

Цифровое моделирование физико-химических систем

Раздел 5. Квантовохимическое моделирование

Лекция 5.1-5.2. Теория функционала электронной плотности. Оптимизация геометрии

Лектор: доцент кафедры
информационных компьютерных технологий,
к.т.н. Митричев Иван Игоревич

Москва

2024

Квантовохимические расчеты

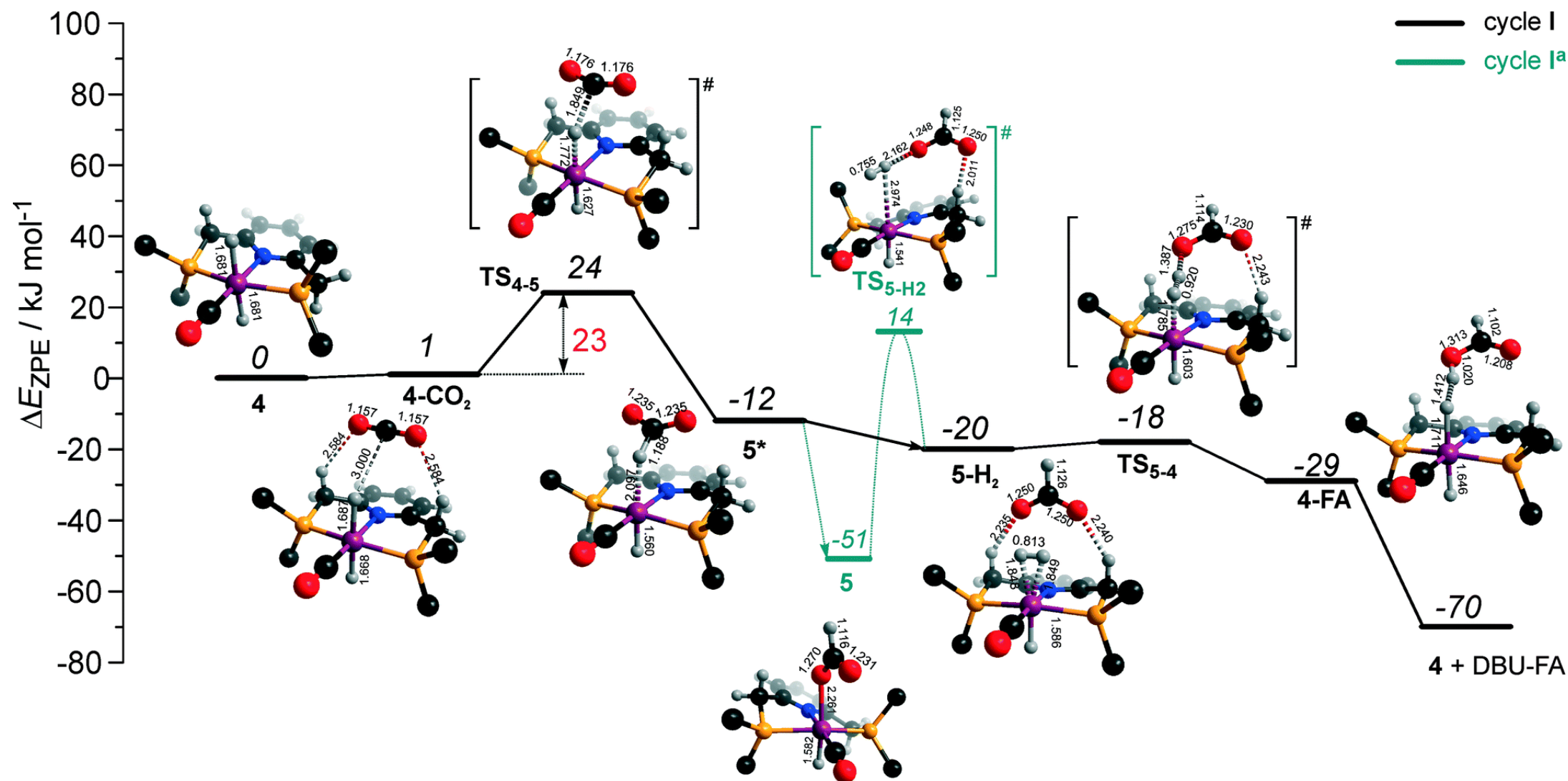
Что умеют делать современные DFT-программы?

- Энергия основного состояния молекул, силы, действующие на атомы
- Геометрия молекул (длины связей, углы)
- Расчет переходных состояний химических реакций, энергии активации химической реакции
- Свойства молекул (дипольный момент, поляризуемость), параметры EPR, NMR-константы экранирования
- Термохимические свойства молекул, их изменения в ходе химических реакций
- Колебательные частоты, IR и Raman-спектры, XAS-спектры...
- Свойства твердых материалов (проводимость, дефекты)
- И многое другое

Область применения:

