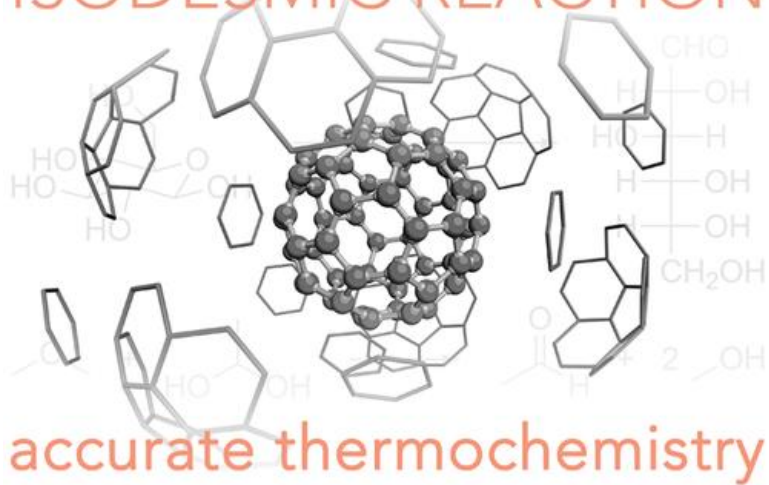


Квантово-химические расчеты в термохимии

ISODESMIC REACTION



Лекция 3

1. Расчет равновесного состава
2. Расчет константы равновесия
3. Расчет константы скорости

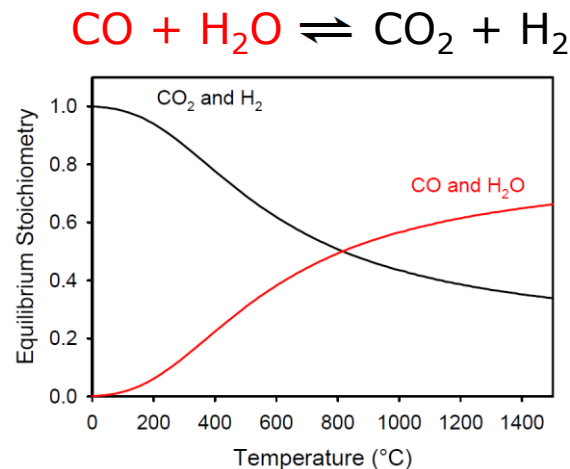
Химическое равновесие в смеси идеальных газов

$$\Delta G_T^\circ(i) = \Delta H_T^\circ(i) - T\Delta S_T^\circ(i)$$

Равновесный состав смеси конформеров

Равновесный состав реагентов и продуктов реакции

Константа равновесия



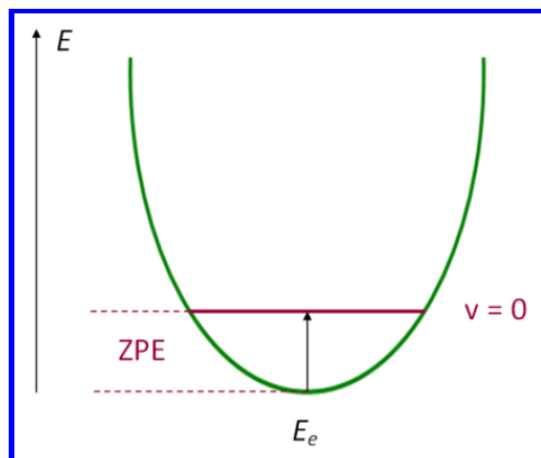
$$H_T^\circ(i) = E_e + \text{ZPE} + [H_T^\circ - H_0^\circ]$$

E_e – полная электронная энергия, вычисленная данным квантово-химическим методом. Это энергия изучаемой молекулярной системы относительно энергии составляющих ее ядер и электронов. Отвечает минимуму на поверхности потенциальной энергии

E_0 – энергия молекулы в основном состоянии ($v = 0$)

$$E_0 = E_e + \text{ZPE}$$

ZPE (zero point vibrational energy, **ZPVE**) – энергия нулевой точки, колебательная энергия, которую молекулы сохраняют даже при абсолютном нуле температуры



$$H_T^\circ(i) = E_e + \text{ZPE} + [H_T^\circ - H_0^\circ]$$

$H_T^\circ - H_0^\circ$ – изменение энтальпии вещества при изменении температуры от 0 до T К (в квантово-химических расчетах эту величину также называют термической поправкой)

$$\text{ZPE} = \frac{1}{2} N h c \sum_i v_i$$

$$H_T^\circ - H_0^\circ = 4RT + N h c \sum_i \frac{v_i}{e^{\frac{h c v_i}{kT}} - 1} \quad \text{для нелинейных молекул}$$

$$H_T^\circ - H_0^\circ = 3.5RT + N h c \sum_i \frac{v_i}{e^{\frac{h c v_i}{kT}} - 1} \quad \text{для линейных молекул}$$

v_i – частоты гармонических колебаний

Распечатка термохимии в Gaussian

...

```
Zero-point correction=                0.127048 (Hartree)
Thermal correction to Energy=         0.132971
Thermal correction to Enthalpy=       0.133915
Thermal correction to Gibbs Free Energy= 0.099582
Sum of electronic and zero-point Energies= -158.344919
Sum of electronic and thermal Energies= -158.338996
Sum of electronic and thermal Enthalpies= -158.338052
Sum of electronic and thermal Free Energies= -158.372386
```

...

	E (Thermal)	CV	S
	KCal/Mol	Cal/Mol-Kelvin	Cal/Mol-Kelvin
Total	83.440	20.337	72.261


$$\text{ZPE} + [H_T^\circ - H_0^\circ]$$

Распечатка термохимии в Gaussian

...

Zero-point correction=	0.127048 (Hartree)
Thermal correction to Energy=	0.132971
Thermal correction to Enthalpy=	0.133915
Thermal correction to Gibbs Free Energy=	0.099582
Sum of electronic and zero-point Energies=	-158.344919
Sum of electronic and thermal Energies=	-158.338996
Sum of electronic and thermal Enthalpies=	-158.338052
Sum of electronic and thermal Free Energies=	-158.372386

...

$$H_T^\circ(i) = E_e + \text{ZPE} + [H_T^\circ - H_0^\circ]$$

$$G_T^\circ(i) = H_T^\circ(i) - T \times S_T^\circ(i)$$

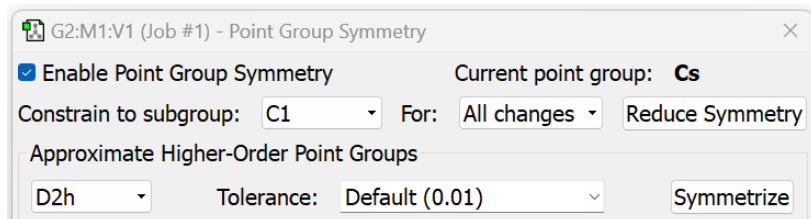
*можно использовать, если энтропия рассчитана
правильно, иначе необходимо вводить поправку*

$$S_{\text{corr}} = R \ln(n/\sigma)$$

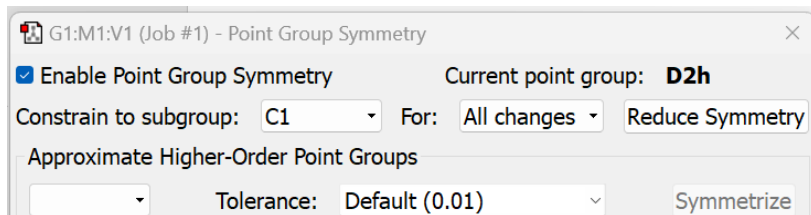
Поправка в энтропию $R\ln(n/\sigma)$

1. После оптимизации геометрии проверить в GaussView симметрию молекулы:

Tools → Point Group



Расчет проводился с симметрией Cs ($\sigma = 1$), тогда как молекула имеет симметрию D2h ($\sigma = 4$). В значение энтропии необходимо внести поправку $-R\ln 4$.



Скорее всего, расчет проводился с симметрией D2h и поправку вводить не надо. Для полной уверенности необходимо проверить распечатку

```
...
Full point group          D2H
...
-----
- Thermochemistry -
-----
...
Rotational symmetry number 4.
```

2. Если симметрия молекулы C_n (C_1 , C_2 , C_3 , ...) или D_n (D_2 , D_3 , D_4 , ...), то к энтропии необходимо добавить поправку $+R\ln 2$.

Расчет равновесного состава

Мольная доля конформера $p_T^\circ(i)$ при температуре T рассчитывается на основе распределения Больцмана:

$$p_T^\circ(i) = \frac{e^{-\Delta G_T^\circ(i)/RT}}{\sum_i e^{-\Delta G_T^\circ(i)/RT}}$$

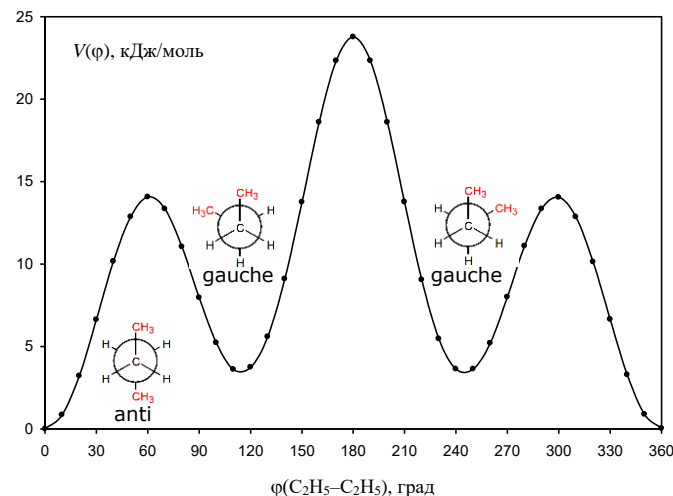
где $\Delta G_T^\circ(i) = \Delta H_T^\circ(i) - T\Delta S_T^\circ(i)$

$$H_T^\circ(i) = E_e + ZPE + [H_T^\circ - H_0^\circ]$$

где E_e , ZPE и $[H_T^\circ - H_0^\circ]$ – определяемые из квантово-химического расчета электронная энергия конформера, поправка на нулевую колебательную энергию и термическая (энтальпийная) поправка.

