

«Нелекция». Апpendикс 1

Лекцию 2 я буду рассказывать в
следующий раз... Сегодня – только
если вы справитесь с заданиями 1-й
задачи

Напомню – этилен(C_2H_4)

В прошлый раз практикум как-то скомкался

Текст задания – в папке

<S:\Materials\515\ППЭ-2023\tasks\task1\read.me>

Примеры файлов

<S:\Materials\515\ППЭ-2023\tasks\task1\C2H4>

А сейчас:

«Аппендикс к Аппендиксу»

- Найдем все данные про этилен в NIST'е (самостоятельно😊)

<http://webbook.nist.gov/chemistry/form-ser.html>

И еще полезная база(но [https!](https://))

<http://cccbdb.nist.gov>

Что мы успели «под конец занятия»

- Каждый «что-то посчитал»☺. Кто может сказать что он сосчитал. Что именно?

- Задача? Метод? Базис? Что сверять с экспериментом будем☺?

Я так хотел, чтобы вы полюбовались анимацией колебаний и явно поторопился

Из NIST'a (<http://cccbdb.nist.gov>)

Listing of experimental geometry data for C₂H₄ (Ethylene)

Rotational Constants (cm⁻¹)

See section [I.F.4 to change rotational constant units](#)

A	B	C
4.82800	1.00120	0.82820

Rotational Constants from [1966 Herzberg](#)

[Calculated rotational constants](#) for C₂H₄ (Ethylene).

Point Group D_{2h}

Internal coordinates

(distances (r) in Å) (angles (a) in degrees) (dihedrals (d) in degrees)

Description	Value	Connectivity				Reference	Comment
		Atom 1	Atom 2	Atom 3	Atom 4		
rCC	1.339	1	2			1966 Herzberg	
rCH	1.086	1	3			1966 Herzberg	
aHCH	117.6	3	1	4		1966 Herzberg	
aHCC	121.2	1	2	5		1966 Herzberg	

Вот для начала
сравните ваши
рассчитанные с
экспериментом!😊

А ВОТ КОГДА СОВПАДАЕТ!!!

Vibrational Frequencies calculated at MP2/6-31G*

Mode Number	Symmetry	Frequency (cm ⁻¹)	Scaled Frequency (cm ⁻¹)	IR Intensities (km mol ⁻¹)	Raman Act (Å ⁴ /u)	Dep P	Dep U
1	A _g	3230	3046	0.00	171.29	0.13	0.22
2	A _g	1718	1620	0.00	4.13	0.31	0.47
3	A _g	1414	1333	0.00	25.02	0.42	0.59
4	A _u	1084	1022	0.00	0.00	0.00	0.00
5	B _{1u}	3213	3030	10.69	0.00	0.00	0.00
6	B _{1u}	1520	1433	5.08	0.00	0.00	0.00
7	B _{2g}	938	885	0.00	0.10	0.75	0.86
8	B _{2u}	3322	3133	23.38	0.00	0.00	0.00
9	B _{2u}	850	801	0.90	0.00	0.00	0.00
10	B _{3g}	3299	3111	0.00	104.15	0.75	0.86
11	B _{3g}	1265	1193	0.00	1.71	0.75	0.86
12	B _{3u}	989	933	93.08	0.00	0.00	0.00

MODE	FREQ(CM**-1)	SYMMETRY	RED. MASS	IR INTENS.
1	6.204	B3G	1.948213	0.000000
2	0.012	B3U	4.672047	0.000000
3	0.005	B1U	4.671903	0.000000
4	0.002	B2U	4.671885	0.000000
5	11.145	B1G	1.007825	0.000000
6	11.633	B2G	2.405926	0.000000
7	849.429	B2U	1.042220	0.021292
8	938.480	B2G	1.515315	0.000000
9	989.143	B3U	1.160726	2.202597
10	1083.964	AU	1.007825	0.000000
11	1264.894	B3G	1.517633	0.000000
12	1414.108	AG	1.289769	0.000000
13	1519.931	B1U	1.112301	0.119851
14	1718.585	AG	2.764336	0.000000
15	3212.670	B1U	1.047425	0.252117
16	3229.871	AG	1.074435	0.000000
17	3299.178	B3G	1.116579	0.000000
18	3321.911	B2U	1.118233	0.554021

А КОГДА НЕ СОВПАДАЕТ – ТО, ПОЧЕМУ?!

Надо еще выкинуть **ispher=...** (5-ти компонентные d-функции)

Моделирование поверхностей потенциальной энергии для химических реакций

*Modelling of Potential Energy
Surfaces for chemical reactions*

Официальное название

Истинное(«подпольное»)название
Потенциальные поверхности и с чем их едят

Или:

Для чего нужны ППЭ

Нас уже двое шестеро

Тужаров Егор

Login: 51530TE

Юй Вэй

Login: 51531VYu

Шумилкин Алексей

Login: 51532ShA

Курицын Игорь

Login: 51533KI

Соловьев Андрей

Login: 51534SA

Первоначальный пароль совпадает с логином...

Ядерная задача

Решение ядерного уравнения

Приближение Борна-Оппенгеймера

- Простейший вариант записи:

$$\left\{ \begin{array}{l} H_e \Phi_e = E_e \Phi_e \\ H_n \Phi_n = E_{-n} \Phi_n \end{array} \right.$$

1-й семестр*

Текущий семестр

$$\Phi \approx \Phi_{\text{БО}} = \Phi_e \times \Phi_n$$

*Разделение условно,
получается 1-й раздел
будет позже 2-го...
Сориентируемся

Гамильтониан ядерного уравнения (ядерный гамильтониан)

$$H_n(R) = T_n(R) + E_e(R)$$

$E_e(R)$ – адиабатический потенциал,
поверхность потенциальной энергии,
решение электронного уравнения (собственное значение H_e)

$$T_n(R) = \sum_{\alpha} -\frac{\Delta_{\alpha}}{2M_{\alpha}}$$

NOTE: пишем все в декартовых координатах,
Разделение движений (поступательного, вращательного) держим в уме

Специфика ядерной задачи

$$T_n(R) = \sum_{\alpha} -\frac{\Delta_{\alpha}}{2M_{\alpha}}$$



$$M_{\alpha} \gg 1 (= m_e)$$

$$\Delta P \times \Delta Q \geq \dots$$

Принцип неопределенности не столь
жестко контролирует ядерное движение:
ядра – почти классические объекты

Решение классической механики «про ядра» почти всегда осмысленно
как начальное приближение

As Default:

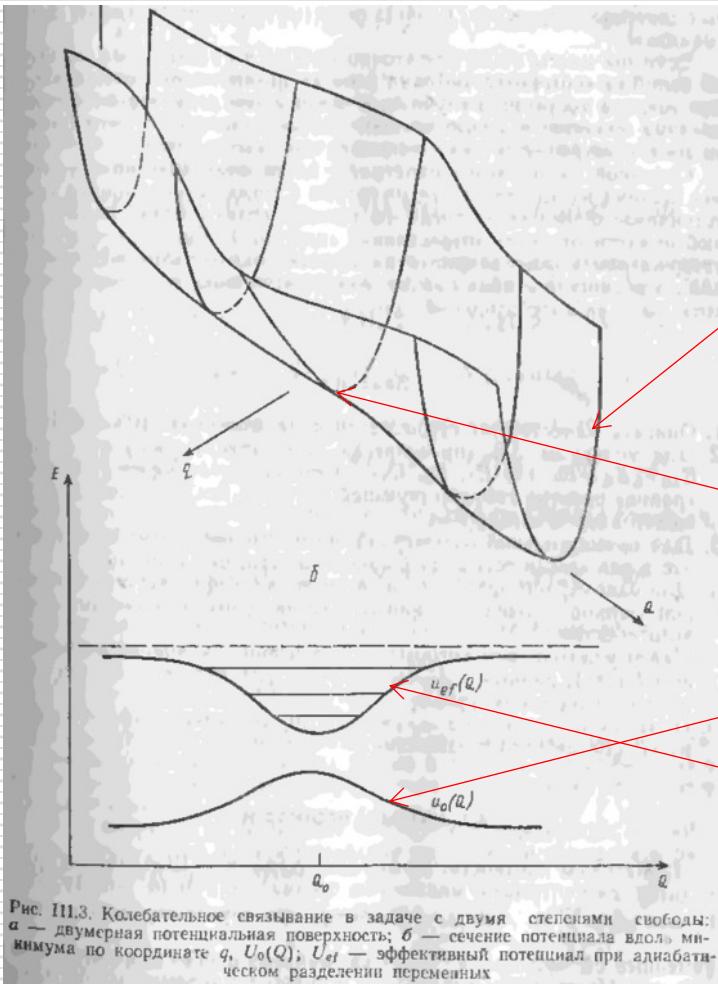
Вместо решения уравнения Шредингера – математический анализ
функции многих переменных $E_e(R)$

И действительно:

- Минимумы [ППЭ] – это равновесные структуры: изомеры и конформеры
- Седловые точки: переходные состояния химических реакций
- Пути минимальной энергии, координаты реакции
- Широкий класс понятий теоретической химии – весь из терминологии *математического анализа ППЭ*

Здесь бы вставить много-много картинок ППЭ и их сечений😊😊

Сразу об исключениях (границы применимости языка)



Колебательное связывание

рис. из «зеленой книжки»

Пупышев, Степанов

Модельная 2-dim ППЭ:
желоб из гармонических осцилляторов
разной жесткости:

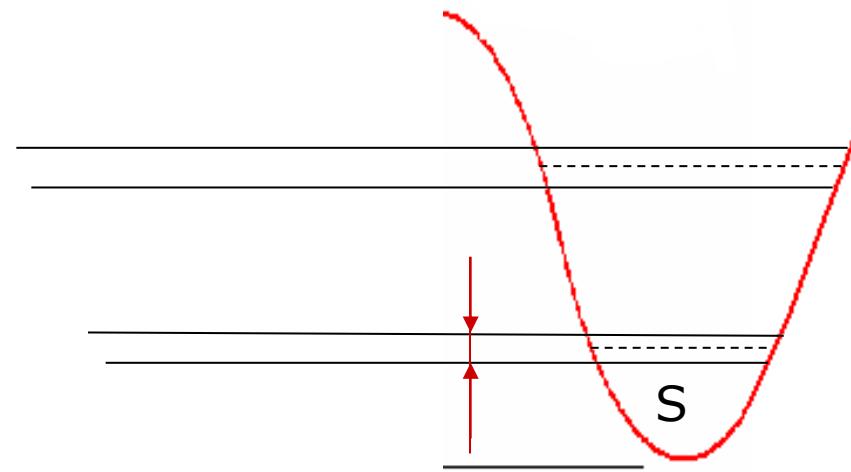
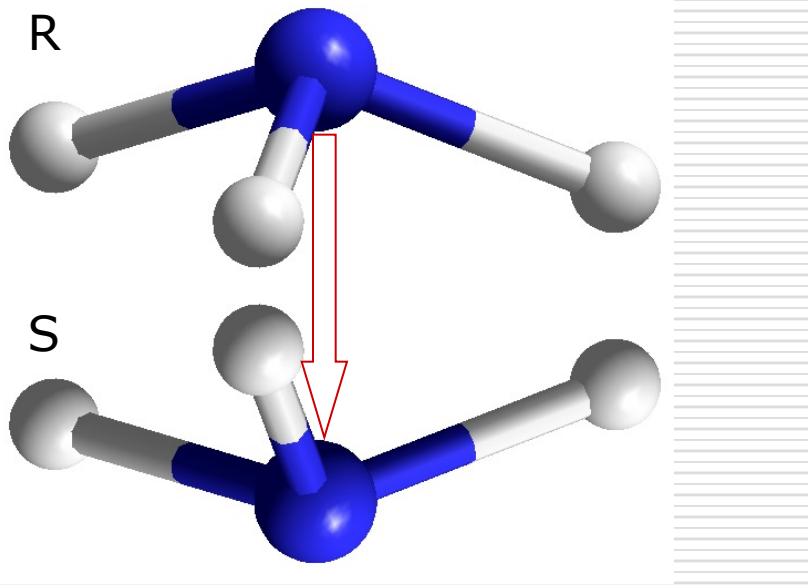
$$E(x, y) = U(x) + \frac{k(x)y^2}{2}$$

$U(x)$ – потенциал с максимумом, вся
ППЭ $E(x, y)$ не имеет минимума!

Но! Нулевой колебательный уровень $\omega/2$
 $\omega(x)/2$ «выправляет» зависимость

Решение квантовой задачи принципиально отличается от классического!

Сразу об исключениях: Инверсия аммиака (и не только)



Изолированный минимум

расщепление уровней за счет туннельного эффекта

Решение квантовой задачи принципиально отличается от классического!

Правильный рис. из Банкера

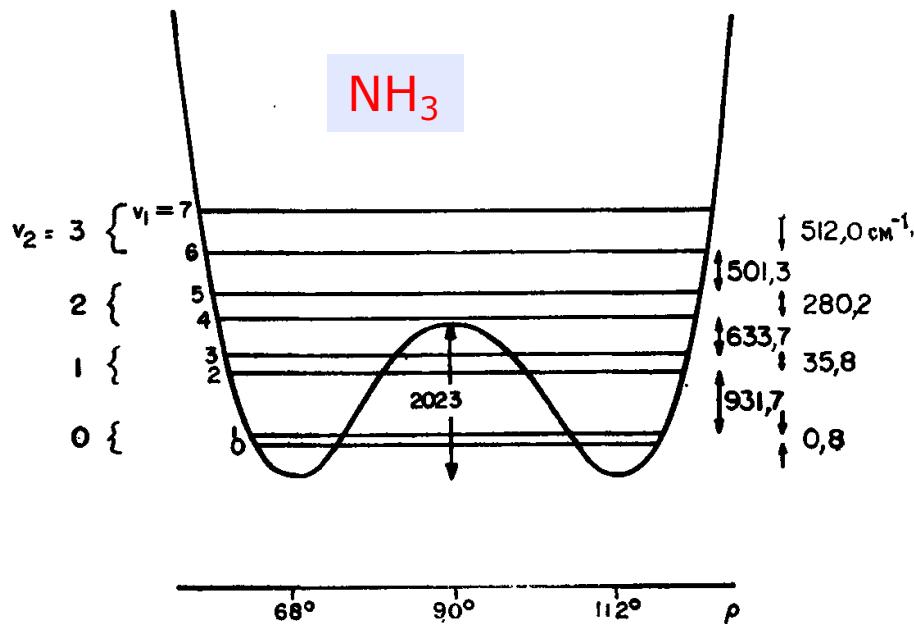


Рис. 12.8. Инверсионные энергетические уровни молекулы NH_3 . Расщепление уровней дано в см^{-1} .

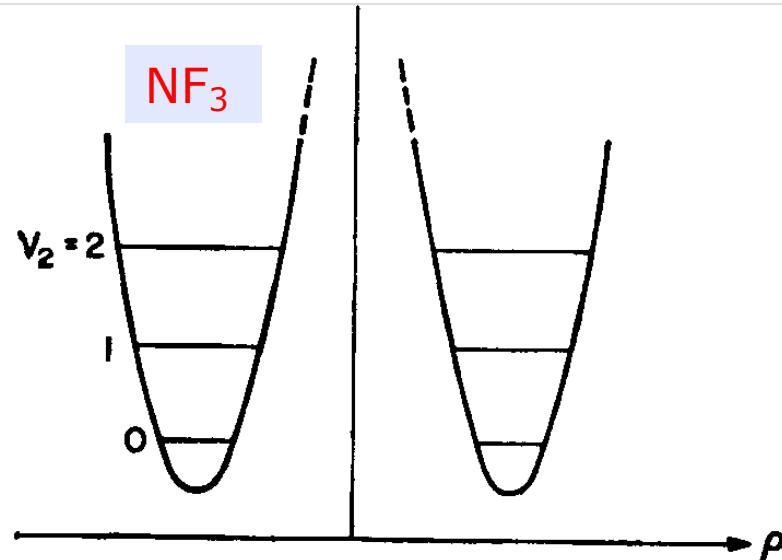


Рис. 12.9. Кривые потенциальной энергии и энергетические уровни симметричного деформационного колебания жесткой молекулы типа NF_3 с симметрией C_{3v} .

Банкер Ф. Симметрия молекул и молекулярная спектроскопия

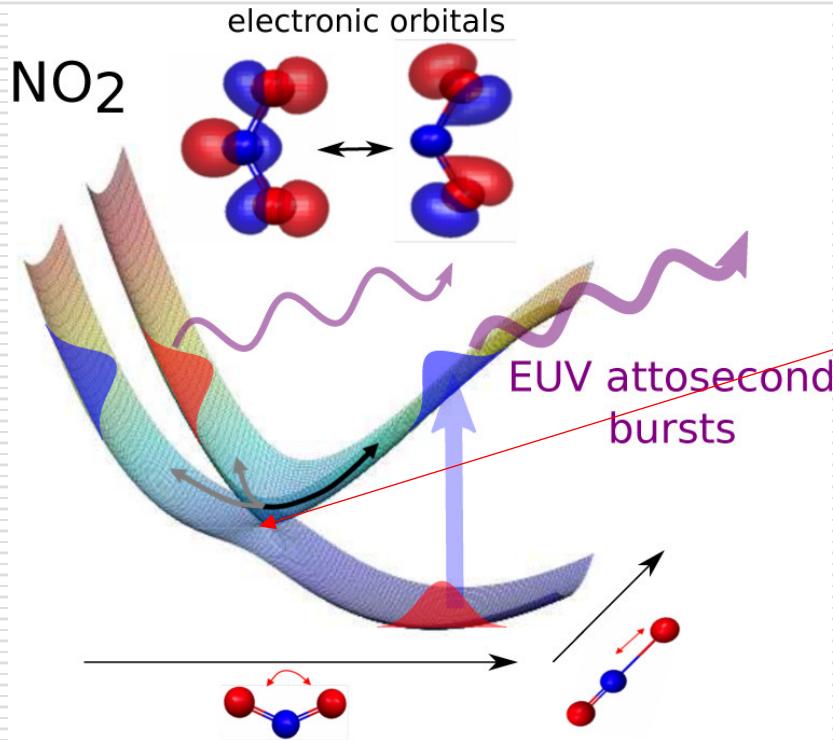
NH₃, Данные NIST

Symmetry: C_{3v} Symmetry Number σ = 3

Sym. Species	No type of mode	Approximate Value	Selected Freq. Rating	Infrared Value	Raman Phase	Comments
a ₁	1 Sym str	3337 A	3336.2			symmetric level
a ₁	1 Sym str	3337 A	3337.2			antisymmetric level
a ₁	2 Sym deform	950 C	932.5			symmetric level
a ₁	2 Sym deform	950 C	968.3			antisymmetric level
e	3 Deg str	3444 A	3443.6			symmetric level
e	3 Deg str	3444 A	3443.9			antisymmetric level
e	4 Deg deform	1627 A	1626.1			symmetric level
e	4 Deg deform	1627 A	1627.4			antisymmetric level

Но это я слишком углубился...

Пересечения и “avoiding crossing”



$$H_e \Phi_e^{(n)} = E_e^{(n)}(R) \Phi_e^{(n)}$$

$$E_e^{(n)} \approx E_e^{(m)}$$

Случай, когда разные поверхности сближаются
(«коники»- точки конических пересечений)

В этих точках(вместе с окрестностями) происходит нарушение приближения Борна-Оппенгеймера.

Вспомним «завет» теории возмущений: Возмущение (T_n) мало не само по себе а в сравнении с разностями невозмущенных уровней

«Три составные части» курса

- I. Исследование ППЭ в окрестности точки (стационарных точек)
- II. Расчет ППЭ в области между различными стационарными точками, построение координаты реакции
- III. Пересечение (коническое) разных поверхностей, моделирование фотохимических реакций

Будет могучее вдохновение - попробуем это осилить(раздел просится)

Тема занятия – локальная оптимизация

□ Стандартная(рутинная) квантовохимическая задача:

Поиск оптимальной геометрии(*Runtyp=Optimize*),
дополненный расчетами гармонических частот(*Runtyp=Hessian*)

$$\frac{\partial}{\partial R} E_e(R) = 0$$

Но с «изюминкой»😊

Метод связанных кластеров (CC - Couple Clusters)

Цель: $\Phi(exact) = \Omega\Phi_{X\Phi}$

Ω - оператор «волшебной палочки», преобразующий приближенную волновую функцию($X\Phi$) в точную

Ω - называют **волновым оператором**

Модификация задачи

$$\Phi(exact) = ?$$

\Rightarrow

$$\Omega = ?$$

$$\Omega = \exp(T)$$

Кластерное разложение

- Если A- оператор, что такое оператор $\exp(A)$? «Понятно»? - «нет»?

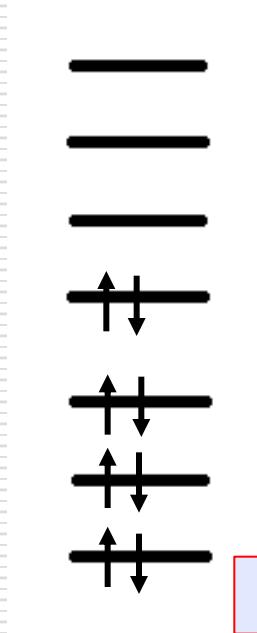
$$\Omega = \exp(T) = 1 + T + \frac{T^2}{2} + \frac{T^3}{3!} + \dots$$

- Традиционное представление $T = T_1 + T_2 + T_3 + \dots$

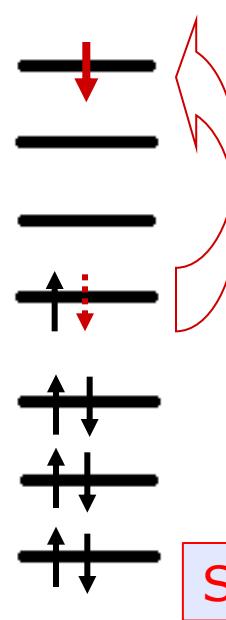
T_1 -Singles, T_2 – Doubles, T_3 - Triples ...

Графический образ

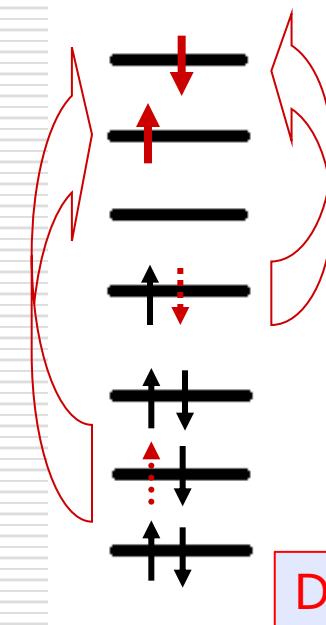
RHF – Φ_0



Singles – Φ_i^a



Doubles – Φ_{ij}^{ab}



Кратность возбуждения - строгий термин

Опознавательные «лейблы» методов

- S – с учетом однократных возбуждений (всех)
- D - с учетом двукратных возбуждений (всех)
- SD - с учетом одно- и двукратных возбуждений
- SDT – “-” одно-, дву- и трехкратных возбуждений
-

«Примеры»: CIS, CISD, CCSD, CCSD(T), MP4(SDTQ),....

«Контрпримеры»: SCF, CASSCF, QDPT, DFT....

- В частности: CIS означает (синонимы) CI1, CCSD – CC(1+2), etc. (но можно и попасть впросак)
-

Методы связанных кластеров. Классификация

CCS

$$T = T_1$$

CCD

$$T = T_2$$

CCSD

$$T = T_1 + T_2$$

CCSDT

$$T = T_1 + T_2 + T_3$$

.....

CCSD(T)

$$T = T_1 + T_2$$

+ T_3 – по теории
возмущений

CCSD(T) – «золотой стандарт»

Термохимических расчетов

Важно помнить

- Ω содержит все степени Т и «все» кратности возбуждений!

$$\Omega = \exp(T_1) = 1 + \underbrace{T_1}_S + \underbrace{\frac{T_1^2}{2}}_D + \underbrace{\frac{T_1^3}{3!}}_T + \dots$$

CCS:

Но в разложении

$$\Phi = \Phi_{X\Phi} + "C_S \Phi_S" + "C_D \Phi_D" + "C_T \Phi_T" \dots$$

$$"C_D" = "C_S" \times "C_S"$$

$$C_{ij}^{ab} = C_i^a \otimes C_j^b \quad C_{ijk}^{abc} = C_i^a \otimes C_j^b \otimes C_k^c \quad \dots$$

Работает правило независимых возбуждений

Что означают "VV" и \otimes

- Формула как картинка -даже не пытаюсь перенабирать ("C_Q"="C_D" \times "C_D")

$$\begin{aligned} C_{abcd}^{rstu} &\cong C_{ab}^{rs} * C_{cd}^{tu} = C_{ab}^{rs} C_{cd}^{tu} - \langle C_{ab}^{rs} * C_{cd}^{tu} \rangle \\ &= C_{ab}^{rs} C_{cd}^{tu} - C_{ac}^{rs} C_{bd}^{tu} + C_{ad}^{rs} C_{bc}^{tu} - C_{ab}^{rt} C_{cd}^{su} + C_{ac}^{rt} C_{bd}^{su} - C_{ad}^{rt} C_{bc}^{su} \\ &+ C_{ab}^{ru} C_{cd}^{st} - C_{ac}^{ru} C_{bd}^{st} + C_{ad}^{ru} C_{bc}^{st} + C_{ab}^{tu} C_{cd}^{rs} - C_{ac}^{tu} C_{bd}^{rs} + C_{ad}^{tu} C_{bc}^{rs} \\ &- C_{ab}^{su} C_{cd}^{rt} + C_{ac}^{su} C_{bd}^{rt} - C_{ad}^{su} C_{bc}^{rt} + C_{ab}^{st} C_{cd}^{ru} - C_{ac}^{st} C_{bd}^{ru} + C_{ad}^{st} C_{bc}^{ru} \end{aligned} \quad (5.53)$$

Из Szabo, Ostlund "Modern Quantum Chemistry"

Как задать расчет по методу связанных кластеров

Частный случай
стандартной задачи:

- CCTYP=...
in \$CTRL

CCTYP	chooses a Coupled-Cluster (CC calculation for the ground state and, optionally, Equation of Motion Coupled-Cluster (EOMCC) computation for excited states, both performed after the SCF (RHF or ROHF). See also \$CCINP and \$EOMINP. Only CCSD and CCSD(T) for RHF can run in parallel. For ROHF, you may choose only CCSD and CR-CCL.
= NONE	skips CC computation (default).
= LCCD	perform a coupled-cluster calculation using the linearized coupled-cluster method with double excitations.
= CCD	perform a CC calculation using the coupled-cluster method with doubles.
= CCSD	perform a CC calculation with both single and double excitations.
= CCSD(T)	in addition to CCSD, the non-iterative triples corrections are computed, giving standard CCSD[T] and CCSD(T) energies.
= R-CC	in addition to all CCSD(T) calculations, compute the renormalized R-CCSD[T] and R-CCSD(T) energies.
= CR-CC	in addition to all R-CC calculations, the completely renormalized CR-CCSD[T] and CR-CCSD(T) energies are computed.
= CR-CCL	in addition to a CCSD ground state, the non-iterative triples energy correction defining the rigorously size extensive completely renormalized CR-CC(2,3), also called CR-CCSD(T)_L theory, is computed. Ground state only (zero NSTATE vector) CCTYP=CR-EOM type CR-EOMCCSD(T) energies and CCSD properties are also generated. For further information about accuracy, and A to D CR-CC(2,3) energy types, see REFS.DOC.
= CCSD(TQ)	in addition to all R-CC calculations, non-iterative triple and quadruple corrections are used, to give CCSD(TQ) and various R-CCSD(TQ) energies.
= CR-CC(Q)	in addition to all CR-CC and CCSD(TQ) calculations, the CR-CCSD(TQ) energies are obtained.

Этилен (single point) пример

S:\Materials\515\tasks\task1\C2H4\C2H4_CCD.inp

C₂H₄, CCSD(T)/cc-pvdz

```
$CTRL cctyp=ccsd(t)
ispher=+1
$END
$system TIMLIM=9000
mwords=80 memddi=20 $end
$BASIS GBASIS=ccd $END
$scf dirscf=.t. $end
$DATA
C2H4 cc-pvdz
dnh 2

CARBON      6.0   0.0000000000   0.0000000000   0.7
HYDROGEN    1.0   0.0000000000   0.6               1.2
$END
```

Этилен (single point) пример OUT-file

C₂H₄, CCSD(T), cc-pvdz

```
-----  
COUPLED CLUSTER CALCULATION  
-----  
CCTYP =CCSD(T)  
TOTAL NUMBER OF MOS = 48  
NUMBER OF OCCUPIED MOS = 8  
NUMBER OF FROZEN CORE MOS = 2  
NUMBER OF FROZEN VIRTUAL MOS = 0  
  
ITER: 2 CCSD CORR. ENERGY: -0.2846740869 CONV.: -1.3344E-02  
ITER: 3 CCSD CORR. ENERGY: -0.2865908396 CONV.: -4.1406E-03  
ITER: 4 CCSD CORR. ENERGY: -0.2869001560 CONV.: -2.2617E-02  
ITER: 15 CCSD CORR. ENERGY: -0.2896682396 CONV.: 4.6116E-08  
  
THE CCSD ITERATIONS HAVE CONVERGED  
  
MBPT(2) CORRELATION ENERGY: -0.2611735249  
CCSD CORRELATION ENERGY: -0.2896682396
```

Этилен (single point) пример OUT-file, диагностики

```
T1 DIAGNOSTIC      = 0.01186072
NORM OF THE T1 VECTOR= 0.04108674
NORM OF THE T2 VECTOR= 0.32276863
```

THE FIVE LARGEST T1 AMPLITUDES ARE:

```
T1 AMPLITUDE IS -0.031545 FOR I= 8 -> A= 17
T1 AMPLITUDE IS -0.014569 FOR I= 8 -> A= 27
T1 AMPLITUDE IS -0.011277 FOR I= 5 -> A= 15
T1 AMPLITUDE IS -0.008004 FOR I= 7 -> A= 13
T1 AMPLITUDE IS -0.007236 FOR I= 8 -> A= 39
```

THE FIVE LARGEST SPIN-UNIQUE T2 AMPLITUDES ARE:

```
T2 AMPLITUDE IS -0.165195 FOR I,J= 8 8 -> A,B= 9 9
T2 AMPLITUDE IS 0.045354 FOR I,J= 8 8 -> A,B= 9 18
T2 AMPLITUDE IS 0.032731 FOR I,J= 8 6 -> A,B= 9 14
T2 AMPLITUDE IS 0.027636 FOR I,J= 8 6 -> A,B= 9 19
T2 AMPLITUDE IS -0.024415 FOR I,J= 8 8 -> A,B= 17 17
PRINTED T2(I-ALPHA,J-BETA -> A-ALPHA,B-BETA) VALUES
EQUAL T2(J-ALPHA,I-BETA -> B-ALPHA,A-BETA) AMPLITUDES.
```

SUMMARY OF RESULTS

REFERENCE ENERGY:	-77.5191670468		
MBPT(2) ENERGY:	-77.7803405717	CORR.E=	-0.2611735249
CCSD ENERGY:	-77.8088352864	CORR.E=	-0.2896682396
CCSD[T] ENERGY:	-77.8181444976	CORR.E=	-0.2989774508
CCSD(T) ENERGY:	-77.8178821273	CORR.E=	-0.2987150805

THE FOLLOWING METHOD AND ENERGY WILL BE CONSIDERED THE HIGHEST LEVEL RESULT:
COUPLED-CLUSTER ENERGY E(CCSD(T)) = -77.8178821273

Комментарий (не все так радужно)

- в GAMESS-US аналитические градиент и гессиан недоступны

⇒ Численный расчет

- Numgrd=.t. – при нахождении равновесной геометрии(in \$Contrl)
 - Method=Fullnum – при расчете частот (in \$Force)
-

C_2H_4 , CCSD(T)/CC-PVTZ оптимизация+частоты

□ Оптимизация(~3h), RUNTYP=OPTIMIZE

```
MAXIMUM GRADIENT = 0.0000438   RMS GRADIENT = 0.0000192
NSERCH: 8 E= -78.4388035020 GRAD. MAX= 0.0000438 R.M.S.= 0.0000192

***** EQUILIBRIUM GEOMETRY LOCATED *****
COORDINATES OF SYMMETRY UNIQUE ATOMS (ANGS)
ATOM CHARGE      X          Y          Z
-----
CARBON    6.0    0.0000000000  0.0000000000  0.6685834583
HYDROGEN  1.0    0.0000000000  0.9240696174  1.2337986515
```

NUMGRD=.T.

□ Частоты(~4.5h), RUNTYP=HESSIAN METHOD=FULLNUM, 92 single-points

```
*****
* CALCULATING ENERGY  92 FOR NUMERIC HESSIAN *
*****
MOVING ATOM 6 COORDINATE Z TO 2.3115413754 A.U.
```

Сегодня самая игровая задача – отнесение частот(этилен)

Symmetry: D_{2h} Symmetry Number $\sigma = 4$

Вот!

Sym. Species	No	Approximate type of mode	Selected Freq. Value	Infrared Rating	Infrared Value	Raman Phase	Raman Value	Raman Phase	Comments
ag	1	CH2 s-str	3026	B	ia		3026.4	p gas	
ag	2	CC str	1623	D	ia		1622.6	p gas	FR($2v_{10}$)
ag	3	CH2 scis	1342	B	ia		1342.2	p gas	
au	4	CH2 twist	1023	E	ia		ia		OC($v_4 + v_6$)
b _{1g}	5	CH2 a-str	3103	B	ia		3102.5	dp gas	
b _{1g}	6	CH2 rock	1236	C	ia		1236	dp liq.	
b _{1u}	7	CH2 wag	949	A	949.3	M gas	ia		
b _{2g}	8	CH2 wag	943	C	ia		943	dp liq.	
b _{2u}	9	CH2 a-str	3106	B	3105.5	S gas	ia		
b _{2u}	10	CH2 rock	826	A	826.0	W gas	ia		
b _{3u}	11	CH2 s-str	2989	A	2988.66	S gas	ia		
b _{3u}	12	CH2 scis	1444	B	1443.5	S gas	ia		

Расчетный NIST

<https://cccbdb.nist.gov/energy2x.asp>

All results from a given calculation for C₂H₄ (Ethylene)

using model chemistry: CCSD(T)/cc-pVTZ

States and conformations

State	Conformation	minimum conformation	conformer description	state description
1	1	yes	D2H	¹ A _g

Energy calculated at CCSD(T)/cc-pVTZ

	hartrees
Energy at 0K	-78.438803
Energy at 298.15K	
HF Energy	-78.063537
Nuclear repulsion energy	33.322883

The energy at 298.15K was derived from the energy at 0K and an integrated heat capacity that used the calculated vibrational frequencies.

Vibrational Frequencies calculated at CCSD(T)/cc-pVTZ

Mode Number	Symmetry	Frequency (cm ⁻¹)	Scaled Frequency (cm ⁻¹)	IR Intensities (km mol ⁻¹)
1	A _g	3159	3079	
2	A _g	1672	1629	
3	A _g	1368	1334	
4	A _u	1047	1021	
5	B _{1u}	3141	3062	
6	B _{1u}	1478	1441	
7	B _{2g}	942	918	
8	B _{2u}	3248	3166	
9	B _{2u}	821	800	
10	B _{3g}	3221	3140	
11	B _{3g}	1241	1210	
12	B _{3u}	966	942	

- Data at other public NIST sites:

- Microwave spectra (on physics lab web site)
- Electron-Impact Ionization Cross Sections (on physics web site)
- Computational Chemistry Comparison and Benchmark Database
- Gas Phase Kinetics Database

Это не эксперимент, а расчет по данной методике (CCSD(T)/CC-PVTZ) – должно совпадать...

Кроме, быть может, типов симметрии😊

Группа D_{2h} , типы симметрии

- $A_{g(u)}$, $B_{1g(u)}$, $B_{2g(u)}$, $B_{3g(u)}$
- E , $3C_2$, I , 3σ

Табличку характеров
нарисуем на доске и разберем

Основное задание: частоты и их
отнесение для C_2H_4 методом
 $CCSD(T)/6-31G^*(\sim 20min)$

Если сложно – давайте тот же самый пример в MP2 ($\sim 1min$)

+ *S:\Materials\515\ППЭ-2023\Tasks\Task1\read.me*

Пример входного файла

```
$CONTROL RUNTYP=optimize cctyp=ccsd(t)
ispher=+1
numgrd=.t.
! exetyp=check
$END
$system TIMLIM=9000
mwords=80 memddi=20 $end
$BASIS GBASIS=N31 NGAUSS=6 ndfunc=1 $END
$BASIS GBASIS=ccd $END
$force method=fullnum $end
$scf dirscf=.t. $end

$DATA
C2H4
dnh 2

CARBON      6.0   0.0000000000   0.0000000000   0.7
HYDROGEN    1.0   0.0000000000   0.6                 1.2
$END
```

C2H4_631G-opt.inp

Только
оптимизация

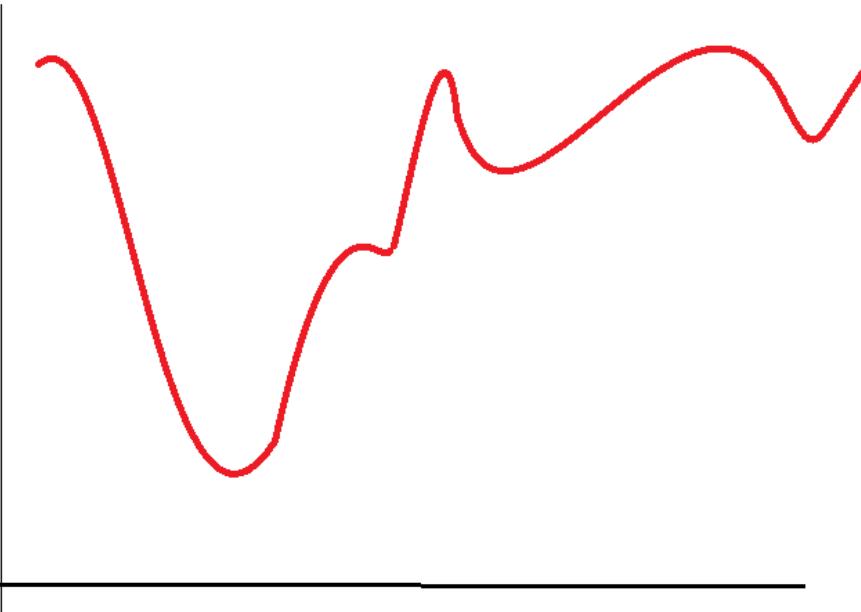
Как запускать Gamess(US)

1. Командная строка FAR-а
2. D:\STUDENTS\games.64
3. Jobs400.bat <имя входного файла>

Не забывайте удалять временные файлы из папок
Gamess.64\scr и **Gamess.64\tmp**

Лекция 2

О глобальной оптимизации



У меня просто нет
удачных задач на
глобальную
оптимизацию...

А так ли вы хорошо
разбрались с
оптимизацией
локальной?!

Внимание: тема лекции не совпадает с
материалами задач

Так ли просто найти наиболее стабильный изомер?

- NH₃
- Бутан – изобутан (но еще конформации)
- Пентан – изопентан (2-метил-бутан),
неопентан (2,2-диметилпропан)
- Число изомеров и конформеров растет
стремительно!

Это ЧИСЛО ЛОКАЛЬНЫХ МИНИМУМОВ!!!

- Это про валентные взаимодействия... A_{(H₂O)₃₈, Ar₁₉}} – счет минимумов идет на
миллиарды (и не только)
-

А как найти глобальный минимум?

