
Вычислительная химия для самых маленьких

Михайлов И. Е., Кутузов Я.А.
для связи: ilia.mixailov@gmail.com



2023

Содержание

1	Введение	2
2	Знакомство с Chemcraft	4
2.1	Использование визуализатора	4
2.2	Задачи	7
3	ORCA: начало работы	8
3.1	Входной файл: первый способ	8
3.2	Входной файл: второй способ	10
4	Оптимизация геометрии	13
4.1	Оптимизация геометрии в ORCA	13
4.2	Задания	15
4.3	Запуск параллельных вычислений	16
5	Визуализация МО	17
5.1	Вывод МО	17
5.2	Задания	20
6	Работа с MultiWFN	22
6.1	Анализ зарядов на атомах	22
6.2	Анализ порядков связей	24
6.3	Электростатический потенциал	25
6.4	Задания	27
7	Термохимия	29
7.1	Расчет термодинамических функций	29
7.2	Задания	32
8	Дополнительные главы	33
8.1	Визуализация редуцированного градиента для поиска нековалентных взаимодействий	33
8.2	Ошибка заряда ядра в MultyWFN	36
9	Запуск параллельных вычислений: настройка для Windows	38

1 Введение

Среди современных пакетов программ для прикладных задач квантовой химии можно выделить Gaussian, ORCA, GAMESS, как одни из самых популярных и часто используемых. Все они имеют свои достоинства и недостатки, в которые мы углубляться не будем. Однако они похожи в том, что реализуют одни и те же методы: это DFT (Density functional theory) и HF (метод Хартри-Фока). Основное различие между методами в том, что в DFT учитывается корреляция движения электронов, тогда как в методе Хартри-Фока предполагается, что каждый электрон движется в некотором усреднённом поле, создаваемом остальными электронами. Всё это звучит довольно сложно и запутанно, а объясняется на старших курсах университета. Однако мы остановимся на том, что оба метода имеют право на существование. Хотя в последнее время DFT выигрывает в популярности, мы будем использовать оба метода.

Решение уравнения Шрёдингера для нахождения волновой функции и последующего описания системы - очень сложная задача для человека. Убедитесь в этом, взглянув на волновую функцию атома водорода, которая получается в *простейшем* случае:

$$\Psi(r, \theta, \varphi) = -(-1)^{\left(\frac{(m+|m|)}{2}\right)} \sqrt{\left(\frac{2}{na_0}\right)^3 \frac{(n-l-1)!}{2n((n+l)!)^3}} \left(\frac{2r}{na_0}\right)^l \times \\ \times e^{-\left(\frac{r}{na_0}\right)} L_{n+l}^{2l+1}\left(\frac{2r}{na_0}\right) \sqrt{\frac{(2l+1)(1-|m|)!}{4\pi(1+|m|)!}} P_l^{|m|}(\cos \theta) e^{im\varphi}$$

Выглядит не очень. Стоит отметить, что это аналитическое решение, которое было получено для системы из одного электрона и одного ядра. Многоэлектронная задача уже не решается аналитически и поэтому используются приближённые методы (DFT и HF). Они реализованы в компьютерных программах, перечисленных ранее, т. к. компьютеру под силу решать такие сложные задачи в тысячи раз быстрее и правильнее человека. Компьютерная программа, которую предлагается исследовать в этом пособии, называется

ORCA (в переводе - касатка). Она является бесплатной, в отличие от популярного Gaussian, у неё простой синтаксис, нет графического интерфейса пользователя, т. е., к ней нужно обращаться через командную строку; а также - она основана на языке C++ (это будет иметь довольно важное значение). Минутка фактов на этом окончена.



Поскольку методы вычислительной химии используют сложную, громоздкую математику, мы не будем вдаваться в эти подробности, а значит, ORCA останется для нас чёрным ящиком.

Визуализация квантовохимических расчётов реализуется в других программах, ORCA лишь выдаёт нам числа, которые хочется трансформировать в увлекательные и наглядные картинки. Также сторонние программы будут помогать нам создавать входные файлы для ORCA. Для этих целей мы будем использовать программы **Avogadro** и **Chemcraft 1.8**. Программа Avogadro является бесплатной и имеет интуитивно понятный интерфейс, но не всегда удобна, а рисунки в ней, на мой взгляд, не очень красивые... Chemcraft, в свою очередь, имеет бесплатный пробный период в 150 дней, но зато в нём более приятная картинка. В общем, эти 2 программы будут дополнять друг друга.

2 Знакомство с Chemcraft

2.1 Использование визуализатора

Программа Chemcraft предназначена для создания начальной геометрии, а также визуализации квантовохимических расчётов. Её интерфейс довольно простой. Открыв программу, видим окно, где пока пусто, но туда можно добавить молекулу. Для этого нажимаем **Edit** → **Add fragment** (горячие клавиши **Ctrl+F**), далее в выпадающем списке **Molecules** → **Simple compounds** кликаем на первый попавшийся - это будет вода. Далее, не закрывая окошко, тыкаем ЛКМ на пустое окно. Появляется молекула.

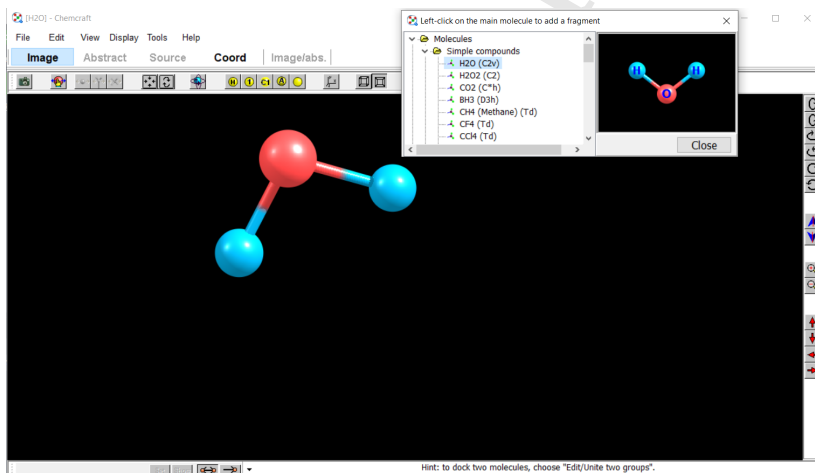


Рис. 1: Молекула воды в окне программы

После этого окошко можно закрыть. На верхней панели нажмём **Coord** - откроется текстовый фрагмент с декартовыми координатами атомов нашей молекулы. Обратите внимание на кнопку внизу **Coords format** - там можно выбрать запись координат в формате, который считывает ORCA во входном файле. Пригодится в будущем, а теперь вернёмся, нажав **Image**. Чёрный фон можно

переключить на белый, нажав **Display** в самой верхней панели и выбрав **Basic 1**. Вообще, полезно потыкать и посмотреть, какие возможности есть у программы.

Нажав ЛКМ на атом, мы выделим его, окрасив в белый. Можно выделить сразу несколько атомов. Например, выделив 2 атома, в нижней панели можно увидеть расстояние между ними в ангстремах. Его можно набрать вручную. Выбрав три атома (в правильном порядке!), мы получим валентный угол, который также можно изменить:

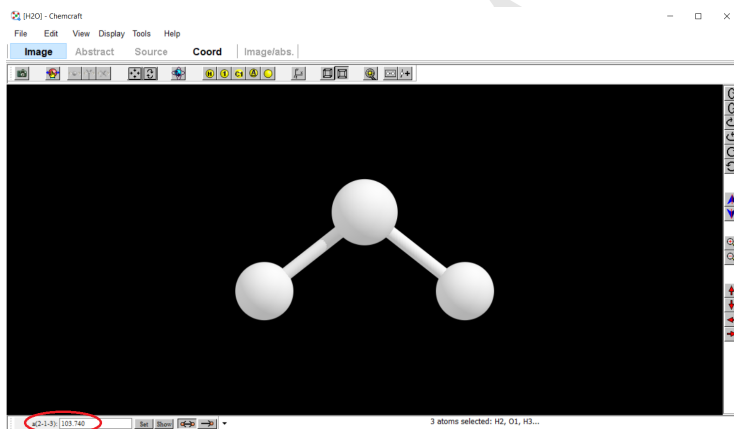


Рис. 2: Измерение валентного угла

Выбрав **Edit** → **Add atom** (горячие клавиши **Ctrl+A**) можно увидеть Периодическую систему химических элементов Менделеева. ЛКМ выбираем атом водорода и нажимаем ЛКМ на атом кислороде в нашей молекуле. Можно отрисовать связь, выбрав **Edit** → **Add/remove bond** (горячие клавиши **Ctrl+B**) Какая частица получилась?

