

Расчетная работа №1**«НЕЭМПИРИЧЕСКИЙ КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ МОЛЕКУЛЫ»**

В лабораторной работе N1 предлагается провести с помощью программного комплекса GAMESS неэмпирический квантово-химический расчет молекулы, выбираемой из списка молекул, наиболее интересных с точки зрения специализации студента.

Подготовка входных данных для расчета по программе GAMESS**(General Atomic and Molecular Electronic Structure System)**

Для подготовки входных данных необходимо создать файл с расширением **inp** (**имя.inp**).

1. Пример задания:

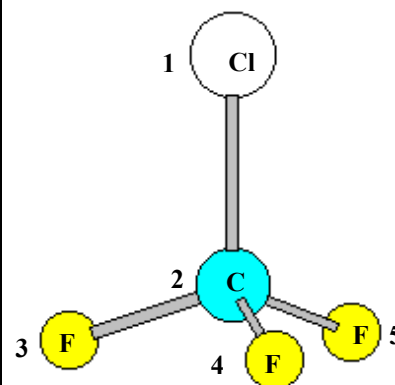
Файл **clcf3.inp**, содержащий входные данные для оптимизации геометрии и минимизации полной энергии молекулы CClF_3 (точечная группа симметрии C_{3v}) в базисе 6-31G*.

```

$CONTRL SCFTYP=RHF RUNTYP=OPTIMIZE COORD=ZMT NPRINT=9
$END
$BASIS GBASIS=N31 NGAUSS=6 NDFUNC=1 $END
$DATA
ClCF3
CNV 3
1 Cl
2 C 1 1.7896
3 F 2 rCF 1 aClCF
4 F 2 rCF 1 aClCF 3 tClCFF
5 F 2 rCF 1 aClCF 3 -tClCFF

rCF=1.3474
aClCF=110.378
tClCFF=120.0
$END

```

**Комментарий**

Команды в файле **имя.inp** разбиты на 3 группы. Каждая группа начинается с названия (**\$CONTRL**, **\$BASIS**, **\$DATA**) и заканчивается командой **\$END**. Порядок задания групп команд и команд в них изменению не подлежит. 1 строка – 1-я группа; 2 строка – 2-я группа; от **\$DATA** до **\$END** – 3-я группа.

1 группа команд - \$CONTRL

включает следующие команды:

- **SCFTYP=RHF** – расчет ограниченным методом Хартри-Фока,
- **SCFTYP=UHF** – расчет неограниченным методом Хартри-Фока.
- **RUNTYP=OPTIMIZE** – оптимизация геометрии рассчитываемой молекулы,
- **RUNTYP=ENERGY** - минимизация энергии,
- ❖ **ICHARG=0** или **1**, или **-1** и т.д. - заряд системы. Если **ICHARG=0**, то эту команду можно пропустить.
- **MULT=1** – синглет или **2** – дублет, или **3** – триплет и т.д. - мультиплетность электронного состояния. Если **MULT=1**, то эту команду можно пропустить.
- ◆ **COORD=ZMT** – Z-матрица длин связей, валентных и двугранных углов

- ♦ **COORD=CART** – декартовы координаты - способы выбора системы координат в командной группе **\$DATA** (см. ниже) **COORD=CART** – декартовы координаты
- ♦ **NPRINT=7** – стандартный вывод,
NPRINT=9 – вывод на печать матрицы зарядов и порядков связей.

2 группа команд - \$BASIS

включает команды, определяющие выбор одного из стандартных базисных наборов для неэмпирического расчета или метод полуэмпирического расчета:

GBASIS=STO – минимальный базисный набор STO-NG,
 =**N21** – валентно-расщепленный базис N21-G,
 =**N31** – валентно-расщепленный базис N31-G,
 =**N311** – валентно-расщепленный базис N311-G,
 =**MNDO** – минимальный базис Левдина для расчета по методу MNDO,
 =**AM1** – минимальный базис Левдина для расчета по методу AM1,
 =**PM3** – минимальный базис Левдина для расчета по методу PM3.

NGAUSS=2, 3, 4, 5, 6 если **GBASIS=STO**,
 =**3, 6** если **GBASIS= N21**,
 =**4, 5, 6** если **GBASIS= N31**,
 =**6** если **GBASIS= N311** – число гауссовых функций в разложении АО.

