

Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого
Институт физики, нанотехнологий и телекоммуникаций
Высшая инженерно-физическая школа

Курсовая работа

Расчет параметров молекул с использованием
методов компьютерного моделирования в
программной среде GAMESS

по дисциплине «Молекулярное моделирование»

Работу

выполнил:

В. Х. Салманов

Группа:

3430302/60201

Преподаватель:

И. М. Соколов

Санкт-Петербург

2020

Содержание

1. Цели и задачи	5
2. Проведение SP-расчета и оптимизация геометрии методом HF молекулы изопропанола	6
2.1. Описание работы	6
2.2. Постановка задачи	7
2.3. Теоретическая информация	7
2.3.1. Ограниченный метод Хартри-Фока	7
2.3.2. Метод Хартри-Фока-Рутана	8
2.3.3. Анализ заселенностей	8
2.4. Результаты	9
2.5. Контроль результатов	12
3. Проведение оптимизация геометрии методом DFT молекулы этиленгликоля	14
3.1. Описание работы	14
3.2. Постановка задачи	14
3.3. Теоретическая информация	15
3.3.1. Теория функционала плотности	15
3.4. Результаты	15
3.5. Контроль результатов	18
3.6. Приложенные файлы	18
4. Анализ электронного разделения в молекуле орто-фенантролина	19
4.1. Цель работы	19
4.2. Постановка задачи	19
4.3. Теоретическая информация	20
4.3.1. Разделение π - и σ -электронов.	20
4.4. Результаты	21
4.5. Выводы	22
4.6. Контроль результатов	23
4.7. Приложенные файлы	23
5. Оптимизация геометрии молекулы этиленгликоля в Z-матричном представлении	24
5.1. Цель работы	24
5.2. Постановка задачи	24
5.3. Теоретическая информация	24
5.3.1. Z-матрица	24

5.4. Результаты	25
5.5. Выводы	26
5.6. Контроль результатов	27
5.7. Приложенные файлы	27
6. Определение структуры комплексов пропанола с молекулой воды и энергии образующейся водородной связи	28
6.1. Цель работы	28
6.2. Постановка задач	28
6.3. Теоретическая информация	28
6.3.1. Водородная связь	28
6.4. Результаты	29
6.5. Выводы	30
6.6. Контроль результатов	30
6.7. Приложенные файлы	31
7. Определение константы диссоциации молекулы нитроуксусной кислоты	32
7.1. Цель работы	32
7.2. Постановка задач	32
7.3. Теоретическая информация	32
7.3.1. Модель поляризуемого континуума (PCM)	32
7.3.2. Расчет pK_a	33
7.4. Результаты	33
7.5. Выводы	34
7.6. Контроль результатов	34
7.7. Приложенные файлы	34
8. Поиск седловой точки молекулы трифторметанола в барьере поворота вокруг С-О-связи	35
8.1. Цель работы	35
8.2. Постановка задач	35
8.3. Теоретическая информация	35
8.3.1. Поверхность потенциальной энергии	35
8.3.2. Методы поиска седловых точек	36
8.4. Результаты	37
8.5. Выводы	38
8.6. Контроль результатов	38
8.7. Приложенные файлы	38
9. Определение энергий и интенсивностей электронных переходов молекул хиназолина методом TDDFT	39
9.1. Цель работы	39

9.2. Постановка задач	39
9.3. Теоретическая информация	40
9.3.1. TDDFT-метод	40
9.4. Результаты	40
9.5. Выводы	41
9.6. Контроль результатов	41
9.7. Приложенные файлы	41
10.Определение энергий и интенсивностей электронных переходов молекул хиназолина методом HF/6-31G-CIS	42
10.1. Цель работы	42
10.2. Постановка задач	42
10.3. Теоретическая информация	43
10.3.1. Метод конфигурационного взаимодействия	43
10.4. Результаты	45
10.5. Выводы	47
10.6. Контроль результатов	47
10.7. Приложенные файлы	47
11.Определение колебательных частот молекулы 1,4-дифторбензол	48
11.1. Цель работы	48
11.2. Постановка задач	48
11.3. Теоретическая информация	49
11.3.1. Нормальные координаты	49
11.4. Результаты	49
11.5. Выводы	51
11.6. Контроль результатов	51
11.7. Приложенные файлы	51
12.Заключение	52

1. Цели и задачи

Цель работы: освоить методы квантово-химических расчетов в программной среде GAMESS.

Задачи:

1. провести расчет в одной точке и оптимизацию геометрии методами HF и DFT;
2. сравнить результаты оптимизации в z-матричном и картезианском представлениях;
3. проанализировать электронное разделение в π -сопряженной системе;
4. определить структуры комплексов молекулы с водой и рассчитать энергии образующихся водородных связей;
5. определить константу диссоциации молекулы с использованием модели поляризуемого континуума;
6. определить геометрию переходного состояния для заданного переходного процесса;
7. определить энергии и интенсивности электронных переходов методами TD и CIS и сравнить результаты;
8. рассчитать спектр колебательных частот молекулы.

2. Проведение SP-расчета и оптимизация геометрии методом HF молекулы изопропанола

2.1. Описание работы

Подготовить исходные данные с помощью программы Avogadro. Провести расчетов в одной точке (Single Point Calculation) и оптимизация геометрии (Energy Optimization) с помощью программы GAMESS. Проанализировать результаты.

Расчитываемая молекула: изопропанол $CH_3 - CHOH - CH_3$

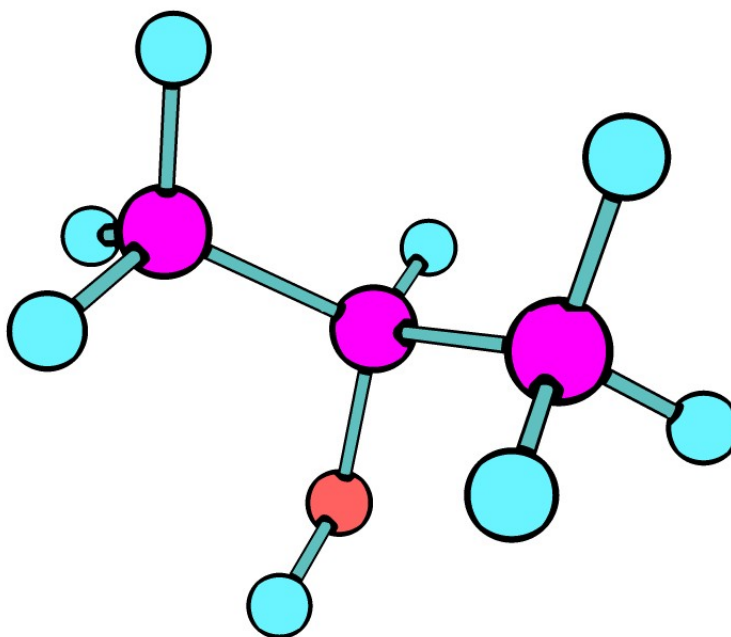


Рисунок 2.1.1. Изопропанол. Цветами обозначены атомы: голубой - водород, фиолетовый - углерод, красный - кислород.

Приложенные файлы:

- structure.cml – файл исходных данных;
- Isopropanol_6-31G.inp – исходные данные GAMESS для расчета методом RHF в базисе 6-31G;
- Isopropanol_6-31G.log – результат расчета методом RHF в базисе 6-31G;
- Isopropanol_6-31G+dp.inp – исходные данные GAMESS для расчета методом RHF в базисе 6-31G+(d, p);
- Isopropanol_6-31G+dp.log – результат расчета методом RHF в базисе 6-31G+(d, p);
- Isopropanol_opt_es_6-31G.inp - исходные данные GAMESS для расчета методом RHF в базисе 6-31G с оптимизацией геометрии до ES;

- Isopropanol_opt_es_6-31G.log - результат расчета методом RHF в базисе 6-31G с оптимизацией геометрии до ES.

2.2. Постановка задачи

Предварительно оптимизировать молекулярную структуру с помощью программы AVOGADRO, затем провести геометрическую оптимизацию с помощью программы GAMESS с помощью метода RHF. Затем проанализировать следующие показатели:

- количество заполненных МО;
- номер слейтеровской орбитали, локализованной на атоме кислорода, которая вносит существенный вклад в НОМО;
- для 1-го расчета определить заселенность по Малликену атома кислорода;
- наибольшие по величине элементы матрицы плотности, из числа относящихся к паре атомов ОН, соединенных ковалентной связью;
- для 2-го расчета сравнить полученную полную энергию (в а.е.) с энергией, полученной в 1-м расчете;
- для 3-го расчета (с оптимизацией геометрии до ES) привести исходное значение полной энергии (в а.е.) до начала процесса оптимизации и полную энергию, полученную после завершения процесса оптимизации геометрии. Для полной энергии, полученной по окончании оптимизации, привести вклады электронной энергии и энергии кулоновского отталкивания ядер.
- для 3-го расчета сопоставить геометрии (длины связей) до и после оптимизации методом Хартри-Фока, визуализировать результат оптимизации с помощью программы Avogadro.

2.3. Теоретическая информация

2.3.1. Ограниченный метод Хартри-Фока

В методе Хартри-Фока волновая функция приближенно описывается одним детерминантом Слэтера, параметры которого оптимизируют согласно вариационному принципу:

Для любого Ψ , удовлетворяющего условию нормировки $\langle \Psi | \Psi \rangle = 1$ выполняется соотношение $\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle \geq E_0$, где E_0 - энергия основного состояния системы, описываемого гамильтонианом \hat{H}

Метод ХФ называют моделью "независимых электронов": предполагается, что каждый электрон движется в некотором поле, создаваемом другими электронами и ядрами, и вместе эти поля образуют некоторое эффективное среднее поле¹. В методе

¹Поскольку каждый электрон влияет на движение окружающих электронов и в то же время находится под их влиянием, то результирующее поле также называют *самосогласованным*.

каждому электрону сопоставляется одна спин-орбиталь и оптимизируют параметры этих спин-орбиталей.

Одной из версий метода Хартри-Фока, применяемый для описания синглетных состояний систем с замкнутой оболочкой, является *ограниченный метод ХФ (RHF)*. Метод предполагает двукратное заполнение пространственных орбиталей электронами с разной проекцией спина.

2.3.2. Метод Хартри-Фока-Рутана

Уравнение Хартри-Фока представляет собой систему связанных интегро-дифференциальных уравнений. При рассмотрении молекулярных систем решение системы уравнений аппроксимируют линейной комбинацией некоторых заранее определенных базисных функций. Базисные орбитали обычно центрированы на разных атомах, и виды этих базисных функций берут из расчетов свободных атомов. Поэтому метод Хартри-Фока-Рутана также называют подходом аппроксимации *молекулярных орбиталей как линейной комбинации атомных орбиталей (МО-ЛКАО)*.

2.3.3. Анализ заселенностей

Электронную плотность в точке \vec{r} можно рассматривать как среднее значение оператора $\hat{\rho}(\vec{r})$, имеющего вид:

$$\hat{\rho}(\vec{r}) = \sum_{i=1}^n \delta(\vec{r} - \vec{r}_i)$$

Если многоэлектронная волновая функция является детерминантом Слетера, построенным из ортонормированных спин-орбиталей, то среднее значение электронной плотности можно вычислить следующим образом:

$$\rho(\vec{r}) = \langle \Psi | \sum_{j=1}^n \delta(\vec{r} - \vec{r}_j) | \Psi \rangle = \sum_{i=1}^n \langle \psi_i(\vec{r}_1, \sigma_1) | \delta(\vec{r} - \vec{r}_1) | \psi_i(\vec{r}_1, \sigma_1) \rangle = \sum_{i=1}^{n_\alpha} |\psi_i^\alpha(\vec{r})|^2 + \sum_{i=1}^{n_\beta} |\psi_i^\beta(\vec{r})|^2$$

Здесь суммирование идет по n_α молекулярным орбиталям, занятым электронами с проекцией спина α , и по n_β молекулярным орбиталям, занятым электронами с проекцией спина β .

Если использовать разложение МО-ЛКАО, то электронную плотность можно выразить через набор атомных орбиталей $\{\chi(\vec{r})\}_{i=1}^m$:

$$\begin{aligned} \rho(\vec{r}) &= \sum_{i=1}^{n_\alpha} \psi_i^{\alpha*}(\vec{r}) \psi_i^\alpha(\vec{r}) + \sum_{i=1}^{n_\beta} \psi_i^{\beta*}(\vec{r}) \psi_i^\beta(\vec{r}) = \sum_{i=1}^{n_\alpha} \sum_{\mu=1}^m c_{i\mu}^{\alpha*} \chi_\mu^* \sum_{\nu=1}^m c_{i\nu}^\alpha \chi_\nu + \sum_{i=1}^{n_\beta} \sum_{\mu=1}^m c_{i\mu}^{\beta*} \chi_\mu^* \sum_{\nu=1}^m c_{i\nu}^\beta \chi_\nu = \\ &= \sum_{\mu,\nu=1}^m (P_{\mu\nu}^\alpha + P_{\mu\nu}^\beta) \chi_\mu^* \chi_\nu = \sum_{\mu,\nu=1}^m D_{\mu\nu} \chi_\mu^* \chi_\nu \end{aligned}$$

Здесь введен \mathbf{P} – спиновая матрица плотности, элементы которой определены следующим образом:

$$P_{\mu\nu}^{\alpha} = \sum_{i=1}^{n_{\alpha}} c_{i\mu}^{\alpha*} c_{i\nu}^{\alpha}$$

\mathbf{D} - бесспиновая матрица плотности, определенная как:

$$\mathbf{D} = \mathbf{P}^{\alpha} + \mathbf{P}^{\beta}$$

Если проинтегрировать электронную плотность по всему объему, то получится полное число электронов $n = n_{\alpha} + n_{\beta}$:

$$n = \sum_{\nu,\mu=1}^m D_{\mu\nu} S_{\nu\mu}$$

Величину

$$q_{\mu} = \sum_{\nu=1}^m D_{\mu\nu} S_{\nu\mu}$$

называют *полной орбитальной заселенностью по Малликену* базисной орбитали χ_{μ} . Формально можно разбить данную величину на два термина:

$$q_{\mu} = D_{\mu\mu} + \sum_{\substack{\nu=1 \\ \nu \neq \mu}}^m D_{\mu\nu} S_{\nu\mu}$$

Первый терм называют *чистой орбитальной заселенностью по Малликену* орбитали χ_{μ} . Можно заметить, что во втором терме в случае вещественности базисных функций справедливо $D_{\mu\nu} S_{\nu\mu} = D_{\nu\mu} S_{\mu\nu}$, тогда величину $2D_{\mu\nu} S_{\nu\mu}$ называют *заселенностью перекрывания* между орбиталями χ_{μ} и χ_{ν} .

