

Лабораторная работа №1

Расчет ИК-спектров органических веществ.

Все квантовохимические расчеты в курсе «Химическое моделирование» будут проводиться с использованием пакета Win GAMESS (General Atomic and Molecular Electronic Structure System) – бесплатного программного продукта, разработанного Gordon research group Государственного университета штата Айова (США).

Win GAMESS позволяет производить достаточно широкий спектр квантовохимических расчетов на различных уровнях теории, но, при этом, он полностью лишен графического интерфейса пользователя. Программа просто получает файл с координатами атомов и кодированной информацией о необходимых вычислениях (файл *.inp) и формирует выходной файл с результатами расчета (*.out). Поэтому, для удобного ввода структур молекул, формирования расчетного задания и представления полученной информации мы будем пользоваться дополнительными программами, это – Avogadro, позволяющая строить молекулярную структуру и проводить первичную оптимизацию геометрии методом молекулярной механики, Wingam, облегчающая задание параметров квантовохимического расчета, и Facio для представления результатов вычислений. Ярлыки всех программ находятся на рабочем столе (рис. 1.)



Рис. 1. Ярлыки вспомогательных программ Avogadro и Facio

Порядок работы следующий:

1. Ввод геометрии молекулы и первичная оптимизация ее структуры в Avogadro, сохранение результатов в файл *.pdb
2. Запуск процессов оптимизации геометрии молекулы и расчета ИК-спектра при помощи Wingam.
3. Чтение файла *.dat программой Facio, и обработка полученных данных.

Рассмотрим этот процесс более подробно на примере расчета ИК-спектра бензойной кислоты

1. Avogadro – ввод структуры

Главное окно программы Avogadro представлено на рис. 2. Цифрами обозначены основные кнопки, которыми мы будем пользоваться при создании молекулы:

1. Непосредственно, ввод структуры. «Рисование» молекулы.
2. Вращение и перемещение молекулы по экрану.
3. Оптимизация структуры методом молекулярной механики.

Ввод структуры молекулы осуществляется просто: нажатие левой кнопки мыши ставит атом, соответствующий значению поля «Элемент» (слева от области ввода), если при перемещении

курсора левая кнопка мыши удерживается нажатой, то между атомами проводится связь, соответствующая значению поля «Порядок связи». В начале работы лучше убрать флажок в поле «Автодобавление водорода». Нажатие левой кнопки мыши убирает атомы и связи в положении курсора.

Возможная последовательность действий при создании геометрии молекулы показана на рис. 3-5