□ Локальный минимум $dE=0 \ d^2E>0$

□ Глобальный минимум – общее
решение отсутствует

Центральный вопрос – так ли всегда нужен глобальный минимум?
Ведь возможно состояние равновесной смеси конформеров
с близкими энергиями

Шуточный ответ (не по существу) –
если минимумы ищут, значит это кому-нибудь нужно

Априорные замечания

- Если про функцию «вообще ничего не известно», то и сказать ничего нельзя. Приходится строить предположения(правильные или нет) и на их основе строить алгоритмы

 - Например: Если минимум самый глубокий, то он и «достаточно широкий»
-

По мотивам диссертации А.А.Московского

И не только...

I. Мультистарт

II. Алгоритм Монте-Карло

III. Генетический(-е) алгоритм(-ы)

IV. Имитация отжига

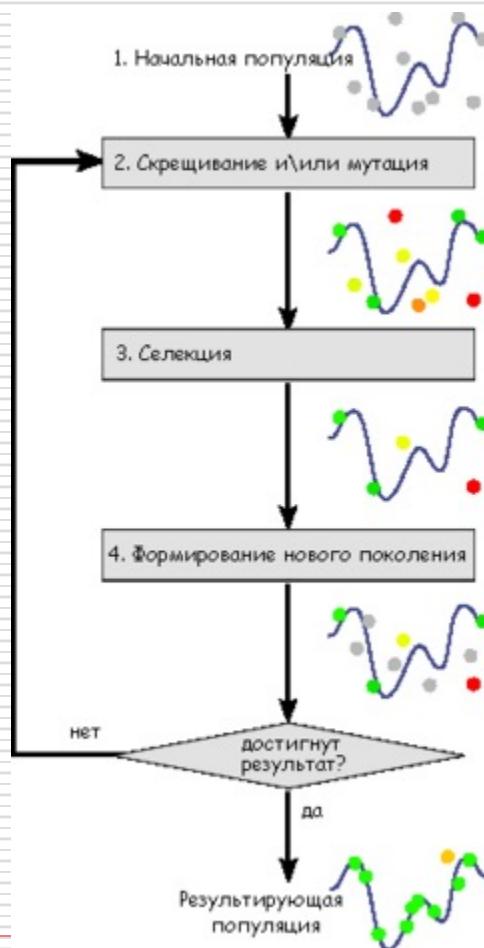
V. Метод пчелиной колонии

VI....

Эвристические
алгоритмы

Мультистарт понятен, это проба многих стартов с последующей локальной оптимизацией и выбором наименьшего из полученных

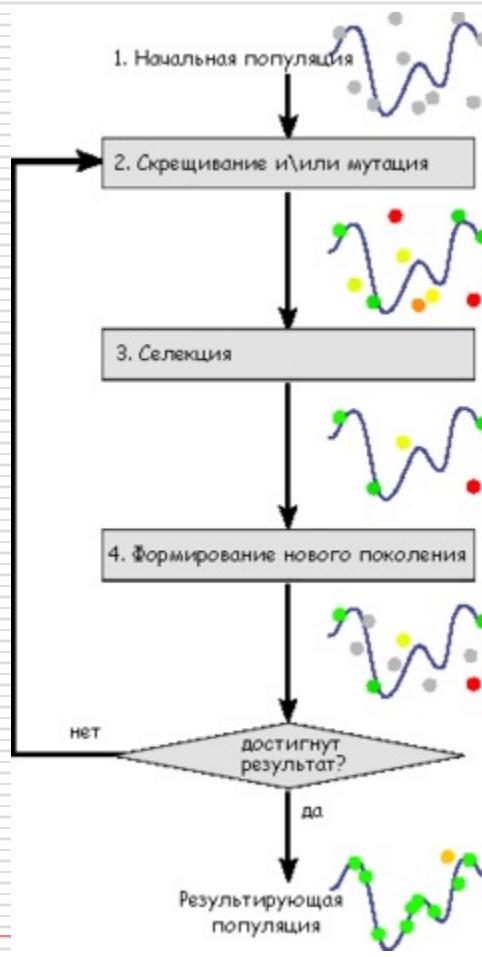
Генетический алгоритм (Имитация естественного отбора)



Рисовать картинку самому странно(Википедия в помощь).
В молекулярных задачах он не очень-то эффективен, но изящен.

Одной фразой – это модуляция случайной выборки подобно естественному отбору

Генетический алгоритм (Имитация естественного отбора)



В переводе на молекулярный язык

1. Локальная оптимизация кластера(-ов).
Формируется локальное окружение атомов(поколение родителей). Мы, химики, понимаем слова КЧ (коорд. число) и проч., хотя здесь все совсем не строго...
2. Затем кластеры разрезаются по некоторой линии(допустимы варианты) и «половинки» сшиваются(скрещивание).
3. Неудачные варианты отбрасываются, в результате локальной оптимизации формируется новое поколение
4. Еще регулярно вводятся случайные искажения структуры(мутации)

Генетический алгоритм

Разумеется это не все...

Существует много-много мелочей.

Все они формулируются на биолого-эволюционном языке

Проблемы сходимости

(отсевать неудачные совсем или потом забирать вновь,

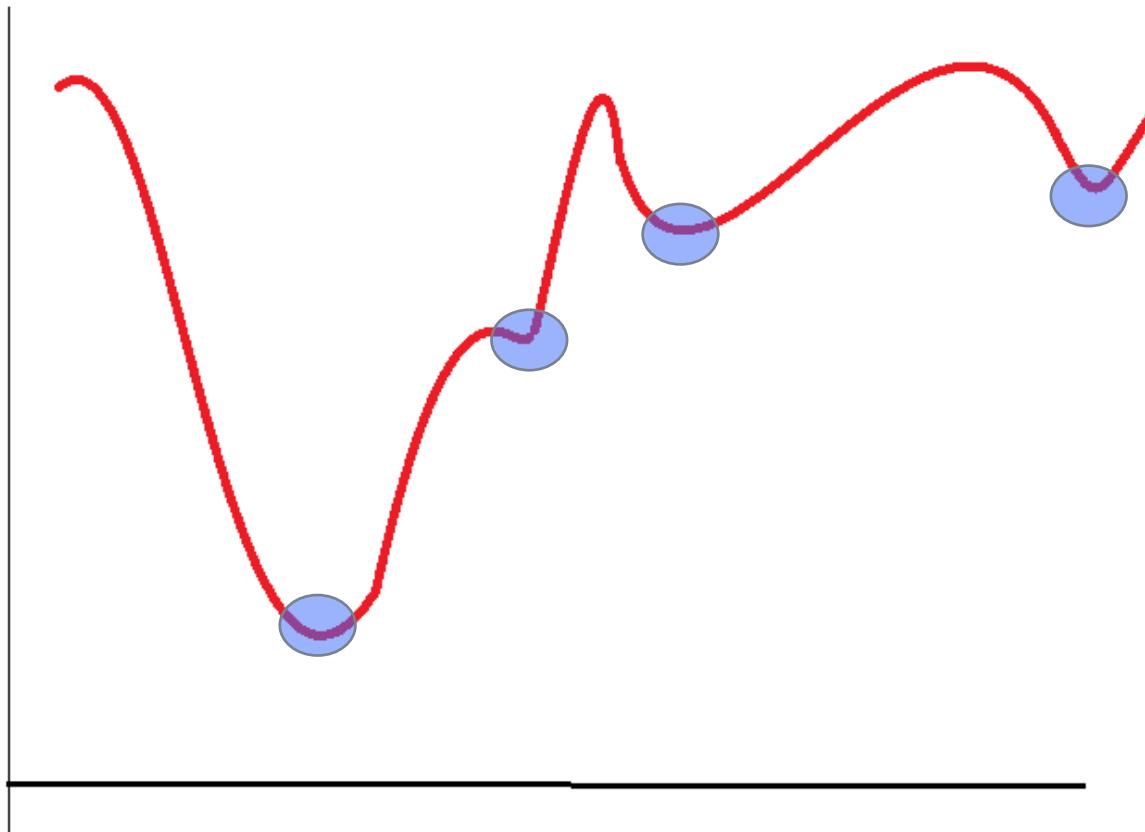
Брать «схожих» родителей или «противоположных»

Критериях завершения «эволюции»)

«Дело в том, что главный бич многих генетических алгоритмов — недостаток разнообразия (diversity) в особях. Достаточно быстро выделяется один-единственный генотип, который представляет собой локальный максимум, а затем все элементы популяции проигрывают ему отбор, и вся популяция «забивается» копиями этой особи»

Как вы поняли, про Монте-Карло разговора не будет (и так понятно). Суть в том, что все варианты (мультистарт) перебрать невозможно, а строго детерминированный подход неуместен

Алгоритм Метрополиса (Имитация отжига)

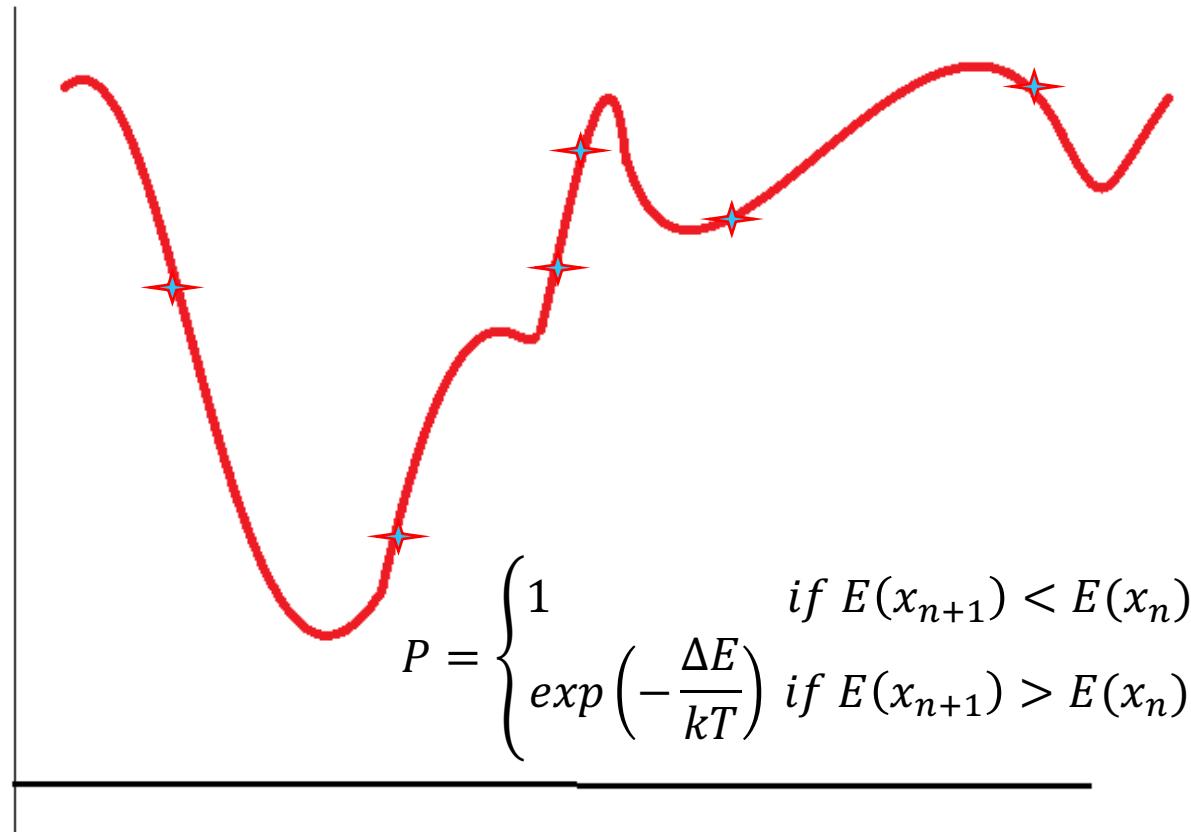


Проблема – как перескочить в соседний минимум

Существуют локальные минимумы и переброс через области барьеров делается «температурой»

Аналогично процессам, происходящим при отжиге

Алгоритм Метрополиса (Имитация отжига)

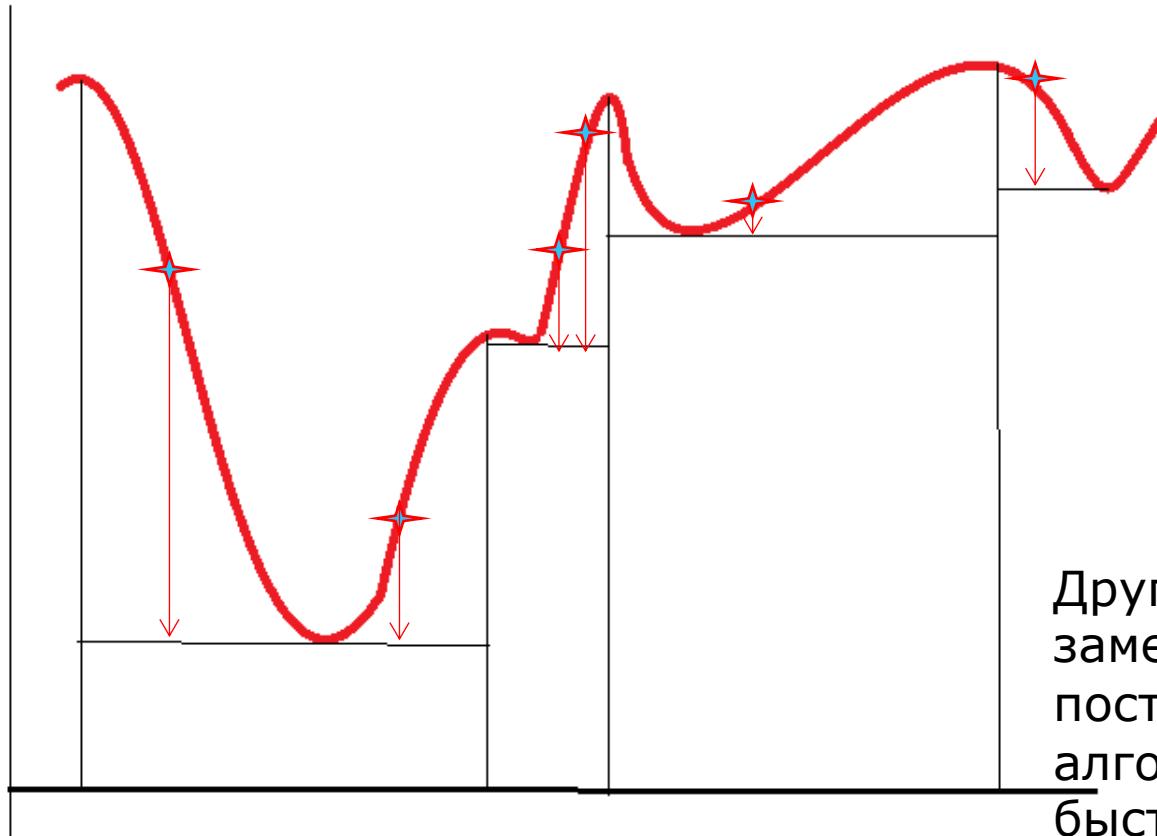


Введем kT
(задается
температура)

Последовательн
ость поиска x_1 ,
 x_2, \dots, x_n
регулируется
вероятностью

«температура» - параметр алгоритма - сначала повышается,
потом понижается и система оказывается в глобальном минимуме

Модифицированный метод отжига



Системе бывает
трудно перескочить
через **узкий, но
высокий барьер**

Вместо энергий
самых структур
подставляются
энергии локальных
минимумов

Другими словами, ППЭ
заменяется кусочно
постоянной функцией;
алгоритм сходится
быстрее, но предполагает
дополнительную работу

Алгоритм имитации отжига

RUNTYPE=GLOBOP

Монте-Карло&Отжиг

Но только в приближении
EFP(эффективные фрагменты)
это надо ведь внятно
рассказать про сам подход EFP

```
Ab initio atoms should be addressed using FMO, either in
multiple fragments, or perhaps a single large fragment.

Monte Carlo references:
  N.Metropolis, A.Rosenbluth, A.Teller
  J.Chem.Phys. 21, 1087(1953).
  G.T.Parks  Nucl.Technol. 89, 233(1990).

Monte Carlo with local minimization:
  Z.Li, H.A.Scheraga
  Proc.Nat.Acad.Sci. USA  84, 6611(1987).

Simulated annealing reference:
  S.Kirkpatrick, C.D.Gelatt, M.P.Vecchi
  Science 220, 671(1983).
```

Есть модельный пример с оптимизацией молекулы воды в поле двух эффективных фрагментов воды. Пока не будем...

Вместо завершения😊😊😊

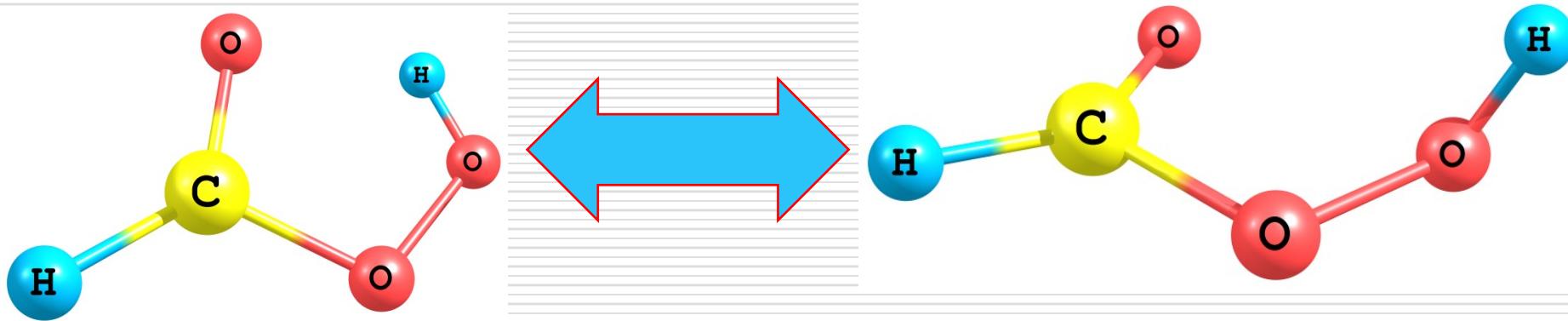
- Стратегия сбора меда медоносными пчелами в природе (Алгоритм пчелиной колонии, Предложен Д. Карабога в 2005 г)

Обычно он включает в себя начальную разведку и последующую работу пчел улья. При инициализации (начальной разведке) производится выполнение разведки пространства признаков с целью определения его наиболее перспективных точек с наилучшими значениями целевой функции, которые запоминаются в улье.

После этого в окрестностях выбранных точек производится локальная разведка в пределах заданного радиуса разведки с целью попытки уточнения решения

Appendix

Демонстрация задачи: изомеры HCOOOH (cis-trans)



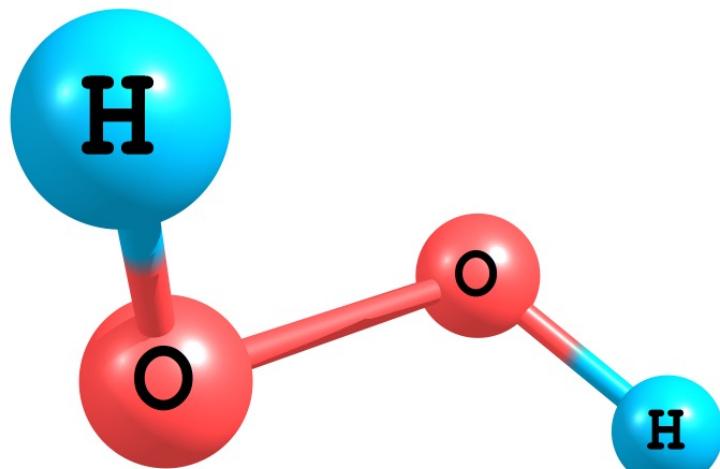
Главное: файлы надо сделать самим!

Между нами, задача еще пилотная, **опробуется** на вас ☺☺☺

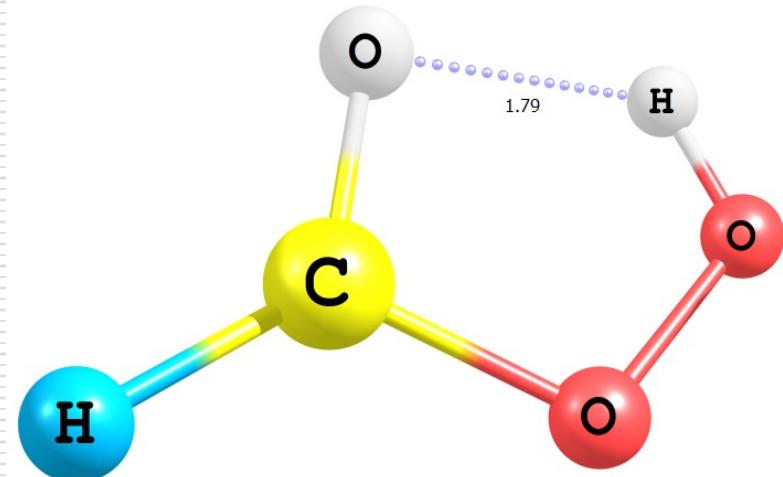
В файле read.me еще задачи, которые можно попробовать

Хитринка задачи: пероксидная группировка

Все помнят структуры А пероксомуравьиной кислоты (HCOOOH)



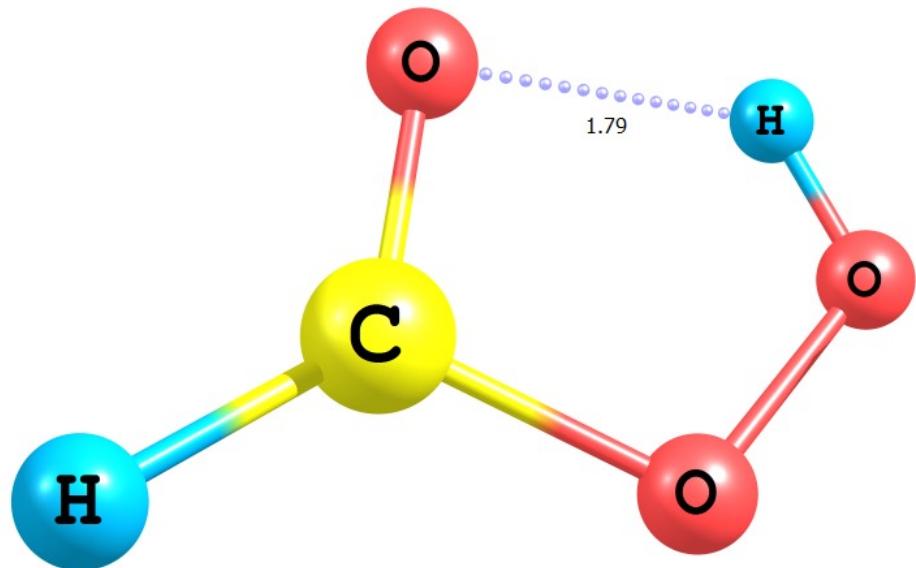
$\angle \text{HOH} \approx 100^\circ$ строение неплоское



плоская. Стабилизирована внутримолекулярной водородной связью О...Н

Поэтому существует два изомера

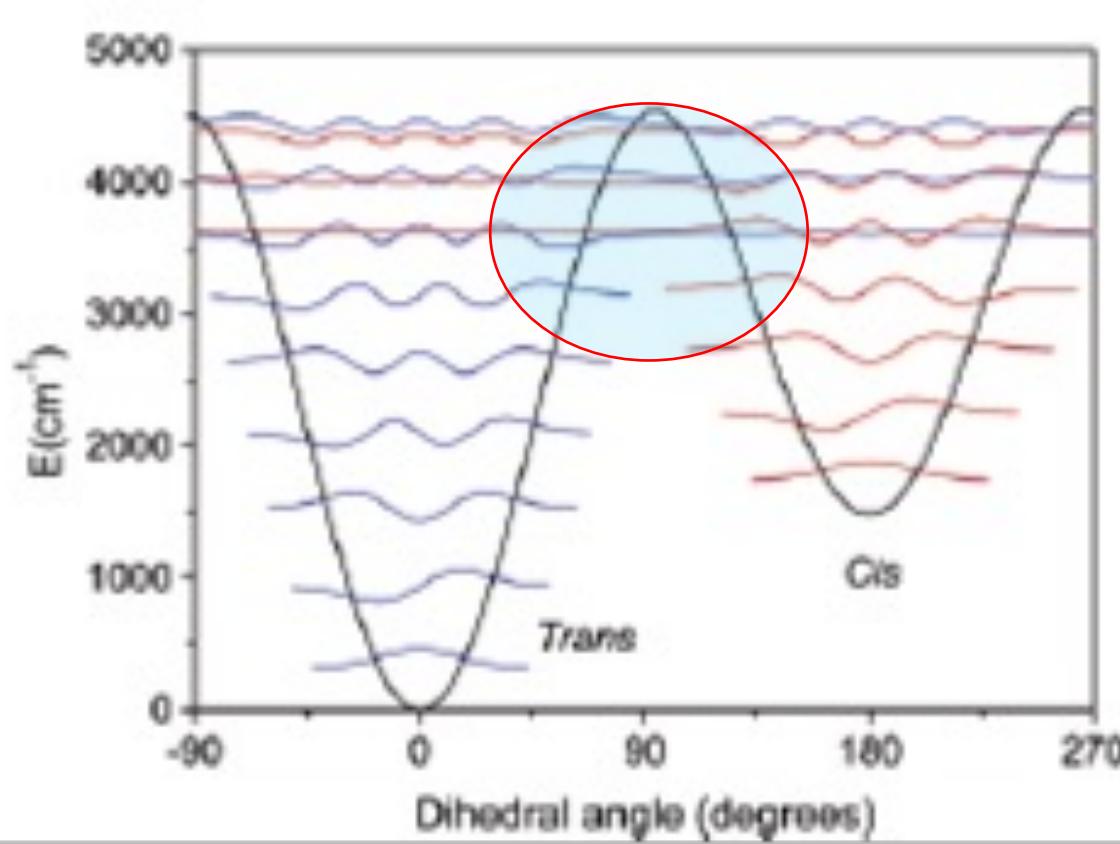
Плоский – основной
(**«cis»**)



«Trans» – более
высоколежащий

?

Умная картинка (мы так далеко забираться не будем)



Зависимость энергии от угла и расчет колебательных уровней,
оценка туннелирования

Задача-минимум рассчитать энергии изомеров

- Задача – «методозависимая»(сильно):
Э два противодействующих фактора
Но MP2 как минимум
(«хартрифоковская» водородная связь
длинная и недостаточно прочная)

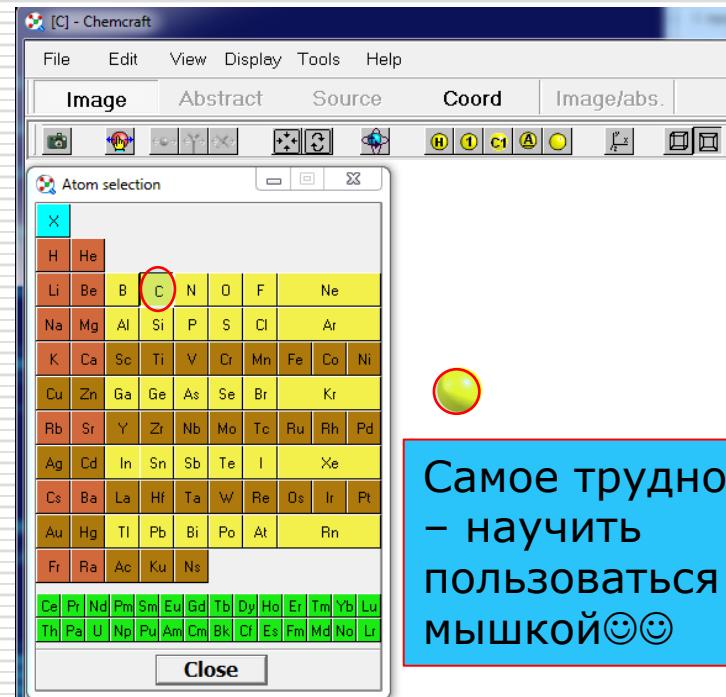
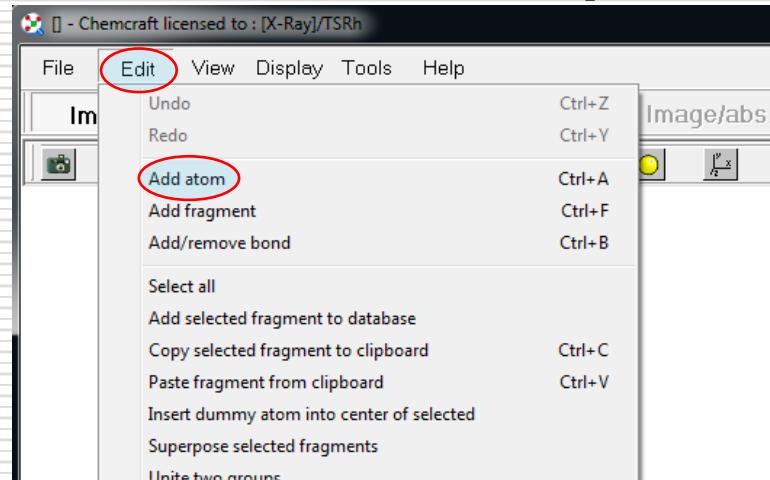
*Домашний timing – 45 мин на плоский изомер
(MP2-CC-pvdz, оптимизация+частоты)*

Только оптимизация – 11 минут

Учебное задание MP2-6-31G*, без частот, частоты дополнительно

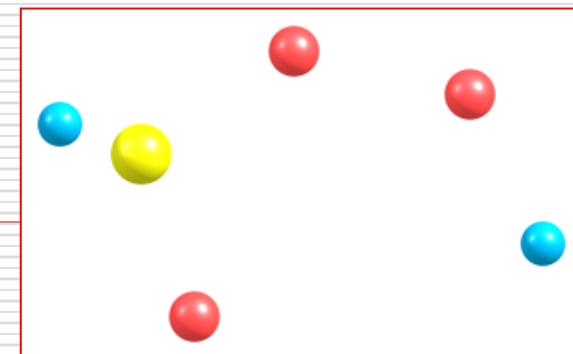
Составим стартовую геометрию

□ ChemCraft(не Lite)



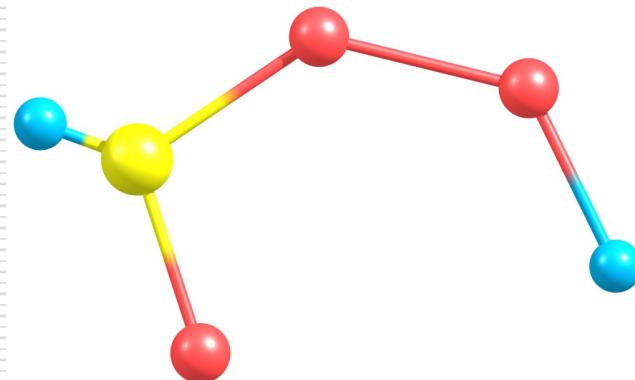
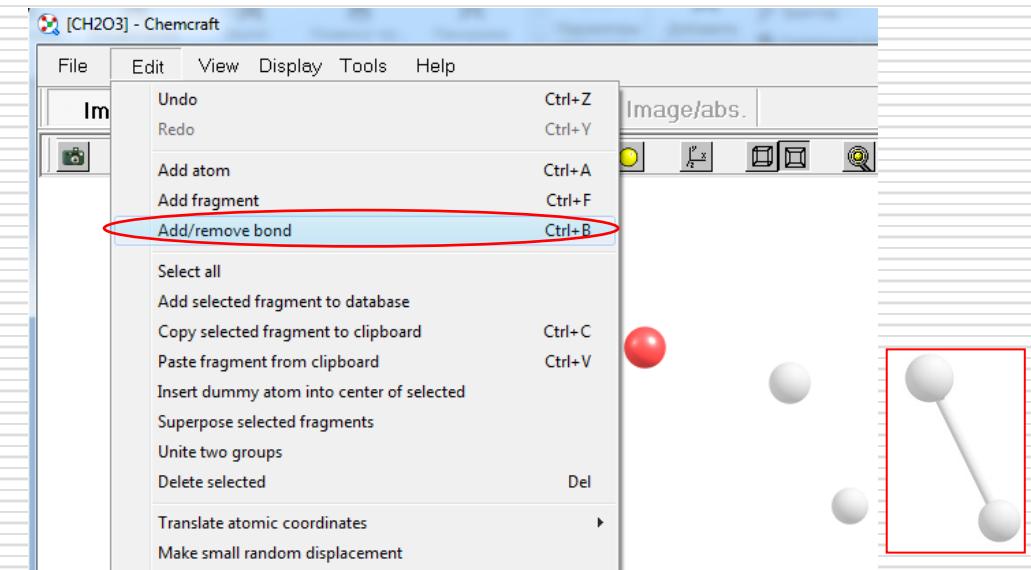
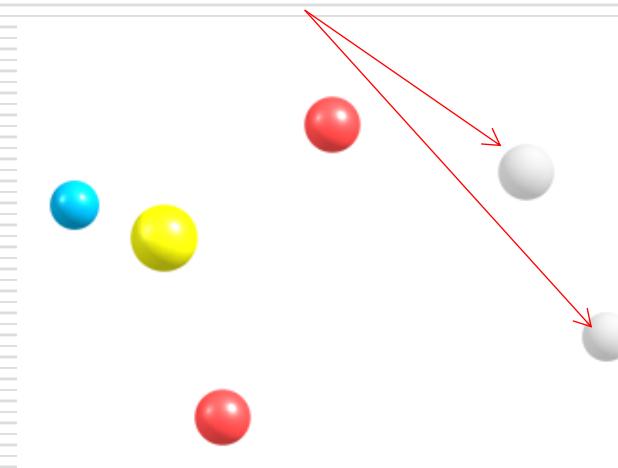
Самое трудное
– научить
пользоваться
мышкой😊😊

Короче, так
как-то



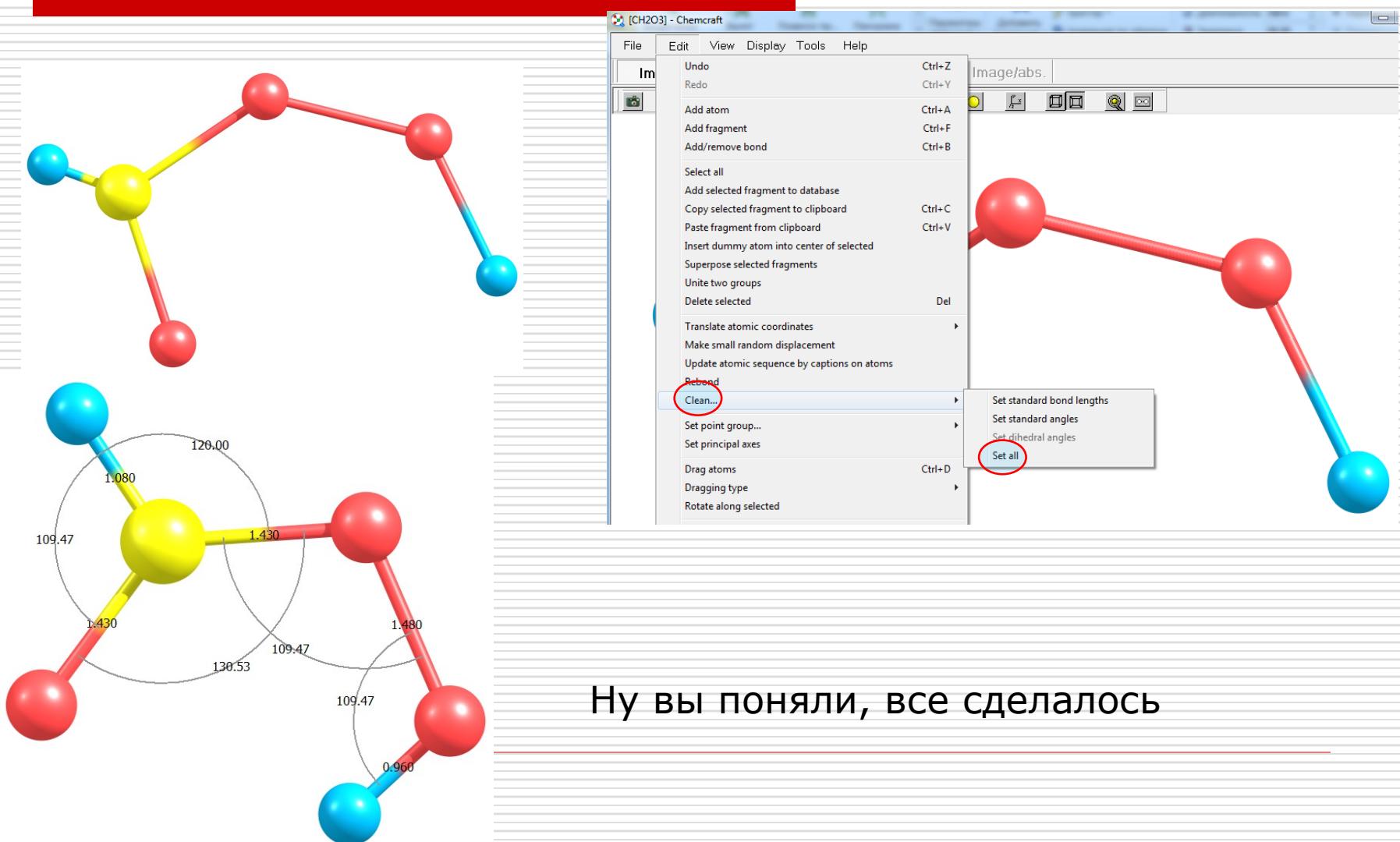
Заодно потренируемся на ChemCraft-е, поучимся...

Помечаем



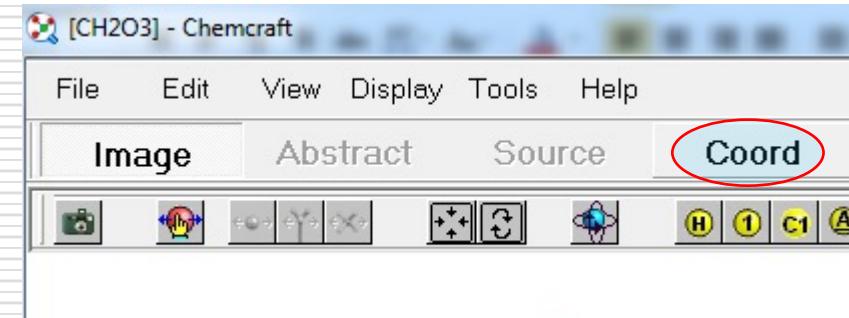
Задачу можно делать многими способами...

Заодно поучимся ChemCraft-у



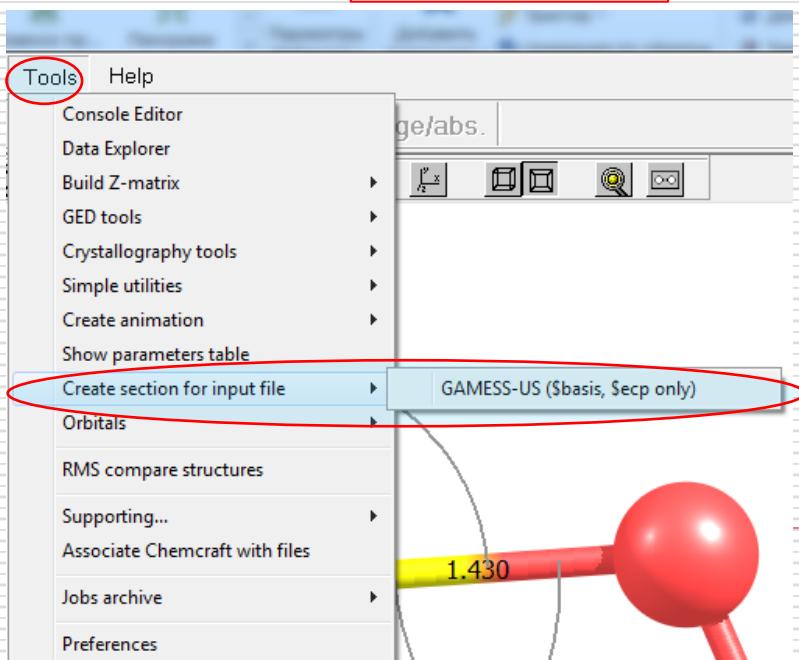
Ну вы поняли, все сделалось

И сохраним координаты



The screenshot shows the Chemcraft software interface for the CH₂O₃ molecule. The menu bar includes File, Edit, View, Display, Tools, and Help. Below the menu is a toolbar with icons for Image, Abstract, Source, and Coord. The 'Coord' button is highlighted with a red oval. The main window displays a table of coordinates for the molecule.