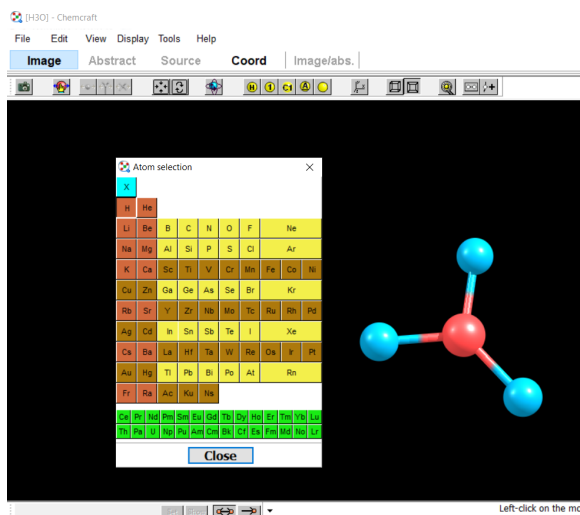


Рис. 3: Добавление индивидуальных атомов

Для того, чтобы двигать отдельные атомы или части молекул, наверху находится кнопка в виде красного шарика, который двигает рука. Нажав ее, вы активируете режим изменения молекул и сможете перемещать индивидуальные части и вращать фрагменты относительно связей.



Рис. 4: Инструменты перемещения частиц

Поздравляем. Теперь вы можете задать геометрию для системы любой (ну почти) сложности. Сохраните вашу первую молекулу:

File → Save as → as xyz or xmol file. Создайте какую-нибудь папку, где будут храниться ваши файлы для работы.

2.2 Задачи

Изобразить следующие молекулы:

1. Молекула водорода (длина связи 0.74 ангстрем)
2. Кислород (длина связи 1.208 ангстрем)
3. Этан (заслонённая и заторможенная конформация)
4. Диборан (возьмите из репозитория фрагмент BH3)
5. Изопропанол
6. Бензол
7. Анизол
8. Нитробензол
9. Метилхлорид
10. Метилбромид
12. Метилфторид
13. Димер муравьиной кислоты
14. Бутадиен (цис- и транс-)
15. Циклопропан
16. Щавелевая кислота

3 ORCA: начало работы

Программный пакет ORCA работает довольно просто: создаётся входной файл с расширением **.inp**, далее в командной строке прописывается необходимая команда, нажимается Enter и программа выполняет расчёт. При этом в папке, где находится входной файл будут создаваться временные файлы (.tmp) в большом количестве. Не стоит переживать, по завершении расчёта они все исчезнут и останутся только необходимые. Среди конечных файлов нас интересует файл с разрешением **.out** - в нём содержится вся необходимая информация. Итак, рассмотрим каждый шаг подробнее.

3.1 Входной файл: первый способ

Входной файл имеет формат **.inp** создаётся с помощью обычного текстового редактора. Я рекомендую использовать **Notepad++** ввиду его доступности и удобства. Во входном файле необходимо указать следующую информацию: метод расчёта, *базис* (об этом - позже), далее указать ключевые слова, определяющие задачу вашего расчёта, подробность выходного файла. Перечисленные ключевые слова задаются в строчке, в начале которой стоит знак **!**. Для примера рассмотрим входной файл для **оптимизации геометрии** молекулы циклопропана:

```
!PBE0 def2-TZVP opt
!normalprint printbasis
#cyclopropane

* xyz 0 1
6      -1.360318879      -0.417355670      1.885508238
6      -2.098480186      -0.571803313      3.191727238
6      -0.622157572      -0.262908027      3.191727238
1      -1.173839589      -1.308607834      1.294001238
1      -1.546798169      0.473896493      1.294001238
1      -2.413403159      -1.567965335      3.487481238
```

1	-2.786361739	0.214538992	3.487481238
1	-0.307234599	0.733253995	3.487481238
1	0.065723981	-1.049250332	3.487481238
*			

Прокомментируем каждую строчку:

!PBE0 def2-TZVP opt - здесь задаётся метод расчёта, базис и ключевое слово для оптимизации геометрии. **PBE0** - один из типов функционала DFT. Его часто используют для оптимизации геометрии органических молекул. В комбинации с базисом **def2-TZVP** он даёт довольно точные результаты. Базисный набор (basis set) - набор атомных орбиталей, центрированных на каждом атомном ядре молекулы. Стоит заметить, что базисные функции обычно не соответствуют атомным орбиталям. Они совпадают только в случае водородоподобного атома.

В следующей строчке ключевое слово **normalprint** указывает ORCA, что нужно вывести стандартный набор данных. На самом деле, это слово не является обязательным в данном случае. Однако если вам необходима подробная информация, например, о типе симметрии молекулы, то необходимо написать **largeprint**. Эта операция может несколько увеличить время расчёта.

Ключевое слово **printbasis** тоже является вспомогательным, в данном конкретном случае оно не нужно. При неправильном выборе базиса может возникнуть ошибка, например, лёгкий базис **6-21G** не подходит для элементов с атомным номером более 17. В случае запуска расчёта комплекса тяжёлого переходного металла в этом базисе ORCA прервёт расчет и, при наличии во входном файле ключевого слова **printbasis**, пояснит, что выбранный вами базис не подходит. В зависимости от вида базисной функции, может меняться время расчёта. На жаргоне говорят *маленький базис* или *мощный базис*. Мощный базис даёт более точный расчёт, но он очень времязатратный.

К *маленьким* базисам относится: **STO-3G**, **6-31G**, **def2-SVP**.

К базисам *помощнее*: **6-311G**, **def2-TZVP**, **def2-QZVP**.

Базисы **6-31G**, **6-311G** (их ещё называют *попловскими*, по имени учёного, который занимался их разработкой) можно усилить, добавив + между 1 и G, или * после G: **6-311++G****. Добавлять можно один или два символа. Вдаваться в подробности, что они делают, мы не будем, но вкратце: + добавляет диффузные функции, что позволяет сделать расчёт более точным. Звёздочки добавляют поляризующие функции - функции с орбитальным квантовым числом, большим, чем у валентных электронов выбранного атома.

Чтобы воспользоваться методом Хартри-Фока, нужно указать ключевое слово **HF**. Если необходимо поставить расчёт методом DFT, то нужно указать функционал, который используется для расчётов. Функционалов существует огромное множество, их выбор зависит от конкретной системы и задачи. Мы будем жонглировать следующими функционалами: **PBE**, **PBE0**, **B3LYP**, **M06**.

Текст, начинающийся с решетки # является комментарием и будет проигнорирован программой. Иногда бывает полезно написать пояснение к расчёту, чтобы быстро понять, что и с какой целью исследуется.

Начиная со звёздочки: * **x y z 0 1** идёт раздел декартовых координат молекулы, который закрывается звёздочкой. Число **0** обозначает весь электрический заряд системы; **1** - мультиплетность, которая рассчитывается по формуле $2S + 1$, где S - суммарный спин системы.

