

диапазоне $0^\circ < \theta < 180^\circ$. Торсионные углы могут принимать любое значение.

Как видно из рисунка, величина r находится из расстояния между задаваемым атомом 4 и базисным атомом 1, валентный угол θ – угол между атомами 4, 1 и 2 с вершиной на базисном атоме 1, торсионный угол φ – это угол между плоскостями 4, 1, 2 и 1, 2, 3, т.е. угол между перпендикулярами к базовой оси, опущенными из одной точки в обе плоскости. Формат каждой строки, описывающей атом, имеет вид

ATOM [n] atom1 atom2 atom3 [format –code].

Здесь n – дополнительный параметр, связанный с замораживающимися (freezing) атомами во время оптимизации,

atom1, *atom2*, *atom3* – метки для ранее указанных атомов, которые будут использоваться, чтобы определить положение текущих атомов,

Положение данного *ATOM* атома определяют, задавая длину связи r , как расстояние от *ATOM* к *atom1*, валентный угол θ , есть угол образованный линией соединяющей *ATOM* и *atom1*, и линией соединяющей *atom1* и *atom2*, торсионный угол φ – угол, образованный линией соединяющей *atom2* и *atom3* с плоскостью, образованной *ATOM* (данным атомом), *atom1* и *atom2*.

Дополнительный параметр код формата *format –code* определяет формат входа Z-матрицы. Его использование необходимо только тогда, когда рассчитывается молекулярная система, разделенная двумя или тремя слоями, каждый из которых обрабатывается разными химическими моделями (вычисления ONIOM).

Если используется символ элемента для обозначения *ATOM*, то он может сопровождаться другими алфавитно-цифровыми характеристиками, чтобы создать метку идентификации для атома. Обычно за названием элемента следует целое число идентификации: C1, C2, C3, и т. д.

Рассмотрим спецификацию молекулы этана C_2H_6

0	1			0,1
C	0.00	0.00	0.00	C1
C	0.00	0.00	1.52	C2, C1, 1.5
H	1.02	0.00	-0.39	H3, C1, 1.1, C2, 111.2
H	-0.51	-0.88	-0.39	H4, C1, 1.1, C2, 111.2, H3, 120.
H	-0.51	0.88	-0.39	H5, C1, 1.1, C2, 111.2, H3, -120.
H	-1.02	0.00	1.92	H6, C2, 1.1, C1, 111.2, H3, 180.



МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

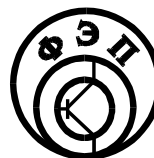
ГОСУДАРСТВЕННОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ ЮЖНОГО
ФЕДЕРАЛЬНОГО УНИВЕРСИТЕТА В Г.ТАГАНРОГЕ

КАФЕДРА ТЕХНОЛОГИИ МИКРО- И НАНОЭЛЕКТОННОЙ
АППАРАТУРЫ

Серба П.В.
Мирошниченко С.П.
Блинов Ю.Ф.

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ В ПРОГРАММЕ GAUSSIAN

УЧЕБНОЕ ПОСОБИЕ ПО КУРСУ
«ФИЗИКА НИЗКОРАЗМЕРНЫХ
СТРУКТУР»



Таганрог 2012

Составители: П.В.Серба, С.П. Мирошниченко, Ю.Ф. Блинов

Квантово-химические расчеты в программе GAUSSIAN по курсу «Физика низкоразмерных структур». Таганрог: Изд-во ТТИ ЮФУ, 2012, 100 с.

Табл.5. Ил.7. Библиогр.: 14 назв.

В учебном пособии рассматривается квантово-химический программный пакет Gaussian, его структура и задачи, решаемые этим пакетом. Пособие предназначено для изучения в курсе «Физика низкоразмерных структур» студентами специальностей 210100 и 210600, а также может быть полезно магистрантам, аспирантам и научным сотрудникам специализирующихся в области химии, физике и материаловедения.

Рецензент Е. Т. Замков, кандидат технических наук, доцент кафедры КЭС, ТТИ ЮФУ

Остальные строки в спецификации молекулы задают тип элемента и положение ядер для каждого атома в молекуле. Наиболее общий формат для строки:

*Символ элемента [-Тип атома [-Заряд]] [(параметр=значение [, ...])]
Координаты атома*

Каждая строка содержит символ элемента, и дополнительно могут указываться молекулярно-механические параметры атома. Остальная часть строки содержит информацию о местоположении атома, как в Декартовых координатах, так и с помощью Z-матрицы.

Декартовы координаты являются наиболее простым способом определения строения молекулы, и состоит в указании декартовых координат x , y , и z для каждого атома молекулы. В этом случае формат каждой строки, описывающей атом, имеет вид

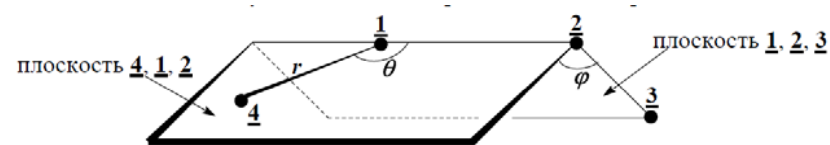
АТОМ X Y Z

здесь

АТОМ - символьное обозначение данного атома или атомный номер,

X, *Y*, *Z* - набор декартовых координат.

Z-матрица – это формализованный способ расстановки атомов, образующих молекулу, в трехмерном пространстве. Кроме того, такое представление называют также внутренними координатами (internal coordinates). Это представление определяет каждый атом системы через атомный номер, длину связи, валентный угол и двугранный (торсионный) угол. Под связью подразумевается вектор, направленный от одного атома к другому. Любые три атома, положение которых было определено ранее, называют базисными или реперными, причем первый базисный атом принимается за центр полярной системы координат, второй базисный атом задает базовую ось, а третий базисный атом – базовую плоскость полярной системы координат.



Для однозначного определения положения атома 4 в пространстве необходимо определить совокупность трех координат: длину связи r , валентный угол θ и торсионного угла ϕ . Валентные углы должны быть в

Например, для расчета молекулы воды исходный файл-задание water.com имеет вид

#T HF/6-31G(d,p) Opt	Спецификация задачи
Water molecule geometry optimisation HF with 6-31G** basis set	Заголовок задачи
0 1	Заряд и мультиплетность
O H 1 R H 1 R 2 A	Z-матрица
R 0.95 A 106.2	Переменные Z-матрицы

2.3. Спецификация молекулы

Положения ядер электронов α - и β - спина могут быть определены как с помощью Z-матрицы, так и в декартовых координатах, или их сочетанием.

Первая строка раздела спецификации молекулы определяет чистый электрический заряд (подписанное целое число) и мультиплетность спина (положительное целое число). Мультиплетность рассчитывается по формуле

$$M = \left(2 \sum_{n=1}^N s + 1 \right)$$

Здесь N - число электронов в молекуле, s - спиновое квантовое число каждого электрона. Так как большинство электронов в молекулах спарено, то для большинства веществ в основном состоянии характерен нулевой суммарный спин, то есть $M = 1$ (синглетное) состояние. При возбуждении молекулы один из электронов переходит в возбужденное состояние, т.е. на более высокий энергетический уровень. При этом мультиплетность может либо не меняться, если не меняется взаимная ориентация спинов, либо меняется, когда взаимная ориентация спинов изменяется. Например, из основного синглетного состояния молекула может перейти в возбужденное синглетное или триплетное ($M = 3$) состояние.

Таким образом, для нейтральной молекулы в синглетном состоянии, вводится 0 1. Для аниона, следует использовать -1 2.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....0

ШИБКА! ЗАКЛАДКА НЕ ОПРЕДЕЛЕНА.

1. ОСНОВЫ КВАНТОВОЙ ХИМИИ.....5

1.1. Общие сведения.....5

1.2. Метод валентных связей.....15

1.3. Метод молекулярных орбиталей.....18

1.4. Методы теории функционала плотности.....20

1.5. Полуэмпирические методы.....22

1.6. Метод молекулярной механики.....27

2. ПРОГРАММА КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИХ РАСЧЕТОВ

GAUSSIAN29

2.1. Структура программы.....29

2.2. Ввод исходных данных для квантово-химических расчетов.....36

2.3. Спецификация молекулы.....38

2.4. Схема работы квантово-химической программы GAUSSIAN.....44

3. РАСЧЕТЫ В GAUSSIAN.....61

3.1. Оптимизация геометрии

молекулы.....**Ошибка! Закладка не определена.**

3.2. Анализ заселенностей по Малликену.....65

3.3. Сканирование поверхности потенциальной энергии.....74

3.4. Исследование химических реакций.....77

3.5. Вычисление энтальпии реакции и энергии Гиббса.....89

3.6. Волновые функции атомных орбиталей.....91

4. НАСТРОЙКИ И УТИЛИТЫ.....94

4.1. Резюме команд *Link 0*.....94

4.2. Установка нестандартного пути вычислений.....95

ВВЕДЕНИЕ

Квантово-химический программный пакет Gaussian предназначен для расчета структуры и свойств молекулярных систем, как в газофазном, так и конденсированном состоянии. Был разработан Дж. Поплом и его исследовательской группой. За разработку вычислительных методов квантовой химии Дж. Попл был награжден Нобелевской премией в 1998. В плане предоставляемых возможностей пакет Gaussian является одним из самых мощных и позволяет решать широкий круг задач, связанных с химией, физикой конденсированного состояния, квантовой механики. Для эффективного использования пакета пользователю необходимо знать как квантовую механику и квантовую химию, так и структуру, и методы управления этой программой. В данном пособии изложены основы квантовой химии, описание работы и запуска пакета, и решаемые задачи. Поскольку программа Gaussian поддерживается на большинстве современных платформ, то авторы ограничились рассмотрением input-файла для запуска задачи. Кроме того не все базисы (basic set) и методы были рассмотрены. В связи с этим, читателю рекомендуется пользоваться, как библиографическим списком, приведенном в конце пособия, так и презентациями «Introduction to Gaussian 03», «Chemistry 6440/7440 Geometry optimization», «Основы функционирования квантово-химических программных пакетов», которые ввиду отсутствия выходных данных не были помещены в библиографический список, но могут быть найдены в интернете.

Авторы надеются, что пособие также окажется полезным магистрантам, аспирантам и научным сотрудникам, специализирующихся в области химии, физике и материаловедения.

Директивы препроцессора	Команды этого раздела включают настройку динамической памяти и определение числа процессоров, которые будут использоваться в параллельном выполнении.
Спецификация задачи	Начинается со знака (#). Альтернативными формами могут быть: <ul style="list-style-type: none"> • #N — обычный вывод результатов (используется по умолчанию) • #P — вывод дополнительной информации. Сообщения о начале и конце работы каждого линка, позволяющее систематизировать машинно-зависимую информацию (включая данные о времени выполнения), и информацию о сходимости CCP (SCF). • #T вывод на печать наиболее существенной информации и результатов. • В спецификацию задачи входят: • Метод расчета и атомный базисный набор (по умолчанию используется HF/STO-3G SP) • Тип решаемой задачи • Задание параметров различных процедур программы (критерии сходимости процедур SCF и оптимизации, выбор конкретных алгоритмов и т. д.) <p>Возможен выбор одного из встроенных наборов, либо задание своего собственного, либо комбинация этих двух способов. Далее следует пустая строка</p>
Заголовок задачи	Содержит информацию для идентификации задания
Спецификация молекулы	В спецификацию молекулы входят: <ul style="list-style-type: none"> • Заряд молекулы и ее мультиплетность • Начальная геометрия молекулы
Дополнительные разделы	Могут быть включены различные дополнительные задания.

Каждый раздел заканчивается пустой строкой.

нестабильность.

Оверлей 10 состоит из двух линков — 1001 и 1002, которые рассчитывают производные от энергии корреляционных поправок в приближениях МП2 и КВ для оптимизации геометрии с учетом корреляции.

L1002	<i>Iteratively solves the CPHF equations; computes various properties (including NMR)</i> <i>Итерационное решение CPHF уравнений, вычисление различных свойств</i>
L1003	<i>Iteratively solves the CP-MCSCF equations</i> <i>Итерационное решение CP-MCSCF уравнений</i>
L1014	<i>Computes analytic CI-Singles second derivatives</i> <i>Численный анализ вторых производных</i>

Оверлей 11

L1101	<i>Computes 1-electron integral derivatives</i> <i>Вычисление производных одноэлектронных интегралов</i>
L1102	<i>Computes dipole derivative integrals</i> <i>Вычисление производных дипольных интегралов</i>
L1110	<i>2-electron integral derivative contribution to Fx</i> <i>Вклад производной двухэлектронного интеграла в Fx</i>
L1111	<i>2 PDM and post-SCF derivatives</i> <i>2 PDM и последующие ССП производные</i>
L1112	<i>MP2 second derivatives</i> <i>MP2 вторые производные</i>

Оверлей 99 — это последний оверлей, который вызывается при работе программы. Он производит разгрузку компьютера, которая автоматически не осуществляется, записывает результаты успешного расчета в архив и заканчивает работу одной из многочисленных цитат, содержащихся в тексте программы.

L9999	<i>Finalizes calculation and output</i> <i>Завершение вычислений</i>
-------	---

2.2. Ввод исходных данных для квантовохимических расчетов

Программа Gaussian может управляться в последовательном или параллельном режиме. Для ввода исходных данных составляют файл задания. Файл-задание состоит главным образом из спецификации задачи и спецификации молекулы. Файл-задание состоит из разделов показанных ниже

1. ОСНОВЫ КВАНТОВОЙ ХИМИИ

1.1. Общие сведения

Квантовая химия – раздел теоретической химии, в котором строение и свойства химических соединений, их взаимодействие и превращения в химических реакциях рассматриваются на основе представлений и с помощью методов квантовой механики. Используя методы квантовой химии можно описать электронное строение, спектры и другие свойства атомов.

Для решения этих задач рассматривают уравнение Шредингера для многоатомной системы. Гамильтониан многоэлектронного атома с n

электронами и зарядом ядра Z имеет вид

$$H = \sum_{i=1}^n T_i + \sum_{i=1}^n V_{Zi} + \sum_{i,j}^n \sum_{i \neq j} V_{ij}, \quad (1.1)$$

здесь: T_i - кинетическая энергия электронов; V_{Zi} - потенциальная энергия взаимодействия электрона с ядром; V_{ij} - потенциальная энергия взаимодействия электронов между собой.

Полная энергия атома определяется из выражения

$$E = \int \Psi H \Psi^* d\tau. \quad (1.2)$$

Здесь волновая функция является определителем Слэтера

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(1) & \varphi_1(2) & \cdots & \varphi_1(n) \\ \varphi_2(1) & \varphi_2(2) & \cdots & \varphi_2(n) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \varphi_n(1) & \varphi_n(2) & \cdots & \varphi_n(n) \end{vmatrix}. \quad (1.3)$$

Подставляя (1.3) в (1.2) и выполнив интегрирование, получим формулу для полной энергии атома

$$E = 2 \sum_{i=1}^n H_i + \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n (2I_{ij} - K_{ij}), \quad (1.4)$$

где $H_i = \int \Psi_i [T_i + V_{Zi}] d\tau_i$ - основной интеграл, который представляет сумму кинетической энергии электрона на орбитали i и потенциальной энергии его притяжения к ядру.

$I_{ij} = \int \int \Psi_i^2 V_{ij} \Psi_j^2 d\tau_i d\tau_j$ - кулоновский интеграл, представляющий собой среднюю энергию электростатического отталкивания электронов, находящихся на орбиталях i и j .

$K_{ij} = \int \Psi_i(1) \Psi_j(1) V_{ij} \Psi_i(2) \Psi_j(2) d\tau_i d\tau_j$ - обменный интеграл.

Сумма $\sum_i \sum_j K_{ij}$ - обменная энергия, обусловленная требованием антисимметричности волновой функции. При учете принципа Паули два электрона с параллельными спинами не могут находиться в одной точке пространства. Следовательно, среднее расстояние между ними в этом случае

больше, а электростатическая энергия отталкивания меньше на величину, соответствующей обменной энергии.

Для нахождения орбиталей Ψ_i применяется вариационный принцип. Определив минимум функционала,

$$\Phi = E - \sum_i \sum_j \varepsilon_{ij} \int \Psi_i \Psi_j d\tau \quad (1.5)$$

получим уравнения Хартри-Фока

$$H_i(1)\Psi_i(1) + \sum_{j=1}^n (2\Psi_i(1) \int \Psi_j^2(2) V_{12} d\tau_2 - \Psi_j(1) \int \Psi_j(2) \Psi_i(2) d\tau_2) = \varepsilon_i \Psi_i(1) \quad (1.6)$$

здесь ε_{ij} - множители Лагранжа. Умножив обе части уравнения на Ψ_i слева и проинтегрировав по всему пространству получим

$$H_{ij} + \sum_{j=1}^n (2I_{ij} - K_{ij}) = \varepsilon_i. \quad (1.7)$$

Величину ε_i можно приравнять к потенциалу ионизации атома. В зависимости от энергии, порядок расположения атомных орбиталей следующий (см. Рис. 1.1)

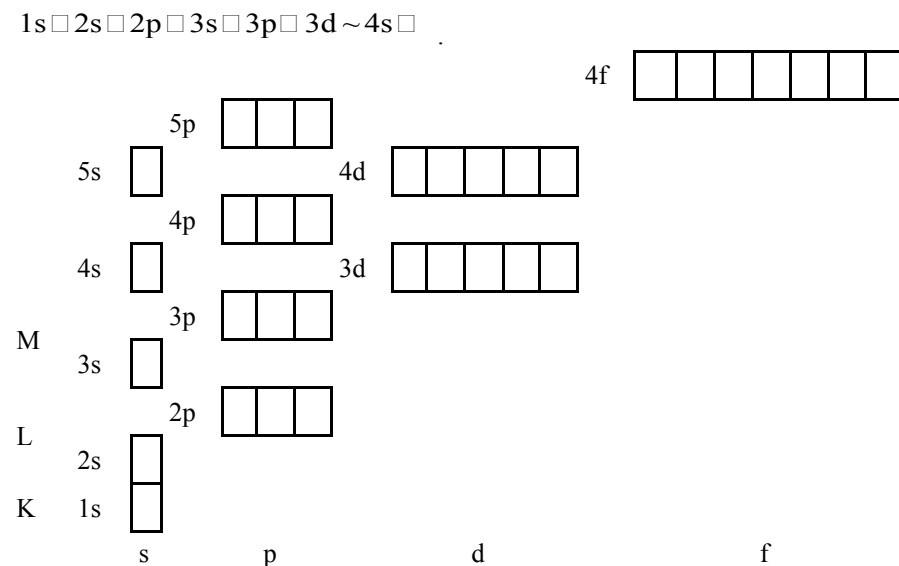


Рис. 1.1. Уровни энергии и квантовые ячейки для атомов (каждая ячейка может содержать не более двух электронов)

При заполнении орбиталей электроны по возможности избегают находиться на одной и той же орбитали (ячейке). Если два электрона занимают две эквивалентные орбитали (например $2p_x$ и $2p_y$), то ниже

L811	Transforms integral derivatives & computes their contributions to MP2 2nd derivatives Представление производных интеграла и вычисление их вклада во вторые MP2 производные
L901	Anti-symmetrizes 2-electron integrals Антисимметричный двухэлектронный интеграл
L902	Determines the stability of the Hartree-Fock wavefunction Определение стабильности функций Хартри-Фока
L903	Old in-core MP2 Старые в MP2 центре
L905	Complex MP2 Комплексный MP2
L906	Semi-direct MP2 Полупрямой MP2
L908	OVGF (closed shell) OVGF (закрытая оболочка)
L909	OVGF (open shell) OVGF (открытая оболочка)
L913	Calculates post-SCF energies and gradient terms Вычисление последующих ССП энергий в слагаемых градиентов
L914	CI-Singles, RPA and Zindo excited states; SCF stability
L915	Computes fifth order quantities (for MP5, QCISD(TQ) and BD(TQ)) Вычисление величин пятого порядка
L916	Old MP4 and CCSD
L918	Reoptimizes the wavefunction Реоптимизация волновых функций

Два линка *оверлея* 8 выполняют преобразование атомных интегралов в молекулярные. Линк 901 проводит начальные стадии всех корреляционных расчетов и может рассчитывать поправку к полной энергии в приближении МП2. Линки 903, 904 и 905 предназначены для расчетов по методу МП2 соответственно систем с замкнутыми и открытыми оболочками и комплекснозначной волновой функцией соответственно. Линки 909—913 выполняют корреляционные расчеты в приближении МП3, МП4 и КВ. Линк 902, представляющий собой важную особенность *оверлея* 9, осуществляет проверку устойчивости волновой функции метода ОХФ к нарушениям симметрии соответствующим НХФ и комплекснозначной волновой функции. Начальное приближение с отклонением от симметрии ОХФ волновой функции создается линком 918, если линк 902 зафиксировал

L608	Non-iterative DFT energies Неитерационные DFT энергии
L609	Atoms in Molecules properties Свойства атомов в молекулах

Линк 601 проводит анализ заселенностей, рассчитывает таблицу собственных значений и собственных векторов, заселенности перекрывания, орбитальные заселенности и дипольный момент молекулы. Для систем с открытыми оболочками линк 601 рассчитывает также матрицу спиновой плотности и значения фермиевого контактного взаимодействия. Отметим, что при вычислении корреляционной энергии линк 601 проводит анализ однодетерминантной волновой функции процедуры ССП без учета корреляционной поправки. Линк 602 — второй линк оверлея 6 — выполняет расчет ряда электронных свойств, мультипольных моментов и т. д. из волновой функции, полученной в результате процедуры ССП. Его можно также применить для построения карты электростатического потенциала на поверхности молекулы.

