

## III. Повърхнини на потенциална енергия в

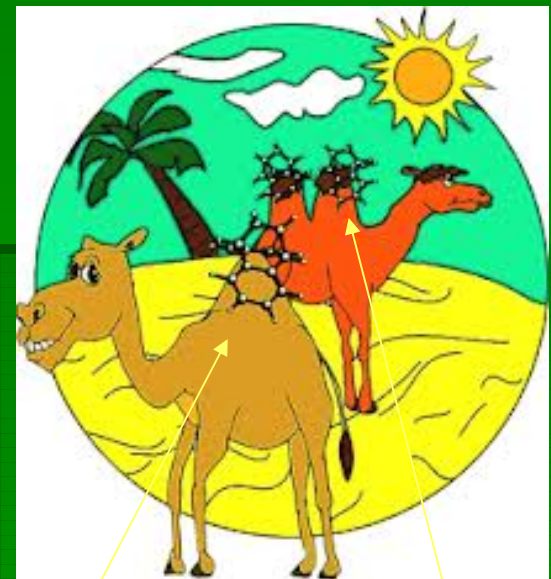
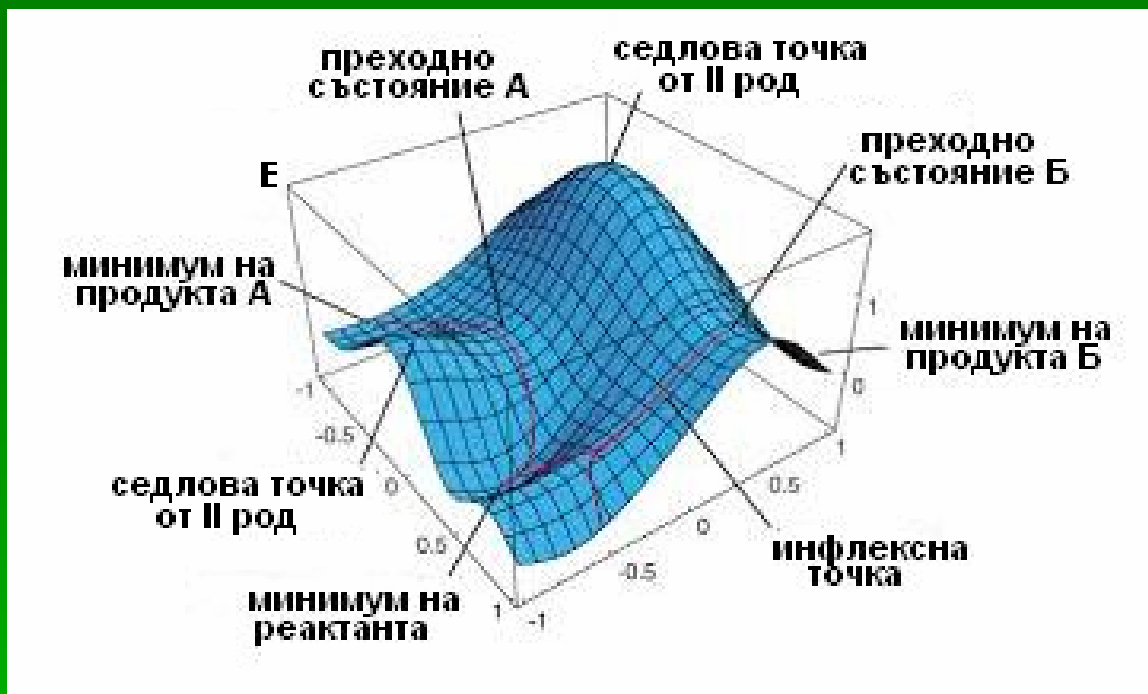
### ОСНОВНО И ВЪЗБУДЕНО СЪСТОЯНИЕ

1. Критични точки. Изчисляване на кинетични параметри и термодинамични функции на реакции.

