

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РФ
ВОЛГОГРАДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ

КАФЕДРА ТЕХНОЛОГИИ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ И
ВОЛОКНИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ

ОСНОВЫ

КВАНТОВОХИМИЧЕСКОГО

АНАЛИЗА

Методические указания
к лабораторным работам, часть 1



Волгоград 2017

УДК 541.5(075)

Рецензент: к.ф-м.н., доцент Жуков С.С.

Печатается по решению редакционно-издательского совета
Волгоградского государственного технического университета.

Основы квантовохимического анализа: методические указания к лабораторным работам, часть 1 / Сост. Климов В.В., Алейникова Т.П., Козловцев В.А. / Волгоград. гос. тех. ун-т. Волгоград, 2017. – 32 с.

Методические указания содержат описание лабораторных работ при изучении дисциплины «Основы квантовохимического анализа».

Предназначены для студентов направления 18.03.01 «Химическая технология».

© Волгоградский государственный
технический университет, 2017
©Климов В.В., Алейникова Т.П.,Козловцев В.А. 2017

ВВЕДЕНИЕ

Дисциплина «Основы квантовохимического анализа» является дисциплиной естественнонаучного цикла, его вариативной части, определяемой общей образовательной программой вуза для студентов направления 18.03.01 «Химическая технология».

Целью преподавания дисциплины является изучение студентами основ квантовой механики, теоретических и расчетных методов квантовой химии в приложении к решению химических задач с помощью квантовохимических компьютерных программ.

Классическая теория химического строения позволяет трактовать, структуру химического и её особенности, свойств рассматриваемого соединения сравнительно с другими соединениями, каков набор химических и физико-химических свойств должен быть присущ этому соединению. Квантовая теория оперирует более детальной информацией о строении вещества, позволяет объяснять и предсказывать многие свойства химических соединений, в том числе такие, которые подчас неподвластны классической теории, например, свойства возбужденных состояний.

Квантовая химия – это раздел теоретической химии, в котором строение и свойства соединений рассматриваются на основе представлений квантовой механики и экспериментально установленных закономерностей. Квантовая химия использует математический аппарат и методы квантовой механики для описания и расчета свойств химических соединений, начиная с атомов и простейших молекул и кончая высокомолекулярными соединениями и кристаллическими системами.

На сегодняшний день методы квантовой химии и молекулярной динамики получили широкое распространение в численном моделировании электронной и атомной структур сложных систем молекулярных, кристаллических и переходных (нано) размеров. Это связано с технологическим развитием соответствующего математического обеспечения. В настоящее время создано достаточно много современных вычислительных комплексов, реализующих методы квантовой химии и молекулярной динамики, однако, причем для широкого круга пользователей наиболее доступно использование этих методов, обеспеченных квантовохимической и молекулярно-динамической программой HyperChem.

Основная цель лабораторных занятий по курсу – помочь студентам овладеть навыками применения квантовохимических методов при решении химических задач и проведения расчетов с помощью квантовохимической компьютерной программы HyperChem.

При выполнении лабораторных работ студентам следует придерживаться следующих правил. Перед выполнением лабораторной работы студент обязан самостоятельно проработать соответствующий теоретический

материал, используя конспекты лекций, основную и дополнительную литературу, рекомендованную преподавателем.

Отчет по выполненной лабораторной работе оформляется на листах формата А 4. Отчет должен содержать: наименование, цель работы, результаты в виде рисунков, таблиц, графиков и расчетов, анализ (выводы) проведенных расчетов и список цитируемой литературы.

Выполненные и оформленные лабораторные работы студенты отчитывают преподавателю на отчетном занятии в конце семестра. При подготовке к отчету следует использовать теоретический материал, контрольные вопросы и список рекомендуемой литературы, представленные в данных методических указаниях. После успешного отчета по всем лабораторным работам студент допускается к сдаче зачета по курсу.

Лабораторная работа № 1

ЗНАКОМСТВО С ПРОГРАММНЫМ КОМПЛЕКСОМ HYPERCHEM. ГРАФИЧЕСКОЕ ПОСТРОЕНИЕ И РЕДАКТИРОВАНИЕ ХИМИЧЕСКИХ СТРУКТУР

Цель работы: знакомство с программным комплексом HyperChem, который обеспечивает проведение расчетов методами молекулярной механики, а также полуэмпирическими и неэмпирическими методами квантовой химии; формирование умений графического построения, редактирования и измерения параметров химических структур.

Теоретическая часть

Программный комплекс HyperChem позволяет проводить эмпирические, полуэмпирические и неэмпирические расчеты:

вычисление молекулярной энергии и других характеристик молекулярной системы с фиксированной геометрией;

оптимизация геометрии путем минимизации полной энергии системы;

вычисление частот нормальных колебаний структур с оптимизированной геометрией;

изображение колебательного спектра, а также колебательных движений, связанных с конкретными колебательными состояниями;

вычисление энергии переходного состояния, то есть, поиск структур, соответствующих переходному состоянию химической реакции;

изучение межмолекулярных взаимодействий изолированных комплексов и систем в гидратной (сольватной) оболочке;

моделирование молекулярной динамики: вычисление классических траекторий для молекулярных систем и другие вычисления.

Программа HyperChem может выполнять расчеты энергии систем и их равновесной геометрии методом молекулярной механики с использованием четырех модельных потенциалов (MM+, AMBER, BIO+ и OPLS), девятью полуэмпирическими квантово-химическими методами (Расширенный метод Хюккеля, CNDO, INDO, MINDO3, MNDO, AM1, PM3, ZINDO/1 и ZINDO/S), или неэмпирическим (*ab initio*) методом квантовой химии в различных базисах.

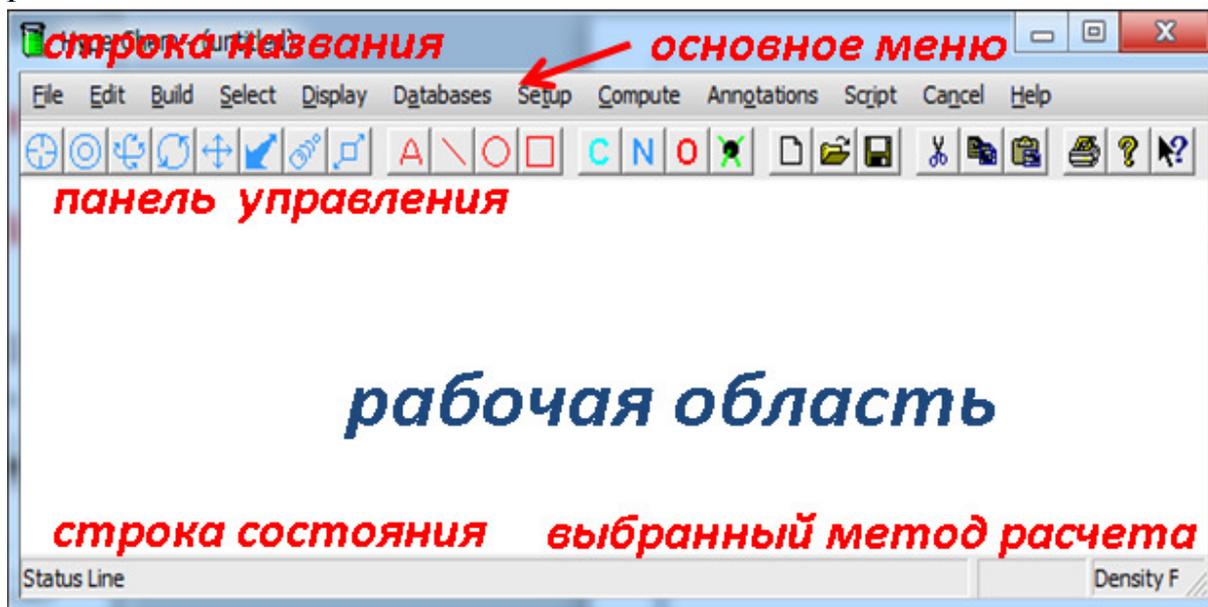


Рисунок 1 – Рабочее окно программы HyperChem

После установки и запуска программы на мониторе появляется окно. Части окна HyperChem (рис. 1):

строка названия показывает имя файла, с которым Вы работаете. Если Вы работаете во вновь созданном файле, имя появляется как *untitled*;

строка меню содержит имена других HyperChem меню: *File* Файл, *Edit* Редактирование, *Build* Построение объектов, *Select* Выделение, *Display* Отображение, *Databases* Базы данных, *Setup* Установки, *Compute* Расчет, *Cancel* Отмена, *Script* Сценарий, *Help* Подсказка (справка).

