

Міністерство освіти і науки України  
Харківський національний університет імені В. Н. Каразіна

**ЗБІРНИК ЗАВДАНЬ З КУРСУ  
« ПРИКЛАДНА КВАНТОВА ХІМІЯ »**

**В. В. Іванов**

навчальний посібник  
для студентів хімічних та біофізичних факультетів

**ХАРКІВ – 2025**

Курс «Прикладна квантова хімія», який викладається на першому курсі магістратури на хімічному факультеті Харківського національного університету імені В. Н. Каразіна, є натуральним продовженням та практичним поглибленням загальних курсів «Молекулярне Моделювання» та «Квантова Хімія». Курс викладається в весняному семестрі хімічного факультету в рамках напрямку «Комп'ютерна хімія і молекулярний дизайн». Даний навчальний посібник має метою запропонувати ряд завдань, що ілюструють типові хімічні проблеми, які можуть бути розв'язані за допомогою існуючих квантовохімічних програм. В посібнику наведено програму навчальної дисципліни, квантовохімічні задачі та приклади їх розв'язку. Наведені задачі мають різний рівень складності. Посібник розрахований на аудиторну та самостійну роботу.

Електронна версія посібника розміщена на локальному Інтернет-сайті хімічного факультету.

## Зміст

	Вступ	3
	Програма навчальної дисципліни	5
<b>I</b>	Базисні набори АО, геометрія молекул, та енергія основного стану	9
<b>II</b>	Геометрія і енергії міжмолекулярних комплексів	22
<b>III</b>	Молекулярні орбіталі	27
<b>IV</b>	Властивості основного стану молекул та параметри електронного розподілу	32
<b>V</b>	Методи розрахунку з урахуванням ефектів електронної кореляції	42
<b>VI</b>	Коливання молекул	52
<b>VII</b>	Розрахунки термодинамічних параметрів хімічних процесів	65
<b>VIII</b>	Розрахунки перехідних станів хімічних перетворень	72
<b>IX</b>	Розрахунки систем із відкритою електронною оболонкою	89
<b>X</b>	Розрахунки систем із «важкими» елементами. Метод псевдопотенціалу	99
<b>XI</b>	Ефекти середовища	99
<b>XII</b>	Електронно-збуджені стани молекул	107
	ДОДАТОК А	117
	ДОДАТОК Б	120
	ДОДАТОК В	121
	ДОДАТОК Г	123
	ДОДАТОК Д	124
	Перелік джерел посилання	125

“Хімічний зв'язок це лише слабке збурення атомів !”

Невідомий квантовий хімік

## ВСТУП

Сучасні хімічні дослідження неможливі без квантовохімічних розрахунків. Ця обставина приводить до необхідності широкого використання різноманітних методів та комп'ютерних програм. Тому загальні та спеціалізовані курси, які ознайомлюють студентів із методами молекулярного моделювання увійшли у систему хімічної освіти багатьох університетів. Викладаються такі курси і на хімічному факультеті Харківського національного університету імені В. Н. Каразіна. Серед них загальний курс «Молекулярне моделювання» та його поглиблення – спеціальний курс «Прикладна квантова хімія». Обидва курси базуються на використанні неемпіричних (*ab initio*) методів квантової хімії. Збірник завдань, що пропонується, призначений надати певний ілюстративний матеріал до вказаних курсів. Він включає задачі які є типовими у повсякденному хімічному дослідженні. Серед них задачі оптимізації геометрії основного та збудженого станів молекул та комплексів, а також перехідних станів при структурно-хімічних перетвореннях. Певну увагу приділяється і розрахункам електронних властивостей молекул.

Завдання збірника підібрані таким чином, щоб їх можна було б виконати не залучаючи значних комп'ютерних ресурсів. Отже представлені задачі мають бути розв'язані за допомогою звичайних «офісних» комп'ютерів, на яких встановлена операційна система **Windows** чи **Linux**.

При проведенні розрахунків вбачається використання відомого програмного комплексу **GAMESS** (*General Atomic and Molecular Electronic Structure System*) [1], який є ліцензованим, але безкоштовно розповсюджується для некомерційних структур.



Також може бути використана і програма **FireFly** [2], яка є певним варіантом програми **GAMESS**, із тим же самим набором вхідних даних.

Важливо, що **GAMESS** реалізовано в усіх популярних операційних системах. Наприклад у середовищі **Windows** знайшов розповсюдження відповідний аналог – програма **WinGAMESS**.

Принципово можливим є і використання інших квантовохімічних програм. Наприклад програми **DALTON** [3] та **ORCA** [4] також вільно розповсюджується серед академічних установ. Звичайно, що в цьому разі вхідні дані для розрахунку мають бути сформовані відповідним чином. За наявності ліцензії можна використовувати і **Gaussian** [5].

Для візуалізації даних в системі **Windows** можна залучити ряд програм. Так, на сайті **GAMESS** [1] пропонується програма **wxMacMolPlt**, яка дозволяє провести усі необхідні маніпуляції по створенню вхідних даних та інтерпретації результатів розрахунків. В Інтернеті розповсюджено безліч безкоштовних програм (freeware) для візуалізації даних: **MOLEKEL** [6], **ViewMol3D** [7], **Facio** [8], **Avogadro** [9] тощо. Дуже зручною є програма **ChemCraft** [10] (shareware, пробний період 150 днів). При розрахунках в системі **Linux** ми рекомендуємо користуватися програмами **MOLDEN** [11], **Facio** та **Avogadro**. Зауважимо, що на теперішній час лише програми **wxMacMolPlt** та **Avogadro** здатні автоматизовано створювати вхідний файл для програми **GAMESS** (за допомогою відповідного інтерфейсу включити усі необхідні опції без детального ознайомлення із документацією).

Тепер кілька загальних зауважень щодо запропонованих завдань.

1) Слід ретельно обирати початкову геометрію молекули, що досліджується. Від обраної геометричної конфігурації залежить який власне ізомер (таутомер чи конформер) ми отримуємо в результаті розрахунку. Крім того, збіжність ітераційної процедури оптимізації геометрії суттєво залежить від того наскільки близька початкова ядерна конфігурація до шуканої геометрії.

2) Для кожної задачі студенту слід провести ряд розрахунків із різними базисами і, бажано, різними методами. Покращення якості базисів (двократно розщеплені, трьохкратно розщеплені, нарощування поляризаційних функцій)

необхідно проводити до отримання «стійких» результатів розрахунків шуканих характеристик.

3) Для ефективної роботи з програмою **GAMESS** користувач повинен ознайомитися із відповідною документацією (насамперед документ **INPUT**, який є частиною пакету **GAMESS**). У даному посібнику описано лише найважливіші параметри для тих типів задач, що розглядаються. Слід мати на увазі, що параметрами програми є не тільки числові, або текстові величини, але, іноді, й логічні змінні, які за правилами алгоритмічної мови **FORTRAN** повинні бути записані між двох крапок (**.TRUE.** чи **.FALSE.** або **.T.** чи **.F.**).

4) На сьогоднішній день користувачу пропонується величезна кількість різноманітних квантовохімічних методів. Коротко описати ті з них, що були реалізовані у комплексі **GAMESS** не представляється можливим. В цьому посібнику ми описали тільки найбільш важливі з ідейної точки зору квантовохімічні підходи, що знайшли певне розповсюдження серед хіміків. Для загального ознайомлення із широким спектром квантовохімічних підходів та концепцій дивись сучасні оглядові роботи, наприклад енциклопедію розрахункової хімії [12].

5) Перед використанням того, чи іншого методу слід ясно розуміти, для яких цілей він придатний. Наприклад, добре відомо, що за допомогою методу Гартрі-Фока (*Hartree-Fock*, HF) неможливо коректно розрахувати процеси дисоціації, або системи, з виродженими станами, але молекулярна геометрія типових органічних структур описується методом HF задовільно.

## ПРОГРАМА НАВЧАЛЬНОЇ ДИСЦИПЛІНИ

### Модуль 1. Лекції

**Тема 1.** Неемпіричні та напівемпіричні методи. Атомна система одиниць. Сучасні пакети квантовохімічних програм. Базиси неемпіричних методів. Уявлення про слейтеровські та гаусові базиси. Базиси Попла, Даннінговські базиси. Поляризаційні та дифузні добавки до стандартних базисів. Кореляційно-узгоджені базиси: cc-pVXZ, X = D, T, Q, 5, 6. Karlsruhe базисні набори (def2).

Метод Гартрі-Фока. Прискорення збіжності ітераційного процесу (інтерполяція DIIS, орбітальний зсув).

**Тема 2.** Оптимізація геометрії. (аналітичні та чисельні алгоритми оптимізації). Методи багатовимірної оптимізації, що використовуються у цій проблемі (метод найшвидшого спуску, метод спряжених градієнтів, методи змінної метрики). Розрахунки молекул та молекулярних комплексів. Ефекти міжмолекулярної взаємодії. Суперпозиційна похибка (BSSE).

**Тема 3.** Молекулярні орбіталі, візуалізація. Локалізовані МО. Локалізація за Рюдєнбергом. Локалізація за Піпєком-Мезеєм.

**Тема 4.** Параметри просторового розподілу електронної густини. Електронна густина на атомі (за Льовдіним, Маллієном, за Бадєром). Топологічні характеристики, критичні точки, електронного розподілу за Бадєром.

**Тема 5.** Уявлення про електронну кореляцію. Динамічна та нединамічна кореляції електронів. Електронно-збуджені конфігурації. Конфігураційні функції стану. Повна конфігураційна взаємодія. Наближені методи урахування кореляційних енергій. Багатоелектронна теорія збурень (Метод Меллер-Плєсет). Метод обмеженої конфігураційної взаємодії (CISD, CISDT тощо). Багатоконфігураційна теорія самоузгодженого поля, MCSCF. Розрахунки у повному активному просторі, CASSCF. Теорія зв'язаних кластерів, CCSD. Неітеративне урахування трьохкратно збуджених конфігурацій, CCSD(T) – золотий стандарт квантової хімії. Теорія функціоналу густини (DFT).

**Тема 6.** Коливання молекул. Візуалізація. ІЧ, КР спектри. Ангармонізм коливань. Енергії нульових коливань. Топологія ППЕ.

**Тема 7.** Розрахунки термодинамічних параметрів хімічних перетворень. Техніка розрахунків перехідних станів хімічних перетворень.

**Тема 8.** Системи з відкритою оболонкою. Обмежений та необмежений методи Гартрі-Фока. Проблема  $\langle s^2 \rangle$ . Розрахунки систем із відкритою оболонкою з урахуванням електронної кореляції (MCSCF, DFT, MP2).

**Тема 9.** Метод псевдопотенціалу. Розрахунки систем із важкими металами. Електронна будова сендвичевих комплексів.

**Тема 10.** Вплив середовища. Поляризаційно-континуальна модель взаємодії з розчинником (PCM). Модель COSMO.

**Тема 11.** Розрахунки збуджених станів, систематика станів. Валентні та рідберговські збудження. Метод CIS, Часово-залежна теорія DFT (TD-DFT). Проблема вибору адекватного функціоналу TD-DFT. Проблема розрахунку збуджених станів у методі MCSCF. Метод EOMCCSD.

## **Модуль 2. Лабораторні заняття**

**Тема 12.** Знайомство з квантово-хімічними пакетами. Пакет **GAMESS**. Програми **Avogadro** та **Chemcraft**. Неемпіричні базиси. Створення вхідної інформації до програми **GAMESS**. Оптимізація геометрії молекул. Візуалізація геометрії.

**Тема 13.** Розрахунки міжмолекулярних комплексів. Енергія міжмолекулярної взаємодії. BSSE.

**Тема 14.** Розрахунки електронної будови молекул. Аналіз молекулярних орбіталей, їх візуалізація. Локалізовані орбіталі. Розрахунки електронної густини, теорія Бадера.

**Тема 15.** Ефекти електронних кореляцій. Метод MCSCF (CASSCF). Дисоціація двохатомних молекул. Теорія конфігураційної взаємодії, багаточастинкова теорія збурень, метод зв'язаних кластерів. Теорія функціоналу густини.

**Тема 16.** Розрахунки молекулярних коливань. Класифікація за симетрією. Візуалізація коливань.

**Тема 17.** Розрахунки перехідних станів хімічних перетворень. Термохімічні розрахунки. Внески коливально-обертальних факторів у ентальпію процесу.

**Тема 18.** Розрахунки дублетних і триплетних станів молекул.

**Тема 19.** Розрахунки комплексів перехідних металів.



**Тема 20.** Поляризаційно-континуальні моделі опису фізико-хімічних характеристик молекул з урахуванням ефектів оточення.

**Тема 21.** Розрахунки електронних переходів. Енергія та сила осцилятора переходу. Геометрія збудженого стану. Спектри випромінювання. Сольватохромо(флуоро)хромія.

## I. БАЗИСНІ НАБОРИ АО, ГЕОМЕТРІЯ МОЛЕКУЛ, ТА ЕНЕРГІЯ ОСНОВНОГО СТАНУ

Проблема розрахунку оптимальної геометрії молекул та комплексів потребує перш за все ясного уявлення про те, яку структуру Ви намагаєтесь отримати. Дуже важливо побудувати коректне реалістичне *стартове наближення* до шуканої геометрії. Після розрахунку геометрії, у нетривіальних випадках, необхідно пересвідчитися, що отриманий розв'язок відповідає мінімуму енергії і не є точкою сідловини. Тобто відсутні такі рухи ядер, які відповідають уявним коливальним частотам. Також бажано знайти відповідні експериментальні дані з геометрії досліджуваних структур. Для цього можна скористатися Інтернет ресурсами (див. наприклад [13]).

Ключові параметри **GAMESS** сконцентровано у групі параметрів **\$CONTRL**. Слід пам'ятати, що за правилами **GAMESS** кожен блок параметрів повинен закінчуватись словом **\$END**. Перед символом **\$** необхідно ввести **один пропуск !** Після останнього символу файлу, що вводиться в програму, необхідно натиснути клавішу «ENTER» !!! Розрахунок систем із замкненою оболонкою ведеться обмеженим методом Гартрі-Фока (**SCFTYP=RHF**). Якщо оптимізація геометрії непотрібна, але потрібен розрахунок енергії для заданої геометричної конфігурації, то встановлюється параметр **RUNTYP=ENERGY**. В англійській літературі такий режим розрахунку називають «*single point calculation*». Для оптимізації геометрії слід встановити параметр **RUNTYP=OPTIMIZE**. Важливим також є параметр **NUMGRD**, який визначає аналітичний (**NUMGRD=.FALSE.**) або чисельний (**NUMGRD=.TRUE.**) спосіб розрахунку градієнту. Треба пам'ятати, що аналітичні градієнти реалізовані не для усіх квантовохімічних методів (дивись відповідні інструкції). В такому разі слід використовувати чисельні методи розрахунку градієнту.

Параметр **COORD=CART** вказує на те, що далі буде введено Декартові координати системи (у новіших версіях програми **COORD=PRINAXIS**). Якщо

планується ввести  $Z$ -матрицю системи в стилі програми **Gaussian**<sup>1</sup>, то **COORD=ZMT**. За замовченням вважається, що вхідна геометрія задана в ангстремах, **UNITS=ANGS**. Якщо бажано вводити геометричні дані в атомних одиницях то **UNITS=BOHR**. Сучасні графічні програми візуалізації звичайно дають змогу сформуванати необхідні дані щодо геометрії молекул –  $Z$ -матрицю чи Декартові координати.

Деталізація параметрів оптимізації дана у групі **\$STATPT**. Серед них важливими є **OPTTOL** – точність оптимізації геометрії (за замовченням встановлено 0.0001 ат. од.) та **NSTEP** – максимальна кількість ітераційних кроків оптимізації (встановлено 50). Якщо бажано, після оптимізації геометрії, провести розрахунки нормальних коливань, та пересвідчитись у тому, що стаціонарний стан відповідає точці мінімуму, в групі **\$STATPT** необхідно встановити параметр **HSEND=.true**.

Іноді, при розрахунках лінійних молекул, або пласких систем, при оптимізації геометрії може виникнути проблема із відділенням трансляційних та/або обертальних ступенів вільності. В такому разі, в вихідному файлі, з'являється повідомлення **“\*\*\* ERROR! THERE ARE NOT 5 OR 6 TRANS/ROT MODES NUM T/R= EIGENVALUE=”**. В цій ситуації, в блок **\$STATPT** рекомендується ввести параметр **PROJECT=.F.**, який вимикає процедуру видалення трансляційних та обертальних ступенів вільності з декартових оптимізацій.

Вибір базису розрахунку реалізується за допомогою блоку **\$BASIS**. Основним параметром блоку є **GBASIS**, який регулює тип базису (див. документацію та додаток В цього посібнику). Додатковими параметрами цього блоку є **NDFUNC**, **NFFUNC**, **NPFUNC** які регулюють кількість відповідних поляризаційних функцій. Логічні змінні **DIFFSP=.TRUE.** та **DIFFS=.TRUE.**

---

<sup>1</sup> Існує багато різновидів  $Z$ -матриць. Програма **BABEL** (чи **WINBABEL**, **OPENBABEL**) [14], що вільно розповсюджується в Інтернеті, дозволяє провести взаємні перетворення різних форматів вхідних даних.

дають змогу залучити дифузні функції відповідно на «важких» та «легких» атомах<sup>2</sup>.

Зауважимо, що параметр **GBASIS** також дає змогу провести розрахунки методом псевдопотенціалу та напівемпіричними методами нульового двохатомного диференційного перекриття (NDDO): **GBASIS=MNDO**, **AM1** або **PM3**. У ряді випадків напівемпіричні розрахунки можуть бути корисними для формування початкового наближення до геометрії досліджуваної системи.

Немає сенсу детально описувати усі базисні набори, що реалізовані в програмі. Їх надто багато. Але видається корисним перерахувати принципи що були сформульовані відомим квантовим хіміком (D. Sherrill [15]):

- Чим більше базис тим краще? Аж ніяк! Базиси зазвичай треба балансувати з методом розрахунку. Наприклад *сс-pVQZ* чудовий для *CCSD(T)* але є надмірністю для методу Гартрі-Фока.
- Базис *STO-3G* не варто використовувати. Надто малий.
- Не варто використовувати більш ніж двічі розщеплені базиси. Хіба що для малих систем.
- Аніони слід розраховувати з використанням дифузних функцій.
- *сс-pVDZ* не завжди краще ніж *6-31G(d,p)*, однак *сс-pVTZ* зазвичай краще ніж *6-311G(d,p)* або подібний до нього.
- Стосовно базису – збіжність результатів *ab initio* розрахунків розчаровує своєю повільністю для **не** DFT методів.
- DFT менш залежить від розміру базису, ніж методи, що базуються на хвильових функціях.
- Найкращій Інтернет ресурс для вибору базису:

<https://www.basissetexchange.org/>

---

<sup>2</sup> Під «легкими» атомами звичайно розуміють водень та гелій, усі інші атоми вважаються «важкими».

- Не можливо перерахувати усі важливі базисні набори — шукай інші в Інтернеті!

У пошуках відповідних базисів дивись також

<http://sapporo.center.ims.ac.jp:8080/sapporo/Welcome.do>

Вхідна початкова геометрія описана за допомогою групи **\$DATA**. У цій групі необхідно задати:

- перша строка – супроводжувальна інформація (назва молекули, базис, все що завгодно користувачу);
- друга строка – симетрія молекули чи комплексу (рекомендується C1);
- Набір строк – початкова геометрія системи, що записана у певному форматі. Якщо ці дані записано у вигляді Z-матриці необхідно задати параметр **COORD=ZMT**. На початкових етапах вивчення програми **GAMESS** ми рекомендуємо використовувати Декартові координати (**COORD=UNIQUE**, або **COORD=CART**). В такому разі для кожного атому потрібно записати строку, у якій зазначено п'ять параметрів: символ атому, номер атому у періодичній системі елементів, та три (X, Y, Z) координати атому.

У ряді завдань корисно використовувати Z-матрицю. Так, для молекули води можна використати наступні дані блоку **\$DATA**

```
----- початок даних -----
$DATA
water
Cnv 2
< пропуск строки >
O
H 1 R
H 1 R 2 A
< пропуск строки >
R=1.0
A=105
$END
```

-----

Якщо в програмі GAMESS відсутній якийсь базис для певного елемента, то його можна знайти за посиланням <https://www.basissetexchange.org/>.

Тоді, вибравши необхідні дані щодо базису, блок **\$DATA** може мати такий вигляд

----- початок даних -----

**\$DATA**  
 молекула H 2  
 C1  
 H 1.0 1.000000 2.914213 0.0  
 S 3  
 1 4.50038 0.07048  
 2 0.681277 0.40789  
 3 0.151374 0.64767  
 < пропуск строки >  
 H 1.0 2.414213 1.000000 0.0  
 S 3  
 1 4.50038 0.07048  
 2 0.681277 0.40789  
 3 0.151374 0.64767  
 < пропуск строки >  
**\$END**

-----

Інший варіант вводу, на прикладі базису def2-SVPD, для розрахунку молекули CH<sub>3</sub>F представлено нижче. Зверніть увагу на те, що послідовність атомів в **BASNAM(1)** має відповідати послідовності атомів в групі **\$DATA**.

----- початок даних -----

**\$CONTRL**  
 SCFTYP=RHF RUNTYP=OPTIMIZE ISPHER=1  
**\$END**  
**\$BASIS**  
 BASNAM(1)=CARBON, HYDROGEN, FLUORINE,  
 HYDROGEN, HYDROGEN  
**\$END**  
**\$STATPT** OPTTOL=1E-4 NSTEP=50 **\$END**  
**\$DATA**  
 CH3F  
 C1  
 C 6.0 -7.16749 4.70982 -0.01122

H 1.0 -6.05815 4.71374 -0.02210  
 F 9.0 -7.61615 4.92895 1.27691  
 H 1.0 -7.53735 3.72716 -0.36948  
 H 1.0 -7.54668 5.51258 -0.67646

\$end

! def2-SVPD

\$HYDROGEN

S 3

1	13.0107010	0.19682158E-01
2	1.9622572	0.13796524
3	0.44453796	0.47831935

S 1

1	0.12194962	1.0000000
---	------------	-----------

P 1

1	0.8000000	1.0000000
---	-----------	-----------

P 1

1	0.11704099050	1.0000000
---	---------------	-----------

< пропуск строки >

\$end

\$CARBON

S 5

1	1238.4016938	0.54568832082E-02
2	186.29004992	0.40638409211E-01
3	42.251176346	0.18025593888
4	11.676557932	0.46315121755
5	3.5930506482	0.44087173314

S 1

1	0.40245147363	1.0000000
---	---------------	-----------

S 1

1	0.13090182668	1.0000000
---	---------------	-----------

S 1

1	0.67053540256E-01	1.0000000
---	-------------------	-----------

P 3

1	9.4680970621	0.38387871728E-01
2	2.0103545142	0.21117025112
3	0.54771004707	0.51328172114

P 1

1	0.15268613795	1.0000000
---	---------------	-----------

D 1

1	0.8000000	1.0000000
---	-----------	-----------

D 1

1	0.11713185140	1.0000000
---	---------------	-----------

< пропуск строки >

\$end

\$FLUORINE

```

S 5
1 2894.8325990 -0.53408255515E-02
2 435.41939120 -0.39904258866E-01
3 98.843328866 -0.17912768038
4 27.485198001 -0.46758090825
5 8.5405498171 -0.44653131020
S 1
1 1.0654578038 1.0000000
S 1
1 0.33247346748 1.0000000
S 1
1 0.98097752264E-01 1.0000000
P 3
1 22.696633924 -0.45212874436E-01
2 4.9872339257 -0.23754317067
3 1.3491613954 -0.51287353587
P 1
1 0.34829881977 1.0000000
P 1
1 0.83372148304E-01 1.0000000
D 1
1 1.4000000 1.0000000
D 1
1 0.22301361948 1.0000000
< пропуск строки >
$end

```

Для з'ясування характеру стаціонарної точки (мінімум, чи сідловина) необхідно провести ще один розрахунок, виходячи з отриманої геометрії. Тобто, у блок **\$DATA** необхідно ввести оптимізовані Декартові координати системи і повторити розрахунок із параметром **RUNTYP=HESSIAN**. Відсутність *уявних частот* нормальних коливань характеризує знайдену геометрію як точку локального мінімуму на гіперповерхні потенціальної енергії. Частоти коливань можуть бути знайдені одночасно із оптимізацією геометрії. Для цього в блоці **\$STATPT** вводимо ключ **HSEND=.TRUE.**

Слід зауважити, що вихідний файл програми **GAMESS** може бути надто великим. Для скорочення об'єму інформації рекомендується використовувати параметр **NPRINT=-5** з групи **\$CONTRL** (параметр за умовчанням – **NPRINT=7**).



**Приклад 1.** У цьому прикладі ми опишемо вхідні дані для найпростішої системи – LiH. Розрахунок геометрії в базисі 6-31++G(2d,p) проводиться з точністю  $10^{-5}$  ат. од. На це планується не більш ніж 40 циклів (ітерацій) оптимізації геометрії. Початкова геометрія задана у вигляді декартових координат із між'ядерною відстанню, яка дорівнює 1.5 Å.

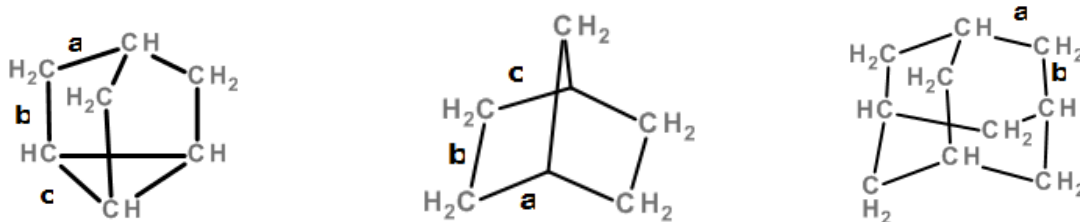
```
----- початок вхідного файлу -----
$CONTRL
  SCFTYP=RHF  RUNTYP=OPTIMIZE  COORD=CART
$END
$BASIS
  GBASIS=N31  NGAUSS=6  NDFUNC=2  NPFUNC=1
  DIFFSP=.T.  DIFFS=.T.
$END
$STATPT  NSTEP=40  OPTTOL=1.E-5  HSEND=.T. $END
$DATA
  оптимізація Li-H, базис 6-31++G(2d,p)
C1
Li   3.0   0.0   0.0   1.5
H    1.0   0.0   0.0   0.0
$END
----- вхідний файл закінчено -----
```

На п'ятій ітерації розрахунку було знайдено оптимальну геометрію. Наявність оптимальної геометрії у вихідному \*.out файлі позначається текстом (**\*\*\*\*\* EQUILIBRIUM GEOMETRY LOCATED \*\*\*\*\***). Згідно отриманих даних оптимальна між'ядерна відстань складає  $R(\text{Li-H}) = 1.633 \text{ \AA}$ . Відповідна HF енергія дорівнює -7.9827138 ат. од.

## Лабораторна робота

**1.1.** Запишіть і розшифруйте Z-матрицю і відповідний вхідний **GAMESS**-файл молекули етану в « загальмованій » і « затуленій » конформаціях. Проведіть розрахунок у трьох різних базисах. Проведіть інтерпретацію отриманих результатів.

**1.2.** За допомогою різних *напівемпіричних* методів (MNDO, AM1, PM3) розрахуйте геометричні параметри молекул нотрициклену ( $C_7H_{10}$ ), норборнану ( $C_7H_{12}$ ) та адамантану ( $C_{10}H_{16}$ ).

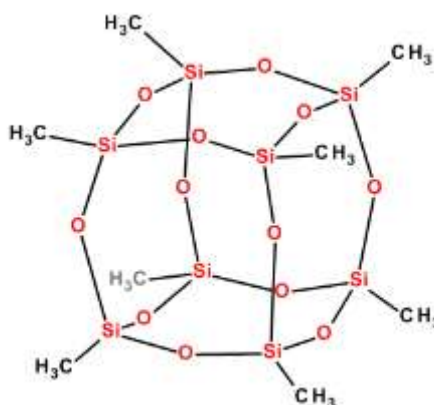


Результати розрахунків порівняйте з експериментальними даними:

	R(C–H), Å	R(C–C): a, b, c, Å	∠ab	∠H–C–H
$C_7H_{10}$	1.090	1.54, 1.54, 1.50	96.5°	109.5°
$C_7H_{12}$	1.13	1.56, 1.55, 1.56	104.2°	108°
$C_{10}H_{16}$	1.09	1.54	109.5°	109.5°

Який з методів дає більш точний опис геометрії указаних молекул ?

**1.3.** За допомогою графічного редактору побудуйте Z-матрицю кластеру (silsesquioxane).



З використанням *напівемпіричних* методів (MNDO, AM1, PM3) розрахуйте геометричні параметри цієї системи.

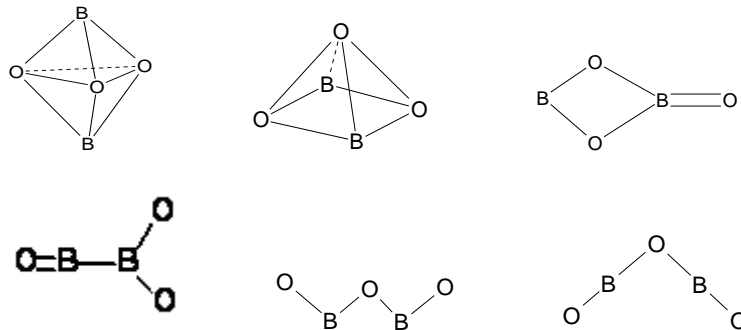
**1.4.** Побудуйте Z-матрицю та розрахуйте геометричні параметри молекули фулерену  $C_{60}$  (методи MNDO, AM1, PM3).

**1.5.** Сполука  $B_2Cl_4$  має різну конфігурацію у стані пару ( $D_{2d}$ ) і в кристалічній структурі ( $D_{2h}$ ) [16]. Розрахуйте енергії цих конфігурацій і зіставте геометричні параметри із експериментальними величинами.

Фаза	$R(B-Cl)$ , Å	$R(B-B)$ , Å	$\angle Cl-B-Cl$ , град.
Пара	$1.750 \pm 0.011$	$1.702 \pm 0.069$	$118.65 \pm 0.66$
Кристал	$1.73 \pm 0.02$	$1.75 \pm 0.05$	$120.5 \pm 1.3$

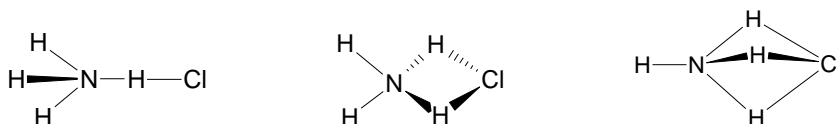
**1.6.** Комплекс  $LiBeF_3$  можна реалізувати у вигляді трьох структур. Дві з них мають симетрію  $C_{2v}$ , та одна –  $C_{3v}$ . Шляхом розрахунків з'ясуйте як співвідносяться енергії цього комплексу (обговорення цього питання на основі експериментальних результатів дивись у [16, стор. 124]).

**1.7.** В електроннографічних та спектроскопічних дослідженнях було випробувано ряд геометричних моделей оксиду бору  $B_2O_3$ . Серед них такі структури [16, стор. 131]:



Розрахуйте енергії та геометричні параметри цих структур. Які з них можуть реалізуватися у природі як стійкі структури (локальні мінімуми на ППЕ)? Які з них не існують? Може Ви отримали якісь зовсім інші структури? Опишіть їх.

**1.8.** Для комплексу хлориду амонію можна запропонувати три структури з однією, двома і трьома зв'язками ( $N-H-Cl$ ) відповідно:



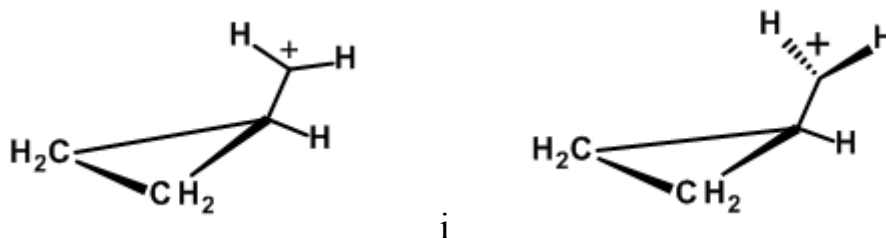
Які відносні енергії цих структур? Чи усі вони відповідають локальним мінімумам на ППЕ? [16, стор.174]

**1.9.** Спираючись на хімічну інтуїцію, для молекули дісилену  $\text{H}_2\text{Si}=\text{SiH}_2$ , по аналогії із молекулою етилену, можна запропонувати пласку структуру (симетрія  $D_{2h}$ ):



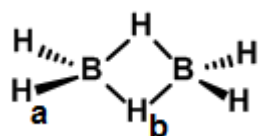
Дослідіть можливість її існування. Опишіть розраховану Вами геометрію цієї системи. Які ще структури можна запропонувати для систем цього стехіометричного складу? Як співвідносяться енергії цих систем? Сучасне обговорення проблеми дісилену дивись у [17].

**1.10.** Для циклопропілкабенілового катіону можна припустити два конформери



Дослідіть можливість їх існування. Який з них має нижчу енергію? Який розподіл зарядів у кожному з них?

**1.11.** Молекула діборану є представником так званих електронно-дефіцитних структур. Зверніть увагу на нетипові зв'язки атомів водню (b). Розрахуйте геометричні параметри молекули в трьох різних базисах методом HF. Які кути і довжини зв'язків в цій молекулі?