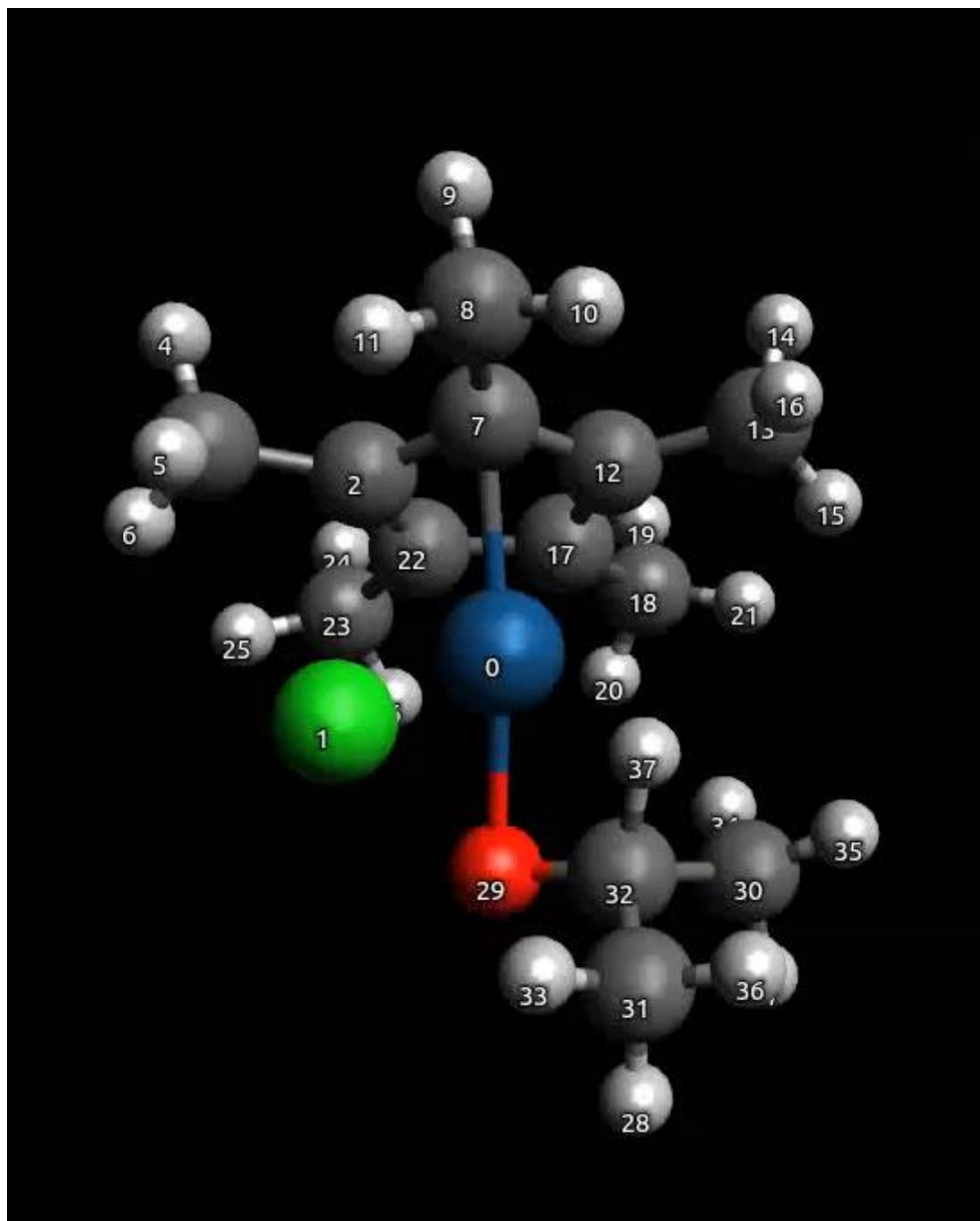
- химия — особенно, нанохимия, органическая химия, биохимия,
- материаловедение,
- кинетика и катализ,
- физика, фотоника...

Пример: определение механизма реакции



Filonenko G. A., Hensen E. J. M., Pidko E. A. Mechanism of CO₂ hydrogenation to formates by homogeneous Ru-PNP pincer catalyst: from a theoretical description to performance optimization // *Catalysis Science & Technology*. – 2014. – T. 4. – №. 10. – C. 3474-3485.

Пример: переходное состояние гидрирования на металлокомплексном катализаторе



*Hydride formation. Animation in
Avogadro by I.I. Mitrichev, 2018*

Стационарное уравнение Шредингера

$$H\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n, \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_N) = E\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n, \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_N)$$

\mathbf{R} – координаты ядер, \mathbf{r} – координаты электронов, E – **полная энергия** квантовомеханической системы, H – гамильтониан (оператор, включающий потенциальную и кинетическую энергию системы). Нужно найти волновую функцию Ψ , которая определяет все свойства квантовомеханической системы.

$$H = - \sum_I \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_I^2 - \sum_i \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j,i < j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{I,i} \frac{e^2 Z_I}{|\vec{R}_i - \vec{r}_i|} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{I,J,I < J} \frac{Z_I Z_J}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|}$$

Первые два слагаемых в формуле описывают кинетическую энергию частиц (атомов/ионов массой M_I и электронов массой m_e , соответственно), третье слагаемое – электрон-электронное взаимодействие, четвертое слагаемое – электрон-ионное взаимодействие, пятое слагаемое – ион-ионное взаимодействие, e – заряд электрона, Z_I – заряд иона, ϵ_0 – электрическая постоянная.

Задача на собственные значения (E)!

Волновая функция – функция $3N$ переменных, где N – число частиц в системе

→ решить крайне трудно. Атом водорода можно рассчитать, что-то более сложное (молекулы, кластеры – невозможно) → **делаем приближения!**

Гамильтониан в атомных единицах

При изложении квантовой механики пользуются обычно **атомными единицами** $4\pi\epsilon_0 = e = m_e = \hbar = 1$, что упрощает запись. Тогда гамильтониан стационарной системы

$$\begin{aligned} H &= \sum_I -\frac{1}{2} \nabla_I^2 + \sum_i -\frac{1}{2} \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \sum_{I,i} \frac{Z_I}{|\vec{R}_I - \vec{r}_i|} + \frac{1}{2} \sum_{I,J,I < J} \frac{Z_I Z_J}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} \\ &= T_I + T_e + V_{ee} + V_{ne} + V_{nn}, \end{aligned}$$

где $T_I = -\frac{1}{2} \nabla_I^2$ – оператор кинетической энергии ионов, $t_i = -\frac{1}{2} \nabla_i^2$ – оператор кинетической энергии электронов, коэффициент « $\frac{1}{2}$ » появился в последних двух слагаемых за счет иного способа суммирования – по всем ионам и электронам от начала до конца.

Приближение Борна-Оппенгеймера

Выделение быстрой и медленной подсистем. В каждый момент времени можно рассматривать электроны как движущиеся вокруг неподвижных ядер. Электроны мгновенно реагируют на изменение положение ядер. При таком допущении уравнения Шредингера после ряда преобразований можно разбить на два уравнения - одна для ядер, второе - для электронов. Решаем последовательно, в общем цикле.

$$\Psi(\mathbf{R}_1 \dots \mathbf{R}_n, \mathbf{r}_1 \dots \mathbf{r}_n) = \Psi_n(\mathbf{R}_1 \dots \mathbf{R}_n) \Psi_{el}(\mathbf{r}_1 \dots \mathbf{r}_n)$$

$$H_{el} \Psi_{el}(r, R) = E_{el} \Psi_{el}(r, R)$$

$$H_{el} = T_e + V_{ee} + V_{ne} + V_{nn}$$

Электрон-ионное слагаемое в гамильтониане записывают как V_{ext} и называют внешним потенциалом.

Для ядерной подсистемы записывается аналогичное уравнение

$$\{T_N + E_e + V_{NN}\} \psi_n(\mathbf{R}) = E_{tot} \psi_n(\mathbf{R}).$$

В приближении Борна – Оппенгеймера основную проблему представляет первое уравнение, включающее волновую функцию для электронов.

Метод Хартри

Волновая функция зависит от координат всех электронов системы. Поэтому, для упрощения представляют ее в виде произведения некоторых одноэлектронных, то есть, зависящих от координат или импульсов только одного электрона, функций.