Оверлей 7 рассчитывает первые и вторые производные и силы на атомах.

L701	1-electron integral first or second derivatives Первые и вторые производные одноэлектронных интегралов
L702	2-electron integral first or second derivatives (sp) Первые и вторые производные двухэлектронных интегралов
L703	2-electron integral first or second derivatives (spdf) Первые и вторые производные двухэлектронных интегралов
L716	Processes information for optimizations and frequencies Обработка информации для оптимизации и частот

Линки 701, 702 и 703 вычисляют первые производные интегралов, рассчитываемых линками 302, 311 и 314 соответственно. Эти три линка используются при оптимизации геометрии по методу ССП при помощи сил, вычисленных аналитическим методом. При оптимизации геометрии с учетом корреляции (МП2) вместо линков оверлея 7 применяются линки 307 и 316. Линки 707 и 708 рассчитывают вторые производные, а линк 716 вычисляет силы на атомах по значениям первых производных.

Оверлеи 8 и 9 предназначены для расчета электронной корреляции.

L801	Initializes transformation of 2-electron integrals Инициализация преобразования двухэлектронного интеграла
L802	Performs integral transformation (N3 in-core) Представление преобразований интеграла
L804	Integral transformation Преобразование интеграла

энергии отвечает параллельное расположение их спинов.

Метод Хартри-Фока может быть реализован поразному, в зависимости от способа размещения электронов по орбиталям. Для системы электронов с противоположными спинами (α и β) эквивалентны, т.е. все электроны спарены, а энергии α и β пары электронов одинаковы. Если два электрона занимают одну и ту же орбиталь, то у них одинаковая пространственная часть волновой функции и различающаяся спиновая. Система с n орбиталями, таким образом, содержит $2n$ электронов. Это так называемые закрытые оболочки, в большинстве случаев соответствующие электронному распределению основного состояния молекул. Для таких систем детерминант Слэтера записывают следующим образом:

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{(2n)!}} \begin{vmatrix} \Psi_1\alpha(1) & \Psi_1\alpha(1) & \Psi_1\alpha(1) & \cdots & \Psi_1\alpha(1) \\ \Psi_1\beta(1) & \Psi_1\beta(1) & \Psi_1\beta(1) & \cdots & \Psi_1\beta(1) \\ \Psi_1\alpha(1) & \Psi_1\alpha(1) & \Psi_1\alpha(1) & \cdots & \Psi_1\alpha(1) \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \Psi_1\beta(1) & \Psi_1\beta(1) & \Psi_1\beta(1) & \cdots & \Psi_1\beta(1) \end{vmatrix}. \quad (1.8)$$

n — число двукратно занятых орбиталей. Метод Хартри-Фока, использующий такую волновую функцию, называется ограниченным, (restricted Hartree-Fock, RHF).

Энергии α и β пары электронов также могут быть различны. В этом случае говорят об открытых оболочках. Такой метод называется неограниченным методом Хартри-Фока, (unrestricted HF, UHF), ему соответствует детерминант Слэтера вида

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{(2n)!}} \begin{vmatrix} \Psi_1\alpha(1) & \Psi_1\alpha(2) & \Psi_1\alpha(3) & \cdots & \Psi_1\alpha(2n) \\ \Psi_1\beta(1) & \Psi_1\beta(2) & \Psi_1\beta(3) & \cdots & \Psi_1\beta(2n) \\ \Psi_1\alpha(1) & \Psi_1\alpha(2) & \Psi_1\alpha(3) & \cdots & \Psi_1\alpha(2n) \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \Psi_1\beta(1) & \Psi_1\beta(2) & \Psi_1\beta(3) & \cdots & \Psi_1\beta(2n) \end{vmatrix}. \quad (1.9)$$

Для электронных систем, в которых принципиально невозможно спаривание всех электронов компромиссным решением является использование так называемого ограниченного метода Хартри-Фока для открытых оболочек (restricted openshell HF, ROHF). В этом методе все электроны спарены за исключением одного электрона для радикалов, или двух электронов для триплетных, или синглетных возбужденных состояний. В качестве примера, на рисунке показано распределение электронов по энергетическим уровням (орбиталям) в триплетном состоянии электронной системы, описываемой методом ROHF.

В связи с тем, что атомные орбитали Хартри-Фока не могут быть получены в аналитической форме предложены аналитические аппроксимации.

Наиболее распространенными функциями являются атомные орбитали

Слэтера-Зенера

$$\Psi_{nlm} = N_n \left(\frac{r}{a_0} \right)^{n-1} \exp \left(-\xi \frac{r}{a_0} \right) Y_{lm}(\theta, \varphi), \quad (1.10)$$

где: $N_n = (2\xi)^{n+1/2} [(2n)!]$ - нормировочный множитель; $\xi = \frac{Z - S_{\text{эк}}}{n}$ - орбитальная экспонента; Z - заряд ядра; $S_{\text{эк}}$ - константа экранирования; n - эффективное главное квантовое число. Угловая часть Y_{lm} имеет тот же смысл, что и для атома водорода. Величина n определяется с помощью главного квантового числа по следующему правилу:

n	1	2	3	4	5	6
n^*	1	2	3	3.7	4	4.2

Для определения $S_{\text{эк}}$ необходимо все орбитали рассматриваемого атома разбить на группы, s и p -орбитали одного периода составляют единую группу: (1s) (2s2p) (3s3p); (3d); (4s4p); (4d); (4f); (5s5p)... Константу экранирования для данной орбитали рассчитывают по сумме экранирующих вкладов каждого электрона в атоме. Величины вкладов находят в соответствии со следующими правилами:

- 1) Для любых электронов, находящихся на внешних орбиталях по отношению к рассматриваемому, вклад в $S_{\text{эк}}$ равен нулю;
- 2) Для каждого электрона этой же группы (кроме рассматриваемого) равен 0.35, кроме электронов 1s группы, для которых вклад равен 0.30;
- 3) Для s, p -электронов вклад от всех электронов с $n - 1$ оболочки равен 0.85, с $n - 2$ оболочки и далее - 1.00;
- 4) Для d - и f -электронов вклад всех электронов внутренних групп (в том числе s - и p - электронов этой же оболочки) в $S_{\text{эк}}$ равен 1.00.

Радиальные функции Слэтеровского типа (1.10) недостаточно точно описывают поведение ФЦ Хартри-Фока на небольших расстояниях от ядра. Для устранения этого недостатка используются двухэкспоненциальные и Гауссовские функции.

Двухэкспоненциальные функции

$$\chi_{nlm} = N_n \left(\frac{r}{a_0} \right)^{n^*-1} \left(e^{-\xi_1 \frac{r}{a_0}} + e^{\xi_2 \frac{r}{a_0}} \right) Y_{lm}(\theta, \varphi), \quad (1.11)$$

дают хорошее приближение к функциям Хартри-Фока почти по всей области изменения r . Эти функции называют дубль-зета-базисом (DZ).

При расчетах волновых функций молекул широкое распространение получили Гауссовские функции

$$G_{nlm} = N_n(\alpha) r^{n-1} e^{-\alpha r^2} Y_{lm}(\theta, \varphi). \quad (1.12)$$

	Решение ССП уравнений методом итераций
L503	Iteratively solves the SCF equations using direct minimization Решение ССП уравнений методом итераций с использованием прямой минимизации
L506	Performs an ROHF or GVB-PP calculation Представление ROHF и GVB-PP вычислений
L508	Quadratically convergent SCF program Квадратичная сходимость ССП программы
L510	MC-SCF

Линк 502 выполняет процедуру ССП-систем с замкнутыми оболочками (ОХФ). Он обычно используется для систем, не имеющих неспаренных электронов. Линк 502 выполняет аналогичный расчет систем с открытыми оболочками по методу НХФ. Линк 503 осуществляет расчет по методу ОХФ или НХФ способом скорейшего спуска, или прямой минимизации (ключевое слово для вызова процедуры — «SCFDM»). Этот метод практически всегда позволяет достичь сходимости, но за счет увеличения затрат машинного времени. К процедуре SCFDM прибегают также в таких ситуациях, когда необходимо сохранить электронную конфигурацию, которая генерируется в исходном приближении, что не всегда удается сделать при помощи линков 501 и 502, так как они могут изменить ее в ходе расчета методом ССП.

Линк 505 выполняет процедуру ССП для систем с открытыми оболочками методом ОХФ; он используется реже, чем линки 501 и 502. Расчет систем с открытыми оболочками по методу ОХФ проводится в тех случаях, когда метод НХФ дает плохие результаты из-за сильного примешивания высокоспиновых конфигураций. В программе 082 расчет электронных корреляций не совместим с приближением ОХФ для открытых оболочек. Кроме того, при использовании линка 505 часто возникают проблемы со сходимостью процедуры ССП, в то время как для тех же систем при применении линка 502 проблем со сходимостью обычно не возникает.

Оверлей 6 осуществляет анализ волновой функции, которая рассчитывается в оверлее 5.

L601	Population and related analyses (including multipole moments) Анализ заселенности
L602	1-electron properties (potential, field, and field gradient) Одноэлектронные свойства
L604	Evaluates MOs or density over a grid of points Оценка МО
L607	Performs NBO analyses Выполнение NBO анализа

внешнего ввода параметров базисных АО. В последнем случае в задании должны быть определены значения экспонент и коэффициентов гауссовых функций. Остальные *линки* рассчитывают различные типы интегралов и их первые производные. *Линки 302, 311 и 314* обычно служат для вычисления соответственно одноцентровых интегралов, двухцентровых интегралов для s- и p-орбиталей и двухцентровых интегралов для s-, p-, d- и f-орбиталей. *Линки 312 и 310* могут применяться вместо 311 и 314, но они организованы существенно проще последних, и их используют главным образом для выполнения тестовых заданий. *Линк 303* рассчитывает дипольные интегралы, которые необходимы только в том случае, если проводится анализ заселенностей. *Линки 307 и 316* вычисляют первые производные одно- и двухэлектронных интегралов, которые необходимы для расчета сил на атомах. Обычно эта задача выполняется оверлеем 7, *линки 307 и 316* используются при оптимизации геометрии с учетом электронной корреляции по методу MP2, а также в некоторых других типах расчетов.

Оверлей 4 создает пробный набор МО, который выполняет роль начального приближения для итерационной процедуры ССП (самосогласованного поля).

L401	Forms the initial MO guess Формирование ожидаемых начальных МО
L402	Performs semi-empirical and molecular mechanics calculations Выполнение полуэмпирических молекулярно-механических вычислений
L405	Initializes an MCSCF calculation Инициализация MCSCF вычислений

В зависимости от спецификации, определенной в задании, *линк 401* может сформировать один из нескольких типов начального приближения. Наиболее распространенный вариант — это расчет расширенным методом Хюккеля или INDO с последующим проецированием полученных таким образом орбиталей на заданный набор базисов, которые применяются при неэмпирическом расчете. Другие возможные варианты построения исходного приближения — расчет расширенным методом Хюккеля без проецирования или диагонализации гамильтониана остова. *Линк 401* может также менять электронную конфигурацию молекулы путем изменения заселенностей двух или большего числа МО в исходном приближении.

Оверлей 5 отличается от большинства других *оверлеев* тем, что составляющие его *линки* не имеют общего набора опций (тех переменных, которые контролируют *линки* после того, как они были вызваны). *Линки оверлея 5* осуществляют различные типы процедур ССП и могут поэтому рассматриваться как отдельные программы.

L502	Iteratively solves the SCF equations (conven. UHF & ROHF, all direct methods, SCRF)
------	---

Преимущество функций гауссова типа (ГФ) по сравнению с функциями Слэтеровского типа состоит в том, что благодаря квадратичной зависимости от расстояния r электрона от ядра атома в показателе экспоненты, все интегралы с использованием ГФ могут быть вычислены в аналитическом виде, без обращения к численному интегрированию. Ниже приведены несколько ГФ, которые используются для аппроксимации атомных орбиталей s-, p_x-, d_{xx}- и d_{xy}- симметрии:

$$g_s(\alpha, r) = \left(2 \frac{\alpha}{\pi}\right)^{\frac{3}{4}} \exp(-\alpha r^2); \quad (1.13)$$

$$g_x(\alpha, r) = \left(128 \frac{\alpha^5}{\pi^3}\right)^{\frac{1}{4}} x \cdot \exp(-\alpha r^2); \quad (1.14)$$

$$g_{xx}(\alpha, r) = \left(2048 \frac{\alpha^7}{9\pi^3}\right)^{\frac{1}{4}} x^2 \cdot \exp(-\alpha r^2); \quad (1.15)$$

$$g_{xy}(\alpha, r) = \left(2048 \frac{\alpha^7}{\pi^3}\right)^{\frac{1}{4}} x \cdot y \cdot \exp(-\alpha r^2). \quad (1.16)$$

Постоянная α определяет радиальную протяженность функции.

Тип орбитали	n	l	m	$n + l + m$	Вид ГФ
1s	0	0	0	0	$Ne^{-\alpha r}$
2p _x	1	0	0	1	$Ne^{-\alpha r} x$
2p _y	0	1	0	1	$Ne^{-\alpha r} y$
2p _z	0	0	1	1	$Ne^{-\alpha r} z$
3d _{xx}	2	0	0	2	$Ne^{-\alpha r} x^2$
3d _{xy}	1	1	0	2	$Ne^{-\alpha r} xy$
3d _{xz}	1	0	1	2	$Ne^{-\alpha r} xz$
3d _{yy}	0	2	0	2	$Ne^{-\alpha r} y^2$
3d _{yz}	0	1	1	2	$Ne^{-\alpha r} yz$
3d _{zz}	0	0	2	2	$Ne^{-\alpha r} z^2$

Базисный набор

Базисный набор - набор функций, который используется для построения молекулярных орбиталей, которые представляются как линейная комбинация функций этого набора с определенными весами или коэффициентами

$$\Psi_i = c_{i1}\varphi_1 + c_{i2}\varphi_2 + \dots + c_{in}\varphi_n, \quad (1.17)$$

Где: Ψ_i - молекулярная орбиталь; φ_j - функции некоторого базисного набора (базис). Коэффициенты разложения c_{ij} , для $i=1, 2, \dots, n$, (n - число функций базисного набора) – это - вариационные параметры, которые находятся путем решения соответствующих уравнений самосогласованного поля. В простейшем случае, в разложении φ_j представляют собой волновые функции атомных орбиталей, занятых электронами в основном состоянии. Такой базисный набор называется минимальным базисом. Например, для атомов второго периода таблицы Менделеева минимальным базисным набором будет совокупность атомных орбиталей 1s, 2s, 2p_x, 2p_y и 2p_z. Базис называется расширенным, если он включает дополнительно атомные орбитали, не занятые в основном состоянии атома. Наиболее широкую известность получили два типа базисных функций — атомные орбитали Слейтеровского типа (Slater type orbital - STO) (1.10) и функции гауссова типа (Gaussian functions — GF) (1.12).

Наиболее простой тип базисных наборов, включенных в существующие квантовохимические программы, это наборы STO-nG (атомная орбиталь Слейтеровского типа аппроксимируется n функциями гауссова типа). Это означает, что каждая атомная орбиталь состоит из суммы n функций гауссова типа, при этом коэффициенты гауссовых функций подобраны таким образом, чтобы их линейные комбинации приближенно описывали поведение орбиталей Слейтеровского типа

$$\chi_{nl}(r) = \sum_{k=1}^n d_{nl,k} g_l(\alpha_{n,k} r) \quad (1.18)$$

При проведении тестовых расчетов с использованием базисных наборов STO-nG было показано, что при $n > 3$ результаты расчетов очень схожи. Поэтому, широкое распространение получил минимальный базисный набор STO-3G. Этот базис включает одну атомную орбиталь (1s) на атоме водорода, пять функций на атомах второго периода от Li до Ne (1s, 2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z) и девять - на атомах третьего периода от Na до Ar (1s, 2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z, 3s, 3p_x, 3p_y, 3p_z).

Валентно-расщепленный базисный набор

Значение Слейтеровской экспоненты ξ определяет размер орбитали.

Линк 101 считывает задание, ссылки 102, 103 и 105 осуществляют контроль оптимизации, которая выполняется методами Флетчера — Пауэлла, Берни и Мэтага — Сержента соответственно, и, наконец, линк 106 рассчитывает матрицу силовых постоянных методом конечных разностей. Этот последний линк используется редко.

Оверлей 2. Оверлей 2 осуществляет расчет декартовых координат нефиктивных атомов в соответствии с Z-матрицей, прочитанной или составленной оверлеем 1, ориентирует молекулу относительно центра масс так, чтобы он находился в начале координат и определяет симметрию молекулы (точечную группу). Информация о симметрии молекулы используется в последующих оверлеях для экономии машинного времени при расчете интегралов, определении симметрии молекулярных орбиталей и электронного состояния и т. д.

L202	<i>Reorients coordinates, calculates symmetry, and checks variables</i> <i>Переориентация координат, вычисления симметрии и проверка переменных</i>
------	--

Оверлей 3 включает 9 линков.

L301	<i>Generates basis set information</i> <i>Генерация набора базисных функций</i>
L302	<i>Calculates overlap, kinetic, and potential integrals</i> <i>Вычисление интегралов перекрывания, кинетического и потенциала</i>
L303	<i>Calculates multipole integrals</i> <i>Вычисление мультипольных интегралов</i>
L308	<i>Computes dipole velocity and Rx integrals</i> <i>Вычисление скорости диполя и Rx-интегралов</i>
L310	<i>Computes spdf 2-electron integrals in a primitive fashion</i> <i>Вычисление spdf двухцентровых интегралов в простейшем виде</i>
L311	<i>Computes sp 2-electron integrals</i> <i>Вычисление sp двухцентровых интегралов</i>
L314	<i>Computes spdf 2-electron integrals</i> <i>Вычисление spdf двухцентровых интегралов</i>
L316	<i>Prints 2-electron integrals</i> <i>Печать двухцентровых интегралов</i>
L319	<i>Computes 1-electron integrals for approximate spin orbital coupling</i> <i>Вычисление одноцентровых интегралов для приближения спин-орбитальной связи</i>

Линк 301 устанавливает набор базисных функций на каждом из атомов. Тип базисного набора задается значением соответствующего ключевого слова, определяющего один из внутренних базисных наборов, или путем

	<i>MS -оптимизация</i>
L106	<i>Numerical differentiation of forces/dipoles to obtain polarizability/hyperpolarizability</i> Численное дифференцирование сил/диполей с целью получения поляризованности/гипер поляризованности
L107	<i>Linear-synchronous-transit (LST) transition state search</i> Поиск переходных состояний линейно-синхронным переносом
L108	<i>Potential energy surface scan</i> Сканирование поверхности потенциальной энергии
L109	<i>Newton-Raphson optimization</i> Ньютон-Рансон оптимизация
L110	<i>Double numerical differentiation of energies to produce frequencies</i> Численной двойное дифференцирование энергии для вычисления частот
L111	<i>Double num. diff. of energies to compute polarizabilities & hyperpolarizabilities</i> Численной двойное дифференцирование энергии для вычисления поляризованности и /гипер поляризованности
L113	<i>EF optimization using analytic gradients</i> EF оптимизация использующая аналитические градиенты
L114	<i>EF numerical optimization (using only energies)</i> EF численная оптимизация (используются только энергии)
L115	<i>Follows reaction path using the intrinsic reaction coordinate (IRC)</i> Прослеживание пути химической реакции с использованием внутренних координат (IRC)
L116	<i>Numerical self-consistent reaction field (SCRF)</i> Численная самосогласованная область реакции
L117	<i>Post-SCF SCRF</i>
L118	<i>Trajectory calculations</i> Вычисление траекторий
L120	<i>Controls ONIOM calculations</i> Управлением ONIOM вычислениями
L121	<i>ADMP calculations</i> ADMP вычисления
L122	<i>Counterpoise calculations</i> Равновесные расчеты

Высокое значение экспоненты указывает на компактность орбитали и ее близость к ядру. Недостатком любого минимального базиса является отсутствие возможности изменения размеров орбиталей в зависимости от строения молекулы. Увеличение гибкости АО достигается использованием валентно-расщепленных базисных наборов, в которых валентные АО составлены из двух частей - внутренней, более компактной, и внешней, более диффузной. Коэффициенты каждой из орбиталей этих двух типов можно варьировать независимо. Этой же цели служат и биэкспоненциальные DZ-базисы, в которых составленными из двух частей (расщепленными) с разными экспонентами являются как валентные, так и внутренние орбитали остова. Название валентно-расщеплённых базисных наборов, созданных группой Джона Поупла, выглядит обычно как X-YZg. Здесь X обозначает количество простых гауссовых функций, входящих в состав базисной функции атомной орбитали. Y и Z показывают, что валентные орбитали состоят из двух базисных функций каждая: первая из которых представляет собой линейную комбинацию Y простых гауссовых функций, а вторая - Z простых гауссовых функций. Т.е. две цифры после дефиса подразумевают, что данный базис является валентно-расщепленным, double-zeta. Если после дефиса стоит три или четыре цифры, то базис, соответственно, будет triple-, quadruple-zeta.