панель инструментов. Левая сторона строки инструментов содержит восемь клавиш инструментальных средств, которые можно использовать, чтобы построить, выбрать, отобразить, и переместить атом или молекулу;

строка состояния показывает текущую информацию, такую как количество атомов в молекуле, которое к настоящему времени отображается, состояние вычисления, энергию или величину градиента;

кнопки управления меню содержат команды, позволяющие менять размеры, перемещать, расширять и закрывать окно HyperChem.

Работа в HyperChem, в основном, происходит при помощи мыши. Курсор мыши способен изменять форму при выборе клавиш строки инструментов.

В программе HyperChem можно работать с молекулами тремя способами:

1. Инструментальные средства дают возможность создать двухмерную 2D структуру молекулы и затем преобразовать ее с помощью моделировщика *Model Builder* в трехмерный 3D вид;

2. Некоторые заготовки молекул (например, аминокислоты, кристаллы, полимеры) можно добавлять из главного меню *Databases* (базы данных);

3. Чтение: набор атомных и молекулярных координат, которые были сохранены в *HyperChem* в формате входного файла (файл HIN) или формате Белкового банка данных Brookhaven Protein Data Bank (файл ENT), а также в ряде других форматов.

Порядок выполнения работы

1. Запуск программы HyperChem

2. Графическое построение молекулы средствами графической оболочки HyperChem

Выберите в меню *Build (Построение объектов)* щелчком по левой кнопке мыши (*L* – щелчок) пункт *Default Element* (Элемент по умолчанию). В раскрывшемся окошке появится список атомов в виде периодической системы).

Установите указатель курсора *Draw* в режим построения молекулярных моделей (кружок с перекрестием); для этого в верхней строчке *L* – щелчком выберите данный вид курсора.

В развернутой на экране периодической таблице наведите курсор на интересующий атом (*L* – щелчок по атомному символу) и на экране появится выбранный атом в этой точке. После выбора первого элемента не закрывайте *Element Table*.

Аналогично в таблице выбирают следующий атом (если он отличается от предыдущего) и помещают его рядом.

Связь между атомами обозначают, нажимая левую кнопку мыши в положение одного из атомов, и, удерживая ее, передвигают курсор к другому атому (*L*-протяжка), затем кнопку отпускают.

Неверно заданные атомы удаляют, щелкая по ним правой кнопкой мыши (*R*-щелчок).

Добавьте, где это необходимо двойные связи *L*-щелчком. Полуторные связи ароматического кольца обозначаются пунктирной линией. Их можно нарисовать при помощи двойного *L*-щелчка вблизи одной из внутренних сторон кольца.

Типы связей (ординарные, двойные, тройные, делокализованные) задают *L*-щелчком по связи до тех пор, пока в нижней строке окна не появится соответствующая надпись (*single, double, triple, aromatic*).

При построении молекулярной структуры необходимо учитывать, что не все из них имеют плоскую структуру, поэтому для размещения отдельных атомов в пространстве под определенным углом относительно друг друга молекулу можно разворачивать, выбрав указатель мыши *Rotate out of plane*.

Построенную модель автоматически достраивают добавлением водородов; для этого в меню *Build* *L*-щелчком выбирают *Add Hydrogens* и *Model build* или *Add H & Model build*; данная команда корректирует меж-атомные расстояния и углы. Если водороды не отображаются, то в меню *Display* отметить *Show Hydrogens* (*Показать водороды*) и повторите команду *Add Hydrogens*.

3. Редактирование молекулы средствами HyperChem

Чтобы изменить молекулярный дизайн необходимо выбрать *Renderings* (*Отображение*) в меню *Display*. В диалоговом меню отметить, например, *Balls* (*Шары*). В верхней части диалогового окна на вкладке *Balls* открывается лист параметров с помощью которых можно изменить радиус шаров. При этом исчезают символы элементов, и на экран выводится приближенное объемное изображение молекулы. В диалоговом меню *Sticks & Dots* (*Стержни и точки*) лучше демонстрируется форма молекулы.

Нажатие клавиши [F2] позволяет восстановить параметры изображения молекулы, выбранные ранее. Это – эквивалент выбора *Last Rendering* (*Последний раз*) в дисплейном меню.

Удалить или копировать сразу несколько атомов или всю молекулу можно после их выделения. Для этой цели служит кнопка инструментальной панели *Select* (вложенные друг в друга пара кружочков).

Вначале необходимо выбрать параметры выделения в меню *Select*. Можно выделять как отдельные *атомы*, *остатки* (*residues*), так и целые *молекулы*, по отдельности или вместе.

После того, как Вы настроили параметры выделения, нужно навести курсор на выделяемый объект в рабочем поле и сделать кнопкой мыши. Таким же образом можно выделить связь между двумя атомами. В этом случае в параметрах выделения должен быть обязательно отмечен *Atoms*.

Выделенные фрагменты можно удалить или запомнить в буфер с последующим извлечением из него (соответствующие кнопки на меню или разделы в меню *Edit*).

Выделенные фрагменты можно также отдельно перемещать или вращать на рабочем поле, выбрав соответствующие инструменты и «схватив» их правой кнопкой мыши (*R*-протяжка). Для этого необходимо в меню *File/Preferences/Tool* отменить *Whole molecular translation*.

Для отмены выделения поместите курсор в пустой области экрана и выполните *L*-щелчок. Чтобы отменить выделение отдельного атома, фраг-

мента или связи, курсор наводят на выделенный объект и однократно производят *R*-щелчек.

При выборе группы атомов они заключаются в прямоугольник. В меню *Select* не должно быть помечено *Select Sphere*. Выберите точку в пустой части рабочей области, проведите от нее линию, одновременно нажимая и удерживая левую, затем правую клавиши мыши (*LR*-протяжка) к выделяемым атомам. При этом будет отображаться прямоугольник, определяющий границу области выбора. Отпустите кнопки мыши, и все атомы области выбора окажутся выделенными.

В этом же окне можно выделить вторую группу атомов. Для этого в меню *Select* необходимо отметить *Multiple Selections* (*Множественный выбор*). После чего таким же образом в прямоугольник заключить другую группу атомов. При этом новые выделенные атомы добавятся к предыдущим.

Чтобы выделить все атомы, нужно в пустом пространстве рабочей области поместить курсор и однократно выполнить мышью *L*-щелчок. Для отмены всех выделений нужно однократно сделать *R*-щелчок, когда курсор находится в пустом пространстве рабочей области.

Для удаления одного атома или связи произведите однократный щелчок на инструментальное изображение *Draw* панели инструментов. Наведите курсор на удаляемый объект и произведите *R*-щелчок. Атом или связь исчезнут.

Для удаления нескольких атомов или связей посредством *LR*-протяжки заключите в пространство внутри прямоугольника атомы и связи, которые подлежат удалению.

В меню *Edit* (*Редактирования*) выберите *Clear* (*Очистить*) появится диалоговый блок, где будет задан вопрос: «Хотите ли вы удалить выбор?». Нужно нажать «Да».

Для копирования атома в буфер в меню *Select* отметьте *Atoms*. Щелчком в рабочем поле выделите атом или связь. В меню *Edit* выбрать *Copy*. Копия атома или связи сохранится в буфере.

Для вставки объектов из буфера в рабочую область можно выбрать в меню редактирования команду *Past* (*Вставить*).

Для очистки рабочей области HyperChem выберите в меню *File* (*Файл*) пункт *New* (*Новый*). Появляется диалоговое окно, в котором содержится вопрос: «Хотите ли вы сохранить текущие изменения в данном файле?». Нужно выбрать «No». HyperChem очищает рабочую область.

4. Измерение параметров структур

Для того, чтобы получить информацию об основных характеристиках атома, его нужно выделить. В строке состояния появляются: номер атом, тип, и заряд для выбранного силового поля молекулярной механики, а также *x*, *y* и *z*-координаты этого атома.

Пункты меню *Build* позволяют установить необходимый *Set Atom Type* (тип атома), *Set Charge* (заряд), и *Constrain Geometry* (ограниченную геометрию), отличные от тех, которые устанавливаются программой по умолчанию.

Если Вы выбираете связь, а не атом, информация о ней появляется в строке состояния. HyperChem имеет библиотеку длин связей между атомами конкретного типа и гибридизации, что устанавливается по умолчанию. Когда информация о длине связи в библиотеке отсутствует, то HyperChem использует средние значения ковалентных радиусов двух атомов.

Для измерения расстояния нужно изменить форму курсора на *Select* и выделить эту связь. В строке состояния появляется значение длины связи между двумя атомами, выраженное в ангстремах (Å).

Для того, чтобы измерить угол между двумя связями, нужно последовательно выделить первый, второй и третий атомы, связи между которыми образуют угол. При этом второй атом должен находиться в вершине этого угла. Величина угла в градусах появится в строке состояния.

