

Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого  
Институт физики, нанотехнологий и телекоммуникаций  
Высшая инженерно-физическая школа

# Поиск седловой точки молекулы трифторметанола в барьере поворота вокруг С-О-связи

Отчет по лабораторной работе №7, вариант 16

**Работу**

**выполнил:**

В. Х. Салманов

Группа:

3430302/60201

**Преподаватель:**

И. М. Соколов

Санкт-Петербург

2020

# Содержание

<b>1. Цель работы</b>	<b>3</b>
<b>2. Постановка задач</b>	<b>3</b>
<b>3. Теоретическая информация</b>	<b>3</b>
3.1. Поверхность потенциальной энергии . . . . .	3
3.2. Методы поиска седловых точек . . . . .	4
<b>4. Результаты</b>	<b>5</b>
<b>5. Выводы</b>	<b>6</b>
<b>6. Контроль результатов</b>	<b>6</b>
<b>7. Приложенные файлы</b>	<b>6</b>

## 1. Цель работы

Найти седловую точку первого порядка молекулы трифторметанола.

## 2. Постановка задач

Найти стабильную конформацию (equilibrium state, ES) молекулы трифторметанола методом B3LYP/6-31G, проведя оптимизацию исходной геометрии. Предложить вид переходного состояния (transition state, TS) в барьере поворота вокруг C-O-связи. Провести оптимизацию переходного состояния методом B3LYP/6-31G и привести следующие результаты:

- энергия ES и TS и вклады в них;
- высота потенциального барьера;
- определить, может ли этот барьер преодолеваться термически при комнатной температуре.

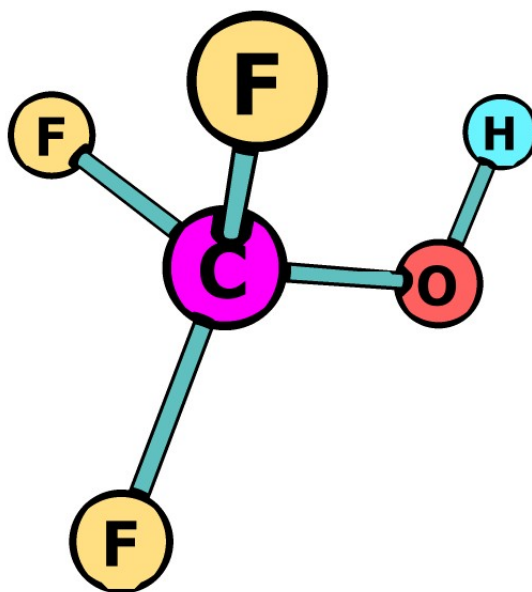


Рисунок 2.1. Молекулы трифторметанола

## 3. Теоретическая информация

### 3.1. Поверхность потенциальной энергии

Теоретической моделью для описания химических процессов является поверхность потенциальной энергии (ППЭ). Понятие ППЭ вводится в рамках приближения Борна-Оппенгеймера, в котором предполагается, что в связи с сохранением импульса молекулярной системы и существенным превышением массы ядра над массой электрона, атомные ядра покоятся в сравнении с "быстрыми" электронами. Таким образом,

электроны мгновенно подстраиваются под любое изменение ядер, и можно разделять движение электронов и ядер. В данном приближении под ППЭ понимают энергию молекулярной системы, равную *сумме энергии электронов (одно- и двухэлектронные интегралы) при данной конфигурации ядер и энергии кулоновского отталкивания ядер*, записанную как функцию координат ядер  $E(\vec{R})$ .

Для анализа характеристик ППЭ используют матрицу первых производных энергии по координатам ядер (градиент энергии):

$$\left( \frac{\partial E}{\partial q_1}, \frac{\partial E}{\partial q_2}, \dots, \frac{\partial E}{\partial q_{3N-6}} \right)$$

где  $N$  - число атомов в системе,  $\{q_i\}_{i=1}^{3N-6}$  - нормальные координаты.

Те точки, в которых все компоненты градиента равны нулю, называют критическими точками. Это могут быть минимумы, максимумы или седловые точки.

Для определения типа критической точки необходимо знать матрицу вторых производных энергии по координатам ядер (матрица Гессе, гессиан):

$$H_{ij} = \left( \frac{\partial^2 E}{\partial q_i \partial q_j} \right)$$

Если все собственные числа  $\mathbf{H}$  положительны, то критическая точка является минимумом (глобальным или локальным). В случае если одно из собственных чисел  $\mathbf{H}$  отрицательно, то критическая точка является седловой точкой первого порядка. Количество отрицательных собственных чисел  $\mathbf{H}$  определяет порядок седловой точки.

## 3.2. Методы поиска седловых точек

В настоящее время существует ряд методов поиска седловых точек:

1. требующие начального приближения для переходного состояния;
2. требующие угадывания реакционных координат (relaxed scan);
3. требующие угадывания реагентов и продуктов реакции (nudged elastic band method, string method, growing string method);
4. не требующие угадывания и следующие реакциям вида  $A \leftrightarrow X(+Y)$  для локального минимума  $A$  (ADDF);
5. не требующие угадывания и следующие реакциям вида  $A + B \leftrightarrow X(+Y)$  для нескольких реагентов  $A$  и  $B$  (AFIR).

В данной работе будет использован первый подход.