NPFUNC=1, 2, 3 число поляризационных p-функций на атомах H или He. *Если в молекуле этих атомов нет, то команда пропускается.*

NDFUNC=1, 2, 3 число поляризационных d-функций на тяжелых атомах (начиная с Na). *Если в молекуле этих атомов нет, то команда пропускается.*

3 группа команд \$DATA

состоит из ряда строк, содержащих сведения о точечной группе симметрии, координатах атомов – декартовых при **COORD=CART** или внутренних при **COORD=ZMT** (см. группу **\$CONTRL**):

Строка 1. Название молекулярной системы,

Строка 2. Задание точечной группы симметрии по классификации Шенфлиса: C1, CS, CI, CN, S2N, CNH, CNV, DN, DNH, DND, T, TH, TD, O, OH. Определить с помощью преподавателя. После задания точечной группы через пробел указывается максимальный порядок оси вращения. Например, CNV 3 есть группа C_{3v}.

Строка 3. пустая, если в строке 2 задана симметрия, отличная от C1; если C1 то строка опускается.

Строки с 4 (или 3, если C1) по M (M- число атомов) - **Z-матрица внутренних координат** при **COORD=ZMT** в первой группе команд.

Для ее задания выбирается некоторая нумерация атомов.

Строка 4. Для атома N 1 задается химический символ (в нашем примере Cl).

Строка 5. Для атома N 2 (в нашем примере C) запись 1– химический символ, запись 2 – N атома, с которым он связан согласно выбранной нумерации (этот атом должен быть описан ранее), запись 3 - длина связи между рассматриваемой парой атомов (атом в позиции 2).

Строка 6. Для атома N 3 (в нашем примере F): запись 1– химический символ; запись 2 – номер атома, с которым он связан (заданным предварительно); запись 3 – длина связи с атомом в позиции 2; запись 4 – номер атома (заданного предварительно), с которым данный атом образует валентный угол через атом из записи 2; запись 5 - численное значение этого валентного угла.

Строки 7 - M. Задание координат для всех остальных атомов, начиная с атома № 4, производится аналогично. Содержание записей 1 – 5 аналогично записям в строке 6. Запись 6 - номер атома (этот атом должен быть описан ранее) с которым атомы из записей 2 и 4 образуют плоскость, а данный атом образует с этой плоскостью двугранный угол, запись 7 - численное значение этого двугранного угла.

Если численные значения всех длин связей (\AA), валентных и двугранных углов (град.) задаются непосредственно, командная группа **\$DATA** заканчивается.

Если те координаты, которые при оптимизации геометрии должны оставаться равными друг другу, задаются буквенными выражениями, командная группа **\$DATA** продолжается следующими строками:

- 1) Пустая строка;
- 2) Задание численных значений расстояний и углов, определенных буквенными выражениями.

Совет: если экспериментальные данные о геометрии молекулы отсутствуют, начальное приближение следует искать расчетом в минимальном базисе, постепенно его расширяя.

Экспериментальные значения длин и энергий некоторых связей

Длины связей (\AA)		Энергии			
		Двухатомные молекулы (ккал/моль)		Связи в многоатомных молекулах (ккал/моль)	
H-C	1.09	H-H	104	H-C	99
H-N	1.00	O=O	119	H-N	93
H-O	0.96	N=N	226	H-O	111
C-C	1.54	H-F	135	C-C	83
C-N	1.47	H-Cl	103	C-N	73
C-O	1.43	H-Br	88	C-O	86
C-Cl	1.76	H-I	71	C-Cl	81
P-O	1.57	F-F	37	C-F	116
C=C	1.35	Cl-Cl	58	C=C	146
C=N	1.30	Br-Br	46	C=N	147
C=O	1.22	I-I	36	C=O	179
P=O	1.47			C \equiv C	200

Более полные данные см. в работе: F.H. Allen, et al. Journal of the Chemical Society Perkins Transactions II (1987): S1-S19.

Отчет по работе должен состоять из трех частей, содержащих следующий материал:

1. Формулировка цели и задач квантово-химических расчетов. Задача данного расчета в рамках общей задачи.
2. Характеристика неэмпирических расчетов. Обоснование выбора метода расчета и базиса для решения поставленной задачи. Описание способа построения базисного набора.
3. Интерпретация результатов расчета.

ИНТЕРПРЕТАЦИЯ РЕЗУЛЬТАТОВ РАСЧЕТА проводится по следующим позициям.

1. Оценка стабильности молекулы.

Энергия образования молекулы ABC_3 из простых веществ (иначе - энтальпия образования молекулы ABC_3 при 0K в бесконечно разреженном газе без учета энергии нулевых колебаний) определяется как

$$\Delta_f H^0(ABC_3) = E(ABC_3) - 1/2E(A_2) - 1/2E(B_2) - 3/2E(C_2)$$

$E(ABC_3)$ – полная энергия молекулы, полученная в данной работе.