Среди валентно-расщепленных базисных наборов широкое распространение получил базис 4-31G. Аббревиатура 4-31G означает, что орбитали остова составлены из четырех гауссовых функций, а валентные орбитали разделены на две составляющие — компактную, состоящую из трех гауссовых функций, и диффузную, которая представлена одной гауссовой функцией.

Разработка процедур оптимизации геометрии с аналитическим вычислением градиентов привела к распространению валентно-расщепленных базисов с меньшим, чем в 4-31G, количеством примитивных гауссовых функций. Наибольшее распространение для оптимизации геометрии получил базис 3-21G, в котором для описания остоновых орбиталей используются три, а для описания валентных — две и одна гауссовы функции. Количество машинного времени, необходимого для аналитического расчета градиентов, в значительной степени зависит от числа примитивных гауссовых функций в базисе. В результате оптимизации геометрии расчет в базисе 3-21G выполняется примерно вдвое быстрее, чем в базисе 4-31G. Сжатие валентных орбиталей улучшает описание внутренних электронов, но за счет снижения качества валентных орбиталей.

Наиболее ощутимо сжатие валентных орбиталей проявляется в тех случаях, когда число примитивных гауссовых функций, описывающих орбитали остова, равно или меньше пяти. По этой причине базисные наборы 4-31G для Li и Be в действительности являются базисами 5-21G. При построении базисов 3-21G проблема сжатия валентных орбиталей была решена следующим образом. Коэффициенты валентных орбиталей

оптимизировались в рамках базиса 6-21ГФ, после чего при фиксированных параметрах валентных орбиталей в базисе 3-21G уточнялись параметры орбиталей остова. Несколько более затратный, но очень удачный подход к описанию валентной оболочки заключается в разделении ее на три части, различающиеся величиной орбитальных экспонент. Широко распространен базисный набор 6-311G, в котором орбитали валентной оболочки описываются тремя, одной и еще одной гауссовой функцией.

Основной недостаток валентно-расщепленных базисов состоит в том, что «центр тяжести» отрицательного заряда данной АО совпадает с ядром атома. Однако, в некоторых соединениях (высокополярных молекулах, малых циклах) активно проявляется тенденция смещения центра заряда. Чтобы учесть этот эффект в базисный набор включают функции более высокого побочного квантового числа: d-типа для тяжелых атомов и p-типа для водорода. Формальное смешивание p-орбитали с d-орбиталью позволяет учесть поляризацию электронного облака и скорректировать изменение атомной p-орбитали в соединениях, содержащих электроотрицательные элементы третьего периода, а также малые циклы. Эффект смешения функций различного типа позволяет описать поляризацию АО. Базисные наборы такого типа называются поляризационными. Функции более высокого углового момента целесообразно добавлять только к валентно-расщепленным базисным наборам, т.к. усложнение минимального базиса и, следовательно, возрастание временных и компьютерных ресурсов при расчетах не компенсируется в достаточной степени повышением качества расчета.

Введение поляризационных наборов d-типа в валентные s- и p-функции обозначается знаком '*' или буквой (d), при этом возможно добавление нескольких наборов d-функций к валентной АО. Аналогично можно добавлять поляризационные наборы p-типа к АО водородных атомов, они обозначаются либо вторым знаком '*', либо буквой (p).

Среди поляризационных базисных наборов наибольшую популярность получил базис АО 6-31G* или 6-31G(d). Это валентно-расщепленный базис, в котором АО внутренней оболочки представлены шестью (M = 6) гауссовыми функциями. Валентные АО представлены соответственно тремя и одной функциями. В базисный набор включаются также 5 или 6 гауссовых функций d-типа. Если есть необходимость учета поляризации для атомов водорода, то в базисный набор добавляют 3 гауссовы функции p-типа. Такой базис обозначается как 6-31G** или 6-31G(d, p).

В очень сложном базисном наборе 6-311G(3df, 2p) к АО атома водорода добавляется два набора p-поляризационных функций, а для АО остальных атомов – три набора d-функций и один набор поляризационных функций f-типа.

Немного особняком стоит базис 3-21G*, в котором поляризационные функции добавляются к валентным АО атомов, начиная с третьего периода таблицы Менделеева, т.е. для атомов Li – F в этом базисном наборе поляризация не учитывается. Тем не менее, за счет удачной контрактации и

2. ПРОГРАММА КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИХ РАСЧЕТОВ GAUSSIAN

2.1. Структура программы

Программа GAUSSIAN составлена из серии *линков* (*links*), каждый из которых представляет собой отдельную программу для компьютера. Каждый *линк* выполняет свою специфическую задачу в течение всего расчета и обменивается информацией с другими *линками* программы посредством набора файлов. *Линки* объединены группами в *оверлеи*. В программе GAUSSIAN содержится 12 *оверлеев* (*overlay*). Понятие *оверлея* в данном случае обозначает набор *линков*, которые сгруппированы вместе используют общий набор управляющих параметров. Каждый *линк* имеет свой трех- или четырехзначный номер. Последние две цифры означают номер *линка* в *оверлее*, а первые одна или две цифры — номер самого *оверлея*. Например, *линк* 301 соответствует *линку* 1 в *оверлее* 3.

В программе GAUSSIAN *оверлеи* располагаются в следующем порядке:

Оверлей 0 выполняет две функции: определяет набор файлов и машинных параметров, необходимых для решения задачи, и задает последовательность выполнения отдельных *линков*, исходя из значений ключевых слов или обычных карт, фигурирующих в задании.

Оверлей 1 выполняет считывание (обычно заголовков, заряд, мультиплетность и Z-матрица) и контроль оптимизации геометрии.

Программа последовательно возвращается к *оверлею 1* при вычислении новых значений параметров Z-матрицы в процессе оптимизации геометрии. *Оверлей 1* включает 22 *линка*:

L0	Initializes program and controls overlaying (Инициализация программы и управление оверлеями)
L1	Processes route section, builds list of links to execute, and initializes scratch files Раздел маршрута обработки, построение списка выполняемых линков, и инициализация вспомогательных файлов
L101	Reads title and molecule specification Считывание заголовка спецификации молекулы
L102	FP optimization FP-оптимизация
L103	Berny optimizations to minima and TS, STQN transition state searches Берни оптимизация к минимуму и поиск переходных состояний
L105	MS optimization

априорного определения геометрического строения и энергии молекул на основе модели, в которой (в отличие от методов квантовой химии) электроны системы явно не рассматриваются. Поверхность потенциальной энергии, которая в квантово-химических моделях подлежит прямому расчету, здесь аппроксимируется определенными эмпирическими функциями разной степени сложности, представляющими собой, например, суммы парных потенциалов взаимодействия атомов. Эти потенциальные функции, определяющие так называемое силовое поле молекулы, содержат некоторые параметры, численное значение которых выбирается оптимальным образом так, чтобы получить согласие рассчитанных и экспериментальных характеристик молекулы. В простейшем случае параметрами являются равновесные межъядерные расстояния (длины связей) и валентные углы, а также силовые постоянные, то есть коэффициенты жесткости упругих сил, связывающих пары атомов. Метод основан на допущении возможности переноса этих параметров из одной молекулы в другую, так что численные значения параметров, подобранные для некоторых простых молекул, используются далее при прогнозировании свойств, других более сложных соединений.

Простейшие модели молекулярной механики учитывают растяжения связей (первая сумма), деформацию валентных и двугранных (торсионных) углов (вторая и третья суммы), взаимодействие валентно несвязанных атомов, называемое также Ван-дер-Ваальсовым взаимодействием (четвертая сумма), электростатические вклады (пятая сумма) и т.д.:

$$U = \sum_{bonds} k_r (r - r_0)^2 + \sum_{angles} k_\theta (\theta - \theta_0)^2 + \sum_{dihedrals} \frac{V_n}{2} [1 + \cos(n\phi - \gamma)] + \sum_{i < j} \left[\frac{A_{ij}}{r_{ij}^{12}} - \frac{B_{ij}}{r_{ij}^6} \right] + \sum_{i < j} \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \quad (1.78)$$

Сумма всех перечисленных вкладов определяет энергию U молекулы как функцию геометрической конфигурации ядер, и для нахождения равновесной геометрической конфигурации исследуемой молекулы необходимо определить минимум U с помощью поиска стационарных точек на многомерных потенциальных поверхностях.

хорошо подобранного набора орбитальных экспонент базисный набор 3-21G* часто обеспечивает хорошее квантовохимическое описание, и его можно рекомендовать для систем, содержащих большое число атомов.

Добавление диффузных функций

Базисные наборы, описанные выше, хорошо подходят для молекул, в которых электроны прочно удерживаются ядрами атомов. Однако, в анионах, например, лишний электрон очень слабо связан с ядром, что проявляется в низком сродстве к электрону и значительной удаленности электронной плотности от ядра. По этой причине, свойства анионов плохо воспроизводятся даже с большими базисными наборами. Для устранения несоответствия с экспериментом в поляризационный базисный набор включают диффузные функции **s** и **p**-типа с малыми значениями экспоненциальных коэффициентов α , что обуславливает большой размер и удаленность этих функций от ядра.

Включение диффузных функций в базис обозначается символом «+», например, 3-21+G. При описании систем, в которых возможно образование гидрид-иона H⁻ или значительной избыточной электронной плотности на атомах водорода, к водородным АО добавляют диффузные функции s-типа. Они обозначаются вторым плюсом, например 6-31++G.

Гибкие базисные наборы, хорошо воспроизводящие большинство свойств химических систем, получают, добавляя к валентно-расщепленным базисным наборам одновременно и поляризационные и диффузные функции.

Примерами таких базисных наборов являются 3-21+G*, 6-31+G(d, p), 6-311++G(3df, 2p).

Корреляционно-согласованные базисные наборы

Поляризационные функции, учитывающие приблизительно одинаковую часть корреляционной энергии, независимо от их типа вводятся на одном и том же этапе усложнения базисного набора. Т.е. поляризационные наборы включаются в следующем порядке: 1d – 2d1f – 3d2f1g – ... Такие базисные наборы называют корреляционно-согласованными (cc). В зависимости от размера эти базисы обозначаются cc-pVXZ, где X = 2 (D), 3 (T), 4 (Q), 5 или 6.

Акроним расшифровывается как «корреляционно-согласованный поляризационный валентно-расщепленный набор X-зета качества» (correlation consistent polarized Valence Double / Triple / Quadruple / 5 / 6 Zeta). Состав некоторых базисных наборов приведен ниже:

Базис	Примитивные функции тяжелые атомы/атом Н	Контрактированные функции тяжелые атомы/атом Н
cc-pVDZ	9s,4p,1d/4s,1p	3s,2p,1d/2s,1p
cc-pVTZ	10s,5p,2d,1f/5s,2p,1d	4s,3p,2d,1f/3s,2p,1d

cc-pVQZ	12s,6p,3d,2f,1g/6s,3p,2d,1f	5s,4p,3d,2f,1g/4s,3p,2d,1f
---------	-----------------------------	----------------------------

Аналогично базисам Попла, в корреляционно-согласованные базисные наборы могут быть добавлены диффузные функции, что обозначается префиксом aug- (aug-mented, англ. увеличенный), например aug-cc-pVTZ.

Выбор базиса определяется ресурсами ЭВМ и необходимой точностью расчета. При использовании расширенных базисных наборов необходимо помнить, что объем памяти ограничен, а затраты машинного времени возрастают пропорционально числу базисных функций в четвертой степени.

Полная оптимизация, как правило, выполняется с использованием небольших базисов, после чего в более широких базисах проводятся расчеты на фиксированной геометрии и устанавливаются поправки, связанные с учетом электронной корреляции. Очень часто точность полученных результатов лишь немногим ниже той, которую можно достичь при полной оптимизации в более широком базисе.

При выборе базисного набора на первом этапе квантово-химических вычислений рекомендуется использовать

Таблица 1

Минимальные базисные наборы, обеспечивающие описание свойств молекул

Свойства	Базис	Комментарии
Молекулярная геометрия	F/6-31G	Исключение–расчет диэдральных углов и геометрии пирамидальных структур, где необходимо использовать поляризационные функции
Силовые постоянные	HF/6-31G	Учет поляризационных функций слабо влияет на результат
Вращательные и инверсионные барьеры	HF/6-31G**	Исключение – молекулы с осью вращения, пронизывающей два гетероатома (например, C–N): в этом случае требуется базис DZ + P Учет электронной корреляции результат расчета не улучшает
Химическая связь. Энергии реакций	HF/6-31G** MP2/6-31G**	Для реакций, при протекании которых связи в реагентах и в продуктах разнятся. Необходим учет электронной корреляции
Взаимодействие ионов и диполей.	HF/6-31++G**	Для расчетов молекулярных анионов и их взаимодействий

		свойства	свойства
CNDO/2	Разности энергий между занятыми МО	Дипольные моменты, длины связей, валентные углы, силовые константы	Теплоты образования, потенциал ионизации, сродство электрону, спектры, реакции
CNDO/S INDO/S ZINDO	Электронный спектр	Спектр	Теплоты образования, геометрия молекул, реакции
INDO	Спиновые плотности	Спиновые плотности, константы сверхтонкого взаимодействия, геометрия молекул	Теплоты образования, потенциалы ионизации, сродство электрону, электронные спектры
MINDO/3	Потенциал атомного взаимодействия	Теплоты образования, потенциалы ионизации, длины связей	Электронные спектры, водородная связь
MNDO	Теплоты образования	Теплоты образования, геометрия молекул	Электронные спектры, водородная связь
AM1	Теплоты образования	Теплоты образования, геометрия молекул	Электронные спектры
PM3	Теплоты образования, параметры межмолекулярного взаимодействия	Теплоты образования, геометрия молекул, водородная связь, межмолекулярные взаимодействия	Электронные спектры

1.6. Метод молекулярной механики

Молекулярная механика представляет собой совокупность методов

Метод MNDO Modified Neglect of Diatomic Overlap – Модифицированное Пренебрежение Двухатомным Перекрыванием

В методе MNDO делается еще один шаг в направлении постепенного отказа от приближения НДП – оно заменяется на приближение нулевого двухатомного дифференциального перекрывания (НДДП).

Принципиальные отличия приближений метода MNDO:

1. Согласно приближению НДДП не перекрываются только орбитали разных атомов. Для любой пары АО одного и того же атома перекрывание учитывается. В результате расчета подлежат все одноцентровые интегралы $(\mu\mu | \rho\sigma)$, а не только кулоновские $(\mu\mu | \nu\nu)$ и обменные $(\mu\nu | \mu\nu)$ интегралы, как в методах INDO и MINDO. Тем самым устраняется упомянутый выше недостаток этих методов.

2. Кулоновские интегралы $(\mu\mu | \nu\nu)$ рассчитываются в зависимости от типа орбиталей ϕ_μ и ϕ_ν . Таким образом, четвертое приближение метода CNDO исключается. В результате метод MNDO точнее метода MINDO/3 рассчитывает значения валентных углов, так как они зависят в том числе и от типа гибридизации АО.

Схема параметризации метода MNDO претерпела одно существенное изменение по сравнению с методом MINDO/3 – при расчете одноэлектронных резонансных интегралов исключена параметризация по связевому типу (параметр R_{MN} в формуле (1.73) заменен на функцию, зависящую только от межатомного расстояния):

$$H_{\mu\nu} = S_{\mu\nu}(I_\mu + I_\nu)f(R_{MN}). \quad (1.77)$$

В результате количество используемых параметров для атомов 1-го и 2-го периодов уменьшается со 102 до 41.

Методы AM1 Austin Model 1 – «остинская модель № 1». и PM3 Parameter Model 3 – «параметрическая модель № 3»

Последние удачные попытки группы М. Дьюара по модификации методов рассматриваемой серии относятся к концу 80-х годов. В 1985 г. ими был предложен метод AM1, являющийся в настоящее время наиболее популярным полуэмпирическим методом. По сравнению с методом MNDO в этом методе устранена некоторая переоценка дальнего взаимодействия между атомами, приводящая, в частности, к переоценке барьеров внутреннего вращения в молекулах (Приложение). В результате были преодолены основные недостатки метода MNDO и стал возможен корректный расчет водородных связей, который раньше проводился только в рамках специальных модификаций рассмотренных выше методов.

Таблица 2

Сравнительная характеристика полуэмпирических методов

Метод (приближение)	Параметризуемое свойство	Хорошо воспроизводимые	Плохо воспроизводимые
---------------------	--------------------------	------------------------	-----------------------

Водородные связи		необходимо включать диффузные функции	дополнительно
Внутри- и межмолекулярные взаимодействия	и MP2/6-311+G**	Необходимы как поляризационные, так и диффузные функции, а также учет энергии корреляции электронов	

1.2. Метод валентных связей

Существуют два основных подхода к формированию такой функции. В методе валентных связей волновая функция молекулы составляется из волновых функций атомов, составляющих эту молекулу. Физическая идея этого подхода заключается в том, что при образовании молекулы атомы в значительной степени сохраняют свою электронную конфигурацию (электроны внутренних оболочек), а силы связывания между атомами обусловлены обменом электронов внешних оболочек в результате спаривания спинов.

Схему метода рассмотрим на примере молекулы водорода H_2 . В приближении Борна-Оппенгеймера гамильтониан имеет вид

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_e}(A_1 + A_2) + \frac{e^2}{R_{ab}} + \frac{e^2}{r_{12}} - \frac{e^2}{R_{a1}} - \frac{e^2}{R_{b1}} - \frac{e^2}{R_{a2}} - \frac{e^2}{R_{b2}}. \quad (1.19)$$

В соответствии с идеей метода ВС волновая функция молекулы составляется из волновых функций атомов. Волновая функция невзаимодействующих атомов водорода a и b имеет вид

$$\psi_1 = \phi_a(1)\phi_b(2). \quad (1.20)$$

Ввиду неразличимости электронов эквивалентной является и другая форма записи

$$\psi_2 = \phi_a(2)\phi_b(1). \quad (1.21)$$

Пробная функция для расчета молекулы водорода представляется в виде линейной комбинации функций ψ_1 и ψ_2

$$\psi = c_1\psi_1 + c_2\psi_2 = c_1\phi_a(1)\phi_b(2) + c_2\phi_a(2)\phi_b(1) \quad (1.22)$$

Используя вариационный метод Ритца для нахождения минимума функционала

$$E = \frac{\int \psi H \psi^* d\tau}{\int \psi \psi^* d\tau}. \quad (1.23)$$

Используя (1.23) с учетом (1.22) получим систему уравнений

$$\begin{aligned} c_1(H_{11} - ES_{11}) + c_2(H_{12} - ES_{12}) &= 0 \\ c_1(H_{21} - ES_{21}) + c_2(H_{22} - ES_{22}) &= 0 \end{aligned}, \quad (1.24)$$

здесь

$$H_{11} = H_{22} = \iint \phi_a(1)\phi_b(2)H\phi_a(1)\phi_b(2)d\tau_1d\tau_2, \quad (1.25)$$

$$H_{11} = H_{22} = \iint \phi_a(1) \phi_b(2) H \phi_a(2) \phi_b(1) d\tau_1 d\tau_2, \quad (1.26)$$

$$S_{11} = S_{22} = \iint \phi_a(1) \phi_b(2) \phi_a(1) \phi_b(2) d\tau_1 d\tau_2, \quad (1.27)$$

$$S_{12} = S_{21} = \iint \phi_a(1) \phi_b(2) \phi_a(2) \phi_b(1) d\tau_1 d\tau_2 = S_{ab}^2. \quad (1.28)$$

$S_{ab}^2 = \int \phi_a(1) \phi_b(1) d\tau_1$ – интеграл перекрывания волновых функций.