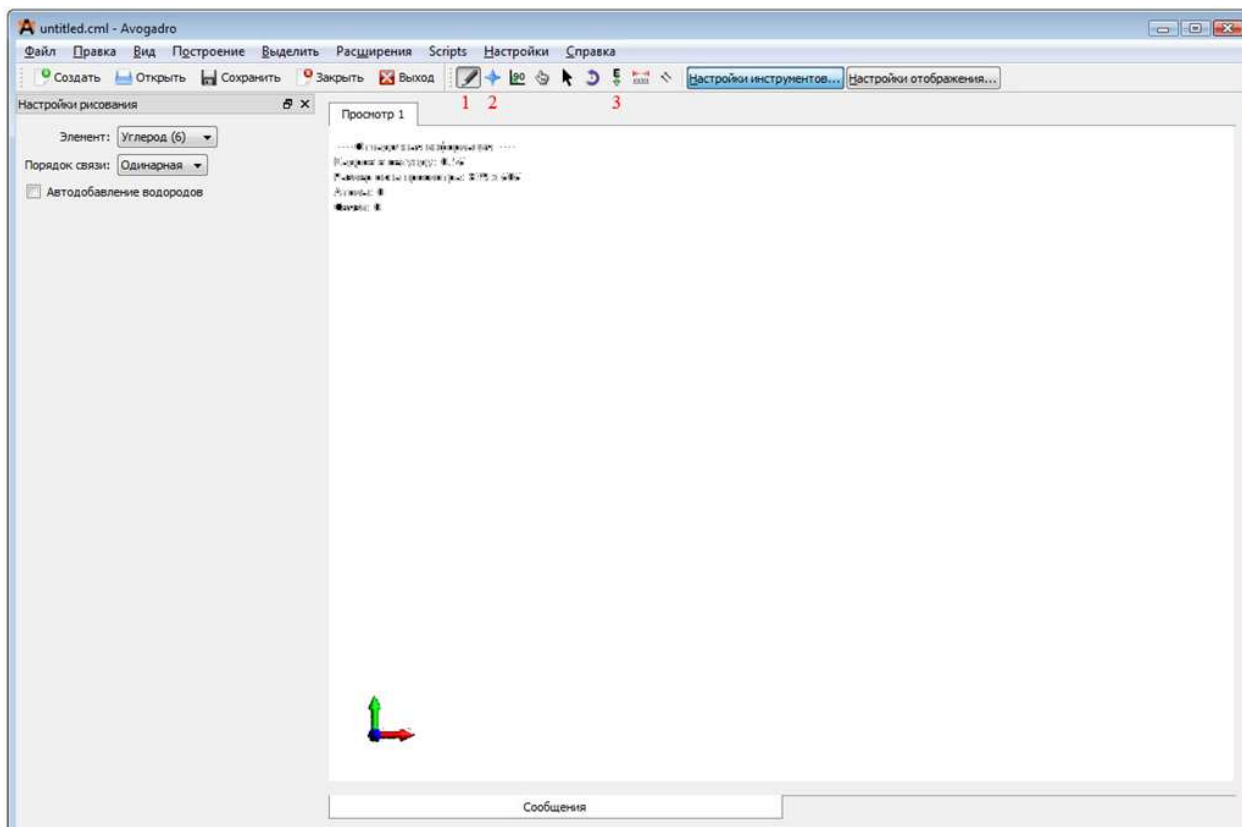


Рис. 2. Программа Avogadro

Необходимые атомы водорода добавляются автоматически при выборе в меню «Построение» пункта «Добавить атомы водорода» (рис. 5)

Далее, следует выполнить предварительную оптимизацию структуры, нажав кнопку 3 (Рис. 2) и кнопку «Начать» на панели слева (рис. 6). Как только атомы закончат видимое перемещение можно нажимать кнопку «Остановить» - формирование структуры завершено.

Сохранение структуры и формирование задания для расчета производится через пункт меню «Расширения» - «GAMESS» - «Генератор входного файла»