6	-1.474494776	0.000000000	-1.354393947
8	-2.777869515	0.000000000	-0.766079158
8	-2.653456102	0.000000000	0.708682282
8	-0.180356779	0.000000000	-0.746029874
1	-1.724662877	0.000000000	0.951464372
1	-1.367105153	0.000000000	-2.429041549



Но менее удобно – нужно
удалять строки

Ладно, справились: вид входного файла

```
edit hcooh-6-31G#.inp - Far
C:\gamess.64\hcooh-6-31G#.inp
$CTRL
SCFTYP=Rhf
RUNTYP=optimize
mplevel=2
! icharg=1
! mult=2
! ecp=read
! ecp=read
! PP=read
! exetyp=check
ispher=+1
$END
$basis gbasis=N31 ngauss=6 ndfunc=1 $End
:$p2p p2p-1 dbl-1 $end
$stapt hssend=.t. nstep=100 $end
$force nvib=2 $end
$SYSTEM TIMLIM=30000 Mwords=2 memddi=6 $END
:$basis gbasis=Am1 $end
$GUESS GUESS=HUCKEL $END
$SCF NCONU=5 dirscf=.t. $END
$DATA
Ag3, basis def2-svp
cs
C 6 -0.144086129 -2.779225750 0.0000000000
O 8 -1.546194151 -2.498168644 0.0000000000
O 8 -1.755656750 -1.033066116 0.0000000000
O 8 0.521688889 -1.662649006 0.0000000000
H 1 -0.904959856 -0.588189959 0.0000000000
H 1 0.201552703 -3.802423579 0.0000000000
$end
```

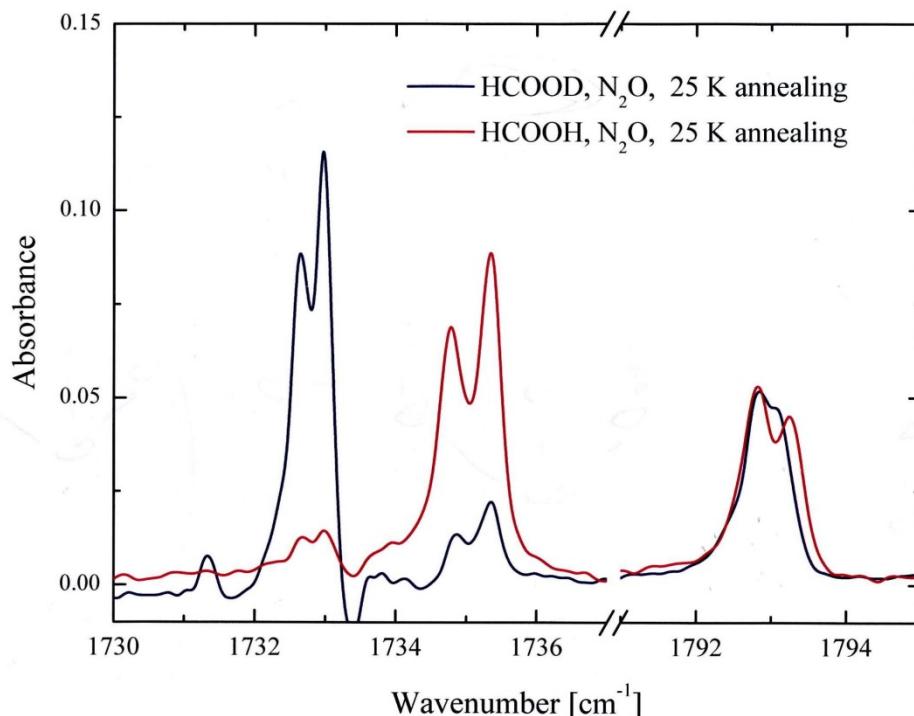
Непременно:

1. Вставить колонку названий элементов(можно символов)
2. Строчку с базисом
Это 6-31 G*

NOTE: Это заряды ядер и они определяют задачу.
Символы и название элементов, вообще говоря, произвольны.

Задача рекомендуемая: потренируйтесь с изотопозамещением

- Частоты, интерпретация спектра
- Изотопозамещение H→D



Спектр HCOOOH в
низкотемпературной
матрице

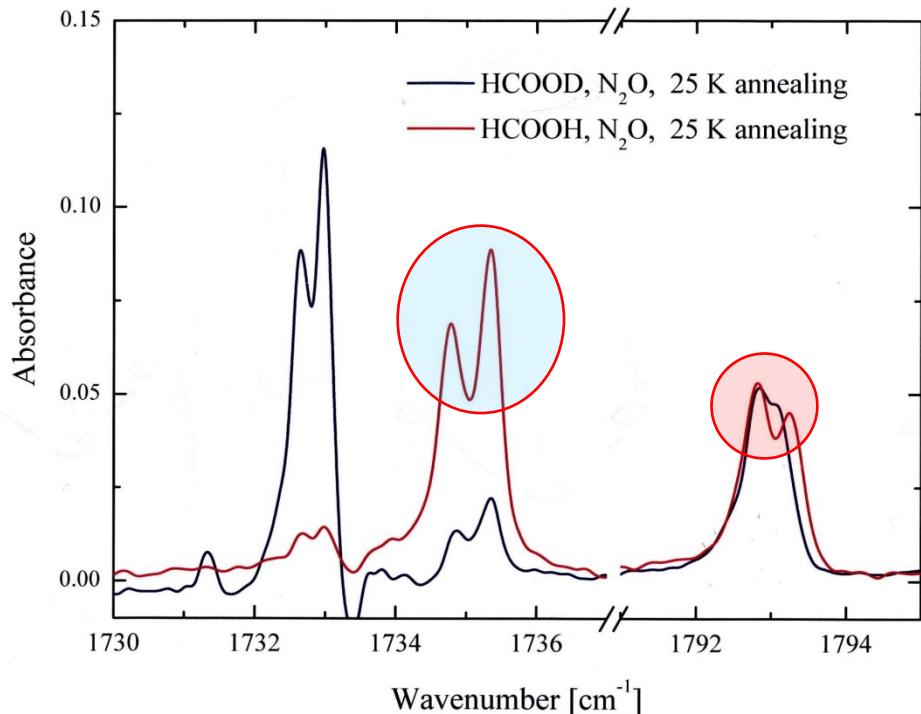
HCOOOH получают
реакцией с атомарным
синглетным кислородом



Последний(O) возникает
при облучении закиси
азота



Это задача про характеристическое колебание CO (1700 - 1800 см^{-1})



Ответ-то
уже есть:

CO (CIS, H-bonded)

CO (TRANS)

Но сам эффект
(for CIS) ~ 2 см^{-1}

Изотопозамещение $\text{H} \rightarrow \text{D}$ затрагивает полосу CO для H-bonded изомера и оставляет на месте – для TRANS

Курсовая работа (4-й курс)
Андрийченко Н.Н. (2008)

Это я чтобы не приводить ссылки
на все цитированные работы

Моделирование изотопозамещения

$$\omega = \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

Всем понятно, что не надо пересчитывать электронную задачу(Гессиан)?!

Само изотопозамещение

\$MASS AMASS(6)=2.014 \$END

Масса 6-го атома будет изменена

Не забудьте проверить, что программа вас послушалась

```
NORMAL COORDINATE ANALYSIS IN THE HARMONIC APPROXIMATION

ATOMIC WEIGHTS (AMU)

 1 C      12.00000
 2 O      15.99491
 3 O      15.99491
 4 O      15.99491
 5 H      1.00782
 6 H      1.00782

MODES 1 TO 6 ARE TAKEN AS ROTATIONS AND TRANSLATIONS.
```

Понятно, что осталось прочитать гессиан (и равновесную геометрию переправить).

Команда

\$FORCE RDHESS=.t. \$END

А гессиан лежит в файле

**SCR\<имя файла>.dat
\$Hess \$End**

Аппендикс нагруженный получился возможно доделаем в следующий раз

- Задачи надо делать и моделированию изотопозамещения учится.
 - Не получится по времени с НСОООН
 - Сделайте воду (H_2O , HDO , D_2O)
Все есть в NIST'е😊😊😊
-

Лекция 3

Приближение ECP

Есть темы которые нельзя не знать!!!



• e^-

Электрон движется в поле остова
(ядро+внутренние электроны)

Мы продолжаем тренироваться с
локальной оптимизацией
(+частоты), слегка модифицируя
условия

Effective Core Potential(ECP)

Мы все химики – воспитаны на понятиях валентности, терминологии валентных электронов.
Какой метод реализует **валентное приближение?**



e^-

$$[\text{core}] \Rightarrow V_{\text{core}} \stackrel{\text{def}}{=} V_{ECP}$$

*Настоящая лекция –
не пересказ спецкурса! ☺*

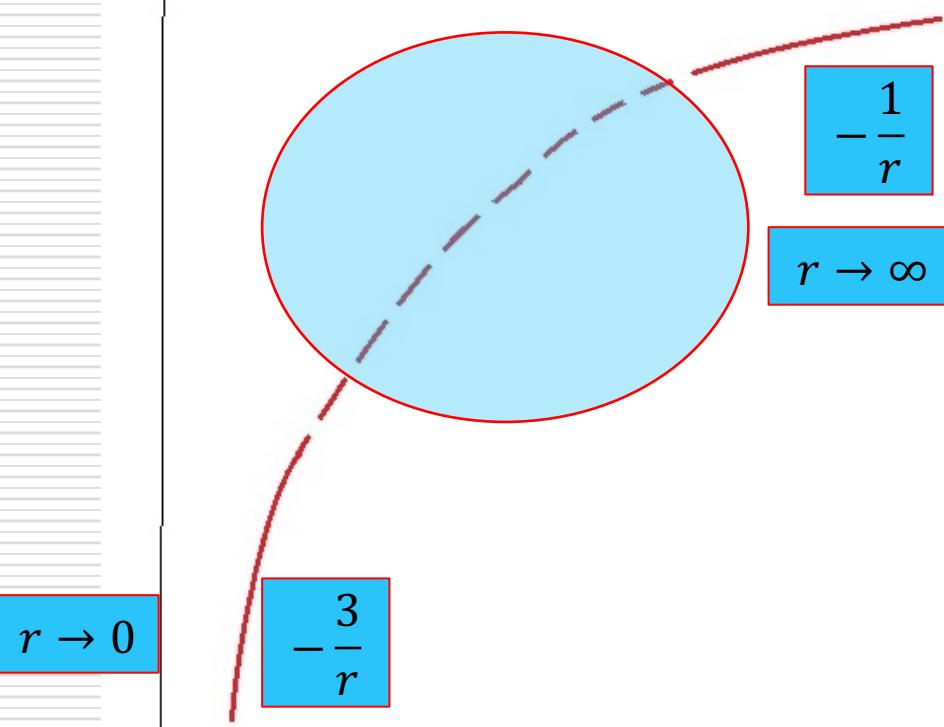
Тема лекции – несоразмерная и это тянет на спецкурс
(прочитан в 2008,2015 годах А.В. Щербаниным)

Как хотелось бы думать про V_{ECP}

Например, Li
(Z=3, Z_{core}=1)

И подобрать (оптимизировать)
функцию для
*воспроизведения свойств
лития*

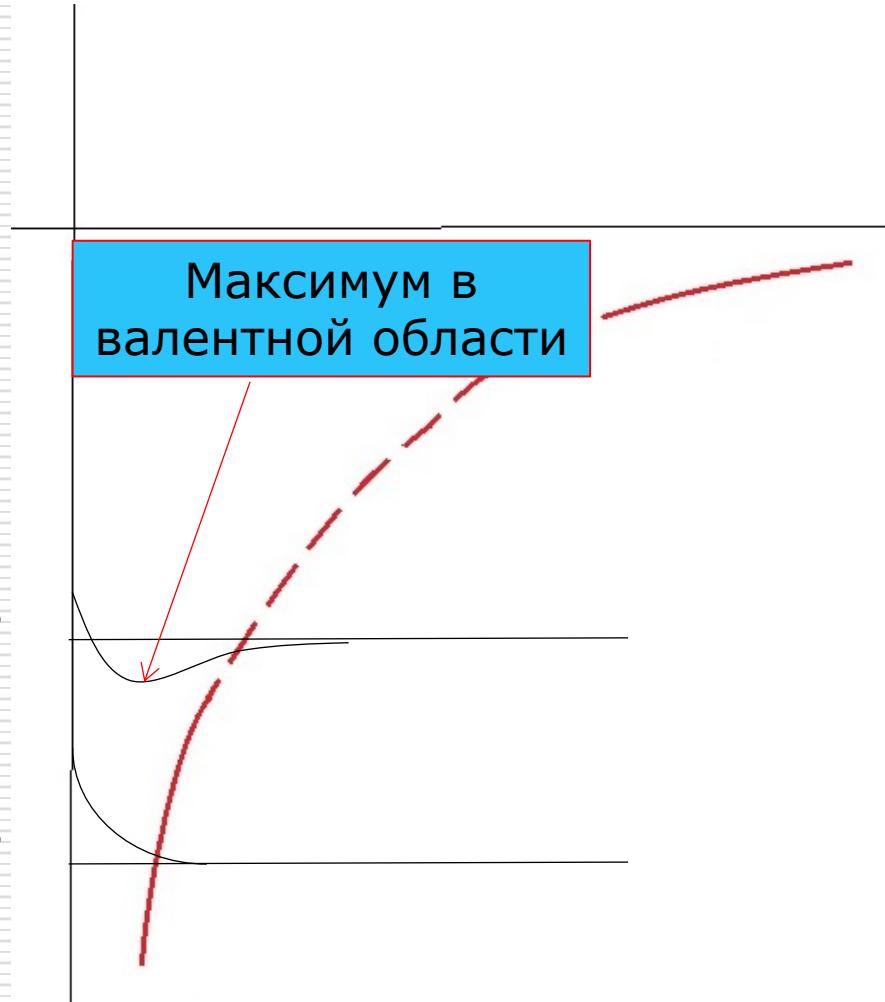
ПОЧЕМУ ЭТО
НЕВЕРНО?!



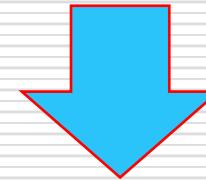
Как выглядят решения задачи с таким потенциалом?



Все помнят как выглядит 2s Li?



Описывая валентную оболочку
мы работаем с
возбужденными(!) состояниями



$$V_{ECP}(r) \neq V_{local}(r)$$

Потенциал остова
не локальный
потенциал, это -
псевдопотенциал

Все помнят, что такое локальный потенциал?

Да не обидятся знающие

$$\hat{V}f(r) = V(r)f(r)$$

Локальный оператор действует как умножение на функцию - потенциал

ЕСР не потенциал, а псевдопотенциал (~второе название)

$$\hat{K}_i f(r) = \iiint \frac{\varphi_i^*(r') f(r')}{|r-r'|} dr' \varphi_i(r)$$

Нелокальный оператор, например, обменный – результат действия(в точке) зависит от значений функции во всей области определения

Недоговоренности – оператор дифференцирования некоторые тоже называют нелокальным

С другой стороны
очевидно, что 😊:

□ Оператор Фока

$$F = -\frac{\Delta}{2} - \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{|r - R_{\alpha}|} + W_{HF}$$

$$W_{HF} = 2J - K$$

содержит нелокальный оператор обмена **K**



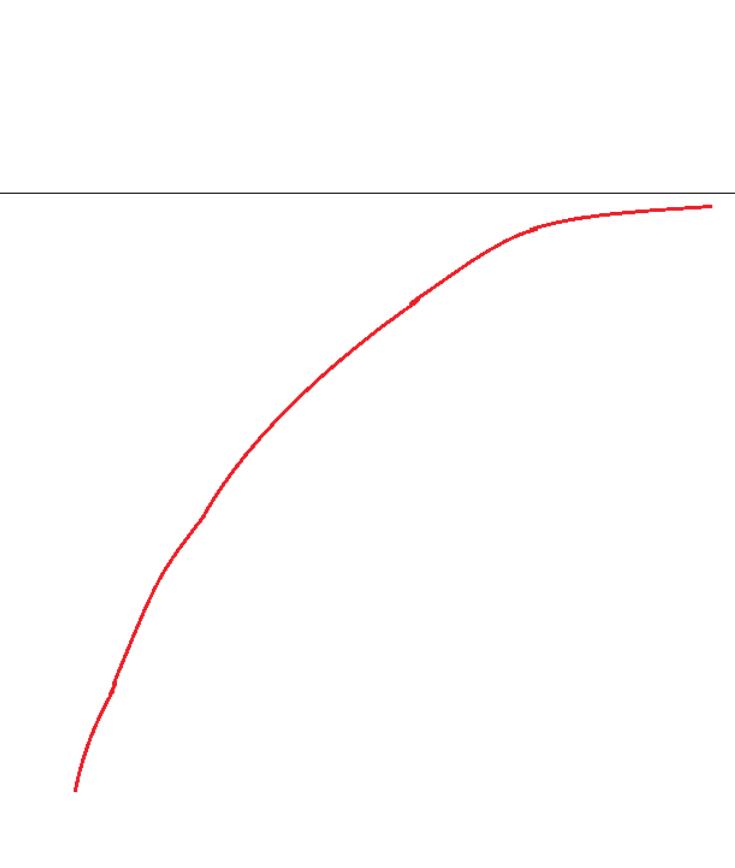
$$V_{ECP} = \sum_{i \in core} (2J_i - K_i)$$

нелокальный оператор

Можно полагать, что я каким-то способом аппроксимирую эту сумму...

Задача неоднозначна и решается очень разными методами!

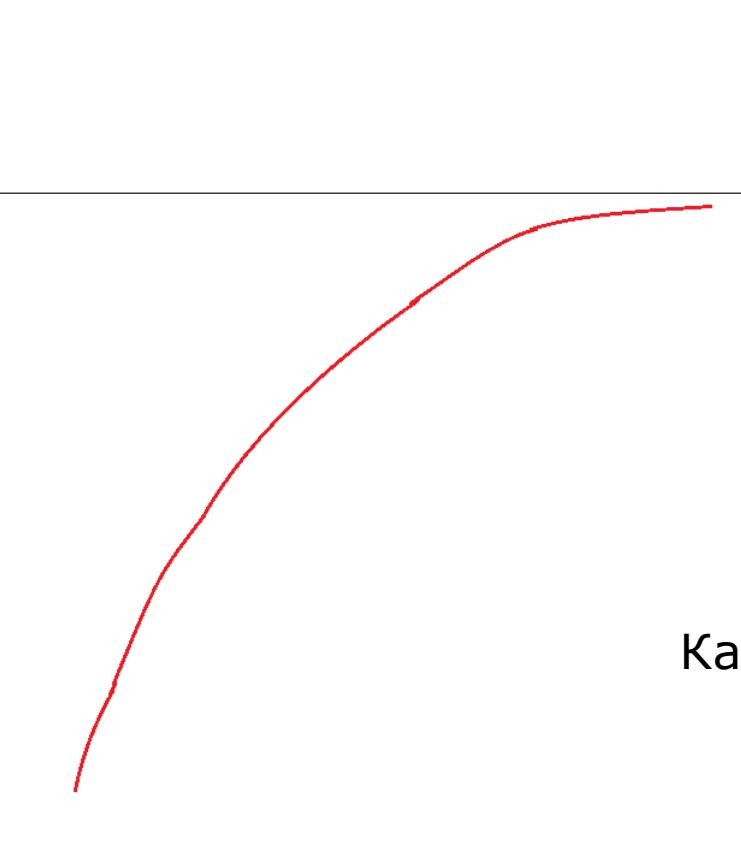
Простейший вид нелокального оператора



Пример –
водород, атом.

Остова нет вообще!
Нужно решить
проблему: работать
с возбужденными
состояниями
как с основными!

Простейший вид нелокального оператора



$$h\varphi_n = \varepsilon_n \varphi_n$$

$$h = -\frac{\Delta}{2} - \frac{1}{r}$$

□ $\varepsilon_n = -\frac{1}{2n^2}$

□ $\varphi_n = (1s, 2s, 2p\dots)$

Как «сделать» состояние 2s основным?

Хочу использовать
вариационный принцип

Простейший вид нелокального оператора

Проектор: $P_\varphi = |\varphi\rangle\langle\varphi|$

$$P^2 = P$$

Идемпотентность

$$h\varphi_n = \varepsilon_n\varphi_n$$
$$h = -\frac{\Delta}{2} - \frac{1}{r}$$

$\varepsilon_n = -\frac{1}{2n^2}$

$\varphi_n = (1s, 2s, 2p\dots)$

$$(P_\varphi)^2 = P_\varphi \cdot P_\varphi =$$
$$= |\varphi\rangle\langle\varphi| |\varphi\rangle\langle\varphi| = |\varphi\rangle\langle\varphi|\varphi\rangle\langle\varphi| = |\varphi\rangle\langle\varphi| = P_\varphi$$

$$h \Rightarrow \tilde{h} = h + \alpha P_{1s}$$

Какие решения имеет
уравнение
Шредингера? $\tilde{h}\widetilde{\varphi_n} = \widetilde{\varepsilon_n}\widetilde{\varphi_n}$

$$\widetilde{\varphi_n} = \varphi_n$$

$$\widetilde{\varepsilon_n} = \varepsilon_n \text{ for } n \neq 1s$$

Это все равно лучше на доске😊

$$\widetilde{\varepsilon_{1s}} = \varepsilon_{1s} + \alpha$$

Это – сдвиг уровня!!!!

Модельный потенциал(Хузинага)

□ $V_{ECP} (= V_{MP}) = V_{local} + V_{non-local}$

$$V_{non-local} = \sum_{i \in core} \alpha_i P_i$$

$$V_{local} = -\frac{Z - N_{core}}{r} \left(1 + \sum_k C_k \exp(-\beta_k r_k^2) + r \sum_k D_k \exp(-\gamma_k r_k^2) \right)$$

Параметры $\alpha, \beta, \gamma, C, D$ подбираются

$$\alpha_i \sim -2\varepsilon_i$$

Гарантия от вариационного коллапса

Неэмпирический(!) псевдопотенциал

- По традиции такие псевдопотенциалы называют *неэмпирическими* псевдопотенциалами

- Логика построения – полуэмпирическая, но состав МО и их энергии подбираются не под *эксперимент*, а под *неэмпирический расчет*

Полулокальная форма псевдопотенциала(semilocal)

□ $V_{ECP} (= V_{PP}) = -(Z - N_{core})/r + V_{semilocal}$

$$V_{semilocal} = \sum_{l=0}^{\infty} U_l P_l$$
$$P_l = \sum_{-m}^{+m} |Y_{lm}\rangle\langle Y_{lm}|$$

Вместо проектора на отдельные орбитали остова

- проектор только на сферические гармоники целиком
- $l=0(1s, 2s\dots), l=1(2p,\dots)$

«На самом деле» s-электроны движутся в одном потенциале(U_s), p- в другом (U_p) и т.д.

$$U_l = \sum_{k=0} A_{lk} r^n \exp(-\beta_{lk} r^2)$$

Разложение по гауссианам

Внимание L_{max} !

Как выглядит типичный остов? 2-3 периода: [1s²], [1s²2s²2p⁶], любимое серебро [Kr]4d¹⁰5s¹, [Kr] - 1s²2s²2p⁶3s²3p⁶3d¹⁰4s²4p⁶
В остове есть АО вплоть до какого-то максимального l (0, 1, 2)

Вспомним модельный псевдопотенциал Хузинаги – нелокальная часть связана с проекторами на занятые орбитали.

Возьмем f-АО, g-АО и т.д. На них **по определению** операторы проектирования(на АО остова) **дают ноль**.

Что это значит?

$$V_{semilocal} = \sum_{l=0}^{\infty} U_l P_l = \sum_{l=0}^{L_{max}} U_l P_l + \sum_{l=L_{max}+1}^{\infty} U_{L_{max}+1} P_l =$$

$$U_l = U_{L_{max}+1} \quad \text{for } \forall l \geq L_{max} + 1$$

$$= \sum_{l=0}^{L_{max}} U_l P_l + U_{L_{max}+1} \cdot \sum_{l=L_{max}+1}^{\infty} P_l$$

А чему равна
сумма проекторов?

$$\sum_{l=0}^{\infty} P_l = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-m}^{+m} |Y_{lm}\rangle \langle Y_{lm}| = ?$$

$$\sum_{l=0}^{\infty} P_l = 1$$

Внимание L_{max} !

Подумали? Это еще и разложение единицы – полная(!) система ортогональных функций(какие умные слова😊)

$$V_{semilocal} = U_{L_{max}+1} + \sum_{l=0}^{L_{max}} (U_l - U_{L_{max}+1})P_l$$

$U_{L_{max}+1}$ является локальной частью, т.е. действует на все функции как оператор умножения

NOTE: Кто подбирает U_l , кто сразу разницы $U_l - U_{L_{max}+1}$

Обычно за нас подумают составители сетевых библиотек, но...

<https://bse.pnl.gov/bse/portal>

Формирование секции ECP (фрагмент входного файла)

```
$ECP
C-ECP GEN 2 1
1      -- CARBON U(P) -----
-0.89371  1   8.56468
2      ----- CARBON U(S)-U(P) -----
  1.92926  0   2.81497
  14.88199  2   8.11296
H-ECP NONE
O-ECP GEN 2 1
1      ----- OXYGEN U(P) -----
-0.92550  1  16.11718
2      ----- OXYGEN U(S)-U(P) -----
  1.96069  0   5.05348
  29.13442  2  15.95333
O-ECP
H-ECP NONE
$END
```

\$ECP читается
если «велено» в CONTROL'e:
\$CONTROL PP=READ \$END

- Это «наш» Gamess-us
- Хорошо видно, что задаются U_{Lmax} и разностные потенциалы

Ясно, что у углерода остав $1s^2$, $Lmax=1$

А здесь (2) – число электронов в осте

Коэфициенты A_{lk} , степени r и экспоненты

Если есть еще такой же атом, то параметры второй раз не приводятся

Но про ввод много, равно как и про разные формы ECP

□ Популярный трюк традиционно

$$V_{semilocal} = U_{L_{max}+1} + \sum_{l=0}^{L_{max}} (U_l - U_{L_{max}+1}) P_l$$

А потенциалы приведены в виде

$$V_{semilocal} = \sum_{l=0}^{L_{max}} U_l P_l + U_{L_{max}+1} \cdot \sum_{l=L_{max}+1}^{\infty} P_l$$

Carbon, Stuttgart RLC ECP
EMSL Basis Set Exchange Library

```
$ECP
C-ECP GEN      2      3
1      ----- f-ul potential      -----
0.000000000          2      1.000000000
1      ----- s-ul potential      -----
33.121638000          2      6.401052000
1      ----- p-ul potential      -----
-1.986257000          2      7.307747000
1      ----- d-ul potential      -----
-9.454318000          2      5.961796000
```

Добавим новую гармонику(увеличим L_{max}) и поставим нулевой коэффициент

Как-то я возился с ручным вводом псевдопотенциала и поставил в правой колонке 10. Ну все спрашивали, что такое 10.!!!

ECP versus ALL-electron

- Что лучше: расчет в приближении псевдопотенциала или all-electron?
- Ответ неожиданный:
- АЕ не всегда лучше, а иногда
ПРОТИВОПОКАЗАНО!

Удачная компенсация погрешностей
делают чудеса ☺

ECP versus ALL-electron!

- Наша квантовая химия (вся) типично нерелятивистская....
- Какие электроны наиболее релятивистские(двигаются со скоростями близкими к $c=137$?
Остовные...

Так и запрятать их в остов и работать «как обычно»! 😊

Релятивизм ($Z \gg 1$)

- Релятивизм в квантовой химии **сложная тема**. Но:

$$V_{rel} = V_{scalar} + V_{SO}$$

- V_{SO} – анизотропное слагаемое, «спин-орбита», самое интересное. Тонкая структура и проч. Магнетизм – чисто релятивистские эффект.
- Но есть и V_{scalar} – зависимость массы от скорости, поляризация вакуума... Они колоссальны и как раз максимальны у остовных электронов.
- Главное – что скалярные релятивистские эффекты удаётся трактовать на языке нерелятивистской квантовой химии

Условный критерий

$Z/137 << 1$

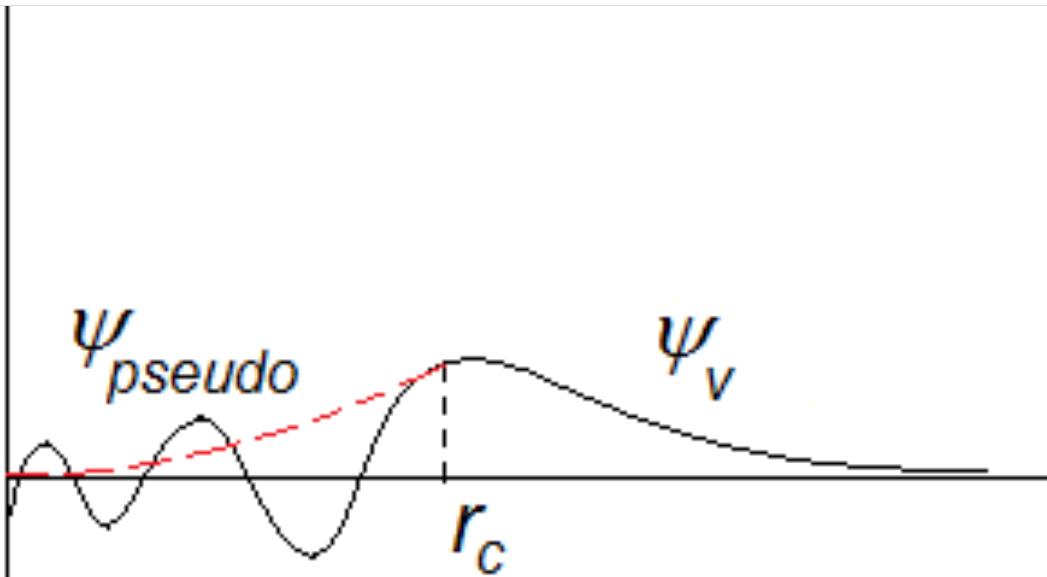
- И все-таки:
Другие энергии,
другие распределения
плотности...
 - Первая половина
3d-элементов –
последняя,
которую можно
считать без
скалярного
релятивизма(ECP)
 - $\langle v \rangle/c \approx 1/5$
-

Резюме

- Если ЕСР считают (и приготавливают) то не зря.
 - Хотя, конечно, приближение - есть приближение и у него накапливаются погрешности
-

Нюанс: орбиталь → псевдоорбиталь

- «От руки» попытался нарисовать 6s-АО Cs:



Суть: У валентных МО(АО) многовато узлов (5 шт)

Их и построить дорого (нужно столько же базисных функций) и использовать впоследствии: точность теряется при расчете интегралов

«Подводных камней» там тоже много – норма орбитали не сохраняется

Мораль: Псевдопотенциал (ECP) «идет в комплекте» с базисом. Введение ECP радикально усиливает зависимость результатов от базиса и опасность вариационного коллапса

SBK(JC) - псевдопотенциал, встроенный в GAMESS

Stevens-Bash-Krauss-(Jasien-Cundari)
(from Li to Rn)

PP=SBKJC in \$CTRL

Одновременно надо задать базис, подобранный к
этому псевдопотенциальну (зашитый в GAMESS)

GBASIS=SBKJC in \$BASIS

ECP=SBKJC in \$CTRL в PC-GAMESS - FIREFLY

Not Only: Модельный потенциал Хузинаги

Пример: стандартный ввод данных параметров MCP в GAMESS-US

Be MCP-dzp

2 1 7

2.00(5F14.7)

.6986059 .1061102

5.1889921 2.0239798

0 0

9.4653380

1311.6155000 191.3860500 45.2788330 13.5973200 4.7197013

1.8173441 .7340121

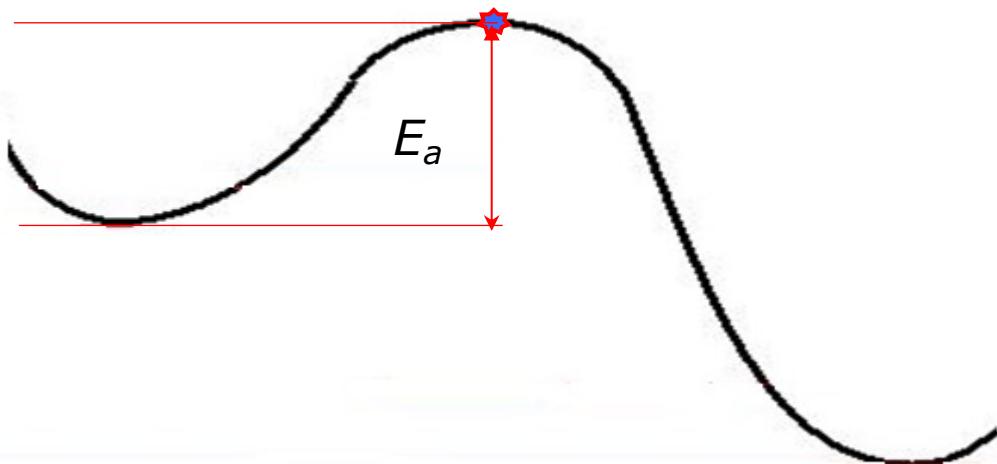
.0019699 .0145197 .0653428 .1982694 .3835307

.3845043 .1096769

PP=MCP in \$CTRL

Апpendикс

Поиск переходных состояний (*in GAMESS*)



Задача на сегодня:

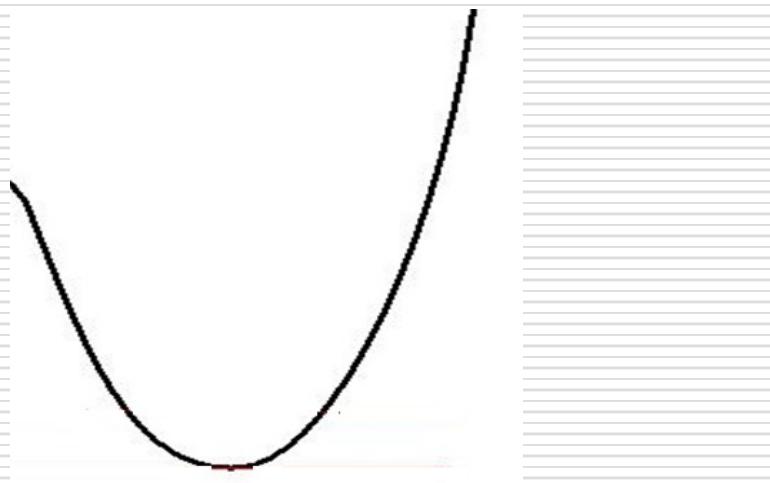
Расчет более-менее рутинных задач но с использованием серьезной(Not Hchem) программы GAMESS

OPTIMIZE versus SADPOINT

MINIMUM

(поиск минимума)

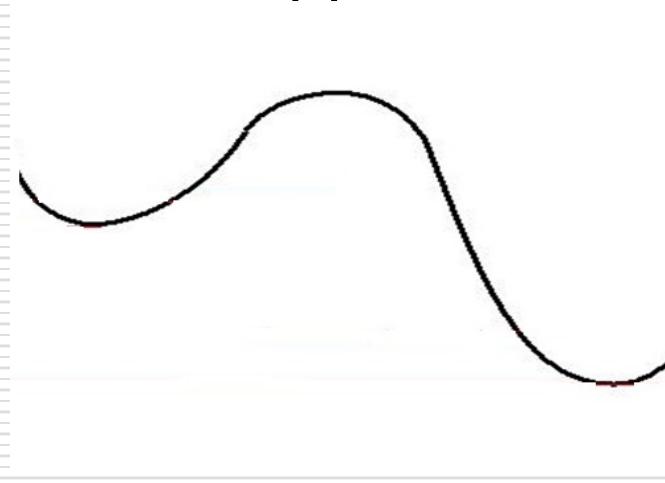
СТАНДАРТНАЯ ЗАДАЧА



SADDLE POINT

(поиск седловой точки)

НЕСТАНДАРТНАЯ ЗАДАЧА



Обе задачи управляются секцией \$STATPT
(STATionary Point)

\$STATPT OPTIMIZE versus SADPOINT

MINIMUM

SADDLE POINT

NSTEP=

HESS=READ

OPTTOL=

(нужен начальный гессиан)

HSSEND=

IFOLOW=...(номер моды)

Все пожалуй...

IHREP=

(пересчет гессиана через
IHREP шагов поиска)

RUNTYP=SADPOINT предполагает массу
предварительной работы,
но главное – хорошая начальная структура

Пример входного файла

(бутадиен цис-транс, RUNTYP=SADPOINT)

```
$CONTRL runtyp=sadpoint UNITS=ANGS $END
$basis gbasis=sto ngauss=3 $end
$statpt nstep=100 hssend=.t. ifollow=1 hess=calc
ihrep=3 $end
$DATA
c1
C      6.0   0.2542359360  -1.4309335937  -0.2523202968
C      6.0   0.1970183299  -0.2837785847   0.3775331574
C      6.0  -1.0155537065   0.6125703758   0.3788112481
C      6.0  -1.0818108284   1.7574362218  -0.2552232382
H      1.0   1.1570929514  -2.0407920759  -0.2328919433
H      1.0  -0.5621258735  -1.8232604858  -0.8299601867
H      1.0   1.0547639303   0.0759404075   0.9385819343
H      1.0  -1.8707955304   0.2574766923   0.9466928150
H      1.0  -1.9709232082   2.3727166926  -0.2340665552
H      1.0  -0.2559020003   2.1426243502  -0.8371569346
$end
$HESS
ENERGY IS      -153.0203656315 E(NUC) IS      104.0957924723
```

Гессиан рассчитывается непосредственно перед поиском TS

TS ищется вдоль 1-й моды стартового гессиана

После 3-х шагов поиска гессиан пересчитывается

А главное – координаты атомов в стартовой геометрии

Ключевые моменты выдачи

STATIONARY POINT LOCATION RUN

OBTAINING INITIAL HESSIAN, HESS=CALC

HESSIAN MATRIX CONTROL PARAMETERS

METHOD=ANALYTIC NVIB = 2 VIBSIZ= 0.01000
RDHESS= F PURIFY= F PRTIFC= F

PARAMETERS CONTROLLING GEOMETRY SEARCH ARE

METHOD =QA UPHESS =POWELL
NNEG = 1 NERZ = 0
NSTEP = 100 IFOLOW = 1

NSEARCH: 0 E= -153.0119196828 GRAD. MAX= 0.0008477 R.M.S.

