**Верификация оценок энергии нулевых колебаний из свойств межатомных поверхностей**

***Дубасова Е.В.1***

*Студент, 4 курс специалитета*

*1Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Высший химический колледж РАН, Москва, Россия*

*E-mail: dubasova.ek@gmail.com*

Несмотря на все возрастающую точность квантово-химических методов, проведение корректных оценок относительной стабильности молекул во многих случаях остается сложной задачей. Одним из «источников неопределенности» является энергия нулевых колебаний (zero-point vibrational energy, ZPVE). Чаще всего величина ZPVE определяется в рамках приближения Борна-Оппенгеймера – как разница между энергией нулевого колебательного уровня для седловой точки поверхности потенциальной энергии (ППЭ) и соответствующей электронной энергией. Таким образом, учет ZPVE требуется для корректного моделирования термодинамических и кинетических параметров любого химического процесса, описываемого через движение по ППЭ.

Расчет ZPVE для средних и больших систем оказывается чрезвычайно ресурсозатратным: даже в простом гармоническом приближении в общем случае для системы из n атомов требуется оценка не менее 3n-6 вторых производных электронной энергии. Именно поэтому в научном сообществе сохраняется интерес к поиску более простых способов оценки данной величины. Так, известны эмпирические схемы оценки ZPVE, основанные на правиле аддитивности [1,2], а также полуэмпирические схемы, учитывающие структурные характеристики анализируемых молекул [3,4].

На основании теории «Атомы в Молекулах» [5] (AIM), определяющей вклад межатомного связывания в свойства системы через свойства межатомных поверхностей, в нашей лаборатории был предложен следующий метод оценки ZPVE:

$$ZPVE\_{AIM}=\sum\_{i<j}^{}\sqrt{\frac{∮\_{ij}^{}v\left(r\right)dS(r)}{2μ\_{ij}\*R\_{ij}}}$$

где суммирование ведется по всем межатомным поверхностям, $v\left(r\right)$ – плотность потенциальной энергии электронов, а $R\_{ij}$ и $μ\_{ij}$ – расстояние между ядрами связанных атомов $i$ и $j$ и приведенная масса осциллятора, соответственно.

Апробация предложенного подхода была проведена с использованием различных уровней теории и основывалась на расчетах для большого набора систем, включающего как малые молекулы различной природы, пары изомеров и таутомеров, так и продукты/исходные химических реакций. Анализ отклонений $ZPVE\_{AIM}$ от энергии нулевых колебаний, рассчитанной в гармоническом приближении, позволяет говорить об общей работоспособности предложенного метода и его применимости для исследований химических реакций и структурной нежесткости.

**Литература**

1. J.M. Schulman, R.L. Disch. A simple formula for the zero-point energies of hydrocarbons // Chem. Phys. Lett. 1985. Vol. 113. P. 291.

2. M. R. Ibrahim, Z. A. Fataftah.Rapid estimation of vibrational zero-point energies of silicon compounds // Chem. Phys. Lett. 1986. Vol. 125. P. 149.

3. S. Fliszar, F. Poliquin, I. Badilescu, E. Vauthier, Can. J. Structure dependent regularities of zero-point plus heat content energies in organic molecules // Chem. 1988. Vol. 66. P. 300.

4. M.J. S. Dewar, E. G. Zoebisch, E.F. Healy, J.J.P. Stewart J. Development and use of quantum mechanical molecular models. 76. AM1: a new general purpose quantum mechanical molecular model // Am. Chem. Soc. 1985. Vol. 107. P. 3902.

5. C. F. Matta and R. J. Boyd, The Quantum Theory of Atoms in Molecules: From Solid State to DNA, Drug Design, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KgaA, Weinheim, 2007.