

# 계산화학실습 2:

## 계산화학을 통한 분자들의 구조 최적화

---

담당조교: 김홍석

E-mail: [khs01654@snu.ac.kr](mailto:khs01654@snu.ac.kr)

## >> Table of contents

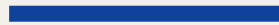
**1**      **실습 목표**

**2**      **배경 이론**

**3**      **실험 방법**

**4**      **보고서 작성 및 공지사항**

# 1



실습 목표

## Part 1 >> 실습 목표

계산화학의 기본적인 이론과  
계산과정에 대한 이해

>

'EDISON'과 'ORCA'에 대한  
이해와 사용법 학습

>

실제 계산을 통한 분자 구조  
최적화 실습

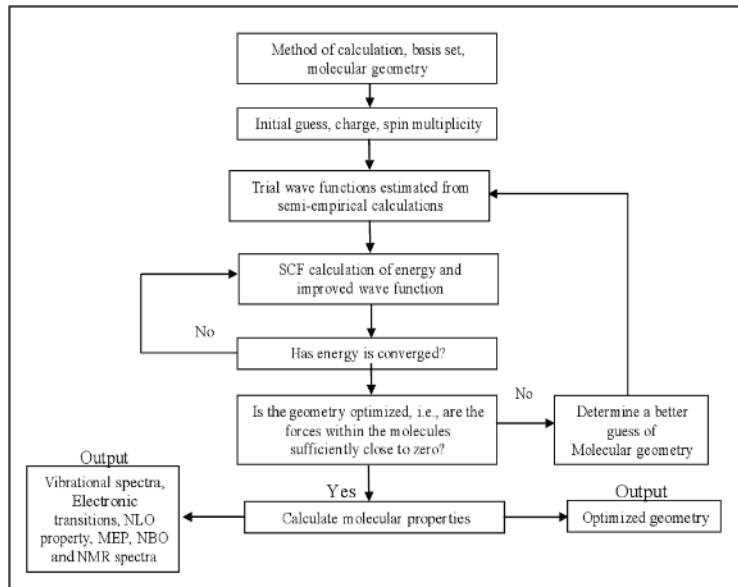
# 2

---

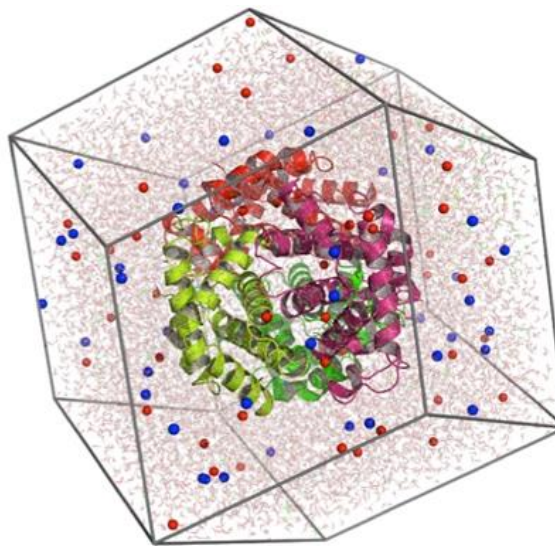
배경 이론

# Part 2 >> 배경 이론

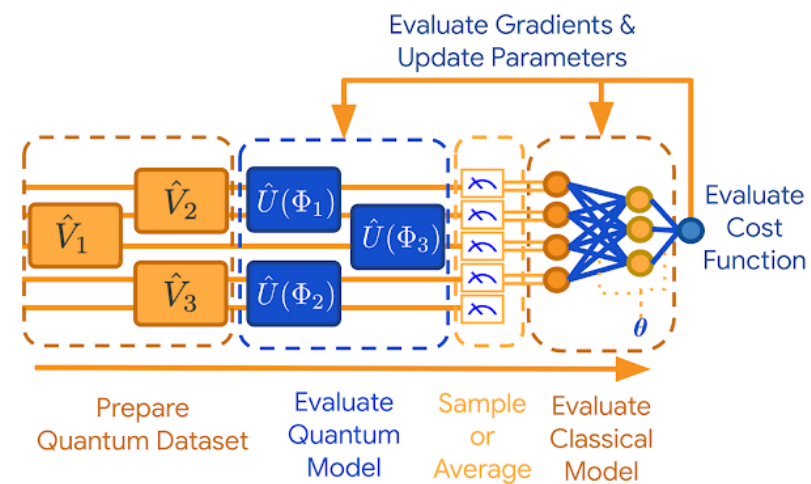
## 1 Quantum calculation, QC



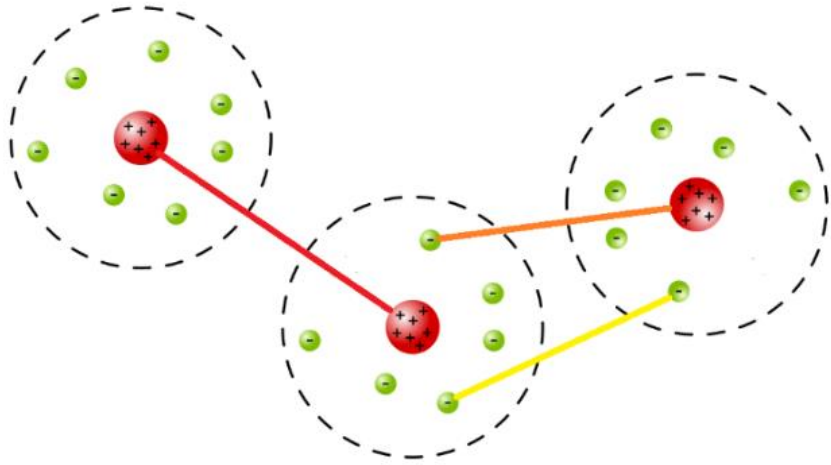
## 2 Molecular dynamics, MD



## 3 Deep learning



## Part 2 >> 배경 이론



### 양자역학을 이용한 계산

- 슈뢰딩거 방정식(Schrödinger equation)

$$\hat{H}\psi(x) = E\psi(x)$$

$\hat{H}$ 는

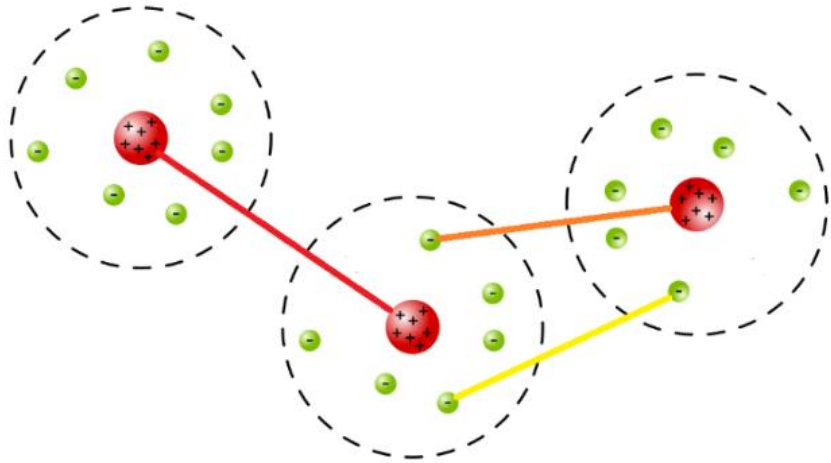
(핵의 운동에너지)+(전자의 운동에너지)+(핵-핵의 반발 에너지)  
+(핵-전자의 인력에너지)+(전자-전자의 반발 에너지)  
를 담은 전체 에너지에 대한 오퍼레이터(Operator).

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V$$

수소 원자와 같이 입자가 하나인 경우 정확한 해를 구할 수 있다.  
하지만, 3개 이상의 입자를 포함하는 더 큰 계에 대해서는  
해석적인 방법으로 풀 수 없다.