Для измерения торсионных углов последовательно выделите первый, второй (вершина угла) и третий атомы в одной плоскости, а затем четвертый атом, который расположен вне плоскости первых трех атомов. В строке состояния появится величина торсионного угла между плоскостями, в которых лежат три первых атома, и плоскостью четвертого атома.

Прежде, чем приступить к измерению расстояния между двумя несвязанными атомами, нужно в меню *Select* отметить пункт *Multiple Selections..* Это позволяет выделить более одного атома в рабочем окне. Щелчком выделите два любых атома, при этом строка состояния показывает расстояние между ними.

5. Сохранение работы

Чтобы сохранить Вашу работу, выберите в файловом меню *Сохранить*). Появляется диалоговое окно сохранения файла. Убедитесь, что файл будет сохранен в нужную папку. В *File name* введите желаемое имя файла (лучше, чтобы оно наиболее полно отражало содержание файла и параметры расчета).

Убедитесь, что *Save as type* (Тип файла) это HIN. Щелчком выберите *ОК*. Диалоговое окно закрывается и в верхнем левом углу экрана над панелью инструментов появляется название файла.

Далее Вы можете модифицировать структуру и все изменения сохранять в этом файле (для сохранения можно выбрать *Save* в меню *File* или использовать соответствующий значок на панели инструментов). Вы всегда сможете вернуться к последнему сохраненному варианту с помощью файлового меню *Merge*.

Содержание отчета

- название, цель работы;
- пространственные структуры молекул (по заданию преподавателя) с демонстрацией всех возможностей изображения с помощью графических средств программы HyperChem;
- геометрические параметры построенной структуры.
- справочные данные по длинам связей, валентных и торсионных углов заданной молекулы.

Контрольные вопросы и задания

1. Назначение и возможности программного комплекса HyperChem.
2. Охарактеризуйте части окна HyperChem.
3. Постройте пространственную структуру молекулы по заданию преподавателя.
4. Продемонстрируйте возможности программного комплекса HyperChem в изображении, редактировании, измерении параметров химических структур.

Лабораторная работа № 2

ОПТИМИЗАЦИЯ ГЕОМЕТРИИ МОЛЕКУЛ, ОПРЕДЕЛЕНИЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ЭФФЕКТИВНЫХ АТОМНЫХ ЗАРЯДОВ И ПРОСТРАНСТВЕННОЙ ФОРМЫ ГРАНИЧНЫХ ОРБИТАЛЕЙ

Цель работы: проведение оптимизации геометрии молекулы (по заданию преподавателя) методом молекулярной механики и полуэмпирическим методом; построение распределения атомных зарядов и пространственной формы граничных молекулярных орбиталей и химическая интерпретация полученных результатов.

Теоретическая часть

После построения в программе HyperChem трехмерной структуры молекулы, как правило, следует провести оптимизацию ее геометрии одним из квантовохимических методов расчета, предлагаемых программой.

Для упрощения расчетов сложных молекулярных систем в программном комплексе HyperChem возможно использование последовательное приближение геометрических параметров молекул от простых расчетных методов к сложным. Сначала для этих целей используют метод молекулярной механики (*Molecular mechanics*). Методы молекулярной механики рассматривают атомы как ньютоновские частицы, которые взаимодей-

ствуют друг с другом посредством неких потенциальных полей, задаваемых эмпирически. Потенциальная энергия взаимодействия зависит от длины связей, углов связи, торсионных углов и нековалентных взаимодействий (в т.ч. сил Ван-дер-Ваальса, электростатических взаимодействий и водородных связей). В этих расчетах силы, действующие на атомы, представляются в виде функций координат атомов.

Для начала расчетов методом молекулярной механики в меню *Setup* необходимо выбрать пункт *Molecular Mechanics* и в диалоговом окне выбрать *Force field* (*Силовое поле*) потенциальную функцию для расчетов (MM+, AMBER, BIO+, OPLS).

Метод MM+ разрабатывался для органических молекул. Он учитывает потенциальные поля, формируемые всеми атомами рассчитываемой системы, позволяет гибко модифицировать параметры расчета в зависимости от конкретной задачи. Ряд возможностей для изменения настроек этого метода можно получить, выбрав кнопку *Options. Окно Components включает в расчет параметров длины связей, углы и т.д.*

Другие методы (AMBER, BIO+, OPLS) разрабатывались для биологических макромолекул. Мы их не рассматриваем.

Вторая группа методов расчета - полуэмпирические методы *Semi-empirical*, решают уравнение Шрёдингера для атомов и молекул с использованием определенных приближений и упрощений. Все методы этой группы характеризуются тем, что: расчет ведется только для валентных электронов; пренебрегаются интегралы определенных взаимодействий; используются стандартные не оптимизированные базисные функции электронных орбиталей и используются некоторые параметры, полученные в эксперименте. Экспериментальные параметры устраняют необходимость расчетов ряда величин и корректируют ошибки, обусловленные используемыми приближениями.

Semi-empirical можно использовать для всех типов расчетов в меню *Compute*. Необходимо помнить, что полуэмпирические методы в программе HyperChem могут обрабатывать не все элементы таблицы Менделеева, а только те, параметры которых внесены в файлы параметров. Для установки параметров выбранного метода существуют две версии диалогового окна: расширенный метод Хюккеля (*Extended Huckel*) (*PMX*) и методы, использующие приближение самосогласованного поля (*SCF*): (*CNDO*, *INDO*, *MINDO 3*, *AM1*, *PM3*, *ZINDO/1*, *ZINDO/S*)

PMX предназначен для вычислений молекулярных орбиталей и не позволяет оптимизировать геометрию и проводить молекулярно-динамические расчеты. В нем используется приближение невзаимодействующих электронов.

Метод *CNDO* (*Complete Neglect of Differential Overlap*, полное пренебрежение дифференциальным перекрыванием), используется для расчетов

электронных характеристик систем с открытой и закрытой оболочками в основном состоянии и для оптимизации геометрии молекул.

Метод *INDO* (*Intermediate Neglect of Differential Overlap*, частичное пренебрежение дифференциальным перекрыванием) улучшает метод CNDO за счет учета взаимодействия электронов на одном атомном центре. Позволяет проводить расчет основного состояния систем с открытой и закрытой оболочками и для оптимизации геометрии молекул.

Метод *MINDO3* (*Modified INDO*, модифицированный метод *INDO*) является дальнейшим развитием и расширением метода *INDO*. Для многих взаимодействий в нем используются эмпирические параметры вместо соответствующих вычислений. Этот метод позволяет получать хорошие результаты для больших органических молекул при расчетах основного состояния систем с открытой и закрытой оболочками и для оптимизации геометрии молекул.

Метод *MNDO* является дальнейшим развитием метода *MINDO3*, в котором исправлен ряд ошибок последнего. Позволяет проводить качественные расчеты электронной структуры органических молекул, содержащих атомы 1-й и 2-й главных подгрупп (но не атомов переходных элементов). Этот метод позволяет получать хорошие результаты для больших органических молекул при расчетах электронных характеристик системы и теплот образования.

Метод *AM1* является улучшением метода *MNDO*. Один из наиболее точных методов. Используется для органических молекул, содержащих элементы из главных подгрупп 1 и 2 групп периодической системы. Возможно, этот метод позволяет получать более качественные результаты, по сравнению с методом *MNDO*, для молекул, содержащих как азот, так и кислород. Вычисляет электронную структуру, оптимизирует геометрию, рассчитывает полную энергию и теплоты образования.

Метод *PM3* является версией метода *AM1*. *PM3* отличается от *AM1* только величинами параметров. Параметры для *PM3* были получены сравнением большого числа и вида экспериментов с результатами расчетов. *PM3* первоначально предназначался для расчета органических молекул, но потом был параметризован и для ряда других групп элементов, в частности – и для переходных металлов.

Метод *ZINDO/I* является вариантом метода *INDO*, адаптированного для проведения расчетов молекул, включающих атомы переходных элементов. Эквивалентен последней версии метода *INDO/I*, который отличается от оригинала использованием постоянных орбитальных экспонент. *ZINDO/I* позволяет вычислять энергетику и геометрию молекул, содержащих переходные металлы.

Метод *ZINDO/S* является версией метода *INDO*, параметризованного для воспроизведения УФ и видимых оптических переходов при расчетах методом конфигурационного взаимодействия (CI) с одночастичными воз-

буждениями. Полезен для прогнозирования УФ и видимых спектров, но не пригоден для оптимизации геометрии или молекулярной динамики.

Для установки параметров SCF методов необходимо открыть диалоговое окно выбранного полуэмпирического метода (рис. 2).