Движение электронов сильно связано. Хартри заменил электронное взаимодействие (кулоновское слагаемое) эффективным отталкиванием V_{eff} . Электрон-электронное взаимодействие заменяется эффективным полем, создаваемым средними положениями оставшихся электронов (то есть, используем приближение среднего поля). Поэтому, каждая частица движется в **самосогласованном поле**, создаваемом всеми остальными частицами системы.

$$\left(-\frac{\Delta}{2} + V_{eff}(\vec{r}) \right) \psi_m = \epsilon_m \psi_m$$

$$V_{eff}(\vec{r}) = V_{ex}(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}'$$

Эффективный потенциал – совокупность электронных отталкиваний и притяжений электронов к ядрам.

В этом приближении игнорируются

- 1) Электронная корреляция (дополнительное стремление электронов не приближаться из-за отталкивания, которое не учитывается из-за среднего поля)
- 2) Электронный обмен (электроны при электростатическом взаимодействии могут обмениваться местами. Следствие квантовой неразличимости фермионов. При этом перестановка электронов дает множитель -1, то есть, волновая функция должна быть антисимметрична).

Решается быстро (линейная система уравнений), но в силу сказанного - очень неточно.

Метод Хартри-Фока

Фок в 1930 году показал, как построить волновую функцию на основе одноэлектронных функций. Для этого волновая функция должна удовлетворять принципу Паули, например, быть записана в форме детерминанта (определителя) Слэтера

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(x_1) & \psi_1(x_2) & \dots & \psi_1(x_N) \\ \psi_2(x_1) & \psi_2(x_2) & \dots & \psi_2(x_N) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \psi_N(x_1) & \psi_N(x_2) & \dots & \psi_N(x_N) \end{vmatrix}$$

$\psi_i = \sum_{k=1..M} c_{ik} \varphi_k$ - одноэлектронные волновые функции (спин-орбитали) раскладывают по базису из M функций φ_k .

Метод Хартри – Фока – Рутана - спин-орбитали – это и есть молекулярные орбитали, а базисные функции – это атомные орбитали, при этом коэффициенты $c_{ik} = \text{const}$ (приближение МО ЛКАО).

В классическом методе Хартри – Фока используют те же функции, что и в DFT.

Итак, учли электронный обмен. Однако линейная система уравнений превратилась в нелинейную относительно ψ_m , что существенно осложнило расчет.

Метод Хартри-Фока: самосогласованный расчет

Свойства детерминанта Слэтера:

1) антисимметричность;

При перестановке двух частиц волновая функция меняет знак на противоположный

$$\psi(x_1, x_2, \dots, x_i, \dots, x_j, \dots, x_N) = -\psi(x_1, x_2, \dots, x_j, \dots, x_i, \dots, x_N);$$

2) двух одинаковых столбцов быть не может, иначе детерминант равен нулю.

Поэтому, соблюдается принцип Паули – нет двух одинаковых частиц с равными квантовыми числами.

Уравнения Хартри – Фока дают возможность нахождения одноэлектронных спин-орбиталей

$$F\psi_i = \epsilon\psi_i.$$

Слева в уравнениях присутствует оператор Фока F , который учитывает также электронный обмен (неклассическое слагаемое).

Недостаток: трудно построить самосогласованное поле (вычислительно), не учитывается электронная корреляция.

Самосогласованный (= итерационный) расчет (SCF):

1. Нахождение волновой функции для электрона в определённом эффективном потенциале.
2. Пересчет потенциала на основе волновых функций.
3. Если сходимость не достигнута, перейти к шагу 1.

Электронная плотность

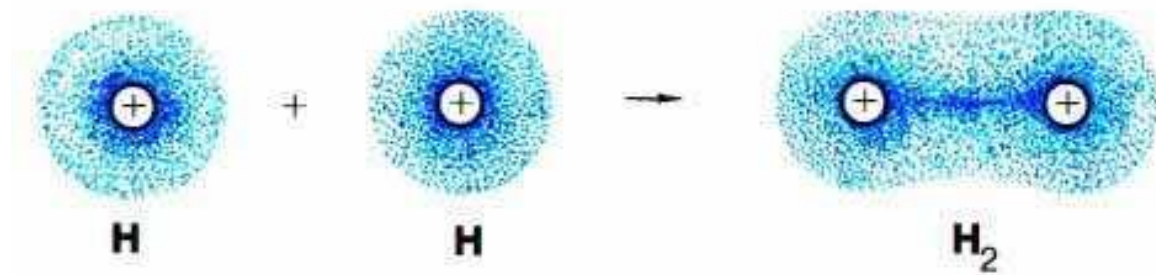
Электронная плотность $\rho(r)$ – функция трех пространственных координат!

Колоссальное упрощение решения!

$$\int \rho(r) dr = N$$

$$\rho(r_1) = N \int \dots \int |\Psi(r_1, s_1, r_2, s_2, \dots, r_N, s_N)|^2 ds_1 dr_2 ds_2 \dots ds_N dr_N$$

где r означают пространственные координаты электронов, а s – спиновые координаты электронов. Из-за антисимметричности волновой функции не важно, координата какого именно электрона (r_1) используется в определении.



DFT. Теоремы Хоэнберга-Кона

Hohenberg P., Kohn W. Phys. Rev. 136 (1964) B864
Вальтер Кон - Нобелевская премия (1998)
за развитие теории функционала плотности (DFT).

Inhomogeneous Electron Gas

[https://link.aps.org > doi > PhysRev.136.B864](https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.136.B864)

автор: P Hohenberg - 1964 - Цитируется: 48298 - Г

1 Существует внешний потенциал V_{ext} с точностью до постоянной, который является уникальным функционалом электронной плотности, и определяет гамильтониан системы H . Отсюда следует, что основное энергетическое состояние многочастичной системы есть функционал электронной плотности.

→ электронная плотность $\rho(r)$ определяет все свойства системы!

2 Энергия подсистемы электронов, сформулированная в виде функционала электронной плотности, имеет минимум, равный энергии основного состояния.

Отсюда: решать задачу поиска экстремума (минимума) функционала.

Вид функционала? НЕИЗВЕСТЕН! Не найден универсальный функционал, каждый функционал лучше работает на своем классе задач → «зоопарк функционалов».