Расчет конформационного состава бутана

$$p_T^\circ(i) = \frac{e^{-\Delta G_T^\circ(i)/RT}}{\sum_i e^{-\Delta G_T^\circ(i)/RT}}$$



Sum of electronic and thermal Free Energies=



Конформер	Симметрия при оптимизации геометрии	$G_T^\circ(i)$ Hartree	$\Delta G_T^\circ(i)$ kJ/mol	$e^{-\Delta G_T^\circ(i)/RT}$	$p_T^\circ(i)$
anti	C_{2h} , $\sigma = 2$	-158.372386	0.00	1.0000	0.815
gauche	C_2 , $\sigma = 2$	-158.370986	3.68	0.2265	0.185

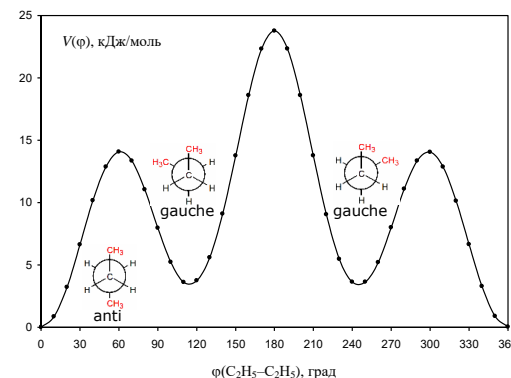
расчет без учета оптических изомеров

Расчет конформационного состава бутана

$$p_T^\circ(i) = \frac{e^{-\Delta G_T^\circ(i)/RT}}{\sum_i e^{-\Delta G_T^\circ(i)/RT}}$$

где $\Delta G_T^\circ(i) = \Delta H_T^\circ(i) - T\Delta S_T^\circ(i)$

Sum of electronic and thermal Enthalpies=



	$H_T^\circ(i)$ $= E_e + ZPE$ $+ [H_T^\circ - H_0^\circ]$ Hartree	$\Delta H_T^\circ(i)$ kJ/mol	$S_T^\circ(i)$ J/(K·mol)	n	$S_T^\circ(i) + R\ln(n)$ J/(K·mol)	$\Delta S_T^\circ(i)$ J/(K·mol)	$\Delta G_T^\circ(i)$ kJ/mol	$p_T^\circ(i)$
anti (C_{2h})*	-158.33805	0.00	302.34	1	302.34	0.00	0.00	0.69
gauche (C_2)*	-158.33668	3.61	302.13	2	307.89	5.55	1.96	0.31

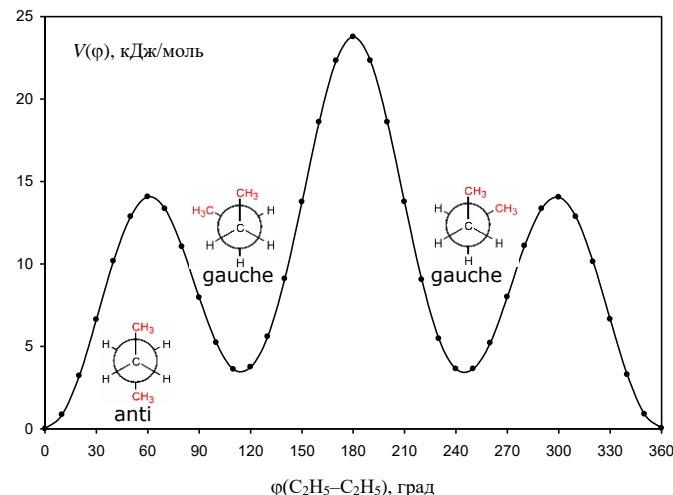
* Термодинамика рассчитана для $\sigma = 2$.

расчет с учетом оптических изомеров

Расчет конформационного состава бутана

$$p_T^{\circ}(i) = \frac{e^{-\Delta G_T^{\circ}(i)/RT}}{\sum_i e^{-\Delta G_T^{\circ}(i)/RT}}$$

где $\Delta G_T^{\circ}(i) = \Delta H_T^{\circ}(i) - T\Delta S_T^{\circ}(i)$



Тип расчета	Масштабирование частот колебаний	Конформационный состав
G (без учета оптических изомеров)	да	82% анти
	нет	82% анти
G=H-T $\text{\textcolor{red}{S}}$ (с учетом оптических изомеров)	да	69% анти
	нет	69% анти

Расчет константы равновесия

Для реакции



константа равновесия K_p вычисляется из парциальных давлений компонент реакции (p_x):

$$K_p(T) = \frac{[p_C]^c [p_D]^d}{[p_A]^a [p_B]^b}$$

Эта константа связана с константой равновесия в терминах

молярной концентрации $K_c(T) = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$ выражением

$$K_p = K_c(RT)^{\Delta n}$$

$$\Delta n = (c + d) - (a + b)$$

Расчет константы равновесия

Константа равновесия связана с изменением свободной энергии между реагентами и продуктами:

$$\Delta G_T^\circ = -RT \ln K_p(T)$$



$$K_p(T) = e^{-\Delta G_T^\circ / RT}$$

$$\text{где } \Delta G_T^\circ(i) = \Delta H_T^\circ(i) - T\Delta S_T^\circ(i)$$

G_T° : Sum of electronic and thermal Free Energies

Можно брать из термодинамической распечатки, если

*1) при оптимизации геометрии использовалось
правильное число симметрии и*

2) у молекулы нет оптических изомеров

Расчет константы равновесия



$$K_p(T) = \frac{Q_C Q_D}{Q_A Q_B} e^{-\Delta E_0/RT}$$

где Q_X – молекулярные стандартные суммы по состояниям

$$E_0 = E_e + ZPE$$

Распечатка термохимии в Gaussian

$$E_0 = E_e + ZPE$$

...

Sum of electronic and zero-point Energies= -158.344919

...

...

Q_X

	Q	Log10 (Q)	Ln (Q)
Total Bot	0.204821D-23	-23.688625	-54.545074
Total V=0	0.796606D+15	14.901244	34.311382
Vib (Bot)	0.150072D-36	-36.823701	-84.789705

...

Расчет константы равновесия



$$K_p(T) = \frac{Q_C Q_D}{Q_A Q_B} e^{-\Delta E_0/RT}$$

$$Q(\text{Total } v=0)$$

Можно брать из термодинамической распечатки, если

- 1) при оптимизации геометрии использовалось правильное число симметрии и*
- 2) у молекулы нет оптических изомеров*

ИНАЧЕ

$$Q_x = Q(\text{Total } v=0) \times (n/\sigma)$$

n – количество оптических изомеров

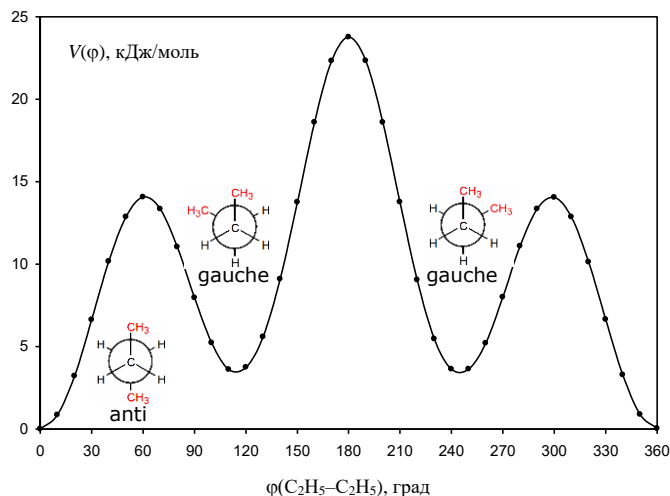
σ – число симметрии

Расчет константы равновесия между конформерами бутана

Для равновесия между *гош*- и *анти*-конформерами бутана



константа равновесия может быть вычислена по соотношениям:



$$K_p(T) = e^{-\Delta G_T^\circ/RT}$$

$$K_p(T) = \frac{Q_{anti}}{Q_{gauche}} e^{-\Delta E_0/RT}$$

Расчет константы равновесия между конформерами бутана

$$K_p(T) = e^{-\Delta G_T^\circ/RT}$$

Sum of electronic and thermal Enthalpies=

$$\Delta G_T^\circ(i) = \Delta H_T^\circ(i) - T\Delta S_T^\circ(i)$$

	$H_T^\circ(i)$ = E_e + ZPE + $[H_T^\circ - H_0^\circ]$ Hartree	$\Delta H_T^\circ(i)$ kJ/mol	$S_T^\circ(i)$ J/(K·mol)	n	$S_T^\circ(i)$ + $R\ln(n)$ J/(K·mol)	$\Delta S_T^\circ(i)$ J/(K·mol)	$\Delta G_T^\circ(i)$ kJ/mol	$K_p(T)$
anti (C_{2h})*	-158.33805	0.00	302.34	1	302.34	0.00	0.00	0.45
gauche (C_2)*	-158.33668	3.61	302.13	2	307.89	5.55	1.96	

* Термодинамика рассчитана для $\sigma = 2$.

расчет с учетом оптических изомеров

Расчет константы равновесия между конформерами бутана

$$K_p(T) = \frac{Q_{anti}}{Q_{gauche}} e^{-\Delta E_0/RT}$$

Sum of electronic
and zero-point
Energies=

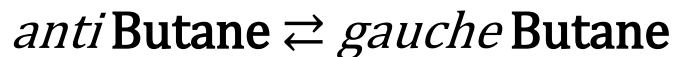
Q: Total v=0

	σ	n	$E_0 = E_e + \text{ZPE}$	ΔE_0	$Q(i)$	$Q(i) \times n$	$K_p(T)$
anti	C_{2h}^*	1	-158.339625	0.00	3.778E+12	3.778E+12	0.45
gauche	C_2^*	2	-158.338186	3.78	3.930E+12	7.860E+12	

* Термодинамика рассчитана для $\sigma = 2$.