Чтобы получить *полную атомную заселенность* на атоме A , необходимо просуммировать по всем атомным орбиталям, центрированным на данном атоме:

$$Q_A = \sum_{\mu \in A} q_{\mu} = \sum_{\mu \in A} \sum_{\nu=1}^m D_{\mu\nu} S_{\nu\mu}$$

Похожим образом можно ввести понятия *чистой атомной заселенности* и *атомной заселенности перекрывания*:

$$Q_A = \sum_{\mu \in A} \sum_{\nu=1}^m D_{\mu\nu} S_{\nu\mu} = \sum_{\mu, \nu \in A} D_{\mu\nu} S_{\nu\mu} + \sum_{\mu \in A} \sum_{\substack{\nu \in B \\ B \neq A}} D_{\mu\nu} S_{\nu\mu} = d_A + \sum_{\substack{B \\ B \neq A}} d_{AB}$$

Как и в случае с орбитальной заселенностью, в случае вещественности базисных функций величину $d_{AB} + d_{BA} = 2d_{AB}$ называют *атомной заселенности перекрывания*.

2.4. Результаты

Сколько МО заполнено у данной молекулы? 17 полностью заполненных пространственных МО (раздел NUMBER OF OCCUPIED ORBITALS).

Определить номер НОМО, которая содержит существенный вклад АО, локализованной на атоме кислорода. Номер НОМО 17. Наиболее существенный вклад вносит $2p_x$ -орбиталь, 0.494465 (раздел EIGENVECTORS).

Определить заселенность по Малликену атома кислорода 8.7. Так как заряд ядра атома кислорода составляет +8, то в данном соединении кислород является электроотрицательным (раздел TOTAL MULLIKEN AND LOWDIN ATOMIC POPULATIONS).

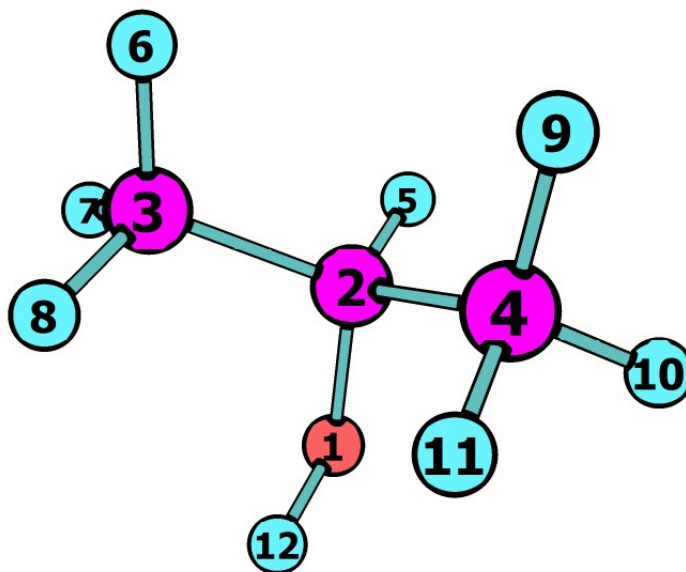


Рисунок 2.4.1. Номера атомов в молекуле изопропанола. Цветами обозначены атомы: голубой - водород, фиолетовый - углерод, красный - кислород.

Анализ связи ОН Наибольшие по величине элементы матрицы плотности:

$$D_{51,2} = 0.073202$$

$$D_{51,6} = 0.047307$$

$$D_{52,1} = 0.017844$$

Межатомная заселенность по Малликену составляет 0.511622 (разделы DENSITY MATRIX, MULLIKEN ATOMIC OVERLAP POPULATIONS).

Сравнение результатов расчетов различных базисов Полная энергия системы, рассчитанной методом RHF в базисе 6-31G, равна -193.03 Хартри. Для системы, рассчитанной в базисе 6-31G+(d,p)² - -193.13 Хартри.

Делать какой-либо вывод о качестве схем расчета только на основании знаний полной энергии некорректно. Качество и корректность используемых схем расчета мы

²Символ '+' значит, что к базисному набору добавляются диффузионные функции (d-функции) для всех тяжелых атомов, а (d,p) - добавляются поляризационные функции (p-функции) для всех атомов.

можем оценить, сопоставив теоретически полученные результаты с экспериментальными. То есть мы должны исследовать конкретный физический процесс: например это могло быть определение энергии диссоциации молекулы.

Однако чем большим количеством функций мы аппроксимируем вид волновой функции системы, тем ближе результат к истинному: если число базисных функций стремится к полному $m \rightarrow \infty$, то использование метода МО-ЛКАО эквивалентно точному решению уравнения Шрёдингера. А это значит, что и параметры системы, определяемые волновой функцией, также становятся точнее. Проведенные расчеты подтверждают это³ (разделы ENERGY COMPONENTS до и после оптимизации).

Оптимизация геометрии. Сопоставление полной энергии Была проведена оптимизация геометрии методом RHF в базисе 6-31G.

Таблица 2.4.1

Значения составляющих полной энергии для молекулы до и после проведения оптимизации (в Хартри)

	До оптимизация	После оптимизации
Кинетическая энергия электронов	193.182	193.266
Электрон-электронное взаимодействие	201.331	200.848
Электрон-ядерное взаимодействие	-722.645	-721.726
Ядер-ядерное взаимодействие	135.097	134.575
Полная энергия	-193.034	-193.036

Изменение полной энергии составило менее 1%, что является несущественным. Это значит, что Авогадро хорошо проводит оптимизацию.

Оптимизация геометрии. Сопоставление длин связей Была проведена оптимизация геометрии методом RHF в базисе 6-31G.

³Напомню, что согласно вариационное принципу система, описываемая гамильтонианом \hat{H} , в основном состоянии достигает минимума энергии.

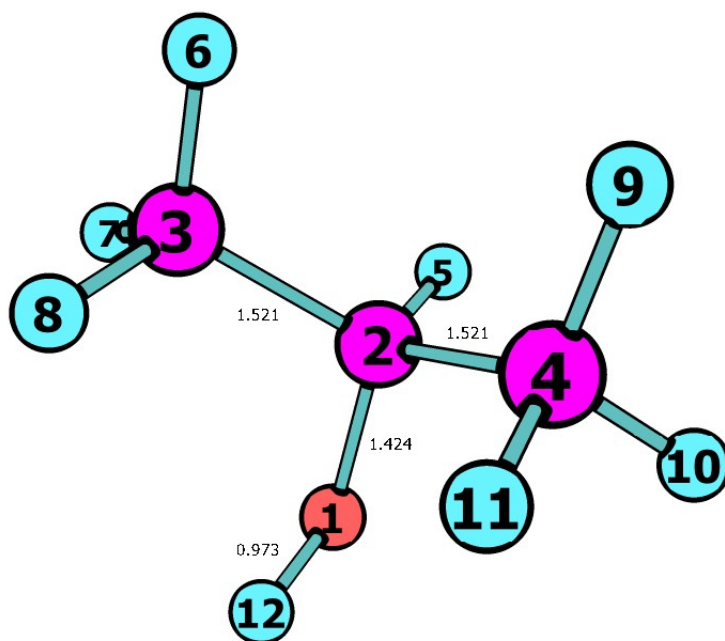


Рисунок 2.4.2. Геометрия молекулы до оптимизации

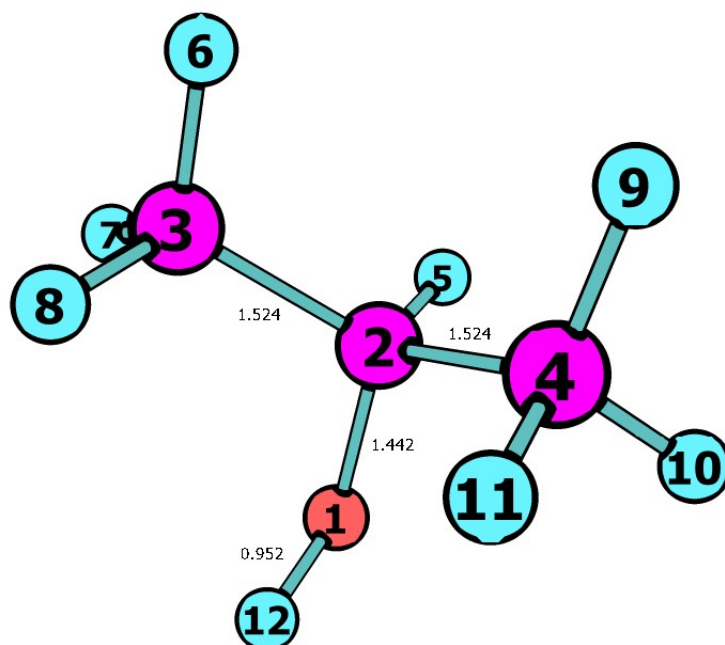


Рисунок 2.4.3. Геометрия молекулы после оптимизации

Как видно из рисунков, наиболее существенно изменилась длина связи O1-H12 ($\Delta = 0.021\text{\AA}$, $\approx 2\%$).

2.5. Контроль результатов

1. Поскольку 1-й и 2-й расчеты проведены в одной и той же геометрии, они отличаются только по величине электронной энергии. Вклад энергии межъядерного отталкивания один и тот же.

2. При сопоставлении 1-го и 2-го расчетов действительно оказывается, что расчет, проведенный в более широком базисе дает более точную полную энергию.
3. Процесс оптимизации геометрии в 3-ем расчете действительно завершен (в выходном файле содержится "EQUILIBRIUM GEOMETRY LOCATED"). В результате 3-го расчета (по завершению процесса оптимизации геометрии) получена более низкая полная энергия, чем в 1-м расчете.

3. Проведение оптимизация геометрии методом DFT молекулы этиленгликоля

3.1. Описание работы

Подготовить исходные данные с помощью программы Avogadro. Провести оптимизация геометрии (Energy Optimization) с помощью программы GAMESS. Проанализировать результаты.

Расчитываемая молекула: этиленгликоль $C_2H_4 - (OH)_2$

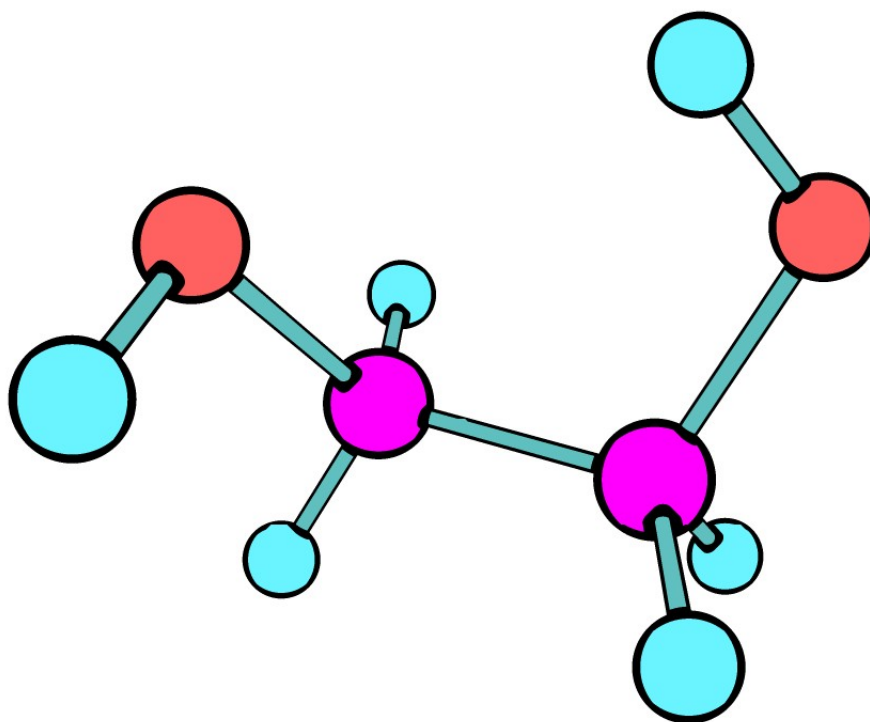


Рисунок 3.1.1. Изопропанол. Цветами обозначены атомы: голубой - водород, фиолетовый - углерод, красный - кислород.

3.2. Постановка задачи

Предварительно оптимизировать молекулярную структуру с помощью программы Avogadro, затем провести геометрическую оптимизацию с помощью программы GAMESS методом DFT. Проанализировать следующие показатели:

- номер слейтеровской орбитали, локализованной на атоме кислорода, которая вносит существенный вклад в НОМО;
- определить заселенность по Малликену атомов кислорода и максимальную меж-атомную заселенность;
- привести исходное значение полной энергии (в а.е.) до начала процесса оптимизации и полную энергию, полученную после завершения процесса оптимизации

геометрии. Для полной энергии, полученной по окончании оптимизации, привести вклады электронной энергии и энергии кулоновского отталкивания ядер.

- сопоставить геометрии (длины связей) до и после оптимизации, визуализировать результат.