⇒ 여러 **Approximation**을 사용

## Part 2 >> 배경 이론



- **보른-오펜하이머 근사(Born-Oppenheimer approximation)**

원자핵의 질량이 전자보다 훨씬 무거우므로,  
전자에 의해 핵이 영향을 받지 않는다는 가정

BO 근사를 적용할 경우 원자핵들의 위치는 모두 고정

⇒ 핵의 운동에너지 = 0

⇒ 핵-핵의 반발 에너지 = 상수

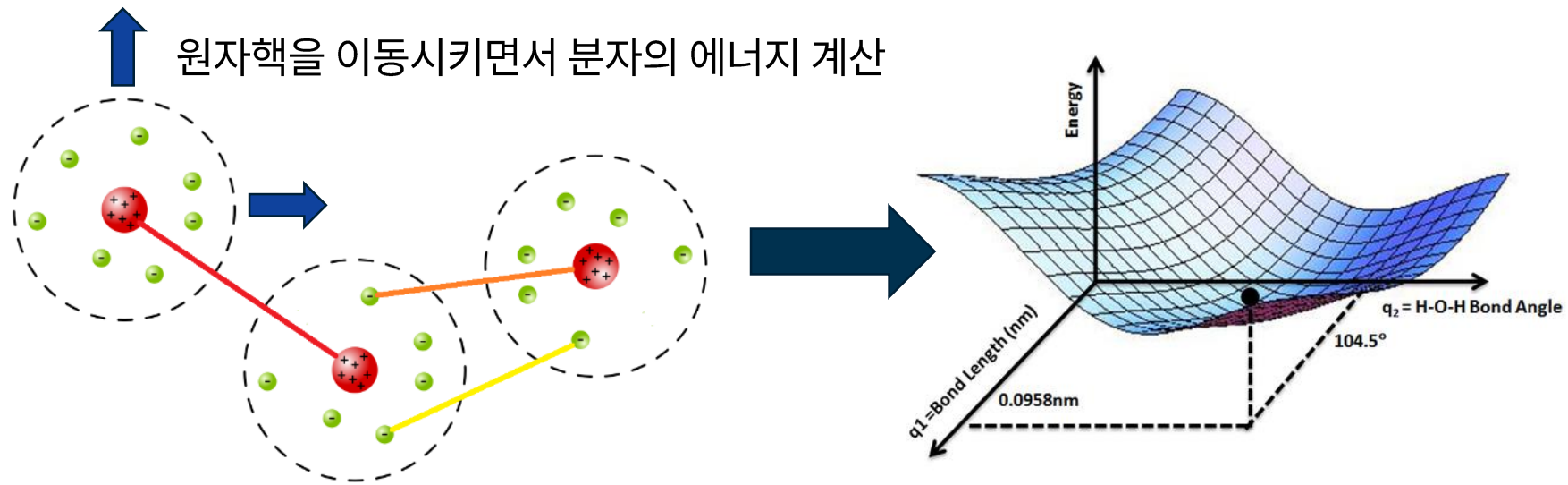
BO 근사에 의한 새로운 슈뢰딩거 방정식

$$\hat{\mathcal{H}}'\psi' = (E - (\text{상수}))\psi' = E'\psi'$$

$$\hat{H}\psi(x) = E\psi(x) \quad \rightarrow \quad \hat{H}_{el}\psi_n(\mathbf{r}) = \left[ -\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \right] \psi_n(\mathbf{r}) = E_n \psi_n(\mathbf{r})$$



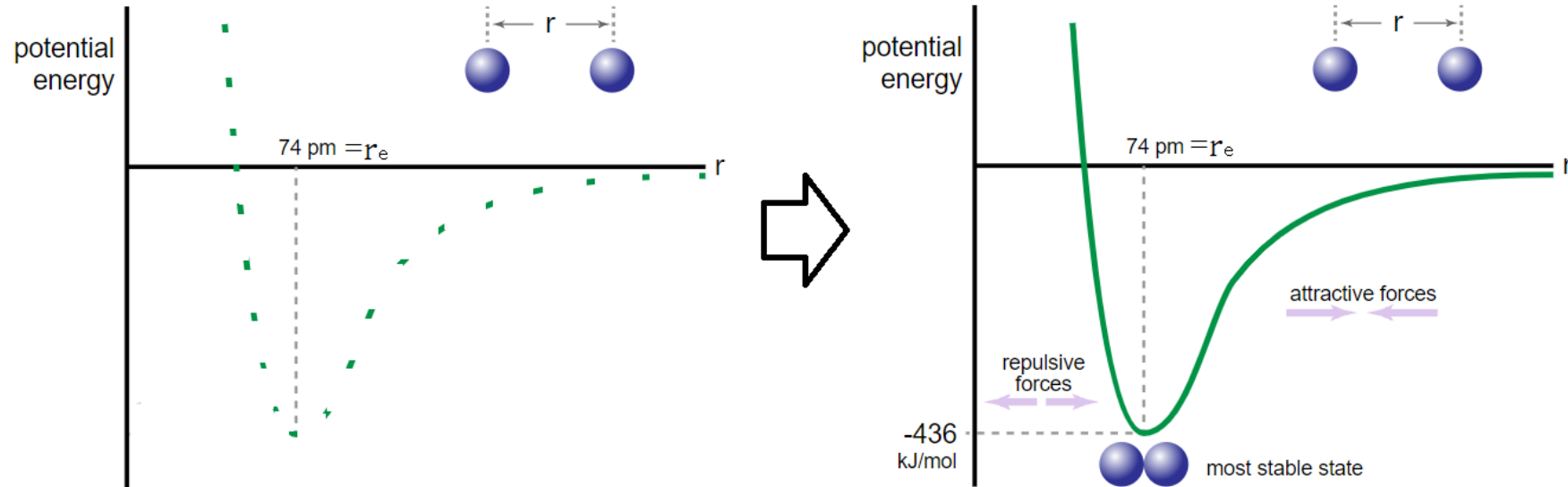
## Part 2 >> 배경 이론



원자핵의 위치에 대한 분자의 에너지(potential energy surface)를 얻는다.

## Part 2 >> 배경 이론

예시) 원자핵 사이의 거리에 따른 수소 분자( $\text{H}_2$ )의 에너지



## Part 2 >> 배경 이론

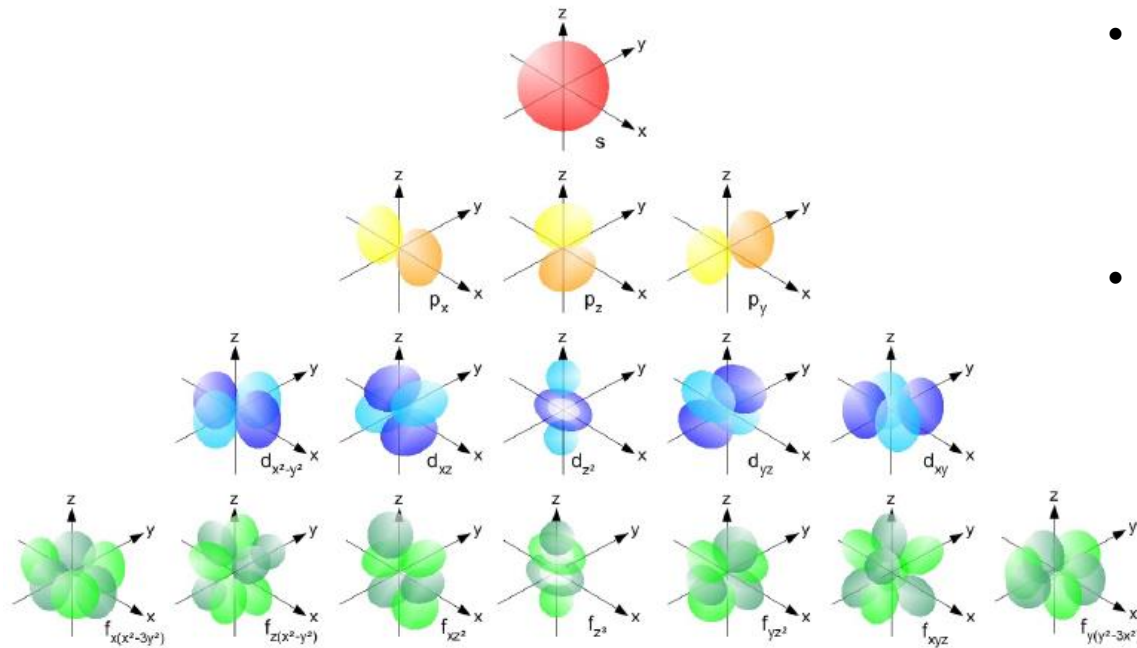
$$\hat{H}_{el}\psi_n(\mathbf{r}) = \left[ -\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \right] \psi_n(\mathbf{r}) = E_n \psi_n(\mathbf{r})$$

