

Введение Роль теоретических исследований непрерывно возрастает из года в год. Возможности компьютерной техники и доступность многих современных квантово-химических программ позволяют использовать их пакеты для научной и учебной работы. Квантово-химические методы позволяют изучать физико-химические свойства, электронное и пространственное строение молекулярных систем в основном и возбужденном состоянии с точностью, сравнимой с данными экспериментальных методов, колебательные спектры, параметры электрических полей и распределения электронной плотности, исследовать механизмы реакций. Использование экспериментальных методов для получения перечисленных сведений об изучаемой системе связано с определенными трудностями, поскольку многие процессы складываются из целого ряда последовательных или синхронных элементарных стадий, а главное – время жизни промежуточных продуктов очень короткое (10⁻¹¹-10⁻¹³ секунды). Для каждой элементарной стадии должны быть известны структура и энергия реагентов, продуктов и разделяющего их переходного состояния (ПС). Сведения о реагентах и продуктах могут быть получены из эксперимента, а единственным источником исследования ПС служат квантово-химические расчеты. Совместное использование квантово-химических расчетов и экспериментальных методов приводит к получению новых данных и позволяет проверить и правильно интерпретировать результаты эксперимента, существенно дополнив их.

Основная часть В ФГБОУ ВПО «КНИТУ» изучению основ квантово-химических методов расчета (преимущественно программа «Gaussian») уделяется внимание на кафедрах неорганической химии и катализа [1-3]. Сравнительно недавно на кафедре ТНВМ в рамках дисциплины «Наноструктурные катализаторы химических реакций» студентам старших курсов начали преподаваться основы работы с квантово-химической программой «Природа» для изучения кинетики каталитических реакций. Данная программа разработана в МГУ им. В.М.Ломоносова (авторы Д.Н. Лайков и Ю.А. Устынюк), является одной из малотребовательных, быстродейственных программ для DFT-расчётов и весьма доступна для пользователей [4, 5]. Важной предпосылкой успешного квантово-химического исследования является выбор метода расчета и базисного набора. Критерием правильности выбора используемого метода и базиса может служить сравнительный анализ литературных и расчетных параметров длин связей, валентных и двугранных углов, а также термодинамических параметров простых молекулярных систем или фрагментов сложных систем. Время расчета зависит от точности задания начальной геометрии системы. Следующим этапом расчетов является выбор начальной геометрии для поиска минимума, при этом длины связей и углы берутся, как правило, из экспериментальных данных. Перед студентами ставится задача оптимизации пространственного строения исходных реагентов и продуктов реакции: `task=optimize, saddle=0` (оптимизация не седловой точки). Более сложной задачей является задание начальной

геометрии для поиска ПС: $\text{task}=\text{optimize}$, $\text{saddle}=1$. В этом случае подсказкой может служить анализ разностей энтальпий образования реагентов и продуктов, т.е. тепловой эффект реакции и химическая интуиция. Если реакция экзотермическая, то строение ПС должно быть ближе по геометрической структуре к реагентам, в противном случае – к продуктам. Для подтверждения найденного ПС исследуемому процессу производятся спуски по пути реакции к реагентам и продуктам: $\text{task}=\text{IRC}$, $\text{back}=0$ (сканирование вдоль внутренней координаты реакции к продуктам реакции, при $\text{back}=1$ – к исходным реагентам). Этот расчет необходим для подтверждения, что найденное ПС лежит на поверхности потенциальной энергии (ППЭ) реакции превращения одного конформера в другой, т.е. связывает найденные локальные минимумы. Следовательно, спуск из ПС к реагентам и продуктам может являться прямым доказательством протекания реакции через найденное ПС. Таким образом, основными этапами исследования механизма реакции при заданном программном обеспечении, методе и базисе являются: оптимизация реагентов и продуктов реакции (критерием служит наличие всех положительных частот колебаний в матрице вторых производных), расчет их энтальпий образования, а также энтальпии реакции; поиск ПС, его идентификация (критерием служит наличие одной отрицательной частоты колебания в матрице вторых производных); сканирование вдоль внутренней координаты реакции к реагентам и продуктам реакции; расчет термодинамических параметров реакции – энтальпии активации, энергии активации, энтропии активации и т.д.; вывод о возможности или невозможности протекания исследуемого процесса. Результаты квантово-химических расчетов представляют собой файл с обширной численной информацией. Ориентироваться в полученных результатах и грамотно их использовать довольно сложная задача, особенно для начинающих исследователей. Для работы с большими выходными файлами и для визуализации результатов квантово-химических расчетов разработано значительное количество программ «помощников». Эти программы наглядно в трехмерном виде демонстрируют результаты расчета, позволяют проводить первичную обработку результатов и при необходимости подготовить исходный файл для последующих расчетов. Удобной программой визуализации результатов, полученных с использованием программы «Природа», является программа Chemcraft. Рабочее окно программы Chemcraft представлено на рис. 1. Все этапы расчета последовательно представлены в левой части рабочего окна программы. Так на рис. 1 (а) представлен результат оптимизации геометрических параметров для молекулы аммиака. Оптимизация включает 15 шагов, результаты оптимизации могут быть представлены и в графическом виде. На рис. 1 (б) представлен результат расчета вторых производных для оптимизированной молекулы аммиака. Как видно из рис. 1 (б) в матрице вторых производных отсутствуют мнимые силовые постоянные (частоты колебаний), что

