

**Федеральное государственное бюджетное
учреждение высшего профессионального образования
«Казанский национальный исследовательский технологический университет»
(ФГБОУ ВПО «КНИТУ»)**

Николаева Е.В., Храпковский Г.М., Шамов А.Г.

**СПОСОБЫ ЗАДАНИЯ ГЕОМЕТРИИ
ХИМИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ
ДЛЯ ПРОГРАММЫ GAUSSIAN**

Учебное пособие

Казань
Изд-во КНИТУ
2013

УДК 544.43:544.18

Способы задания геометрии химических соединений для программы Gaussian / Николаева Е.В., Храпковский Г.М., Шамов А.Г. Казан. нац. исслед. технол. ун-т. Казань, 2013. 93 с.
ISBN 978-5-7882-1277-1

Рассмотрены способы задания геометрических параметров химических соединений для расчетов в пакете прикладных программ Gaussian. Подробно разобрано задание структур молекул и радикалов вручную, а также способы создания и сохранения их с помощью пакета визуализации GaussView. Кроме того, в учебном пособии на конкретных примерах показано задание входных геометрических данных для поиска переходных состояний различными методами (квадратичного синхронного транзита, прямого поиска переходного состояния), когда в одном файле необходимо иметь две или три структуры с одинаковым порядком атомов в химических соединениях или одну структуру, но построенную на основании двух других.

Учебное пособие предназначено для студентов химико-технологических специальностей ВУЗов и аспирантов, специализирующихся в области исследования механизмов химических реакций и физической химии.

Подготовлено на кафедре катализа КНИТУ.

Стр. 93. Табл. 4. Ил. 100. Библиогр.: 6 назв.

Рецензенты: д-р. хим. наук, проф. В.И. Коваленко
д-р. хим. наук, проф. Г.А. Чмутова

ISBN 978-5-7882-1277-1

© Николаева Е.В., Храпковский Г.М.,
Шамов А.Г., 2013 г.

© Казанский национальный
исследовательский технологический
университет, 2013 г.

СОДЕРЖАНИЕ

Содержание.....	3
Введение	5
1. Форматы геометрических данных.....	6
1.1. Декартовы координаты.....	6
1.2. z-Матрица	7
2. Задание геометрии химических соединений с помощью программы визуализации GaussView	21
2.1. Подготовка геометрических данных с помощью программы GaussView.....	21
2.2. Способы сохранения геометрических данных в программе GaussView	30
3. Задание геометрии бимолекулярных комплексов	33
3.1. Построение структуры бимолекулярного комплекса химических соединений вручную.....	33
3.2. Задание и сохранение бимолекулярных комплексов с помощью программы визуализации GaussView	35
4. Задание геометрических данных для поиска переходных состояний химических процессов	42
4.1. Методы поиска переходного состояния	42
4.2. Задание геометрических данных для поиска переходных состояний мономолекулярных процессов.....	45
4.2.1 <i>Задание и сохранение двух геометрий химических соединений в одном файле для поиска переходного состояния мономолекулярной реакции методом квадратичного синхронного транзита QST2 с помощью программы визуализации GaussView</i>	<i>45</i>
4.2.2 <i>Задание и сохранение трех геометрий химических соединений в одном файле для поиска переходного состояния мономолекулярной реакции методом квадратичного синхронного транзита QST3 с помощью программы визуализации GaussView</i>	<i>53</i>
4.2.3 <i>Задание и сохранение геометрии соединения для поиска переходного состояния мономолекулярной реакции методом прямого поиска (TS) с помощью программы визуализации GaussView</i>	<i>58</i>
4.3. Задание геометрических данных для поиска переходных состояний бимолекулярных процессов	60
4.3.1 <i>Задание и сохранение двух комплексов соединений в одном файле для поиска переходного состояния бимолекулярной реакции методом квадратичного синхронного транзита QST2 с помощью программы визуализации GaussView.....</i>	<i>60</i>
4.3.2 <i>Задание и сохранение трех комплексов соединений в одном файле для поиска переходного состояния бимолекулярной реакции методом квадратичного синхронного транзита QST3 с помощью программы визуализации GaussView.....</i>	<i>66</i>
4.2.4 <i>Задание и сохранение структуры для поиска переходного состояния биомолекулярной реакции методом прямого поиска (TS) с помощью программы визуализации GaussView</i>	<i>72</i>
5. Пример подготовки геометрических данных входных файлов Gaussian для теоретического изучения механизма реакции отщепления азотистой кислоты от нитроэтилена	74
5.1. Построение структур реагентов и продуктов реакции отщепления азотистой кислоты от нитроэтилена	74
5.1.1 <i>Построение молекулы нитроэтилена.....</i>	<i>74</i>

5.1.2	<i>Построение молекулы ацетилена.....</i>	75
5.1.3	<i>Построение молекулы азотистой кислоты.....</i>	76
5.2.	<i>Построение структуры комплекса продуктов реакции отщепления азотистой кислоты от нитроэтилена</i>	77
5.3.	<i>Задание геометрических данных для поиска переходного состояния реакции отщепления азотистой кислоты от нитроэтилена.....</i>	80
5.3.1	<i>Задание и сохранение структур реагента и комплекса продуктов реакции отщепления азотистой кислоты от нитроэтилена в одном файле для поиска переходного состояния методом квадратичного синхронного транзита QST2.....</i>	81
5.3.2	<i>Задание и сохранение структур реагента, комплекса продуктов и предполагаемого переходного состояния реакции отщепления азотистой кислоты от нитроэтилена в одном файле для поиска переходного состояния методом квадратичного синхронного транзита QST3.....</i>	84
5.3.3	<i>Задание и сохранение структуры предполагаемого переходного состояния реакции отщепления азотистой кислоты от нитроэтилена для прямого поиска переходного состояния (TS).....</i>	91
Заключение		92
Литература		93

ВВЕДЕНИЕ

Можно констатировать, что в настоящее время теоретическое изучение механизмов химических реакций методами квантовой химии существенно дополняет результаты экспериментальных исследований, значительно упрощая и углубляя интерпретацию эксперимента. Это произошло благодаря развитию средств вычислительной техники и совершенствованию вычислительных методов квантовой химии. Для газофазных процессов возможно рассчитать энтальпию и энтропию активации с точностью, сопоставимой с экспериментом.

Чтобы успешно применять квантово-химические методы и делать на основании результатов расчетов какие-либо выводы, требуется не только хорошая базовая подготовка химика, но и хорошее знание используемых пакетов квантово-химических программ, а также владение различными методами и методиками расчетов.

Современные квантово-химические методы исследования электронной структуры и геометрических характеристик молекул реализованы в компьютерных программах, таких как Gaussian, GAMESS, Природа, Jaguar, Q-Chem и др. Для любой квантово-химической программы необходимо задавать начальные данные, описывающие метод и тип расчета (оптимизация, спуски по пути реакции, сканирование, расчет частот или др.), используемые машинные ресурсы, а также стартовую геометрию химического соединения, от точности задания которой зависит время расчета.

Выбор начальной геометрии для поиска минимума энергии является наиболее простой задачей. В этом случае длины связей, валентные и двугранные углы берутся, как правило, из экспериментальных данных или результатов, полученных в предыдущих расчетах другими методами. Для поиска переходного состояния задание стартовой геометрии требует уже значительных усилий и внимания исследователя, а также знаний некоторых постулатов, применяемых при исследовании механизмов химических реакций, программ визуализации и т.д.

При этом геометрические параметры молекул и радикалов необходимо задавать строго в определенном виде. Для различных программ вид исходных данных может отличаться, хотя используются одни и те же принципы.

В настоящем пособии упор будет сделан на форматах геометрических данных, используемых в весьма распространенном как у нас в стране, так и за рубежом пакете прикладных программ Gaussian [1,2].

Теоретические основы квантово-химических методов и описание программного обеспечения рассмотрены в научной и учебной литературе на вполне доступном для начинающих исследователей уровне [1-4], однако многие важные для практической работы вопросы, связанные с изучением механизмов химических реакций, еще не получили достаточного отражения.

Данное учебное пособие предназначено, прежде всего, для студентов, аспирантов и химиков-исследователей, работающих в области изучения механизмов многостадийных химических процессов.

1. ФОРМАТЫ ГЕОМЕТРИЧЕСКИХ ДАННЫХ

Как уже говорилось во введении, для любой квантово-химической программы геометрию химических соединений необходимо задавать в строго определенном виде.

Структуру молекул или радикалов в Gaussian можно задавать в трех вариантах:

- в декартовых координатах;
- в виде z-матриц;
- в смешанном формате, когда совместно применяются и декартовые координаты и z-матрица для задания одной структуры. Такой способ применяется крайне редко (*авторы пособия за свою богатую практику не применяли ни разу*).

1.1. Декартовые координаты

Задание геометрических параметров химических соединений в виде декартовых координат неудобно для восприятия человеком и требует применение программ визуализации, таких как, GaussView, Chem3D, HyperChem, ChemCraft и др., для анализа структуры молекул или радикалов. С другой стороны, этот формат очень прост и удобен для реализации многих вычислительных алгоритмов (например, расчетов колебательных спектров) и является стандартным внутренним представлением структуры химического соединения во всех, без исключения, квантово-химических программах. Поэтому все программы визуализации умеют преобразовывать нарисованные с их помощью трехмерные геометрические структуры химических соединений в матрицы декартовых координат и записывать последние в текстовые файлы (чаще всего с расширением *.xyz).

В декартовых координатах структура химического соединения представляет собой таблицу, первый столбец которой содержит символ атома или его порядковый номер в периодической системе Д.И. Менделеева, а последующие – x, y и z координаты. Формат файла с декартовыми координатами зависит от того, какой программой пользовались для задания геометрии или в какой программе он был получен в результате расчета.

Например, структура молекулы нитроэтана, сгенерированная программой GaussView [5], выглядит следующим образом:

H	-2.76019900	-0.55541400	0.00069700
C	-1.87555200	0.10030800	0.00921200
C	-0.62743300	-0.75519000	-0.00595900
H	-1.91878100	0.73031200	0.90901300
H	-1.91953300	0.75859000	-0.86934000
N	0.65656300	0.05374100	-0.00059400
H	-0.54725000	-1.38681600	-0.90333500
H	-0.53917300	-1.41688000	0.86741800
O	0.57475100	1.26466500	-0.08666800
O	1.68827700	-0.58637300	0.08059000

Здесь первый столбец – это символ атома, а второй, третий и четвертый столбцы – координаты x, y и z для каждого атома в Å.

Структура этой же молекулы внутри выходного файла Gaussian в декартовых координатах выглядит следующим образом:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	1	0	-2.760181	-0.555420	0.000243
2	6	0	-1.875630	0.100504	-0.001104
3	6	0	-0.627533	-0.755051	0.001466
4	1	0	-1.919624	0.747060	0.886452
5	1	0	-1.919108	0.742559	-0.891973
6	7	0	0.656772	0.053533	0.000086
7	1	0	-0.542789	-1.404272	-0.882188
8	1	0	-0.543598	-1.399770	0.888533
9	8	0	0.573552	1.267389	0.000684
10	8	0	1.689807	-0.589591	-0.001165

Здесь первый столбец представляет порядковый номер атома в молекуле, второй – атомный номер в периодической системе Д.И. Менделеева, а четвертый, пятый и шестой – координаты x, y и z для каждого атома в ангстремах (Å).

1.2.z-Матрица

Задание геометрических параметров химических систем в виде z-матриц – это наиболее распространенный способ. Он более нагляден и позволяет задавать или вносить изменения в геометрию молекул как с помощью, так и не прибегая к определенным программам визуализации. Вид z-матрицы также может несколько отличаться в зависимости от того, записываете ли Вы структуру вручную или используете программу визуализации.

Так, например, геометрия молекулы нитроэтана, заданная с помощью пакета визуализации GaussView [5] выглядит следующим образом:

H							
C	1	B1					
C	2	B2	1	A1			
H	2	B3	1	A2	3	D1	0
H	2	B4	1	A3	3	D2	0
N	3	B5	2	A4	1	D3	0
H	3	B6	2	A5	1	D4	0
H	3	B7	2	A6	1	D5	0
O	6	B8	3	A7	2	D6	0
O	6	B9	3	A8	2	D7	0
B1	1.10121248						
B2	1.51318419						
B3	1.09897618						
B4	1.09897622						
B5	1.51764611						
B6	1.09979674						
B7	1.09979833						
B8	1.21670558						
B9	1.21687002						
A1	109.01148402						
A2	108.49631782						

A3	108.49631904
A4	113.37563212
A5	113.31958151
A6	113.31950336
A7	118.27206356
A8	115.90126585
D1	-121.43815604
D2	121.43810558
D3	-180.00000000
D4	61.23905249
D5	-61.23913127
D6	0.00000000
D7	-180.00000000

Это общий вид z-матрицы для молекулы, у которой все геометрические параметры будут оптимизироваться в ходе расчета. Т.е. этот вид состоит из двух частей: символьной и содержащей значения переменных:

H (символьная часть)

H 1 R2

Variables: (часть, задающая значения переменным)

R2 = 0.9

При этом число строк в символьной части равно числу атомов в молекуле.

Здесь важно помнить, что обозначение переменной в символьной части z-матрицы должно совпадать с именем этой переменной в части, где непосредственно задается ее значение. Т.е., если, например, в символьной части z-матрицы длина какой-либо связи обозначается буквой V_i (где i – номер переменной по порядку) то в части, задающей ее значение мы должны записать или увидеть $V_i = \text{Ц.Д}$ (где Ц.Д – действительное число). Если в символьной части z-матрицы длина какой-либо связи обозначается буквой R_i , то и в части, задающей ее значение мы должны увидеть соответственно $R_i = \text{Ц.Д}$.

Между символьной частью и частью, задающей значения переменных, как правило, записывается ключевое слово **Variables:**. Однако, если нет других частей, например содержащих константы, это ключевое слово можно опустить, что и делает GaussView при сохранении геометрии в данном формате (см. молекулу нитроэтана).

Сначала разберем, как записывается символьная часть z-матриц химических соединений.

Самый простой вид имеет z-матрица атомов. Она состоит только из одной строки, содержащей символ элемента. В общем виде:

Символ элемента

Здесь и далее символ элемента – это либо химический символ атома, либо его порядковый номер в периодической системе Д.И. Менделеева.

Так, например, для атома водорода z-матрица запишется в виде:

H

Для атома углерода:

С

Для атома кислорода:

О

Для записи z-матрицы двух и более атомных химических систем сначала рекомендуется пронумеровать атомы в структуре в произвольном, удобном Вам порядке. Например, для молекулы водорода:



Символьная часть z-матрицы для двухатомного химического соединения записывается в общем виде следующим образом:

Символ элемента

Символ элемента, 1, R₂

Здесь: 1 – обозначает, что второй атом в химическом соединении связан с первым атомом; R₂ – длина связи или расстояние между атомами.

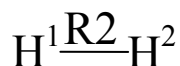
В записи z-матрицы запятые могут быть заменены на пробелы.

Например, для молекулы водорода символьная часть z-матрицы будет иметь вид:

Н

Н 1 R2

В этом случае z-матрица читается так: второй атом Н связан с первым атомом Н длиной связи R2.



Символьная часть z-матрицы для трехатомного химического соединения записывается в общем виде следующим образом:

Символ элемента

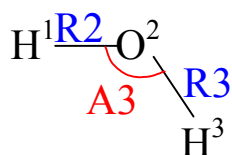
Символ элемента, 1, R₂

Символ элемента, N₁, R₃, N₂, A₃

Здесь N₁ – номер атома в z-матрице, с которым образует связь третий атом; R₃ – длина этой связи; N₂ – номер атома в z-матрице, с которым третий атом образует валентный угол; A₃ – значение валентного угла.

Атомы, на которые записаны ссылки в строках z-матрицы называются опорными. В частности, во второй строке ссылка стоит на первый атом, т.е. для второго атома первый атом будет опорным. Вторая строка содержит ссылки на атомы N₁ и N₂, т.е. атомы под номерами N₁ и N₂ будут опорными. *Опорными атомами могут быть только атомы, стоящие в предыдущих строках, т.е. имеющие порядковые номера в молекуле меньше, чем у описываемого атома. Последующие атомы, т.е. имеющие порядковые номера в молекуле больше, чем у описываемого атома, в качестве опорных использоваться не могут.*

Например, для молекулы воды с нумерацией атомов

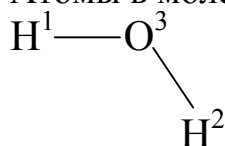


символьная часть z-матрицы будет иметь вид:

Н
О 1 R2
Н 2 R3 1 A3

Она читается так: второй атом О связан с первым атомом Н длиной связи R2; третий атом Н связан со вторым атомом О длиной связи R3 и образует валентный угол A3 с первым атомом водорода, т.е. вершина угла определяется цифрой, указывающей номер атома, с которой образуется связь. В данном случае вершиной валентного угла будет являться атом О².

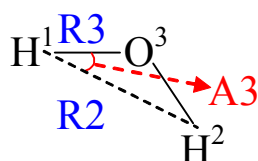
Атомы в молекуле воды можно перенумеровать следующим образом:



В этом случае символьная часть z-матрицы будет иметь вид:

Н
Н 1 R2
О 1 R3 2 A3

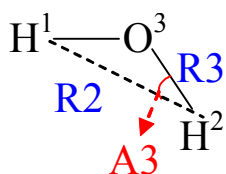
Она читается так: второй атом Н расположен от первого атома Н на расстоянии R2; третий атом О связан с первым атомом Н длиной связи R3 и образует валентный угол A3 со вторым атомом водорода. Вершина этого угла является атом Н¹:



Для этой же нумерации атомов в молекуле воды символьную часть можно записать в виде:

Н
Н 1 R2
О 2 R3 1 A3

Эта запись означает, что второй атом Н расположен от первого атома Н на расстоянии R2; третий атом О связан со вторым атомом Н длиной связи R3 и образует валентный угол A3 с первым атомом водорода. Вершина этого угла является атом Н²:



В последних двух примерах записи символьной части z-матрицы для молекулы воды используется не классическое понятие связи, а расстояния между атомами. Такая перенумерация атомов в химическом соединении бывает нужна при задании геометрических параметров в реагентах и продуктах при поиске переходных состояний химических реакций. На этом более подробно остановимся в последующих главах настоящего учебного пособия.

Символьная часть z-матрицы для четырехатомного химического соединения записывается в общем виде следующим образом:

Символ элемента

Символ элемента, 1, R_2

Символ элемента, N_1, R_3, N_2, A_3

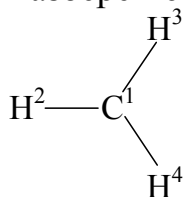
Символ элемента, $N_3, R_4, N_4, A_4, N_5, D_4$

Здесь N_1 – номер атома в z-матрице, с которым образует связь третий атом; R_3 – длина этой связи; N_2 – номер атома в z-матрице, с которым третий атом образует валентный угол; A_3 – значение валентного угла; N_3 – номер атома в z-матрице, с которым образует связь четвертый атом (в данном случае это уже может быть 1, 2 или 3); R_4 – длина этой связи; N_4 – номер атома в z-матрице, с которым четвертый атом образует валентный угол; A_4 – значение валентного угла; N_5 – номер атома в z-матрице, с которым четвертый атом образует двугранный угол, определяющий пространственное расположение атома относительно опорной тройки атомов в химическом соединении; D_4 – значение двугранного угла.

Двугранный угол – это угол, определяющий пространственное расположение атома в химическом соединении относительно плоскости опорной тройки атомов.

Для четвертого атома двугранный угол – это угол между двумя плоскостями (плоскость задается тремя точками): плоскостью, заданной точками *Символ элемента* – Атом N_3 – Атом N_4 , и плоскостью, заданной точками Атом N_3 – Атом N_4 – Атом N_5 . *Символ элемента* в данном случае – это четвертый атом. Общая грань двугранного угла определяется атомами, с которыми текущий атом образует связь и валентный угол, т.е. N_3 и N_4 .

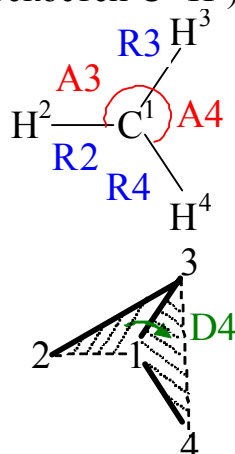
Разберем это на примере метильного радикала:



Для этого соединения символьную часть z-матрицы можно записать в одном из следующих видов:

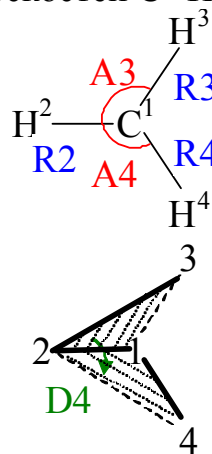
С
Н 1 R2
Н 1 R3 2 A3
Н 1 R4 3 A4 2 D4

Она читается так: второй атом Н связан с первым атомом С связью с длиной R2; третий атом Н связан с первым атомом С связью с длиной R3 и образует валентный угол A3 со вторым атомом Н; четвертый атом Н связан с первым атомом С связью с длиной R4, образует валентный угол A4 с третьим атомом Н (вершина угла C¹) и расположен к плоскости, заданной двумя атомами Н с номерами 2, 3 и одним атомом С с номером 1, под углом D4 (угол между двумя плоскостями H⁴C¹H³ и C¹H³H², общая грань плоскостей C¹-H³):



С
Н 1 R2
Н 1 R3 2 A3
Н 1 R4 2 A4 3 D4

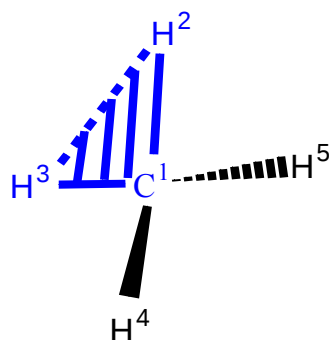
Она читается так: второй атом Н связан с первым атомом С связью с длиной R2; третий атом Н связан с первым атомом С связью с длиной R3 и образует валентный угол A3 со вторым атомом Н; четвертый атом Н связан с первым атомом С связью с длиной R4, образует валентный угол A4 со вторым атомом Н (вершина угла C¹) и расположен к плоскости, заданной двумя атомами Н с номерами 2, 3 и одним атомом С с номером 1, под углом D4 (угол между двумя плоскостями H⁴C¹H² и C¹H²H³, общая грань плоскостей C¹-H²):



или

Для пяти и более атомных химических систем первые четыре строки символьной части z-матрицы записываются также, как и в предыдущем случае. Пятая и последующие строки имеют такой же вид, как и четвертая строка, т.е. местоположение четвертого и последующих атомов полностью определяется тремя геометрическими параметрами – длиной связи или расстоянием между атомами, валентным (расположение в плоскости) и двугранным (расположение в пространстве) углами.

Например, для молекулы метана символьная часть z-матрицы может иметь вид:



C
 H 1 R2
 H 1 R3 2 A3
 H 1 R4 3 A4 2 D4
 H 1 R5 3 A5 2 D5

Она читается так: второй атом Н связан с первым атомом С длиной связи R2; третий атом Н связан с первым атомом С длиной связи R3 и образует валентный угол A3 со вторым атомом Н; четвертый атом Н связан с первым атомом С длиной связи R4, образует валентный угол A4 с третьим атомом Н (вершина угла C¹) и расположен к плоскости, заданной двумя атомами Н с номерами 2, 3 и одним атомом С с номером 1, под углом D4 (угол между двумя плоскостями H⁴C¹H³ и C¹H³H², общая грань плоскостей C¹-H³); пятый атом Н связан с первым атомом С длиной связи R5, образует валентный угол A5 со третьим атомом Н (вершина угла C¹) и расположен к плоскости, заданной двумя атомами Н с номерами 2, 3 и одним атомом С с номером 1, под углом D5 (угол между двумя плоскостями H⁵C¹H³ и C¹H³H², общая грань плоскостей C¹-H³).

Напомним, что *опорными атомами могут быть только атомы, стоящие в предыдущих строках, т.е. имеющие порядковые номера в молекуле меньше, чем у описываемого атома. Последующие атомы, т.е. имеющие порядковые номера в молекуле больше, чем у описываемого атома, в качестве опорных использовать не могут.* Это значит, что, например, в строке 4 не должны присутствовать значения Ni, равные 5, 6 и более.

Для задания геометрии недостаточно задать только символьную часть z-матрицы, которая определяет порядок связывания и расположение атомов в химическом соединении, важно также правильно задать значения переменных, включенных в нее. Значения переменных записываются, как правило, после ключевого слова **Variables:** или после пустой строки, каждая в своей строке. Напомним, что важно совпадение названия переменных, определенных в символьной части z-матрицы с названием переменных в части, где определяются их значения. Т.е. если, например, в символьной части длину какой-то связи мы записали переменной R2, то в поле ее значения должно появиться именно R2 (см. выше на стр. 8 пример для молекулы водорода). Если же в символьной части z-матрицы длину какой-то связи мы записали переменной B1, то в поле ее значения должно появиться именно B1 (см. выше на стр. 7 пример для молекулы нитроэтана).

Значения длин связей задаются в ангстремах, валентных и двугранных углов – в градусах.

Например, для рассмотренных выше молекул H_2 , H_2O , CH_4 и радикала CH_3 записи z-матриц будут иметь следующий вид:

H_2	CH_3	CH_4
H H 1 R2 Variables: R2 = 0.9	C H 1 R2 H 1 R3 2 A3 H 1 R4 3 A4 2 D4 Variables: R2 = 1.07 R3 = 1.07 R4 = 1.07 A3 = 120.0 A4 = 120.0 D5 = 180.0	C H 1 B2 H 1 B3 2 A3 H 1 B4 3 A4 2 D4 H 1 B5 3 A5 2 D5 Variables: B2 = 1.07 B3 = 1.07 B4 = 1.07 R5 = 1.07 A3 = 109.47 A4 = 109.47 A5 = 109.47 D4 = 120.0 D5 = -120.0
H_2O		
H O 1 R2 H 2 R3 1 A3 Variables: R2 = 0.9 R3 = 0.9 A3 = 103.7		

Если возникает необходимость, чтобы некоторые геометрические параметры химического соединения не изменялись в ходе расчета, т.е. оставались постоянными, то их значения можно ввести непосредственно в символьной части z-матрицы в численном виде или добавить еще один раздел, определяемый ключевым словом **Constants**:

В этом случае z-матрицы рассмотренных выше молекул H_2 , H_2O , CH_4 и радикала CH_3 могут принять один из следующих видов:

H_2	CH_3	CH_4
H H 1 0.9	C H 1 R2 H 1 R3 2 A3 H 1 R4 3 A4 2 D4 Variables: R2 = 1.07 R3 = 1.07 R4 = 1.07 A3 = 120.0 A4 = 120.0 Constants: D5 = 180.0	C H 1 R2 H 1 R3 2 A3 H 1 R4 3 A4 2 120.0 H 1 R5 3 A5 2 -120.0 Variables: R2 = 1.07 R3 = 1.07 R4 = 1.07 R5 = 1.07 A3 = 109.47 A4 = 109.47 A5 = 109.47
H_2O		
H O 1 R2 H 2 R3 1 A3 Variables: R2 = 0.9 R3 = 0.9 Constants: A3 = 103.7		

Здесь в молекуле водорода в ходе расчета длина связи H^2-H^1 не будет оптимизироваться. Тоже будет относиться и к валентному углу $H^3-O^2-H^1$ (A3) для молекулы воды, а также для двугранного угла $H^4-C^1-H^3-H^2$ (D5) для радикала CH_3 и двугранных углов $H^4-C^1-H^3-H^2$ и $H^5-C^1-H^3-H^2$ для молекулы метана.

Значения длин связей, валентных и двугранных углов для поиска минимумов на поверхности потенциальной энергии берутся, как правило, из экспериментальных данных или значений, полученных в предыдущих расчетах другими методами. Для поиска переходных состояний дело обстоит несколько сложнее, и это мы обсудим в дальнейших главах нашего пособия.

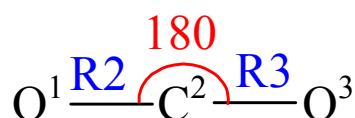
Важно отметить, что значения переменных записывается в виде дей-

ствительных чисел, т.е. имеется целая и дробная части, отделенные друг от друга точкой. Поэтому если дробная часть переменной равна нулю, то после разделителя ее можно опустить, но разделитель мы обязаны оставить. Т.е., например, если двугранный угол в метильном радикале равен 180° , то мы можем задать его значение в виде $D5 = 180$. или $D5 = 180.0$. Наличие точки информирует машину, что число действительное и в ходе расчета оно будет оптимизироваться. Если точку опустить, то число для компьютера будет целым, т.е. изменяющимся на ± 1 , в ходе расчета программа такую величину оптимизировать не сможет и выдаст ошибку.

Валентные углы могут принимать значения от 0° до 180° . При значениях валентных углов, равных 0 и меньше или 180 и больше градусов, программа Gaussian при расчете выдает ошибку. Для четырех и более атомных молекул эту ошибку можно легко исправить, перенумеровав атомы в молекуле так, чтобы избежать попадания значений за указанный выше предел. Для трехатомных молекул, например, молекулы CO_2 , необходимо в z-матрицу наряду с реальными атомами ввести так называемые *фиктивные* или *псевдоатомы* (на расстоянии примерно $2\text{-}2.5\text{\AA}$) таким образом, чтобы избежать значения в 180° . Они обозначаются в Gaussian символами X или XX и их может быть любое количество.

Псевдоатомы используются квантово-химической программой только для описания молекулярной геометрии и не оказывают влияния на результаты расчета. Параметры псевдоатомов необходимо задавать константами одним из способов, описанных выше.

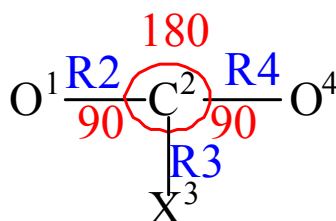
Рассмотрим это на примере молекулы углекислого газа.



z-Матрица молекулы CO_2 без введения псевдоматома выглядела бы следующим образом:

```
O
C 1 R2
O 2 R3 1 A3
Variables:
R2 = 1.2
R3 = 1.2
A3 = 180.0
```

Если запустить оптимизацию геометрических параметров молекулы углекислого газа, заданные такой z-матрицей, то программа Gaussian выдала бы ошибку. Чтобы ее избежать, ко второму атому, а именно атому углерода, добавим фиктивный атом X и перенумеруем атомы, например, следующим образом:



В этом случае z-матрица молекулы CO₂ примет вид:

O
C 1 R2
X 2 R3 1 A3
O 2 R4 3 A4 1 D4

Variables:

R2 = 1.2

R4 = 1.2

A4 = 90.0

D4 = 180.0

Constants:

R3 = 2.15

A3 = 90.0

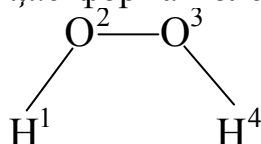
Заметим, что фиктивный атом X не должен иметь последний порядковый номер в химическом соединении. Например, в молекуле CO₂ фиктивный атом должен быть первым, вторым или третьим, но не четвертым. Это связано с тем, что в последнем случае мы не сможем его использовать в качестве опорного атома, т.к. опорными могут быть только атомы с меньшими порядковыми номерами.

Ключевое слово **Constants:**, как уже говорилось выше, означает, что следующие за ним параметры не изменяются в ходе расчета, т.е. остаются постоянными. Константы можно было бы внести и непосредственно в символьную часть z-матрицы:

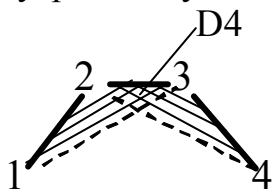
O
C 1 R2
X 2 2.15 1 90.0
O 2 R4 3 A4 1 D4

Двугранные углы могут принимать значения от 0° до 360° или от 0° до -360°.

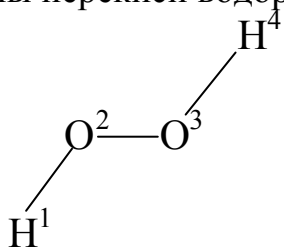
Для атома, находящегося в одной плоскости с опорной тройкой атомов и в *цис*-положении к первому атому, двугранный угол принимает значение 0°. Пример *цис*-форма молекулы перекиси водорода:



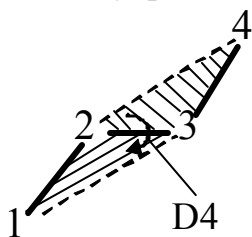
Здесь двугранный угол $H^1O^2O^3H^4$ (D4) будет равен нулю:



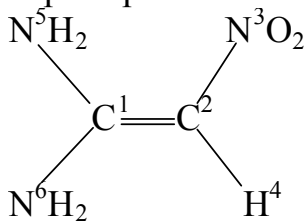
Для атома, находящегося в одной плоскости с опорной тройкой атомов и в *транс*-положении к первому атому, двугранный угол будет равен 180° или -180° (противоположно направленные углы в молекуле). Пример *транс*-форма молекулы перекиси водорода:



Здесь двугранный угол $H^1O^2O^3H^4$ (D4) будет равен 180° :



Противоположная направленность определяется относительно центральной связи. Если «хвосты» двугранного угла направлены по часовой стрелке, то двугранному углу приписывается значение со знаком «+», т.е. 180° . Если «хвосты» двугранного угла направлены против часовой стрелки, то – со знаком «-», т.е. -180° . Примером может являться диаминонитроэтилен:



Здесь расположение атома N^5 можно задать строкой

$N,1,R,5,2,A,5,3,D5$,

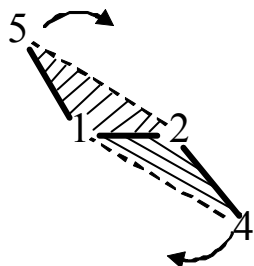
т.е. описать двугранный угол $N^5C^1C^2N^3$, который будет равен 0° :



Расположение этого же атома можно задать по-другому:

$N,1,R,5,2,A,5,4,D5$,

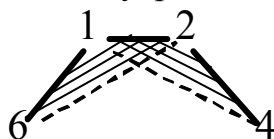
т.е. описать двугранный угол $N^5C^1C^2H^4$, «хвосты» которого N^5C^1 и C^2H^4 направлены по часовой стрелке, будет равен 180° :



Расположение атома N^6 можно задать строкой

$N,1,R6,2,A6,4,D6$,

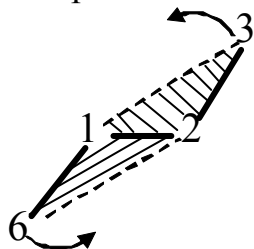
т.е. описать двугранный угол $N^6C^1C^2H^4$, который будет равен 0° :



Расположение этого же атома можно задать по-другому:

$N,1,R6,2,A6,3,D6$,

т.е. описать двугранный угол $N^6C^1C^2N^3$, «хвосты» которого N^6C^1 и C^2N^3 направлены против часовой стрелке, будет равен -180° :



Можно сказать также, что «хвосты» N^5C^1 и N^6C^1 , C^2H^4 и C^2N^3 направлены в разные стороны относительно центральной связи C^1C^2 и поэтому их значения имеют противоположные знаки.

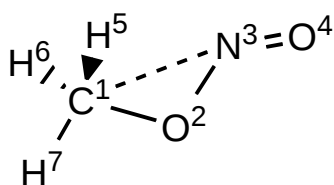
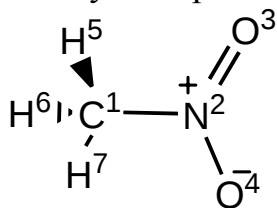
Для атома, находящегося перпендикулярно плоскости опорной тройки атомов, двугранный угол принимает значение или 90° или -90° .

Для атома, находящегося под острым углом к плоскости опорной тройки атомов находятся в диапазоне от 0° до 90° или от 0° до -90° , а для атома, находящегося под тупым углом к плоскости опорной тройки атомов, – от 90° до 180° или от -90° до -180° .

Значения двугранных углов для атомов, находящихся под плоскостью, можно задавать как противоположные значения, т.е. со знаком минус, двугранного угла для атома, находящегося над плоскостью опорной тройки атомов, как это показано выше в примере z-матрицы метана (см. выше на стр. 14). Другой способ задать значение двугранного угла – от 180° до 360° .