Внимание! Полная энергия молекулы в выдаче программного комплекса GAMESS выражается в атомных единицах энергии (единицах Хартри): 1 а.е. = 627.51 ккал/моль = 2625.5 кДж/моль = 27, 212 эВ.

Сравнить $\Delta_f H^0(ABC_3)$ с экспериментом. При отсутствии экспериментальных данных сравнить с $\Delta_f H^0$ подобных соединений, и на основании величины и знака энергии сделать вывод о стабильности.

2. Свойства связей молекулы.

- Сравнить геометрию молекулы (межъядерные расстояния и валентные углы) с экспериментом. При отсутствии экспериментальных данных сравнить с геометрией подобных соединений, и на основании общности базиса оценить точность расчета.
- Сопоставляя длины связей, порядки связей и валентности атомов по Коулсону с таковыми в сугубо ковалентных и ионных соединениях, качественно оценить степень ковалентности/ионности связей в исследуемой молекуле.

3. Построение диаграммы энергетических уровней.

4. Определение нуклеофильных / электрофильных свойств молекулы:

Осуществляется по знаку энергии НВМО (нижней вакантной МО) молекулы:

- знак «+» – нуклеофил; знак «-» - электрофил (объяснить почему).

Определение жесткости и мягкости молекулы. Реагент считается жестким, если энергетическая щель между ВЗМО и НВМО превышает 1 эВ; реагент считается мягким, если энергетическая щель между ВЗМО и НВМО менее 1 эВ;

Жесткость молекулы рассчитывается по формуле: $\eta = \frac{1}{2} (E_{\text{НВМО}} - E_{\text{ВЗМО}})$.

Мягкость молекулы связана с жесткостью соотношением: $S = \frac{1}{2\eta}$, $S = \frac{1}{(E_{\text{НВМО}} - E_{\text{ВЗМО}})}$.

5. Определение положения реакционных центров.

- Положение реакционных центров в жестких реагентах приближенно определяется зарядами на атомах. Привести распределение зарядов на атомах исследуемой молекулы по Малликену и на основании их величин и знаков сделать вывод о наиболее вероятных направлениях атак.
- Положение реакционных центров в мягких реагентах определяется граничной плотностью электронов на атомах. Граничная плотность электронов на атоме А рассчитывается по форму-

ле: $f_A = 2 \sum_{\mu \in A} c_{i\mu}^2$, где $c_{i\mu}$ - коэффициенты разложения граничной МО (ВЗМО нуклеофила или

НВМО электрофила) по АО, центрированным на атоме А. Рассчитать величины f_A и на их основании сделать вывод о наиболее вероятных направлениях атак.

6. Оценка растворимости.

Производится сравнением электрического дипольного момента молекулы с дипольными моментами известных растворителей, например:

$$\mu(\text{H}_2\text{O}) = 1.83 \text{ D}, \mu(\text{CH}_3\text{OH}) = 1.69 \text{ D} \text{ (полярные растворители).}$$

На основании близости дипольных моментов делается вывод о преимущественной растворимости в полярном или в неполярном растворителе.

ПРИМЕР ОТЧЕТА

Неэмпирический квантово-химический расчет молекулы CClF_3 .

1. ЦЕЛИ И ЗАДАЧИ РАСЧЕТА

Цель расчета: Определение критериев выбора и изучение принципов построения стандартного базисного набора для расчета молекулярных систем. Изучение методов интерпретации результатов расчета и представления молекулы в виде вектора свойств на их основе. Знакомство с программным комплексом GAMESS.

Задача расчета: Выбрать наименьший из возможных оптимальный базис для неэмпирического расчета длин связей и валентных углов молекулы CClF_3 с по программному комплексу GAMESS с точностью порядка 0.01 \AA для длин связей и 1 градус для валентных углов, сравнимой с экспериментальной. На основании результатов расчета оценить стабильность и факторы, определяющие реакционную способность этой молекулы.

