

```
import sys, math
```

```
## CONSTANTS ##
```

```
# threshold beyond which we consider two atoms bonded, cutoff  
bond_thresh = 1.2
```

```
# covalent (or ionic) radii by Pauling from  
# "Inorganic Chemistry" 3rd ed, Table of Covalent Radii, pgs 1013-1014
```

```
cov_radii = { 'H' : 0.37, 'C' : 0.77, 'O' : 0.73, 'N' : 0.75, 'F' : 0.71,  
              'P' : 1.10, 'S' : 1.03, 'Cl' : 0.99, 'Br' : 1.14, 'I' : 1.33, 'He': 0.30,  
              'Ne': 0.84, 'Ar': 1.00, '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': 0.50, 'Ga': 1.22, 'As': 1.22,  
              'Se': 1.17, 'Kr': 1.03, 'X' : 0.00}
```

# ORCA

## Принципи роботи з

## програмою

### Лекції з квантової хімії

Пономаренко С. М.

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, я 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 *NXYZ*-координатами (або *NXYZ*-форматом декартових координат).

Одиниці виміру координат *X*, *Y*, *Z* можуть бути в ангстремах (Å) або в атомних одиниці довжини (а.о., бори) (а.у., Bohr).

Приклад задавання координат атомів H в молекулі H<sub>2</sub>

```
%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 = angstroms 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 диєдральні (торсійні) кути  $\theta$  між двома площинами  $ABC$  і  $BCD$ , утвореними четвірками атомів  $A, B, C, D$ .

Приклад задавання внутрішніх атомів Н в молекулі  $H_2$

```
%coords
CType zmatrix # the type of coordinates = xyz or interna
Charge 0      # the total charge of the molecule
Mult 1        # the multiplicity = 2S+1 S = 0
Units Angs    # the unit of length = angstroms 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
```

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

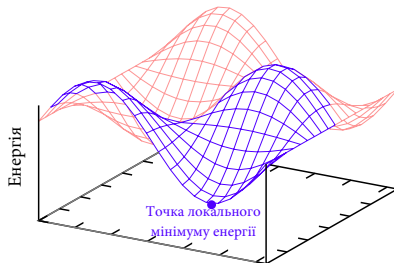
- перший по порядку атом системи розташовується в центрі декартової системи координат (в точці )  $\vec{r}_1 = (0, 0, 0)$ ;
- другий атом системи розташовується на осі  $OX$ :  $\vec{r}_2 = (r_{12}, 0, 0)$ ;
- третій атом розташовується в площині  $OXY$ :  $\vec{r}_3 = (x_3, y_3, 0)$ .  
Конкретні значення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

# Оптимізація геометрії

Оптимізація молекулярної геометрії є основним типом комп'ютерного експерименту в квантовій 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
  CType 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 = angstroms 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
  CType 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 = angstroms 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
```