Результати розрахунків в різних базисах порівняйте з експериментальними рентгенівськими даними:  $r_{B-H_a} = 1.19 \text{ \AA}$ ,  $r_{B-H_b} = 1.33 \text{ \AA}$ .

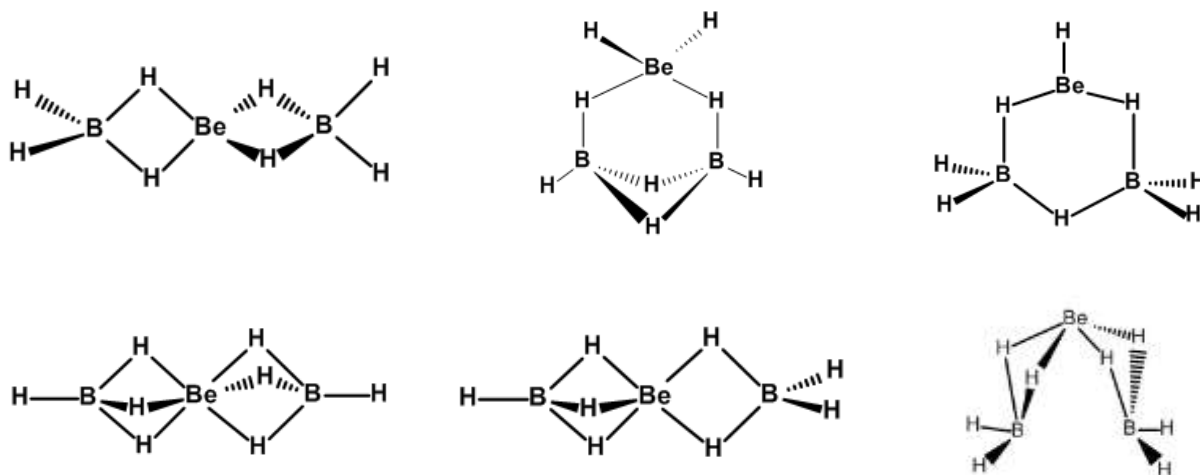
**1.12.** Використовуючи різні квантовохімічні методи (*ab initio* та *напівемпіричні*) розрахуйте геометричні параметри сполук алюмінію:



Порівняйте отримані геометричні параметри з рентгенівськими експериментальними даними в кристалічній фазі:

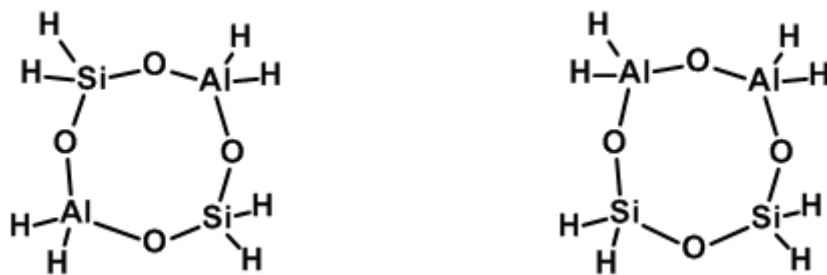
структура	Відстані, $\text{\AA}$	Кути, град.
$[(CH_3)_2AlH]_2$	Al–H = $1.676 \pm 0.019$ , Al–Al = $2.617 \pm 0.006$ , Al–C = $1.947 \pm 0.003$	C–Al–C = $118.5 \pm 0.9$ , Al–H–Al = $102.5 \pm 1.6$
$[(CH_3)AlCl_2]_2$	Al–Cl <sub>t</sub> = $2.05 \pm 0.01$ , Al–Cl <sub>b</sub> = $2.26 \pm 0.01$ , Al–C = $1.93 \pm 0.03$	Cl <sub>t</sub> –Al–Cl <sub>b</sub> = $105.8 \pm 0.5$ , C–Al–Cl <sub>t</sub> = $124.5 \pm 1.5$

**1.13.** Для комплексу  $Be(BH_4)_2$  можна запропонувати ряд альтернативних структур (див. нижче). Оцініть енергії цих структур у трьох різних базисах. Яка геометрія цих структур (довжини зав'язків)? Яка з них більш переважна з енергетичної точки зору? Чи можна вважати, що якась, або кілька, з цих структур, є міжмолекулярним комплексом? Чому?

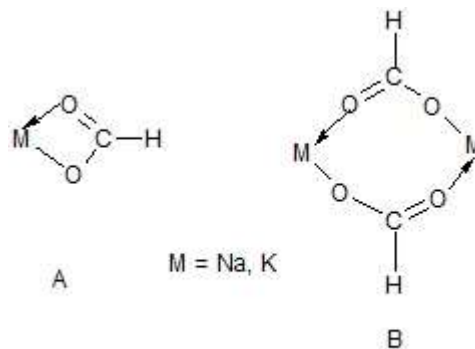


**1.14.** Для систем із загальною формулою  $C_4H_4$  в науковій літературі обговорюється до 11 ізомерних структур [18]. Дослідіть теоретичну можливість існування відповідних циклічних структур стехіометричного складу  $C_4H_4$ . Проведіть розрахунки у трьох різних базисах. Опишіть залежності енергій молекул та довжини зв'язків від базису.

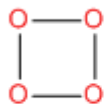
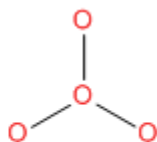
**1.15.** Алюмосилікатне скло має фрагменти стехіометричного складу  $Si_2Al_2O_4H_8$ . Дослідіть геометричні характеристики та енергію таких альтернативних структур вказаного складу:



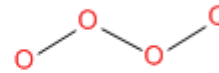
**1.15.** На рисунку представлено структури металокомплексів на основі мурашиної кислоти. Розрахуйте і опишіть геометричну будову цих структур.



**1.16.** Існування молекули тетракисню ( $O_4$ , оксозон, tetraoxugen, oхозone) було передбачено Льюїсом ще в 1924 році. У сучасних дослідженнях було доведено, що оксозон існує як короткоживуча (метастабільна) частинка. Для такої молекули можна запропонувати кілька структур:

A)  $D_{2d}$  чи  $D_{4h}$  ?

B)



C)

Яка геометрична будова цих структур (в особливості симетрія структури A) ? Яка з них є переважною з енергетичної точки зору ? Як співвідносяться енергії цих структур ? При розрахунках геометрії слід пересвідчуватись у відсутності уявних частот коливань (**HSEND=.TRUE.** в блоці **\$STATPT**). Обговорення електронної та геометричної будови оксозону дивись [19].

**1.17.** Для молекули із брутто формулою  $C_2H_3NS$  можна запропонувати до десяти різноманітних структур. Серед них чотири циклічних структури та кілька лінійних. Розрахуйте будови та енергії цих структур. Як вони співвідносяться один до одного ?

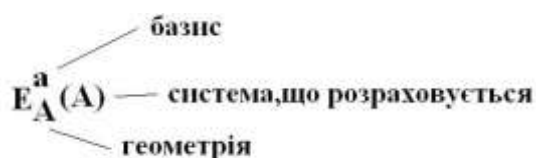
## II. ГЕОМЕТРІЯ І ЕНЕРГІЇ МІЖМОЛЕКУЛЯРНИХ КОМПЛЕКСІВ

Розрахунки геометрії молекулярних та атомно-молекулярних комплексів принципово не відрізняються від розрахунків молекулярних систем. Однак вибір базису може мати критичне значення, особливо в випадку систем із значним внеском дисперсійних взаємодій. В такому разі необхідно включати широкий набір поляризаційних і дифузних функцій.

Щодо оцінок енергії взаємодії компонентів комплексу, то слід зробити важливе зауваження. Вочевидь, що енергія взаємодії двох систем A та B,  $\Delta E_{int}$ , може бути описана як різниця між енергією комплексу  $E_{A-B}^{a \cup b}(A-B)$  та енергії складових  $E_A^a(A)$  та  $E_B^b(B)$ :

$$\Delta E_{int} = E_{A-B}^{a \cup b}(A-B) - E_A^a(A) - E_B^b(B). \quad (1)$$

В формулі (1) індекс в дужках визначає систему, що розраховується, нижній індекс – геометрію системи з якою проводиться розрахунок, а верхній – базис.



Набір базисних функцій, що центровані на А та В, ми позначаємо як  $a$  та  $b$  відповідно. Отже енергія  $E_{A-B}^{a \cup b}(A-B)$  відповідає системі А–В при оптимальній геометрії А–В і в базисі, який включає функції, що центровані на фрагментах А та В, що символічно позначається як  $a \cup b$ .

Простий, і інтуїтивно зрозумілий вираз (1), однак, має певну ваду. Справа в тому, що при розрахунках слабо зв'язаних комплексів молекулярні орбіталі складових будуються з використанням не тільки «своїх» АО, але й АО іншого мономера. При розрахунках енергії мономерів, таких додаткових АО нема. Отже, розрахунок комплексу, взагалі кажучи, виявляється більш точним, ніж розрахунок мономерів. Ця обставина **штучно завищує** енергію взаємодії і зветься BSSE (*Basis Set Superposition Error*).

Для урахування BSSE, при розрахунках енергії окремих компонентів комплексів, використовують *метод противаг* (метод Бойса-Бернарді). Для цього вводять фіктивні *dummy*-атоми (іноді кажуть «примарні» атоми, *ghost atoms*, духові орбіталі), що центровані в тих точках простору, де розташовані атоми іншого мономера в комплексі. Тоді, енергія взаємодії, з урахуванням BSSE, може бути розрахована так:

$$\Delta E_{\text{int}}^{\text{bsse}} = E_{A-B}^{a \cup b}(A-B) - E_{A-B}^{a \cup b}(A) - E_{A-B}^{a \cup b}(B). \quad (2)$$

У цій формулі  $E_{A-B}^{a \cup b}(A)$  – відповідає енергії мономера А за тієї геометрії, яку він (мономер) має в комплексі А–В. Додаткові АО центровано в тих точках простору, де були розташовані атоми мономера В. Аналогічно  $E_{A-B}^{a \cup b}(B)$  – енергія мономера В за наявності додаткових АО, що центровані в позиціях атомів комплексу А. Таким чином, сама похибка BSS розраховується як

$$E^{\text{bsse}} = \Delta E_{\text{int}}^{\text{bsse}} - \Delta E_{\text{int}}. \quad (3)$$



Формула (2) добре «працює», якщо геометрія окремих компонентів комплексу (мономерів) не зазнає значних змін при переході від мономеру до комплексу. Отже, корисно оцінити відповідну енергію геометричної релаксації:

$$E^{\text{relax}} = E_{A-B}^a(A) - E_A^a(A) + E_{A-B}^b(B) - E_B^b(B). \quad (4)$$

Зауважимо також, що геометрія міжмолекулярного комплексу може суттєво різнитись при переході від одного базису до іншого.

Для розрахунків енергії взаємодії, з урахуванням суперпозиційної похибки, в програмі **GAMESS** передбачено введення *dumtmy*-атомів та відповідних орбіталей. Для цього вводиться номер атому в періодичній системі зі знаком «мінус», та відповідні X-, Y-, Z- координати ядер *dumtmy*-атомів.

Зазначимо, що внесок в енергію за рахунок компенсації BSSE не відбиває якогось певного фізичного явища. Наявність значного BSSE є лише свідомством недосконалості базису.

**Приклад 2.** Дослідіть енергії та геометрію димеру фтороводню, FH. Яка енергія міжмолекулярної взаємодії цього комплексу? Який внесок в енергію поправок за рахунок BSSE, та релаксації геометрії? Отриману енергію міжмолекулярної взаємодії порівняйте з експериментальною величиною  $-4.81 \pm 0.2$  ккал/моль.

За результатами розрахунків отримано геометрію комплексу (рис.1) та енергії складових для розрахунків за формулами (1)-(4). В табл. 1 наведено енергії, розраховані в різних базисах. Оскільки димер є несиметричною структурою, то енергії окремих мономерів комплексу, що розраховані в присутності *духових* орбіталей дещо відрізняються. Тому для  $E_{A-B}^{a \cup b}(A)$  та  $E_{A-B}^a(A)$  приведено дві величини. Приклад вхідного файлу для розрахунку MP2/cc-pVQZ енергії мономеру в комплексі, в присутності *dumtmy*-атомів, приведено нижче.

----- початок вхідного файлу -----

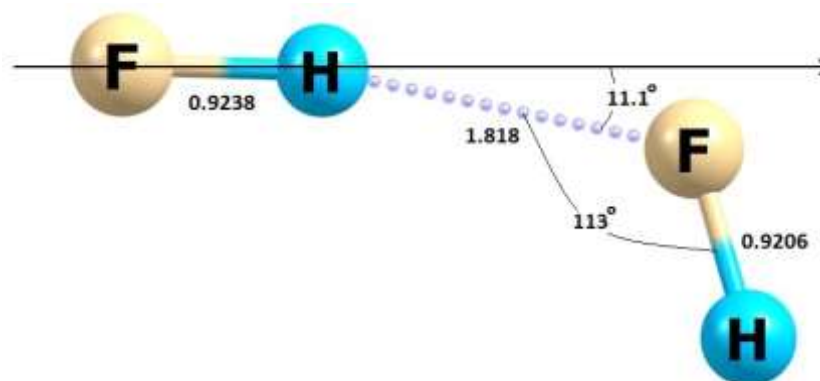
```
$CONTRL SCFTYP=RHF  RUNTYP=ENERGY
COORD=UNIQUE ISPHER=1 NPRINT=-5 MLEVEL=2
```

```

$END
$system memory=7000000 $end
$BASIS gbasis=ccq $END
$STATPT NSTEP=200 OPTTOL=1e-6 $END
$DATA
(FH)2 cc-pVQZ
C1
F      -9.0 -1.4838094835 -0.3860086040  0.0000000000
H      -1.0 -0.5610725562 -0.3528873241  0.0000000000
H       1.0  1.3657429066  0.9669611124  0.0000000000
F       9.0  1.2093214838  0.0597244524  0.0000000000
$END

```

----- вхідний файл закінчено -----



**Рисунок 1.** Геометрія димеру FH...FH (між'ядерні відстані в Å).

Розрахунок MP2/cc-pVQZ

**Таблиця 1.** Енергії комплексу (FH)<sub>2</sub> та компонентів комплексу.

Метод	$E_{A-B}^{a\cup b}(A-B)$	$E_{A-B}^{a\cup b}(A)$	$E_{A-B}^a(A)$	$E_A^a(A)$
	+200, ат. од.	+100, ат. од.	+100, ат. од.	+100, ат. од.
HF	-0.0542738	-0.0221448	-0.0216270	-0.0216299
6-311G		-0.0228795	-0.0216114	
MP2	-0.5761715	-0.2853683	-0.2843573	-0.2843668
6-311++G(d,p)		-0.2847528	-0.2843435	
MP2	-0.4534179	-0.2253049	-0.2210117	-0.2210467
cc-pVDZ		-0.2221577	-0.2210208	
MP2	-0.5190752	-0.2562535	-0.2558043	-0.2558045
aug-cc-pVDZ		-0.2565880	-0.2558043	
MP2	-0.7381848	-0.3654047	-0.3651878	-0.3652011
cc-pVQZ		-0.3658615	-0.3651591	

Представлені в [табл. 2](#) розраховані величини енергії взаємодії вказують на значну залежність від базису. Енергія BSSE змінюється від 0.5 до кількох ккал/моль.

Однак внесок геометричної релаксації незначний. Розрахунок MP2/сс-pVQZ задовільно описує експериментальну величину тому, що використовує широкий набір поляризаційних функцій. Відносна похибка складає 9.7%.

**Таблиця 2.** Енергії міжмолекулярної взаємодії (ккал/моль) комплексу (FH)<sub>2</sub>.

	$\Delta E_{\text{int}}$	$\Delta E_{\text{int}}^{\text{bsse}}$	$E^{\text{bsse}}$	$E^{\text{relax}}$
HF/6-311G	-6.91	-5.80	-1.11	0.01
MP2/6-311++G(d,p)	-4.67	-3.80	-0.87	0.02
MP2/ сс-pVDZ	-7.11	-3.74	-3.37	0.04
MP2/aug-сс-pVDZ	-4.69	-3.91	-0.78	0.0
MP2/сс-pVQZ	-4.88	-4.34	-0.54	0.03
експеримент	-4.81±0.2			

## Лабораторна робота

**2.1.** Запропонуйте кілька варіантів (два-три) геометрії димерів та тримерів води. Який з цих комплексів має нижчу енергію? Яка енергія водневого зв'язку? Чи важливі ефекти електронної кореляції в описі водневого зв'язку у димері та тримері? Для димеру оцініть суперпозиційну похибку базису. Опишіть коливання цієї системи. Як змінюються частоти валентних та деформаційних коливань при переході від мономера до димера та тримера?

**2.2.** Розрахуйте енергії міжмолекулярної взаємодії для перерахованих нижче комплексів. Яка геометрична структура комплексів? Який внесок дає суперпозиційна похибка? Який внесок геометричної релаксації мономерів?

А) HF...CO, В) HCN...HCN, С) CH<sub>2</sub>=O...HF,

**2.3.** Для комплексу (LiF)<sub>2</sub> можна запропонувати лінійну та циклічну структури. Яка з них є переважною з енергетичної точки зору? Розрахуйте енергію димеризації LiF для обох структур. Порівняйте їх із експериментальною енергією димеризації – 58.9 ± 2.1 kcal/mol. Обговорення будови цих структур дивись в **[20,21]**.

**2.4.** В нижче представленій таблиці приведені енергії водневих зв'язків. Проведіть теоретичний розрахунок цих величин і порівняйте їх із експериментом.

M—H.....X		Експеримент <b>[22]</b> (кДж/моль)
M—H	X	
H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O	21
H <sub>2</sub> O	OH <sup>-</sup>	142
H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	H <sub>2</sub> O	137 – 155
NH <sub>3</sub>	NH <sub>3</sub>	12.6
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	H <sub>2</sub> O	71
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	NH <sub>3</sub>	105
FH	H <sub>2</sub> O	30
FH	F <sup>-</sup>	168 – 252

**2.5.** Розрахуйте електронну (зарядовий розподіл) та геометричну будову системи метал–F<sub>2</sub>H. Розрахуйте енергію іонного зв'язку метал<sup>+</sup> [F<sub>2</sub>H]<sup>-</sup>. Де метал = Li, Na, K

**2.6.** Знайдіть щонайменше три ізомери комплексу стехіометричного складу: (HF)<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O. Як співвідносяться енергії цих комплексів?

### III. МОЛЕКУЛЯРНІ ОРБИТАЛІ

На сьогоднішній день гартрі-фоківський (HF) розрахунок дає лише «нульове» наближення до опису структури та властивостей досліджуваної

системи. Але і аналіз HF результатів може принести значну користь в дослідженні системи і інтерпретації хімічного зв'язку. Так, певний інтерес складає дослідження форми молекулярних орбіталей (МО). МО можна отримати при розрахунку методом HF (**SCFTYP=RHF**) в режимі оптимізації геометрії (**RUNTYP=OPTIMIZE**) або без неї (**RUNTYP=ENERGY**). Для візуалізації МО можна скористатися багатьма графічними програмами. Найзручніші з них – програми **ChemCraft** та **MOLDEN**. Зазвичай ізоповерхні МО розмальовані різними кольорами для різних знаків коефіцієнтів МО-ЛКАО.

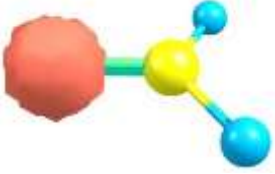
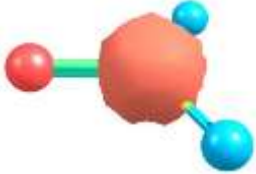

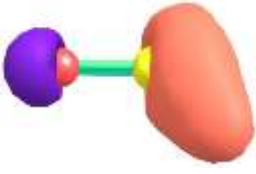
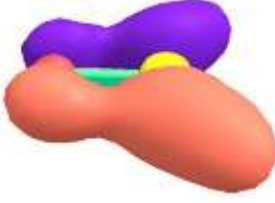
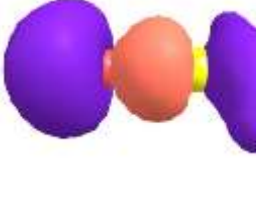
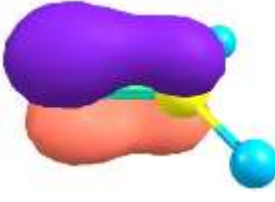
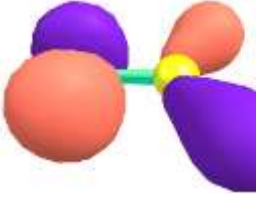
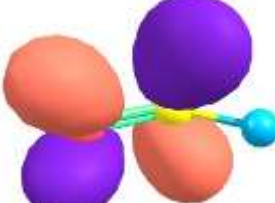
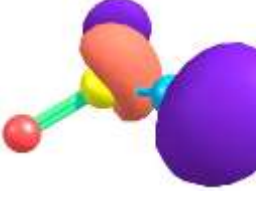
В цілях полегшення орбітальної інтерпретації електронної будови молекул сучасні квантовохімічні програми дозволяють також розрахувати локалізовані (заповнені) МО (LMO). Тобто такі молекулярні орбіталі, які значно сконцентровані на певних фрагментах або зв'язках. Існує кілька способів побудови LMO. Серед них поширення набув метод Піпека-Мезея в якому будується така лінійна комбінація зайнятих МО, яка гарантує локалізацію LMO на мінімальній кількості атомів. Розрахунок LMO «включається» за допомогою параметру **LOCAL=POP** в групі **\$CONTRL**.

Зауважимо, що при дослідженні будови МО користувачу слід підібрати зручний ракурс зображення молекули та величину контуру ізолінії.

**Приклад 3.** Розрахуйте молекулярні та локалізовані орбіталі молекули формальдегіду та проведіть їх інтерпретацію.

Для суто якісного дослідження орбіталей молекули можна обрати достатньо простий базис – 6-31G. За результатами розрахунку молекули формальдегіду  $\text{CH}_2\text{O}$  МО мають вигляд, що показаний у [табл. 3](#). Тут, поряд із номером МО, приведено позначення з або в (з/в – зайнята/вакантна МО). Приведено також енергії МО ( $\epsilon$ , у атомних одиницях), симетрію, та тип орбіталей. Молекула формальдегіду відноситься до групи симетрії  $C_{2v}$ . Відповідні незвідні представлення цієї групи позначаються як  $a_1$ ,  $a_2$ ,  $b_1$ ,  $b_2$  (дивись таблицю характеристик наприклад у [\[23\]](#)).

Таблиця 3. Молекулярні орбіталі молекули формальдегіду.

№ МО з/в	Енергія (ат.од), сим., тип МО	МО	№ МО з/в	Енергія (ат.од), сим., тип МО	МО
1, з	$\varepsilon = -20.59$ , $a_1$ , 1s(O)		2, з	$\varepsilon = -11.59$ , $a_1$ , 1s(C)	
3, з	$\varepsilon = -1.43$ , $a_1$ , $\sigma$ (CO)		4, з	$\varepsilon = -0.88$ , $a_1$ , $\sigma$ (CH)	
5, з	$\varepsilon = -0.71$ , $b_2$ , $\sigma$ (CH)		6, з	$\varepsilon = -0.64$ , $a_1$ , $\sigma$ (CO)	
7, з	$\varepsilon = -0.53$ , $b_1$ , $\pi$ (CO)		8, з	$\varepsilon = -0.44$ , $b_2$ , n(O)	
9, в	$\varepsilon = 0.13$ , $b_1$ , $\pi^*$ (CO)		10, в	$\varepsilon = 0.25$ , $a_1$ , $\sigma^*$	

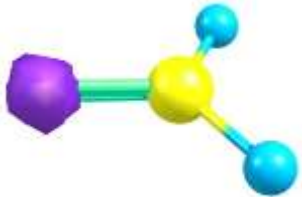
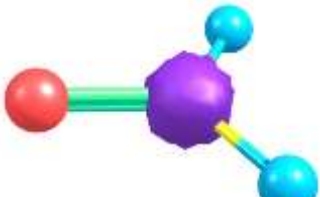
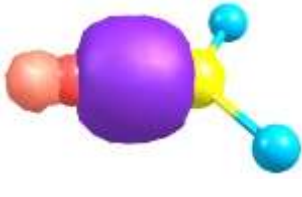
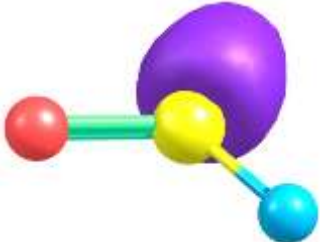
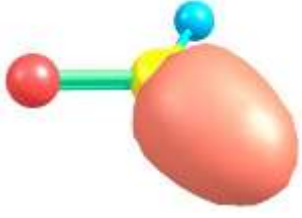
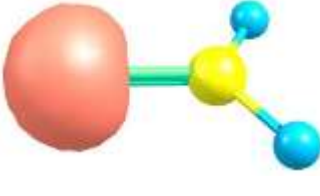

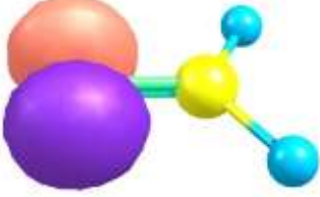
У представлених даних перші дві орбіталі є внутрішніми 1s орбіталями оксигену та карбону відповідно. Звернемо увагу на відносно великі значення їх енергій. Орбіталі № 3 та № 6 є зв'язуючими  $\sigma$  (C-O) орбіталями. Певний зв'язуючий характер мають також орбіталі № 4 та № 5,  $\sigma$  (C-H). Орбіталь № 7, очевидно, є  $\pi$ -орбіталлю. Відповідною розпушуючою до неї є вакантна орбіталь № 9 ( $\pi^*$ ). МО № 8 хіміки зазвичай інтерпретують як незв'язуючу орбіталь

неподіленої електронної пари оксигену. За симетрійними причинами певний внесок в цю орбіталь дають і АО карбону та атомів гідрогену.

Орбіталь № 10 є розпушуючою  $\sigma^*$  C-H орбіталлю. У таблиці приведено лише дві вакантні орбіталі. Вакантні орбіталі більш високих енергій зазвичай мають надто складну просторову будову. Аналіз таких орбіталей може бути корисним при інтерпретації електронних спектрів поглинання.

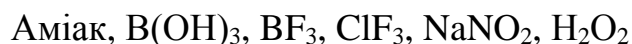
Локалізовані орбіталі (LMO) молекули формальдегіду представлено в [табл. 4](#). З цієї таблиці можна бачити LMO із значною локалізацією на C–H фрагментах (орбіталі 4 та 6), а також орбіталі із вираженою локалізацією на кисні (6 та 8). Порівняйте дані з [табл. 4](#) та [табл. 3](#).

**Таблиця 4.** Локалізовані орбіталі молекули формальдегіду

№ LMO		№ LMO	
1		2	
3		4	
5		6	
7		8	

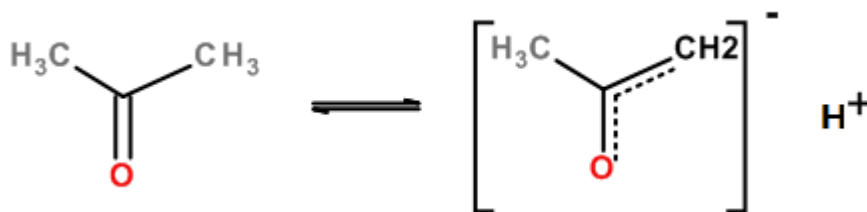
## Лабораторна робота

**3.1.** Для представлених нижче систем з'ясуйте характер зайнятих та найнижчих вакантних МО ( $\sigma$ -,  $\pi$ -, зв'язування, розпушування). Якщо система має більш багату симетрію ніж  $C_1$  проведіть віднесення до відповідних незвідних представлень. При розрахунках використовуйте базис 6-31G.

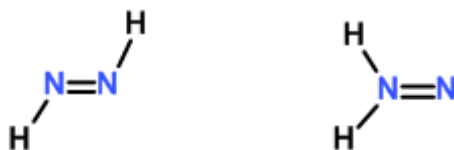


**3.2.** Порівняйте МО етилену ( $CH_2=CH_2$ ), ацетилену ( $CH\equiv CH$ ) та аллену ( $CH_2=C=CH_2$ ). Побудуйте діаграму, яка описує відповідність МО для цих систем.

**3.3.** Для молекули ацетону побудуйте графічні образи  $\sigma$ - та  $\pi$ - орбіталей. Якими орбіталями цієї системи, можна проілюструвати відому хімікам-органікам концепцію гіперкон'югації (надспряження)? Див. малюнок.



**3.4.** Порівняйте будову та типізацію МО наступних молекул.



Як співвідносяться орбіталі цих систем за симетрійними признаками? Побудуйте відповідну кореляційну діаграму.

**3.5.** Дослідіть будову МО та встановіть кореляції (відповідність) МО молекул





3.6. Дослідіть кореляцію МО *цис*-бутадієну та циклобутену.



3.7. Опишіть молекулярні орбіталі системи  $[F-H-F]^-$

3.8. Дослідіть будову та «генетичний» зв'язок молекулярних орбіталей молекул води, гідроксоній іону ( $H_3O^+$ ), двозарядного катіону ( $H_4O^{2+}$ ) та радикалу ( $H_3O^\bullet$ ). Для розрахунків радикалу використовуйте методи ROHF та UHF.

#### IV. ВЛАСТИВОСТІ ОСНОВНОГО СТАНУ МОЛЕКУЛ ТА ПАРАМЕТРИ ЕЛЕКТРОННОГО РОЗПОДІЛУ

Квантова хімія дає можливість оцінити багато різноманітних параметрів (дескрипторів) молекулярної будови. Ряд програм дозволяє вилучити такі параметри з результатів квантовохімічних розрахунків. Наприклад програма **DRAGON** [24] розраховує багато *тисяч* параметрів структури (електронні, топологічні, фізико-хімічні тощо дескриптори). В цьому розділі ми опишемо лише ключові, суто квантово-хімічні, величини, які мають принципове значення в хімічних дослідженнях і інтерпретації теоретичних розрахунків. Найважливіша з них – електронна густина – величина, що описує просторовий розподіл електронів,  $\rho(x, y, z)$ . Традиційно хіміки бажають приписати електронну густину (або відповідний заряд) до певних функціональних груп або атомів. Однак, таке розділення не є однозначним, оскільки неоднозначне розподілення простору хімічного зв'язку між ядрами атомів, що входять у молекулу. Тому існує певна неоднозначність і в розрахунках зарядів. В зв'язку з цим існує кілька розрахункових підходів (див. огляд [25]). Серед поширених, і практично реалізованих розрахункових схем – метод Маллікена, Льовдіна та Бадера. Перші два методи реалізовані в програмі **GAMESS**.

Розподіл електронної густини за Бадером [26,27] (*Atoms in Molecule*, AIM) визначається набором та розташуванням критичних точок (КТ), в яких градієнт функції електронної густини дорівнює нулю ( $\nabla\rho(x, y, z) = 0$ ). Характерні КТ, та їх позначення, представлено в табл. 5. Найбільш важливою серед них є точка (3,-1), яка визначає наявність хімічного (або водневого) зв'язку. В рамках підходу AIM можна розрахувати також IAS (*Interatomic Surface*) – уявну поверхню, що відділяє один атом від іншого.

Існує кілька програм, що дозволяють розраховувати особливості розподілу функції електронної густини. Ми радимо використовувати програму **AIMALL** [28], яка вільно розповсюджується в Інтернеті.

**Таблиця 5.** Критичні точки (КТ) електронної густини та їх характери.

Параметр КТ	Характери КТ	Локалізація КТ
(3,-3)	Локальний максимум, ( <i>Nuclear Attractor</i> , NA)	ядро
(3,-1)	Мінімум на лінії зв'язку, ( <i>Bond Critical Point</i> , BCP)	зв'язок
(3,+1)	Мінімум в «центрі» циклу, ( <i>Ring Critical Point</i> , RCP)	цикл
(3,+3)	Мінімум в «центрі» клітини, ( <i>Cage Critical Point</i> , CCP)	клітина (каскад циклів)

Для роботи з нею, перш за все, слід вказати параметр **AIMPAC=.TRUE.** в блоці **\$CONTRL**. В результаті роботи програми **GAMESS**, в кінці файла **input.dat** з'являється фрагмент, що слідує за рядком.

----- TOP OF INPUT FILE FOR BADER'S AIMPAC PROGRAM -----

Цей фрагмент слід вилучити з файлу і сформувати новий файл (файл із хвильовою функцією) з розширенням **\*.wfn**. Програма **AIMALL** використовує цей файл як вхідний.

Про роботу з програмою **AIMALL** дивись документацію: Help → Manual for AIMAll → AIMStudio Tutorials → Tutorial 1 - Getting Started.

В цілому робота з програмою включає наступні кроки (вважаємо, що вхідні дані розміщено у файлі **a.wfn**):

1) Запуск програми: aimstudio.ish. (це у системі Linux, якщо ж Ви працюєте в системі Windows «запустіть» іконку aimstudio)

2) «загрузка» вхідних даних:

Run → AIMQB → Browse **a.wfn** → ОК

3) Після виконання початкової обробки даних (Job Completed) відкриваємо файл з загальними результатами розрахунків:

File → Open in new window → **a.sumviz**

4) Отримуємо основні властивості системи. Заряди на атомах:

Atoms → Properties → Common → q(a)

Встановлюємо точність відображення q(a) три цифри:

Atoms → Properties → Text → Decimal places → 3

Розташовуємо цифрові дані над символом атому:

Atoms → Properties → Text → Placement → top

5) Описуємо електронну густину КТ:

VCPs → Properties → rho

RCPs → Properties → rho

CCPs → Properties → rho

б) описуємо переріз електронної густини площиною:

Contours → New 2D grid

Вказуємо **три атоми** які лежать на площині (їх координати). Для чого копіюємо координати трьох атомів у clipboard (права кнопка маніпулятора «миша») → Copy Coordinates of Atom. Далі:

Get from Clipboard → ОК.