3.3. Теоретическая информация

3.3.1. Теория функционала плотности

ТФП связывает свойства молекулярных систем с электронной плотностью основного состояния⁴ и опирается на теорему Хоэнберга—Кона, которая утверждает, что энергия системы есть функционал электронной плотности, а точная электронная плотность основного состояния обеспечивает минимум энергии:

$$E[\rho] = -\frac{1}{2} \sum_i \nabla^2 \psi_i(\vec{r}) + \int V(\vec{r}) \rho(\vec{r}) + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r}) \rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' + E_{xc}[\rho]$$

Различные методы ТФП отличаются друг от друга выбором обменно-корреляционного функционала. Один из наиболее популярных методов является гибридный метод B3LYP, в котором смешаны различные другие методы ТФП.

3.4. Результаты

Определить номер НОМО, которая содержит существенный вклад АО, локализованной на атоме кислорода. Номер НОМО 17. Наиболее существенный вклад вносит $2p_z$ -орбиталь (-0.537052), центрированная на атоме O2 (раздел EIGENVECTORS).

⁴Для исследования возбужденных состояний можно использовать TD DFT или TD HF

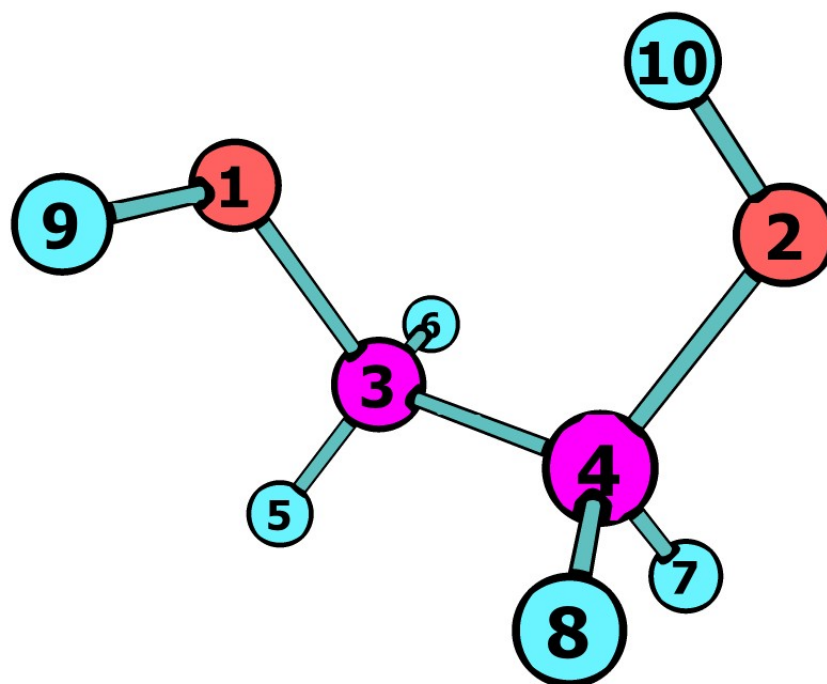


Рисунок 3.4.1. Номера атомов в молекуле этиленгликоль. Цветами обозначены атомы: голубой - водород, фиолетовый - углерод, красный - кислород.

Анализ заселенностей атомов O1 и O2 Полная заселенность по Малликену для атомов O1 и O2 составляет 8.6. Так как заряд ядра атома кислорода составляет +8, то в данном соединении кислород является электроотрицательным. Максимальная межатомная заселенность образована между атомами C3-H6 – 0.745322 (разделы TOTAL MULLIKEN AND LOWDIN ATOMIC POPULATIONS и MULLIKEN ATOMIC OVERLAP POPULATIONS).

Сопоставление полной энергии Была проведена оптимизация геометрии методом B3LYP в базисе 6-31G.

Таблица 3.4.1

Значения составляющих полной энергии для молекулы до и после проведения оптимизации (в Хартри)

	До оптимизация	После оптимизации
Кинетическая энергия электронов	229.082	228.911
Электрон-электронное взаимодействие	214.520	213.127
Электрон-ядерное взаимодействие	-807.080	-803.973
Ядер-ядерное взаимодействие	133.435	131.889
Полная энергия	-230.042	-230.045

Изменение полной энергии составило менее 1%, что является несущественным. Это значит, что Avogadro хорошо проводит оптимизацию.

Сопоставление длин связей Была проведена оптимизация геометрии методом B3LYP в базисе 6-31G.

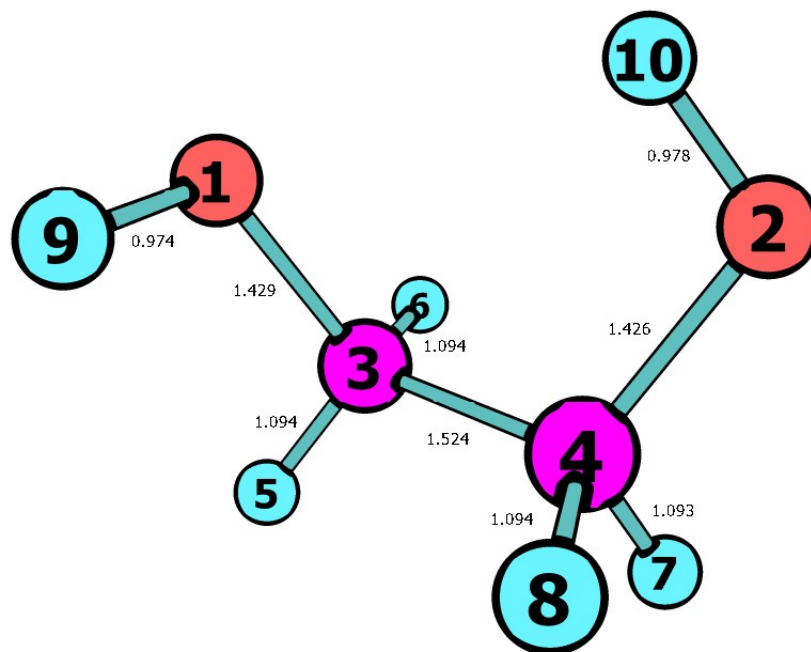


Рисунок 3.4.2. Геометрия молекулы до оптимизации

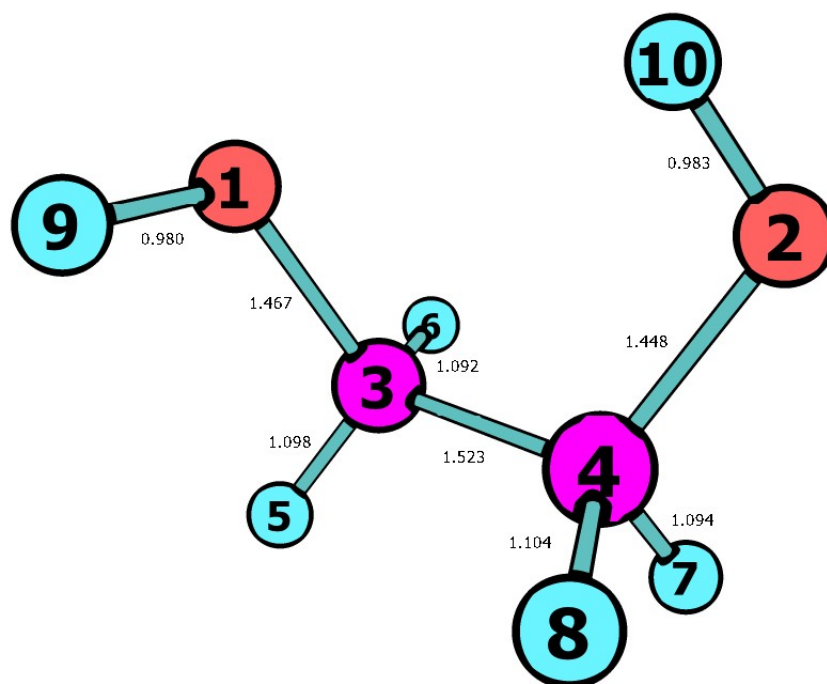


Рисунок 3.4.3. Геометрия молекулы после оптимизации

Таблица 3.4.2

Длины связей в молекуле до и после оптимизации

Связь	Длина связи		Относительная разница, %
	До оптимизации	После оптимизации	
O1-H9	0.974	0.980	0.62
O1-C3	1.429	1.467	2.66
C3-H5	1.094	1.098	0.37
C3-H6	1.094	1.092	-0.18
C3-C4	1.524	1.523	-0.07
C4-H8	1.094	1.104	0.91
C4-H7	1.093	1.094	0.09
C4-O2	1.426	1.448	1.54
O2-H10	0.978	0.983	0.51

Как видно из таблицы, наиболее существенно изменилась связь O1-C3.

3.5. Контроль результатов

Процесс оптимизации геометрии в расчете действительно завершен (в выходном файле содержится: "EQUILIBRIUM GEOMETRY LOCATED"). В результате расчета получена геометрия с более низкой полной энергией, чем после предварительной оптимизации в Avogadro.

3.6. Приложенные файлы

- Ethylene_glycol.inp – исходные данные GAMESS для расчета методом DFT (B3LYP) в базисе 6-31G;
- Ethylene_glycol.log – результат расчета методом DFT (B3LYP) в базисе 6-31G;

4. Анализ электронного разделения в молекуле орто-фенантролина

4.1. Цель работы

Исследование $\sigma - \pi$ разделения МО, нахождение n -орбиталей, π -электронных зарядов на атомах, содержащих π -электроны; исследование локализации π -электронов.

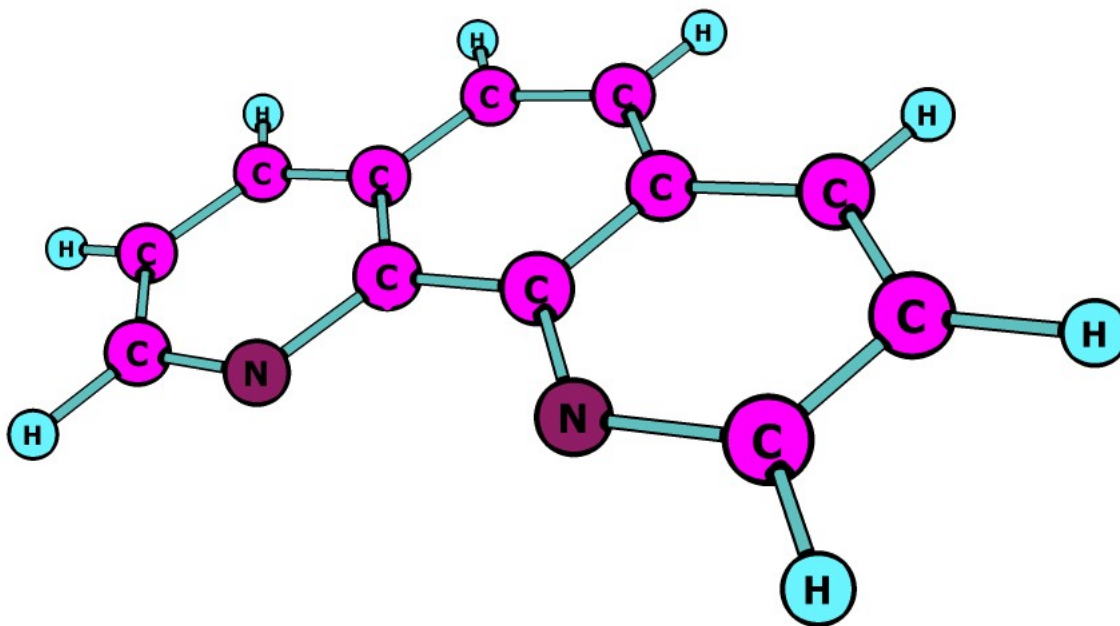


Рисунок 4.1.1. Молекула орто-фенантролина.

4.2. Постановка задачи

Предварительно оптимизировать молекулярную структуру с помощью программы Avogadro, затем провести расчеты в одной точке с помощью программы GAMESS методом DFT (B3LYP) в базе STO-3G. Проанализировать следующие показатели:

- число заполненных МО, заполненных и вакантных π -орбиталей в заданном базисе;
- имеет ли место у каких-либо из заполненных π -орбиталей существенная локализация на каком-то определенном атоме;
- имеются ли какие-либо σ -орбитали, которые можно было бы классифицировать как n -орбитали⁵;

⁵Здесь и в дальнейших работах мы считаем n -орбиталями такие заполненные σ -орбитали, которые одновременно удовлетворяют следующим условиям:

1. располагаются энергетически либо выше всех заполненных π -орбиталей, либо среди высших из них;
2. локализованы преимущественно на тех атомах, на которых химические соображения предпола-

- по матрице плотности определить π -электронные заряды на атомах.

4.3. Теоретическая информация

4.3.1. Разделение π - и σ -электронов.

Для плоских молекул МО можно разбить на две группы: орбитали, симметричные относительно отражения в плоскости молекулы (σ -орбитали), и орбитали, антисимметричные относительно такого отражения (π -орбитали). σ -электроны имеют максимальную вероятность нахождения в плоскости молекулы и поэтому локализованы близ нее, π -электроны – наоборот. π -электроны слабее связаны с остовом молекулы, более подвижны, легче ионизируются и более активны во взаимодействиях. Поэтому свойства ненасыщенных и ароматических систем – высокая реакционная способность, зависимость от донорных и акцепторных заместителей, спектры и т.д. – определяются, в основном, именно π -электронами.

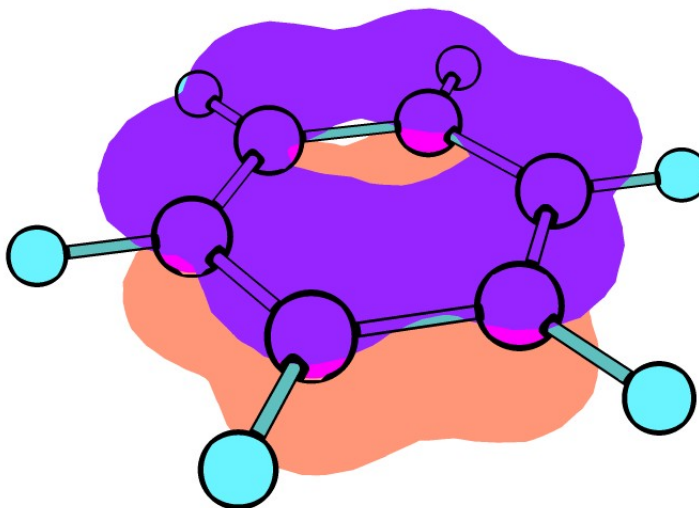


Рисунок 4.3.1. π -орбиталь в молекуле бензола.