С учетом (1.25)–(1.28) секулярное уравнение будет иметь вид

$$\begin{vmatrix} H_{11} - E & H_{12} - ES_{ab}^2 \\ H_{12} - ES_{ab}^2 & H_{11} - E \end{vmatrix} = 0, \quad (1.29)$$

решение которого, дает два значения энергии

$$E_s = \frac{H_{11} + H_{12}}{1 + S_{ab}^2}, \quad (1.30)$$

$$E_A = \frac{H_{11} - H_{12}}{1 - S_{ab}^2}, \quad (1.31)$$

коэффициенты c_1 и c_2 вычисляются для E_A и E_S из уравнений (1.24) и условия нормировки полной волновой функции и равны

$$c_1 = c_2 = \frac{1}{\sqrt{2 + 2S_{ab}^2}}. \quad (1.32)$$

Таким образом волновая функция основного состояния атома водорода

$$\Psi_S = \frac{1}{\sqrt{2 + 2S_{ab}^2}} [\phi_a(1) \phi_b(2) + \phi_a(2) \phi_b(1)]. \quad (1.33)$$

Волновая функция возбужденного состояния имеет вид

$$\Psi_A = \frac{1}{\sqrt{2 - 2S_{ab}^2}} [\phi_a(1) \phi_b(2) - \phi_a(2) \phi_b(1)]. \quad (1.34)$$

Функции (1.33) и (1.34) симметричны и антисимметричны относительно перестановок координат электронов. Спин-орбитали основного и возбужденного состояния молекулы водорода имеют вид

$$\begin{aligned} {}^1\Psi &= \frac{1}{\sqrt{2 + 2S_{ab}^2}} [\phi_a(1) \phi_b(2) + \phi_a(2) \phi_b(1)] \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(1)\beta(2) - \\ &\alpha(2)\beta(1)] \\ {}^3\Psi &= \end{aligned} \quad (1.35)$$

$$\frac{1}{\sqrt{2 - 2S_{ab}^2}} [\phi_a(1) \phi_b(2) - \phi_a(2) \phi_b(1)] \begin{cases} \alpha(1)\alpha(2), \\ \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(1)\beta(2) + \alpha(2)\beta(1)], \\ \beta(1)\beta(2). \end{cases} \quad (1.36)$$

Основное состояние является синглетным, а возбужденное — триплетным. Для триплетного состояния имеются три волновые функции

все одноцентровые двухэлектронные интегралы $(\mu\nu | \mu\nu)$ учитываются, причем значения их входят в список параметров метода. Их находят из экспериментальных атомных спектров, определяя разность между энергиями термов атомов (каждому значению энергии отвечает полоса поглощения в атомном спектре) и затем пользуясь соотношениями типа

$$E({}^1D) - E({}^3\Gamma) = 2(p_x p_y | p_x p_y), \quad (1.70)$$

$$E({}^1S) - E({}^1D) = 3(p_x p_y | p_x p_y). \quad (1.71)$$

Методы MINDO Modified INDO – модифицированный метод Частичное Пренебрежение Дифференциальным Перекрыванием

В методах MINDO не вводится никаких принципиальных изменений и дополнений в основные приближения, однако схема параметризации существенно модифицируется.

Основные особенности схемы параметризации в методах MINDO:

1. Кулоновские интегралы не вычисляют непосредственно, а оценивают по формуле Оно-Клопмана:

$$Y_{MN} = \frac{1}{\sqrt{R_{MN}^2 + 0.25 \left(\frac{1}{Y_{MN}} + \frac{1}{Y_{NN}} \right)^2}}, \quad (1.72)$$

где R_{MN}^2 – межатомное расстояние, Y_{MN} и Y_{NN} – параметры.

2. Одноэлектронные резонансные интегралы рассчитывают по формуле

$$H_{\mu\nu} = S_{\mu\nu} (I_\mu + I_\nu) \beta_{MN}, \quad (1.73)$$

где β_{MN} – параметр.

3. Энергию отталкивания атомных остовов оценивают по формуле

$$E_{rep} = \sum_{I < J} Z'_I Z'_J \left[\gamma_{IJ} + \frac{1}{R_{IJ}} - \gamma_{IJ} e^{-\alpha_{IJ} R_{IJ}} \right], \quad (1.74)$$

а не по закону Кулона для точечных зарядов, как в CNDO и INDO:

$$E_{rep} = \sum_{I < J} \frac{Z'_I Z'_J}{R_{IJ}}, \quad (1.75)$$

учитывая, что при больших межатомных расстояниях R_{IJ} отталкивание остовов правильное аппроксимируется зависимостью

$$E_{rep} = \sum_{I < J} Z'_I Z'_J \gamma_{IJ}, \quad (1.76)$$

в которой кулоновский интеграл γ_{IJ} отвечает энергии отталкивания двух электронных облаков, в данном случае формально имеющих заряды остовов Z'_I и Z'_J . Нетрудно видеть, что при $R_{IJ} \rightarrow 0$ зависимость (1.74) переходит в (1.75), а при $R_{IJ} \rightarrow \infty$ – в (1.76). Таким образом появляется еще один набор параметров α_{IJ} , зависящих от типа взаимодействующих атомов.

(1.65)

В этом случае U_μ имеет физический смысл полной энергии электрона, находящегося на орбитали ϕ_μ в изолированном атоме M . Поэтому естественно использовать для оценки этой величины данные эксперимента.

В первоначальной схеме параметризации метода CNDO, названной CNDO/1, считалось, что

$$U_\mu = -I_\mu, \quad (1.66)$$

где I_μ – потенциал ионизации атома, при условии удаления электрона с орбитали ϕ_μ . В улучшенной схеме параметризации CNDO/2

$$U_\mu = -\frac{A_\mu + I_\mu}{2}, \quad (1.67)$$

где A_μ – соответствующее сродство к электрону. Следует отметить, что соотношения (1.66) и (1.67) не дают точного значения U_μ , а являются лишь его более или менее удачными приближениями в рамках конкретной схемы параметризации.

Для вычисления одноцентровых резонансных интегралов $H_{\mu\mu}$ используют соотношение

$$\langle \phi_\mu | \hat{H} | \phi_\nu \rangle = \beta_{MN} \langle \phi_\mu | \phi_\nu \rangle = \beta_{MN} S_{\mu\nu}, \quad (1.68)$$

где

$$\beta_{MN} = \frac{1}{2}(\beta_M + \beta_N), \quad (1.69)$$

а параметры β_M и β_N , зависящие только от природы атома, получают из неэмпирических расчетов значений $H_{\mu\nu}$ и $S_{\mu\nu}$ для гомоядерных двухатомных молекул.

Приведенные примеры показывают, что параметры метода CNDO достаточно многочисленны и разнообразны. Оптимальный выбор их значений, количества и роли в расчетных формулах и определяет эффективность схемы параметризации. Проблема такого выбора является основной для всех полуэмпирических методов.

Метод INDO Intermediate Neglect of Differential Overlap – Частичное Пренебрежение Дифференциальным Перекрыванием

Метод INDO – последний из полуэмпирических методов, разработанных Дж. Поплом, появился в 1967г., как попытка преодолеть один из существенных недостатков метода CNDO – неудовлетворительный расчет всех характеристик молекул, связанных с наличием у них ненулевого спинового момента (т.е. не спаренных электронов), наиболее характерного для возбужденных состояний переходных комплексов, возникающих в химических реакциях.

В методе INDO произведен частичный отказ от приближения НДП, т.е.

соответственно три спин орбитали, которые отвечают одной энергии.

Представляя гамильтониан молекулы водорода в виде суммы

$$H = H_a + H_b + H_{ab}, \quad (1.37)$$

вычислим матричные элементы H_{11} и H_{12} .

$$H_{11} = J + 2E_H, \quad (1.38)$$

здесь J – кулоновский интеграл

$$J = \iint \phi_a(1) \phi_b(2) H_{ab} \phi_a(1) \phi_b(2) d\tau_1 d\tau_2, \quad (1.39)$$

$$H_{12} = K + 2E_H S_{ab}^2 \quad (1.40)$$

где K обменный интеграл

$$K = \iint \phi_a(2) \phi_b(1) H_{ab} \phi_a(1) \phi_b(2) d\tau_1 d\tau_2. \quad (1.41)$$

Подставляя (1.38) и (1.39) в выражения для энергий (1.30) и (1.31), получим

$$E_S = 2E_H + \frac{J+K}{1+S_{ab}^2}, \quad (1.42)$$

$$E_A = 2E_H + \frac{J-K}{1-S_{ab}^2}. \quad (1.43)$$

Зависимость энергии от межъядерного расстояния показана на Рис.

1.2.

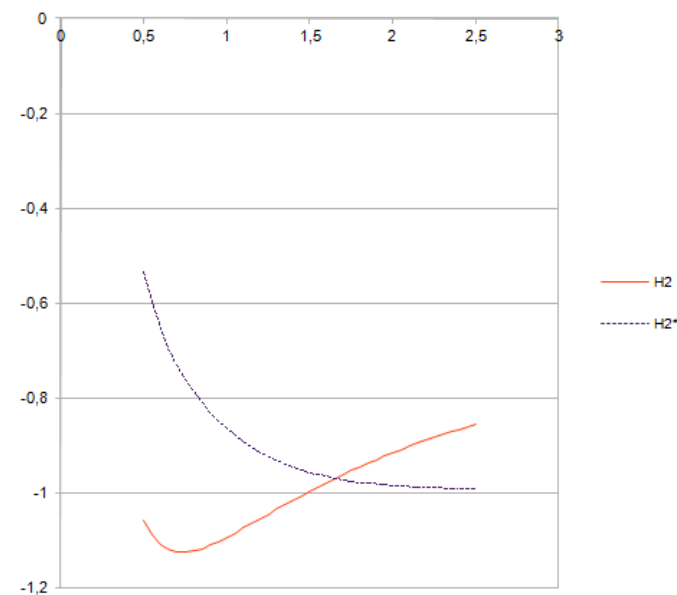


Рис. 1.2. Зависимость энергии от межъядерного расстояния для основного (синглетное) и возбужденного (триплетное) состояний атома водорода

Энергетическая кривая, соответствующая синглетному состоянию, имеет минимум, в то время как триплетное состояние отвечает отталкиванию атомов водорода.

1.3. Метод молекулярных орбиталей

Метод молекулярных орбиталей основан на том, что для каждого из электронных состояний молекулы как многоэлектронной системы полная волновая функция составляется из произведений волновых функций электронов в соответствии с электронной конфигурацией системы. При использовании метода молекулярных орбиталей полная волновая функция молекулы строится из волновых функций, описывающих поведение отдельных электронов в поле создаваемом остальными электронами и всеми атомными ядрами. Подобно атомным орбиталям, МО представляет собой одноэлектронную функцию, включающую пространственную и спиновую компоненты – спин-орбиталь. Каждая спин-орбиталь характеризуется своим значением энергии, определяющим последовательность заполнения МО в молекуле. Полная волновая функция молекулы, содержащей n электронов на n МО, записывается в виде детерминанта Слэтера (1.8) и (1.9) учитывающим требование антисимметрии волновой функции по отношению к перестановке любой пары электронов. Полная энергия молекулы определяется обычным соотношением

$$E = \langle \Psi | H | \Psi^* \rangle, \quad (1.44)$$

и может быть записана в виде

$$E = 2 \sum \varepsilon_i - \sum \sum (2)_{ij} - K_{ij} + \frac{\sum \sum Z_\alpha Z_\beta e^2}{R_{\alpha\beta}}, \quad (1.45)$$

где последний член описывает электростатическую энергию отталкивания положительно заряженных ядер.

Из различных приближений которые можно применить для построения МО наилучшим является приближение линейная комбинация атомных орбиталей (ЛКАО). В этом приближении каждая МО записывается в виде линейной комбинации АО атомов, образующих молекулу

$$\phi_i = \sum c_{iv} \chi_v. \quad (1.46)$$

Повторяя процедуру, аналогичную при выводе уравнений Хартри, и применяя вариационный принцип Ритца, получаем уравнения Рутаана

$$\sum_{v=1}^N c_{iv} (F_{\mu\nu} - \varepsilon_i S_{\mu\nu}) = 0; \mu = 1, 2, \dots, N, \quad (1.47)$$

где матричные элементы равны

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu} + \sum_j^{\text{ядра}} \sum_\lambda \sum_\sigma c_{j\lambda} c_{j\sigma} [2(\mu\nu | \lambda\sigma) - (\mu\lambda | \nu\sigma)] = H_{\mu\nu} + \sum_\lambda \sum_\sigma P_{\lambda\sigma} \left[(\mu\nu | \lambda\sigma) - \frac{1}{2} (\mu\lambda | \nu\sigma) \right]$$

могут быть изучены данным полуэмпирическим методом с удовлетворительной точностью, ограничен особенностями использованной в этом методе схемы параметризации. Обычно полуэмпирические методы используют для расчетов органических веществ. Рассмотрение металлоорганических, в том числе комплексных соединений требует специальных схем параметризации; предыдущий недостаток, а также «нефизичность» многих приближений полуэмпирических методов (см. ниже) является причиной того, что в рамках этих методов затруднительно, а часто и невозможно предсказать и объяснить существование аномалий в свойствах, а также появление новых свойств, не характерных для соединений рассматриваемого ряда. Т.е., полуэмпирические методы позволяют оценить свойства изучаемой системы без проведения сложного эксперимента, но мало пригодны для объяснения или предсказания появления новых свойств.

В квантово-химической программе имеются следующие полуэмпирические методы.

Метод CNDO

В методе CNDO существует достаточно много приближений для расчета одноэлектронных интегралов. Рассмотрим некоторые из них, имеющие ясный физический смысл и дающие представление о способе подбора параметров метода.

Одноцентровые кулоновские интегралы $H_{\mu\mu}$ разбивают на две части:

$$\langle \phi_\mu | \hat{H} | \phi_\mu \rangle = \langle \phi_\mu | -\frac{1}{2} \Delta - \frac{Z'_M}{|r-R_M|} | \phi_\mu \rangle - \sum_{I \neq M} \langle \phi_\mu | \frac{Z'_I}{|r-R_I|} | \phi_\mu \rangle, \quad (1.63)$$

первая из которых отвечает энергии электрона, находящегося на орбитали ϕ_μ в поле ядра атома M , которому принадлежит эта орбиталь, вторая описывает взаимодействие этого электрона с остальными атомами молекулы.

Отметим, что в соответствии с валентным приближением в расчетах используют не полный заряд ядра атома (Z), а так называемый заряд атомного остова Z' , равный заряду иона, получившегося после удаления от атома всех валентных электронов.

Для расчета первого интеграла используют приближение Гепперт-Майер и Скляра, считая ϕ_μ собственной функцией одноэлектронного гамильтониана:

$$-\frac{1}{2} \Delta - \frac{Z'_M}{|r-R_M|} \phi_\mu = U_\mu \phi_\mu. \quad (1.64)$$

Тогда весь первый интеграл будет равен

$$\langle \phi_\mu | -\frac{1}{2} \Delta - \frac{Z'_M}{|r-R_M|} | \phi_\mu \rangle = \langle \phi_\mu | \hat{H} | \phi_\mu \rangle = U_\mu \langle \phi_\mu | \phi_\mu \rangle = U_\mu.$$

многоатомных веществ, химической связи и др.

1.5. Полуэмпирические методы

Полуэмпирические методы обладают следующими важными отличиями от методов *ab initio*:

- вводятся приближения, при помощи которых сокращается общее количество двух электронных интегралов $(\mu\nu | \rho\sigma)$;
- некоторые двух электронные интегралы, а также одноэлектронные интегралы $H_{\mu\nu} = \langle \phi_\mu | \hat{H} | \phi_\nu \rangle$ и интегралы перекрывания $S_{\mu\nu} = \langle \phi_\mu | \phi_\nu \rangle$ не рассчитывают, а оценивают, опираясь на экспериментальные данные.

Тем не менее, с точки зрения подхода к решению молекулярного уравнения Шредингера, полуэмпирические и неэмпирические методы не различаются. Для полуэмпирических методов характерна та же общая схема расчета, что и для методов *ab initio*. Разница состоит в том, что каждая стадия расчета существенно упрощается.

По сравнению с методами *ab initio* основные преимущества заключаются в следующем:

- скорость расчета увеличивается на несколько порядков. Это обусловлено тем, что в неэмпирических методах количество двухэлектронных интегралов (m) , на расчет которых затрачивается основная часть машинного времени, $m \propto n_c^4$, где n_c – общее число атомных орбиталей для всех атомов в молекуле с учетом выбранного базиса. В полуэмпирических методах в общем случае $m \propto n_v^3$, где n_v – общее число валентных атомных орбиталей, однако, как правило, m еще меньше за счет дополнительных приближений. В результате становится возможным расчет крупных органических молекул, содержащих 100–200 атомов;
- для отдельных классов химических соединений (в основном органических) точность расчета некоторых характеристик молекул полуэмпирическими методами может оказаться не ниже и даже выше, чем методами *ab initio*. Это связано с тем, что параметризация полуэмпирических методов проводится по экспериментальным значениям определенных характеристик реальных веществ и, естественно, эти значения воспроизводятся с высокой точностью.

Для всех полуэмпирических методов характерны следующие недостатки:

- как правило, точность расчета полуэмпирическими методами ниже, чем методами *ab initio* в расширенном (биэкспоненциальном или более сложном) базисе;
- круг объектов, а также набор их физических характеристик, которые

$$P_\sigma = \sum_j c_{j\lambda} c_{j\sigma}, \quad (1.48)$$

$$P_\sigma = \sum_j c_{j\lambda} c_{j\sigma}, \quad (1.49)$$

матрица порядков связей между АО χ_λ и χ_σ

$$(\mu\lambda | \lambda\sigma) = \iint \chi_\mu(1) \chi_\nu(1) r_{12}^{-1} \chi_\mu(2) \chi_\nu(2) d\tau_1 d\tau_2, \quad (1.50)$$

интегралы меж электронного взаимодействия

$$S_{\mu\nu} = \int \chi_\mu(1) \chi_\nu(1) d\tau_1, \quad (1.51)$$

матрица интегралов перекрывания

$$H_{\mu\nu} = \int \chi_\mu(1) H_1^{core} \chi_\nu(1) d\tau_1, \quad (1.52)$$

$$H_i^{core} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta_i - \frac{\sum_{\alpha=1}^N z_\alpha e^2}{r_{i\alpha}}. \quad (1.53)$$

Поскольку матричные элементы $F_{\mu\nu}$ зависят от коэффициентов $c_{j\lambda}$, уравнения Рутаана являются нелинейными однородными уравнениями относительно неизвестных величин $c_{j\lambda}$. Эту систему можно свести к системе линейных однородных уравнений с помощью процедуры самосогласования.

Общая схема самосогласования состоит в следующем: задаются начальные коэффициенты $c_{j\lambda}^{(0)}$, с помощью которых вычисляют $F_{\mu\nu}^{(0)}$. Считая на этом этапе их независимыми от $c_{j\lambda}$, получают систему уравнений

$$\sum_{\nu=1}^N c_{i\nu} (F_{\mu\nu}^{(0)} - \varepsilon_i S_{\mu\nu}) = 0; \mu = 1, 2, \dots, N \quad (1.54)$$

являющуюся линейной и однородной. Эта система имеет нетривиальные решения при условии равенства ее детерминанта нулю

$$|F_{\mu\nu}^{(0)} - \varepsilon_i S_{\mu\nu}| = 0; \quad (1.55)$$

Из уравнения (1.55) находят корни $\varepsilon_i^{(0)}$. Подставляя $\varepsilon_i^{(0)}$ в (1.54) вычисляют коэффициенты $c_{j\lambda}^{(1)}$. Затем найденные коэффициенты $c_{j\lambda}^{(1)}$ снова подставляют в $F_{\mu\nu}$, вычисляют $\varepsilon_i^{(1)}$ и $c_{j\lambda}^{(2)}$ и т.д. Эту процедуру повторяют до тех пор, пока полная энергия (1.45) или матрица порядков связей (1.49) для двух последовательных итераций не будут совпадать с заданной точностью Δ , т.е.

$$E^{(i)} - E^{(i-1)} \leq \Delta_1$$

или

$$P_{\mu\nu}^{(i)} - P_{\mu\nu}^{(i-1)} \leq \Delta_2.$$

В соответствии с идеями вариационного принципа чем ближе к полному набору базис разложения МО по АО (1.46), т. е. чем больше число базисных

функций N , тем более точные решения для МО могут быть получены. С этой точки зрения в наиболее точных расчетах стремятся к увеличению базиса. Однако эта тенденция встречает серьезные ограничения. Для того чтобы провести расчеты по схеме Рутаана, надо вычислить в первую очередь все члены, входящие в матричные элементы $F_{\mu\nu}$. Основная трудность, определяющая требуемое для расчета время работы ЭВМ и, следовательно, стоимость расчета, связана с вычислением интегралов $(\mu\nu | \lambda\sigma)$.

Подсчитано, что число p одноэлектронных интегралов типа $S_{\mu\nu}$ и $H_{\mu\nu}$ связано с размером базиса N соотношением $p = \frac{1}{2}N(N+1)$, а число двух электронных интегралов типа $(\mu\nu | \lambda\sigma)$ равно

$$q = \frac{1}{2}p(p+1)$$

т. е. общее число интегралов можно оценить по формуле

$$p + q = \frac{N}{4}(N+1) \left[\frac{N}{2}(N+1) + 1 \right] \sim \frac{N^4}{8}$$

Таким образом, важнейшая задача в расчетах по методу Рутаана это нахождение наиболее удачного компромисса между размером базиса и числом подлежащих расчету интегралов.