В завершении данного раздела необходимо напомнить, что порядок связывания атомов друг с другом при задании z-матрицы может отличаться от

классического представления длин связей в молекуле. Рассмотрим это на примере молекул нитрометана и метилнитрита.



В классическом представлении длин связей в нитрометане атом углерода связан с атомом азота, а в метилнитрите – с атомом кислорода. Символьные части z-матриц этих молекул в этом случае имели бы следующий вид:

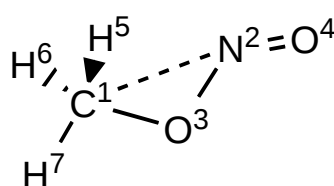
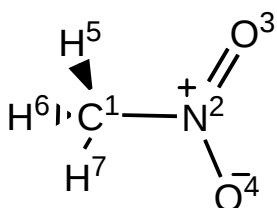
- для нитрометана

C
N 1 R2
O 2 R3 1 A3
O 2 R4 1 A4 3 D4
H 1 R5 2 A5 3 D5
H 1 R6 2 A6 3 D6
H 1 R7 2 A7 3 D7

- для метилнитрита

C
O 1 R2
N 2 R3 1 A3
O 3 R4 2 A4 1 D4
H 1 R5 2 A5 3 D5
H 1 R6 2 A6 3 D6
H 1 R7 2 A7 3 D7

Однако для этих молекул символьную часть z-матриц можно записать одинаково.



При этом все отличия отражались в значениях их геометрических параметров:

- для нитрометана

C
N 1 R2
O 2 R3 1 A3
O 2 R4 1 A4 3 D4
H 1 R5 2 A5 3 D5
H 1 R6 2 A6 3 D6
H 1 R7 2 A7 3 D7
Variables:
R2 = 1.48
R3 = 1.31
R4 = 1.31
R5 = 1.1
R6 = 1.1
R7 = 1.1
A3 = 120.0
A4 = 120.0

- для метилнитрита

C
N 1 R2
O 2 R3 1 A3
O 2 R4 1 A4 3 D4
H 1 R5 2 A5 3 D5
H 1 R6 2 A6 3 D6
H 1 R7 2 A7 3 D7
Variables:
R2 = 2.36
R3 = 1.42
R4 = 1.16
R5 = 1.09
R6 = 1.09
R7 = 1.09
A3 = 33.4
A4 = 140.9

A5 = 107.5
A6 = 107.5
A7 = 107.5
D4 = -180.0
D5 = -60.0
D6 = 60.0
D7 = 180.0

A5 = 94.8
A6 = 94.8
A7 = 136.1
D4 = 0.0
D5 = 120.0
D6 = -120.0
D7 = 0.0

Проверить правильность записей любых z-матриц можно с помощью программ визуализации, например, GaussView [4,5], открыв их в данном пакете и посмотрев геометрию записанного химического соединения.

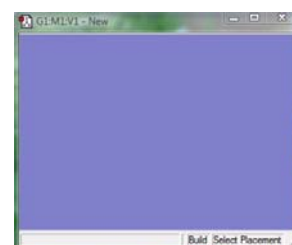
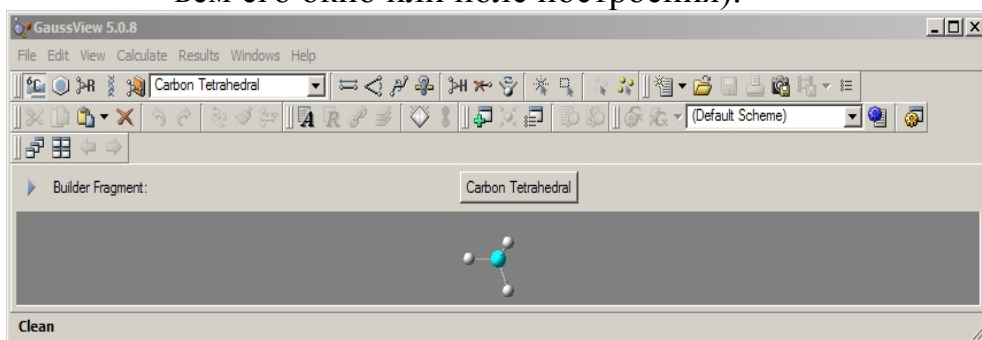
2. ЗАДАНИЕ ГЕОМЕТРИИ ХИМИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ С ПОМОЩЬЮ ПРОГРАММЫ ВИЗУАЛИЗАЦИИ GAUSSVIEW

2.1. Подготовка геометрических данных с помощью программы GaussView

Самый простой способ задания геометрии молекул – это использование программ визуализации, например, GaussView.

GaussView имеет два окна

1. окно (рис. 1а), содержащее меню, набор кнопок основных команд и поле образца с изображением текущей структуры, которая будет вставляться при построении (назовем это окно – окно меню);
2. окно (рис. 1б) – поле для построения химических соединений (назовем его окно или поле построения).



(а)

Рис. 1 – Окна GaussView: а) окно меню и команд; б) поле построения.

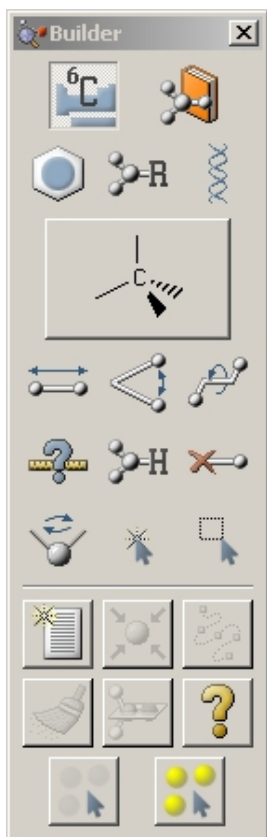


Рис. 2 – Окно Builder GaussView

Для удобства построения молекулы можно включить еще одно окно – помощник построения **Builder** (Рис. 2). Для того, чтобы его включить необходимо открыть меню **View** и поставить галочку напротив пункта меню **Builder** (Рис. 3).

Разберем построение молекул с помощью пакета прикладных программ GaussView на примере нитритнитрометана, диметилового эфира и о-нитранилина.

Для выбора элемента периодической системы Д.И. Менделеева необходимо открыть окно выбора элемента – **Element Fragments** (Рис. 4). Вызвать его можно двумя способами: 1) нажать кнопку текущего элемента (**Carbon Tetrahedral**, см на рис. 1а) в окне меню; 2) нажать кнопки  или  в окне **Builder** (Рис. 2).

Сначала построим молекулу нитритнитрометана.

В открывшемся окне **Element Fragments** необходимо выбрать атом углерода C и его тип – четырехвалентный (**Carbon Tetrahedral** в нижней части **Select Carbon**

После выбора элемента и его типа достаточно щелкнуть мышью по полю построения. При этом в нем появится молекула метана (рис. 5).

Теперь один из атомов водорода нужно заменить на группу NO_2 . Конечно, это можно сделать последовательным выбором атомов азота и кислорода в окне периодической системы, но в GaussView есть некоторые встроенные стандартные группы, и нитрогруппа является одной из них. Чтобы ее выбрать, необходимо нажать кнопку  в окне **Builder** (Рис. 2). Далее в открывшемся окне **R-Group Fragments** (Рис. 6) найти группу NO_2 , нажать соответствующую кнопку с ее изображением и заменить один из водородов в метане, щелкнув по нему левой кнопкой мыши.

Здесь надо отметить, что в структуре, показанной в поле образца, всегда выделяется один из атомов. Таким образом GaussView обозначает атом, по которому будет происходить присоединение при замене текущего атома в создаваемой структуре окна построения. Так например, если в поле образца выделен атом азота, то после щелчка левой кнопки мыши по одному из атомов водорода молекулы метана в окне построения этот атом водорода заменится на группу NO_2 и мы получим молекулу нитрометана (рис. 8). Если в поле образца выделен атом кислорода (рис. 9), то после щелчка левой кнопки мыши по одному из атомов водорода молекулы нитрометана в окне построения этот атом водорода заменится на группу HNO_2 со связью CO (рис. 10). Чтобы

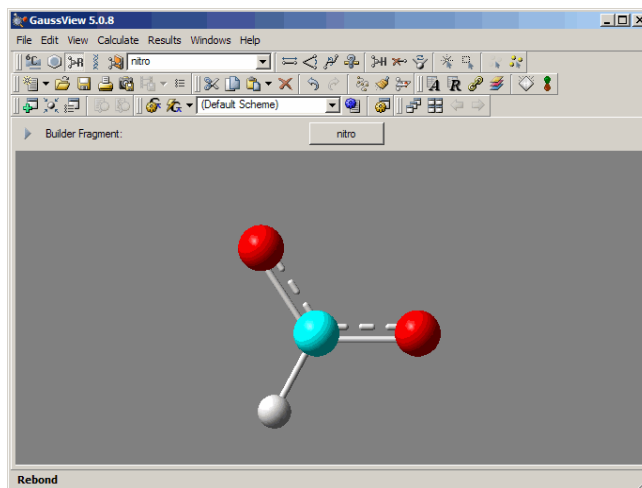


Рис. 7 – Группа NO_2 в окне образца с выделенным атомом углерода

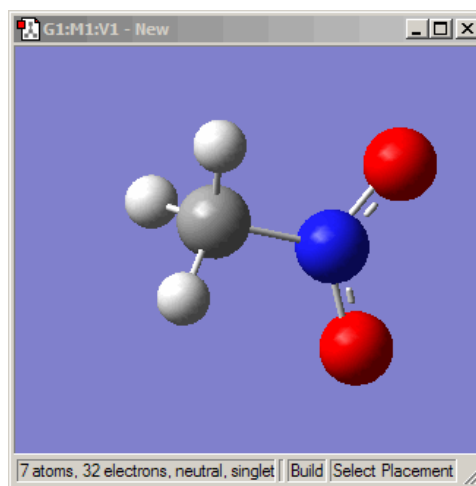


Рис. 8 – Молекула в окне построения химических соединений GaussView после замены атома водорода в нитрометане на встроенную группу NO_2 с отмеченным атомом углерода в поле образца

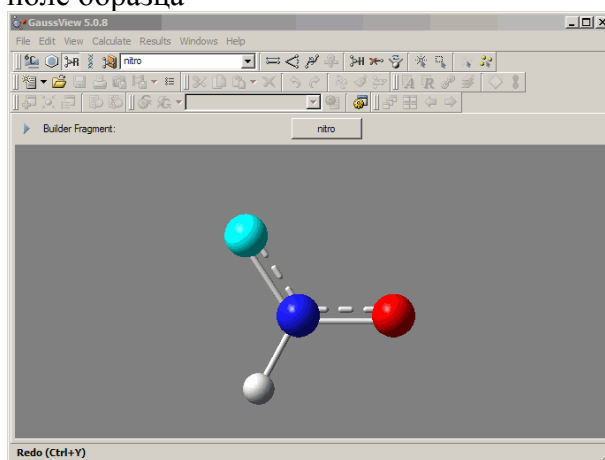


Рис. 9. – Группа NO_2 в окне образца с выделенным атомом азота

осталась только нитритная группа достаточно стереть лишний атом водорода при атоме азота, нажав кнопку  в окне **Builder** (Рис. 2) и щелкнув по стираемому атому. После выполнения этого действия на экране должна получиться требуемая нам молекула нитритнитрометана с *цис*-расположением атома углерода и кислорода нитритной группы (рис. 11).

При необходимости построенную молекулу можно вращать, уменьшать или увеличивать, перемещать относительно поля построения. Выполнить это можно с помощью мыши. Чтобы поворачивать молекулу достаточно нажать левую кнопку мыши и не отпуская ее перемещать курсор в необходимом направлении. Если выполнить те же действия с правой кнопкой мыши то молекула будет то приближаться (увеличиваться), то удаляться (уменьшаться). А если при удерживании левой кнопки мыши нажать кнопку **Shift** на клавиатуре, то молекулу можно перемещать влево и вправо, вверх и вниз относительно центра поля построения.

На структуре можно показать номера и символы элементов. Для этого в меню **View** необходимо поставить галочки напротив полей **Labels** и **Symbols** соответственно.

Иногда в нарисованной структуре требуется изменить длины связи, валентные или двугранные углы.

Чтобы быстро изменить длину связи, необходимо нажать кнопку  в окне **Builder** (Рис. 2) и затем с помощью левой кнопки мыши выделить два атома, между которыми нужно уменьшить или увеличить расстояние, например, C и N (рис. 12). При этом откроется диалоговое окно **Bond Semichem SmartSlide (tm)** (Рис. 13), которое формально поделено на три

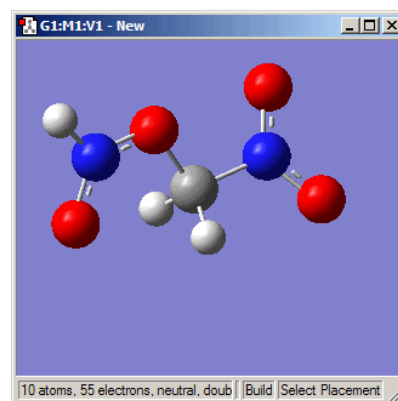


Рис. 10 – Молекула в окне построения химических соединений GaussView после замены атома водорода в нитрометане на встроенную группу NO₂ с отмеченным атомом азота в поле образца

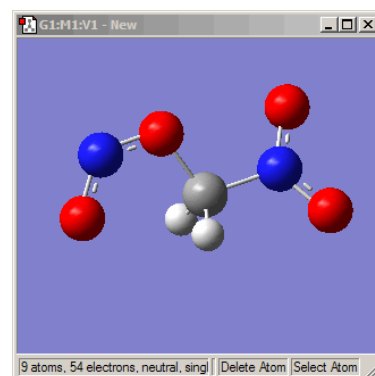


Рис. 11 – Молекула в окне построения химических соединений GaussView после замены атома водорода в нитрометане на встроенную группу NO₂ с отмеченным атомом азота в поле образца и стирания атома водорода при атоме азота

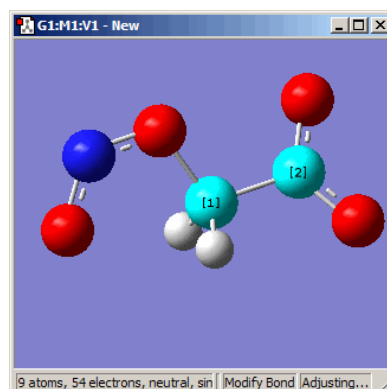


Рис. 12 – Молекула нитритнитрометана с выделенной связью CN в окне построения химических соединений GaussView

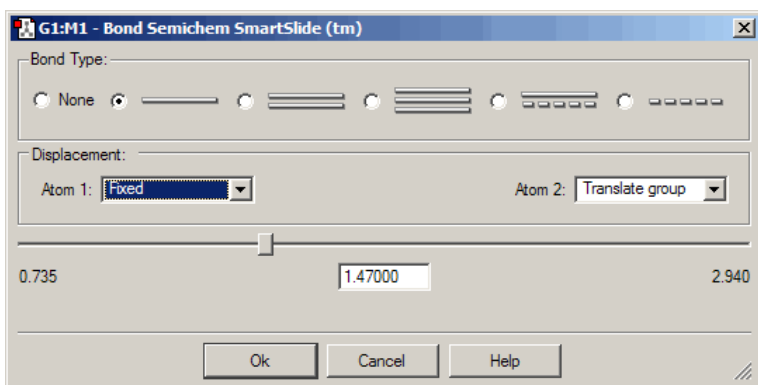


Рис. 13 – Окно изменения длин связей **Bond Semichem SmartSlide (tm)** в GaussView

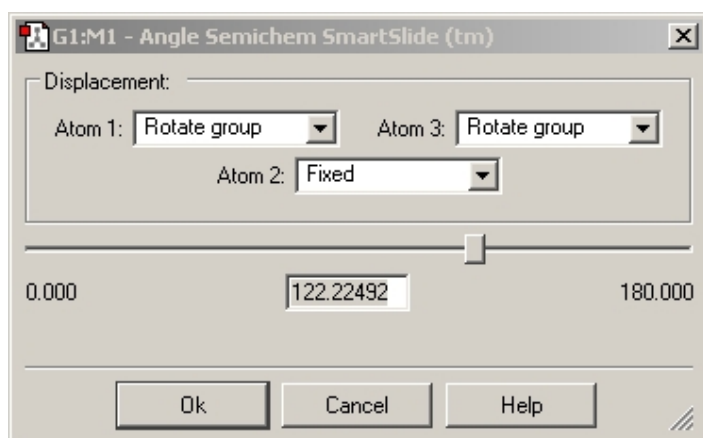


Рис. 14 – Окно изменения валентных углов **Angle Semichem SmartSlide (tm)** в GaussView

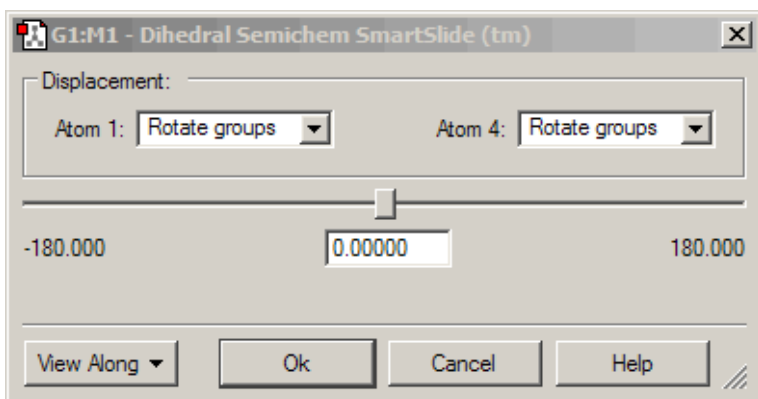


Рис. 15 – Окно изменения двугранных углов в **Dihedral Semichem SmartSlide (tm)** GaussView

секции. Первая – **Bond Type:** – управляет визуальным представлением типа связи на экране. При этом фактического изменения в расстоянии при смене его типа не происходит. Вторая – **Displacement:** – содержит два выпадающих списка для атома 1 и атома 2, порядок которых определяется порядком выделения атомов в молекуле и показаны на атомах структуры в окне построения в квадратных скобках. Эти два списка, одинаковые для двух атомов, позволяют управлять вносимыми изменениями в геометрию соединения. Например, нам надо увеличить длину связи C-N до 2.5 Å, при этом не изменяя положения остальных атомов. Для этого для атома C, пусть он будет атомом 1, в выпадающем списке выбираем **Fixed**, а для атома N (соответственно атом 2) – **Translate atom**. Изменение длины связи можно внести перемещая бегунок вправо до значения 2.5 или записав

новое значение непосредственно в текстовое поле в третьей (нижней) секции окна. Чтобы сохранить изменения, нужно нажать кнопку **Ok**. Если вносимые изменения сохранять не требуется, то необходимо нажать кнопку **Cancel**.

Валентные и двугранные углы в молекуле изменяются аналогичным способом в соответствующих диалоговых окнах **Angle Semichem SmartSlide (tm)** и **Dihedral Semichem SmartSlide (tm)** (Рис. 14 и 15 соответственно). В первом случае только необходимо нажать кнопку  в окне **Builder** и затем

выделить три атома, а во-втором – нажать в окне **Builder** (Рис. 2) кнопку  и выделить четыре атома.

Например, нам нужно *цис*-расположение атома углерода и кислорода нитритной группы в нитритнитрометане поменять на *транс*-расположение. Для этого мы нажмем кнопку  в окне **Builder** и выделим последовательно четыре атома C, O, N, O (последние три атома относятся к нитритной группе) (рис. 16). В открывшемся диалоговом окне (рис. 15) изменим значение 0° в белом поле на 180° . При этом вносимые изменения показываются в окне построения и достаточно будет нажать кнопку **Ok**, чтобы сохранить их. Полученная структура будет иметь вид, представленный на рис. 17.

Для того, чтобы стереть атом, как уже упоминалось, нужно нажать кнопку  в окне **Builder** (Рис. 2) и щелкнуть по стираемому атому.

Если какие-либо изменения были внесены ошибочно можно нажать сочетание клавиш **Ctrl+Z** или выполнить команду **Undo** меню **Edit** и программа вернет предыдущий вариант построения.

Перенумеровать атомы и внести изменения в геометрические параметры молекулы можно непосредственно в z-матрице (Рис. 18). В GaussView ее можно открыть с помощью команды **Atom List...** меню **Edit**.

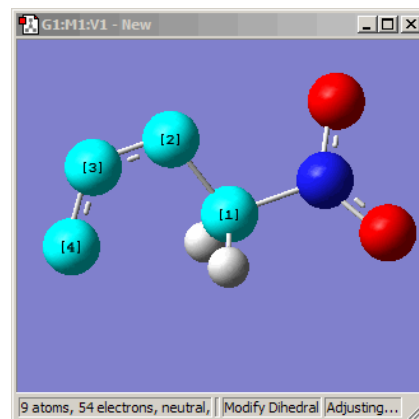


Рис. 16 – Молекула нитритнитрометана с выделенным двугранным углом CONO в окне построения химических соединений GaussView

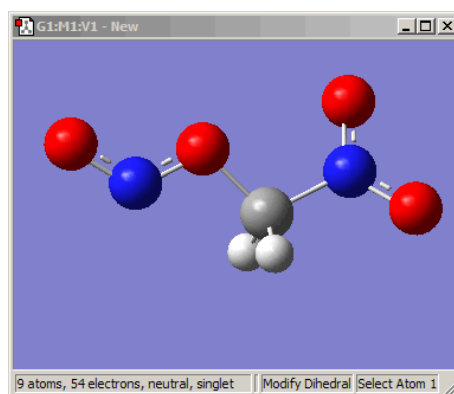


Рис. 17 – Молекула нитритнитрометана с *транс*-расположением атома углерода и кислорода нитритной группы

Row*	Highlight	Display	Tag	Symbol	NA	NB	NC	Bond	Angle	Dihedral	X	Y	Z
1		Show	1	C							-0.3753754	-0.3753754	0.0000000
2		Show	2	H	1			1.0700000			-0.0187025	0.1290228	-0.8736515
3		Show	3	H	1	2		1.0700000	109.4712183		-1.4453754	-0.3753622	0.0000000
4		Show	4	N	1	3	2	1.4700000	109.4712183	120.0000341	0.1146331	0.3175829	1.2002502
5		Show	5	O	4	1	3	1.1993410	118.3934173	-90.0589093	0.3057752	1.4999604	1.1380654
6		Show	6	O	4	1	5	1.1993368	118.3926925	180.0000000	0.3037011	-0.3271121	2.1937443
7		Show	7	O	1	4	6	1.4300000	109.4712025	-30.0589690	0.1012749	-1.7235981	0.0000000
8		Show	8	N	7	1	4	1.1993368	109.4712206	-178.8656074	-0.2801281	-2.2824670	-0.9902556
9		Show	9	O	8	7	1	1.1993410	123.2138902	0.0000000	-0.9566111	-1.7504972	-1.8255985
10	Add	Show	-	?	1	3	2	0.5308609	134.9992952	60.0000170	0.0000000	0.0000000	0.0000000

Рис. 18 – Вид z-матрицы и картезианских координат молекулы нитритнитрометана, построенной в GaussView.

В окне **Atom List Editor** (рис. 18):

- колонка **Row** показывает номер строки в показываемой на экране z-матрице (может отличаться от номера атома в структуре);
- колонка **Highlight** позволяет выделить атом в структуре (если щелкнуть по серой точке в этой колонке она поменяет цвет на зеленый, при этом соответствующий атом в химическом соединении также выделится зеленым). Это помогает соотнести атом в z-матрице и в структуре;
- колонка **Tag** означает номер атома по порядку в структуре, которую вы видите на экране (в структуре эти номера атомов можно увидеть, если выполнить команду **View ⇒ Labels**);
- колонка **Symbol** – символ атома из периодической системы Д.И. Менделеева;
- колонки **NA**, **NB** и **NC** содержат номера атомов, с которыми текущие атомы образуют связь, валентный и двугранный углы соответственно, т.е. номера опорных атомов;
- колонки **Bond**, **Angle** и **Degedral** содержат значения связей, валентных и двугранных углов соответственно.

Если мы хотим изменить порядок атома в структуре соединений достаточно встать в поле колонки **Tag** напротив этого атома, внести соответствующие изменения и нажать кнопку **Enter** для подтверждения. Тоже относится к изменению номеров опорных атомов и значений геометрических параметров. Т.е. нужно встать в соответствующее поле и внести необходимые изменения, нажимая после этого клавишу **Enter** для подтверждения. Все вносимые изменения отображаются в окне построения. Этот способ

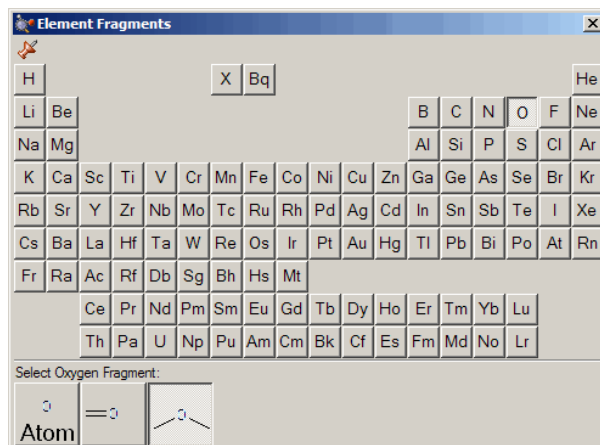


Рис. 19 – Выбор атома кислорода в окне Element Fragments GaussView

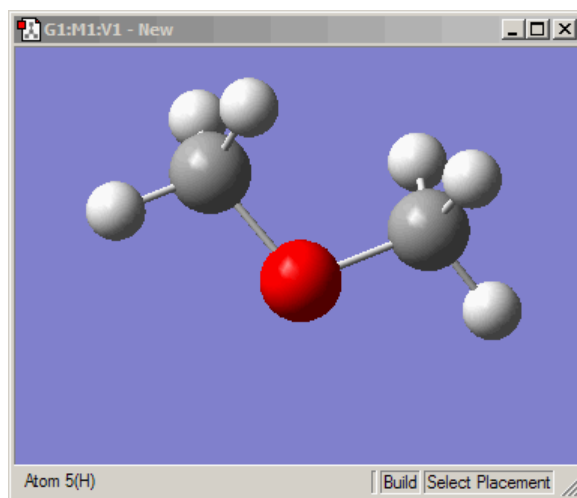


Рис. 20 – Молекула диметилового эфира в окне GaussView

перенумерации атомов удобен тем, что программа автоматически изменяет сразу геометрические параметры при изменении символической части z-матрицы.

Для закрепления материала и рассмотрения некоторых других возможностей GaussView разберем построение еще двух структур. Первая из них структура диметилового эфира $\text{CH}_3\text{-O-CH}_3$.

Для того, чтобы открыть новое окно построения в GaussView необходимо выполнить команду **New $\Rightarrow$ Create Molecule Group** меню **File** или нажать сочетание клавиш **Ctrl+N**.

Построение диметилового эфира проще всего начать с построения фрагмента воды, а затем в ней два атома водорода заменить на метильные группы.

Для этого необходимо открыть периодическую систему элементов одним из описанных выше на стр. 21 способов. В открывшейся таблице выбрать элемент O и фрагмент кислорода с двумя одинарными связями (**Oxygen Tetravalent (S-S-LP-LP)**, рис. 19) и щелкнуть в поле построения. На экране должна появиться молекула воды. Затем в той же таблице элементов выбрать атом углерода и его тетраэдрический фрагмент (**Carbon Tetrahedral**, рис. 4), щелкнуть последовательно (заменить) по атомам водорода в молекуле воды, чтобы получить необходимую нам молекулу диметилового эфира (рис. 20).

Вторая структура, построение которой мы разберем – это структура о-нитроанилина ($\text{o-NH}_2\text{PhNO}_2$). В новом окне сначала построим фрагмент бензола.

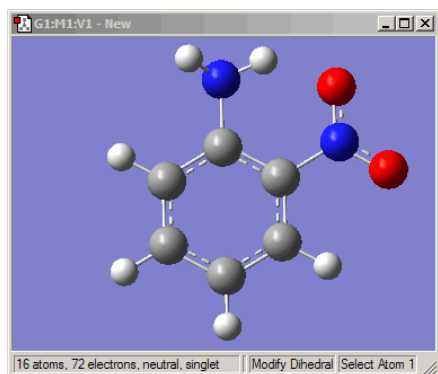


Рис. 22 – Структура о-нитроанилина в окне GaussView

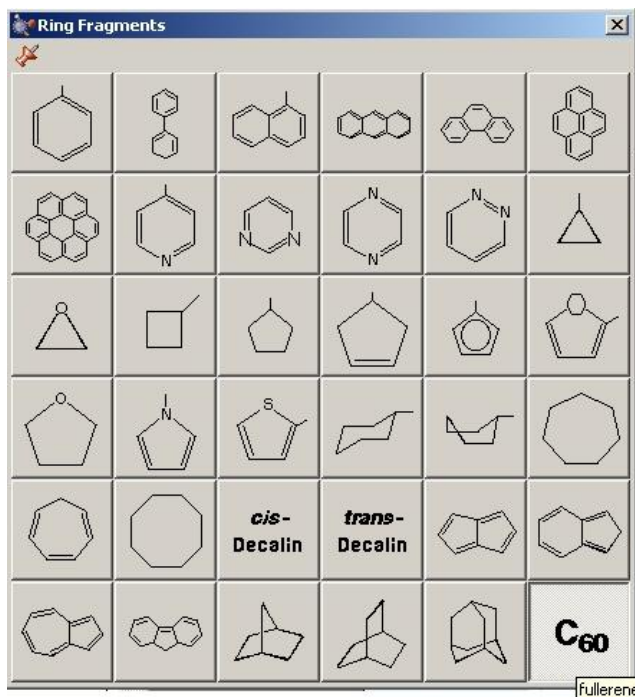
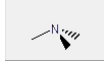


Рис. 21 – Окно выбора стандартной циклической группы **Ring Fragments** в GaussView

Если нам необходимо добавить циклическую, и, в частности, ароматическую группу или соединение, то в этом случае в окне **Builder** нужно нажать кнопку  (Рис. 2), в открывшемся окне **Ring Fragments** (Рис. 21) выбрать требуемый циклический заместитель – C_6H_6 и щелкнуть левой кнопкой мыши в окне построения.

Теперь один из атомов водорода в молекуле бензола необходимо заменить на группу

NH₂. Для этого нужно открыть периодическую таблицу элементов, выбрать атома азота, тип фрагмента для него **Nitrogen Tetravalent (S-S-S-LP)**  и щелкнуть по одному из атомов водорода в молекуле бензола. При этом важно проследить, что в окне образца во вставляемом фрагменте был выделен атом азота. В противном случае, когда выделен один из атомов водорода фрагмента NH₃ при замене атома в бензоле между атомов С и N появиться атом водорода, а это в корне неверно.

Для того, чтобы построить о-нитроанилин, необходимо в уже построенном анилине NH₂Ph заменить атом водорода, находящийся в *орто*-положении к аминогруппе на нитрогруппу. Как вставить нитрогруппу мы уже разбирали выше на стр. 23.

В результате построения и небольшого редактирования (поворота аминогруппы) мы должны получить структуру, показанную на рис. 22.

С помощью программы GaussView можно также задать другие входные данные Gaussian (строки специального раздела, маршрутные строки, раздел комментариев). Для этого необходимо выполнить команду **Gaussian Calculation Setup...** меню **Calculate** (Рис. 1а), которая открывает диалоговое окно с множеством вкладок (Рис. 23). Подробно эту возможность мы в данном учебном пособии рассматривать не будем.

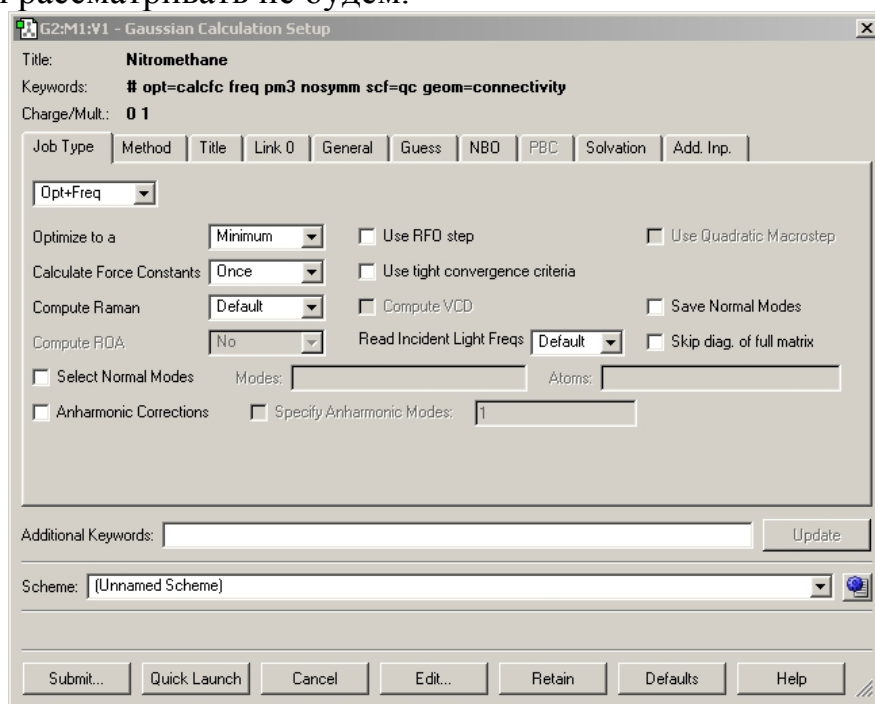


Рис. 23 – Окно задания ключевых слов исходных файлов Gaussian в пакете визуализации GaussView (вкладка Job Type)

После построения молекулы и внесения всех необходимых изменений остается только сохранить геометрию и набор параметров расчета в независимости от того, задавали вы его или нет (если вы его не задавали, GaussView записывает в файл набор ключевых слов по умолчанию).

2.2. Способы сохранения геометрических данных в программе GaussView

В программе GaussView существует три варианта сохранения геометрических данных для дальнейшего расчета в программе Gaussian:

1. Выполняется команда **Save...** меню **File**. При этом не вносятся никаких изменений в открывающемся окне сохранения, а лишь записывается имя файла и нажимается кнопка **Save**. В этом случае мы получим входной файл Gaussian, содержащий структуру молекулы в декартовых координатах:

```
%nprocshared=2
%mem=300MB
%chk=C:\G09W_3\2011\1\2\nm.chk
# opt=calcfc freq pm3 nosymm scf=qc geom=connectivity

Nitromethane

0 1
O          -0.63241474   -0.11346508   -0.15695181
O          -2.46805743    0.87877290    0.15695235
C          -2.52044755   -1.41221134   -0.00000140
H          -2.69004840   -1.72597199   -1.00880753
H          -1.92149792   -2.14141323    0.50440314
H          -3.45860592   -1.31053082    0.50439918
N          -1.82142853   -0.11904762    0.00000000

1 7 1.5
2 7 1.5
3 4 1.0 5 1.0 6 1.0 7 1.0
4
5
6
7
```

2. Выполняется команда **Save...** меню **File**, снимается галочка в поле **Write Cartesians** окна **Save File**, задается имя файла и нажимается кнопка **Save**. В этом случае мы получим входной файл Gaussian, содержащий z-матрицу, в которой все геометрические параметры молекулы являются константами:

```
%nprocshared=2
%mem=300MB
%chk=C:\G09W_3\2011\1\2\nm1.chk
# opt=calcfc freq pm3 nosymm scf=qc geom=connectivity

Nitromethane

0 1
O
O          1      2.11013178
C          2      2.29695189      1      62.65628918
H          3      1.07000000      2      111.13158771      1      -91.75264207      0
H          3      1.07000000      2      129.40124233      1      49.50486709      0
H          3      1.07000000      2      83.85787914      1      159.71530873      0
N          2      1.19933680      1      28.39310912      3      0.00000000      0

1 7 1.5
2 7 1.5
3 4 1.0 5 1.0 6 1.0 7 1.0
4
5
6
7
```

3. Сначала выполняется команда **Connection** меню **Edit** (Рис. 24), которая открывает диалоговое окно **Connection Editor**, представленное на Рис. 25.

В диалоговом окне **Connection Editor** (Рис. 25) в выпадающем меню **Z-Matrix Tools** выбирается **Opt All** и нажимается кнопка **Ok**.

