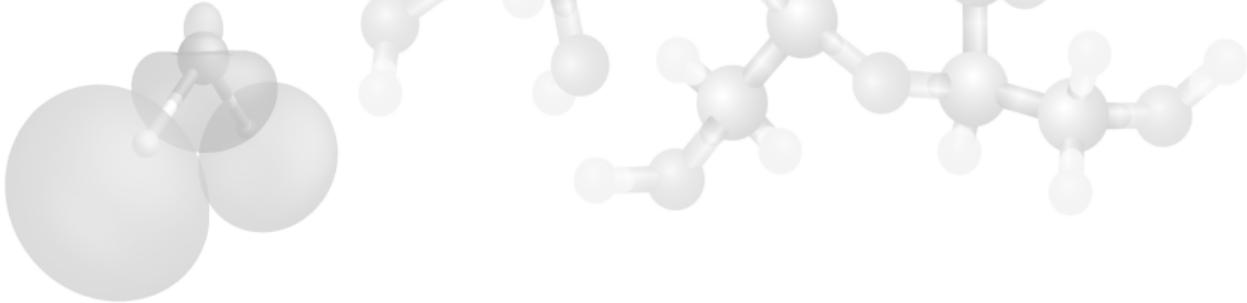


```
import sys, math  
  
## CONSTANTS ##  
  
# threshold beyond which atoms are considered bonded, in Angstroms cutoff  
bond_thresh = 1.2  
  
# covalent (or ionic) radii based on Pauling's values from  
# "Inorganic Chemistry" 3rd ed., Masterton, Appendix C, pgs 1013-1014  
cov_rads = { 'H' : 0.37, 'C' : 0.77, 'O' : 0.73, 'N' : 0.75, 'F' : 0.71,  
    'P' : 1.10, 'S' : 1.03, 'Cl' : 1.33, 'Ar' : 1.88, 'He' : 0.30,  
    'Ne' : 0.84, 'Li' : 1.02, 'Be' : 0.27, 'B' : 0.88, 'Na' : 1.02,  
    'Mg' : 0.72, 'Al' : 1.30, 'Si' : 1.18, 'K' : 1.38, 'Ca' : 1.00, 'Sc' : 0.75,  
    'Ti' : 0.86, 'V' : 0.79, 'Cr' : 0.73, 'Mn' : 0.67, 'Fe' : 0.61, 'Co' : 0.64,  
    'Ni' : 0.55, 'Cu' : 0.46, 'Zn' : 0.60, 'Ga' : 1.22, 'Mg' : 1.22, 'As' : 1.22,  
    'Se' : 1.17, 'Kr' : 1.03, 'X' : 0.00}
```

# Принципи роботи з програмою

Лекції з квантової хімії.

Пономаренко С. М.



# Моделювання структури та властивостей молекул

Моделювання структури та опис властивостей базується на декількох теоретичних методах і підходах:

- **квантова хімія** — опис взаємодій атомів і молекул, а також хімічних перетворень методами квантової механіки;
- **молекулярна механіка** — опис взаємодій атомів і молекул на основі заданих (емпіричних) класичних потенціалів;
- **молекулярна динаміка** — опис властивостей речовини і хімічних перетворень шляхом розрахунку, відстеження і усереднення траєкторій руху великого ансамблю молекул або атомів. Траєкторії будуються на основі класичних рівнянь руху (законів Ньютона) молекул;
- **моделювання методом Монте-Карло** — опис властивостей речовини на основі генерації і усереднення великої кількості випадково вибраних конфігурацій молекул рідини, розчину, твердого тіла.

## Базисні набори

Розв'язки рівнянь Хартрі-Фока-Рутана, а також аналогічних рівнянь Кона-Шема в DFT вимагає вибору базисних функцій в розкладанні

$$\phi_i = \sum_{m=1}^{N_b} c_{im} \chi_m$$

для подання хвильової функції молекули або її електронної густини. Вибір базисних функцій (базисного набору або базису) — відповідальний етап квантовохімічного моделювання. Від правильного вибору залежить точність розв'язків, час обчислень і навіть можливість домогтися самоузгодження в процедурі SCF. В даний час розрізняють три основних типи базисних функцій:

1. слейтерівські,
2. гаусові,
3. базиси плоских хвиль.

# Способи опису структури хімічної системи

Молекулярне моделювання базується на описі властивостей хімічної системи в залежності від координат атомів, яких вона складається. Опис системи починається з задавання координат ядер, груп атомів або молекул. Залежно від способу задавання розрізняють два основних типи систем:

- системи, що не мають періодичність в просторі: атом, молекула, комплекс (кластер) двох або декількох атомів або молекул;
- системи, які можуть бути описані набором періодично повторюваних образів у просторі: кристал, аморфне тіло, розчин, рідина, газ, поверхня між двома фазами.

Для опису атомно-молекулярних систем існує кілька способів задавання координат, кожен з яких має свої переваги і недоліки:

1. декартові координати;
2. внутрішні координати.

# Декартові координати

Декартові координати — це просторові координати в обраній користувачем декартовій системі координат, доповнені інформацією про тип атома (тип хімічного елемента).

В молекулярному моделюванні декартові координати зазвичай записується рядком з четвірки чисел або символів « $N X Y Z$ », де  $N$  — хімічний символ атома, а  $X$ ,  $Y$ ,  $Z$  — власне декартові координати атома.

Роздільниками між числами або символами є пробіли. Такий спосіб записи будемо називати  $XYZ$ -координатами (або  $XYZ$ -форматом декартових координат).