расчет с учетом оптических изомеров

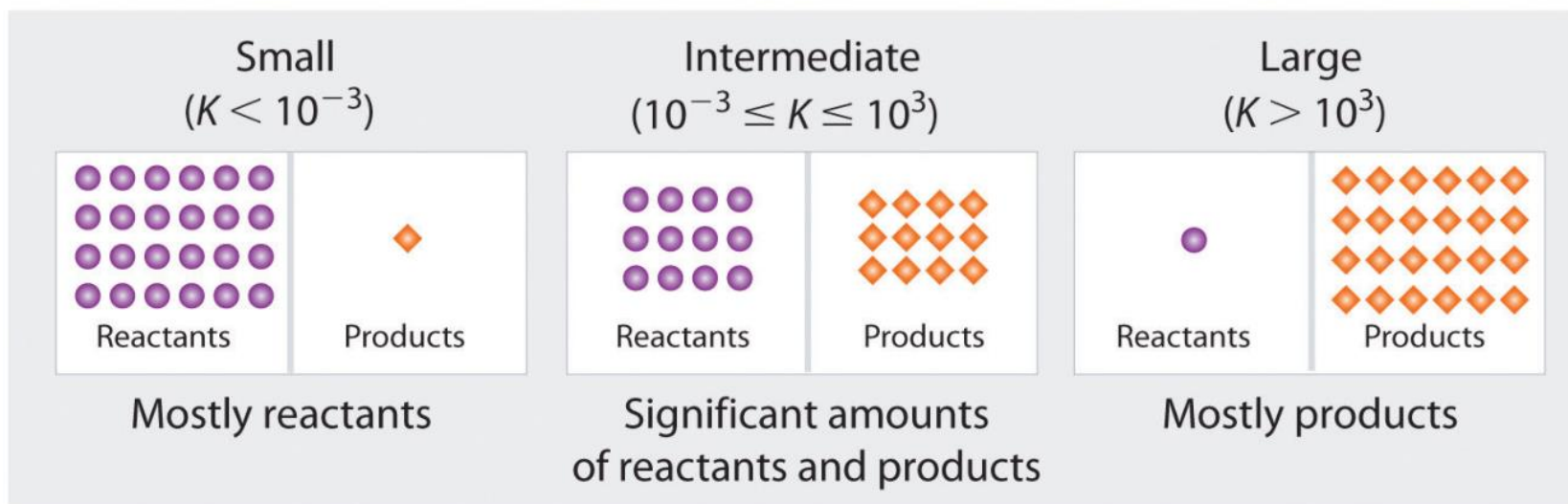
Расчет конформационного состава и константы равновесия при различных температурах



	$T = 298.15 \text{ K}$		$T = 500 \text{ K}$	
	p_i	K_p	p_i	K_p
anti	69%	0.45	56%	0.79
gauche	31%		44%	

Связь величины константы равновесия с количеством реагентов и продуктов

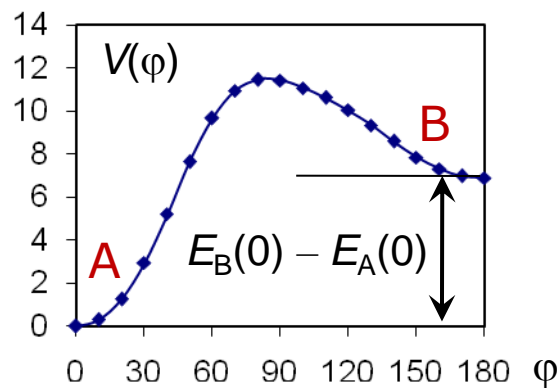
Magnitude of K increasing \longrightarrow



Composition of equilibrium mixture

Приближенный учет внутреннего вращения путем рассмотрения смеси равновесных конформеров

Aston, Szasz, 1946



χ_A и χ_B – мольные доли конформеров

Приближенный учет внутреннего вращения путем рассмотрения смеси равновесных конформеров

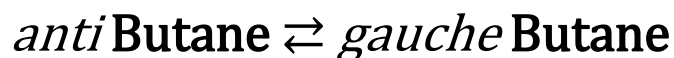
$$S^{\circ}(T) = \chi_A S_A^{\circ}(T) + \chi_B S_B^{\circ}(T) - R[\chi_A \ln \chi_A + \chi_B \ln \chi_B]$$

$$C_p^{\circ}(T) = \chi_A C_{p,A}^{\circ}(T) + \chi_B C_{p,B}^{\circ}(T) + \\ + \frac{\chi_A \chi_B}{R} \left[\frac{\Delta H^{\circ}(0)}{T} + \frac{H_B^{\circ}(T) - H_B^{\circ}(0)}{T} - \frac{H_A^{\circ}(T) - H_A^{\circ}(0)}{T} \right]^2$$

$$\frac{H^{\circ}(T) - H^{\circ}(0)}{T} = \chi_A \left[\frac{H_A^{\circ}(T) - H_A^{\circ}(0)}{T} \right] + \chi_B \left[\frac{H_B^{\circ}(T) - H_B^{\circ}(0)}{T} + \frac{\Delta H^{\circ}(0)}{T} \right]$$

$$\Delta H^{\circ}(0) = H_B^{\circ}(0) - H_A^{\circ}(0) \approx \Delta E_0$$

Приближенный учет внутреннего вращения путем рассмотрения смеси равновесных конформеров



$T, \text{ К}$	$S^\circ(T)_{\text{эксп}}$ Дж·К ⁻¹ ·моль ⁻¹	$S^\circ(T)_{\text{эксп}} - S^\circ(T)_{\text{расч}}$		
		Ж. р. – г. о.	С учетом внутрен- него вращения	Смесь конфор- меров
298.2	309.6 ± 0.8	7.2	-2.9	2.2

Приближенный учет внутреннего вращения путем рассмотрения смеси равновесных конформеров

Диэтиловый эфир

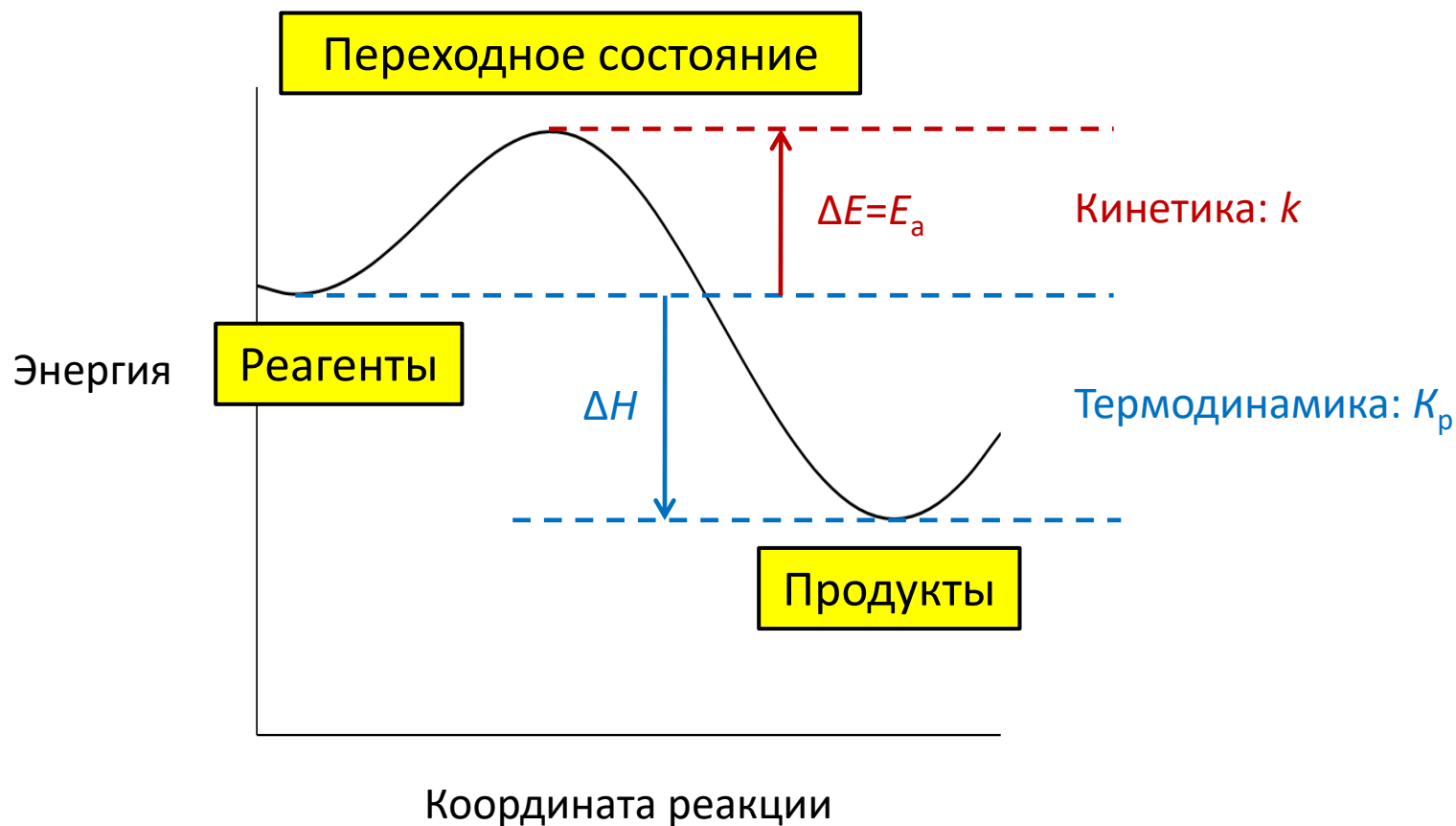
$T, \text{ К}$	$S^\circ(T)_{\text{эксп}}$ $\text{Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$	$S^\circ(T)_{\text{эксп}} - S^\circ(T)_{\text{расч}}$		
		Ж. р. – г. о.	С учетом внутрен- него вращения	Смесь конфор- меров
298.2	343.3	9.2	-0.4	1.6

Приближенный учет внутреннего вращения путем рассмотрения смеси равновесных конформеров

Кабо Г.Я., Роганов Г.Н., Френкель М.Л. Термодинамика и равновесия изомеров. – Минск: Университетское, 1986.