원자 또는 분자 내 전자들 간의 상호작용에 의해  
전자가 2개 이상인 원자와 분자에 대해서는 수학적으로 정확한 해를 구할 수 없다.

직접 풀 수 있는 경우는 전자가 1개인 경우 = 수소 원자와 같이 전자가 1개인 시스템

⇒ 또다른 **Approximation**을 사용

## Part 2 >> 배경 이론



- 원자 오비탈(Atom orbital, AO)

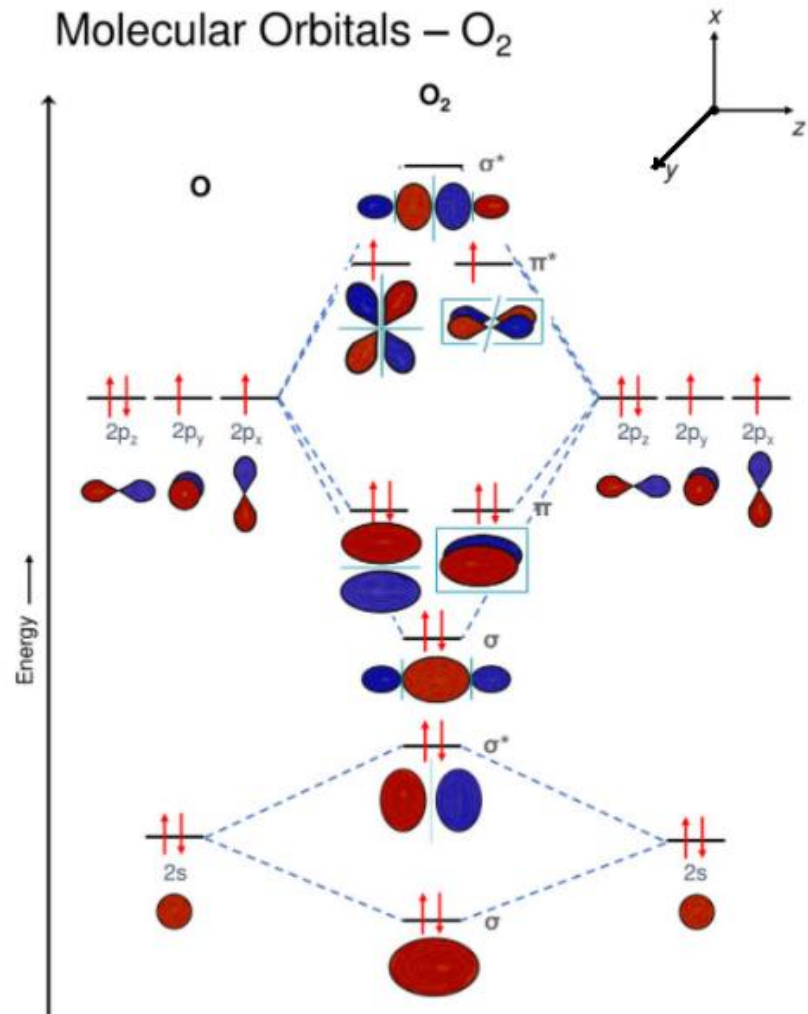
전자 한 개에 대한 파동함수 = 오비탈(Orbital)

원자 한 개에 대해 구해진 오비탈 = 원자 오비탈(Atom orbital)

- 원자 오비탈의 선형결합(Linear combination of atomic orbitals, LCAO)

원자 오비탈의 선형 결합을 통해 분자 오비탈(Molecular orbital, MO) 등 실제 시스템의 오비탈을 근사적으로 구하는 방법

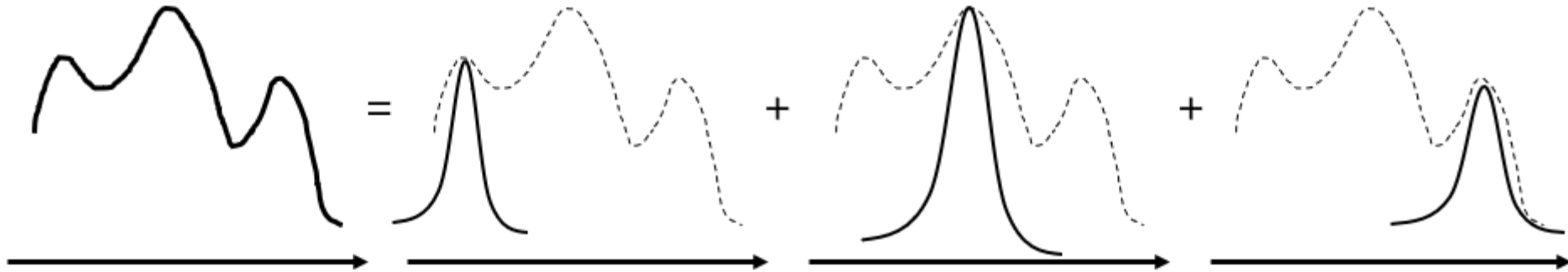
## Part 2 >> 배경 이론



예시) O<sub>2</sub> 분자의 분자 오비탈

- 산소(O)의 원자 오비탈을 basis로 하여 이들의 선형 결합(두 원자 오비탈을 빼거나 더하여)을 통해 분자 오비탈을 만들 수 있다.

## Part 2 >> 배경 이론



- **Basis function, Basis set**

원자 오비탈을 대신해 사용하는 계산이 더 간편한 함수를 사용  
오비탈을 basis function의 선형결합으로 표현한다.  
이번 실험에서는 6-31g(d) basis set을 사용함

$$\psi_i = \sum_{\nu=1}^K C_{\nu i} \phi_{\nu}$$

## Part 2 >> 배경 이론

- **Hartree-Fock method**

분자를 양자역학적으로 묘사하기 위해

슈뢰딩거 방정식을 수학적으로 풀 수 있는 형태

(closed form)로 변환

⇒ 하나의 전자의 움직임이 다른 전자들에게

미치는 상호작용은 평균적인 값(mean-field)으로

영향을 미친다는 근사

$$H_1 = F(1) = -\frac{1}{2}\nabla_1^2 + V_1^{eff}$$

$$V_1^{eff} = -\sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_1} + \sum_{j=1}^N \int d\mathbf{r}_2 \frac{|\psi_j(r_2)|^2}{r_{12}} - \sum_{j=1}^N \delta_{\sigma_i \sigma_j} \int d\mathbf{r}_2 \frac{\psi_j^*(r_2)\psi_1(r_2)}{r_{12}}$$

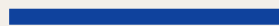
$$F(1)\psi(1) = \epsilon_1\psi(1)$$

- **Hartree-Fock-Roothaan equation**

$$FC = SC\epsilon$$

지금까지의 근사와 가정, 기저 함수 집합을 적용하여  
기저 함수들의 계수들로 이루어진 행렬로 나타낸 방정식

# 3



**실험 방법**



## Part 3 >> 실험 방법

### 1. EDISON 접속

EDISON

통합검색 앱스토어 콘텐츠/데이터 교육 ABOUT

회원가입 로그인 EDISON'S

# EDISON

## Everything for Computational Science & Engineering

THE BRIDGE TO COMPUTATIONAL SCIENCE FOR EDUCATION AND ADVANCED RESEARCH

Learn More...