Уравнения Кона-Шема

$$H_{el} \Psi_{el}(r, R) = E_{el} \Psi_{el}(r, R)$$

$$H_{el} = T_e + V_{ne} + V_{ee}$$

Взаимодействие каждого ядра с каждым электроном

Взаимодействие каждого электрона с каждым =
кулоновское взаимодействие + чисто электронные эффекты (корреляция, обмен)

Вместо взаимодействующих электронов в поле атомных ядер решаем задачу о независимых электронах в эффективном потенциале V_{eff}

Уравнения Кона-Шема (основные уравнения DFT) для одноэлектронной волновой функции:

$$\left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + v_{ext}(\mathbf{r}) + v_H(\mathbf{r}) + v_{xc}(\mathbf{r}) \right) \psi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \psi_i(\mathbf{r})$$

электрон-электронное
кулоновское отталкивание

обменно-корреляционный
потенциал (**точно не
вычисляется**)

орбитали Кона-
Шема

псевдо-
энергетические
уровни

По виду уравнения совпадают с приближением Хартри,
но вид (состав) эффективного потенциала теперь изменился.

$$\left(-\frac{\Delta}{2} + V_{eff}(\vec{r}) \right) \psi_m = \epsilon_m \psi_m$$

Обменно-корреляционное слагаемое. DFT-функционалы

E_{xc} - обменно-корреляционная энергия (под словом «функционал» в расчетах методом DFT крайне обычно подразумевают именно **обменно-корреляционный функционал V_{xc} !**)

1. Local Density Approximation – LDA.

Приближение локальной плотности. В формуле для расчета обменно-корреляционных энергии присутствует электронная плотность однородного электронного газа.

Традиционно выражение разбивают на две части: $E_{xc} = E_x + E_c$

E_x – как для однородного электронного газа. E_c – несколько приближений (**PZ, PW, VWN**), основанные на измерениях для однородного электронного газа из статьи D. M. Ceperley and B. J. Alder, Phys. Rev. Lett. 45, 566 (1980).

2. General Gradient Approximation – GGA.

Выражения включают в себя $\nabla\rho(r)$ - градиент электронной плотности.

Основные варианты функционалов **GGA: PW91, PBE, BLYP, BP86** (1й ряд переходных металлов, **Sc-Zn**, и основные элементы).

Еще DFT-функционалы

3. Meta-GGA – используют информацию о второй производной (лапласиан) электронной плотности

Улучшает предсказание ширины запрещенной зоны материалов: **TPSS (1й ряд переходных металлов)**.

4. Гибридные функционалы

Гибридный расчет представляет собой совмещение DFT и метода Хартри-Фока (HF).

B3LYP (геометрии), B3P86 (2й и 3й ряд переходных металлов), PBE0 (2й и 3й ряд переходных металлов) TPSSh (1ый ряд переходных металлов), ω B97X-D3, PW6B95*

5. Двойные гибридные функционалы.

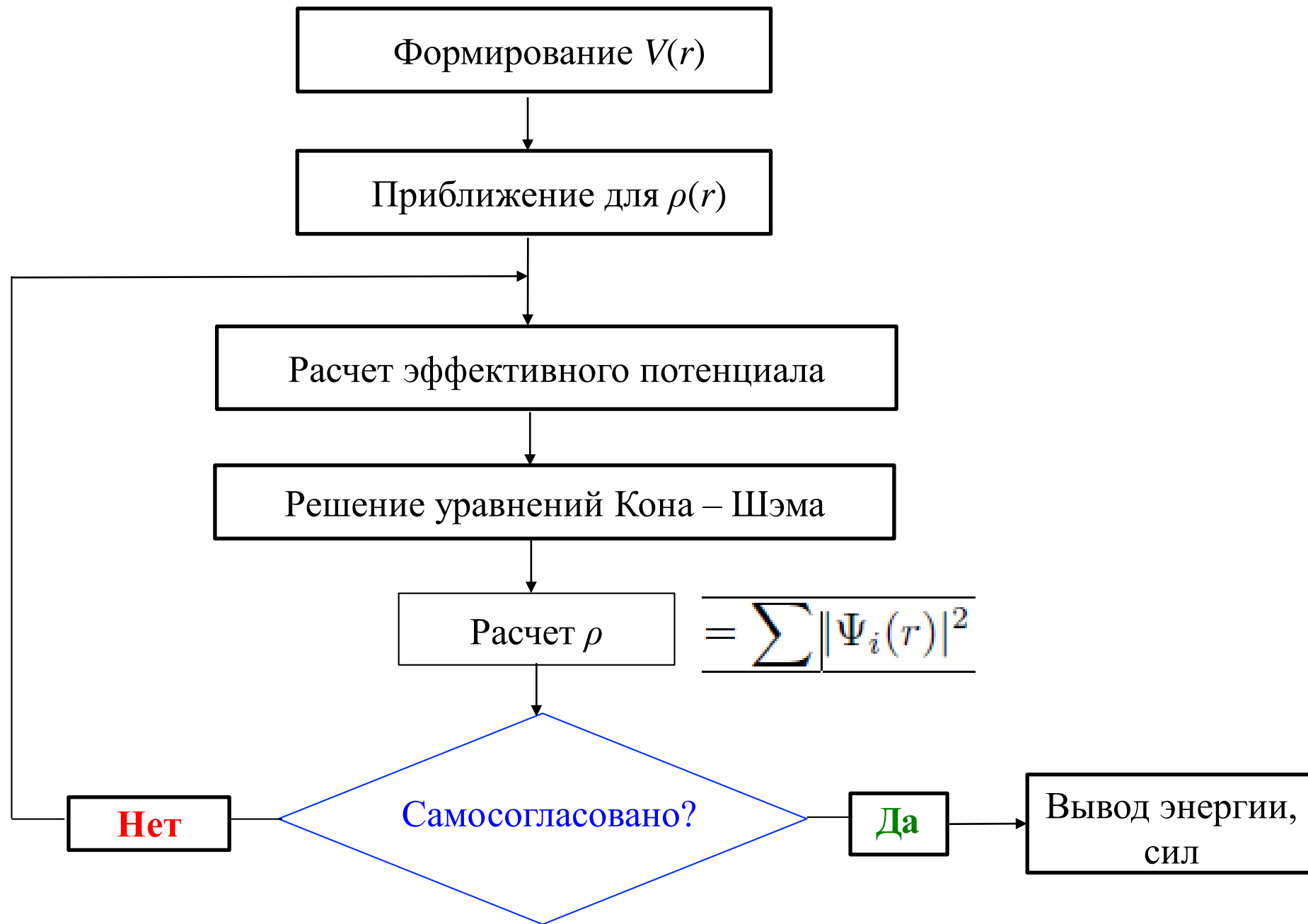
Добавляется к DFT и HF еще метод MP2. Применяют для наиболее точного расчета энергий соединений основных элементов, а также комплексов переходных металлов с закрытой электронной оболочкой. **DSD-BLYP* (наилучший для энергий), DSD-PBEP86*, PWPB95*, B2-PLYP.**

*** - GMTKN30/55, применялась поправка D3(BJ)!**

6. Функционал DM21 от DeepMind.

