

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

Проведение расчетов в одной точке и оптимизация геометрии с помощью программы GAMESS

Отчет по лабораторной работе №1, вариант 16

Работу выполнил:

В. Х. Салманов

Группа:

3430302/60201

Преподаватель:

И. М. Соколов

Санкт-Петербург
2020

Содержание

1. Описание работы	3
2. Постановка задачи	4
3. Теоретическая информация	5
3.1. Ограниченный метод Хартри-Фока	5
3.2. Метод Хартри-Фока-Рутана	5
3.3. Анализ заселенностей	5
4. Результаты	7
5. Контроль результатов	10

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 $CH_3 - CHOH - CH_3$

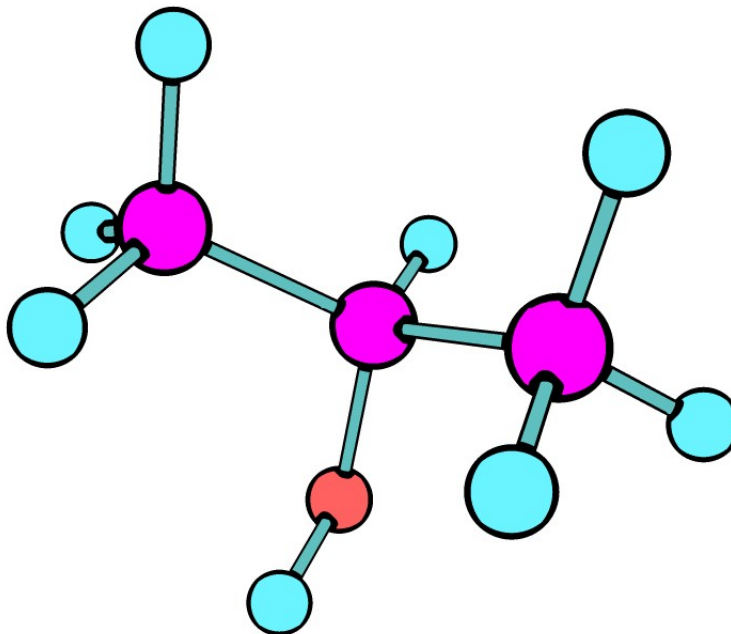


Рисунок 1.1. Изопропанол. Цветами обозначены атомы: голубой - водород, фиолетовый - углерод, красный - кислород.

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. 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.

3. Теоретическая информация

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 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.

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)*.

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 Слэтера, 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, занятых электронами с проекцией спина α , и по n_β молекулярным орбиталям, занятых электронами с проекцией спина β .

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

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

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

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*.

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).

Анализ связи ОН

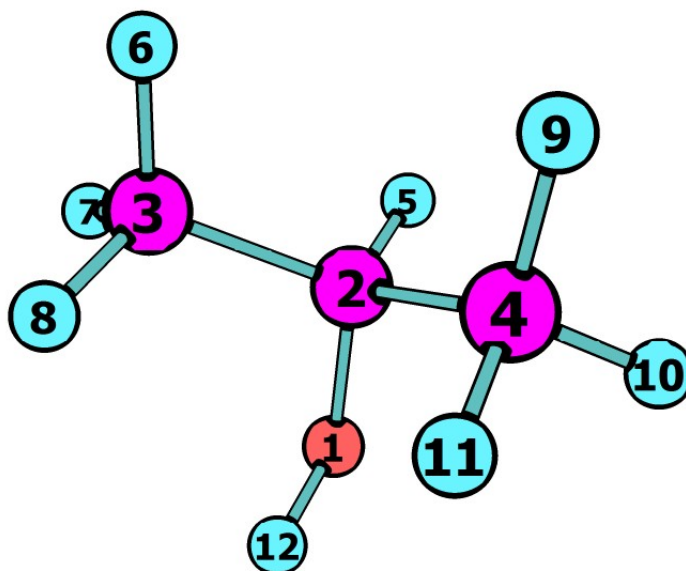


Рисунок 4.1. Номера атомов в молекуле изопропанола. Цветами обозначены атомы: голубой - водород, фиолетовый - углерод, красный - кислород.

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.

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.

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

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

Оптимизация геометрии. Сопоставление длин связей

Была проведена оптимизация геометрии методом RHF в базисе 6-31G.

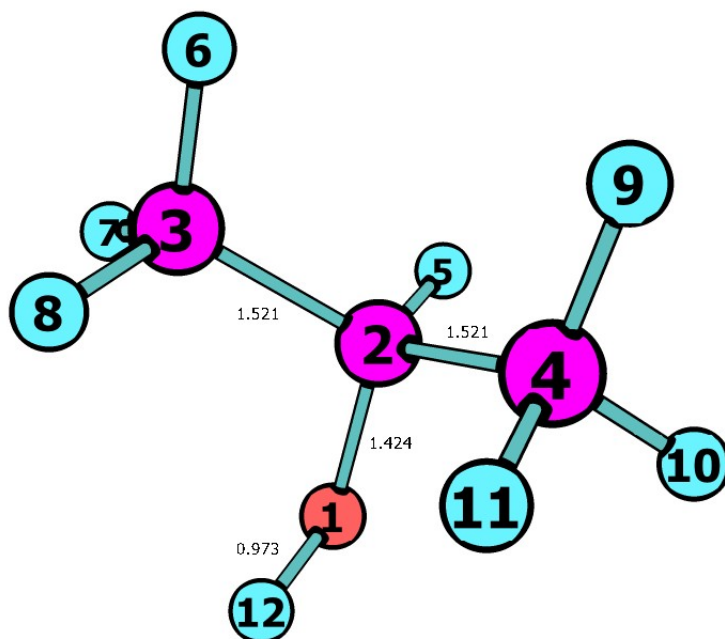


Рисунок 4.2. Геометрия молекулы до оптимизации

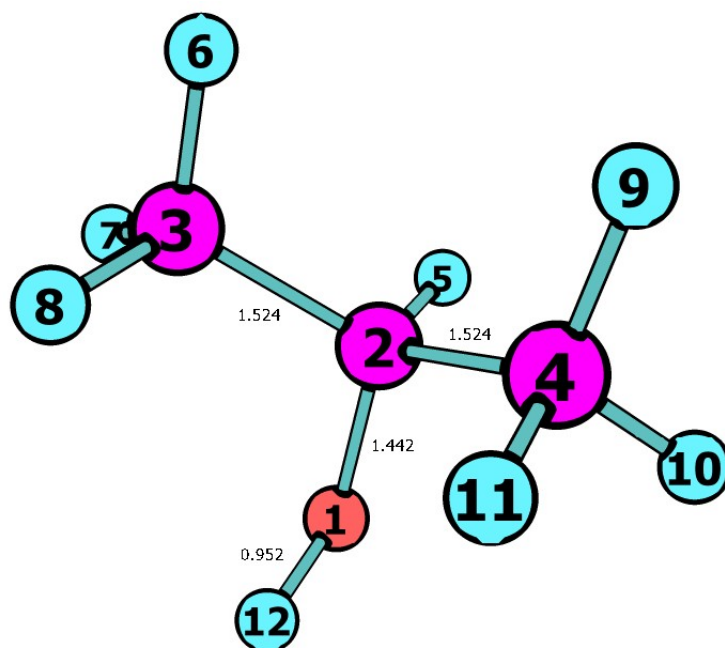


Рисунок 4.3. Геометрия молекулы после оптимизации

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

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.