FORCE CONSTANT MATRIX NOT UPDATED --- TAKING FIRST STEP

THE FIRST FEW LOCAL MODES AND EIGENVALUES ARE

MODE	1	2	3	4	5
MODE	-0.001689	0.010906	0.011770	0.038789	0.046861
1	-0.032589	0.030586	0.051785	0.053445	-0.080747
2	-0.104419	-0.027954	-0.159460	0.076487	0.020629
3	0.112274	-0.052877	-0.011096	0.015575	-0.071521
4	0.023629	-0.228966	-0.048107	0.076324	-0.046561
5	0.036719	-0.045525	-0.063502	0.124330	0.058511

HESSIAN MODE FOLLOWING SWITCHED ON, FOLLOWING MODE 1
FOLLOWING MODE 1 WITH EIGENVALUE -0.00169 AND COMPONENTS
-0.03259 -0.10442 0.11227 0.02363 0.03672 -0.13590
-0.02380 -0.03703 -0.13542 0.03297 0.10468 0.11167
0.00838 -0.04531 0.06768 -0.12249 -0.27749 0.35867
0.11739 0.22667 -0.40354 -0.11902 -0.22824 -0.40090
-0.00891 0.04510 0.06820 0.12444 0.27933 0.35728

NSEARCH: 1 E= -153.0116849683 GRAD. MAX= 0.0007329 R.M.S.= 0.0

HESSIAN UPDATED USING THE POWELL FORMULA

ACTUAL ENERGY CHANGE WAS 0.0002347144
PREDICTED ENERGY CHANGE WAS 0.0002345825 RATIO= 1.001
OVERLAP OF CURRENT MODE 1 WITH PREVIOUS MODE IS 0.999859

FOLLOWING MODE 1 WITH EIGENVALUE -0.00167 AND COMPONENTS
-0.03319 -0.10711 0.11143 0.02458 0.03723 -0.13578
-0.02494 -0.03760 -0.13539 0.03363 0.10752 0.11098
0.00929 -0.04670 0.06979 -0.12494 -0.28365 0.35313
0.12130 0.23070 -0.39855 -0.12287 -0.23228 -0.39696
-0.00924 0.04683 0.06993 0.12638 0.28506 0.35142

THE HESSIAN WILL NOW BE RECOMPUTED FROM SCRATCH.

NSEARCH: 5 E= -153.0114152371 GRAD. MAX= 0.0000311

***** SADDLE POINT LOCATED *****

COORDINATES OF ALL ATOMS ARE (ANGS)

ATOM	CHARGE	X	Y	Z
C	6.0	0.2784384714	-1.3858486442	-0.2944236665
C	6.0	0.1877143560	-0.2985405942	0.4297373331
C	6.0	-1.0029078517	0.6281434712	0.4302368034

Ключевые моменты выдачи-2

```
*****
THE HESSIAN WILL NOW BE COMPUTED AT THE STATIONARY POINT.
*****
```

FREQUENCIES IN CM**-1, IR INTENSITIES IN DEBYE**2/AMU-ANGSTROM**2,
REDUCED MASSES IN AMU.

		1	2	3	4	5
FREQUENCY:		161.33 I	12.85	4.50	4.45	0.02
SYMMETRY:		A	A	A	A	A
REDUCED MASS:		1.78209	1.83118	3.45370	3.34915	5.40467
IR INTENSITY:		0.00199	0.00045	0.00007	0.00000	0.00000
1	C	X 0.00808674	0.07212783	0.01144675	0.14931647	0.00090662
		Y 0.06865252	0.03954797	-0.02925908	0.06528090	-0.00008300
		Z -0.07785672	-0.03309789	0.15969522	0.00364041	0.13601667
2	C	X -0.03111390	-0.07669004	-0.01935505	0.04395267	0.00047575
		Y -0.04003667	-0.04181523	0.03071865	0.05810056	-0.00012503
		Z 0.07969479	0.07042431	0.06578192	0.00122079	0.13602577
3	C	X 0.03141240	-0.07694517	-0.01701001	-0.04503267	0.00011334
		Y 0.04033388	-0.04206735	0.03380266	-0.05623223	-0.00059070
		Z 0.07942882	-0.06997915	-0.06579386	-0.00224234	0.13602573
4	C	X -0.00837830	0.07227487	0.01951949	-0.14841229	-0.00031514
		Y -0.06894284	0.03967969	-0.02600574	-0.06688806	-0.00063215
		Z -0.07757012	0.03267903	-0.15960391	-0.00484907	0.13601900

«Ругательства»(warning-и)

HESSIAN UPDATED USING THE POWELL FORMULA
LOCAL CURVATURE 2 OF THE APPROXIMATE HESSIAN HAS EIGENVALUE= -0.000003
*** THIS MODE HAS AN INCORRECT CURVATURE ***
THE COMPONENTS OF THIS MODE FOLLOWS:

0.390188	-0.144230	0.132080	0.407237	-0.149552
0.132960	0.329402	-0.134528	0.133163	0.276910
-0.131135	0.135046	0.421051	-0.146615	0.129499
0.306236	-0.118123	0.154555		

LOCAL CURVATURE 2 OF THE APPROXIMATE HESSIAN HAS EIGENVALUE= -0.000031
*** THIS MODE HAS AN INCORRECT CURVATURE ***
THE COMPONENTS OF THIS MODE FOLLOWS:

0.164135	0.371133	-0.063904	0.159842	0.374549
-0.060871	0.168524	0.361660	-0.064440	0.173759
0.362606	-0.065032	0.161613	0.375203	-0.062279
0.176431	0.354841	-0.068001		

LOCAL CURVATURE 3 OF THE APPROXIMATE HESSIAN HAS EIGENVALUE= -0.000001
*** THIS MODE HAS AN INCORRECT CURVATURE ***

«Ругательства» - 2

```
LOCAL CURVATURE 2 OF THE APPROXIMATE HESSIAN HAS EIGENVALUE= -0.002145
*** THIS MODE HAS AN INCORRECT CURVATURE ***
THE COMPONENTS OF THIS MODE FOLLOWS:
  0.117849    0.224232    0.065103    0.027078    0.512856
  0.195692    0.054008   -0.230258   -0.132488   -0.159541
 -0.329554   -0.116109    0.243847    0.262288    0.051608
 -0.283327   -0.439604   -0.063787
      ACTUAL ENERGY CHANGE WAS -0.0000930775
      PREDICTED ENERGY CHANGE WAS -0.0003481449 RATIO= 0.267
      OVERLAP OF CURRENT MODE 2 WITH PREVIOUS MODE IS 0.962649
WARNING!! MODE SWITCHING WAS FOLLOWING MODE 1, NOW FOLLOWING MODE 2
      FOLLOWING MODE 2 WITH EIGENVALUE -0.00214 AND COMPONENTS
  0.11785  0.22423  0.06510  0.02708  0.51286  0.19569
  0.05401 -0.23026 -0.13249 -0.15954 -0.32955 -0.11611
  0.24385  0.26229  0.05161 -0.28333 -0.43960 -0.06379
```

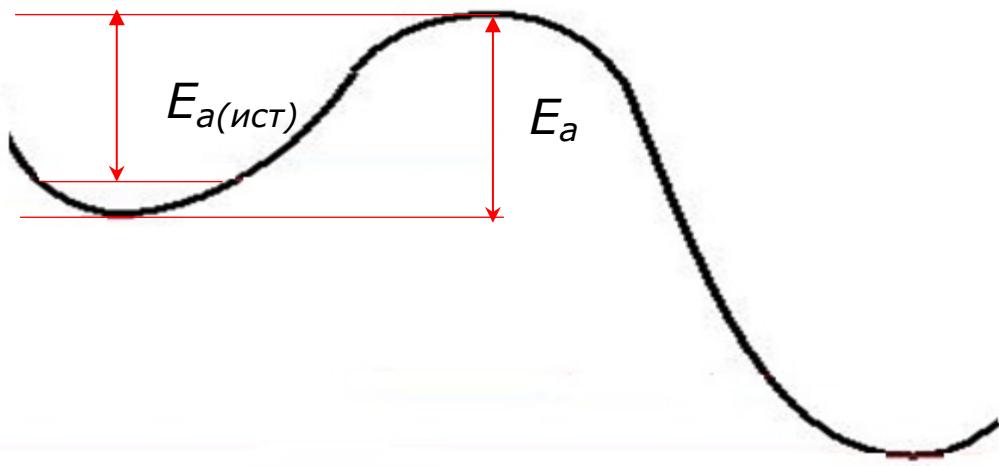
Произошло переключение моды, вдоль которой идет поиск
Помните, это все про приближенный гессиан!

Другими словами...

- Поиск седловой точки – искусство, нестандартная задача
- Не забывайте – «Saddle point located» - может ничего не означать (*Точнее, означает лишь близость градиента к нулю*).

Проверка на мнимые частоты(точный гессиан)
обязательна

ZPE correction



- В седловой точке в ZPE дают вклад только 3N-7 частот (1-а мнимая)

- $E_a(\text{ист}) = E_a + \Delta \text{ZPE}$

WARNING-преамбула

(реверанс в сторону электронной задачи)

В чем проблема: барьер – результат квазипересечения потенциальных поверхностей, сильная перестройка электронной структуры

Разные ведущие конфигурации...



Нужен многоконфигурационный и, более того, мультиреференсный (там ведущих конфигураций не одна) расчет, например **CASSCF**

Level RHF/cc-pvdz

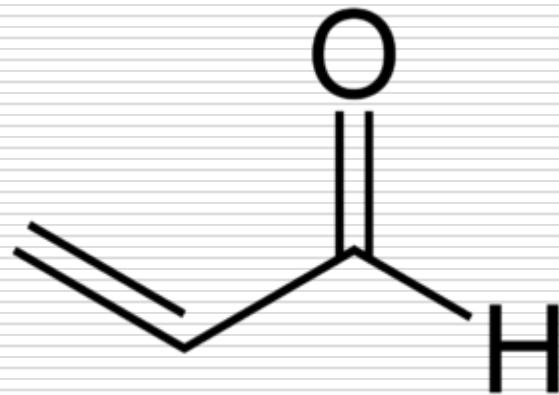
- Но сегодня делаем по порядку:
- Бутадиен цис-транс(в GAMESS-е)
- Акролеин цис-транс(в GAMESS-е)*
- "Вдогонку" задачи об инверсии аммиака: посмотрите барьер инверсии в метиламине $\text{CH}_3\text{-NH}_2$.

Использовать одинаковый уровень расчетной методики и оценить роль алкильного заместителя на величину барьера(повышается-понижается). См.также [read.me](#)

Замечание – в HyperChem'е тоже можно готовить начальные структуры, как и в ChemCraft(ChemCraftLite)'е

*-расчет седловой точки в рамках MP2(6-31G**) занимает ~18мин, из них ~ 16 – на расчет гессиана в начальной и конечной точках😊

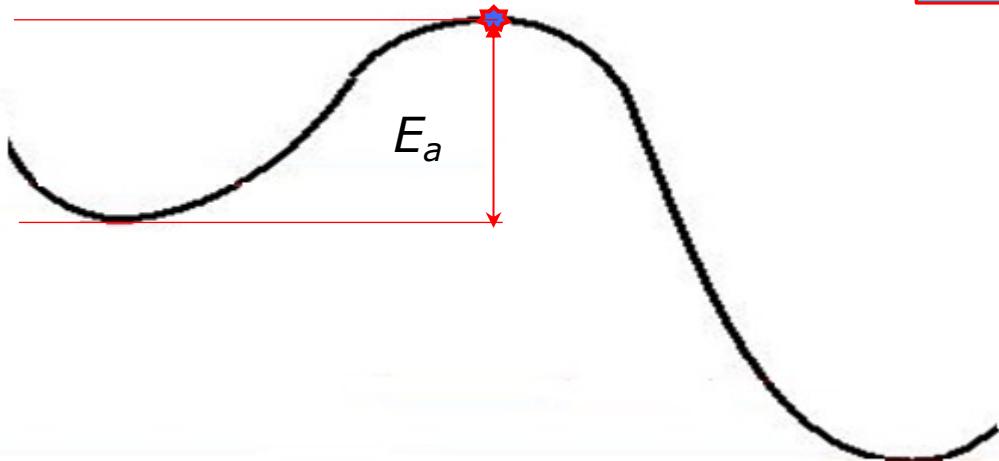
Формула акролеина



Лекция 4

Седловые точки

Новый раздел курса!



Это же самое интересное😊
(сложное😢) – расчет
энергетических барьеров, кинетика

Тема раздела – **глобальное**
исследование ППЭ, в отличие
от **локального**.

Но локальные свойства ППЭ
(в окрестности точки) мы
разобрали не все, еще
вернемся

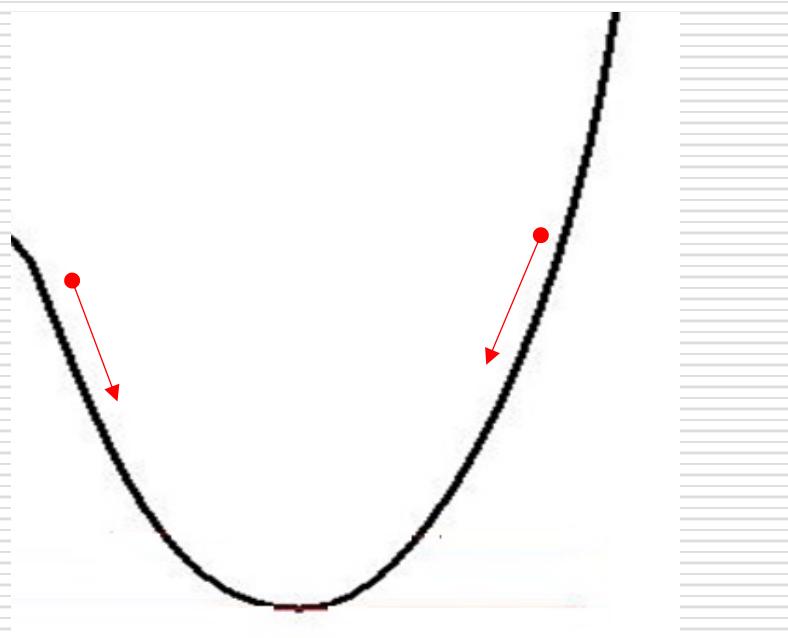
RUNTYP=SADPOINT

Жаргонное название(очень удобно)

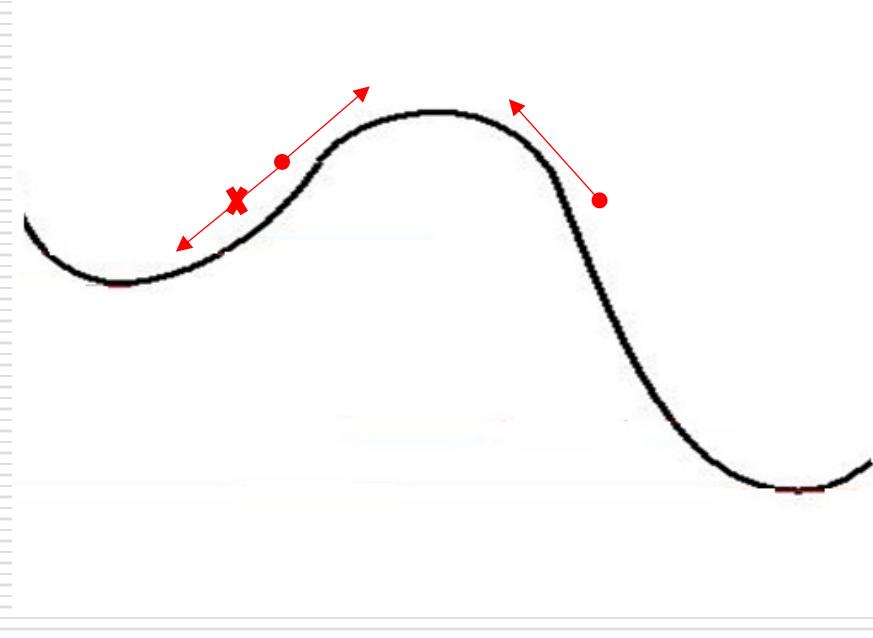
В чем главное отличие?

RUNTYP=OPTIMIZE

RUNTYP=SADPOINT



Ищется «само»



Как?

Надо бороться

OPTIMIZE versus SADPOINT

MINIMUM

(поиск минимума)

СТАНДАРТНАЯ ЗАДАЧА

(может быть выполнена нажатием одной кнопки)

«RUNTYP=OPTIMIZE»
и все решится...

SADDLE POINT

(поиск седловой точки,
переходного состояния)

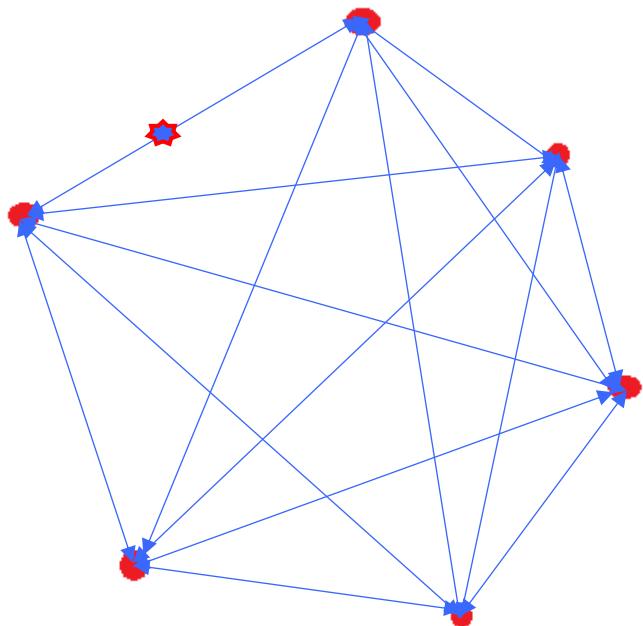
НЕСТАНДАРТНАЯ ЗАДАЧА

(НЕ может быть выполнена нажатием одной кнопки: надо стараться)

«RUNTYP=SADPOINT» – не панацея,
практически ничего не дает

Почему?

Пусть есть N локальных минимумов. Как пройти из одного в другой?



Условно – так.

А сколько всего
линий(седел)? –
считаем:

$$N(N-1)/2$$

«самый простой» случай*

Какое седло вы хотите
искать, подумали?

*Я привел искусственный пример:
часто известны не все минимумы;
промежуточные минимумы
находятся после седел

Мораль: седло принадлежит
не молекуле, а реакции

Седло принадлежит не молекуле, а реакции😊

□ В частности:

Сочетание

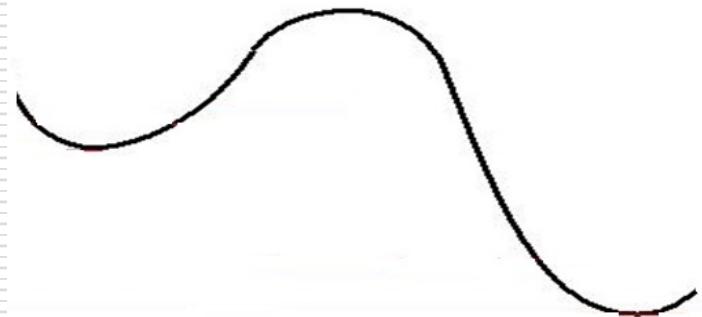
RUNTYP=SADPOINT

+

\$DATA

лукавое.

Задано слишком мало!



Что еще надо
задать?
Притча(сказка)

Но! Сначала определения (вдруг мы нашли седло, но этого не знаем)

Минимум

$$dE=0$$

Седловая точка

$$dE=0$$

И то и другое стационарные точки ППЭ: $\text{grad}E=0$

\mathbf{H} – матрица Гессе положительно определена;
все собственные значения
 $\forall \lambda_i > 0$

$$H_{ij} = \frac{\partial^2 E}{\partial R_i \partial R_j}$$

\mathbf{H} – матрица Гессе имеет единственное отрицательное собственное значение
 $\exists! \lambda_1 < 0 \quad \forall \lambda_{i \neq 1} > 0$

По другому:

$\forall \omega_i > 0$, нет мнимых частот

$\exists!$ мнимая частота ω_1 , $\forall \omega_{i \neq 1} > 0$

Квадратичный поиск (НР)

□ Разминка, 1-переменная:

$$f(x) \approx f(x_0) + f'(x_0)(x - x_0) + \frac{1}{2}f''(x_0)(x - x_0)^2$$

$$\widetilde{f(x)} = f(x_0) + f'(x_0)(x - x_0) + \frac{1}{2}f''(x_0)(x - x_0)^2$$

Где минимум у квадратичной функции?

$$\frac{d}{dx}\widetilde{f(x)} = 0$$

$$f'(x_0) + f''(x_0)\Delta x = 0$$

Шаг поиска

$$\Delta x = -\frac{f'(x_0)}{f''(x_0)}$$

Определяется 1-й и
2-й производной

Многомерный случай

Алгоритм Ньютона-Рафсона Это вы можете и знать

$\mathbf{R}^{(0)}$ – Начальная геометрия поиска

$$E(R) = E(R^{(0)}) + \left(\nabla E \Big|_{R=R^{(0)}}, (R - R^{(0)}) \right) + \frac{1}{2} \left((R - R^{(0)}) \mathbf{H} \Big|_{R=R^{(0)}} (R - R^{(0)}) \right) + \dots$$

Обозначим

$$\nabla E(R^{(0)}) = \mathbf{g}_0, \quad \left. \left(\frac{\partial^2 E}{\partial R_i \partial R_k} \right) \right|_{R=R^{(0)}} = \mathbf{H}_0, \quad R - R^{(0)} = \Delta$$

Оборвем разложение и будем искать
минимум «обрезанной» функции...

Алгоритм Ньютона-Рафсона

Вместо Е будем искать минимум функции Q_0

$$Q_0(\Delta) = E(R^{(0)}) + (\mathbf{g}_0, \Delta) + \frac{1}{2}(\Delta, \mathbf{H}_0\Delta).$$

Это квадратичная функция

$$\nabla Q_0(\Delta) = \mathbf{g}_0 + \mathbf{H}_0\Delta$$

Нужно ли расписывать
дифференцирование?

$$0 = \nabla Q(\Delta) \Rightarrow \mathbf{H}_0\Delta = -\mathbf{g}_0 \Rightarrow ?$$

$$\Delta^{(1)} = -\mathbf{H}_0^{-1}\mathbf{g}_0$$

\mathbf{H}_0^{-1} – обратная матрица. 1-я итерация метода

$$R^{(1)} = R^{(0)} - \mathbf{H}_0^{-1}\mathbf{g}_0$$

$$Q_1(\Delta) = E(R^{(1)}) + (\mathbf{g}_1, \Delta) + \frac{1}{2}(\Delta, \mathbf{H}_1\Delta).$$

...

Градиент&Гессиан

$$\Delta^{(1)} = -H_0^{-1}g_0$$

Матрица Гессе «регулирует» размер шага поиска и его направление

Считать Гессиан – долго, вспомните – это эквивалентно расчету частот

Притча – модельная 2-D задачка

В этой притче видны все возникающие трудности

$$E=E(x,y)=\sin x+y^2/2$$

Все понимают, как выглядит ответ?

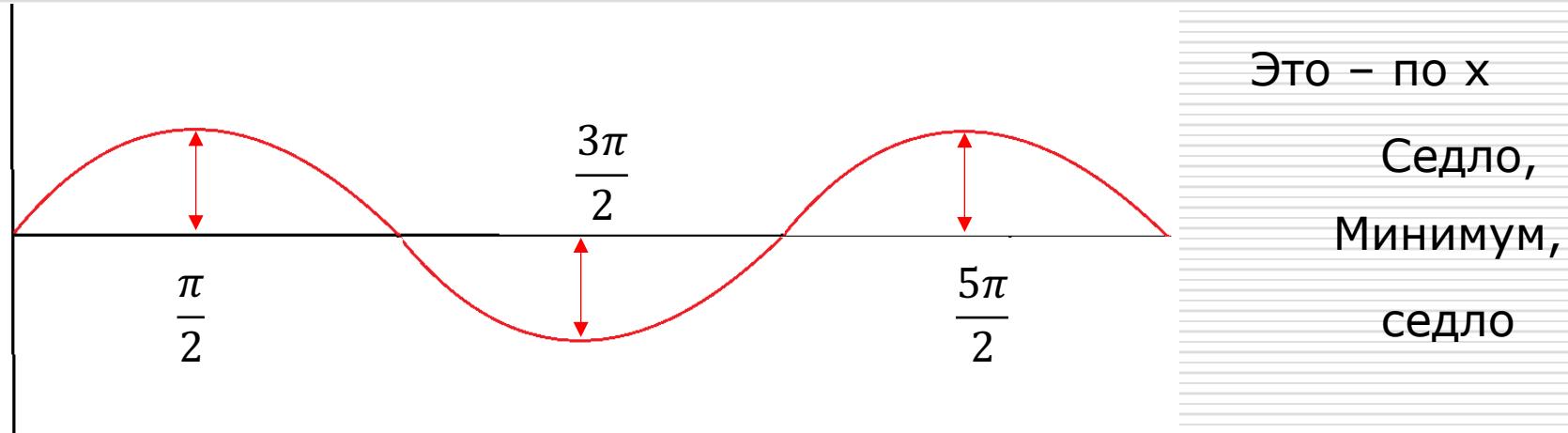


График - по оси x, по у очевидный минимум при $y=0$

Распишем градиент и гессиан

$$R^{(0)} = \begin{pmatrix} x_0 \\ y_0 \end{pmatrix}$$

$$g_0 = \begin{pmatrix} \cos x_0 \\ y_0 \end{pmatrix}$$

$$H_0 = \begin{pmatrix} -\sin x_0 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$$

Обращать диагональную матрицу – одно удовольствие

$$H_0^{-1} = \begin{pmatrix} -\frac{1}{\sin x_0} & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$$

А теперь вычислим новую точку поиска, $R^{(1)}$

$$\begin{pmatrix} x_1 \\ y_1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} x_0 \\ y_0 \end{pmatrix} - H_0^{-1} g_0 = \begin{pmatrix} x_0 + \frac{\cos x_0}{\sin x_0} \\ y_0 - y_0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} x_0 + \operatorname{ctgx} x_0 \\ 0 \end{pmatrix}$$

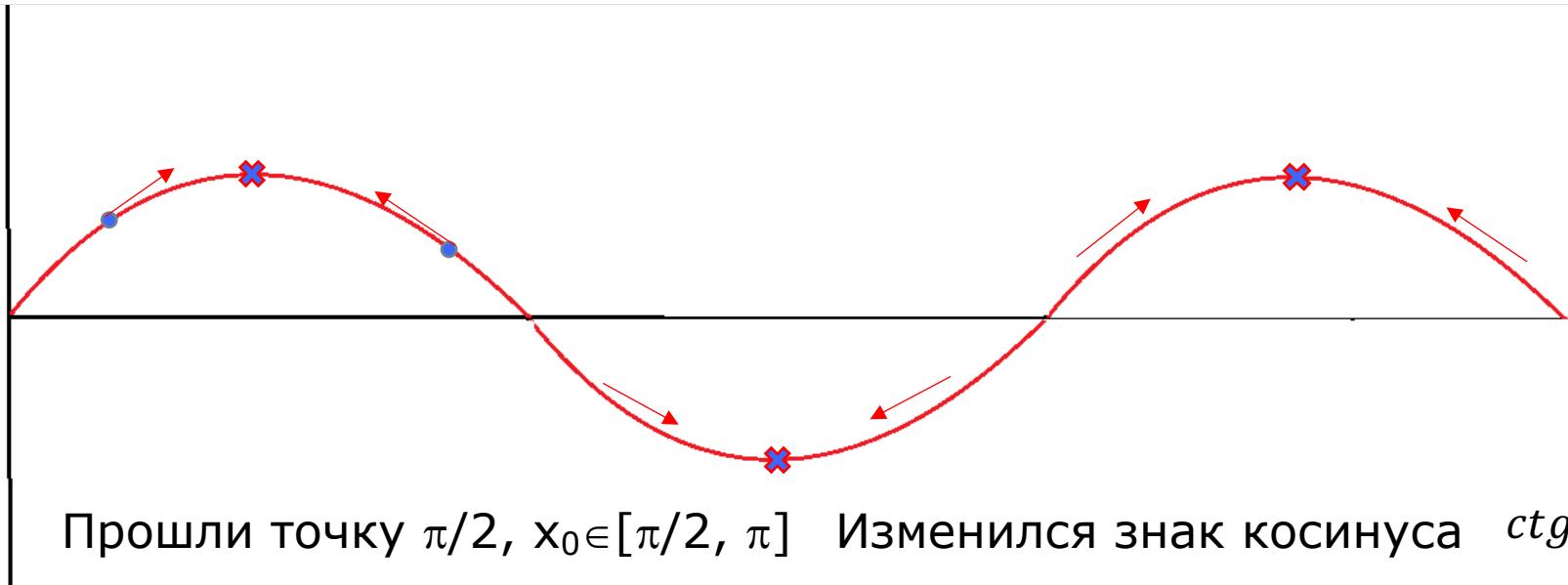
По у получился точный ответ($y=0$), а что по x ?

Куда направлен шаг поиска?

Пусть $x_0 \in [0, \pi/2]$

$$\operatorname{ctg}(x_0) > 0$$

Направление поиска →



Прошли точку $\pi/2$, $x_0 \in [\pi/2, \pi]$ Изменился знак косинуса $\operatorname{ctg}(x_0) < 0$

Направление поиска ←

А если $x_0 \in [\pi, 2\pi]$

Куда направлен поиск?

К ближайшей стационарной точке!

Как стало неожиданно

Ну да, мы ведь рассчитывали $dE=0$ – это не обязательно минимум



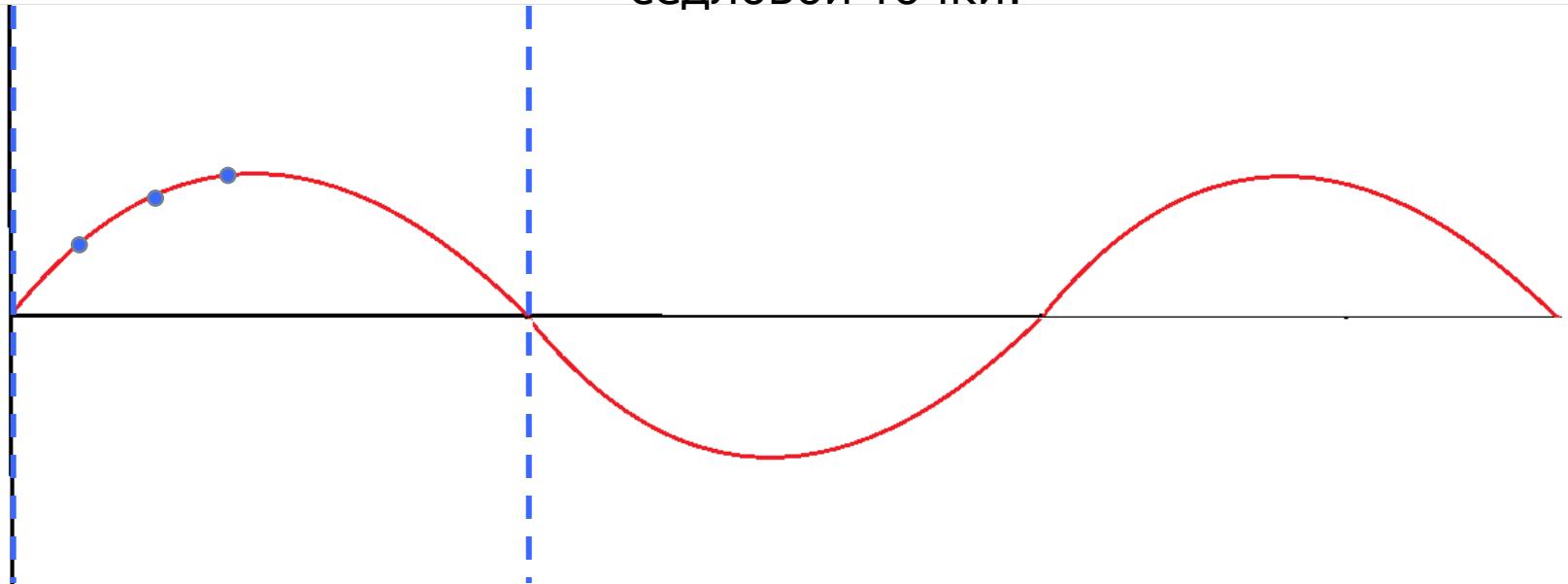
Внутри каждой из этих областей выполнено одно и то же условие. Какое?

Матрица Гессе имеет ровно то же положительных и отрицательных собственных значений, что и в искомой стационарной точке

Переключение – в регионах, где $\det(H_0)=0$. В этих точках, кстати, матрица не имеет обратной[😢]

Мораль

Это была притча, но хорошо иллюстрирующая проблемы поиска седловой точки.



Мораль I: Чтобы найти седло надо быть очень близко к нему (желательно в области притяжения этой седловой точки)

Мораль II: Выбрав начальную точку, проверьте ее характеристики (наличие минимум частоты, ее нормальная мода должна быть вдоль координаты реакции)

Мораль'

Мораль III: Поиск седловой точки – нестандартная задача(искусство)

И все равно может ничего не получится, даже если все продумано!

Квази-Ньютоновские методы (Quasi Newton-Raphson)

- «Последний слайд»

$$\Delta^{(k+1)} = -H_k^{-1} g_k$$

Каково считать частоты(Гессиан) на каждом точке поиска:

«По дефолту» используются квази-Ньютоновские методы:

Grad – exact, Hessian - approximate

Например, при обычной оптимизации гессиан всегда аппроксимируется с помощью значений градиента в предыдущих точках поиска

Алгоритм Бройдена — Флетчера — Гольдфарба — Шанно (BFGS)

$$H_{k+1} = H_k + \frac{q_k q_k^T}{q_k^T s_k} - \frac{H_k^T s_k^T s_k H_k}{s_k^T H_k s_k}$$
$$s_k = x_{k+1} - x_k$$
$$q_k = \nabla f(x_{k+1}) - \nabla f(x_k)$$

Сегодня аппендикс будет курьезный, он востребован

«Игровая программа» Hyperchem,

Задача:

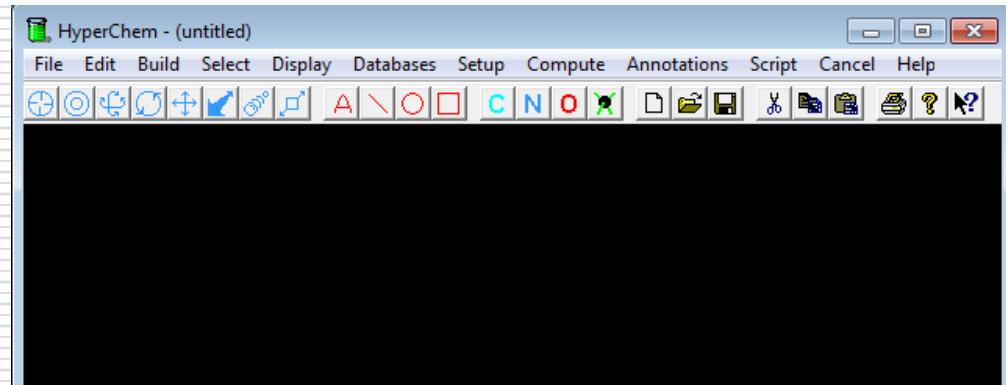
Поиск седловой точки
при цис-транс изомеризации бутадиена
Only sto-3g, RHF

Бутадиен цис-транс

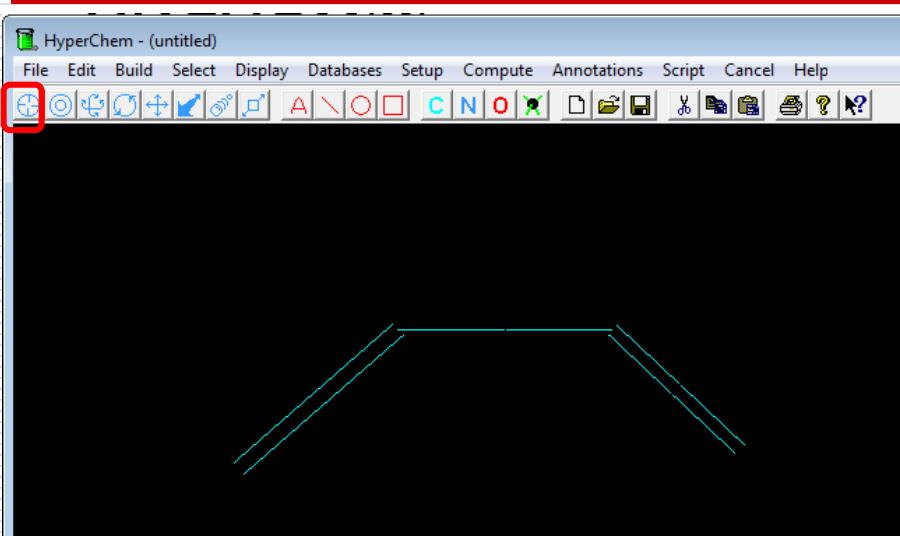
- Переходное состояние в реакции изомеризации бутадиена
- Пакет «HyperChem»



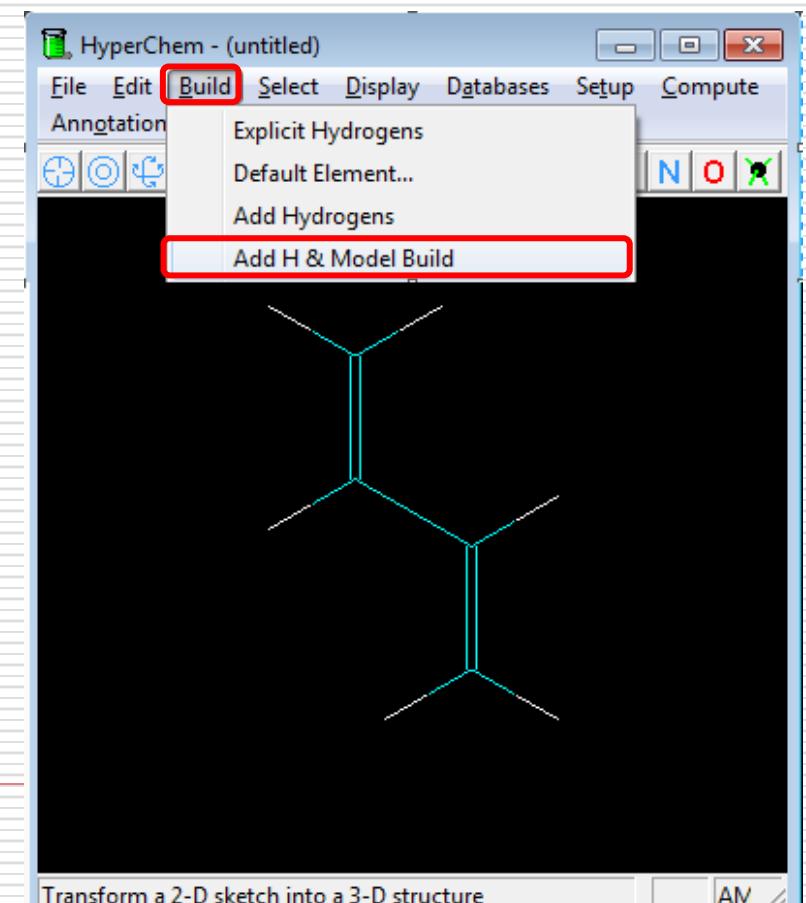
Chem



Рисуем 😊

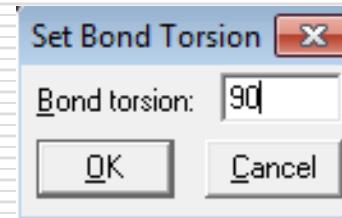
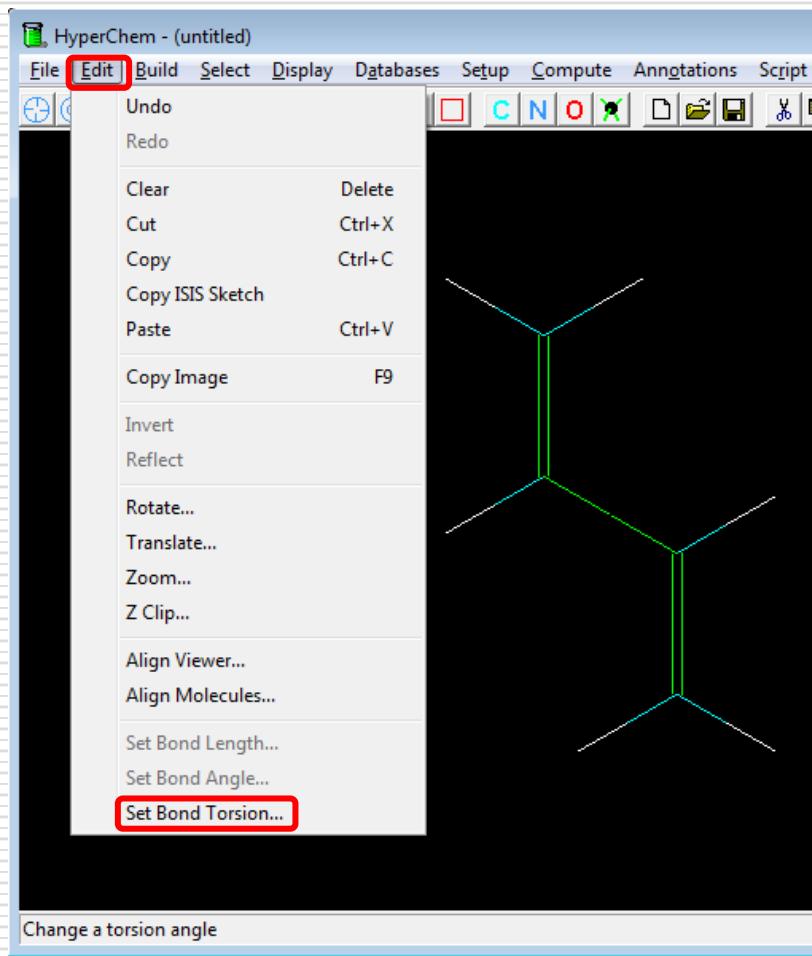