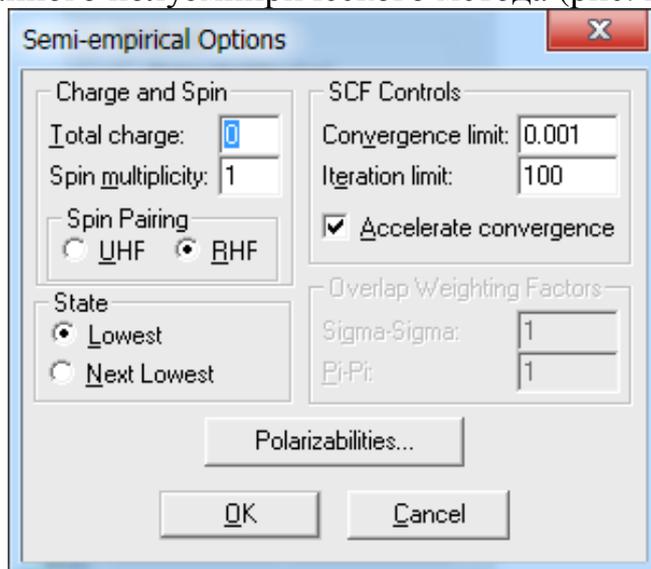


Рисунок 2 – Диалоговое окно полуэмпирического метода.

Сюда входят: **Total charge (Полный заряд системы)** – вычисляется как разность между полным количеством электронов в системе и суммарным зарядом ядер.

Spin multiplicity (Мультиплетность по спину) – вычисляется как $2S+1$, где S – полный спин системы. Каждый неспаренный электрон имеет спин, равный $1/2$. Системы с закрытой оболочкой (синглет) имеют мультиплетность, равную 1. Обладающие одним неспаренным электроном (дублет) и двумя (триплет) – 2 и 3 соответственно. В это диалоговое окно можно вводить величины от 1 до 6.

State (Состояние). Этот параметр описывает возбужденные состояния валентных электронов в системе.

Lowest (Наинизшее) – выбор этого параметра означает, что программа будет выбирать низшее из всех возможных электронных состояний в системе с заданной мультиплетностью по спину.

Next Lowest (Первое возбужденное) – выбор этого параметра означает, что программа будет рассчитывать первое возбужденное электронное состояние с заданной мультиплетностью по спину.

Convergence Limit (Параметр сходимости). Расчет самосогласованного поля (SCF) заканчивается тогда, когда отличия в полной энергии двух последующих итераций становятся меньше некоего заранее заданного значения. При поиске переходного состояния рекомендуется задавать минимальный параметр сходимости.

Iteration limit (Предельное количество итераций). Этот параметр определяет предельное количество итераций на шаге самосогласования. Рекомендуемое количество – 50, но можно, в случае медленной сходимости,

сти, ставить и большее число – порядка 100 или 200, например – в случае поиска переходного состояния.

Accelerate convergence (Ускорение сходимости). Выбор этого параметра убыстряет сходимость ***SCF*** расчетов.

Spin pairing (Спиновое состояние). Возможно выбрать два метода расчета спиновых состояний молекул. Первый – **неограниченный метод Хартри-Фока (Unrestricted Hartree-Fock method, UHF)** и **ограниченный метод Хартри-Фока (Restricted Hartree-Fock method, RHF)**.

UHF рассматривает спин-орбитали с различным пространственным распределением для *a* и *b* орбиталей. Этот метод применяется при изучении систем, как с открытыми, так и с закрытыми электронными оболочками. Так, для последних он хорошо описывает реакции диссоциации.

В ***RHF*** считается, что электроны с различным спином занимают одинаковые, в смысле пространственного распределения, орбитали. При этом неспаренные электроны тоже могут занимать отдельные орбитали. Этот метод применяется как для открытых, так и для закрытых электронных оболочек.

Следующий тип возможных методов расчета – неэмпирические (*ab initio*). Выбор параметра *Ab initio* в меню *Setup* позволяет проводить неэмпирические расчеты электронной и атомной структур объектов. В отличие от молекулярно-механических и полуэмпирических методов, неэмпирический *метод Хартри-Фока* не требует для проведения расчетов знания каких-либо эмпирических параметров, например – силы и длины отдельных связей, значений интегралов перекрывания и пр. В меню *Setup* этот пункт стоит третьим.

Ab initio метод требует для своих расчетов гораздо больше вычислительных ресурсов, нежели молекулярно-механические и полуэмпирические методы. Особенно это касается оптимизации геометрии или проведения молекулярно-динамических расчетов. Для оптимизации геометрии рекомендуется, на начальном этапе использовать молекулярную механику, затем – один из полуэмпирических методов, для того, чтобы получить более или менее обоснованную начальную геометрию.

Любой набор одноэлектронных волновых функций может служить базисным набором для линейной комбинации атомных орбиталей. Выбор наиболее подходящего базисного набора (это набор функций, используемых для аппроксимации атомных орбиталей, различают минимальные базисные наборы типа STO-nG и расширенные базисы) в *Ab initio* расчете является критичным для точности и обоснованности результатов. В программе HyperChem определен целый ряд стандартных базисных наборов. В диалоговом окне данного метода кнопка *Apply Basis Set* служит для того, чтобы установить выбранный базис или для всего объекта, или для выделенной части, если такое выделение было сделано.

После проведения оптимизации геометрии химической структуры данное лабораторное занятие предусматривает построение распределения эффективных атомных зарядов и графического изображения граничных молекулярных орбиталей. Анализ распределения эффективных атомных зарядов в молекуле позволяет оценить взаимодействие молекулы с растворителем и другие свойства молекулы.

Молекулярная орбиталь (МО), подобно атомной орбитали (АО), представляет собой одноэлектронную волновую функцию, включающую пространственную и спиновую компоненты (МО представляет линейную комбинацию АО). Поэтому понятие «энергия МО» означает энергию электрона с волновой функцией, равной МО. Анализ МО важен для расчета электростатического потенциала молекулы, ее донорно-акцепторных свойств (потенциала ионизации, сродства к электрону), а также потенциала возбуждения.

Донорно-акцепторные свойства и потенциал возбуждения молекулы принято характеризовать с помощью величин энергий наивысшей занятой электроном молекулярной орбитали (Energy of highest occupied molecular orbital, E_{HOMO}) и наинизшей незанятой электроном молекулярной орбитали (Energy of lowest unoccupied molecular orbital, E_{LUMO}). При возбуждении молекулы один или несколько ее электронов переходят с HOMO-орбитали на LUMO-орбиталь. Соответственно, энергия возбуждения молекулы, затрачиваемая на этот переход, равна

$$\Delta E = E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}}$$

Многие химические реакции сопровождаются переносом электрона между взаимодействующими молекулами. Поэтому при теоретическом анализе таких реакций важно оценить донорно-акцепторные свойства молекул.

Если энергия электрона на LUMO-орбитали положительна, это означает, что пребывание электрона на ней энергетически невыгодно, т.е., попав на нее при возбуждении, электрон может покинуть молекулу. Таким образом, при $E_{\text{LUMO}} > 0$ молекула является донором электронов. Наоборот, если $E_{\text{LUMO}} < 0$, «чужой» электрон, попав на наинизшую незанятую орбиталь молекулы, остается на ней, поскольку это энергетически выгодно, т.е. молекула будет акцептором электронов. Поэтому при образовании комплекса из двух молекул необходимым условием для переноса электрона от первой молекулы ко второй будет $E_{\text{LUMO}1} > 0$, $E_{\text{LUMO}2} < 0$.

Порядок выполнения работы

1. Оптимизация геометрических параметров молекул

Выполнение первой части лабораторной работы сводится к оптимизации геометрии молекулы, полученной по заданию, с использованием молекулярной механики, полуэмпирических и неэмпирических методов. В

результате студент должен составить сводную таблицу 1, сравнить расчетные данные с экспериментальными (можно найти в справочнике химика, 1-й том) и сделать вывод о точности применяемых для расчета методов (по значениям погрешности для длин связей и валентных углов).

Таблица 1 Длины связи и валентные углы молекулы (название по заданию преподавателя), рассчитанные различными методами

	<i>Название метода</i>			
	<i>ММ+</i>	<i>PM3</i>	<i>STO-3G</i>	<i>Эксперимент</i>
<i>Длины связей, Å</i>				
<i>Валентные углы, °</i>				
<i>Погрешность</i>				

а) Создание молекулы средствами графической оболочки HyperChem по заданию преподавателя.

б) Оптимизация геометрии молекулы методом молекулярной механики.

Для выбора метода расчета курсор мыши устанавливают на пункт меню *Setup*, щелчком по левой кнопке разворачивают меню и выбирают метод молекулярной механики (ММ+) (*Molecular Mechanics*); в раскрывшемся окошечке устанавливают ММ+ и щелкают по кнопке *OK*.