Только после этого выполняется команда **Save...** меню **File**, снимается галочка в поле **Write Cartesians** окна **Save File**, задается имя файла и нажимается кнопка **Save**. В этом случае мы получим входной файл Gaussian, содержащий z-матрицу молекулы, в которой все геометрические параметры химического соединения будут оптимизироваться:

```
%mem=300MB
%chk=C:\G09W_3\2011\1\2\nm2.chk
# opt=calcfc freq pm3 nosymm scf=qc
geom=connectivity
```

Nitromethane

```
0 1
O
O 1 B1
C 2 B2 1 A1
H 3 B3 2 A2 1 D1 0
H 3 B4 2 A3 1 D2 0
H 3 B5 2 A4 1 D3 0
N 2 B6 1 A5 3 D4 0
```

```
B1 2.11013178
B2 2.29695189
B3 1.07000000
B4 1.07000000
B5 1.07000000
B6 1.19933680
A1 62.65628918
A2 111.13158771
A3 129.40124233
A4 83.85787914
A5 28.39310912
D1 -91.75264207
D2 49.50486709
D3 159.71530873
D4 0.00000000
```

```
1 7 1.5
2 7 1.5
3 4 1.0 5 1.0 6 1.0 7 1.0
4
5
6
7
```

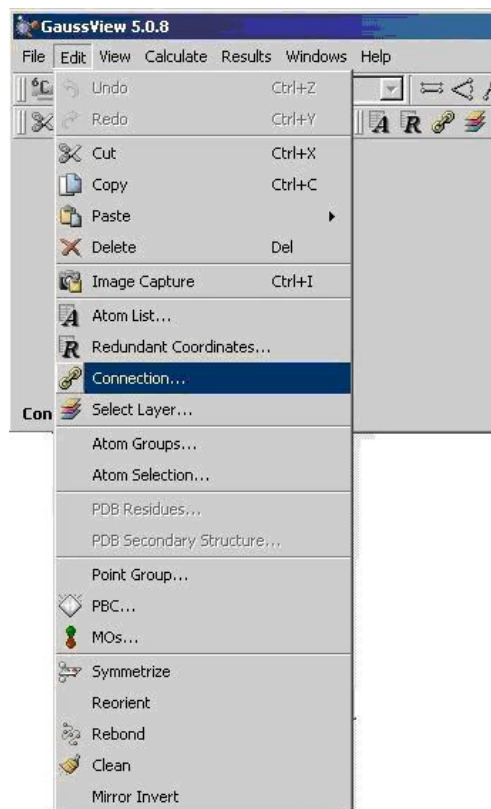


Рис. 24 – Команда **Connection** меню **Edit** пакета программ визуализации GaussView.



Рис. 25 – Окно **Connection Editor** пакета программ визуализации GaussView.

Заметим, что GaussView записывает также возможные соединения атомов в молекуле в виде кодов, которые появляются в конце файлов и определяются ключевым словом **Geom** с параметром **Connectivity**. Эту информацию можно убрать из входного файла Gaussian, если перед сохранением структуры химического соединения снять галочку **Write Connectivity** на вкладке **General** в окне **Gaussian Calculation Setup** (рис. 23) меню **Calculate** программы GaussView.

Если в дальнейшем планируется квантово-химический расчет с помощью пакета прикладных программ Gaussian, файл следует сохранять в текстовом формате с расширением **gjf**.

3. ЗАДАНИЕ ГЕОМЕТРИИ БИМОЛЕКУЛЯРНЫХ КОМПЛЕКСОВ

При протекании бимолекулярных реакций, мы имеем дело уже не с одним реагентом, а с двумя, например:



В этом случае при исследовании реакции, и в частности, при поиске переходного состояния, мы должны показать программе, как расположены взаимодействующие реагенты относительно друг друга, чтобы протекала именно та реакция, которую мы исследуем, т.е. сориентировать соответствующим образом реагенты, построив из них комплекс.

Заметим, что при построении комплексов необходимо использовать заранее оптимизированные геометрические параметры всех участников химической реакции, как реагентов, так и продуктов.

3.1. Построение структуры бимолекулярного комплекса химических соединений вручную

Запишем z-матрицу комплекса тов $\text{CH}_2\text{O} + \cdot\text{OH}$ указанной выше реакции (1).

В ходе реакции происходит перенос атома водорода от формальдегида к ксилу. При этом меньше изменений будет происходить в системе, если эта передача атома Н будет протекать по прямой линии (Рис. 26). В соответствии с этим жение мы должны сориентировать реагенты и записать z-матрицу, не забывая о том, что нужно добавить фиктивный атом во нии попадания в ситуацию, когда валентный угол превысит 180° .

Пронумеруем атомы в комплексе (Рис. 27). Заметим, что нумерация атомов выбрана таким образом, чтобы начало символьной части z-матрицы комплекса реагентов дало с символьной частью z-матрицы ходной) наибольшей молекулы, включенной в данный комплекс (в нашем чае это молекула формальдегида):

```
C
H, 1, R2
H, 1, R3, 2, A3
O, 1, R4, 3, A4, 2, D4, 0
```

Далее мы достраиваем эту z-матрицу – добавляем фиктивный атом Х и атомы второй молекулы (в данном случае радикала ОН):

```
X, 2, R5, 1, A5, 3, D5, 0
O, 2, R6, 5, A6, 1, D6, 0
H, 6, R7, 2, A7, 5, D7, 0
```

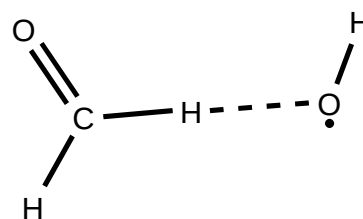


Рис. 26 – Гипотетическое расположение реагентов реакции переноса водорода от формальдегида к гидроксилу

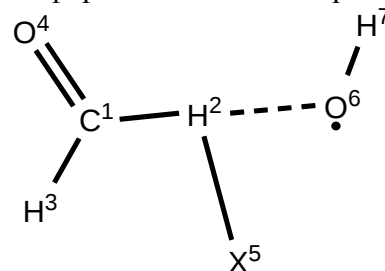


Рис. 27 – Нумерация атомов в структуре гипотетического расположения реагентов реакции переноса водорода от формальдегида к гидроксилу

Затем мы должны задать геометрические параметры нашей системе. Понятно, что для первой части они полностью будут совпадать с оптимизированными параметрами формальдегида. Для фиктивного атома – это длина связи порядка 2-2.5 Å. Длина образующейся связи ОН порядка 3 Å, а значение длины существующей связи ОН мы можем взять из выходного файла расчета гидроксила, равно как и значение валентного угла НОН (или 7 6 2) для образующейся воды из выходного файла расчета молекулы H₂O (рис. 28). Двугранные углы в комплексе должны принимать значения либо 0°, либо 180°, т.к. структура плоская. Таким образом, мы получим следующую z-матрицу:

```

C
H,1,R2
H,1,R3,2,A3
O,1,R4,3,A4,2,D4,0
X,2,R5,1,A5,3,D5,0
O,2,R6,5,A6,1,D6,0
H,6,R7,2,A7,5,D7,0
Variables:
R2=1.09125945
R3=1.09125837
R4=1.20218175
R6=3.0
R7=0.9372
A3=116.45634873
A4=121.77247144
A6=90.
A7=107.6991
D4=180.
D6=-180.
D7=180.
Constants:
R5=2.15
A5=90.
D5=0.

```

Комплекс продуктов реакции от комплекса реагентов отличается только тем, что будет разорвана связь СН в формальдегиде и образована связь ОН в воде (рис. 29). Поэтому при построении комплекса продуктов символическую часть z-матрицы можно просто скопировать из z-матрицы комплекса реагентов и внести необходимые исправления. Т.е. установить длину связи C¹-H² 3 Å (напомним, что мы приняли, что реагенты и продукты реакции располагаются у нас именно на этом расстоянии), значения длин связей СН и СО (R3 и R4 соответственно) мы можем взять из выходного файла расчета карбонила, значения длин связей НО (R6 и R7 соответственно) –

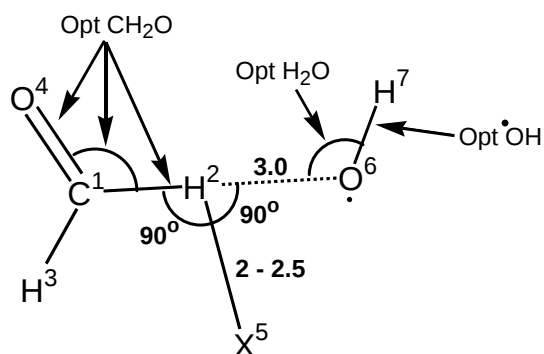


Рис. 28 – Структура гипотетического расположения реагентов реакции переноса водорода от формальдегида к гидроксиду. Здесь и далее Opt на рисунке означает, что значения геометрических параметров берутся из оптимизированных значений исходных веществ. В частности – Opt CH₂O означает, что параметры полностью совпадают с оптимизированными геометрическими параметрами формальдегида. Opt *OH – для связи ОН значение мы берем из выходного файла расчета гидроксила, равно как и валентный угол НОН (или 7 6 2) для образующейся воды из выходного файла расчета молекулы H₂O (Opt H₂O – на рисунке).

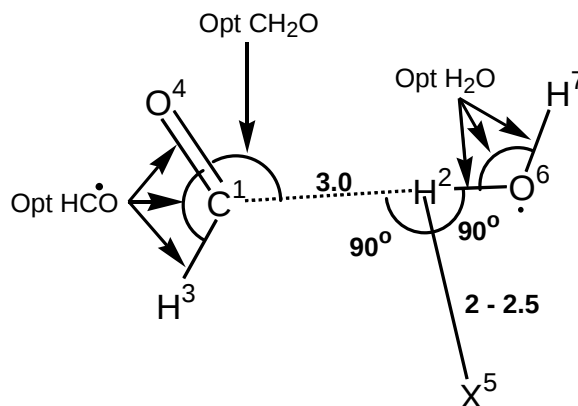


Рис. 29 – Структура гипотетического расположения продуктов реакции переноса водорода от формальдегида к гидроксиду.

из файлов расчета молекулы воды. Тоже относится и к валентным углам, т.е. мы берем соответствующие углы из выходных файлов расчета молекул и радикалов. В итоге мы должны получить следующее:

```
C
H,1,R2
H,1,R3,2,A3
O,1,R4,3,A4,2,D4,0
X,2,R5,1,A5,3,D5,0
O,2,R6,5,A6,1,D6,0
H,6,R7,2,A7,5,D7,0
Variables:
R2=3.0
R3=1.0885455
R4=1.16587264
R6=0.95095252
R7=0.95095252
A3=116.45634873
A4=136.48215988
A6=90.
A7=107.69907222
D4=180.
D6=-180.
D7=180.
Constants:
R5=2.15
A5=90.
D5=0.
```

3.2. Задание и сохранение бимолекулярных комплексов с помощью программы визуализации GaussView

Для того, чтобы построить комплексы реагентов $\text{CH}_2\text{O} + \cdot\text{OH}$ указанной выше реакции (1) (впрочем, как и любой реакции), необходимо иметь оптимизированные структуры всех участников реакции, а не только реагентов.

С помощью GaussView мы можем открыть выходные файлы (с расширением *.out) оптимизированных в Gaussian структур соединений. Для реакции (1) – это реагенты CH_2O и $\cdot\text{OH}$ и продукты – H_2O и $\text{HCO}\cdot$ (рис. 30).

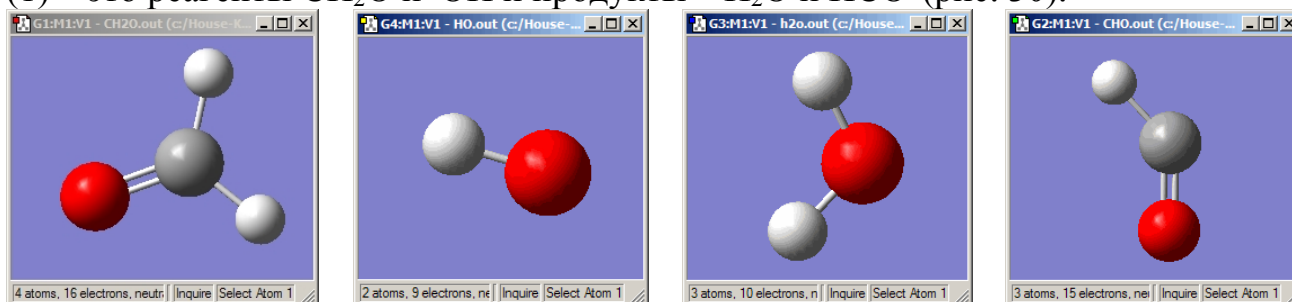


Рис. 30 – Структуры реагентов и продуктов реакции (1) переноса водорода от формальдегида к гидроксиду.

Чтобы вносить минимум изменений в геометрии химических соединений при построении комплексов реагентов и продуктов, за основную, как и при построении комплексов вручную (см. выше на стр. 33), выбираем структуру с наибольшим числом атомов. В случае реакции (1) – это формальдегид.

Для построения комплекса реагентов к структуре CH_2O нужно добавить гидроксильный радикал. Для этого активируется (щелкается по заголовку) одно

из окон со структурой реагентов (лучше меньшего размера) и, используя кнопку выделения молекулы  на панели инструментов или окна **Builder** (рис. 2), которое открывается, если установить галочку напротив команды **Builder** меню **View**, выделить структуру (в нашем случае лучше $\cdot\text{OH}$). Выделенную структуру далее нужно скопировать с помощью команды **Copy** меню **Edit** или нажатия сочетания клавиш **Ctrl+C** на клавиатуре. После выполнения команды копирования выделение структуры должно сняться автоматически, а сама структура появиться в качестве образца в сером поле образца (рис. 31). Если автоматического снятия выделения структуры не произошло, это можно выполнить самостоятельно с помощью кнопки  на панели инструментов или окна **Builder** (рис. 2).

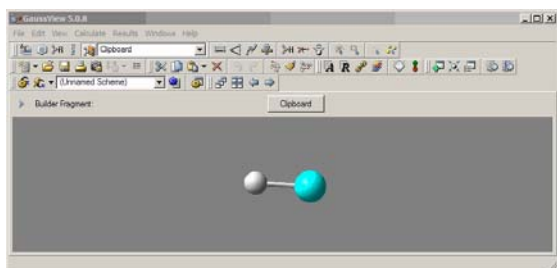


Рис. 31 – Окно меню и команд GaussView. В поле образца скопированная оптимизированная структура гидроксильного радикала с выделенным атомом кислорода.

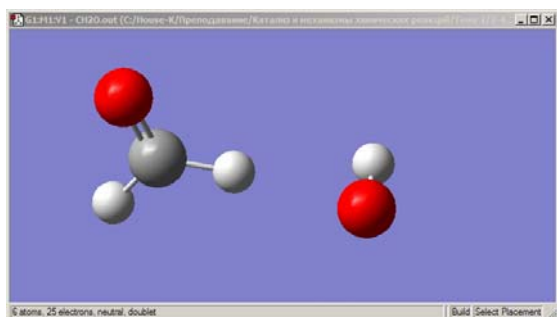


Рис. 32 – Ориентация гидроксильного радикала при его вставке из поля образца по отношению к формальдегиду.

Скопированная структура, как уже было сказано, появляется в поле образца окна меню и команд GaussView. Этот образец можно теперь вставить в любое окно простым щелчком левой кнопки мыши по полю построения (рис. 1б). Здесь надо отметить, что в образце при копировании активным (выделен зеленым) может являться атом водорода. Лучше (удобнее) пометить (щелкнуть левой кнопкой мыши) атом кислорода. В этом случае при дальнейшей вставке присоединение пойдет именно по этому атому и вносимых изменений будет меньше (рис. 31).

Далее переходим в окно со структурой формальдегида и добавляем (щелкаем левой кнопкой мыши) к нему гидроксильный радикал. При этом желательно сориентировать структуру OH по направлению одной связи CH в CH_2O (рис. 32).

Теперь необходимо внести изменения в значения геометрических параметров комплекса в соответствии с нашими предположениями (рис. 28).

Здесь надо отметить, что при построении структур комплексов с помощью GaussView можно не вставлять дополнительные фиктивные атомы для избегания попадания в ситуацию с валентными углами со значениями $\leq 0^\circ$ или $\geq 180^\circ$. Если в структуре более четырех атомов программа GaussView, как правило, автоматически (это будет показано ниже) перенумеровывает атомы так, чтобы этой ситуации не возникало. Если даже автоматическая перенумерация атомов в химической системе по какой-то причине не прошла, это легко сделать вручную.

Несвязанные
 ты будущего комплекса
 но вращать и передвигать от-
 дельно. Для разворота фраг-
 мента необходимо нажать на
 клавиатуре клавишу **Alt**, не
 отпуская ее, подвести курсор
 мыши к структуре, которую
 нужно повернуть, нажать ле-
 вую кнопку мыши и переме-
 щать курсор до необходимого
 положения. Для перемещения
 фрагмента необходимо на-
 жать на клавиатуре сочетание
 клавиш **Shift+Alt**, не отпус-
 кая их подвести курсор мыши
 к структуре, которую нужно
 подвинуть, нажать левую
 кнопку мыши и перемещать
 курсор до необходимого по-
 ложения.

Для того, чтобы струк-
 тура комплекса воспринималась
 единым целым лучше
 прорисовать связь
 ОС(Н)Н...ОН (рис. 33). Для
 этого необходимо нажать
 кнопку  и с помощью ле-
 вой кнопки мыши выделить
 два атома: Н в формальдегиде
 и О в гидроксильном фраг-
 менте. В открывшемся диало-
 говом окне **Bond Semichem
 SmartSlide (tm)** в секции
Bond Type:, которая управ-
 ляет визуальным представле-
 нием типа связи на экране, но
 не изменяет фактического
 расстояния при смене его ти-
 па, нужно установить тип
 связи ---- (рис. 34). В этом же
 диалоговом окне **Bond
 Semichem SmartSlide (tm)** в

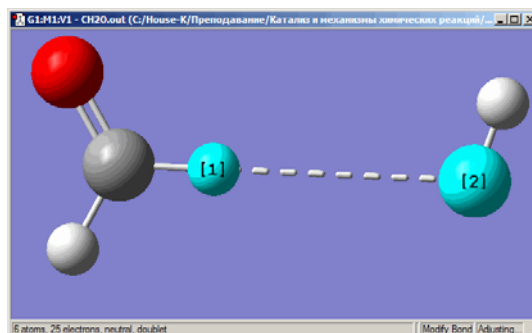


Рис. 33 – Структура комплекса ОС(Н)Н...ОН с прорисованной между фрагментами связью Н---О.

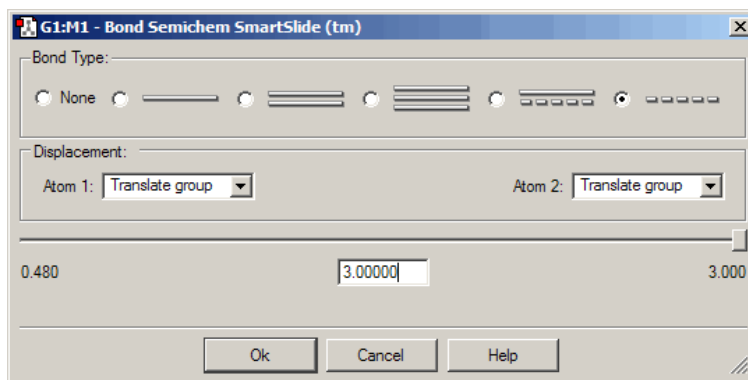


Рис. 34 – Диалоговое окно **Bond Semichem SmartSlide (tm)** в GaussView.

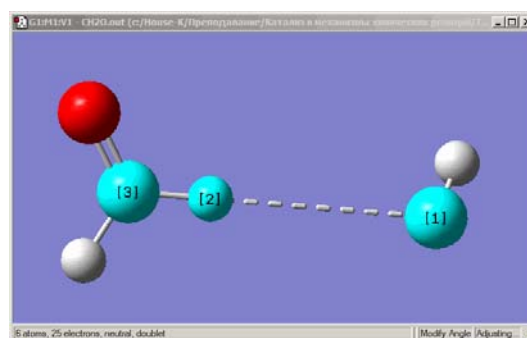


Рис. 35 – Выделение валентного угла ОНС в комплексе ОС(Н)Н...ОН.

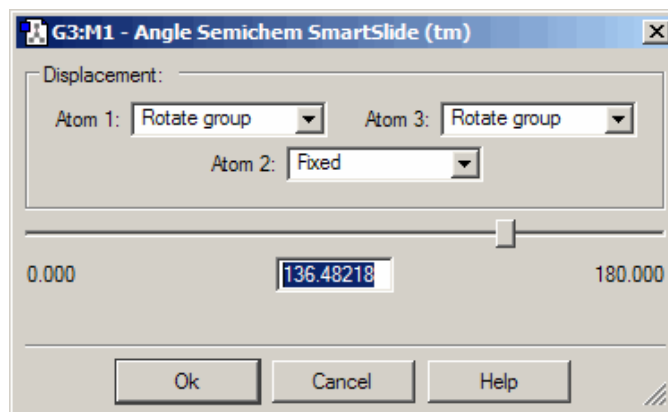


Рис. 36 – Диалоговое окно **Angle Semichem SmartSlide (tm)** в GaussView.

белом поле нужно задать длину прорисованной связи Н-О 3Å и нажать кнопку **Ok**.

После того, как установлена связь между фрагментами, остается сориентировать фрагменты относительно друг друга, т.е. внести изменения в валентные и двугранные углы.

Для задания валентного угла $\text{CH}\dots\text{O}$, равного по нашему предположению 180° (рис. 28), необходимо нажать кнопку  и с помощью левой кнопки мыши выделить три атома: С и Н – в формальдегиде, О – в гидроксильном фрагменте (рис. 35). Затем в открывшемся диалоговом окне **Angle Semichem SmartSlide (tm)** (рис. 36) в белом поле нужно установить значение 180 и нажать кнопку **Ok**.

Для разворота фрагмента ОН в одну плоскость с формальдегидным фрагментом, необходимо нажать кнопку  и с помощью левой кнопки мыши выделить четыре атома Н и О – в гидроксильном радикале, Н и О – в формальдегиде (рис. 37). В открывшемся диалоговом окне **Digedral Semichem SmartSlide (tm)** (рис. 38) в белом поле надо установить значение 0 и нажать кнопку **Ok**.

После этого остается изменить валентный угол $\text{H}^7\text{O}^6\text{H}^2$ (рис. 28). Согласно принципу минимального геометрического изменения в ходе реакции, он должен быть примерно равен валентному углу в молекуле воды.

Для того, чтобы выполнить необходимые изменения, нужно перейти (щелкнуть по заголовку) в окно с оптимизированной структурой молекулы H_2O (рис. 39), нажать кнопку  и с помощью левой кнопки мыши выделить три атома: Н, О и Н. Затем, в бе-

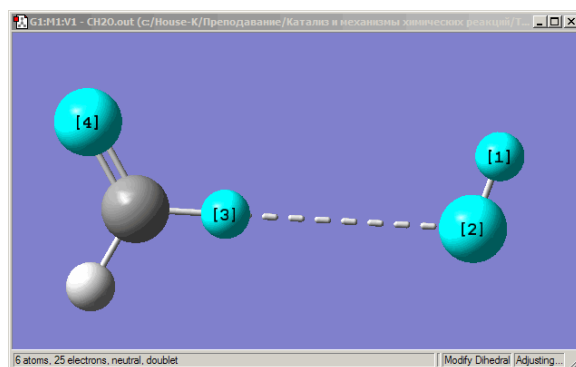


Рис. 37 – Выделение двугранного угла НОНО в комплексе $\text{OC}(\text{H})\text{H}\dots\text{OH}$.

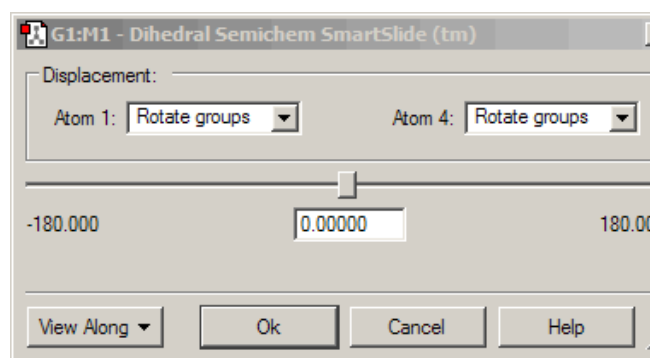


Рис. 38 – Диалоговое окно **Digedral Semichem SmartSlide (tm)** в GaussView.

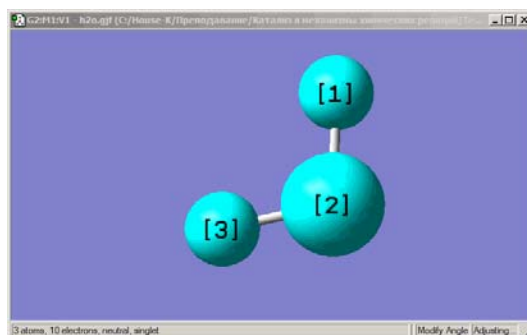


Рис. 39 – Выделение валентного угла НОН в молекуле воды.

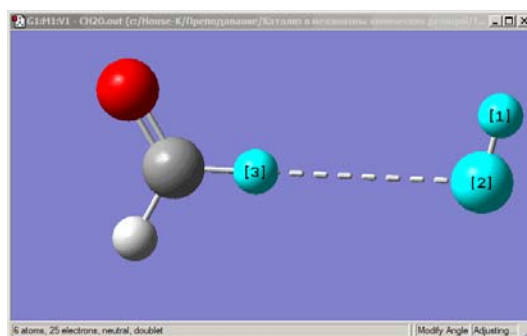


Рис. 40 – Выделение валентного угла НОН в комплексе $\text{OC}(\text{H})\text{H}\dots\text{OH}$.

лом поле открывшегося диалогового окна выделить значение валентного угла (рис. 36), скопировать его (**Ctrl+C**) и нажать кнопку **Ok** для выхода из диалогового окна.

Далее необходимо вернуться (щелкнуть по заголовку) в окно со структурой создаваемого комплекса, нажать кнопку  и с помощью левой кнопки мыши выделить три атома: Н и О в гидроксильном фрагменте и Н в формальдегидном (рис. 40). Далее в белое поле открывшегося диалогового окна надо вставить значение скопированного угла молекулы воды (**Ctrl+V**) и нажать кнопку **Ok** для сохранения изменений.

Ранее мы говорили, что при построении комплексов химических соединений с помощью программы визуализации GaussView необязательно вставлять фиктивный атом для избегания попадания в ситуацию с прямым углом. Для того, чтобы проверить отсутствие или наличие валентного угла 180° в z-матрице созданного нами комплекса, надо сначала включить нумерацию атомов в структуре. Для этого нужно выполнить команду **Labels** меню **View** (рис. 41).

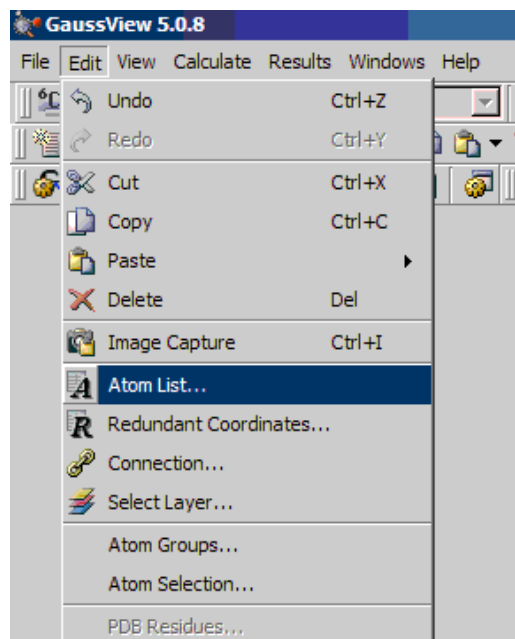
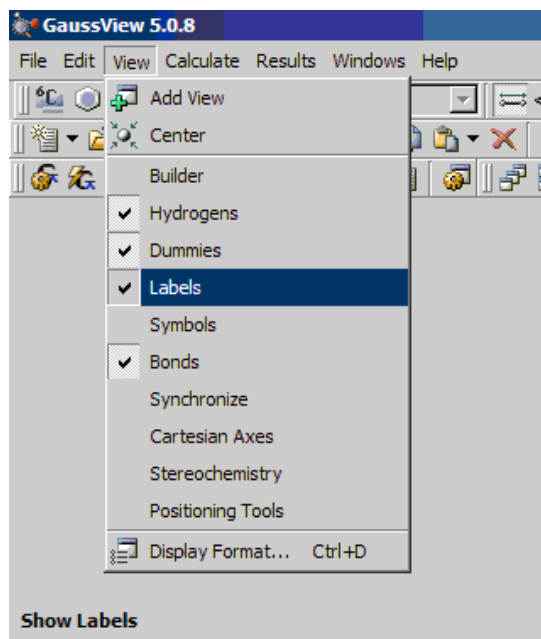


Рис. 41 – Меню **View** программы GaussView.

Рис. 42 – Меню **Edit** программы GaussView.

Затем, с помощью команды **Atom List...** меню **Edit** или нажатия кнопки  на панели инструментов, необходимо открыть окно **Atom List Editor** (рис. 42), позволяющее увидеть z-матрицу соединения (в нашем случае создаваемого комплекса реагентов) и в этом окне проверить значения в колонке **Angle** (валентный угол) (рис. 43). Если хотя бы одно значение равно 180° , нужно перенумеровать (внести новые значения и нажать клавишу **Enter**) в колонках **Tag**, **NA**, **NB** и **NC**. В противном случае нужно просто закрыть окно z-матрицы и сохранить структуру комплекса одним из способов в формате *.gjf (см. выше на стр. 30).

Построить структуру комплексов продуктов OC(H)...HOH (рис. 29) проще всего, внося изменения в уже готовую структуру комплексов реагентов. Для этого необходимо открыть файл с комплексом реагентов и сохранить его с другим именем. Затем, надо нажать кнопку  и выделить разрывающуюся в ходе реакции связь C^1H^2 (с помощью левой кнопки мыши) (рис. 44). В открывшемся диалоговом окне **Bond Semichem SmartSlide (tm)** в секции **Bond Type** (рис. 34), которая управляет визуальным представлением типа связи на экране, но не изменяет фактического расстояния при смене его типа, нужно установить тип связи ----. В этом же диалоговом окне **Bond Semichem SmartSlide (tm)** в белом поле надо задать длину прорисованной связи $\text{C}---\text{H}$ 3 Å и нажать кнопку **Ok** для подтверждения внесенных изменений.

G1:M1-V1 - Atom List Editor

File Edit View Rows Columns Help Go To 1

Row*	Highlight	Display	Tag	Symbol	NA	NB	NC	Bond	Angle	Dihedral	X	Y	Z
1		Show	1	C							0.4532627	-0.5322264	0.2395533
2		Show	2	H	1			1.0912599			1.0350108	-1.0898303	0.9754169
3		Show	3	H	1	2		1.0912585	116.4563759		-0.5678771	-0.8755728	0.0656805
4		Show	4	O	1	3	2	1.2021820	121.7724519	180.0000000	0.9129334	0.4102770	-0.3483512
5		Show	5	H	1	4	2	4.4082912	109.8519520	-180.0000000	-3.7010095	-1.2270532	-1.0613189
6		Show	6	O	1	4	2	4.0912585	121.7724519	180.0000000	-3.3751126	-1.8194730	-0.4123167
7		Show	7	H	1	3	4	0.7388844	66.4845661	26.3181633	0.0000000	0.0000000	0.0000000

Active Sublist Filters: None

Рис. 43 – z-Матрица комплекса OC(H)H...OH в программе GaussView

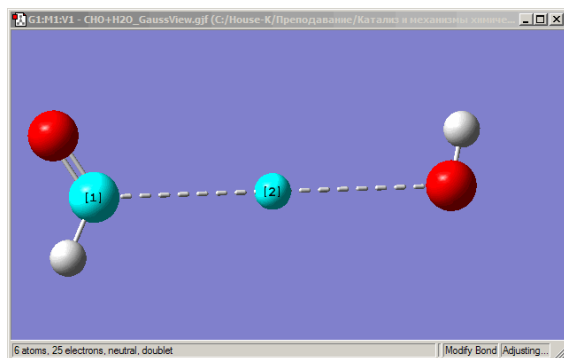


Рис. 44 – Установление длины рвущейся в ходе реакции (1) связи CH в структуре комплексов продуктов OC(H)...HOH .

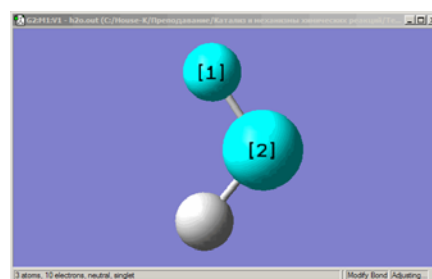


Рис. 45 – Выделение валентного угла HOH в молекуле воды.

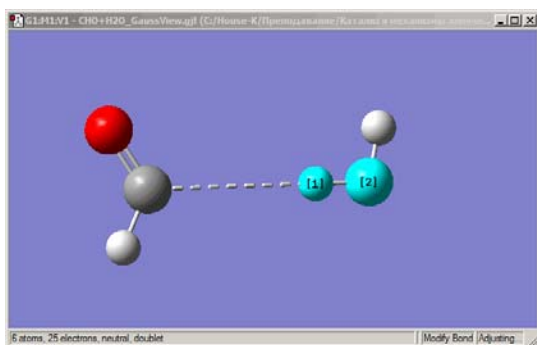


Рис. 46 – Установление длины образующейся в ходе реакции (1) связи HO в структуре комплексов продуктов OC(H)...HOH .

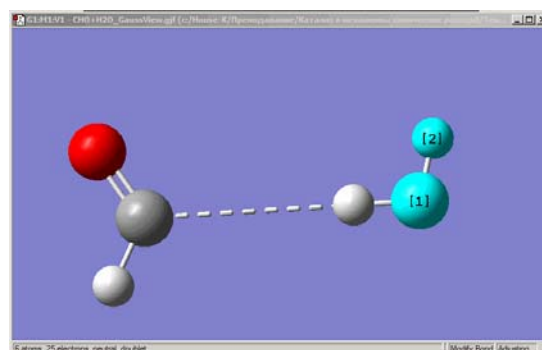


Рис. 47 – Установление длины связи OH во фрагменте воды структуры комплексов продуктов OC(H)...HOH реакции (1).

Теперь нужно задать длину образующейся связи HO во фрагменте воды. Для этого надо перейти в окно с оптимизированной структурой H₂O, нажать кнопку , выделить одну из связей HO (рис. 45) и в открывшемся диалоговом окне скопировать значение длины связи из белого поля (рис. 34). Затем необходимо перейти в окно со структурой комплекса OC(H)...НОН, нажать кнопку , выделить связь H¹O⁵ (с помощью левой кнопки мыши) (рис. 46) и в белое поле открывшегося диалогового окна **Bond Semichem SmartSlide (tm)** вставить скопированное значение, а в секции **Bond Type** установить тип связи одинарный и нажать кнопку **Ok** для подтверждения внесенных изменений.