1.4. Методы теории функционала плотности

В методе функционала плотности (Density Functional Theory, DFT) считают, что потенциал, действующий на каждый электрон со стороны всех остальных электронов молекулы или кристалла, зависит только от электронной плотности и её градиента. Многоэлектронная волновая функция Ψ очень просто связана с электронной плотностью $\rho(r)$ соотношением

$$\rho(r) = \int \psi(r)\psi(r) d^3r \quad (1.56)$$

Электронная энергия системы зависит от электронной плотности основного состояния следующим образом:

$$E(\rho) = \int V_{\text{яд}}(r)\rho(r)d^3r + \frac{1}{2} \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} drdr' + G(\rho), \quad (1.57)$$

где $V_{\text{яд}}(r)$ – потенциал ядер. Теорема Хоэнберга–Кона утверждает, что существует одинаковый для всех многоэлектронных систем (универсальный) функционал электронной плотности. Он представляет собой сумму кинетической энергии и неклассической энергии электрон–электронного взаимодействия, включая обмен и корреляцию электронов. Причем, точная электронная плотность основного состояния обеспечивает минимум функционала (1.57). Принимают, что электронная плотность основного состояния взаимодействующих электронов такая же, как и невзаимодействующих. Выражение для кинетической энергии электронов

одинаково для всех систем. Тогда минимизация (1.57) относительно одноэлектронных функций $\psi(r)$, при условии их ортонормировки и постоянства числа электронов в системе дает уравнения Кона–Шэма:

$$\left[-\frac{1}{2}\Delta + \vartheta(r) + \frac{\int \rho(r')}{|r-r'|} + \vartheta_{xc}(r) \right] \phi_i(r) = \varepsilon_i \phi_i(r), \quad (1.58)$$

где $\rho = \sum \phi$, $\vartheta(r) = \delta E_{xc}(r)/\delta \rho$ – обменно–корреляционный потенциал, $E_{xc}(\rho)$ – зависящая от электронной плотности обменно–корреляционная энергия. Система уравнений (1.58) заменяет в теории функционала плотности стандартные уравнения Хартри–Фока. Они решаются самосогласованно, причем все приближения связаны с аппроксимацией обменно–корреляционного потенциала $\hat{U}(r)$.

Энергии одноэлектронных состояний в теории функционала плотности равны

$$\varepsilon_i(DFT) = \frac{\delta E(\rho)}{\delta n_i}, \quad (1.59)$$

где n_i – электронная заселенность состояния i . В методе Хартри–Фока они равны разности энергий двух состояний с электронными заселенностями, отличающимися на единицу:

$$\varepsilon_i(HF) = E_{HF}[n_i = 1] - E_{HF}[n_i = 0]. \quad (1.60)$$

Это означает, что одноэлектронные функции $\phi_i(r)$, вообще говоря, отличны от молекулярных орбиталей $\phi_i(r)$. Это иногда дает преимущество теории функционала плотности. Например, разложив (1.60) в ряд Тейлора и приняв во внимание соотношение (1.59), можно получить для потенциала ионизации весьма точное выражение

$$I_i \approx -\varepsilon_i \left(n_i = \frac{1}{2} \right). \quad (1.61)$$

Можно сказать, что потенциал ионизации может быть вычислен с помощью некоторого переходного состояния, с наполовину уменьшенной электронной заселенностью.

Простым, но эффективным вариантом теории функционала плотности является метод Хартри–Фока–Слейтера. Корреляцией электронов здесь, как и в методе Хартри–Фока, пренебрегают, а обменный потенциал представляется в виде

$$v_x(r) = -3\alpha[(3/8\pi)\rho(r)]^{1/3}. \quad (1.62)$$

Величина α лежит в пределах 0,7–1,0 (этот метод часто называют также X_α –методом). Несмотря на кажущуюся простоту, X_α –метод успешно применяется для изучения магнитных свойств достаточно сложных

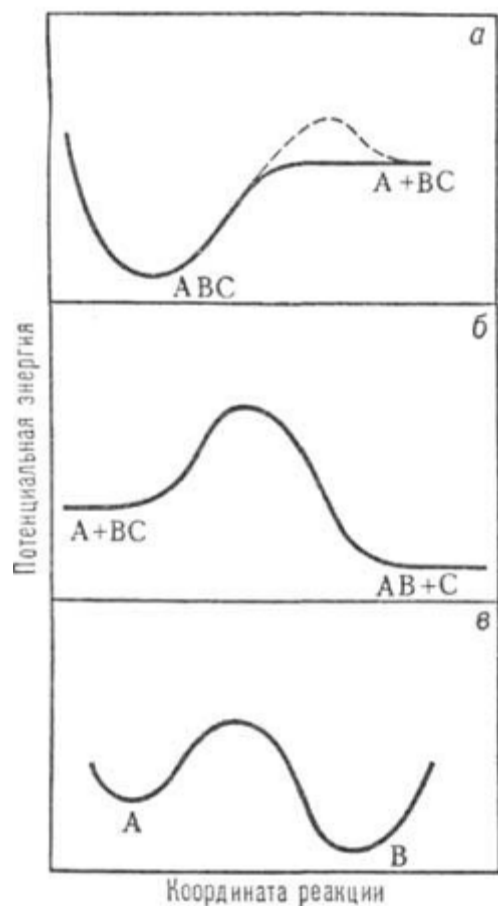


Рис. 3.4. Сечения поверхностей потенциальной энергии вдоль координаты реакции для реакций распада (а), обмена (б) и изомеризации (в).

В Gaussian сканирование потенциальной энергии производится методами, изложенными в п. 3.3.

Равновесные структуры соответствующие исходным реагентам и продуктам реакции находятся с использованием команды **Opt** (см. 3.1.).

Поиск седловых точек производится с использованием команды **Opt** с опциями **TS** или **Saddle=N** (N — порядок седловой точки). Эти команды выполняются совместно с опцией **CalcFC**. Опция **CalcFC** используется для вычисления начальных силовых констант, которые необходимы для нахождения седловой точки. Ниже представлен пример расчета структуры исходных реагентов, переходного состояния и продуктов реакции $\text{CH}_3\text{F} + \text{Cl} = \text{CH}_3\text{Cl} + \text{F}$.

```

H   0.51  -0.88   1.92      H7,C2,1.1,C1,111.2,H6,120.
H   0.51   0.88   1.92      H8,C2,1.1,C1,111.2,H6,-120.

```

В левой колонке использованы Декартовы координаты, данные справа представляют типовую Z-матрицу. Следует заметить, что первые три атома в пределах Z-матрицы не используют полное число параметров; только в четвертом и последующих атомах используется полное число параметров.

Другая форма Z-матрицы для этой же молекулы:

```

0   1
C1
C2   C1   RCC
H3   C1   RCH   C2   ACCN
H4   C1   RCH   C2   ACCN   H3   120.
H5   C1   RCH   C2   ACCN   H3  -120.
H6   C2   RCH   C1   ACCN   H3   180.
H7   C2   RCH   C1   ACCN   H6   120.
H8   C2   RCH   C1   ACCN   H6  -120.

```

Variables:

RCH = 1.5

RCC = 1.1

ACCN = 111.2

В этой Z-матрице численные значения длины связи и углов были заменены переменными. Сами же численные значения переменных даны в отдельном разделе после спецификации последнего атома. Разделы отделены пустой строкой или строкой *Variables*:

Периодические системы определяют с обычной спецификацией молекулы для элементарной ячейки. Только дополнительно необходимо ввести один, два или три вектора трансляции, приложенные к спецификации молекулы (без разделения пустой строкой), указывая направление репликации.

Например, следующий спецификация определяет одномерное вычисление для неопрена:

```

# PWBPE/6-31g(d,p)/Auto SCF=Tight
neoprene, [-CH2-CH=C(Cl)-CH2-] optimized geometry
0 1
C,-1.9267226529,0.4060180273,0.0316702826
H,-2.3523143977,0.9206168644,0.9131400756
H,-1.8372739404,1.1548899113,-0.770750797
C,-0.5737182157,-0.1434584477,0.3762843235
H,-0.5015912465,-0.7653394047,1.2791284293
C,0.5790889876,0.0220081655,-0.3005160849
C,1.9237098673,-0.5258773194,0.0966261209
H,1.772234452,-1.2511397907,0.915962512
H,2.3627869487,-1.0792380182,-0.752511583

```

C1, 0.6209825739, 0.9860944599, -1.7876398696
 TV, 4.8477468928, 0.1714181332, 0.5112729831

Последняя строка определяет вектор трансляции.

Следующая спецификация молекулы может использоваться для
 двумерного вычисления:

0, 1				
5	0	-0.635463	0.000000	0.733871
7	0	-0.635463	0.000000	-0.733871
7	0	0.635463	0.000000	1.467642
5	0	0.635463	0.000000	-1.467642
TV	0	0.000000	0.000000	4.403026
TV	0	2.541855	0.000000	0.000000

Спецификация молекулы для трехмерного вычисления:

0 1				
Ga		0.000000	0.000000	0.000000
Ga		0.000000	2.825000	2.825000
Ga		2.825000	0.000000	2.825000
Ga		2.825000	2.825000	0.000000
As		1.412500	1.412500	1.412500
As		1.412500	4.237500	4.237500
As		4.237500	1.412500	4.237500
As		4.237500	4.237500	1.412500
TV		5.650000	0.000000	0.000000
TV		0.000000	5.650000	0.000000
TV		0.000000	0.000000	5.650000

Также возможно использовать атомные и декартовы координаты в
 пределах той же самой Z-матрицы, как в этом примере:

```

O 0 xo 0. zo
C 0 0. yc 0.
C 0 0. -yc 0.
N 0 xn 0. 0.
H 2 r1 3 a1 1 b1
H 2 r2 3 a2 1 b2
H 3 r1 2 a1 1 -b1
H 3 r2 2 a2 1 -b2
H 4 r3 2 a3 3 d3
```

Variables:

```

xo -1.
zo 0.
yc 1.
xn 1.
r1 1.08
r2 1.08
r3 1.02
a1 125.
```

Сечение (профиль) ППЭ вдоль координаты реакции для элементарного
 акта (в общем случае) содержит 5 особых точек:

1. Бесконечно удаленные реагенты;
2. Предреакционный комплекс – Ван-дер-Ваальсов или со специфическими взаимодействиями;
3. Переходное состояние;
4. Послереакционный комплекс – Ван-дер-Ваальсов или со специфическими взаимодействиями;
5. Бесконечно удаленные продукты.

Различия ППЭ для трех указанных типов химических процессов
 проявляются в их сечениях вдоль координаты реакции (рис. 3.4). Для реакции
 распада сечение представляет собой кривую с одним минимумом (однотонную
 кривую) и горизонтальной асимптотической областью продуктов (рис. 3.4, а);
 сплошная кривая соответствует ППЭ без седловой точки (для сравнения см.
 рис. 1), пунктирная кривая с максимумом отвечает ППЭ реакции распада с
 седловой точкой. Для обратной реакции присоединения в последнем случае
 имеется потенциальный барьер. Для реакции обмена сечение ППЭ вдоль
 координаты реакции представляет собой кривую с барьером и
 горизонтальными асимптотическими областями реагентов и продуктов (рис.
 3.4, б), для реакции изомеризации двух ямную кривую (рис. 3.4, в).

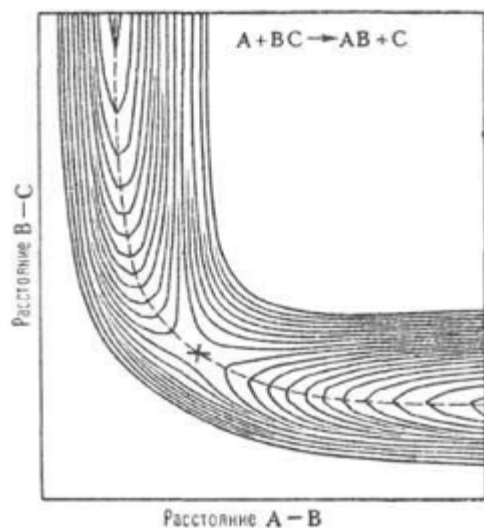


Рис. 3.2. Поверхность потенциальной энергии реакции обмена $A + BC \rightarrow AB + C$. Пунктиром показана кривая пути реакции, крестиком переходное состояние.

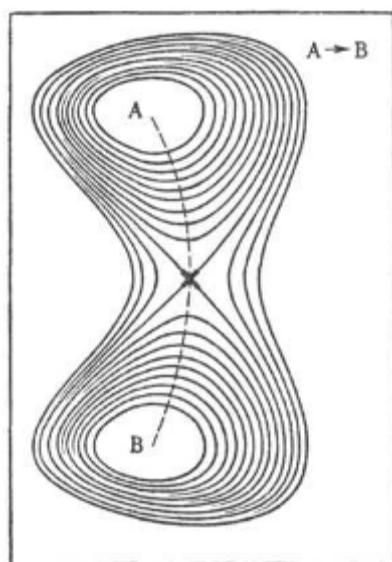


Рис. 3.3. Поверхность потенциальной энергии реакции изомеризации. A и B - различные геометрические конфигурации. Пунктиром показана кривая пути реакции, крестиком переходное состояние.

a2 125.
d3 160.
b1 90.
b2 -90.

У этой Z-матрицы есть ряд особенностей:

- Имена переменной для Декартовых координат даны символически.
- Целое число 0 после атомного символа указывает что следуют символические Декартовы координаты.

Использование фиктивных атомов

Использование фиктивных атомов в пределах Z-матрицы, представляют псевдоатомным символом X и применяется для сохранения симметрии.

Следующий пример иллюстрирует использование фиктивного атома, чтобы установить тройную ось в аммиаке C_{3v} :

```
N
X 1 1.
H 1 nh 2 hnx
H 1 nh 2 hnx 3 120.0
H 1 nh 2 hnx 3 -120.0
nh 1.0
hnx 70.0
```

Определение изотопов и других параметров ядра

Изотопы и другие параметры ядра могут быть определены в пределах поля типа атома с использованием введенных ключевых слова и значений, заключенных в скобки, как показано в следующем примере

```
C(Iso=13, Spin=3) 0.0 0.0 0.0 .
```

Строка определяет атом ^{13}C с ядерным спином $3/2$ ($3*1/2$), расположенный в начале. Следующие пункты могут быть включены в список параметров:

Iso=n: выбор изотопа. Если используются целые числа чтобы определить атомные массы, то программа будет автоматически использовать соответствующую фактическую точную, изотопическую массу (например, 18 определяет ^{18}O , и GAUSSIAN использует значение 17.99916).

Spin=n: Ядерный спин, в единицах $1/2$.

ZEff=n: Эффективный заряд.

QMom=n: Ядерный квадрупольный момент.

GFac=n: Ядерный g-фактор.

2.4. Схема работы квантово-химической программы GAUSSIAN

Решение квантово-химической задачи в общем случае производится согласно алгоритму, приведенному на рисунке.

Процедурой самосогласования можно управлять при помощи директивы SCF, задавая в разделе директив SCF=опция.

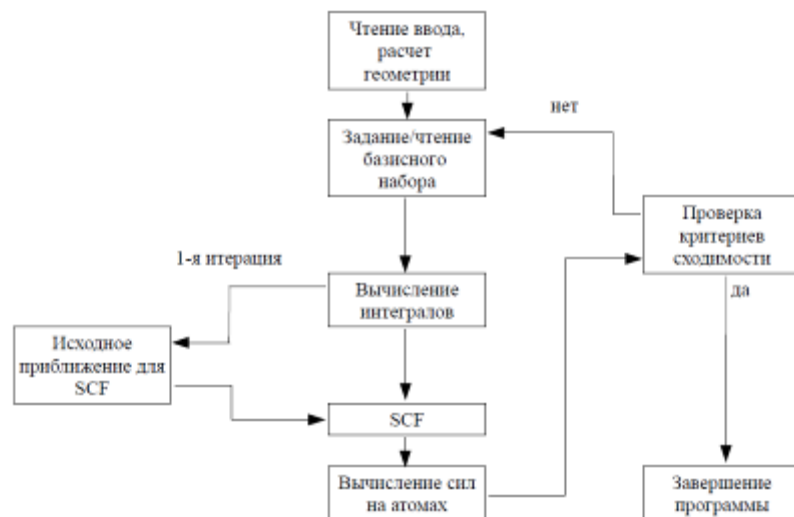
Наиболее важные опции директивы SCF:

- QC – включает метод квадратичной сходимости вместо стандартного. Этот метод лучше сходится, но медленнее стандартного;
- Tight – использовать более тщательные критерии сходимости;
- Conver=N – установить критерий сходимости в 10^{-N} (по умолчанию N=8);
- MaxCycle=N – установить число итераций самосогласования в N (по умолчанию N=64).

Единственная ошибка, которая возникает в процедуре SCF это отсутствие сходимости. Существует несколько способов обойти создавшуюся проблему:

- Изменение алгоритма SCF (SCF=QC);
- Увеличение количества итераций SCF процедуры (SCF=(MaxCycle=256));
- Ухудшение критерия сходимости (SCF=(Conver=6)).

Результаты расчета помещаются в файл water.out который имеет вид.



3.4. Исследование химических реакций

Квантовая химия позволяет расчетным путем изучать химические реакции. Вещественным образом химической реакции является поверхность потенциальной энергии (ППЭ). Реагентам и продуктам реакции в равновесном состоянии являются минимумы ППЭ в долинах. Седловая точка ППЭ соответствует переходному состоянию. Траектория движения точки из долины реагентов в долину продуктов через седловую точку определяет путь химической реакции.

Примеры простых ППЭ приведены на рис. 3.1-3.3 как функции двух координат. Они изображены в виде системы энергетических контуров, т.е. линий, вдоль которых потенциальная энергия химической системы принимает постоянные значения. В трехатомной системе А, В и С разные ППЭ описывают разрыв связи между атомами А и В (Рис. 3.1) и реакцию обмена (Рис. 3.2).

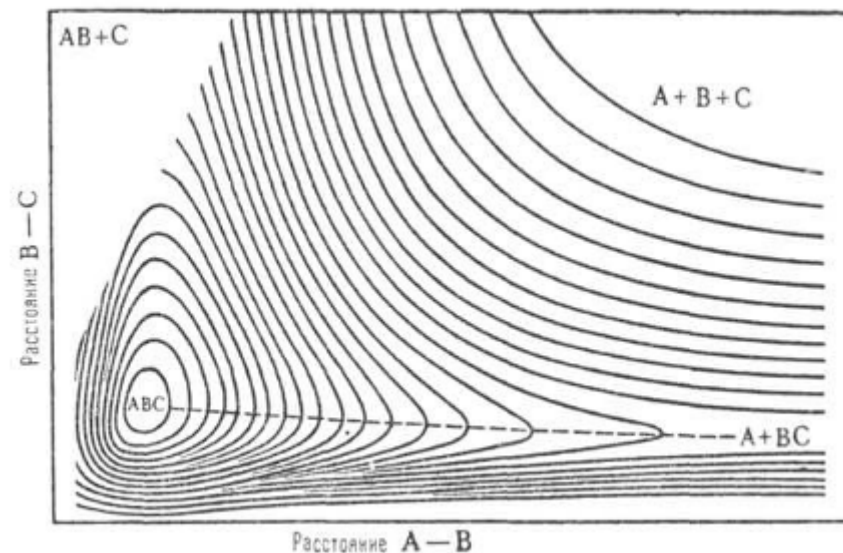


Рис. 3.1. Поверхность потенциальной энергии реакции присоединения — распада $ABC \rightleftharpoons A+BC$. Пунктиром показана кривая пути реакции.

28	1.8500	-38.19919
29	1.9000	-38.19722
30	1.9500	-38.19564
31	2.0000	-38.19437
32	2.0500	-38.19336
33	2.1000	-38.19256
34	2.1500	-38.19192
35	2.2000	-38.19141
36	2.2500	-38.19100
37	2.3000	-38.19068
38	2.3500	-38.19043
39	2.4000	-38.19023
40	2.4500	-38.19007
41	2.5000	-38.18994

Колебания молекул

Расчет колебаний молекул может получить следующие результаты:

- предсказать ИК и Рамановский спектры колебаний;
- рассчитать силовые константы;
- идентифицировать природу стационарных точек поверхности потенциальной энергии;
- рассчитывать термодинамические величины.

Для расчета колебаний используется ключевое слово **Freq.**

Например, для колебаний атомов в молекуле H_2O имеем следующую информацию:

Harmonic frequencies (cm⁻¹), IR intensities (KM/Mole), Raman scattering activities (A⁴/AMU), depolarization ratios for plane and unpolarized incident light, reduced masses (AMU), force constants (mDyne/A), and normal coordinates:

	1 A1	2 A1	3 B2
Frequencies --	1826.5909	4070.3709	4188.6008
Red. masses --	1.0823	1.0455	1.0828
Frc consts --	2.1275	10.2059	11.1932
IR Inten --	107.2659	18.2076	58.1008
Raman Activ --	5.7240	75.5388	39.0892
Depolar (P) --	0.5300	0.1830	0.7500
Depolar (U) --	0.6928	0.3094	0.8571

которая показывает частоты колебаний (Frequencies) и их интенсивности: ИК (IR Inten) и Рамановскую (Raman Activ).