В результаті отримуємо графічне відображення перерізу:

File → Open in current window → **a\_rho.g2dviz** → OK

7) При бажанні можна отримати загальну трьохвимірну поверхню електронної густини:

IsoSurfaces → New 3D grid → OK

File → Open in new window → **a\_rho.g3dviz** → OK

8) Власні значення гессиану  $\nabla^2\rho$   $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$

BSPs → Properties → Hessian of rho → HessRho\_EigVals

9) Лапласіан електронної густини  $\lambda_1 + \lambda_2 + \lambda_3$ .

BSPs → Properties → Hessian of Rho → DelSqRho

Велика негативна величина відповідає концентрації електронів навколо критичної точки і характеризує зв'язок як ковалентний. Позитивна величина характеризує взаємодію за типом замкнених оболонок. Велика позитивна величина характерна для іонних зав'язків. Мала позитивна величина характерна також для слабких міжмолекулярних взаємодій (водневий зв'язок, дисперсійна взаємодія).

10) Еліптичність – асиметрія електронної густини в поперечному перерізі зв'язку біля критичної точки ( $\epsilon = \lambda_1/\lambda_2 - 1, |\lambda_1| > |\lambda_2|$ ):

BSPs → Properties → Hessian of Rho → Bond Ellipticity

Велика еліптичність характерна для  $\pi$ -зв'язку.

Важливими характеристиками електронної будови молекул також є дипольні моменти та поляризованості. Ці величини можуть бути використані при описі міжмолекулярної взаємодії, ефектів середовища, оптичних (нелінійно-оптичних) властивостей системи, та в цілому ряді інших задач, що стосуються побудови прогностичних моделей QSAR (*Quantity-Structure Activity*

*Relationship*). Величина електричних дипольних моментів та дипольних поляризованостей визначається розкладом [29].

$$E(\vec{F}) = E(0) - \mu_r F_r - \frac{1}{2} \alpha_{rs} F_r F_s - \frac{1}{3!} \beta_{rst} F_r F_s F_t - \frac{1}{4!} \gamma_{rstu} F_r F_s F_t F_u - \dots \quad (5)$$

Тут  $\mu_r$ ,  $\alpha_{rs}$ ,  $\beta_{rst}$ ,  $\gamma_{rstu}$  дипольний момент, поляризованість, перша та друга гіперполяризованість відповідно.  $F$  – напруженість електричного поля, а  $F_r$  – його Декартові компоненти. Отже  $E(F)$  – енергія системи у полі, а  $E(0)$  – енергія без поля.

Розрахунки поляризованостей ( $\alpha_{rs}$ ,  $\beta_{rst}$ ,  $\gamma_{rstu}$ ) можуть бути виконані за допомогою ключа **RUNTYP = FFIELD** – чисельне знаходження коефіцієнтів розкладу (5). Або **RUNTYP=TDHF**, якщо метод реалізовано в аналітичній формі (дивись документацію **GAMESS** !). В першому випадку необхідно гарантувати високу точність HF розрахунку. Для цього слід встановити ключі:

**\$CONTRL ICUT=20 ITOL=30 \$END**

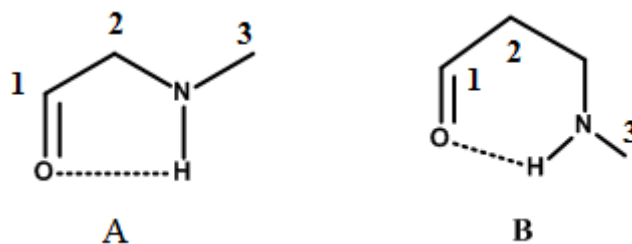
**\$SCF CONV = 1d-7 FDIFF = .FALSE. \$END**

У іншому випадку (**RUNTYP=TDHF**) необхідно ввести блок, що описує величини, які мають бути розраховані, та частоту падаючого на систему електромагнітного коливання. У статичному полі частота дорівнює нулю, **FREQ=0**. У типовому (загальному) випадку, коли необхідно розрахувати  $\beta_{rst}$  і  $\gamma_{rstu}$  відповідний блок має вигляд:

**\$TDHF NFREQ=1 FREQ=0 INIB=2 INIG=2 \$END**

У цьому блоці **NFREQ=1** означає, що треба розрахувати властивості за умови, що на систему «падає» електрична хвиля однієї частоти. **FREQ=0** – частота дорівнює нулю (статичне поле), **INIB=2** – розрахувати  $\beta_{rst}$ , **INIG=2** – розрахувати  $\gamma_{rstu}$ .

**Приклад 4.** Дослідить можливість існування внутрішньо-молекулярного водневого зв'язку у молекулах



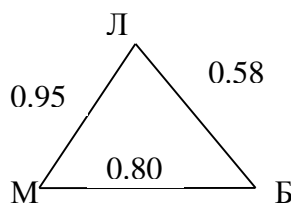
Розрахуйте заряди на атомах вуглецю, кисню та азоту в рамках підходу Маллікена, Льовдіна та Бадера. В якій мірі корелюють ці величини? Розрахуйте також статичні поляризованості та гіперполяризованості цих систем у методі HF.

Для розрахунку беремо метод HF/6-31G(d). Отримана довжина водневого зв'язку –O...H– для структур А ( $R_{O\dots H} = 2.38 \text{ \AA}$ ) трохи менш ніж для структури В:  $R_{O\dots H} = 2.42 \text{ \AA}$ . Атомні заряди структури А представлено в [табл. 6](#).

**Таблиця 6.** Атомні заряди структури А

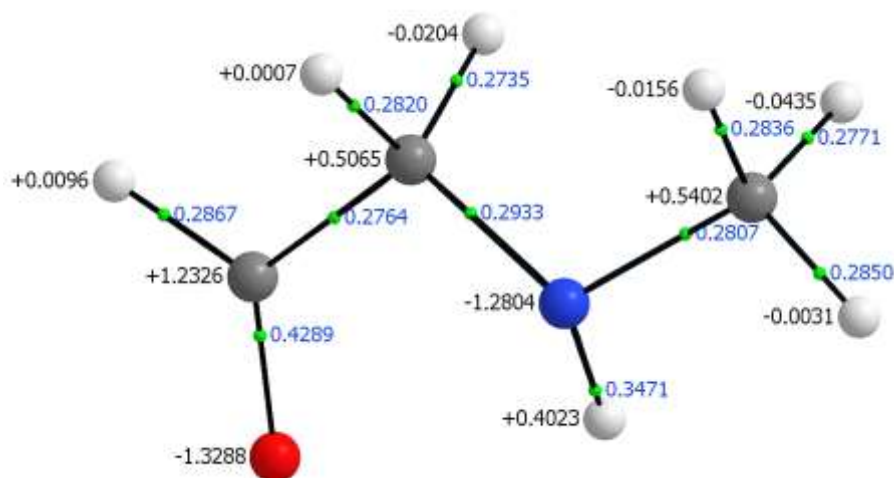
Атом	за Маллікеном	За Льовдіним	За Бадером
C1	0.324	0.105	1.233
C2	-0.201	-0.218	0.507
C3	-0.290	-0.335	0.540
N	-0.693	-0.404	-1.280
O	-0.476	-0.271	-1.329
H	0.367	0.278	0.402

Коефіцієнти кореляції, що описують відповідність зміни зарядів в [табл. 6](#) розрахованих за Маллікеном (М), Льовдіним (Л) та Бадером (Б) представлено нижче.



З цих даних очевидно, що Бадерівські дані значно відрізняються від результатів розрахунків зарядів за традиційною схемою (Маллікен, Льовдін). В той же час результати за Маллікеном та Льовдіним, хоч і помітно відрізняються один від

одного за абсолютною величиною, але дають якісно близьку картину електронного розподілу. Критичні точки системи А представлено на [рис. 2](#).



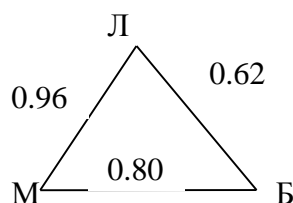
**Рисунок 2.** Заряди на атомах (цифри чорним кольором) та критичні точки із відповідними електронними густинами (цифри блакитним) 2-метиламіно ацетальдегіду (структура А)

Зазначимо, що розрахунок не реєструє критичної точки (3,-1) на інтервалі  $O_7-N_{11}$ . Відповідні дані для системи В представлено в [табл. 7](#).

**Таблиця 7.** Атомні заряди структури В

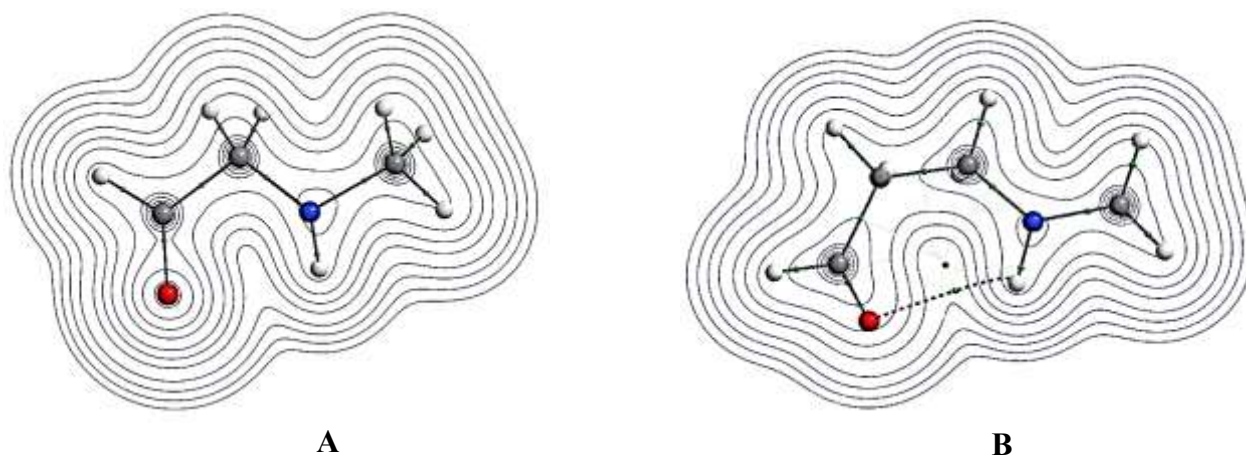
Атом	за Маллікеном	За Льовдіним	За Бадером
C1	0.331	0.114	1.213
C2	-0.429	-0.319	0.043
C3	-0.288	-0.335	0.526
N	-0.708	-0.416	-1.274
O	-0.487	-0.286	-1.340
H	0.366	0.272	0.392

Відповідні кореляції мають вигляд:



На [рис. 3](#) представлено контурні карти, що описують електронний розподіл у цих системах. Критичні точки зв'язку O...N та циклу характеризують систему В як таку, що має внутрішньомолекулярний водневий зв'язок. Разом з тим, система

А, хоч і характеризується помітно меншою довжиною зв'язку О...Н не має відповідної критичної точки, отже, за Бадером, не має і водневого зв'язку.



**Рисунок 3.** Контурна діаграма електронної густини для структур А та В. Площина пролягає через атоми  $C_1-C_2-C_3$ .

### Лабораторна робота

**4.1** Дослідіть розподіл електронної густини, та заряди на атомах в молекулах ацетонітрилу ( $CH_3CN$ ) та ізоціанометану ( $CH_3NC$ ).

**4.2.** В [табл. 8](#) представлено експериментальні дані щодо дипольних моментів деяких простих сполук.

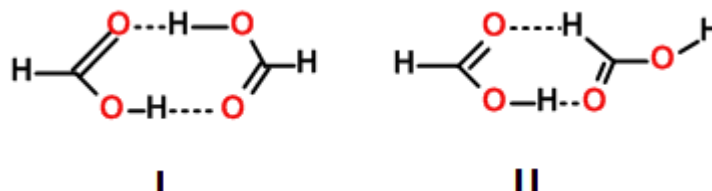
**Таблиця 8.** Дипольні моменти (Дебай) органічних молекул

сполука	Експеримент
$CH_3NH_2$	1.31
$H_2O$	1.85
$HCN$	2.99
$CH_3OH$	1.70
$Me_2O$	1.30
$H_2CO$	2.34
$CH_3F$	1.85
$CH_3Cl$	1.87
$Me_2SO$	3.96
$CH_3CCH$	0.75



Розрахуйте відповідні теоретичні величини в рамках програми **GAMESS** та за Бадером (**AIMALL**). Проведіть елементарний статистичний аналіз точності розрахунків в різних базисах і методах (HF, MP2).

**4.3.** Дослідіть два варіанти міжмолекулярного водневого зв'язку в димері мурашиної кислоти.



Проведіть відповідний аналіз за Бадером. Розрахуйте критичні точки, заряди на атомах водню та кисню. Чи можна зробити висновок, щодо можливості існування водневого зв'язку у другій структурі ?

**4.4.** Для ряду двохатомних молекул (BH, HF, NH, LiH, BF, BN, B<sub>2</sub>, CO, F<sub>2</sub>) розрахуйте порядки зв'язку та електронну густину на критичній точці зв'язку. Встановіть залежність між розрахованою довжиною хімічного зв'язку та вказаними теоретичними параметрами. Розрахуйте коефіцієнти кореляції, побудуйте відповідні графічні залежності.

**4.5.** Для ряду одноосновних карбонових кислот (див. [табл. 9](#)) побудуйте кореляційну модель, що описує експериментальні дані щодо рК, як функцію зарядів на гідрогені (q<sub>H</sub>), киснені (q<sub>O</sub>) (за Маллікеном, Льовдіним, та Бадером):

$$pK = a_0 + a_1 q_O,$$

$$pK = a_0 + a_1 q_H,$$

$$pK = a_0 + a_1 q_O + a_2 q_H.$$

А також рК як функцію електронної густини на критичній точці зв'язку ОН (ρ<sub>КТ</sub>).

$$pK = a_0 + a_1 \rho_{КТ}.$$

Зробіть відповідні графічні представлення в координатах рК<sub>теорія</sub> – рК<sub>експеримент</sub>.

Які зарядові характеристики найкраще описують експериментальні дані ?

**Таблиця 9.** Експериментальні рК одноосновних карбонових кислот.

	рК		рК
HCOOH	3.75	C <sub>4</sub> H <sub>7</sub> O <sub>2</sub> Cl (1-хлоробутанова)	4.52
CH <sub>3</sub> COOH	4.75	C <sub>4</sub> H <sub>7</sub> O <sub>2</sub> Cl (2-хлоробутанова)	4.06
CH <sub>2</sub> BrCOOH	2.86	C <sub>4</sub> H <sub>7</sub> O <sub>2</sub> Cl (3-хлоробутанова)	2.84
CH <sub>2</sub> ClCOOH	2.85	CHCl <sub>2</sub> COOH	1.29
CH <sub>2</sub> FCOOH	2.66	CCl <sub>3</sub> COOH	0.89
CH <sub>2</sub> NO <sub>2</sub> COOH	1.68	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> CCOOH	5.05

**4.6.** Відомо, що в кристалах міжмолекулярні відстані можуть бути значно менш, ніж суми відповідних ван-дер-ваальсових радіусів (специфічні невалентні взаємодії). За допомогою топологічного аналізу електронного розподілу дослідіть специфічні невалентні взаємодії на прикладі димеру молекули хлору (Cl<sub>2</sub>)<sub>2</sub>. Дослідіть геометрію молекули хлору та відповідного димеру. Яка енергія міжмолекулярної взаємодії? Які критичні точки було отримано Вами? Яка електронна густина Лапласіан на критичних точках? Методи розрахунку – HF, DFT, MP2.

**4.7.** Для молекули аніону гідропероксиду (OOH<sup>-</sup>) проведіть аналіз молекулярних орбіталей (МО). Встановіть кореляції між МО молекули кисню (O<sub>2</sub>) та МО OOH<sup>-</sup>. Розрахуйте параметри електронного розподілу за Маллікеном, Льовдіним та Бадером.

**4.8.** Дослідіть хімічний зв'язок та розподіл електронної густини в циклічній молекулі (2H-azirine)



## V. МЕТОДИ РОЗРАХУНКІВ ІЗ УРАХУВАННЯМ ЕФЕКТІВ ЕЛЕКТРОННІ КОРЕЛЯЦІЇ

У програмі **GAMESS** реалізовано широкий набір квантовохімічних методів урахування електронної кореляції. Той чи інший метод «включається» певним параметром у групі **\$CONTRL**. Крім того, кожен з них керується власним блоком (групою), що утримує набір опцій. Ми опишемо лише найважливіші з них. Ті, без яких розрахунок є неможливим.

Слід зауважити, що перед тим, як проводити розрахунки тим чи іншим методом, користувач має ознайомитися з особливостями теорії. Для цього дивись [\[12,30,31\]](#).

- **Багаточастинкова теорія збурень другого порядку** (теорія *Меллера-Плессета*, MP2) є найпростішим у використанні методом. Розрахунок проводиться при параметрі **MPLEVL=2** з групи **\$CONTRL**. Параметри методу **MP2** перераховані в групі **\$MP2**.
- **Теорія конфігураційної взаємодії, I** (*Configuration Interaction, CI*) хвильова функція якої реалізована як суперпозиція електронно-збуджених детермінантів відносно **HF** стану (**CITYP=ALDET**). Блок **\$CIDET** керує розрахунком. Важливими параметрами цього блоку є **NCORE** – число МО, які зайняті двома електронами в усіх детермінантах («заморожені» МО), **NACT** – загальна кількість «активних» орбіталей (тобто таких орбіталей, серед котрих розподіляються електрони), **NELS** – загальне число «активних» електронів, **NSTATE** вказує на кількість станів, що мають бути розраховані (важливо при необхідності розрахунків збуджених станів). Звичайно, що сума **NCORE + NACT** не може бути більша ніж загальна кількість МО. Цей метод може бути використаний при розрахунках з урахуванням усіх можливих конфігурацій, що породжуються шляхом розподілу активних електронів серед усіх активних орбіталей (метод повної конфігураційної взаємодії, *Full-CI, FCI*). Звичайно, що в такому разі величина **NACT** повинна бути достатньо малою.

- **Теорія конфігураційної взаємодії, II** (*Configuration Interaction, CI*), хвильова функція якої є суперпозицією конфігурацій, кожна з яких відповідає певному спіну досліджуваної системи (**CITYP=GUGA**). Група параметрів методу сконцентрована у **\$CIDRT**. Серед цих параметрів необхідно явно визначити наступні величини: **IEXCIT** – максимальна кратність електронних збуджень, що буде урахуватись, **NFZC** – число найнижчих МО, які не приймають участі у розкладанні CI («заморожені» МО), **NDOC** – число двічі зайнятих МО без урахування заморожених МО, **NVAL** – число вакантних МО на які дозволено переносити електрони. При цьому сума **NFZC+NDOC+NVAL** не може бути більш ніж загальна кількість МО.
- **Теорія зв'язаних кластерів** (*Coupled Cluster, CC*) представлена низкою наближень. Серед них стандартний метод CC з урахуванням однократних та двократних збуджень відносно HF детермінанту (CCSD). Ключ **CCTYP=CCSD** у групі **\$CONTRL**. Неявне (неітеративне) урахування трьохкратних збуджень реалізується в стандартних методах CCSD[T] чи CCSD(T), ключ **CCTYP=CCSD(T)**. В **GAMESS** також реалізована група так званих ренормалізованих методів [32] і ряду комбінованих підходів на їх основі (ключі **CCTYP=R-CC**, **CCTYP=CR-CC** тощо). Для детального ознайомлення з доступними CC методами в програмі **GAMESS** дивись документ **INPUT** [1].
- **Теорія функціоналу густини** (*Density Functional Theory, DFT*) реалізовано в програмі **GAMESS** багатьма популярними функціоналами. Оскільки їх надто багато, немає сенсу у детальному перерахуванні. Відповідні опції описані в документі **INPUT**, в групі **\$DFT**. Вибір того, чи іншого варіанту розрахунку проводиться за допомогою параметру **DFTTYP** в групі **\$CONTRL**. Наприклад, **DFTTYP=B3LYP** відповідає широковідомому гібридному функціоналу. Користувачу слід зауважити, що весь час з'являються все нові і нові функціонали. Спектр використання і особливості методу слід шукати в оригінальних роботах. Дещо застарілу, але компактно викладену інформацію можна знайти в енциклопедії [12], а популярний опис теорії DFT –наприклад

в [33]. Нижче ми перерахуємо лише найважливіші (найпопулярніші) функціонали (табл. 10).

**Таблиця 10.** Деякі популярні функціонали DFT

	<b>DFTTYP=</b>
DFT не використовується	NONE
Гібридні функціонали	B3LYP, PBE0
Функціонал з розділеними діапазонами "long-range corrected functionals"	CAM-B3LYP, wB97-XD
Мета-гібридні функціонали	M06-2X, M06L

Для якісного опису міжмолекулярної взаємодії в теорії DFT має сенс використання «дисперсійної поправки» яка вмикається наступним чином

**\$DFT DC=.true. \$END**

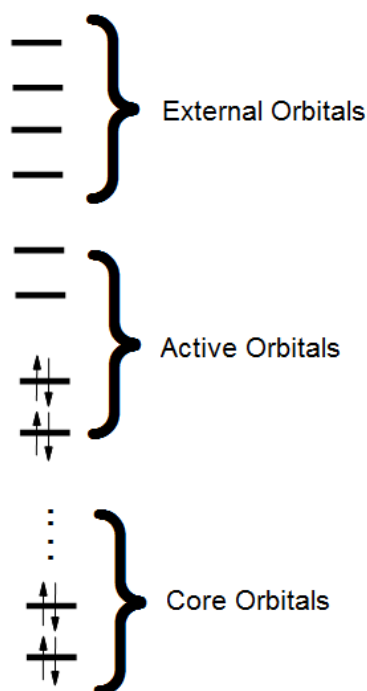
- **Багатоконфігураційний метод самоузгодженого поля** (*Many configurational Self Consistent Field*, MCSCF) реалізується за допомогою ключа **SCFTYP=MCSCF** у групі **\$CONTRL**. Ми рекомендуємо використовувати варіант теорії MCSCF у повному активному просторі (*Complete Active Space SCF*, CASSCF). Група **\$MCSCF** повинна дати вибір методу проведення CI розрахунку. Отже параметрами цієї групи є **CISTEP=ALDET** (детермінантний базис), чи **CISTEP=GUGA** (графічний метод унітарної групи). Параметри **FOCAS=.TRUE.** та **FULLNR=.TRUE.** цієї групи регулюють метод досягнення збіжності ітераційної процедури багатоконфігураційного методу. Розрахунок MCSCF потребує, ретельного вибору активних орбіталей (рис. 4). Для цього скористайтесь програмою візуалізації МО (наприклад **ChemCraft**). Вибір **CISTEP=ALDET** регулюється групою **\$DET**. Серед важливих параметрів цієї групи **NCORE** – кількість неактивних зайнятих МО, **NACT** – кількість активних МО (зайнятих і вакантних у **HF** стані), **NELS** – кількість активних електронів. Параметр

**NSTATE** визначає кількість станів, що буде розрахована (див. розділ IX). У разі вибору **CISTEP=GUGA** необхідно ввести групу **\$DRT**. Важливими параметрами цієї групи є **NMCC** – кількість найнижчих зайнятих МО, що не приймають участь у розкладанні CI (core), **NDOC** – кількість двічі зайнятих МО, що приймають участь у CI, **NVAL** – кількість вакантних МО, що приймають участь у CI; та **IEXCIT** – максимальна кратність збудження. Отже **NMCC + NDOC** має дорівнювати числу зайнятих МО системи, а **NVAL** не більш ніж число вакантних МО. В розрахунках MCSCF дуже важливим є адекватний вибір початкового наближення для МО.

Звичайний вибір, що відповідає Гюккелевським орбіталям, часто приводить до розбіжності ітераційної процедури MCSCF. Більш адекватним є вибір HF МО в якості першого наближення. Для цього проводять попередній HF розрахунок (**SCFTYP=RHF**). Отримані дані (блок **\$VEC** з файлу з розширенням **\*.dat**) вводять у вхідний файл. При цьому також вводиться блок **\$GUESS** з параметрами **GUESS=MOREAD**, та число **NORB** – кількість МО, що вводяться у групі **\$VEC**. Якщо послідовність орбіталей слід змінити, то в блоці **\$GUESS** необхідно вказати **NORDER=1**. І, далі, починаючи з якої МО змінюється послідовність МО, і яка та послідовність. Наприклад параметр **IORDER(4)=6,4,5** означає, що починаючи з орбіталі номер 4 послідовність буде така: 6, 4, 5 (дивись **приклад 5**).

Уточнення результатів розрахунку методом MCSCF може бути досягнуто в рамках мультиреференсної квазівиродженої теорії збурень (*Many configurational quasidegenerate second order perturbation theory*, **MCQDPT2**).  
**\$CONTRL SCFTYP=MCSCF MPLEVEL=2 \$END**

Слід зауважити, що одночасне включення деяких параметрів недозволено. Так, неможливо вказати опції **MPLEVEL=2** та **CCTYP=CCSD** в одному розрахунку незважаючи на те, що оцінка MP2-енергії є органічною частиною розрахунку методом CCSD.



**Рисунок 4.** Класифікація орбіталей у MCSCF теорії

**Приклад 5.** Методом CASSCF розрахуйте енергію та оптимальну геометрію молекули BH. Знайдіть енергію цієї системи за між'ядерної відстані  $R(\text{B-H})=3 \text{ \AA}$  та  $5 \text{ \AA}$ . Використайте розширений чотирьохкратно валентно розщеплений базис – aug-cc-pVQZ. Для основного стану побудуйте повну криву дисоціації цієї молекули методом CASSCF. Оцініть енергію дисоціації методами CASSCF та MCQDPT2.

Спочатку проводимо розрахунок методом RHF (**SCFTYP=RHF**). Базис aug-cc-pVQZ «включається» відповідним параметром в групі **\$BASIS**.

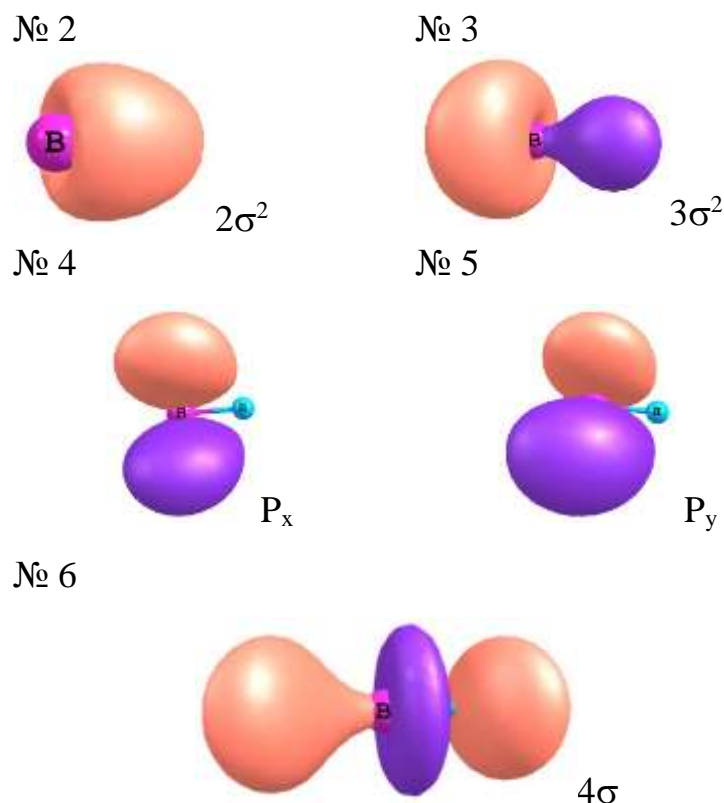
**\$BASIS GBASIS=accq \$END**

Молекулярні орбіталі – результати цього розрахунку необхідно вилучити з \*.dat файлу і ввести в input файл у вигляді блоку **\$VEC**. Ці дані дають адекватне початкове наближення для орбіталей CASSCF. Згідно з отриманих даних набір HF MO має наступну послідовність:

Гартрі-Фоківські MO:  $1\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma^2 // P_x P_y 4\sigma$ ,

де перші три  $\sigma$ -MO є зайнятими. При цьому перша орбіталь ( $1\sigma^2$ ) є основною і значною мірою локалізована на 1s АО атому бору. Але нас цікавлять лише

зв'язуючи МО ( $2\sigma^2$ ,  $3\sigma^2$ ) та розпушуюча  $4\sigma$  МО, яка є вакантною у HF розрахунку. Отже найважливішими орбітями цієї задачі є:



При цьому орбіталі  $P_x$  та  $P_y$  є незв'язуючими і пов'язані лише з атомом бору. Таким чином в CI частині CASSCF розрахунку можна урахувати електронні збудження між  $2\sigma^2$ ,  $3\sigma^2$  та  $4\sigma$  орбітями, «обминувши» при цьому орбіталі  $P_x$  та  $P_y$  (параметри **NORDER=1 IORDER(4)=6,4,5** в **\$GUESS**).

Для CASSCF розрахунку обрано варіант MCSCF методу (**SCFTYP=MCSCF**) із детермінантним базисом, **CISTEP=ALDET**.

В даній задачі можна обрати два варіанти розрахунку. Якщо вибрати дві активні орбіталі ( $3\sigma$ ,  $4\sigma$ ) – мінімальний активний простір, то в групі **\$DET** треба вказати наступні параметри:

**\$DET NCORE=2 NACT=2 NELS=2 \$END**

Загалом вхідний файл має вигляд

----- початок вхідного файлу -----

**\$CONTRL**  
**SCFTYP=MCSCF RUNTYP=ENERGY COORD=CART**  
**ISPHER=1**



```

$END
$BASIS
  GBASIS=accq
$END
$MCSCF CISTEP=ALDET FULLNR=.T. FOCAS=.T.
  MAXIT=130 ACURCY=1.e-5
$END
$DET NCORE=2 NACT=2 NELS=2 $END

$GUESS GUESS=MOREAD NORB=20
  NORDER=1 IORDER(4)=6,4,5 $END

$DATA
  CASSCF B-H, базис 6-31G(d,p)
C1
  B  5.0  0.0  0.0  1.227
  H  1.0  0.0  0.0  0.0
$END
$VEC
1 1 9.96862149E-01 1.86733809E-02 0.00000000E+00 0.00000000E+00
.....
$END

```

----- вхідний файл закінчено -----

При бажанні провести розрахунок у режимі **CISTEP=GUGA** необхідно ввести групу **\$DRT NMCC=1 NDOC=1 NVAL=1 IEXCIT=2 \$END**. Зрозуміло, що результати розрахунків в обох варіантах є ідентичними.

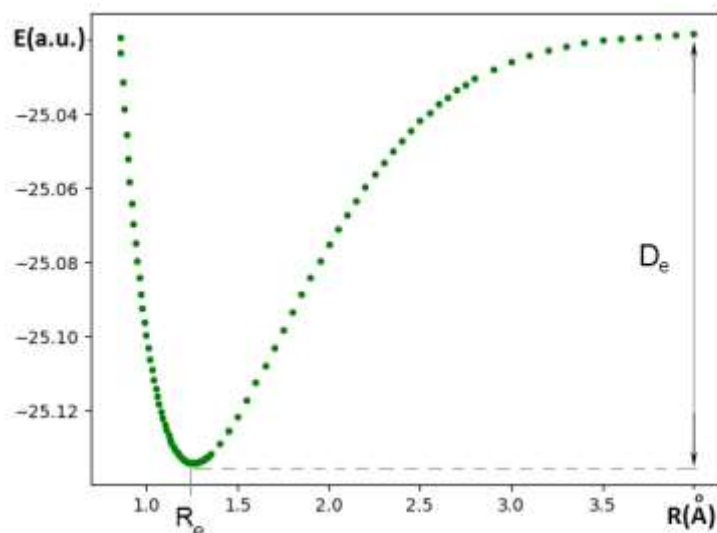
Інший можливий варіант розрахунку включає три активні орбіталі (2 $\sigma$ , 3 $\sigma$ , 4 $\sigma$ ) на яких розподілено чотири електрони. В такому разі група **\$DET** має вигляд:

**\$DET NCORE=1 NACT=3 NELS=4 \$END**

Результати розрахунку енергії та інших молекулярних параметрів представлені нижче. Тут можна бачити величину оптимальної геометрії ( $R_e$ ), гармонічну частоту ( $\text{cm}^{-1}$ , в дужках – похибка відносно експериментальної величини %), та енергії при заданих відстанях, та енергію дисоціації ( $D_e$ ).

З отриманих даних очевидно, що розширення активного простору не приводить до суттєвих змін результатів розрахунку.

Розраховуючи «по точках» енергію молекули для різних між'ядерних відстаней отримуємо повну криву дисоціації молекули BH CASSCF (Рис 5).



**Рисунок 5.** Крива дисоціації молекули BH/aug-cc-pVQZ у CASSCF(2,2) наближенні

Енергія дисоціації в разі використання активного простору ( $3\sigma, 4\sigma$ ) помітно відрізняється від експериментальної величини.

Для розрахунку гармонічних частот в методі MCQDPT2 спочатку оптимізуємо геометрію.