Окно генератора входного файла показано на рис. 7

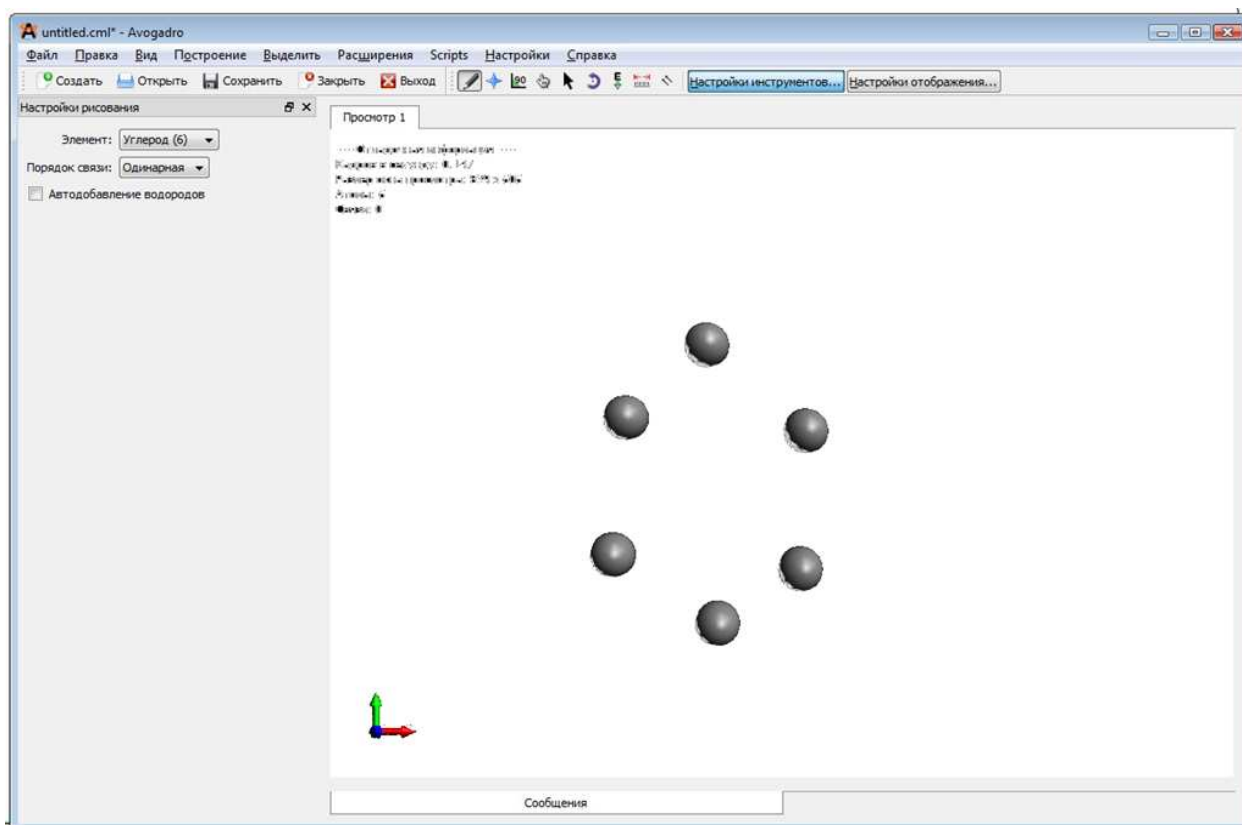


Рис. 3. Начало построения структуры