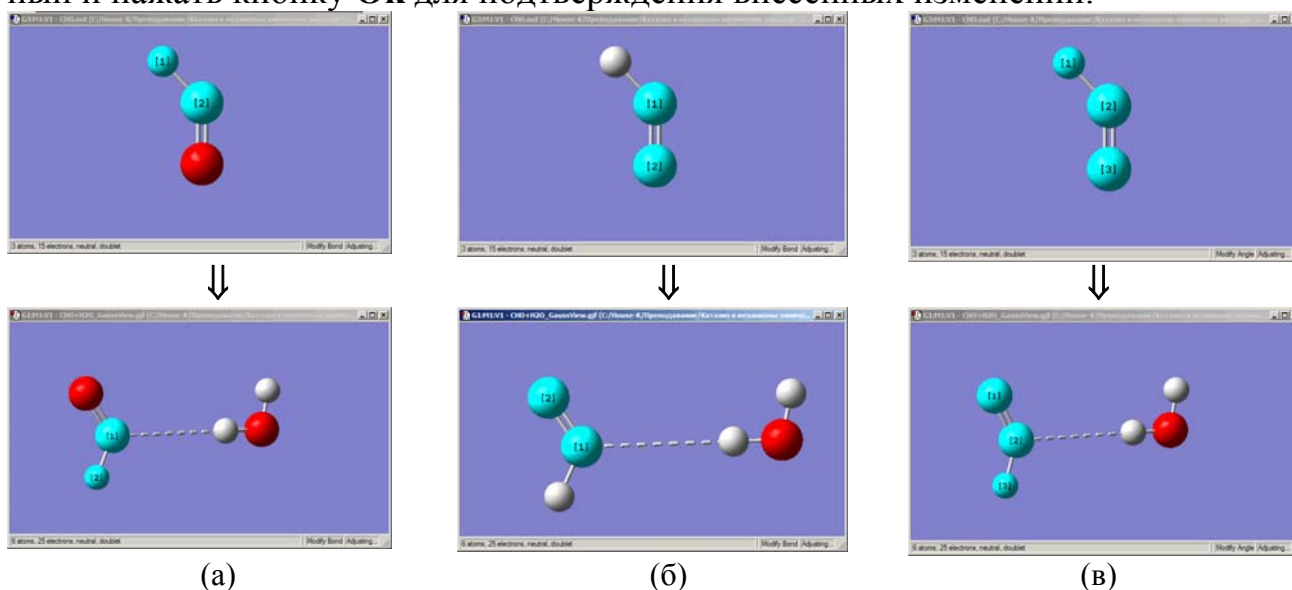


Рис. 48 – Последовательное установление длин связи CH (а), CO (б) и валентного угла HCO (в) во фрагменте HCO структуры комплекса продуктов OC(H)...НОН реакции (1) из структуры карбонильного радикала.

Такую же длину связи имеет и вторая связь O⁶H⁷ (рис. 29) в образуемом в ходе реакции фрагменте воды комплекса продуктов. Поэтому надо выполнить те же действия, что описывались выше для связи H¹O⁵, т.е. нажать кнопку , выделить связь O⁶H⁷ (с помощью левой кнопки мыши) (рис. 47) и в белое поле открывшегося диалогового окна **Bond Semichem SmartSlide (tm)** вставить скопированное значение длины связи для молекулы воды и нажать кнопку **Ok** для подтверждения внесенных изменений.

Осталось задать параметры карбонильного фрагмента. Для этого надо открыть структуру оптимизированного радикала HCO и последовательно измерить, скопировать и вставить в комплекс продуктов OC(H)...НОН реакции (1) значения длин связей HC, CO и валентного угла HCO (рис. 48).

После этого необходимо сохранить файл комплексов продуктов в формате *.gjf.

4. ЗАДАНИЕ ГЕОМЕТРИЧЕСКИХ ДАННЫХ ДЛЯ ПОИСКА ПЕРЕХОДНЫХ СОСТОЯНИЙ ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

Задание геометрических параметров для поиска переходных состояний представляет собой намного более сложную задачу, чем для поиска минимумов. Сложность, в первую очередь, состоит в том, что квантовая химия на данный момент является практически единственным источником информации о геометрии переходного состояния.

Существует несколько методов поиска переходных состояний. Одни из них строят стартовую геометрию автоматически, опираясь на заданные программе структуры реагентов и продуктов реакции, другие требуют задания предполагаемой структуры переходного состояния. В любом случае, необходимо владеть навыками подготовки геометрических данных для этого. Об этом и пойдет речь в данной главе.

4.1. Методы поиска переходного состояния

Прежде, чем преступить к подготовке геометрических параметров для поиска переходных состояний химических реакций, поговорим сначала о методах этого поиска. В квантово-химических программах их реализовано несколько. Основными из них являются:

1. методы линейного синхронного транзита, в которых машина автоматически генерирует исходную структуру для расчета переходного состояния по заданным структурам реагента и продукта. В методах линейного транзита в исходной структуре переходного состояния каждому геометрическому параметру присваивается среднее значение между значениями параметров в реагенте и продукте реакции. Например, если связь в реагенте имела значение 150 пм, а в продукте – стала 190 пм, то в исходной структуре для поиска переходного состояния это значение будет 170 пм. После генерации исходной структуры, следующим шагом исследования этим методом является нахождение переходного состояния как максимума в сечении поверхности потенциальной энергии (ППЭ) по линии, соединяющей реагенты и продукты (Рис. 49);

2. методы квадратичного синхронного транзита подразделяются на два типа.

Первые основаны на методе линейного транзита. Т.е. сначала выполняют поиск максимума в сечении ППЭ по линии, соединяющей реагенты и продукты, а затем осуществляют нахождение пере-

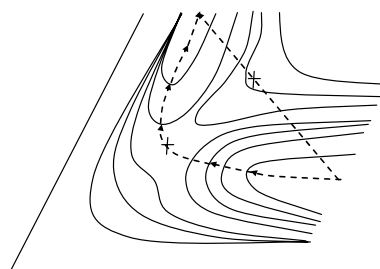


Рис. 49 – Поиск переходного состояния реакции по методу линейного синхронного транзита.

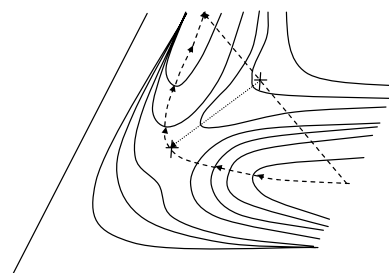


Рис. 50 – Поиск переходного состояния реакции по методу квадратичного синхронного транзита (QST2).

ходного состояния как минимума в сечении ППЭ по линии, перпендикулярной к линии, соединяющей реагенты и продукты и проходящей через точку максимума, найденной на первом шаге (в Gaussian – Quadratic Synchronous Transit Approach (QST2), Рис. 50).

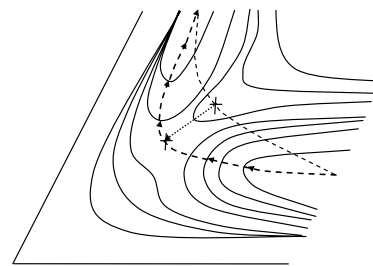


Рис. 51 – Поиск переходного состояния реакции по методу квадратичного синхронного транзита (QST3).

Вторые находят максимум в сечении поверхности потенциальной энергии по параболе, проведенной через три точки – реагенты, исходная структура переходного состояния, заданная исследователем, и продукты реакции. Затем осуществляют поиск седловой точки, в сечении ППЭ по линии, перпендикулярной касательной к параболе в точке максимума параболического сечения (в Gaussian – Quadratic Synchronous Transit Approach (QST3), Рис. 51);

3. прямой поиск переходного состояния – Transition State (TS). Этот способ требует задания исходной структуры переходного состояния самостоятельно, например, на основании анализа энергетического эффекта реакции (постулат Хэммонда). Согласно этому постулату, если реакция эндотермическая (Рис. 52а), то структура переходного состояния должна быть близка к структуре продуктов реакции; если реакция экзотермическая (Рис. 52б) – к структуре реагентов; если реакция теплонейтральная (Рис. 52в) – лежит примерно по середине между реагентами и продуктами.

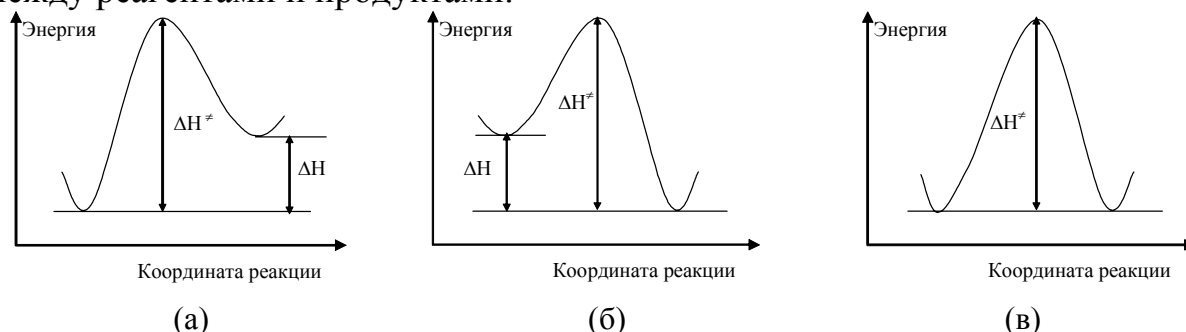


Рис. 52 – Энергетические профили реакций: (а) эндотермической; (б) экзотермической; (в) теплонейтральной.

Для поиска переходных состояний методом квадратичного синхронного транзита QST2 входной файл Gaussian в общем виде должен включать:

%	(специальный раздел)
#	(маршрутная строка)
Комментарий 1	(раздел комментариев)
Спецификация молекулы 1	(спецификация молекулы)
Комментарий 2	(раздел комментариев)
Спецификация молекулы 2	(спецификация молекулы)

где *Спецификация молекулы 1* – это оптимизированная структура исходного вещества (реагента или продукта); *Комментарий 1* – комментарий, который относится к первой структуре; *Спецификация молекулы 2* – это оптимизированная структура исходного вещества (продукта или реагента); *Комментарий 2* – комментарий, который относится ко второй структуре. Все разделы отделены друг от друга пустыми строками.

Разделы спецификаций молекул должны содержать в первой строке информацию о заряде и мультиплетности системы, а в последующих – структуры химических соединений, записанные в декартовой системе координат или в виде z-матриц. При этом важно помнить, что:

- порядок атомов в молекуле 1 и в молекуле 2 должен быть идентичным, если используется декартовая система координат,
- символьные части z-матриц должны быть идентичными, если для задания геометрии молекул 1 и 2 используются z-матрицы.

Для поиска переходных состояний методом квадратичного синхронного транзита QST3 входной файл Gaussian в общем виде должен включать:

%	(специальный раздел)
#	(маршрутная строка)
<i>Комментарий 1</i>	(раздел комментариев)
<i>Спецификация молекулы 1</i>	(спецификация молекулы)
<i>Комментарий 2</i>	(раздел комментариев)
<i>Спецификация молекулы 2</i>	(спецификация молекулы)
<i>Комментарий 3</i>	(раздел комментариев)
<i>Спецификация молекулы 3</i>	(спецификация молекулы)

где *Спецификация молекулы 1* – это оптимизированная структура исходного вещества (реагента или продукта); *Комментарий 1* – комментарий, который относится к первой структуре; *Спецификация молекулы 2* – это оптимизированная структура исходного вещества (продукта или реагента); *Комментарий 2* – комментарий, который относится ко второй структуре; *Спецификация молекулы 3* – это предполагаемая (например, на основании постулата Хэммонда) структура переходного состояния; *Комментарий 3* – комментарий, который относится к третьей структуре. Все разделы отделены друг от друга пустыми строками.

Разделы спецификаций молекул, как и в предыдущем случае, должны содержать в первой строке информацию о заряде и мультиплетности системы, а в последующих – структуры химических соединений, записанные в декартовой системе координат или в виде z-матриц. При этом важно помнить, что:

- порядок атомов в молекулах 1, 2 и 3 должен быть идентичным, если используется декартовая система координат,

- символные части z-матриц должны быть идентичными, если для задания геометрии молекул 1, 2 и 3 используются z-матрицы.

Для поиска переходных состояний методом прямого поиска входной файл Gaussian в общем виде должен включать:

%	(специальный раздел)
#	(маршрутная строка)
Комментарий	(раздел комментариев)

Спецификация молекулы (спецификация молекулы)

где Спецификация молекулы – это предполагаемая (например, на основании постулата Хэммонда) структура переходного состояния; Комментарий – комментарий, который относится к структуре.

Разберем теперь, как подготовить геометрические данные для поиска переходных состояний методами квадратичного транзита QST2 и QST3 и прямого поиска переходного состояния TS.

4.2. Задание геометрических данных для поиска переходных состояний мономолекулярных процессов

Эту подтему разберем на примере реакции нитро-нитритной перегруппировки нитрометана:



4.2.1 Задание и сохранение двух геометрий химических соединений в одном файле для поиска переходного состояния мономолекулярной реакции методом квадратичного синхронного транзита QST2 с помощью программы визуализации GaussView

Входной файл Gaussian для поиска переходного состояния реакции (2) методом квадратичного синхронного транзита QST2 будет иметь, к примеру, следующий вид:

```

• в случае задания геометрии молекул в декартовых координатах:
%mem=200Mb
%chk=NNR_QST2.chk
#N PM3 Opt=(QST2,CalcAll,MaxCycle=100) Freq SCF=(InCore,MaxCycle=500) Trans=Incore

CH3NO2

0 1
C,0,0.,-0.0410500633,-1.3420275809
N,0,0.,0.0026316103,0.1709896535
O,0,1.0634469536,0.0222230211,0.7560804512
O,0,-1.0634469536,0.0222230211,0.7560804512
H,0,0.,0.9780613312,-1.7585627479
H,0,0.8893434678,-0.5528752808,-1.7417432807
H,0,-0.8893434678,-0.5528752808,-1.7417432807

CH3ONO
```

```

0 1
C,0,-0.3462456768,0.,-1.596720065
N,0,-0.3719047138,0.,0.7604647525
O,0,0.424342124,0.,-0.4195842495
O,0,0.3509681878,0.,1.6707179702
H,0,-0.9706099661,-0.8962464405,-1.6871582841
H,0,-0.9706099661,0.8962464405,-1.6871582841
H,0,0.4195444953,0.,-2.3776860745

```

- в случае задания геометрии молекул в виде Z-матриц:

```

%mem=200Mb
%chk=NNP.chk
#N PM3 Opt=(QST2,CalcAll,MaxCycle=100) Freq
SCF=(InCore,MaxCycle=500) Trans=Incore

```

CH3NO2

```

0 1
C
N,1,R2
O,2,R3,1,A3
O,2,R4,1,A4,3,D4,0
H,1,R5,2,A5,3,D5,0
H,1,R6,2,A6,3,D6,0
H,1,R7,2,A7,3,D7,0
Variables:

```

```

R2=1.51364766
R3=1.21393348
R4=1.21393348
R5=1.1009494
R6=1.10121274
R7=1.10121274
A3=118.83208312
A4=118.83208312
A5=110.57730452
A6=112.1009435
A7=112.1009435
D4=179.70923708
D5=-89.85461854
D6=29.49438036
D7=150.79638256

```

CH3ONO

```

0 1
C
N,1,R2
O,2,R3,1,A3
O,2,R4,1,A4,3,D4,0
H,1,R5,2,A5,3,D5,0
H,1,R6,2,A6,3,D6,0
H,1,R7,2,A7,3,D7,0
Variables:

```

```

R2=2.35732447
R3=1.42356056
R4=1.16237092
R5=1.0960235
R6=1.0960235
R7=1.09377443
A3=33.38613497
A4=140.9216689
A5=94.37645457
A6=94.37645457
A7=136.18579973
D4=0.
D5=124.90350564
D6=-124.90350564
D7=0.

```

Обратите внимание, что в декартовых координатах в структурах реагента и продукта порядок атомов одинаковый, а в случае использования z-матриц для задания геометрических параметров двух структур идентичными являются символьные части z-матриц обеих молекул.

Самый простой способ задания входного файла для поиска переходного состояния методом квадратичного синхронного транзита QST2 – это воспользоваться программой визуализации, например, GaussView (не ниже версии 5.0). Для этого необходимо в GaussView открыть оптимизированные структуры реагентов и продуктов исследуемой реакции (выходные файлы Gaussian (*.out)). При этом на экране должны появиться два отдельных окна построения молекул, содержащих оптимизированные структуры исходных соединений. Для удобства можно сразу включить нумерацию атомов в молекулах (меню **View** ⇨ команда **Labels**) (Рис. 52).

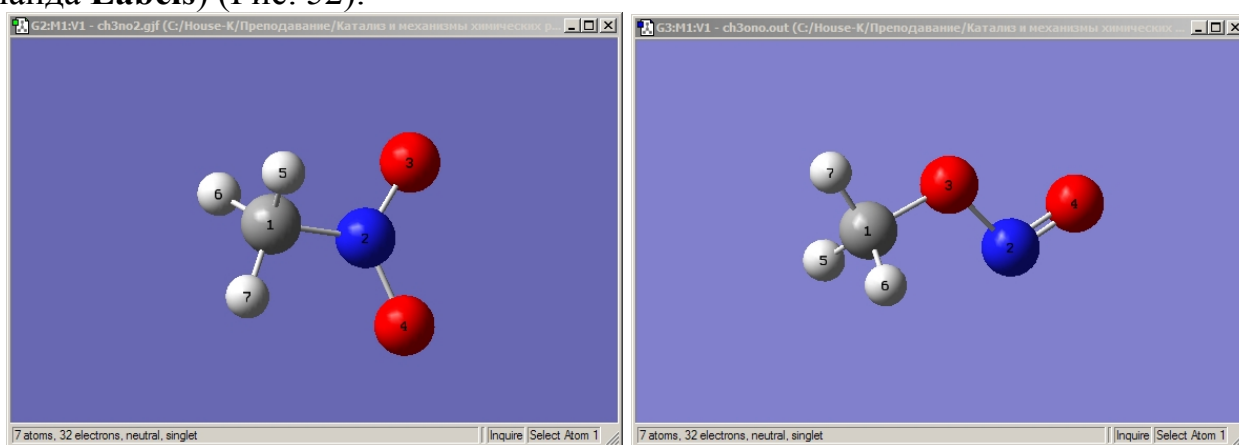


Рис. 52 – Геометрические структуры реагента и продукта нитро-нитритной перегруппировки нитрометана.

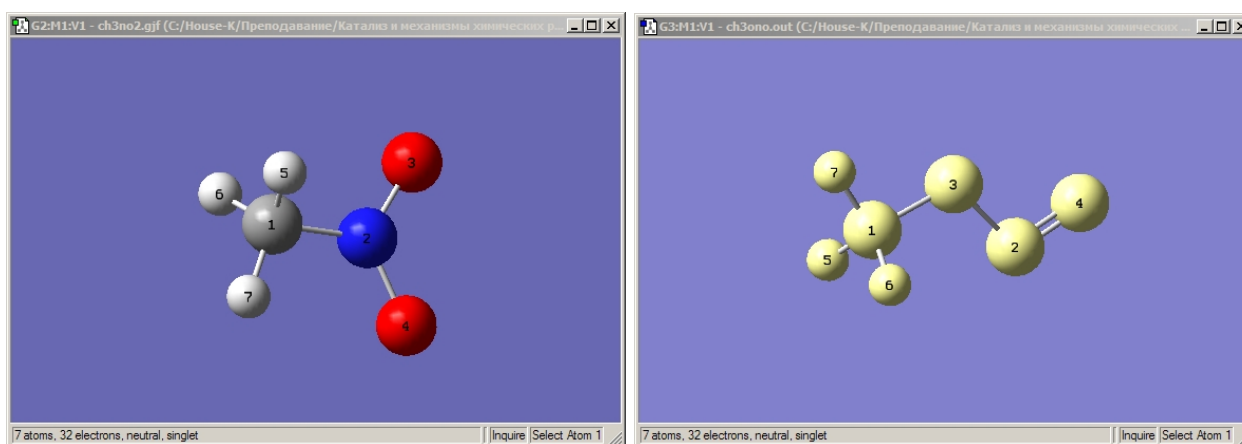


Рис. 53 – Выделение одной из геометрических структур реагента и продукта нитро-нитритной перегруппировки.

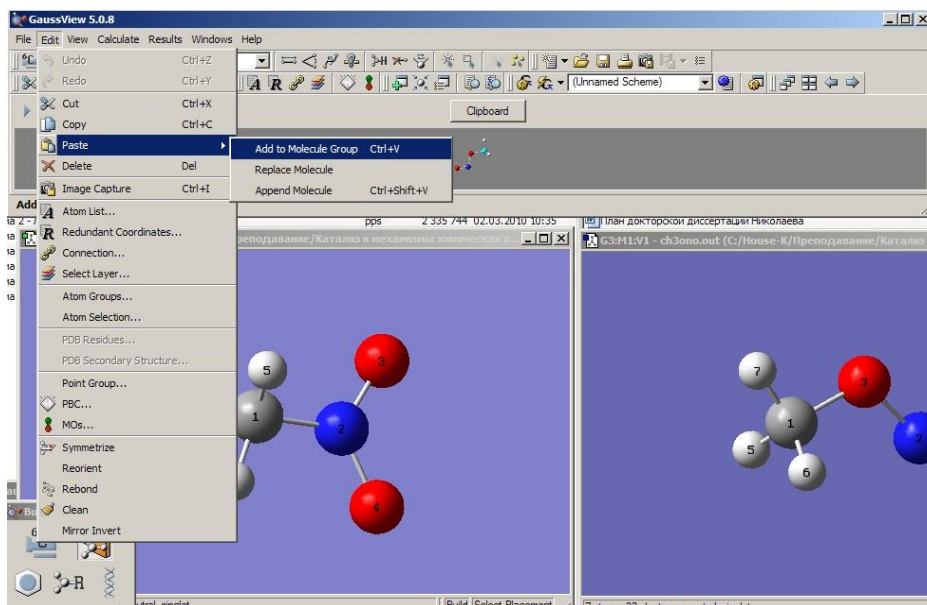


Рис. 54 – Команда **Paste** ⇒ **Add to Molecule Group** меню **Edit** программы визуализации GaussView.

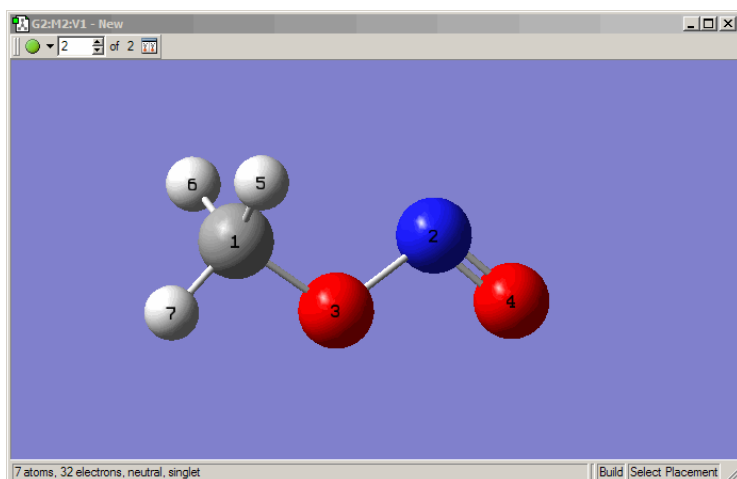


Рис. 55. – Вид окна GaussView после вставки в него второй структуры.

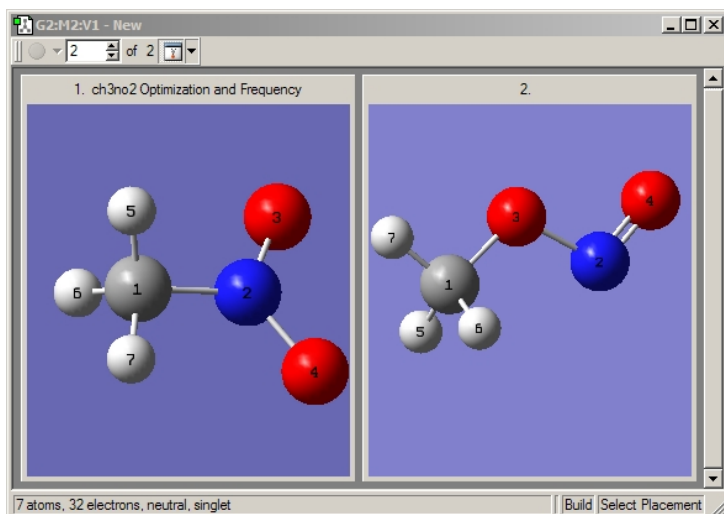
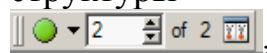


Рис. 56 – Вид окна GaussView после нажатия кнопки  окна построения в случае двух структур.

Используя кнопку выделения молекулы  на панели инструментов или окна **Builder**, которое открывается, если установить галочку напротив команды **Builder** меню **View**, необходимо выделить одну из структур, например, в нашем случае метилнитрит (Рис. 53). Выделенную структуру нужно скопировать с помощью команды **Copy** меню **Edit** или нажатием сочетания клавиш **Ctrl+C** на клавиатуре. После выполнения команды копирования выделение структуры должно сняться автоматически, а сама структура появиться в качестве образца в сером поле образца. Если после копирования структуры выделение не снялось автоматически, его можно снять нажатием кнопки  панели инструментов или окна **Builder**.

Дальше необходимо перейти в первое окно построения и выполнить вставку структуры с помощью команды **Edit** ⇒ **Paste** ⇒ **Add to Molecule Group** (Рис. 54) или нажав комбинацию клавиш **Ctrl+V** на клавиатуре. Окно со второй молекулой (скопированной) после вставки ее в первое окно можно закрыть.

При этом окно со вставленной структурой видоизменяется. В его левом верхнем углу появляется информация о количестве структур (2) и номер текущей структуры



показанной на экране (Рис. 55).

Удобнее вывести на экран обе структуры (Рис. 56), нажав кнопку  окна построения. При этом молекулы в подокнах можно развернуть и подвинуть так, чтобы было удобно отслеживать нумерацию атомов (напомним, что для поиска переходного состояния методом квадратичного синхронного транзита QST2 она должна быть одинаковой в обеих структурах). Переключение между подокнами осуществляется щелчком мыши по их заголовкам.

Подокна также можно растянуть и расположить, как удобно для пользователя. Для этого сначала нужно растянуть общее окно построения, схватив левой кнопкой мыши за правый нижний угол окна и потянув его. Затем выполнить команду **Fit** выпадающего меню (стрелка вниз), расположенного справа от кнопки  окна построения.

Обычно GaussView перенумеровывает атомы во вставляемой структуре автоматически согласно нумерации атомов в первой структуре. Однако эта перенумерация бывает не всегда точной. Например, для GaussView неразличимы атомы водорода в метильных группах и он может их нумеровать в

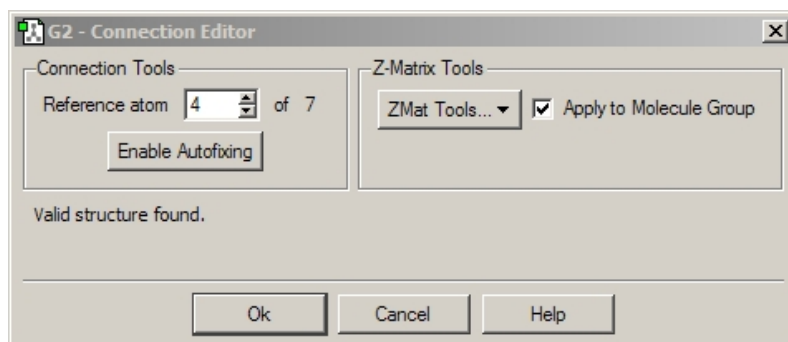


Рис. 57 – Окно **Connection Editor** программы визуализации GaussView.

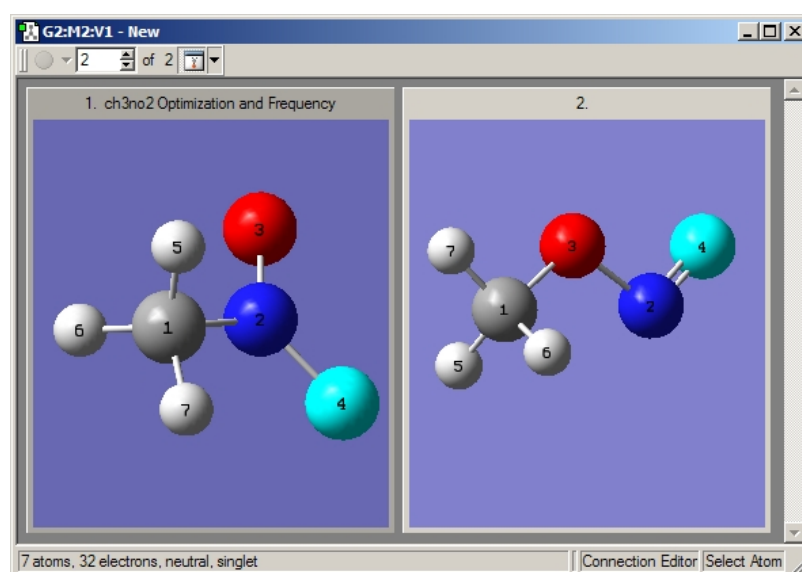
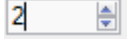
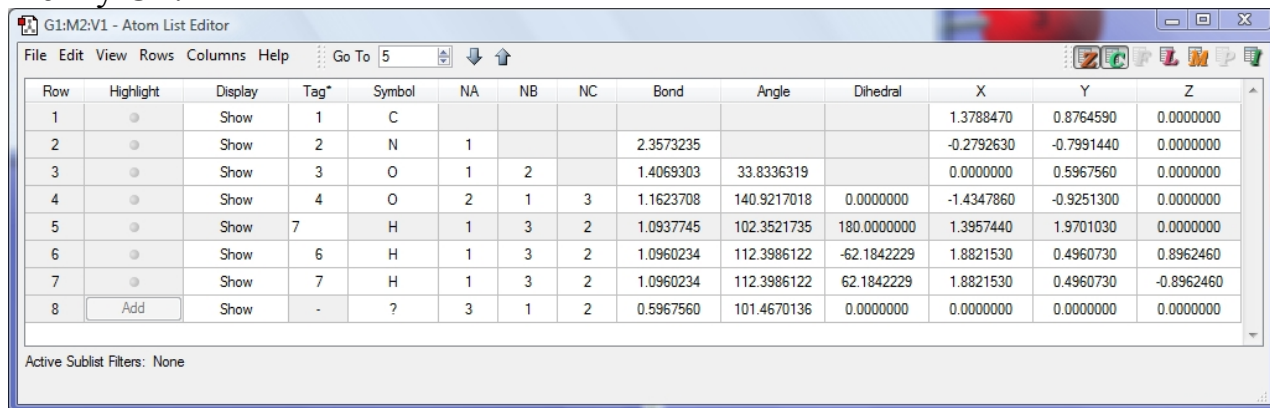


Рис. 58 – Соответствие номеров атомов в двух молекулах при нажатии кнопки вверх–вниз или введении номера атома в поле **Reference atom** окна **Connection Editor** программы визуализации GaussView.

двух структурах в различном порядке. Именно такая ситуация наблюдается в случае нитро-нитритной перегруппировки нитрометана (2) (рис. 56). Третий атом кислорода в нитрометане расположен между пятым и шестым атомами водорода. Следовательно при повороте группы CH_3 в ходе перегруппировки CH_3NO_2 в метилнитрит третий атом О должен оказаться напротив пятого или шестого атома водорода. Однако, как видно из рис. 56, напротив O^3 в метилнитрите находится седьмой атом водорода. При построении стартовой структуры для поиска переходного состояния методом QST2 такой порядок атомов спровоцирует лишний поворот метильной группы и может вызвать ошибку в ходе оптимизации.

Перенумеровку атомов можно выполнить в окне **Connection Editor** (Рис. 57), которое открывается с помощью команды **Connection...** меню **Edit** (Рис. 54) или нажатия кнопки  на панели инструментов. В окне **Connection Editor** необходимо нажать кнопку **Enable Autofixing** (при этом она поменяется на кнопку **Disable Autofixing**). Проверить соответствие номеров атомов в двух молекулах можно нажатием кнопки вверх-вниз или введением номера атома в поле **Reference atom** . Соответствующие атомы выделяются в обоих подокнах (Рис. 58). Например, если в поле **Reference atom** горит номер 4 (рис. 57), то в обоих подокнах будет выделены атомы под номером 4. Если в поле **Reference atom** горит номер 2, то в обоих подокнах будет выделены атомы под номером 2 и т.д.

В этом же окне **Connection Editor** рекомендуется сразу выполнить команду **Opt All** в поле **Z-Matrix Tools**, если вы хотите использовать z-матрицы во входном файле поиска переходного состояния, после чего нажать кнопку **Ok**.



G1:M2:V1 - Atom List Editor

Row	Highlight	Display	Tag*	Symbol	NA	NB	NC	Bond	Angle	Dihedral	X	Y	Z
1		Show	1	C							1.3788470	0.8764590	0.0000000
2		Show	2	N	1			2.3573235			-0.2792630	-0.7991440	0.0000000
3		Show	3	O	1	2		1.4069303	33.8336319		0.0000000	0.5967560	0.0000000
4		Show	4	O	2	1	3	1.1623708	140.9217018	0.0000000	-1.4347860	-0.9251300	0.0000000
5		Show	7	H	1	3	2	1.0937745	102.3521735	180.0000000	1.3957440	1.9701030	0.0000000
6		Show	6	H	1	3	2	1.0960234	112.3986122	-62.1842229	1.8821530	0.4960730	0.8962460
7		Show	7	H	1	3	2	1.0960234	112.3986122	62.1842229	1.8821530	0.4960730	-0.8962460
8		Show	-	?	3	1	2	0.5967560	101.4670136	0.0000000	0.0000000	0.0000000	0.0000000

Active Sublist Filters: None

Рис. 59 – Изменение нумерации атомов в молекуле с помощью окна **Atom List Editor** программы визуализации GaussView.

Как уже говорилось, иногда автоматическая нумерация неправильно соотносит атомы водорода, например, в метильной группе, провоцируя тем самым в искомом переходном состоянии дополнительное торсионное вращение. Для окончательной перенумерации можно использовать окно **Atom List Editor**, которое открывается после выполнения команды **Atom List...** меню **Edit** или нажатия кнопки  на панели инструментов. На экране появляется

одна z-матрица, соответствующая структуре активного подокна. Переключение между подокнами осуществляется щелчком мыши по их заголовку. При этом информация в окне **Atom List Editor** изменяется в соответствии с активной структурой. Нумерацию атомов можно сменить при внесении соответствующих исправлений в поле **Tag** одной из z-матриц в соответствие с другой (Рис. 59). Например, номер пятого атома одной из структур требуется сменить на седьмой. Для этого нужно войти в поле **Tag** с номером 5, заменить его на 7 и подтвердить замену, нажав клавишу **Enter**. При этом все остальные номера и геометрические параметры для данной структуры перестроятся автоматически.

Для удобства после внесения изменений можно осуществить сортировку по номеру атома. Для этого необходимо выделить z-матрицу двойным щелчком мыши по заголовку столбца **Tag** и выполнить команду **Rows** ⇒ **Sort Selected** ⇒ **Ascending by Tag** (Рис. 60).

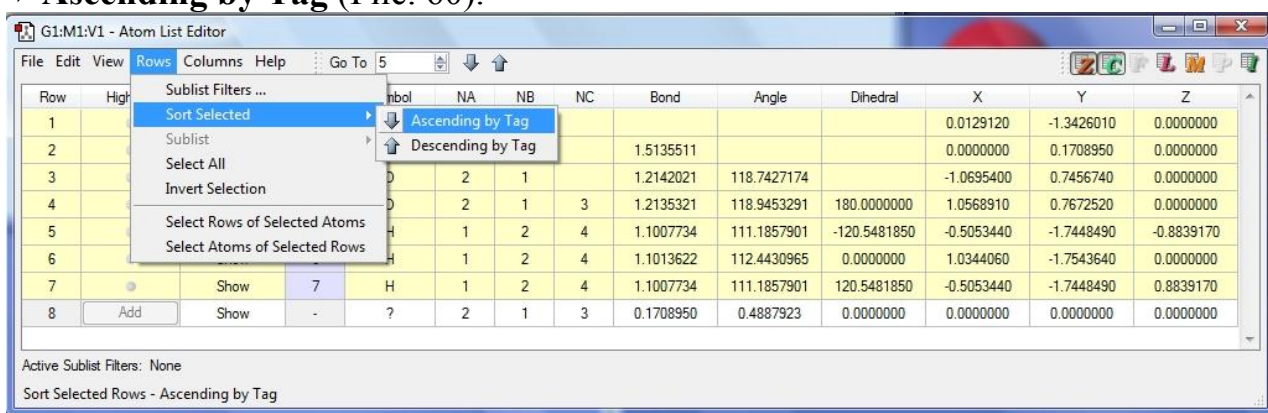


Рис. 60 – Сортировка атомов по их номеру после внесения изменений в их нумерацию в окне **Atom List Editor** программы визуализации GaussView.

Если для поиска переходного состояния вы хотите использовать декартовые координаты, то после внесения указанных исправлений можно закрыть окно **Atom List Editor**.