Нейросетевой функционал, превосходящий все остальные по точности. Один недостаток: дорог, на персональном компьютере (с достаточным количеством памяти) на один расчет энергии уйдут недели, на оптимизацию молекулы - годы.

Алгоритм SCF



Базисные функции

Вспомним разложение спин-орбиталей, составляющих Слэтеровского детерминанта, по базисным функциям

$$\psi_i = \sum_{k=1..M} c_{ik} \phi_k$$

Аналогичным образом базисные функции используются для одноэлектронных волновых функций (орбиталей) Кона-Шема. В DFT они не являются МО, а базисные функции, как правило, не являются истинными АО, потому что они также описывают эффекты поляризации в молекулах.

Популярные базисные функции имеют общий вид

$$\phi(r) = R_l(r) Y_{lm}(\theta, \kappa).$$

Угловая часть Y есть сферическая гармоника (это достаточно сложная стандартная функция).

Простейшие базисные функции – орбитали Слэтеровского типа (STO). Часть R имеет вид для STO

$$R_l(r) = A(l, \alpha) r^l e^{-\alpha r},$$

Другой вид функций – **гауссовы орбитали** (гауссовы базисные функции, GTO), где

$$R_l(r) = A(l, \alpha) r^l e^{-\alpha r^2}.$$

Совокупность базисных функций называют **базисным набором** (basis set).

Сжатые базисные наборы

$$R_l(r) = r^l \sum_{k=1..K} c_k A(l, \alpha_k) e^{-\alpha_k r^2},$$

α_k хранятся в файлах с базисными наборами.

Базисные наборы

Минимальные базисные наборы (single zeta) - на каждом атоме для каждой орбитали используется одна базисная функция.

Для каждого значения орбитального квантового числа есть одна s-орбиталь, три p-орбитали, пять d-орбиталей. Поэтому, каждый атом во втором периоде таблицы элементов (от Li до Ne) имеет минимальный базисный набор из пяти функций (двух s-функций и трех p-функций) для описания оболочек 1s, 2s, 2p – см. ниже пример для ^{12}C .

Валентные электроны следует описывать более точно: валентно-расщепленные базисы (Джон Попл – split-valence basis sets).

double zeta, triple zeta базисные наборы - не являются минимальными, используется в 2 или 3 раза больше базисных функций для орбиталей **валентных электронов** (дзета-качество набора)

Углерод ^{12}C : базис double-zeta split-valence

- кор (single zeta): $1s^2$, одна базисная функция s-типа
- валентные электроны (**double** zeta): $2s^2 2p^2$, две функции s-типа, 6 p-типа (по две для p_x , p_y , p_z орбиталей)

Базисные наборы Джона Попла

Общая нотация базисных функций (валентно-расщепленных — split valence) Джона Попла

X-YZG

X - число примитивных гауссиан, входящих в атомную орбитальную базисную функцию для орбиталей кора.

Y и Z показывают, что валентные орбитали (каждая!) состоят из двух базисных функций, первая из которых состоит из линейной комбинации Y примитивных гауссовских функций, а вторая - из линейной комбинации из Z примитивных гауссовских функций.

YZ означает, что этот базисный набор включает две базисные функции, который называют при этом double-zeta. Также используются тройные (triple-zeta) X-YZWG базисы. Точность вычислений растет с увеличением базиса.

Пример: Углерод: базис 6-31G (double-zeta split-valence)

- кор (single zeta): $1s^2$, одна базисная функция s-типа из 6 гауссиан (всего 6)
 - валентные электроны (double zeta): $2s^2 2p^2$, две функции s-типа - из 3 и 1 гауссианы, (всего 4 гауссианы)
6 функций p-типа — три (px,py,pz) из 3 гауссиан и три (px,py,pz) из 1 гауссианы (всего 12 гауссиан).
- Итого, имеем 22 гауссовских функции в базисе 6-31G для углерода ^{12}C .

Базисные наборы с поляризацией и диффузные

X-YZG*

Для уточнения и описания поляризованных связей добавляются **поляризационные функции** (обозначение *) — для обычной s-орбитали и одной соответствующей ей базисной функции добавляют две s- и три p(x,y,z)-функции. Функции d-типа (6 штук) добавляют к p-функциям, f-типа (10 штук) — к d-функциям.

X-YZG** - еще более сильно поляризованные наборы.

Диффузные базисные наборы — дословно, «размытые», означают наборы с малыми показателями степени, отвечающие очень растянутым функциям. Нужны для расчета анионов

X-YZG+

Очень хорошие наборы семейства def2... (Карлсруэ, Ahlrichs и соавторы)
def2-TZVP - triple-zeta.

Поляризованные наборы — def2-TZVP, 6-31G(d) = 6-31G*,
двойная поляризация — def2-TZVPP, 6-31G(d,p) = 6-31G**

Базисные наборы с диффузными функциями
(ma-def.., aug-cc.., 6-31G+, 6-31G++)

Orca

Программное обеспечение квантовой химии. Полуэмпирические методы, HF, DFT, пост-хартрифовские расчеты... Молекулярные системы (нет периодических ГУ).
Текущая версия – 5.



Типы задач, решаемые с применением DFT

1. SCF-расчет полной энергии.

В современном программном обеспечении для расчетов SCF методом DFT пользователь должен задать

- 1) положение атомов или ионов;
- 2) суммарный условный заряд системы (то есть, всех частиц, участвующих в расчете);
- 3) суммарную мультиплетность;
- 4) используемый обменно-корреляционный функционал;
- 5) используемые базисные наборы (наборы базисных функций для аппроксимации орбиталей Кона – Шэма);
- 6) другие настройки расчета (используемые модели растворителя, поправки и т. д.).

Любые расчеты свойств, энергии молекул могут производиться только на оптимизированной геометрии!

2. Оптимизация геометрии.

Ищется устойчивая конфигурация молекулы (минимум полной энергии).

3. Расчет частот колебаний.

ИК-спектр, частоты колебаний (vibrational frequencies).

4. Сканирование ППЭ.

Поиск седловин ППЭ как начальных точек для инициализации поиска переходных состояний.

5. Поиск переходного состояния специальным алгоритмом.

А также ряд других, которых мы не касаемся в этом курсе.

Где FAQ по работе в Orca?