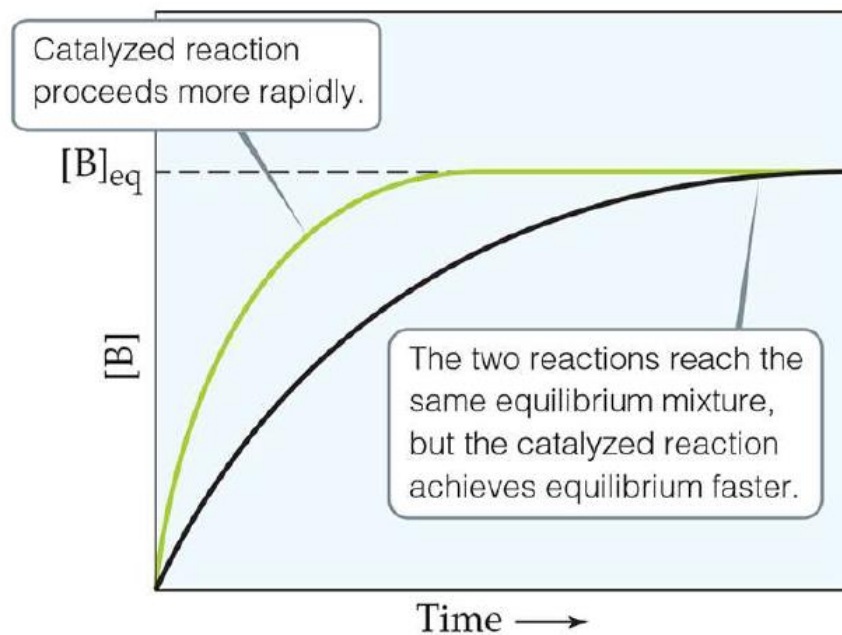
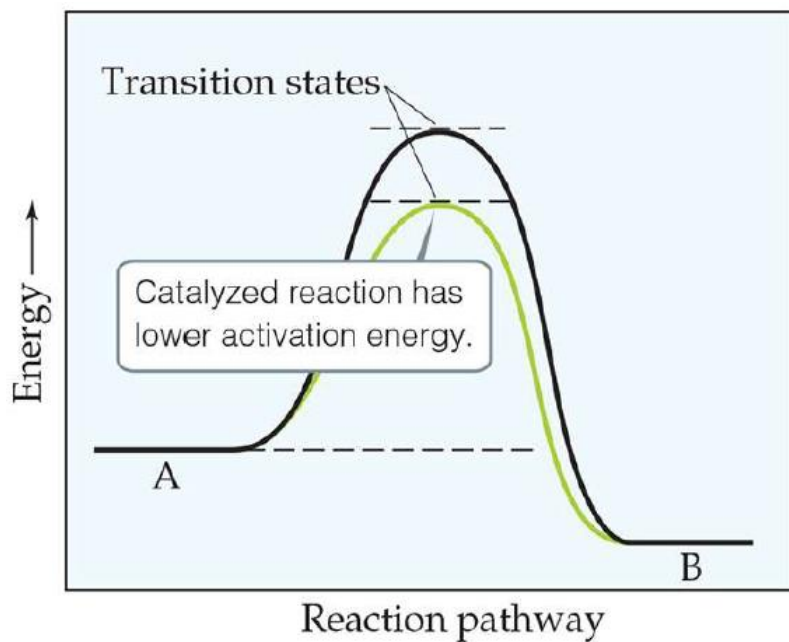
- литературные ссылки на оригинальные работы
- формулы и таблицы для расчета конформационных вкладов без ограничения числа конформеров

Термодинамика и кинетика



Термодинамика и кинетика

Использование катализаторов



Расчет константы скорости



$$k(T) = \frac{k_B T}{h} (RT)^{n-1} e^{-\Delta G^\# / RT} \qquad k(T) = \frac{k_B T}{h} (RT)^{n-1} \frac{Q_{AB}^\#}{Q_A Q_B} e^{-\Delta E_0^\# / RT}$$

$$\Delta G^\# = \Delta H^\# - T \Delta S^\#$$

$$\Delta E_0^\# = \Delta(E_e^\# + \text{ZPE})$$

$Q_{AB}^\#, Q_A$ и Q_B – статистические суммы

активированного комплекса и реагентов

n – порядок реакции

Расчет константы скорости

$$\Delta G^\# = \Delta H^\# - T\Delta S^\#$$

G_T° : Sum of electronic and thermal Free Energies

$$Q_{AB}^\#, Q_A \text{ и } Q_B$$

$Q(\text{Total } v=0)$

Можно брать из термодинамической распечатки, если

- 1) при оптимизации геометрии использовалось правильное число симметрии и*
- 2) у молекулы нет оптических изомеров*

Если оптимизация геометрии реагентов и активированного комплекса проводилась без учета симметрии и/или у молекулы есть оптические изомеры, то необходимо внести поправки в значения энтропии и статистических сумм по состояниям:

$$S_{\text{corr}} = S + R\ln(n/\sigma)$$

$$Q_{\text{corr}} = Q \cdot (n/\sigma)$$

σ – число симметрии

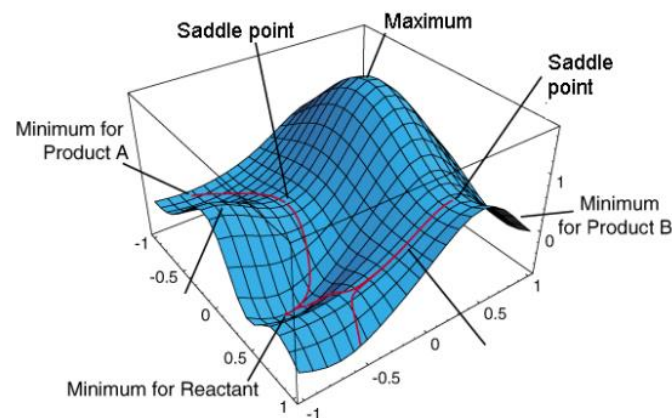
n – число оптических изомеров

$$\Delta E_0^\# = \Delta(E_e^\# + \text{ZPE})$$

Sum of electronic and zero-point Energies

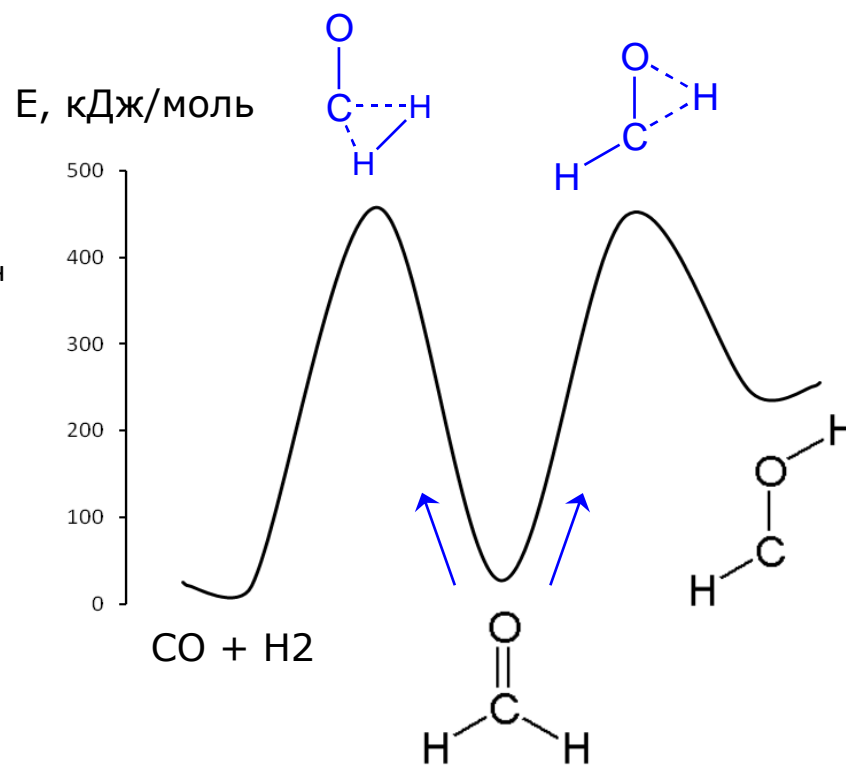
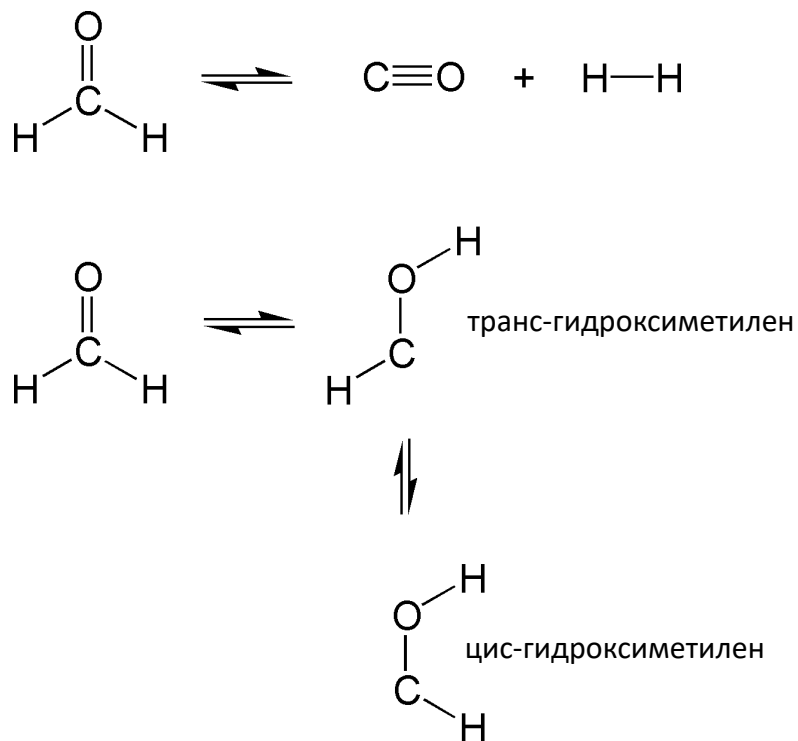
Проблемы с определением переходных состояний