гают наличие неподеленных пар электронов (одной или нескольких).

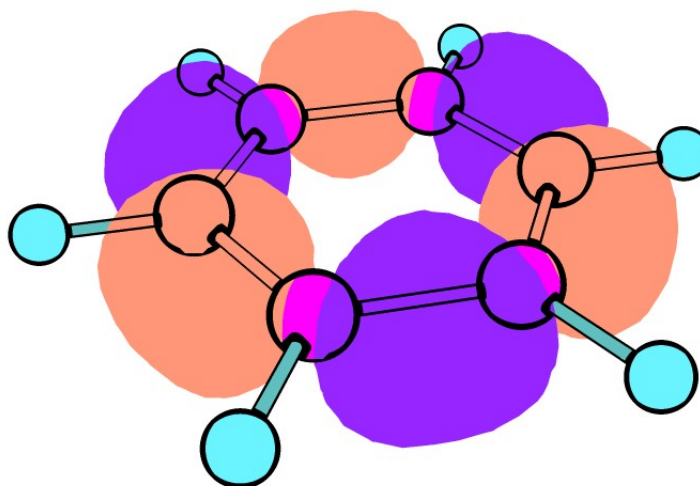


Рисунок 4.3.2. σ -орбиталь в молекуле бензола.

4.4. Результаты

Анализ молекулярных орбиталей Число МО 78, из них заполнено 47. Число заполненных π -орбиталей 7 (33, 38, 41-45). Число вакантных π -орбиталей 7 (48-54) (разделы NUMBER OF OCCUPIED ORBITALS, EIGENVECTORS).

Анализ заполненных π -орбиталей Среди заполненных π -орбиталей у 45-ой имеется существенная локализация на атомах C5 и C6. Соответствующие коэффициенты вкладов p_z -орбиталей: 0.407891 и 0.407891 (раздел EIGENVECTORS). Вероятно это связано с тем, что они наиболее удалены от атомов азота (см. 4.4.1).

Анализ n-орбиталей Имеется 2 σ -орбитали, которые можно классифицировать как n-орбитали. Информация о них приведена ниже (раздел EIGENVECTORS):

Таблица 4.4.1

n-орбитали в молекуле орто-фенантролина

Номер n-орбитали	Атомы, на которых имеется преимущественная локализация
46	N1, N2
47	N1, N2

Они действительно удовлетворяют критериям, по которым мы классифицируем σ -орбитали как n-орбитали: они находятся энергетически выше всех заполненных π -орбиталей, атомы азота имеют одну неподеленную электронную пару на 2s-подуровне.

Анализ вкладов π -электронов в заряд на атомах π -электронные заряды на всех атомах, содержащих π -электроны, приведены в таблице ниже (раздел DENSITY MATRIX):

π -электронные заряды на атомах

Атом	π -электронный заряд, e
N1	0.85
N2	0.85
C1	0.79
C2	0.79
C3	0.76
C4	0.76
C5	0.79
C6	0.79
C7	0.78
C8	0.78
C9	0.78
C10	0.78
C11	0.79
C12	0.79

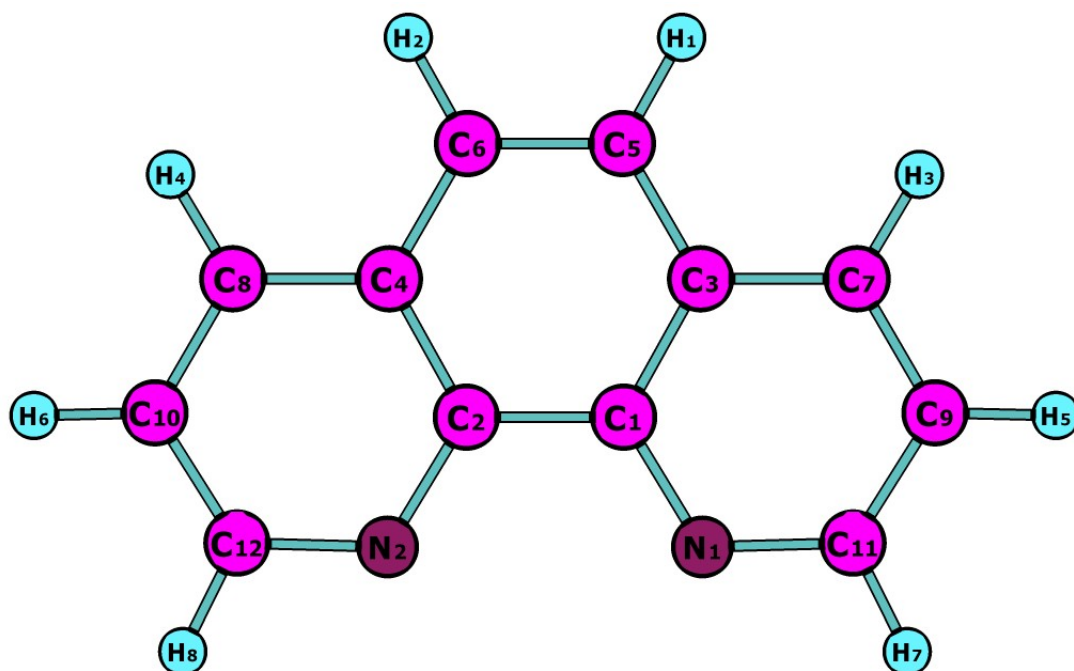


Рисунок 4.4.1. Молекула орто-фенантролина.

4.5. Выводы

1. Молекула обладает симметрией, что проявляется в симметричном распределении π -электронных зарядов на атомах;

2. на атомах азота содержится больше π -электронных зарядов, чем на атомах углерода, так как азот более электроотрицателен.

4.6. Контроль результатов

1. МО разделяются на 2 группы: у одних все коэффициенты МО при p_z -АО равны нулю (σ -орбитали), а у других только коэффициенты при p_z -АО не равны нулю;
2. число n-орбиталей соответствует числу неподеленных пар: два атома азота, у каждого по одной неподеленной паре.

4.7. Приложенные файлы

- Phenanthroline.cml – исходный файл в формате cml;
- Phenanthroline.inp – исходные данные GAMESS для расчета методом DFT (B3LYP) в базисе STO-3G;
- Phenanthroline.log – результат расчета методом DFT (B3LYP) в базисе STO-3G.

5. Оптимизация геометрии молекулы этиленгликоля в Z-матричном представлении

5.1. Цель работы

Провести оптимизацию геометрии молекулы этиленгликоля в z-матричном представлении.

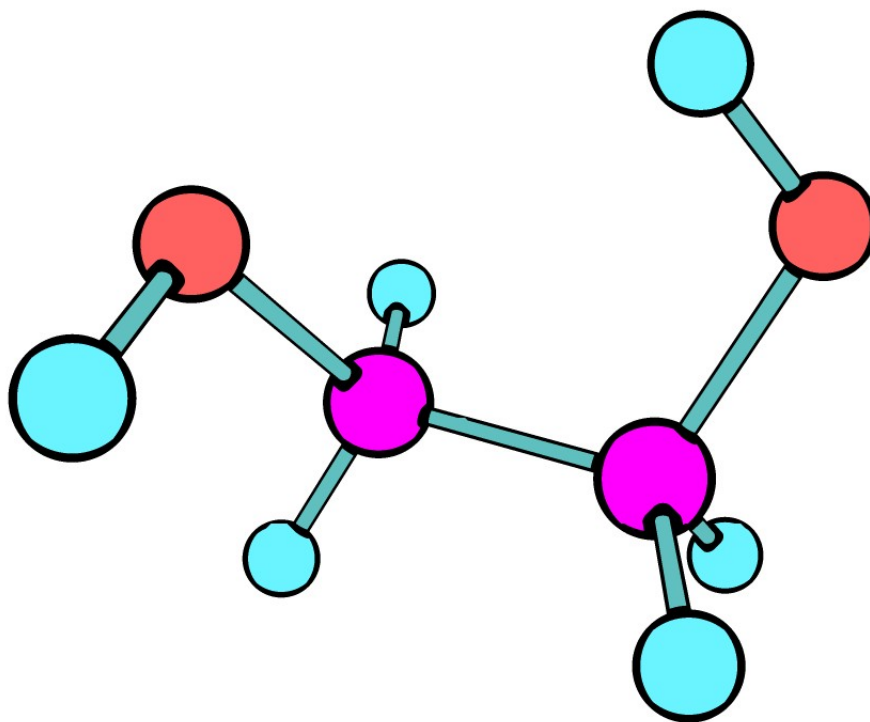


Рисунок 5.1.1. Молекула этиленгликоля.

5.2. Постановка задачи

Составить z-матрицу для молекулы этиленгликоля. Провести оптимизацию методом B3LYP в базисе 6-31G и привести следующие результаты:

- значение полной энергии и вкладов в нее до и после оптимизации;
- длины связей между всеми атомами, ковалентно связанными между собой;
- сопоставление результатов (полной энергии, длин связей, время оптимизации) со значениями, полученными в работе №2;

5.3. Теоретическая информация

5.3.1. Z-матрица

В химии Z-матрицей называют способ представления координат атомов молекулярной системы. Кроме того, такое представление называют также внутренними коор-

динатами (internal coordinates). Это представление определяет каждый атом системы через атомный номер, длину связи, валентный угол и двугранный угол. Под связью в данном случае подразумевается не химическая связь, а просто вектор, направленный от одного атома к другому, хотя они могут и совпадать. Тем не менее, принято записывать Z-матрицу через длины и углы химических связей, так как такая запись позволяет описать не только относительное расположение атомов друг относительно друга, но и связи этих атомов.

Пример z-матрицы для молекулы этиленгликоля:

Element label	Atom 1	Bond length, Å	Atom 2	Bond angle, °	Atom 3	Dihedral angle, °
H	-	-	-	-	-	
O	1	1.1	-	-	-	-
C	2	1.2	1	109.5	-	-
C	3	1.4	2	109.5	1	-60.9
O	4	1.2	3	109.5	2	-60.9
H	5	1.1	4	109.5	3	58.6
H	3	1.1	2	109.5	1	60.9
H	3	1.1	2	109.5	1	178.9
H	4	1.1	5	109.5	6	179.5
H	4	1.1	5	109.5	6	-62.6

5.4. Результаты

Энергия системы Была проведена оптимизация геометрии методом B3LYP в базисе 6-31G.

Таблица 5.4.1

Значения составляющих полной энергии для молекулы до и после проведения оптимизации (раздел ENERGY COMPONENTS)

	До оптимизация, Хартри	После оптимизации, Хартри
Кинетическая энергия электронов	230.372	228.911
Электрон-электронное взаимодействие	227.240	213.149
Электрон-ядерное взаимодействие	-834.435	-804.018
Ядер-ядерное взаимодействие	146.936	131.912
Полная энергия	-229.886	-230.045

Длины связей Была проведена оптимизация геометрии методом B3LYP в базисе 6-31G.

Таблица 5.4.2

Длины связей в молекуле до и после оптимизации (раздел BOND ORDER AND VALENCE ANALYSIS)

Связь	Длина связи, Å		Относительная разница, %
	До оптимизации	После оптимизации	
O1-H9	1.100	0.980	-10.91
O1-C3	1.200	1.467	22.25
C3-H5	1.100	1.098	-0.18
C3-H6	1.100	1.092	-0.73
C3-C4	1.400	1.523	8.79
C4-H8	1.100	1.104	0.36
C4-H7	1.100	1.094	-0.55
C4-O2	1.200	1.448	20.67
O2-H10	1.100	0.983	-10.64

Сопоставление результатов В работе №2 полная энергия оптимизированный геометрии равна -230.045 Хартри. Результат, полученный в данной работе, совпадает с результатом прошлой работы. Из таблицы ниже также можно видеть, что геометрии полученных структур совпадают:

Таблица 5.4.3

Сопоставление длин связей структур

Связь	Длина связи, Å		Относительная разница, %
	В работе №2	В работе №4	
O1-H9	0.980	0.980	0.00
O1-C3	1.467	1.467	0.00
C3-H5	1.098	1.098	0.00
C3-H6	1.092	1.092	0.00
C3-C4	1.523	1.523	0.00
C4-H8	1.104	1.104	0.00
C4-H7	1.094	1.094	0.00
C4-O2	1.448	1.448	0.00
O2-H10	0.983	0.983	0.00

Однако в предыдущей работе оптимизация сошла за 125 сек., в то время как в данной работе – за 165 сек.

5.5. Выводы

Задачу оптимизации геометрии можно решать в различных координатных системах: картезианских, нормальных, картезианских масс-взвешенных, z-матричных и др. От

выбора системы координат зависит скорость сходимости результата.

5.6. Контроль результатов

Результаты данного расчета (полная энергия оптимизированной геометрии) совпадает с той, которая была получена в работе №2.

5.7. Приложенные файлы

- Ethylene_glycol.mol – исходный файл в формате mol;
- Ethylene_glycol.inp – исходные данные GAMESS для расчета методом DFT (B3LYP) в базисе 6-31G;
- Ethylene_glycol.log – результат расчета методом DFT (B3LYP) в базисе 6-31G.

6. Определение структуры комплексов пропанола с молекулой воды и энергии образующейся водородной связи

6.1. Цель работы

Определить возможные структуры комплексов пропанола с молекулой воды и энергии образующейся при этом водородной связи.