**\$CONTRL RUNTYP=OPTIMIZE NUMGRD=.T.**

Потім вводимо отриману (оптимальну) геометрію в input-файл і проводимо розрахунок частоти коливання.

**\$CONTRL RUNTYP=HESSIAN NUMGRD=.F.**

Не забудьте додати рядок який визначає чисельний метод розрахунку других похідних.

**\$FORCE METHOD=FULLNUM \$END**

Результати розрахунку представлено в таблиці нижче. Тут можна бачити, що розширення активного простору не веде до значних змін в розрахованих величинах. Разом із тим перехід від CASSCF до MCQDPT2 помітно поліпшує узгодження із експериментальними даними. Уточнення розрахунку що було проведено методом MCQDPT2 значно покращує результат  $D_e = 3.45 \text{ eV}$ . Відповідна експериментальна величина складає  $D_e = 3.42 \text{ eV}$ .

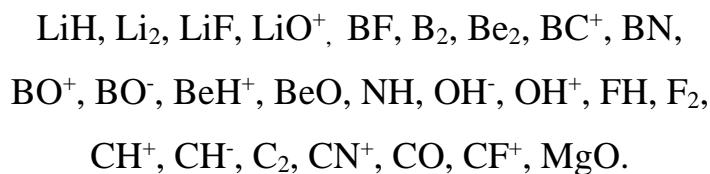
Активний Простір	CASSCF				
	$R_e$ (Å)	$\omega_e$ $\text{cm}^{-1}$ (%)	$E(R=R_e)$	$E(R=5 \text{ Å})$	$D_e$ (eV)
(3 $\sigma$ ,4 $\sigma$ )	1.2479	2288.6 (3.3)	-25.14653	-25.02897	3.20
(2 $\sigma$ ,3 $\sigma$ ,4 $\sigma$ )	1.2495	2273.8 (3.9)	-25.14683	-25.02897	3.20

MCQDPT2					
(3 $\sigma$ ,4 $\sigma$ )	1.2339	2354.8 (0.5)	-25.21230	-25.08375	3.50
(2 $\sigma$ ,3 $\sigma$ ,4 $\sigma$ )	1.2558	2380.8 (0.6)	-25.21093	-25.08398	3.45
експеримент	1.2324	2366.9	–	–	3.42

### Лабораторна робота

**5.1.** Для двохатомних молекул (див. список нижче) побудуйте потенціальні криві в кількох, на вибір викладача, квантовохімічних методах (HF, CISD, MP2, CCSD, MCSCF, MCQDPT2).

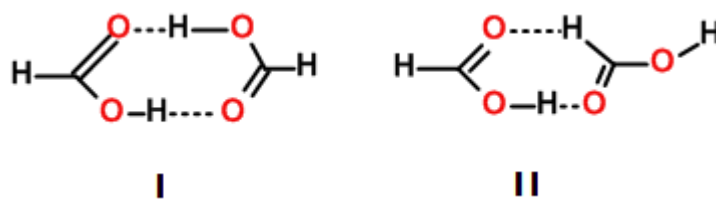


Зверніть увагу на те, що деякі методи при значних між'ядерних відстанях дають некоректні результати. Чому? Для тих методів, в яких це можливо, опишіть будову корельовано хвильової функції при різних між'ядерних відстанях. Розрахуйте енергію хімічного зв'язку молекули виходячи з кривої дисоціації. Розрахуйте також оптимальну між'ядерну відстань та гармонічну частоту коливань. Результати розрахунків порівняйте з експериментальними даними. [34]. Дані для деяких двохатомних систем представлено нижче.

При розрахунках малоатомних (двохатомних, трьохатомних) систем краще використовувати базиси, які було калібровано *не за* Гартрі-Фоківськими, а *за* кореляційними розрахунками. Такими є валентно-розщеплені, із поляризаційними добавками, базиси: *cc-pVXZ* та *aug-cc-pVXZ*, де X = D, T, Q, 5, 6, 7, 8 – кратність розщеплення валентної оболонки.

Мол.	$R_e$ (Å)	$D_e$ (eV)	$\omega_e$ (cm <sup>-1</sup> )	Мол.	$R_e$ (Å)	$D_e$ (eV)	$\omega_e$ (cm <sup>-1</sup> )
LiH	1.5957	2.4287	1405.65	CH <sup>+</sup>	1.1309	4.085	2739.7
Li <sub>2</sub>	2.6729	1.046	351.43	OH <sup>-</sup>	0.97	4.755	3700
LiF	1.5638	5.91	910.34	F <sub>2</sub>	1.412	1.602	916.64
BH	1.2324	3.42	2366.9	FH	0.9168	5.869	4138.32
BF	1.2626	7.81	1402.1	NaH	1.8874	1.88	1172.2
KNa	3.589	0.62	124.13	KH	2.243	1.86	983.6
BeO	1.3309	4.6	1487.32	NaF	1.9259	5.33	536
BeH <sup>+</sup>	1.3122	3.14	2221.7	MgH <sup>+</sup>	1.6519	2.08	1699.1
HI	1.609	3.054	2309.0	I <sub>2</sub>	2.666	1.542	214.5
IF	1.9097	2.87	610.24	LiI	2.3919	3.54	498.16
Na <sub>2</sub>	3.079	0.720	159.12	ClF	1.6283	2.617	786.15

**5.2.** З загальнотеоретичної точки зору димер мурашиної кислоти може бути реалізований у вигляді двох наступних структур з водневими зв'язками:



Поведіть розрахунки цих структур в методах HF, DFT, MP2 і CISD в різних базисах. Яка з цих структур має нижчу енергію? Чому? Які характеристики відносної стійкості цих структур? Які геометричні параметри водневого зв'язку димерів в указаних методах і базисах? Який внесок кореляційних ефектів у величину енергії водневого зв'язку? Оцініть внесок **BSSE** в енергію водневого зв'язку. Результати розрахунків необхідно представити у вигляді таблиці і відповідної її інтерпретації.

**5.3.** Опишіть якнайменш два конформери амінокислоти гліцин.



Охарактеризуйте їх відносні енергії, геометричні параметри та дипольні моменти. Для розрахунків використовуйте різні базиси та методи що ураховують електронну кореляцію. Порівняйте отримані дані із Гартрі-Фоківськими результатами.

**5.4.** Азотистий ангідрид ( $N_2O_3$ ) є проміжним продуктом в перетвореннях оксидів азоту. Дослідить геометричну будову кількох (якнайменш трьох) ізомерів/конформерів  $N_2O_3$ . Яка структура має нижчу енергію? Розрахунок проведіть в рамках методів HF, MP2 та DFT. Якій внесок кореляційних ефектів в відносні енергії ізомерів? Переконайтесь, що відповідні коливальні моди не утримують уявних частот.

## VI. КОЛИВАННЯ МОЛЕКУЛ

При розрахунках молекулярних (нормальних) коливань спочатку має бути оптимізована геометрія системи (**RUNTYP=OPTIMIZE**). Отриману геометрію (Декартові координати, чи Z-матрицю) необхідно ввести в вхідний файл **\*.inp**. Далі, в наступному розрахунку, слід розрахувати частоти нормальних коливань (**RUNTYP=HESSIAN**). Принципово можливим є і проведення оптимізації геометрії та розрахунок частот коливань в одному розрахунку. Для цього слід вказати параметр **HSEND=.TRUE.** групи **\$STATPT**. Зауважимо, однак, що перед розрахунком та інтерпретацією нормальних коливань користувачу слід пересвідчитись у тому, що отримана саме та геометрія, що відповідає досліджуваній системі. Для візуалізації коливань можна скористайтесь рядом графічних програм (**ChemCraft, Avogadro тощо**).

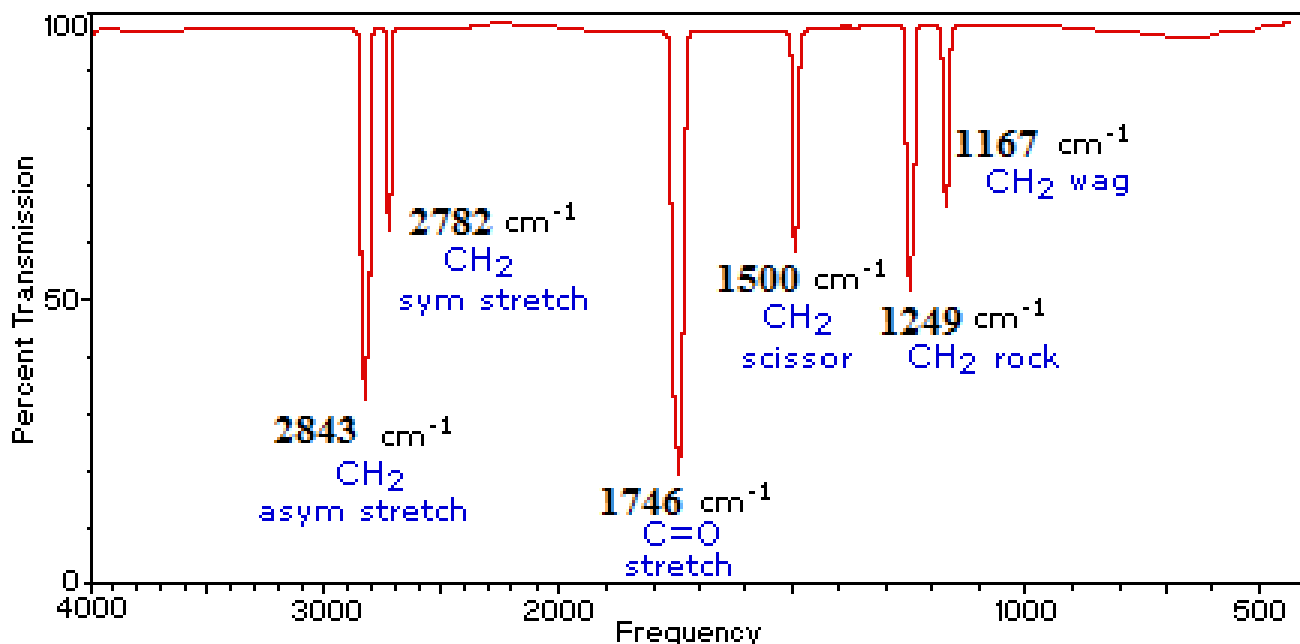
При розрахунках нормальних коливань слід мати на увазі, що врахування ефектів електронної кореляції можуть суттєво впливати на отримані частоти. Крім того слід мати на увазі, що відповідність теоретичних частот експериментальним даним взагалі кажучи не буде ідеальною оскільки гармонічне наближення, в деяких випадках, може бути надто грубим. В зв'язку з вказаними (та іншими) факторами, при співставленні із експериментальними даними теоретичні частоти зазвичай масштабують за допомогою певних множників (*scale factor*). Загалом вони залежать як від методу розрахунку так і від обраного базису. В якості прикладу наведемо невелику репрезентативну таблицю (табл. 11). Дані щодо інших квантовохімічних методів та базисів див. [35,36]

**Таблиця 11.** Деякі масштабні множники для корекції теоретичних частот коливань молекул

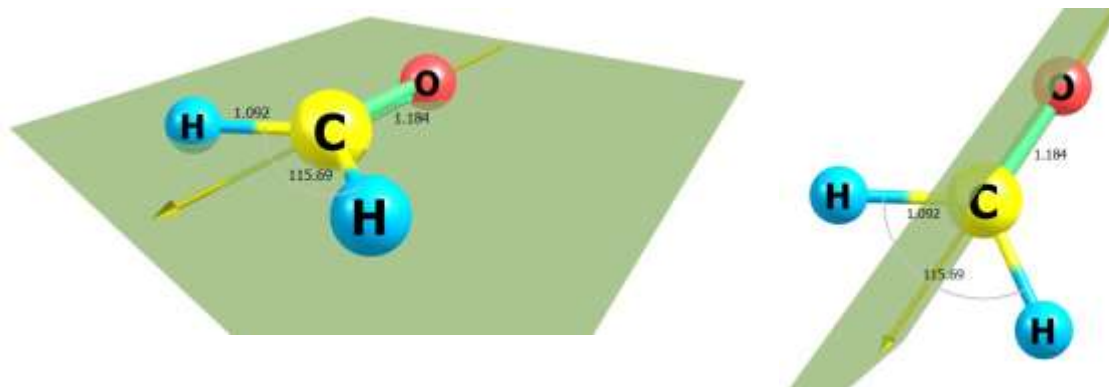
Метод/базис	6-31G	6-31G(d)	6-31G(d,p)	6-31+G(d,p)	6-311G(d,p)
HF	0.903	0.899	0.903	0.904	0.909
B3LYP	0.962	0.960	0.961	0.964	0.967
M062x	–	0.947	0.950	0.952	–
MP2	0.957	0.943	0.937	0.941	0.950

**Приклад 6.** Розрахуйте частоти коливань молекули формальдегіда. Порівняйте їх з експериментальними даними. Охарактеризуйте форми нормальних коливань. Обчисліть абсолютну і відносну похибки розрахунку частот. Отримані дані опишіть у вигляді таблиці.

Експериментальний ІЧ-спектр формальдегіда представлено на рисунку нижче.



Геометрія молекул та елементи симетрії (вісь обертання –  $C_2$ , площина –  $\sigma_{(xz)}$ , площина –  $\sigma_{(yz)}$ ) мають наступний вигляд.



Таблиця характерів групи симетрії молекули формальдегіду

$C_{2v}$	$E$	$C_2$	$\sigma_{(xz)}$	$\sigma_{(yz)}$	
$A_1$	1	1	1	1	повно-симетричне представлення
$A_2$	1	1	-1	-1	симетричне відносно $C_2$ , антисиметричне відносно площини
$B_1$	1	-1	1	-1	антисиметричне відносно $C_2$ , симетричне відносно однієї площини
$B_2$	1	-1	-1	1	антисиметричне відносно $C_2$ , симетричне відносно іншої площини

При розв'язку цієї задачі перш за все проводимо оптимізацію геометрії формальдегіду. Обираємо поширений в таких розрахунках базис 6-31G\*\*. Методи розрахунків – Гартрі-Фока (HF), теорія функціоналу густини (B3LYP), та багаточастинкова теорія Меллера-Плессет другого порядку (MP2).

Результати розрахунків частот коливань наведено в [табл. 12](#). Можна бачити, що метод HF демонструє помітні відносні похибки розрахунків частот. ~ 12-16 % для валентних коливань, 10-11% – похибка при розрахунках деформаційних коливань і 14 % для дієдрального коливання. Найкращі результати дає метод функціоналу густини (B3LYP) – 2-4 %. Багаточастинкова теорія збурень характеризується трохи гіршими результатами. Відносна похибка тут складає 3.8-9%. Цікаво, що корекція теоретичних частот за допомогою масштабних множників ([табл. 11](#)) суттєво покращує результат, в особливості для методу HF. При цьому точність HF стає навіть вище ніж точність MP2. Звісно, що ця обставина є певною мірою випадковою і потребує подальших досліджень.

**Таблиця 12.** Нормальні коливання формальдегіду ( $\text{cm}^{-1}$ ). В дужках наведено відносну до експериментальної величини похибку (%)

Симетрія коливань	Форма коливань	Частота (експерим.)	HF	B3LYP	MP2
1B <sub>2</sub>	Деформаційні O-C-H, (кручення CH <sub>2</sub> у площині)	1249	1377 (10)	1274 (2)	1296 (3.8)
1B <sub>1</sub>	Дієдральні CH <sub>2</sub> (непласкі)	1167	1336 (14)	1200 (2.8)	1218 (4.4)
1A <sub>1</sub>	Деформаційні CH <sub>2</sub> (ножичні)	1500	1668 (11.2)	1556 (3.7)	1586 (5.7)
2A <sub>1</sub>	C=O (валентні)	1746	2025 (16)	1846 (5.7)	1792 (2.6)
2B <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> (антисиметричні, валентні)	2843	3196 (12.4)	2952 (3.8)	3104 (9.2)
3A <sub>1</sub>	CH <sub>2</sub> (сим., валентні)	2782	3121 (12.2)	2896 (4.1)	3026 (8.8)
Середня відносна похибка			12.6	3.7	5.8
Середня відносна похибка після масштабування частот			2.0	0.9	2.3

### Лабораторна робота

При розрахунках систем, що приведені нижче зверніть увагу на точність розрахунку частот коливань відносно експериментальних даних (наведені у таблицях). Наскільки точність чутлива до якості базису? Наскільки точно описуються коливання різного типу (валентні, деформаційні тощо)? Як впливає урахування електронної кореляції на точність розрахунку частот? Охарактеризуйте форми коливань (валентні, деформаційні, симетричні, антисиметричні тощо), проведіть класифікацію розрахованих коливань за незвідними представленнями групи симетрії молекули. На основі симетрійного аналізу порівняйте розраховані та експериментальні частоти нормальних коливань. Не забудьте також описати точність розрахунку геометрії молекули.



**6.1.** Розрахуйте чистоти і форми нормальних коливань молекули води в різних базисах і методах (HF, DFT, CI, і т. ін.)<sup>3)</sup>.

**6.2.** Обчисліть частоти коливань молекули  $\text{NH}_3$  (група симетрії –  $D_{3h}$ ). Порівняйте їх з експериментальними даними. Розрахуйте похибки (теорія–експеримент). Замалюйте форми нормальних коливань. Експериментальна довжина зв'язку  $R(\text{B–H}) = 1.16 \text{ \AA}$ .

Симетрія	$A'_1$	$A''_2$	$E'$	$E'$
Частота, $\text{cm}^{-1}$	~3000 (2384)	1147.5 (802)	2601.6 (2976)	1196.7 (1762)

**6.3.** Обчисліть частоти і форми коливань молекули аміаку в методах HF/6-31G, B3LYP/6-31G, HF/6-311G, B3LYP/6-31G(d,p), MP2/6-31G(d,p). Результати порівняйте з експериментальними величинами. Замалюйте форми коливань. Запишіть таблицю розрахованих і експериментальних даних частот (3336.68, 950.42, 3444\*, 1627\*  $\text{cm}^{-1}$ ). Тут зірочкою (\*) позначені двічі вироджені коливальні стани. Розрахуйте абсолютні і відносні похибки у визначенні частот.

**6.4.** Молекула перекису водню має симетрію  $C_2$ . Розрахуйте частоти і форми нормальних коливань цієї системи.

Симетрія	Форма коливань	Частота (експ. $\text{cm}^{-1}$ )	Метод /базис	Метод /базис	Метод /базис	Метод /базис
A		3599				
A		1402				
A		877				
A		371				
B		3608				
B		1266				

Зробіть віднесення експериментальних частот (A-симетричні, B-неповносиметричні). Обчисліть відносні помилки розрахунків. Намалюйте

<sup>3)</sup> Значну кількість експериментальних даних щодо частот коливань малоатомних систем можна знайти на сайті [13], або у книзі [37].

форми нормальних коливань. Який дієдральний кут молекули у різних базисах ? Зіставте його величину із експериментальною ( $\angle 119^\circ$ ). Зверніть увагу на те, що деякі базиси, що не включають поляризаційні функції, дають принципово невірну величину дієдрального куту. Заповніть таблицю.

**6.5.** Розрахуйте частоти і форми нормальних коливань системи  $\text{CH}_2\text{I}_2$ , група симетрії –  $\text{C}_{2v}$ . Результати розрахунків порівняйте з експериментальними величинами:

$$R(\text{C-H}) = 1.093 \text{ \AA}, R(\text{C-I}) = 2.120 \text{ \AA}, \angle \text{H-C-H} = \angle \text{I-C-I} = \angle \text{I-C-H} = 109^\circ 28'$$

Симетрія	$A_1$	$A_1$	$A_1$	$A_1$	$A_2$	$B_1$	$B_1$	$B_2$	$B_2$
Частота, $\text{cm}^{-1}$	2961	1230	481	125	1033	3074	717	1113.5	585

**6.6.** Розрахуйте частоти і форми нормальних коливань системи  $\text{CF}_3\text{Br}$ , група симетрії –  $\text{C}_{3v}$ . Результати розрахунків порівняйте з експериментальними величинами:

$$R(\text{C-F}) = 1.330 \text{ \AA}, R(\text{C-Br}) = 1.908 \text{ \AA}, \angle \text{FCF} = 109^\circ$$

Симетрія	$A_1$	$A_1$	$A_1$	$E$	$E$	$E$
Частота, $\text{cm}^{-1}$	1089	760	349	1210	547	306

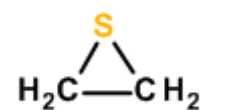
**6.7.** Розрахуйте частоти і форми нормальних коливань системи  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$ , група симетрії –  $\text{C}_{2v}$ . Результати розрахунків порівняйте з експериментальними величинами:

$$R(\text{C-F}) = 1.338 \text{ \AA}, R(\text{C-Cl}) = 1.775 \text{ \AA}, \angle \text{F-C-F} = 109.5, \angle \text{Cl-C-Cl} = 109.5$$

Симетрія	$A_1$	$A_1$	$A_1$	$A_1$	$A_2$	$B_1$	$B_1$	$B_2$	$B_2$
Частота, $\text{cm}^{-1}$	1101	667	458	262	322	1159	446	902	437

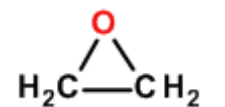
**6.8.** Розрахуйте частоти і форми нормальних коливань системи  $\text{SiF}_4$ , група симетрії –  $\text{T}_d$ . Результати розрахунків порівняйте з експериментальними величинами:  $R(\text{Si-F}) = 1.555 \text{ \AA}$ .

Симетрія	A <sub>1</sub>	E	F <sub>2</sub>	F <sub>2</sub>
Частота, см <sup>-1</sup>	801	264	1014.4	386.35



**6.9.** Розрахуйте частоти і форми нормальних коливань системи (thiirene), група симетрії – C<sub>2v</sub>. Результати розрахунків порівняйте з експериментальними величинами:

Симетрія	Частота, см <sup>-1</sup>				
A <sub>1</sub>	3013.5	1456.8	1109.9	1024	627.3
A <sub>2</sub>	3088	1176	895		
B <sub>1</sub>	3088	945.2	824.3		
B <sub>2</sub>	3013	1435.9	1050.8	660	



**6.10.** Розрахуйте частоти і форми нормальних коливань системи (oxirene), група симетрії – C<sub>2v</sub>. Результати розрахунків порівняйте з експериментальними величинами:

Симетрія	Частота, см <sup>-1</sup>				
A <sub>1</sub>	3006	1498	1271	1120	877
A <sub>2</sub>	3063	1300	860		
B <sub>1</sub>	3065	1142	822		
B <sub>2</sub>	3006	1472	1151	892	

**6.11.** Розрахуйте частоти і форми нормальних коливань системи S(CN)<sub>2</sub>, група симетрії – C<sub>2v</sub>. Результати розрахунків порівняйте з експериментальними величинами:

$$R(S-C) = 1.701 \text{ \AA}, R(C-N) = 1.156 \text{ \AA}, \angle C-S-C = 98^{\circ}22', \angle S-C-N = 175^{\circ}$$

Симетрія	A <sub>1</sub>	A <sub>1</sub>	A <sub>1</sub>	A <sub>1</sub>	B <sub>1</sub>	B <sub>1</sub>	B <sub>1</sub>	B <sub>2</sub>	A <sub>2</sub>
Частота, см <sup>-1</sup>	2190	672	378	135	2180	690	329	372	376

**6.12.** Розрахуйте частоти і форми нормальних коливань системи (LiCl)<sub>3</sub>, група симетрії – D<sub>3h</sub>. Результати розрахунків порівняйте з експериментальними величинами:

$$R(\text{Li-Cl}) = 2.1\text{\AA}, \angle\text{Li-Cl-Li} = 120^\circ$$

Симетрія	A' <sub>1</sub>	A' <sub>1</sub>	A' <sub>2</sub>	A'' <sub>2</sub>	E'	E'	E'	E''
Частота, см <sup>-1</sup>	382	169	527	162	533	335	188	94

**6.13.** Розрахуйте частоти і форми нормальних коливань системи SiH<sub>3</sub>F, група симетрії – C<sub>3v</sub>. Результати розрахунків порівняйте з експериментальними величинами:

Симетрія	A <sub>1</sub>	A <sub>1</sub>	A <sub>1</sub>	E	E	E
Частота, см <sup>-1</sup>	2206	990	872	2196	956	728

**6.14.** Розрахуйте частоти і форми нормальних коливань етилену, група симетрії – D<sub>2h</sub>. Результати розрахунків порівняйте з експериментальними величинами:

Симетрія	Частота, см <sup>-1</sup>		
A <sub>g</sub>	3026.4	1622.9	1342.2
A <sub>u</sub>	1023		
B <sub>1u</sub>	2988.7	1443.5	
B <sub>2g</sub>	939.6		
B <sub>2u</sub>	3105	826	
B <sub>3g</sub>	3086	1217	
B <sub>3u</sub>	949		

**6.15.** Розрахуйте частоти і форми нормальних коливань системи  $\text{SiH}_3\text{Cl}$ , група симетрії –  $C_{3v}$ . Результати розрахунків порівняйте з експериментальними величинами:

Симетрія	$A_1$	$A_1$	$A_1$	$E$	$E$	$E$
Частота, $\text{cm}^{-1}$	2201	949	551	2195	954	664

**6.16.** Розрахуйте частоти і форми нормальних коливань системи  $\text{AlH}_3$ , група симетрії –  $D_{3h}$ . Результати розрахунків порівняйте з експериментальними величинами:

$$R(\text{Al-H}) = 1.16 \text{ \AA}$$

Симетрія	$A'_1$	$A''_2$	$E'$	$E'$
Частота, $\text{cm}^{-1}$	1900	697.8	1882.8	783.4

**6.17.** Розрахуйте частоти і форми нормальних коливань системи бутатрієн,  $\text{CH}_2=\text{C}=\text{C}=\text{CH}_2$ , група симетрії –  $D_{2h}$ . Результати розрахунків порівняйте з експериментальними величинами:

Симетрія	Частота, $\text{cm}^{-1}$			
$A_g$	2995	2079	1430	878
$A_u$	736			
$B_{1u}$	2994	1608	1370	
$B_{2g}$	878	544		
$B_{2u}$	1060	215		
$B_{3g}$	3059	330		
$B_{3u}$	854	215		

**6.18.** Розрахуйте частоти і форми нормальних коливань діацетилену,  $\text{CH}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{CH}$ , група симетрії –  $D_{\infty h}$ . Результати розрахунків порівняйте з експериментальними величинами:

Симетрія	Частота, $\text{cm}^{-1}$		
$\Sigma_g^+$	3993	2184	874
$\Sigma_g^+$	3329	2020	
$\Pi_g$	627	482	
$\Pi_u$	630	231	

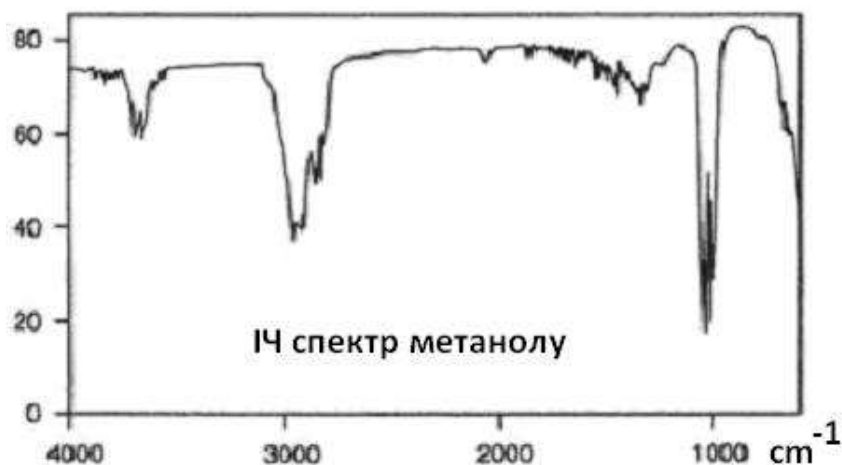
**6.19.** Розрахуйте частоти і форми нормальних коливань циклобутадієну,  $\text{C}_4\text{H}_4$ , група симетрії –  $D_{4h}$ . Розрахунок проведіть різними квантовохімічними методами (CASSCF включно). Зверніть увагу на неадекватність деяких розрахунків.

Симетрія	Частота, $\text{cm}^{-1}$			
$A_{1g}$	3140	1678	1059	989
$B_{1u}$	3124	1527	1028	
$B_{2g}$	531	3105	1244	719
$B_{3g}$	3093	576		

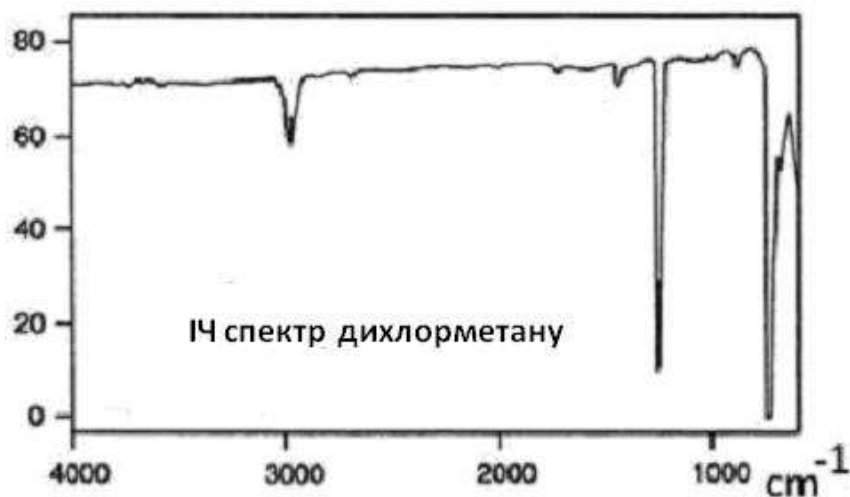
**6.20.** Розрахуйте частоти і форми нормальних коливань діборану, група симетрії –  $D_{2h}$  (див. задачу 1.11.) Результати розрахунків порівняйте з експериментальними величинами:

Симетрія	Частота, $\text{cm}^{-1}$			
$A_g$	2524	2104	1180	794
$A_u$	833			
$B_{1g}$	2591	915		
$B_{1u}$	1915	973		
$B_{2g}$	1768	850		
$B_{2u}$	2612	950	368	
$B_{3g}$	1012			
$B_{3u}$	2525	1602	1177	

**6.21.** Розрахуйте ІЧ спектр метанолу та зіставте його із експериментальним. Коливання яких функціональних груп відповідають експериментальним пікам ?



**6.22.** Розрахуйте теоретичний ІЧ спектр дихлорметану та зіставте із експериментальним. Коливання яких функціональних груп відповідають експериментальним пікам ?



**6.23.** Розрахуйте та проведіть аналіз частот і форм нормальних коливань молекули  $\text{SiCl}_2\text{Br}_2$ , група симетрії –  $C_{2v}$ . Результати розрахунків порівняйте з експериментальними величинами

Симетрія	$A_1$	$A_1$	$A_1$	$A_1$	$A_2$	$B_1$	$B_1$	$B_2$	$B_2$
Частота, $\text{cm}^{-1}$	568	326	182	110	122	508	176	603	191

**6.24.** Розрахуйте та проведіть аналіз частот і форм нормальних коливань молекули  $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$ , група симетрії –  $C_{2v}$ . Результати розрахунків порівняйте з експериментальними величинами

Симетрія	$A_1$	$A_1$	$A_1$	$A_1$	$A_2$	$B_1$	$B_1$	$B_2$	$B_2$
Частота, $\text{cm}^{-1}$	2224	954	527	188	710	2237	602	876	590

**6.25.** Розрахуйте та проведіть аналіз частот і форм нормальних коливань молекули  $\text{SiH}_2\text{F}_2$ , група симетрії –  $C_{2v}$ . Результати розрахунків порівняйте з експериментальними величинами

Симетрія	$A_1$	$A_1$	$A_1$	$A_1$	$A_2$	$B_1$	$B_1$	$B_2$	$B_2$
Частота, $\text{cm}^{-1}$	2245	982	870	323	730	2251	730	981	903

**6.26.** Розрахуйте та проведіть аналіз частот і форм нормальних коливань молекули  $\text{HBrF}_2$ , група симетрії –  $C_{2v}$ . Результати розрахунків порівняйте з експериментальними величинами

Симетрія	$A_1$	$A_1$	$A_1$	$B_1$	$B_1$	$B_2$
Частота, $\text{cm}^{-1}$	2600	(532)	(158)	1044	775	783

**6.27.** Розрахуйте та проведіть аналіз частот і форм нормальних коливань молекули  $\text{BClF}_2$ , група симетрії –  $C_{2v}$ . Результати розрахунків порівняйте з експериментальними величинами

Симетрія	$A_1$	$A_1$	$A_1$	$B_1$	$B_1$	$B_2$
Частота, $\text{cm}^{-1}$	1242	696	427	1421	366	604

**6.28.** Розрахуйте та проведіть аналіз частот і форм нормальних коливань молекули  $\text{C}_2\text{H}_2\text{F}_2$  (cis форма), група симетрії –  $C_{2v}$ . Результати розрахунків порівняйте з експериментальними величинами

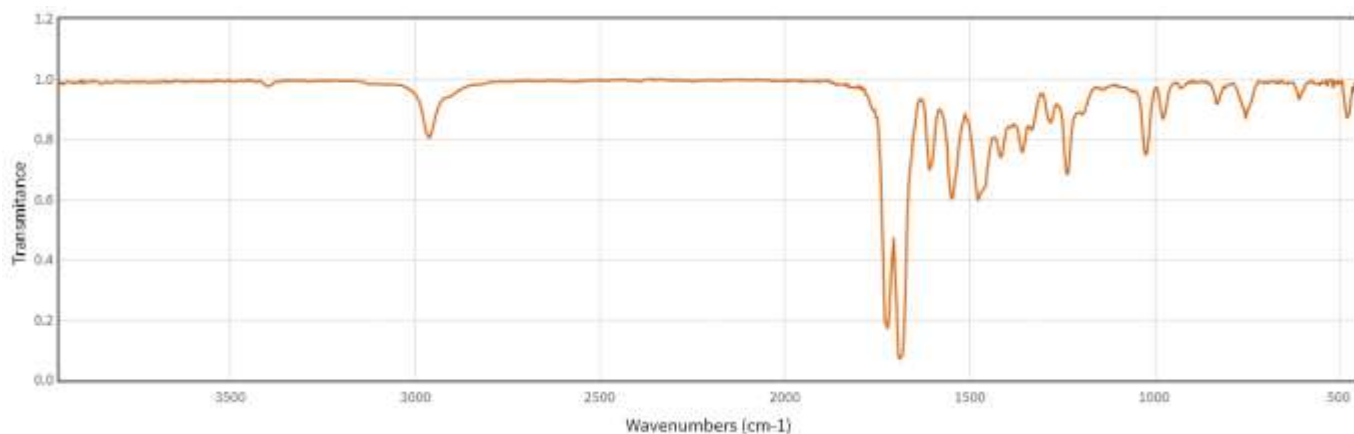


Сим.	Частота, $\text{cm}^{-1}$				
A <sub>1</sub>	3122	1716	1263	1015	237
A <sub>2</sub>	839	459			
B <sub>1</sub>	3136	1374	1130	769	
B <sub>2</sub>	756				

**6.29.** Розрахуйте та проведіть аналіз частот і форм нормальних коливань молекули C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>F<sub>2</sub> (trans форма), група симетрії – C<sub>2h</sub>. Результати розрахунків порівняйте з експериментальними величинами

Сим.	Частота, $\text{cm}^{-1}$				
A <sub>g</sub>	3111	1694	1286	1123	584
A <sub>u</sub>	875	329			
B <sub>u</sub>	3114	1274	1159	341	
B <sub>g</sub>	788				

**6.30.** Розрахуйте та проведіть аналіз частот і форм нормальних коливань молекули кофеїну. Проаналізуйте відповідність розрахованих і експериментальних даних. Спектр в газовій фазі див. нижче.