- ❑ TS не наблюдаются экспериментально и поэтому нет данных об их структуре, которые могли бы использоваться при их моделировании. Благодаря наличию «слабых» связей, выбор начальной геометрии ее оптимизация для TS сложнее, чем для стабильных структур
- ❑ Седловым точкам уделялось меньше внимания математически – меньше алгоритмов разработано для их локализации
- ❑ Поверхность потенциальной энергии часто более плоская вблизи TS и, следовательно, может быть сложно предсказать точно структуру TS
- ❑ Некоторые реакции не имеют переходных состояний ($\text{CH}_3 + \text{CH}_3 \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_3$, $\text{CH}_3 + \text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2$ и др.)
- ❑ Переходных состояний может быть не одно, когда реакция проходит в несколько стадий с образованием нескольких переходных состояний

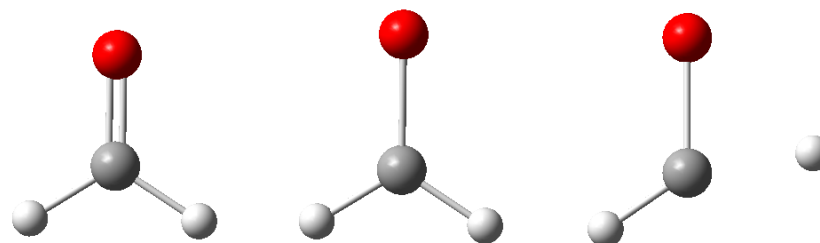
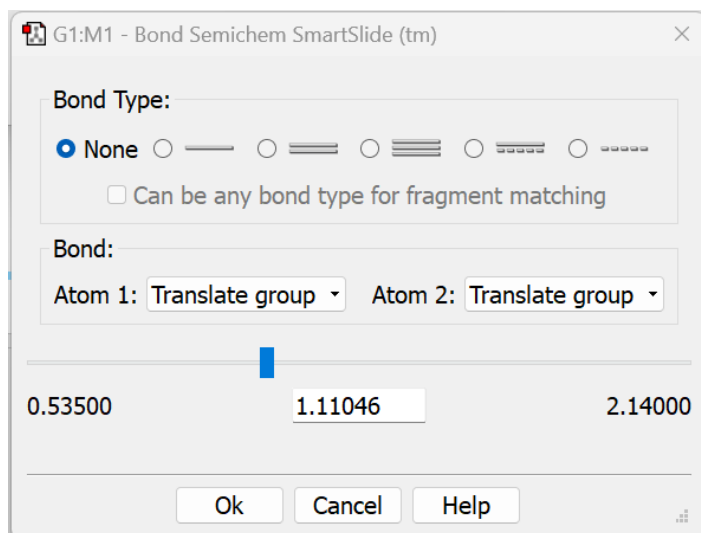
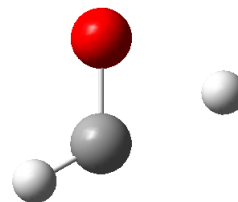
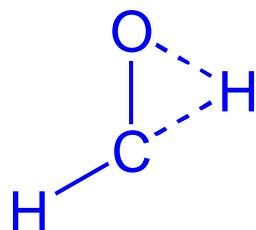


Моделирование переходного состояния

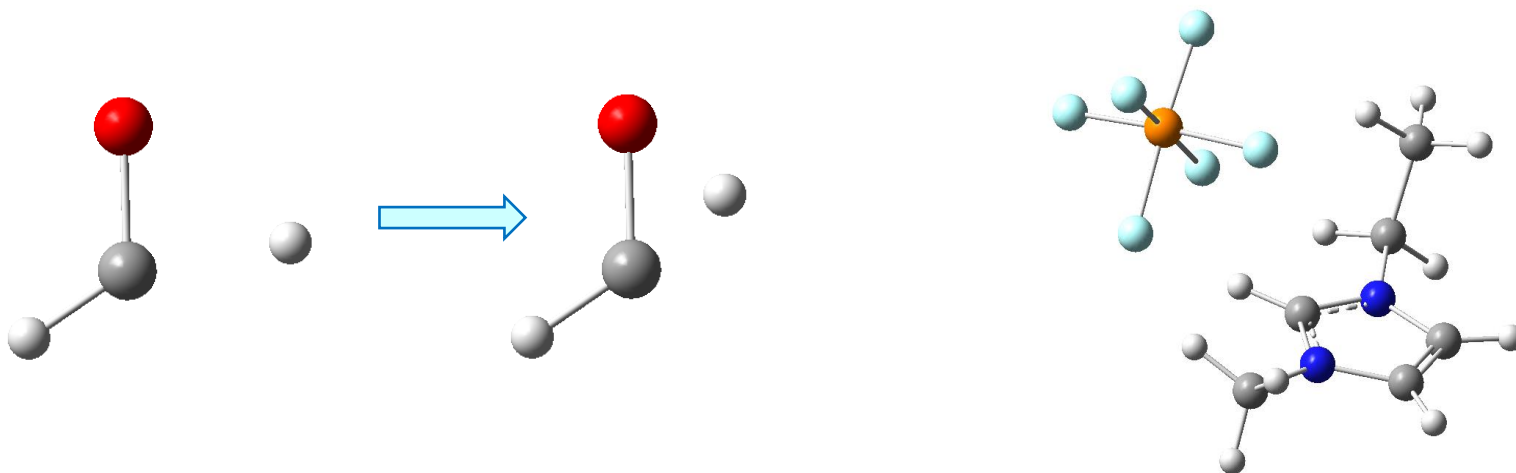
Диссоциация формальдегида



Моделирование структуры с помощью GaussView



GaussView: полезные сочетания клавиш при моделировании структур



Alt
Alt + Ctrl
Alt + Shift

перемещение и вращение атомов, фрагментов молекул и молекул относительно друг друга

Определение переходных состояний

Для поиска **переходных состояний** (одна отрицательная частота) используются три метода

Opt=(TS,CalcFC)

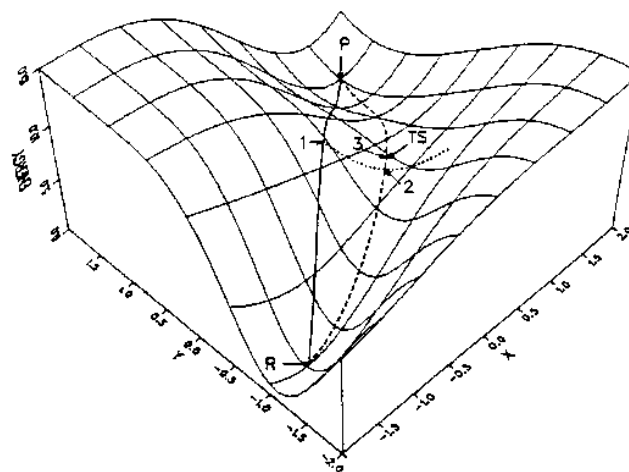
TS

Opt=QST2

R (reagent), P (product)

Opt=QST3

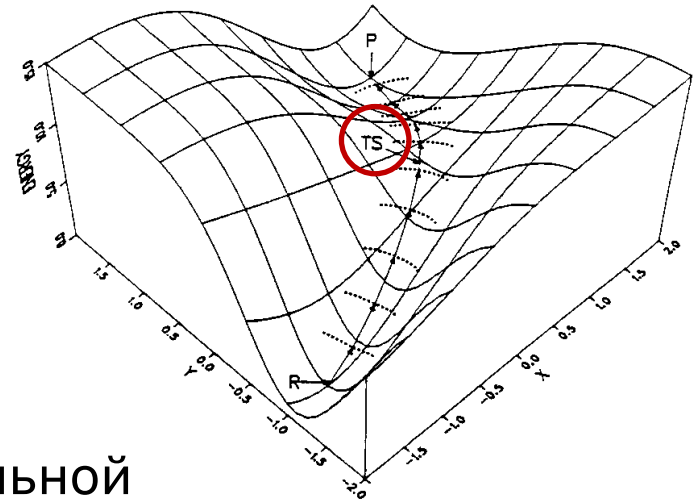
R, P, TS



Поиск переходного состояния: $\text{Opt}=(\text{TS}, \text{CalcFC})$

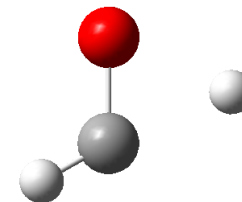
Berny algorithm

- ❑ работает по тому же алгоритму, что и при поиске минимума: идет поиск седловой точки, двигаясь «вверх по долине»
- ❑ требует хорошего задания начальной геометрии, в противном случае, как правило, не приводит к определению переходного состояния



Opt=(TS,CalcFC)

INPUT файл



```
# B3LYP/6-31G(d,p) Opt=(TS,CalcFC) Freq
```

```
TS for H2C=O ----> HO-CH
```

```
0 1
```

O	0.23399014	0.51724137	0.00000000
C	1.66399014	0.51724137	0.00000000
H	2.19899014	1.44388855	0.00000000
H	0.92586564	-1.19330304	0.00883150

OUTPUT файл

```
Search for a saddle point of order 1.
```

Opt=(TS,CalcFC)

OUTPUT файл

Item	Value	Threshold	Converged?
Maximum Force	0.137017	0.000450	NO
RMS Force	0.070317	0.000300	NO
Maximum Displacement	0.108261	0.001800	NO
RMS Displacement	0.073569	0.001200	NO

Predicted change in Energy=-1.209556D-02

Optimization stopped.