<https://sites.google.com/site/orcainputlibrary>

Тут есть и инструкция по установке

<https://sites.google.com/site/orcainputlibrary/setting-up-orca>

Альтернативный сайт от команды разработчиков Orca (есть туториалы)

https://www.orcasoftware.de/tutorials_orca/first_steps/install.html

Запуск расчетов – с указанием полного пути к исполняемому файлу
`/opt/orca503/orca old.inp > new.out`

В параллельном режиме запускается аналогично, но должна быть установлена библиотека OpenMPI

Orca 3.0.3	OpenMPI 1.6.5
Orca 5.0.3	OpenMPI 4.1.4

Популярные базисные наборы в Orca

Название	Тип	Уровень учета поляризации	Соответствующий базис Попла
LANL2DZ	Раздельно-валентный double-zeta	Нет	6-31G
SDD	Double-zeta для всех электронов	Нет	6-31G
def2-SV(P)	Раздельно-валентный double-zeta	Небольшой	6-31G(d)
def2-SVP	Раздельно-валентный double-zeta	Средний	6-31G(d,p)
def2-TZVP	Раздельно-валентный triple-zeta	Высокий	6-311G(2df,p)
def2-TZVPP	Раздельно-валентный triple-zeta	Очень высокий	6-311G(3df,pd)
def2-QZVP	Раздельно-валентный quadruple-zeta	Высокий	—
def2-QZVPP	Раздельно-валентный quadruple-zeta	Очень высокий	—

Рекомендуется выбирать базисы не менее тройного качества и хотя бы с простой поляризацией. Двойного дзета-качества только для сканирований ППЭ и расчетов небольших органических молекул без тяжелых атомов.

Оптимизация геометрии в Orca

Ключевое слово Opt

- 1) Предварительно оптимизировать геометрию в некотором поле сил методом молекулярной-динамики (программы Avogadro, Jmol, ...), либо взять схожую геометрию из базы данных.
- 2) **Опционально** - Свести расчет (Opt) с простым базисом (SZ, DZ). Если исследуется продукт/реагент реакции или переходное состояние, то использовать Freq/NumFreq для расчета частот колебаний.
- 3) Свести расчет (Opt) с TZ базисом. Рассчитать частоты колебаний. Все частоты должны быть положительными для устойчивого состояния молекулы.
- 4) Если есть отрицательные частоты, визуализировать наибольшую отрицательную частоту в Avogadro (Анимация...), изогнуть молекулы в ее направлении (3й или 18й кадр анимации), вернуться к шагу 3. Также можно попробовать ужесточить критерий сходимости оптимизации !TightOpt

Если расчет Opt всегда сходится к некоторой другой геометрии (не предполагаемой), вероятно, предполагаемая геометрия неустойчива.

Базы данных геометрии веществ

Показана работа с базой данных CCCBDB.

В Pubchem – Mol 3D-формат. NIST Webbook – SDF.

Для конвертации и просмотра – Avogadro.

 cccbdb.nist.gov/geom3.asp?method=8&basis=32



III.A.1. (XII.B.1.)

Geometry for CH_3^+ (methyl cation)

InChI=1S/CH3/h1H3/q+1 INChIKey=JUHDUIDUEUEQND-UHFFFAOYSA-N

B3LYP/TZVP

Ввод координат

Делается в конце файла. Есть два варианта указания координат:


```
...  
* xyz charge multiplicity  
C 0.0 0.0 0.0  
O 0.0 0.0 .128  
...  
*
```

```
! B3LYP RIJCOSX def2-TZVP def2  
* xyz 1 1  
C 0.0000 0.0000 0.0000  
H 0.0000 1.0924 0.0000  
H 0.9460 -0.5462 0.0000  
H -0.9460 -0.5462 0.0000  
*
```

Или

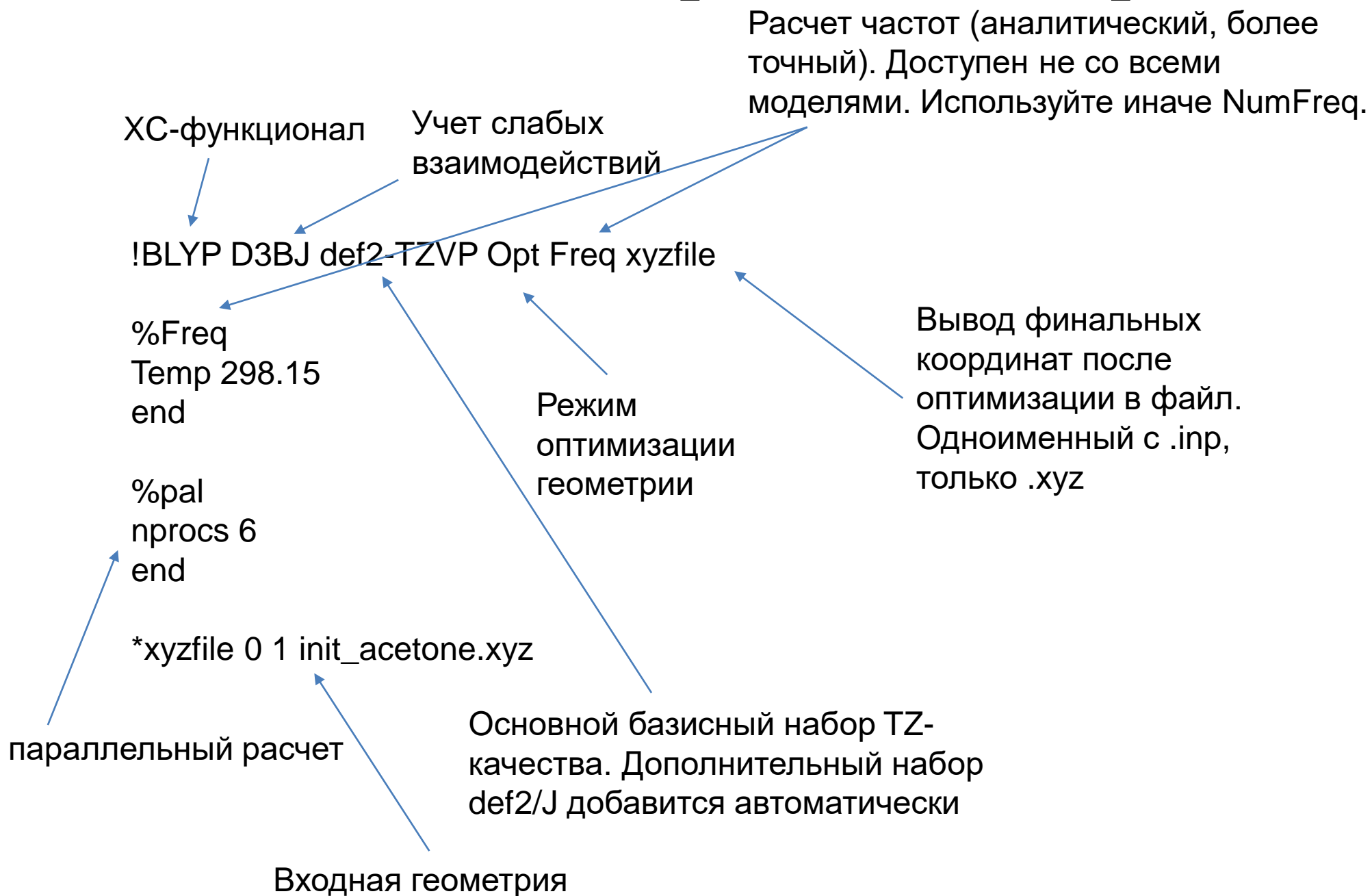
```
...  
* xyzfile charge multiplicity имя_файла.xyz
```

```
*xyzfile 0 1 init_ch3plus.xyz
```



```
4  
comment  
C 0.0000 0.0000 0.0000  
H 0.0000 1.0924 0.0000  
H 0.9460 -0.5462 0.0000  
H -0.9460 -0.5462 0.0000  
*
```