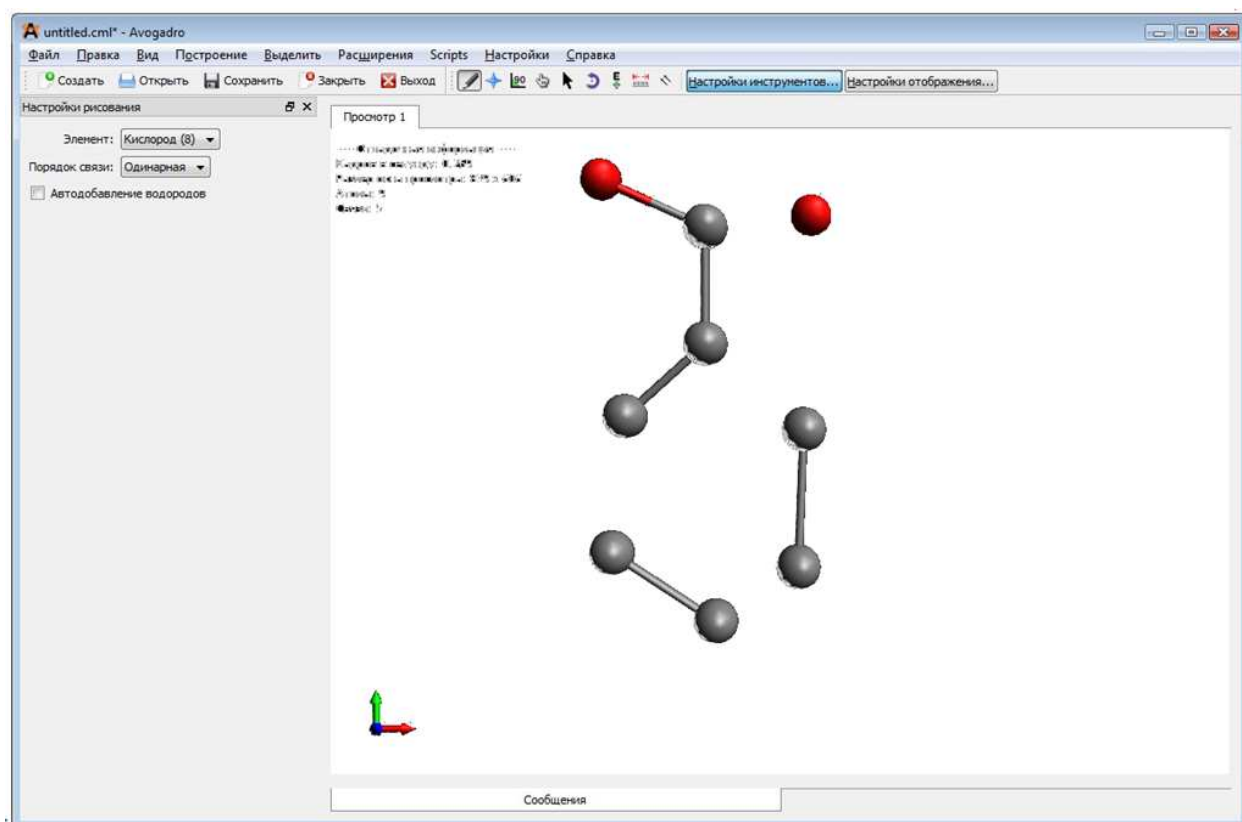


Рис. 4. Добавление атомов и связей

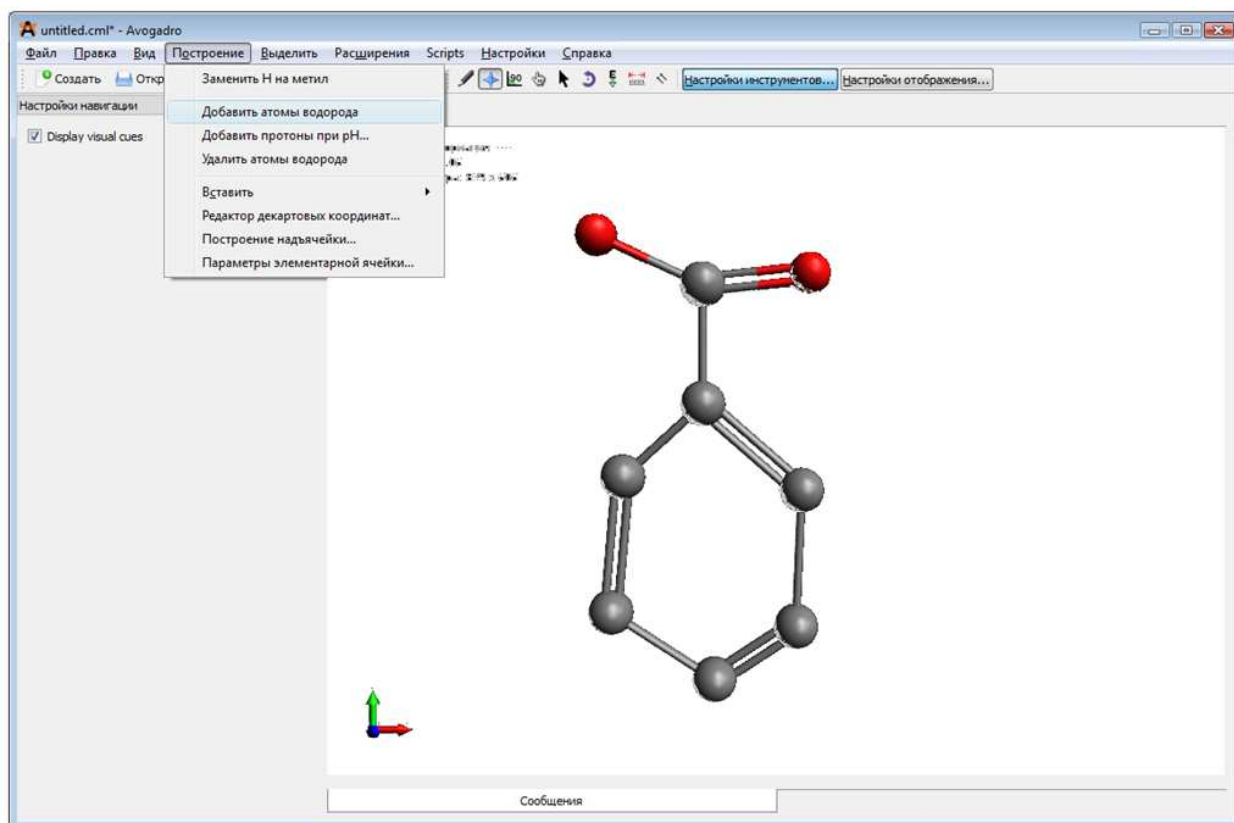


