

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования «Российский химико-технологический университет
имени Д.И. Менделеева»

Факультет цифровых технологий и химического инжиниринга
Кафедра информационных компьютерных технологий

ОТЧЕТ ПО ПРАКТИЧЕСКОЙ РАБОТЕ № 9
ПО КУРСУ
«ЦИФРОВОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ
СИСТЕМ»:
«Оптимизация геометрии молекулы в Orca»

Ведущий преподаватель

Ст. преподаватель

Скичко Е.А.

СТУДЕНТ группы КС-26

Золотухин А.А.

Москва

2024

Задание

1. Выполнить оптимизацию (начальные приближения для геометрии следует взять из pubchem), рассчитать частоты колебаний для 298.15 К (доказав тем самым через отсутствие отрицательных частот устойчивость молекулы) найти полную энергию и энергию Гиббса в Eh для молекулы с настройками:

Вариант 7: ацетамид, BLYP/DEF2-TZVP, RIJCOSX, D3BJ, газ.

Теоретическое обоснование решения

Из курса **квантовой (волновой) механики**¹ известно, что электроны в зависимости от условий эксперимента могут проявлять свойства волн.

Рассмотрим свободно движущийся в пространстве электрон, если мы думаем. Если рассматривать электрон как волну, то для него можно записать уравнение волны:

$$\Psi(t) = e^{i(kx - \omega t)}, \quad (1)$$

где ω - круговая частота, s^{-1} ,

i - мнимая единица $[\sqrt{-1}]$,

t - время, s .

Если перейти к трехмерной задаче и произвольному направлению движения уравнение (1) можно переписать в виде:

$$\Psi(\{X\}, t) = e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)}, \quad (2)$$

где $X \in R^3$,

\vec{k} - волновой вектор.

¹ фундаментальная физическая теория, которая описывает природу в масштабе атомов и субатомных частиц.

Эта волна должна удовлетворять **закону сохранения полной энергии**²:

$$W = E_{\text{кин}} + E_{\text{пот}}, \quad (3)$$

где W - полная энергия, Дж,

$E_{\text{кин}}$ - кинетическая энергия, Дж,

$E_{\text{пот}}$ - потенциальная энергия, Дж.

По **закону Планка**³:

$$W = h\nu = \hbar\omega, \quad (4)$$

где W - энергия излучения, Дж,

h - постоянная Планка, Дж*с $[6.63 \cdot 10^{-34}]$,

ν - линейная частота, с⁻¹,

\hbar - приведенная постоянная Планка, Дж*с $[\frac{h}{2\pi}]$,

ω - циклическая частота, с⁻¹.

По **концепции де Бройля**⁴:

$$W = \hbar\omega = mc^2, \quad (5)$$

² полная энергия любой замкнутой системы при всех процессах, происходящих в ней, сохраняется.

³ отношение излучательной способности любого тела к его поглотительной способности одинаково для всех тел при данной температуре для данной частоты и не зависит от их формы и химической природы

⁴ идея соотношения закона Планка и закона Эйнштейна, которые характеризовали первоначально излучение, в частности свет, они также характерны и для частиц.

где m - масса частицы, кг,

c - скорость света, м/с.

Поэтому по де Бройлю каждому свободному электрону можно сопоставить **плоскую волну**⁵ (2)

Выразив из (4) циклическую частоту, из (5) энергию излучения и из определения **импульса тела**⁶, можно найти волновой вектор как:

$$k = \frac{w}{c} = \frac{W}{\hbar c} = \frac{mc}{\hbar} = \frac{\bar{p}}{\hbar} \quad (6)$$

Преобразуем (2), учитывая (5) и (6):

$$\Psi = e^{\frac{i}{\hbar}(\bar{p} \cdot \bar{r} - Wt)} \quad (7)$$

Продифференцируем по времени (7):

$$\frac{\partial \Psi}{\partial t} = - \frac{iW}{\hbar} e^{\frac{i}{\hbar}(\bar{p} \cdot \bar{r} - Wt)} = - \frac{iW}{\hbar} \Psi, \quad (8)$$

Далее продифференцируем (7) по пространственным координатам, т.е. возьмем **градиент**⁷ от функции:

$$\overline{grad} \Psi = \frac{i\bar{p}}{\hbar} e^{\frac{i}{\hbar}(\bar{p} \cdot \bar{r} - Wt)} \quad (9)$$

Вторично продифференцируем функцию по пространственной координате, то есть возьмем **дивергенцию**⁸ от (9):

⁵ волна, у которой направление распространения одинаково во всех точках пространства.

⁶ векторная физическая величина, численно равная произведению массы тела на его скорость, кг*м/с.

⁷ вектор, своим направлением указывающий направление наискорейшего роста некоторой скалярной величины.