**ППЕ** – Графиката на зависимостта на енергията на системата от  $3N-6$  координати на частиците, които я изграждат.

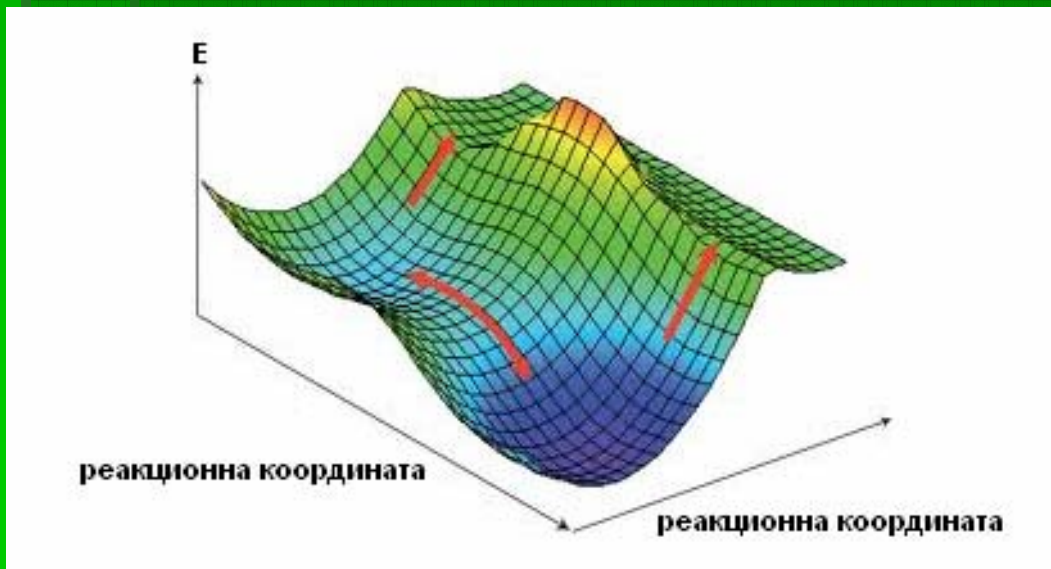


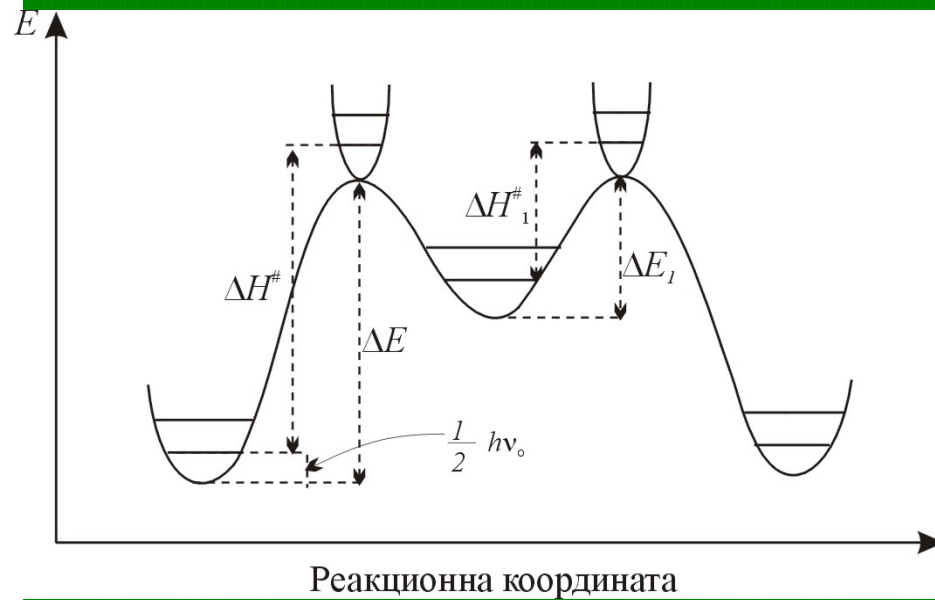
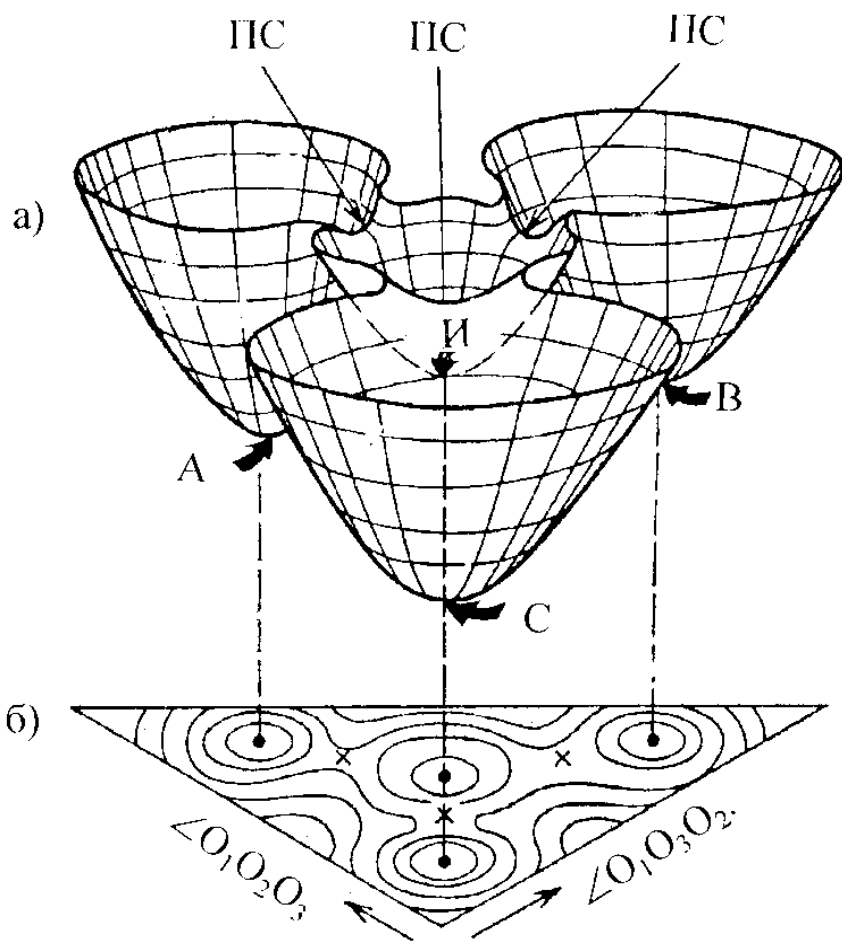
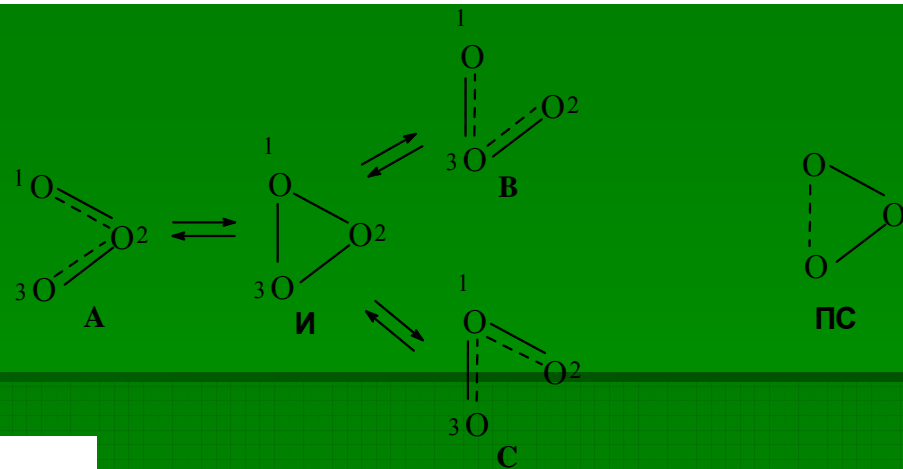
# Преходно състояние (ПС) – седлова точка от I род