Рисуем молекулу



И строим модель
(исходная структура)

Задаем значение двугранного угла C-C-C-C(е.г. 90⁰)



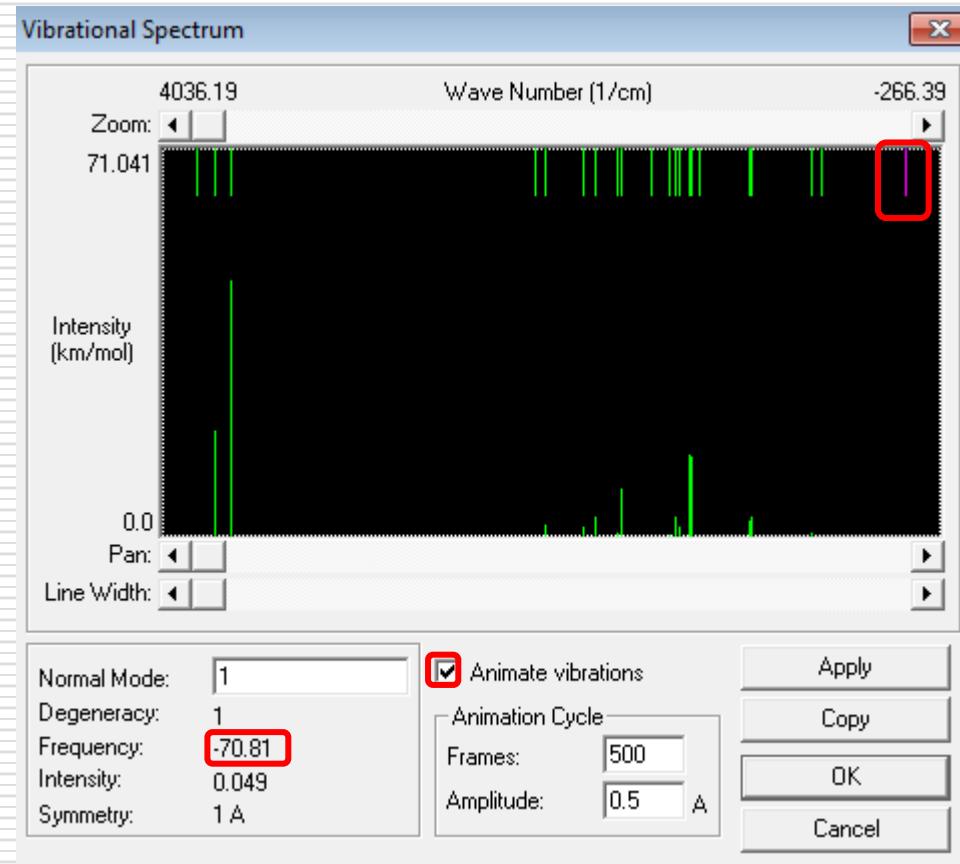
И вперед, начальная
структура
седловой точки
готова

Задаем метод расчета

- Setup → Ab Initio(RHF) → STO-3G →
Apply basis set

 - И, первым делом, рассчитываем
что? – Гессиан, т.е.
Compute → Vibration...
 - Очень полезно просмотреть
анимацию колебаний...
-

... Получили картинку частот

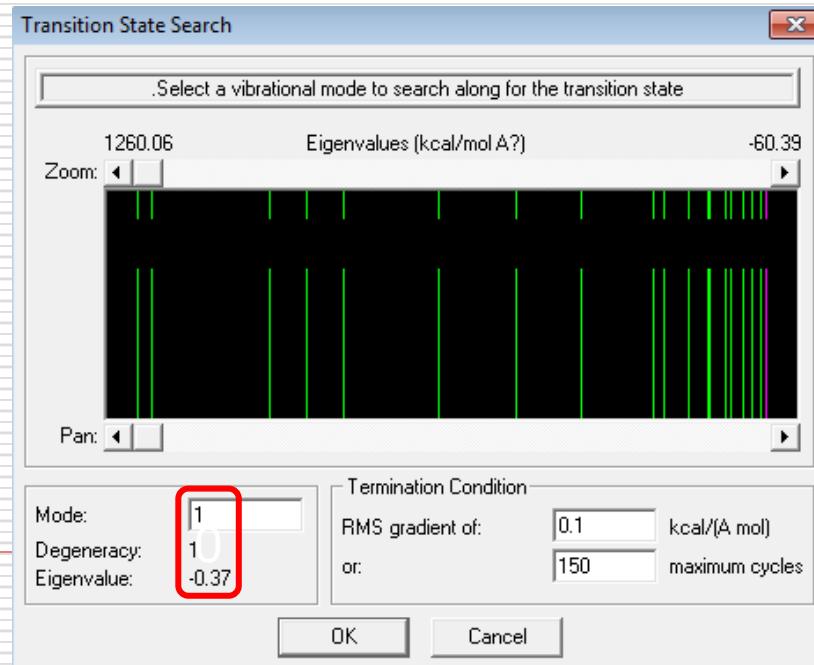


... И убедились, что мнимая частота отвечает искомой реакции

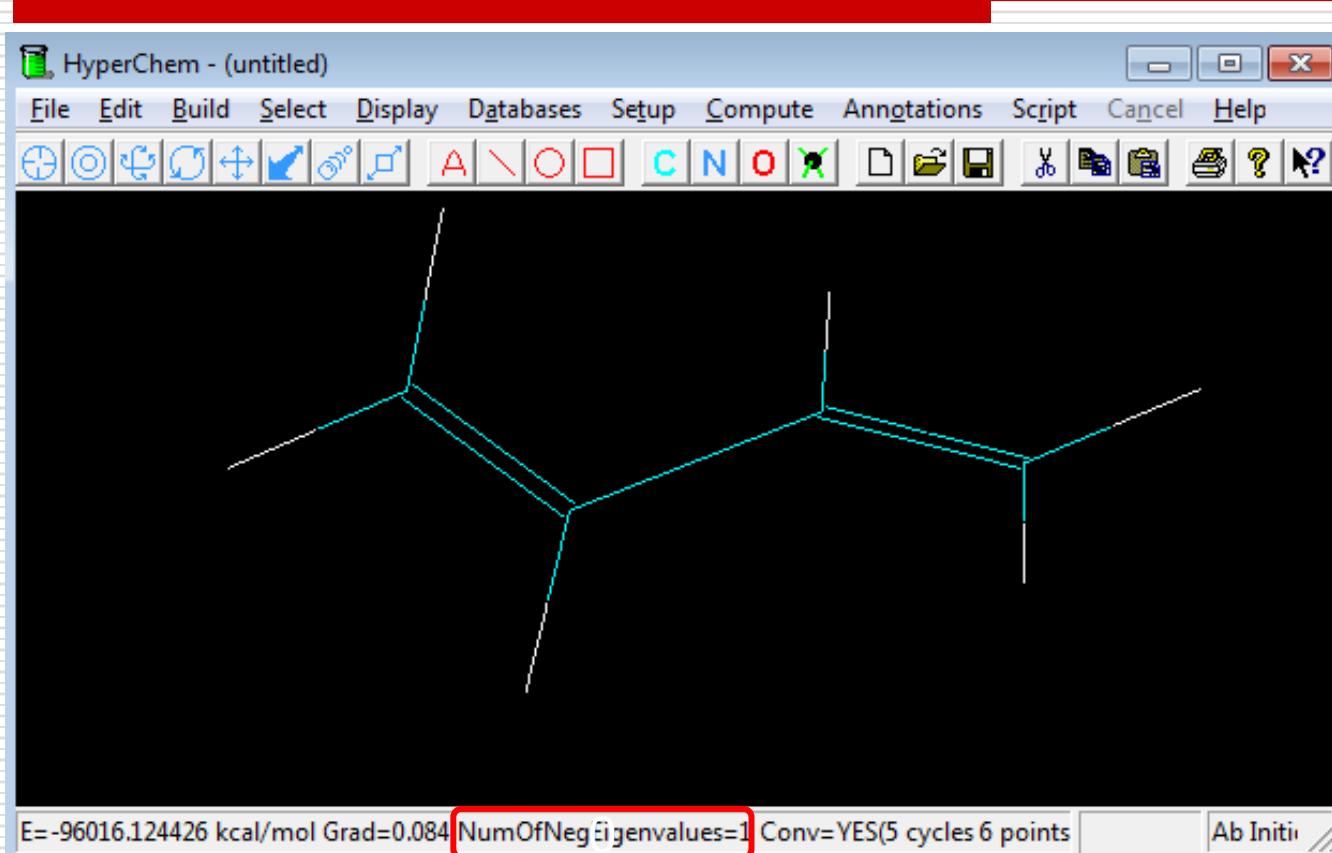
Расчет переходного состояния

Compute → Transition state...
(Eigenvector following)

1-й этап расчета – расчет Гессиана; после этого нужно указать моду, вдоль которой ищется переходное состояние

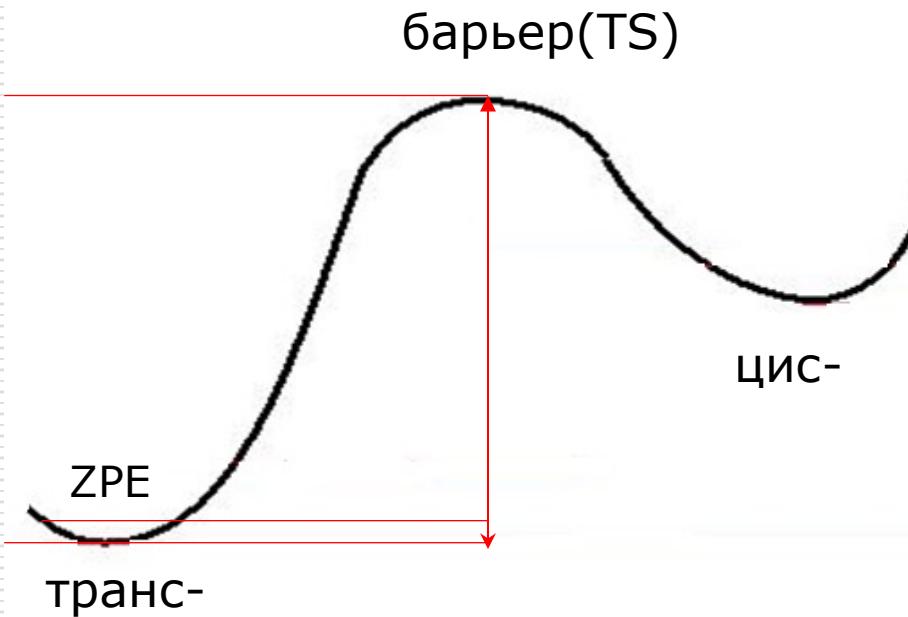


И ГОТОВО



Внимание – это у *приближенного Гессиана* одно
отрицательное собственное значение

Энергетический барьер



Не забудьте
рассчитать энергии
цис- и транс-
бутадиена и
оценить величину
энергии активации

Быстро сделаете – оцените поправку
на ZPE к энергии активации

Апpendикс

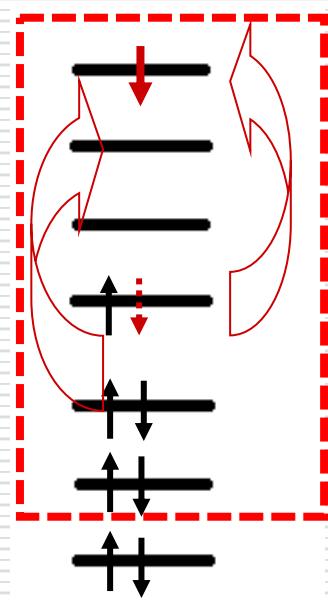
CASSCF и другие...

Пусть CASSCF – это хорошо 😊

Далеко не так все оптимистично:
CASSCF «расшивает» корреляцию
только в активном пространстве –
очень ограниченный набор МО

CASSCF «в трех слайдах»? Эх 😊 😕

CASSCF: что это такое? ①



$$\Phi = \sum_K C_K \Phi_K = \Phi_R + "C_S \Phi_S" + "C_D \Phi_D" + "C_T \Phi_T" \dots KB$$

$$\Phi_K = \det |\psi_{k_1}(1) \psi_{k_2}(2) \dots \psi_{k_N}(N)|$$

$$\psi_i = \sum_{\mu=1}^M c_{i\mu} \chi_{\mu} \quad \text{ЛКАО-МО}$$

$$E_{CASSCF} = E(c, C)$$

МКССП с полным учетом
возбуждений в активном
пространстве
(утраченный русский термин...)

у волновой функции
варьируются и **маленькие** (ЛКАО)
и **большие** коэффициенты

MCSCF versus CI②

$$E_{MCSCF} = E(\bar{\underline{c}}, \underline{\underline{C}}) \leq E(\underline{\underline{C}}) = E_{CI}$$

Это же очевидно, но если:

$$E_{CASSCF} = E(\bar{\underline{c}}, \underline{\underline{C}}) \leq E(\underline{\underline{C}}) = E_{FCI}$$

Полное КВ и в Африке полное КВ:
варьирование **маленьких коэффициентов** энергию не понижает

$$\frac{\partial}{\partial \bar{c}} E_{CASSCF} \equiv 0$$

Это когда все МО включены в
активное пространство

Курьез – но это и главное
достоинство и область
применимости CASSCF😊

③Инвариантность CASSCF в пределах Активного Пространства

$$\{\psi_i\} \in AS \Leftrightarrow \left(\psi_i = \sum_{\mu=1}^M c_{i\mu} \chi_{\mu} \quad \text{ЛКАO} - MO \right) \Leftrightarrow \{\chi_k\} \in AS$$

«Связывающие MO», химсвязь «образованы» из АО
CAS MO \Leftrightarrow CAS AO

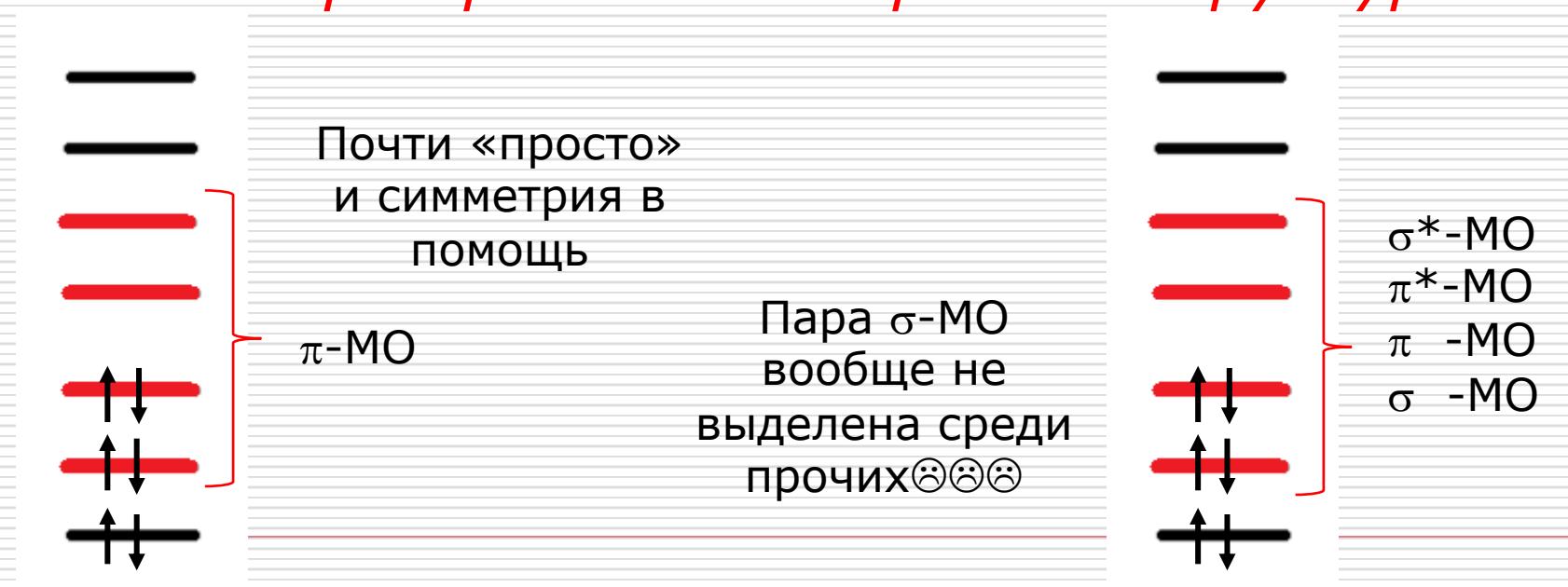
И «неважно в каких орбиталях»:
надо «не потерять» пространство.

Это и есть большое искусство: не каждый чувствует
подпространство –
даже пару **связывающая-разрыхляющая** MO не всегда легко
опознать

Как донести(сохранить) Активное Пространство

Поняли заголовок – от точки к точке в
пределах участка ППЭ

*Если это химическая реакция, участок значительный
– с перестройкой электронной структуры*



Исходный бутадиен

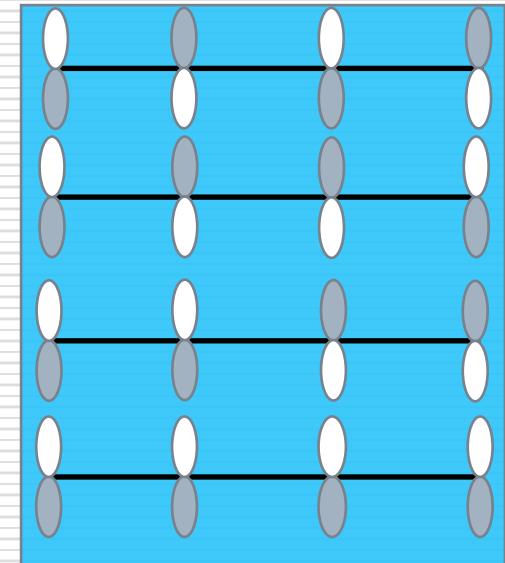
Конечный циклобутен

Будем решать проблемы в порядке поступления (means Appendix)

Сначала бутадиен и трудности «на словах»:

Такие МО только в минимальном базисе \ominus , а кто будет считать задачу в минимальном базисе?!

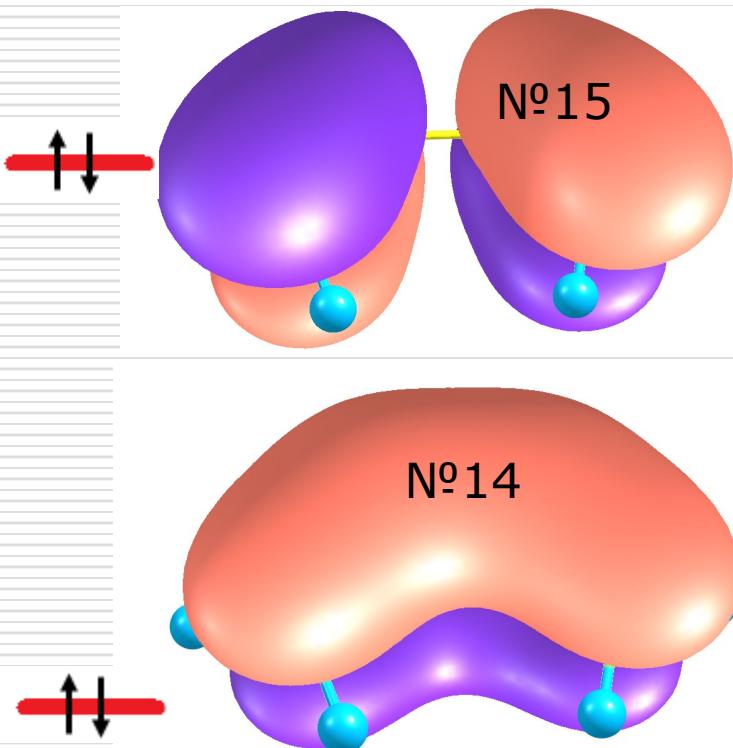
Ок, какие проблемы в неминимальном базисе?



Например, вакантные МО(RHF) часто Ридберговы, описывают удаление электрона на бесконечность (имеют другое распределение и нарушен порядок МО)

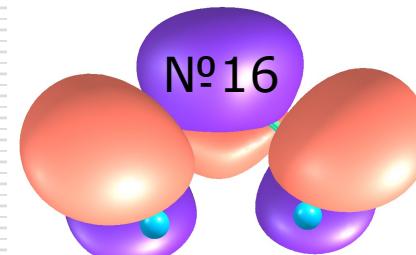
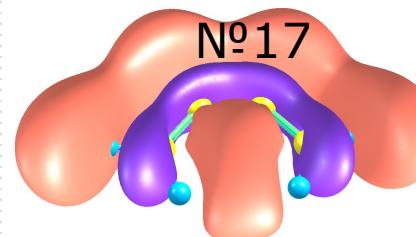
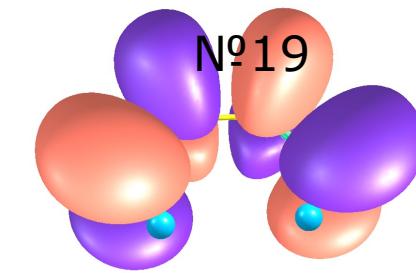
Хорошо, а когда заместители Итак, смотрим исходные МО

□ Сколько там МО занятых – да, 15.



И такая
есть

Есть
такая
партия



OK!
Нашлась😊

Ой! Не наша😢

OK! LUMO

Порядок МО для CASSCF 14,15,16,19 **Вот CAS и собрали!**

Инструкции input-a

```
!!!Обратите внимание на перестановку МО!! В активное пространство включены 4 pi-MO  
$Guess guess=moread norb=20 norder=1 iorder(17)=19,17,18  prtmo=.t. $end  
!!!Обратите внимание на перестановку МО!!
```

По умолчанию iorder(1)=1, iorder(2)=2 и др.
Нумерацию надо менять с 17(!) МО, 16-я еще на месте

Ну и, разумеется, сами орбитали \$VEC ... \$END

```
-- RHF ORBITALS --- GENERATED AT 19:26:56 LT 9-NOV-2009  
cis-Butadiene,initial geometry  
E(RHF)= -154.9117624568, E(NUC)= 104.5079680431, 10 ITERS  
$VEC  
1 1 7.01652391E-01 1.93580765E-02 0.00000000E+00 7.07275416E-05-1.67999405E-06  
1 2-6.16773449E-03 0.00000000E+00 5.22753792E-04-4.21141615E-04-1.77207399E-03
```

Посмотрим CASSCF(*in ChemCraft*)

Molecular orbitals to render

- Natural orbital 1 (Occ., A, E=-11.2260)
- Natural orbital 2 (Occ., B, E=-11.2252)
- Natural orbital 3 (Occ., B, E=-11.2167)
- Natural orbital 4 (Occ., A, E=-11.2167)
- Natural orbital 5 (Occ., A, E=-1.0760)
- Natural orbital 6 (Occ., B, E=-0.9819)
- Natural orbital 7 (Occ., A, E=-0.8350)
- Natural orbital 8 (Occ., B, E=-0.7183)
- Natural orbital 9 (Occ., A, E=-0.6598)
- Natural orbital 10 (Occ., A, E=-0.6008)
- Natural orbital 11 (Occ., B, E=-0.5735)
- Natural orbital 12 (Occ., B, E=-0.5074)
- Natural orbital 13 (Occ., A, E=-0.4909)
- Natural orbital 14 (Occ., B, E=1.9283)
- Natural orbital 15 (Occ., A, E=1.8801)
- Natural orbital 16 (Unocc., B, E=0.1251)
- Natural orbital 17 (Unocc., A, E=0.0666)
- Optimized orbital 1 (Occ., A, E=-11.2260)
- Optimized orbital 2 (Occ., B, E=-11.2252)
- Optimized orbital 3 (Occ., B, E=-11.2167)
- Optimized orbital 4 (Occ., A, E=-11.2167)
- Optimized orbital 5 (Occ., A, E=-1.0760)
- Optimized orbital 6 (Occ., B, E=-0.9819)
- Optimized orbital 7 (Occ., A, E=-0.8350)
- Optimized orbital 8 (Occ., B, E=-0.7183)
- Optimized orbital 9 (Occ., A, E=-0.6598)
- Optimized orbital 10 (Occ., A, E=-0.6008)
- Optimized orbital 11 (Occ., B, E=-0.5735)
- Optimized orbital 12 (Occ., B, E=-0.5074)
- Optimized orbital 13 (Occ., A, E=-0.4909)
- Optimized orbital 14 (Occ., B, E=-0.4196)
- Optimized orbital 15 (Occ., A, E=-0.2984)
- Optimized orbital 16 (Unocc., B, E=0.1466)
- Optimized orbital 17 (Unocc., A, E=0.3293)
- Optimized orbital 18 (Unocc., A, E=0.2466)
- Optimized orbital 19 (Unocc., A, E=0.2605)
- Optimized orbital 20 (Unocc., B, E=0.3057)
- Optimized orbital 21 (Unocc., B, E=0.3463)
- Optimized orbital 22 (Unocc., A, E=0.3595)
- Optimized orbital 23 (Unocc., B, E=0.3666)
- Optimized orbital 24 (Unocc., A, E=0.4702)

Там же «два набора МО»
Optimized Orbitals
Natural Orbitals
Вот они – «проблемы в порядке поступления»(надо было квантовую химию ботать)

Кто помнит, чем они отличаются или:
Что такое натуральные орбитали!?

Molecular orbitals to render	
<input type="checkbox"/>	Natural orbital 1 (Occ., A, E=-11.2260)
<input type="checkbox"/>	Natural orbital 2 (Occ., B, E=-11.2252)
<input type="checkbox"/>	Natural orbital 3 (Occ., B, E=-11.2167)
<input type="checkbox"/>	Natural orbital 4 (Occ., A, E=-11.2167)
<input type="checkbox"/>	Natural orbital 5 (Occ., A, E=-1.0760)
<input type="checkbox"/>	Natural orbital 6 (Occ., B, E=-0.9819)
<input type="checkbox"/>	Natural orbital 7 (Occ., A, E=-0.8350)
<input type="checkbox"/>	Natural orbital 8 (Occ., B, E=-0.7183)
<input type="checkbox"/>	Natural orbital 9 (Occ., A, E=-0.6598)
<input type="checkbox"/>	Natural orbital 10 (Occ., A, E=-0.6008)
<input type="checkbox"/>	Natural orbital 11 (Occ., B, E=-0.5735)
<input type="checkbox"/>	Natural orbital 12 (Occ., B, E=-0.5074)
<input type="checkbox"/>	Natural orbital 13 (Occ., A, E=-0.4909)
<input checked="" type="checkbox"/>	Natural orbital 14 (Occ., B, E=1.9283)
<input checked="" type="checkbox"/>	Natural orbital 15 (Occ., A, E=1.8801)
<input checked="" type="checkbox"/>	Natural orbital 16 (Unocc., B, E=0.1251)
<input checked="" type="checkbox"/>	Natural orbital 17 (Unocc., A, E=0.0666)
<input type="checkbox"/>	Optimized orbital 1 (Occ., A, E=-11.2260)
<input type="checkbox"/>	Optimized orbital 2 (Occ., B, E=-11.2252)
<input type="checkbox"/>	Optimized orbital 3 (Occ., B, E=-11.2167)
<input type="checkbox"/>	Optimized orbital 4 (Occ., A, E=-11.2167)
<input type="checkbox"/>	Optimized orbital 5 (Occ., A, E=-1.0760)
<input type="checkbox"/>	Optimized orbital 6 (Occ., B, E=-0.9819)
<input type="checkbox"/>	Optimized orbital 7 (Occ., A, E=-0.8350)
<input type="checkbox"/>	Optimized orbital 8 (Occ., B, E=-0.7183)
<input type="checkbox"/>	Optimized orbital 9 (Occ., A, E=-0.6598)
<input type="checkbox"/>	Optimized orbital 10 (Occ., A, E=-0.6008)
<input type="checkbox"/>	Optimized orbital 11 (Occ., B, E=-0.5735)
<input type="checkbox"/>	Optimized orbital 12 (Occ., B, E=-0.5074)
<input type="checkbox"/>	Optimized orbital 13 (Occ., A, E=-0.4909)
<input type="checkbox"/>	Optimized orbital 14 (Occ., B, E=-0.4196)
<input type="checkbox"/>	Optimized orbital 15 (Occ., A, E=-0.2984)
<input type="checkbox"/>	Optimized orbital 16 (Unocc., B, E=0.1466)
<input type="checkbox"/>	Optimized orbital 17 (Unocc., A, E=0.3293)
<input type="checkbox"/>	Optimized orbital 18 (Unocc., A, E=0.2466)
<input type="checkbox"/>	Optimized orbital 19 (Unocc., A, E=0.2605)
<input type="checkbox"/>	Optimized orbital 20 (Unocc., B, E=0.3057)
<input type="checkbox"/>	Optimized orbital 21 (Unocc., B, E=0.3463)
<input type="checkbox"/>	Optimized orbital 22 (Unocc., A, E=0.3595)
<input type="checkbox"/>	Optimized orbital 23 (Unocc., B, E=0.3666)
<input type="checkbox"/>	Optimized orbital 24 (Unocc., A, E=0.4701)

□ Еще раз посмотрим – что там напротив $E=...?$

□ Орбитальные энергии – собственные значения <обобщенного> фокиана

□ А это что? Собственные значения чего?

□ Это же наше Активное Пространство!
Оператора плотности!!!!
С3 – числа заполнения(дробные) натуральных орбиталей

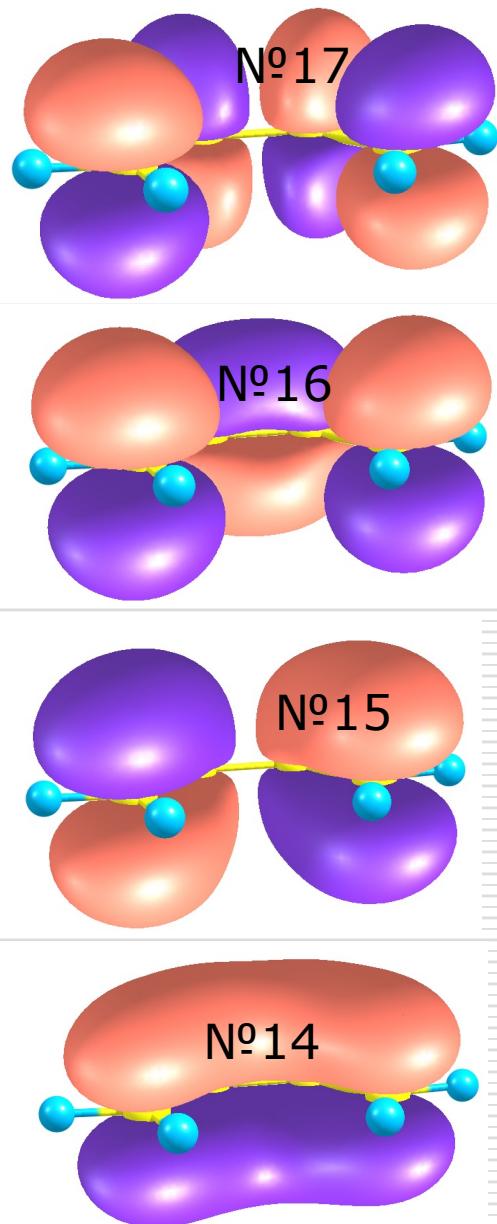
Смотрю натуральные МО

Molecular orbitals to render

- Natural orbital 1 (Occ., A, E=-11.2260)
- Natural orbital 2 (Occ., B, E=-11.2252)
- Natural orbital 3 (Occ., B, E=-11.2167)
- Natural orbital 4 (Occ., A, E=-11.2167)
- Natural orbital 5 (Occ., A, E=-1.0760)
- Natural orbital 6 (Occ., B, E=-0.9819)
- Natural orbital 7 (Occ., A, E=-0.8350)
- Natural orbital 8 (Occ., B, E=-0.7183)
- Natural orbital 9 (Occ., A, E=-0.6598)
- Natural orbital 10 (Occ., A, E=-0.6008)
- Natural orbital 11 (Occ., B, E=-0.5735)
- Natural orbital 12 (Occ., B, E=-0.5074)
- Natural orbital 13 (Occ., A, E=-0.4909)
- Natural orbital 14 (Occ., B, E=1.9283)
- Natural orbital 15 (Occ., A, E=1.8801)
- Natural orbital 16 (Unocc., B, E=0.1251)
- Natural orbital 17 (Unocc., A, E=0.0666)
- Optimized orbital 1 (Occ., A, E=-11.2260)
- Optimized orbital 2 (Occ., B, E=-11.2252)
- Optimized orbital 3 (Occ., B, E=-11.2167)
- Optimized orbital 4 (Occ., A, E=-11.2167)
- Optimized orbital 5 (Occ., A, E=-1.0760)
- Optimized orbital 6 (Occ., B, E=-0.9819)
- Optimized orbital 7 (Occ., A, E=-0.8350)
- Optimized orbital 8 (Occ., B, E=-0.7183)
- Optimized orbital 9 (Occ., A, E=-0.6598)
- Optimized orbital 10 (Occ., A, E=-0.6008)
- Optimized orbital 11 (Occ., B, E=-0.5735)
- Optimized orbital 12 (Occ., B, E=-0.5074)
- Optimized orbital 13 (Occ., A, E=-0.4909)
- Optimized orbital 14 (Occ., B, E=-0.4196)
- Optimized orbital 15 (Occ., A, E=-0.2984)
- Optimized orbital 16 (Unocc., B, E=0.1466)
- Optimized orbital 17 (Unocc., A, E=0.3293)
- Optimized orbital 18 (Unocc., A, E=0.2466)
- Optimized orbital 19 (Unocc., A, E=0.2605)
- Optimized orbital 20 (Unocc., B, E=0.3057)
- Optimized orbital 21 (Unocc., B, E=0.3463)
- Optimized orbital 22 (Unocc., A, E=0.3595)
- Optimized orbital 23 (Unocc., B, E=0.3666)
- Optimized orbital 24 (Unocc., A, E=0.4791)

Обратите
внимание –
никаких
перестановок
нет! Почему?

Сортировка
МО(натуральные)
выполнена по числам
заполнения
2,2,...
1.92, 1.88, 0.12, 0.07,
0,0,0,0



Расскажу, что такое натуральные обитали...

AMES LABORATORY DETERMINANTAL FULL CI
PROGRAM WRITTEN BY JOE IVANIC AND KLAUS RUEDENBERG

THE NUMBER OF DETERMINANTS HAVING SPACE SYMMETRY A
IN POINT GROUP C₂ WITH SZ= 0.0 IS 20
THE DETERMINANT FULL CI REQUIRES 175306 WORDS

CI EIGENVECTORS WILL BE LABELED IN GROUP=C₂
PRINTING ALL NON-ZERO CI COEFFICIENTS

STATE 1 ENERGY= -154.9541590693 S= 0.00

ALPHA	BETA	COEFFICIENT
1100	1100	0.9618743
1010	1010	-0.1663971
0110	1001	-0.0976094
1001	0110	-0.0976094
0110	0110	-0.0824968
1001	1001	-0.0689846
0101	1010	-0.0689399
1010	0101	0.0689399

DENSITY MATRIX OVER ACTIVE MO-S

	1	2	3	4
1	1.9282057			
2	0.0000000	1.8800093		
3	0.0093452	0.0000000	0.1251510	
4	0.0000000	0.0092599	0.0000000	0.0666340

Это фантазии...,
т.е. куски выдачи,
относящиеся к вопросу

MCSCF NATURAL ORBITALS

	1	2	3	4	5
A	-11.2260	-11.2252	-11.2167	-11.2167	-1.0760
B					

Матрица(оператор) плотности

$$\rho^{(1)}(1', 1) = N \int \Psi^*(1', 2, 3, \dots, N) \Psi(1, 2, 3, \dots, N) d2d3\dots dN$$

$\rho_{es}(1) = \rho^{(1)}(1, 1)$ Электронная плотность(электронно-спиновая)

$$\int \rho_{es}(1) d1 = N$$

Зачем нужна матрица плотности?
У ВФ слишком много информации!

Пример:

$$\langle T \rangle = \int \left(-\frac{\Delta_1}{2} \rho^{(1)}(1', 1) \right)_{1'=1} d1$$

Разумеется, вклады в кинетическую энергию от каждого электрона одинаковы

*Ребят, я никогда не помню точно, какая из функций *, а какая без 😊

Матрица плотности в методе ХФ

Пусть

$$\Psi(1,2,3, \dots N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det \|\psi_1(1)\psi_2(2) \dots \psi_N(N)\|$$

$$\rho^{(1)}(1,1') = \sum_{i=1} \psi_i^*(1')\psi_i(1) \quad \rho_{es}(x) = \sum_{i=1} |\psi_i(x)|^2$$

Дискретизация: матрица плотности в базисе АО

$$\rho^{(1)}(1,1') = \sum_{i=1}^M \sum_{k,l} C_{ki}^* C_{li} \chi_k^*(1') \chi_l(1) = \sum_{k,l} R_{kl} \chi_k^*(1') \chi_l(1)$$

в базисе МО

$$\begin{bmatrix} 1 & & & 0 & 0 & 0 \\ 1 & \cdots & 0 & 0 & 0 \\ 1 & & 0 & 0 & 0 \\ \vdots & \ddots & \vdots & & \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \cdots & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

Занятые МО

Матрица плотности для КВ

Пусть

$$\Phi = \sum_K C_K \Phi_K = \Phi_R + "C_S \Phi_S" + "C_D \Phi_D" + "C_T \Phi_T" \dots \text{ КВ}$$

$$\rho^{(1)}(1,1') = \sum_{i=1} \lambda_{ij} \psi_i^*(1') \psi_j(1)$$

Для многоконфигурационной ВФ матрица плотности недиагональна! (λ_{ij})

НО!!!! Недиагональна в исходных орбиталях:

$$\psi_i \Rightarrow \widetilde{\psi}_i$$

$$\widetilde{\psi}_i$$

Это и есть
натуральные
орбитали

$$\rho^{(1)}(1,1') = \sum_{i=1} n_i \widetilde{\psi}_i^*(1') \widetilde{\psi}_i(1)$$

n_i имеют смысл чисел
заполнения(дробные)

GUGA и ALDET – что лучше

- Задача возникла... случайно, в новой версии GAMESS-A(GAMESS-US-а)

Для **CISTEP=GUGA** не работает расчет градиента

(На зачете могу попросить разобраться😊😊😊)

CISTEP=ALDET, в нем и делаем задачу

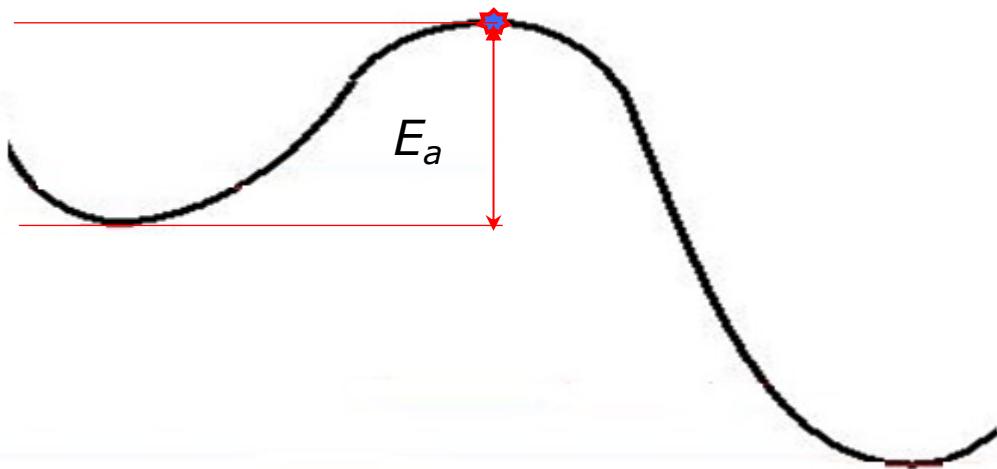
Так как это делать в CASSCF?