Рис. 5. Завершение ввода структуры и добавление атомов водорода

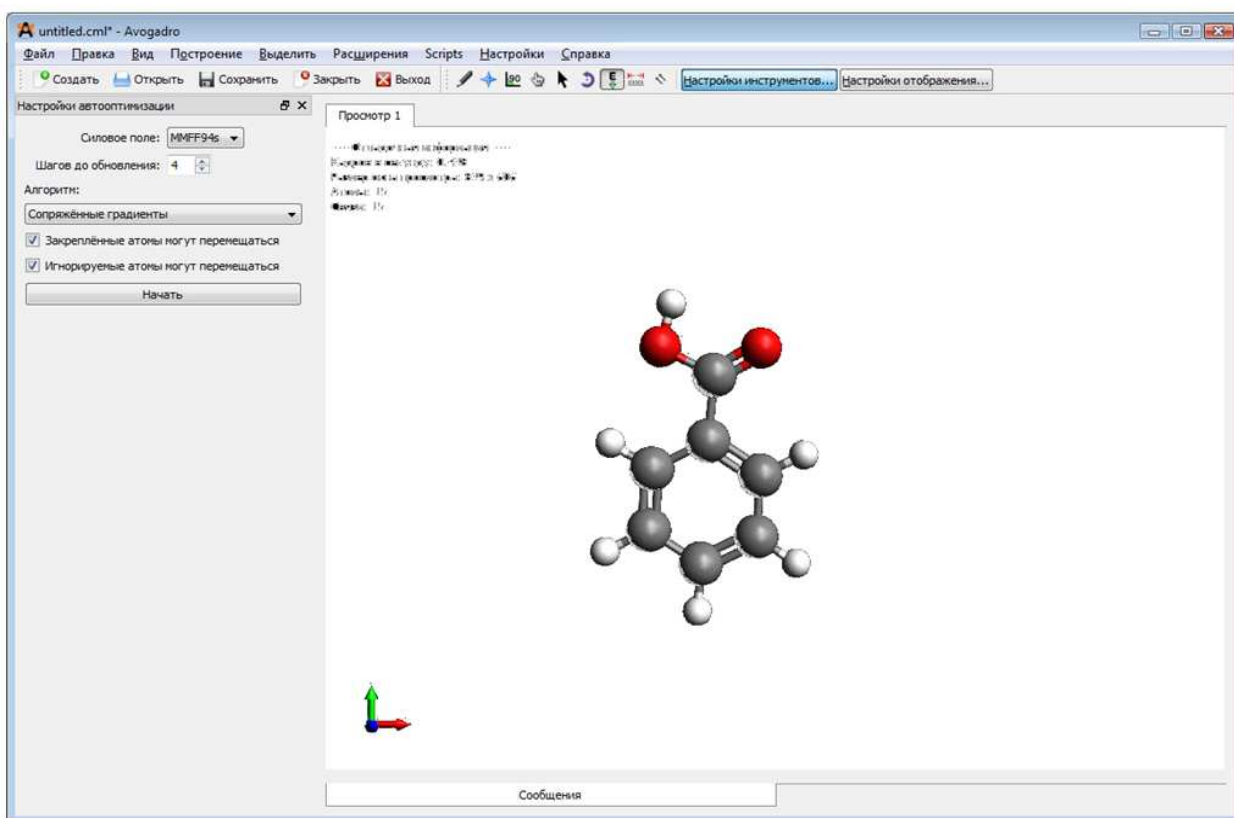


Рис. 6. Оптимизация геометрии молекулы.