## VII. РОЗРАХУНКИ ТЕРМОДИНАМІЧНИХ ПАРАМЕТРІВ ХІМІЧНИХ ПРОЦЕСІВ

Квантова хімія дає можливість обчислити ряд важливих термодинамічних характеристик хімічних процесів. При цьому вважається, що термодинаміка системи відповідає ідеальному газу. В такому разі повна енергія системи ( $E$ ) включає ряд компонент, що відповідають певним рухам молекулярної системи:

$$E = E_{\text{elect}} + E_{\text{vibr}}(T) + E_{\text{rot}}(T) + E_{\text{trans}}(T). \quad (6)$$

В (6) перша величина ( $E_{\text{elect}}$  – Total Energy) є результатом квантовохімічного розрахунку електронної енергії молекули за даної оптимальної геометрії (включає також енергію між'ядерного відштовхування). Для звичайних систем  $E_{\text{elect}}$  не залежить від температури, оскільки інтервал між основним та нижчими збудженими електронними станами є надто великим.  $E_{\text{vibr}}(T)$ ,  $E_{\text{rot}}(T)$  та  $E_{\text{trans}}(T)$  – відповідно коливальна, обертальна та трансляційна складові енергії. Ці величини залежать від температури ( $T$ ). Для розрахунку відносних заселень використовується Больцманівський розподіл:

$$N_1 / N_2 = e^{-1059(E_1 - E_2)}. \quad (7)$$

В цій формулі вважається, що енергії ( $E_1$  та  $E_2$ ) двох станів задані в атомних одиницях, а температура,  $T = 298$  К.

Константи хімічної рівноваги можуть бути розраховані за допомогою вільної енергії системи ( $\Delta G$ ), за даної температури

$$k = e^{-\Delta G/RT}. \quad (8)$$

Запишемо також вираз для константи реакції (unimolecular rate constant):

$$k_r = \frac{k_B T}{h} e^{-\Delta G^\ddagger/RT}, \quad (\text{сек}^{-1}). \quad (9)$$

Тут  $k_B = 1.381 \cdot 10^{-23}$  Дж/К, – константа Больцмана,  $T$  – температура (К),  $h = 6.626 \cdot 10^{-34}$  Дж·сек – константа Планка,  $R = 8.314$  Дж/моль – газова стала  $\Delta G^\ddagger$  – вільна енергія Гібса, що відповідає процесу перехідний стан – реактанти (продукти).

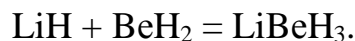
Ентальпія реакції розраховується через енергії відповідних реагентів та продуктів. Спочатку вираховуємо зміну електронної енергії під час перетворення,  $\Delta E = E_{\text{products}} - E_{\text{reagents}}$ . Далі розраховуємо ентальпію:

$$\Delta H = \Delta E + \Delta \mu RT, \quad (10)$$

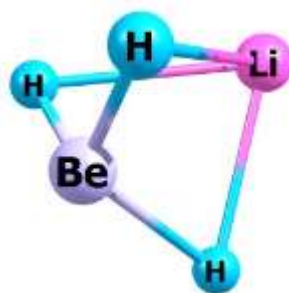
де  $\Delta \mu$  – зміна кількості молей у ході реакції.

Таким чином, при розрахунках термодинаміки хімічних перетворень спочатку має бути оптимізовано геометрію продуктів та реагентів (**RUNTYPE=OPTIMIZE**). Далі необхідно розрахувати частоти нормальних коливань (**RUNTYPE=HESSIAN**) для кожної молекули чи комплексу. Ці дані супроводжуються інформацією щодо термодинамічних поправок за рахунок коливальних, обертальних та трансляційних ступенів руху систем що досліджуються.  $\Delta G$ ,  $\Delta H$ ,  $\Delta E$ , а також ентропії та теплоємності дивись в \*.out файлі. Ряд цікавих завдань стосовно цієї теми дивись в [38].

**Приклад 7.** В методі HF обчисліть ентальпію реакції:



Структура комплексу має вигляд:



Розрахунок енергій комплексу та реагентів дає змогу знайти енергетичний ефект реакції (табл. 13).

$$\Delta E = E(\text{LiBeH}_3) - E(\text{BeH}_2) - E(\text{LiH}),$$

Відповідна ентальпія реакції (тут зручно використовувати одиниці ккал/моль):

$$\Delta H^{298} = \Delta E \cdot 627.51 + (1 - 2)RT,$$

де  $RT \approx 0.5924$ , ккал/моль для  $T = 298^\circ\text{K}$ .

Отже, ентальпія процесу складає  $\approx 32$  ккал/моль. Внесок кореляційних ефектів в розрахунку V3LYP/6-31G(d) дорівнює  $\approx 6$  ккал/моль (тобто  $\approx 19\%$  від загальної величини).

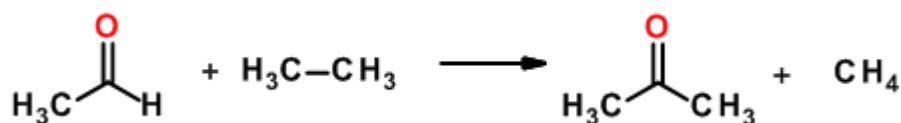
**Таблиця 13.** Енергетичні характеристики утворення комплексу **LiBeH<sub>3</sub>**.

Базис	E(LiH) (ат. од.)	E(BeH <sub>2</sub> ) (ат. од.)	E(LiBeH <sub>3</sub> ) (ат. од.)	$\Delta E$ (ат. од.)	$\Delta H^{298}$ (ккал/моль)
HF/6-31G	-7.973012	-15.742339	-23.749329	-0.03398	-21.91
HF/6-31G(d)	-7.974331	-15.748891	-23.761728	-0.03851	-24.76
V3LYP /6-31G(d)	-8.075424	-15.900717	-24.024097	-0.04796	-30.69
V3LYP /6-311G(d,p)	-8.079705	-15.906066	-24.035341	-0.04957	-31.70
MP2 /6-311G(d,p)	-8.001984	-15.806420	-23.858516	-0.05011	-32.04

### Лабораторна робота

Для розв'язку запропонованих нижче завдань корисним є таблиця переводу різних енергетичних одиниць (дивись додаток **Б**). При розрахунках ентальпій слід використовувати також методи, що ураховують кореляційні ефекти.

**7.1.** Розрахуйте тепловий ефект *ізодесмічної*<sup>4</sup> реакції. Який внесок коливальних складових та електронної кореляції в тепловий ефект реакції?



Отримані дані зіставте із експериментальною оцінкою ентальпії процесу  $\Delta H^0 = -9.9 \pm 0.3$  ккал/моль.

<sup>4</sup> *Ізодесмічними* [12] (з грецької *isos*– рівний, *desmos*– зв'язок,) називають такі реакції, в ході яких кількість хімічних зв'язків певного типу (C–H, C–C, C=O тощо) остається незмінною. Таким чином точність опису продуктів і реагентів є близькою. Отже маємо надію, що зможемо адекватно і достатньо точно описати термодинаміку перетворення.

**7.2.** Оцініть енергію спорідненості до протону (*Proton Affinity*, PA) ряду сполук. Отримані дані зіставте з експериментальними величинами (таблиця нижче). В якій мірі розраховані величини корелюють з експериментальними? Дивись сучасне обговорення цього питання в [39].

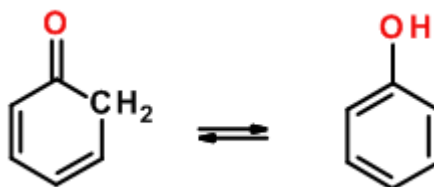
№		PA (eV), [39]
1	CH <sub>4</sub>	5.63
2	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	6.18
3	NH <sub>3</sub>	8.85
4	CH <sub>3</sub> -NH <sub>2</sub>	9.28

**7.3.** Оцініть співвідношення кетонної і енольної форм у таутомерній рівновазі.



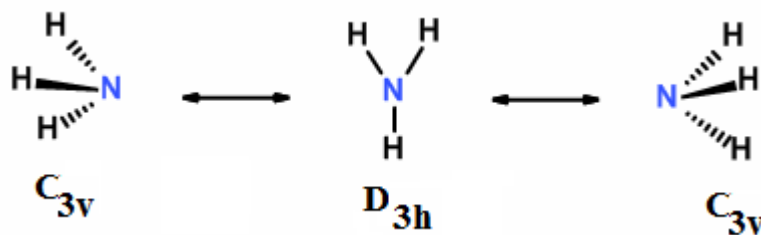
Яка форма має нижчу енергію?

**7.4.** Розрахуйте відносні кількості циклогексатієнона та фенола при кімнатній температурі



Який з таутомерів має нижчу енергію? Чи можливо очікувати, що обидва ізомери рівноймовірно існують при кімнатній температурі? А при 100° C?

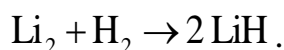
**7.5.** Знайдіть ентальпію процесу інверсії азоту в аміаку.



Результати порівняйте з експериментальною величиною отриманою методом мікрохвильової спектроскопії.  $\Delta H^{298} = 5.05 \div 5.78$  ккал/моль. Зверніть увагу на те, що деякі (слабкі, без поляризаційних функцій) базиси дають принципово невірну оцінку бар'єру. Який внесок коливальної компоненти в бар'єр активації процесу? Розрахуйте відносну кількість плоских та тетраедричних систем при  $T = 100$  К,  $298$  К та  $400$  К. Результати розрахунків оформіть у вигляді таблиці:

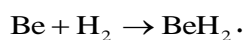
Метод/базис	$E(D_{3h})$	$E(C_{3v})$	$\Delta E = E(D_{3h}) - E(C_{3v})$	$\Delta H^{298}$ , ккал/моль
HF/6-31G				
HF/6-31G(d,p)				
B3LYP/6-31G				
B3LYP/6-31G(d,p)				

**7.6.** Обчисліть ентальпію реакції. Методи: HF/6-311(3d,3p), B3LYP/6-311(3d,3p), MP2/6-311(3d,3p):



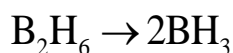
Результати порівняйте з експериментальною ентальпією  $\Delta H^{298} = 62.6$  кДж/моль.

**7.7.** Обчисліть ентальпію реакції утворення гідриду берилію



Результат розрахунків порівняйте з експериментальною величиною  $\Delta H^{298} = -205$  кДж/моль.

**7.8.** Обчисліть ентальпію реакції дисоціації діборану HF/6-31G(d), B3LYP/6-31G(d), MP2/6-31G(d).



Експериментальна величина:  $\Delta\text{H}^{298} = 36.2 \div 41$  ккал/моль. Дослідить вплив кореляційних ефектів на цю величину.

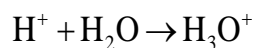
**7.9.** Розрахуйте  $\Delta\text{H}^0$  для ізодемічної реакції (експ. =  $59.5 \pm 0.2$  ккал/моль)



**7.10.** Обчисліть і порівняйте з експериментальними даними теплоти ізомеризації реакцій

	Реакція	Експеримент [22], (кДж/моль)
A	$\text{H}_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{CH} \rightarrow \text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{CH}_2$	6
B	$\text{H}_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{CH} \rightarrow \triangle$	86
C	$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}_2 \rightarrow \triangle$	32.9

**7.11.** Оцініть ентальпію реакції утворення гідроксоній іона (у вакуумі):

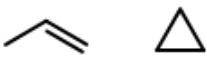
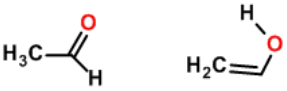
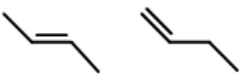
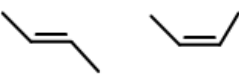
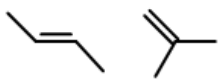


При розрахунках зважте на те, що повна енергія іона гідрогену включає лише трансляційну складову:

$$E_{\text{trans}}(\text{H}^+) = \frac{3}{2} RT.$$

Зверніть увагу на наявність заряду в  $\text{H}_3\text{O}^+$ . Розрахунок  $\text{H}_2\text{O}$  і  $\text{H}_3\text{O}^+$  необхідно провести у базисах 6-31G, 6-311G, 6-31G(d,p) и 6-311G(d,p). Методи: HF, DFT(B3LYP), MP2. Результати порівняйте з експериментальними величинами гідратації протона:  $\Delta\text{H}^{298} = -163.5$  ккал/моль.

**7.12.** Оцініть різниці енергій ізомерів представлених у таблиці. Який внесок нульових коливань у шукану величину ?

Ізомерна пара	$\Delta H_f^{298}$ (кДж/моль)	Ізомерна пара	$\Delta H_f^{298}$ (кДж/моль)
	32.9		43
	10.2	$\text{CH}_3\text{CN}$ $\text{CH}_3\text{NC}$	89.5
	3.1		-5

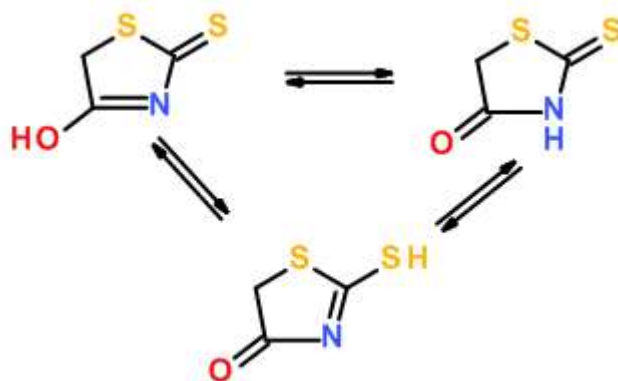
Зважте на те, що експериментальну величину оцінено як різницю відповідних теплот утворення  $\Delta H_f^{298}$ .

**7.13.** Оцініть ентальпію процесу ізомеризації



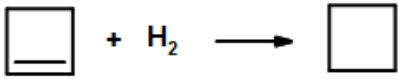

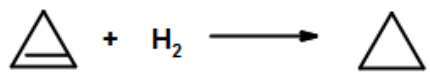





**7.14.** Використовуючи напівемпіричні (AM1, PM3, MNDO) та неемпіричні (HF, B3LYP, MP2; базиси – 6-31(d,p), 6-31(2d,2p)) методи квантової хімії розрахуйте стандартні ентальпії утворення молекул аміаку, гідрозину та пропану із простих речовин. Порівняйте отримані величини із експериментальними даними (-11.0, 12.1, -25 ккал/моль відповідно).

**7.15.** Дослідіть таутомерні перетворення роданіну:





## 7.16. Оцініть ентальпію процесів

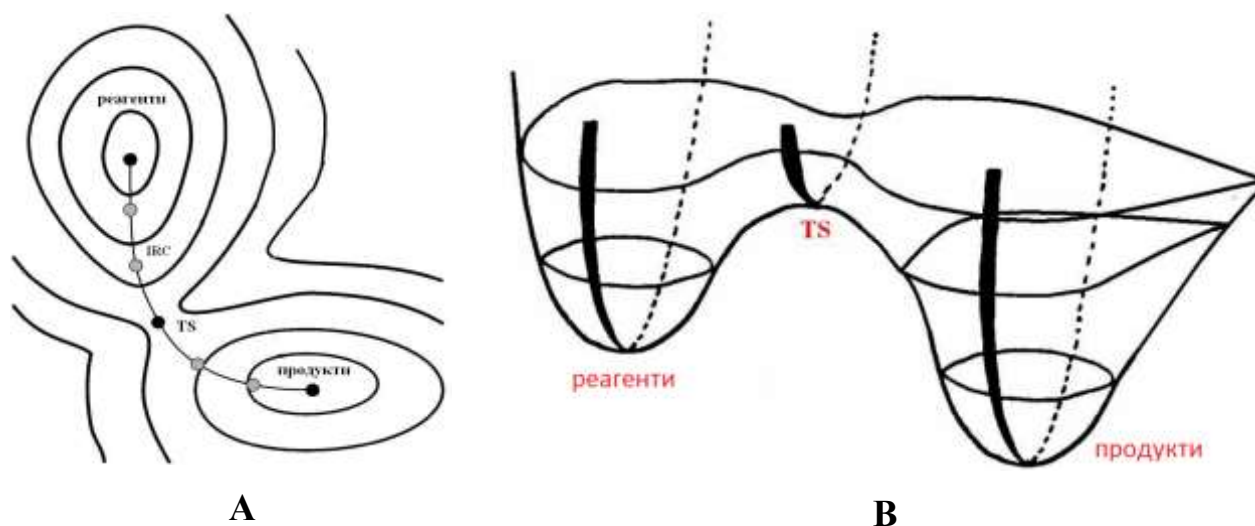
Реакція	$\Delta H$ (ккал/моль)
$C_2H_4 + H_2 \rightarrow C_2H_6$	-31
 + $H_2 \rightarrow$ 	-29
 + $H_2 \rightarrow$ 	-52
 + $C_2H_6 \rightarrow$  + $CH_4$	-3.8
 + $C_2H_6 \rightarrow$ 2 	-5.9

## VIII. РОЗРАХУНКИ ПЕРЕХІДНИХ СТАНІВ ХІМІЧНИХ ПЕРТВОРЕНЬ

При розрахунках енергії та геометрії *перехідного стану* (transition state, TS), який є сідловою точкою на поверхні потенціальної енергії, ППЕ і, далі, реакційного шляху (рис. 6), слід мати на увазі, що успішність у отриманні шуканих параметрів суттєво залежить від обраної стартової геометрії перехідного стану. Зауважте, що на гіперповерхні ППЕ може бути багато сідловин !

Після того, як за допомогою графічного редактору було сформовано приблизну геометрію перехідного стану слід розрахувати частоти коливань (**RUNTYPE=HESSIAN**). Коректно обране стартове наближення приводить до уявної частоти, якій відповідає такий рух ядер, що гарантує перехід до двох (продукти та реагенти) стаціонарних точок на ППЕ. Результати розрахунків частот – блок **\$HESS**, що знаходиться у файлі з розширенням **\*.dat**, мають бути

введені у вхідний файл **GAMESS**. Далі проводиться власне розрахунок сідлової точки (**RUNTYP=SADPOINT**). При цьому, у блоці **\$STATPT** можна збільшити кількість ітерацій оптимізаційної процедури за допомогою параметру **NSTEP** та точність розрахунку геометрії – **OPTTOL**.



**Рисунок 6.** Реакційний шлях від продуктів до реагентів. А – погляд на ППЕ «зверху», В – погляд «збоку».

Закінчивши розрахунок перехідного стану необхідно знову розрахувати частоти коливань (**RUNTYP=HESSIAN**). Тепер отримані коливання будуть відповідати істинному перехідному стану. Отже, в такому розрахунку, повинна з'явитися одна, і лише одна уявна частота, ядерні рухи якої відповідають переходу до продуктів та реагентів системи.

Інформація щодо геометрії перехідного стану дає можливість знайти оптимальну лінію найшвидшого спуску до реагентів та продуктів реакції. Для цього методу в літературі поширено скорочення IRC (*Intrinsic Reaction Coordinate* [52,53]) або RPF (*Reaction Path Following*). Метод реалізується за допомогою ключа **RUNTYP=IRC**. Група **\$HESS**, яка відповідає істинному перехідному стану має бути введена в вхідний файл. Важливі параметри розрахунку описані в блоці **\$IRC**. Серед них **STRIDE** – крок з яким вираховуються наступні точки лінії, що іде від перехідного стану; **NPOINT** –

кількість точок, які мають бути знайдені на лінії IRC; **FORWRD=.TRUE.** або **FORWRD=.FALSE.** регулює напрям руху від перехідного стану до продуктів, чи до реагентів. Параметри **SADDLE=.TRUE.** та **TSENGY=.TRUE.** вказують на те, що геометрія та енергія перехідного стану вже знайдена у попередньому розрахунку і вказана в групі **\$DATA.**

Отже, для розрахунку IRC, відповідний блок повинен мати наприклад такий вигляд:

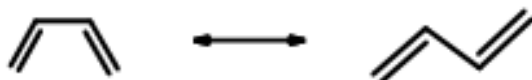
**\$IRC**

**STRIDE=0.1 NPOINT=30 FORWRD=.F. SADDLE=.T. TSENGY=.T.**

**\$END**

Для опису термодинаміки реакційних перетворень використовуйте формули (6-10), розділ VII.

**Приклад 8.** Дослідить енергетику *цис-транс* ізомеризації молекули 1,3-бутадієну.



Обираємо для розрахунків методи HF (**SCFTYP=RHF**), B3LYP (**DFTTYP=B3LYP**) та MP2 (**MPLEVL=2**). Базис АО – 6-31G(d,p). Перш за все знайдемо геометрії та енергії *цис-* і *транс-* форм. Отже, проводимо розрахунки з параметром **RUNTP=OPTIMIZE.** Оскільки *цис* форма може бути стерічно напруженою розраховуємо для неї частоти коливань з метою перевірки на наявність локального мінімуму (**RUNTP=HESSIAN**). Згідно з наших HF-розрахунків *цис* форма не є локальним мінімумом (одна уявна частота). Нижче *цис* конформації на 0.6 ккал/моль розташована *цисоїдна, гош*, конформація, структура якої має вигляд:



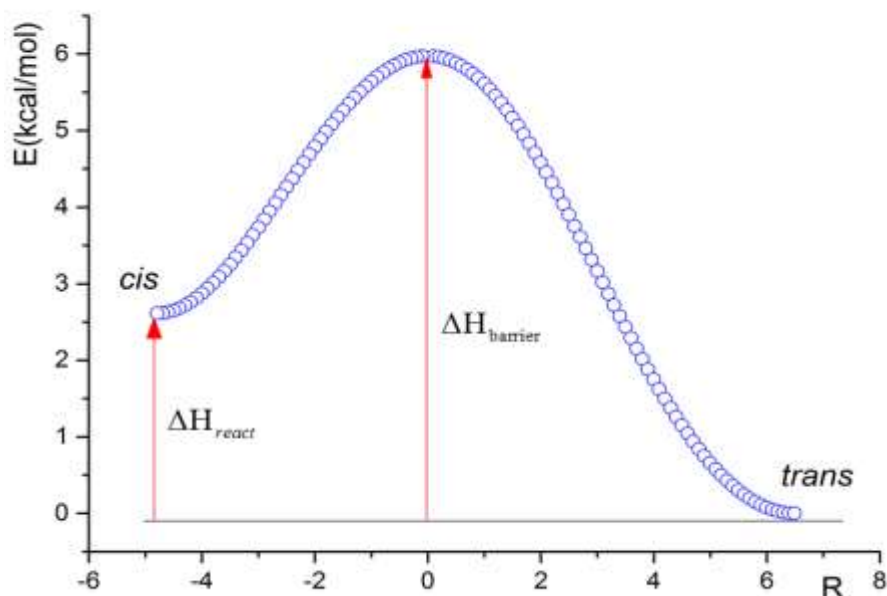
Дієдральний кут  $C_2-C_1-C_3-C_4$  такої конформації складає  $30^\circ$ . В [табл. 14.](#) представлено отримані енергії та обчислені на їх основі ентальпії бар'єрів переходів.

**Таблиця 14.** Енергетичні параметри ізомеризації бутадієну. Розрахунки в базисі 6-31G(d,p). Енергії наведені в ат. од., різницеві характеристики – в ккал/моль.

	HF	B3LYP	MP2
$E_{гош}$	-154.925529	-155.886390	-155.466769
$E_{транс}$	-154.930324	-155.891980	-155.470933
$E_{TS}$	-154.920668	-155.879986	-155.461412
$E_{TS}-E_{транс}$	6.06	7.53	5.97
$\Delta H_{TS-транс}^{298}$	5.28	6.72	5.32
$E_{TS}-E_{гош}$	3.05	4.02	3.36
$\Delta H_{TS-гош}^{298}$	2.29	3.26	2.67
$E_{гош}-E_{транс}$	3.01	3.51	2.61
$\Delta H_{гош-транс}^{298}$	2.99	3.47	2.64

Як бачимо енергії *гош-транс* переходу незначно корегуються з урахуванням коливально-обертальних внесків у ентальпію. Разом з тим їх урахування при розрахунках енергій *TS-гош* та *TS-транс* вносить деякі корекції.

Згідно з експериментальними даними ентальпія  $\Delta H_{гош-транс}^{298} \sim 3$  ккал/моль, а величина бар'єру  $\Delta H_{TS-транс}^{298} \sim 5-6$  ккал/моль, що непогано узгоджується із нашими розрахунками. Графік лінії IRC представлено на [рис. 7.](#)

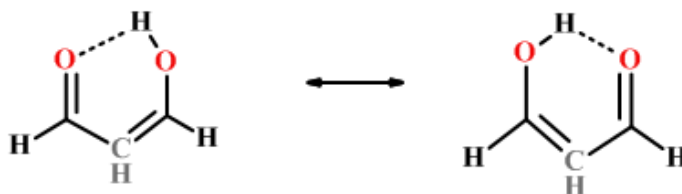


**Рисунок 7.** IRC-лінія для *gou* (*cis*) – *транс* ізомеризації бутадієну. Розрахунок MP2/6-31G(d,p)

### Лабораторна робота

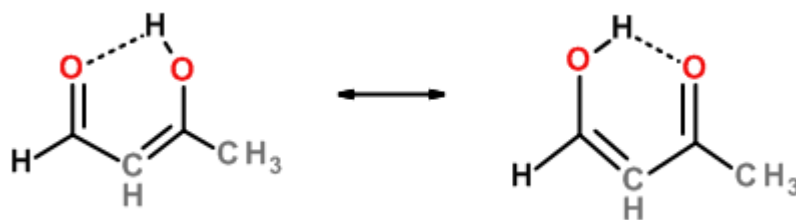
В усіх описаних нижче завданнях вважається, процес проходить через один певний перехідний стан. При розрахунках необхідно пересвідчитись, що перехідний стан утримує *лише одну уявну частоту* ! Опишіть енергетику процесу.

**8.1.** Опишіть внутрішньомолекулярний перенос протону в енольній формі молонного альдегіду.



Розрахуйте відповідні енергетичні характеристики: енергії таутомерів, висоту бар'єра (енергію перехідного стану). Детально опишіть геометрію перехідного стану. Методом IRC розрахуйте профіль реакційного шляху.

**8.2.** Опишіть енергетику переносу протону

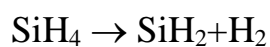


8.3. Опишіть енергетику процесів ізомеризації



Розрахуйте лінію IRC. Опишіть геометричну будову перехідного стану.

8.4. Опишіть енергетику процесу



Розрахуйте лінію IRC. Опишіть геометричну будову перехідного стану.

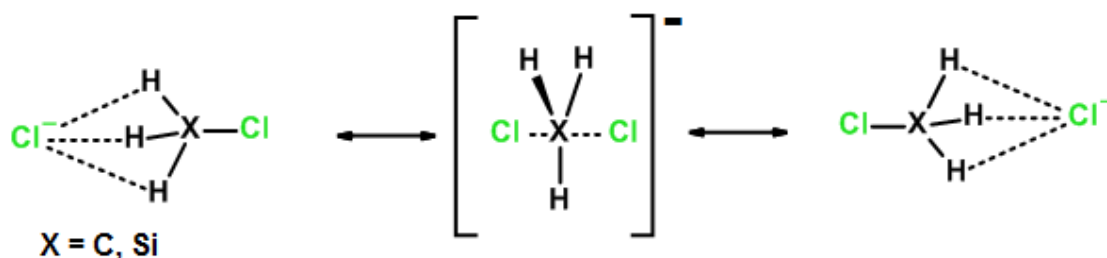
8.5. Опишіть енергетику *cis-trans* ізомеризації гліоксалу



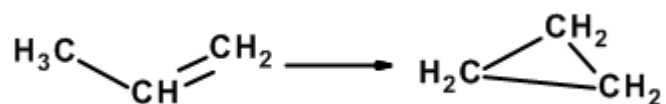
Розрахуйте лінію IRC. Опишіть геометричну будову перехідного стану.

Отриману ентальпію ізомеризації порівняйте із експериментальною величиною (4.45 ккал/моль).

8.6. Порівняйте профілі ППЕ реакцій нуклеофільного заміщення метилхлорида ( $\text{CH}_3\text{Cl}$ ) та  $\text{SiH}_3\text{Cl}$ .

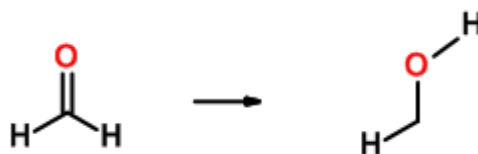


8.7. Дослідить енергетику реакції циклізації

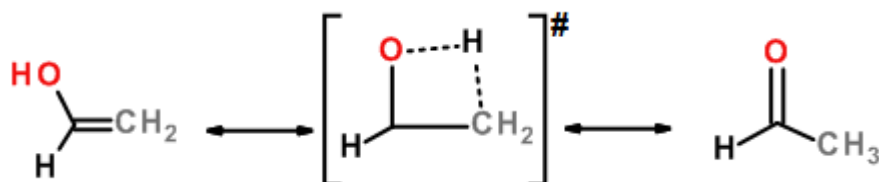


Експериментальна величина теплового ефекту реакції складає 32 кДж/моль

**8.8.** Побудуйте IRC-лінію для реакції «водневого зсуву».

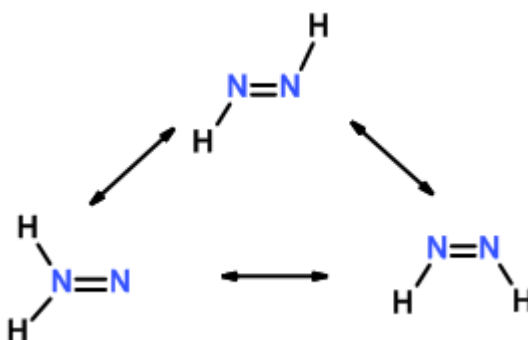


**8.9.** Опишіть енергетику кето-енольної таутомерії

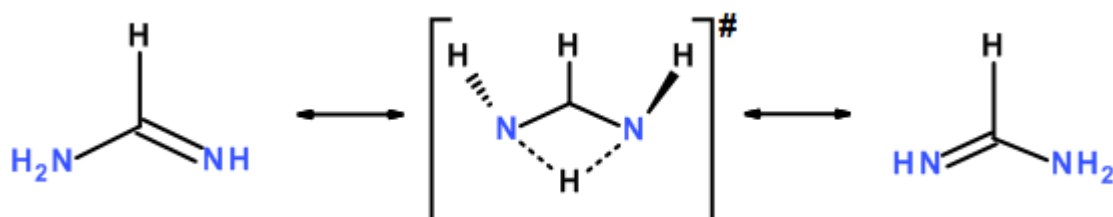


Яка геометрія перехідного стану? Чи суттєво залежить бар'єр реакції від урахування ефектів електронної кореляції?

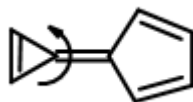
**8.10.** Опишіть геометрії систем та відповідні перехідні комплекси перетворень



**8.11.** Перенос протону у формаміді проходить через відповідний перехідний стан. Опишіть енергетику процесу.



8.12. Для молекули каліцену

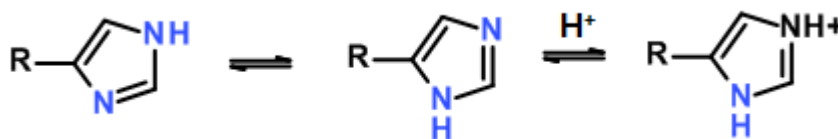


розрахуйте величину бар'єру обертання циклопропенового фрагменту відносно подвійного зв'язку. Дослідіть зарядовий розподіл та дипольний моменту цієї системи у двох геометричних конфігураціях.