### 추천 사이언스 앱

CFD

2D\_Incomp\_P

다중물류 정렬력자 기반 비압축성 Euler/N-S 유동 범용 해석 프로그램

CHEM

uChem

RHF 및 B3LYP 근사를 활용한 양자화학 계산 프로그램

CSD

SemDesk

Computational Structural Dynamics SW

NANO

gravityslingshot

중력사출을 이용한 태양계 탈출 시뮬레이션

전문분야

---

## Part 3 >> 실험 방법

### 2. EDISON 로그인

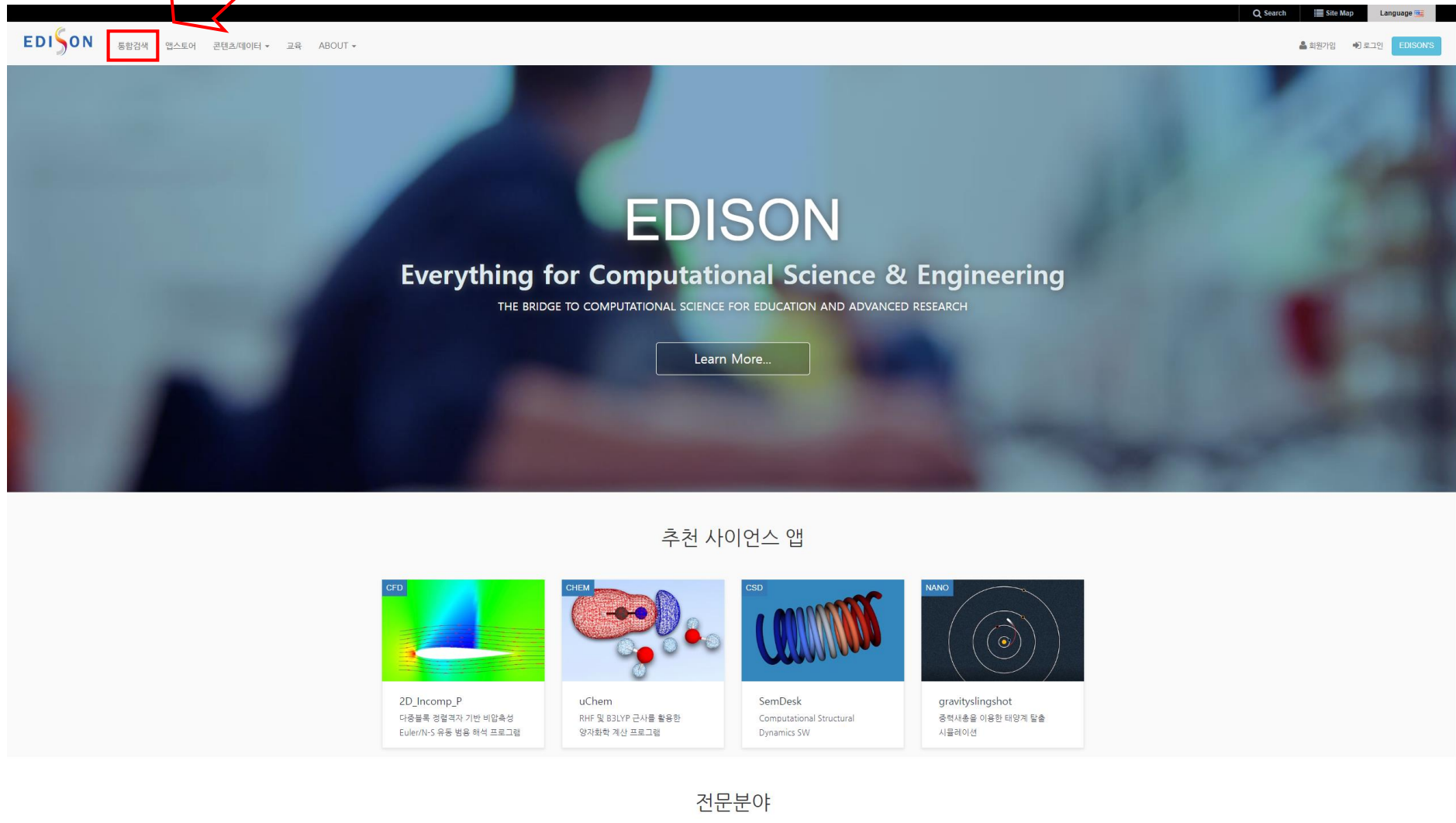
아이디: c2125 + 학번 뒤 7자리

비밀번호: ID와 동일

예시: 학번이 2023-12345인 경우 아이디와 비밀번호는 "c21252312345"

## Part 3 >> 실험 방법

### 3. ORCA 실행



## Part 3 >> 실험 방법

### 3. ORCA 실행

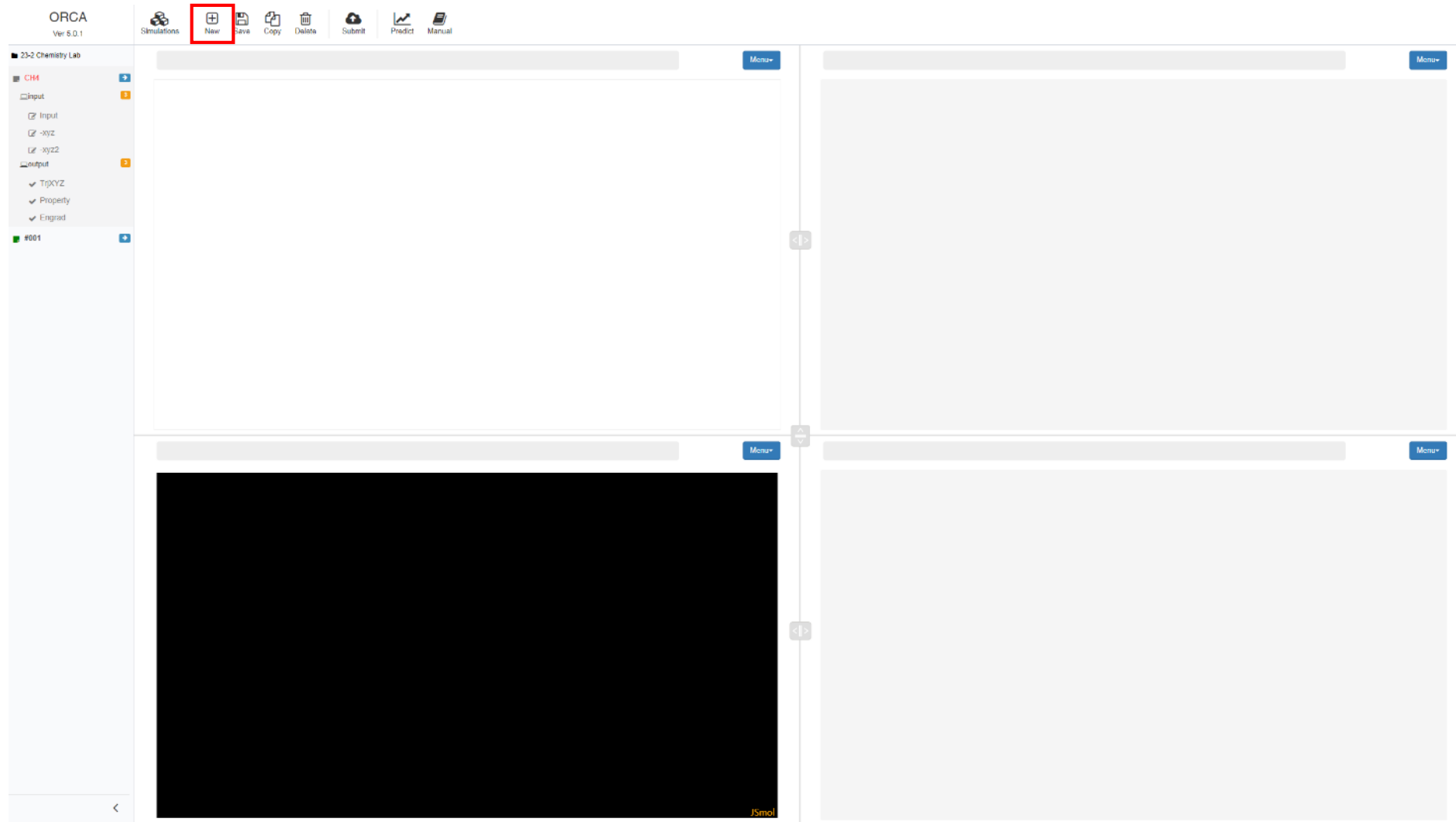
The screenshot displays the EDISON web application interface. At the top, there is a navigation bar with the EDISON logo, a search bar, and a language selector. Below this, a secondary bar contains links for '통합검색' (Integrated Search), '템플릿' (Template), '시뮬레이션' (Simulation), '콘텐츠/데이터' (Content/Data), '교육' (Education), 'ABOUT', and 'My EDISON'. A prominent message in the center of this bar reads '전체화면을 종료하려면 [F11] 을(를) 누르세요.' (To close the full screen, press [F11]).