Я разобрал поэтапно приготовление
МО(RHF),
перестановка МО и сборка начального
CASSCF,
построение натуральных(!)
орбиталей (сортировка по числам
заполнения).

И все это надето на процедуру
SADPOINT(начальный гессиан)

Лекция 5

Поиск переходных состояний (продолжение)



Квази-Апpendикс:
Задача называется сделаем,
как надо!

Сделаем как полагается (реверанс в сторону электронной задачи)

В чем проблема: барьер – результат квазипересечения потенциальных поверхностей, сильная перестройка электронной структуры



Нужен многоконфигурационный и, более того, мультиреференсный (там ведущих конфигураций не одна) расчет

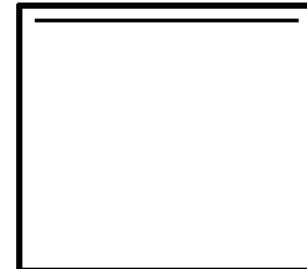
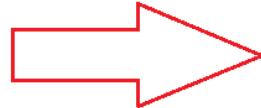
Поверим, что CASSCF – это хорошо(далеко не так все оптимистично, CASSCF «расширяет» корреляцию только в активном пространстве – очень ограниченный набор МО)

Разрыв и образование химических связей

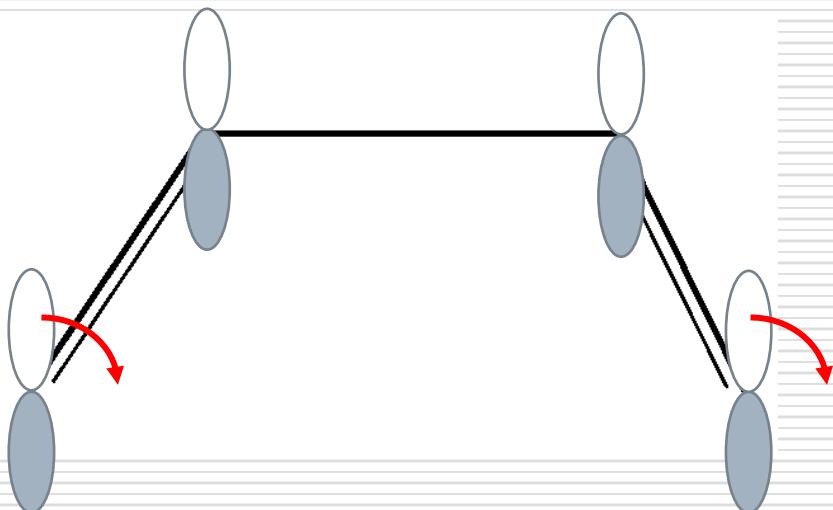
Пример:

Разные типы связей образуются, разные разрываются. Как перевести это на язык МО?

Циклизация бутадиена:
задача на иллюстрацию
правила Вудворда-Хофмана сохранения
орбитальной симметрии

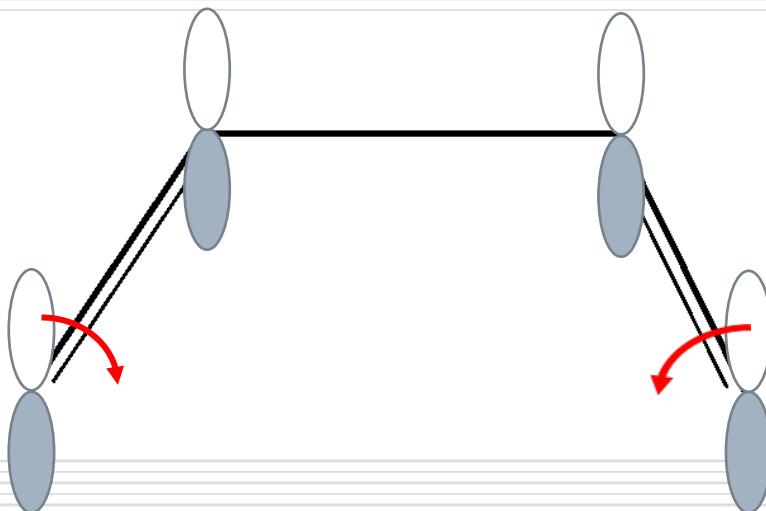


Знаете ли саму задачу? Симметрийная часть



Механизм
конротаторный
(«орбитали»
поворачиваются в
одну сторону)

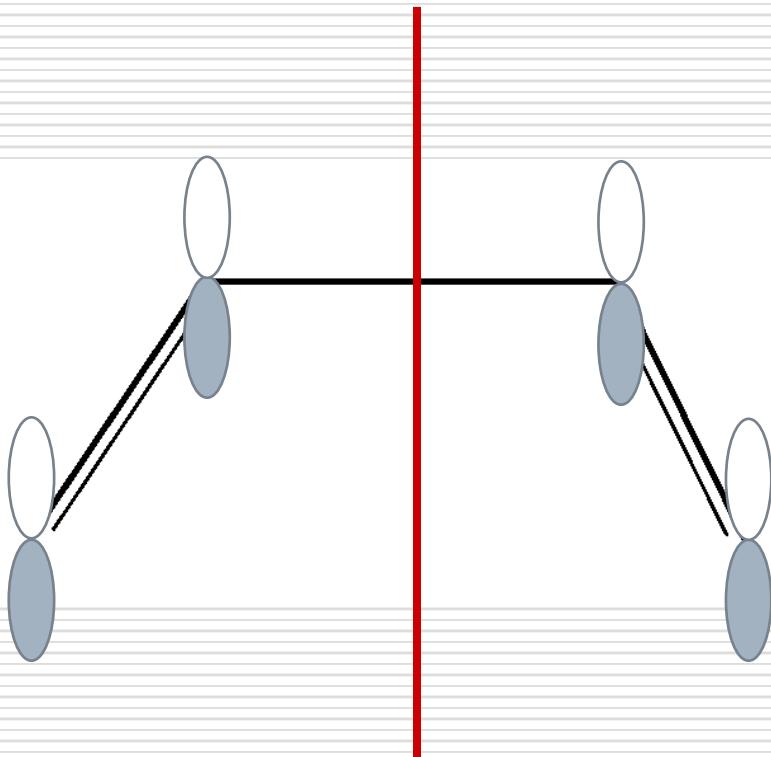
Знаете ли саму задачу? Симметрийная часть



Механизм
дисротаторный
(«орбитали»
поворачиваются
«навстречу»)

Конечно, орбитали не физический объект:
в случае несимметричных заместителей продукты реакций
различаются как цис- и транс-

Какие элементы симметрии сохраняются?



Бутадиен – C_{2v}

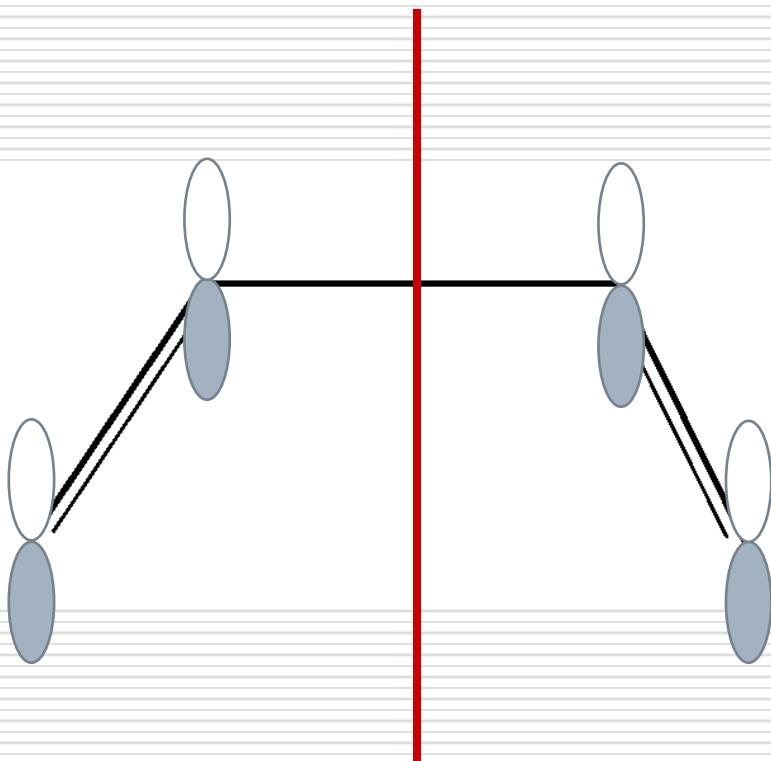
Циклобутен - C_{2v}

Дисротаторный – исчезает плоскость симметрии (плоскость бутадиена) – остается одна σ (C_s)

Конротаторный - ... тоже исчезает эта плоскость симметрии, но и другая тоже.

Что остается?

Какие элементы симметрии сохраняются?



Бутадиен – C_{2v}

Циклобутен - C_{2v}

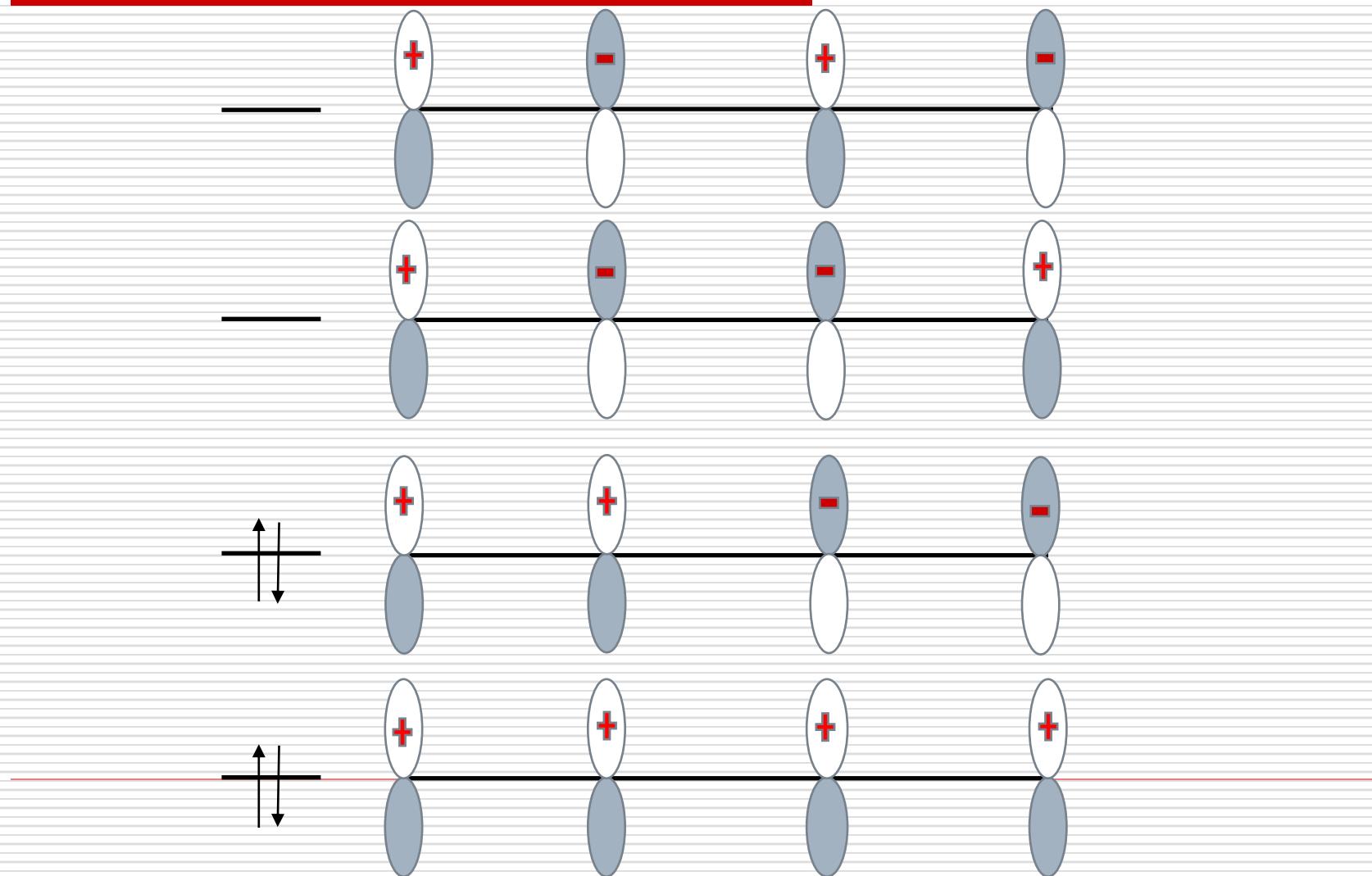
Дисротаторный – исчезает плоскость симметрии (плоскость бутадиена) – остается одна σ (C_s)

Конротаторный - ... тоже исчезает эта плоскость симметрии, но и другая тоже.

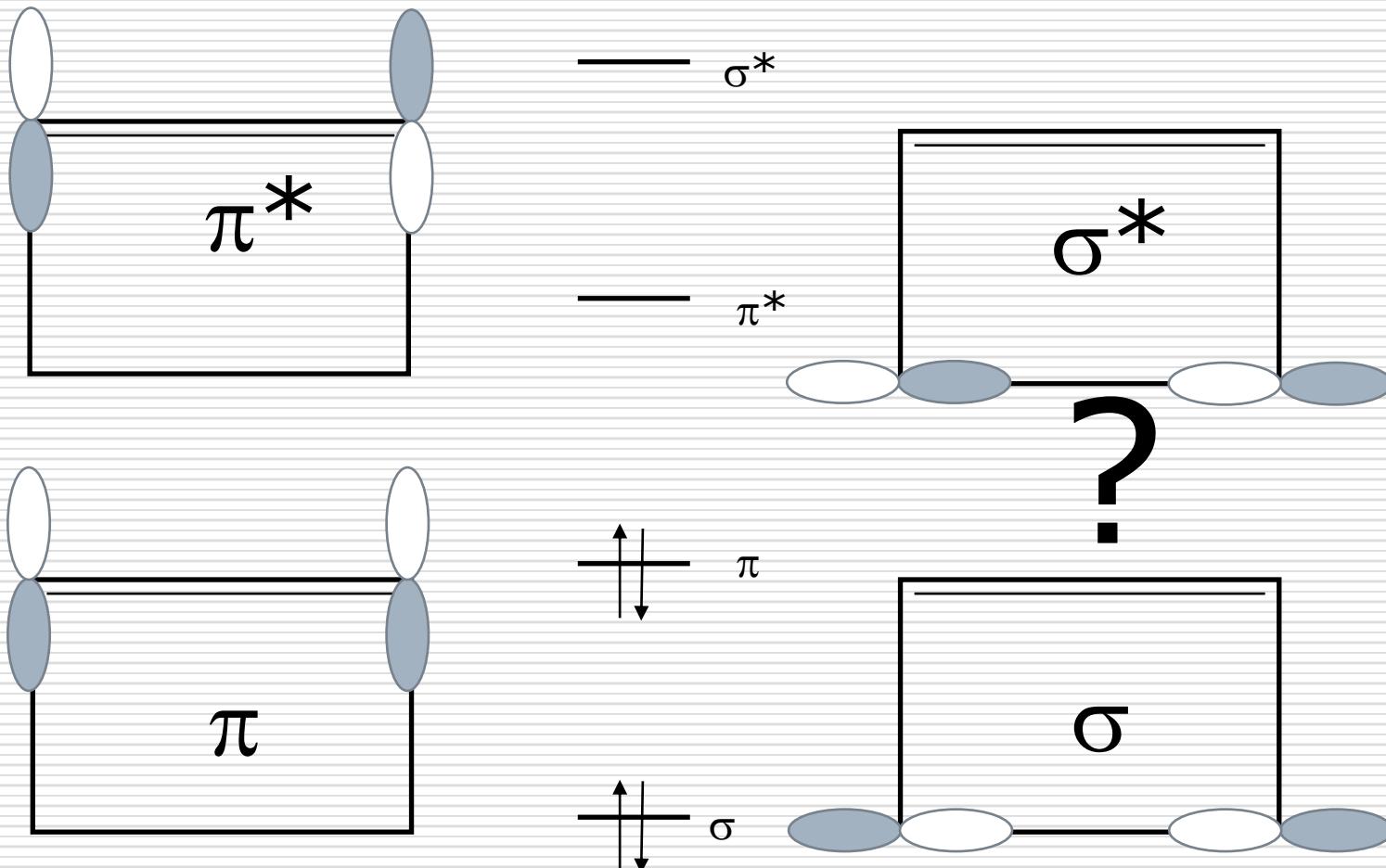
Что остается? C_2 – ось 2-го порядка (C_2)

Внимание: важно, что **симметрия сохраняется вдоль всего реакционного пути**

Распишем МО: Бутадиен(4 π-МО)



Теперь циклобутен там ведь возникает σ связь(!)



Каков порядок MO(σ, π)? Очевидно:

Главное:

- Мы хотим эти 4-е МО записать в **активное пространство CASSCF**

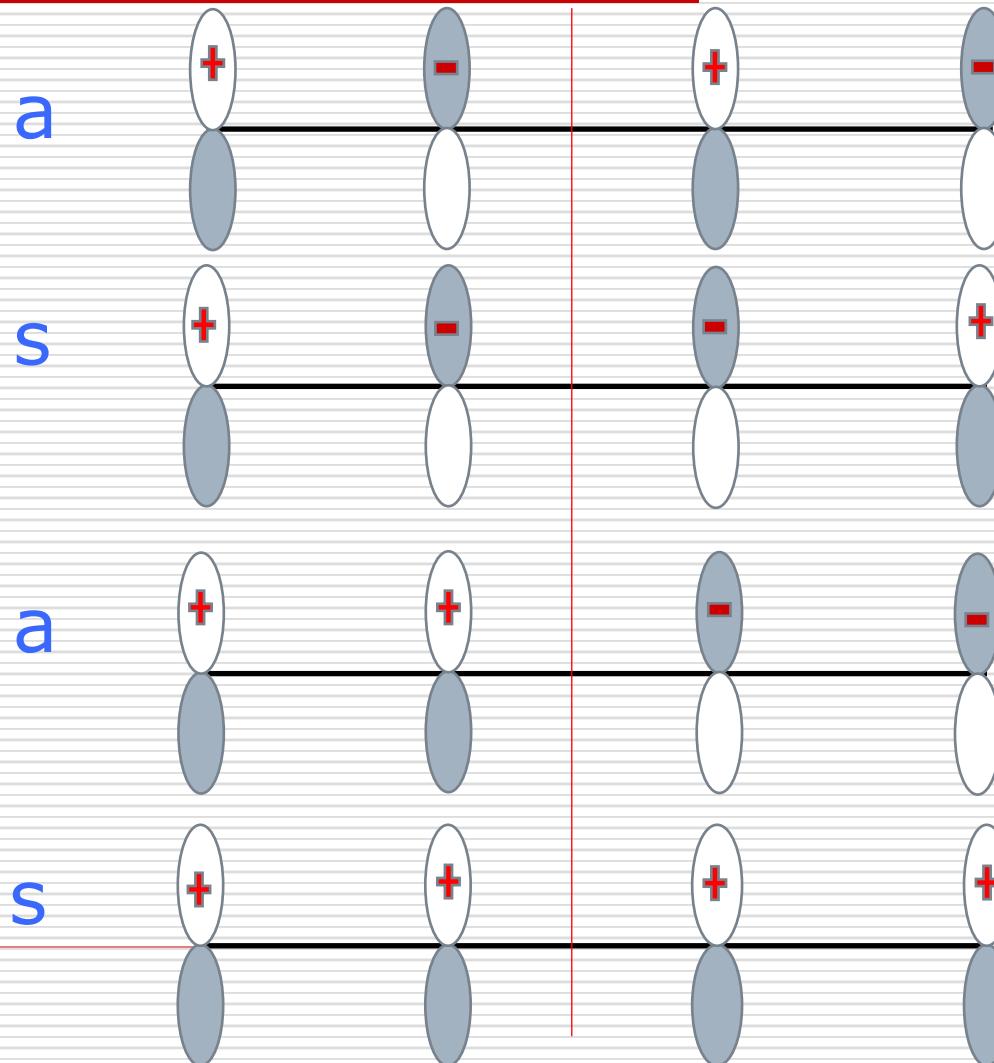
 - Конечно, σ -МО циклобутена состоят не только из «поворнутых» p_z -АО углерода, но они с ними **коррелируют**.
-

План: Корреляционная диаграмма

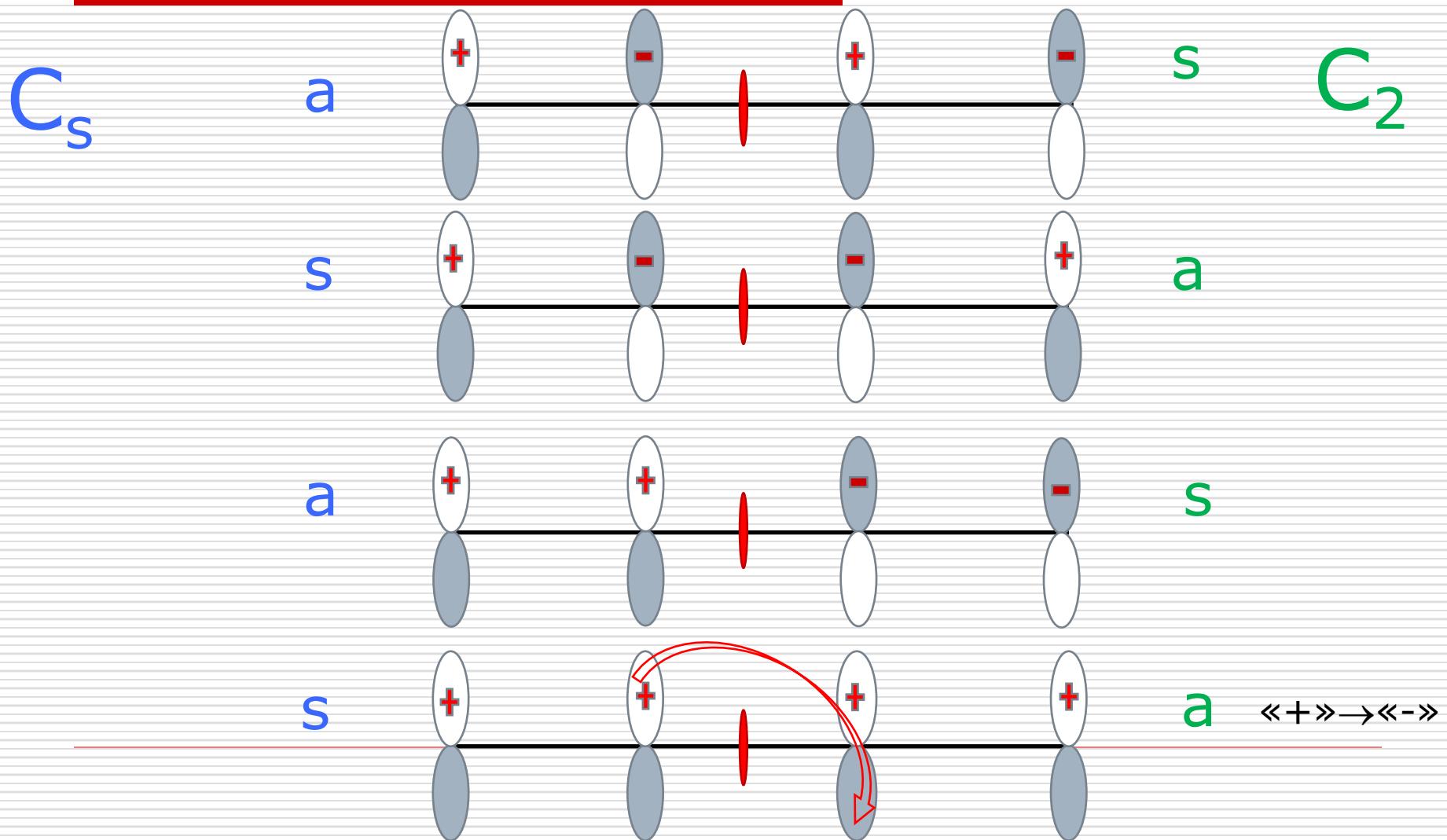
- Расклассифицируем эти MO реагента и продукта по группам C_s (дисротаторный механизм) и C_2 (конротаторный механизм)
 - Соединим MO одного типа симметрии линиями и **будем думать**(применять правило Вудворда-Хофмана)
-

МО Бутадиена (C_s проще)

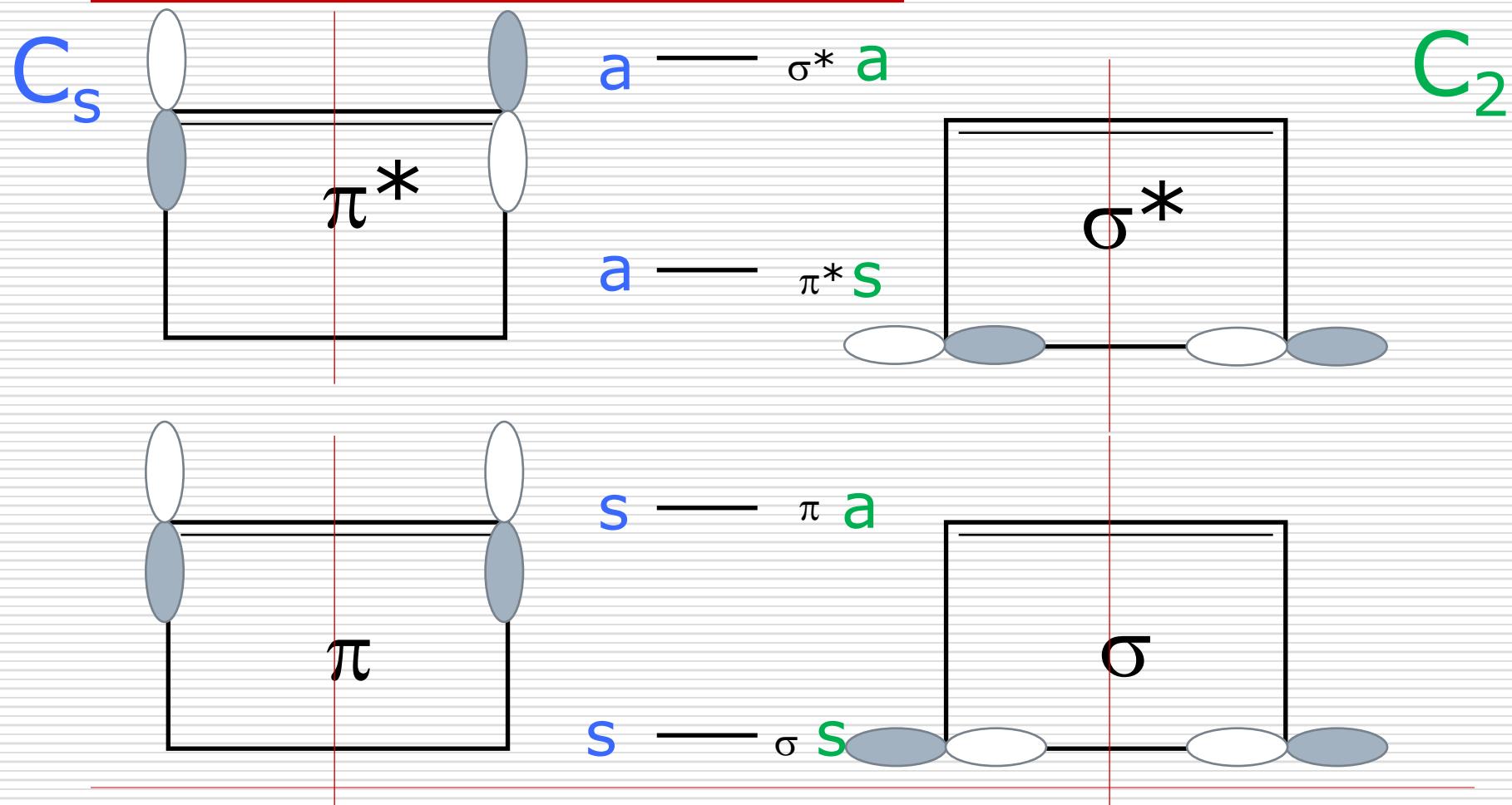
C_s



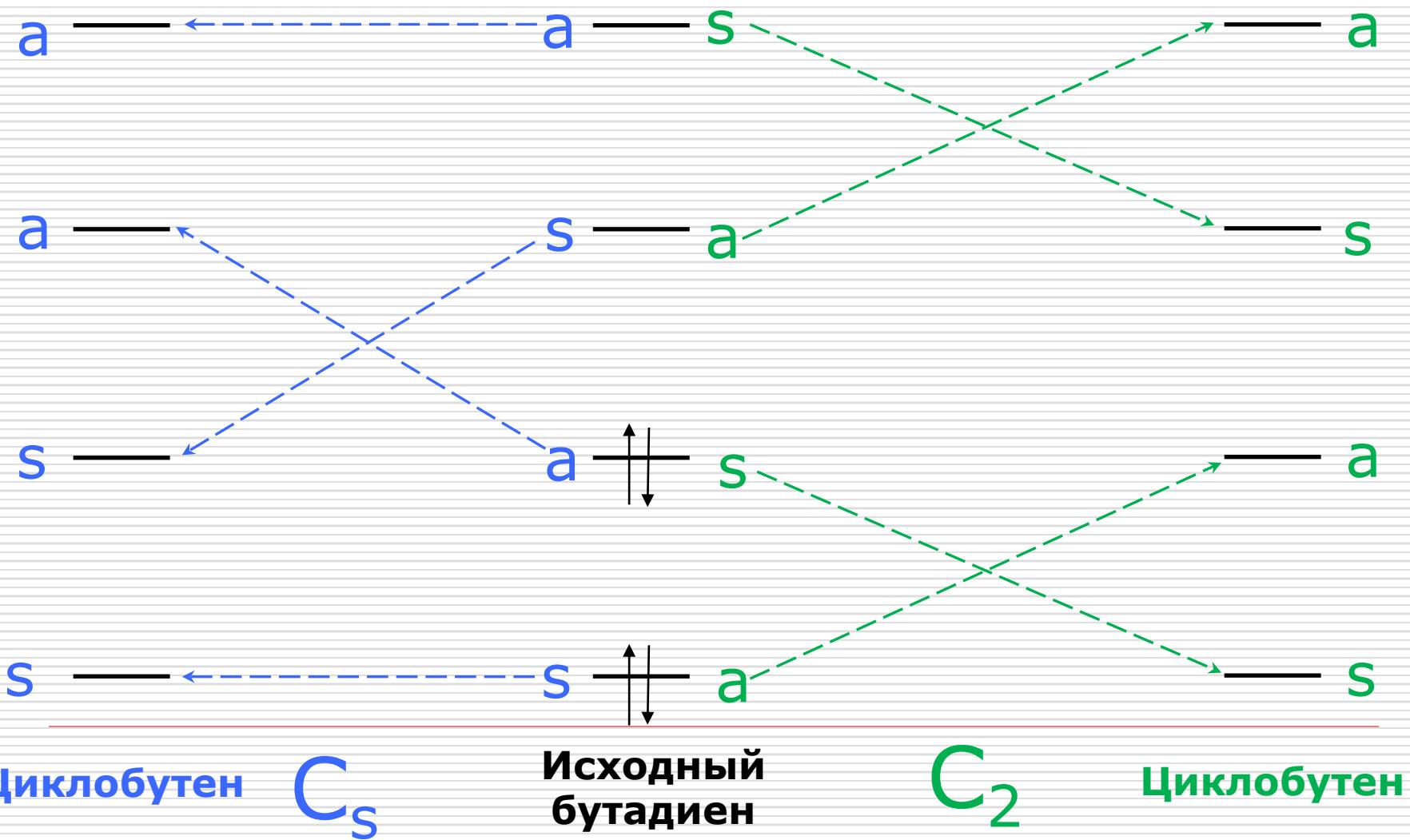
МО Бутадиена (теперь C_2)



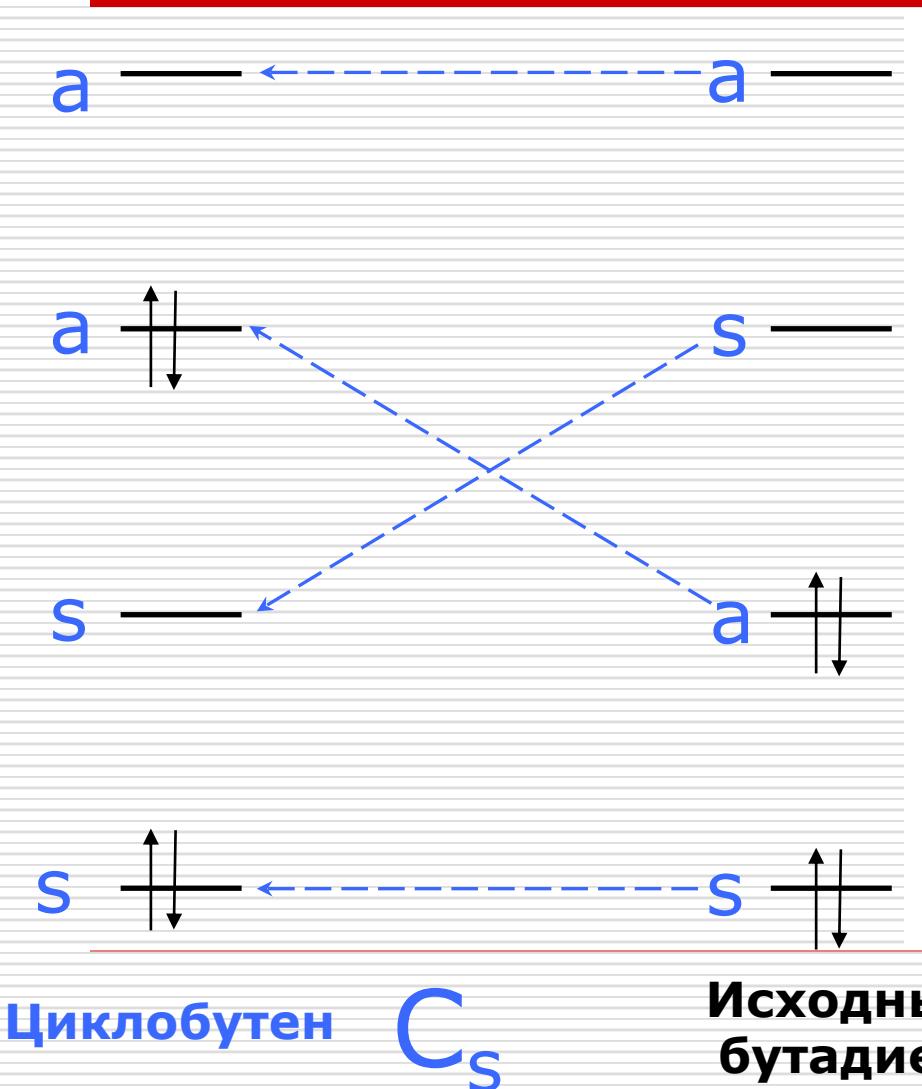
Теперь циклобутен (C_s , C_2)



Корреляционная диаграмма



Корреляционная диаграмма реакция Cs



Дырочное
состояние:
Реакция не идет
(огромный
барьер)

Корреляционная диаграмма реакция Cs

Почувствуйте
разницу:

Перестановка
занятых MO only

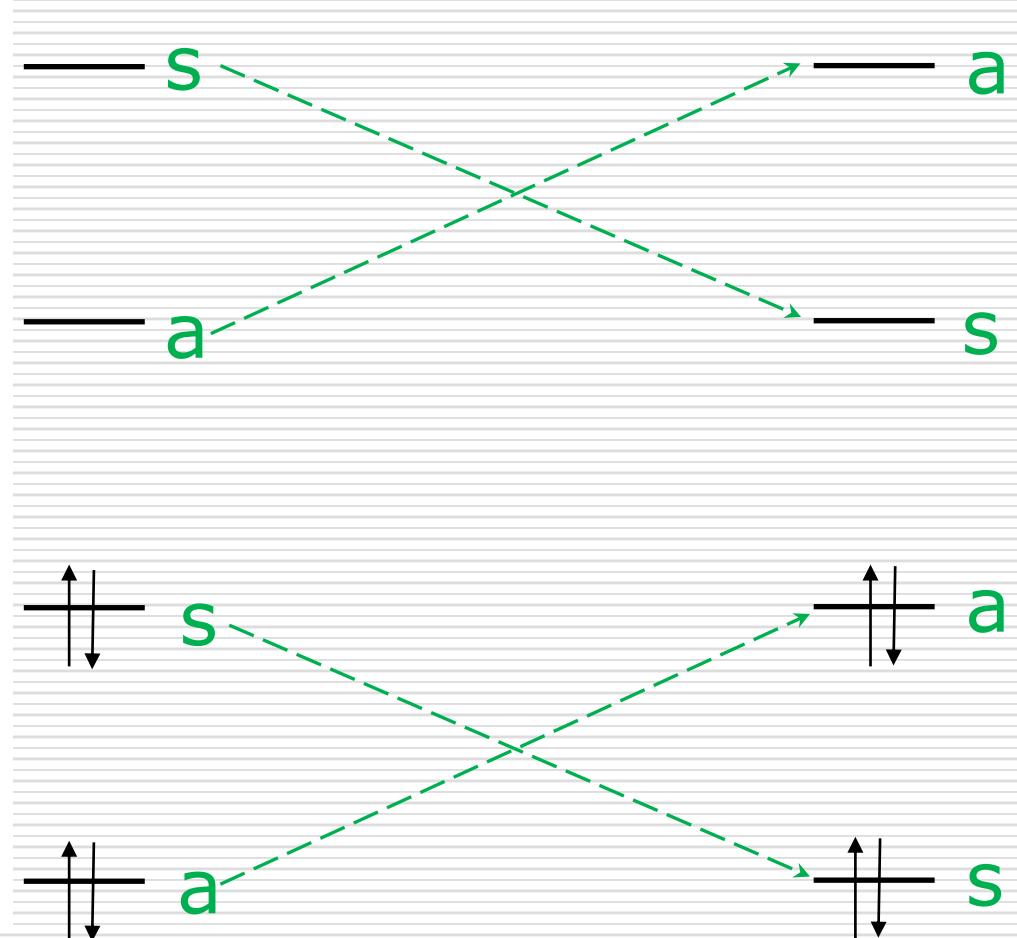
Что такое перестановка
столбцов в определителе?!