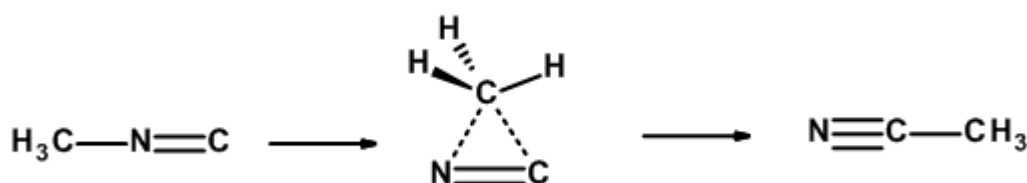
8.13. Опишіть IRC реакції внутрішньомолекулярного переносу протону.



8.14. Опишіть IRC та енергетику реакцій взаємних протолітичних перетворень імідазола ( $R = H, CH_3-$ ).

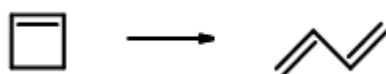


8.15. Експериментальна константа реакції ізомеризації ізоціанометану в ацетонітрил дорівнює  $k_f = 3.6 \cdot 10^{-15}$  сек. ( $T = 298$  K).



Проведіть теоретичні оцінки термодинаміки цього процесу.

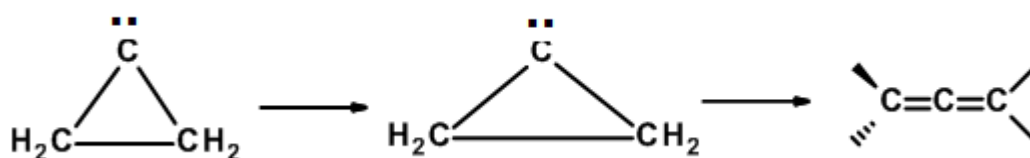
8.16. Опишіть енергетику та геометрію перехідного стану електроциклічної реакції:





Отримані дані порівняйте із експериментальними величинами – енергія активації =  $32.9 \pm 0.5$  ккал/моль, тепловий ефект =  $-11.4 \pm 0.5$  ккал/моль. Для виконання розрахунку оберіть бази 6-31G, 6-31G(d) і методи RHF та B3LYP.

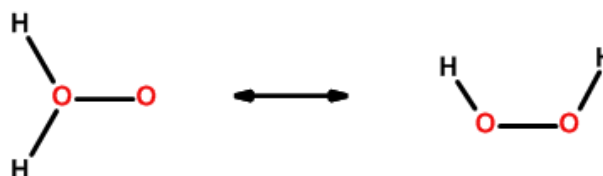
**8.17.** Оцініть термодинаміку та геометрію перехідного стану процесу ізомеризації карбену:



**8.18.** Розрахуйте енергії активації процесів та порівняйте їх з наведеними теоретичними оцінками (метод Гартрі-Фока ?)



**8.19.** Для молекули оксиду розрахуйте перехідний стан і енергетику ізомеризації в перекис водню. Методи розрахунку – Гартрі-Фок, MP2, DFT.



## ІХ. РОЗРАХУНКИ СИСТЕМ ІЗ ВІДКРИТОЮ ЕЛЕКТРОННОЮ ОБОЛОНКОЮ

За замовченням вважається, що HF розрахунок проводиться для парноелектронних системи із замкненою оболонкою і нульовим спіном (**SCFTYP=RHF**). При проведенні розрахунків систем із ненульовим спіном в групі **\$CONTRL** необхідно ввести мультиплетність шуканого стану. А саме **MULT=2** для дублетів (спін = 1/2), або **MULT=3** для триплетів (спін = 1) тощо. Для іон-радикальних систем слід вказати також загальний заряд системи **ICHARG**.

Розрахунки систем із відкритою оболонкою зазвичай проводяться необмеженим методом Гартрі-Фока (*Unrestricted Hartree-Fock*, UHF) або, значно рідше, обмеженим методом Гартрі-Фока для відкритих оболонок (*Restricted Open-Shell Hartree-Fock*, ROHF). Ці методи «включаються» за допомогою відповідних опцій групи **\$CONTRL**. А саме **SCFTYP=UHF**, або **SCFTYP=ROHF** відповідно.

Для відкритої оболонки реалізовано також відповідні варіанти теорії DFT. Вони визначаються комбінацією параметру **DFTTYP=** та **SCFTYP=UHF**, чи **SCFTYP=ROHF**.

Теорія збурень другого порядку (**MPLEVL=2**) також представлена двома варіантами – обмеженим та необмеженим. Вони «вмикаються» за допомогою вибору референсного стану: **SCFTYP=ROHF** або **SCFTYP=UHF**.

При розрахунках систем необмеженими методами (UHF) слід мати на увазі контроль величини  $\langle S^2 \rangle$ , яка повинна дорівнювати 2 для триплетних та  $3/4 = 0.75$  для дублетних станів. Якщо середнє значення  $\langle S^2 \rangle$  суттєво відхиляється від цих теоретичних значень, то результати розрахунків необмеженими методами не є адекватними тим станам, що розраховуються. У [табл. 15](#) представлено «ідеальні» значення характеристик різних спінових станів.

**Таблиця 15.** Основні спінові характеристики електронних станів

Спін, S	Проекції спіну, S <sub>z</sub>	Мультиплетність, M = 2s + 1	$\langle S^2 \rangle = S(S + 1)$
0	0	1, синглет	0
1/2	-1/2, 1/2	2, дублет	3/4
1	-1, 0, 1	3, триплет	2
3/2	-3/2, -1/2, 1/2, 3/2	4, кваттет	15/4
2	-2, -1, 0, 1, 2	5, квінтет	6

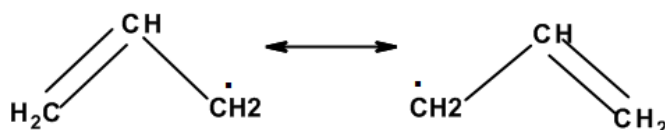
Важливою характеристикою системи з ненульовим спіном є спінова густина, яка характеризує просторовий розподіл неспарених електронів.

$$Q = \rho_{\alpha} - \rho_{\beta} \quad (11)$$

В (11)  $\rho_\alpha$  та  $\rho_\beta$  електронні розподіли  $\alpha$ - та  $\beta$ - електронів відповідно. Зазвичай спінова густина на атомах,  $Q_i$ , є величиною, що нормована на число неспарених електронів системи із спіном  $s - n_s$ .

$$\sum_i Q_i = n_s. \quad (12)$$

**Приклад 9.** Для молекули алільного радикалу розрахуйте оптимальну геометрію та спінові властивості в найнижчому дублетному стані.



Зверніть увагу на те, що периферійні  $\text{CH}_2$  групи алілу за симетрії ( $C_{2v}$ ) є еквівалентними, тому структура радикалу описується за допомогою двох валентних схем.

Молекула алілу є  $\pi$ -електронним радикалом. Отже спінова мультиплетність дорівнює  $M = 2s + 1 = 2$ . Для розрахунку обираємо базис 6-31(d,p). Вхідний файл для розрахунку UHF/6-31(d,p) має вигляд.

----- початок вхідного файлу -----

```

$CONTRL SCFTYP=UHF
      RUNTYP=OPTIMIZE COORD=CART MULT=2
$END
$BASIS GBASIS=N31  NGAUSS=6  NDFUNC=1  NPFUNC=1 $END
$DATA
Allile radical, basis 6-31G(d,p)
C1
c 6      1.203096361      0.000000000      0.159346112
c 6      -0.000790952      0.000000000     -0.535459859
c 6      -1.204434759      0.000000000      0.159767863
h 1      2.138304291      0.000000000     -0.380826201
h 1      1.203295342      0.000000000      1.239346094
h 1      -0.000965022      0.000000000     -1.615459845
h 1      -2.139693780      0.000000000     -0.380315985
h 1      -1.204531581      0.000000000      1.239767859
$END

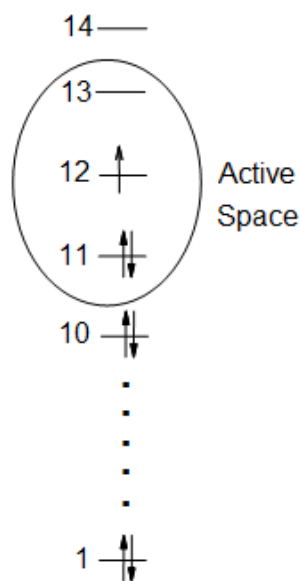
```

----- вхідний файл закінчено -----

Для розрахунку методом MCSCF у повному активному просторі (див. розділ IV) – CASSCF, можна скористатися двома варіантами розрахунку. Але наперед проведемо розрахунок методом ROHF і отримаємо МО (блок **\$VEC**). Усього 55 МО, з них 11 МО зайняті двома електронами, одна МО зайнята неспареним електроном, інші МО – вакантні.

В якості *активного простору* обираємо три орбіталі (11, 12 та 13) та три електрони, що розподілені серед них – CASSCF(3,3) (рис. 8). В CASSCF розрахунку з детермінантним базисом в групі **\$MCSCF** вказуємо **CISTEP=ALDET**.

В групі **\$DET** визначаємо кількість основних орбіталей **NCORE**, активних орбіталей **NACT** і активних електронів **NELS=3**. Ідентичний розрахунок в спін-адаптованому варіанті MCSCF реалізується за допомогою параметру **CISTEP=GUGA**. В групі **\$DRT** необхідно вказати кількість основних орбіталей **NMCC** – двічі зайняті орбіталі, що не входять в активний простір.



**Рисунок 8.** Можливий активний простір для CASSCF розрахунку радикалу аліл.

Також необхідно вказати (для активного простору) кількість двічі зайнятих орбіталей – **NDOC**, кількість однократно зайнятих орбіталей – **NALP**, та кількість вакантних орбіталей – **NVAL**.

----- початок вхідного файлу -----

```

$CONTRL SCFTYP=MCSCF RUNTYP=OPTIMIZE
      COORD=UNIQUE MULT=2
$END
$SYSTEM MEMORY=4000000 $END
$GUESS GUESS=MOREAD NORB=55 $END
$BASIS GBASIS=N31 NGAUSS=6 NDFUNC=1 $END
$STATPT OPTTOL=1D-5 NSTEP=20 $END
$MCSCF CISTEP=GUGA $END
$DRT NMCC=10 NDOC=1 NALP=1 NVAL=1 IEXCIT=3 $END
$DET NCORE=10 NACT=3 NELS=3 SZ=0.5 IROOT=1 $END
$DATA

```

Аллильный радикал

C1

```

C      6.0  1.2304955173 -0.0000000000  0.1513660314
C      6.0 -0.0007780001 -0.0000000000 -0.4935671804
C      6.0 -1.2318821898  0.0000000000  0.1516894963
H      1.0  2.1510196184 -0.0000000000 -0.4005949493
H      1.0  1.2977345513  0.0000000000  1.2242123988
H      1.0 -0.0009204371  0.0000000000 -1.5714643430
H      1.0 -2.1525514652 -0.0000000000 -0.4000291081
H      1.0 -1.2988376947  0.0000000000  1.2245536915

```

\$END

\$VEC

```

1 1 3.59188545E-02 8.36300724E-04 1.87657746E-04 0.00000000E+00
1.09163783E-04
1 2 3.75060853E-03-1.59299455E-03 0.00000000E+00-3.30672682E-04-
4.70472262E-04
1 3-1.76851816E-04-4.07205046E-04 0.00000000E+00-1.71789663E-04
0.00000000E+00 .....

```

----- вхідний файл закінчено -----

Результати розрахунків приведено в [табл. 16](#).

**Таблиця 16.** Розраховані характеристики алільного радикалу.

	E, ат. од.	$\langle S^2 \rangle$	Q <sub>1</sub> , Q <sub>2</sub> , Q <sub>3</sub> (за Малікеном) <sup>5</sup>	R(CH <sub>2</sub> -CH), Å	Кут, град C-C-C
<b>ROHF</b>	-116.445793	0.75	0.167	1.332	
			0.001	1.435	124.7
			0.832		
<b>UHF</b>	-116.468100	0.973	1.027		124.6
			-0.796	1.390	
			1.027		
<b>CASSCF(3,3)</b>	-116.483586	0.75	–	1.390	124.7
<b>R-B3LYP</b>	-117.172444	0.75	0.496		125.0
(restricted open Shell)			0.009	1.384	
			0.496		
<b>U-B3LYP</b>	-117.176597	0.782	0.702		125.0
(unrestricted open Shell)			-0.278	1.387	
			0.702		
<b>U-MP2</b>	-116.810216	0.961	0.750		124.4
(unrestricted MP2)			-0.336	1.378	
			0.750		

Перш за все звернемо увагу на те, що ROHF розрахунок хоч і характеризується точним значенням  $\langle S^2 \rangle$ , але порушує просторову симетрію системи – довжини зв'язків **CH<sub>2</sub>-CH** виявляються нерівними. Несиметричними виявляються також спінові густини на периферійних атомах вуглецю. Ці обставини є типовими для методу ROHF. Методи, що базуються на ідеї «різні орбіталі для різних спінів» (UHF, U-MP2, U-B3LYP) хоч і характеризуються помітним відхиленням  $\langle S^2 \rangle$  від точної величини 0.75, але дають адекватний опис як геометрії так і спінової густини. Так, для центрального атому вуглецю, експериментальні дані свідчать про від'ємні значення спінової густини (переважна густина «β-електронів», див. формулу (11)).

### Лабораторна робота

При дослідженні парноелектронних систем що приведені нижче слід розрахувати величини синглет-триплетного розщеплення (різниця між енергією

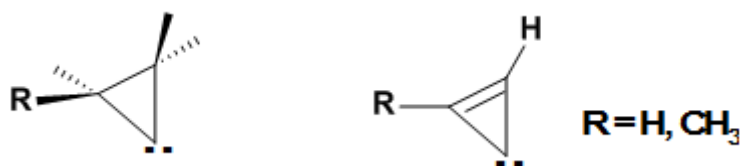
<sup>5</sup> Дивись розділ XI.

синглетного та триплетного станів,  $\Delta E_{ST}$ ), з'ясувати яка мультиплетність основного стану, проаналізувати просторовий розподіл спінової густини у триплетних станах.

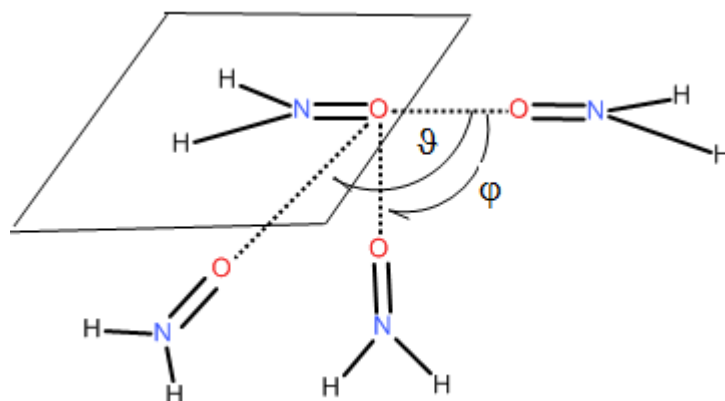
Завдання **8.6** та **8.7** можуть бути виконані за допомогою *напівемпіричних* методів квантової хімії.

**9.1.** Розрахуйте  $\Delta E_{ST}$  трьохатомних молекул  $\text{CH}_2$ ,  $\text{CCl}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}$  та  $\text{SiH}_2$ . Які спінові стани цих системи є основними? Результати розрахунку порівняйте з експериментальними величинами (для  $\text{CH}_2$   $\Delta E_{ST} = 9.09 \pm 0.20$ , для  $\text{SiH}_2$   $\Delta E_{ST} = 20$ , ккал/моль). Опишіть просторовий розподіл спінової густини. Яка геометрія цих систем у синглетному і триплетному станах? Опишіть величини  $\langle S^2 \rangle$  для триплетних станів у необмеженому методі Гартрі-Фока. Для розрахунків використовуйте методи RHF, ROHF, UHF та відповідні реалізації в рамках методу DFT. Сучасне дослідження цих систем дивись **[40]**.

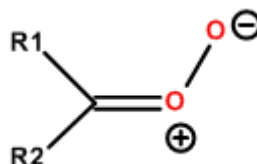
**9.2.** Розрахуйте величини  $\Delta E_{ST}$  для бірадикалів, які представлені на малюнку нижче. Який спіновий стан цих систем є основним? Опишіть розподіл спінової густини та величину  $\langle S^2 \rangle$ . Яка різниця в геометріях цих систем для синглетного та триплетного станів?



**9.3.** Спін основного стану димеру  $\text{H}_2\text{NO}$  залежить від взаємного розташування відповідних мономерів **[41]**. Дослідите залежності сінглет-триплетного розщеплення від кутів  $\varphi$  та  $\theta$ .

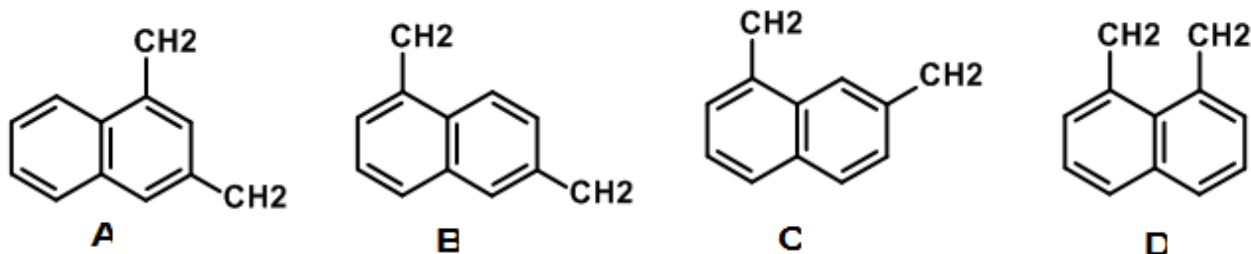


**9.4.** Вважається, що бірадикал Кригга (**Criegee**) є перспективним реагентом для дезактивації вільних радикалів атмосфери. Опишіть характеристики синглетних та триплетних станів цієї системи.



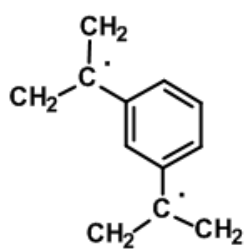
Як залежать спінові густини триплетних станів на атомах оксигену від  $R_1$  та  $R_2$ ?

**9.5.** Для наведених нижче структур опишіть величини синглет-триплетного розщеплення та спіновий розподіл в триплетному стані. Які з цих структур можна інтерпретувати як бірадикали? Розрахунки проведіть за допомогою напівемпіричних методик квантової хімії.



**9.6.** Розрахуйте величини  $\Delta E_{ST}$  та порівняйте характеристики електронного розподілу в системах (використовуйте методи AM1, PM3):

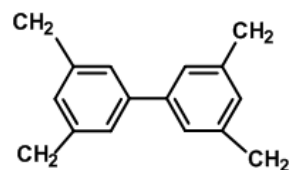




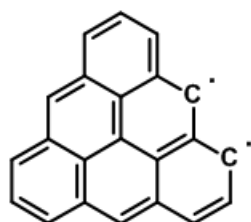
A



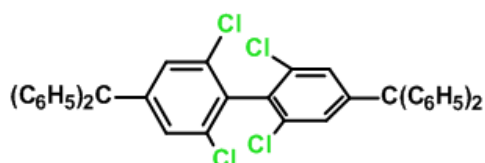
B



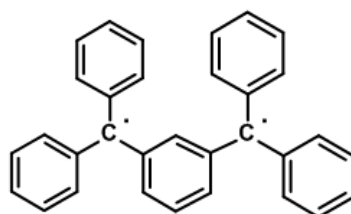
C



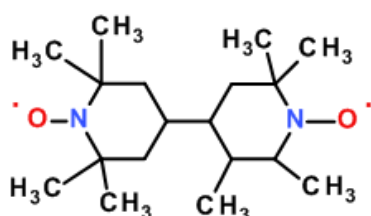
D



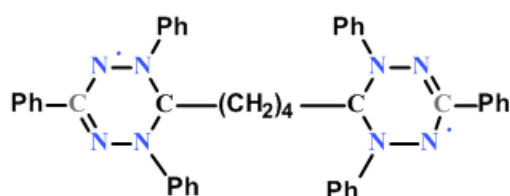
E



F



G



H

9.7. Дослідить електронну будову та геометрію радикалів  $\text{CH}_3$  та  $\text{SiH}_3$ .

9.8. Розрахуйте ентальпії реакцій та порівняйте їх із експериментальними даними. Порівняйте результати розрахунків методом Гартрі-Форка та B3LYP

Реакція	$\Delta H$ (ккал/моль)
$\text{F} + \text{O}_2 \rightarrow \text{FO}_2$	-11.68
$\text{FO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HO}_2 + \text{FOH}$	+35.77
$\text{FO}_2 + 3\text{F} \rightarrow 2\text{O} + 2\text{F}_2$	+56.62
$\text{H} + \text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_2$	-47.4

**9.9.** Розрахуйте, та зіставте із експериментальними ентальпії утворення сполук.

Сполука	Теплота утворення, ккал/моль
FOH	-22.8±1, -19.9±1
FO	26±10, 26.6±4, 27.2±2
FO <sub>2</sub>	6.68±0.5, 3±5, 12±3, 5.93±1.5
F <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	5.47±0.40, 6.82±0.40

**9.10.** Для молекули 2H-азіріну



розрахуйте геометрії у триплетному-, катіон-радикальному та аніон-радикальному станах. Опишіть атомні спінові густини в цих станах.

## **Х. РОЗРАХУНКИ СИСТЕМ ІЗ «ВАЖКИМИ» ЕЛЕМЕНТАМИ.**

### **МЕТОД ПСЕВДОПОТЕНЦІАЛУ**

Якщо завданням дослідження є розрахунок системи, що включає наприклад перехідні метали, лантаноїди тощо, то прямий розрахунок має урахувати безліч внутрішніх (не валентних) електронів. В такому разі часто має сенс використовувати метод псевдопотенціалу в якому розраховується електронний розподіл лише валентних електронів що рухаються у ефективному полі «внутрішніх» електронів та ядер. На сьогоднішній день розділяють два основних підходи. В одному з них (Effective Core Potential, ECP) будуються безвузлові валентні орбіталі а в іншому (Model Core Potential, MCP) орбіталі мають коректну вузлову будову. Наприклад для атому Ti, в методі MCP, 4s валентна орбіталь (в псевдопотенціальному методі вона є найнижчою за енергією), має три вузли, тоді як в ECP 4s орбіталь не має вузлів.

В програмі GAMESS метод псевдопотенціалу “включається” за допомогою параметру PP

**\$CONTRL PP= \$END**

Три варіанти розрахунку реалізуються якщо:

- 1) **PP={HW або SBKJC}**. В **HW** (Hay-Wadt) ECP потенціал реалізовано для елементів Na-Xe. В **SBKJC** (Stivens-Basch-Krauss-Jasien-Cundari) для усіх важких атомів в інтервалі елементів Li-Rn.
- 2) **PP=MCP** модельний остовий потенціал реалізовано для базисів **\$BASIS GBASIS = {MCP-DZP або , MCP-TZP, MCP-QZP, та багато інших}** (див. документацію **GAMESS**).
- 3) **PP = read** базис та потенціал зчитуються з вхідного файлу

Багато різноманітних базисів (і потенціалів) наведено на сайті <https://www.basissetexchange.org/>

а також

<http://sapporo.center.ims.ac.jp:8080/sapporo/Welcome.do>

Нижче Ви можете бачити приклад вхідних даних, коли базис частково зчитується з файлу. Метод розрахунку – Гартрі-Фок.

----- початок вхідного файлу -----

```

$CONTRL
  SCFTYP=RHF RUNTYP=OPTIMIZE
  PP=SBKJC  ISPHER=1  MAXIT=130
$END
$SYSTEM MWORDS=10  $END
$SCF DIIS=.T. SHIFT=.T.  $END
$GUESS GUESS=HUCKEL  $END
$BASIS BASNAM(1)=
  АТОМС, АТОМС, АТОМН, АТОМН, АТОМН, АТОМН, АТОМРТ
$END
$DATA
  РТ...С2Н4
С1
С      6.0  4.2370633662  3.2748824036  0.0806118079
С      6.0  5.6317854521  3.2353795821  0.2187003477
Н      1.0  3.6065535967  3.3574180727  0.9506118781
Н      1.0  6.2677345343  3.5515270627 -0.5917598173

```

```

H      1.0  3.7909198489  3.6218116213 -0.8368847515
H      1.0  6.0832475134  3.2872732212  1.1958190217
PT     78.0  4.9078756883  1.2912180363 -0.1434384867

```

**\$END**

**! CORE POTENTIAL FOR PT**

**\$ATOMPT**

**SBKJC**

<пропуск строки>

**\$END**

**! NORMAL 6-31G(3D,F) FOR CARBON ATOM**

**\$ATOMC**

**N31 6**

**D 1**

1 2.50400 1.000000

**D 1**

1 0.62600 1.000000

**D 1**

1 0.15650 1.000000

**F 1**

1 0.80000 1.000000

<пропуск строки>

**\$END**

**! BASIS FOR HYDROGENS 6-31(3P,D)**

**\$ATOMH**

**S 3**

1 18.7311370 0.03349460

2 2.8253937 0.23472695

3 0.6401217 0.81375733

**S 1**

1 0.1612778 1.00000000

**P 1**

1 3.0000 1.000000

**P 1**

1 0.7500 1.000000

**P 1**

1 0.1875 1.000000

**D 1**

1 1.0000 1.000000

<пропуск строки>

**\$END**

----- вхідний файл закінчено -----

Приклад вхідних даних, коли базис та псевдопотенціал зчитується з файлу.

Метод розрахунку – DFT B3LYP, для атому платини використали базис Lanl2DZ

----- початок вхідного файлу -----

**\$CONTRL**

**SCFTYP=RHF RUNTYP=OPTIMIZE**

**DFTTYP=B3LYP**

**PP=READ ISPHER=1 MAXIT=130**

**\$END**

**\$SYSTEM MWORDS=10 \$END**

**\$SCF DIIS=.T. \$END**

**\$GUESS GUESS=HUCKEL \$END**

**\$BASIS BASNAM(1)=**

**ATOMC, ATOMC, ATOMH, ATOMH, ATOMH, ATOMH, ATOMPT**

**\$END**

**\$DATA**

**PT...C2H4**

**C1**

<b>C</b>	<b>6.0</b>	<b>4.2370633662</b>	<b>3.2748824036</b>	<b>0.0806118079</b>
<b>C</b>	<b>6.0</b>	<b>5.6317854521</b>	<b>3.2353795821</b>	<b>0.2187003477</b>
<b>H</b>	<b>1.0</b>	<b>3.6065535967</b>	<b>3.3574180727</b>	<b>0.9506118781</b>
<b>H</b>	<b>1.0</b>	<b>6.2677345343</b>	<b>3.5515270627</b>	<b>-0.5917598173</b>
<b>H</b>	<b>1.0</b>	<b>3.7909198489</b>	<b>3.6218116213</b>	<b>-0.8368847515</b>
<b>H</b>	<b>1.0</b>	<b>6.0832475134</b>	<b>3.2872732212</b>	<b>1.1958190217</b>
<b>PT</b>	<b>78.0</b>	<b>4.9078756883</b>	<b>1.2912180363</b>	<b>-0.1434384867</b>

**\$END**

**! CORE POTENTIAL FOR PT LANL2DZ**

**\$ATOMPT**

**S 3**

<b>1</b>	<b>2.5470000</b>	<b>-1.4739175</b>
<b>2</b>	<b>1.6140000</b>	<b>1.9115719</b>
<b>3</b>	<b>0.5167000</b>	<b>0.3922319</b>

**S 4**

<b>1</b>	<b>2.5470000</b>	<b>1.4388166</b>
<b>2</b>	<b>1.6140000</b>	<b>-2.0911821</b>
<b>3</b>	<b>0.5167000</b>	<b>-1.0921315</b>
<b>4</b>	<b>0.2651000</b>	<b>1.3426596</b>

**S 1**

<b>1</b>	<b>0.0580000</b>	<b>1.0000000</b>
----------	------------------	------------------

**P 3**

<b>1</b>	<b>2.9110000</b>	<b>-0.5247438</b>
<b>2</b>	<b>1.8360000</b>	<b>0.9671884</b>
<b>3</b>	<b>0.5982000</b>	<b>0.5438632</b>

**P 2**

<b>1</b>	<b>0.6048000</b>	<b>-0.1061438</b>
<b>2</b>	<b>0.0996000</b>	<b>1.0383102</b>

**P 1**

1 0.0290000 1.0000000

D 2

1 1.2430000 0.5598150

2 0.4271000 0.5511090

D 1

1 0.1370000 1.0000000

<пропуск строки>

**\$END**

**! NORMAL 6-31G(3D,F) FOR CARBON ATOM**

**\$ATOMC**

**N31 6**

D 1

1 2.50400 1.000000

D 1

1 0.62600 1.000000

D 1

1 0.15650 1.000000

F 1

1 0.80000 1.000000

<пропуск строки>

**\$END**

**! BASIS FOR HYDROGENS 6-31(3P,D)**

**\$ATOMH**

**S 3**

1 18.7311370 0.03349460

2 2.8253937 0.23472695

3 0.6401217 0.81375733

S 1

1 0.1612778 1.00000000

P 1

1 3.0000 1.000000

P 1

1 0.7500 1.000000

P 1

1 0.1875 1.000000

D 1

1 1.0000 1.000000

<пропуск строки>

**\$END**

**\$ECP**

**C-ECP NONE**

**C-ECP NONE**

**H-ECP NONE**

**H-ECP NONE**

**H-ECP NONE**

```

H-ECP NONE
PT-ECP GEN 60 4
5 ----- G-UL POTENTIAL -----
-0.1619268 1 728.9394056
-1320.2873852 2 320.6567800
-298.3178135 2 52.8680174
-87.5837065 2 12.0280128
-8.1493274 2 3.5238913
6 ----- S-G POTENTIAL -----
2.7334218 0 409.4437358
59.7024329 1 274.5419231
891.4589550 2 127.5658570
368.4467656 2 32.9036631
238.0263090 2 5.0593880
-107.0556454 2 4.1506556
4 ----- P-G POTENTIAL -----
1.8878568 0 466.1728892
76.0138629 1 120.7888259
343.5511116 2 36.4118791
119.4911786 2 5.6985408
5 ----- D-G POTENTIAL -----
2.9343678 0 249.5650763
59.3306571 1 126.6678585
452.4445194 2 63.1430586
210.4769479 2 17.9059470
58.6254112 2 4.2239373
5 ----- F-G POTENTIAL -----
3.9534253 0 121.8158799
53.8555182 1 60.8757030
247.4305133 2 31.4767147
127.8187976 2 9.8811751
15.3772046 2 2.7319874

```

<пропуск строки>

**\$END**

----- вхідний файл закінчено -----

Слід мати на увазі, що при виконанні розрахунків високосиметричних комплексів можливо порушення збіжності ітераційної процедури самоузгодження HF або DFT. В таких випадках слід ретельно обирати параметри групи **\$SCF**. Важливими серед них є параметр **SHIFT=.TRUE.**, який «підключає» процедуру зсуву енергій молекулярних орбіталей, та параметр

**DIIS=.TRUE.** – який відповідає використанню інтерполяційної процедури (*Direct Inversion in the Iterative Subspace*).

**Приклад 10.** Розрахуйте димер золота Au<sub>2</sub>, його геометрію, гармонічну частоту коливань в основному стані та енергію найнижчого електронного збудження. З'ясуйте вплив вибору псевдопотенціалу та базису на результати обчислень. Результати порівняйте із експериментальними даними.

Для розрахунків ми будемо використовувати методи Гартрі-Фока (HF), B3LYP та MP2. Енергію електронного збудження визначатимемо методом CIS в Гартрі-Фоківському розрахунку та TDDFT (часовозалежна теорія DFT) для B3LYP. Файл із зразком даних для B3LYP розрахунку основного стану за допомогою модельного псевдопотенціалу в базисі **mcp-tzp** представлено нижче.

----- початок вхідного файлу -----

```

$CONTRL
  SCFTYP=RHF RUNTYP=OPTIMIZE DFTTYP=B3LYP
  PP=MCP MULT=1 ICHARG=0 COORD=ZMT
$END
$BASIS GBASIS = MCP-TZP          $END
$SCF DIRSCF=.TRUE. DIIS=.TRUE. $END
$GUESS GUESS=HUCKEL             $END
$STATPT HSEND=.TRUE.           $END
$DATA
AU2
C1
AU
AU 1 R
<пропуск строки>
R=2.5
$END

```

----- вхідний файл закінчено -----

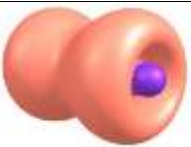
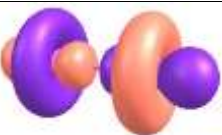
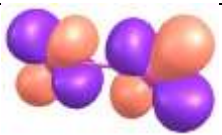

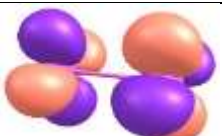
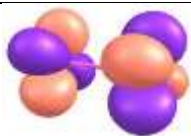
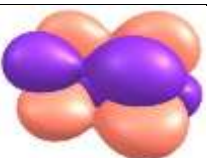
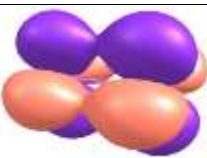
Результати розрахунків параметрів молекули представлено в [табл. 17](#). Як бачимо MP2 (MP2/MCP/MCP-TZP, MP2/MCP/MCP-QZP) адекватно описує основний стан. Нажаль він не може описати електронні збудження ! Експериментальні дані і результати розрахунків Au<sub>2</sub> дивись в [\[42\]](#). Будову верхніх зайнятих орбіталей представлено в [табл. 18](#).