6.2. Постановка задач

Предположить возможные комплексы молекул пропанола с водой, провести оптимизацию методом RHF/STO-3G и привести следующие результаты:

- число действительно различных комплексов с водородной связью;
- для каждого комплекса – энергию водородной связи;
- наиболее энергетически выгодный комплекс и соответствующее значение водородной связи.

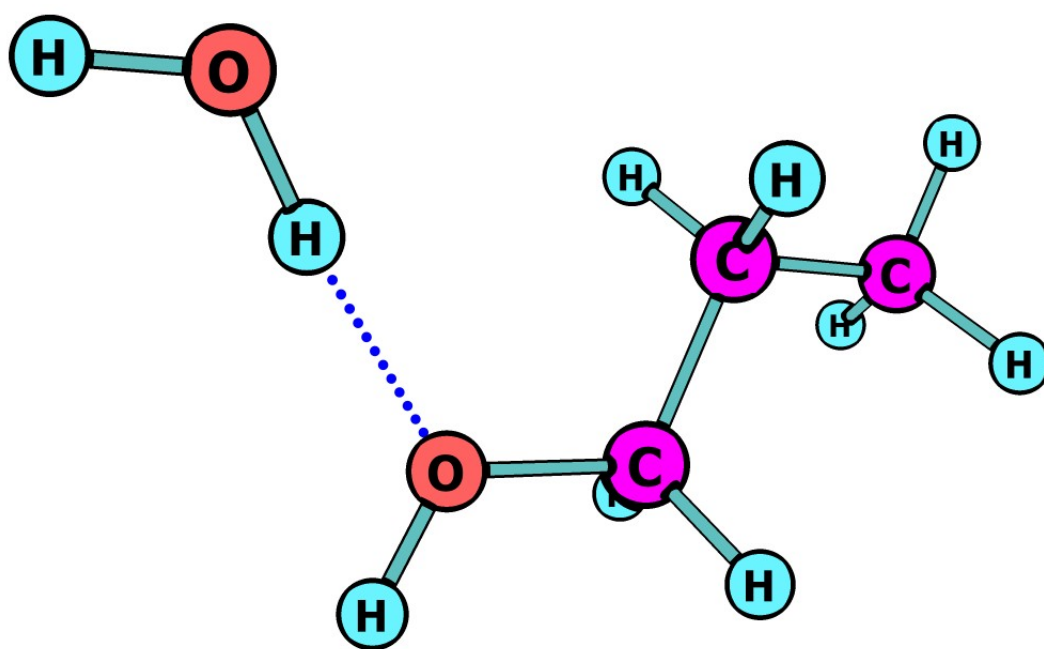


Рисунок 6.2.1. Один из предложенных комплексов пропанола с молекулой воды.

6.3. Теоретическая информация

6.3.1. Водородная связь

Водородная связь — форма ассоциации между электроотрицательным атомом и атомом водорода H, связанным ковалентно с другим электроотрицательным атомом. В

качестве электроотрицательных атомов могут выступать N, O или F. Энергия водородной связи, как правило, по абсолютной величине находится в пределах (0.003 - 0.022) Хартри.

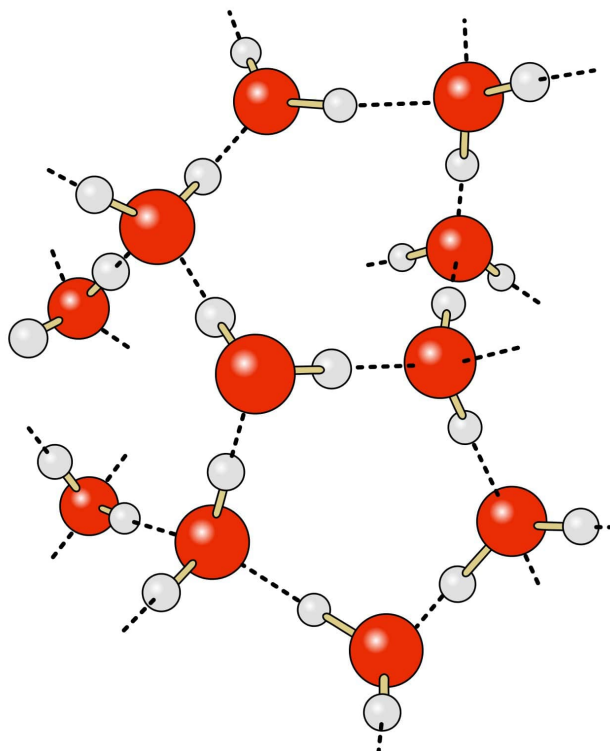


Рисунок 6.3.1. Водородная связь между молекулами воды (чёрные пунктирные линии).

6.4. Результаты

Было предложено 5 различных комплексов. После проведения оптимизации были получены два стабильных различных комплекса. Информация о данных комплексах приведена в таблице ниже:

Таблица 6.4.1

Составляющие энергии комплексов

№ комплекса	Описание комплекса	Полная энергия комплекса, Хартри	Полная энергия не взаимодействующего комплекса, Хартри	Энергия водородной связи, Хартри
1	Водородная связь между O2 и H1	-265.688	-265.678	0.01
2	Водородная связь между O1 и H3	-265.687	-265.678	0.009

Более стабильным оказался первый комплекс.

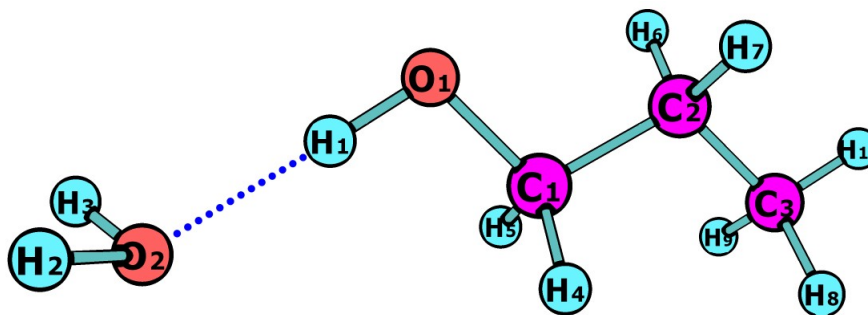


Рисунок 6.4.1. Комплекс №1.

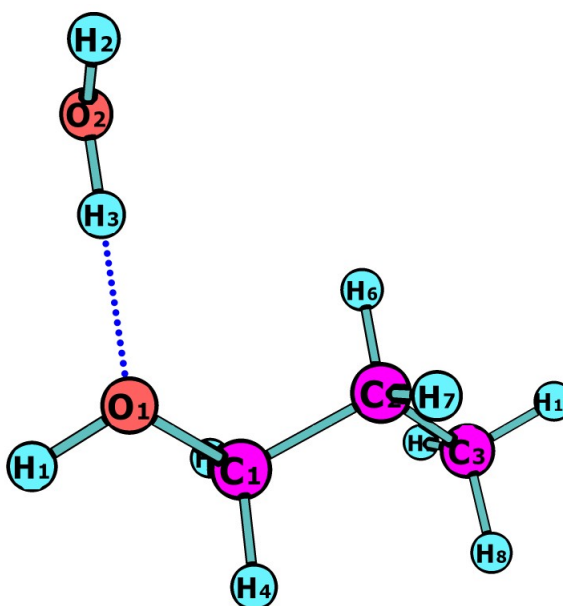


Рисунок 6.4.2. Комплекс №2.

6.5. Выводы

Полученное значение энергии водородной связи для двух соединений находится в допустимом пределе: (0.003 - 0.022) Хартри. Оба комплекса являются стабильными и в растворе могут быть присутствовать оба комплекса.

6.6. Контроль результатов

- у каждого рассматриваемого комплекса в выходном файле содержится "EQUILIBRIUM GEOMETRY LOCATED";
- из пяти предложенных конформеров были обнаружены тождественные: энергия совпадает до 4 знака после запятой, геометрии тождественны;
- значения энергий водородной связи находятся в допустимых пределах.

6.7. Приложенные файлы

- `complex_origin.xyz` – исходная структура невзаимодействующего комплекса;
- файлы в папке `input` – файлы на вход GAMESS;
- файлы в папке `output` – выходные файлы GAMESS.

7. Определение константы диссоциации молекулы нитроуксусной кислоты

7.1. Цель работы

Расчитать pK_a молекулы нитроуксусной кислоты.

7.2. Постановка задач

Провести оптимизацию нейтральной и депротонированной форм (с отщепленным H3-атомом) молекулы методом B3LYP/6-31G. Расчитать полную энергию систем с учетом сольватации методом B3LYP/6-311G++(2d,p). Привести следующие результаты:

- значения полной энергии с учетом сольватации и энергию сольватации;
- значение pK_a .

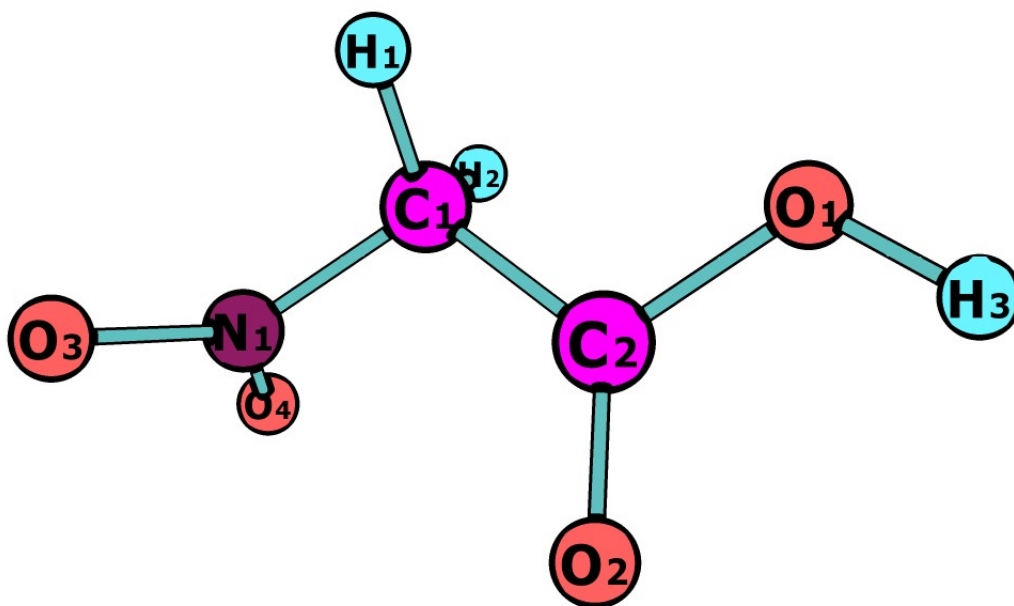


Рисунок 7.2.1. Молекула нитроуксусной кислоты

7.3. Теоретическая информация

7.3.1. Модель поляризуемого континуума (PCM)

Модели поляризуемого континуума является широко используемым методом в вычислительной химии для моделирования сольватации эффектов. Если бы каждая молекула растворителя рассматривалась отдельно, то вычислительные затраты на моделирования процессов с учетом сольвента росли бы очень сильно. Рассмотрение растворителя в качестве непрерывной поляризуемой среды делает квантово-химические вычисления возможными. Широко используется два типа PCM: диэлек-

трический РСМ (D-РСМ), в котором континуум является поляризуемым, и проводниковый РСМ (C-РСМ), в котором континуум является проводником.



Рисунок 7.3.1. Модель поляризуемого континуума

7.3.2. Расчет pK_a

Константа диссоциации кислоты (K_a) — константа равновесия реакции диссоциации кислоты на катион водорода и анион кислотного остатка. Чаще вместо самой константы диссоциации K_a используют величину pK_a , которая определяется как отрицательный десятичный логарифм самой константы K_a :

$$pK_a = -\lg(K_a)$$

Величина pK_a связана с разностью энергий между депротонированной и нейтральной формами $D = E^- - E^0$ следующим теоретическим соотношением (при $T = 293$):

$$(pK_a)'_T = \frac{1}{2.3RT} \left(D - \frac{5}{2}RT - 0.41345 \right)$$

где 0.41345 Хатри — энергия сольватации протона в водной среде.

Для получения реального приближенного значения pK_a по полученному значению используются эмпирические соотношения, зависящие от конкретного варианта метода расчета. В рассматриваемом методе B3LYP/6-31G такое эмпирическое соотношение имеет следующий вид:

$$(pK_a)_T = -6.9 + 0.55 (pK_a)'_T$$

7.4. Результаты

Для нейтральной и депротонированной форм молекулы была проведена оптимизация методом B3LYP/6-31G. В полученных минимумах были проведены SP-вычисления методом B3LYP/6-311G++(2d,p).

Значения энергии для форм молекулы (в Хартри)

Форма соединения	Полная энергия с учетом сольватации	Энергия сольватации
Нейтральная	-433.538121	-0.019305
Депротонированная	-433.090787	-0.096514

Вычислим значение pK_a .

$$D = E^- - E^0 = 0.447334$$

$$(pK_a)_T = 1.23$$

Экспериментальное значение $pK_a = 1.68^6$

7.5. Выводы

Расчитанное значение pK_a отличается от экспериментального на десятые доли единиц. Таким образом, сольватационная модель РСМ достаточно хорошо позволяет теоретически оценить константу диссоциации кислоты.

7.6. Контроль результатов

- для каждой из рассчитываемых форм минимум энергии действительно найден, о чем свидетельствует наличие в выходном файле слов “EQUILIBRIUM GEOMETRY LOCATED”;
- действительно использовались базисы 6-31G при оптимизации и 6-31G++(2d,p) при SP-вычислениях;
- полученные значения pK_a не противоречат здравому смыслу.

7.7. Приложенные файлы

- struct.mol – исходная структура;
- optimized_neutral.mol - оптимизированная нейтральная структура;
- optimized_anion.mol - оптимизированная депротонированная структура;
- файлы в папке inp – файлы на вход GAMESS;
- файлы в папке outp – выходные файлы GAMESS.