свидетельствует о достижении локального минимума на поверхности ППЭ. Частоты валентных колебаний могут быть представлены в анимированном виде.

а б Рис. 1 – Результаты оптимизации пространственного строения молекулы аммиака и расчета вторых производных для оптимизированной молекулы. Как было сказано выше, химическая реакция состоит зачастую из нескольких элементарных стадий. И для каждой элементарной стадии должен быть проведен анализ по представленному алгоритму. Используя полученные результаты расчетов, строится диаграмма протекания химического процесса. На рис. 2 представлен пример такой диаграммы: процесс раскрытия циклической молекулы S8 – термическая активация элементной серы. Казалось бы, данный процесс является не сложным. Однако, как показали квантово-химические расчеты, процесс раскрытия циклической молекулы S8 протекает с образованием двух интермедиатов через два ПС [6, 7]. Существуют еще более сложные процессы, включающие десяток ПС. Исследования подобных процессов является интересной задачей, но в то же время трудно осуществимой в учебном процессе ввиду временных ограничений и недостатка вычислительных мощностей. Для исследования пространственного строения сложных молекулярных систем и механизмов химических процессов, содержащих тяжелые атомы, вычисления частот и интенсивности ИК- и КР-спектров, поляризуемости, магнитной восприимчивости, параметров, определяющих спектры ЭПР и ЯМР, дипольных моментов, поляризуемости и т.д. используется процедура распараллеливания вычислений и применение суперкомпьютеров.

Рис. 2 – Изображение процесса термической активации элементной серы S8

Такими возможностями пользуются аспиранты кафедры ТНВМ при подготовке диссертационных работ. Высокая производительность расчетов очень важна для исследователей, поскольку большие системы или высокая точность влекут за собой большой объем вычислений. Использование кластеров позволило существенно сократить вычислительные затраты. Заключение Теоретические исследования, в особенности квантово-химические расчеты, являются мощным инструментом в руках исследователей, позволяющим решать различные задачи. Это, с одной стороны, позволяет экономить время, затрачиваемое на исследование, с другой, дает возможность рассматривать системы с различных сторон, используя данные, которые не всегда можно получить экспериментально. Квантово-химические расчёты стали неотъемлемой частью как прикладных, так и фундаментальных научных исследований и с успехом применяются при разработке технологий неорганических веществ и материалов. Однако не стоит забывать о том, что использование квантово-химических программ требует квалифицированного обращения. Благодарность Авторы выражают признательность начальнику отделения информатизации А.Г.Шамову за получение навыков работы с квантово-химическими программами, предоставление компьютерных ресурсов для исследования сложных систем, что

обеспечивает широкое внедрение квантово-химических расчетов в образовательном процессе кафедры ТНВМ.