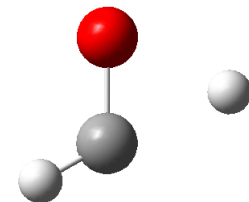
-- Wrong number of Negative eigenvalues: Desired= 1 Actual= 3

-- Flag reset to prevent archiving.

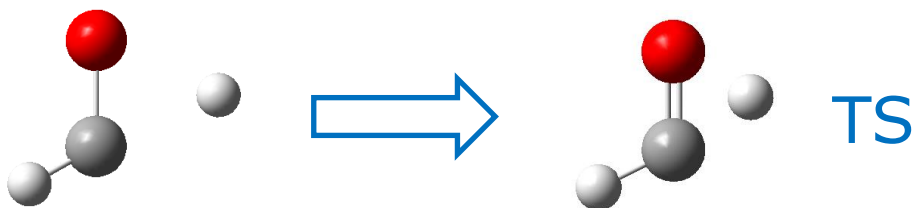
! Non-Optimized Parameters !

.....
Convergence failure -- run terminated.

Error termination via Lnk1e in C:\G09W\I502.exe



Opt=(TS,CalcFC)



Optimization completed.

OUTPUT файл

-- Stationary point found.

.....

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

.....

1 2 3

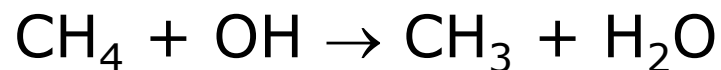
A

A

A

Frequencies -- -1899.7441 816.3033 925.2395

Использование Opt=ModRedundant при локализации TS



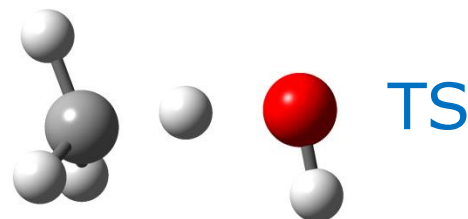
Opt=ModRedundant

```
.....  
1 5    2.0    F  
5 6    2.0    F
```

2.0 – 2.5 Å

Opt=ModRedundant

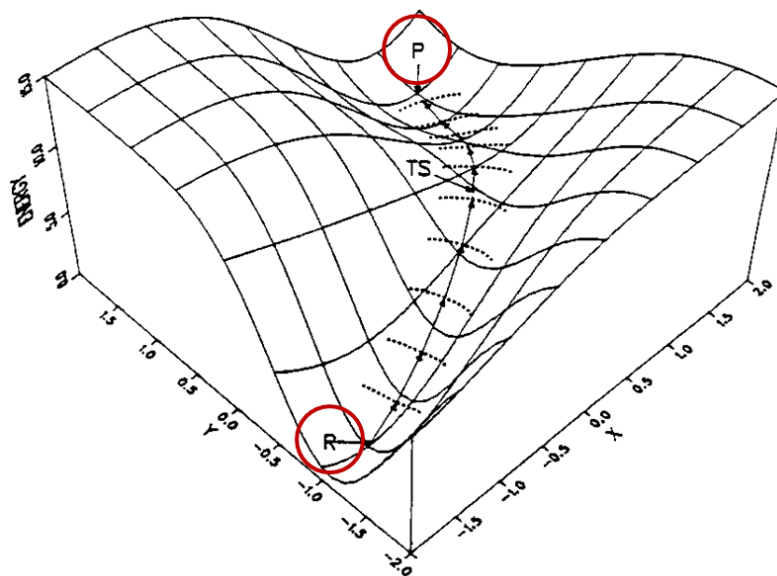
```
.....  
5 6 7   90.0    F
```



F freeze the coordinate in the optimization

Поиск переходного состояния: Opt=QST2

- ❑ Opt=QST2 проводит поиск переходного состояния, используя метод STQN (Synchronous Transit-Guided Quasi-Newton)
- ❑ Опция Opt=QST2 требует последовательного задания геометрии реагентов и продуктов во входном файле
- ❑ Геометрия переходного состояния интерполируется автоматически как промежуточная между реагентами и продуктами
- ❑ Атомы в двух структурах должны быть определены в одинаковом порядке



Opt=QST2



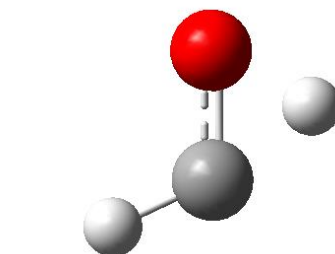
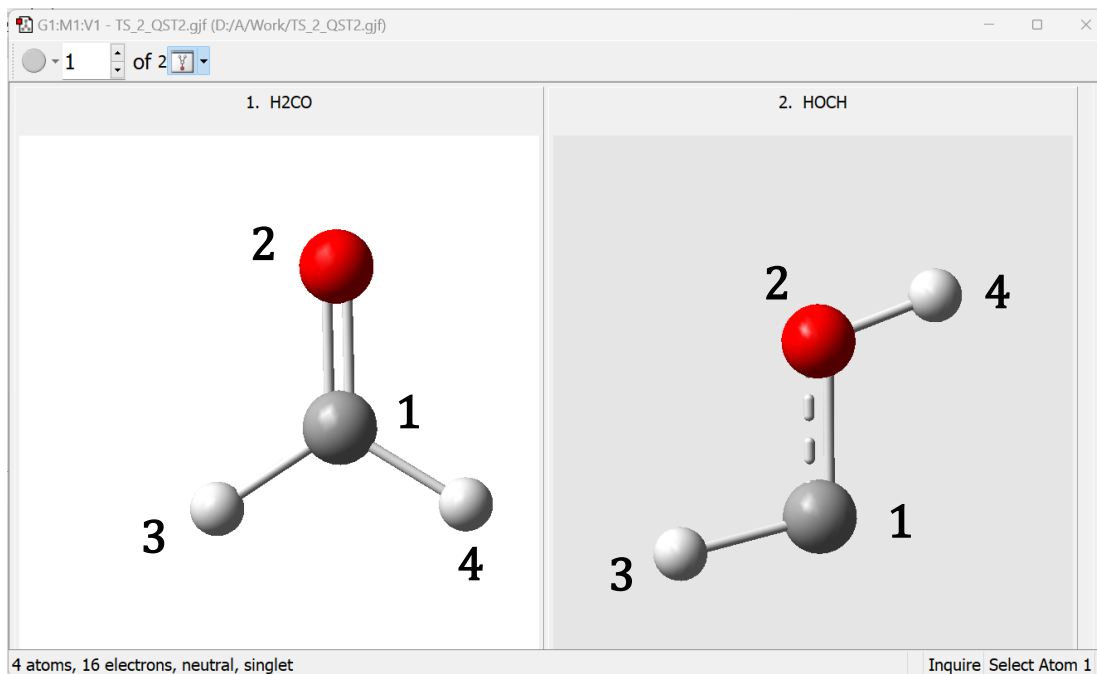
INPUT файл

```
# B3LYP/6-31G(d,p) Opt=QST2 Freq  
  
Reactants: H2C=O  
  
0 1  
C,0,-0.0233311423,0.,-0.0134702413  
.....  
  
Products: HOCH  
  
0 1  
C,0,-0.2948608752,0.,-0.0105892644  
.....
```

Opt=QST2



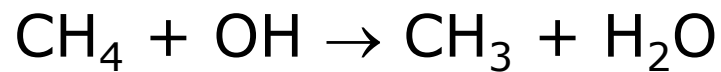
INPUT файл в GaussView



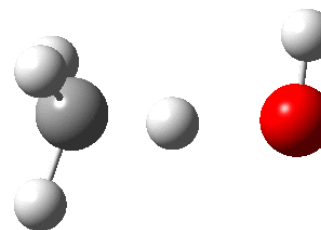
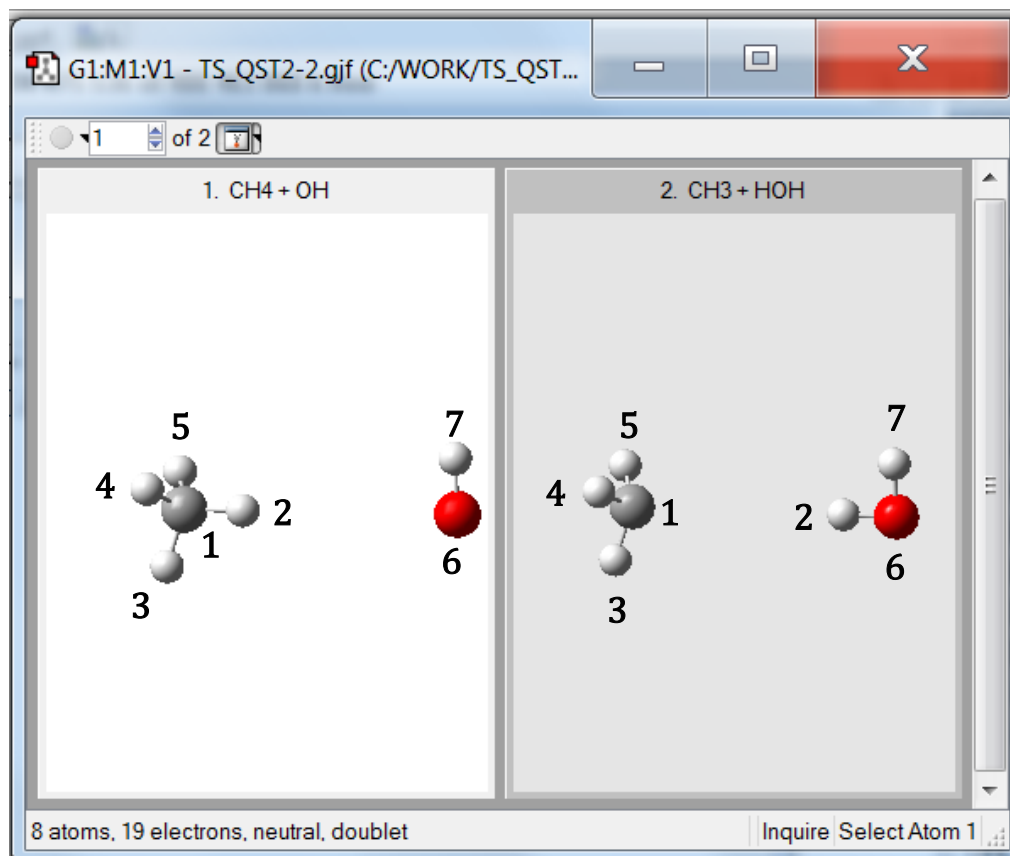
Результат
оптимизации с
помощью
Opt=QST2