Запускают процесс оптимизации геометрии путем выбора пункта меню *Compute*, которое разворачивают щелчком по левой кнопке мыши, далее выбирают *Geometry Optimize*; в раскрывшемся окне указывают следующие параметры (рис. 3): алгоритм расчета для метода оптимизации – Polak-Ribiere; RMS градиент дает представление об отклонениях от оптимальной геометрии рассчитываемого объекта; максимальное количество циклов (*maximum cycles*) расчета для достижения сходимости по значению градиента (необходимо указывать заведомо большое число, если указанного количества циклов окажется недостаточно расчет не будет завершен).

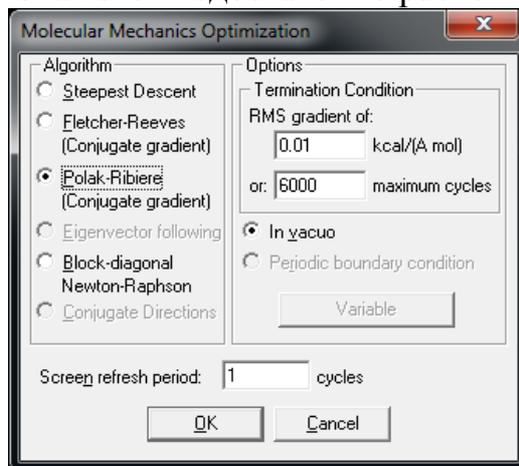


Рисунок 3 – Диалоговое окно оптимизации геометрии методом молекулярной механики

Процесс оптимизации заканчивается, когда в нижней строке окна появляется надпись *Converged=YES*.

Определите геометрические характеристики (длины связей и валентные углы) молекулы, полученные в ходе ММ-оптимизации.

в) Оптимизация геометрии молекулы полуэмпирическим квантовохимическим методом.

Все рассчитываемые программой параметры можно зафиксировать в текстовом файле отчета. Для его создания курсор мыши устанавливают на пункт меню *File*, щелчком по левой кнопке разворачивают меню и выбирают *Start Log* (создание файла отчета); файлу дают название.

Курсор мыши устанавливают на пункт меню *Setup*, щелчком по левой кнопке разворачивают меню и выбирают *Semi-empirical methods*; в раскрывшемся окошечке устанавливают РМЗ.

Щелкают по кнопке *Options* и устанавливают соответствующий заряд и мультиплетность в соответствующих полях.

Щелкают по кнопке *OK*.

Запускают процесс расчета с оптимизацией геометрии путем выбора пункта меню *Compute*, которое разворачивают щелчком по левой кнопке мыши, и далее выбирают *Geometry Optimize*, в раскрывшемся окне необходимые параметры (как в методе молекулярной механики) и щелкают по кнопке *OK*. Расчет заканчивается, когда в нижней строке окна появляется надпись *Conv=YES*.

Закрывают файл отчета (.log file) путем выбора пункта меню *File*, которое разворачивают щелчком по левой кнопке мыши, и далее выбирают *Stop Log*.

Определите геометрические характеристики (длины связей и валентные углы) молекулы, полученные в ходе оптимизации полуэмпирическим квантовохимическим методом.

Используя результаты расчета, приведенные в .log file, определяют энергетические параметры молекулярной системы по заданию преподавателя.

г) Оптимизация геометрии молекулы неэмпирическим квантовохимическим методом.

Курсор мыши устанавливают на пункт меню *Setup*, щелчком по левой кнопке разворачивают меню и выбирают *ab initio*; в раскрывшемся окне выбирают соответствующий базисный набор (например, минимальный базис STO-3G).

Щелкают по кнопке *Options* и устанавливают соответствующий заряд и мультиплетность в соответствующих полях (как для полуэмпирических методов).

Щелкают по кнопке *OK*.

Запускают процесс расчета с оптимизацией геометрии путем выбора пункта меню *Compute*, которое разворачивают щелчком по левой кнопке

мышью, и далее выбирают *Geometry Optimize*, в раскрывшемся окне необходимые параметры (как в методе молекулярной механики) и щелкают по кнопке *OK*.

Расчет заканчивается, когда в нижней строке окна появляется надпись *Conv=YES*.

Определяют геометрические характеристики (длины связей и валентные углы) молекулы, полученные в ходе оптимизации неэмпирическим квантовохимическим методом.

2. Построение распределения эффективных атомных зарядов.

Наглядным способом визуализации распределения электронной плотности в молекуле является построение карты распределения электронной плотности и молекулярного электростатического потенциала.

Для молекулы с предварительно оптимизированной геометрией выбирают пункт меню *Compute*, которое разворачивают щелчком по левой кнопке мыши и далее выбирают *Plot molecular graphs* (рис. 4). Сюда входят: *Total Charge Density* (Общая плотность заряда) функция визуализации пространственной плотности распределения заряда (электронной плотности); *Total Spin Density* (Спиновая плотность) функция показывает разницу между электронной плотностью электронов одного спина и электронов другого спина; *Electrostatic Potential* (электростатический потенциал) функция визуализации распределения молекулярного электростатического потенциала.

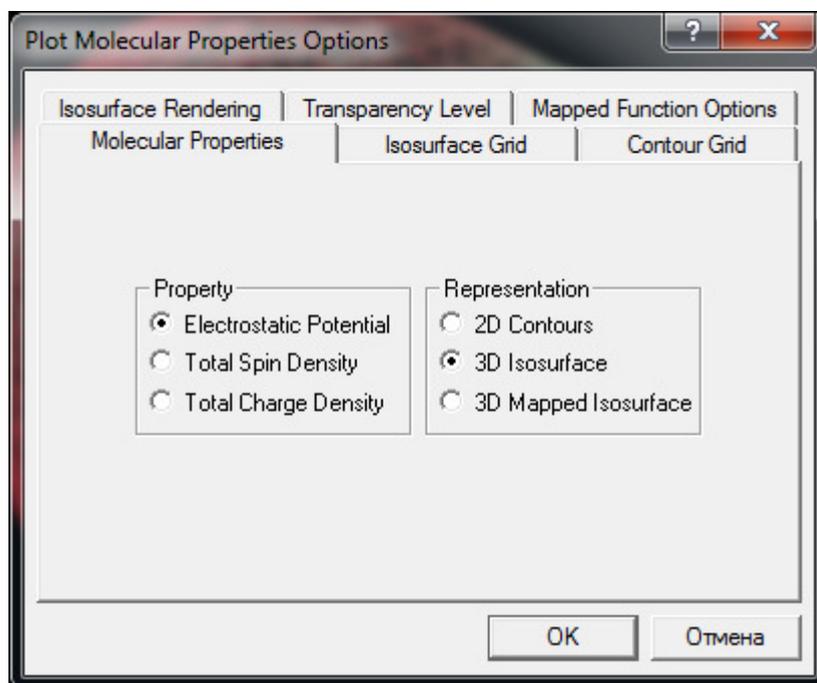


Рисунок 4 – Диалоговое окно визуализации электростатических свойств молекулы.

В раскрывшемся окошке выбирают *Electrostatic potential*, устанавливают *3D Mapped Isosurface* и нажимают *OK*. В остальных вкладках мож-

но изменить алгоритм и параметры визуализации: шаг сетки аппроксимации, толщину линий, прозрачность и тд.

Полученный рисунок показывает области положительного и отрицательного распределения электростатического потенциала. Положительный знак электростатического потенциала отображается зеленым цветом.

Картинку можно скопировать, используя пункт меню *Edit* и далее *Copy image*.

Одним из параметров симметрии заряда молекул является дипольный момент. Для визуализации последнего необходимо в меню *Display* указать *Show Dipole Moment*. На экране появится направление вектора по отношению к молекуле, а в строке состояния высветится результирующее значения искомой величины (векторная величина, складывается из векторной суммы дипольных моментов отдельных связей). Также результирующее значение дипольного момента и составляющие компоненты можно посмотреть в меню *Compute* → *Properties* → *DipoleMoment (Details)*.

5. Построение диаграммы энергетических уровней и графическое изображение граничных молекулярных орбиталей (ВЗМО и НВМО).

Для получения графического изображения МО выбирают пункт меню *Compute*, которое разворачивают щелчком по левой кнопке мыши и далее выбирают *Orbitals* (рис. 5).