3.2 Входной файл: второй способ

Этот способ наиболее простой - с использованием **Avogadro**. С помощью кнопки **insert** в верхней панели можно выбрать молекулу из репозитория и отредактировать её при необходимости. Далее выбираем **Extensions** → **Orca** → **Generate Orca input**

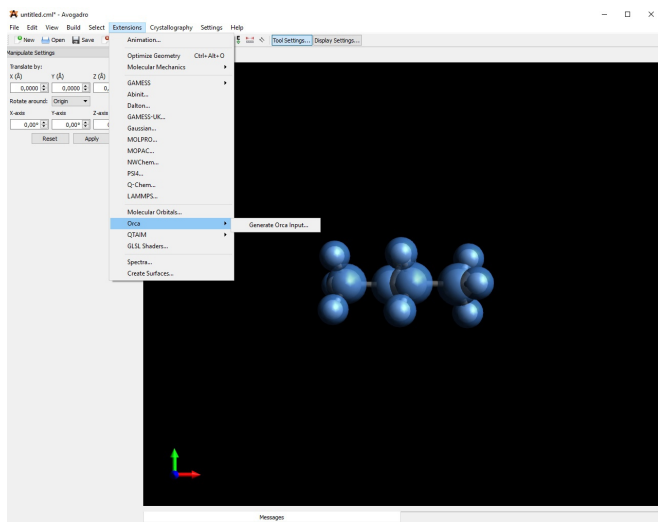


Рис. 5: Создание входного файла из геометрии

В появившемся окне удобно редактировать метод расчета (**Method**), необходимые задачи (**Calculation**) например, выбрать оптимизацию геометрии или же просто посчитать электронную структуру текущей геометрии, заряд (**Charge**) и мультиплетность (**Multiplicity**). Однако не все функции можно задать таким образом и сгенерированный файл иногда приходится редактировать вручную. Нажав **Generate** вы можете сохранить выбранный файл в удобную директорию.

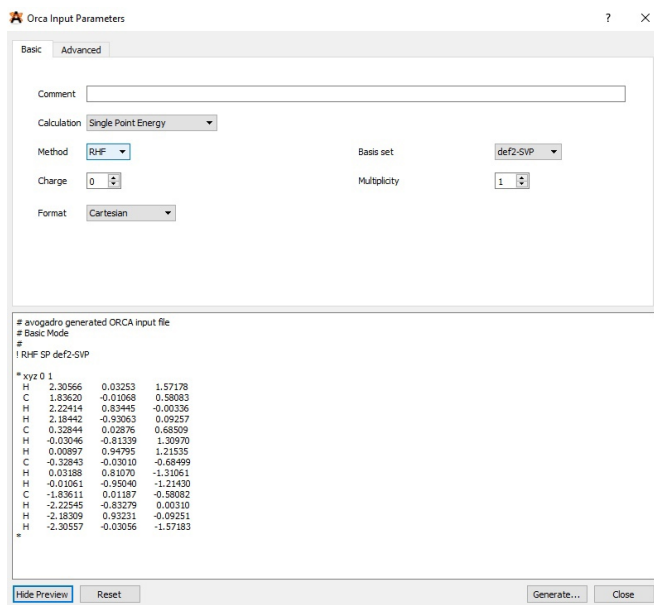


Рис. 6: Окно создания входного файла в Avogadro

Рекомендую также нажимать кнопки в **Avogadro**. Поскольку программа имеет интуитивно понятный интерфейс, будет надёжнее изучить её возможности не из методички, а эмпирически.

4 Оптимизация геометрии

Это одна из самых важных задач, которые решаются в вычислительной химии. Однако каков смысл этих слов? Представьте себе пружину - немного растянутую и закреплённую на концах. Если её отпустить, она сожмётся, при этом высвободив энергию. То есть, энергия системы понизилась. Теперь представьте эту же пружину, но сильно сжатую. Если её отпустить, она разожмётся, также высвободив энергию. Из двух разных точек (растянутая и сжатая пружина) система окажется в одной - точке, где её энергия минимальна - в равновесной точке пружины. Связи в молекулах - по сути, те же пружины. Поэтому, когда мы задаем в начале взаимное расположение атомов, мы можем не попасть в наиболее выгодное энергетически состояние. Квантовохимическая программа при введённом слове **ОРТ** будет немножко менять взаимное расположение атомов и считать полную энергию системы. Если эта энергия системы уменьшилась (например, от увеличения длин связей между атомами), значит, программа радостно понимает, что движется в нужном направлении и вновь чуть-чуть меняет расположение атомов, заново считая энергию. И так, пока не окажется в минимуме энергии. Это называется *градиентным спуском*. Чем точнее мы зададим начальную геометрию, тем меньше будет длиться оптимизация структуры, тем меньше шагов и ресурсов затратит программа.

4.1 Оптимизация геометрии в ORCA

Рассмотрим для примера задачу об оптимизации геометрии молекулы H_2O различными методами.

Как известно из экспериментальных данных, молекула воды имеет уголковую форму с длиной связи между атомами $r_{O-H} = 95.72$ пм и валентным углом $\angle HON = 104.52^\circ$. Возьмите из репозитория Chemcraft молекулу воды и запишите её начальные параметры. У меня это $r_{O-H} = 96.533$ и $\angle HON = 103.740^\circ$. Теперь создадим входной файл для оптимизации геометрии методом **Хартри-Фока** в базисе **def2-SVP**:

```

!HF def2-SVP opt
!Normalprint printbasis

* xyz 0 1
8      -0.515470619      0.146698330      -1.386601744
1      -0.515470619      0.906035330      -0.790558744
1      -0.515470619      -0.612638670      -0.790558744
*

```

Чтобы запустить расчёт программой ORCA, открываем командную строку и меняем директорию на ту, в которой расположен входной файл. Далее вызываем касатку, прописывая полный путь к файлу, где находится orca.exe и в конце добавляем ключевое слово orca.

Для того, чтобы попасть в командную строку в Windows, необходимо нажать комбинацию клавиш **Win+R** и ввести команду **cmd**. Для перехода в нужную директорию надо ввести **cd C:\pathname**.

Альтернативный вариант — кликнуть мышью в адресной строке папки, набрать **cmd** и нажать клавишу **Enter**. После этого вы сразу окажетесь в нужной директории.

После этого пишем название нашего входного файла, добавляем значок > и выбираем название для выходного файла в формате **.out** и нажимаем Enter. Выглядит это примерно так:

```

C:\Users\iliam>cd C:\Orca_run
C:\Orca_run>C:\ORCA\orca h2o_opt_hf.inp > h2o_opt_hf.out

```

То есть, в моём случае, входной файл находится в **C:\Orca_run**, а сама программа в **C:\ORCA**. В нашей исходной папке появилось несколько файлов. Самый важный из них имеет формат **.out** - в нём содержится вся основная информация. Остальные - вспомогательные файлы - это файлы координат и файлы для анализа конкретных электронных свойств. Мы к ним ещё вернёмся. Выходной файл можно открыть в **Chemcraft**, а также в текстовом редакторе. Чтобы проверить, всё ли прошло хорошо, откроем выходной файл **.out** в

Notepad++, нажмём **Ctrl+F** и найдём слово **HURRAY** (Ура!). Видим такую надпись:

```
*****HURRAY*****
***   THE OPTIMIZATION HAS CONVERGED   ***
*****
```

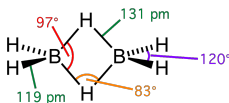
Она свидетельствует о том, что оптимизация благополучно завершилась и самосогласование прошло успешно. Теперь проанализируем нашу оптимизированную молекулу в **Chemcraft**. Видим, что длины связей и валентный угол поменялись на $r_{O-H} = 94.496$ и $\angle HOH = 105.132^\circ$. Запишем их в таблицу и выполним расчёт методом **DFT – B3LYP**. Для этого во входном файле поменяем ключевое слово **HF** на **B3LYP** и проделаем аналогичный анализ. То же самое сделаем с использованием функционала **PBE0**. Результаты сведём в таблицу:

	Experiment	Chemcraft	HF	B3LYP	PBE0
$\angle HOH$	104.52	103.74	105.132	103.105	103.145
r_{O-H} , пм	95.72	96.533	94.497	96.698	96.264

Перед началом расчётов всегда делается оптимизация геометрии, поскольку эта процедура выявляет, находится ли ваша система в минимуме энергии, т.е. является ли она термодинамически стабильной с точки зрения выбранного метода. Расчёт молекулы с неоптимизированной геометрией может привести к неправильным результатам, которые совершенно не соответствуют действительности.