The main content area is titled '통합검색' (Integrated Search). It features a search bar with 'ORCA' entered and highlighted by a red box. Below the search bar, a list of search results is shown. The first result is 'ORCA' with a version of '5.0.1 / 소유자 : dadak797'. To the right of this result, a 'Run' button is highlighted with a red box. A sidebar on the left lists various categories such as 'home', '전산영유체', '나노물리', '계산화학', '구조동역학', '전산설계', '전산이학', '선박유동해석', '비행공기역학', '가스터빈 블레이드', '도시환경', '전파위성', 'MQCP(모듈형 양자역학 패키지)', 'PRAGMA', 'CNN', 'CUPIID', 'WebFoam', and 'NHISS'.

At the bottom of the page, a footer contains copyright information: 'COPYRIGHT (C) 2012- KIST. ALL RIGHTS RESERVED.' and '개인정보처리방침' (Privacy Policy). It also includes logos for KIST, KRISS, and other research institutions, along with the email address 'edison@kist.re.kr'.

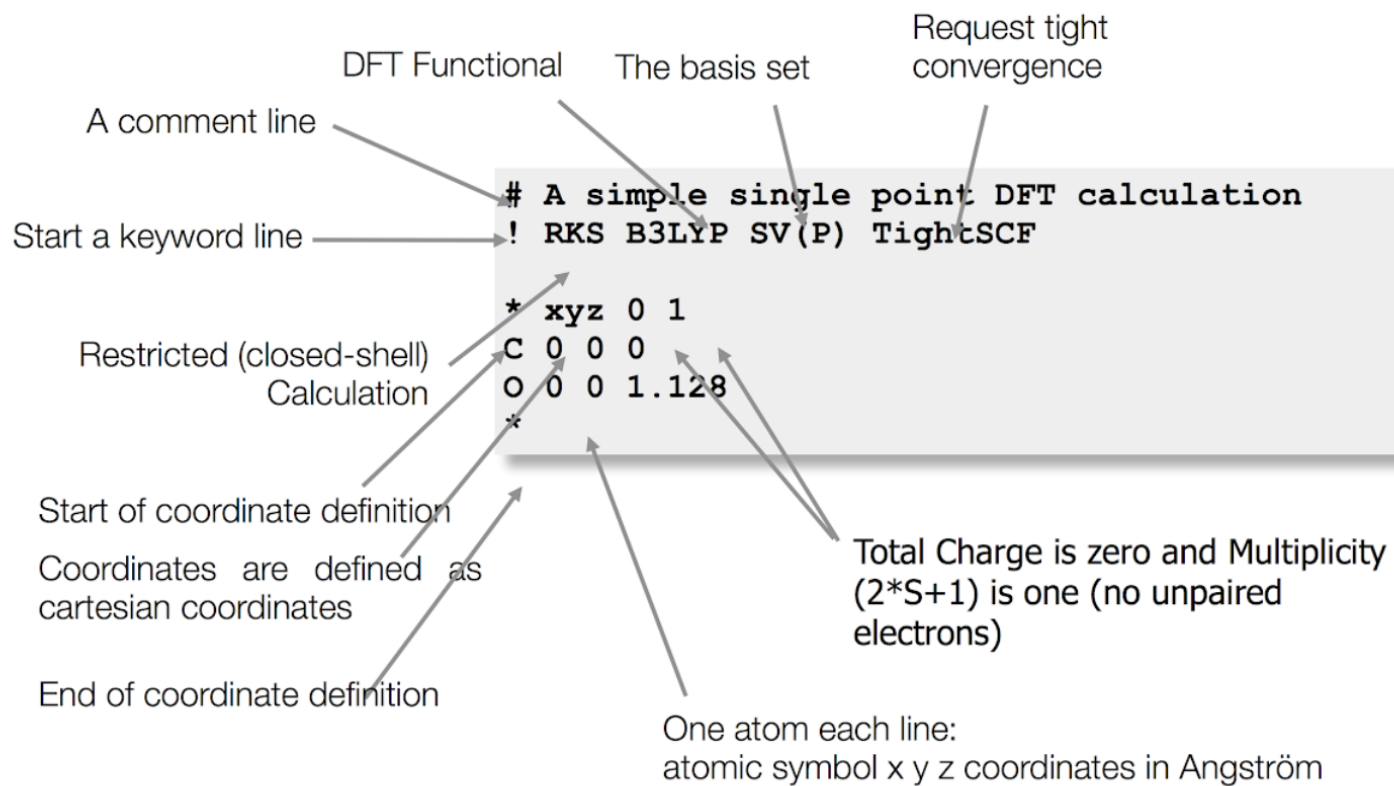
## Part 3 >> 실험 방법

### 3. ORCA 실행



## Part 3 >> 실험 방법

### 4. Input file 만들기

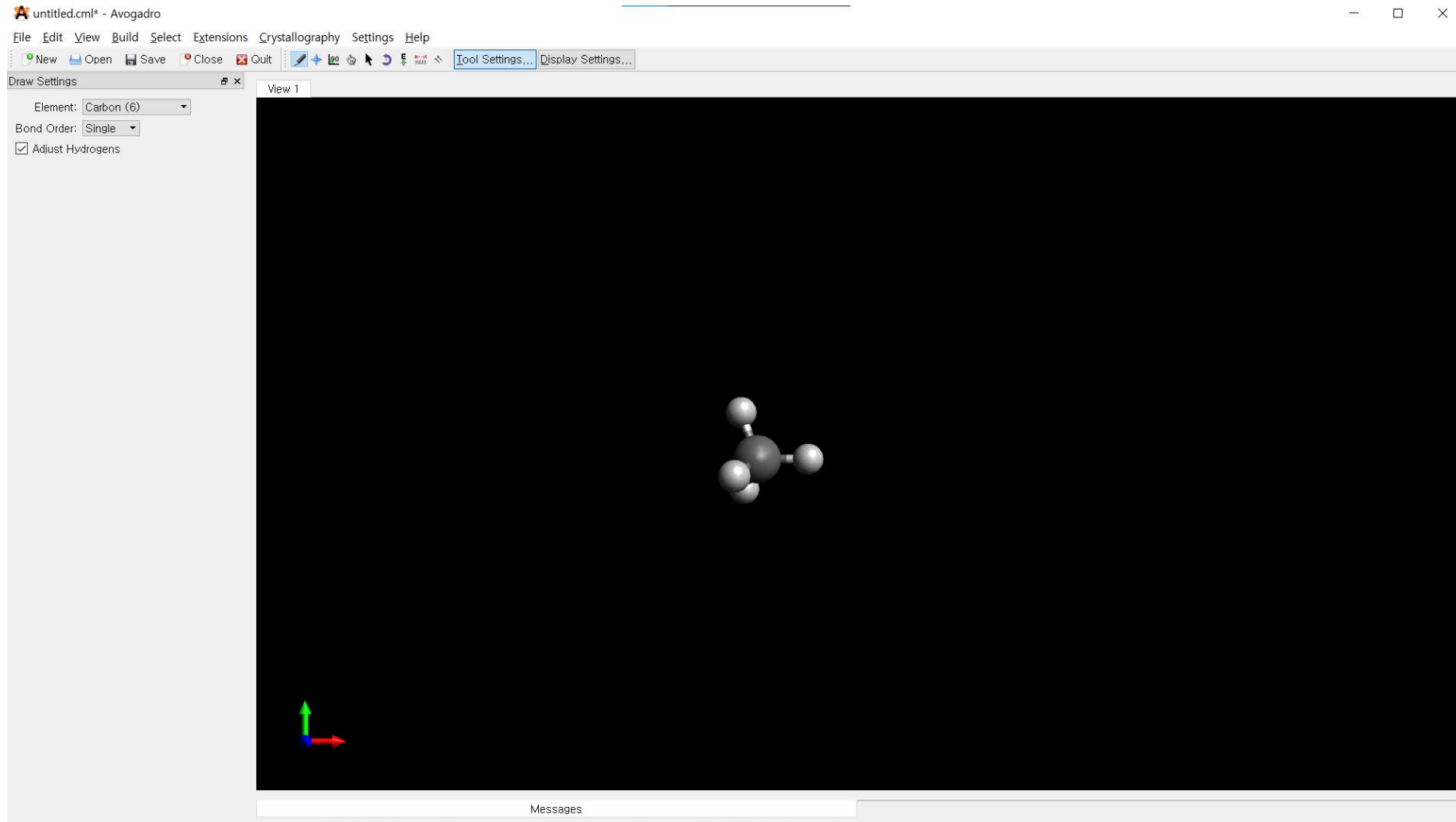


[Avogadro Download link](#)

[MSVCP100.dll 오류 발생 시](#)

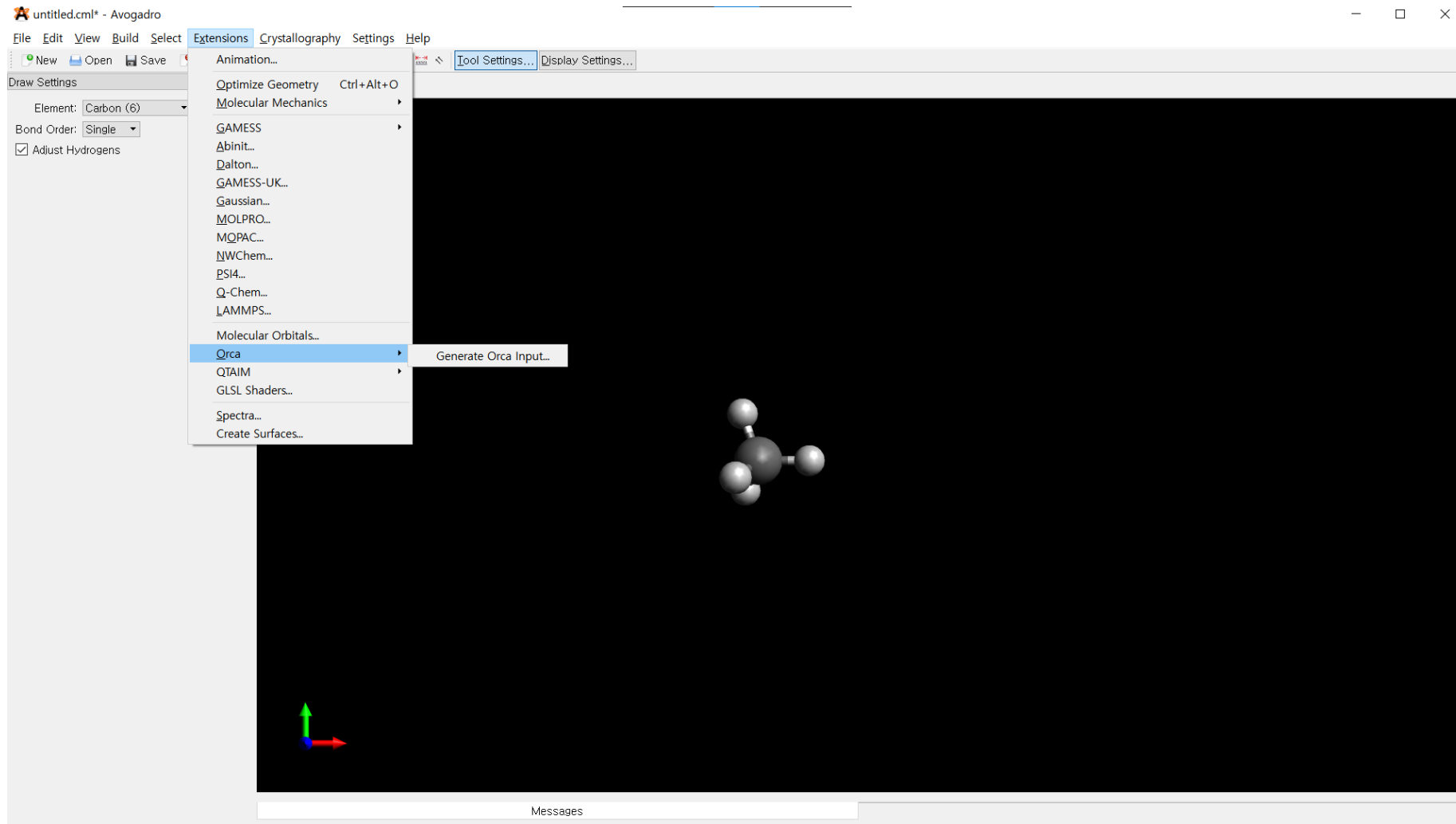
## Part 3 >> 실험 방법

### 4. Input file 만들기



## Part 3 >> 실험 방법

### 4. Input file 만들기





## Part 3 >> 실험 방법

### 4. Input file 만들기

The image shows the 'Orca Input Parameters' dialog box with the 'Basic' tab selected. The 'Calculation' dropdown is set to 'Geometry Optimization'. The 'Method' is 'RHF', 'Basis set' is 'def2-SVP', 'Charge' is '0', and 'Format' is 'Cartesian'. The 'Multiplicity' is '1'. The 'Comment' field contains 'CH4\_input'. The preview window shows the generated ORCA input file, with the line '! HF OPT 6-31g(d) LargePrint' highlighted. The 'Generate...' button is also highlighted.