В самом начале файла указаны системные данные, название программы и ее версия, данные о разработчиках. Затем повторяется название программы и ее версия, дата написания и дата вычисления:

```
-nodelist "iml13 iml07 iml06 iml05"
  Entering Gaussian System, Link 0=g03
  Initial command:
  /share/public/g03/l1.exe /tmp/Gau-4476.inp -
  scrdir=/tmp/
  Entering Link 1 = /share/public/g03/l1.exe PID=
  4477.

  Copyright (c) 1988,1990,1992,1993,1995,1998,2003,2004,
  Gaussian, Inc.

  All Rights Reserved.

  This is the Gaussian(R) 03 program. It is based on
  the
  the Gaussian(R) 98 system (copyright 1998, Gaussian,
  Inc.),
  the Gaussian(R) 94 system (copyright 1995, Gaussian,
  Inc.),
  the Gaussian 92(TM) system (copyright 1992, Gaussian,
  Inc.),
  the Gaussian 90(TM) system (copyright 1990, Gaussian,
  Inc.),
  the Gaussian 88(TM) system (copyright 1988, Gaussian,
  Inc.),
  the Gaussian 86(TM) system (copyright 1986, Carnegie
  Mellon
  University), and the Gaussian 82(TM) system (copyright
  1983,
  Carnegie Mellon University). Gaussian is a federally
  registered
  trademark of Gaussian, Inc.

  This software contains proprietary and confidential
  information,
  including trade secrets, belonging to Gaussian, Inc.

  This software is provided under written license and
  may be
  used, copied, transmitted, or stored only in accord
```

with that
written license.

The following legend is applicable only to US
Government
contracts under FAR:

RESTRICTED RIGHTS LEGEND

Use, reproduction and disclosure by the US Government
is
subject to restrictions as set forth in subparagraphs
(a)
and (c) of the Commercial Computer Software -
Restricted
Rights clause in FAR 52.227-19.

Gaussian, Inc.
340 Quinnipiac St., Bldg. 40, Wallingford CT 06492

Warning -- This program may not be used in any manner
that
competes with the business of Gaussian, Inc. or will
provide
assistance to any competitor of Gaussian, Inc. The
licensee
of this program is prohibited from giving any
competitor of
Gaussian, Inc. access to this program. By using this
program,
the user acknowledges that Gaussian, Inc. is engaged
in the
business of creating and licensing software in the
field of
computational chemistry and represents and warrants to
the
licensee that it is not a competitor of Gaussian, Inc.
and that
it will not use this program in any manner prohibited
above.

CH PES Scan

0 2
C
H 1 R

R 0.5 40 0.05

В входном файле требуется ключевое слово **Scan**. Формат изменяемой
величины: символ изменяемого расстояния; начальное значение; количество
точек; шаг.

В результате расчетов будет получено:

Summary of the potential surface scan:

N	R	SCF
1	0.5000	-37.34221
2	0.5500	-37.60373
3	0.6000	-37.79579
4	0.6500	-37.93718
5	0.7000	-38.04119
6	0.7500	-38.11738
7	0.8000	-38.17272
8	0.8500	-38.21230
9	0.9000	-38.23992
10	0.9500	-38.25840
11	1.0000	-38.26992
12	1.0500	-38.27612
13	1.1000	-38.27827
14	1.1500	-38.27737
15	1.2000	-38.27417
16	1.2500	-38.26927
17	1.3000	-38.26314
18	1.3500	-38.25613
19	1.4000	-38.24855
20	1.4500	-38.24064
21	1.5000	-38.23271
22	1.5500	-38.22520
23	1.6000	-38.21857
24	1.6500	-38.21299
25	1.7000	-38.20840
26	1.7500	-38.20466
27	1.8000	-38.20163

```

XYZ= 0.0000 YXZ= 0.0000 ZZXY= 0.0000
N-N= 9.260738429250D+00 E-N=-1.990545223371D+02 KE=
7.583600283005D+01
Symmetry A1 KE= 6.777033937746D+01
Symmetry A2 KE= 1.382015782636D-34
Symmetry B1 KE= 4.541740679098D+00
Symmetry B2 KE= 3.523922773497D+00

```

Энергия атомных орбиталей:

Orbital energies and kinetic energies (alpha):

		1	2
1	(A1)--O	-20.55836	29.14672
2	(A1)--O	-1.34259	2.57419
3	(B2)--O	-0.71048	1.76196
4	(A1)--O	-0.56657	2.16426
5	(B1)--O	-0.49698	2.27087
6	(A1)--V	0.21389	0.96151
7	(B2)--V	0.30671	0.97539
8	(B2)--V	1.01448	2.05802
9	(A1)--V	1.08691	2.89796
10	(A1)--V	1.13340	2.57570
11	(B1)--V	1.16923	3.56982
12	(B2)--V	1.29525	3.32470
13	(A1)--V	1.40963	2.42202
14	(A2)--V	1.80104	2.51329
15	(A1)--V	1.83093	2.52122
16	(B1)--V	1.93174	2.62144
17	(B2)--V	2.57249	3.12319
18	(A1)--V	2.57915	3.43672
19	(B2)--V	2.82763	3.86194
20	(B1)--V	2.98735	3.56305
21	(A2)--V	2.99945	3.59796
22	(A1)--V	3.39299	4.04619
23	(A1)--V	3.72961	6.68590
24	(B2)--V	3.93223	5.84630
25	(A1)--V	4.12361	8.80049

Total kinetic energy from orbitals= 7.583600283005D+01

3.3. Сканирование поверхности потенциальной энергии

В Gaussian сканирование поверхности потенциальной энергии производится автоматически. Простейший файл-задание приведен ниже

#T HF/6-311+G(d,p) Scan Test

Cite this work as:
Gaussian 03, Revision D.01,
M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E.
Scuseria,
M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T.
Vreven,
K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S.
Iyengar, J. Tomasi,
V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N.
Rega,
G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K.
Toyota,
R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y.
Honda, O. Kitao,
H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P.
Hratchian, J. B. Cross,
V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E.
Stratmann,
O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W.
Ochterski,
P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J.
J. Dannenberg,
V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C.
Strain,
O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K.
Raghavachari,
J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S.
Clifford,
J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko,
P. Piskorz,
I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A.
Al-Laham,
C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W.
Gill,
B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, and J.
A. Pople,
Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2004.

```

*****
Gaussian 03: IA32L-G03RevD.01 13-Oct-2005
8-Jan-2010
*****

```

Указывается, что параллельные вычисления выполнены 4 процессорами

```
%NprocLinda=4
```

```
Will use up to 4 processors via Linda.
```

Сразу после запуска Gaussian интерпретирует раздел директив исходного файла. Все ключевые слова переводятся в числовой формат, присваивая соответствующие значения внутренним переменным программы. Последующий набор строк определяет алгоритм или путь которому следует программа, выполняя задание, т.е. определяет вызовы линии, порядок их вызова и спецификации. Каждая строка соответствует *оверлею*, номер которого стоит первым. Значения чисел между двумя наклонными чертами определяют значения опций, с которыми выполняются *линки* данного *оверлея*. Номера *линков* задаются в конце строки после второй наклонной черты. Например, строка

```
1/18=20, 38=1/1, 3;
```

соответствует *оверлею 1*, в котором выполняются *линки 101 и 103*, при этом опция 18 имеет значение 20, опция 38 — значение 1. Числа в скобках означают возможный скачок вперед или назад через несколько строчек (*оверлеев*). В данном случае

```
1/18=20/3(2);
```

означает, что если оптимизация не завершена, то 2 *оверлея* будет пропущена,

```
1/18=20/3(-5);
```

означает, что если оптимизация не завершена, то программа возвращается на 5 *оверлеев* назад.

Последовательность вызова *оверлеев* и *линков* определяется в *оверлее 0*, поэтому он не появляется в виде строки:

```
1/18=20, 38=1/1, 3;
2/9=110, 17=6, 18=5, 40=1/2;
3/5=1, 6=6, 7=101, 11=9, 16=1, 25=1, 30=1/1, 2, 3;
4//1;
5/5=2, 38=5/2;
7//1, 2, 3, 16;
1/18=20/3(2);
2/9=110/2;
99//99;
2/9=110/2;
3/5=1, 6=6, 7=101, 11=9, 16=1, 25=1, 30=1/1, 2, 3;
4/5=5, 16=3/1;
5/5=2, 38=5/2;
7//1, 2, 3, 16;
1/18=20/3(-5);
2/9=110/2;
99/9=1/99;
```

Результаты чтения исходной геометрии молекулы:

```
2 H 0.311294 0.376146 -0.024469
3 H 0.311294 -0.024469 0.376146
```

Суммарный заряд и распределение зарядов на атомах:

Mulliken atomic charges:

```
1
1 O -0.674059
2 H 0.337030
3 H 0.337030
```

Sum of Mulliken charges= 0.00000

Atomic charges with hydrogens summed into heavy atoms:

```
1
1 O 0.000000
2 H 0.000000
3 H 0.000000
```

Sum of Mulliken charges= 0.00000

Electronic spatial extent (au): <R**2>= 18.7682

Charge= 0.0000 electrons

Мультипольные моменты:

Dipole moment (field-independent basis, Debye):

```
X= 0.0000 Y= 0.0000 Z= -2.1495
```

Tot= 2.1495

Quadrupole moment (field-independent basis, Debye-Ang):

```
XX= -7.1498 YY= -4.0590 ZZ= -5.9905
XY= 0.0000 XZ= 0.0000 YZ= 0.0000
```

Traceless Quadrupole moment (field-independent basis, Debye-Ang):

```
XX= -1.4167 YY= 1.6741 ZZ= -0.2574
XY= 0.0000 XZ= 0.0000 YZ= 0.0000
```

Octapole moment (field-independent basis, Debye-Ang**2):

```
XXX= 0.0000 YYY= 0.0000 ZZZ= -1.3495
XYZ= 0.0000
XXY= 0.0000 XXZ= -0.3507 XZZ= 0.0000
YYZ= 0.0000
YYZ= -1.3646 XYZ= 0.0000
```

Hexadecapole moment (field-independent basis, Debye-Ang**3):

```
XXXX= -5.1107 YYYY= -5.4346 ZZZZ= -6.0000
XXXY= 0.0000
XXXZ= 0.0000 YYXX= 0.0000 YYYZ= 0.0000
ZZZX= 0.0000
ZZZY= 0.0000 XXYY= -2.0465 XXZZ= -1.9018
YYZZ= -1.5750
```

И. Т. Д.

Значения получены суммированием элементов соответствующего столбца или строки матрицы плотности:

Матрица заселенностей атомов, определяются как суммы всех элементов

Condensed to atoms (all electrons):				
		1	2	3
1	O	8.051471	0.311294	0.311294

Процедура оптимизации Берни:

GradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGra

dGradGradGradGrad

Расчет координат атомов и определение симметрии молекулы:

Input orientation:				

Center (Angstroms)	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates	
Number			X	Y
Z	-----			
1	8	0	0.000000	
0.000000	0.000000			
2	1	0	0.000000	
0.000000	0.950000			
3	1	0	0.912279	
0.000000	-0.265042			

Distance matrix (angstroms):				
		1	2	3
1 O	0.000000			
2 H	0.950000	0.000000		
3 H	0.950000	1.519401	0.000000	
Stoichiometry	H2O			
Framework group	C2V[C2(O),SGV(H2)]			
Deg. of freedom	2			
Full point group	C2V			
Largest Abelian subgroup	C2V		NOp	4
Largest concise Abelian subgroup	C2		NOp	2
Standard orientation:				

Center (Angstroms)	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates	
Number			X	Y
Z	-----			
1	8	0	0.000000	
0.000000	0.114080			
2	1	0	0.000000	
0.759700	-0.456319			

Матрицу заселенностей получают умножением матрицы плотности на матрицу интегралов перекрывания. Матрица симметричная, поэтому печатается только нижний треугольник:

Full Mulliken population analysis:				
		1	2	3
4	5			
1 1	O 1S	2.07799		
2	2S	-0.04211	0.49892	
3	2PX	0.00000	0.00000	0.81466
4	2PY	0.00000	0.00000	0.00000
0.50322				
5	2PZ	0.00000	0.00000	0.00000
0.00000	0.63375			
6	3S	-0.03635	0.38613	0.00000
0.00000	0.00000			
7	3PX	0.00000	0.00000	0.32050
0.00000	0.00000			
8	3PY	0.00000	0.00000	0.00000
0.13779	0.00000			
9	3PZ	0.00000	0.00000	0.00000
0.00000	0.22231			
10	4XX	-0.00033	0.00231	0.00000
0.00000	0.00000			
11	4YY	-0.00034	0.00331	0.00000
0.00000	0.00000			
12	4ZZ	-0.00019	-0.00237	0.00000
0.00000	0.00000			
13	4XY	0.00000	0.00000	0.00000
0.00000	0.00000			
14	4XZ	0.00000	0.00000	0.00000
0.00000	0.00000			
15	4YZ	0.00000	0.00000	0.00000
0.00000	0.00000			
16 2	H 1S	-0.00148	0.02342	0.00000
0.05689	0.03227			
17	2S	0.00047	-0.00631	0.00000
0.01529	0.00904			
18	3PX	0.00000	0.00000	0.00389
0.00000	0.00000			
19	3PY	-0.00037	0.00436	0.00000
0.00228	0.00519			
20	3PZ	-0.00025	0.00301	0.00000
0.00483	-0.00021			
21 3	H 1S	-0.00148	0.02342	0.00000
0.05689	0.03227			

0.56414	-0.56955				
6	3S	1.44310	0.00000	0.00000	
0.09988	1.54469				
7	3PX	0.00000	0.00000	0.00000	
0.00000	0.00000				
8	3PY	0.00000	-0.86645	-0.38010	
0.00000	0.00000				
9	3PZ	-0.50414	0.00000	0.00000	-
0.40400	0.80992				
10	4XX	-0.07343	0.00000	0.00000	-
0.13236	-0.35132				
11	4YY	-0.05413	0.00000	0.00000	
0.32466	-0.22653				
12	4ZZ	-0.04378	0.00000	0.00000	
0.08918	-0.32467				
13	4XY	0.00000	0.00000	0.00000	
0.00000	0.00000				
14	4XZ	0.00000	0.00000	0.00000	
0.00000	0.00000				
15	4YZ	0.00000	0.03870	-0.27752	
0.00000	0.00000				
16 2	H 1S	-0.05433	0.05150	0.76884	
0.59846	0.43349				
17	2S	-1.05428	1.42769	-0.59604	-
0.52371	-0.36080				
18	3PX	0.00000	0.00000	0.00000	
0.00000	0.00000				
19	3PY	0.00363	-0.01581	0.05531	
0.20011	-0.00586				
20	3PZ	-0.00170	0.00868	-0.10743	-
0.06905	0.03577				
21 3	H 1S	-0.05433	-0.05150	-0.76884	
0.59846	0.43349				
22	2S	-1.05428	-1.42769	0.59604	-
0.52371	-0.36080				
23	3PX	0.00000	0.00000	0.00000	
0.00000	0.00000				
24	3PY	-0.00363	-0.01581	0.05531	-
0.20011	0.00586				
25	3PZ	-0.00170	-0.00868	0.10743	-
0.06905	0.03577				
и т. д.					

3	1	0	0.000000	-
0.759700	-0.456319			

Rotational constants (GHZ): 867.7400135				
434.4275093	289.4943440			

Оценка размера базисного набора:

Standard basis: 6-31G(d,p) (6D, 7F)
 There are 12 symmetry adapted basis functions of A1 symmetry.
 There are 2 symmetry adapted basis functions of A2 symmetry.
 There are 4 symmetry adapted basis functions of B1 symmetry.
 There are 7 symmetry adapted basis functions of B2 symmetry.
 Integral buffers will be 262144 words long.
 Raffenetti 1 integral format.
 Two-electron integral symmetry is turned on.
 25 basis functions, 42 primitive gaussians,
 25 cartesian basis functions
 5 alpha electrons 5 beta electrons
 nuclear repulsion energy 9.2607384293
 Hartrees.
 NAToms= 3 NActive= 3 NUniq= 2 SFac= 1.69D+00
 NATFMM= 320 NAOKFM=F Big=F
 One-electron integrals computed using PRISM.
 NBasis= 25 RedAO= T NBF= 12 2 4 7
 NBsUse= 25 1.00D-06 NBFU= 12 2 4 7
 Harris functional with IExCor= 205 diagonalized for initial guess.
 ExpMin= 1.61D-01 ExpMax= 5.48D+03 ExpMxC= 8.25D+02
 IAcc=1 IRadAn= 1 AccDes= 1.00D-06
 HarFok: IExCor= 205 AccDes= 1.00D-06 IRadAn=
 1 IDoV=1
 ScaDFX= 1.000000 1.000000 1.000000 1.000000

Вывод процедуры SCF до начала итерационного процесса:

Initial guess orbital symmetries:
 Occupied (A1) (A1) (B2) (A1) (B1)
 Virtual (A1) (B2) (A1) (B2) (B1) (A1) (B2)
 (A1) (A2) (A1)
 (B1) (A1) (B2) (B2) (A2) (B1) (A1)
 (A1) (B2) (A1)
 The electronic state of the initial guess is 1-A1.

```
Requested convergence on RMS density matrix=1.00D-08
within 128 cycles.
Requested convergence on MAX density matrix=1.00D-06.
Requested convergence on          energy=1.00D-06.
No special actions if energy rises.
Keep R1 integrals in memory in canonical form, NReq=
900873.
```

Вывод процедуры SCF по окончании итерационного процесса. На основании рассчитанных сил оцениваются смещения атомов для перехода к состоянию с более низкой энергией:

SCF Done:	E(RHF) =	-76.0235037235	A.U. after
10 cycles			

Convg	=	0.3746D-08	-V/T	=
-------	---	------------	------	---

2.0025

$$S^{**2} = 0.0000$$

```
***** Axes restored to original set *****
```

Center	Atomic	Forces
--------	--------	--------

(Hartrees/Bohr)

Number	Number
1	1
2	2
3	3
4	4
5	5
6	6
7	7
8	8
9	9
10	10
11	11
12	12
13	13
14	14
15	15
16	16
17	17
18	18
19	19
20	20
21	21
22	22
23	23
24	24
25	25
26	26
27	27
28	28
29	29
30	30
31	31
32	32
33	33
34	34
35	35
36	36
37	37
38	38
39	39
40	40
41	41
42	42
43	43
44	44
45	45
46	46
47	47
48	48
49	49
50	50
51	51
52	52
53	53
54	54
55	55
56	56
57	57
58	58
59	59
60	60
61	61
62	62
63	63
64	64
65	65
66	66
67	67
68	68
69	69
70	70
71	71
72	72
73	73
74	74
75	75
76	76
77	77
78	78
79	79
80	80
81	81
82	82
83	83
84	84
85	85
86	86
87	87
88	88
89	89
90	90
91	91
92	92
93	93
94	94
95	95
96	96
97	97
98	98
99	99
100	100

X

Y

Z

1	8	0.006782078	0.000000000
---	---	-------------	-------------

	0.005092128		
--	-------------	--	--

2	1	0.000841400	0.000000000
---	---	-------------	-------------

[illegible]

3	1	-0.007623479	0.0000000000
---	---	--------------	--------------

[illegible]

Cartesian Forces: Max 0.008183144 RMS

0.004798958

GradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGra

```
dGradGradGradGrad
```

Berny optimization.

Internal Forces: Max	0.008183144	RMS
----------------------	-------------	-----

0.006738184

Search for a local minimum.

Завершение первого шага итерационного процесса:

Step number 1 out of a maximum of 20

11	4YY	-0.00377	0.00635	0.00000	
0.00069	0.00000				
12	4ZZ	-0.00381	0.00816	0.00000	-
0.03690	0.00000				
13	4XY	0.00000	0.00000	0.00000	
0.00000	0.00000				
14	4XZ	0.00000	0.00000	0.00000	
0.00000	-0.02740				
15	4YZ	0.00000	0.00000	-0.03315	
0.00000	0.00000				
16 2	H 1S	0.00002	0.14628	0.24264	-
0.14306	0.00000				
17	2S	-0.00033	0.01313	0.12910	-
0.08959	0.00000				
18	3PX	0.00000	0.00000	0.00000	
0.00000	0.02061				
19	3PY	0.00035	-0.02178	-0.01173	
0.01489	0.00000				
20	3PZ	-0.00024	0.01328	0.01878	
0.00619	0.00000				
21 3	H 1S	0.00002	0.14628	-0.24264	-
0.14306	0.00000				
22	2S	-0.00033	0.01313	-0.12910	-
0.08959	0.00000				
23	3PX	0.00000	0.00000	0.00000	
0.00000	0.02061				
24	3PY	-0.00035	0.02178	-0.01173	-
0.01489	0.00000				
25	3PZ	-0.00024	0.01328	-0.01878	
0.00619	0.00000				
		6	7	8	
9	10				
		(A1) --V	(B2) --V	(B2) --V	
(A1) --V	(A1) --V				
EIGENVALUES --		0.21389	0.30671	1.01448	
1.08691	1.13340				
1 1	O 1S	-0.10151	0.00000	0.00000	
0.05057	-0.00402				
2	2S	0.05515	0.00000	0.00000	-
0.08771	-0.87264				
3	2PX	0.00000	0.00000	0.00000	
0.00000	0.00000				
4	2PY	0.00000	-0.32732	-0.14803	
0.00000	0.00000				
5	2PZ	-0.21064	0.00000	0.00000	


```

Z
-----
      1      8      0      0.000512
0.000000    0.000384
      2      1      0      0.004954
0.000000    0.942870
      3      1      0      0.906814
0.000000   -0.258295
-----

                        Distance matrix (angstroms):
                        1      2      3
      1  O      0.000000
      2  H      0.942496    0.000000
      3  H      0.942496    1.502048    0.000000

Stoichiometry      H2O
Framework group    C2V[C2(O),SGV(H2)]
Deg. of freedom      2
Full point group                C2V
Largest Abelian subgroup        C2V      NOp      4
Largest concise Abelian subgroup C2      NOp      2
                        Standard orientation:
-----

Center      Atomic      Atomic      Coordinates
(Angstroms)      Number      Type      X      Y
Z
-----
      1      8      0      0.000000
0.000000    0.113888
      2      1      0      0.000000
0.751024   -0.455552
      3      1      0      0.000000   -
0.751024   -0.455552
-----

Rotational constants (GHZ):      870.6673103
444.5232139      294.2781475
Standard basis: 6-31G(d,p) (6D, 7F)
There are      12 symmetry adapted basis functions of A1
symmetry.
There are      2 symmetry adapted basis functions of A2

```

- Построение матрицы вкладов спиновой плотности на атомах;
- Определение спиновой плотности на атомах.