Принципиально важно, чтобы порядок нумерации атомов сохранялся одинаковым в обеих структурах

Opt=QST2



INPUT файл в GaussView

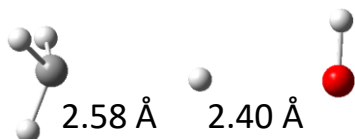
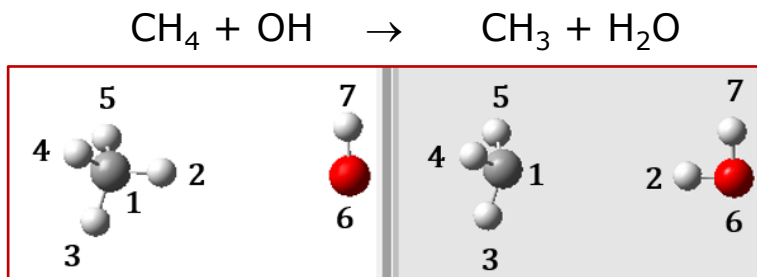


Результат
оптимизации с
помощью
Opt=QST2

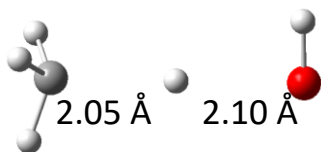
Opt=QST2

QST2: геометрия переходного состояния интерполируется автоматически как промежуточная между реагентами и продуктами.

Полезный совет: посмотрите на интерполированную структуру в *GaussView* сразу после запуска расчета в *Gaussian*



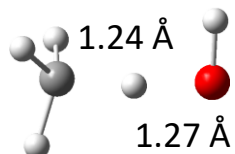
Структура TS сразу после запуска расчета



Optimization stopped. Number of steps exceeded, Nstep = 38

Можно уменьшить расстояние между CH_4 и OH , а также CH_3 и H_2O в INPUT файле, или выполнить новый расчет:

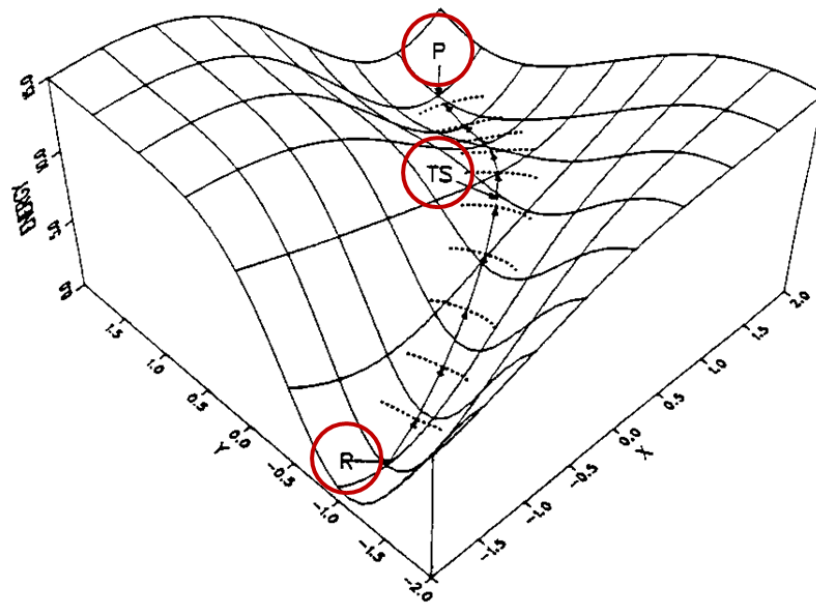
Opt=(QST2,MaxCycle=80)



Оптимизированная структура TS

Поиск переходного состояния: Opt=QST3

- ❑ Opt=QST3, как и QST2 проводит поиск переходного состояния, используя метод STQN (Synchronous Transit-Guided Quasi-Newton)
- ❑ Во входном файле следует последовательно задать геометрию реагентов, продуктов и предполагаемого переходного состояния
- ❑ Атомы в трех структурах должны быть определены в одинаковом порядке



Opt=QST3

trans-HOCH → cis-HOCH

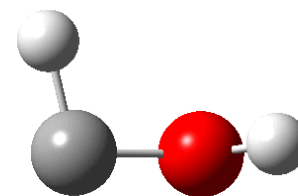
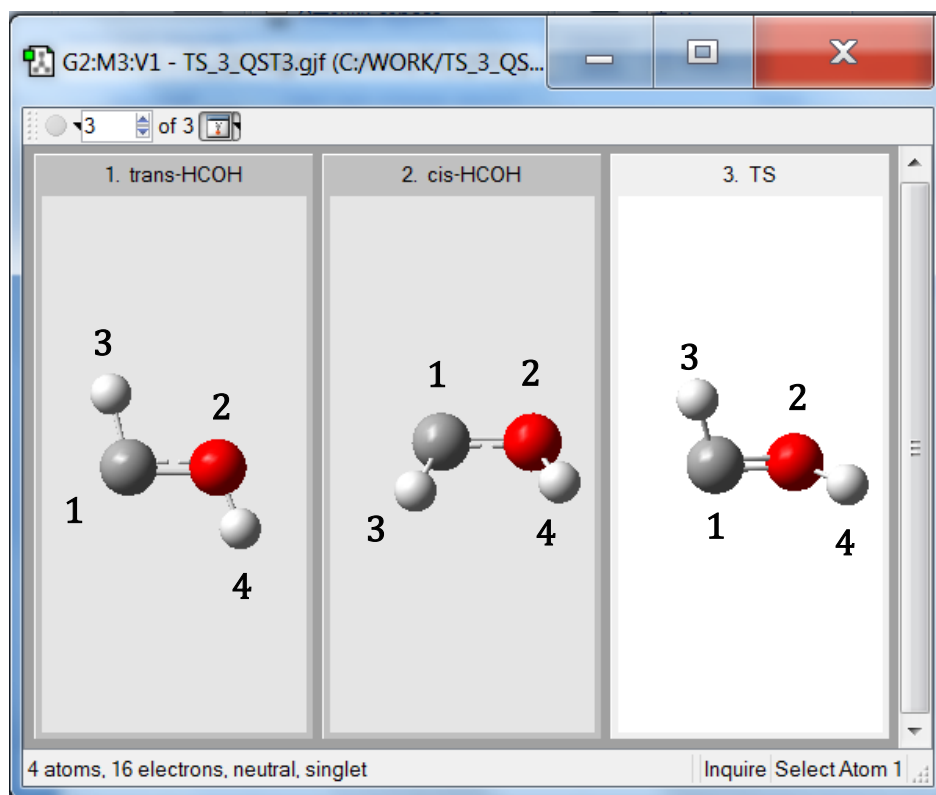
INPUT файл

```
# B3LYP/6-31G(d,p) Opt=QST3 Freq
trans-HOCH
0 1
C,0,-0.2948608752,0.,-0.0105892644
.....
cis-HOCH
0 1
C,0,-0.2654564458,0.,-0.0511239379
.....
TS
0 1
C
O 1 1.20
.....
```

Opt=QST3

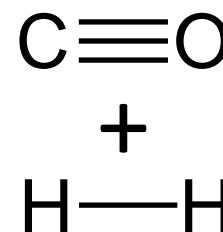
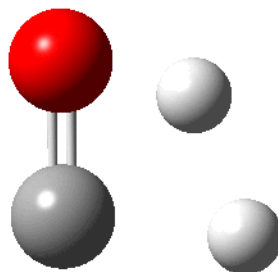
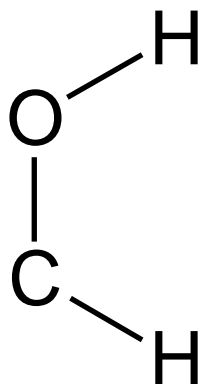
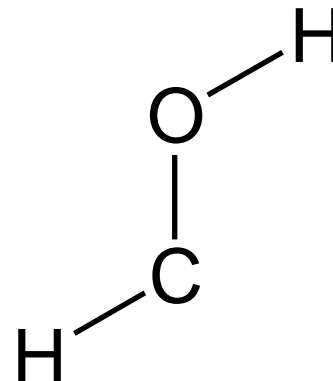
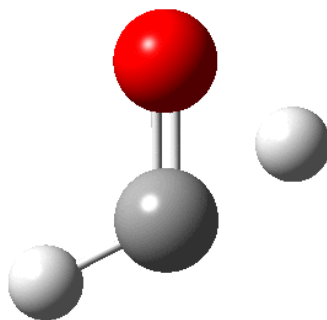
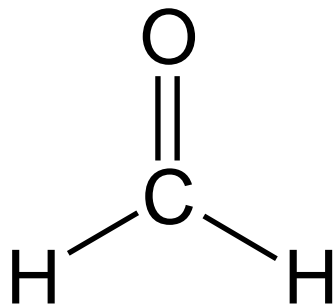
trans-HOCH → cis-HOCH

INPUT файл в GaussView



Результат
оптимизации с
помощью
Opt=QST2

Визуализация мнимых частот с помощью GaussView



Анимация частот из файлов TS.out

Расчет пути реакции (intrinsic reaction coordinate, IRC)

- ❑ Исследование пути реакции от переходного состояния вниз по поверхности потенциальной энергии. Путь реакции соединяет реагенты и продукты через переходное состояние
- ❑ Используется внутренняя координата реакции в масс-взвешенных декартовых координатах
- ❑ Ключевое слово **IRC**
- ❑ Процедура подразумевает, что предварительно было оптимизировано переходное состояние и информация о нем содержится в ***.chk** файле