4.2 Задания

1. Оптимизировать молекулу диборана (создать её из мономера BH_3 , который есть в репозитории Chemcraft) методом PBE0 в базе def2-TZVP. Сравнить результаты с экспериментальными данными:



2. Методом Хартри-Фока в базе 6-31+G* оптимизировать структуру на выбор: H_2O_2 , CH_4 , NH_3 , $COCl_2$. Сравнить полученные данные с экспериментальными (найти самостоятельно в интернете)

4.3 Запуск параллельных вычислений

Чтобы ускорить расчёт, можно разбить процесс вычисления на несколько и запускать их параллельно на отдельных ядрах процессора. Это делается строчкой **%pal nprocs 4 end**. Теперь ORCA воспользуется четырьмя ядрами для запуска параллельных процессов. Для каждого процесса можно выделить максимальное количество памяти командой **%maxcore 4000** - так на каждый процесс (ядро) будет выделено 1000 Мб оперативной памяти. Эти параметры настраиваются в зависимости от конфигурации вашего компьютера. Во входном файле их обычно помещают в самом начале, а для удобства можно отделить эту секцию пустой строкой. Пример:

```
%pal nprocs 4 end
%maxcore 4000

!HF 6-31+G* opt
!Normalprint printbasis

* xyz 0 1
8      -0.964016491      -0.295767231      1.633795499
8      -0.964016491      0.167934594      3.013695722
1      -0.142017491      -0.243194770      3.325965118
1      -1.786015491      -0.812041518      1.633170930
*
```

5 Визуализация МО

5.1 Вывод МО

Анализ молекулярных орбиталей помогает предсказать реакционную способность молекулы, объяснить её поведение в многостадийной химической реакции. Поэтому весьма полезно научиться визуализировать различные МО. Для того, чтобы ORCA посчитала нам молекулярные орбитали, необходимо попросить её об этом во входном файле при помощи слова **PrintMOs**. Пример. Посчитаем молекулярные орбитали для уже приевшейся воды методом Хартри-Фока в базисе **def2-TZVP**. Вид входного файла:

```
%maxcore 4000
!HF def2-TZVP
!Normalprint printbasis printMOs

* xyz 0 1
8      -0.515470619      0.146698330      -1.386601744
1      -0.515470619      0.906035330      -0.790558744
1      -0.515470619     -0.612638670      -0.790558744
*
```

Заметьте, что здесь нет пункта **OPT**. В реальности всегда нужно сначала оптимизировать молекулу, а потом считать её орбитали. При наличии **OPT** касатка поймёт, что нужно сначала оптимизировать и только после этого рассчитывать МО:

```
!HF def2-TZVP opt
!Normalprint printbasis printMOs
```

Откроем выходной файл в Chemcraft, выберем **Single point geometry** (или, если была оптимизация, то нужно выбрать оптимизированную структуру), затем нажать **Tools** и **Render molecular orbitals**:

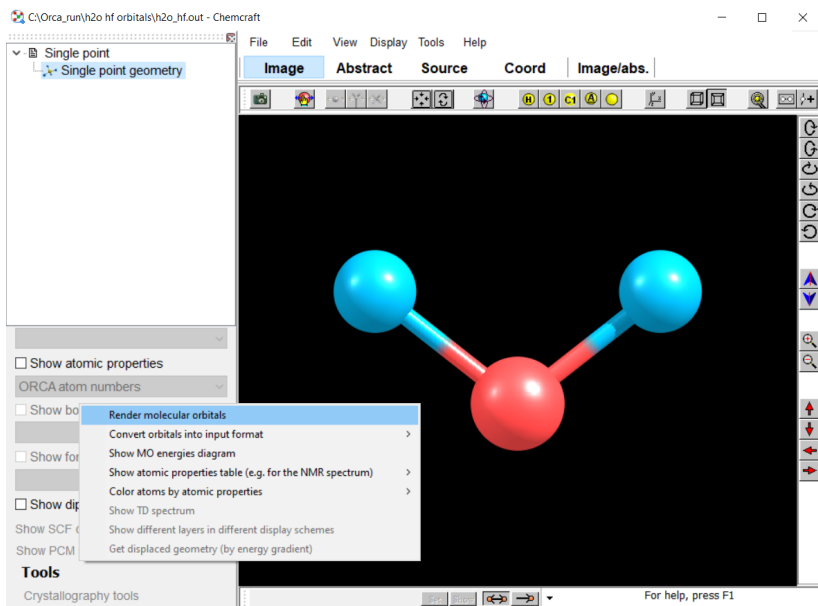


Рис. 7: На пути к МО молекулы воды

В появившемся окне можно выбрать МО. Их количество зависит от базиса. Если выбран минимальный базис, будут получены только валентные связывающие и разрыхляющие МО. В самом низу можно выбрать полную электронную плотность, полученную в результате самосогласования: **Total SCF density**. Можно также настроить качество картинки, но я не рекомендую изменять параметры по умолчанию, т. к. высокое качество может потребовать много памяти. Приложение будет тормозить. Рассмотрите 5 занятых и несколько свободных молекулярных орбиталей, подумайте, к какому типу они принадлежат. Визуализируем орбиталь 5 (высшую занятую). Выберите её в панели слева, пункты **Show isosurface**, **Both-signed** и настройте значение **Contour value** на 0.08. Подумайте, каков смысл этого параметра?

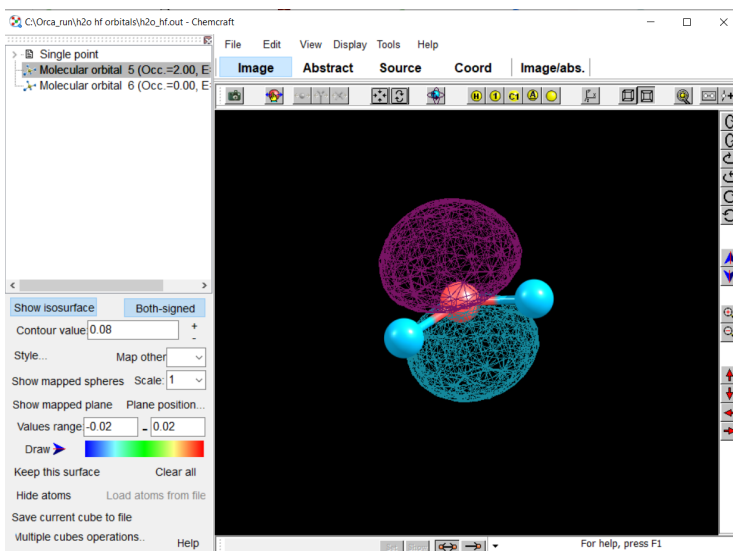


Рис. 8: Изображение молекулярных орбиталей

Немного поколдовав в меню (интуитивно понятном) **Style**, можно сохранить орбиталь в формате **.jpg**: **File** → **Save image**:

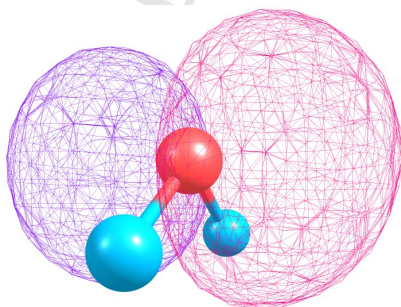


Рис. 9: Сохраненная в виде .jpeg МО

Выбранную орбиталь можно сохранить также в формате **.cube** в

любую выбранную папку, нажав **Cube operations**→**Save current cube to file**.