Для вывода результатов используется **Pop** с опциями:

- None — орбитали на печать выводятся, а данные о заселенностях нет;
- Minimal — выводятся на печать атомные заряды и энергии орбиталей. (Используется по умолчанию);
- Regular — 5 высших занятых и 5 низших виртуальных орбиталей выводятся на печать с матрицей плотности и полным анализом Малликена;
- Full — выполняется полный анализ всех орбиталей.

Малликеновские символы для обозначения симметрии молекулярных орбиталей:

Символ	Значение
A(B)	Симметрична (антисимметрична) относительно поворота вокруг оси n-го порядка
E	Двухкратно вырождена
T	Трехкратно вырождена
	<i>Подстрочные индексы</i>
l(2)	Симметрична (антисимметрична) относительно поворота вокруг оси C_2 перпендикулярной главной оси симметрии, или отражения в плоскости σ_v , если оси C_2 отсутствуют.
g(u)	Симметрична (антисимметрична) по отношению к инверсии
	<i>Надстрочные индексы</i>
'(")	Симметрична (антисимметрична) относительно отражения в плоскости σ_m

Рассмотрим анализ заселенностей на примере молекулы **H₂O**.

Тип симметрии молекулярных орбиталей:

Orbital symmetries:								
Occupied		(A1)	(A1)	(B2)	(A1)	(B1)		
Virtual		(A1)	(B2)	(B2)	(A1)	(A1)	(B1)	(B2)
(A1)	(A2)	(A1)						
		(B1)	(B2)	(A1)	(B2)	(B1)	(A2)	(A1)
(A1)	(B2)	(A1)						
The electronic state is 1-A1.								
Alpha occ. eigenvalues		--	-20.55836	-1.34259	-			
		0.71048	-0.56657	-0.49698				
Alpha virt. eigenvalues		--	0.21389	0.30671				
		1.01448	1.08691	1.13340				

виде суммы двух частей, одна из которых связана с отдельными базисными функциями, а другая - с парой базисных функций

$$\sum_{\mu}^N P_{\mu\mu} + \sum_{\mu}^N \sum_{\nu}^N Q_{\mu\nu} = n$$

Такое представление электронного распределения не всегда удобно, иногда желательно разделить полный электронный заряд на вклады, относящиеся к индивидуальным базисным функциям. При этом заселенность перекрывания $Q_{\mu\nu}$ делится поровну между функциями φ_{μ} и φ_{ν} (эта схема разделения произвольная и не единственная), и добавляется к каждой $P_{\mu\mu}$ и $P_{\nu\nu}$. В итоге можно говорить о заселенности атомной орбитали φ_{μ}

$$q_{\mu} = P_{\mu\mu} + \sum_{\nu \neq \mu} P_{\mu\nu} S_{\mu\nu}$$

Полная электронная плотность на атоме А дается выражением

$$q_A = \sum_{\mu}^A P_{\mu\mu} + \sum_{\nu \neq \mu}^A P_{\mu\nu} S_{\mu\nu}$$

Здесь суммирование производится по всем функциям φ_{μ} на атоме А.

Полный электронный заряд на атоме А определяется разностью $(Z_A - q_A)$,

где Z_A - номер атома в таблице Менделеева.

Полная заселенность перекрывания между атомами А и В определяется выражением

$$q_{AB} = \sum_{\mu}^A \sum_{\nu}^B Q_{\mu\nu}$$

суммирование проводится по всем атомным орбитальям μ на атоме А и всем орбитальям ν на атоме В. Положительное значение величины q_{AB} указывает на значительную электронную заселенность в области между атомами А и В. Это указывает на сильное связывание. И наоборот, отрицательное значение q_{AB} указывает на отток электронной плотности из этой области и на разрыхляющий характер взаимодействий.

Анализ заселенностей включает в себя:

- Определение типа симметрии молекулярных орбиталей;
- Определение энергий занятых и свободных (виртуальных) МО;
- Построение матрицы вкладов электронной плотности на атомах;
- Определение зарядов на атомах;

```

symmetry.
  There are      4 symmetry adapted basis functions of B1
symmetry.
  There are      7 symmetry adapted basis functions of B2
symmetry.
Integral buffers will be      262144 words long.
Raffenetti 1 integral format.
Two-electron integral symmetry is turned on.
      25 basis functions,      42 primitive gaussians,
25 cartesian basis functions
      5 alpha electrons      5 beta electrons
      nuclear repulsion energy      9.3357231577
Hartrees.
  NAToms=      3 NActive=      3 NUniq=      2 SFac= 1.69D+00
NAtFMM= 320 NAOKFM=F Big=F
One-electron integrals computed using PRISM.
NBasis= 25 RedAO= T NBF= 12 2 4 7
NBsUse= 25 1.00D-06 NBFU= 12 2 4 7
Initial guess read from the read-write file:
Initial guess orbital symmetries:
      Occupied (A1) (A1) (B2) (A1) (B1)
      Virtual (A1) (B2) (B2) (A1) (A1) (B1) (B2)
(A1) (A2) (A1)
      (B1) (B2) (A1) (B2) (B1) (A2) (A1)
(A1) (B2) (A1)
Requested convergence on RMS density matrix=1.00D-08
within 128 cycles.
Requested convergence on MAX density matrix=1.00D-06.
Requested convergence on      energy=1.00D-06.
No special actions if energy rises.
Keep R1 integrals in memory in canonical form, NReq=
900873.
SCF Done: E(RHF) = -76.0236113630 A.U. after
8 cycles
      Convrg = 0.8335D-08 -V/T =
2.0021
      S**2 = 0.0000
***** Axes restored to original set *****
-----
Center Atomic Forces
(Hartrees/Bohr)
Number Number X Y
Z
-----

```

```

-----
      1      8      -0.000068691      0.000000000
-0.000051574
      2      1      -0.000574392      0.000000000
0.000836549
      3      1      0.000643083      0.000000000
-0.000784975
-----
Cartesian Forces:  Max      0.000836549 RMS
0.000479219

GradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGra
dGradGradGradGrad
Berny optimization.
Internal Forces:  Max      0.001030037 RMS
0.000903979
Search for a local minimum.

```

Завершение второго шага итерационного процесса:

Step number 2 out of a maximum of 20

Третий и последующие шаги итерационного процесса:

```

All quantities printed in internal units (Hartrees-
Bohrs-Radians)
Update second derivatives ...
.....
.....
...
Max      0.000012189 RMS
0.000010809
Search for a local minimum.
Step number 3 out of a maximum of 20

```

Последний шаг итерационного процесса:

```

All quantities printed in internal units (Hartrees-
Bohrs-Radians)
Update second derivatives using D2CorX and points 1
2 3
Trust test= 9.77D-01 RLast= 5.66D-03 DXMaxT set to
3.00D-01
The second derivative matrix:
      R1      R2      A1
R1      0.59670
R2      0.01989      0.59670
A1      0.03340      0.03340      0.17798
Eigenvalues ---      0.17296      0.57681      0.62161

```

Следующее задание иллюстрирует модификацию внутренних координат:

HF/6-31G(d) Opt=ModRedun Test

Opt job

0,1

```

C1  0.000      0.000      0.000
C2  0.000      0.000      1.505
O3  1.047      0.000     -0.651
H4 -1.000     -0.006     -0.484
H5 -0.735      0.755      1.898
H6 -0.295     -1.024      1.866
O7  1.242      0.364      2.065
H8  1.938     -0.001      1.499

```

3 8

2 1 3

Добавляет связи атомов H

Добавляет угол C-C-O.

3.2. Анализ заселенностей по Малликену

Вероятность электронного распределения в молекуле определяется функцией $\rho(r)$, причем нормировка требует, чтобы $\int \rho(r) dr = n$, где n — полное число электронов. Для однодетерминантной волновой функции, в которой молекулярные орбитали представлены в виде линейной комбинации N базисных функций ϕ_μ , функция плотности вероятности дается выражением

$$\rho(r) = \sum_{\mu}^N \sum_{\nu}^N P_{\mu\nu} \phi_{\mu} \phi_{\nu}, \quad (3.1)$$

где $P_{\mu\nu}$ — элементы матрицы плотности.

Согласно Малликену, анализ заселенности можно произвести путем интегрирования выражения (3.1), что ведет к формуле

$$\int \rho(r) dr = \sum_{\mu}^N \sum_{\nu}^N P_{\mu\nu} S_{\mu\nu}, \quad (3.2)$$

где $S_{\mu\nu}$ — матрица интегралов перекрывания на базисных функциях, которые являются нормированными, то есть $S_{\mu\mu} = 1$. Диагональные члены $P_{\mu\mu}$ характеризуют полную заселенность орбитали ϕ_{μ} (net population). Сумма $Q_{\mu\nu}$ недиагональных компонент выражения (3.2), $P_{\mu\nu} S_{\mu\nu}$ и $P_{\nu\mu} S_{\nu\mu}$, равных по величине, называется заселенностью перекрывания (overlap population)

$$Q_{\mu\nu} = 2P_{\mu\nu} S_{\mu\nu} (\mu \neq \nu)$$

Заселенность перекрывания связана с двумя базисными функциями ϕ_{μ} и ϕ_{ν} , которые могут быть как на одном и том же атоме, так и на двух различных атомах. Теперь полный электронный заряд можно представить в

В случае если задача не сошлась, выходной файл обычно заканчивается

Признаком корректного завершения программы является обязательная

финальная фраза, содержащая затраченное на расчет время и прочую информацию

```
Job cpu time:  0 days  0 hours  0 minutes  1.6
seconds.
File lengths (MBytes):  RWF=      12 Int=      0 D2E=
0 Chk=      7 Scr=      1
Normal termination of Gaussian 03 at Fri Jan  8
11:48:12 2010.
TIME CULCULATION: 0 h 0 m 10 s
TIME CULCULATION IN SECONDS: 10
```

3. РАСЧЕТЫ В GAUSSIAN

3.1. Оптимизация геометрии молекулы

Полная оптимизация геометрии молекулы представляет собой поиск минимума полной энергии по всем геометрическим параметрам. В молекуле состоящей из N атомов и не имеющей симметрии, число параметров равно $3N-6$ ($3N$ степеней свободы минус трансляции и вращения молекулы, как целого, вокруг трех осей). В двухатомной и линейной молекулах число параметров равно $3N-5$, так как вращение молекулы производится по двум осям. В симметричных молекулах число независимых параметров может быть существенно меньше, но не превышает $3N-6$. Это число независимых параметров определяет размерность пространства, в котором строится поверхность потенциальной энергии. Для изучения структуры и реакционной способности большое значение имеют стационарные точки потенциальной поверхности, в которых первые производные по энергиям обращаются в ноль.

Тип стационарной точки (минимум, максимум, седловая точка) определяется с помощью вторых производных. Диагонализация матрицы вторых производных дает частоты нормальных колебаний, знаки которых и определяют тип стационарной точки. Если частоты всех нормальных колебаний положительны, то особая точка — минимум. Если одно из собственных значений отрицательное, то имеем дело с седловой точкой.

В процессе оптимизации геометрии программа производит аналитическое вычисление сил на атомах (первые производные энергии по координатам или градиент). Величина градиента определяет шаг изменения соответствующей координаты, а знак — направление. Совокупность градиентов характеризует направление (вектор) спуска, в соответствии с которым программа определяет новую геометрию молекулы, соответствующую более низкому значению полной энергии. Затем весь цикл вычислений повторяется для каждой новой геометрии до тех пор пока, силы на атомах и изменения геометрических параметров и полной энергии не станут близки к нулю.

Для геометрической оптимизации в строке спецификации задачи (Route) пишут ключевое слово **Opt**. Есть три способа оптимизации геометрии:

- С использованием декартовых координат (Opt=Cartesian);
- С использованием переменных Z -матрицы (Opt=Z-Matrix);
- С использованием внутренних координат (Opt=Redundant, используется по умолчанию).

По умолчанию задается максимальное число шагов оптимизации равное 20, для изменения числа шагов используется команда **MaxCycles=N**. Для изменения шага оптимизации используется команда **MaxStep=N**, которая задает шаг $0.01N$ Bohr или радиан. По умолчанию N равно 30. В процессе

Исходный файл-задание имеет вид.
Оптимизация переходного состояния:

```
%Chk=sn2
#T RHF/6-31+G(d) Opt=(CalcFC,TS) Freq Test

Cl...CH3...F TS Opt

-1 1
C
Cl,1,RCCl
H,1,RCH,2,A3
H,1,RCH,2,A3,3,120.
H,1,RCH,2,A3,3,-120.
X,1,1.,2,90.,3,180.
F,1,R6,6,90.,2,180.
Variables:
RCCl=2.133
RCH=1.062
R6=2.126
A3=97.3

--Link1--
%Chk=sn2
%NoSave
#T RHF/6-31+G(D) IRC(RCFC,StepSize=20) Geom=AllCheck Guess=Read Test
```

Оптимизация исходных реагентов:

```
--Link1--
#T RHF/6-31+G(D) Opt=CalcFC Freq Test

CH3F...Cl Minimum

-1 1
C
F,1,R2
H,1,R3,2,A3
H,1,R3,2,A3,3,120.
H,1,R3,2,A3,3,-120.
X,1,1.,2,90.,3,180.
Cl,1,R4,6,90.,2,180.
Variables:
R2=1.398
R3=1.077
R4=3.422
```

A3=108.4

Оптимизация продуктов реакции:

--Link1--
#T RHF/6-31+G(D) Opt=CalcFC Freq Test

CH3Cl...F Minimum

-1 1
C
Cl,1,RCCI
H,1,RCH,2,A3
H,1,RCH,2,A3,3,120.
H,1,RCH,2,A3,3,-120.
X,1,1.,2,90.,3,180.
F,1,R6,6,90.,2,180.

Variables:

RCCI=1.863
RCH=1.07
R6=2.585
A3=107.0

Результаты расчета переходного состояния имеют вид:

Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	6	0	0.000000	0.000000	-0.477776
2	17	0	0.000000	0.000000	1.655224
3	1	0	0.000000	1.053392	-0.612719
4	1	0	0.912264	-0.526696	-0.612719
5	1	0	-0.912264	-0.526696	-0.612719
6	9	0	0.000000	0.000000	-2.603776

Rotational constants (GHZ): 150.6367202 2.1958596 2.1958596
67 basis functions, 132 primitive gaussians, 67 cartesian basis functions
18 alpha electrons 18 beta electrons

nuclear repulsion energy 84.7309893475 Hartrees.

NAtoms= 6 NActive= 6 NUniq= 4 SFac= 1.69D+00 NAtFMM= 320

NAOKFM=F Big=F

Harris functional with IExCor= 205 diagonalized for initial guess.

ExpMin= 4.38D-02 ExpMax= 2.52D+04 ExpMxC= 3.78D+03 IAcc=2 IRadAn=

Серба Павел Викторович

Мирошниченко Сергей Петрович

Блинов Юрий Федорович

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ В ПРОГРАММЕ GAUSSIAN

УЧЕБНОЕ ПОСОБИЕ ПО КУРСУ
«ФИЗИКА НИЗКОРАЗМЕРНЫХ
СТРУКТУР»

Для студентов специальности 210100 и 210600

Ответственный за выпуск Мирошниченко С.П.

Подписано к печати 2012г.

Формат 60x84 1/16. Бумага офсетная.

Печать офсетная. Усл. п. л.- 6,125. Уч.-изд. л.- 6,25

Заказ № . Тираж 100 экз.

«С»

Типография Технологического института

Южного федерального университета в г. Таганроге

ГСП 17 А, Таганрог, 28, Энгельса, 1.

Для заметок

```

4 AccDes= 0.00D+00
HarFok: IExCor= 205 AccDes= 0.00D+00 IRadAn=      4 IDoV=1
ScaDFX= 1.000000 1.000000 1.000000 1.000000
Initial guess orbital symmetries:
  Occupied (A1) (A1) (A1) (A1) (A1) (E) (E) (A1) (A1) (A1)
          (E) (E) (A1) (E) (E) (A1) (E) (E)
  Virtual  (A1) (A1) (E) (E) (A1) (A1) (E) (E) (E) (E) (A1)
          (A1) (E) (E) (A1) (A1) (E) (E) (A1) (E) (E) (A1)
          (A1) (E) (E) (E) (E) (A1) (E) (E) (A1) (A1) (E)
          (E) (E) (E) (A1) (E) (E) (E) (E) (A1) (A1) (A1)
          (E) (E) (A1) (A1) (A1)
The electronic state of the initial guess is 1-A1.
SCF Done: E(RHF) = -598.531103885   A.U. after  13 cycles
...

```

Результаты расчета колебаний молекулы показывают, что оптимизированная структура находится в седловой точке, так как одна из частот является мнимой (с отрицательным знаком):

```

Low frequencies --- -441.1381  0.0024  0.0031  0.0044  3.4016  3.4016
Low frequencies ---  28.5971  231.9756  231.9756
*****  1 imaginary frequencies (negative Signs) *****

```

Результаты расчета оптимизированной структуры исходных реагентов имеют вид:

```

Standard orientation:
-----
Center  Atomic  Atomic      Coordinates (Angstroms)
Number  Number  Type        X        Y        Z
-----
  1      6      0      0.000000  0.000000  -1.331767
  2      9      0      0.000000  0.000000  -2.729767
  3      1      0      0.000000  1.021939  -0.991813
  4      1      0     -0.885026  -0.510970  -0.991813
  5      1      0      0.885026  -0.510970  -0.991813
  6     17      0      0.000000  0.000000   2.090233
-----
Rotational constants (GHZ): 160.0517611   1.5787507   1.5787507
 67 basis functions, 132 primitive gaussians,  67 cartesian basis functions
 18 alpha electrons  18 beta electrons
nuclear repulsion energy  78.1504053931 Hartrees.
NAtoms=  6 NActive=  6 NUniq=  4 SFac= 1.69D+00 NAtFMM=  80
NAOKFM=F Big=F
Harris functional with IExCor= 205 diagonalized for initial guess.
ExpMin= 4.38D-02 ExpMax= 2.52D+04 ExpMxC= 3.78D+03 IAcc=2 IRadAn=
4 AccDes= 0.00D+00

```


HarFok: IExCor= 205 AccDes= 0.00D+00 IRadAn= 4 IDoV=1
 ScaDFX= 1.000000 1.000000 1.000000 1.000000
 Initial guess orbital symmetries:

Occupied (A1) (A1) (A1) (A1) (A1) (E) (E) (A1) (A1) (A1)
 (A1) (E) (E) (E) (E) (A1) (E) (E)
 Virtual (A1) (A1) (E) (E) (A1) (E) (E) (A1) (E) (E) (A1)
 (A1) (E) (E) (A1) (A1) (A1) (E) (E) (A1) (E) (E)
 (A1) (E) (E) (E) (E) (A1) (E) (E) (A1) (A1) (E)
 (E) (E) (E) (A1) (E) (E) (A1) (A1) (E) (E) (E)
 (E) (A1) (A1) (A1) (A1)

The electronic state of the initial guess is 1-A1.
 SCF Done: E(RHF) = -598.596696287 A.U. after 12 cycles

...