Пример .inp-файла Orca 5 для оптимизации геометрии + параллельный расчет



Анализ частот колебаний

Файл .out

grep 'VIBRATIONAL FREQ' -A 16 myTask.out

Все положительные - устойчивая частица (не переходное состояние).

) cccbdb.nist.gov/vibs3.asp?method=8&basis=32



III.B.1. (XIII.B.1.)

Calculated Frequencies for CH₃⁺ (n

B3LYP/TZVP ¹A₁' D3H

InChI=1S/CH3/h1H3/q+1 INChIKey=JUHDUIDUEUEQND-UHFFFAOYSA-N

Mode Number	Symmetry	Frequency (cm ⁻¹)	Scaled Frequency (cm ⁻¹)
1	A ₁ '	3024	2920
2	A ₂ "	1423	1373
3	E'	3218	3107
4	E'	1411	1362

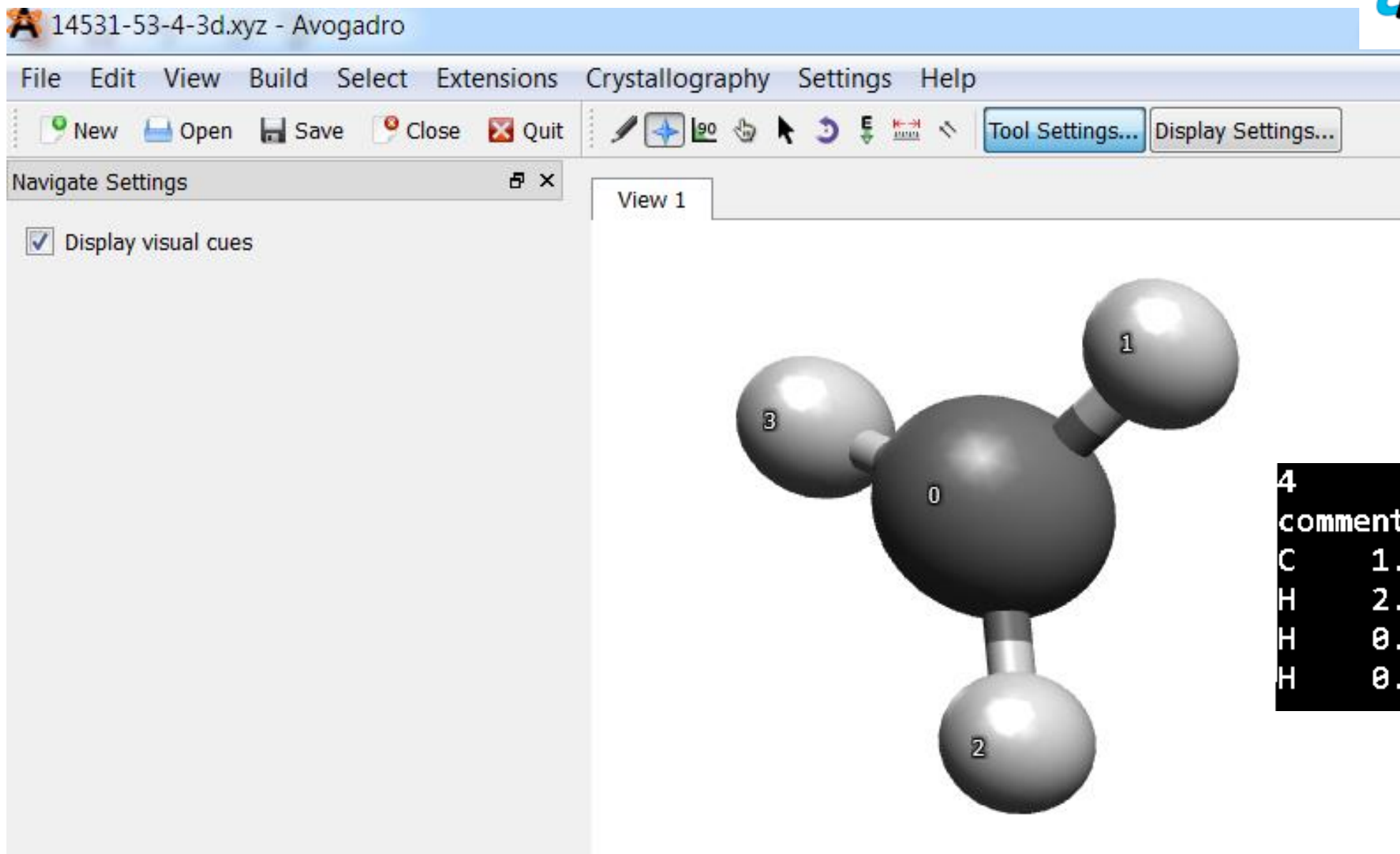
VIBRATIONAL FREQUENCIES

```
0:      0.00 cm**-1
1:      0.00 cm**-1
2:      0.00 cm**-1
3:      0.00 cm**-1
4:      0.00 cm**-1
5:      0.00 cm**-1
6:    1409.56 cm**-1
7:    1410.31 cm**-1
8:    1424.13 cm**-1
9:    3021.76 cm**-1
10:   3210.98 cm**-1
11:   3213.87 cm**-1
```

Avogadro



Удобный молекулярный редактор



Содержимое файла .xyz

```
4
comment
C    1.0128    0.0583   -0.3009
H    2.0452   -0.0552    0.0448
H    0.4971   -0.7850   -0.7710
H    0.4960    1.0152   -0.1763
```

Ускорение расчетов в Orca: RI

Формулы DFT включают сложные интегралы – Кулоновские (J), и в случае, гибридных и выше функционалов – хартри-фоковские (K).