⁸ дифференциальный оператор, отображающий векторное поле на скалярное.

$$\operatorname{divgrad}\Psi = \Delta\Psi = \left(\frac{i\vec{p}}{\hbar}\right)^2 e^{\frac{i}{\hbar}(\vec{p}\cdot\vec{r}-Wt)} = -\frac{p^2}{\hbar^2}\Psi, \quad (10)$$

где Δ - оператор лапласа, $\frac{\partial^2\Psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\Psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2\Psi}{\partial z^2}$.

Выразив из (8) энергию излучения и из (10) квадрат импульса, подставим в (3), зная, что $E_{\text{кин}} = \frac{p^2}{2m}$, и умножим на Ψ :

$$i\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\Psi + E_{\text{пот}}\Psi, \quad (11)$$

где $-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\Psi + E_{\text{пот}}\Psi$ - оператор Гамильтона (*гамильтониан*, $H(\Psi(\{X\}, t))$).

Выражение (11) называется **уравнением Шредингера**⁹.

Из (11) можно перейти к **стационарному уравнению Шредингера**:

$$\Delta\Psi + \frac{2m}{\hbar^2}(E_{\text{кин}} - E_{\text{пот}})\Psi = 0$$

Первая теорема Хоэнберга - Кона: свойства основного состояния многоэлектронной системы определяются только электронной плотностью, зависящей от трех координат.

Данная теорема сводит задачу об описании многоэлектронной системы из N электронов с 3 пространственными координатами к описанию функционала электронной плотности с тремя координатами.

⁹ линейное дифференциальное уравнение в частных производных, описывающее изменение в пространстве и во времени чистого состояния, задаваемого волновой функцией, в гамильтоновых квантовых системах.

Вторая теорема Хоэнберга - Кона: энергия электронной подсистемы, записанная как функционал электронной плотности имеет минимум, равный энергии основного состояния

По теореме Хоэнберга-Кона:

$$E_e[p] = T_s[p] + E_{ne}[p] + J[p] + E_{xc}[p],$$

где $E_e[p]$ - полная энергия электронов, Дж,

$T_s[p]$ - кинетическая энергия для независимых электронов, Дж,

$E_{ne}[p]$ - взаимодействие ядер с электронами, Дж,

$J[p]$ - энергия кулоновского отталкивания электронов, Дж,

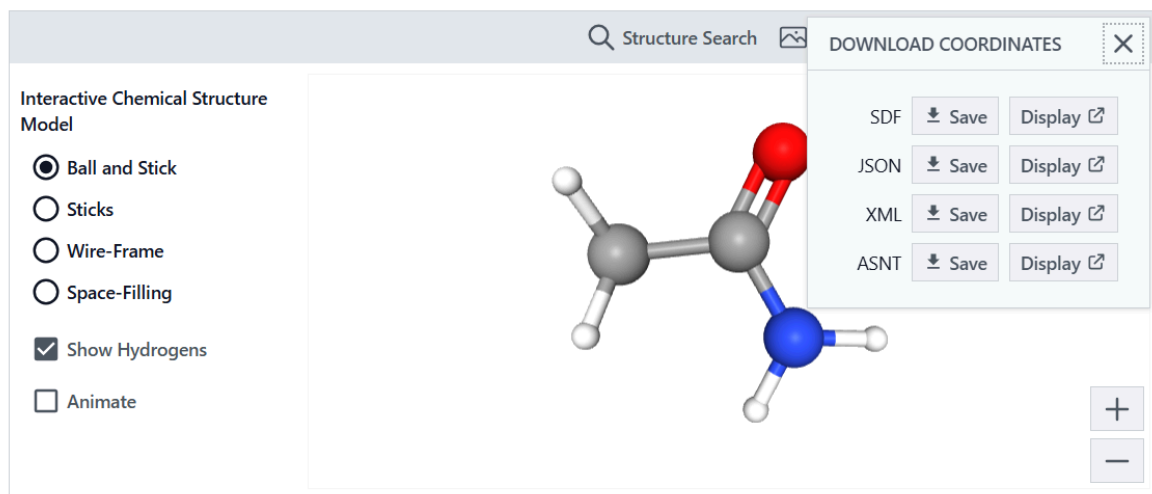
$E_{xc}[p]$ - обменно-корреляционный функционал, $[\int p(\vec{r})\epsilon_{xc}(p(\vec{r}))d\vec{r}]$ Дж.

Электронная плотность - плотность вероятности обнаружения электрона в данной точке конфигурационного пространства.

Функция распределения электронной плотности: $\int p(\vec{r})d\vec{r} = N$, где N - число электронов в системе.

Для оптимизации молекулы возьму начальные приближения с сайта *pubchem* в формате файла *SDF* (рис. 1)

1.2 3D Conformer



PubChem

Рис. 1. Скачивание структуры молекулы в формате SDF.