5.2 Задания

1. Визуализируйте ВЗМО и НСМО молекулы водорода, рассчитанной методом HF в базисе STO-3G.

2. Визуализируйте π и π^* молекулярную орбиталь молекулы этилена, предварительно оптимизированной методом B3LYP в базисе def2-SVP

3. В органической химии существует метод оценки устойчивости плоского цикла сопряженных двойных связей - круг Фроста. Он основан на построении многоугольника с числом углов, равным кол-ву атомов углерода в цикле. Этот многоугольник вписывают в круг и мысленно делят его горизонтальной чертой пополам. Шесть атомных p-орбиталей углерода образуют 6 молекулярных π -орбиталей. Их расположение на круге соответствует относительным энергиям МО. В случае бензола все 6 электронов располагаются в соответствии с принципом минимума энергии ниже проведенной линии - на связывающих орбиталях. Эта система - ароматична.

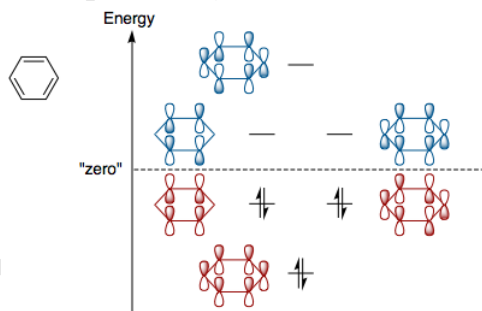


Рис. 10: МО молекулы бензола

Задание следующее - рассчитать (предварительно оптимизировав) молекулу бензола методом Хартри-Фока в базисе STO-3G и визуализировать в Chemcraft молекулярные орбитали из круга Фроста на приведённой картинке. Какие номера у этих МО?

6 Работа с MultiWFN

MultiWFN - мощный пакет для анализа физических свойств системы по данным квантовохимических расчётов. Запустить программу можно, кликнув на **Multiwfn.exe**. Чтобы открыть какой-либо файл, нужно в открывшейся строке ввести название файла с его форматом (например, **water.chk**). Для результатов расчёта пакетом ORCA необходимо сначала сгенерировать файл, который прочитает программа MultiWFN. Для этого нужно ввести команду **orca_2mkl НАЗВАНИЕ-molden** (делается это в командной строке ОС, из директории, где вы храните ваши файлы для расчётов):

```
C:\Orca_run>C:\ORCA\orca_2mkl C2H5F -molden
```

Вместо **НАЗВАНИЕ** нужно ввести имя файла **.gbw** без его расширения. Появится файл **.molden.input**. Его для удобства можно перенести в ту же папку, где расположен **Multiwfn.exe**.

6.1 Анализ зарядов на атомах

Для того, чтобы открыть файл в MultiWFN, надо ввести его название полностью и нажать **Enter**, например:

```
EtF_pbe_def2_TZVP.molden.input
```

Для примера рассмотрим молекулу этилфторида, рассчитанную в методом PBE в базисе def2-TZVP. Выберите в открывшемся меню **Multiwfn** пункт **7 population analysis and atomic charges**. Программа позволяет провести анализ зарядов на атомах различными методами. Анализ по Малликену (**5 Mulliken atom & basis function population analysis**) - один из самых старых и его результат сильно зависит от базиса и метода расчёта. Выбираем его, далее, нажимаем **1 Output Mulliken population and atomic charges**. В таблице приводится анализ заселённости, но его мы касаться не будем, а нужная нам информация приведена в конце таблицы. Каждый атом пронумерован и имеет свой заряд. Для удобства

можно открыть **Chemcraft** и нажать **Show atom numbers** в верхней панели. Тогда сразу видно, каким атомам приписаны заряды.

Для примера проанализируем заряды атомов более усовершен-
ным маллиkenовским методом - **SCPA**. Видно, что, по крайней мере,
для атома фтора заряд **-1.232** близок к тому, что мы часто подразуме-
ваем под "степенью окисления". Создатели MultiWFN рекомендуют
использовать для анализа атомных зарядов метод **ADCH** - 11-ый
в списке. (В методе ADCH требуется также выбрать **1 Use build-in
sphericalized atomic densities in free-states (more convenient)**).

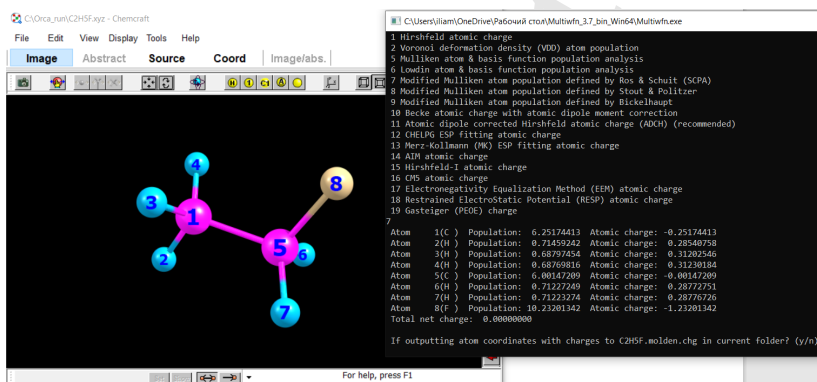


Рис. 11: Анализ зарядов на атомах методом SCPA

Данные удобно свести в таблицу. Расчёт выполнен методом PBE
в базе def2-TZVP.

	F8	C5	C1
Mulliken	-0.223	-0.005	-0.325
SCPA	-1.272	-0.001	-0.252
ADCH	-0.178	-0.043	-0.276

Задания

1. Провести расчёт этилфторида тем же методом, но в базисе def2-SVP, сравнить полученные заряды с табличными.

2. Провести расчёт (предварительно оптимизировав структуры) молекул CH_3Hal , где $\text{Hal} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$ методом V3LYP в базисе 6-311G*. Проанализировать заряды на атомах 3-мя способами, перечисленными выше.

6.2 Анализ порядков связей

Разберём пример с молекулой винил-ацетилена. Здесь есть 3 типа связей углерод-углерод, это тройная, двойная и одинарная. Проанализируем точные порядки связей различными методами. Для этого при загрузке **.molden.input** файла надо выбрать **9 Bond order analysis**. Первый метод - всё тот же анализ по Малликену (4 пункт). Он несёт в себе аналогичные недостатки, как при анализе зарядов. Но тем не менее, является довольно популярным на сегодняшний день. Второй вариант расчёта - анализ по Майеру (1 пункт). В этом случае получаемые порядки связей ближе к привычному представлению - тройная, двойная связь и т.д. Также выводится информация о полной валентности атомов. Близкие значения к порядкам по Майеру даёт метод FBO (7 пункт). Его достоинство в том, что результаты в меньшей степени зависят от базиса. В таблице ниже представлены данные о 3-х связях углерод-углерод в молекуле винил-ацетилена, полученные при расчёте методом PBE0 в базисе def2-TZVP.

	C-C	C=C	C≡C
Mulliken	1.127	1.305	1.168
Mayer	1.254	1.892	2.645
FBO	1.254	1.876	2.695

Задания

1. Оптимизируйте геометрию димера муравьиной кислоты методом V3LYP в базисе 6-311G. Чему равен порядок водородной связи? (Получить тремя способами)
2. Чему равны порядки связей C-C в молекулах бензола и циклобутадиена? Проведите анализ тремя методами - по Малликену, по Майеру и FBO. Геометрию молекул предварительно оптимизируйте методом PBE0 в базисе 6-31G.
3. Чему равна валентность атома азота в молекуле азотной кислоты? Метод PBE0 в базисе 6-31+G*.