Orca Input Parameters

Basic Advanced

Comment CH4\_input

Calculation Geometry Optimization

Method RHF Basis set def2-SVP

Charge 0 Multiplicity 1

Format Cartesian

```
# avogadro generated ORCA input file
# Basic Mode
# CH4_input
! HF OPT 6-31g(d) LargePrint

* xyz 0 1
C -2.09511 -0.32242 0.00000
H -1.02511 -0.32242 0.00000
H -2.45177 0.66719 -0.19583
H -2.45178 -0.64764 0.95495
H -2.45178 -0.98683 -0.75912
*
```

Hide Preview Reset Generate... Close

## Part 3 >> 실험 방법

### 4. Input file 만들기

The screenshot displays the ORCA 5.0.1 web interface. On the left, a sidebar shows a project tree for '23-2 Chemistry Lab' with a sub-project 'CH4'. Under 'CH4', there are folders for 'Input', 'Output', and 'Properties'. The 'Input' folder is selected, showing a file named 'Input'. The main area is divided into two panes. The top pane shows the input file content, which is a text-based ORCA input file. The bottom pane is a large black rectangle, likely a placeholder for a molecular structure visualization. The top toolbar includes icons for 'Simulations', 'New', 'Save', 'Copy', 'Delete', 'Submit' (highlighted with a red box), 'Predict', and 'Manual'. The 'Submit' icon is a cloud with an upward arrow. The bottom toolbar includes a 'Menu' button and a 'JSmol' logo.

ORCA  
Ver 5.0.1

Simulations New Save Copy Delete Submit Predict Manual

23-2 Chemistry Lab

CH4

Input

Input

-xyz

-xyz2

Output

TrjXYZ

Property

Engrad

#001

```
# avogadro generated ORCA file
# CH4 | Geometry Optimization | HF/6-31G(d)
! Opt HF 6-31G(d) LargePrint

$auxcore 16384

$pal
nprocs 1
end

* xyz 0 1
C -2.663095 0.874000 -0.000000
H -3.598216 0.969522 -0.557206
H -2.642463 1.595520 0.798963
H -2.615912 -0.116118 0.402916
H -1.824748 1.037075 -0.644582
*
```

Menu

Menu

Menu

Menu

JSmol

## Part 3 >> 실험 방법

### 4. Input file 만들기

ORCA Ver 5.0.1

Simulations New Copy Delete Log **Download** Open Data Predict Manual

23-2 Chemistry Lab

CH4

#001

ch4.inp

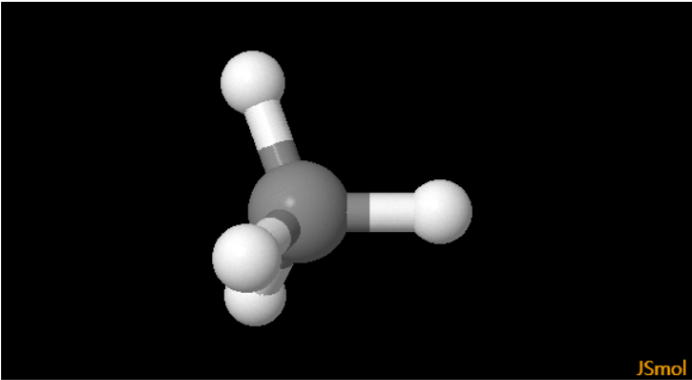
```
# avogadro generated ORCA input file
# Basic Mode
# CH4_input
! HF OPT 6-31g(d) LargePrint

* xyz 0 1
C      -2.09511      -0.32242      0.00000
H      -1.02511      -0.32242      0.00000
H      -2.45177      0.66719      -0.19583
H      -2.45178      -0.64764      0.95495
H      -2.45178      -0.98683      -0.75912
*
```

result\_property.txt

```
----- !PROPERTIES! -----
#
$ SCF_Energy
description: The SCF energy
geom. index: 1
prop. index: 1
SCF Energy: -40.1943049834
#
$ SCF_Energy
description: The SCF energy
geom. index: 2
prop. index: 1
SCF Energy: -40.1948399404
#
$ SCF_Energy
description: The SCF energy
geom. index: 3
```

result\_trj.xyz



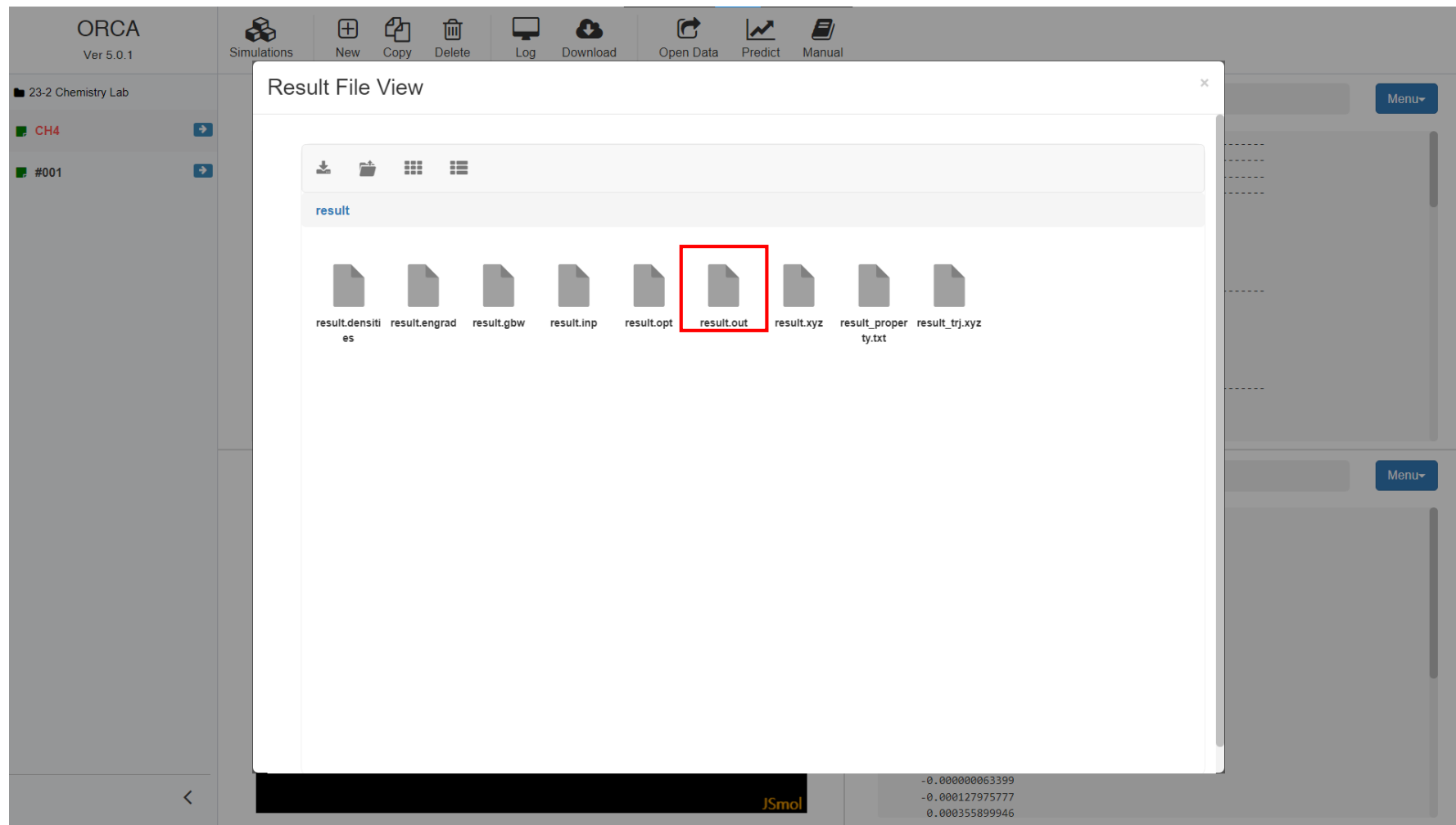
JSmol

result.engrad

```
#
# Number of atoms
#
5
#
# The current total energy in Eh
#
-40.194840702398
#
# The current gradient in Eh/bohr
#
-0.000000102899
0.000000802211
0.000000014590
0.000384784155
0.000000058514
-0.000000063399
-0.000127975777
0.000355899946
```