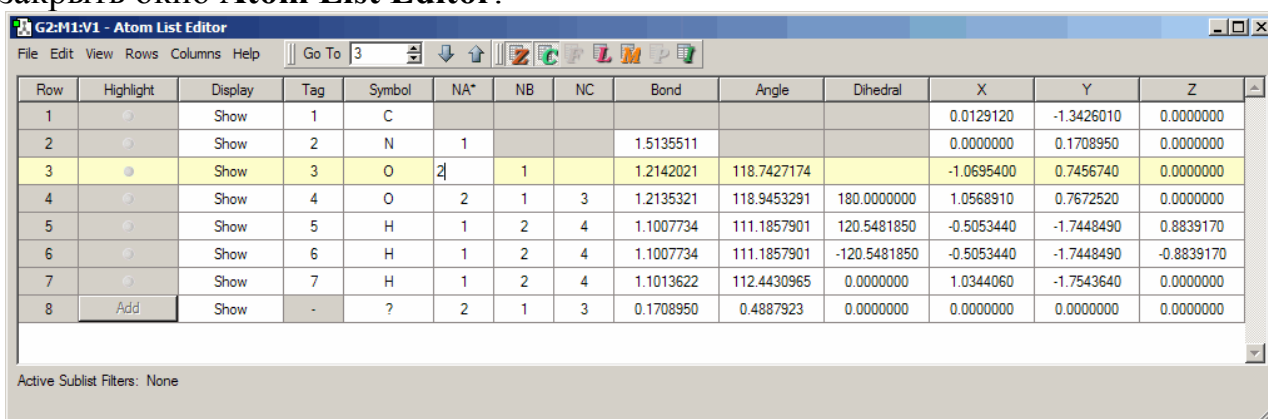


Рис. 61 – Изменение порядка связывания атомов в молекуле с помощью окна **Atom List Editor** программы визуализации GaussView.

Если для поиска переходного состояния вы хотите использовать z-матрицы, то в окне **Atom List Editor** нужно также изменить **NA**, **NB** и **NC** так, чтобы эти части были идентичными для обеих структур (Рис. 61). При этом одна из структур берется за образец, например, для реакции (2) структура

нитрометана.

Активируется его подокно и просматривается порядок номеров в столбце **NA**. Пусть он будет 1 2 2 1 1 1. Далее осуществляется переход во второе подокно с метилнитритом.

Допустим, в столбце **NA** появившейся на экране z-матрицы метилнитрита порядок атомов 1 1 2 1 1 1. Т.е. для третьего атома номер 1 в столбце **NA** (номер атома, с которым он связан) нужно заменить на 2, как в нитрометане. Замену

можно осуществить встав в соответствующее поле, введя новый номер и нажав **Enter**. Аналогичным образом выверяются номера в столбцах **NB** и **NC**.

После внесения необходимых изменений окно **Atom List Editor** можно закрыть и перейти к сохранению данных.

Чтобы GaussView сохранил обе структуры в одном файле, необходимо зайти в окно **Gaussian Calculation Setup**, которое открывается выполнением одноименной команды меню **Calculate** или комбинацией клавиш **Ctrl+G** или нажатием кнопки  на панели инструментов. В этом окне на вкладке **Job Type** в выпадающем меню нужно выбрать оптимизацию (**Optimization**) или оптимизацию и расчет частот (**Opt+Freq**) и в поле **Optimize to a** указать **TS (QST2)**, затем нажать кнопку **Retain** для сохранения внесенных изменений (Рис. 62).

После этого можно сохранять файл с помощью стандартной для Windows команды **Save...** в меню **File** пакета прикладных программ GaussView аналогично сохранению одной молекулы, которое мы рассматривали выше на стр. 30. Заметим только, что для сохранения геометрических параметров в виде z-матриц в окне **Connection Editor** команда **Opt All** в разделе **Z-Matrix Tools** (рис. 57) нужно выполнить на этапе автоматической перенумеровки атомов в структурах (см. выше на стр. 50). Если это выполнить при сохранении файла, как мы обычно делаем, то теряются настройки идентичности символьных частей z-матриц двух структур. И в этом случае нужно повторно проверять совпадение столбцов **NA**, **NB** и **NC** в окне **Atom List Editor** для двух соединений (см. выше на стр. 51) еще раз.

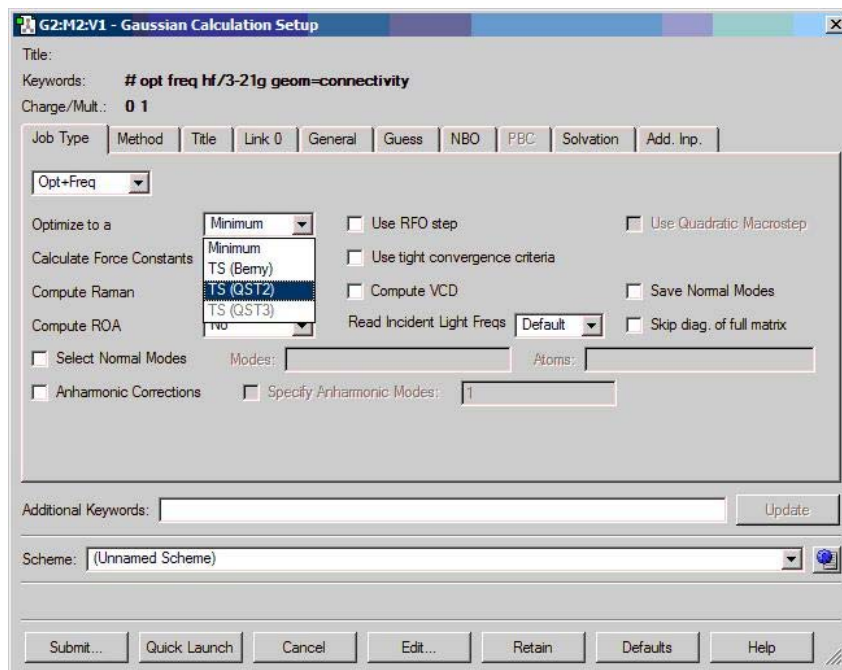


Рис. 62 – Задание поиска переходного состояния методом квадратичного транзита QST2 на вкладке **Job Type** окна **Gaussian Calculation Setup** программы визуализации GaussView.

4.2.2 Задание и сохранение трех геометрий химических соединений в одном файле для поиска переходного состояния мономолекулярной реакции методом квадратичного синхронного транзита QST3 с помощью программы визуализации GaussView

Входной файл Gaussian для поиска переходного состояния реакции (2) методом квадратичного синхронного транзита QST3 в случае задания геометрии молекул в виде z-матриц будет иметь, к примеру, следующий вид:

```
%mem=200Mb
%chk=NNR_QST3.chk
#N PM3 Opt=(QST3,CalcFC,MaxCycle=100) Freq
SCF=(InCore,MaxCycle=500) Trans=Incore
```

CH3NO2

```
0 1
C
N, 1, R2
O, 2, R3, 1, A3
O, 2, R4, 1, A4, 3, D4, 0
H, 1, R5, 2, A5, 3, D5, 0
H, 1, R6, 2, A6, 3, D6, 0
H, 1, R7, 2, A7, 3, D7, 0
```

Variables:

```
R2=1.51364766
R3=1.21393348
R4=1.21393348
R5=1.1009494
R6=1.10121274
R7=1.10121274
A3=118.83208312
A4=118.83208312
A5=110.57730452
A6=112.1009435
A7=112.1009435
D4=179.70923708
D5=-89.85461854
D6=29.49438036
D7=150.79638256
```

CH3ONO

```
0 1
C
N, 1, R2
O, 2, R3, 1, A3
O, 2, R4, 1, A4, 3, D4, 0
H, 1, R5, 2, A5, 3, D5, 0
H, 1, R6, 2, A6, 3, D6, 0
H, 1, R7, 2, A7, 3, D7, 0
```

Variables:

```
R2=2.35732447
R3=1.42356056
R4=1.16237092
R5=1.0960235
R6=1.0960235
R7=1.09377443
A3=33.38613497
A4=140.9216689
A5=94.37645457
A6=94.37645457
A7=136.18579973
D4=0.
```

```
D5=124.90350564
D6=-124.90350564
D7=0.
```

TS

```
0 1
```

C

N, 1, R2

O, 2, R3, 1, A3

O, 2, R4, 1, A4, 3, D4, 0

H, 1, R5, 2, A5, 3, D5, 0

H, 1, R6, 2, A6, 3, D6, 0

H, 1, R7, 2, A7, 3, D7, 0

Variables:

R2=2.02

R3=1.34

R4=1.18

R5=1.0960235

R6=1.0960235

R7=1.09377443

A3=81.4

A4=132.06

A5=94.37645457

A6=94.37645457

A7=136.18579973

D4=72.

D5=124.90350564

D6=-124.90350564

D7=0.

Третья структура – структура предполагаемого переходного состояния. Она строится на основании анализа теплового эффекта химической реакции согласно постулату Хэммонда (см. выше на стр. 43).

Так, например, для реакции нитро-нитритной перегруппировки нитрометана (2) энтальпия реакции положительная и равна 23.8 кДж/моль, т.е. реакция эндотермическая, хотя тепловой эффект небольшой (Рис. 63). Следовательно, согласно принципу Хэммонда, структура переходного состояния должна быть несколько ближе к продуктам реакции.

Реакционный центр реакции нитро-нитритной перегруппировки состоит из атомов углерода, азота и кислорода. Напомним, что к реакционному центру относятся те атомы в молекуле, чьи геометрические параметры претерпевают наибольшие изменения в ходе реакции. В табл. 1 представлены геометрические характеристики реакционного центра реагента (нитрометана), продукта (метилнитрита) и исходной структуры переходного состояния реакции (2). Данные о длинах связи оптимизированных минимумов быстро можно получить, если открыть выходные файлы (*.out) в любой программе визуализации (GaussView, ChemCraft и др.). Значения геометрических параметров для стартовой структуры переходного состояния, которые представлены в табл. 1, посчитаны сле-



Рис. 63 – Энергетический профиль реакции нитро-нитритной перегруппировки нитрометана

дующим образом. Например, для связи CN берется значение 1.51 пм в нитрометане, 2.36 пм – в метилнитрите и рассчитывается среднее значение между ними:

$$(1.51 + 2.36)/2 = 1.935 \text{ пм.}$$

Затем делается смещение в сторону продуктов реакции, т.к. реакция эндотермическая. К сожалению, нет однозначного рецепта, на какую величину нужно делать это смещение. Эти смещения делаются, опираясь на химическую интуицию и опыт работы исследователя. Поскольку тепловой эффект небольшой, то и смещения делаются небольшие.

Аналогичным образом анализируются все остальные геометрические параметры предполагаемого реакционного центра.

Таблица 1. Геометрические характеристики реакционного центра реагента (нитрометана), продукта (метилнитрита) и исходной структуры переходного состояния ННП (длины связи в Å, углы в градусах).

	Нитрометан	Метилнитрит	Исходные данные для поиска переходного состояния
R(C-N)	1.51	2.36	2.02
R(C-O)	2.35	1.41	1.79
R(O-N)	1.21	1.42	1.34
R(O ² -N)	1.21	1.16	1.18
∠OCN	26.87	33.83	31.05
∠CON	34.35	112.78	81.41
∠CNO	118.4	33.39	67.39
∠O ² CN	118.8	140.9	132.06
∠O ² CNO	180.0	0.0	72.00

Для задания исходного файла Gaussian поиска переходного состояния методом квадратичного транзита QST3 можно воспользоваться, также как и в случае QST2, программой визуализации GaussView. Для этого необходимо выполнить последовательно те же действия, что и для задания QST2 до определения типа расчета, то есть:

1. открыть файлы результатов оптимизации структур исходных соединений;
2. выделить и скопировать одну из структур и вставить ее в окно другой;
3. перенумеровать атомы одинаково для обоих химических соединений;
4. отредактировать z-матрицы химических соединений так, чтобы символьные части для обеих структур были идентичными (в случае, если поиск переходного состояния будет проводиться в этой системе координат).

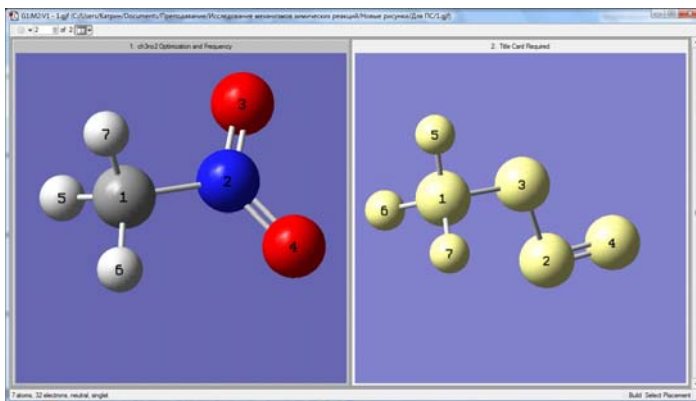


Рис. 64 – Выделение одной из двух структур, находящихся в подокнах окна построения программы визуализации GaussView

Предварительное выполнение этих всех пунктов позволит нам не вносить изменения в дальнейшем в номера атомов и z-матрицу третьей структуры.

Используя кнопку выделения молекулы  на панели инструментов или окна **Builder**, которое открывается, если установить галочку напротив команды **Builder** меню **View**, необходимо выделить структуру, к которой согласно постулату Хэммонда будет ближе структура переходного состояния, в случае реакции (2) – это метилнитрит (Рис. 64). Чтобы скопировать нужную структуру, сначала надо активировать ее подокно, т.е. щелкнуть по ее заголовку.

Выделенная структура копируется с помощью команды **Copy** меню **Edit** или нажатия сочетания клавиш **Ctrl+C** на клавиатуре. Снять выделение можно нажатием кнопки  на панели инструментов или окна **Builder**.

Дальше необходимо выполнить вставку структуры с помощью команды **Edit** ⇒ **Paste** ⇒ **Add to Molecule Group** (Рис. 54) или нажав комбинацию клавиш **Ctrl+V** на клавиатуре. При этом активным обязательно должно быть второе (по счету) подокно не зависимо от того, где вы копировали структуру. Только в этом случае вставляемая структура окажется третьей, как того требует формат входного файла для поиска переходного состояния методом квадратичного синхронного транзита QST3.

Окно со вставленной структурой видоизменяется. В левом верхнем углу окна появляется информация о количестве структур 3 и номер текущей структуры  3 of 3, показанной на экране.

Удобнее вывести на экран все три структуры (Рис. 65), нажав кнопку  окна построения. При этом молекулы в подокнах можно развернуть и подвинуть так, чтобы было удобно отслеживать нумерацию атомов (напомним, что она должна быть одинаковой в трех структурах). Переключение между подокнами осуществляется щелчком мыши по их заголовкам.

Подокна также можно растянуть и расположить, как удобно для пользователя. Для этого сначала нужно растянуть общее окно

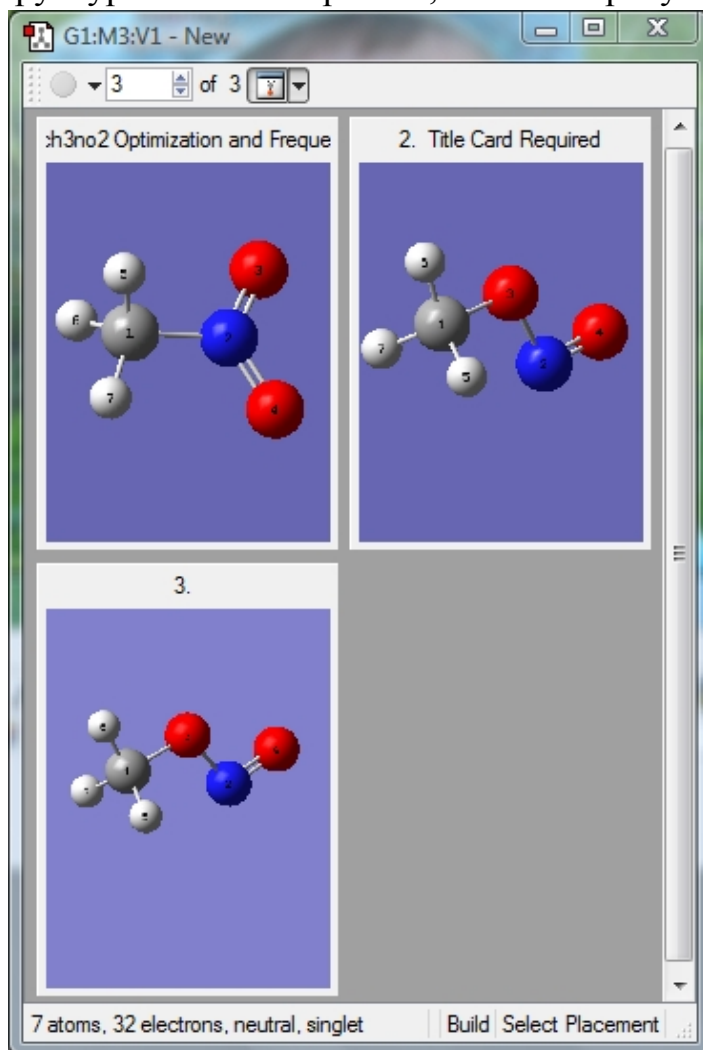


Рис. 65 – Вид окна GaussView после нажатия кнопки  окна построения в случае трех структур

построения, схватив левой кнопкой мыши за правый нижний угол окна и потянув его. Затем выполнить команду **Fit** выпадающего меню (стрелка вниз), расположенного справа от кнопки  окна построения.

Остается отредактировать z-матрицу третьей предполагаемой структуры переходного состояния в соответствии с постулатом Хэммонда. Для этого можно открыть окно **Atom List Editor**, выполнив команду **Atom List...** меню **Edit** или нажав кнопку  на панели инструментов, и внести изменения в поля **Bond**, **Angle** и **Dihedral**. Однако это не совсем удобный способ.

Проще вносить изменения непосредственно в третью структуру с помощью кнопок изменения связи , валентного  и двугранного  углов.

Для этого в структурах лучше обозначить реакционный центр, прорисовав связи между переносимыми атомами (рис. 66). Выполняется это в окне **Bond Semichem SmartSlide (tm)** (рис. 34), которое вызывается кнопкой изменения связи  и выделением соответствующих двух атомов.

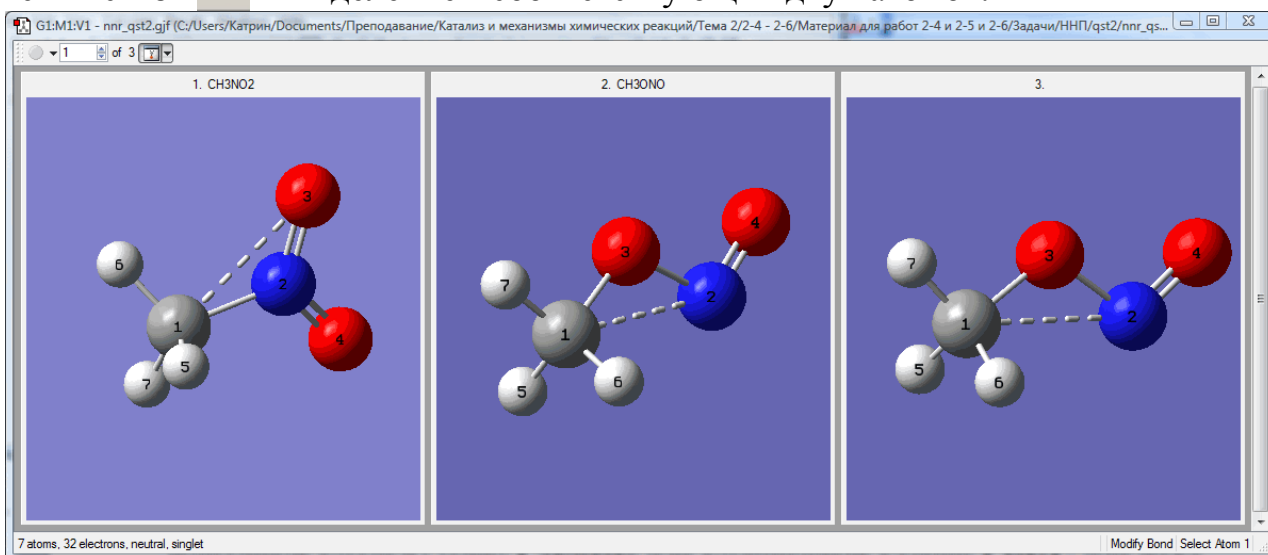


Рис. 66 – Обозначение реакционного центра реакции нитро-нитритной перегруппировки с помощью прорисовывания дополнительных связей.

Далее, последовательно измеряя длины связи и углы в нитрометане и метилнитрите для атомов, отвечающих за реакционный центр, рассчитываются значения этих геометрических параметров для стартовой структуры поиска переходного состояния методом квадратичного синхронного транзита QST3. Один из вариантов расчета был предложен выше в табл. 1.

Например, для расчета наиболее изменяющейся в ходе реакции (2) связи CN для стартовой структуры поиска переходного состояния, сначала активируется подокно с нитрометаном и определяется ее значение в этом соединении в окне **Bond Semichem SmartSlide (tm)** (рис. 34), которое вызывается нажатием кнопки изменения связи  и выделением соответствующих двух атомов C и N. Это значение равно 1.51 пм. Затем активируется подокно с метилнитритом и в нем так же измеряется связь CN. Она равна 2.36 пм. Рассчитывается среднее между ними $(1.51 + 2.36)/2 = 1.935$ пм и делается смещение в сторону продуктов реакции, т.к. реакция эндотермическая. Поскольку тепловой эффект не-

большой, то и смещения ются небольшие и получается предполагаемое значение 2.02 пм (см. табл.1). Затем активируется третье подокно с предполагаемой структурой переходного состояния и вносится рассчитанное значение в белое поле окна **Bond Semichem SmartSlide (tm)** для указанной связи (рис. 34).

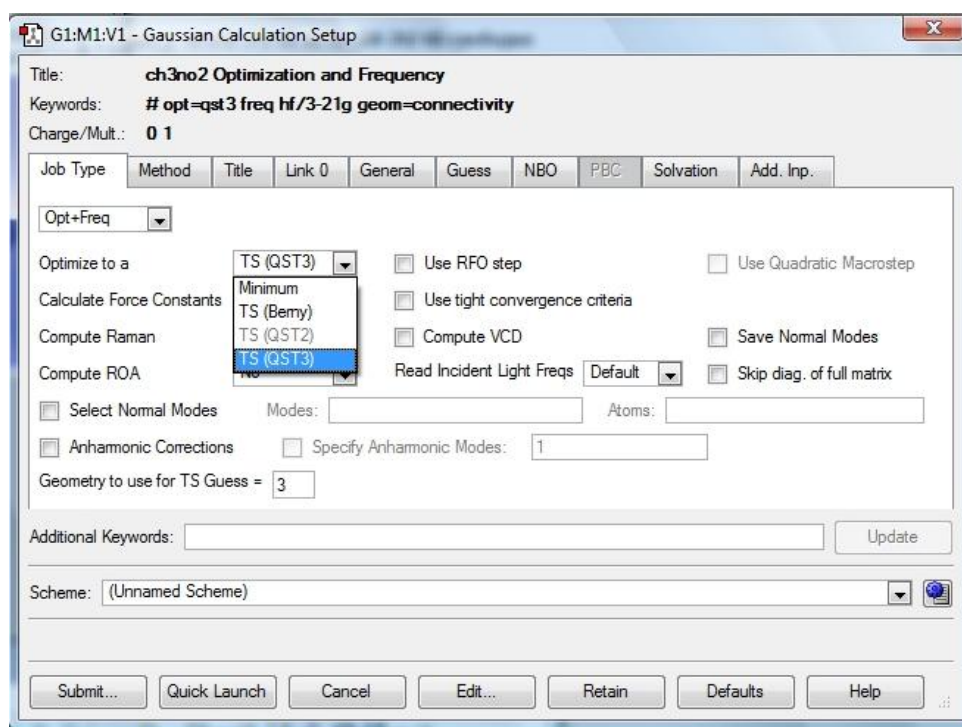


Рис. 67 – Задание поиска переходного состояния методом квадратичного квадратичного транзита QST3 на вкладке **Job Type** окна **Gaussian Calculation Setup** программы визуализации GaussView.

Точно также измеряются и изменяются другие геометрические параметры реакционного центра химического процесса, и, в частности, реакции (2) (табл. 1).

После внесения необходимых изменений можно перейти к сохранению данных.

Чтобы GaussView сохранил все три структуры в одном файле, необходимо зайти в окно **Gaussian Calculation Setup**, которое открывается выполнением одноименной команды меню **Calculate** или комбинацией клавиш **Ctrl+G** или нажатием кнопки  на панели инструментов. В этом окне на вкладке **Job Type** в выпадающем меню нужно выбрать оптимизацию (**Optimization**) или оптимизацию и расчет частот (**Opt+Freq**), в поле **Optimize to a** указать **TS (QST3)** и нажать кнопку **Retain** для сохранения внесенных изменений (Рис. 67).

После этого можно сохранять файл с помощью стандартной для Windows команды **Save...** в меню **File** пакета прикладных программ GaussView аналогично сохранению одной молекулы, которое мы рассматривали выше на стр. 30.

4.2.3 *Задание и сохранение геометрии соединения для поиска переходного состояния мономолекулярной реакции методом прямого поиска (TS) с помощью программы визуализации GaussView*

Входной файл Gaussian для поиска переходного состояния реакции (2) методом прямого поиска переходного состояния (TS) в случае задания геомет-

рии молекул в виде z-матриц будет иметь, к примеру, следующий вид:

```
%mem=200Mb
%chk=NNR_TS.chk
#N PM3 Opt=(TS,EF,CalcAll,MaxCycle=100) Freq
SCF=(InCore,MaxCycle=500) Trans=Incore
```

CH3NO2 -> CH3ONO

```
0 1
C
N, 1, R2
O, 2, R3, 1, A3
O, 2, R4, 1, A4, 3, D4, 0
H, 1, R5, 2, A5, 3, D5, 0
H, 1, R6, 2, A6, 3, D6, 0
H, 1, R7, 2, A7, 3, D7, 0
```

Variables:

```
R2=2.02
R3=1.34
R4=1.18
R5=1.1009494
R6=1.10121274
R7=1.10121274
A3=81.4
A4=132.06
A5=110.57730452
A6=112.1009435
A7=112.1009435
D4=72.
D5=-89.85461854
```

D6=29.49438036

D7=150.79638256

Здесь, как уже говорилось, требуется только одна структура предполагаемого переходного состояния. В качестве нее можно использовать созданную исходную геометрию для расчета методом квадратичного синхронного транзита QST3. Для этого нужно вы-

полнить все действия, которые описывались выше для QST3 вплоть до определения типа расчета и сохранения файла. Надо отметить, что поскольку структу-

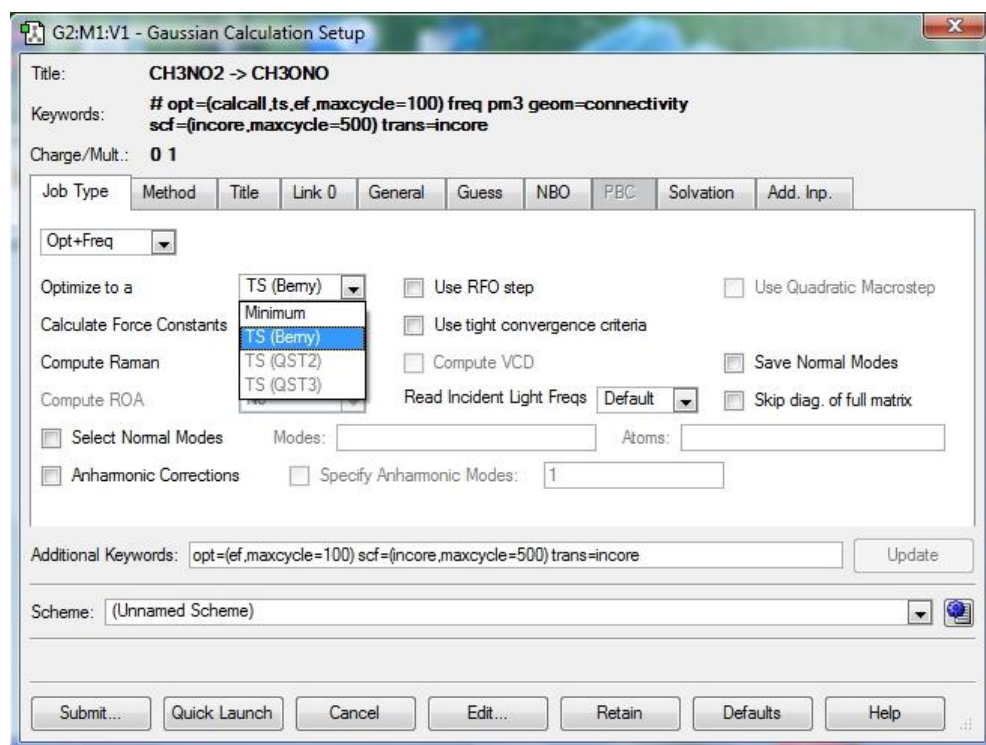


Рис. 68 – Задание поиска переходного состояния методом прямого поиска (TS) на вкладке **Job Type** окна **Gaussian Calculation Setup** программы визуализации GaussView

ра файла для прямого поиска переходного состояния предполагает наличие только одной структуры, не требуется тщательно выверять нумерацию атомов и опорные атомы в реагентах и продуктах.

Чтобы GaussView сохранил только третью структуру, необходимо зайти в окно **Gaussian Calculation Setup**, которое открывается выполнением одноименной команды меню **Calculate** или комбинацией клавиш **Ctrl+G** на клавиатуре или нажатием кнопки  на панели инструментов. В этом окне на вкладке **Job Type** в выпадающем меню нужно выбрать оптимизацию (**Optimization**) или оптимизацию и расчет частот (**Opt+Freq**), в поле **Optimize to a** указать **TS (Berny)** и нажать кнопку **Retain** для сохранения внесенных изменений (Рис. 68).

После этого необходимо активировать третье подокно с предполагаемой структурой переходного состояния (в противном случае будет сохраняться текущая активная структура) и сохранить файл с помощью стандартной для Windows команды **Save...** в меню **File** пакета прикладных программ GaussView аналогично сохранению молекул, которое мы рассматривали выше на стр. 30.

4.3. Задание геометрических данных для поиска переходных состояний бимолекулярных процессов

Задание геометрических данных для поиска переходных состояний бимолекулярных реакций с помощью программы визуализации GaussView осуществляется аналогичным способом, что и для мономолекулярных процессов, за тем лишь исключением, что в качестве реагентов и продуктов здесь выступают не отдельные молекулы и радикалы, а их комплексы. Как задать и построить такие комплексы мы уже рассматривали в главе «Задание геометрии бимолекулярных комплексов». Поэтому здесь мы на этом останавливаться не будем, а перейдем непосредственно к тому, как сложить комплексы реагентов и продуктов в один файл и создать стартовую структуру для поиска переходного состояния. Эту подтему мы разберем на уже знакомой нам реакции переноса атома водорода от формальдегида к гидроксильному радикалу (1) (см. на стр. 33).

4.3.1 Задание и сохранение двух комплексов соединений в одном файле для поиска переходного состояния бимолекулярной реакции методом квадратичного синхронного транзита QST2 с помощью программы визуализации GaussView

Входной файл Gaussian для поиска переходного состояния реакции (1) методом квадратичного синхронного транзита QST2 будет иметь, к примеру, следующий вид:

- в случае задания геометрии соединений в декартовых координатах:
%chk=C:\House-K\CH2O+OH_qst2_GV.chk
%mem=800Mb
%nprocshared=2
uPM3 Opt=(qst2,Calcall,MaxCycle=100) Freq SCF=(InCore,MaxCycle=500)
Trans=InCore

CH2O + OH(.)

0 2			
C	0.45326272	-0.53222643	0.23955334
H	1.03501079	-1.08983028	0.97541694
H	-0.56787713	-0.87557280	0.06568050
O	0.91293342	0.41027700	-0.34835116
H	-3.70100954	-1.22705324	-1.06131890
O	-3.37511262	-1.81947301	-0.41231671

HCO(.) + H2O

0 2			
C	0.38833854	-0.55499164	0.22928916
H	0.96864198	-1.11121082	0.96332543
H	-2.41889695	-1.49889184	-0.24870805
O	0.84800924	0.38751179	-0.35861534
H	-3.63464073	-1.20567270	-1.04922739
O	-3.30874381	-1.79809247	-0.40022520

- в случае задания геометрии соединений в виде z-матриц:

```
%mem=200Mb
%chk=Ch2O+OH_qst2.chk
# uPM3 Opt=(qst2,CalcAll,MaxCycle=100) Freq
SCF=(InCore,MaxCycle=500) Trans=Incore
```

CH2O + OH

```
0 2
C
H,1,R2
H,1,R3,2,A3
O,1,R4,3,A4,2,D4,0
X,2,R5,1,A5,3,D5,0
O,2,R6,5,A6,1,D6,0
H,6,R7,2,A7,5,D7,0
Variables:
R2=1.09125945
R3=1.09125837
R4=1.20218175
R6=3.0
R7=0.9372
A3=116.45634873
A4=121.77247144
A6=90.
A7=107.6991
D4=180.
D6=-180.
D7=180.
Constants:
R5=2.15
A5=90.
D5=0.
```

CHO + H2O

```
0 2
C
H,1,R2
H,1,R3,2,A3
O,1,R4,3,A4,2,D4,0
X,2,R5,1,A5,3,D5,0
O,2,R6,5,A6,1,D6,0
H,6,R7,2,A7,5,D7,0
Variables:
R2=3.0
R3=1.0885455
R4=1.16587264
```

```

R6=0.95095252
R7=0.95095252
A3=116.45634873
A4=136.48215988
A6=90.
A7=107.69907222
D4=180.
D6=-180.
D7=180.
Constants:
R5=2.15
A5=90.
D5=0.

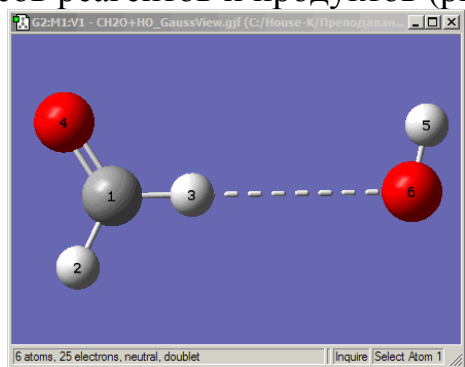
```

В качестве реагентов и продуктов выступают комплексы реагентов $\text{OS(H)N}\dots\text{OH}$ и продуктов $\text{OS(H)}\dots\text{NOH}$ реакции переноса атома водорода от формальдегида к кислороду гидроксильной группы с образованием воды и карбонильного радикала (1) (см. главу «Задание геометрии бимолекулярных комплексов»).

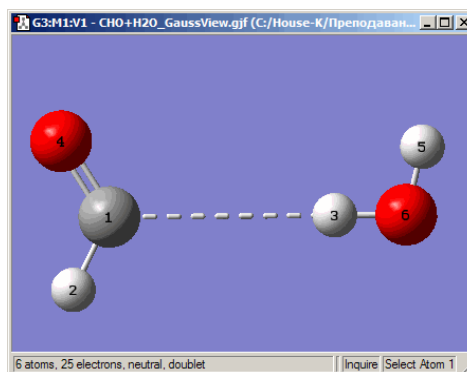
В примерах, показанных выше, комплексы химических соединений, записанные в декартовых координатах, подготовлены с помощью программы визуализации GaussView. Комплексы химических соединений, записанные в виде z-матриц, подготовлены вручную. Но в том и в другом случае должно обязательно выполняться правило, что в декартовых координатах в двух структурах реагента и продукта должен быть одинаковый порядок атомов, а в случае использования z-матриц для задания геометрических параметров двух структур являться идентичными символьные части z-матриц обоих комплексов.

Конечно, самым простым способом подготовки файлов для поиска переходных состояний методом квадратичного синхронного транзита QST2 является использование программы визуализации GaussView.

Сначала мы должны открыть на экране созданные ранее структуры комплексов реагентов и продуктов (рис. 69).