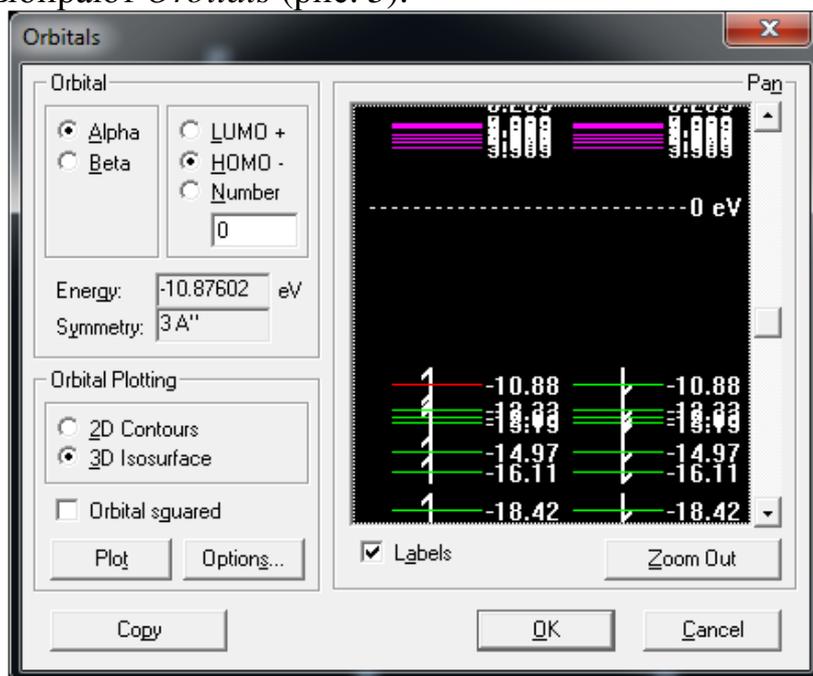


Рисунок 5 – Диалоговое окно визуализации молекулярных орбиталей.

Для отображения электронов на МО необходимо установить галочку на пункте *Labels*. В некоторых случаях орбитали могут иметь близкую энергии, что бы их разграничить необходимо выделить область (зажав ле-

вую клавишу мыши), захватывая верхние занятые и нижние свободные молекулярные орбитали.

В работе необходимо найти изображение граничных МО и их энергии. Это можно сделать двумя способами: выбрать соответствующие МО на энергетической диаграмме, либо указать номер, соответствующий МО (если установить флажок на НОМО, то верхняя занятая орбиталь будет под номером 0; соответственно, если установить флажок на LUMO, то нижняя свободная орбиталь будет под номером 0).

В диалоговом окне также можно выбрать способ визуализации в 2D или 3D (для визуализации без закрытия диалогового окна достаточно нажать на кнопку Plot). Установить параметры изображаемой модели можно в меню Options.

Полученную картинку можно скопировать, используя пункт меню *Edit* и далее *Copy image*.

По знакам рассчитанных энергий для НОМО и LUMO можно определить некоторые химические свойства молекулы. Для расчета энергии возбуждения молекулы необходимо найти разницу между энергиями граничных молекулярных орбиталей:

$$\Delta E_{\text{возб}} = E_{\text{lumo}} - E_{\text{homo}}$$

Из полученных значений энергий молекулярных орбиталей также можно найти потенциал ионизации молекулы (энергия удаления одного электрона молекулярной или атомарной системы):

$$E_{\text{ионизации}} = -E_{\text{homo}}$$

и энергию сродства к электрону (энергия присоединения электрона к молекулярной или атомарной системе, $E_{\text{сродства}} = E_{\text{lumo}}$).

Содержание отчета

- название, цель работы;
- общий вид молекулы с указанием атомов в виде символа и нумерацией атомов;
- сравнительные данные (в таблице) о длинах связи и валентных углах, полученные с помощью методов MM+, AM1 и ab initio STO-3G, и экспериментальные данные (см. «Справочник химика»);
- расчет и вывод о точности проведенной оптимизации;
- рисунок распределения эффективных атомных зарядов в молекуле, дипольный момент молекулы и вывод о распределении заряда;
- диаграмма энергетических уровней, графическое изображение граничных молекулярных орбиталей (ВЗМО и НВМО), их энергии, рассчитанную энергию ионизации, вывод возможных свойствах молекулы;
- информация .log файла (по заданию преподавателя).

Контрольные вопросы и задания

1. Какие методы расчета энергетических, геометрических и электронных параметров молекулярных систем применяются в программе HyperChem?
2. На чем основан метод молекулярной механики?
3. Назовите основные полуэмпирические методы, используемые в программе HyperChem? Кратко их охарактеризуйте.
4. Неэмпирические методы расчета? Базисные наборы?
5. Концепция методов SCF ?
6. Раскройте смысл концепции атомного заряда.
7. Что такое дипольный момент молекулы, и как он связан с атомными зарядами?
8. Что такое МО? Отличие МО от атомной орбитали?
9. Теория валентных связей? Основные положения?
10. Теория молекулярных орбиталей? Основные положения?
11. Какие свойства молекулы можно определить из анализа МО?

Лабораторная работа № 3 и № 4

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ И МОДЕЛИРОВАНИЕ ПОВЕДЕНИЯ МОЛЕКУЛЫ В ВОДНОЙ СРЕДЕ

Цель работы: исследование образования водородной связи в димерах и между молекулами различной природы; расчет энергии протонирования воды и характеристик молекулы растворенного вещества в водной среде с помощью программного комплекса HyperChem.

Теоретическая часть

Хорошо известно, какую роль в химии играет водородная связь. Под водородной связью понимают химическую связь, которая образуется между двумя электроотрицательными атомами, между которыми находится мостиковый атом водорода. Водородная связь может быть как межмолекулярной, так и внутримолекулярной.

В качестве простейшего примера студентам дается задание исследовать образование водородной связи в молекулярных димерах, например, в водно-молекулярном димере. Такие системы экспериментально обнаружены в парах воды, а их структура хорошо изучена методом микроволновой спектроскопии.

Взаимодействие с водным окружением (гидратация) является одним из важнейших факторов, влияющих на стабильность биомолекул в растворе и их взаимодействие друг с другом. Известно, например, что конформация и устойчивость структуры белков и нуклеиновых кислот в растворе во многом определяются их выгодными (гидрофильными) или невыгодными (гидрофобными) контактами с окружающими их молекулами воды. Гидрофильные взаимодействия состоят в образовании водородных связей между молекулами воды и электроотрицательными (N, O, F, Cl, I, Br) атомами растворенного вещества. Этот процесс является энтальпийно выгодным и сопровождается выделением тепла (теплота растворения). Контакты неполярных атомов (как правило, углерода) с молекулами воды являются невыгодными (гидрофобными).

В случае, когда водное окружение молекулы растворенного вещества представляется в виде отдельных молекул воды, такое задание называется явным. Если вода представляется в виде сплошной среды, такой подход называется неявным заданием растворителя. Очевидно, что преимуществом явного задания растворителя является детальное описание контактов «растворенное вещество-вода») на атом-атомном уровне, в т.ч. возможность вычисления водородных связей и анализ изменений гидратной оболочки в процессе теплового движения. Поэтому для сравнительно малых систем почти всегда используется явное задание водного окружения.

Однако для больших молекул, насчитывающих десятки тысяч атомов (белки, нуклеиновые кислоты и их комплексы) гидратная оболочка также насчитывает число молекул воды такого же порядка. Поэтому расчет взаимодействий в такой системе, особенно дальнедействующих, является сложной вычислительной задачей даже в молекулярной механике. Отметим, что в квантовомеханических расчетах в силу их сложности водное окружение практически не учитывается.

Наиболее простой и распространенный способ создать явным образом водное окружение состоит в помещении молекулы растворенного вещества в центр водного бокса, т.е. объема в форме прямоугольного параллелепипеда, заполненного молекулами воды. Расстояние между молекулами воды соответствует ее макроскопической плотности $\rho=1000 \text{ кг/м}^3$. Программой автоматически удаляются молекулы воды, расположенные слишком близко к молекуле растворенного вещества (как правило, менее чем на 2.7 \AA). При этом важным является рациональный выбор размеров бокса, определяемый наибольшими размерами («габаритами») молекулы растворенного вещества и толщиной гидратной оболочки. Считается, что при молекулярно-механических расчетах минимальная приемлемая толщина водной оболочки соответствует двойному слою молекул воды и составляет $4...5 \text{ \AA}$.

После создания водного бокса производится минимизация потенциальной энергии всей системы.

Анализ поверхности потенциальной энергии путем нахождения минимумов и седловых точек соответствует моделированию системы при температуре 0 К, когда все молекулы находятся в их основном электронном, колебательном и вращательном состояниях. Для решения уравнения Шрёдингера используется анализ электронной структуры для одной или нескольких молекул, бесконечно удаленных от всех других молекул. Физически это соответствует ситуации, возникающей в газовой фазе при низком давлении. Однако большинство реальных химических процессов проходят в растворах, при этом молекулярные свойства реагентов чувствительны к условиям условий среды. Моделирования подобных систем тесно связаны с описанием взаимодействий растворенного вещества и растворителя. Для таких систем можно использовать квантовохимические методы расчета, но это сильно усложнит расчет системы взаимодействующих молекул. Поэтому для моделирования поведения молекулярных систем используют два основных метода: Монте-Карло и молекулярная динамика.