Далее, с помощью приложения *Avogadro* открыть данный файл экспортировать его в формате *XYZ*.

Вычисление оптимальных значений буду вести с помощью программы ORCA:

1. Создание *input* файла в соответствии с вариантом (рис. 2)

```

Файл  Изменить  Просмотр
! BLYP D3BJ DEF2-TZVP RIJCOSX DEF2-TZVP Opt NumFreq xyzfile

%pal
nprocs 6
end

%geom
NumHess 78.4
end

%Freq
Temp 298.15
end

*xyzfile 0 1 acetamide.xyz
    
```

Строка 13, стр | 154 символа | 100% | Unix (LF) | UTF-8

Рис. 2. reactant.inp.

2. Использование команды в терминале из той же директории, где лежит файл *input: /orca503/orca reactant.int > reactant.out* вывода итоговых значений в файл *output*.

а. Из рис. 3 видно, что свободная энергия Гиббса равна $-209.208Eh$.

```
Final Gibbs free energy          ...    -209.20811666 Eh

For completeness - the Gibbs free energy minus the electronic energy
G-E(el)                          ...      0.04300914 Eh      26.99 kcal/mol
```

Рис. 3. Итоговое значение свободной энергии Гиббса.

б. Из рис. 4 видно, что полная энергия равна $-209.208Eh$.

```
Total thermal energy              -209.17485130 Eh
```

Рис. 4. Итоговое значение полной энергии.

с. Из рис. 5. видно, что все частоты колебаний положительны, то есть найденное положение молекулы - *устойчивое* (оптимальное).

```
-----
VIBRATIONAL FREQUENCIES
-----

Scaling factor for frequencies = 1.000000000 (already applied!)

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:     34.95 cm**-1
7:    129.18 cm**-1
8:    416.85 cm**-1
9:    503.50 cm**-1
10:   532.20 cm**-1
11:   644.29 cm**-1
12:   808.19 cm**-1
13:   951.37 cm**-1
14:  1024.48 cm**-1
15:  1085.43 cm**-1
16:  1292.32 cm**-1
17:  1357.54 cm**-1
18:  1438.35 cm**-1
19:  1452.89 cm**-1
20:  1573.74 cm**-1
21:  1689.44 cm**-1
22:  2973.75 cm**-1
23:  3030.54 cm**-1
24:  3065.65 cm**-1
25:  3475.63 cm**-1
26:  3607.15 cm**-1
```


Рис. 5. Итоговые значения частот колебаний.

Листинги.

acetamide.xyz

9

178

O	0.60730	-1.16570	0.00180
N	0.75220	1.13060	0.00150
C	-1.42750	0.09690	0.00130
C	0.06800	-0.06180	-0.00460
H	-1.87680	-0.69060	-0.61010
H	-1.79170	0.01400	1.02880
H	-1.72740	1.06550	-0.40840
H	1.76670	1.14920	0.00310
H	0.28150	2.02980	0.00810

reactant.inp

```
! BLYP D3BJ DEF2-TZVP RIJCOSX DEF2-TZVP Opt NumFreq
xyzfile
```

```
%pal
```

```
nprocs 6
```

```
end
```

```
%geom
```

```
NumHess 78.4
```

```
end
```

```
%Freq
```

```
Temp 298.15
```

```
end
```

```
*xyzfile 0 1 acetamide.xyz
```

Результаты расчетов.

VIBRATIONAL FREQUENCIES

Scaling factor for frequencies = 1.000000000 (already applied!)

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:	34.95	cm** ⁻¹
7:	129.18	cm** ⁻¹
8:	416.85	cm** ⁻¹
9:	503.50	cm** ⁻¹
10:	532.20	cm** ⁻¹
11:	644.29	cm** ⁻¹
12:	808.19	cm** ⁻¹
13:	951.37	cm** ⁻¹
14:	1024.48	cm** ⁻¹
15:	1085.43	cm** ⁻¹
16:	1292.32	cm** ⁻¹
17:	1357.54	cm** ⁻¹
18:	1438.35	cm** ⁻¹
19:	1452.89	cm** ⁻¹
20:	1573.74	cm** ⁻¹
21:	1689.44	cm** ⁻¹
22:	2973.75	cm** ⁻¹
23:	3030.54	cm** ⁻¹
24:	3065.65	cm** ⁻¹
25:	3475.63	cm** ⁻¹
26:	3607.15	cm** ⁻¹

Total thermal energy	-209.17485130 Eh
----------------------	------------------

Final Gibbs free energy	...	-209.20811666 Eh
-------------------------	-----	------------------

For completeness - the Gibbs free energy minus the electronic energy

G-E(el)	...	0.04300914 Eh	26.99 kcal/mol
---------	-----	---------------	----------------