(a)

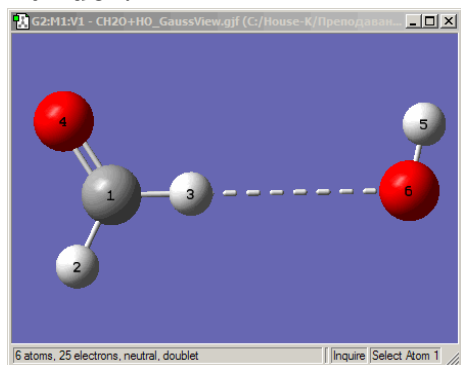


(б)

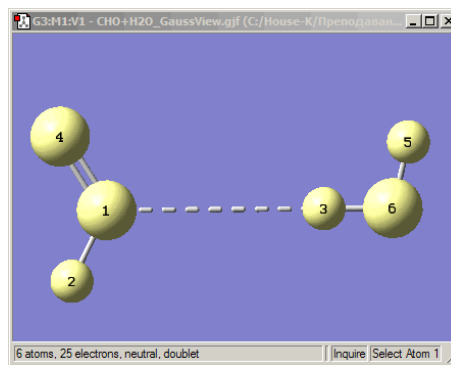
Рис. 69 – Структуры комплексов реагентов $\text{OS(H)N}\dots\text{OH}$ (a) и продуктов $\text{OS(H)}\dots\text{NOH}$ (б) реакции переноса атома водорода от формальдегида к кислороду гидроксильной группы с образованием воды и карбонильного радикала (1), открытые в программе GaussView.

Используя кнопку выделения структур  на панели инструментов или окна **Builder**, которое открывается, если установить галочку напротив команды **Builder** меню **View**, необходимо выделить одну из структур, например, комплекс продуктов (рис. 70). Выделенную структуру нужно скопировать с помо-

щью команды **Copy** меню **Edit** или нажав сочетание клавиш **Ctrl+C** на клавиатуре. После выполнения команды копирования выделение структуры должно сняться автоматически, а сама структура появиться в качестве образца в сером поле образца. Если после копирования структуры выделение не снялось автоматически, его можно снять нажатием кнопки  панели инструментов или окна **Builder**.



(а)



(б)

Рис. 70 – Выделение структуры комплекса продукта $\text{OS}(\text{H})\dots\text{HOH}$ (б) реакции переноса атома водорода от формальдегда к кислороду гидроксильной группы с образованием воды и карбонильного радикала (1).

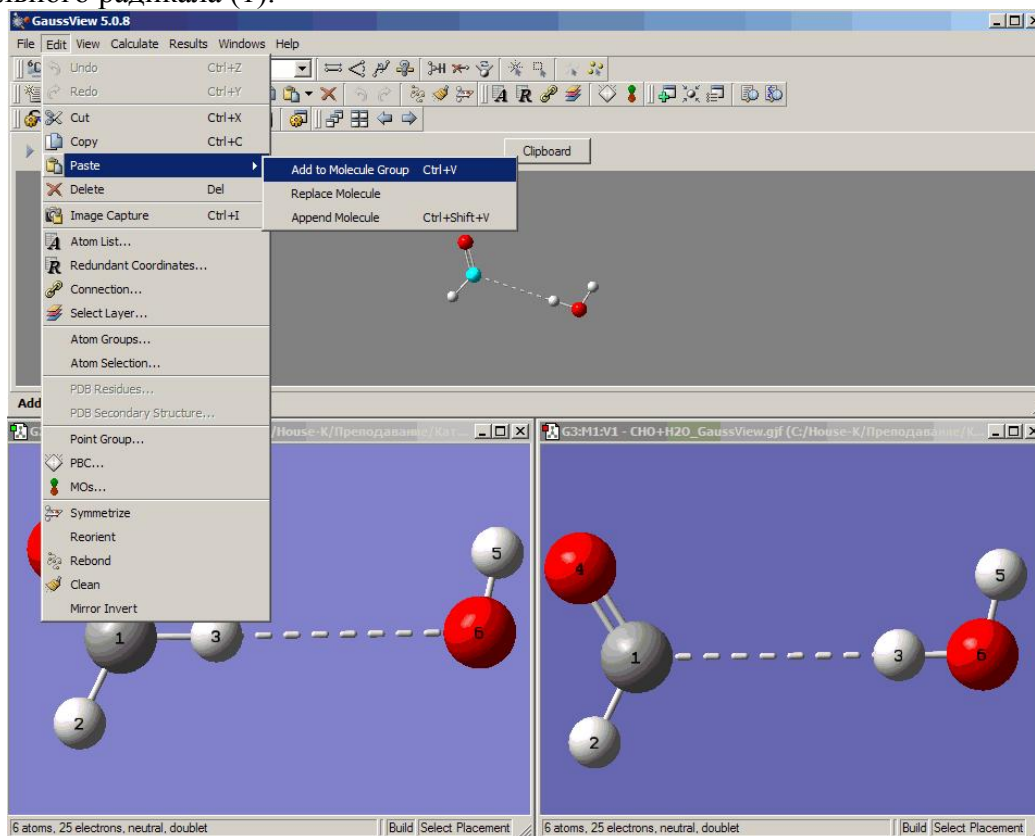
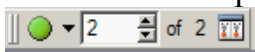


Рис. 71 – Вставка структуры с помощью команды **Edit** $\Rightarrow$ **Paste** $\Rightarrow$ **Add to Molecule Group** программы визуализации GaussView.

Дальше необходимо перейти в первое окно и выполнить вставку структуры с помощью команды **Edit** $\Rightarrow$ **Paste** $\Rightarrow$ **Add to Molecule Group** (рис. 71) или

нажатия комбинации клавиш **Ctrl+V** на клавиатуре. Окно со вторым комплексом (скопированным) после вставки его в первое окно можно закрыть.

Окно со вставленной структурой видоизменяется. В левом верхнем углу окна появляется информация о количестве структур (2) и номер текущей структуры , показанной на экране.

Для удобства можно вывести на экран обе структуры, нажав кнопку  окна построения. Комплексы в подокнах можно развернуть и подвинуть так, чтобы было удобно отслеживать нумерацию атомов (напомним, что она должна быть одинаковой в обеих структурах). Переключения между подокнами осуществляется щелчком мыши по их заголовкам.

Если на экране подокна маленькие и неудобно отслеживать информацию, можно растянуть общее поле с помощью левой кнопки мыши, схватив ее за нижний правый угол окна или за боковые края окна и потянув за него до необходимого размера. Затем выполнить команду **Fit**, расположенную в выпадающем меню справа от кнопки  (рис. 72).

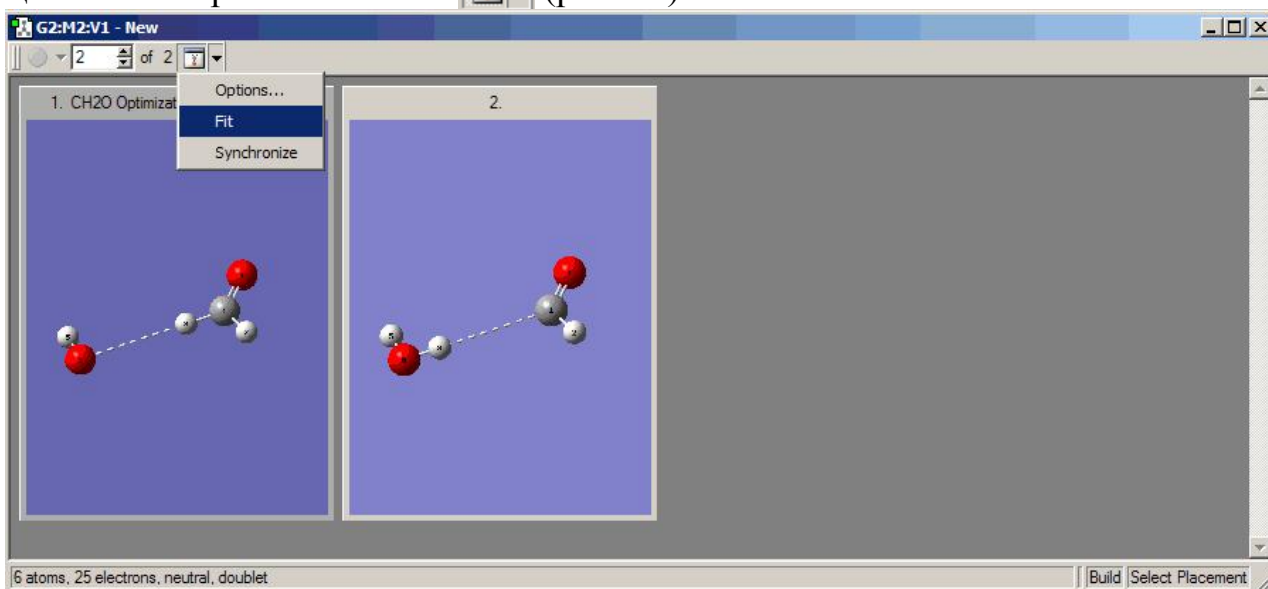


Рис. 72 – Команда **Fit**, расположенная в выпадающем меню справа от кнопки  окна построения программы визуализации GaussView.

Далее мы должны отследить и, в случае необходимости, установить одинаковую нумерацию атомов в комплексах. Проверить соответствие номеров атомов в двух структурах можно в окне **Connection Editor** (Рис. 73), которое открывается с помощью команды **Connection** меню **Edit** (Рис. 54) или нажатия кнопки  на панели инструментов. В окне **Connection Editor** необходимо нажать кнопку **Enable Autofixing** (при этом она поменяется на кнопку **Disable Autofixing**). Проверить соответствие номеров атомов в двух молекулах можно нажатием кнопки вверх-вниз или введением номера атома в поле **Reference atom** . Соответствующие атомы выделяются в обоих подокнах (Рис. 73).

В этом же окне **Connection Editor** рекомендуется сразу выполнить команду **Opt All** в поле **Z-Matrix Tools**, если вы хотите использовать z-

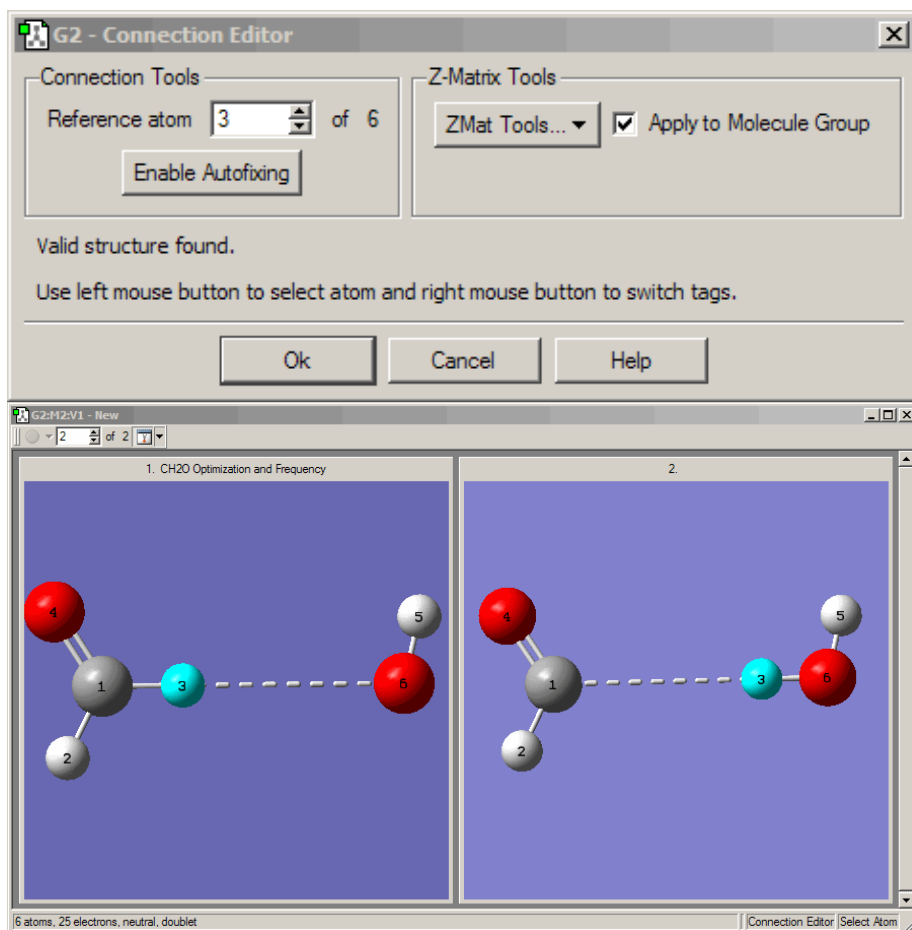


Рис. 73 – Проверка нумерации атомов в двух структурах комплексов с помощью окна **Connection Editor**, которое открывается с помощью команды **Connection** меню **Edit** в программе визуализации GaussView.

Если с нумерацией атомов все в порядке, то можно сохранить файл (в декартовых координатах).

Если для поиска переходного состояния вы хотите использовать z-матрицы, то в окне **Atom List Editor** нужно также изменить **NA**, **NB** и **NC** так, чтобы эти части были идентичными для обеих структур (см. подробно выше на стр. 51).

Чтобы GaussView сохранил обе структуры в одном файле, необходимо зайти в окно **Gaussian Calculation Setup**, которое открывается выполнением одноименной команды меню **Calculate** или комбинацией клавиш **Ctrl+G** или нажатием кнопки  на панели инструментов. В этом окне на вкладке **Job Type** в выпадающем меню надо выбрать оптимизацию (**Optimization**) или оптимизацию и расчет частот (**Opt+Freq**), в поле **Optimize to a** указать **TS (QST2)** и нажать кнопку **Retain** для сохранения внесенных изменений (Рис. 62).

После этого можно сохранять файл с помощью стандартной для Windows команды **Save...** в меню **File** пакета прикладных программ GaussView аналогично сохранению одной молекулы, которое мы рассматривали выше на стр. 30.

матрицы во входном файле поиска переходного состояния, после чего нажать кнопку **Ok**.

Здесь также надо отметить, что если бы мы строили комплекс продуктов непосредственно во втором подокне (скопировали построенный комплекс реагентов, вставили второй структурой, а потом внесли правки), то проверять нумерацию и соответствие символьных частей z-матриц двух комплексов было бы не нужно. Можно было бы сразу перейти к сохранению файла.

4.3.2 Задание и сохранение трех комплексов соединений в одном файле для поиска переходного состояния бимолекулярной реакции методом квадратичного синхронного транзита QST3 с помощью программы визуализации GaussView

Входной файл Gaussian для поиска переходного состояния реакции (1) методом квадратичного синхронного транзита QST3 будет иметь, к примеру, следующий вид:

- в случае задания геометрии соединений в декартовых координатах:

```
%chk=C:\House-K\CH2O+OH_qst3_GV.chk
%mem=800Mb
%nprocshared=2
# uPM3 Opt=(qst3,CalcAll,MaxCycle=100) Freq SCF=(InCore,MaxCycle=500) Trans=Incore
```

CH2O + OH

```
0 2
C          0.45326272   -0.53222643    0.23955334
H          1.03501079   -1.08983028    0.97541694
H         -0.56787713   -0.87557280    0.06568050
O          0.91293342    0.41027700   -0.34835116
H         -3.70100954   -1.22705324   -1.06131890
O         -3.37511262   -1.81947301   -0.41231671
```

HCO + H2O

```
0 2
C          0.38833854   -0.55499164    0.22928916
H          0.96864198   -1.11121082    0.96332543
H         -2.41889695   -1.49889184   -0.24870805
O          0.84800924    0.38751179   -0.35861534
H         -3.63464073   -1.20567270   -1.04922739
O         -3.30874381   -1.79809247   -0.40022520
```

TS (QST3)

```
0 2
C          0.00819495   -0.68187528    0.16377019
H          0.58994302   -1.23947913    0.89963379
H         -1.39542279   -1.15382538   -0.07522842
O          0.46786565    0.26062815   -0.42413431
H         -3.25594177   -1.07740439   -0.98553575
O         -2.93004485   -1.66982416   -0.33653356
```

- в случае задания геометрии соединений в виде z-матриц:

```
%mem=200Mb
%chk=Ch2O+OH_qst3.chk
# uPM3 Opt=(qst3,CalcAll,MaxCycle=100) Freq
SCF=(InCore,MaxCycle=500) Trans=Incore
```

CH2O + OH

```
0 2
C
H,1,R2
H,1,R3,2,A3
O,1,R4,3,A4,2,D4,0
X,2,R5,1,A5,3,D5,0
O,2,R6,5,A6,1,D6,0
H,6,R7,2,A7,5,D7,0
Variables:
R2=1.09125945
R3=1.09125837
R4=1.20218175
R6=3.0
```

```

R7=0.9372
A3=116.45634873
A4=121.77247144
A6=90.
A7=107.6991
D4=180.
D6=-180.
D7=180.
Constants:
R5=2.15
A5=90.
D5=0.

```

CHO + H2O

```

0 2
C
H,1,R2
H,1,R3,2,A3
O,1,R4,3,A4,2,D4,0
X,2,R5,1,A5,3,D5,0
O,2,R6,5,A6,1,D6,0
H,6,R7,2,A7,5,D7,0
  Variables:
R2=3.0
R3=1.0885455
R4=1.16587264
R6=0.95095252
R7=0.95095252
A3=116.45634873
A4=136.48215988
A6=90.
A7=107.69907222
D4=180.
D6=-180.
D7=180.
Constants:
R5=2.15
A5=90.
D5=0.

```

CH2O + OH = CHO + H2O

```

0 2
C
H,1,R2
H,1,R3,2,A3
O,1,R4,3,A4,2,D4,0
X,2,R5,1,A5,3,D5,0
O,2,R6,5,A6,1,D6,0
H,6,R7,2,A7,5,D7,0
  Variables:
R2=1.09125945
R3=1.09125837
R4=1.20218175
R6=1.5
R7=0.9372
A3=116.45634873
A4=121.77247144
A6=90.
A7=107.6991
D4=180.
D6=-180.
D7=180.
Constants:
R5=2.15
A5=90.
D5=0.

```

Третья структура – структура предполагаемого переходного состояния. Она строится на основании анализа теплового эффекта химической реакции согласно постулату Хэммонда (см. выше на стр. 43).

Для задания исходного файла Gaussian поиска переходного состояния методом квадратичного синхронного транзита QST3 с помощью программы визуализации GaussView необходимо выполнить последовательно те же действия вплоть до задания типа расчета и сохранения, что и в случае использования метода QST2, то есть:

1. открыть файлы структур комплексов реагентов и продуктов;
2. выделить и скопировать одну из структур и вставить ее в окно с другой;
3. перенумеровать (если есть необходимость) атомы одинаково для обеих структур комплексов;
4. отредактировать z-матрицы химических соединений так, чтобы символьные части для обеих структур были идентичными (в случае, если поиск переходного состояния будет проводиться в этой системе координат).

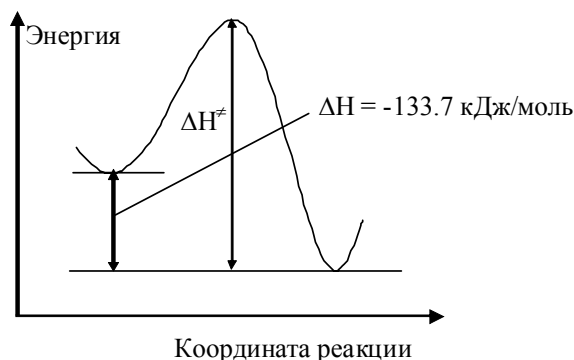


Рис. 74 – Энергетический профиль реакции переноса водорода от формальдегида к гидроксиду

Все это подробно было описано в подглаве «Задание и сохранение двух комплексов соединений в одном файле для поиска переходного состояния бимолекулярной реакции методом квадратичного синхронного транзита QST2 с помощью программы визуализации **GaussView**» настоящего учебного пособия.

Предварительное выполнение этих всех пунктов позволит нам в дальнейшем не вносить изменения в номера атомов и z-матрицу третьей структуры.

Как и в случае исследования мономолекулярных реакций, мы должны рассчитать тепловой эффект реакции. Термодинамические характеристики исходных соединений и продуктов процесса мы можем получить при оптимизации их геометрий (для реакции (1) табл. 2), а затем из этих данных рассчитать энтальпию реакции. Для процесса переноса атома водорода от формальдегида к гидроксильному радикалу с образованием воды и карбонила (1) она будет равна -133.7 кДж/моль, т.е. реакция экзотермическая (рис. 74).

Используя кнопку выделения молекулы  на панели инструментов или окна **Builder**, которое открывается, если установить галочку напротив команды **Builder** меню **View**, необходимо выделить комплекс реагентов (реакция сильно экзотермическая и структура переходного состояния должна быть ближе по структуре к реагентам) (рис. 75). Выделенную структуру нужно скопировать с помощью команды **Copy** меню **Edit** или нажатием сочетания клавиш **Ctrl+C** на клавиатуре. После выполнения команды копирования выделение структуры

должно сняться тически, а сама структура появиться в качестве образца в сером поле образца. Если после копирования структуры выделение не снялось автоматически, его можно снять нажатием кнопки  панели инструментов или окна **Builder**.

Дальше необходимо выполнить вставку структуры с помощью команды **Edit** ⇒ **Paste** ⇒ **Add to Molecule Group** или нажатия комбинации клавиш **Ctrl+V** на клавиатуре. *Будьте внимательны!!! При вставке структуры активным должно быть второе (по счету) подокно, чтобы вставляемая структура появилась третьей.* Окно со вставленной структурой видоизменяется. В левом верхнем углу окна появляется информация о количестве структур 3 и номер текущей структуры  3 of 3, показанной на экране.

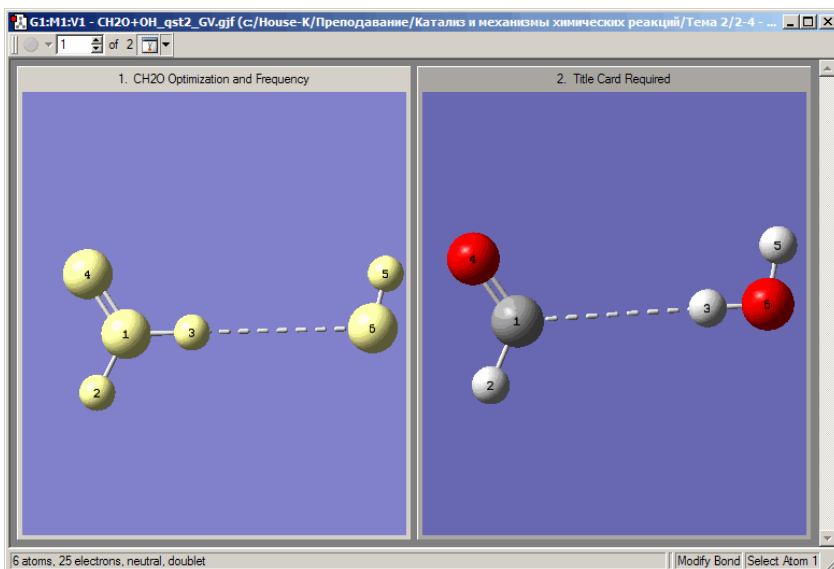


Рис. 75 – Выделение структуры комплекса реагентов реакции переноса атома водорода от формальдегда к кислороду гидроксильной группы с образованием воды и карбонильного радикала (1) с помощью кнопки выделения молекулы  на панели инструментов или окна **Builder** программы визуализации GaussView.

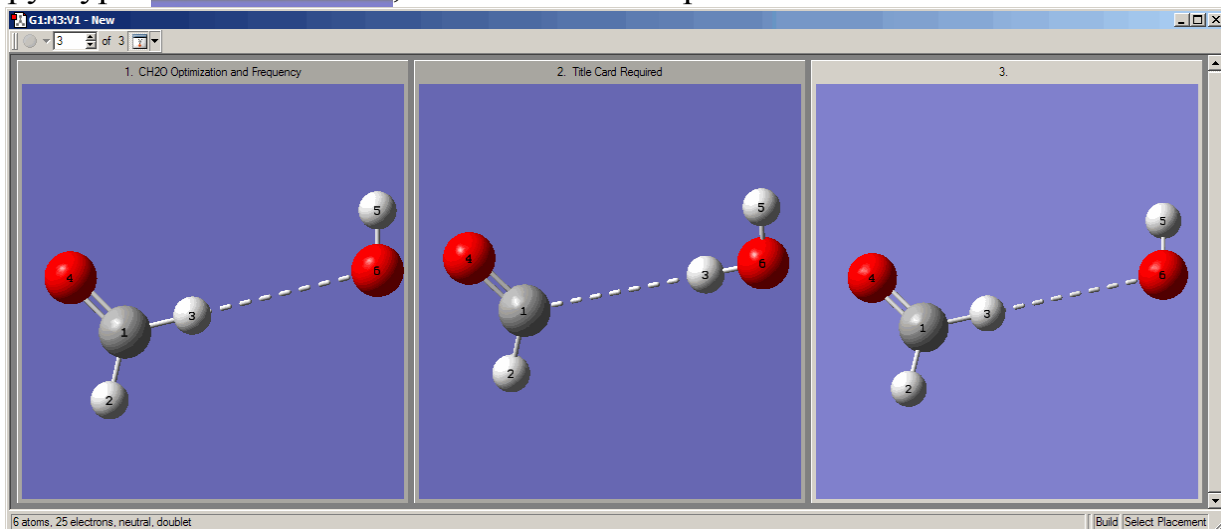


Рис. 76 – Вид окна построения GaussView после нажатия кнопки  и его трансформации в случае трех структур

Удобнее вывести на экран три структуры, нажав кнопку  окна построения (рис. 76). При этом молекулы в подокнах можно развернуть и подвинуть так, чтобы было удобно отслеживать нумерацию атомов. Напомним, что она должна быть одинаковой во всех трех структурах. Переключения между подок-

нами осуществляется щелчком мыши по их заголовкам. Проверить соответствие номеров атомов в двух структурах можно в окне **Connection Editor** (Рис. 73), которое открывается с помощью команды **Connection** меню **Edit** (Рис. 54) или нажатием кнопки  на панели инструментов.

Остается отредактировать геометрию третьей предполагаемой структуры переходного состояния.

Согласно постулату Хэммонда, структура переходного состояния должна быть ближе по координате реакции к реагентам исследуемого процесса ($\text{CH}_2\text{O} + \cdot\text{OH}$).

Таблица 2. Термодинамические характеристики формальдегида, воды, гидроксила и карбонила

	$\Delta H_{f,298}^0$, кДж/моль	$\Delta G_{f,298}^0$, кДж/моль	ΔS , Дж/моль*К
CH_2O	-87.6	-89.8	242.1
H_2O	-175.3	164.1	196.8
$\cdot\text{OH}$	31.5	26.5	186.0
$\text{HCO}\cdot$	-14.5	-35.6	240.3

В реакционный центр рассматриваемой реакции (1) входят три атома – атом С формальдегидного фрагмента комплекса, переносимый атом Н и кислород гидроксильного фрагмента комплекса. Геометрические параметры, претерпевающие наибольшее изменение в ходе реакции – это длины рвущейся связи С-Н и образующейся связи О-Н. Остальные геометрические параметры в ходе реакции, вероятно, изменяются незначительно и при построении стартовой геометрии для поиска переходного состояния их можно оставить теми же, что были в комплексе реагентов.

Однозначного рецепта, как рассчитать исходные значения геометрических параметров для стартовой структуры переходного состояния, нет. Это выполняется интуитивно в зависимости от теплового эффекта химической реакции. Вот один из возможных вариантов.

Измерим длину связи СН. Для этого нужно нажать кнопку изменения связи  на панели **Builder** и щелкнуть левой кнопкой мыши по атомам С и отрывающемуся атому водорода в комплексе реагентов. Длина связи в нашем случае равна 1.09126 Å. Прибавим к этой величине 3 Å (напомним, что при построении комплексов реагентов и продуктом (см. главу «Задание геометрии бимолекулярных комплексов») именно это расстояние мы задавали между двумя несвязанными фрагментами) и поделим пополам. Получится 2.04563 Å. Выполним смещение в сторону реагентов от этого среднего значения примерно на 0.5 Å. Получится примерно 1.55 Å. Это значение и зададим для связи СН. Связь ОН при этом будет $3 + 1.09126 - 1.55 - 0.95095 \approx 1.64$ Å (общее расстояние между атомами С и О минус длина связи СН, рассчитанная выше, и минус длина связи ОН в образующейся структуре H_2O , которую также можно померить в комплексе продуктов). Остается внести эти изменения в третью структуру.

Для этого можно открыть окно **Atom List Editor**, выполнив команду **Atom List...** меню **Edit** или нажав кнопку  на панели инструментов, и внести изменения в поля **Bond**, **Angle** и **Dihedral**.

Однако более удобный способ – это использование кнопок изменения связи , валентного  и двугранного  углов. В этом случае:

1. надо активировать третье окно, содержащее будущую предполагаемую структуру переходного состояния;
2. нажать кнопку  на панели **Builder** и щелкнуть левой кнопкой мыши по атомам С и отрывающемуся атому водорода в комплексе регентов. В открывшемся окне **Bond Semichem SmartSlide (tm)** в белом поле ввести значение, которое мы рассчитали – 1.55 Å и для сохранения изменения нажать кнопку **Ok**;
3. выделить связь ОН и ввести для нее значение 1.64 Å. При этом можно изменить тип связей на ---- для наглядности (рис. 77).

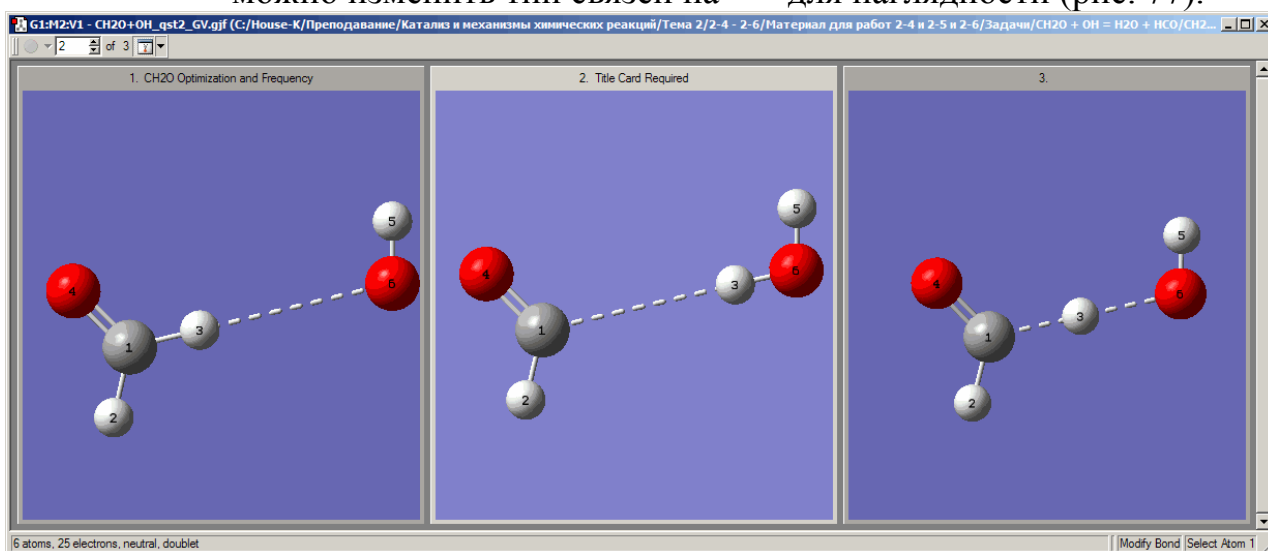


Рис. 77 – Структуры комплексов реагентов $\text{OC(H)H}\dots\text{OH}$, продуктов $\text{OC(H)}\dots\text{HOH}$, а также предполагаемого переходного состояния реакции переноса атома водорода от формальдегда к кислороду гидроксильной группы с образованием воды и карбонильного радикала (1) в окне построения программы GaussView.

После этого можно перейти к сохранению файла.

Чтобы GaussView сохранил все три структуры в одном файле, необходимо зайти в окно **Gaussian Calculation Setup**, которое открывается выполнением одноименной команды меню **Calculate** или комбинацией клавиш **Ctrl+G** или нажатием кнопки  на панели инструментов. В этом окне на вкладке **Job Type** в выпадающем меню нужно выбрать оптимизацию (**Optimization**) или оптимизацию и расчет частот (**Opt+Freq**), в поле **Optimize to a** указать **TS (QST3)** и нажать кнопку **Retain** для сохранения внесенных изменений (Рис. 67).

После этого можно сохранять файл с помощью стандартной для Windows команды **Save...** в меню **File** пакета прикладных программ GaussView аналогично сохранению одной молекулы, которое мы рассматривали выше на стр. 30.

4.2.4 Задание и сохранение структуры для поиска переходного состояния биномолекулярной реакции методом прямого поиска (TS) с помощью программы визуализации GaussView

Входной файл Gaussian для поиска переходного состояния реакции (1) методом прямого поиска переходного состояния (TS) будет иметь, к примеру, следующий вид:

- в случае задания геометрии соединений в декартовых координатах:

```
%chk=C:\House-K\CH2O+OH_ts_GV.chk
%mem=800Mb
%nprocshared=2
# uPM3 Opt=(TS,NoEigenTest,Calcall,MaxCycle=100) Freq SCF=(InCore,MaxCycle=500)
Trans=Incore
```

Ts (CH2O + OH = HCO + H2O)

```
0 2
C          0.00819495   -0.68187528   0.16377019
H          0.58994302   -1.23947913   0.89963379
H         -1.39542279   -1.15382538   -0.07522842
O          0.46786565    0.26062815   -0.42413431
H         -3.25594177   -1.07740439   -0.98553575
O         -2.93004485   -1.66982416   -0.33653356
```

- в случае задания геометрии соединений в виде z-матриц:

```
%mem=200Mb
%chk=Ch2O+OH_ts.chk
# uPM3 Opt=(ts,ef,Calcall,MaxCycle=100) Freq SCF=(InCore,MaxCycle=500) nosymm
Trans=Incore
```

CH2O + OH = CHO + H2O

```
0 2
C
H,1,R2
H,1,R3,2,A3
O,1,R4,3,A4,2,D4,0
X,2,R5,1,A5,3,D5,0
O,2,R6,5,A6,1,D6,0
H,6,R7,2,A7,5,D7,0
Variables:
R2=1.09125945
R3=1.09125837
R4=1.20218175
R6=1.4
R7=0.9372
A3=116.45634873
A4=121.77247144
A6=90.
A7=107.6991
D4=180.
D6=-180.
D7=180.
Constants:
R5=2.15
A5=90.
D5=0.
```

Здесь, как уже говорилось, имеется только одна структура предполагаемого переходного состояния. В качестве нее мы можем использовать созданную нами исходную геометрию переходного состояния для расчета методом квадратичного синхронного транзита QST3. Для этого нужно выполнить все действия, которые описывались выше для QST3 вплоть до задания типа расчета

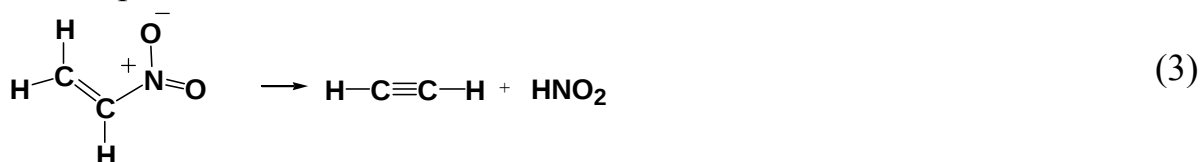
и сохранения файла. Нумерацию атомов в структурах и опорные атомы в z-матрицах можно тщательно не выверять, т.к. структура будет сохраняться только одна.

Чтобы GaussView сохранил только третью структуру, необходимо зайти в окно **Gaussian Calculation Setup**, которое открывается выполнением одноименной команды меню **Calculate** или нажатием комбинации клавиш **Ctrl+G** на клавиатуре или кнопки  на панели инструментов. В этом окне на вкладке **Job Type** в выпадающем меню выбрать оптимизацию (**Optimization**) или оптимизацию и расчет частот (**Opt+Freq**), в поле **Optimize to a** указать **TS (Berny)** и нажать кнопку **Retain** для сохранения внесенных изменений (Рис. 68).

После этого необходимо активировать третье окно с предполагаемой структурой переходного состояния (в противном случае будет сохраняться текущая активная структура) и сохранить файл с помощью стандартной для Windows команды **Save...** в меню **File** пакета прикладных программ GaussView аналогично сохранению молекул, которое мы рассматривали выше на стр. 30.