## Part 3 >> 실험 방법

### 5. 결과 분석



## Part 3 >> 실험 방법

### 5. 결과 분석

result.out\* - Avogadro

File Edit View Build Select Extensions Crystallography Settings Help

New View Duplicate View Detach View Close View Center Align View To Axes Full Screen Mode Esc Reset Display Types Set Background Color... Projection Display Axes Debug Information Use Quick Render All Molecules in File... Crystal View Options... Properties

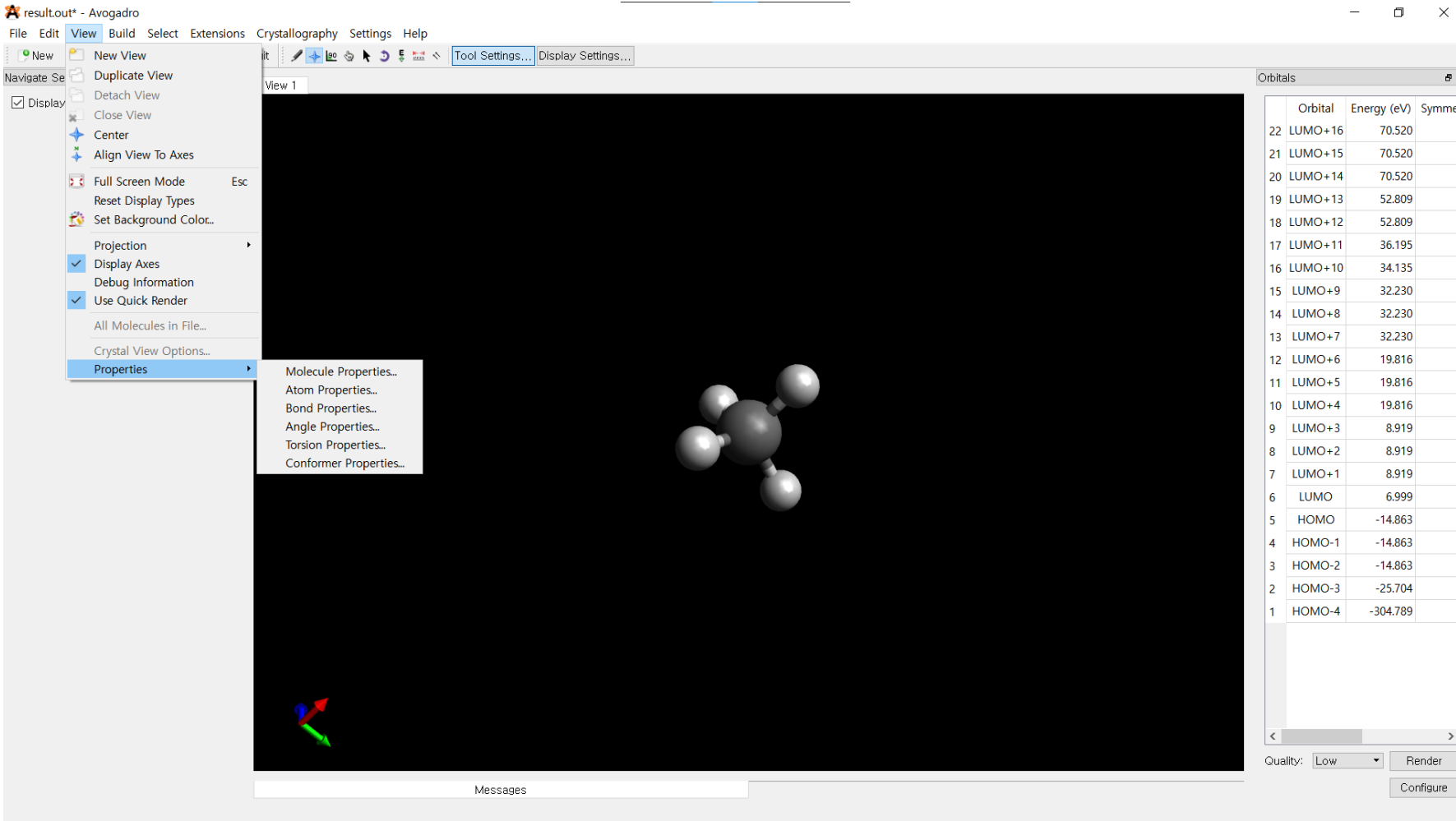
Molecule Properties... Atom Properties... Bond Properties... Angle Properties... Torsion Properties... Conformer Properties...

Orbitals

	Orbital	Energy (eV)	Symmetry
22	LUMO+16	70.520	
21	LUMO+15	70.520	
20	LUMO+14	70.520	
19	LUMO+13	52.809	
18	LUMO+12	52.809	
17	LUMO+11	36.195	
16	LUMO+10	34.135	
15	LUMO+9	32.230	
14	LUMO+8	32.230	
13	LUMO+7	32.230	
12	LUMO+6	19.816	
11	LUMO+5	19.816	
10	LUMO+4	19.816	
9	LUMO+3	8.919	
8	LUMO+2	8.919	
7	LUMO+1	8.919	
6	LUMO	6.999	
5	HOMO	-14.863	
4	HOMO-1	-14.863	
3	HOMO-2	-14.863	
2	HOMO-3	-25.704	
1	HOMO-4	-304.789	

Quality: Low Render Configure

Messages



---

## Part 3 >> 실험 방법

- 실습진행

단분자  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CH}_4$  세 가지 분자들의 구조를 최적화하고 안정한 분자 구조와 결합에 대하여 알아본다.

# 4



보고서 작성 및 공지사항

---

## Part 4 >> 보고서 작성 및 공지사항

- 두 가지 과제의 답을 모두 결과보고서에 포함하여 제출한다.
- 실습에 대한 주요 정보들과 결론을 담은 Abstract를 포함해 작성해야 한다.
- 결과 분석에 필요한 정보만 출력 파일에서 찾아 정리해서 싣도록 한다.
- 기타 정보나 그림, 표 등을 싣고 싶은데 보고서 분량 제한을 넘어서면

보고서 뒤에 'Supporting information' 단락을 만들 수도 있다.

**나머지 보고서 관련 사항들은 오리엔테이션 자료 참고**



## Part 4 >> 보고서 작성 및 공지사항

### • 과제

1.  $\text{H}_2\text{O}$ 의 분자구조 최적화를 진행할 때, 분자 내에서 고려해야할 상호작용은 몇 개가 있는지 생각해보기

(한 분자 내의 electrons, nucleus 입자들만 고려).

Hartree-Fock method를 사용할 때, 위 상호작용 중 어떤 것들이 어떠한 형태로 근사되는지

복습해보고, 이러한 근사 방법에 의한 limitation을 줄일 수 있는 방법들을 조사해보기

2.  $\text{CF}_4$ ,  $\text{NF}_3$ ,  $\text{OF}_2$  분자의 기하구조를 예측하고,

Geometry Optimization 계산결과와 일치하는지 확인하고 결과를  $\text{CH}_4$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ 와 비교하기

---

## Part 4 >> Q&A

수업 이후 문의 사항이 있다면 이메일(**khs01654@snu.ac.kr**)로 문의 부탁드립니다.

질문에 대한 답변은 eTL에 공유될 수 있습니다.

**Q&A**