⁶<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/bioassay/448096#sid=103702226&subsection=Version>

8. Поиск седловой точки молекулы трифторметанола в барьере поворота вокруг С-О-связи

8.1. Цель работы

Найти седловую точку первого порядка молекулы трифторметанола.

8.2. Постановка задач

Найти стабильную конформацию (equilibrium state, ES) молекулы трифторметанол методом B3LYP/6-31G, проведя оптимизацию исходной геометрии. Предложить вид переходного состояния (transition state, TS) в барьере поворота вокруг С-О-связи. Провести оптимизацию переходного состояния методом B3LYP/6-31G и привести следующие результаты:

- энергия ES и TS и вклады в них;
- высота потенциального барьера;
- определить, может ли этот барьер преодолеваться термически при комнатной температуре.

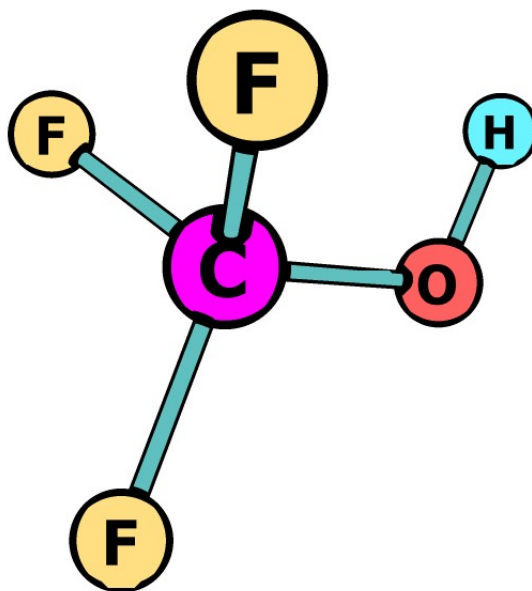


Рисунок 8.2.1. Молекулы трифторметанол

8.3. Теоретическая информация

8.3.1. Поверхность потенциальной энергии

Теоретической моделью для описания химических процессов является поверхность потенциальной энергии (ППЭ). Понятие ППЭ вводится в рамках приближения Борна-

Оппенгеймера, в котором предполагается, что в связи с сохранением импульса молекулярной системы и существенным превышением массы ядра над массой электрона, атомные ядра покоятся в сравнении с "быстрыми" электронами. Таким образом, электроны мгновенно подстраиваются под любое изменение ядер, и можно разделять движение электронов и ядер. В данном приближении под ППЭ понимают энергию молекулярной системы, равную *сумме энергии электронов (одно- и двухэлектронные интегралы) при данной конфигурации ядер и энергии кулоновского отталкивания ядер*, записанную как функцию координат ядер $E(\vec{R})$.

Для анализа характеристик ППЭ используют матрицу первых производных энергии по координатам ядер (градиент энергии):

$$\left(\frac{\partial E}{\partial q_1}, \frac{\partial E}{\partial q_2}, \dots, \frac{\partial E}{\partial q_{3N-6}} \right)$$

где N - число атомов в системе, $\{q_i\}_{i=1}^{3N-6}$ - нормальные координаты.

Те точки, в которых все компоненты градиента равны нулю, называют критическими точками. Это могут быть минимумы, максимумы или седловые точки.

Для определения типа критической точки необходимо знать матрицу вторых производных энергии по координатам ядер (матрица Гессе, гессиан):

$$H_{ij} = \left(\frac{\partial^2 E}{\partial q_i \partial q_j} \right)$$

Если все собственные числа \mathbf{H} положительны, то критическая точка является минимумом (глобальным или локальным). В случае если одно из собственных чисел \mathbf{H} отрицательно, то критическая точка является седловой точкой первого порядка. Количество отрицательных собственных чисел \mathbf{H} определяет порядок седловой точки.

8.3.2. Методы поиска седловых точек

В настоящее время существует ряд методов поиска седловых точек:

1. требующие начального приближения для переходного состояния;
2. требующие угадывания реакционных координат (relaxed scan);
3. требующие угадывания реагентов и продуктов реакции (nudged elastic band method, string method, growing string method);
4. не требующие угадывания и следующие реакциям вида $A \leftrightarrow X(+Y)$ для локального минимума A (ADDF);
5. не требующие угадывания и следующие реакциям вида $A + B \leftrightarrow X(+Y)$ для нескольких реагентов A и B (AFIR).

В данной работе будет использован первый подход.

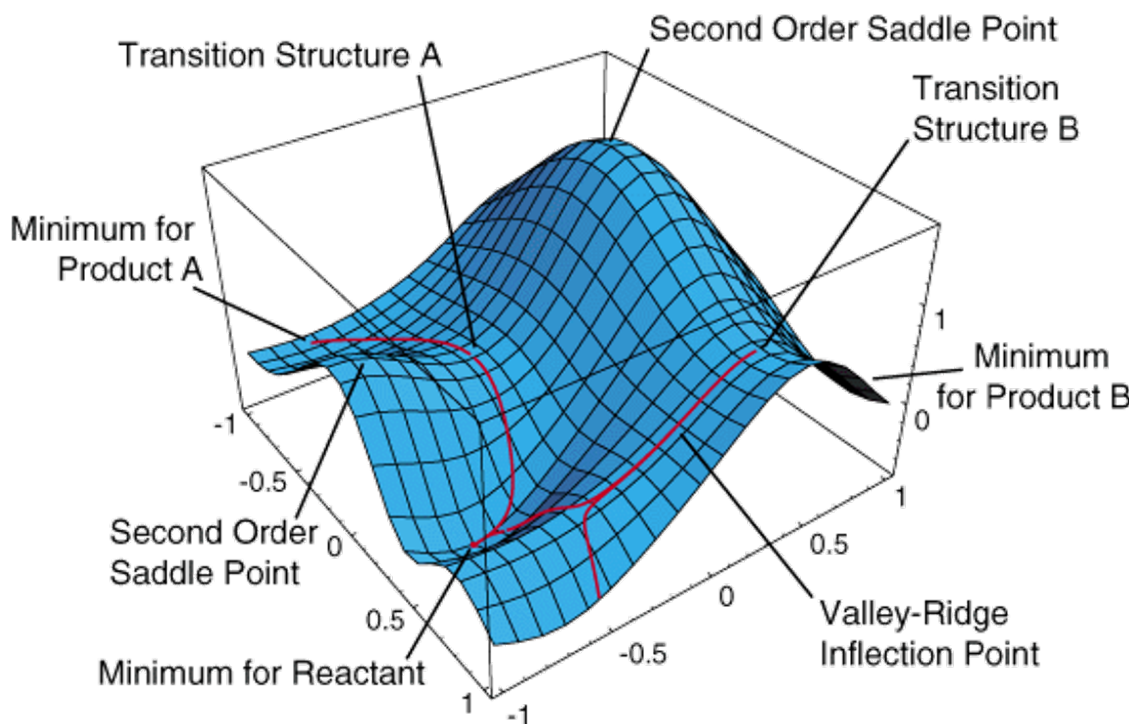


Рисунок 8.3.1. ППЭ и важные точки на ней.

8.4. Результаты

Молекула трифторметанола была оптимизирована методом B3LYP/6-31G. Было предположено, что переходным состоянием в барьере поворота вокруг C-O-связи является геометрия, в которой атомы F и H заслонены. После этого была проведена оптимизация в этой точке.

Энергии полученных геометрий приведены ниже:

Таблица 8.4.1

Значения составляющих полной энергии ES и TS (в Хартри)

	ES	TS
Кинетическая энергия электронов	411.356	411.351
Электрон-электронное взаимодействие	356.644	356.576
Электрон-ядерное взаимодействие	-1380.896	-1380.760
Ядер-ядерное взаимодействие	199.710	199.647
Полная энергия	-413.187	-413.185

Высота потенциального барьера составляет 0.002 Хартри (0.054 eV).

Расчеты проводились при температуре $T = 298.15 \text{ K}$. Высота потенциального ба-

рьера в 2 раза превышает величину $kT = 0.026 \text{ eV}$ ⁷. Следовательно, барьер преодолим, хотя процесс малоэффективен.

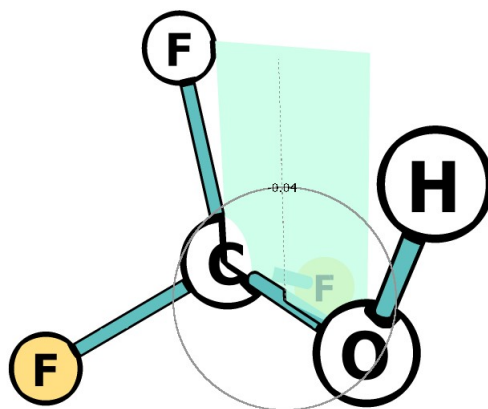


Рисунок 8.4.1. Переходным состоянием молекулы трифторметанола является конформация, в которой атомы Н и F заслонены.

8.5. Выводы

Переходному состоянию соответствует конформация, в которой атомы Н и F заслонены. Так как высота потенциального барьера в 2 раза превышает величину kT ($T = 298.15 \text{ K}$), то при данной температуре поворот вокруг С-О-связи затруднителен.

8.6. Контроль результатов

- в выходных файлах содержатся “EQUILIBRIUM GEOMETRY LOCATED” и “SADDLE POINT LOCATED”;
- энергия TS выше ES.

8.7. Приложенные файлы

- struct.mol – исходная структура;
- ES.log – результат оптимизации исходной структуры;
- TS.log – результат оптимизации переходного состояния.

⁷Можно считать, что барьер непреодолим при комнатной температуре, если его высота более чем на порядок (иногда считают что не на порядок, а в 5 раз) превышает величину kT . Если он превышает kT , но менее чем на порядок, то говорят, что “барьер преодолим, хотя процесс малоэффективен”.

9. Определение энергий и интенсивностей электронных переходов молекул хиназолина методом TDDFT

9.1. Цель работы

Определить энергии возбуждения перехода из основного состояния и интенсивность орбитальных переходов методом TDDFT.

9.2. Постановка задач

Определить энергии возбуждения перехода из основного состояния с использованием TDDFT (Time Dependent DFT) метода. Привести следующие результаты:

- число заполненных МО, число заполненных и вакантных π -орбиталей. Номера заполненных π -орбиталей и вакантных π -орбиталей;
- определить наличие n -орбиталей;
- для каждого рассчитанного возбужденного состояния определить тип состояния, энергию, конфигурационный состав, силу осциллятора для перехода из основного состояния.

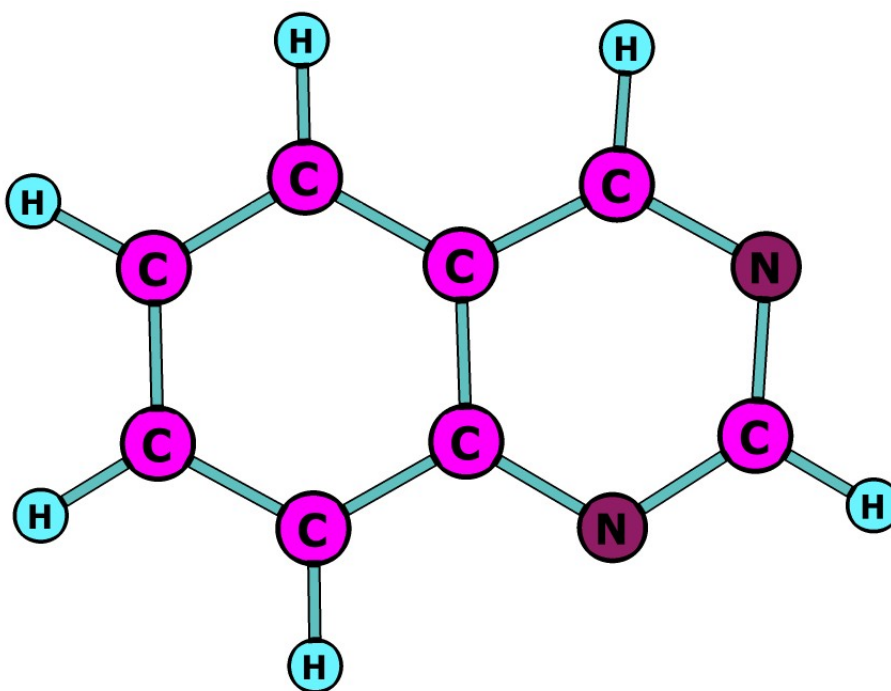


Рисунок 9.2.1. Молекулы хиназолина

9.3. Теоретическая информация

9.3.1. TDDFT-метод

Метод DFT непригоден для исследования характеристик возбужденных состояний. Поэтому используют другой подход: систему рассматривают в присутствии зависящих от времени потенциалов (электрические и магнитные поля). В TDDFT влияние таких полей на молекулу может быть изучено для получения таких характеристик, как энергии возбуждения, частотно-зависимые характеристики отклика и спектры фотопоглощения.