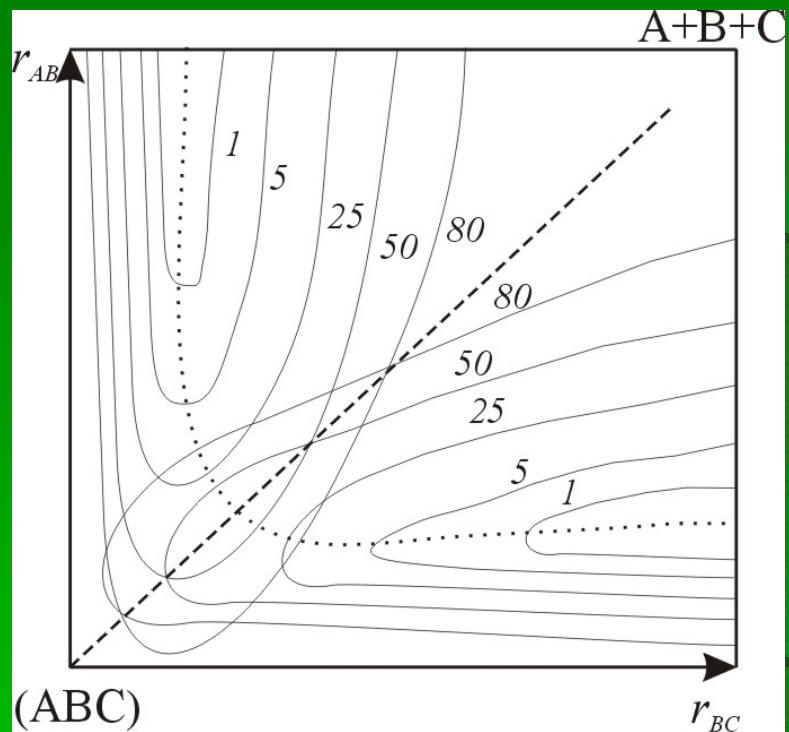


синхронна реакция

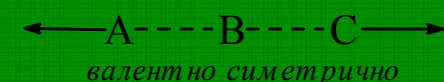
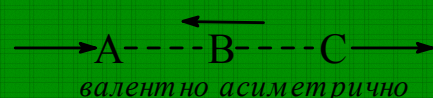
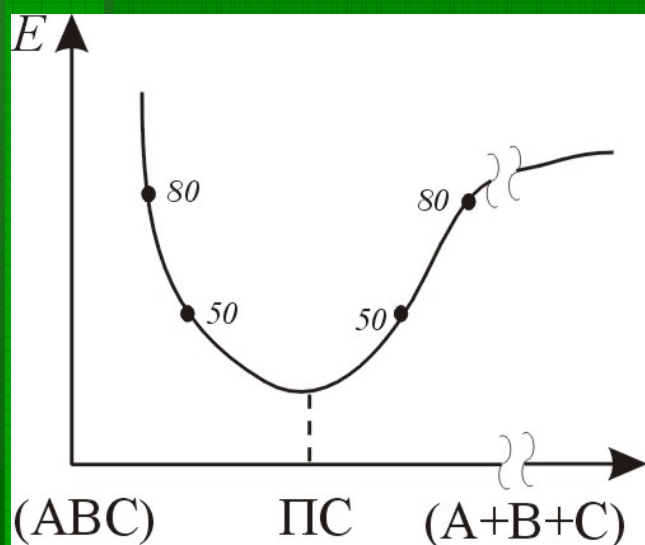
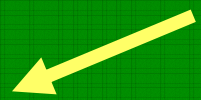
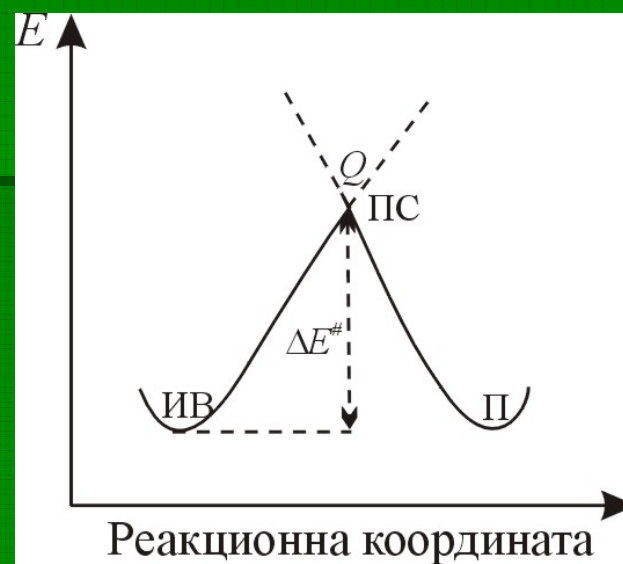
реакция през интермедиат



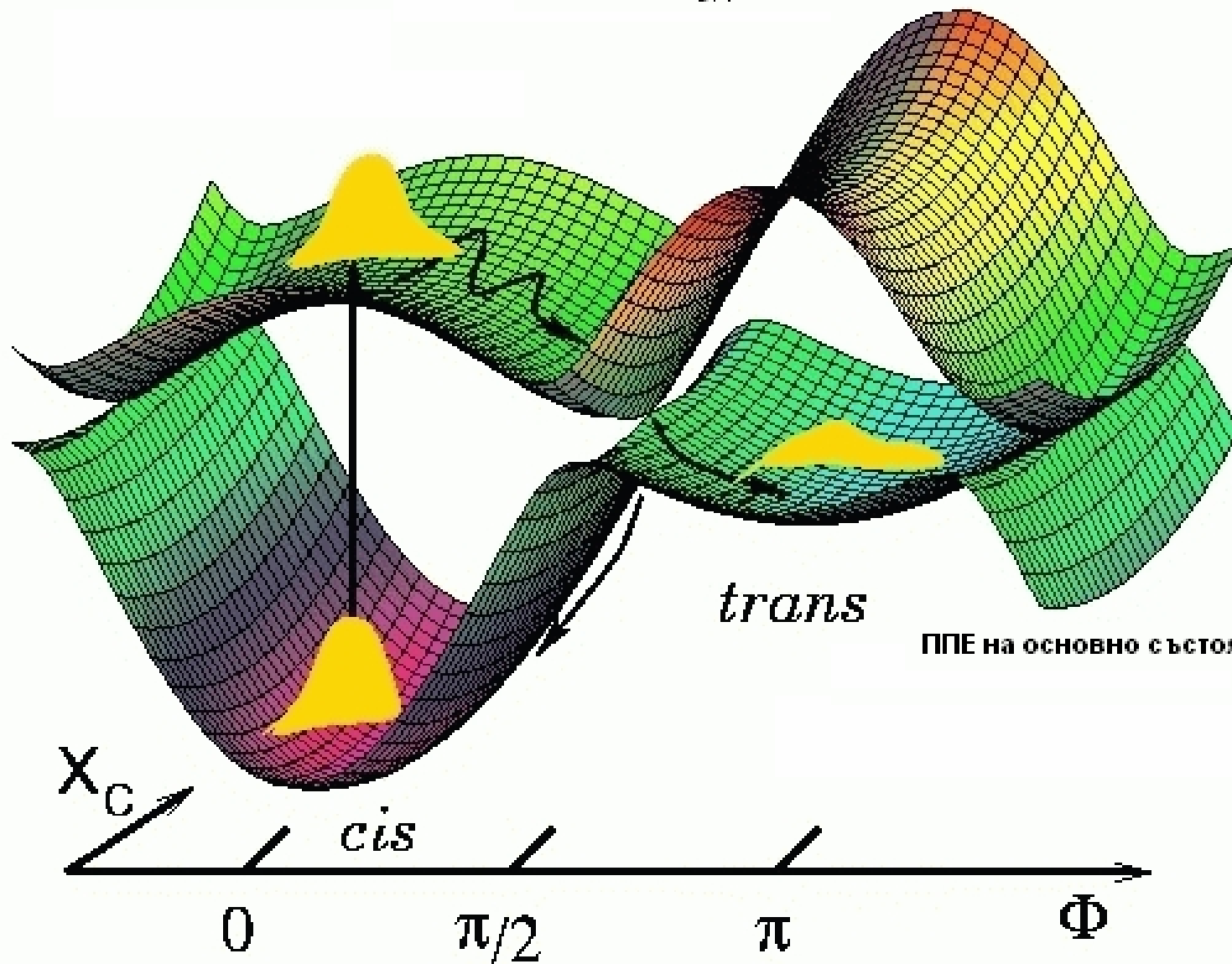




**Преходно състояние (ПС)** – максимум на енергията по реакционната координата и минимум във всички останали посоки.



ППЕ на възбудено състояние



ППЕ на основно състояние

## Критични точки – минимумите на стабилните съединения и интермедиатите

- седловите точки

В критичните точки се анулират първите производни на енергията по координатите на атомите:

$$\left( \frac{\partial E}{\partial q_1}, \frac{\partial E}{\partial q_2}, \frac{\partial E}{\partial q_3}, \dots, \frac{\partial E}{\partial q_{3N-6}} \right) = (0, 0, 0, \dots, 0)$$