Как известно метод Монте-Карло (МК) – это метод решения математических задач путем моделирования случайных величин и построения статистических оценок. В методах МК последовательность точек в фазовом пространстве генерируется из начальной геометрии путем добавления случайного «удара» по координатам случайно выбранной частицы (атома или молекулы). Полученная конфигурация с увеличенной или уменьшенной энергией принимается или отбрасывается в соответствии с вероятностью $e^{-\Delta E/kT}$. При этом конфигурации в молекулярной системе (ансамбле) подчиняются больцмановскому распределению. В данном методе есть возможность принятия конфигураций с более высокими энергиями, что позволяет системе уйти от локального минимума. После достаточно большого числа шагов и последующего усреднения можно получить оценки равновесных свойств системы. Из преимуществ методов МК является легкость, с которой они могут быть реализованы в компьютерных программах. В основе алгоритма лежит генератор случайных чисел и способность вычислять энергию системы для заданного набора координат. Недостатком методов МК является отсутствие временных и атомных скоростей, и поэтому они не подходят для изучения зависящих от времени явлений или свойств системы в зависимости от импульса.

Методы молекулярной динамики (МД) основаны на построении траекторий движения частиц системы за счет стартового распространения стартового набора координат и скоростей во времени согласно второму закону Ньютона. Моделирование МД требует небольших временных шагов, при этом шаг может составлять 10^{-15} с, а общее время моделирования колеблется от пико до наносекунд (для того, чтобы провести моделирование до наносекунд потребуется не менее 10^6 шагов). Методы МД имитируют физическую эволюцию конфигураций и могут легко попасть в новые локальные энергетические минимумы.

В настоящее время разработаны гибридные методы моделирования. Эти комбинированные методы обычно выполняют симуляцию МД с случайным шагом МК, чтобы обеспечить лучший охват фазового пространства. Например, временной интервал может быть сгенерирован с помощью МД, но с несколько большим шагом времени, чем для исходного МД, а проверка будет осуществлена основании критерия метода МК.

В литературе представлено множество успешных примеров успешного применения методов МК и МД для моделирования равновесных составов смесей при постоянном давлении, фазовых равновесий, адсорбции на поверхности твердых тел, свойств жидкостей в микропорах и т.д. Этими же методами решаются задачи поиска устойчивых конформаций полимерных молекул, чрезвычайно важные для биохимических приложений.

Порядок выполнения работы №3

1. Исследование образования водородных связей в димерах и молекулярных системах различной природы.

Образование водородных связей самопроизвольный энергетически выгодный процесс, сопровождающийся изменением энергии системы и перераспределением зарядов на атомах, участвующих в образовании связи. Таким образом, выполнение данной части лабораторной работы сводится к нахождению ряда параметров: энергии водородной связи, сравнении зарядов на атомах до и после образования водородной связи, длины водородной связи. Для расчета указанных выше параметров необходимо произвести расчет полуэмпирическим (PM3) и неэмпирическим методом (базисный набор по заданию преподавателя).

Таблица 2 - Результаты расчета параметров водородной связи для молекулярных систем по заданию преподавателя

Молекулярная система	Метод расчета	Длина связи, Å	Энергия водородной связи, кДж/моль	Заряды, Кл ¹					
				до взаимодействия			после взаимодействия		
H ₂ O H ₂ O	PM3								
	STO-3G								
HF H ₂ O	PM3								
	STO-3G								

Рассмотрим порядок работы на примере водно-молекулярного димера. Создайте две молекулы воды средствами графической оболочки HyperChem. В стартовой геометрии предлагается расположить две молекулы воды на произвольном расстоянии и в произвольной взаимной ориентации учитывая при этом, что формирование водородных связей происходит, если расстояние до водородного донора - менее чем 3.2 Å и угол кова-

¹ В программе заряд представлен в виде доли формального заряда электрона

лентной связи донора и акцептора - менее чем 120 градусов. Копируем и сохраняем полученный рисунок (*Edit* → *Copy Image*).

Оптимизируйте геометрию молекул неэмпирическим квантовохимическим методом *Ab Initio* с использованием базиса *STO-3G*. После завершения расчета необходимо проверить образование водородной связи. Для этого необходимо зайти в меню *Display* и задействовать процедуру пересчета водородных связей *Recompute H bonds*. При этом должна быть включена визуализация водородных связей *Show Hydrogen bonds* (рис. 6). Если после оптимизации геометрии молекулярной системы водородные связи не отображаются необходимо повторить расчет с другим стартовым расположением молекул. Скопируйте и сохраните рисунок.

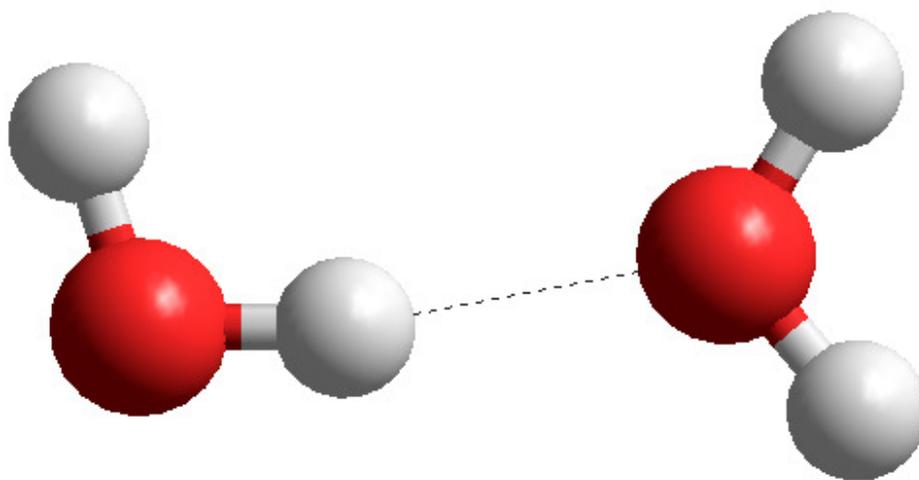


Рисунок 6 – Иллюстрация образования водородной связи

Определите полную энергию димера (*Compute* → *Properties*).

Измерьте расстояние между атомом кислорода одной молекулы воды и атомом водорода другой молекулы.

Найдите заряды на атомах, принимающих участие в образовании водородной связи.

Удалите одну из молекул, оптимизируйте геометрию оставшейся молекулы воды, определите ее полную энергию и заряды на атомах, принимающих участие в образовании водородной связи.

Рассчитайте энергию водородной связи как разность полной энергии димера и полной энергии двух изолированных молекул воды.

Проделайте ту же самую операцию для другого метода и остальных полученных по заданию молекулярных систем. В случае исследования образования водородных связей между молекулами различного следует учитывать энергии всех изолированных молекул, участвующих в образовании водородной связи. Все полученные данные занесите в лабораторный протокол в виде таблицы 2.

2. Расчет энергии протонирования воды.

Гидроксоний – это катион, образующийся из воды в присутствии ионов водорода. Как правило, подобные структуры образуются при растворении кислот, но также возможен процесс взаимодействия между молекулами воды с образованием иона гидроксония (так называемый процесс самоионизации).

Для построения модели с валентностью отличной от привычной необходимо выбрать в меню **Build** параметр **Allow Arbitrary Valence** (данная процедура позволяет выводить любое количество связей).

Для проведения расчета выбираем неэмпирический метод расчета с присоединенным минимальным базисным набором STO-3G. При этом нужно указать заряд, соответствующий структуре, при выборе базисного набора заходим в Options и указываем полный формальный заряд молекулы Total charge = 1. Данная процедура изменяет формальный заряд системы на + 1, варьируя количеством электронов.

После оптимизации геометрии молекулы записываем полную энергию системы, валентные углы и длины связей.

В расчетах по методу Хартри-Фока используется допущение о межэлектронном взаимодействии как функции электронной плотности. Это не позволяет учитывать мгновенные кулоновские взаимодействия между электронами. Данный эффект носит название электронной корреляции и приводит к изменению энергии, вызванной взаимодействием электронов. Для вычисления энергии корреляции необходимо при выборе базисного набора зайти в меню Options и указать параметр MP2. Поскольку геометрические параметры системы оптимизированы, то для оценки вклада энергии корреляции необходимо произвести расчет в одной точке Single Point. Значение энергии корреляции можно найти в строке состояния или в меню Properties.