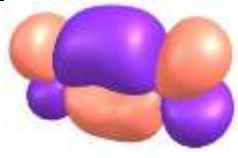

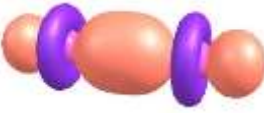


**Таблиця 17.** Параметри Au<sub>2</sub> в різних методах та базисах

Метод/превдопотенціал/базис	R <sub>e</sub> (Å)	ω <sub>e</sub> (cm <sup>-1</sup> )	λ (eV)
HF/ MCP/MCP-QZP	2.6216	197.0	3.32
B3LYP/SBKJC /SBKJC	2.5733	166.6	
B3LYP/MCP/MCP-TZP	2.5742	161.1	
B3LYP/MCP/MCP-QZP	2.5615	162.4	2.78
B3LYP/MCP/MCP-AQZP	2.5439	165.7	2.72
MP2/ SBKJC / SBKJC	2.5612	173.9	–
MP2/MCP/MCP-TZP	2.5044	190.2	–
MP2/MCP/MCP-QZP	2.4799	195.65	–
Ексерим. дані з [42]	2.4719	190.9	2.44

**Таблиця 18.** Найвищі зайняті молекулярні орбіталі Au<sub>2</sub> (B3LYP/MCP/MCP-TZP)

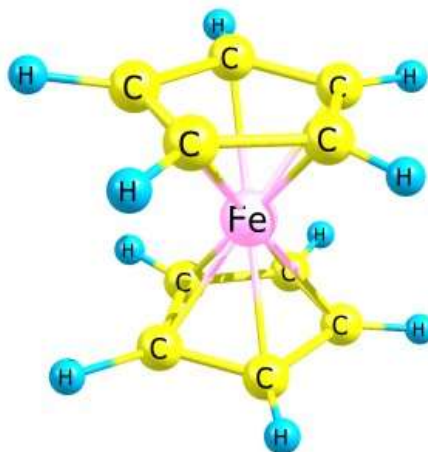
	Energy (a.u.)	МО	
НОМО	-0.2487		
НОМО-1	-0.2694		
НОМО-2	-0.2748		
НОМО-3	-0.2746		
НОМО-4	-0.2949		

НОМО-5	-0.3258		
НОМО-6	-0.3560		

Тут описано заповнені зав'язуючі та незв'язуючі орбіталі починаючи із верхньої зайнятої МО (НОМО) і нижче.

### Лабораторна робота

#### 10.1. Розрахуйте електронну будову сендвичевого комплексу заліза



Проведіть розрахунки за допомогою методів ЕСР та МСР. Порівняйте результати один з одним.

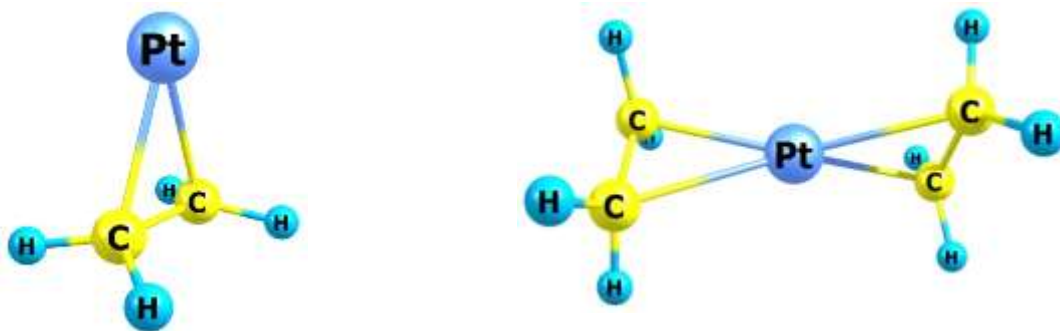
**10.2.** Для октаедрічних комплексів ферроціаніда заліза II ( $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ ) та ферріціаніда заліза III ( $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ ) розрахуйте геометрії та енергії низькоспінових та високоспінових станів. Чи відрізняються геометрії цих станів? Які стани є основними для цих систем?

**10.3.** Розрахуйте геометрію і дослідіть електронну будову комплексу хрому  $[\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)(\text{CO})_3]$



**10.4.** Проведіть розрахунки комплексів на основі хрому  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  та  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ . Опишіть будову МО біля НОМО-LUMO щілини.

**10.5.** Розрахуйте геометрію, частоти нормальних коливань і електронну будову комплексу платини з одною та двома молекулами етилену. Розрахунки проведіть за допомогою методів ЕСР та МСР.



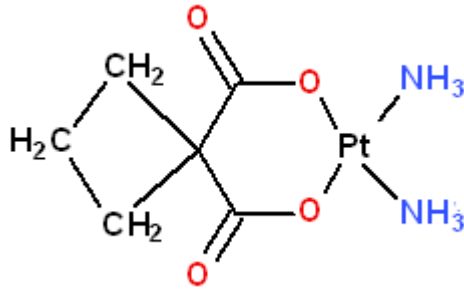
**10.6.** Для міжмолекулярного комплексу  $\text{Au}-\text{NH}_3$  розрахуйте геометрію, енергію хімічного зв'язку, нормальні коливання.

**10.7.** Розрахуйте енергії і геометрії кластерів  $\text{Au}_4$  різної будови. Дослідите будову молекулярних орбіталей та характеристики критичних точок – електронна густина, лапласіан, асиметрія (див. розділ IV)

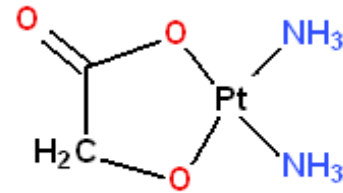
**10.8.** Розрахуйте геометрію, енергію, нормальні коливання та електронну будову гідриду полонію (полоноводень,  $\text{PoH}_2$ ). Зверніть увагу на зарядовий розподіл в цій молекулі та на появу так званих неядерних аттракторів (Non nuclear Attractors, NNA) в розрахунках AIMALL за Бадером.

**10.9.** Знайдіть кілька ізомерів тіолата золота з брутто формулою  $\text{Au}_3\text{SCH}_3$ . Опишіть їх геометричну будову частоти коливань. Як співвідносяться енергії цих систем? Чи можливо за частотами коливань визначити наявність певного ізомеру?

**10.10.** Існує ряд лікарських препаратів на основі платини, які використовуються в лікуванні деяких онкологічних захворювань. Серед них цисплатин (cisplatin,  $cis$ -[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]), карбоплатин (carboplatin) та недаплатин (nedaplatin).



Carboplatin



Nedaplatin

Використовуючи різні базиси і превдопотенціали розрахуйте і опишіть геометрію и нормальні коливання цих систем. Опишіть характеристики хімічних зв'язків вказаних молекул за допомогою теорії Бадера.

## XI. ЕФЕКТИ СЕРЕДОВИЩА

На сьогоднішній день розповсюджено значну кількість підходів для урахування ефектів середовища. Усі вони достатньо принципово відрізняються один від одного. Серед них:

- 1) **Супермолекулярний підхід.** В цьому підході явно конструюється сольватна оболонка за врахуванням певної кількості відповідних молекул розчинника та молекули розчиненої речовини. Такий підхід реалізується стандартним способом оптимізації геометрії (див. розділи I і II).
- 2) **Молекулярно–динамічне моделювання.** Це метод Монте-Карло, розв'язок рівнянь руху Ньютона та комбіновані квантово-класичні методи (Кар-Парініелло). За допомогою цих підходів явно генеруються динамічні траєкторії руху частинок розчину (флюїду). За оглядовою інформацією щодо молекулярно-динамічного моделювання ефектів середовища ми відсилаємо до спеціальної літератури (див. наприклад [43]).
- 3) **Континуальні моделі** ураховують розчинник як безструктурне середовище, що характеризується певними оптичними та електричними

макроскопічними параметрами. В деякі підходах ці параметри доповнюються також молекулярними параметрами розчинника (об'єм молекул, їх поляризованість тощо). Молекула розчиненої речовини «вчавлює» порожнину відповідної форми в середовищі. Вважається, що взаємодія молекули в порожнині із середовищем і породжує сукупність мікро- і макро- ефектів. З формальної точки зору континуальні підходи є поєднанням методів квантової механіки молекул та теорії діелектриків. Детальний, опис різноманітних наближень дивись в оригінальних роботах школи Томазі [44,45].

В даному методичному посібнику ми розглядаємо лише континуальний підхід, а також його комбінацію із супермолекулярним підходом. Саме такі методи знайшли значне розповсюдження в теорії молекул. Загалом «континуальні» методи можуть бути розділені на два поширених підходи.

**Перший підхід** базується на поляризаційно-континуальній теорії діелектриків. Зазвичай такі методи називають поляризаційно-континуальними моделями (**PCM**). В рамках цієї групи існує ряд наближень, що реалізують різну точність та особливості опису взаємодії в системі «середовище-молекула» (наближення Борна, Онзагера, Кірквуда), урахування різних фізичних факторів (електростатична та дисперсійна взаємодії). Інший клас наближень пов'язаний із методом побудови порожнини (**cavity**) – від найпростішої – сферичної до складної, що відтворює форму молекули.

**Другий підхід** (*Conductor-like Sscreening Model, COSMO*) базується на використанні електростатики металічної моделі. Для адекватного моделювання об'єму розчинника надлишкова «металічність» гаситься за допомогою певного емпіричного параметра.

Параметри програми **GAMESS** що реалізують методи **PCM** та **COSMO** перераховані в [табл. 19](#).

Наявність у вхідному файлі однієї з вказаних груп приводить до урахування ефектів розчинника за певної моделі.

**Таблиця 19.** Групи та відповідні параметри груп **GAMESS** для розрахунків ефектів середовища

Група	Опис методу	Найважливіші параметри групи
<b>\$SCRF</b>	Self-Consistent Reaction Field, SCRF. Модель Онзагера – диполь у сферичній порожнині	<b>DIELEC</b> – діелектрична константа розчинника, <b>RADIUS</b> – радіус порожнини.
<b>\$PCM</b>	Поляризаційно-континуальна модель. Ураховується ряд компонентів мультипольного розкладу. Порожнина будується згідно із формою молекули.	<b>SOLVNT</b> = INPUT або WATER (вода), CH3OH (метанол), C2H5OH (етанол), CLFORM (хлороформ), CTCL (чотирьоххлористий вуглець), METHYCL (діхлорметан), 12DCLET (1,2-діхлоретан), BENZENE (бензол), TOLUENE (толуол), CLBENZ (хлорбензен), NITMET (нітрометан), NEPTANE (н-гептан), CYCHEX (цислогексан), ANILINE (анілін), ACETONE (ацетон), THF (тетрагідрофуран), DMSO (діметилсульфоксид). У разі, якщо вказано <b>SOLVNT = INPUT</b> необхідно ввести додаткові параметри розчинника. Найважливішим серед них є діелектричні константи розчинника, <b>EPS</b> та <b>EPSINF</b> , та параметр <b>RSOLV</b> – радіус розчинника
<b>\$COSGMS</b>	COSMO	<b>EPSI</b> – діелектрична константа розчинника.

Два приклади використання груп, де явно вказуються параметри розчинника наведено нижче:

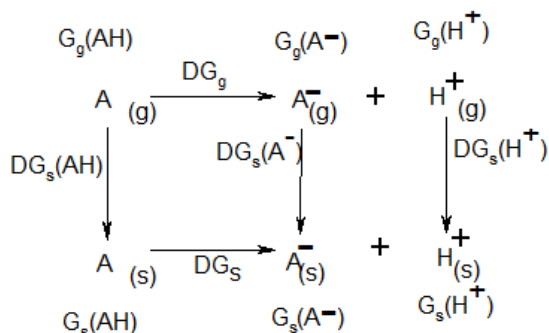
**\$pcm solvnt=input eps=78.390 epsinf=1.776 rsolv=2.42 \$end**

**\$cosgms epsi=78.390 \$end**

Важливий клас квантовохімічних проблем пов'язано із розрахунками кислотності (основності) сполук у середовищі. Проілюструємо методику розрахунку  $pK_a$  на прикладі дисоціації сполуки АН:



Термодинамічний цикл та відповідні позначення для вільних енергій наведено на [рис. 9](#).



**Рисунок 9.** Термодинамічний цикл до проблеми основності сполук у розчиннику

Тут величини  $G_g(AH)$ ,  $G_g(A^-)$ ,  $G_g(H^+)$ ,  $G_s(AH)$ ,  $G_s(A^-)$ ,  $G_s(H^+)$  – вільні енергії відповідних систем у газовій фазі (індекс g), та у розчині (індекс s).  $\Delta G_g$  – вільна енергія дисоціації у газовій фазі,  $\Delta G_s(AH)$ ,  $\Delta G_s(A^-)$ ,  $\Delta G_s(H^+)$  – вільні енергії сольватації, а  $\Delta G_s$  – вільна енергія дисоціації у розчині. Отже, з [рис. 9](#), витікає:

$$\Delta G_g = G_g(H^+) + G_g(A^-) - G_g(AH), \quad (13)$$

$$\Delta G_s = G_s(H^+) + G_s(A^-) - G_s(AH). \quad (14)$$

З урахуванням енергій сольватації (14) має вигляд:

$$\Delta G_s = \Delta G_g + \Delta \Delta G_s, \quad (15)$$

$$\Delta \Delta G_s = \Delta G_s(A^-) + \Delta G_s(H^+) - \Delta G_s(AH). \quad (16)$$

Трансляційні, обертальні та коливальні внески в вільну енергію ( $\Delta G_g$ ) можна отримати у термохімічному блоці розрахунку (**RUNTYP=HESSIAN**).

Звісно, що для моноатомних частинок існують тільки трансляційні складові. Їх величини можуть бути знайдені з відомих формул статистичної фізики [46].

$$H = E_{\text{trans}} + PV = \frac{5}{2} RT, \quad (17)$$

Ентропію отримуємо з формули Тетроде:

$$S = \frac{3}{2} R \ln(M) + \frac{5}{2} R \ln(T) - 9.685, \text{ Дж К}^{-1} \text{ моль}^{-1}, \quad (18)$$

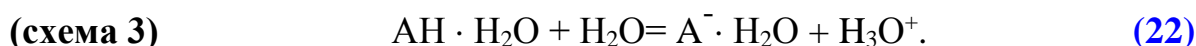
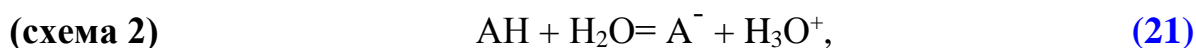
$M$  – молярна маса частинки,  $R$  – газова стала. Виходячи з (17,18) для  $H^+$  при  $T = 298.15\text{K}$  (див. додаток Б):

$$G_g(H^+) = H - TS = -6.27 \text{ ккал/моль}. \quad (19)$$

Ця величина, разом з сучасною експериментальною оцінкою енергії сольватації протону,  $\Delta G_{\text{water}}(H^+) = -265.9 \text{ ккал/моль}$  [47], може бути використана в термодинамічних розрахунках  $pK_a$ .

$$pK_a = \frac{\Delta G_s}{RT \ln 10}. \quad (20)$$

Слід зауважити, що вказана схема розрахунків не є не найкращою із загальної точки зору. Так, наприклад, можна запропонувати ряд альтернативних схем розрахунку з участю гідроксоній іона:



Вказані вище схеми мають очевидну ваду – неізодезмічність процесу що досліджується, адже зліва та справа маємо справу із частинками різного типу (заряджені - незаряджені). Наступна схема корегує такі недоліки:



Зауважимо, що в контексті цієї проблеми розглядаються також і витончені схеми, що включають більш складні частинки: катіон Цунделя ( $\text{H}_5\text{O}_2^+$ ), катіон Ейгена ( $\text{H}_9\text{O}_4^+$ ) [48]. Для  $\text{OH}^-$  також пропонується ряд гідратів ( $\text{H}_3\text{O}_2^-$ ,  $\text{H}_7\text{O}_4^-$ ) [49].

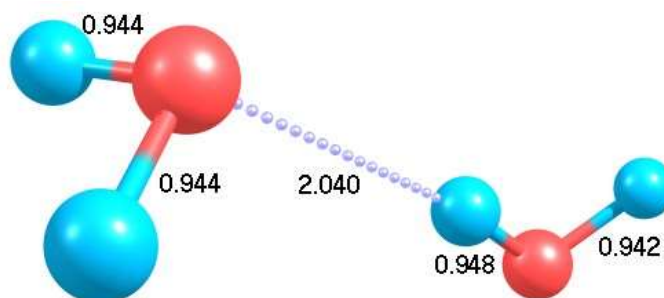


**Приклад 11.** Використовуючи модель розчинника РСМ розрахуйте геометрію, частоти гармонічних коливань молекули води і димеру молекули води у середовищі води. Отримані дані порівняйте із результатами розрахунків цих систем у вакуумі. Як змінюється енергія водневого зв'язку у димері при переході від вакууму до середовища (вода).

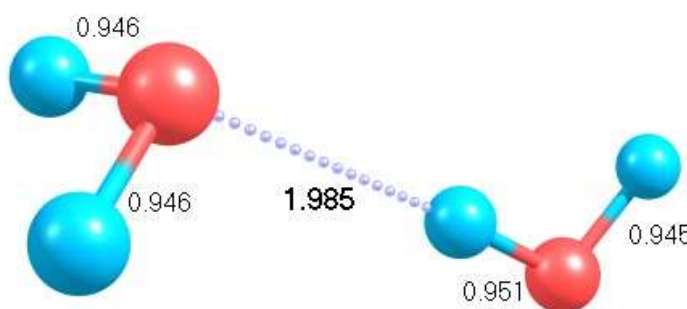
Для розрахунку оберемо базис 6-31G(d,p). При розрахунках РСМ відповідний блок має вигляд:

**\$pcm solvnt=water \$end**

Результати розрахунків геометрії у вакуумі (рис. 10) та воді (рис. 11) показують, що геометрія системи, зазнає відносно незначних змін при переході у середовище (водневий зв'язок дещо скорочується – 0.06Å ).



**Рисунок 10.** Димер води у вакуумі.



**Рисунок 11.** Димер води у воді (РСМ).

Зміни частот коливань за рахунок середовища показано в [табл. 20](#).

**Таблиця 20.** Частоти коливань ( $\text{cm}^{-1}$ ) димерів води у вакуумі і середовищі

№	Тип коливань	Димер, вакуум	Димер, вода	Зсув
1	Деформаційні	1782.5, 1769.6	1784.6, 1778.4	2, 8.8
2	Валентні. симм.	4120.5, 4147.6	4088.3, 4132.4	32, 15.2
3	Валентні. асимм.	4247, 4264.6	4216.2, 4227.9	31, 36

Як бачимо зміни частот коливань при переході від вакууму до розчинника досягають  $30 \text{ см}^{-1}$ . Подивимось тепер, як змінюється енергія водневого зв'язку при переході до середовища (табл. 21).

**Таблиця 21.** Енергії молекули води та її димеру у вакуумі і середовищі

	Енергія, ат. од. (вакуум)	Енергія, ат. од. (вода)	$\Delta$ (ккал/моль)
Мономер	-76.023615	-76.033477	6.2
Димер	-152.056060	-152.072435	10.3
Енергія водневого зв'язку (ккал/мол)	-5.5	-3.4	2.1

### Лабораторна робота

**11.1.** За формулою Борна обчисліть енергію сольватації іонів у водному середовищі. Як вона змінюється в ряду  $\text{H}^+$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ? Порівняйте отримані дані із результатами розрахунків методом РСМ (крім  $\text{H}^+$ ). Таблиці атомних та іонних радіусів дивись в [50,51].

**11.2.** Порівняйте ентальпію утворення гідроксоній іона ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ) в вакуумі і різних розчинниках: метанол, ацетонітрил, вода. Дивись задачу 7.11.

**11.3.** Для молекули бетаїна дослідіть зміни дієдрального куту та дипольного моменту системи від розчинника. Для розрахунку використайте напівемпіричні методи.

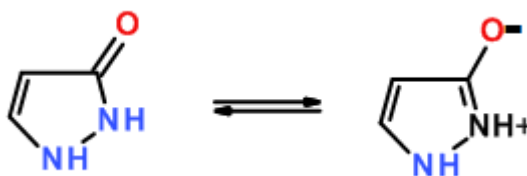
**11.4.** Обчисліть різницю в енергіях *anti*- та *gauche*- конформерів 1,2-діхлоретану в полярних та неполярних розчинниках.

**11.5.** З використанням *напівемпіричних* методів квантової хімії розрахуйте відносні енергії нижче вказаних конформерів в вакуумі та воді.



Яка їх відносна кількість в різних середовищах ?

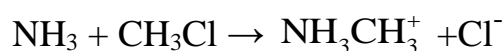
**11.6.** Геометрія молекул може суттєво залежати від середовища. Дослідить довжини зав'язків молекули піразолону у вакуумі і водному середовищі. Якій з вказаних структурі відповідає система у середовищі ?



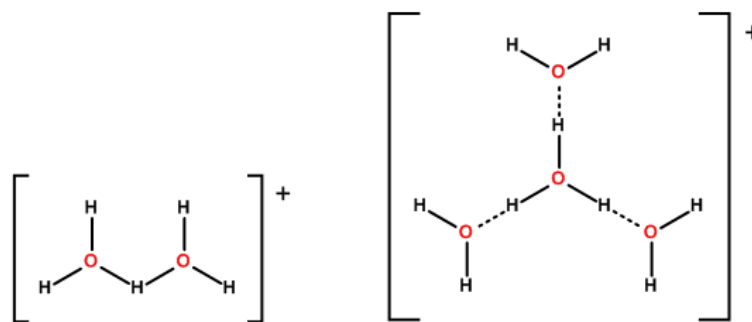
**11.7.** Використовуючи різні схеми розрахуйте величини  $pK_a$  дисоціації сполук і порівняйте їх із експериментальними даними.

Структура	$pK_a$ (експ.), $T=298.15$
$H_2S$	7.05
$HCl$	-6.10
$HF$	3.18
$HCOOH$	3.75
$CH_3COOH$	4.75
$ClCH_2COOH$	2.85

**11.8.** Реакція Меншуткіна ендотермічна в газовій фазі, але екзотермічна у водному середовищі. Розрахуйте теплові ефекти та енергію перехідного стану в газовій фазі і в воді для реакції



**11.9.** Розрахуйте геометрію та нормальні коливання катіонів Цунделя ( $\text{H}_5\text{O}_2^+$ , зліва на малюнку) та Еігена ( $\text{H}_9\text{O}_4^+$ , справа) в вакуумі, та водному середовищі.



## XII. ЕЛЕКТРОННО-ЗБУДЖЕНІ СТАНИ МОЛЕКУЛ

Програма **GAMESS** дає можливість провести розрахунки електронних збуджень (електронних спектрів поглинання УФ-, видимої області) та структур певних збуджених станів в рамках кількох квантовохімічних підходів. Такий розрахунок може бути «ввімкнутий» за допомогою ряду ключових параметрів блоку **\$CONTRL**. Якщо потрібна оптимізація геометрії у заданому збудженому стані, в блоці **\$CONTRL** має бути вказано **RUNTYPE=OPTIMIZE** (див. [табл. 22](#)). Важливим параметром, що характеризує інтенсивність поглинання є сила осцилятора – безрозмірна величина, що пов’язана із ймовірністю переходу між електронними рівнями. Методи CIS, та залежна від часу теорія DFT (Time dependent DFT, TD-DFT) дозволяють розрахувати цю величину.

Слід мати на увазі, що деякі методи при розрахунках збуджених станів можуть також змінювати і енергію основного стану. Так, метод CISD в загальному випадку буде хвильову функцію як суперпозицію детермінантів Гартрі-Фоківського стану ( $|0\rangle$ ), та детермінантів, які є однократно- та двократно-збудженими відносно  $|0\rangle$ . При розрахунках MCSCF також отримуємо «новий», точніший, основний стан. Але, в методі CIS, TD-DFT, EOM-CCSD основний стан не змінюється при розрахунку збуджених станів. Розрахунки CIS, EOM-CCSD та TD-DFT виконуються встановленням відповідних параметрів (див. [табл. 22, 23](#)).

Розрахунки MCSCF потребують певної уваги. Ключовим параметром в такому разі є параметр **WSTATE** в групі **\$MCSCF**. При розрахунках основного стану **WSTATE(1)=1** за замовченням. При розрахунках скажімо другого, збудженого, стану слід було б вказати **WSTATE(1)=0,1**. Але, в такому випадку, часто натикаємось на розбіжність ітераційної процедури (особливо якщо активний простір надто «вузький»). В такому разі слід використати state-averaged варіант теорії MCSCF. В цьому варіанті оптимізуються орбіталі та CI – коефіцієнти для змішаного (основний+збуджений) стану. Параметр **WSTATE** в state-averaged варіанті має вигляд: **WSTATE(1)=1,1**. Зауважимо, що оптимізація геометрії в такому разі немає сенсу оскільки визначає так би мовити змішану геометрію основного та збудженого станів. Певну користь в розрахунках MCSCF може дати урахування симетрії молекули (звісно, якщо молекула має значну просторову симетрію, дивись **приклад 12**).

Слід мати на увазі, що структура електронного збудження, що розраховується суттєво впливає на точність розрахунку. Зазвичай такі збудження у валентних оболонках молекул класифікуються як **локальні, Рідбергівські** та збудження із значним внутрішньомолекулярним **переносом заряду** (Intramolecular Charge Transfer, CT). Відомо, що розрахунки CT-станів можуть складати значну проблему при використанні стандартних функціоналів як то B3LYP. В зв'язку із цим, і для характеристики будови збудження було введено так званий  $\lambda$ -індекс ( $0 \leq \Lambda \leq 1$ ) [54]:

$$\Lambda = \frac{\sum_{i,a} k_{ia}^2 \langle |\phi_i| | |\phi_a| \rangle}{\sum_{i,a} k_{ia}^2}. \quad (24)$$

В цій величині скалярній добуток модулів орбіталей  $\langle |\phi_i| | |\phi_a| \rangle$  характеризує ступінь просторової делокалізації при елементарному збудженні із зайнятої орбіталі  $\phi_i$  на вакантну орбіталь  $\phi_a$ . Внесок цього ( $i \rightarrow a$ ) збудження в загальний збуджений стан визначається коефіцієнтом  $k_{ia}^2$ . Мале значення  $\Lambda$  відповідає CT-стану.

**Таблиця 22.** Групи та відповідні параметри груп для розрахунків електронно-збуджених станів.

Параметр блоку \$CONTRL	Метод	Група, та найважливіші параметри групи
<b>CITYP=CIS</b>	Суперпозиція однократно-збуджених конфігурацій відносно Гартрі-Фоківського стану.	<b>\$CIS NSTATE</b> – кількість станів, що мають бути розраховані; <b>MULT=1</b> або <b>3</b> – мультиплетність шуканих станів; <b>CISPRT=.TRUE.</b> або <b>.FALSE.</b> розрахунок властивостей для стану, що визначається параметром <b>IROOT</b> . <b>IROOT</b> – номер стану, для якого мають бути розраховані властивості, чи оптимізована геометрія (останнє, якщо вказано <b>OPTIMIZE</b> );
<b>TDDFT=EXCITE</b>	Залежна від часу теорія DFT. В цьому варіанті розрахунку має бути вказаний параметр <b>DFTTYP</b> , який визначає тип функціоналу DFT.	<b>\$TDDFT NSTATE</b> – кількість шуканих збуджених станів; <b>IROOT</b> – номер стану, для якого мають бути розраховані властивості, чи оптимізовано геометрію; <b>MULT=1</b> або <b>3</b> – мультиплетність шуканих станів <b>TDPRP=.true.</b> – розрахунок властивостей для стану, який вказано в параметрі <b>IROOT</b> .
<b>SCTYP=EOM-CCSD, або CR-EOM</b>	Метод рівняння руху для теорії CC	<b>\$EOMINP NSTATE(1) = n1, n2, n3, n4, n5, n6, n7, n8.</b> $n_i$ – цілі числа – кількість станів певної симетрії (відповідно таблиці незвідних представлень групи симетрії), що мають бути розраховані. Наприклад <b>NSTATE(1)=5</b> означає, що мають бути розраховані п'ять повносиметричних станів. Подробиці див. у документі <b>INPUT</b> ; <b>IROOT(1)=n,m.</b> Для m-того стану n-того незвідного представлення мають бути розраховані властивості. Якщо вказана опція <b>RUNTYP = OPTIMIZE</b> оптимізувати геометрію цього стану.
<b>SCFTYP=MCSCF</b>	Багатоконфігураційний метод самоузгодженого поля	Див. розділ IV. При виборі детермінантного базису (в групі <b>\$MCSCF</b> вказано параметр <b>CISTEP=ALDET</b> ). В групі <b>\$DET</b> параметр <b>NSTATE</b> вказує на кількість шуканих збуджених станів. <b>WSTATE(1)=</b> (див. пояснення у тексті)

**Таблиця 23.** Типові параметри, що використовуються при розрахунках електронних збуджень та збуджених станів.

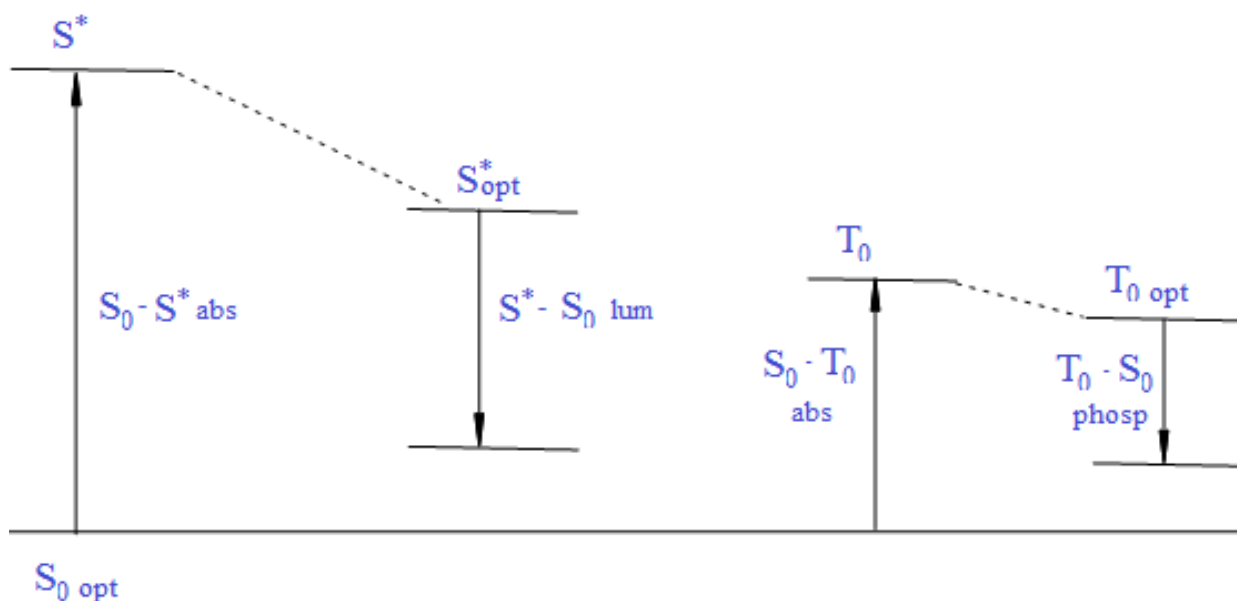
	SCFTYP	RUNTYP		CITYP	DFTTYP	TDDFT
	RHF	ENERGY	OPTIMIZE	CIS	B3LYP	EXCITE
Геометрія основного стану (RHF)	√		√			
Геометрія основного стану (DFT)	√		√		√	
Енергія збудження (RHF-CIS)	√	√		√		
Енергія збудження (DFT)	√	√			√	√
Геометрія збудженого стану (CIS)	√		√	√		
Геометрія збудженого стану (DFT)	√		√		√	√

**Приклад 12.** Розрахуйте електронні (вертикальні) збудження та геометрії найнижчих  $^1n\pi$ ,  $^3n\pi^*$  збуджених станів молекули формальдегіда. Геометрії порівняйте із геометрією основного стану. Методи розрахунку: CIS, TD-DFT та MCSCF. Отримані енергії збуджень порівняйте із експериментальними:  $\lambda(^3n\pi^*) = 3.54$  eV,  $\lambda(^1n\pi^*) = 4.1$  eV. Методом CIS та CISD Оцініть параметри спин-орбітальної взаємодії (spin-orbital coupling, SOC) синглетних та триплетних рівнів.

Розрахунки проведемо у базисі 6-31+G(d,p). Перш за все з'ясуємо геометрію основного стану (табл. 24). Далі розрахуємо енергії вертикальних збуджень.

При розрахунках MCSCF синглетних станів, в якості мінімального активного простору, обираємо зайняту  $\sigma$ -орбіталь та дві розпушуючі  $\pi$ -орбіталі. Отже, мінімальний активний простір складає два електрони на трьох орбіталах (3,2). Основний стан MCSCF(3,2) знаходимо при **WSTATE(1)=1**, а енергію збудження – state-averaged, при **WSTATE(1)=1,1**.