Однині виміру координат  $X$ ,  $Y$ ,  $Z$  можуть бути а ангстремах ( $\text{\AA}$ ) або в атомних одиниці довжини (а.о., бори) (a.u., Bohr).

Приклад задавання координат атомів Н в молекулі  $\text{H}_2$

%coords

CTyp xyz # the type of coordinates = xyz or internal

Charge 0 # the total charge of the molecule

Mult 1 # the multiplicity =  $2S+1$  S = 0

Units Angs # the unit of length = angs or bohrs

coords

H	0.00000	0.00000	0.00000
---	---------	---------	---------

H	0.74000	0.00000	0.00000
---	---------	---------	---------

end

end

# Внутрішні координати

Найбільш часто в якості внутрішніх координат вибираються міжатомні відстані  $r$ , кути між трійками атомів  $\alpha$  (валентні кути, хоча ці кути можуть бути задані і між атомами, не пов'язаними хімічним зв'язком). Крім того, це можуть бути диедральні (торсіонні) кути  $\theta$  між двома площинами  $ABC$  і  $BCD$ , утвореними четвірками атомів  $A, B, C, D$ .

Найбільш часто для такої прив'язки використовуються наступні додаткові припущення, які в подальшому ми будемо називати стандартною прив'язкою:

- перший по порядку атом системи розташовується в центрі декартової системи координат (в точці)  $\vec{r}_1 = (0, 0, 0)$ ;
- другий атом системи розташовується на осі  $OX$ :  $\vec{r}_2 = (r_{12}, 0, 0)$ ;
- третій атом розташовується в площині  $OXY$ :  $\vec{r}_3 = (x_3, y_3, 0)$ . Конкретні значення координат  $x_3, y_3$  залежать від атомів, з якими атом 3 утворює зв'язок і валентний кут;

Приклад задавання внутрішніх атомів Н в молекулі  $H_2$

%coords

```
CTyp zmatrix # the type of coordinates = xyz or internal
Charge 0      # the total charge of the molecule
Mult 1        # the multiplicity = 2S+1 S = 0
Units Angs    # the unit of length = angs or bohrs
coords
    H   0   0   0   0.00000   0.00000   0.00000
    H   1   0   0   0.74000   0.00000   0.00000
end
end
```

# Оптимізація геометрії

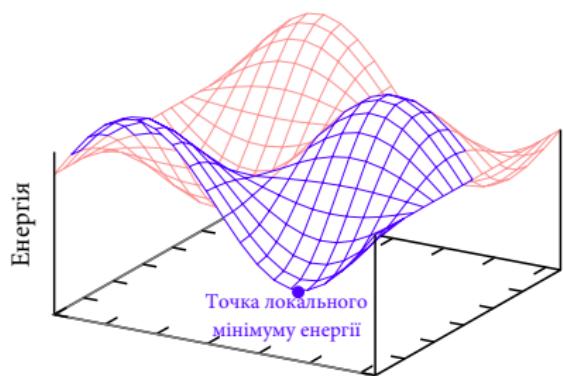
Оптимізація молекулярної геометрії є основним типом комп'ютерного експерименту в квантової хімії. Вона полягає в мінімізації повної енергії молекули  $E_{\text{Total}}$  при варіації координат атомів. Оскільки залежність  $E_{\text{Total}}$  від координат ядер є поверхнею потенційної енергії (ППЕ), оптимізація геометрії є пошуком точок локальних мінімумів на ППЕ.

Оптимізація геометрії може бути **повною** або **частковою**. В першому випадку варіюються всі молекулярні координати, у другому — деякі з них вважаються фіксованими (замороженими). Така «заморозка» координат може бути виконана шляхом спеціальних команд, які оголошують постійними деякі з внутрішніх координат.

```

! RHF STO-3G Opt
%coords
  CTyp internal # the type of coordinates = xyz or internal
  Charge 0        # the total charge of the molecule
  Mult 1          # the multiplicity = 2S+1 S = 0
  Units Angs      # the unit of length = ang or bohrs
  coords
    H   0   0   0   0.00000   0.00000   0.00000
    H   1   0   0   0.30000   0.00000   0.00000
  end
end
%geom
Calc_Hess true # Request an exact Hessian (here analytical)
in the first optimization step
end

```



# Розрахунок властивостей при фіксованій геометрії

Розрахунок при фіксованій геометрії

(single-point calculation, SP)

використовується якщо структура

молекулярної системи фізично

обґрунтована, наприклад, знайдена в ході

попередньої оптимізації геометрії або обрана

на основі експериментальних даних.

Метою розрахунку при фіксованій геометрії

є оцінка статичних молекулярних

властивостей, які не вимагають варіації

геометрії. Такими властивостями є,

наприклад: орбітальні енергії; потенціали

іонізації; атомні заряди; мультипольні

мультипольні моменти молекули; поверхні

електростатичного потенціалу молекули,

електронної густини, молекулярних

орбіталей; вертикальні енергії

електронно-збуджених станів і сили

осциляторів електронних збуджень, що

дозволяють відтворити УФ оптичний

електронний спектр; поправки до енергії

молекули, зумовлені впливом середовища.

```
! RHF STO-3G SP
%coords
    CTyp internal # the type of coordinates = xyz or internal
    Charge 0        # the total charge of the molecule
    Mult 1          # the multiplicity = 2S+1 S = 0
    Units Angs      # the unit of length = angs or bohrs
    coords
        H   0   0   0   0.00000   0.00000   0.00000
        H   1   0   0   0.74000   0.00000   0.00000
    end
end
```