Basic Setup | **Advanced Setup**

Basis

- Control
- SCF
- Data
- System
- MO Guess
- Misc

Basis Set: **PM3** ECP Type: **None**

#D Heavy Atom Polarization Functions: **0**

#F Heavy Atom Polarization Functions: **0**

#light Atom Polarization Functions: **0**

Polar: **Default**

☐ Diffuse L-Shell on Heavy Atoms

☐ Diffuse S-Shell on Heavy Atoms

! File created by the GAMESS Input Deck Generator Plugin for Avogadro

\$BASIS GBASIS=AM1 **\$END**

\$CONTRL SCFTYP=RHF RUNTYP=ENERGY **\$END**

\$DATA

Title

C1

C	6.0	-4.18888	1.34109	0.04394
C	6.0	-2.89937	2.14410	-0.01729
C	6.0	-1.67152	1.24059	0.07685
C	6.0	-0.38266	2.04375	0.00367
H	1.0	-5.05386	2.01149	0.02552
H	1.0	-4.23929	0.74660	0.96192
H	1.0	-4.26763	0.66167	-0.81056

Reset All Defaults Generate... Close

Рис. 7. Генерация входного файла GAMESS

В пункте «Basis» следует выбрать исходный метод расчета — PM3

В «Control» параметр Run type задается равным «Optimization»

! File created by the GAMESS Input Deck Generator Plugin for Avogadro

\$BASIS GBASIS=AM1 **\$END**

\$CONTRL SCFTYP=RHF RUNTYP=OPTIMIZE **\$END**

\$STATPT OPTTOL=0.0001 NSTEP=200 **\$END**

\$DATA

Title

C1

C	6.0	-4.18888	1.34109	0.04394
C	6.0	-2.89937	2.14410	-0.01729
C	6.0	-1.67152	1.24059	0.07685
C	6.0	-0.38266	2.04375	0.00367
H	1.0	-5.05386	2.01149	0.02552
H	1.0	-4.23929	0.74660	0.96192
H	1.0	-4.26763	0.66167	-0.81056

Reset All Defaults Generate... Close

Рис. 8. Сформированное задание для первого расчета в GAMESS

Параметр «NSTEP» входного файла следует задать равным 200, это лучше всего сделать непосредственно поменяв исходное значение 20 в нижней части окна.

Результат будет примерно таким, как на рис. 8. По соответствующей кнопке будет предложено выбрать место для сохранения исходного файла *.inp. Следует сохранить его в следующем каталоге — C:\WinGamess\data

1. Управление входными файлами и расчет – Wingam

Основное окно программы Wingam показано на рис. 8. Оно состоит из двух частей: меню и панели управления.

Wingam выполняет запуск расчета GAMESS с исходным файлом, взятым из каталога C:\WinGamess\data и последующее размещение результатов работы в каталоге C:\WinGamess\output, кроме того создается новый входной файл в C:\WinGamess\data, в который переносится геометрия молекулы, сформированная в результате расчета.

Таким образом, в начале следует загрузить нужный входной файл, пользуясь пунктом меню “Input”- “Import job.inp”, и выбрав в появившемся окне только что сохраненный входной файл. В поле JOB Name должно появиться имя файла, после этого можно нажать кнопку Run и запустить выполнение расчета в GAMESS.

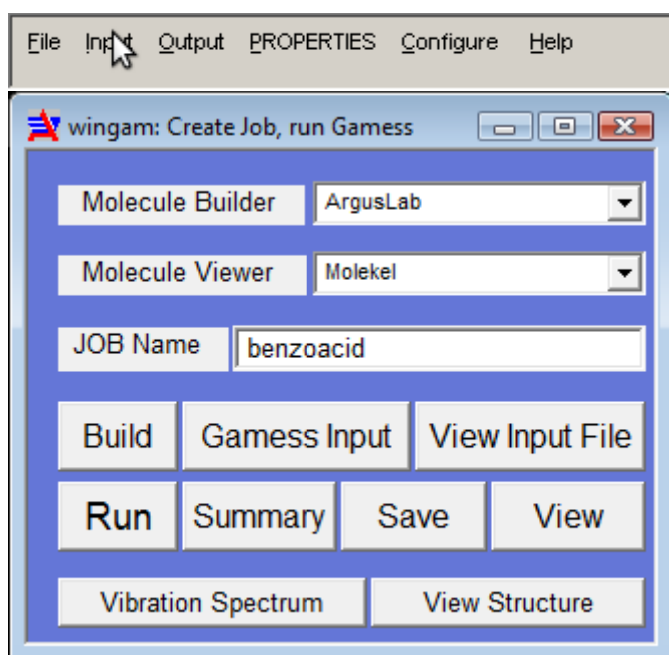


Рис. 8 Основное окно Wingam

По окончании будет предложено нажать кнопку «Summary», по которой в отдельном окне появится информация о результатах расчета. Последующее нажатие кнопки «Save» сохранит всю необходимую для дальнейшей работы информацию.