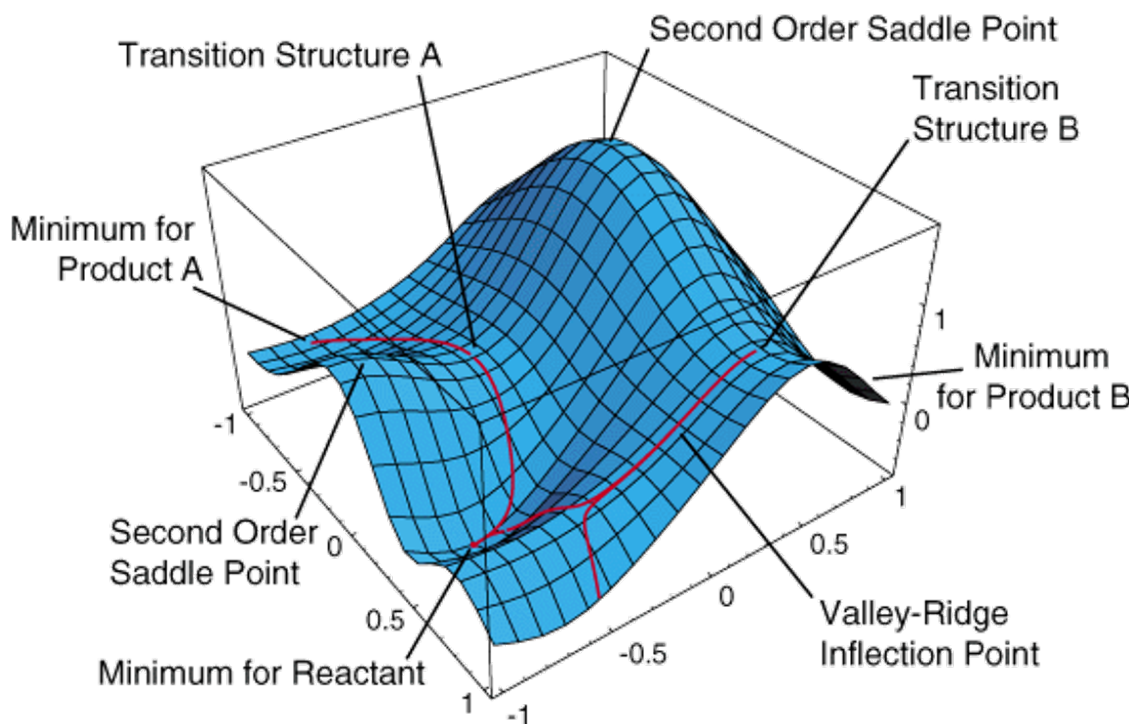


Рисунок 3.1. ППЭ и важные точки на ней.

## 4. Результаты

Молекула трифторметанола была оптимизирована методом B3LYP/6-31G. Было предположено, что переходным состоянием в барьере поворота вокруг С-О-связи является геометрия, в которой атомы F и H заслонены. После этого была проведена оптимизация в этой точке.

Энергии полученных геометрий приведены ниже:

Таблица 4.1

Значения составляющих полной энергии ES и TS (в Хартри)

	ES	TS
Кинетическая энергия электронов	411.356	411.351
Электрон-электронное взаимодействие	356.644	356.576
Электрон-ядерное взаимодействие	-1380.896	-1380.760
Ядер-ядерное взаимодействие	199.710	199.647
<b>Полная энергия</b>	<b>-413.187</b>	<b>-413.185</b>

Высота потенциально барьера составляет 0.002 Хартри (0.054 eV).

Расчеты проводились при температуре  $T = 298.15\text{ K}$ . Высота потенциального барьера в 2 раза превышает величину  $kT = 0.026\text{ eV}$ <sup>1</sup>. Следовательно, барьер преодолим, хотя процесс малоэффективен.

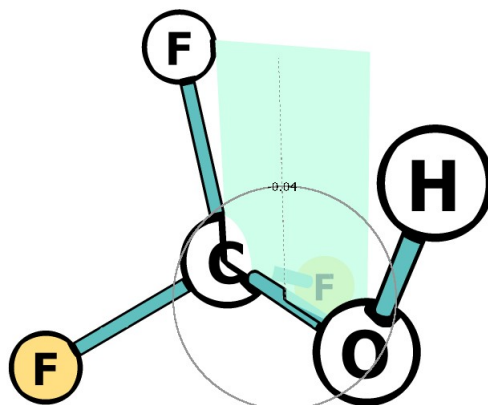


Рисунок 4.1. Переходным состоянием молекулы трифторметанола является конформация, в которой атомы H и F заслонены.

## 5. Выводы

Переходному состоянию соответствует конформация, в которой атомы H и F заслонены. Так как высота потенциального барьера в 2 раза превышает величину  $kT$  ( $T = 298.15\text{ K}$ ), то при данной температуре поворот вокруг C-O-связи затруднителен.

## 6. Контроль результатов

- в выходных файлах содержатся “EQUILIBRIUM GEOMETRY LOCATED” и “SADDLE POINT LOCATED”;
- энергия TS выше ES.

## 7. Приложенные файлы

- struct.mol – исходная структура;
- ES.log – результат оптимизации исходной структуры;
- TS.log – результат оптимизации переходного состояния.

<sup>1</sup>Можно считать, что барьер непреодолим при комнатной температуре, если его высота более чем на порядок (иногда считают что не на порядок, а в 5 раз) превышает величину  $kT$ . Если он превышает  $kT$ , но менее чем на порядок, то говорят, что “барьер преодолим, хотя процесс малоэффективен”.