Критичните точки се характеризират с хесиана:

$$H = \begin{array}{c|cccc} & \frac{\partial^2 E}{\partial q_1^2} & \frac{\partial^2 E}{\partial q_1 \partial q_2} & \cdots & \frac{\partial^2 E}{\partial q_1 \partial q_{3N-6}} \\ \frac{\partial^2 E}{\partial q_2 \partial q_1} & \frac{\partial^2 E}{\partial q_2 \partial q_1} & \frac{\partial^2 E}{\partial q_2^2} & \cdots & \frac{\partial^2 E}{\partial q_2 \partial q_{3N-6}} \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdots & \cdot \\ \frac{\partial^2 E}{\partial q_{3N-6} \partial q_1} & \frac{\partial^2 E}{\partial q_{3N-6} \partial q_1} & \frac{\partial^2 E}{\partial q_{3N-6} \partial q_2} & \cdots & \frac{\partial^2 E}{\partial q_{3N-6}^2} \end{array}$$

Минимумите – всички собствени стойности на H са положителни!

Седлови точки от първи род – H има една отрицателна собствена стойност!

## Изчисляване на термодинамични функции на реакции

### Gaussian

Sum of electronic and zero-point Energies= -683.157403

Sum of electronic and thermal Energies= -683.145927

Sum of electronic and thermal Enthalpies= -683.144983

Sum of electronic and thermal Free Energies= -683.194019

$$E_0 = E_{el} + EZPE$$

$$E = E_0 + E_v + E_r + E_t$$

$$H = E + RT$$

$$G = H - TS$$

$$F = -kT \ln Q$$

$$U = kT^2 \left( \frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_V$$



$$C_V = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = 2kT \left( \frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_V + kT^2 \left( \frac{\partial^2 \ln Q}{\partial T^2} \right)_V$$

$$G = -kT \ln Q + kT \left( \frac{\partial \ln Q}{\partial \ln V} \right)_T$$

$$\left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_P = -S$$



$$S = k \ln Q + kT \left( \frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_V$$

$$Q = q^N \quad \text{твърди в-ва}$$

$$Q = \frac{q^N}{N!} \quad \begin{array}{l} \text{газове} \\ \text{течности} \end{array}$$

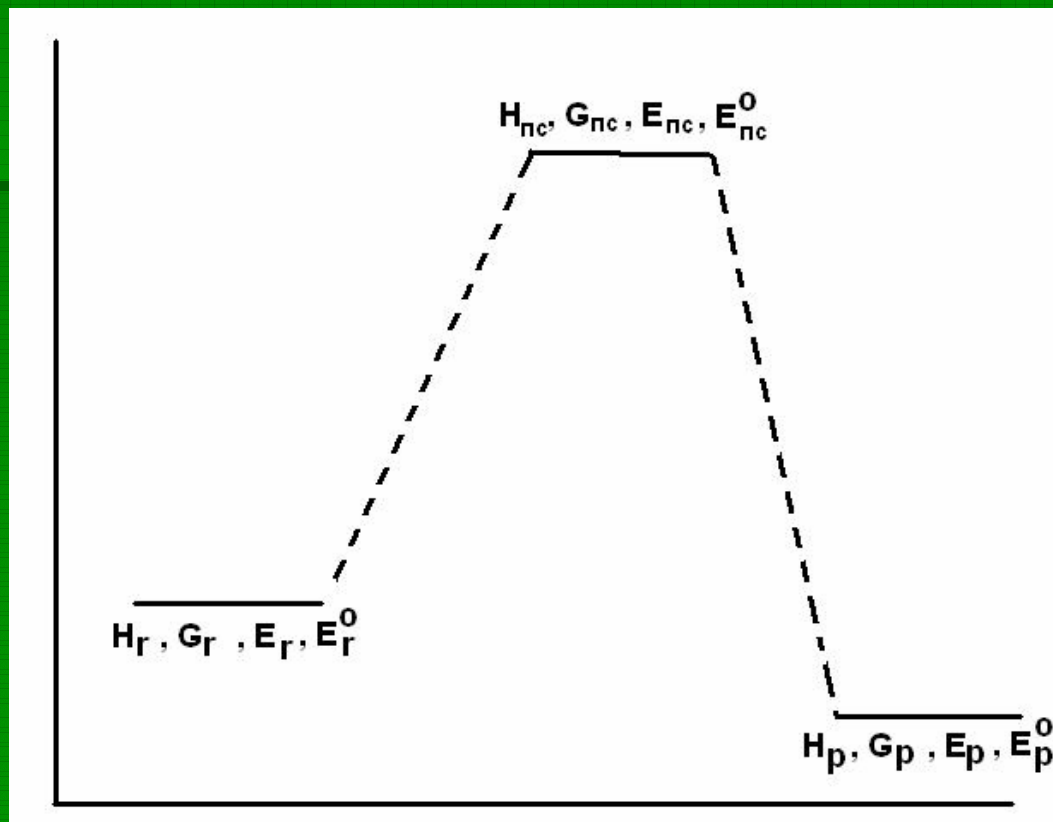
$$q = q_n \cdot q_r \cdot q_e \cdot q_v \cdot q_p$$

$$\Delta G = \Delta G_p - \Delta G_r$$

$$\Delta H = \Delta H_p - \Delta H_r$$

$$K_p = e^{-\frac{\Delta G}{RT}}$$

$$\Delta S = \frac{\Delta H - \Delta G}{T}$$





активаційні параметри:

$$\Delta G^{\#} = G_{\text{ПС}} - G_r$$

$$\Delta H^{\#} = H_{\text{ПС}} - H_r$$

$$\Delta S^{\#} = \frac{\Delta H^{\#} - \Delta G^{\#}}{T}$$

$$K_p^{\#} = e^{-\frac{\Delta G^{\#}}{RT}}$$

кінетичні параметри:

$$E_{\text{права}} = E_{\text{ПС}} - E_r$$

$$E_{\text{права}}^{\circ} = E_{\text{ПС}}^{\circ} - E_r^{\circ}$$

$$k_{\text{права}} = \chi \frac{k_B T}{h} K_{\text{р,права}}^{\#}$$

**ОБРАТНА РЕАКЦИЯ**

активационни параметри:

$$\Delta G^{\#} = G_{\text{ПС}} - G_p$$

$$\Delta H^{\#} = H_{\text{ПС}} - H_p$$

$$\Delta S^{\#} = \frac{\Delta H^{\#} - \Delta G^{\#}}{T}$$

$$K_p^{\#} = e^{-\frac{\Delta G^{\#}}{RT}}$$

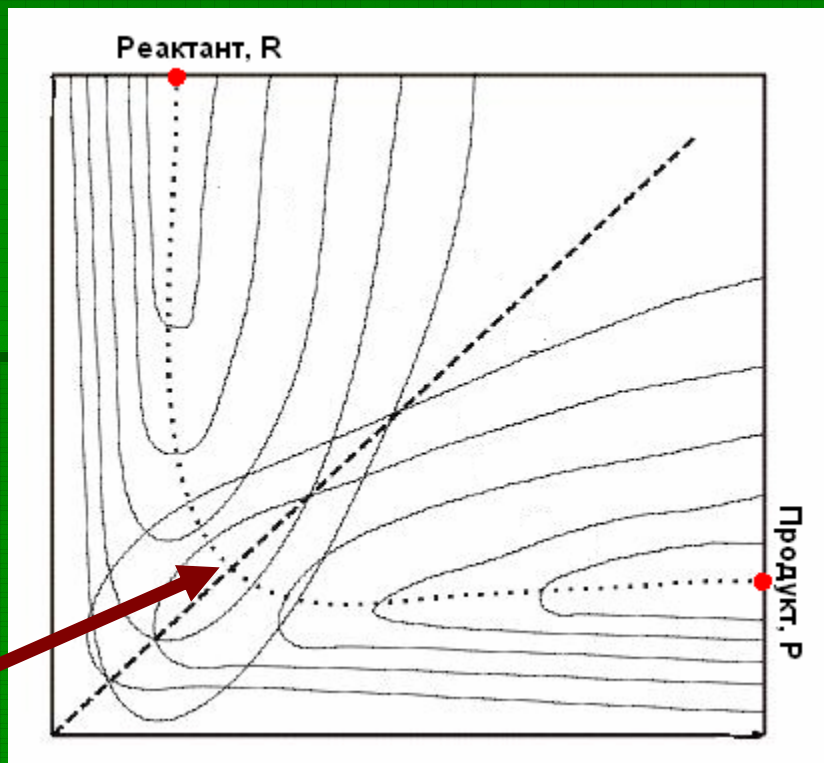
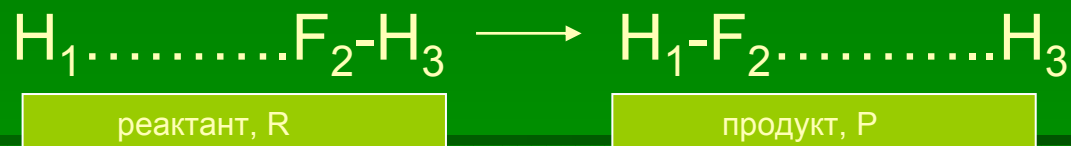
кинетични параметри:

$$E_{\text{обратна}} = E_{\text{ПС}} - E_p$$

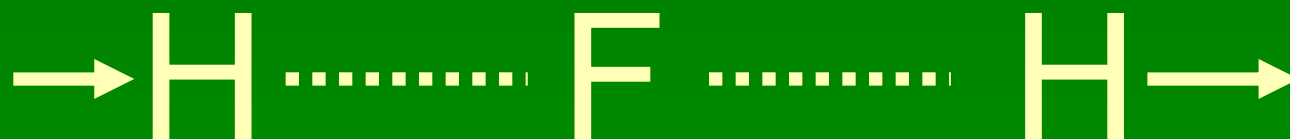
$$E_{\text{обратна}}^{\circ} = E_{\text{ПС}}^{\circ} - E_p^{\circ}$$

$$k_{\text{обратна}} = \chi \frac{k_B T}{h} K_{p,\text{обратна}}^{\#}$$

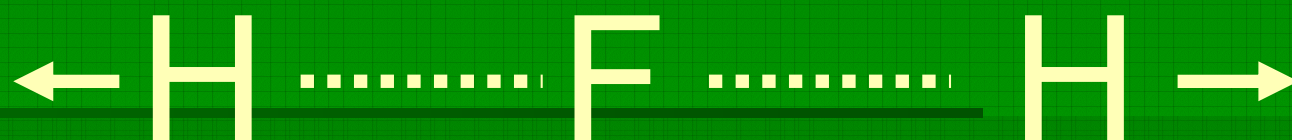
2. Сканиране на повърхност на потенциална енергия на основно състояние с програмата GAUSSIAN – структура на входния файл



**ПС** – максимум на енергията по реакционната координата и минимум във всички останали посоки.



валентно асиметрично трептене на ПС – “**паралелно трептене**”



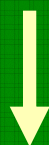
валентно симетрично трептене на ПС – “**перпендикулярно трептене**”

## Процедура за сканиране на ППЕ с GAUSSIAN

Оптимизира се реактантът,  
R



Провеждат се SCAN изчисления като се променят  
двете разстояния  $r(\text{H}_1 \dots \text{F}_2)$  и  $r(\text{F}_2 \dots \text{H}_3)$



Построяване на ППЕ на термичната реакция

## Входен файл на GAUSSIAN за стъпка 1

```
1ред $RunGauss
2ред %chk=HFH-scan.chk
3ред #p HF/6-31G* SCAN
4ред
5ред PES scan of the H exchange reaction
6ред
7ред 0 2
8ред H
9ред F,1,r1
10ред H,2,r2,1,a1
11ред
12ред r1=3.3313      12      -0.2177
13ред r2=0.7188     12       0.2177
14ред a1=180.0
```