RI – resolution of identity – способ ускорения вычисления интегралов.

! NORI – отключить

! RIJDX – приближение RI для (J) (по умолчанию в Orca 5 для GGA)

! RIJCOSX – приближение RI для (J), chain-of-spheres (COSX) для (K) (по умолчанию в Orca 5 для Hybrid и выше). Очень сильно ускоряет расчет, однако в случае сложных систем (металлорганические комплексы) вносит большую погрешность, и требует больших основных базисных наборов.

def2/J ключевое слово подставляется автоматически при необходимости.

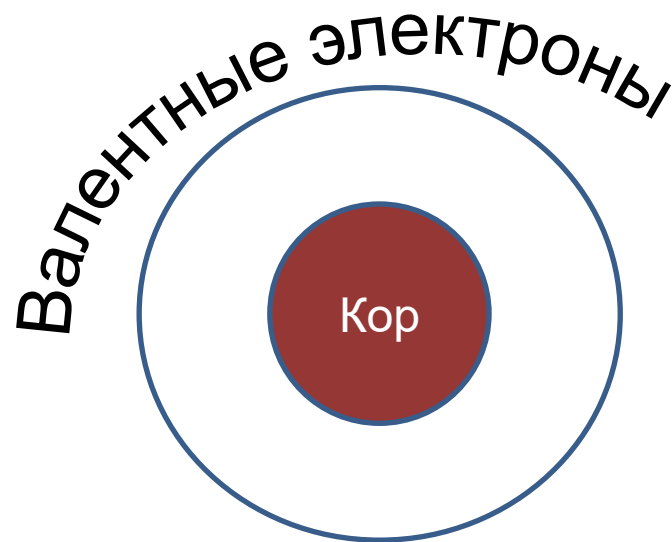
Метод	Orca 5
RIJCOSX, RIJDX	! def2/J
RI-MP2	! def2-TZVP/C ***

*** - ключевое слово обязательно. Набор уникален для каждого базисного набора

Ускорение расчетов в Orca: ЕСР

Эффективный потенциал кора (обобщенное описание малым числом функций всех невалентных электронов) – использовать для элементов, тяжелее Kr.

В Orca 5 ЕСР применяется автоматически для базисов def2.



Учет сил Ван-дер-Ваальса - межмолекулярных взаимодействий

Стандартная формулировка теории DFT не предназначена для учета слабых межмолекулярных взаимодействий (Вандерваальсовых взаимодействий, а также водородных связей). Поэтому, применяются методы коррекции дисперсии.

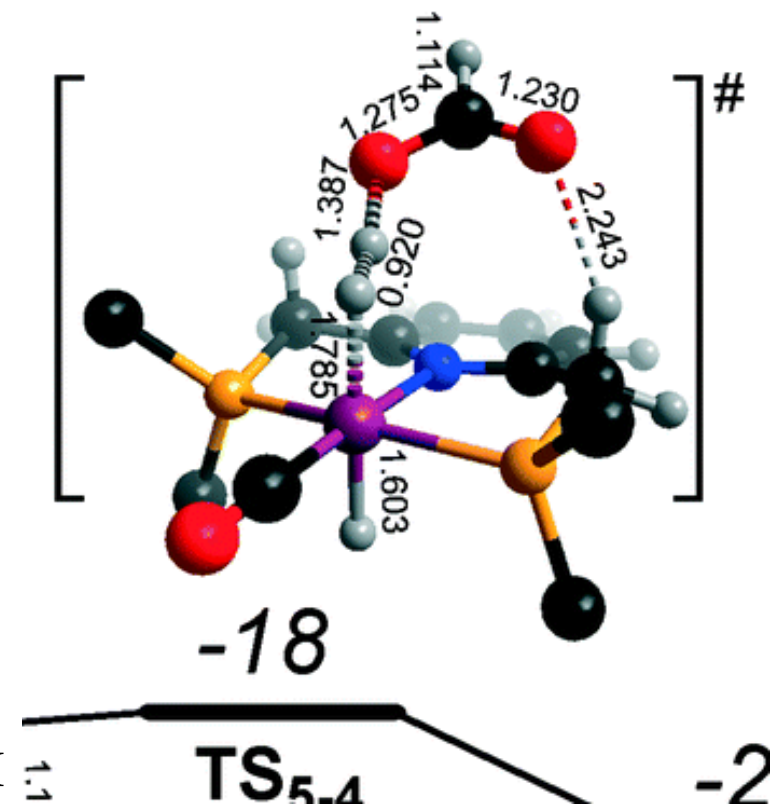
Наиболее популярен DFT-D3 (S. Grimme).

В Orca: ключевое слово «! D3».

Рекомендуется использовать поправку с амортизацией Бекке – Джонсона DFT-D3(BJ).

В Orca поправка доступна по ключевому слову «! D3BJ».

Поправку крайне важно учитывать для больших по размеру молекул, где могут возникать нековалентные взаимодействия между удаленными атомами, для учета межмолекулярных взаимодействий, водородных связей (катализ комплексами переходных металлов - пример справа со слайда 3).



Учет наличия растворителя

DFT предсказывает энергии в газовой фазе (в вакууме).

Большинство реакций с молекулярным катализатором есть гомогенные реакции в растворе.

COSMO/CPCM — растворенные молекулы находятся в полости — области, рассчитываемой на основе Ван-дер-Ваальсовых радиусов атомов. Поле растворителя представлено поляризационными зарядами на поверхности полости.

Пример задания в Orca растворителя-этанола
с диэлектрической постоянной, равной 24,3:

(версия 4 и 5 Orca)

! CPCM

%cpcm epsilon 24.3 end



Дополнительная литература

1. Сайт Orca input library <https://sites.google.com/site/orcainputlibrary/home?authuser=0>
2. Сайт OrcaSoftware https://www.orcasoftware.de/tutorials_orca/first_steps/install.html
3. Моделирование свойств, электронной структуры ряда углеродных и неуглеродных нанокластеров и их взаимодействия с легкими элементами [Электронный ресурс]/ А.С. Федоров, П.Б.Сорокин, П.В.Аврамов, С.Г. Овчинников; отв. редактор В.В.Вальков; Рос. акад. наук, Сиб. отд-ние, Ин-т физики им. Л.В.Киренского; Ин-т ж/д транспорта, г. Красноярск; Красноярский гос.тех. унив. — Электрон. дан. — Новосибирск: Издательство СО РАН, 2006. URL: http://test.kirensky.ru/master/articles/monogr/Book/Chapter_1_3.htm