6.3 Электростатический потенциал

Электростатический потенциал создаётся ядрами и электронами в пространстве вокруг молекулы. Его визуализация позволяет проанализировать нуклеофильные и электрофильные реакционные центры, исследовать области слабых нековалентных взаимодействий (например, водородных и галогенных связей).

В этом пособии предлагается исследовать наличие так называемой σ -дырки - небольшой области положительного заряда на поверхности электронной плотности. Эта область есть, например, в молекулах некоторых галогенов, а также в галогеналканах. Сигма-дырка локализуется на одной линии с сигма связью - отсюда и её название. Именно на неё возможно донирование избыточной электронной плотности со стороны основания Льюиса - так образуется слабая галогенная связь.

Исследуем молекулу брома на наличие сигма-дырки. Для этого сперва оптимизируем её структуру методом Хартри-Фока в базисе 6-311G. Далее создаём файл для программы MultiWFN, открываем его в ней, выбираем **5 Output and plot specific property within a spatial region (calc. grid data)**. Для того, чтобы увидеть сигма-дырку, нужно наложить электростатический потенциал на

изоповерхность электронной плотности молекулы.

Поэтому для начала выбираем **1 Electron density**, далее идёт выбор качества сетки. Слишком большую выбирать не нужно, можно остановиться на 1-ой или 2-ой. Для примера я выбрал **2 Medium quality grid, covering whole system**. Далее сохраняем электронную плотность: **2 Export data to a Gaussian-type cube file in current folder**. В каталоге MultiWFN должен появиться файл "density.cub".

Возвращаемся в выбор графика для изображения (переходим в **0 Return to main menu**, снова переходим в **5 Output and plot specific property within a spatial region (calc. grid data)**, нажимаем **12 Total electrostatic potential (ESP)**), выбираем такой же уровень качества и **2 Export data to a Gaussian-type cube file in current folder**. Если все прошло успешно, то в каталоге MultiWFN появится файл **totesp.cub**, содержащий информацию о ESP. Файлы **.cub** уже ассоциированы с Chemcraft, поэтому их можно открыть в сразу в нём.

Сначала открываем файл **density.cub** и далее выбираем **Multiple cube operations** → **Add cubes** и загружаем **totesp.cub**. Чтобы наложить ESP на электронную плотность, нужно выбрать **Map other 2** (то есть, вторая функция накладывается на первую. Если вы сначала открыли **totesp.cub**, то здесь ставим 1). Значение **Contour value** необходимо выставить на 0.001, т.к. считается, что при таком значении ограничивается ван-дер-ваальсов объём молекулы, на котором удобно визуализировать ESP. Интервал значений **Values range** выбираем от -0.03 до 0.03. Нажимаем **Show isosurface** и получаем примерно следующую картину:

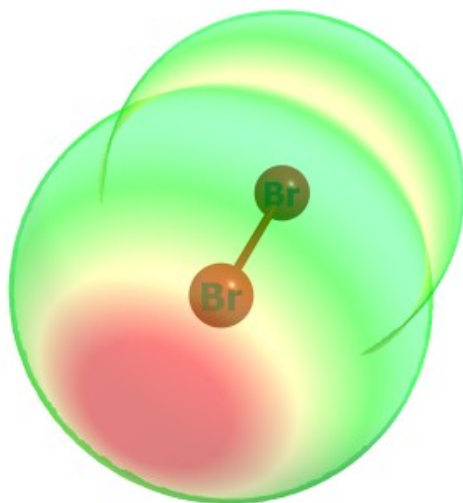


Рис. 12: Визуализация σ -дырки в молекуле брома

Красным отмечена область пространства с положительным электростатическим потенциалом. Это и есть сигма-дырка.

Важно: для частиц с большим зарядом ядра (например, иод) может возникать ошибка при использовании MultyWFN, связанная с эффективным потенциалом ECP. Решение см. в разделе [8.2](#).

6.4 Задания

1. Визуализировать поверхность ESP молекулы аминборана (BH_3NH_3), оптимизировать структуру методом PBE0 в базе def2-SVP. Значение Contour value поставить 0.001. Какой молекуле изoeлектронна эта частица?

2. Ранее вы оптимизировали структуры и рассчитывали заряды на атомах 3-х галогенметанов (мы надеемся). Теперь ваша задача - определить наличие (или отсутствие) сигма-дырки в этих

соединениях.

3. Оптимизируйте геометрию молекулы анизол (метоксибензола) методом B3LYP в базисе def2-SVP и визуализируйте ESP на поверхности его электронной плотности.

7 Термохимия

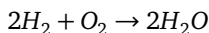
Программный пакет ORCA позволяет рассчитывать термодинамические потенциалы системы. Для этого нужно ввести ключевое слово **freq** в строчке с выбором метода и базиса. Строго говоря, эта функция рассчитывает частоты нормальных колебаний молекулы, но, кроме этого, выдаёт и термодинамические характеристики. Попробую объяснить, как это дело связано. При абсолютном нуле система не совершает никакого движения (не бежит, не вращается, не дёргается) кроме т.н. нулевых колебаний. Соответственно, при температуре в 0 К полная энергия системы будет представлять собой сумму энергий гармонических осцилляторов (колебаний связей между атомами - наших условных пружинок):

$$E_{T=0K} = \sum_i^{3N-6(5)} \frac{1}{2} h \nu_i$$

То есть, рассчитав частоты, получаем энергию. Энергия эта выводится в выходном файле под ключевым словом **ZPE** (Zero-point energy). При повышении температуры у системы освобождаются вращательные и поступательные степени свободы, появляются новые вклады в энергию, меняется колебательная энергия, а, следовательно, вклады в термодинамические потенциалы - энтропию, энтальпию, энергию Гиббса. Их ORCA тоже рассчитывает и выводит в секцию **THERMOCHEMISTRY**. Нас будет интересовать энтальпия, энтропия и свободная энергия Гиббса при стандартных условиях ($T = 298.15$ К; $p = 1.00$ atm).

7.1 Расчет термодинамических функций

Попробуем рассчитать термодинамические потенциалы при стандартных условиях для какой-нибудь простой реакции:



Для этого необходимо выполнение следующего условия: каждого участника реакции нужно оптимизировать и рассчитывать в

одинаковых условиях(!) - одним и тем же методом и с использованием одного и того же базиса. Например, возьмём базис 6-31G и функционал B3LYP. Вид входного файла для продукта реакции:

```
!B3LYP 6-31G opt freq
!normalprint printbasis

* xyz 0 1
8      -0.515470619      0.146698330      -1.386601744
1      -0.515470619      0.906035330      -0.790558744
1      -0.515470619     -0.612638670      -0.790558744
*
```

В выходном файле нужно найти секцию **THERMOCHEMISTRY** - она указана обычно в самом низу. В ней всё подробно расписано, нас конкретно интересуют разделы **ENTHALPY**, **ENTROPY**, **GIBBS FREE ENERGY**. Энтальпия (теплота при постоянном давлении):

```
-----
ENTHALPY
-----
The enthalpy is H = U + kB*T
                kB is Boltzmann's constant
Total free energy      ...      -76.32573097 Eh
Thermal Enthalpy correction  ...      0.00094421 Eh      0.59 kcal/mol
-----
Total Enthalpy         ...      -76.32478676 Eh
```

Стоит заметить, что значение приводится в атомных единицах Хартри (Eh). Для перевода в кДж/моль нужно **умножить на 2614.42**. В строчке **Total Enthalpy** указывается энтальпия системы. В разделе **Entropy** приводится значение энтропийного вклада, то есть, $T \cdot S_{298}^{\circ}$. Нам нужен полный энтропийный вклад, который состоит из поступательной, вращательной, колебательной и электронной энтропии. Для получения значения энтропии нужно будет полученную величину разделить на температуру (298.15 K).