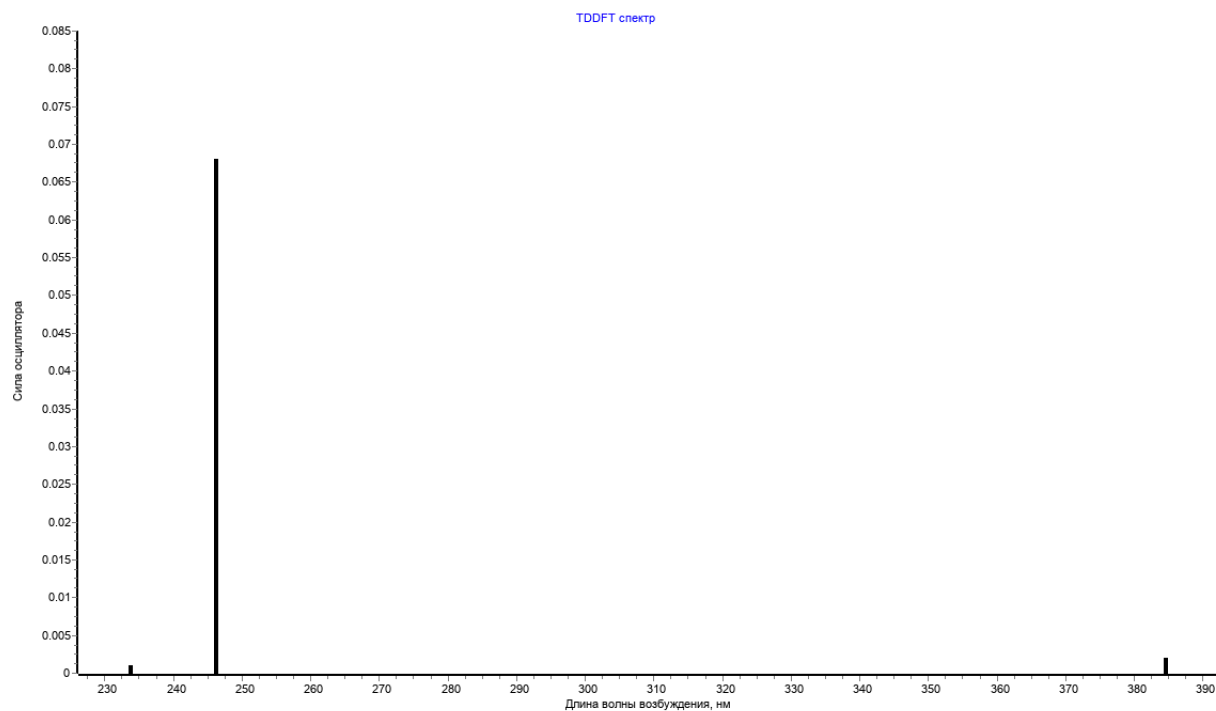
9.4. Результаты

Для расчета возбужденных состояний были добавлены команды TDDFT=EXCITE (в поле \$CONTRL\$) и NSTATE=6 (в поле \$TDDFT\$). Были проведены TDDFT-расчеты методом B3LYP/STO-3G. Число МО 56, из них заполнено 34. Число заполненных π -орбиталей 5 (25, 29-31, 33). Число вакантных π -орбиталей 5 (35-39). Имеется две n -орбитали (32, 34), локализованные на атомах N1 и N2.

Таблица 9.4.1

Характеристики низних возбужденных состояний

№ низшего возбуждённого состояния	Тип возбужденного состояния	Энергия возбуждения из основного состояния		Конфигурационный состав состояния	Сила осциллятора
		эВ	см ⁻¹		
1	$n - \pi$	3.225	26009.9	34 \rightarrow 35(0.995293)	0.0028
2	$n - \pi$	4.535	36576.5	34 \rightarrow 36(0.994412)	0.0009
3	$n - \pi$	4.920	39680.3	32 \rightarrow 35(-0.993938)	0.0006
4	$\pi - \pi$	5.036	40618.2	33 \rightarrow 35(0.964987)	0.0688
5	$\pi - n$	5.304	42782.9	31 \rightarrow 35(-0.72705133)	0.0019
	$\pi - \pi$			33 \rightarrow 36(0.672882)	
6	$n - \pi$	6.040	48716.6	34 \rightarrow 37(-0.978386)	0.0009



9.5. Выводы

В данном соединении преобладают $n-\pi$ -переходы. Соединение поглощает в диапазоне длин волн от 200 до 400 нм. Максимум поглощения приходится на 247 нм.

9.6. Контроль результатов

- Энергии возбуждения находятся в интервале $15000-100000 \text{ см}^{-1}$.

9.7. Приложенные файлы

- struct.mol – исходная структура;
- TDDFT.inp – входной файл;
- TDDFT.log – выходной файл.

10. Определение энергий и интенсивностей электронных переходов молекул хиназолина методом HF/6-31G-CIS

10.1. Цель работы

Определить энергии возбуждения перехода из основного состояния и интенсивность орбитальных переходов методом HF/6-31G-CIS.

10.2. Постановка задач

Провести SP-расчет методом HF/6-31G-CIS. Привести следующие результаты:

- число заполненных МО, число заполненных и вакантных π -орбиталей, их номера;
- определить наличие n -орбиталей;
- сопоставить π - и n -орбитали с π - и n -орбиталями, полученными в работе №8;
- для каждого рассчитанного возбужденного состояния определить тип состояния, энергию, конфигурационный состав;
- определить, какому состоянию из числа полученных в работе №8 соответствует данное состояние;
- степень согласия энергии возбуждений с энергиями соответствующих состояний, полученных в работе №8.

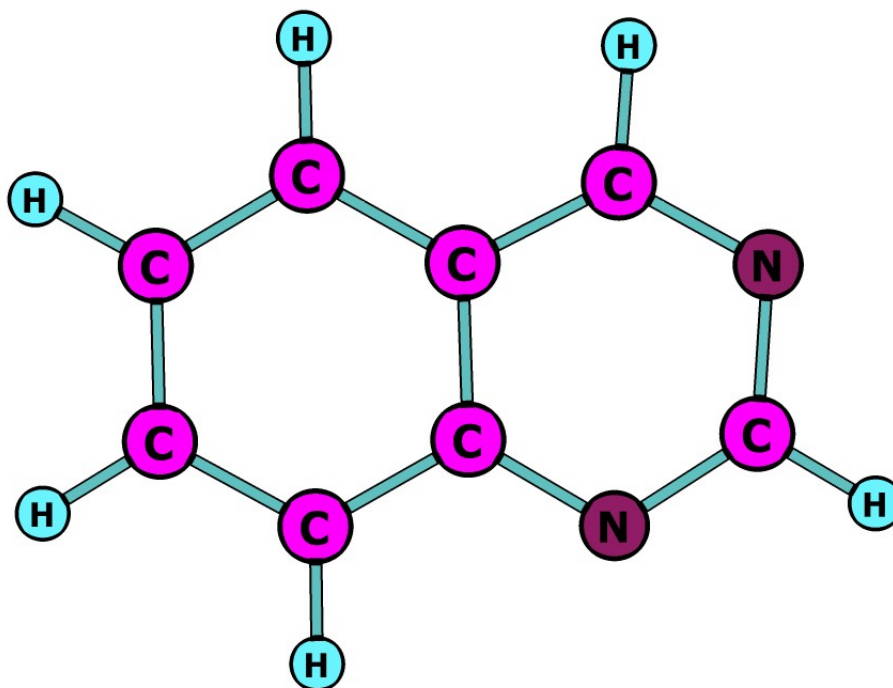


Рисунок 10.2.1. Молекулы хиназолина

10.3. Теоретическая информация

10.3.1. Метод конфигурационного взаимодействия

Метод конфигурационного взаимодействия (КВ или CI – configuration interaction) позволяет учесть корреляционные эффекты в молекулярной системе. В данном методе волновая функция раскладывается в ряд по детерминантам Слейтера Ψ_k , каждый из которых описывает систему в некотором электронном состоянии. Одно из таких состояний Ψ_0 является основным. Остальные состояния описываются электронными конфигурациями, в которых последовательно учтены возможные переходы электронов с занятых МО на различные незанятые (виртуальные) орбитали. Такие состояния также называют возбужденными. Эти состояния классифицируют по числу МО, замещенных виртуальными (одно-, дву-, трех-, ..., N-кратно замещенные детерминанты).

Полная волновая КВ-функция, учитывающая все возможные электронные конфигурации, имеет вид

$$\Psi_{CI} = a_0 \Psi_0 + \sum_{k=1}^{\infty} a_k \Psi_k$$

и находится с помощью вариационного принципа (аналогично тому, как сделано в методе Ритца). При этом спин-орбитали в каждом слейтеровском детерминанте Ψ_k остаются неизменными в течение всего расчета⁸.

⁸Однако в более продвинутом методе MCSCF (Multi-Configurational Self-Consistent Field) оптимизируются не только коэффициенты, но и сами спин-орбитали.

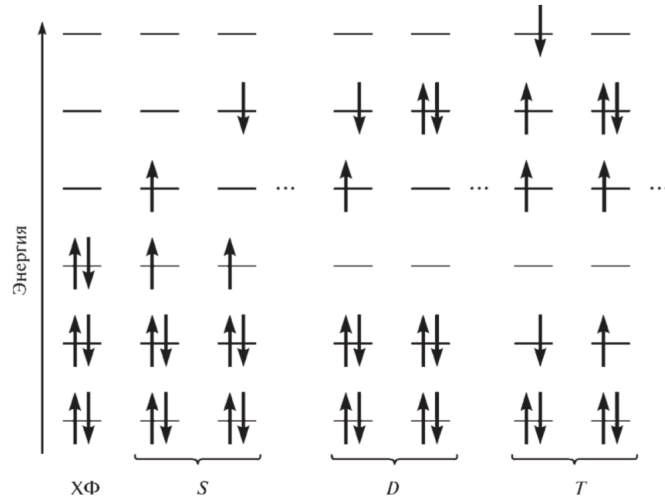


Рисунок 10.3.1. Схема, иллюстрирующая формирование замещенных электронных конфигураций путем перемещения в детерминантах Слейтера электронов с МО, занятых в основном состоянии, на виртуальные МО. ХФ обозначает электронную конфигурацию основного состояния (полученного методом Хартри—Фока). Буквами S, D и T обозначены одно-, дву- и трехкратно замещенные конфигурации соответственно

Действуя аналогично тому, как сделано в методе Ритца, для коэффициентов a_k получим следующую систему линейных однородных уравнений

$$\sum_{k=0}^{n-1} a_k (H_{k',k} - \epsilon S_{k',k}) = 0, k' = 0, 1 \dots n-1$$

где n – число учитываемых электронных состояний, ϵ – неопределенный множитель, $H_{k',k} = \int \Psi_{k'}^* H \Psi_k dV$ – матричные элемент оператора Гамильтона, $S_{k',k} = \int \Psi_{k'}^* \Psi_k dV$ – интеграл перекрывания электронных состояний.

У данной системы имеется нетривиальное решение, когда детерминант равен нулю

$$\det(H_{k',k} - \epsilon S_{k',k}) = 0$$

Данная система является уравнением степени n относительно величины ϵ и имеет n корней. Выбирая различные решения этого уравнения и подставляя их в систему выше, получим n наборов коэффициентов и, соответственно, n различных электронных состояний. Физический смысл значения ϵ , соответствующего конкретному набору коэффициентов, – энергия электронного состояния. Минимальное значение ϵ соответствует энергии основного состояния, следующее по величине – первого возбужденного состояния и т.д.

Хочется отметить, что название “метод конфигурационного взаимодействия” не совсем удачное. В данном методе не подразумевается никакое взаимодействие электронных состояний. Основная идея введения новых электронных состояний – увеличить разложения волновой функции, тем самым приблизив полученную волновую функцию к точной.

10.4. Результаты

Были проведены расчеты методом HF/6-31G-CIS. Число МО 102, из них заполнено 34. Число заполненных π -орбиталей 5 (25, 29, 31, 33, 34). Число вакантных π -орбиталей 15 (35-39, 46, 55, 58, 61, 63, 70, 71, 74, 75, 83). Имеется две n -орбитали (30, 32), локализованные на атомах N1 и N2.

Таблица 10.4.1

Сопоставление молекулярных орбиталей, полученных разными методами

Номер π -орбитали из работы №8	Номер π -орбитали из текущей работы	Номер n -орбитали из работы №8	Номер n -орбитали из из текущей работы
25	25	32	30
29	29	34	32
30	31		
31	-		
33	34		
35	35		
36	-		
37	37		
38	39		
39	46		

Сопоставление проводилось визуально. Для МО 31, 36 не были найдены соответствующие МО.

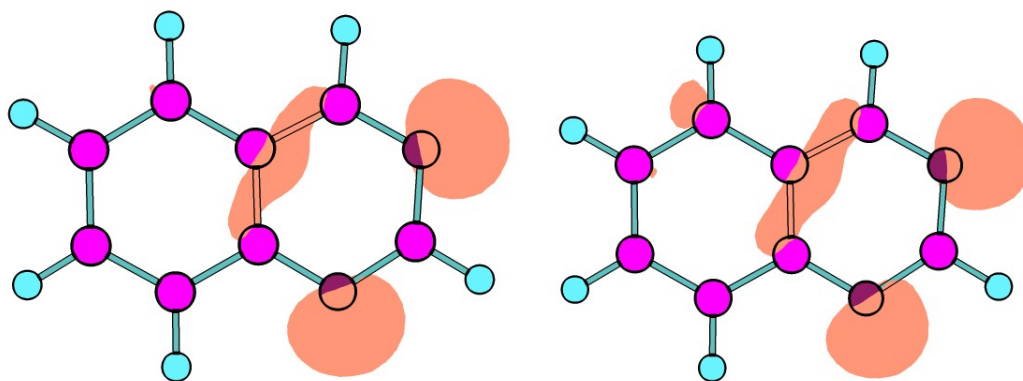


Рисунок 10.4.1. 32 (слева) и 30 (справа) МО, полученные методами TDDFT/B3LYP/3-21G и HF/6-31G-CIS соответственно.

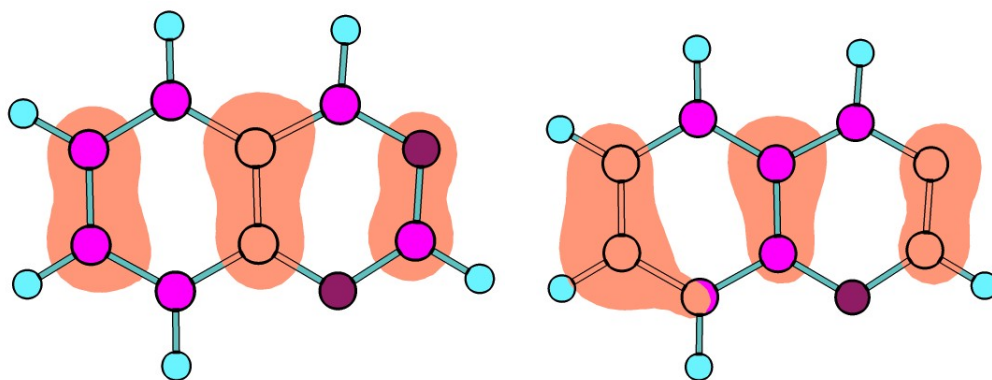


Рисунок 10.4.2. 31 (слева) и 33 (справа) МО, полученные методами TDDFT/B3LYP/3-21G и HF/6-31G-CIS соответственно. Орбитали антисимметричны.

