry Comparison and Benchmark DataBase, National Institute of Standards and Technology, <http://cccbdb.nist.gov/>.