Расчет пути реакции



INPUT файл

```
%chk=TS  
# B3LYP/6-311+G(d,p) IRC=RCFC Guess=Read  
Geom=AllCheck
```

Опции IRC

RCFC: чтение силовых постоянных (read cartesian force constants) из файла *.chk

CalcFC: расчет силовых постоянных в начальной точке

Forward: расчет в прямом направлении

Reverse: расчет в обратном направлении

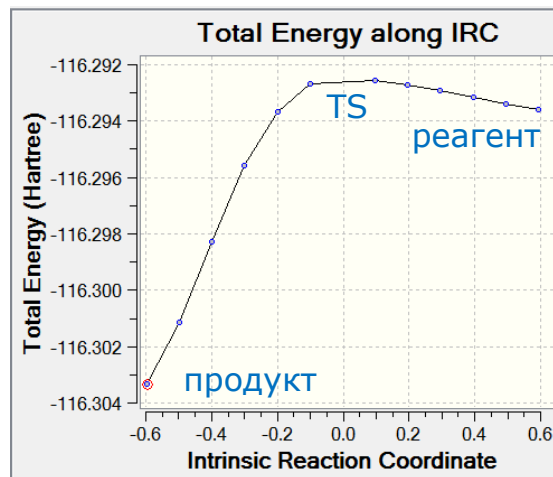
Расчет пути реакции

Опции IRC

MaxPoint= N : число точек вдоль пути реакции в каждом направлении; по умолчанию $N=6$

StepSize= N : размер шага вдоль пути реакции в единицах 0.01 а.е.; по умолчанию $N=10$

и др.



Расчет пути реакции

OUTPUT файл

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

```
.....
```

```
-- Optimized point # 1 Found.
```

```
.....
```

```
.....
```

```
-- Optimized point # 6 Found.
```

```
.....
```

```
.....
```

```
-- Optimized point # 12 Found.
```

TS

6 точек в прямом
направлении

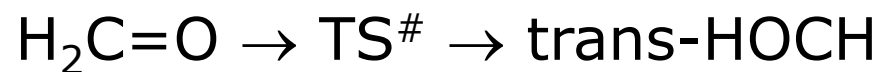
6 точек в обратном
направлении

Расчет пути реакции

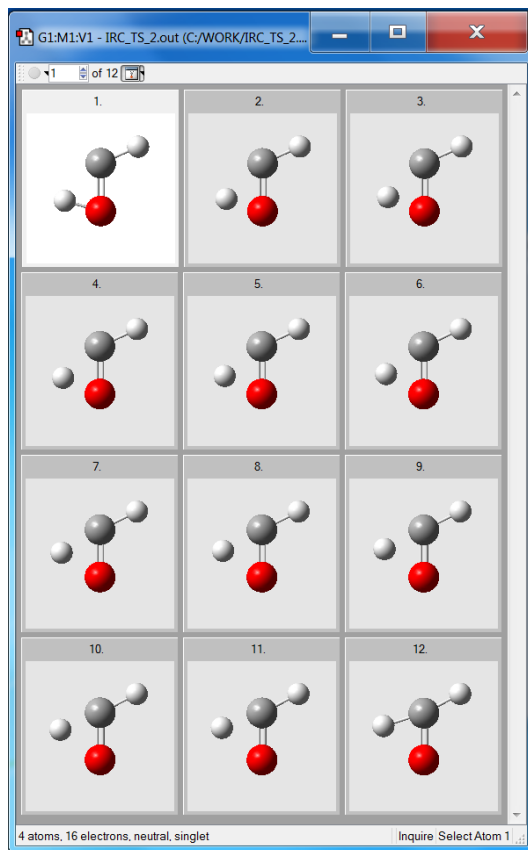
OUTPUT файл: $\text{H}_2\text{C}=\text{O} \rightarrow \text{TS}^\# \rightarrow \text{trans-HOCH}$

Summary of reaction path following: (Int. Coord: Angstroms, and Degrees)						
		ENERGY	RX.COORD	X1	Y1	Z1
$\text{H}_2\text{C}=\text{O}$	1	-113.74296	-0.59953	0.10383	0.00000	-0.33347
	2	-113.73160	-0.49953	0.10698	0.00000	-0.33661
	3	-113.72123	-0.39953	0.11008	0.00000	-0.33963
	4	-113.71236	-0.29953	0.11316	0.00000	-0.34254
	5	-113.70553	-0.19953	0.11622	0.00000	-0.34538
	6	-113.70120	-0.09953	0.11928	0.00000	-0.34814
TS	7	-113.69964	0.00000	0.12251	0.00000	-0.35092
	8	-113.70114	0.09955	0.12573	0.00000	-0.35363
	9	-113.70506	0.19955	0.12879	0.00000	-0.35611
	10	-113.71089	0.29954	0.13186	0.00000	-0.35858
	11	-113.71800	0.39953	0.13496	0.00000	-0.36101
	12	-113.72580	0.49952	0.13806	0.00000	-0.36341
H-O-C-H	13	-113.73378	0.59950	0.14114	0.00000	-0.36580

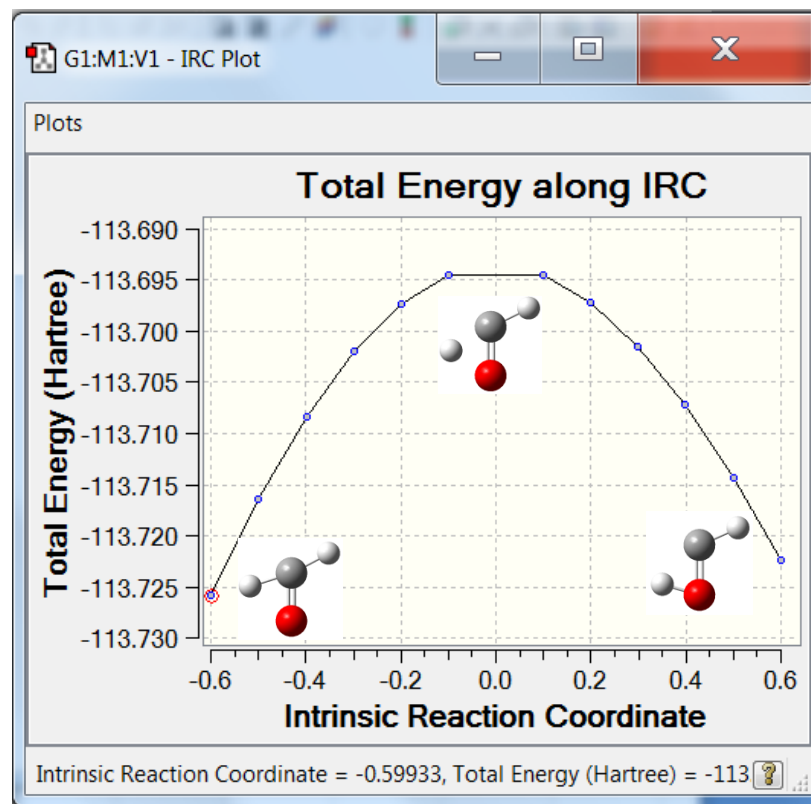
Расчет пути реакции



OUTPUT файл



Results → IRC/Path...



Квантово-химические модели для расчета констант равновесия констант скорости

- ❑ DFT и MP2 расчеты, даже с большими базисами, могут не дать хорошего согласия с экспериментом
- ❑ В этом случае часто можно достичь хорошего результата при использовании композитных методов или проводя оптимизацию геометрии и расчет частот колебаний на более низком уровне, а затем рассчитав энергию для оптимизированной структуры на более высоком уровне:

DSD-PBEP86-D3(BJ)/def2-TZVP//B3LYP/6-311++G(d,p)

SP (single point)

E_e

Opt Freq

ZPE, [H(T) – H(0)]

Оптимизация геометрии и расчет частот колебаний проводятся методом B3LYP/6-311++G(d,p). Далее энергия для этой оптимизированной структуры рассчитывается на более высоком уровне DSD-PBEP86-D3(BJ)/def2-TZVP

Экспериментальные данные по константам скорости

1. Оригинальные работы
2. База данных NIST Chemical Kinetics Database
<https://kinetics.nist.gov/kinetics/>

Задача 2

Рассчитать для предложенной реакции константу равновесия и константу скорости:

1. Указанным методом провести оптимизацию геометрии и расчет частот колебаний реагентов и продуктов реакции. Использовать соответствующий масштабирующий множитель для частот колебаний и не забывать об учете симметрии молекулы и оптической изомерии.
2. Определить переходное состояние используя метод QST2 или QST3.
3. Рассчитать константы равновесия и константы скорости при указанных температурах.

Результаты представить в Excel файле:

Лист1. Для всех найденных структур должны быть приведены

- рисунок структуры
- значение самой низкой частоты (для TS должна быть одна отрицательная частота)
- симметрия и число симметрии
- количество оптических изомеров
- энергия конформера в Хартри
- относительная энергия в кДж/моль (если конформеров несколько)

Задача 2

Лист2. Результаты расчета констант равновесия

Лист3. Результаты расчета констант скорости

Предлагаемый вариант представления результатов на Лист2:

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M
1													
2								R	8.3144626 J K-1 mol-1				
3													
4									H(T) = Ee + ZPE + H(T) - H(0)				
5							Scorr		Sum of electronic and			ΔG = ΔH - TΔS	
6		T, K	σ	n _{opt}	S	S	S + Rln(n/σ)	ΔrS	thermal Enthalpies=	H(T)	ΔrH	ΔrG	Kp
7					cal K-1 mol-1	J K-1 mol-1	J K-1 mol-1	J K-1 mol-1	Hartree	kJ mol-1	kJ/mol	kJ/mol	
8													
9	A → B												
10	Kp												
11	A	298.2	1	2	66.884	279.843	285.606						
12	B	298.2											
13													
14	A	500											
15	B	500											

G11 ✕ ✓ f_x =F11+8.3144626*LN(D11)



G11 ✕ ✓ f_x =F11+\$I\$2*LN(D11)



12 и 19 марта — практические занятия, комн. 150а
26 марта — лекция 4, комн. 152