Типова картина електронних переходів представлена на [рис. 12](#).



**Рисунок 12.** Схема найнижчих електронних переходів (поглинання та емісія)

**Таблиця 24.** Характеристики основного та  $^1n\pi^*$  електронно-збудженого (релаксованого) станів молекули формальдегіду.  $\lambda$  – енергії вертикальних переходів.

	HF	CIS	B3LYP		MCSCF(3,2)	
			основний	TD-DFT, $^1n\pi^*$	основний	$^1n\pi^*$
$\lambda$ , eV	–	4.56	–	3.95	–	3.72
$R_{\text{C=O}}$ , Å	1.186	1.255	1.210	1.303	1.205	–
$R_{\text{C-H}}$ , Å	1.092	1.086	1.109	1.097	1.089	–
$\angle^\circ \text{H-C-H}$	116.3	118.7	116.2	117.4	117.3	–
$\angle^\circ \text{H-C-H-O}$	0	16.0	0	22.3	0	–



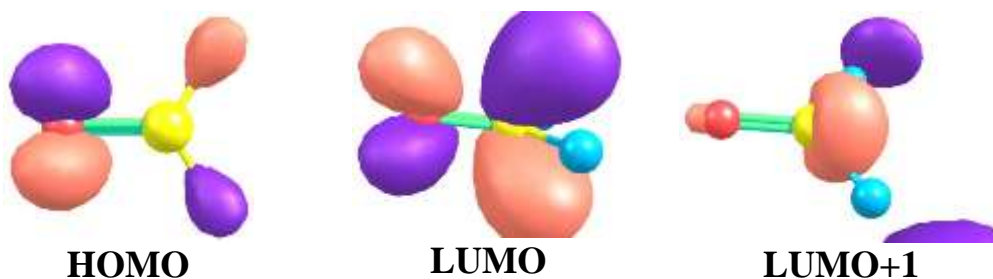
Найнижчий триплетний стан описано в [табл. 25](#).

**Таблиця 25.** Характеристики триплетного  $^3\pi\pi^*$  збудженого стану молекули формальдегіду.

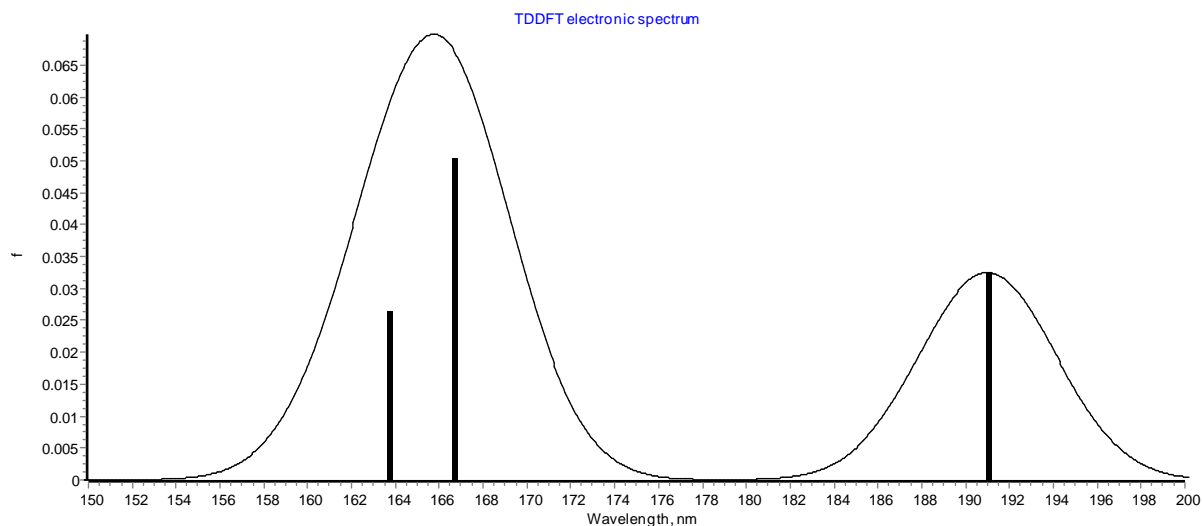
	CIS	B3LYP	MCSCF(3,2)
$\lambda$ , eV	3.76	3.24	3.80
$R_{C=O}$ , Å	1.255	–	1.338
$R_{C-H}$ , Å	1.093	–	1.078
$\angle^\circ$ H–C–H	113.1	–	118.7
$\angle^\circ$ H–C–H–O	27	–	28.01

**Таблиця 26.** B3LYP розрахунки спектрів електронного збудження молекули формальдегіду

	Довжина хвилі (nm)	Сила осцилятора	Структура збудження	Тип збудження
$S_0-S_1$	312.9	0	HOMO $\rightarrow$ LUMO	$n \rightarrow \pi^*$
$S_0-S_2$	191.0	0.0325	HOMO $\rightarrow$ LUMO+1	$n \rightarrow \sigma^*$

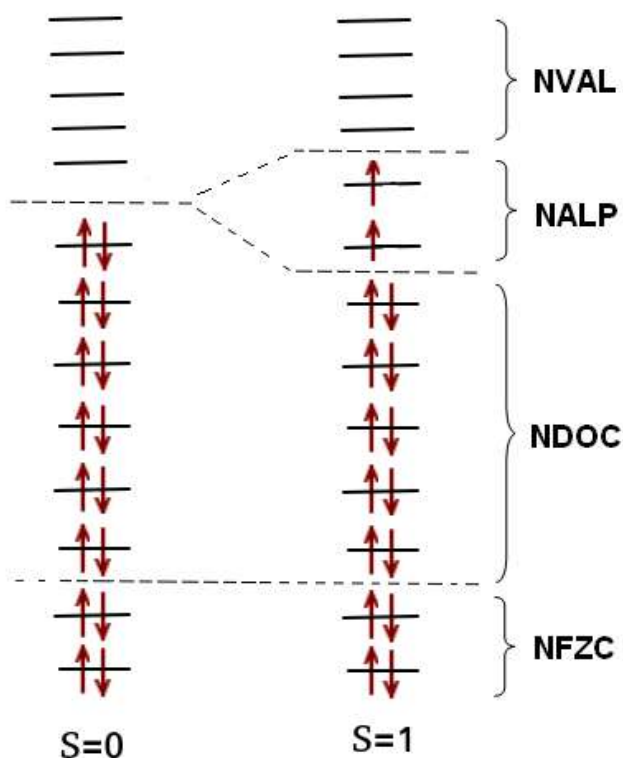


**Рисунок 13.** Граничні молекулярні орбіталі формальдегіду, які мають відношення до опису УФ-спектрів поглинання.



**Рисунок 14.** УФ-спектрів поглинання формальдегіду V3LYP/6-311++G(2d,2p)

Для оцінки параметрів SOC використовуємо метод CI. Ключовим словом тут є **RUNTYPE=TRANSITN**. Вважаємо, що молекулярні орбіталі вже отримані у попередньому розрахунку, а геометрія вже оптимізована (**SCFTYP=NONE**). Орбіталі введені у вхідний файл за допомогою блоку **\$VEC1**. Тут мається на увазі, що для другого триплетного стану можемо ввести свій набір орбіталей. Послідовно проводиться розрахунок двох станів (синглетного та триплетного)



$$\text{NOCC} = \text{NFZC} + \text{NDOC} + \text{NALP} + \text{NVAL}$$

**NFZC** – число «заморожених» МО. Тобто таких МО, які присутні у всіх детермінантах розкладу CI.

**NDOC** – число двічі зайнятих у референтному стані орбіталей

**NVAL** – число вакантних у референтному стані орбіталей.

**NALP** – число орбіталей на яких «знаходиться» по одному електрону.

----- початок вхідного файлу -----

**\$BASIS GBASIS=N31 NGAUSS=6**

**NDFUNC=1 NPFUNC=1 DIFFSP=.TRUE. \$END**

**\$CONTRL SCFTYP=NONE**

**RUNTYP=TRANSITN CITYP=GUGA COORD=ZMT**

**\$END**

**\$STATPT OPTTOL=1E-5 NSTEP=100 HSEND=.FALSE. \$END**

**\$SCF DIRSCF=.TRUE. \$END**

**\$GUGDIA NSTATE=5 \$END**

**\$SYSTEM MWORDS=10 \$END**

**\$TRANST OPERAT=HSO2**

**NFZC=2 NOCC=13 NUMVEC=1 NUMCI=2**

**IROOTS(1)=4,4 ISTNO(1)=1,2 \$END**

**\$DRT1 GROUP=C1 IEXCIT=1 NFZC=2 NDOC=6 NVAL=5 \$END**

**\$DRT2 GROUP=C1 IEXCIT=1 NFZC=2 NDOC=5 NALP=2 NVAL=4 \$END**

**\$DATA**

**FORMALDEHYDE**

**C1**

**C**

**H 1 RCH**

**H 1 RCH 2 A1**

**O 1 RCO 2 A2 3 DA**

**RCH = 1.08115**

**A1 = 116.59**

**RCO = 1.2101**

**A2 = 121.71**

DA = 180.0

```
$VEC1
1 1 1.42606608E-04-1.15481743E-05 7.37270150E-06 3.09390493E-10
0.00000000E+00
1 2 5.64537698E-03-3.53177033E-03-7.52219808E-08 0.00000000E+00-
2.46941322E-04
1 3 4.01486508E-05-2.46941040E-04 4.01505104E-05 9.95852264E-01
2.25283243E-02
```

.....  
----- вхідний файл закінчено -----

### Лабораторна робота

**12.1.** Використовуючи методи CIS, EOM-CCSD, TD-DFT та MCSCF та CISD (варіант GUGA, див. розділ V) розрахуйте енергії вертикальних синглет-синглетних збуджень та відповідні сили осциляторів. Яка будова хвильової функції? Які електронно-збуджені конфігурації є домінуючими? Для найнижчого збудженого синглетного терму розрахуйте оптимальну геометрію та порівняйте її із геометрією основного стану. Молекули: H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>S CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O, BeH<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub> (на вибір викладача). Експериментальні дані дивись в [55] та в табл. 27.

**12.2.** В табл. 27 наведено експериментальні енергії 0-0 переходів. Розрахуйте відповідні теоретичні величини з урахуванням енергії нульових коливань обох електронних станів і без такого урахування.

**Таблиця 27.** Експериментальні енергії адіабатичних (0-0) переходів (eV) трьохатомних молекул.

Молекула	Збуджений стан	Експ. [56]
SO <sub>2</sub>	1 <sup>3</sup> B <sub>1</sub>	3.19
SiF <sub>2</sub>	1 <sup>1</sup> B <sub>1</sub>	5.34
CCl <sub>2</sub>	1 <sup>1</sup> B <sub>1</sub>	2.14
CS <sub>2</sub>	1 <sup>3</sup> A <sub>2</sub>	3.25
HCN	1 <sup>1</sup> A''	6.48
HCP	1 <sup>1</sup> A''	4.31

Зіставте отримані різними розрахунковими методами величини із експериментальними.

**12.3.** Мінерал лазурит завдячує своєму блакитному кольору включенням аніон-радикалу  $S_3^-$ . Розрахуйте спектральні властивості  $S_3^-$  методами TD-DFT (використовуйте необмежений варіант розрахунку відкритої оболонки, див. розділ. VIII) та MCSCF. Побудуйте молекулярні орбіталі та опишіть електронні збудження в орбітальних термінах. Отримані спектральні дані порівняйте із експериментальною довжиною хвилі максимуму поглинання (610-620 нм.).

**12.4.** Для молекули ацетилену розрахуйте енергії вертикальних збуджень та геометрії збуджених станів.

**ДОДАТОК А**  
**СПИСОК ПОШИРЕНИХ СКОРОЧЕНЬ ТА ГЛОССАРІЙ**  
**ТЕРМІНІВ КВАНТОВІЇ ХІМІЇ**

Скорочення	Пояснення
АО	Атомна орбіталь.
AIM	Атом у молекулі (за Бадером). Підхід, що дозволяє аналізувати електронну та геометричну будову молекули. (Atoms in Molecule)
<i>ab initio</i>	«з начал» – метод неемпіричної квантової хімії. При розв'язку рівняння Шредингера не використовується параметризація за експериментальними даними.
aug-cc-pVXZ, де X=D,T,Q,5,6...	Розширені Кореляційно-узгодженні валентно-розщеплені базиси поляризаційного типу. (augmented Correlation-Consistent Polarized Valence basis set) Без добавок базис позначається як cc-pVXZ.
BSSE	Суперпозиційна похибка базису. (Basis Set Superposition Error)
B3LYP	Обмінно-кореляційний функціонал теорії DFT.
SBKJC	Псевдопотенціальний базис (Stevens, Basch, Krauss, Jasien, Sundari) В програмі цей базис реалізований для усіх «важких» атомів (Li-Rn)
CASSCF	Багатоконфігураційний метод самоузгодженого поля у повному активному просторі орбіталей. Варіант методу MCSCF. (the Complete Active Space Self Consistent Field method)
CCSD	Метод зв'язаних кластерів з врахуванням однократних (S) та двократних (D) збуджень. (the Coupled Cluster Singles and Doubles method)

## ДОДАТОК А (ПРОДОВЖЕННЯ)

Скорочення	Розшифровка
CCSD(T)	Метод зв'язаних кластерів з врахуванням одно- (S) та двократних (D) збуджень і приблизним, не ітеративним врахуванням трьохкратних збуджень. (the Coupled Cluster Singles, Doubles method and approximate Triples)
CI	Метод конфігураційної взаємодії. (Configuration Interaction method)
CIS	CI метод з врахуванням однократно збуджених електронних конфігурацій. (Configuration Interaction Singles)
CISD	CI метод з врахуванням однократно та двократно збуджених електронних конфігурацій. (Configuration Interaction Singles and Doubles method)
сс-рVXZ, де X=D,T,Q,5, 6,...	Кореляційно-узгоджені валентно-розщеплені базиси поляризаційного типу. (the Correlation-Consistent Polarized Valence Basis set)
COSMO	Conductor like screening Model – підхід до опису ефектів розчинника
DFT	Теорія функціонала щільності. (Density Function Theory)
EOMCC	Метод CC для збуджених та іонізованих станів, у наближенні «рівняння руху». (Equation-of-Motion CC)
GAMESS	Пакет програм обчислювальної квантової хімії. (General Atomic and Molecular Electronic Structure System)
НОМО	Вища зайнята молекулярна орбіталь. (High Occupied Molecular Orbital)
HF	Метод Гартрі-Фока. (Hartree-Fock method)

## ДОДАТОК А (ПРОДОВЖЕННЯ)

LUMO	Нижча вакантна молекулярна орбіталь. (Lowest Unoccupied Molecular Orbital)
MO	Молекулярна орбіталь.
MCSCF	Багатоконфігураційний метод SCF. (Multi configuration Self Consistent Field method)
MP2	Теорія збурень Меллера-Плессета другого порядку. (second order Möller-Plesset theory)
PES	Поверхня потенціальної енергії. (Potential Energy Surface), ППЕ (укр).
PCM	Поляризаційно – континуальна модель.
RHF	Обмежений (за спіном) метод Гартрі-Фока для замкнених оболонок. (Restricted Hartree-Fock method)
ROHF	Обмежений метод Гартрі-Фока для незамкнених оболонок. (Restricted Open shell HF method)
SCF	Метод самоузгодженого поля. (Self Consistent Field method)
SCRF	Метод самоузгодженого реактивного поля. (Self Consistent Reaction Field)
TDDFT	Залежна від часу теорія DFT. Метод розрахунку електронно-збуджених та збурених станів. (Time Dependent DFT)
UHF	Необмежений (за спіном) метод Гартрі-Фока. (Unrestricted Hartree-Fock method)
6-31G	Базис із двічі розщепленою валентною оболонкою.
6-31G(d,p)	Базис 6-31G з поляризаційними d-функціями на важких атомах і поляризаційними p-функціями на легких атомах.
6-31++G(d,p)	Базис 6-31G(d,p), який включає також дифузні функції (+) на легких та важких атомах.
6-311G	Базис із тричі розщепленою валентною оболонкою.



## ДОДАТОК Б

### ФІЗИЧНІ КОНСТАНТИ

Константа	Величина	Величина	Розмірність
Число Авогадро	$N_a$	$6.022045 \cdot 10^{23}$	моль <sup>-1</sup>
Больцмана константа	$K$	$1.380662 \cdot 10^{-23}$	Дж·К <sup>-1</sup>
Газова стала	$R$	8.31441	Дж·К <sup>-1</sup> ·моль <sup>-1</sup>
Константа Планка	$h$	$6.626176 \cdot 10^{-34}$	Дж·сек
Швидкість світла	$c$	$2.9979246 \cdot 10^8$	м/сек

### ТАБЛИЦЯ ПЕРЕВОДУ ЕНЕРГІЇ

	ат. од.	еВ	кДж/моль	ккал/моль	см <sup>-1</sup>
1 ат.од. (Гартрі)	1	27.2114	2625.5	627.51	219474.6
1 еВ	0.03675	1	96.4853	23.06	8065.54
1 кДж/моль	0.00038088	0.0103643	1	0.239	83.59
1 ккал/моль	0.001594	0.04336	4.184	1	349.76
1 см <sup>-1</sup>	$4.5563 \cdot 10^{-6}$	$1.2398 \cdot 10^{-4}$	0.011963	0.002859	1

1. ат. од. (відстань) =  $0.52977 \text{ \AA}$

1  $\text{\AA}$  =  $10^{-10}$  м.

1 нм =  $10^{-9}$  м.

Для розрахунку довжини хвилі (нанометри, нм) спектрального переходу можна скористатися елементарною формулою:

$$[\text{нм}] = 10^7 / [\text{см}^{-1}].$$

Можна використати також наш *online* Physical Values Converter:

<[http://www-chemo.univer.kharkov.ua/ivanov/energy\\_converter.html](http://www-chemo.univer.kharkov.ua/ivanov/energy_converter.html)>.

**ДОДАТОК В**  
**ГРУПА \$BASIS**

GBASIS=	ОПИС	
<b>MINI</b>	Мінімальний базис Хузінаги (3 гаусові функції )	H-Rn
<b>MIDI</b>	2+1 валентно розщеплений базис Хузінаги	H-Rn
<b>STO</b>	STO-NG мінімальний базис Дж. Попла, NGAUSS=2,3,4,5,6	H-Xe
<b>N21</b>	N-21G валентно-розщеплений базис Дж. Попла NGAUSS=3	H-Xe
	NGAUSS=6	H-Ar
<b>N31</b>	N-31G валентно-розщеплений базис Дж. Попла NGAUSS=4	H-Ne,P-Cl
	NGAUSS=5	H-He,C-F
	NGAUSS=6	H-Kr
<b>N311</b>	Трикратно-розщеплений N-311G базис Дж.Попла. NGAUSS=6	H-Ne,Na-Ar
<b>DZV</b>	Валентний "двічі розщеплений" базис. Синонім - <b>DH</b>	H, Li, Be-Ne, Al-Cl.
<b>DH</b>	Двічі розщеплений базис ("double zeta") Даннінга-Хея.	
<b>TZV</b>	Валентний тричі розщеплений ("triple zeta valence") базис	
<b>MC</b>	McLean-Chandler тричі розщеплений базис	Na-Ar
<b>CCn</b>	Кореляційно-узгоджений поляризаційний базис Даннінга. <b>cc-pVnZ</b> . Рівень поляризації визначається параметром n = D,T,Q,5,6.	H-He, Li-Ne, Na-Ar, Ca, Ga- Kr, Sc-Zn для n =T,Q

## ДОДАТОК В (ПРОДОВЖЕННЯ)

GBASIS=	ОПИС	
<b>ACCn</b>	Той-же базис, що і <b>CCn</b> , але доповнений набором дифузних функцій, <b>aug-cc-pVnZ</b>	
<b>CCnC</b>	Той-же базис, що і <b>CCn</b> , але доповнений набором «вузьких» (компактних) функцій для опису остовних і остов-валентних кореляцій, <b>cc-pCVnZ</b> .	
<b>ACCnC</b>	Той-же базис, що і <b>CCn</b> , але доповнений набором і «компактних» і «дифузних» функцій, <b>aug-cc-pCVnZ</b>	
<b>PCn</b>	Поляризаційно-узгоджений базис (Jensen). Параметр $n = 0, 1, 2, 3, 4$ вказує на рівень поляризації. ( $n = 0$ – неполяризований, $n = 1$ – DZP, $n = 2$ – TZ2P, і т. д.).	H-Ar
<b>APCn</b>	Той-же базис, що і <b>PCn</b> , але доповнений набором дифузних функцій.	

## ДОДАТКОВІ ФУНКЦІЇ

**NDFUNC** = число поляризаційних d-функцій для важких атомів (default = 0)

**NFFUNC** = число поляризаційних f-функцій для важких атомів – Li-Cl (default = 0). Може бути тільки 0 або 1.

**NPFUNC** = число поляризаційних p-функцій для легких атомів H-He, не більше 3. (default = 0).

**DIFFSP** = логічна змінна, що визначає додатки дифузної **sp** (L) оболонки для важких атомів (default **DIFFSP** = **.FALSE.**<sup>6</sup> Якщо треба включити – **DIFFSP** = **.TRUE.**)

**DIFFS** = логічний параметр, що визначає додатки дифузної **s** оболонки для атому водню (default **DIFFS** = **.FALSE.** Якщо треба включити – **DIFFS** = **.TRUE.**)

<sup>6</sup> Слова **.FALSE.** и **.TRUE.** обов'язково пишуться між крапками.

**ДОДАТОК Г**  
**ДІЕЛЕКТРИЧНА ПРОНИКЛИВІСТЬ ПОШИРЕНИХ РОЗЧИННИКІВ**

розчинник	Діелектрична проникливість, $\epsilon$
Вода	78.39
DMSO	46.68
Ацетонітрил	37.5
DMF	36.71
Метанол	32.70
Этанол	24.55
Ацетон	20.70
n-PrOH	20.33
i-PrOH	19.92
n-BuOH	17.51
Дихлорметан	8.93
Тетрагідрофуран, THF	7.58
Хлороформ	4.806
Толуол	2.379
CCl <sub>4</sub>	2.238
Диоксан	2.209
Гексан, гептан	1.9

**ДОДАТОК Д**  
**ТАБЛИЦІ ХАРАКТЕРІВ НАЙВАЖЛИВІШИХ ГРУП СИМЕТРІЇ**  
 (представлено групи необхідні для розв'язку задач посібника)

$C_2$	$E$	$C_2$
$A$	1	1
$B$	1	-1

$C_{2v}$	$E$	$C_2$	$\sigma_{(xz)}$	$\sigma_{(yz)}$
$A_1$	1	1	1	1
$A_2$	1	1	-1	-1
$B_1$	1	-1	1	-1
$B_2$	1	-1	-1	1

$C_{2h}$	$E$	$C_2$	$i$	$\sigma_h$
$A_g$	1	1	1	1
$A_u$	1	1	-1	-1
$B_g$	1	-1	1	-1
$B_u$	1	-1	-1	1

*Для плоских молекул вісь  $x$   
перпендикулярна її площині*

$C_{3v}$	$E$	$2C_3$	$3\sigma_v$
$A_1$	1	1	1
$A_2$	1	1	-1
$E$	2	-1	0

$D_{3h}$	$E$	$2C_3$	$3C_2$	$\sigma_h$	$2S_3$	$3\sigma_v$
$A'_1$	1	1	1	1	1	1
$A'_2$	1	1	-1	1	1	-1
$E'$	2	-1	0	2	-1	0
$A''_1$	1	1	1	-1	-1	-1
$A''_2$	1	1	-1	-1	-1	1
$E''$	2	-1	0	-2	1	0

## ПЕРЕЛІК ДЖЕРЕЛ ПОСИЛАННЯ

- [1] M. W. Schmidt, K. K. Baldridge, J. A. Boatz, S. T. Elbert, M. S. Gordon, J. H. Jensen, S. Koseki, N. Mastunada, K. A. Nguyen, S. Su, T. L. Windus, M. Dupuis, J. A. Montgomery // J. Comput. Chem. 1993. v. 14. – P. 1347-1363.  
Web pecypc: <http://www.msg.ameslab.gov/GAMESS/GAMESS.html>
- [2] **FireFly**: Alex A. Granovsky, Firefly version 7.1.G,  
<http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html>
- [3] **DALTON**: <http://daltonprogram.org/>
- [4] **ORCA**: <http://www.thch.uni-bonn.de/tc/orca/>
- [5] **Gaussian**: <http://www.Gaussian.com>
- [6] **MOLEKEL**: <http://www.bioinformatics.org/molekel/wiki/>
- [7] **ViewMol3D**: <http://redandr.ca/vm3/> , <http://zephyr.meteo.mcgill.ca/andrew/vm3/>
- [8] **Facio**: <http://www1.bbiq.jp/zzzfelis/Facio.html>
- [9] **Avogadro**: <http://avogadro.openmolecules.net/>
- [10] **ChemCraft**: <http://www.chemcraftprog.com/>
- [11] **MOLDEN**: <http://www.cmbi.ru.nl/molden/molden.html>
- [12] Encyclopedia of Computational Chemistry, Ed. in Chief P. von R. Schleyer, J. Wiley & Sons Ltd., Chichester.
- [13] Computational Chemistry Comparison and Benchmark Data Base:  
<http://cccbdb.nist.gov>
- [14] **Babel**: <http://openbabel.org/>
- [15] C. David Sherrill, Basis Sets in Quantum Chemistry  
(<http://vergil.chemistry.gatech.edu/courses/chem6485/pdf/basis-sets.pdf> )
- [16] M. Hargittai and I. Hargittai, The Molecular Geometries of Coordination Compounds in the Vapour Phase, Elsevier, Amsterdam, Oxford and New York, 1977, pp. 276.

- [17] L. Sari, M. C. McCarthy, H. F. Schaefer III, and P. Thaddeus, Mono- and Dibridged Isomers of  $\text{Si}_2\text{H}_3$  and  $\text{Si}_2\text{H}_4$ : the True Ground State Global Minima. Theory and Experiment in Concert // *J. Amer. Chem. Soc.* – 2003. – v. 125, № 37. – P. 11409.
- [18] L. Leroyer, V. Maraval, R. Chauvin, Synthesis of the Butatriene  $\text{C}_4$  Function: Methodology and Applications // *Chem. Rev.* – 2012. – v. 112. – P. 1310-1343.
- [19] D. Schröder, Neues vom Sauerstoff // *Angew. Chem.* 2002, 114, № 4. – P. 593-594.
- [20] D. E. Wood, Ab Initio Modeling of  $(\text{LiF})_2$  and  $(\text{LiF})_2(\text{H}_2\text{O})$  // *J. Phys. Chem.* 1994, 98, 8831-8833
- [21] Yin, YH., Liu, WJ. The structures and electronic properties of  $(\text{LiF})_n$  ( $n = 2 \sim 18$ ). *Eur. Phys. J. D* **76**, 201 (2022). <https://doi.org/10.1140/epjd/s10053-022-00529-w>
- [22] K. Ya. Burshtein, A. N. Isaev // *Theor. Chim. Acta.* – 1984. – v. 64, № 4. – P. 397 – 401.
- [23] R. M. Hochstrasser, *Molecular Aspects of Symmetry*, New York: W. A. Benjamin, 1966, 185 p.
- [24] Talete srl, DRAGON for Windows (Software for Molecular Descriptor Calculations). Version 5.5 – 2007 – <http://www.talete.mi.it/>
- [25] C. F. Guerra, J.-W. Handgraaf, E. J. Baerends, F. M. Bickelhaupt, Voronoi Deformation Density (VDD) Charges: Assessment of the Mulliken, Bader, Hirshfeld, Weinhold, and VDD Methods for Charge Analysis // *J. Comp. Chem.* – 2003. – v. 25, №. 2. – P. 189–210.
- [26] R. F. W. Bader, *Atoms in Molecules. A quantum theory*. Clarendon Press, Oxford, 1994. 438 p.
- [27] *The Quantum Theory of Atoms in Molecules. From Solid State to DNA and Drug Design*, Eds. C. F. Matta and R. J. Boyd. Wiley-VCH Verlag, 2007, 527 p.
- [28] AIMALL: <http://aim.tkgristmill.com/>
- [29] A. D. Buckingham, Permanent and Induced Molecular Moments and Long-Range Intermolecular Forces / *in book Adv. in Chem. Phys.* – 1967. – v. 12. – P. 107–142.

- [30] F. Jensen, Introduction to Computational Chemistry. John Wiley & Sons Ltd., Chichester.
- [31] Слета Л. О., Іванов В. В. Квантова хімія, Харків: Гімназія, 2008. 443 с.
- [32] K. Kowalski and P. Piecuch, The Method of Moments of Coupled-Cluster Equations and the Renormalized CCSD[T], CCSD(T), CCSD(TQ), and CCSDT(Q) Approaches // J. Chem. Phys. – 2000.– v. 113. – P. 18-35.
- [33] W. Koch, M. C. Holthausen, A Chemist's Guide to Density Functional Theory. Wiley-VCH Verlag, 2001. – 293 p.
- [34] Huber, K.P., Herzberg, G. (1979). Constants of diatomic molecules. In: Molecular Spectra and Molecular Structure. Springer, Boston, MA.  
[https://doi.org/10.1007/978-1-4757-0961-2\\_2](https://doi.org/10.1007/978-1-4757-0961-2_2)
- [35] Y. Ünal, W. Nassif, B. C. Özaydin, K. Sayin, Scale factor database for the vibration frequencies calculated in M06-2X, one of the DFT methods // Vibrational Spectroscopy 112 (2021) 103189.
- [36] M. Laury, M. J. Carlson, A. K. Wilson. Vibrational frequency scale factors for density functional theory and the polarization consistent basis sets // Journal of Computational Chemistry 2012, 33(30), 2380-7.
- [37] <https://webbook.nist.gov/cgi/inchi?ID=C15035720&Mask=1000>
- [38] J. B. Foresman, Æ. Frish Exploring chemistry with electronic structure methods, Gaussian inc. Pittsburg, PA, 1993.
- [39] Carbon Bonding and Structures. Advances in Physics and Chemistry, Chapter 14. Ed. M. V. Putz, Springer, 2011.
- [40] Y. Apeloig, R. Pauncz, M. Karni, R. West, W. Steiner, and D. Chapman, Why Is Methylene a Ground State Triplet while Silylene Is a Ground State Singlet ? // Organometallics. – 2003. – v. 22. – P. 3250-3256.
- [41]  $\pi$ -electron magnetism from molecules to magnetic materials. Ed. J. Veciana, Springer-Verlag, New-York, 2001.
- [42] X. Wang, X. Wan, H. Zhou, S. Takami, M. Kubo, A. Miyamoto, Electronic structures and spectroscopic properties of dimers Cu<sub>2</sub>, Ag<sub>2</sub>, and Au<sub>2</sub> calculated by



density functional theory // Journal of Molecular Structure: THEOCHEM, Vol 579 (1–3), 2002, 221-227.

[43] M. P. Allen, D. J. Tildesley, Computer Simulation of Liquids. Clarendon Press, Oxford, 1994. – 385 p.

[44] J. Tomasi, M. Persico, Molecular Interactions in Solution: An Overview of Methods Based on Continuous Distributions of the Solvent // Chem. Rev. – 1994. – v. 94. – P. 2027-2094.

[45] J. Tomasi, B. Mennucci, R. Cammi, Quantum Mechanical Continuum Solvation Models // Chem. Rev. – 2005. – v. 105. – P. 2999-3093.

[46] N. O. Smith Elementary statistical thermodynamics. A problems Approach, Plenum Press. New York and London, 1982.

[47] K. S. Alongi, G. C. Shields Theoretical Calculations of Acid Dissociation Constants: A Review Article /in book: Annual Reports in Computational Chemistry.– 2010.– v. 6. – P.113–136.

[48] W. Kulig, N. Agmon. Both Zundel and Eigen Isomers Contribute to the IR Spectrum of the Gas-Phase  $\text{H}_9\text{O}_4^+$  Cluster // J. Phys. Chem. B. – 2014. – v. 118, № 1.– P. 278-286.

[49] D. Wei, E. I. Proynov, A. Milet, and D. R. Salahub, A.Solvation of the Hydroxide Anion: A Combined DFT and Molecular Dynamics Study // *J. Phys. Chem. A* 2000, 104, 11, 2384–2395.

[50] [http://en.m.wikipedia.org/wiki/Ionic\\_radius](http://en.m.wikipedia.org/wiki/Ionic_radius)

[51] <http://abulafia.mt.ic.ac.uk/shannon/>

[52] K. Fukui, The Path of Chemical Reactions – The IRC Approach // Accounts of Chemical Research. – 1981.– v. 14, № 12. – P. 363 – 368.

[53] C. E. Dykstra, Potential energy barriers in unimolecular rearrangements // Ann. Rev. Phys. Chem. – 1981. – v. 32. – P. 25 – 52.

[54] M. J. Peach, P. Benfield, T. Helgaker, and D. J. Tozer Excitation energies in density functional theory: An evaluation and a diagnostic test // J. Chem. Phys. 128, 044118 (8 pages) (2008).

[55] H. Okabe, Photochemistry of Small Molecules. John Wiley & Sons Inc, Year: 1978, 289 p.

[56] C. Hattig, Structure Optimizations for Excited States with Correlated Second-Order Methods: CC2 and ADC(2) / in book: Adv. Quant. Chem.– 2005.– v. 50.– P. 37–60.