Первый расчет является только подготовительным этапом, на котором производится подстройка геометрических параметров молекулы для дальнейшей оптимизации.

Оптимизация будет выполняться методом HF/3-21G. Для ее проведения следует загрузить файл *.inp, появившийся в результате предыдущего расчета. Его имя будет иметь вид имяфайлаxxxx.inp, где имяфайла — имя исходного файла, а xxxx — время начала расчета по системным часам. После загрузки следует нажать «View Input File» и в появившемся текстовом

файле внести следующие исправления: исправить значение параметра GBASIS на N21 и следом в той же строке дописать NGAUSS=3. Результат должен быть подобен приведенному на рис. 9



Рис. 9. Исправление входного файла.

После внесения исправлений файл должен быть сохранен. После сохранения можно снова нажимать «Run» и запускать расчет.

Действия по завершении расчета те же, что и в первом цикле.

Затем, следует загрузить входной файл, содержащий оптимизированную геометрию, он будет последним по времени расчета. В этом файле должно быть исправлено значение параметра RUNTYP на HESSIAN. Это означает проведения расчета частот ИК-спектра через матрицу силовых постоянных.

По завершении расчета снова должна быть выполнена процедура сохранения результатов.

2. Просмотр результатов - Facio

В начале должен быть загружен файл, содержащий информацию для построения спектра, это делается в меню File – Load New GAMESS – Punch (*.pun/*.dat) for Normal Mode Vibrations. Следует найти в папке C:\WinGAMESS\output файл *.dat и загрузить его.

Вызов окна просмотра колебательных частот производится выбором в меню «Tools» пункта «Viewers» и «Normal Mode Vib. Viewer». Окно просмотра показано на рис. 10. Полоса прокрутки «Normal Mode #» позволяет выбирать одну из частот полученного спектра, значение частоты отображается в поле «Frequency», интенсивность этой частоты – в поле «IR Intensity». Для каждой из частот могут быть показаны колебания, ей соответствующие путем последовательного нажатия кнопок «Calculate animation frames» и «Start/Shift Frame», остановить анимацию можно кнопкой «Stop».

По кнопке «Open (IR/Raman/VCD) Spectrum Window» открывается окно просмотра спектра (рис. 11). Для того, чтобы сопоставлять его с экспериментальным следует обязательно установить флажок «Scale Frequencies» и выбрать в поле под ним значение HF/3-21G, соответствующее расчетному методу.

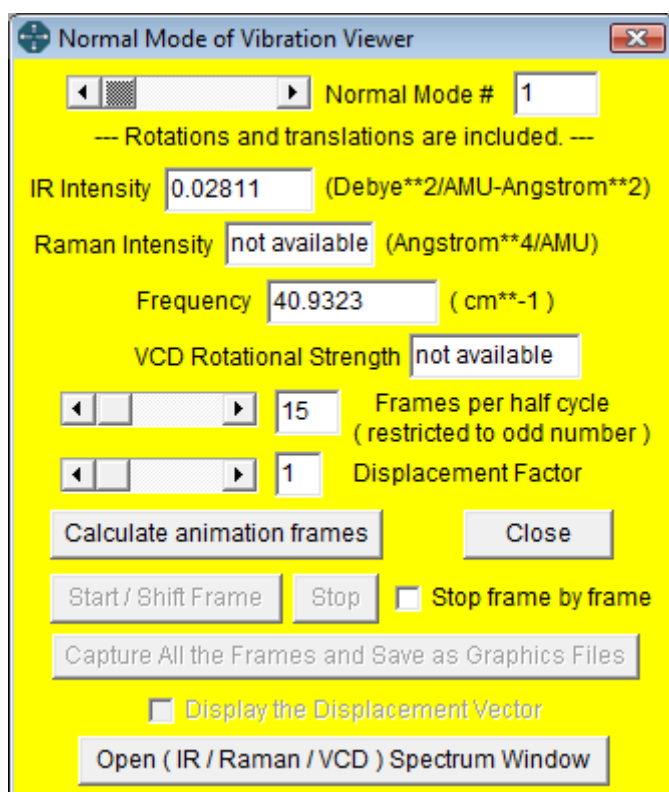


Рис. 10. Результаты расчета колебательных частот.