Таблица 10.4.2

Характеристики низших возбужденных состояний

№ низшего возбуждённого состояния	Тип возбужденного состояния	Энергия возбуждения из основного состояния		Конфигурационный состав состояния
		эВ	см ⁻¹	
1	$\pi - \pi$	5.239	42255.4	34 \rightarrow 35(-0.92117864)
2	$n - \pi$	5.336	43037.7	32 \rightarrow 35(0.88995645)
3	$\pi - \pi$	5.618	45312.2	33 \rightarrow 35(0.71375864)
4	$n - \pi$	6.410	51700.1	32 \rightarrow 36(0.62286527)
5	$\pi - \pi$	7.368	59426.9	34 \rightarrow 36(0.52953459)
6	$n - \pi$	7.420	59846.3	30 \rightarrow 35(-0.65852131)

Таблица 10.4.3

Сопоставление низших возбужденных состояний, полученных разными методами

Номер ВС из работы №8	Номер ВС из текущей работы
1	—
2	-
3	-
4	1
5	-
6	-

Энергия возбуждения перехода 1, полученного в расчете методом HF/6-31G-CIS (5.239 эВ), оказалась по величине больше, чем в расчете методом TDDFT/B3LYP/STO-3G (5.036 эВ), но в целом не сильно отличается.

10.5. Выводы

Метод конфигурационного взаимодействия является альтернативой TD-методам для расчета энергии возбуждения перехода. При попытке сопоставить переходы, рассчитанные различными методами, могут возникнуть неоднозначности: энергия перехода могут быть примерно равно, но тип возбужденного состояния и конфигурационный состав – нет.

10.6. Контроль результатов

- Энергия возбуждения перехода, полученная в данном расчете, оказалось выше, чем в работе №8.

10.7. Приложенные файлы

- struct.mol – исходная структура;
- struct.inp – входной файл для GAMESS;
- struct.log – выходной файл для GAMESS.

11. Определение колебательных частот молекулы 1,4-дифторбензол

11.1. Цель работы

Определить колебательные частоты молекулы 1,4-дифторбензол методом DFT(B3LYP) в базисе 6-31G.

11.2. Постановка задач

Предварительно оптимизировать молекулярную структуру с помощью программы Avogadro, затем провести оптимизацию с помощью программы GAMESS методом DFT(B3LYP) в базисе 6-31G. Привести следующую информацию:

- частоты всех нормальных колебаний;
- для всех колебаний указать, какой группе атомов или связей они соответствуют (если данное колебание допускает однозначное отнесение);
- указать, какие из колебаний разрешены, а какие запрещены в инфракрасных спектрах.

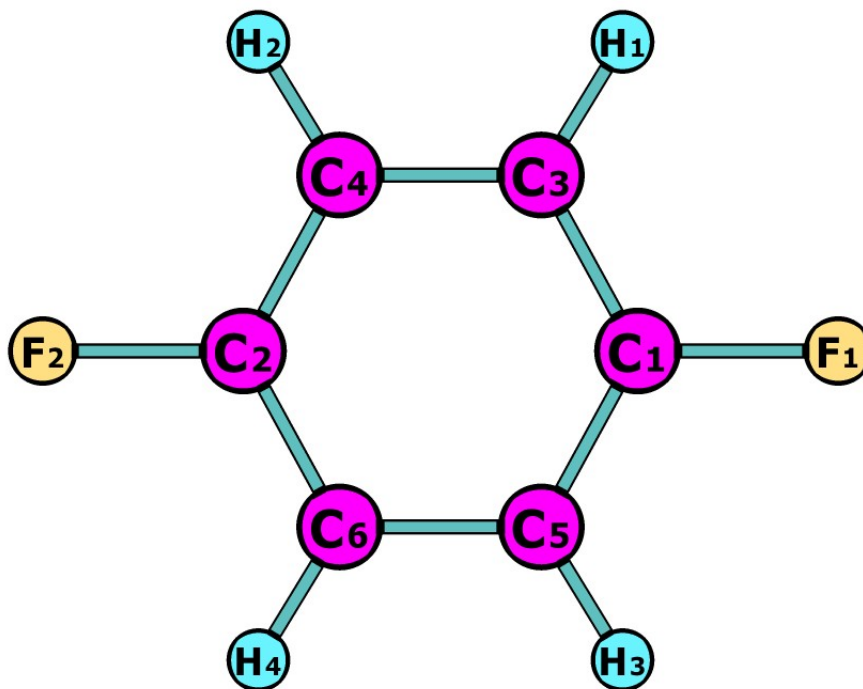


Рисунок 11.2.1. Молекула 1,4-дифторбензола

11.3. Теоретическая информация

11.3.1. Нормальные координаты

Система нормальных координат является удобной системой координат, в которой выражения для кинетической и потенциальной энергии имеет очень простой вид:

$$T = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N} \dot{q}_i^2$$
$$U = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N} \lambda_i q_i^2$$

где q_i – координата ($i \bmod 3$) атома в системе нормальных координат, N – число атомов, λ_i – собственные числа гессиана.

Чтобы рассчитать колебательные частоты, можно придерживаться следующей схемы, реализованной в программе *Gaussian*⁹.

Сперва гессиан переводится в масс-взвешенные картезианские координаты

$$H_{MWCij} = \frac{H_{CARTij}}{\sqrt{m_i m_j}}, i, j = 1, 2, \dots, 3N$$

После этого гессиан диагонализируется

$$\mathbf{U}^\dagger \mathbf{H}_{MWC} \mathbf{U} = \mathbf{\Lambda} = \begin{pmatrix} \lambda_1 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & \lambda_2 & \dots & 0 \\ 0 & 0 & \dots & \lambda_{3N} \end{pmatrix}$$

где \mathbf{U} – матрица перехода из масс-взвешенных картезианских в нормальные координаты.

Колебательные частоты связаны с собственными числами гессиана следующим образом:

$$v_i = \sqrt{\frac{\lambda_i}{4\pi^2}}, i = 1, 2, \dots, 3N$$

11.4. Результаты

Для расчета нормальных колебаний была добавлена опция HSEND=TRUE. (в поле \$STATPT\$). По-умолчанию GAMESS рассчитывает гессиан аналитически. Однако рассчитать нормальные колебания с аналитическим гессианом не получилось. Поэтому была добавлена опция METHOD=SEMINUM (в поле \$FORCE\$). С этой опцией градиент считается аналитически, а гессиан – численно.

Ниже приведены данные о колебательных модах молекулы, взятые из раздела NORMAL COORDINATE ANALYSIS IN THE HARMONIC APPROXIMATION.

⁹К сожалению найти, как считаются собственные частоты в программе *GAMESS*, мне не удалось.

Нормальные колебания молекулы

№ колебания	Частота, см ⁻¹	Какой группе атомов соответствует	Форма колебания	Разрешены в ИК-спектрах
7	161.19	F1, F2	Неплоское	+
8	340.43	F1, F2	Плоское	+
9	374.98	C1-C6, F1, F2	Неплоское	-
10	440.29	C1-C6, F1, F2	Плоское	-
11	447.31	H1, H3, C1, C3, C5 H2, H4, C2, C6, C4	Неплоское	-
12	455.96	F1, C1, F2, C2	Плоское	-
13	516.81	H1, H3, C1 H2, H4, C2	Неплоское	+
14	658.98	C3, C4, C5, C6	Плоское	-
15	703.29	H1, H3, C1, C3, C5 H2, H4, C2, C6, C4	Неплоское	-
16	733.82	H1, H3, F1, C3, C5 H2, H4, F2, C6, C4	Плоское	+
17	839.55	H1, H2, H3, H4	Неплоское	-
18	860.32	H1, H3, C1 H2, H4, C2	Неплоское	+
19	867.16	H1, H3, C3, C5 H2, H4, C4, C6	Плоское	-
20	965.54	H1-H4	Плоское	-
21	987.51	H1-H4	Плоское	-
22	1046.44	H1, H3, C3, C5 H2, H4, C4, C6	Плоское	+
23	1132.09	H1-H4	Плоское	+
24	1193.39	H1-H4	Плоское	-
25	1243.31	Все атомы	Плоское	+
26	1276.32	Все атомы	Плоское	-
27	1335.91	H1-H4	Плоское	-
28	1374.23	C1-C6	Плоское	+
29	1458.52	C1-C6, H1-H4	Плоское	+
30	1559.91	C1-C6, H1-H4	Плоское	+
31	1664.12	C1-C6, H1-H4	Плоское	-
32	1668.41	C1-C6, H1-H4	Плоское	-
33	3237.44	H1, H2, H3, H4	Валентное плоское	+
34	3239.22	H1, H2, H3, H4	Валентное плоское	-
35	3251.96	H1, H2, H3, H4	Валентное плоское	+
36	3254.06	H1, H2, H3, H4	Валентное плоское	-

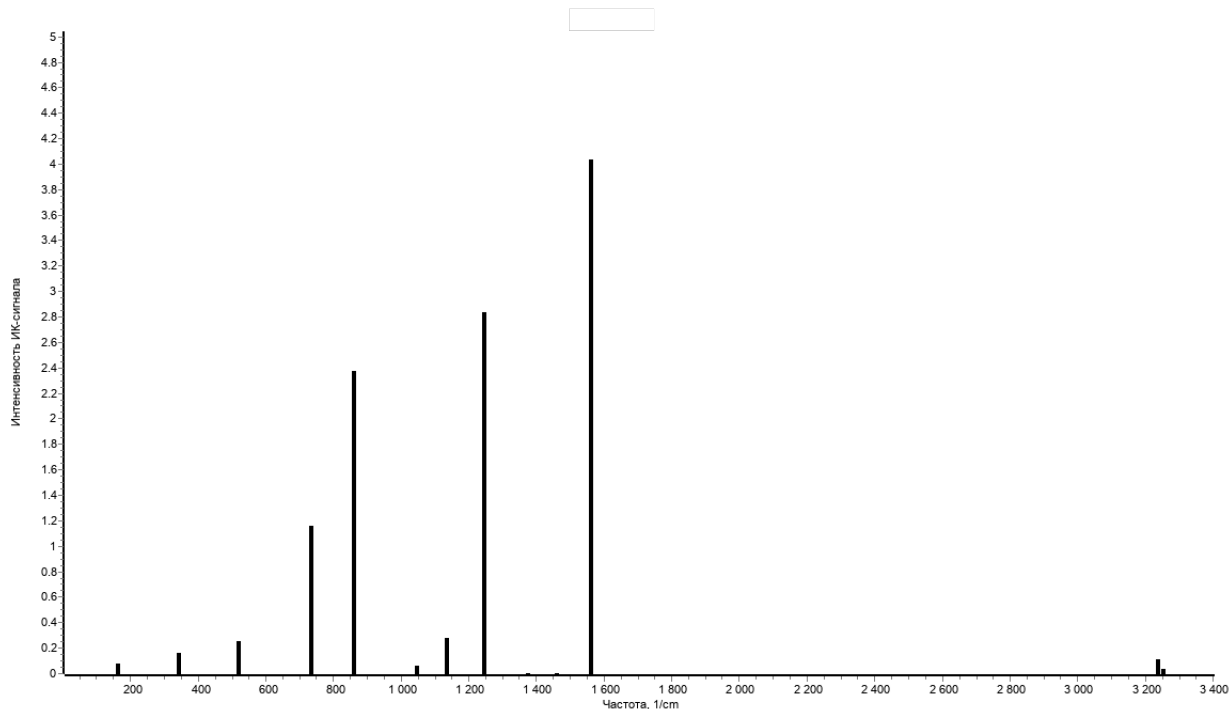


Рисунок 11.4.1. ИК-спектр молекулы

11.5. Выводы

Метод DFT (B3LYP) позволяет определить колебательные частоты молекул и получить ИК-спектр. Частота валентных колебаний для связи СН составляет около 3000 cm^{-1} (3333 nm).

11.6. Контроль результатов

- Полученные частоты колебаний имеют реалистичные значения. Наиболее низкие значения имеют 6 частот “фиктивных” колебаний, появление которых связано с поступательными и вращательными степенями свободы. Частоты валентных колебаний (в данной – СН-связи) около 3000 cm^{-1} . Более высоких частот нет;
- процесс оптимизации геометрии завершен (в выходном файле содержится: EQUILIBRIUM GEOMETRY LOCATED).

11.7. Приложенные файлы

- struct.mol – исходная структура;
- struct.inp – входной файл для GAMESS;
- struct.log – выходной файл для GAMESS.

12. Заключение

В работе были освоены методы проведения квантово-химических расчетов в программной среде GAMESS и получены навыки чтения лог-файлов:

1. установлено, что при проведении оптимизации выбор системы координат влияет на скорость сходимости;
2. на основании электронного распределение сделаны выводы об ароматичности молекулы;
3. из предложенных различных комплексов молекулы с водой определены стабильные, а также рассчитаны энергии образующихся водородных связей;
4. с помощью модели поляризуемого континуума определена константа диссоциации. Полученное значение близко к экспериментальному;
5. найдено переходное состояние и определена возможность его существования при комнатной температуре;
6. определены энергии и интенсивности электронных переходов методами TD и CIS. При попытке сопоставить результаты возникла неоднозначность, поэтому выбор метода расчета будет зависеть от рассматриваемой системы и требуемой точности;
7. рассчитаны колебательные частоты, определены валентные, плоские и неплоские колебания. Полученные частоты валентных колебаний для СН-связи близки к экспериментальным значениям.