ENTROPY

The entropy contributions are $T \cdot S = T \cdot (S(\text{el}) + S(\text{vib}) + S(\text{rot}) + S(\text{trans}))$

S(el) - electronic entropy
S(vib) - vibrational entropy
S(rot) - rotational entropy
S(trans) - translational entropy

The entropies will be listed as multiplied by the temperature to get units of energy

Electronic entropy	...	0.00000000 Eh	0.00 kcal/mol
Vibrational entropy	...	0.00000338 Eh	0.00 kcal/mol
Rotational entropy	...	0.00500176 Eh	3.14 kcal/mol
Translational entropy	...	0.01644380 Eh	10.32 kcal/mol

Final entropy term	...	0.02144895 Eh	13.46 kcal/mol

Последняя секция - энергия Гиббса, рассчитывается по формуле

$$G_{298}^{\circ} = H_{298}^{\circ} - 298 \cdot S_{298}^{\circ}$$

GIBBS FREE ENERGY

The Gibbs free energy is $G = H - T \cdot S$

Total enthalpy	...	-76.32478676 Eh	
Total entropy correction	...	-0.02144895 Eh	-13.46 kcal/mol

Final Gibbs free energy	...	-76.34623571 Eh	

For completeness - the Gibbs free energy minus the electronic energy
G-E(el) ... 0.00284873 Eh 1.79 kcal/mol

Таким образом, процедура продельвается для каждого участника реакции. Энтальпия реакции будет:

$$\Delta H_r^{\circ} = 2 \cdot H^{\circ}(\text{H}_2\text{O}) - (2 \cdot H^{\circ}(\text{H}_2) + H^{\circ}(\text{O}_2))$$

Аналогично рассчитывается энтропийный вклад и энергия Гиббса. Для реакции водорода с кислородом получаются значения:

$$\Delta G_r^{\circ} = -494.125 \text{ kJ/mol}$$

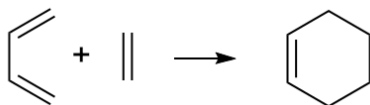
$$\Delta H_r^{\circ} = -515.041 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta S_r^{\circ} = -79.796 \text{ J/(mol} \cdot \text{K)}$$

7.2 Задания

1. Проверить рассчитанные в методичке термодинамические характеристики реакции при стандартных условиях

2. Рассчитать изменение энтальпии, энтропии и энергии Гиббса при стандартных условиях для реакции:



Расчёт провести методом PBE0 в базисе 6-31+G*

3. Рассчитайте изменение энтальпии, энтропии и энергии Гиббса при стандартных условиях для реакции разложения щавелевой кислоты. Расчёт провести методом PBE в базисе def2-SVP

8 Дополнительные главы

8.1 Визуализация редуцированного градиента для поиска нековалентных взаимодействий

Возможно использовать инструментарий главы 6 для изучения нековалентных взаимодействий. Программа умеет разделять их на "сильные" (галогенные и водородные) и "слабые" (Ван-дер-Ваальсовы и стерические взаимодействия). Для этого используется функция RDG (reduced density gradient), которая за счет хитрого устройства обнуляет все ковалентные взаимодействия, оставляя остальные типы.

Для начала требуется построить саму функцию RDG, чья изоповерхность содержит область слабых взаимодействий, например для димера муравьиной кислоты.

В программе MultyWFN требуется выбрать **5 Output and plot specific property within a spatial region (calc. grid data)**, затем **13 Reduced density gradient (RDG)**. Сетку можно поставить высокого разрешения **3 High quality grid, covering the whole system**. Затем полученный файл надо сохранить **2 Export data to a Gaussian-type cube file in current folder**.

Открывая файл в Chemcraft, увидим следующее:

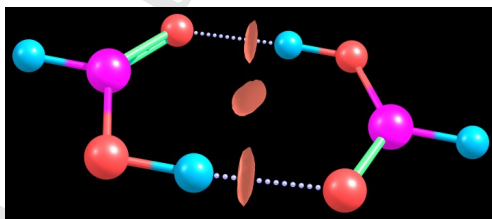


Рис. 13: RDG поверхность для димера муравьиной кислоты

Видно три региона межмолекулярных взаимодействий, однако

непонятно, является ли центральное ВДВ или стерическим отталкиванием.

Для определения природы взаимодействий вводится функция $sign(\lambda_2)\rho$, наложение которой на RDG позволит определить к какому типу относится взаимодействие. Для определения природы взаимодействий водится еще одна функция - $sign(\lambda_2)\rho$, наложение которой на изоповерхность функции RDG, позволяет различать типы взаимодействий по цвету.

В MultiWFN существует отдельный пункт исследования нековалентных взаимодействий, позволяющий быстро построить сразу две функции - $sign(\lambda_2)\rho$ и RDG. Он находится в **20 Visual study of weak interaction** и далее **1 NCI analysis**. Для этих функций можно выбрать сетку высокого качества **3 High quality grid**.

Полученные функции затем экспортируются пунктом **3 Output cube files to func1.cub and func2.cub in current folder** в два файла – **func1.cub** и **func2.cub**. Здесь **func2.cub** содержит RDG, а **func1.cub** - функцию $sign(\lambda_2)\rho$. Соответственно, в ChemCraft вначале открывается **func2.cub** и затем добавляется **func1.cub**, которая накладывается на изоповерхность **func2.cub**. Значение **Contour value** выставляется равным 0.5, а **Values range** выставляется (-0.035, 0.02).

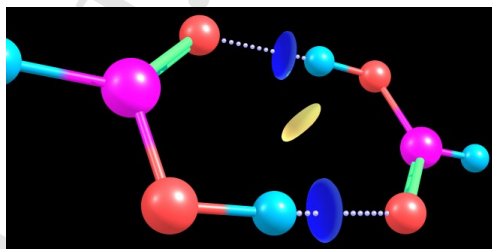


Рис. 14: RDG с функцией знака

Теперь стало видно, что помимо водородных связей, в центре

еще существует область Ван-дер-Ваальсового взаимодействия.

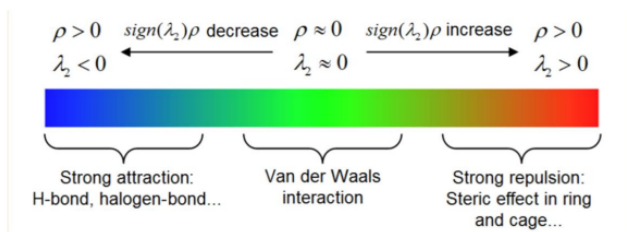


Рис. 15: Соответствие цвета и знака функции. Синим обозначены сильные взаимодействия, зеленым - ВДВ взаимодействия, красным - области стерического отталкивания

Как пример молекулы, где есть еще и области отталкивания можно привести молекулу салициловой кислоты.

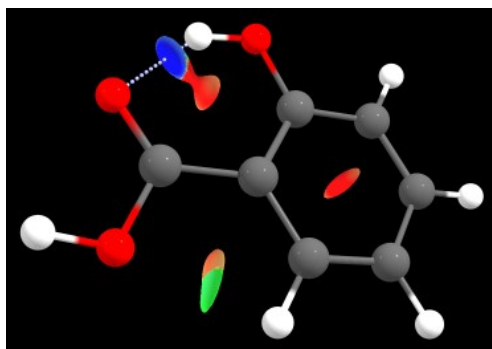


Рис. 16: Типы взаимодействия в молекуле салициловой кислоты

В бензольном кольце существует область отталкивания атомов, гидроксигруппа образует с карбонильной группой Н-связь, а между кислородом карбоксильной группы и водородом кольца существует ВДВ взаимодействие.