Результаты расчета оптимизированной структуры продуктов реакции имеют вид:

Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	6	0	0.000000	0.000000	-0.213357
2	17	0	0.000000	0.000000	1.649643
3	1	0	0.000000	1.023246	-0.526194
4	1	0	0.886157	-0.511623	-0.526194
5	1	0	-0.886157	-0.511623	-0.526194
6	9	0	0.000000	0.000000	-2.798357

Rotational constants (GHZ): 159.6432689 2.0469101 2.0469101
 67 basis functions, 132 primitive gaussians, 67 cartesian basis functions
 18 alpha electrons 18 beta electrons
 nuclear repulsion energy 84.9850767385 Hartrees.
 NAtoms= 6 NActive= 6 NUniq= 4 SFac= 1.69D+00 NAtFMM= 80
 NAOKFM=F Big=F
 Harris functional with IExCor= 205 diagonalized for initial guess.
 ExpMin= 4.38D-02 ExpMax= 2.52D+04 ExpMxC= 3.78D+03 IAcc=2 IRadAn=
 4 AccDes= 0.00D+00

HarFok: IExCor= 205 AccDes= 0.00D+00 IRadAn= 4 IDoV=1
 ScaDFX= 1.000000 1.000000 1.000000 1.000000
 Initial guess orbital symmetries:

Occupied (A1) (A1) (A1) (A1) (A1) (E) (E) (A1) (A1) (A1)
 (E) (E) (A1) (E) (E) (A1) (E) (E)
 Virtual (A1) (A1) (E) (E) (A1) (A1) (E) (E) (E) (E) (A1)
 (A1) (E) (E) (A1) (A1) (E) (E) (A1) (E) (E) (A1)

Литература

1. Апостолова Е.С., Михайлюк А.И., Цирельсон В.Г. Квантово-химическое описание реакций. М.: Издательский центр Министерства образования РФ, 1999. – 30 с.
2. Блатов В.А., Шевченко А.П., Пересыпкина Е.В. Полуэмпирические методы квантовой химии. Самара: Изд-во «Универс-групп», 2005. -32 с.
3. Бутырская Е.В. Компьютерная химия: Основы теории и работа с программами GAUSSIAN и GAUSSVIEW. Солон-пресс, 2011. -224 с.
4. Квантовохимические расчеты в органической химии и молекулярной спектроскопии/ К. Я. Бурштейн, П.П. Шорыгин. - М.: Наука, 1989. -104с.
5. Кларк Т. Компьютерная химия. М.: Мир, 1990. - 383 с.
6. Коулсон Ч. Валентность. М.: Мир 1965. – 426с.
7. Минкин В.И., Симкин Б.Я., Миняев Р.М. Теория строения молекул. Ростов-на-Дону: «Феникс», 1997 – 560 с.
8. Хурсан С.Л. Квантовая механика и квантовая химия. Конспекты лекций. Уфа: ЧП Раянов, 2005. -164 с.
9. Foresman James B. Exploring Chemistry with electronic structure methods. Gaussian, Inc. 1996. – 302 p.
10. Ochterski Joseph W. Thermochemistry in Gaussian. Gaussian, Inc. 2000 – 19 p.
11. Weinheim, Brisbane, Singapore, Toronto, 2001. – 370 p.
12. Young David C. Computational chemistry/ A practical guide for applying techniques to real-world problems. Wiley Interscience. A John Wiley & sons, inc., publication New York, Chichester,
13. Поверхность потенциальной энергии. [В интернете]
<http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2/3423.html>
14. The official Gaussian website [В интернете]
<http://www.gaussian.com/index.htm>

```
--Link1--
%Chk=freq
%NoSave
# HF/6-31G(d) Geom=Check Guess=Read Freq=(ReadFC,ReadIsotopes)
```

Frequencies at 300 K

charge and spin

300.0 2.0
Isotope specifications

Этот входной файл задает вычисление частоты колебаний и выполнение термодинамический анализ при двух различных температурах и давлениях: сначала в 298.15 К и 1 атмосфере, и с другой стороны в 300 К и 2 атмосферах. Пустая строка должна предшествовать строке
- Link1 -

IOp

Ключевое слово **IOp** позволяет пользователю устанавливать внутренние опции (переменные в системе /IOp/) к определенным величинам. Синтаксис:

IOp($Op_1/Op_1=N_1, Op_2/Op_2=N_2, \dots$)

который задает значение опции с номером Op_i равное N_i для каждого вхождения оверлея Op_i .

Значения **IOp** задают в разделе спецификации задачи (Route section).

```
(A1) (E) (E) (E) (E) (A1) (E) (E) (A1) (A1) (E)
(E) (A1) (E) (E) (E) (E) (E) (E) (A1) (A1) (A1)
(E) (E) (A1) (A1) (A1)
The electronic state of the initial guess is 1-A1.
SCF Done: E(RHF) = -598.535868513 A.U. after 12 cycles
...
```

Приведенные результаты расчета позволяют рассчитать энергию активации:

Система	Энергия (Хартри)
Переходное состояние	-598.531103885
Реагенты: CH₃F + Cl	-598.596696287
Продукты: CH₃Cl + F	-598.535868513

Энергия активации реакции будет равна:

$$E_a = 598.5966 - 598.5311 = 0.066 = 1,8 \text{ ЭВ.}$$

Опции **QST2** и **QST3** применяются для поиска переходных структур. **QST2** требует задания структуры исходных реагентов и продуктов реакции.

Ниже представлен пример задания расчета:

```
# Opt=QST2 Freq
```

H3CO

0 2

C1 0. 0. 0.

O2 0. 0. 1.3

H3 0. 0.9 -3

H4 .8 -.2 -.6

H5 -.8 -.2 -.6

CH2OH

0 2

C1 0. 0. 0.

O2 0. 0. 1.4

H3 0. 0.92 1.7

H4 .7 -.1 -.7

H5 -.7 -.1 -.7

QST3 требует задания структуры исходных реагентов, продуктов реакции и переходного состояния. Ниже представлен пример задания расчета:

#T RHF/6-31G(d) Opt=(CalcFC,QST3) Freq Test

HOCH trans

0,1
O
C,1,AB
H,1,BH6,2,ABH6
H,2,AH0,1,BAH0,3,180.

Variables:

AB=1.29994
AH0=1.09897
BH6=0.95075
BAH0=103.00645
ABH6=109.43666

HCOH cis

0,1
O
C,1,RCO
H,1,RHO,2,HOC
H,2,RCH,1,HCO,3,0.,0

Variables:

RCO=1.29846
RHO=0.95346
RCH=1.10653
HOC=116.13396
HCO=107.08311

TS guess

0 1
O
C,1,R2
H,1,R3,2,A3
H,2,R4,1,A4,3,D4

Variables:

R2=1.3
R3=1.1
R4=0.95
A3=120.
A4=120.1
D4=90.

4.2. Установка нестандартного пути вычислений

Если требуется последовательность *линков*, которая решительно отличается от стандартного маршрута, то полная последовательность *оверлеев* и *линков* может быть считана в разделе Спецификация задачи (Route section):

NonStd

Это задается одной строкой для каждого желаемого *оверлея*, в порядке выполнения, задавая номер *оверлея*, слэш, желаемые опции, другой слэш, список *линов*, которые будут выполнены, и в конце точка с запятой:

Ov/Opt=val, Opt=val, .../Link, Link, ...;

Например:

7/5=3,7=4/2,3,16;

определяет путь прохождения, *линков* 702, 703, и 716, с опцией 5 равной 3 и опцией 7 равной 4 в каждом из *линков*. Если все опции *линков* имеют значения по умолчанию, то строка была бы следующей

7//2,3,16;

Дальнейшая особенность в спецификации маршрута - число скачков *оверлеев*. Это задается в круглых скобках в конце списка *линков* и указывает, какая строка *оверлея* будет выполняться после завершения текущего *оверлея*. Значение по умолчанию +0, указывает, что программа перейдет к следующей строке в списке. Если номер скачка задан -4

7//2,3,16(-4);

тогда будет выполняться *оверлей*, определенный на четыре строки ранее (без учета текущей строки).

4.3. Многошаговые задачи

Разные задачи в Gaussian могут быть объединены в пределах единственного входного файла. Каждая последовательная задача отделена от предыдущей строкой вида:

--Link1--

В качестве примера приведен входной файл, содержащий две задачи:

%Chk=freq
HF/6-31G(d) Freq

Frequencies at STP

Molecule specification

4. НАСТРОЙКИ И УТИЛИТЫ

4.1. Резюме команд *линк 0*

Рассматриваемые команды *Линк 0*, являются дополнительными

%Mem=N.

Устанавливает количество динамической памяти N8-байт (по умолчанию). Можно также использовать KB (Килобайт), MB (Мегабайт), GB (Гигабайт), KW, MW или GW (Кило-, Мега- или Гига-) машинных слов. По умолчанию размер памяти составляет 256 МБ.

%Chk=file,

определяет положение и имя файла контрольной точки (checkpoint file).

%Int=spec,

определяет положение и имя файла двухэлектронных интегралов. **spec** может использоваться в форм файла ввода/вывода.

%D2E=spec,

определяет положение и имя файла производной двухэлектронных интегралов. **spec** может использоваться в форм файла ввода/вывода.

%KJob LN [M],

прекращение выполнения программы после прохождения *линка N M* раз. Например, **%KJob L502 2** вычисления будут прекращены после того как *линк 502* будет пройден второй раз. По умолчанию M равно 1.

%Save,

используется для сохранения вспомогательного файла после завершения вычислений. По умолчанию вспомогательный файл удаляется.

%NoSave,

используется для удаления вспомогательного файла после завершения вычислений, в том числе и файлов, которые были сгенерированы, до выполнения этой директивы.

Если **%Save** и **%NoSave** указаны, то последующем появлении во входном файле, они имеют приоритет.

Единицы измерений

Ключевое слово **Units** управляет единицами измерений, используемых в Z-матрице для расстояний и углов и связанных с ними величин, таких как размер шага в численном дифференцировании. По умолчанию используются - ангстремы и градусы.

Опции:

Ang - расстояние в ангстремах;

AU - расстояния - в атомных единицах Бора (1 Бор = $0.52917706 \cdot 10^{-10}$ м = 0.52917706 Å):

Deg – угол в градусах;

Rad – угол в радианах.

Опция **Path=M** или **Path** используется поиска путей реакции аналогично **QST2** и **QST3**. **M** — количество рассчитываемых точек. Эта опция может использоваться совместно с **OptReactant**, **OptProduct**, **BiMolecular**. **OptReactant** указывает, что исходная структура реагентов должна быть оптимизирована в процессе расчета. **OptProduct** указывает, что структура продуктов реакции должна быть оптимизирована в процессе расчета. **OptReactant** и **OptProduct** не используются совместно с **BiMolecular**. **BiMolecular** указывает, что исходная структура реагентов и структура продуктов реакции должны быть оптимизирована в процессе расчета:

%Chk=formp

#T RHF/6-31G(d) Opt=(Path=20,OptReactant,OptProduct) Freq Test

HOCH trans

0,1

O

C,1,AB

H,1,BH6,2,ABH6

H,2,AN0,1,BAH0,3,180.

Variables:

AB=1.29994

AN0=1.09897

BH6=0.95075

BAH0=103.00645

ABH6=109.43666

HCOH cis

0,1

O

C,1,RCO

H,1,RHO,2,HOC

H,2,RCH,1,HCO,3,0.,0

Variables:

RCO=1.29846

RHO=0.95346

RCH=1.10653

HOC=116.13396

HCO=107.08311

TS guess

0 1

O

C,1,R2

H,1,R3,2,A3

```

H,2,R4,1,A4,3,D4
Variables:
R2=1.3
R3=1.1
R4=0.95
A3=120.
A4=120.1
D4=90.

--Link1--
%Chk=formp
%NoSave
#T RHF/6-31G(d) IRC(RCFC) Guess=Read Geom=AllCheck Test

```

Для расчета пути следования реакции (зависимость энергии вдоль пути реакции) используется опция **IRC**. Такой расчет начинается в седловой точке и следует вдоль пути в обоих направлениях из переходного состояния к оптимизации геометрии молекулярной системы в каждой точке вдоль пути. Окончательный расчет **IRC** соединяет два минимума на поверхности потенциальной энергии по пути, который проходит через переходное состояние между ними. Процедура для выполнения расчетов **IRC** выполняется в следующей последовательности:

- Оптимизация начальной структуры перехода (выполняется один из расчетов **TS**, **QST2**, **QST3**, **Path**);
- Запуск расчета частот для оптимизации структура перехода. Этот расчет необходимо выполнить по нескольким причинам:
 - Чтобы убедиться, что седловая точка найдена правильно;
 - Для определения нулевой энергии для перехода структуры;
 - Для расчета силовых констант, необходимых для расчета **IRC**.
- Выполнение расчета **IRC** (с ключевыми словами **IRC**).

В процессе выполнения расчета с целью использования результатов оптимизации (первый шаг) используются для записи **%Chk=FileName**, и **Guess=Read**, **Geom=AllCheck** для чтения этих результатов. **IRC** расчет может использоваться совместно с опциями:

Phase=(N1, N2 [,N3 [,N4]]);

Forward следование вдоль пути в прямом направлении;

Reverse следование вдоль пути в обратном направлении;

MaxPoints=N количество рассчитываемых точек вдоль пути реакции. По умолчанию **N=10**;

StepSize=N размер шага в единицах 0.01 Бор. По умолчанию 10.

```

0.4573695180D+03 0.1403732281D-01
0.1039486850D+03 0.6884262226D-01
0.2921015530D+02 0.2321844432D+00
0.9286662960D+01 0.4679413484D+00
0.3163926960D+01 0.3623119853D+00
Atom C1 Shell 2 SP 3 bf 2 - 5 -0.087148798088
1.236442079086 0.000000000000
0.7868272350D+01 -0.1193324198D+00 0.6899906659D-01
0.1881288540D+01 -0.1608541517D+00 0.3164239610D+00
0.5442492580D+00 0.1143456438D+01 0.7443082909D+00
Atom C1 Shell 3 SP 1 bf 6 - 9 -0.087148798088
1.236442079086 0.000000000000
0.1687144782D+00 0.1000000000D+01 0.1000000000D+01
Atom C1 Shell 4 SP 1 bf 10 - 13 -0.087148798088
1.236442079086 0.000000000000
0.4380000000D-01 0.1000000000D+01 0.1000000000D+01
Atom C1 Shell 5 D 1 bf 14 - 19 -0.087148798088
1.236442079086 0.000000000000
0.8000000000D+00 0.1000000000D+01
...

```

Строка

```
Atom C1 Shell 1 S 6 bf 1 - 1 -0.087148798088 1.236442079086 0.000000000000
```

означает: Тип атома (Atom C1); Тип оболочки (Shell 1 S); Количество функций (6); Координаты X, Y, Z (-0.087148798088 1.236442079086 0.000000000000).

Затем следует информация об экспоненциальном коэффициенте и коэффициенте контракции

α_k	$u_{k\mu}$
0.3047524880D+04	0.1834737132D-02
0.3163926960D+01	0.3623119853D+00

Для 2p оболочки волновая функция будет равна

$$\varphi_{2px}(r) = 0,07g(7,9,r) + 0,32g(1,9,r) + 0,74g(0,5,r)$$

Функция $g(\alpha,r)$ имеет вид, где c нормирующий коэффициент.

... $\alpha_N, d_{N\mu}$	Суммарное NGauss примитивная гауссовская строка
-----------------------------	---

IType определяет тип оболочки и ограничение и может быть S, P, D, SP, SPD, F, G..., для s-оболочки, p-оболочки, d-оболочки, sp-оболочки, f-оболочки, g-оболочки и так далее. NGauss определяет количество примитивных Гауссовских оболочек (степень контракции) для определяемой оболочки. Масштабный фактор задает Sc (то есть, все примитивные образцы измерены S_c^2). Последующие строки NGauss определяют экспоненциальный коэффициент α_k и коэффициент контракции, $d_{k\mu}$.

Например при решении задачи:

```
#T RHF/6-31++G(d,p) GFPrint Test

Methanol 6-31++G(d,p) Basis Set Details

  0 1
C
O,1,R2
H,1,R3,2,A3
H,1,R4,2,A4,3,D4
H,1,R4,2,A4,3,-D4
H,2,R6,1,A6,3,180.
  Variables:
R2=1.399645
R3=1.081060
R4=1.087345
R6=0.946290
A3=107.159
A4=112.008
A6=109.406
D4=118.774
```

Для построения волновой функции атома углерода, имеем следующую информацию:

```
...
AO basis set:
Atom C1  Shell  1 S  6  bf  1 -  1  -0.087148798088
1.236442079086  0.000000000000
0.3047524880D+04 0.1834737132D-02
```

3.5. Вычисление энтальпии реакции и энергии Гиббса

Для расчета энтальпии и энергии Гиббса выходные данные частотных вычислений.

Рассмотрим реакцию $\text{Si} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{SiO}_2 + 2\text{H}_2$. Для получения термохимической информации вычисления следует в строке указать freq. Расчеты следует производить для исходных реагентов и продуктов реакции. Для вышеуказанной задачи файл задание будет иметь вид:

```
#T HF/6-31G(d) Opt Freq Temperature=1200 Pressure=1.
Si
0 1
Si
--Link1--
#T HF/6-31G(d) Opt Freq Temperature=1200 Pressure=1.
H2O
0 1
O
H 1 R
H 1 R 2 A
R 0.95
A 106.2
--Link1--
#T HF/6-31G(d) Opt Freq Temperature=1200 Pressure=1.
SiO2
0 1
Si
O 1 R1
O 1 R1 2 A1
R1 1.5
A1 178.
--Link1--
#T HF/6-31G(d) Opt Freq Temperature=1200 Pressure=1.
H2
0 1
H
H 1 R2
R2 1.0
```

Основные данные, которые могут использоваться для получения параметров химических реакций, например для молекулы H_2O :

Temperature 1200.000 Kelvin. Pressure 1.00000 Atm.
 Zero-point correction= 0.022977 (Hartree/Particle)
 Thermal correction to Energy= 0.035694
 Thermal correction to Enthalpy= 0.039495
 Thermal correction to Gibbs Free Energy= -0.069519
 Sum of electronic and zero-point Energies= -75.987770
 Sum of electronic and thermal Energies= -75.975052
 Sum of electronic and thermal Enthalpies= -75.971252
 Sum of electronic and thermal Free Energies= -76.080265

Здесь приняты следующие обозначения:

Zero-point correction корректировка точки отсчета	E_{ZPE}
Thermal correction to Energy Температурная поправка к энергии	E_{tot}
Thermal correction to Enthalpy Температурная поправка к энтальпии	$H_{corr} = E_{tot} + kT$
Thermal correction to Gibbs Free Energy Температурная поправка к свободной энергии Гиббса	$G_{corr} = H_{corr} - TS_{tot}$
Sum of electronic and zero-point Energies сумма энергии электронов и нулевой энергии	$\epsilon_0 + \epsilon_{ZPE}$
Sum of electronic and thermal Energies сумма энергии электронов и термической энергии	$\epsilon_0 + E_{tot}$
Sum of electronic and thermal Enthalpies сумма энергии электронов и термической энтальпии	$\epsilon_0 + H_{corr}$
Sum of electronic and thermal Free Energies сумма энергии электронов и термической свободной энергии	$\epsilon_0 + G_{corr}$

Данные о реагентах и продуктах реакции приведены в таблице

	Si	H ₂ O	SiO ₂	H ₂
E_{ZPE}	0.000000	0.022977	0.006935	0.010579
E_{tot}	0.005700	0.035694	0.024501	0.020161
H_{corr}	0.009500	0.039495	0.028302	0.023961
G_{corr}	-0.072421	-0.069519	-0.104678	-0.054059
$\epsilon_0 + E_{ZPE}$	-288.769904	-75.987770	-438.611711	-1.116248

$\epsilon_0 + E_{tot}$	-288.764204	-75.975052	-438.594145	-1.106667
$\epsilon_0 + H_{corr}$	-288.760404	-75.971252	-438.590345	-1.102867
$\epsilon_0 + G_{corr}$	-288.842326	-76.080265	-438.723324	-1.180887

Энтальпия реакции может быть рассчитана по формуле

$$\Delta H = \sum \epsilon_0 + H_{corr, products} - \sum \epsilon_0 + H_{corr, reactants} =$$

$$(-438.590345 - 2 \cdot 1.102867) - (-288.760404 - 2 \cdot 75.971252) = -0.092 \text{ H} = -2,531 \text{ эВ}$$

Свободная энергия Гиббса рассчитывается по формуле

$$\Delta G = \sum \epsilon_0 + G_{corr, products} - \sum \epsilon_0 + G_{corr, reactants} =$$

$$(-438.723324 - 2 \cdot 1.180887) - (-288.842326 - 2 \cdot 76.080265) = -0.082 \text{ H} = -2,231 \text{ эВ}$$

3.6. Волновые функции атомных орбиталей

Для вывода волновых функций атомных орбиталей на печать используется ключевое слово GFPrint.

Базисная функция составлена из одной или более примитивных Гауссовских функций.

$$\varphi_{\mu}(r) = \sum_{i=1}^N d_{i\mu} g_i$$

N - число примитивных функций, составляющих базисную функцию, $d_{i\mu}$ коэффициенты контракции

$$g(\alpha, r) = c x^n y^m z^l e^{-\alpha r^2}$$

S-оболочка содержит единственную базисную функцию s-типа. P- оболочка содержит эти три базисных функции pX ($n = 1, m = 0, l = 0$), pY ($n = 0, m = 1, l = 0$), и pZ ($n = 0, m = 0, l = 1$). D-оболочка, может быть использует шесть функций второго порядка ($d_{x^2}, d_{y^2}, d_{z^2}, d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}$), или пять "чистых d" базисных функции ($d_{x^2-y^2}, d_{x^2-z^2}, d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}$). Аналогично, f- оболочка может содержать или 10, третьего порядка gaussians или 7 "чистых f" функций. Коэффициент пропорциональности также определен для каждой оболочки.

IType NGauss Sc	дескрипторная строка: тип оболочки, # примитивный gaussians, и масштабный фактор
$\alpha_1, d_{1\mu}$ $\alpha_2, d_{2\mu}$	Примитивная гауссовская спецификация: экспоненциальный коэффициент контракции