Входни файлове за GAUSSIAN: \*.gjf

Win

\*.gjc

Win

\*.com

Linux

### 3. Визуализиране на резултатите от изчисленията. Софтуер за визуализация

Исходни файлове за GAUSSIAN: \*.out  
\*.log

Win / Linux  
Win / Linux

#### ВИЗУАЛИЗИРАЩИ ПРОГРАМИ:

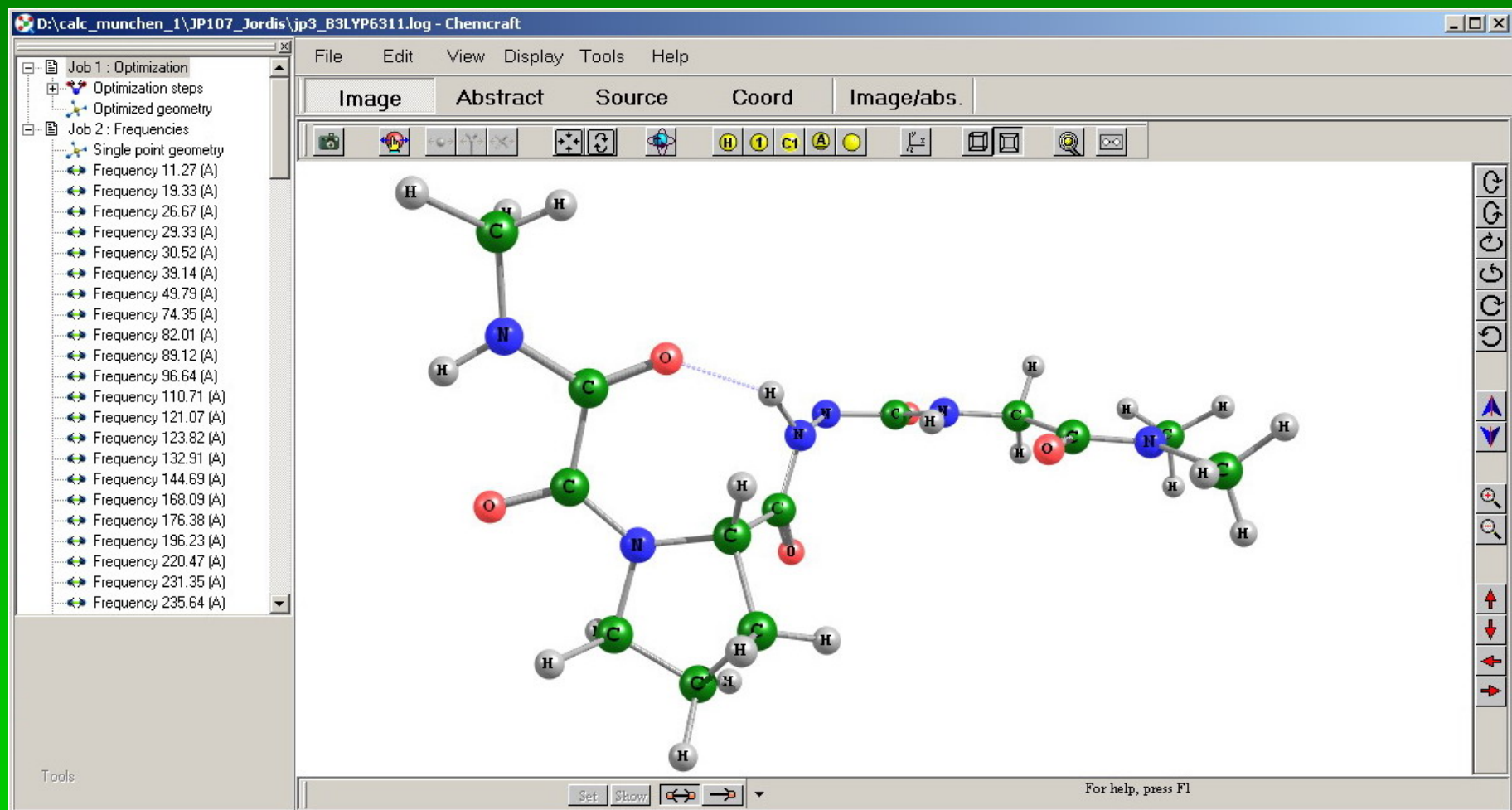
ChemCraft

JMol

Molekel

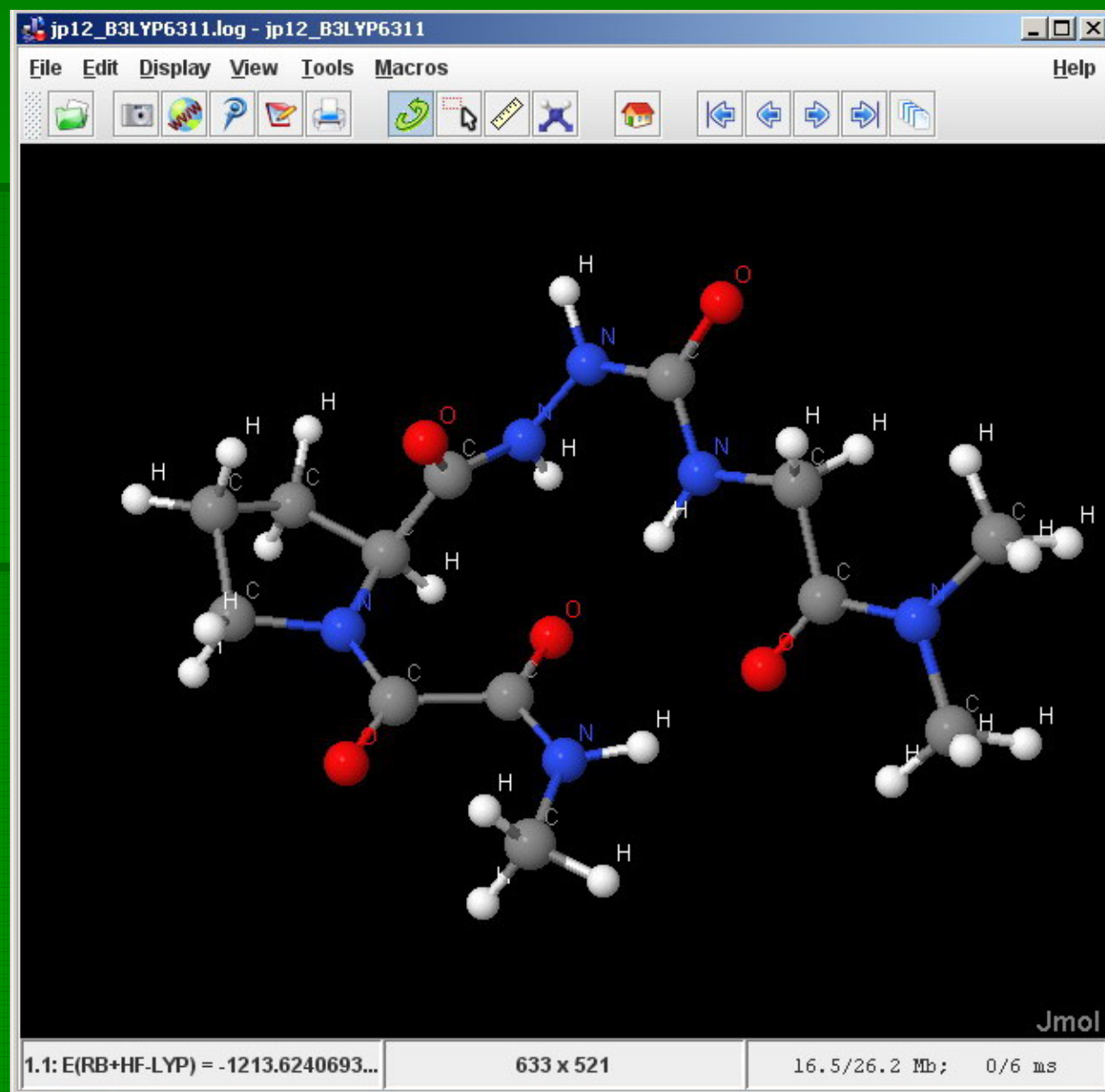
Molden

# Програма ChemCraft





# Програма Jmol



# Програма Molekel

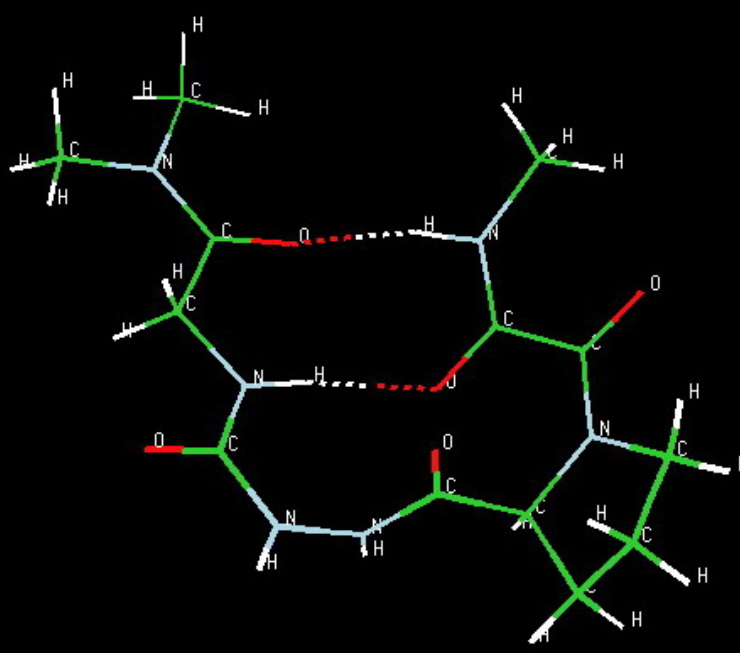
The screenshot displays the Molekel software interface. The main window shows a 3D ball-and-stick model of a molecule with a central chain and two side chains, rendered in a dark environment. The interface includes a menu bar (File, Edit, Display, Interaction, Animation, Surfaces, Analysis, View, Help), a toolbar with various icons, and a 'Style' dropdown menu. On the left, there is a 'Workspace' panel with a tree view showing 'Molecules' and a sub-entry 'jp3\_B3LYP6311.log'. Below the workspace is a 'jp3\_B3LYP6311.log properties' panel containing a table of molecular data.

Property	Value
Title:	
Atoms:	46
Number of Frames:	1
Bonds:	46
Non-H bonds:	24
Residues:	0
Conformers:	1

# Програма Molden

cygdrive/d/calc\_munchen\_1/JP107\_Jordis/jp12\_B3LYP6311.log

## MOLDEN



The image shows a 3D ball-and-stick model of a caffeine molecule. The atoms are represented by spheres: carbon (grey), nitrogen (blue), oxygen (red), and hydrogen (white). The bonds are shown as sticks. Two dashed lines represent hydrogen bonds between the carbonyl oxygen of one caffeine molecule and the NH hydrogen of another. The molecule is shown in a perspective view.