8.2 Ошибка заряда ядра в MultyWFN

Иногда при загрузке **.molden.input** файла в MultyWFN можно наблюдать следующую ошибку:

```
!! Warning! Warning! Warning! Warning! Warning!
Warning! Warning! Warning !!
The net charge of this system is quite large ( 27)!
Probably ECP is employed while you forgot to modify
the atomic indices in [atoms] field of the .molden
file to actual nuclear charges, in this case some analysis
results will be problematic!
Please check "Molden" part of Section 2.5 of Multiwfn
manual to understand why and how to modify the file
Press ENTER button to continue
```

Автор программы предлагает **решение**, которое мы коротко обсудим здесь. В процессе расчета для атомов тяжелее криптона используется не истинный заряд ядра, а эффективный экранированный. В связи с этим появляется так называемый ECP (Effective Core Potential).

При превращении **.gbw** файла в **.molden.input** файл программой **orca_2mkl** правильный заряд не переносится в конечный файл. Поэтому необходимо перенести его вручную (неверный заряд помечен красным).

[Molden Format]

[Title]

Molden file created by orca_2mkl for BaseName=tetrel3

[Atoms] AU

I	1	53	1.3439581714	0.0074381052
C	2	6	1.3093906050	-0.0019948749
H	3	1	-0.6438635711	-0.0200473037 ...
H	4	1	2.2909319621	-1.6821089978
H	5	1	2.2612068467	1.6925662740
Br	6	35	1.2109272891	-0.0194010801

Чтобы найти правильное значение, необходимо зайти в **.out** файл и найти там информацию по оптимизированной структуре:

```

*****
*** FINAL ENERGY EVALUATION AT THE STATIONARY POINT ***
*** (AFTER 6 CYCLES) ***
*****
:
-----
CARTESIAN COORDINATES (A.U.)
-----
NO LB      ZA      FRAG      MASS      X
0 I      25.0000*    0    126.900    1.343958
1 C       6.0000    0    12.011    1.309391
2 H       1.0000    0     1.008   -0.643864 ...
3 H       1.0000    0     1.008    2.290932
4 H       1.0000    0     1.008    2.261207
5 Br     35.0000    0     79.900    1.210927
* core charge reduced due to ECP

```

Здесь можно увидеть, что ORCA указывает исправленный заряд ядра. Все, что остается сделать - скопировать это числовое значение и вставить его вместо неправильного в `.molden.input` файле.

9 Запуск параллельных вычислений: настройка для Windows

Для сокращения времени расчёта нужно распределить расчёт между ядрами процессора (4.3). К сожалению, по какой-то причине в ORCA не предусмотрена утилита для распараллеливания процессов. Касатка пытается обратиться к **mpiexec.exe**. По умолчанию этого приложения нет в ОС Windows, поэтому выдаётся ошибка:

```
c:\Orca_run\C3H6>c:\ORCA\orca c3h6.inp > c3h6.out
"mpiexec" не является внутренней или внешней
командой, исполняемой программой или пакетным файлом.
[file orca_tools/qcmsg.cpp, line 465]:
.... aborting the run
```

Чтобы исправить ошибку, необходимо проделать следующее: для начала скачать с официального сайта Microsoft программу **Microsoft MPI (Ms-MPI)**. Далее, её необходимо правильно установить. Для этого в пути установки убираем все пробелы в названиях папок. Можно создать отдельную папку на вашем диске C.

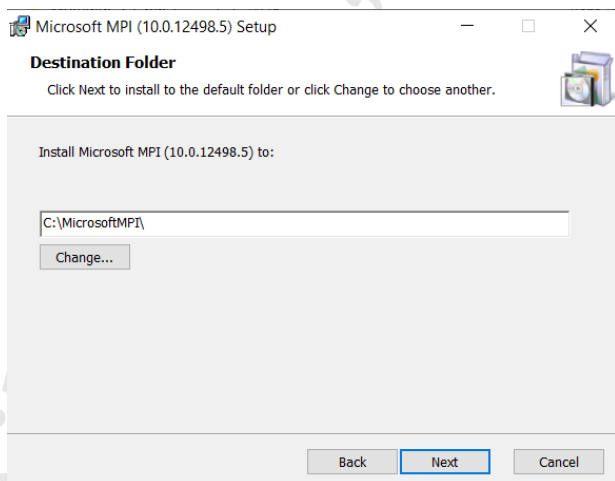


Рис. 17: Пример пути установки MS MPI

9 ЗАПУСК ПАРАЛЛЕЛЬНЫХ ВЫЧИСЛЕНИЙ: НАСТРОЙКА ДЛЯ WINDOWS

Утилита **mpirhex** находится в папке C:\MicrosoftMPI\Bin. Теперь необходимо сделать так, чтобы ORCA могла обращаться к этой утилите откуда угодно. Для этого правой кнопкой нажимаем меню **пуск**, выбираем **система**, далее - **дополнительные параметры системы**

Сопутствующие параметры

Параметры BitLocker

Диспетчер устройств

Удаленный рабочий стол

Защита системы

Дополнительные параметры системы

Переименовать этот ПК (для опытных пользователей)

Рис. 18: Что нужно выбрать после Пуск → Система

Далее выбираем **Переменные среды** → **Path**, нажимаем на **Изменить**.

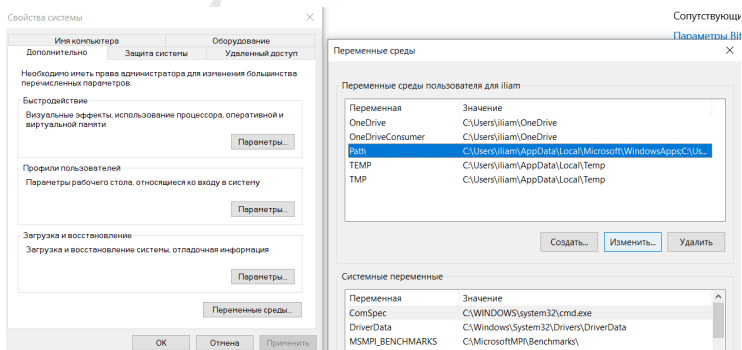


Рис. 19: Переменные среды

9 ЗАПУСК ПАРАЛЛЕЛЬНЫХ ВЫЧИСЛЕНИЙ: НАСТРОЙКА ДЛЯ WINDOWS

После этого нужно в открывшемся списке **создать** новую переменную и ввести путь к папке, где лежит **mpirhex**. В названии созданной переменной **не должно быть пробелов**, иначе, по какой-то причине, ORCA не сможет обратиться к **mpirhex**.

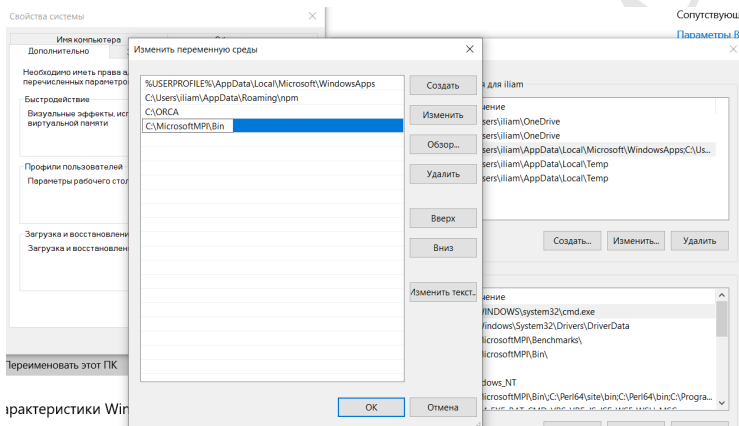


Рис. 20: Создание новой переменной

Если вы всё сделали правильно, то теперь вы сможете запускать параллельные вычисления с ORCA на Windows.