2. ХАРАКТЕРИСТИКА И ОБОСНОВАНИЕ МЕТОДА РАСЧЕТА

Расчет молекулы CClF_3 осуществлен по программному комплексу GAMESS в стандартном базисном (валентно-расщепленном) наборе Попла $6-31\text{G}^*$. Валентные АО представлены линейными комбинациями 2 сжатых комбинаций гауссовых орбиталей, остовные АО – 1-й. На каждом неводородном атоме также центрировано по 6 компонент поляризационных d-функций. Таким образом, базис для расчета молекулы CClF_3 состоит из 79 функций:

$$\begin{aligned} &1 * \text{C}(1(1s) + 2 * 4(2s + 2p) + 6(3d)) + \\ &1 * \text{Cl}(1(1s) + 4(2s + 2p) + 2 * 4(3s + 3p) + 6(3d)) + \\ &3 * \text{F}(1(1s) + 4 * 2(2s + 2p) + 6(3d)) = 79. \end{aligned}$$

Все валентные базисные функции двухэкспоненциальные ($6-31\text{G}^*$), остовные 1s АО - одноэкспоненциальные. s- и p-сжатые гауссовы орбитали, соответствующие (с формальной точки зрения) главному квантовому числу, свернуты в sp-оболочки $[(2s + 2p), (3s + 3p)]$ и представлены раз-

личными линейными комбинациями гауссовых примитивов с одинаковыми экспоненциальными множителями.

Каждая остовная орбиталь представлена линейной комбинацией из 6 гауссовых примитивов ($6-31G^*$). Каждая орбиталь для валентных электронов представлена линейной комбинацией либо из 3 ($6-31G^*$), либо из 1 ($6-31G^*$) гауссовых примитивов.

Базис $6-31G^*$ является наименьшим из возможных базисов, пригодным для расчета длин связей и валентных углов молекулы $CClF_3$ с экспериментальной точностью. Добавление поляризационных d-функций ($6-31G^*$) учитывает поляризацию электронных оболочек атомов галогенов при образовании связей; это обеспечивает уменьшение длины связей на $\sim 0.05 \text{ \AA}$.

3. ИНТЕРПРЕТАЦИЯ РЕЗУЛЬТАТОВ РАСЧЕТА

1. Оценка стабильности молекулы.

Энтальпия образования молекулы $CClF_3$ из простых веществ равна:

$$\Delta_f H^0 (CClF_3) = E(CClF_3) - 1/2E(C_2) - 1/2E(Cl_2) - 3/2E(F_2) = -795.6632 + 1/2*918.91282 + 3/2*198.67776 + 1/2*75.37903 = -0.50065 \text{ а.е.} = -314.16 \text{ ккал/моль} = -1314.5 \text{ кДж/моль}$$

Вывод: Молекула $CClF_3$ стабильна при стандартных условиях.

2. Свойства связей молекулы $CClF_3$.

Уточненная геометрия и порядки связей молекулы $CClF_3$:

Связь	Å	порядок связи	Валентный угол	град
C-Cl	1.747	1.089		110.26
C-F	1.306	0.959		

Неэмпирический расчет в базисе $6-31G^*$ позволяет получить геометрию молекулы $CClF_3$ и подобных ей молекул (CCl_4 , CHF_3 , $CHCl_3$), с экспериментальной точностью.

Валентность атомов по Коулсону в молекуле $CClF_3$:

АТОМ	ВАЛЕНТНОСТЬ
1 Cl	1.104
2 C	3.967
3 F	0.973

Сопоставляя длину связей в молекуле $CClF_3$ с их порядком и валентностью атомов, можно сделать **вывод:** Связи в молекуле $CClF_3$ ковалентные.

3. Энергетическая диаграмма (а.е.): (привести!)

4. Определение нуклеофильных и электрофильных свойств молекулы $CClF_3$.

Энергия НВМО молекулы $CClF_3$ положительна (0.1798 а.е.).

Вывод: Молекула $CClF_3$ нуклеофил.

5. Определение жесткости и мягкости молекулы.

Жесткость молекулы CClF_3 :

$$\eta = \frac{1}{2} (\epsilon_{\text{нвмо}} - \epsilon_{\text{взмо}}) = \frac{1}{2} (0.1798 + 0.5011) = 0.3404 \text{ а.е} = 9.25 \text{ эВ.}$$

Вывод: Молекула CClF_3 является жестким реагентом.

6. Определение положения реакционных центров.

Реакционная способность молекулы CClF_3 как жесткого реагента определяется зарядами на атомах. Распределение зарядов на атомах по Малликену следующее:

АТОМ	ЗАРЯД
1 Cl	0.004
2 C	0.922
3 F	-0.308

Максимальный отрицательный заряд концентрируется на атомах F.

Вывод: Атомы F – наиболее вероятные центры электрофильной атаки.

7. Оценка растворимости.

Электрический дипольный момент молекулы CClF_3 имеет небольшую величину 0.27 D.

Вывод: Молекула CClF_3 растворима преимущественно в слабо полярных растворителях.