Реакция идет с
незначительным
барьером

Циклобутен C_S

Исходный
бутадиен

Циклобутен

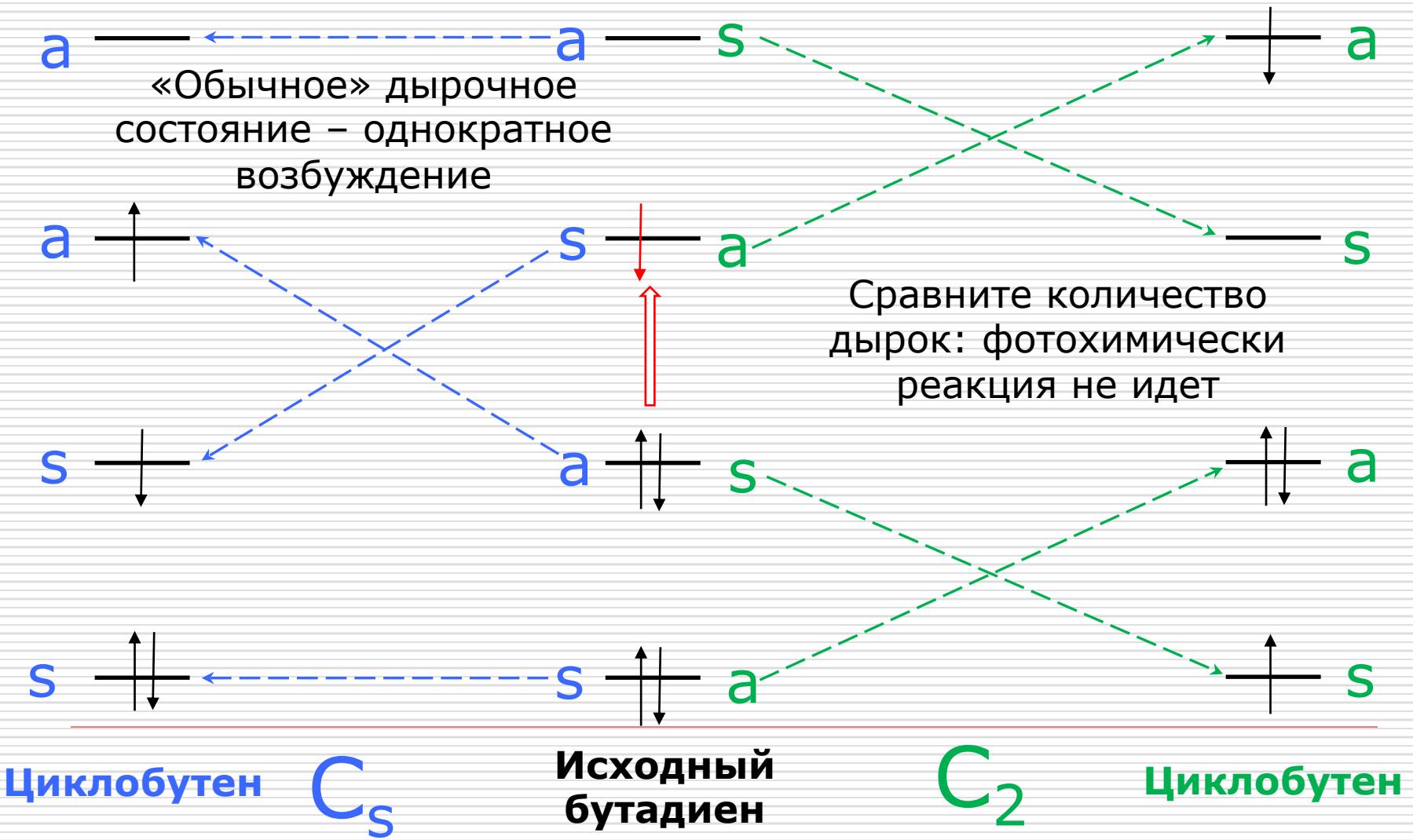


Прогноз подтверждается экспериментом

□ Правила сохранения обитальной
симметрии установлены
экспериментально!

Обобщение опытных данных ☺☺☺

Корреляционная диаграмма к фотохимическим процессам





□ Термическая
циклизация:
Конротаторный механизм

Циклобутен C_5

Исходный
бутадиен

C_2

Циклобутен

□ Фотохимическая
циклизация:
Дисротаторный механизм



Так как это делать в CASSCF?

Я разобрал поэтапно приготовление
МО(RHF),
перестановка МО и сборка начального
CASSCF,
построение натуральных(!)
орбиталей (сортировка по числам
заполнения).

И все это надето на процедуру
SADPOINT(начальный гессиан)

...\\C4H6-cyclization-C2\

- 1_C4H6_init_MO-cis-c2
 - 2_C4H6_init-cis-c2-cas
 - 3_C4H6_init-cis-c2-cas45
 - 3a_C4H6_init-cis-c2-cas45-s
 - 4_C4H6_init-cis-c2-cas45-ih
 - 5_C4H6_init-cis-c2-cas45-sad
-

Циклизация бутадиена. "Сделаем как надо".

Реакция циклизации бутадиена в
цикlobутен по конротаторному
механизму.

Расчет выполнен методом CASSCF с
активным пространством из 4-х пи-МО
исходного бутадиена.

Цис-бутадиен.

- 1.([1_C4H6_init_MO-cis-c2.inp](#)). Расчет молекулы бутадиена (цис-) методом Хартри-Фока. Точечная симметрия C_2 .
- 2.([2_C4H6_init-cis-c2-cas.INP](#)). Формирование AS(active space) MO. Перестановка хартрифоковских MO для формирования начального приближения. Все пи-MO включаем в CAS.
- Просмотрите с помощью *ChemCraft*-а граничные MO и задайте нумерацию MO в секции \$GUESS(\$GUESS GUESS=MOREAD norb=... Norder=1 iorder(...)=...

1_C4H6_init_MO-cis-c2.inp

```
$basis gbasis=n31 ngauss=6 ndfunc=1 $end
$scf dirscf=.t. $end
$DATA
cis-Butadiene,initial geometry
cn 2

C      6.0    0.0000000000    0.7355852514   -0.0008505573
C      6.0    0.0000000000    1.5344570931    1.0798461858
H      1.0    0.0000000000    1.2054815643   -0.9828868787
H      1.0    0.0000000000    1.1430528788    2.0927400241
H      1.0    0.0000000000    2.6140994521    0.9771512261
$end
```

2_C4H6_init-cis-c2-cas.INP

```
$CTRL scftyp=mcscf $END
$basis gbasis=n31 ngauss=6 ndfunc=1 $end

!!!Обратите внимание на перестановку MO!! В активное пространство включены 4 pi-
$Guess guess=moread norb=20 norder=1 iorder(17)=19,17,18 ortmo=.t. $end
!!!Обратите внимание на перестановку MO!!

$dEt group=c2 ncore=13 nact=4 neLs=4 SZ=0 nstate=1 $end
--- RHF ORBITALS --- GENERATED AT 19:26:56 LT 9-NOV-2009
cis-Butadiene,initial geometry
E(RHF)= -154.9117624568, E(NUC)= 104.5079680431, 10 ITERS
$VEC
```

Начальная структура для TS

- 3.([3_C4H6_init-cis-c2-cas45.inp](#)). Поверните концевые метиленовые группы на 45 градусов с сохранением оси симметрии C₂(конротаторный механизм).

Важно: Используйте для начального приближения MO орбитали из расчета 2, взяв НАТУРАЛЬНЫЕ ОРБИТАЛИ. Натуральные MO упорядочены по числам заполнения и их перестановка не требуется(\$GUESS ... Norder=0)

- За.([3a_C4H6_init-cis-c2-cas45-s.inp](#)). Уточнение начальной структуры для поиска TS. Концевые атомы углерода сблизим до расстояния 2.5 Å.
-

3_C4H6_init-cis-c2-cas45.inp

```
| norder=0 Порядок MO уже не меняется- задан ответ CASSCF исходной геометрии
$Guess guess=moread norb=17 norder=0 prtmo=.t. $end

$dEt group=c2 ncore=13 nact=4 neLs=4 SZ=0 nstate=1 $end
$DATA
cis-Butadiene,initial geometry
cn 2

C      6.0    0.0000000000    0.7355852514   -0.0008505573
C      6.0    0.0000000000    1.5344570931    1.0798461858
H      1.0    0.0000000000    1.2054815643   -0.9828868787
H      1.0    0.648308303     1.358995636     1.933110978
H      1.0   -0.657065877     2.395239663     1.138936595
$end
```

3a_C4H6_init-cis-c2-cas45-s.inp

```
$Guess guess=moread norb=17 norder=0 iorder(17)=19,17,18  prtmo=.t. $end
$dEt group=c2 ncore=13 nact=4 neLs=4 SZ=0 nstate=1 $end
$DATA
cis-Butadiene,initial geometry
cn 2

C      6.0    0.0000000000    0.7355852514   -0.0008505573
C      6.0    0.0000000000    1.265790513     1.234051888
H      1.0    0.0000000000    1.2054815643   -0.9828868787
H      1.0     0.648308303     0.899620849     2.024474120
H      1.0   -0.657065877     2.090175937     1.488663319
$end
```

ПОИСК TS

- 4.(4_C4H6_init-cis-c2-cas45-ih.inp). Расчет матрицы Гессе в выбранной точке (расчет 3а). В полученной выдаче хорошо выделена мнимая частота, вдоль моды которой следует искать TS.

 - 5.(5_C4H6_init-cis-c2-cas45-sad.inp). Поиск седловой точки с начальным Гессианом, полученным в расчете 4. Убедитесь, что поиск приводит к точке переходного состояния, что подтверждается расчетом Гессианом в найденной точке.
-

4_C4H6_init-cis-c2-cas45-ih.inp

```
$CTRL
runtyp=hessian
scftyp=mcscf
$END
$basis gbasis=n31 ngauss=6 ndfunc=1 $end
$Guess guess=moread norb=17 norder=0 iorder(17)=19,17,18 prtmo=.t. $end
$dEt group=c2 ncore=13 nact=4 neLs=4 SZ=0 nstate=1 $end
$force method=seminum nvib=2 $end
```

5_C4H6_init-cis-c2-cas45-sad.inp

!вставьте сюда начальное приближение для MO
! и начальный Гессиан см. информацию из расчета
! 4_C4H6_initial-cis-c2-cas45-ih - расчета начального гессиана в CASSCF

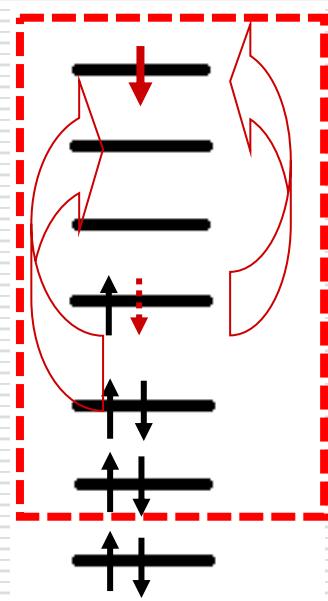
```
$CTRL
runtyp=sadpoint
scftyp=mcscf
$END
$basis gbasis=n31 ngauss=6 ndfunc=1 $end
$statpt nstep=100 hssend=.t. $end
$Guess guess=moread norb=17 norder=0 iorder(17)=19,17,18 prtmo=.t. $end
$dEt group=c2 ncore=13 nact=4 neLs=4 SZ=0 nstate=1
```

Апpendикс

CASSCF и другие...

CASSCF «в трех слайдах»? Эх

CASSCF: что это такое? ①



$$\Phi = \sum_K C_K \Phi_K = \Phi_R + "C_S \Phi_S" + "C_D \Phi_D" + "C_T \Phi_T" \dots KB$$

$$\Phi_K = \det |\psi_{k_1}(1) \psi_{k_2}(2) \dots \psi_{k_N}(N)|$$

$$\psi_i = \sum_{\mu=1}^M c_{i\mu} \chi_{\mu} \quad \text{ЛКАО-МО}$$

$$E_{CASSCF} = E(c, C)$$

МКССП с полным учетом
возбуждений в активном
пространстве
(утраченный русский термин...)

у волновой функции
варьируются и **маленькие** (ЛКАО)
и **большие** коэффициенты

MCSCF versus CI②

$$E_{MCSCF} = E(\bar{\underline{c}}, \underline{\underline{C}}) \leq E(\underline{\underline{C}}) = E_{CI}$$

Это же очевидно, но если:

$$E_{CASSCF} = E(\bar{\underline{c}}, \underline{\underline{C}}) \leq E(\underline{\underline{C}}) = E_{FCI}$$

Полное КВ и в Африке полное КВ:
варьирование **маленьких коэффициентов** энергию не понижает

$$\frac{\partial}{\partial \bar{c}} E_{CASSCF} \equiv 0$$

Это когда все МО включены в
активное пространство

Курьез – но это и главное
достоинство и область
применимости CASSCF😊

③Инвариантность CASSCF в пределах Активного Пространства

$$\{\psi_i\} \in AS \Leftrightarrow \left(\psi_i = \sum_{\mu=1}^M c_{i\mu} \chi_{\mu} \quad \text{ЛКАO} - MO \right) \Leftrightarrow \{\chi_k\} \in AS$$

«Связывающие MO», химсвязь «образованы» из АО
CAS MO \Leftrightarrow CAS AO

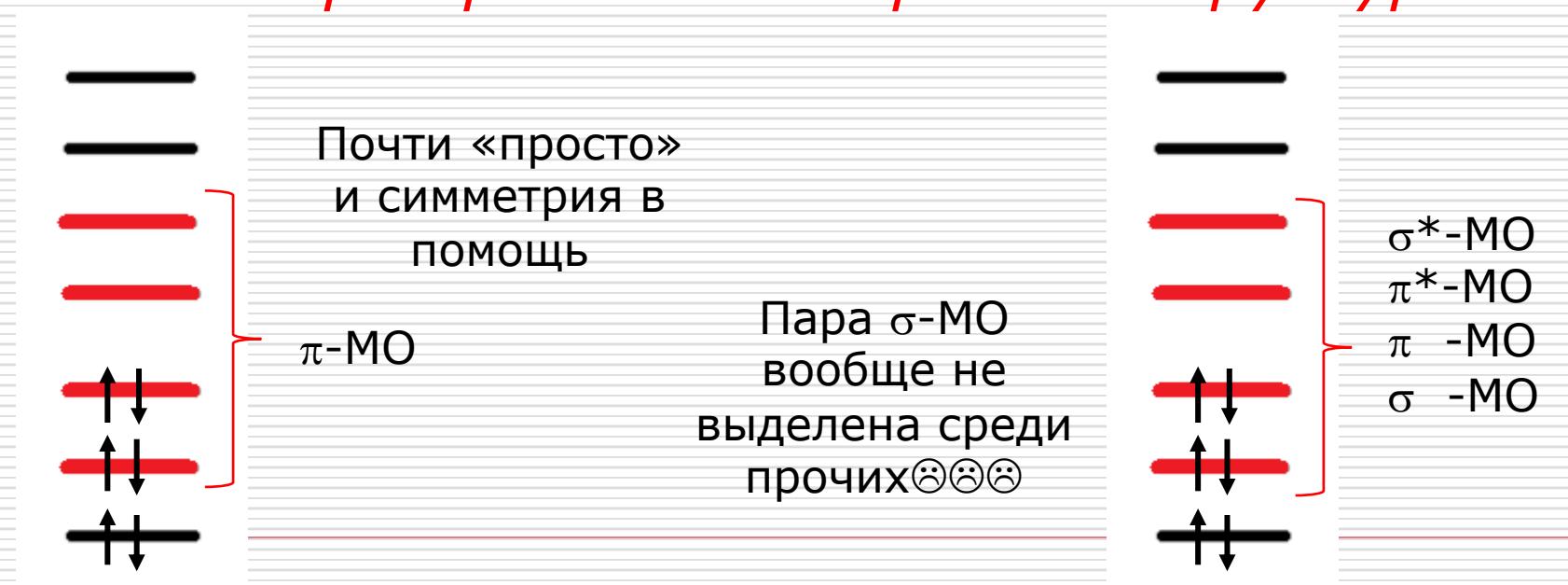
И «неважно в каких орбиталях»:
надо «не потерять» пространство.

Это и есть большое искусство: не каждый чувствует
подпространство –
даже пару **связывающая-разрыхляющая** MO не всегда легко
опознать

Как донести(сохранить) Активное Пространство

Поняли заголовок – от точки к точке в
пределах участка ППЭ

*Если это химическая реакция, участок значительный
– с перестройкой электронной структуры*



Исходный бутадиен

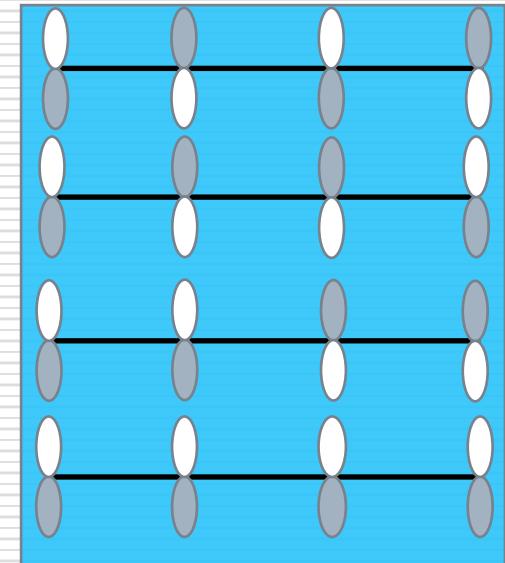
Конечный циклобутен

Будем решать проблемы в порядке поступления (means Appendix)

Сначала бутадиен и трудности «на словах»:

Такие МО только в минимальном базисе \ominus , а кто будет считать задачу в минимальном базисе?!

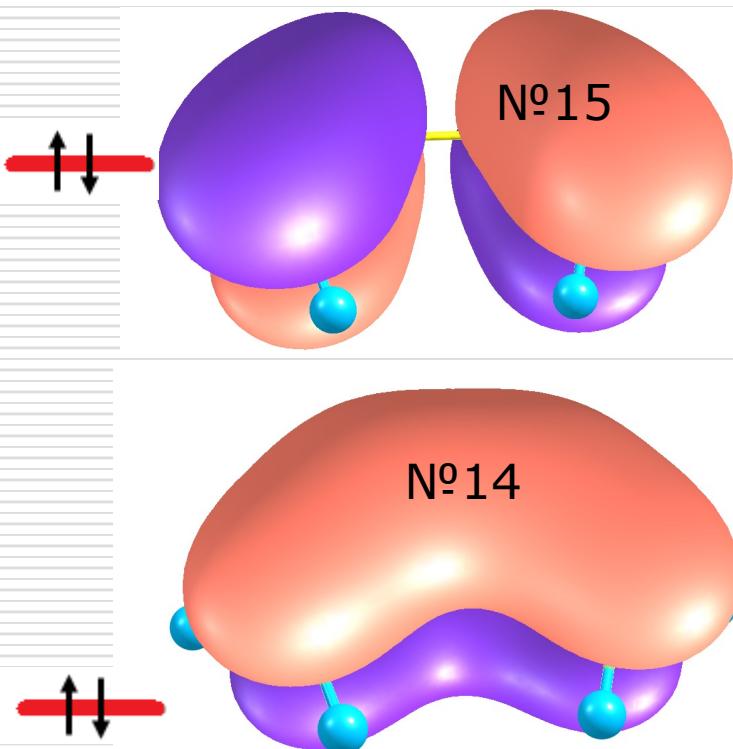
Ок, какие проблемы в неминимальном базисе?



Например, вакантные МО(RHF) часто Ридберговы, описывают удаление электрона на бесконечность (имеют другое распределение и нарушен порядок МО)

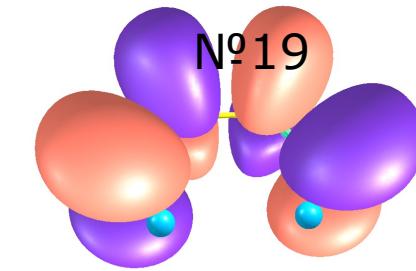
Хорошо, а когда заместители Итак, смотрим исходные МО

□ Сколько там МО занятых – да, 15.

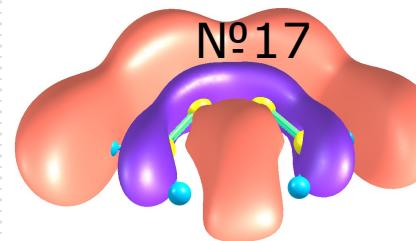


И такая
есть

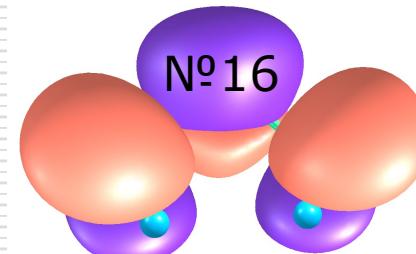
Есть
такая
партия



OK!
Нашлась😊



Ой! Не наша😢



OK! LUMO

Порядок МО для CASSCF 14,15,16,19 **Вот CAS и собрали!**

Инструкции input-a

```
!!!Обратите внимание на перестановку МО!! В активное пространство включены 4 pi-MO  
$Guess guess=moread norb=20 norder=1 iorder(17)=19,17,18  prtmo=.t. $end  
!!!Обратите внимание на перестановку МО!!
```

По умолчанию iorder(1)=1, iorder(2)=2 и др.
Нумерацию надо менять с 17(!) МО, 16-я еще на месте

Ну и, разумеется, сами орбитали \$VEC ... \$END

```
--- RHF ORBITALS --- GENERATED AT 19:26:56 LT 9-NOV-2009  
cis-Butadiene,initial geometry  
E(RHF)= -154.9117624568, E(NUC)= 104.5079680431, 10 ITERS  
$VEC  
1 1 7.01652391E-01 1.93580765E-02 0.00000000E+00 7.07275416E-05-1.67999405E-06  
1 2-6.16773449E-03 0.00000000E+00 5.22753792E-04-4.21141615E-04-1.77207399E-03
```

Посмотрим CASSCF(*in ChemCraft*)

Molecular orbitals to render

- Natural orbital 1 (Occ., A, E=-11.2260)
- Natural orbital 2 (Occ., B, E=-11.2252)
- Natural orbital 3 (Occ., B, E=-11.2167)
- Natural orbital 4 (Occ., A, E=-11.2167)
- Natural orbital 5 (Occ., A, E=-1.0760)
- Natural orbital 6 (Occ., B, E=-0.9819)
- Natural orbital 7 (Occ., A, E=-0.8350)
- Natural orbital 8 (Occ., B, E=-0.7183)
- Natural orbital 9 (Occ., A, E=-0.6598)
- Natural orbital 10 (Occ., A, E=-0.6008)
- Natural orbital 11 (Occ., B, E=-0.5735)
- Natural orbital 12 (Occ., B, E=-0.5074)
- Natural orbital 13 (Occ., A, E=-0.4909)
- Natural orbital 14 (Occ., B, E=1.9283)
- Natural orbital 15 (Occ., A, E=1.8801)
- Natural orbital 16 (Unocc., B, E=0.1251)
- Natural orbital 17 (Unocc., A, E=0.0666)
- Optimized orbital 1 (Occ., A, E=-11.2260)
- Optimized orbital 2 (Occ., B, E=-11.2252)
- Optimized orbital 3 (Occ., B, E=-11.2167)
- Optimized orbital 4 (Occ., A, E=-11.2167)
- Optimized orbital 5 (Occ., A, E=-1.0760)
- Optimized orbital 6 (Occ., B, E=-0.9819)
- Optimized orbital 7 (Occ., A, E=-0.8350)
- Optimized orbital 8 (Occ., B, E=-0.7183)
- Optimized orbital 9 (Occ., A, E=-0.6598)
- Optimized orbital 10 (Occ., A, E=-0.6008)
- Optimized orbital 11 (Occ., B, E=-0.5735)
- Optimized orbital 12 (Occ., B, E=-0.5074)
- Optimized orbital 13 (Occ., A, E=-0.4909)
- Optimized orbital 14 (Occ., B, E=-0.4196)
- Optimized orbital 15 (Occ., A, E=-0.2984)
- Optimized orbital 16 (Unocc., B, E=0.1466)
- Optimized orbital 17 (Unocc., A, E=0.3293)
- Optimized orbital 18 (Unocc., A, E=0.2466)
- Optimized orbital 19 (Unocc., A, E=0.2605)
- Optimized orbital 20 (Unocc., B, E=0.3057)
- Optimized orbital 21 (Unocc., B, E=0.3463)
- Optimized orbital 22 (Unocc., A, E=0.3595)
- Optimized orbital 23 (Unocc., B, E=0.3666)
- Optimized orbital 24 (Unocc., A, E=0.4702)

Там же «два набора МО»
Optimized Orbitals
Natural Orbitals
Вот они – «проблемы в порядке поступления»(надо было квантовую химию ботать)

Кто помнит, чем они отличаются или:
Что такое натуральные орбитали!?

Molecular orbitals to render	
<input type="checkbox"/>	Natural orbital 1 (Occ., A, E=-11.2260)
<input type="checkbox"/>	Natural orbital 2 (Occ., B, E=-11.2252)
<input type="checkbox"/>	Natural orbital 3 (Occ., B, E=-11.2167)
<input type="checkbox"/>	Natural orbital 4 (Occ., A, E=-11.2167)
<input type="checkbox"/>	Natural orbital 5 (Occ., A, E=-1.0760)
<input type="checkbox"/>	Natural orbital 6 (Occ., B, E=-0.9819)
<input type="checkbox"/>	Natural orbital 7 (Occ., A, E=-0.8350)
<input type="checkbox"/>	Natural orbital 8 (Occ., B, E=-0.7183)
<input type="checkbox"/>	Natural orbital 9 (Occ., A, E=-0.6598)
<input type="checkbox"/>	Natural orbital 10 (Occ., A, E=-0.6008)
<input type="checkbox"/>	Natural orbital 11 (Occ., B, E=-0.5735)
<input type="checkbox"/>	Natural orbital 12 (Occ., B, E=-0.5074)
<input type="checkbox"/>	Natural orbital 13 (Occ., A, E=-0.4909)
<input checked="" type="checkbox"/>	Natural orbital 14 (Occ., B, E=1.9283)
<input checked="" type="checkbox"/>	Natural orbital 15 (Occ., A, E=1.8801)
<input checked="" type="checkbox"/>	Natural orbital 16 (Unocc., B, E=0.1251)
<input checked="" type="checkbox"/>	Natural orbital 17 (Unocc., A, E=0.0666)
<input type="checkbox"/>	Optimized orbital 1 (Occ., A, E=-11.2260)
<input type="checkbox"/>	Optimized orbital 2 (Occ., B, E=-11.2252)
<input type="checkbox"/>	Optimized orbital 3 (Occ., B, E=-11.2167)
<input type="checkbox"/>	Optimized orbital 4 (Occ., A, E=-11.2167)
<input type="checkbox"/>	Optimized orbital 5 (Occ., A, E=-1.0760)
<input type="checkbox"/>	Optimized orbital 6 (Occ., B, E=-0.9819)
<input type="checkbox"/>	Optimized orbital 7 (Occ., A, E=-0.8350)
<input type="checkbox"/>	Optimized orbital 8 (Occ., B, E=-0.7183)
<input type="checkbox"/>	Optimized orbital 9 (Occ., A, E=-0.6598)
<input type="checkbox"/>	Optimized orbital 10 (Occ., A, E=-0.6008)
<input type="checkbox"/>	Optimized orbital 11 (Occ., B, E=-0.5735)
<input type="checkbox"/>	Optimized orbital 12 (Occ., B, E=-0.5074)
<input type="checkbox"/>	Optimized orbital 13 (Occ., A, E=-0.4909)
<input type="checkbox"/>	Optimized orbital 14 (Occ., B, E=-0.4196)
<input type="checkbox"/>	Optimized orbital 15 (Occ., A, E=-0.2984)
<input type="checkbox"/>	Optimized orbital 16 (Unocc., B, E=0.1466)
<input type="checkbox"/>	Optimized orbital 17 (Unocc., A, E=0.3293)
<input type="checkbox"/>	Optimized orbital 18 (Unocc., A, E=0.2466)
<input type="checkbox"/>	Optimized orbital 19 (Unocc., A, E=0.2605)
<input type="checkbox"/>	Optimized orbital 20 (Unocc., B, E=0.3057)
<input type="checkbox"/>	Optimized orbital 21 (Unocc., B, E=0.3463)
<input type="checkbox"/>	Optimized orbital 22 (Unocc., A, E=0.3595)
<input type="checkbox"/>	Optimized orbital 23 (Unocc., B, E=0.3666)
<input type="checkbox"/>	Optimized orbital 24 (Unocc., A, E=0.4701)

□ Еще раз посмотрим – что там напротив $E=...?$

□ Орбитальные энергии – собственные значения <обобщенного> фокиана

□ А это что? Собственные значения чего?

□ Это же наше Активное Пространство!
Оператора плотности!!!!
С3 – числа заполнения(дробные) натуральных орбиталей

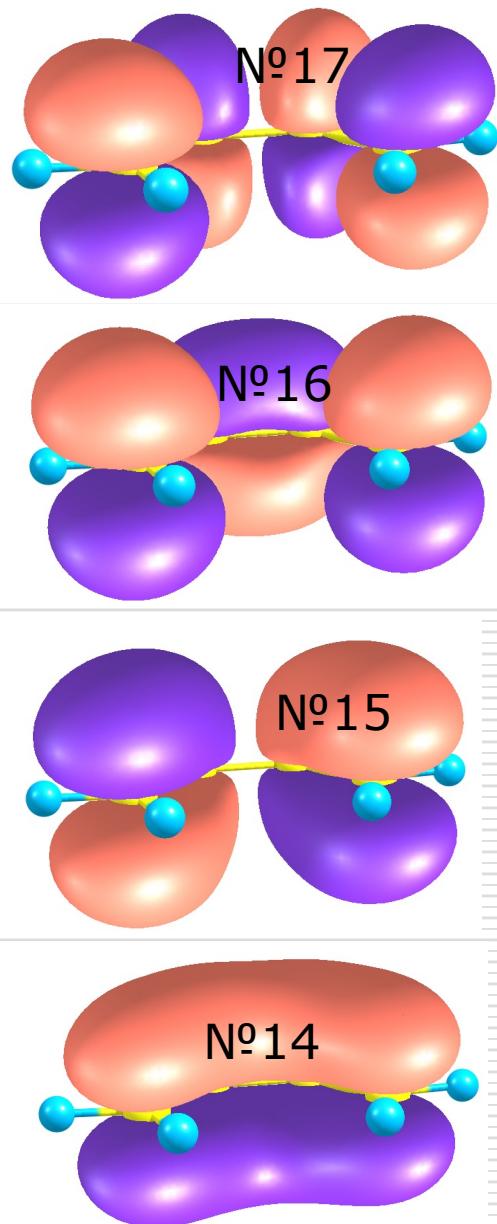
Смотрю натуральные МО

Molecular orbitals to render

- Natural orbital 1 (Occ., A, E=-11.2260)
- Natural orbital 2 (Occ., B, E=-11.2252)
- Natural orbital 3 (Occ., B, E=-11.2167)
- Natural orbital 4 (Occ., A, E=-11.2167)
- Natural orbital 5 (Occ., A, E=-1.0760)
- Natural orbital 6 (Occ., B, E=-0.9819)
- Natural orbital 7 (Occ., A, E=-0.8350)
- Natural orbital 8 (Occ., B, E=-0.7183)
- Natural orbital 9 (Occ., A, E=-0.6598)
- Natural orbital 10 (Occ., A, E=-0.6008)
- Natural orbital 11 (Occ., B, E=-0.5735)
- Natural orbital 12 (Occ., B, E=-0.5074)
- Natural orbital 13 (Occ., A, E=-0.4909)
- Natural orbital 14 (Occ., B, E=1.9283)
- Natural orbital 15 (Occ., A, E=1.8801)
- Natural orbital 16 (Unocc., B, E=0.1251)
- Natural orbital 17 (Unocc., A, E=0.0666)
- Optimized orbital 1 (Occ., A, E=-11.2260)
- Optimized orbital 2 (Occ., B, E=-11.2252)
- Optimized orbital 3 (Occ., B, E=-11.2167)
- Optimized orbital 4 (Occ., A, E=-11.2167)
- Optimized orbital 5 (Occ., A, E=-1.0760)
- Optimized orbital 6 (Occ., B, E=-0.9819)
- Optimized orbital 7 (Occ., A, E=-0.8350)
- Optimized orbital 8 (Occ., B, E=-0.7183)
- Optimized orbital 9 (Occ., A, E=-0.6598)
- Optimized orbital 10 (Occ., A, E=-0.6008)
- Optimized orbital 11 (Occ., B, E=-0.5735)
- Optimized orbital 12 (Occ., B, E=-0.5074)
- Optimized orbital 13 (Occ., A, E=-0.4909)
- Optimized orbital 14 (Occ., B, E=-0.4196)
- Optimized orbital 15 (Occ., A, E=-0.2984)
- Optimized orbital 16 (Unocc., B, E=0.1466)
- Optimized orbital 17 (Unocc., A, E=0.3293)
- Optimized orbital 18 (Unocc., A, E=0.2466)
- Optimized orbital 19 (Unocc., A, E=0.2605)
- Optimized orbital 20 (Unocc., B, E=0.3057)
- Optimized orbital 21 (Unocc., B, E=0.3463)
- Optimized orbital 22 (Unocc., A, E=0.3595)
- Optimized orbital 23 (Unocc., B, E=0.3666)
- Optimized orbital 24 (Unocc., A, E=0.4791)

Обратите
внимание –
никаких
перестановок
нет! Почему?

Сортировка
МО(натуральные)
выполнена по числам
заполнения
2,2,...
1.92, 1.88, 0.12, 0.07,
0,0,0,0



Расскажу, что такое натуральные обитали...

```
-----  
AMES LABORATORY DETERMINANTAL FULL CI  
PROGRAM WRITTEN BY JOE IVANIC AND KLAUS RUEDENBERG  
  
THE NUMBER OF DETERMINANTS HAVING SPACE SYMMETRY A  
IN POINT GROUP C2 WITH SZ= 0.0 IS 20  
THE DETERMINANT FULL CI REQUIRES 175306 WORDS  
  
CI EIGENVECTORS WILL BE LABELED IN GROUP=C2  
PRINTING ALL NON-ZERO CI COEFFICIENTS  
  
STATE 1 ENERGY= -154.9541590693 S= 0.000000  
  
ALPHA | BETA | COEFFICIENT  
-----  
1100 | 1100 | 0.9618743  
1010 | 1010 | -0.1663971  
0110 | 1001 | -0.0976094  
1001 | 0110 | -0.0976094  
0110 | 0110 | -0.0824968  
1001 | 1001 | -0.0689846  
0101 | 1010 | -0.0689399  
1010 | 0101 | -0.0689399
```

DENSITY MATRIX OVER ACTIVE MO-S				
	1	2	3	4
1	1.9282057			
2	0.0000000	1.8800093		
3	0.0093452	0.0000000	0.1251510	
4	0.0000000	0.0092599	0.0000000	0.0666340

Это фантазии...,
т.е. куски выдачи,
относящиеся к вопросу

MCSCF NATURAL ORBITALS

	1	2	3	4	5
A	-11.2260	-11.2252	-11.2167	-11.2167	-1.0760
B					

Матрица(оператор) плотности

$$\rho^{(1)}(1', 1) = N \int \Psi^*(1', 2, 3, \dots, N) \Psi(1, 2, 3, \dots, N) d2 d3 \dots dN$$

$\rho_{es}(1) = \rho^{(1)}(1, 1)$ Электронная плотность(электронно-спиновая)

$$\int \rho_{es}(1) d1 = N$$

Зачем нужна матрица плотности?
У ВФ слишком много информации!

Пример:

$$\langle T \rangle = \int \left(-\frac{\Delta_1}{2} \rho^{(1)}(1', 1) \right)_{1'=1} d1$$

Разумеется, вклады в кинетическую энергию от каждого электрона одинаковы

*Ребят, я никогда не помню точно, какая из функций *, а какая без 😊

Матрица плотности в методе ХФ

Пусть

$$\Psi(1,2,3, \dots N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det \|\psi_1(1)\psi_2(2) \dots \psi_N(N)\|$$

$$\rho^{(1)}(1,1') = \sum_{i=1} \psi_i^*(1')\psi_i(1) \quad \rho_{es}(x) = \sum_{i=1} |\psi_i(x)|^2$$

Дискретизация: матрица плотности в базисе АО

$$\rho^{(1)}(1,1') = \sum_{i=1}^M \sum_{k,l} C_{ki}^* C_{li} \chi_k^*(1') \chi_l(1) = \sum_{k,l} R_{kl} \chi_k^*(1') \chi_l(1)$$

в базисе МО

$$\begin{bmatrix} 1 & & & 0 & 0 & 0 \\ 1 & \cdots & 0 & 0 & 0 \\ 1 & & 0 & 0 & 0 \\ \vdots & \ddots & \vdots & & \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \cdots & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

Занятые МО

Матрица плотности для КВ

Пусть

$$\Phi = \sum_K C_K \Phi_K = \Phi_R + "C_S \Phi_S" + "C_D \Phi_D" + "C_T \Phi_T" \dots \text{ КВ}$$

$$\rho^{(1)}(1,1') = \sum_{i=1} \lambda_{ij} \psi_i^*(1') \psi_j(1)$$

Для многоконфигурационной ВФ матрица плотности недиагональна! (λ_{ij})

НО!!!! Недиагональна в исходных орбиталях:

$$\psi_i \Rightarrow \widetilde{\psi}_i$$

$$\widetilde{\psi}_i$$

Это и есть
натуральные
орбитали

$$\rho^{(1)}(1,1') = \sum_{i=1} n_i \widetilde{\psi}_i^*(1') \widetilde{\psi}_i(1)$$

n_i имеют смысл чисел
заполнения(дробные)

GUGA и ALDET – что лучше

- Задача возникла... случайно, в новой версии GAMESS-A(GAMESS-US-а)

Для **CISTEP=GUGA** не работает расчет градиента

(На зачете могу попросить разобраться😊😊😊)

CISTEP=ALDET, в нем и делаем задачу

Так как это делать в CASSCF?

Я разобрал поэтапно приготовление
МО(RHF),
перестановка МО и сборка начального
CASSCF,
построение натуральных(!)
орбиталей (сортировка по числам
заполнения).

И все это надето на процедуру
SADPOINT(начальный гессиан)

...\\C4H6-cyclization-C2

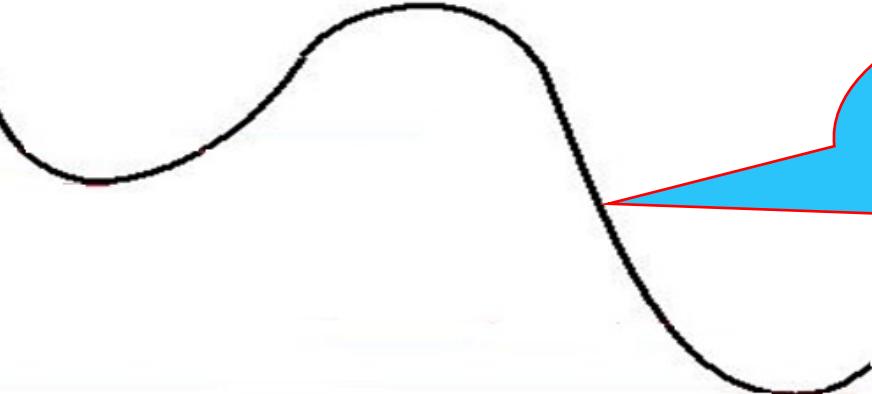
- 1_C4H6_initial_MO-cis-c2
 - 2_C4H6_initial-cis-c2-cas
 - 3_C4H6_initial-cis-c2-cas45
 - 3a_C4H6_initial-cis-c2-cas45-s
 - 4_C4H6_initial-cis-c2-cas45-ih
 - 5_C4H6_initial-cis-c2-cas45-sad
-

Общее пожелание:

Пытайтесь по максимуму
самостоятельно формировать
входные файлы!