**Molden Control**

**Select Point:**  
First  
Next Prev  
Movie

**Miscellaneous:**  
Geom. Mode  
Read Write  
ZMAT Editor  
PostScript

**Draw Mode:**  
 Solid  
 StickColor  
 Shade  
 Perspect.  
 Label  
 BackBone

**Frequencies:**  
 Norm. Mode  
Inp. Scale  
Out. Scale  
Unscale

**Calculate :**  
Distance  
Angle  
Dihedral

**Convergence:**  
 SCF conv.  
 Geom. conv.

**Zoom:**  
In Out

Status line:  
First point

#### 4. Изследване на реакционен път – оптимизация на реактанта, продукта и преходното състояние

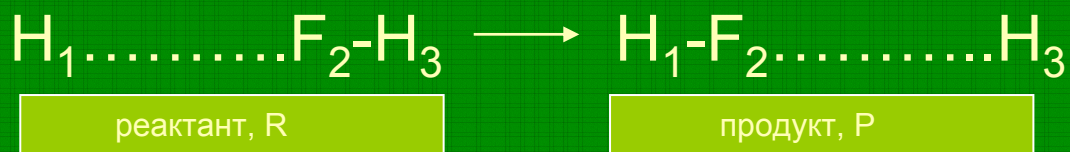


QST2 командата в GAUSSIAN – Изисква въвеждане на оптимизираните структури на минимумите (R и P) във входния файл.

QST3 командата в GAUSSIAN – Изисква въвеждане на оптимизираните структури на минимумите (R и P) във входния файл и тази на предполагаемото PC.

*Прилага се тогава, когато QST2 командата води до грешка при изчисленията.*

QST2 командата за реакцията:



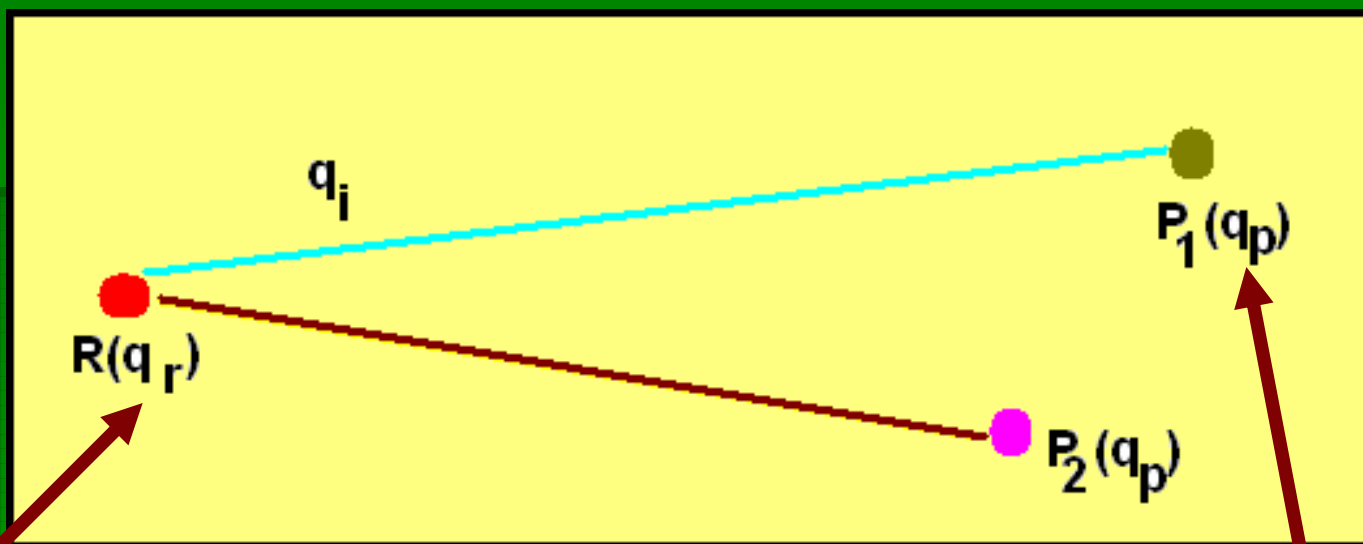
Първо се оптимизират геометриите на реактанта R и продукта P.

## Входен файл на GAUSSIAN за оптимизация на ПС

```
1ред $RunGauss
2ред %chk=ts.chk
3ред #p HF/6-31G* opt=qst2 freq
4ред
5ред Transition state optimization
6ред
7ред 0 2
8ред H
9ред F,1,r1
10ред H,2,r2,1,a1
11ред
12ред r1=3.1136
13ред r2=0.93661
14ред a1=180.0
15ред
16ред Optimized structure of P
17ред
18ред 0 2
19ред H
20ред F,1,r1
21ред H,2,r2,1,a1
22 ред
23ред r1=0.93661
24ред r2=3.1136
25ред a1=180.0
```

Изисква изчисляване на  
вибрационните честоти на  
преходното състояние.