5. ПРИМЕР ПОДГОТОВКИ ГЕОМЕТРИЧЕСКИХ ДАННЫХ ВХОДНЫХ ФАЙЛОВ GAUSSIAN ДЛЯ ТЕОРЕТИЧЕСКОГО ИЗУЧЕНИЯ МЕХАНИЗМА РЕАКЦИИ ОТЩЕПЛЕНИЯ АЗОТИСТОЙ КИСЛОТЫ ОТ НИТРОЭТИЛЕНА

В заключение настоящего учебного пособия разберем подготовку геометрических данных для поиска минимумов и переходного состояния различными методами на конкретном примере – реакции отщепления азотистой кислоты от нитроэтилена:



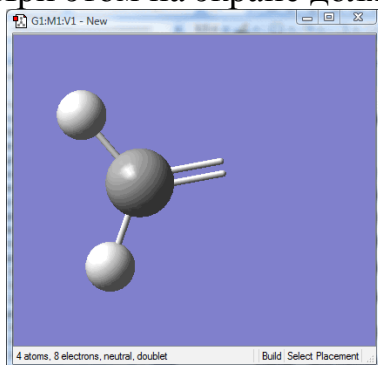
5.1. Построение структур реагентов и продуктов реакции отщепления азотистой кислоты от нитроэтилена

5.1.1 Построение молекулы нитроэтилена

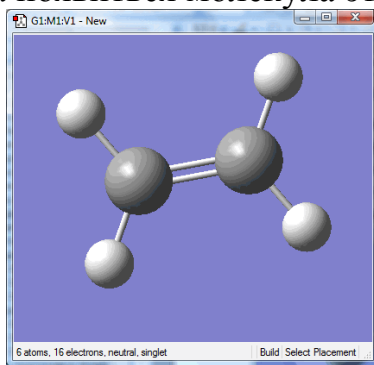
Для выбора элемента периодической системы Д.И. Менделеева необходимо открыть окно выбора элемента – **Element Fragments** (Рис. 4). Вызвать его можно двумя способами: 1) нажать кнопку текущего элемента (**Carbon Tetrahedral**, см. на рис. 1а) в окне меню; 2) нажать кнопку  или  в окне **Builder** (Рис. 2).

В открывшемся окне **Element Fragments** необходимо выбрать атом углерода С и его тип – трехвалентный (S-S-D) . После выбора элемента и его типа достаточно щелкнуть мышью по полю построения. При этом в нем появиться выбранный нами фрагмент (рис. 78а).

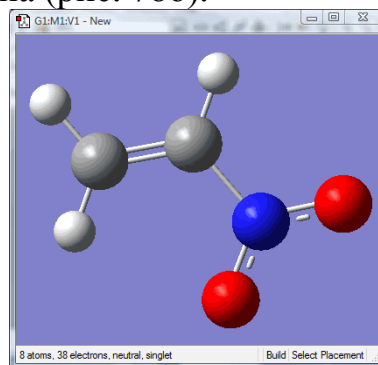
Для добавления второго атома углерода будущей молекулы нитроэтилена нужно щелкнуть левой кнопкой мыши по открытой двойной связи при атоме С. При этом на экране должна появиться молекула этилена (рис. 78б).



(а)



(б)



(в)

Рис. 78 – Этапы построения молекулы нитроэтилена в окне программы визуализации GaussView: (а) фрагмент вставленного трехвалентного (S-S-D) углерода; (б) молекула этилена, построенная из двух фрагментов трехвалентного (S-S-D) углерода; (в) замещение атома водорода на нитрогруппу в молекуле этилена.

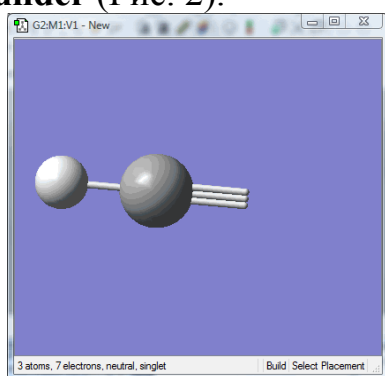
Теперь один из атомов водорода нам нужно заменить на группу NO_2 . Чтобы ее выбрать, необходимо нажать кнопку  в окне **Builder** (Рис. 2). Далее в открывшемся окне **R-Group Fragments** (Рис. 6) найти группу NO_2 , нажать соответствующую кнопку с ее изображением и заменить один из водородов в этилене, щелкнув по нему левой кнопкой мыши. Здесь надо отметить, что в поле образца должен быть выделен атом азота (см. главу «Подготовка геометрических данных с помощью программы GaussView»). Только в этом случае после щелчка левой кнопки мыши по одному из атомов водорода молекулы этилена в окне построения этот атом водорода заменится на группу NO_2 , и мы получим молекулу нитроэтилена (рис. 78в).

Молекула нитроэтилена построена и можно приступать к ее сохранению для дальнейшей оптимизации геометрии каким-либо квантово-химическим методом в программе Gaussian. Сохраняется файл с помощью стандартной для Windows команды **Save...** в меню **File** пакета прикладных программ GaussView одним из известных вам способов, которые мы рассматривали в главе «Способы сохранения геометрических данных в программе GaussView» на стр. 30.

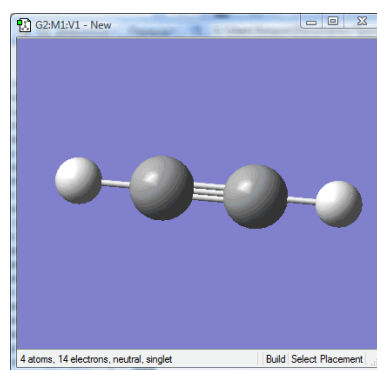
5.1.2 Построение молекулы ацетилена

Для того, чтобы открыть новое окно построения в GaussView необходимо выполнить команду **New $\Rightarrow$ Create Molecule Group** меню **File** или нажать сочетание клавиш **Ctrl+N** на клавиатуре.

Для выбора элемента периодической системы Д.И. Менделеева надо открыть окно выбора элемента – **Element Fragments** (Рис. 4). Вызвать его можно двумя способами: 1) нажать кнопку текущего элемента (**Carbon Tetrahedral**, см на рис. 1а) в окне меню; 2) нажать кнопку  или  в окне **Builder** (Рис. 2).



(а)



(б)

Рис. 79 – Этапы построения молекулы ацетилена в окне программы визуализации GaussView: (а) фрагмент вставленного двухвалентного (S-T) углерода; (б) молекула ацетилена, построенная из двух фрагментов двухвалентного (S-T) углерода.

В открывшемся окне **Element Fragments** необходимо выбрать атом углерода C и его тип – двухвалентный (S-T) . После выбора элемента и его

типа достаточно щелкнуть мышью по полю построения. При этом в нем появиться выбранный нами фрагмент (рис. 79а).

Для добавления второго атома углерода будущей молекулы ацетилена нужно щелкнуть левой кнопкой мыши по открытой тройной связи при атоме С. При этом на экране должна появиться молекула ацетилена (рис. 79б).

Молекула ацетилена построена и можно приступить к ее сохранению для дальнейшей оптимизации геометрии каким-либо квантово-химическим методом в программе Gaussian. Сохраняется файл с помощью стандартной для Windows команды **Save...** в меню **File** пакета прикладных программ GaussView одним из известных вам способов, которые мы рассматривали в главе «Способы сохранения геометрических данных в программе GaussView» на стр. 30.

5.1.3 Построение молекулы азотистой кислоты

Для того, чтобы открыть новое окно построения в GaussView необходимо выполнить команду **New** $\Rightarrow$ **Create Molecule Group** меню **File** или нажать сочетание клавиш **Ctrl+N** на клавиатуре.

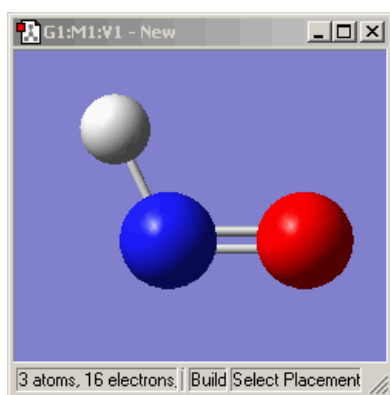
Построение молекулы HONO удобнее начать с нитрозогруппы --N=O , которую можно найти в окне **R-Group Fragments** (Рис. 6), которое открывающееся при нажатии кнопки  в окне **Builder** (Рис. 2). Выбрав ее, нужно щелкнуть левой кнопкой мыши по полю построения. При этом в нем появиться фрагмент H-N=O (рис. 80а).

Далее в этом фрагмента атом водорода необходимо заменить на атом кислорода.

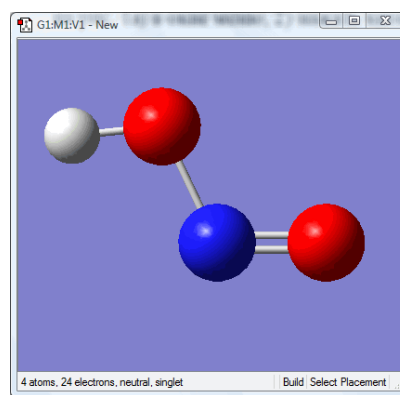
Для выбора элемента периодической системы Д.И. Менделеева необходимо открыть окно выбора элемента – **Element Fragments** (Рис. 4). Вызвать его можно двумя способами: 1) нажать кнопку текущего элемента (**Carbon Tetrahedral**, см. на рис. 1а) в окне меню; 2) нажать кнопку  или



в окне **Builder** (Рис. 2).



(а)



(б)

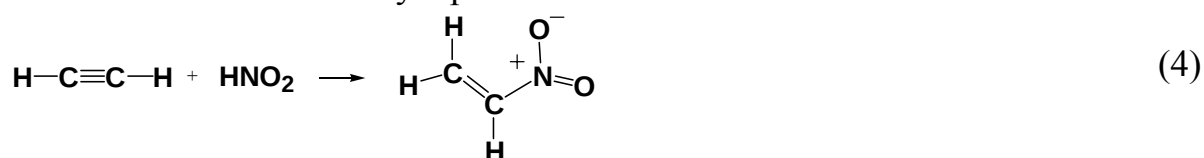
Рис. 80 – Этапы построения молекулы азотистой кислоты в окне программы визуализации GaussView: (а) фрагмент нитрозогруппы; (б) замещение атома водорода во фрагменте H-NO тетравалентным ксилородом.

В открывшемся окне **Element Fragments** необходимо выбрать атом кислорода O, его тип – тетравалентный  и щелкнуть левой кнопкой мыши в окне построения по атому водорода группы HNO. При этом на экране должна появиться молекула азотистой кислоты H-O-N=O (рис. 80б).

Молекула азотистой кислоты построена и можно приступить к ее сохранению для дальнейшей оптимизации геометрии каким-либо квантово-химическим методом в программе Gaussian. Сохраняется файл с помощью стандартной для Windows команды **Save...** в меню **File** пакета прикладных программ GaussView одним из известных вам способов, которые мы рассматривали в главе «Способы сохранения геометрических данных в программе GaussView» на стр. 30.

5.2. Построение структуры комплекса продуктов реакции отщепления азотистой кислоты от нитроэтилена

Обратная реакция отщеплению азотистой кислоты от нитроэтилена – процесс присоединения молекулы азотистой кислоты по тройной связи ацетилена – является бимолекулярной:



Поэтому, прежде, чем приступить к подготовке геометрических данных входных файлов Gaussian для поиска переходных состояния, необходимо создать комплекс продуктов реакции (3) или реагентов реакции (4).

Для начала надо представить, как будет протекать присоединение. Молекулы должны сориентироваться в пространстве так, чтобы в ходе реакции атом водорода азотистой кислоты присоединился к одному атому углерода ацетилена,

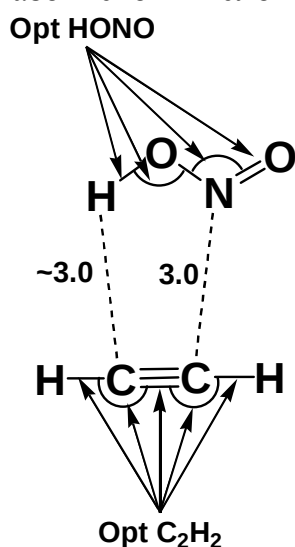


Рис. 81 – Структура гипотетического расположения продуктов реакции отщепления азотистой кислоты от нитроэтилена (3).

а атом азота – к другому. При этом должно происходить минимум структурных изменений. Выполнение последнего условия способствует выполнению условию минимальных энергетических затрат в ходе химической реакции.

Гипотетическое расположение продуктов реакции (3) представлено на рис. 81. Геометрические параметры двух фрагментов должны полностью совпадать с оптимизированными геометрическими параметрами ацетилена и HNO₂ и располагаться друг от друга примерно на расстоянии 3 Å.

Для построения комплекса воспользуемся программой визуализации GaussView.

Для этого на экране нужно открыть оптимизированные геометрии двух продуктов реакции (3) – ацетилена и азотистой кислоты (рис. 82).

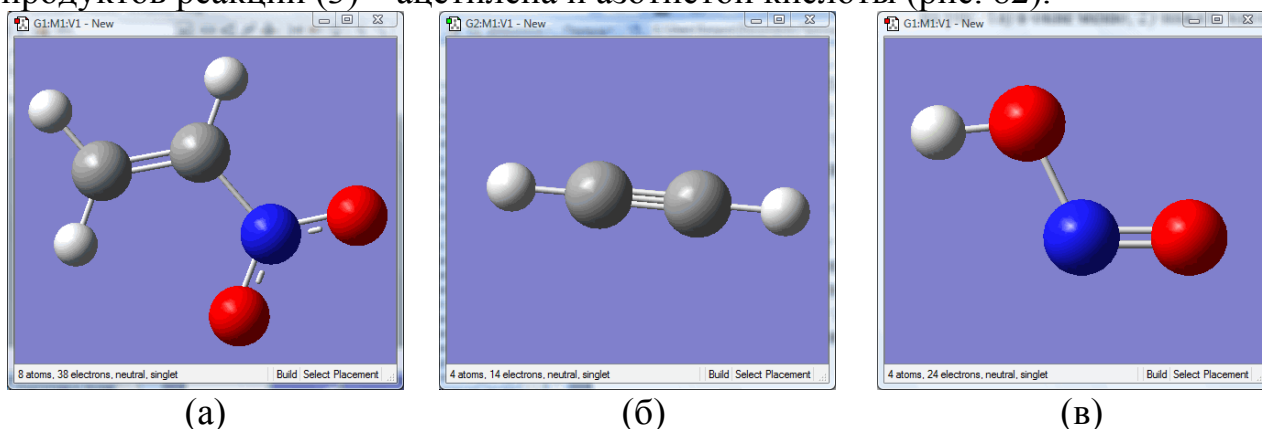


Рис. 82 – Оптимизированные геометрические параметры реагентов (а) и продуктов (б), (в) реакции отщепления азотистой кислоты от нитроэтилена.

Используя кнопку выделения молекулы  на панели инструментов или окна **Builder** (рис. 2), которое открывается, если установить галочку напротив команды **Builder** меню **View**, нужно выделить одну из структур продуктов, например HONO (рис. 83). Выделенную структуру далее необходимо скопировать с помощью команды **Copy** меню **Edit** или нажатия сочетания клавиш **Ctrl+C** на клавиатуре. После выполнения команды копирования выделение структуры должно сняться автоматически, а сама структура появиться в качестве образца на сером поле образца (рис. 31). Если автоматического снятия выделения структуры не произошло, это можно выполнить самостоятельно с помощью кнопки  на панели инструментов или окна **Builder** (рис. 2).

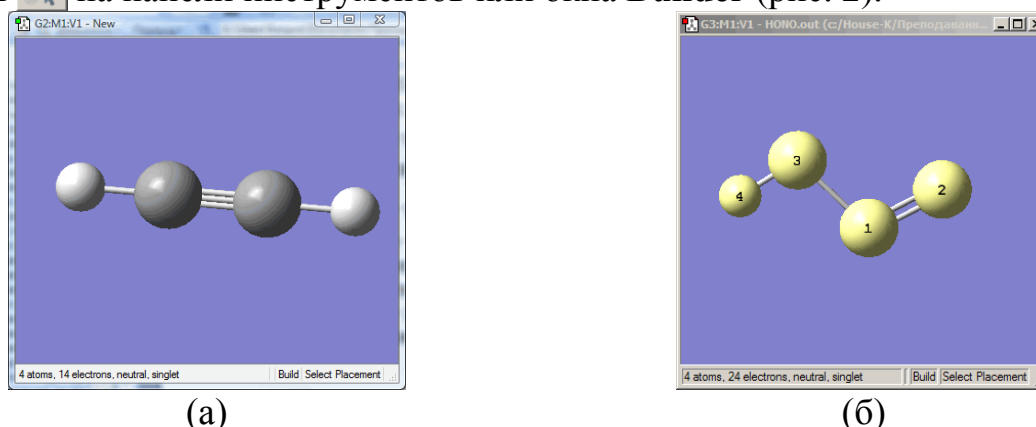


Рис. 83 – Оптимизированные структуры продуктов реакции отщепления азотистой кислоты от нитроэтилена. Выделение молекулы азотистой кислоты.

Скопированная структура появляется в поле «образца» окна меню и команд GaussView (рис. 84). Этот образец можно теперь вставить в любое окно простым щелчком левой кнопки мыши по полю построения.

Далее нужно перейти в окно со структурой ацетилена и добавить (щелкнуть левой кнопкой мыши) к нему скопированную структуру азотистой кислоты (рис. 84).

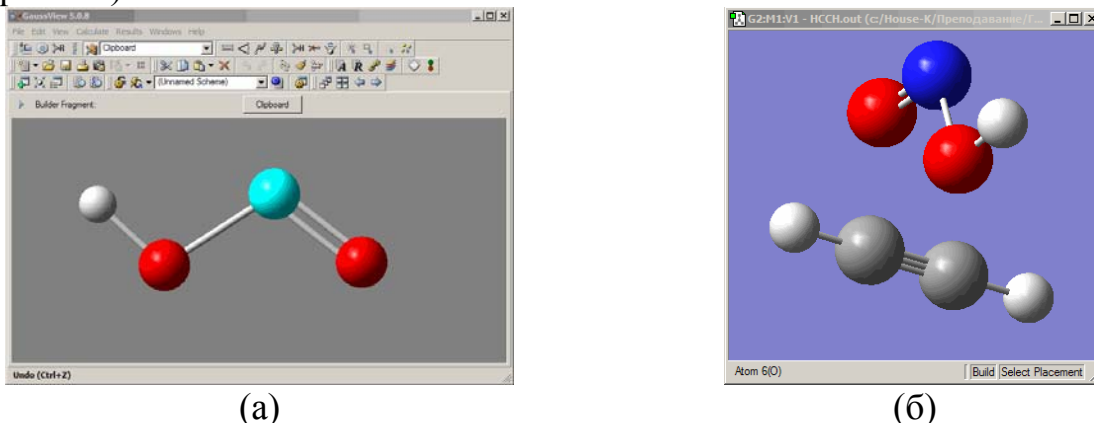


Рис. 84 – Поле образца со скопированной структурой азотистой кислоты (а) и окно с добавленной структурой HONO к ацетилену.

Теперь необходимо внести изменения в значения геометрических параметров комплекса в соответствии с нашими предположениями (рис. 81).

Несвязанные фрагменты HONO и C_2H_2 будущего комплекса сначала можно примерно сориентировать относительно друг друга с помощью мыши и клавиатуры. Для разворота фрагмента HONO относительно ацетиленового фрагмента необходимо нажать клавишу **Alt** на клавиатуре, не отпуская ее, подвести курсор мыши к структуре азотистой кислоты, нажать левую кнопку мыши и подвигать курсор до необходимого разворота. Для перемещения фрагмента HONO относительно ацетиленового фрагмента необходимо нажать на клавиатуре сочетание клавиш **Shift+Alt**, не отпуская его, подвести курсор мыши к структуре азотистой кислоты, нажать левую кнопку мыши и подвигать курсор до необходимого положения (рис. 85).

После предварительной ориентации HONO и C_2H_2 остается отредактировать значения геометрических параметров в соответствии с нашей гипотезой (рис. 81).

Сначала установим длину связи CN в комплексе. Для этого необходимо нажать кнопку  и с помощью левой кнопки мыши выделить два атома: C – во фрагменте ацетилена и N – во фрагменте азотистой кислоты. В открывшемся диалоговом окне **Bond Semichem SmartSlide (tm)** в секции **Bond Type**, которая управляет визуальным представлением типа связи на экране, но не изменяет фактического расстояния при смене его типа, устанавливается тип связи ---- (рис. 85). В этом же диалоговом окне **Bond Semichem SmartSlide (tm)** в белом поле нужно задать длину прорисованной связи C-N $3\text{ \AA}$ и нажать кнопку **Ok**.

Также можно прорисовать связь CH. Для этого нужно выполнить те же действия, что и для связи CN за тем лишь исключением (рис. 85), что не устанавливать значение $3\text{ \AA}$.

После того, как установлена связь между фрагментами, остается внести изменения в двугранные углы так, чтобы структура комплекса была плоской.

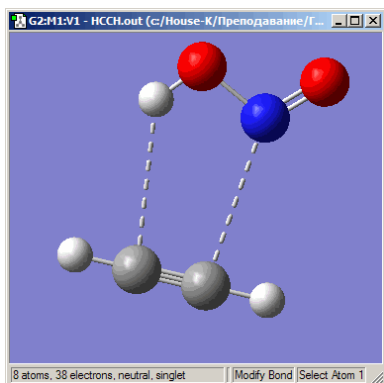


Рис. 85 – Структура комплекса HSCCH...HONO с прорисованными между фрагментами связями C---H и C---N.

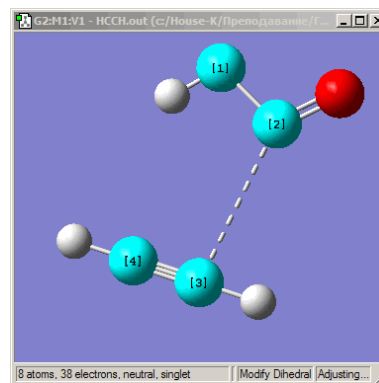


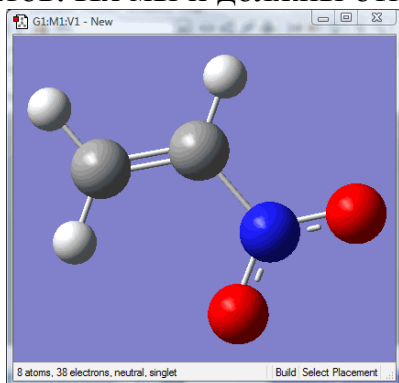
Рис. 86 – Структура комплекса HSCCH...HONO с выделенным двугранным углом ONCC.

Для этого необходимо нажать кнопку  и с помощью левой кнопки мыши выделить четыре атома О (связанный с атомом водорода) и N – в азотистой кислоте, С и С – в ацетилене (рис. 86). В открывшемся диалоговом окне (рис. 38) в белом поле надо установить значение 0 и нажать кнопку **Ok**.

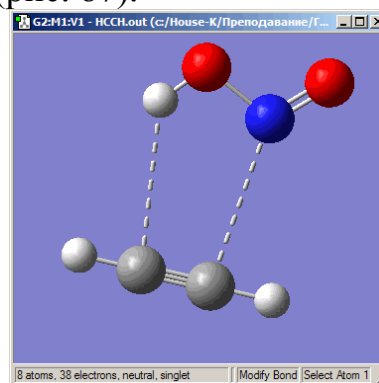
Структура комплекса построена и можно приступить к ее сохранению для подготовки геометрических данных поиска переходных состояний. Сохраняется файл с помощью стандартной для Windows команды **Save...** в меню **File** пакета прикладных программ GaussView одним из известных вам способов, которые мы рассматривали в главе «Способы сохранения геометрических данных в программе GaussView» на стр. 30.

5.3. Задание геометрических данных для поиска переходного состояния реакции отщепления азотистой кислоты от нитроэтилена

Для подготовки геометрических данных для поиска переходного состояния любым методом (квадратичного синхронного транзита QST2 и QST3, прямого поиска переходного состояния) нам понадобится две структуры – оптимизированная структура нитроэтилена и структура построенного нами комплекса продуктов. Их мы и должны открыть на экране (рис. 87).



(а)

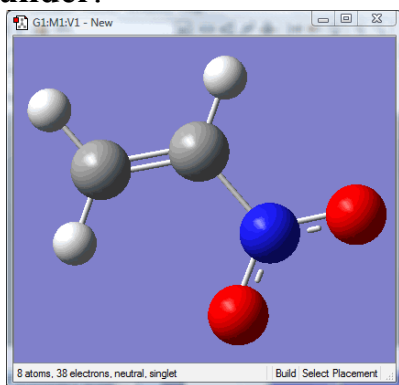


(б)

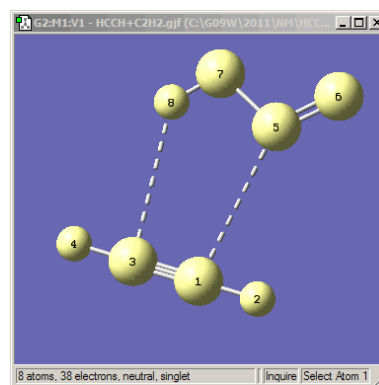
Рис. 87 – Структуры реагента (а) и комплекса продуктов (б) реакции отщепления азотистой кислоты от нитроэтилена.

5.3.1 Задание и сохранение структур реагента и комплекса продуктов реакции отщепления азотистой кислоты от нитроэтилена в одном файле для поиска переходного состояния методом квадратичного синхронного транзита QST2

Используя кнопку выделения молекулы  на панели инструментов или окна **Builder**, которое открывается, если установить галочку напротив команды **Builder** меню **View**, необходимо выделить одну из структур, например, комплекс продуктов (рис. 88). Выделенную структуру нужно скопировать с помощью команды **Copy** меню **Edit** или нажатия сочетания клавиш **Ctrl+C** на клавиатуре. После выполнения команды копирования выделение структуры должно сняться автоматически, а сама структура появиться в качестве образца в сером поле образца. Если после копирования структуры выделение не снялось автоматически, его можно снять нажатием кнопки  панели инструментов или окна **Builder**.



(a)



(б)

Рис. 88 – Структуры реагента (а) и комплекса продуктов (б) реакции отщепления азотистой кислоты от нитроэтилена. Выделение структуры комплекса.

Дальше необходимо перейти в окно с молекулой нитроэтилена и выполнить вставку структуры с помощью команды **Edit** $\Rightarrow$ **Paste** $\Rightarrow$ **Add to Molecule Group** (рис. 71) или нажатия комбинации клавиш **Ctrl+V** на клавиатуре. Окно со второй молекулой (скопированной) после вставки ее в первое окно можно закрыть.

Окно со вставленной структурой видоизменяется. В левом верхнем углу окна появляется информация о количестве структур 2 и номер текущей структуры  2 of 2  показанной на экране.

Для удобства можно вывести на экран обе структуры, нажав кнопку  окна построения. Структуры в подокнах можно развернуть и подвинуть так, чтобы было удобно отслеживать нумерацию атомов (напомним, что она должна быть одинаковой в обеих структурах). Переключение между подокнами осуществляется щелчком мыши по их заголовкам.

Если на экране подокна маленькие и неудобно отслеживать информацию, можно растянуть общее поле с помощью левой кнопки мыши, схватив ее за

нижний правый угол окна и потянув за него до необходимого размера. Затем выполнить команду **Fit**, расположенную в выпадающем меню справа от кнопки  (рис. 72).

Один из вариантов результата выполнения последовательности этих действий вы можете видеть на рис. 89.

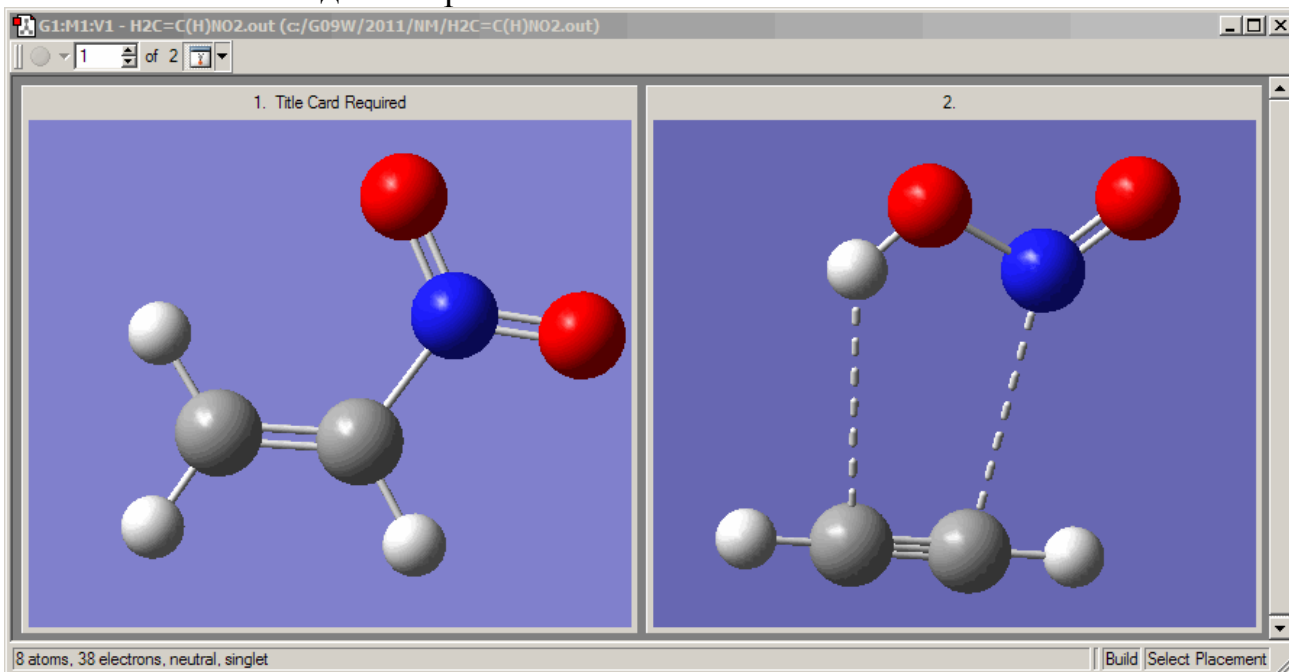


Рис. 89 – Окно построения GaussView после вставки второй структуры, выведения на экран обеих структур нажатием кнопки  и растяжения области построения.

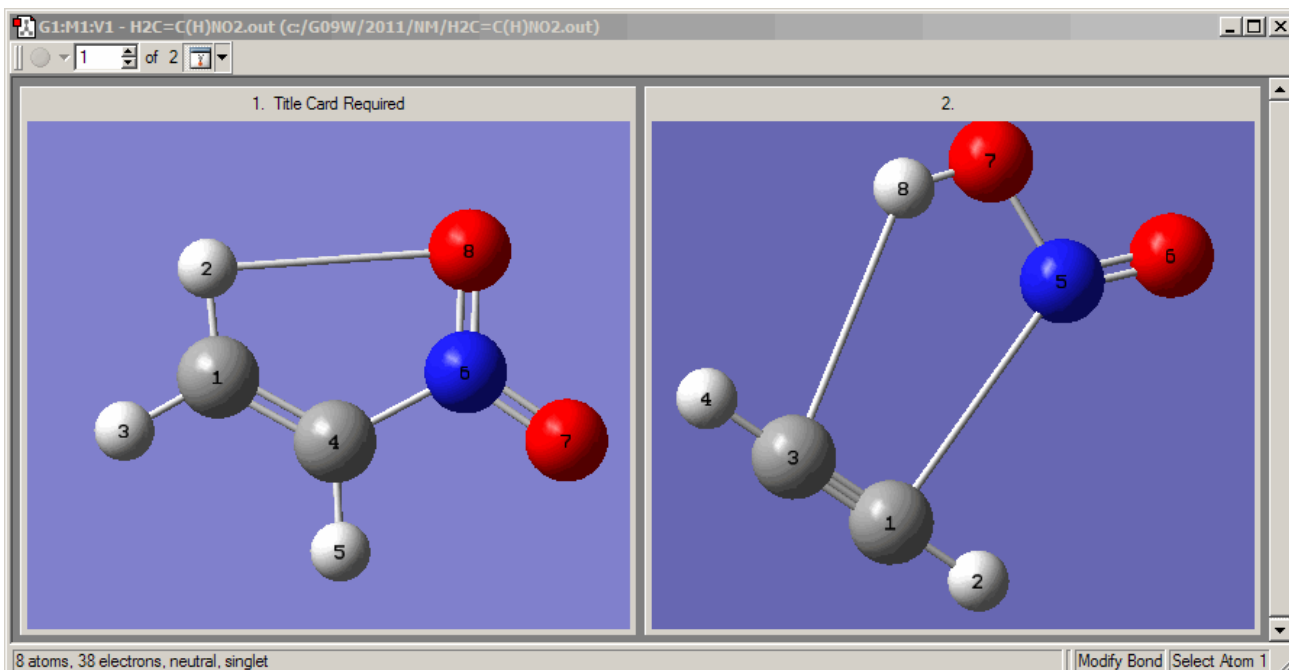


Рис. 90 – Нумерация атомов в структурах после вставки комплекса продуктов реакции (3) в окно построения и обозначение реакционного центра.

Для удобства отслеживания нумерации в двух структурах, нужно вывести ее на экран и обозначить реакционный центр.

Для включения нумерации атомов на экране необходимо поставить галочку напротив поля **Labels** в меню **View**.

К реакционному центру процесса (3) должны принадлежать атомы С, С, N, O и переносимый атом Н от атома углерода к атому кислорода нитрогруппы. Поэтому в нитроэтилене мы должны указать дополнительно образующуюся связь НО. В комплексе разрывающиеся связи СН и СN мы уже обозначили пунктиром, но для автоматической перенумеровки лучше указать их тип – «одинарный».

Для этого необходимо нажать кнопку  и с помощью левой кнопки мыши сначала в нитроэтилене выделить два атома: Н, который переносится от атома С к атому О и О в нитрогруппе, к которому осуществляется перенос. В открывшемся диалоговом окне **Bond Semichem SmartSlide (tm)** в секции **Bond Type**, которая управляет визуальным представлением типа связи на экране, но не изменяет фактического расстояния при смене его типа, устанавливается тип связи «одинарный». Затем, то же нужно проделать и для связей СН и СN в комплексе (рис. 90).

Автоматическую перенумеровку атомов можно выполнить в окне **Connection Editor** (Рис. 57), которое открывается с помощью команды **Connection** меню **Edit** (Рис. 54) или нажатия кнопки  на панели инструментов. В окне **Connection Editor** необходимо нажать кнопку **Enable Autofixing** (при этом она поменяется на кнопку **Disable Autofixing**). Проверить соответствие номеров атомов в двух структурах можно нажатием кнопки вверх-вниз или введением номера атома в поле **Reference atom** . Соответствующие атомы выделяются в обоих подокнах (рис. 91).