Лекция 7

Координата реакции: целеполагание, поиск, применение...



Это график чего?
Что эта за линия?

Энергия \leftrightarrow от координата реакции

Ну энергия – понятно, а что такое координата реакции?

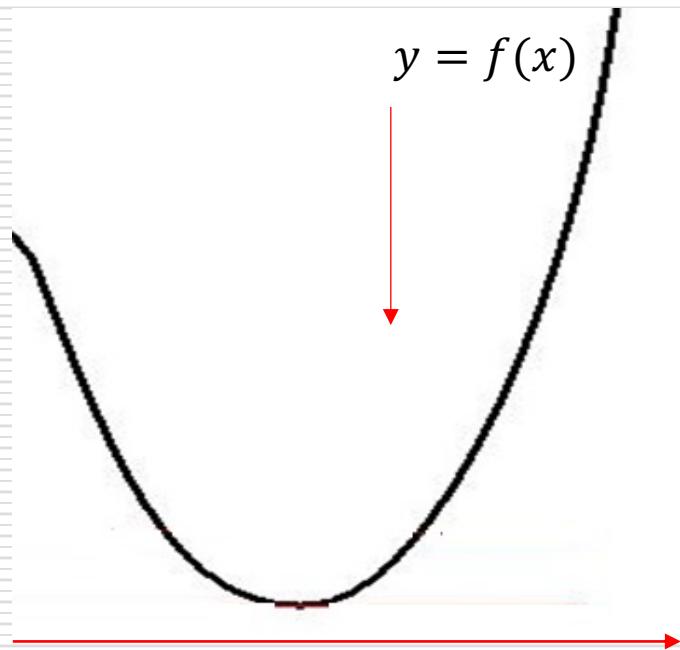
Мы же видели это во всех учебниках

$$E=E(Q)$$

Ну хорошо.. Размерность!!!
Размерность энергии понятна, размерность Q?!😊

Модельный пример – катание с горки

Материальная точка скатывается под действием силы тяжести.



Пусть линия задана графиком $f(x)$

Потенциал $U = -mgf(x)$
А кинетическая энергия?

$$T = \frac{m}{2}(\dot{x}^2 + \dot{y}^2)$$

$$T = \frac{m}{2}(\dot{x}^2 + \dot{y}^2) = \frac{m}{2} \left(1 + \left(\frac{dy}{dx}\right)^2\right) \dot{x}^2$$

$$T = \frac{\mu}{2} \dot{x}^2 = \frac{\mu(x)}{2} \dot{x}^2$$

$$\mu = \mu(x)$$

Масса зависит от
выбранной
обобщенной
координаты!

И меняется вдоль нее!

Реакционная координата – а зачем она вообще-то нужна?

А вот про это можно целый спецкурс читать😊:
Гамильтониан (1-dim) реакционного пути

$$H(Q) = -\frac{\Delta}{2} + U(Q)$$

Q – координата реакции,
1-мерная задача, решение УШ и
интерпретация(это главное!)

By the way, это типичное(!) Адиабатическое Приближение:
 $(3N-6) \Rightarrow (1) \oplus (3N-7)$

1-Dim, IRC – медленная переменная

$3N-7$, остальные внутренние координаты - быстрые переменные

Всем понятно, что химическая реакция – более медленный процесс,
чем обычные колебания?😊 Логика так же, что и в разделении «Э»-«Я»

NOTE: А всегда ли хватает 1-dim координаты?

- Ответ выходит за рамки нашего спецкурса(не поднимал литературу):

Сошлюсь на Михаила Венера – при миграции водородов в различных перегруппировках **одной** реакционной координаты не хватает

- Реакционный путь(IRC)

Всегда ведь возникает вопрос: надо двигаться по кривой линии с мелким барьером или по прямой с большим?

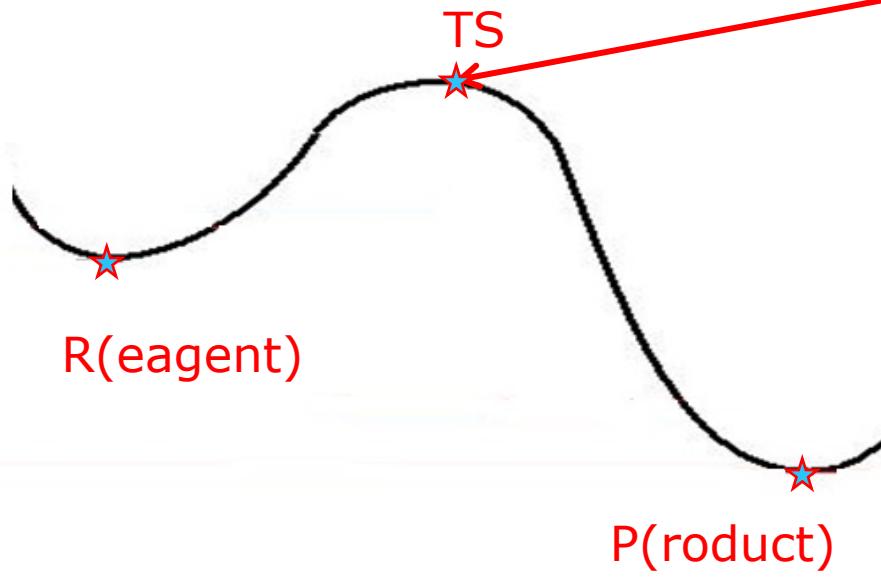
Что лучше проходимо(туннелирование!) **узкий высокий барьер** или **низкий широкий**?

$$Q = \sum_{\alpha} \sqrt{M_{\alpha}} R_{\alpha}$$

$$[Q] - \text{\AA} * (\text{a.e.m})^{1/2}$$

Это ответ на вопрос о размерностях IRC

IRC, задача-минимум



Аналогично тесту на частоты(оптимизация) – это просто доказательство того, что вы нашли минимум, а не попали в седло

Седловая точка(TS)

Доказательство(!)

Что найденная седловая точка относится к исследуемой реакции, соединяет реагент и продукт

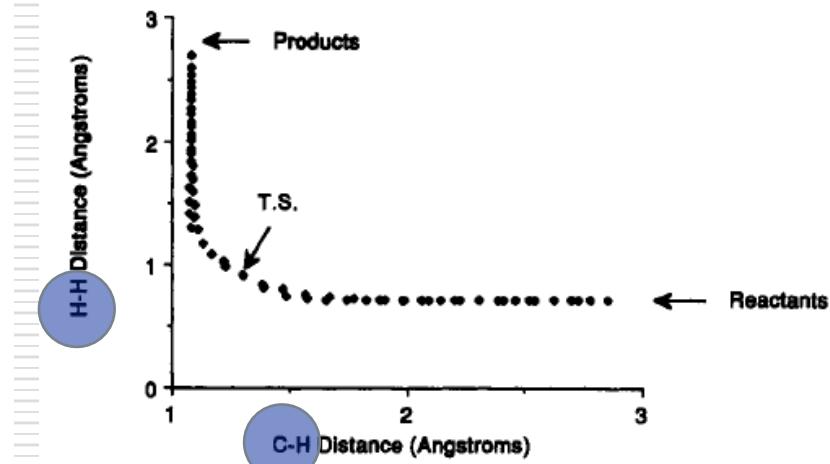
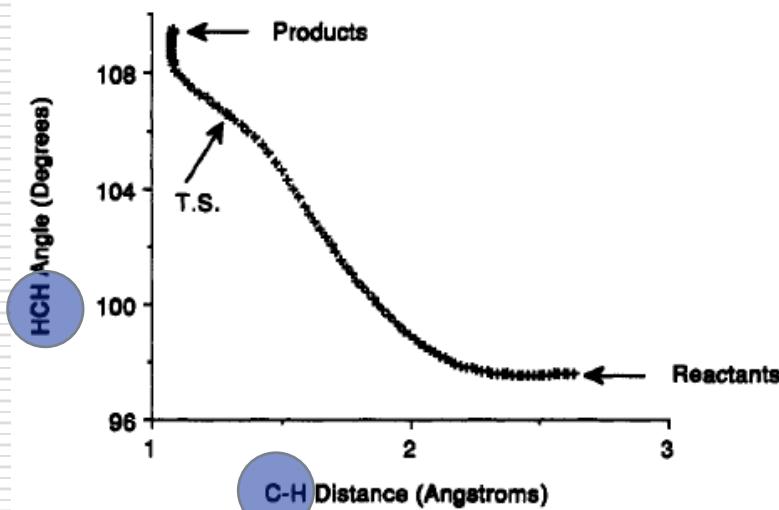
«Задача-минимум» – главная задача большинства исследователей

- «Почти никто» не решает на нем (IRC-е) УШ, но всех химиков интересует подтверждение механизма

 - И часто ищут не IRC и координатой реакции называют совсем другое 😊
(жargon доминирует над строгим термином)
-

«В качестве координаты реакции выбрано расстояние...»

Несколько картинок[*]

$$\text{CH}_3 + \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{H}$$


Реакционная координата «сцепляет» разные внутренние координаты

NOTE: Построение данных зависимостей на совести исследователя:
(нестандартная часть в целом стандартной задачи)

Наш бутадиен(вращение): при скручивании меняется не только угол, но разрушается сопряжение в пи-системе, поэтому длины СС-связей заметно меняются вдоль реакционного пути

RSCAN(Relaxed scan)

- Выберем в качестве «координаты реакции»(жаргон) ...
 - Для каждого значения координаты проведем оптимизацию остальных геометрических параметров(RSCAN)
 - Так получается большинство энергетических профилей
 - Артефакты...(от точки к точке «вдруг» какие-то параметры резко меняются: *профиль рвется*)
 - 😊Между нами говоря: показывать рваные профили нехорошо, это *недоделанная задача*
- Могу назвать тучу диагнозов, но конкретную причину надо установить

Еще несколько картинок[*]

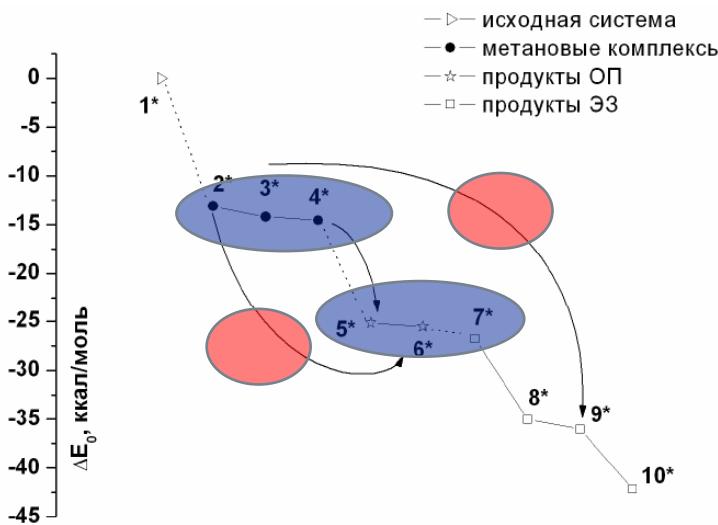


Рис. 3.7. Энергетическая диаграмма с исходной системой $1^* - \text{CH}_4 + [\text{Au}(\text{Qc})]$.

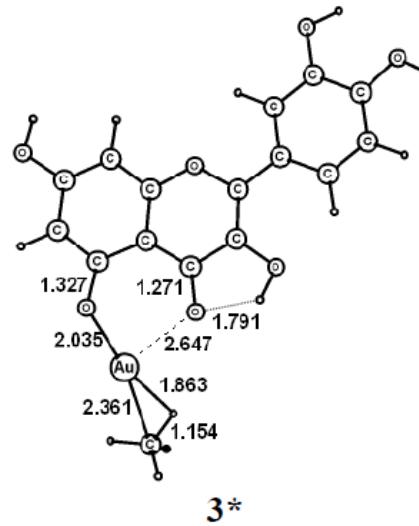
Поняли?!!

Структуры $2^*-3^*-4^*$ - малые барьеры(огромные скорости реакций),
 $2^*-6^*, 4^*-5^*$... большие барьеры и медленные реакции

(это еще хуже☺, чем рваные пути)

[*] НИКИТЕНКО Наталья Геннадьевна, канд. дисс. ЧЕРНОГОЛОВКА – 2011, 177С, 362 ссылки

Структуры 2^*-4^*
 5^*-7^* отличаются
поворотом метильной группы(!)



Сама крокозябра

Вы правильно поняли, я оппонировал эту диссертацию, моя вина...

Еще иллюстрации:

The classical third-order reaction with almost zero activation energy (E_a)

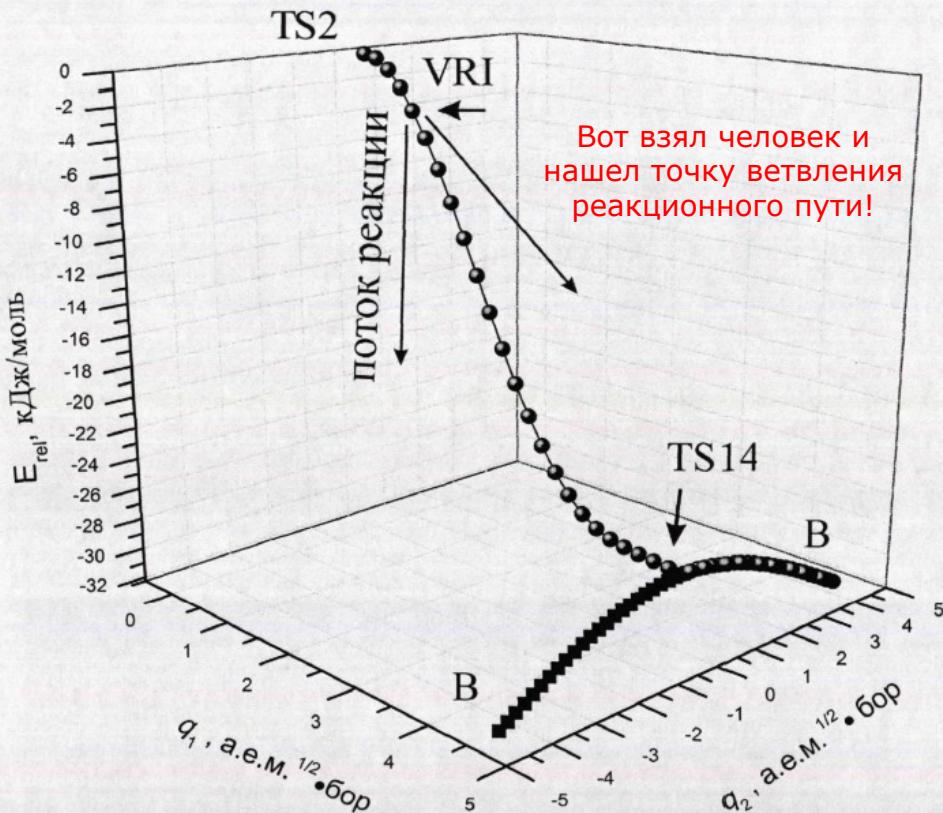
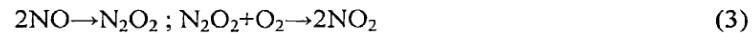
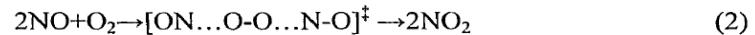


Рис. 19. Профиль ППЭ на уровне B3LYP/6-311+G(2d): ветви IRC, ПМЭР и точка бифуркации (VRI). Текущие координаты q_1 и q_2 – внутренняя координата $TS2 \rightarrow TS14$ и внутренняя координата вырожденной изомеризации $B \rightarrow B'$, соответственно.



«Для описания механизма данной реакции предложено несколько возможных кинетических схем – тримолекулярный механизм Эйринга (2), механизмы Патрика (3), Брауна (4), механизмы МакКии Олсона (5)»

[*]Gadzhiev O.B. *Theoretical study of the reaction mechanism of the NO oxidation*
PhD theses,
Nizhniy Novgorod, 2011

К делу:

Определение

$$\frac{dq(s)}{ds} = -NGg$$

Реакционный путь в каждой точке
касателен вектору градиента

Физический смысл – дно желоба, так двигалась бы **бесконечно тяжелая материальная точка**

Замечание: в «главных точках»(min,TS) градиент нулевой
и понятие недоопределено

Реакционный путь состоит из двух полуреакций и начинается
из TS вдоль «мнимой» моды (**доопределение в окрестности TS**)

У точек минимума (реагент, продукт) реакционный путь
«закручивается» - трудно попасть точно в стационарную точку

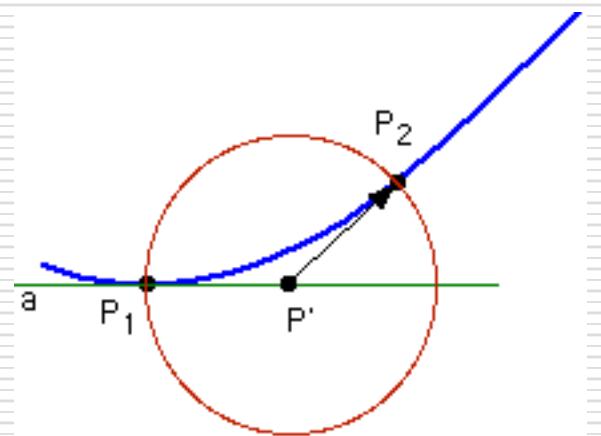
Об интегрировании диффура (without algorithm detail)

Кажется тривиально сделать шаг, оптимизировать «донышко желоба», там уже есть градиент и следующий шаг, etc.

- Но это – «интуиция 1-го порядка», линейный алгоритм безумно неэффективен и неустойчив (>200 точек на реакционный путь)

Понятно, что **реакционный путь – не прямая линия?**

Вот идея методов 2-го порядка:
Реакционный путь ищется как фрагмент окружности (дуги) в 3N-б-мерном пространстве[*]



Ищется центр этой окружности и весь РП складывается из дуг (GS2)

[*] C. Gonzalez, H. B. Schlegel *The Journal of Physical Chemistry*, Vol. 94, No. 14, 1990 5525

RUNTYPE=IRC

! Задание поиска реакционного пути
\$CTRL RUNTYP=irc \$END

! Важно: тот факт, что геометрия в файле отвечает седловой точке(градиент равен нулю!)
SADDLE=.TRUE.

! Важно: Число поисков(по умолчанию только один шаг NPOINT=1)
NPOINT=20 \$END

! Задание величины шага – расстояние между соседними точками реакционного пути
\$IRC stride= \$END

Расчет обеих Forwrd=.t. и Forwrd=.f. полуреакций

\$IRC PACE=GS2 SADDLE=.true. FORWRD=.FALSE. NPOINT=37 \$END

Подразумевается(если нет рестарта), сам гессиан

! + обязательно: Гессиан для седловой точки – начальной точки реакционного пути
\$HESS \$END

Странный ответ (не из OUT-а)

```
***** BEGIN IRC INFORMATION PACKET *****
POINT = 1 $TOTAL= 0.29996 E= -153.0114566756
CARTESIAN COORDINATES <BOHR>
C       6.0      0.5238818572      -2.6392591250      -0.5327198240
C       6.0      0.3636985792      -0.5523426947      0.7878745526
C       6.0     -1.9042801343      1.1751116145      0.7888953814
C       6.0     -2.0694144971      3.2570912738      -0.5388620177
H       1.0      2.1863414717      -3.8266781227      -0.4781776518
H       1.0     -0.9908407084      -3.2816509219      -1.7458548446
H       1.0      1.9306723713      0.0246095764      1.9822487801
H       1.0     -3.4667722128      0.6026278505      1.9912644633
H       1.0     -3.7316660066      4.4447180483      -0.4825303567
H       1.0     -0.5592434912      3.8949441302      -1.7600399411
MASS-WEIGHTED GRADIENT - ORIG.NORM= 2.863840E-04 <HARTREE/BOHR-SQRT(AMU)>
C       6.0      0.0256852753      0.2467454467      -0.2648374976
C       6.0     -0.1030537123      -0.1472386294      0.2688670379
C       6.0      0.1040178897      0.1482398069      0.2679354652
C       6.0     -0.0266431117      -0.2477375750      -0.2638061042
H       1.0     -0.0311815722      0.0025196787      -0.0373167517
H       1.0      0.0769150260      0.2237062126      -0.2637926431
H       1.0     -0.0982556189      -0.2090808682      0.2870869247
H       1.0      0.0993274164      0.2101748350      0.2859670730
H       1.0      0.0310685889      -0.0026316490      -0.0374160747
H       1.0     -0.0778957320      -0.2247194329      -0.2626818580
***** END IRC INFORMATION PACKET *****
```

- Все очевидно? Координаты точки, значения градиентов
- Все красивые картинки-графики вы строите сами!!!
- ChemCraft построит только $E(Q)$

Лукавые диагностики (все хорошо, но кажется, что плохо)

```
ANGLE BETWEEN GRADIENTS AT CURRENT AND PREVIOUS IRC POINT = 20.698
ENERGY WAS LOWERED BY 0.0006875568 HARTREE DURING OPTIMIZATION
```

```
***** NEXT POINT ON IRC FOUND *****
STEP DISTANCE IS 0.29512 SQRT(AMU)-BOHR>
```

- ☐ Согласитесь, ничего радостного не сулит, но это началось закручивание РП около минимума

```
STOPPING BECAUSE GRADIENT IS BELOW -OPTTOL-
YOUR RUN IS PROBABLY VERY NEAR A PES MINIMUM.
MAX GRADIENT= 0.000071 RMS GRADIENT= 0.000028
```

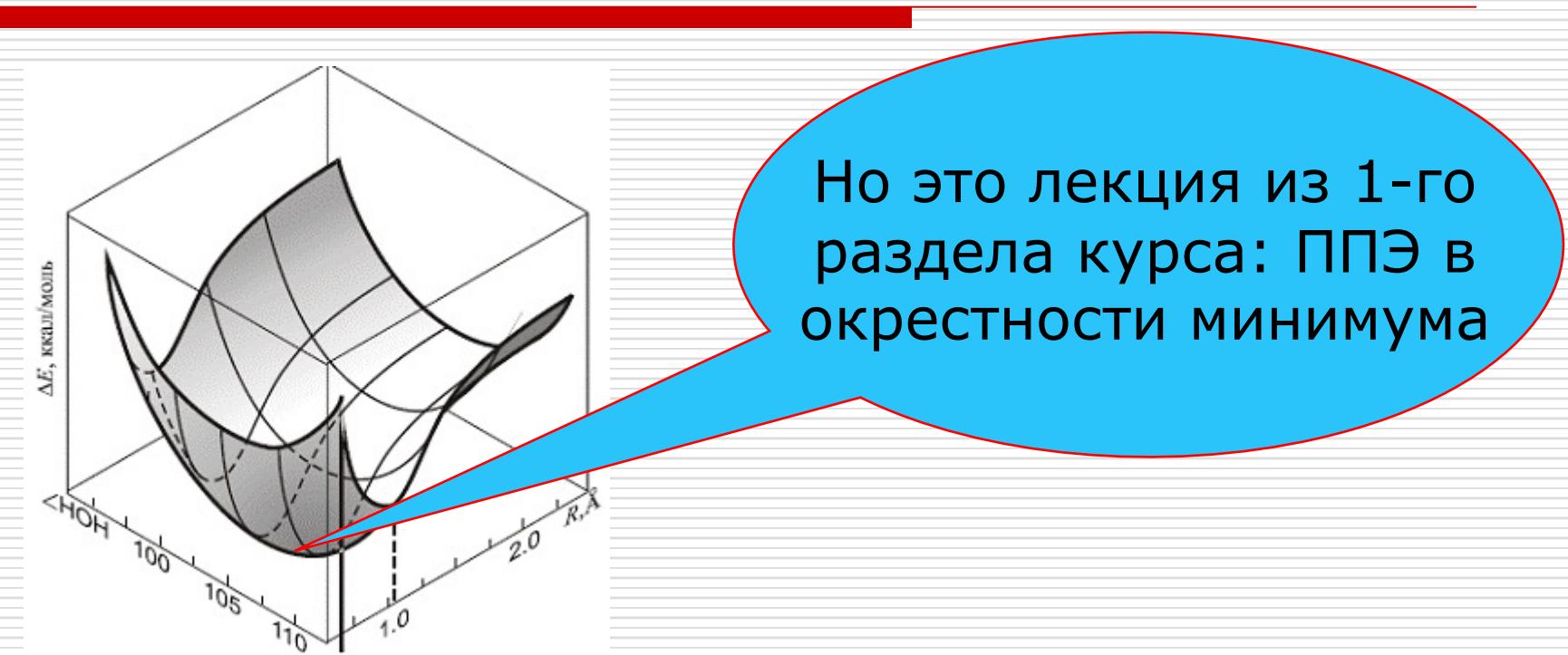
- ☐ Вы в минимуме, радуйтесь😊
- ☐ Еще хорошая(😊) диагностика: энергия стала повышаться (вы проскочили минимум)

Последний слайд(шутка)

- Задача тяжелая, но стандартная.
Побалуйтесь величиной STRIDE,
когда процедура несходится
(вылетает)
- И вперед!!! Мы с вами насчитали
столько седел – так соединим же
реакционными путями реагенты и
продукты

Лекция 8

Колебательное ССП(RUNTYPE=VSCF)



А знаете ли вы, что такое ППЭ?😊

Яндекс

Картинки

ппэ картинки



Найти



Возможность выдачи и возврата изучаемых материалов из здания		Прием экзаменов	
Разрешено	Разрешено	Разрешено	Разрешено
Разрешено	Разрешено	Разрешено	Разрешено
Разрешено	Разрешено	Разрешено	Разрешено
Разрешено	Разрешено	Разрешено	Разрешено



электронно-
вычислительную
технику.

Вообще ничего не
напоминает!!!

Пункт
Приема
Экзаменов!

В минимуме ППЭ ГО хороший H_0

Пусть

$$H^{\text{ГО}} \stackrel{\text{def}}{=} H_0$$

$$H^{\text{ГО}} = \frac{1}{2} \sum_{k,l}^{3N-6} T_{kl} p_k p_l + \frac{1}{2} \sum_{k,l}^{3N-6} V_{kl} q_k q_l \underset{\substack{\text{нормальные} \\ \text{координаты}}}{\equiv} \sum_k^{3N-6} h_k^{\text{1-dim}}(Q_k)$$

$$h_k^{\text{1-dim}}(Q) = -\frac{\Delta}{2} + \frac{\omega_k^2 Q^2}{2}$$

1-dim (одномодовый)
гамильтониан ГО

Ничего не
напоминает? 😊

Как выглядит решение для H^{GO} ?

$$H^{GO} = \sum_k^{3N-6} h_k^{\text{1-dim}}(Q_k)$$

$$h_k^{\text{1-dim}}(Q) = -\frac{\Delta}{2} + \frac{\omega_k^2 Q^2}{2}$$

Помните?...

$$E = \sum_k^{3N-6} \epsilon_{n_k} = \sum_k^{3N-6} \hbar \omega_k \left(n_k + \frac{1}{2} \right)$$

$$\Psi = \prod_k^{3N-6} \varphi_{n_k}(Q_k)$$

Энергия – **сумма**, ВФ - **произведение**

Вспомним одноэлектронное приближение (электронная задача)

Структура гамильтониана

$$H = H_e = \sum_k^N h(r_k) + \sum_{k < l} \frac{1}{r_{kl}}$$

Электронный гамильтониан...

$$h(r) = -\frac{\Delta}{2} - \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{|r - R_{\alpha}|}$$

Одноэлектронный гамильтониан

Разделяющаяся часть гамильтониана

Здесь же напомню вид хартрифоковского гамильтониана
(он состоит из фокианов f):

$$H_{X\Phi} = H_0(Moeller - Plesset) = \sum_k^N f(r_k)$$

$$f(r) = h(r) + W_{X\Phi}(r)$$

Идея понятна?

□ Тема заявлена лишь как колебательное ССП, но

□ VIBSCF, VIBMP, VIBCI, VIBQDPT etc.
стандартные способы оценки ангармонизма

Э! тема (курса) в которой решается **ядерное**
уравнение (строится волновая функция)

VSCF: материал по аналогии

Как выглядит ВФ для разделяющейся части гамильтониана?

Sorry: на один слайд я все не размещу

EI:

$$\Psi^{(0)} = \det |\psi_1 \psi_2 \dots \psi_N|$$

.....

$$h \Rightarrow f$$

Уравнения для ψ_i

$$f\psi_i = \varepsilon_i \psi_i$$

Vib

$$\Psi^{(0)} = \varphi_1(Q_1)\varphi_2(Q_2) \dots \varphi_{3N-6}(Q_{3N-6})$$

в гармоническом приближении

\exists аналитическое решение:

$$\varphi_n(Q_k) = H_n(Q_k) \exp(-\alpha_k Q_k^2)$$

$$\varphi \Rightarrow \phi$$

$$h^{SCF}(Q_k)\phi^{n_k}(Q_k) = \epsilon_{n_k} \phi^{n_k}(Q_k)$$

VSCF: материал по аналогии

□ El:

$$f = h + W_{X\Phi}$$

□ Vib

$$h_k^{SCF}(Q_k) = -\frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial Q_k^2} + V_k^{SCF}(Q_k)$$

$$W_{X\Phi}(r) = \left\langle \sum \frac{1}{|r_i - r_j|} \right\rangle$$

$$V_k^{SCF}(Q_k) = \left\langle \prod_{l \neq k} \phi^l(Q_l) \middle| V(Q_1, Q_2 \dots Q_{3N-6}) \middle| \prod_{l \neq k} \phi^l(Q_l) \right\rangle_{l \neq k}$$

Аналогии всегда условны...

Неполный список «мелких» отличий:

- Нет единого «фокиана» - одночастичного(одномодового) оператора, $V_k \neq V_l$
(осцилляторы-то нетождественны)
 - Истинный молекулярный потенциал($V(Q_1, Q_2, \dots, Q_{3N-6})$) не имеет аналитического вида: перед тем, как усреднять, надо рассчитать потенциал в узлах сетки
 - ...
-

Противопоказания

- Если подумать, то они те же, что и в электронной задаче:

Колебательная «многоконфигурационность», e.g. инверсия аммика

«Почти любое» вырождение: NH₃ (в пренебрежении инверсией) есть вырожденные моды: $\omega_1 = \omega_2$, но $\mathbf{V}_1 \neq \mathbf{V}_2 \Rightarrow$ артефактное снятие вырождения в конфигурации «01» и «10»

Эх, как я мечтал увидеть в колебательном КВ (не VSCF) резонанс Ферми ☺

(Могу рассказать Резонанс Ферми на доске...)

Задачи & Appendix

- Задач не просто много, много их типов😊
 - ZPE only(спектр вообще не причем): оценка энергии нулевых колебаний за рамками гармонической модели
 - Diatomics(VIBSCF вообще не причем – одна мода): определение констант ω_e , $\omega_e X_e$, $\omega_e Y_e$, исходя из энергий колебательных уровней(0,1,2,3)
 - Прямая задача – оценки переходов 0-1 в малых молекулах(H_2O) с учетом ангармонизма
-

Методические задачи(level 2) (эффективность)

- Зависимость точности результатов от сетки разбиения(по умолчанию 16 на каждую моду)
 - -"- от перехода на квартичную (QFF) аппроксимацию ангармонического потенциала
 - -"- от дополнительно учета взаимодействия трех мод(по умолчанию – только попарные)(NCOUP=)
 - -"- от селективного описания части мод(проблемных) в приближении VSCF, а оставшихся - в традиционном ГО
-

Appendix (как собрать input)

□ Runtyp=VSCF

```
$CONTRL SCFTYP=RHF  
RUNTYP=vscf  
$END
```

□ И все? Ну и \$HESS ... \$END

```
$HESS  
ENERGY IS      -56.1843563424 E(NUC) IS      12.0685437610  
1  1 7.41827295E-01 5.55111512E-17-2.62953635E-31-1.62233730E-01 1.47297126E-01  
1  2 9.82850017E-02-1.62233730E-01-1.47297126E-01 9.82850017E-02-4.17359835E-01
```

□ Note: не забудьте внести правильную геометрию!

```
$DATA  
NH3 vibscf simulation  
Cnv 3  
  
N      7.0  0.0000000000  0.0000000000  0.5797160332  
H      1.0  0.9316306796  0.0000000000  0.9500177343  
$END  
$HESS
```

Это
 $H_0 = H(\Gamma_0)$

Tunning

(за рамками default-ов)

- PETYP=QFF (задание квартичной аппроксимации ППЭ), по дефолту =DIRECT
- NGRID= (число точек вдоль каждой моды, 16)

Полное число расчетов:

$M * NGRID + (M * (M - 1) / 2) * NGRID * NGRID$ (ОЧЕНЬ МНОГО)

- IMODE =(номера мод, включаемых в расчет VSCF)
- IEXC= IEXC2= **(самое главное, конфигурация)**

```
IEXC  = 1 obtain fundamental frequencies (default)
      = 2 instead, obtain first overtones
      = 3 instead, obtain second overtones

IEXC2 = 0 skip combination bands (default)
       = 1 add one additional quanta in other modes
       = 2 add two other quanta in one mode at a time.
```

Колебательная конфигурация,
номер состояния в каждой моде

```
IEXC  IEXC2   for H2O, which has only three modes:
      0     0   only 000 ground state, no transitions
      1     0   000, and 100, 010, 001 (fundamentals)
      2     0   000, and 200, 020, 002 (1st overtones)
      3     0   000, and 300, 030, 003 (2nd overtones)
      1     1   000, and 100, 010, 001, 110, 101, 110
                  (1st overtones and combinations)
      1     2   000, and 100, 010, 001, 210, 201, 021
      2     1   000, and 200, 020, 002, 120, 102, 012
                  between them, 1st and 2nd overtones,
                  and all 2-1-0 combinations.
```

Не обойтись без OUT-а(CO_2)

VSCF INPUT PARAMETERS

NGRID= 16 NCOUP= 2 IEXC= 1

VSCF: ENERGY AND DIPOLE FOR GRID POINT 4 ALONG MODE 9

STARTING PAIR COUPLING POTENTIAL ON A SQUARE GRID
OF 16 BY 16 POINTS FOR 6 PAIRS OF NORMAL MODES

VSCF: ENERGY AND DIPOLE FOR GRID POINTS 1 1 FOR MODE PAIR 9 8

VIBRATIONAL SELF-CONSISTENT FIELD AND VIBRATIONAL CORRELATIONS

SOLVING VSCF FOR VIBRATIONAL GROUND STATE

VIBRATIONAL STATE # 0

CONFIGURATION: 0000

ITERATION	E(SCF)	E(MP1)	E(TOTAL)
1	2777.13	-18.56	2795.69
2	2771.64	-18.63	2790.27
3	2771.68	-18.63	2790.31

«начало»

Основной объем:
много-много точек сетки

Собственно итерации
колебательного ССП (Моментально).
Это ZPE, нулевой колебательный
уровень по всем модам

Summary расчета, включая
поправки по ТВ «всех мастей»

MODE	RESULTS OF VIBRATIONAL SCF CALCULATION: (FREQUENCIES IN CM-1)		
	HARMONIC	DIAGONAL	VSCF
1	2585.05	2606.71	2538.58
2	1518.50	1513.05	1506.12
3	745.81	756.14	743.88
4	745.81	756.14	743.88

RESTART актуален

- Когда потенциал в узлах сетки рассчитан, можно делать много расчетов с разными колебательными конфигурациями
 - \$VSCF readv=.t. \$END

Чтение из секции \$VIBSCF (see [filename.rst](#))

```
$VIBSCF PETYP= DIRECT
  E0=      -56.1843563413   DIPOLE=    0.00000000    0.00000000    1.92013160
  MODE=    12
  GRID=    1
  DIAGV=    0.1626260732   DIPOLE=    0.11317877   -0.06705715    1.88137707
  MODE=    12
  GRID=    2
  DIAGV=    0.1157653594   DIPOLE=    0.08608137   -0.05214034    1.89021917
  MODE=    12
  GRID=    3

  MODE=    12  11
  GRID=    1  2
  COUPV=    -0.0974847586   DIPOLE=   -0.04380984    0.10661305    1.84628630
  MODE=    12  11
  GRID=    1  3
  COUPV=    -0.0868394048   DIPOLE=   -0.00526707    0.08470311    1.85348864
```

😊 В чем различие ν и ω ? (К Данным по молекуле воды)

Молекула	Симметрия	Межъядерные расстояния $r \cdot 10^{10}$, м (r , Å)	Метод; литература	Частоты колебаний ν , с^{-1}
H_2O	C_{2v} $\angle \text{HOH} = 104^\circ 31' 23'' \pm 3'$	$r_e, \text{O-H} = 0,95718 \pm 0,0003$	1	$\nu_1 3656,65$ $\nu_2 1594,78$ $\nu_3 3755,79$
H_2O^+	C_{2v} $\angle \text{HOH} = 110,5^\circ$	$r_{\text{O-H}} = 0,999$	C, 306	$\omega_1 (3388)$ $\omega_2 (1518)$ $\omega_3 (3469)$
HDO	C_s	$\omega_1 3888,63$ $\omega_2 2823,19$ $\omega_3 1444,53$
HTO	C_s	$\omega_1 3887,44$ $\omega_2 2367,90$ $\omega_3 1370,17$

Нет, не
множителем 2π

Из примечания 14(!) к таблице

6) Для H_2O :

$$\begin{aligned} \omega_1 &= 3835,37 \text{ см}^{-1}; \omega_2 = 1647,59 \text{ см}^{-1}; \omega_3 = 3938,74 \text{ см}^{-1}; x_{11} = -45,18 \text{ см}^{-1}; \\ x_{22} &= -17,04 \text{ см}^{-1}; x_{33} = -44,62 \text{ см}^{-1}; x_{12} = -15,14 \text{ см}^{-1}; x_{23} = -19,99 \text{ см}^{-1}; \\ x_{13} &= -165,48 \text{ см}^{-1}; y_{111} = 0,47 \text{ см}^{-1}; y_{222} = -0,60 \text{ см}^{-1}; y_{333} = -0,45 \text{ см}^{-1}; \\ y_{112} &= -0,10 \text{ см}^{-1}; y_{122} = -0,10 \text{ см}^{-1}; y_{223} = 1,55 \text{ см}^{-1}; y_{233} = -0,81 \text{ см}^{-1}; \\ y_{113} &= 0,68 \text{ см}^{-1}; y_{123} = -1,72 \text{ см}^{-1}; y_{133} = 1,17 \text{ см}^{-1}. \end{aligned}$$

Ладно, ответ: ν - это ангармонические «частоты»
(0-1 переход), а ω - гармонические...

**Молекулярные
постоянные
неорганических
соединений**

Справочник

Под редакцией
докт. хим. наук К. С. Краснова

Согласовано с Государственной службой
стандартных справочных данных



Ленинград
«ХИМИЯ»

Ленинградское отделение
1979

Приступаем к задачам...

- Колебательным методом ССП рассчитать фундаментальные переходы 0->1 для молекулы воды. Базис 6-31G**; результаты расчета масштабировать к расчету по теории возмущений MP2 в базисе aug-cc-pvTZ.
 - Колебательным методом ССП оцените энергию нулевых колебаний в молекуле NH₃ с учетом ангармонических поправок. Базис 6-31G**.
 - Рассчитайте энергии обертона деформационного колебания молекулы CO₂ и сравните с частотой фундаментального перехода в полносимметричном колебании. (Помянем резонанс Ферми...) Базис 6-31G**.
 - Оцените качество расчета ангармонических поправок(частот перехода 0->1) при полном расчете ППЭ(PETYP=DIRECT) и при ее квартичной аппроксимации(PETYP=QFF) для молекулы воды.
-