## Линейна интерполация на вътрешни координати (ЛИВК)



вътрешни координати на R

вътрешни координати на P

Методът проследява реакционния път между две точки от ППЕ – по права линия между точките.

$$q_i = q_r + \varepsilon \cdot (q_p - q_r)$$

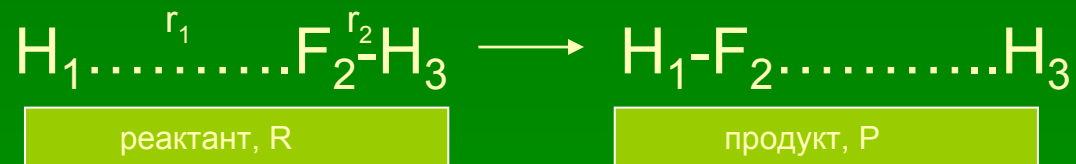
интерполационен параметър

$\varepsilon=0$  – при изходното вещество (реактанта)

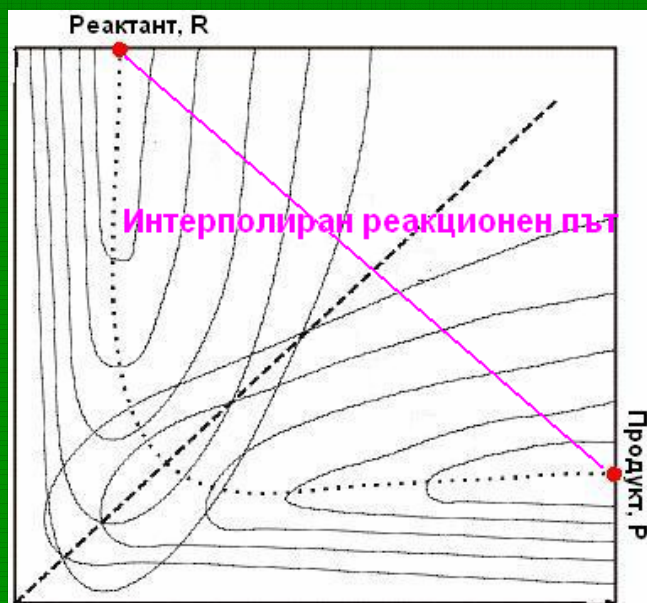
$\varepsilon=1$  – при продукта

$\varepsilon$  представлява  
реакционната координата

Например за реакцията:



	$\varepsilon=0.0$	$\varepsilon=0.1$	$\varepsilon=0.2$	$\varepsilon=0.3$	$\varepsilon=0.4$	$\varepsilon=0.5$	$\varepsilon=0.6$	$\varepsilon=0.7$	$\varepsilon=0.8$	$\varepsilon=0.9$	$\varepsilon=1.0$
$r_1 =$	3.1136	2.8959	2.6782	2.4605	2.2428	2.0251	1.8074	1.5897	1.3720	1.1543	0.9366
$r_2 =$	0.9366	1.1543	1.3720	1.5897	1.8074	2.0251	2.2428	2.4605	2.6782	2.8959	3.1136

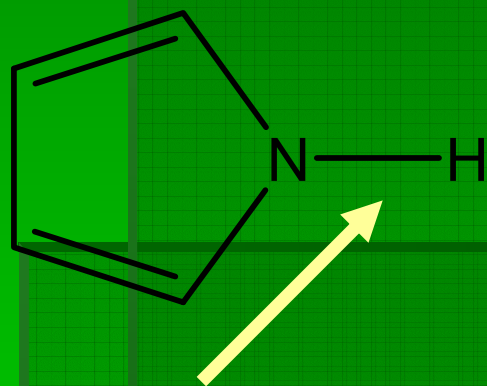


Неприложимост на ЛИВК

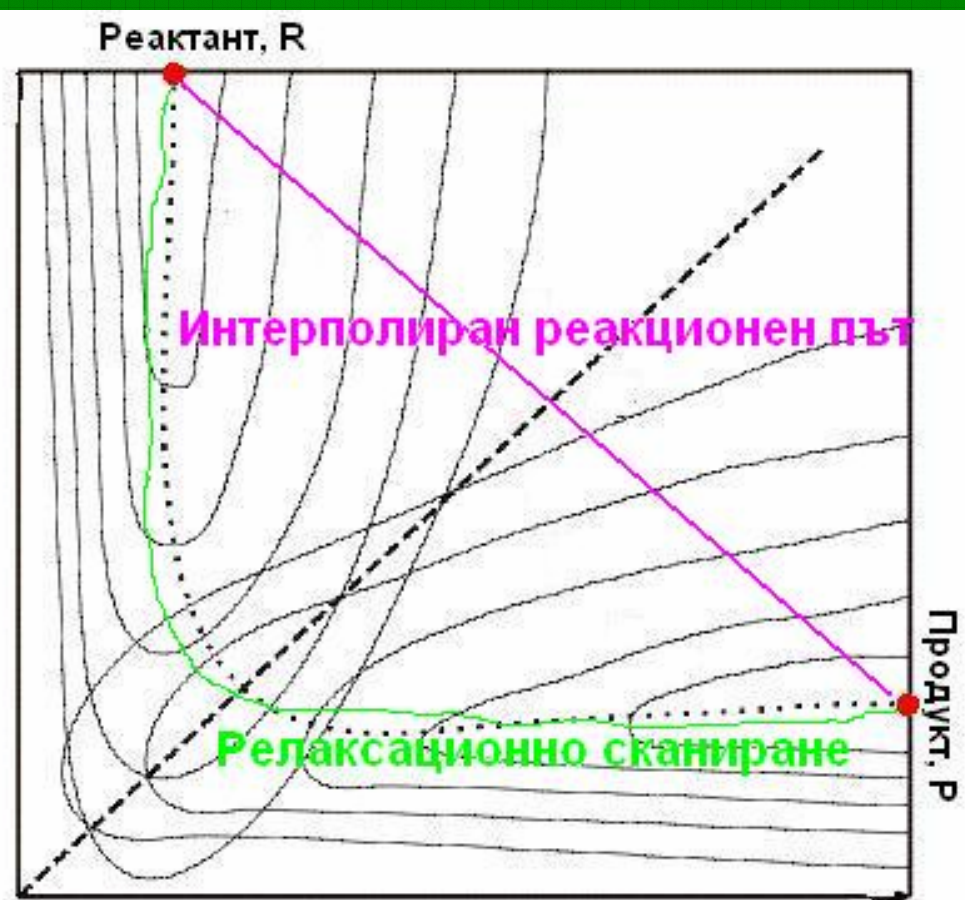
## Релаксационно сканиране (РС)

Избира се една координата и през определени стъпки се оптимизират геометриите на получените структури.

*Ако не се извършва оптимизация по реакционната координата, а само SP-изчисления методът се нарича rigid scan.*



Удължаване на  
връзката с 0.1 Å до 2 Å





К Р А Й!