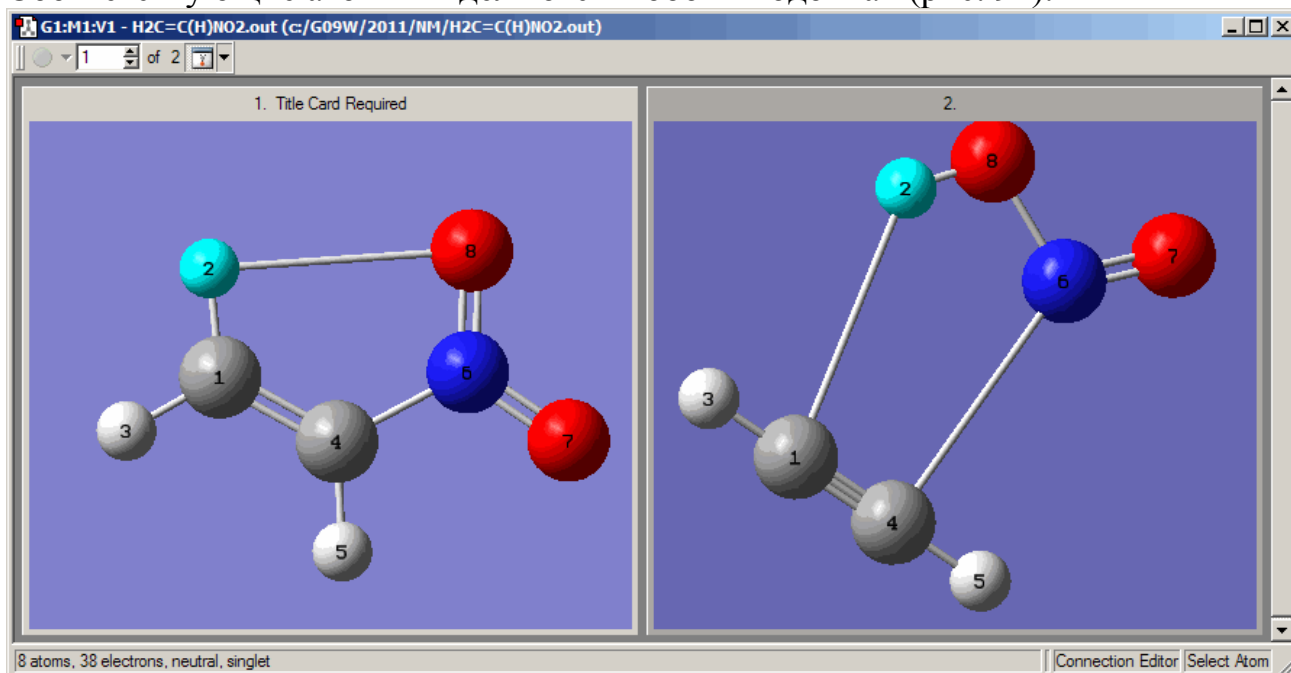


Рис. 91 – Нумерация атомов в структурах реагента и комплекса продуктов реакции (3) после перенумеровки с помощью окна **Connection Editor**.

Как видно из рис. 91 автоматическая нумерация атомов прошла успешно и порядок атомов совпадает в обеих структурах.

Можно приступить к сохранению файла, если мы не хотим использовать z-матрицы (см. главу «Задание и сохранение двух геометрий химических соединений в одном файле для поиска переходного состояния мономолекулярной реакции методом квадратичного синхронного транзита QST2 с помощью программы *визуализации GaussView*»). На данном этапе мы можем сохранить геометрии химических структур только в виде декартовых координат. Для сохранения в виде z-матриц нужно выполнить дополнительные действия по выверению номеров опорных атомов в z- матрицах химических соединений в окне **Atom List Editor** (см. выше на 51).

Чтобы GaussView сохранил обе структуры в одном файле, необходимо зайти в окно **Gaussian Calculation Setup**, которое открывается выполнением одноименной команды меню **Calculate** или нажатием комбинации клавиш **Ctrl+G** или кнопки  на панели инструментов. В этом окне на вкладке **Job Type** в выпадающем меню выбрать оптимизацию (**Optimization**) или оптимизацию и расчет частот (**Opt+Freq**), в поле **Optimize to a** указать **TS (QST2)** и нажать кнопку **Retain** для сохранения внесенных изменений (Рис. 62).

После этого можно сохранять файл с помощью стандартной для Windows команды **Save...** в меню **File** пакета прикладных программ GaussView (см. выше на стр. 30).

5.3.2 *Задание и сохранение структур реагента, комплекса продуктов и предполагаемого переходного состояния реакции отщепления азотистой кислоты от нитроэтилена в одном файле для поиска переходного состояния методом квадратичного синхронного транзита QST3*

Если файл, созданный для поиска переходного состояния реакции отщепления азотистой кислоты от нитроэтилена методом QST2 (см. подглаву «Задание и сохранение структур реагента и комплекса продуктов реакции отщепления азотистой кислоты от нитроэтилена в одном файле для поиска переходного состояния методом квадратичного синхронного транзита QST2»), запустить в расчет, то программа выдаст ошибку:

```
New curvilinear step not converged.
```

```
***** Convergence failure in GTrans *****
```

```
Try using 3 structures as input for
```

```
QST transition state search
```

```
Error termination via Lnk1e in C:\G09W\l101.exe at Fri Jun 07 16:05:16 2013.
```

Это значит, что мы должны использовать другой метод поиска переходного состояния – метод квадратичного синхронного транзита QST3 или метод прямого поиска переходного состояния.

Для того, чтобы построить предполагаемую структуру переходного состояния, мы сначала должны оценить тепловой эффект реакции.

В табл. 3 представлены данные о рассчитанных с помощью Gaussian методом РМ3 термодинамических характеристиках нитроэтилена, ацетилена и азотистой кислоты. Согласно этим данным энтальпия реакции (3) будет равна 111.9 кДж/моль, т.е. реакция сильно эндотермическая (рис. 92). Следовательно, согласно постулату Хэммонда переходное состояние должно быть значительно смещено по координате реакции в сторону продуктов.

Таблица 3. Термодинамические характеристики нитроэтилена, ацетилена и азотистой кислоты

	$\Delta H_{f,298}^0$, кДж/моль	$\Delta G_{f,298}^0$, кДж/моль	ΔS , Дж/моль*К
C ₂ H ₃ NO ₂	141.1	189.9	335.3
C ₂ H ₂	273.6	248.3	215.7
HONO	-20.7	9.7	266.2

Для задания исходного файла Gaussian поиска переходного состояния методом квадратичного синхронного транзита QST3 с помощью программы визуализации GaussView необходимо выполнить последовательно те же действия вплоть до задания типа расчета и сохранения, что и в случае использования метода QST2, то есть:

1. открыть файлы структур реагентов и комплексов продуктов;
2. выделить и скопировать одну из структур и вставить ее в окно с другой;
3. перенумеровать (если есть необходимость) атомы одинаково для обеих структур реагента и комплекса продуктов;
4. отредактировать z-матрицы химических соединений так, чтобы символьные части для обеих структур были идентичными (в случае, если поиск переходного состояния будет проводиться в этой системе координат).

Все это подробно было описано в подглаве «Задание и сохранение структур реагента и комплекса продуктов реакции отщепления азотистой кислоты от нитроэтилена в

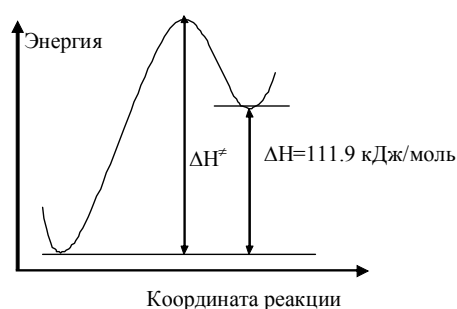


Рис. 92 – Энергетический профиль реакции отщепления азотистой кислоты от нитроэтилена.

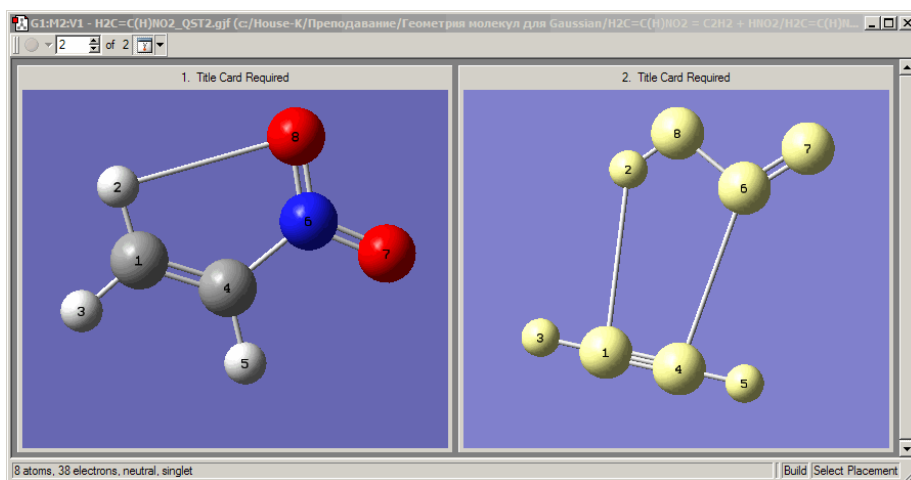


Рис. 93 – Выделение структуры комплекса продуктов реакции отщепления азотистой кислоты от нитроэтилена (3) с помощью кнопки выделения молекулы  на панели инструментов или окна **Builder** программы визуализации GaussView.

одном файле для поиска переходного состояния методом квадратичного синхронного транзита QST2».

Предварительное выполнение этих всех пунктов позволит нам в дальнейшем не вносить изменения в номера атомов и z-матрицу третьей структуры.

Затем, используя кнопку выделения молекулы  на панели инструментов или окна **Builder**, которое открывается, если установить галочку напротив команды **Builder** меню **View**, необходимо выделить комплекс продуктов (реакция (3) сильно эндотермическая и структура переходного состояния должна быть ближе по структуре к продуктам реакции) (рис. 93). Выделенную структуру нужно скопировать с помощью команды **Copy** меню **Edit** или нажатия сочетания клавиш **Ctrl+C** на клавиатуре. После выполнения команды копирования выделение структуры должно сняться автоматически, а сама структура появиться в качестве образца в сером поле образца. Если после копирования структуры выделение не снялось автоматически, его можно снять нажатием кнопки  панели инструментов или окна **Builder**.

Дальше необходимо выполнить вставку структуры с помощью команды **Edit** ⇒ **Paste** ⇒ **Add to Molecule Group** или нажав комбинацию клавиш **Ctrl+V** на клавиатуре. *Будьте внимательны!!! При вставке структуры активным должно быть второе (по счету) подокно, чтобы вставляемая структура появлялась третьей.* Окно со вставленной структурой видоизменяется. В левом верхнем углу окна появляется информация о количестве структур (3) и номер текущей структуры  3 of 3 , показанной на экране.

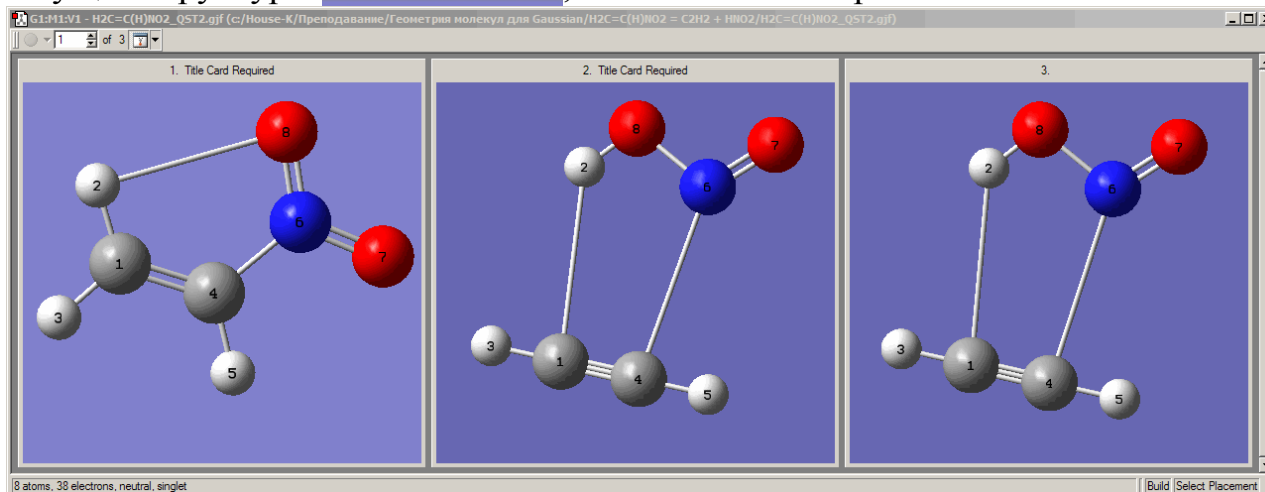


Рис. 94 – Вид окна построения GaussView после нажатия кнопки  и его трансформации в случае трех структур

Удобнее вывести на экран три структуры, нажав кнопку  окна построения (рис. 94). При этом молекулы в подокнах можно развернуть и подвинуть так, чтобы было удобно отслеживать нумерацию атомов. Напомним, что она должна быть одинаковой во всех трех структурах. Переключение между подокнами осуществляется щелчком мыши по их заголовкам. Проверить соответствие номеров атомов в двух структурах можно в окне **Connection Editor** (Рис.

73), которое открывается с помощью команды **Connection** меню **Edit** (Рис. 54) или нажатия кнопки  на панели инструментов.

Остается отредактировать геометрию третьей предполагаемой структуры переходного состояния в соответствии с постулатом Хэммонда. Напомним, реакция эндотермическая и структура продукта должна быть ближе по координате реакции к продуктам. В реакционный центр реакции (3) входит пять атомов – два атома углерода C^1 и C^4 , атомы азота N^6 , кислорода O^8 и водорода H^2 (рис. 94). В табл. 4 приведены геометрические параметры реагента, комплекса продуктов (структура комплекса зависит от того, как ее построили, однако параметры его фрагментов – ацетилен и азотистой кислоты должны быть взяты из оптимизированных значений) и предполагаемого переходного состояния.

Как уже не раз говорилось, однозначного рецепта, насколько смещать геометрические параметры при построении структуры переходного состояния в сторону реагентов или продуктов, нет. В табл. 4 показан один из вариантов формулы расчета геометрических параметров гипотетического переходного состояния реакции (3).

Таблица 4. Геометрические характеристики реакционного центра реагента (нитроэтилена), комплекса продуктов (азотистая кислота + ацетилен) и исходной структуры переходного состояния реакции отщепления азотистой кислоты от нитроэтилена (длины связи в Å, углы в градусах).

	Нитроэтилен	Комплекс продуктов	Исходные данные для поиска переходного состояния
$R(C^1-C^4)$	1.33	1.19	$(1.33 + 1.19)/2 - (1.33 - 1.19)/3 = 1.21$
$R(C^4-N^6)$	1.49	3.00	$(1.49 + 3.00 - 0.5)/2 = 2.0$
$R(N^6-O^8)$	1.22	1.38	$(1.22 + 1.38)/2 - (1.22 - 1.38)/3 = 1.35$
$R(O^8-H^2)$	2.64	0.95	$(2.64 + 0.95)/2 - (2.64 - 0.95)/3 = 1.23$
$R(C^1-H^2)$	1.09	2.90	По построению
$\angle C^1C^4N^6$	123.5	95.7	$(123.5 + 95.7)/2 - (123.5 - 95.7)/3 = 100.3$
$\angle C^4N^6O^8$	119.9	110.5	$(119.9 + 110.5)/2 - (119.9 - 110.5)/3 = 112.1$
$\angle N^6O^8H^2$	83.8	104.6	$(83.8 + 104.6)/2 - (83.8 - 104.6)/3 = 101.1$
$\angle O^8H^2C^1$	88.6	131.8	$(88.6 + 131.8)/2 - (88.6 - 131.8)/3 = 124.6$
$\angle H^2C^1C^4$	124.1	97.4	По построению
$\angle H^3C^1C^4$	121.5	180.0	$(121.5 + 180.0)/2 - (121.5 - 180.0)/3 = 170.3$
$\angle H^5C^4C^1$	121.3	180.0	$(121.5 + 180.0)/2 - (121.5 - 180.0)/3 = 170.3$

Связь C^4N^6 в разорванном виде должна быть не менее 3 Å, что мы предположили при построении комплекса продуктов (рис. 81). Если рассчитывать указанную связь для структуры гипотетического переходного состояния по той формуле, которая предложена в табл. 4 для других связей и углов, то получится значение 2.75 Å. Однако это значение длины связи слишком велико даже для переходного состояния. Атомы не будут «чувствовать» друг друга и, следовательно, реакция не пойдет. Поэтому для длины связи C^4N^6 структуры гипотетического переходного состояния берут, например, среднее значение между примерно 2.5 Å в комплексе продуктов (не меняя в самой структуре комплекса) и 1.49 Å в реагенте реакции (3).

Для длины связи C^1N^2 мы предлагаем, поскольку фрагменты комплекса были сориентированы уже ранее между собой, оставить то значение длины связи которое получится в результате внесения всех описанных ниже изменений. Поэтому для этой связи лучше указать тип связи **None** (рис. 95) в окне изменения длин связей **Bond Semichem SmartSlide (tm)** (рис. 13), открывающееся после щелчка мыши по кнопке  в окне **Builder** (Рис. 2) и выделения двух атомов, между которыми нужно изменить длину или тип связи.

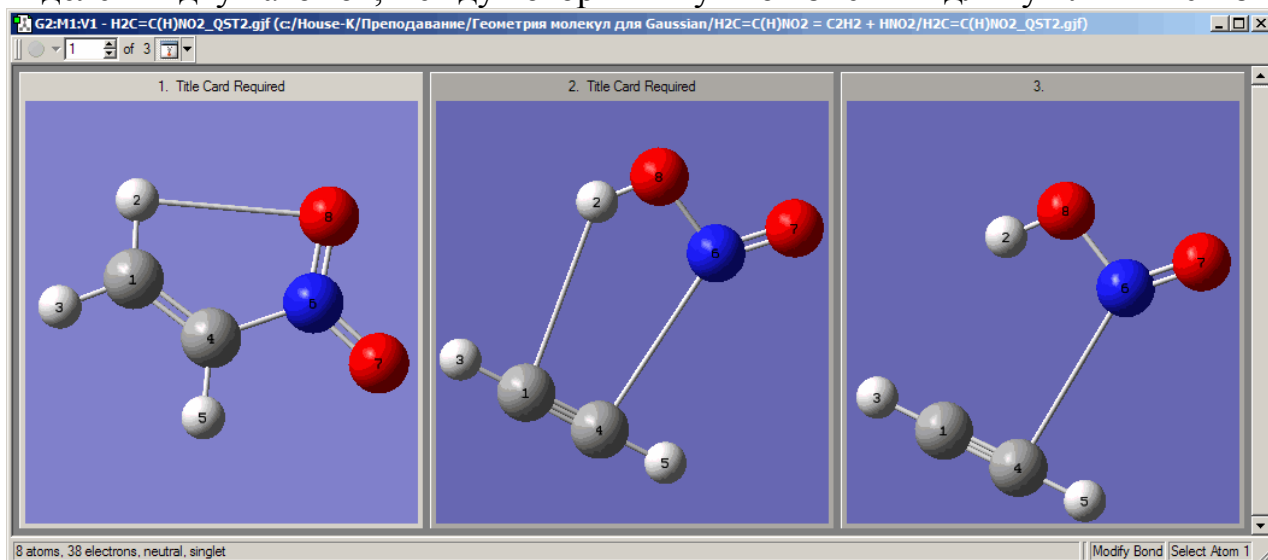


Рис. 95 – Вид окна построения GaussView после нажатия кнопки  и его трансформации в случае трех структур.

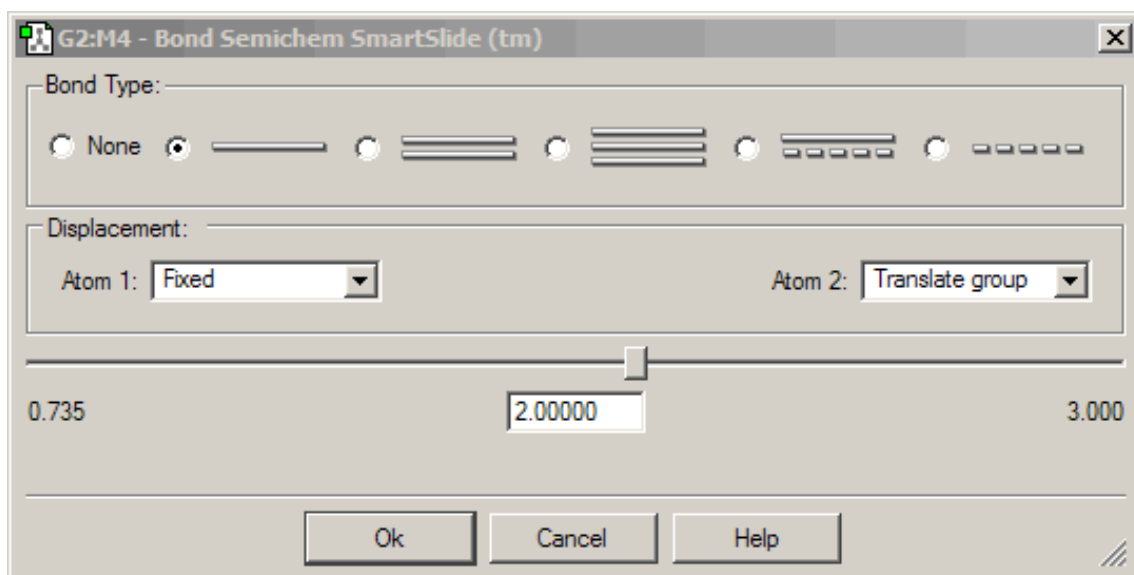


Рис. 96 – Фиксирование одного из атомов при внесении изменения в длину связи C^4N^6 гипотетического переходного состояния в окне **Bond Semichem SmartSlide (tm)** программы визуализации GaussView.

Для редактирования гипотетической структуры переходного состояния перейдем (щелчком по заголовку) в третье подокно.

Редактирование структуры начнем с изменения длин связи C^4N^6 . Для этого необходимо нажать кнопку  в окне **Builder** и затем выделить два атома C^4 и N^6 . В открывшемся диалоговом окне **Bond Semichem SmartSlide (tm)** (рис. 96), необходимо зафиксировать положение одного атома, лучше C^4 (**Atom 1** по порядку нашего выделения), в разделе **Displacement:** открытого диалогового окна, затем в белом поле внести значения 2.00 и нажать кнопку **Ok** для сохранения изменений. Те же действия надо выполнить для связей N^6O^8 , O^8H^2 и C^1C^4 , каждый раз фиксируя один из атомов (лучше первый в порядке написания) и внося соответствующие значения из табл. 4. Для связи H^2C^1 оставляем то значение, которое получается в процессе построения (рис. 97).

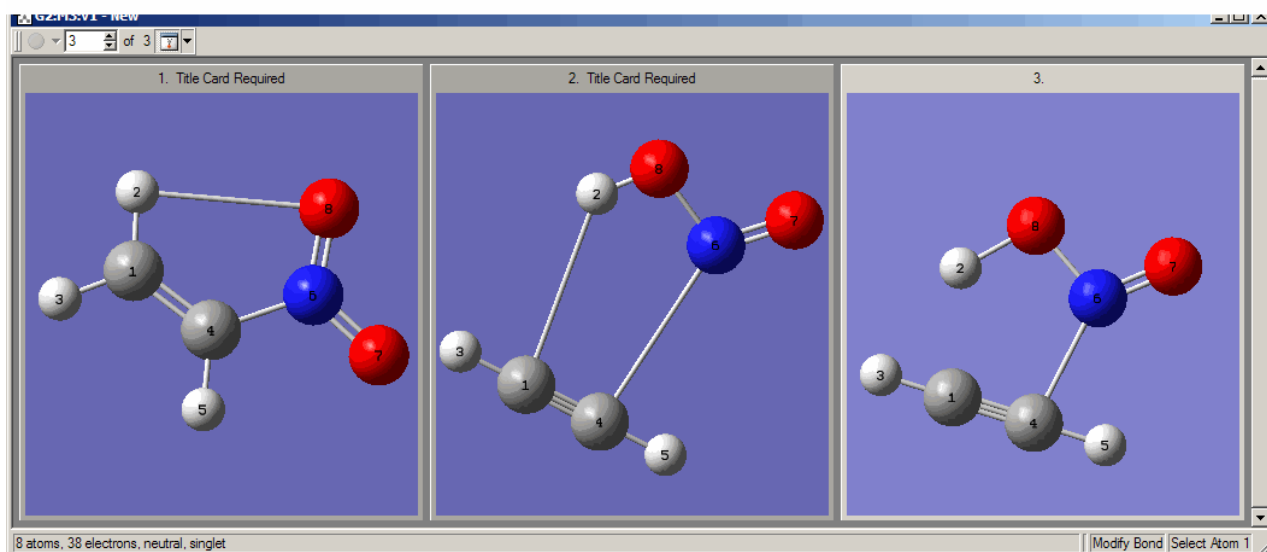


Рис. 97 – Вид структуры гипотетического переходного состояния (в третьем подокне) после внесения изменений в длины связи.

После внесения изменений в длины связи надо внести изменения в значения валентных углов. Начнем с угла $C^1C^4N^6$.

Для того, чтобы внести изменения в значение валентного угла $C^1C^4N^6$, необходимо нажать кнопку  в окне **Builder** и затем выделить три атома C^1 , C^4 и N^6 (Рис. 2). В открывшемся диалоговом окне **Angle Semichem SmartSlide (tm)** (рис. 98) лучше зафиксировать один из атомов, например C^1 (**Atom 1** по порядку нашего выделения), в разделе **Displacement** открытого диалогового окна. Затем в белом поле внести рас-

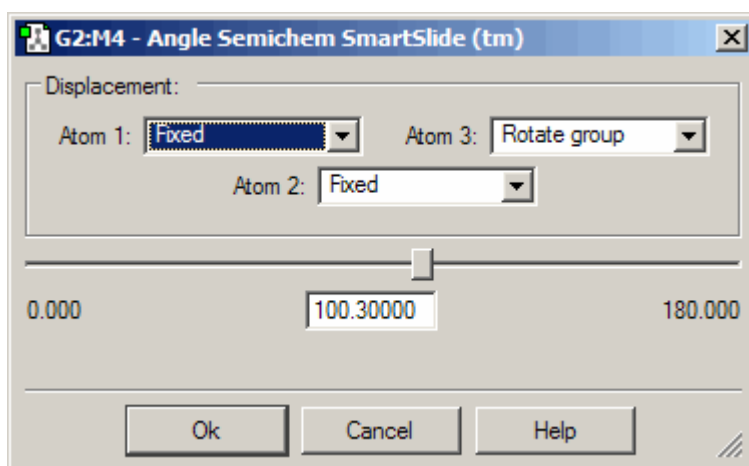


Рис. 98 – Фиксирование одного из атомов при внесении изменения в двугранный угол $C^1C^4N^6$ гипотетического переходного состояния в окне **Angle Semichem SmartSlide (tm)** программы визуализации GaussView

считанное нами значение для этого валентного угла (табл. 4) 100.3° и нажать кнопку **Ok** для сохранения изменений.

Те же действия надо выполнить для валентных углов $C^4N^6O^8$, $N^6O^8H^2$, $O^8H^2C^1$, $H^3C^1C^4$ и $H^5C^4C^1$ каждый раз фиксируя один из атомов (лучше первый в порядке написания) и внося соответствующие значения из табл. 4. Для угла $H^2C^1C^4$ оставляем то значение, которое получается в процессе построения.

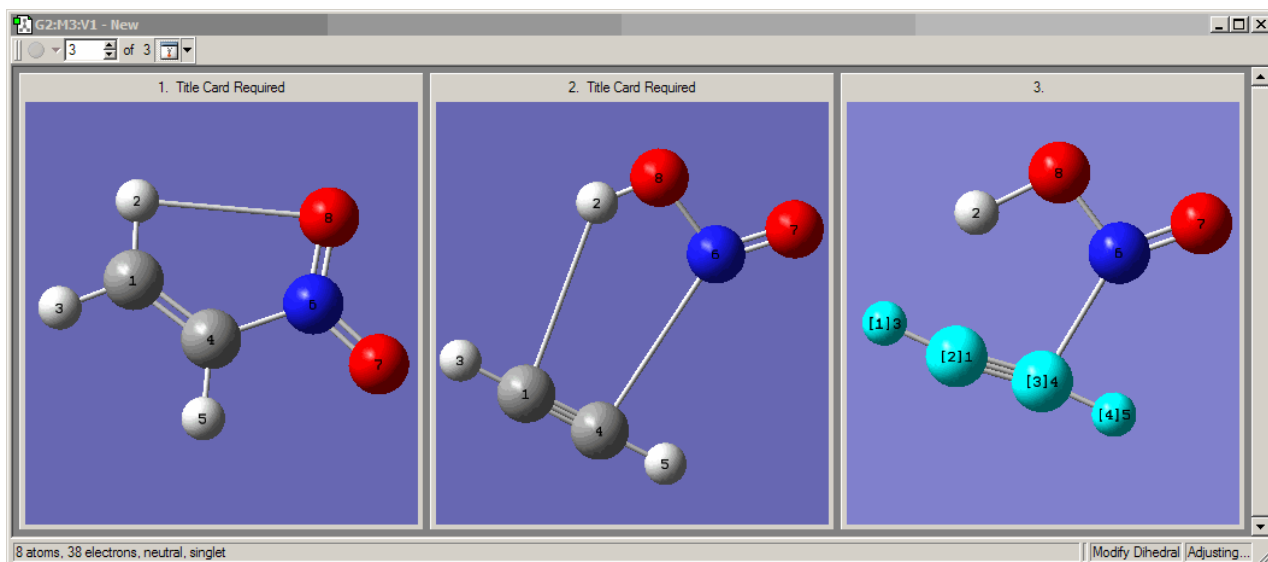


Рис. 99 – Вид структуры гипотетического переходного состояния (в третьем подокне) после внесения изменений в длины связи и валентных углов. Двугранный угол $H^3C^1C^4H^5$ равен 180° .

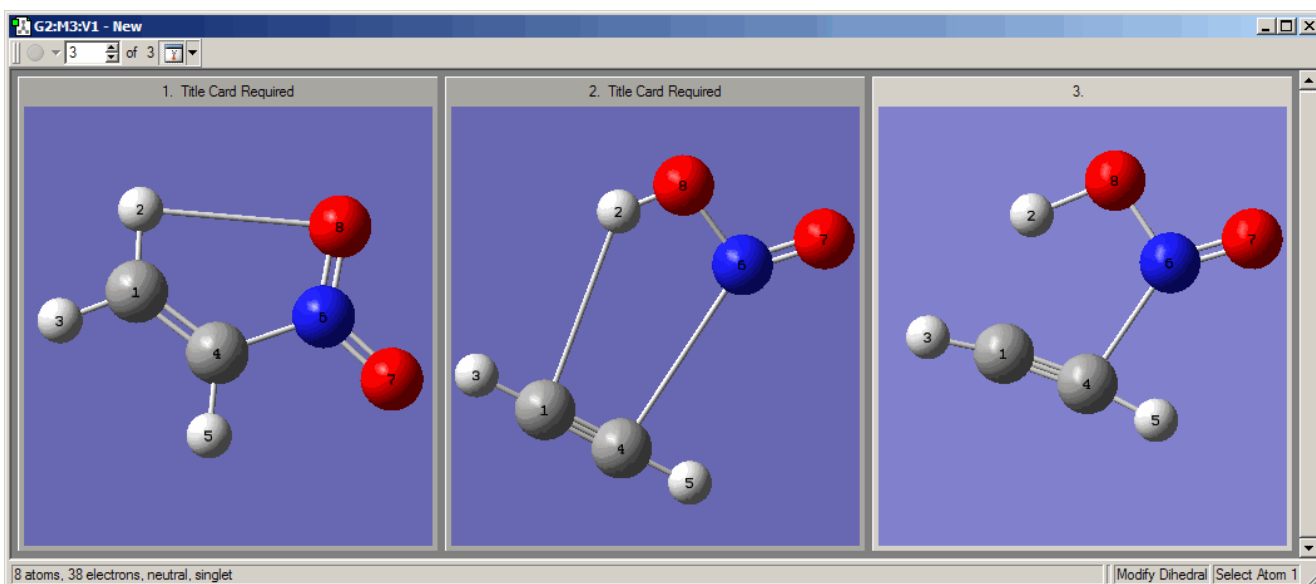


Рис. 100 – Вид структуры гипотетического переходного состояния (в третьем подокне) после внесения изменений в длины связи и валентных углов. Двугранный угол $H^3C^1C^4H^5$ равен 0° .

После внесения изменений в значения углов $H^3C^1C^4$ и $H^5C^4C^1$ один из атомов водорода H^3 или H^5 будет равен 180° и в открывшемся диалоговом окне **Dihedral Semichem SmartSlide (tm)** (рис. 15) в белом поле задать значение 0.

Полученная структура представлена на рис. 100.

После этого можно перейти к сохранению файла.

Чтобы GaussView сохранил все три структуры в одном файле, необходимо зайти в окно **Gaussian Calculation Setup**, которое открывается выполнением одноименной команды меню **Calculate** или нажатием комбинации клавиш **Ctrl+G** на клавиатуре или кнопки  на панели инструментов. В этом окне на вкладке **Job Type** в выпадающем меню надо выбрать оптимизацию (**Optimization**) или оптимизацию и расчет частот (**Opt+Freq**), в поле **Optimize to a** указать **TS (QST3)** и нажать кнопку **Retain** для сохранения внесенных изменений (Рис. 67).

После этого можно сохранять файл с помощью стандартной для Windows команды **Save...** в меню **File** пакета прикладных программ GaussView (см. выше на стр. 30).

5.3.3 Задание и сохранение структуры предполагаемого переходного состояния реакции отщепления азотистой кислоты от нитроэтилена для прямого поиска переходного состояния (TS)

После построения гипотетической структуры переходного состояния (см. подглаву «Задание и сохранение структур реагента, комплекса продуктов и предполагаемого переходного состояния реакции отщепления азотистой кислоты от нитроэтилена в одном файле для поиска переходного состояния методом квадратичного синхронного транзита QST3») эту структуру можно использовать для поиска переходного состояния методом прямого поиска (TS).

Чтобы GaussView сохранил только третью структуру (рис. 100), необходимо зайти в окно **Gaussian Calculation Setup**, которое открывается выполнением одноименной команды меню **Calculate** или нажатием комбинации клавиш **Ctrl+G** или кнопки  на панели инструментов. В этом окне на вкладке **Job Type** в выпадающем меню выбрать оптимизацию (**Optimization**) или оптимизацию и расчет частот (**Opt+Freq**) и в поле **Optimize to a** указать **TS (Berny)** и нажать кнопку **Retain** для сохранения внесенных изменений (Рис. 68).

После этого необходимо активировать третье подокно с предполагаемой структурой переходного состояния (в противном случае будет сохраняться текущая активная структура) и сохранить файл с помощью стандартной для Windows команды **Save...** в меню **File** пакета прикладных программ GaussView, которое мы рассматривали выше на стр. 30.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Этапы выполнения квантово-химического исследования механизмов химических реакций включают:

1. постановку задачи исследования механизма реакции, куда входит поиск литературы по заданной тематике, выбор метода расчета и т.д.;
2. оптимизацию структур реагентов и продуктов, расчет их энтальпий образования, а также энтальпии реакции;
3. поиск переходного состояния, идентификация переходного состояния (наличие одной отрицательной моды в матрице вторых производных);
4. доказательство принадлежности переходного состояния исследуемому процессу;
5. расчет термодинамических параметров реакции – энтальпии активации, энергии активации, энтропии активации и т.д.;
6. выводы о возможности или невозможности протекания исследуемого процесса.

Практически половина этих этапов требует от исследователей подготовки исходных геометрических данных. Надеемся, что настоящее учебное пособие поможет как начинающим, так и опытным пользователям в этом, казалось бы, не сложном, но имеющем множество нюансов, а также очень кропотливом процессе.

Мы намеренно не останавливаемся на ключевых словах, которые определяют тип и методы расчета, задаваемых во входных файлах Gaussian, выборе квантово-химического метода для исследования и т.д.. Это отдельная тема, требующая основательного подхода и написания специального учебного пособия, несмотря на уже имеющийся в литературе материал [1-6]. В будущем авторы работы планируют издание такого пособия, построенного, в основном, на материале своих исследований.

ЛИТЕРАТУРА

1. Frisch A., Foresman J.B. Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods. Second Edition. – Pittsburgh PA: Gaussian Inc., 1996. – 302 с.
2. Gaussian 09, Revision A.1, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, and D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.
3. Компьютерная технология квантово-химических расчетов с помощью программного пакета "GAUSSIAN": Метод. пособие / Казан.гос.технол.ун-т. Сост.: А.Н. Маслий, Е.М. Зуева, С.В. Борисевич, А.М. Кузнецов, М.С. Шапник. Казань, 2003. 88 с.
4. Бутырская Е.В. Компьютерная химия: основы теории и работа в программах Gaussian и GaussView. – М.: СОЛОН-ПРЕСС, 2011. – 224 с.
5. GaussView03 / Pittsburgh PA: Gaussian Inc., 2003 [<http://www.gaussian.com>]
6. Цирельсон В.Г. Квантовая химия. Молекулы, молекулярные системы и твердые тела: учебное пособие для вузов. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2010. – 496 с.