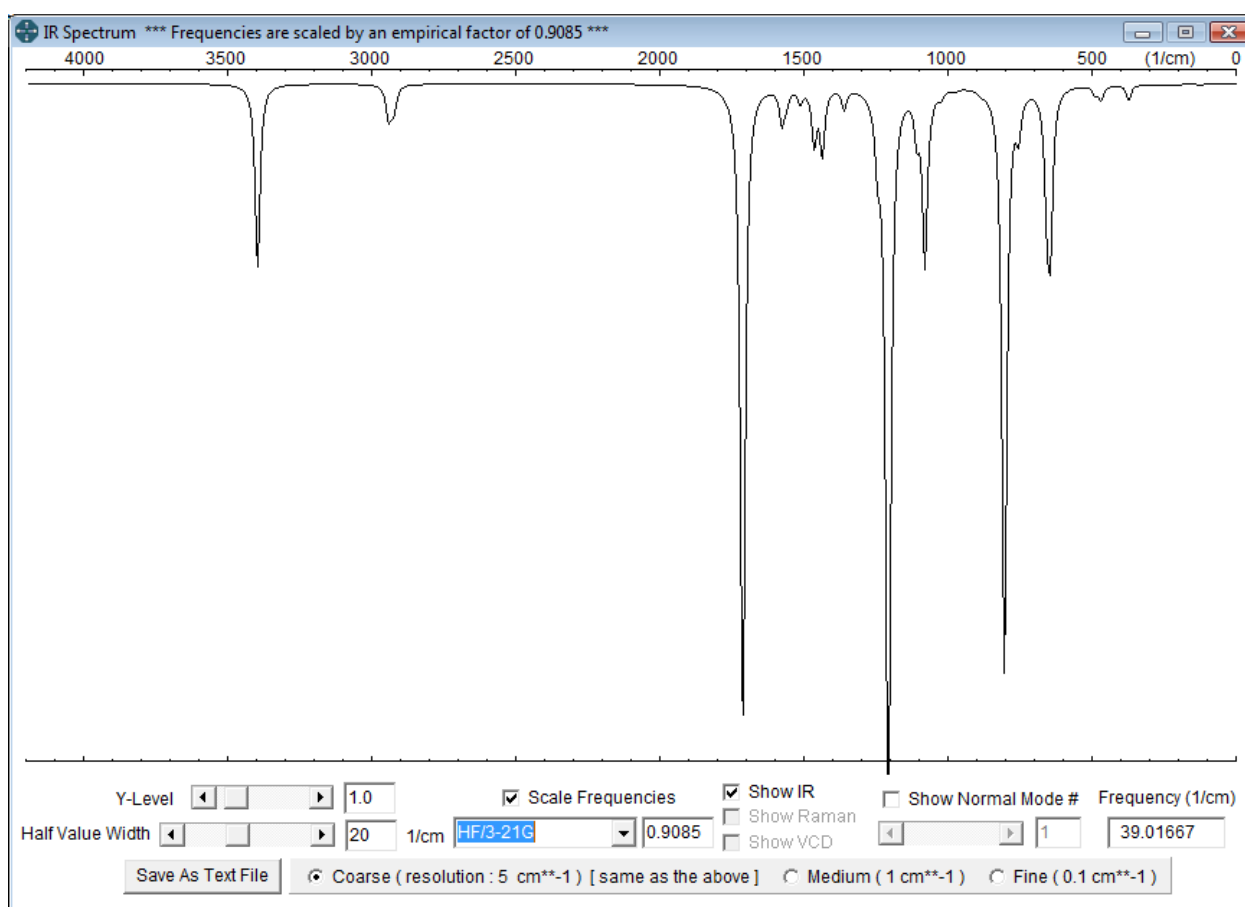


Рис. 11. Просмотр спектра