Энергия протонирования есть разница между полной энергией иона гидроксония и молекулы воды. Рассчитаем полную энергию воды (тем же методом, что и в случае иона), определим длины связей и валентный угол. Перед расчетом необходимо указать правильный заряд молекулы и убрать процедуру расчета вклада энергии корреляции.

Затем рассчитайте полную энергию воды с учетом электронной корреляции.

Проведите вычисление энергии протонирования без и с учетом энергии корреляции электронов.

Содержание отчета работы №3

- наименование и цель работы;
- рисунки оптимизированных структур димеров или гетероядерных молекул с визуализированной водородной связью, полученных с использованием различных методов оптимизации;

- результаты вычисления энергии водородной связи, длины образования водородной связи;
- изображение оптимизированной молекулы иона гидроксония;
- результаты вычисления энергии протонирования без и с учетом электронной корреляции;
- выводы.

Порядок выполнения работы №4

1. Расчет характеристик молекулы вещества в водной среде.

Создайте модель молекулы вещества по заданию преподавателя средствами графической оболочки HyperChem.

Оптимизируйте геометрию молекулы полуэмпирическим квантово-химическим методом РМЗ.

Определите наибольшие размеры оптимизированной химической структуры. Для этого с помощью команды *Select*→*Atoms* и значка *Select* выделите поочередно три пары крайних атомов в трех взаимно перпендикулярных направлениях. В нижней части экрана при этом появляются расстояния между атомами (в Å), равные «габаритам» молекулы.

Вычислите минимально необходимые размеры водного бокса. Для этого прибавьте к соответствующим размерам молекулы по 10 Å (два слоя с противоположных сторон по 5 Å).

Задайте водный бокс. Для этого необходимо воспользоваться командой *Setup* → *Periodic box*. После открытия данного диалогового окна задают размеры периодических параметров водного бокса и минимальное расстояние между ближайшими молекулами воды и растворенным веществом 2.7 Å. Запишите получившиеся размеры водного бокса и количество молекул растворителя. При этом необходимо учитывать, что большое количество молекул воды приведет к увеличению времени расчета, поэтому необходимо придерживаться оптимального количества молекул в пределах от 40 до 80. Нажатием кнопки *Ок* программа автоматически создаст ячейку в виде прямоугольного параллелепипеда, поместив в центр молекулу вещества и заполнив остальное пространство молекулами воды.

Проведите оптимизацию геометрии системы «вода-молекула» полуэмпирическим методом РМЗ.

Сохраните как рисунок (с помощью *Edit* → *Copy Image*) структуру водного бокса с молекулой вещества внутри. Сохраните файл расчета (*File* → *Save as*).

Измерьте полную энергию E_1 взаимодействий в системе «вода-молекула» с помощью *Compute* → *Single Point* → *Properties*.

Выделите и удалите молекулу вещества. Измерьте энергию E_2 взаимодействий «вода-вода».

С помощью команды *Edit*→*Undo* восстановите полную систему «вода-молекула». Выделите молекулу, затем с помощью команды *Select*→*Complement Selection* выделите молекулы воды и удалите их.

Измерьте энергию E_3 внутримолекулярных взаимодействий в молекуле кислоты.

Вычислите энергию взаимодействия молекулы с водным окружением $E_4=E_1-E_2-E_3$.

Сделайте вывод об энергетической выгодности или невыгодности взаимодействий молекулы с водным окружением.

2. Расчет молекулярной динамики.

Молекулярная динамика позволяет провести моделирование теплового движения молекулярной системы во времени. В лабораторной работе предлагается оценить поведение системы молекула – растворитель в элементарном водном боксе.

Создайте или откройте сохраненную молекулярную систему молекула – растворитель. Для нахождения локального минимума энергии оптимизируйте геометрию системы методом молекулярной механики (ММ+). Зайдите в меню *Compute*, выберите *Molecular Dynamics* и задайте параметры моделирования (рис. 7).

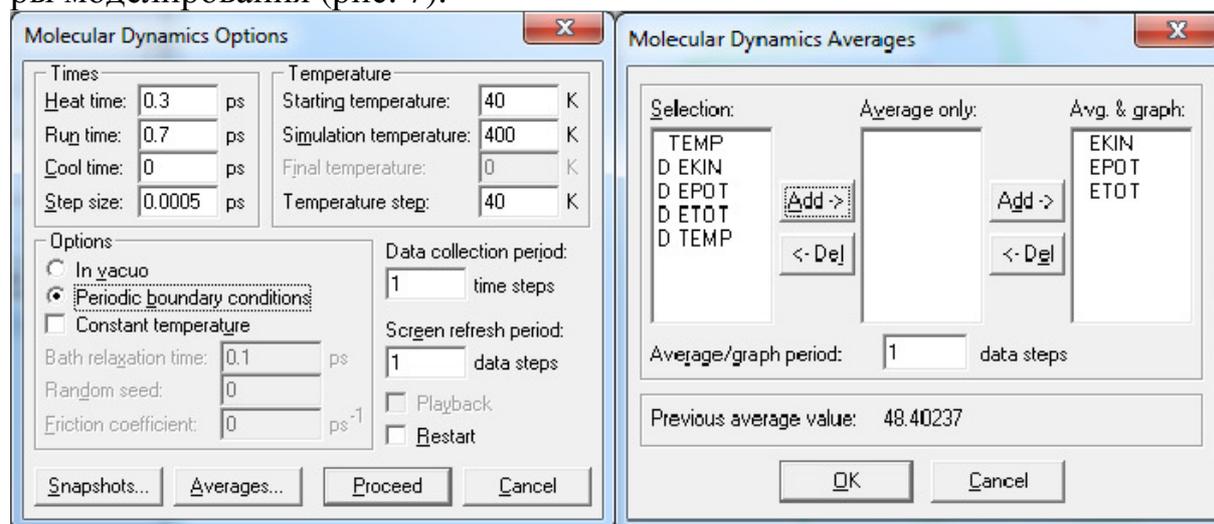


Рисунок 7 – Диалоговое окно задания параметров моделирования методом молекулярной динамики.

Моделирование системы проходит через три стадии Нагрев (Heat time), Время движения (Run time) и Охлаждение (Cool time). При этом эволюция системы наблюдается в диапазоне от пико до нано секунд. Задайте следующие временные этапы для системы: нагрев 0,3 пс, движение 0,7 пс, охлаждение 0 пс (или по заданию преподавателя) с шагом 0,0005 пс. Для заданных временных интервалов укажите начальную температуру (Starting temperature) 40 К, температуру симуляции (Simulation temperature) 400К, шаг изменения температуры (Step temperature) и конечную температуру

(Final temperature). Обратите внимание, что указанные здесь параметры являются типовыми и могут быть изменены по заданию преподавателя.

В области options укажите, что система находится в рамках граничных периодических условия (Periodic boundary conditions) и уберите параметр постоянной температуры (Constant temperature).

Зайдите в вкладку Averages (усреднения), задайте параметры усреднения и визуализации. Для этого выберите Ekin (кинетическая энергия), Epot (потенциальная энергия), Etot (полная энергия) и добавьте их с помощью кнопки Add в поле Avg and Graph (усреднение и построение графической зависимости). Т.о. задаете создание графиков зависимости полной, кинетической и потенциальной энергии от времени (или температуры).

Зайдите в меню Snapshots введите имя для сохранения файлов расчета, в результате будет сохранено три файла *.him (файл программы Nuprchem), *.snr (файл программы, содержащий скорости и координаты) и *.csv (файл с результатами расчета указанных параметров, можно открыть в excel).

Для начала расчета нажмите на кнопку Proceed. В процессе расчета появится окно визуализации, масштаб текущих графических зависимостей можно изменить кнопкой Rescale, по завершении расчета сохраните рисунок и нажмите кнопку Done. После нажатия кнопки Done окно с рисунок будет закрыто, что его открыть заново необходимо зайти в меню Molecular Dynamics установить параметр Playback и нажать Proceed. Это позволит быстро восстановить моделирование расчета.

Молекулярная динамика является действенным инструментом поиска энергетических минимумов системы. После проведения расчетов молекулярной динамики повторно оптимизируйте геометрию системы и сравните с первоначальной.

По данным молекулярной динамики (находятся в файле *.csv) постройте соответствующие графические зависимости.

Содержание отчета

- наименование и цель работы;
- оптимизированная пространственная структура молекулы вещества;
- структура водного бокса с молекулой внутри;
- результаты вычислений энергии взаимодействия молекулы с водным окружением полуэмпирическим методом и методом молекулярной механики;
- результаты моделирования молекулярной динамики системы молекула-растворитель;
- графические зависимости результатов моделирования;

- сравнение энергии взаимодействия системы молекула-растворитель до и после молекулярной динамики;
- выводы.

Контрольные вопросы и задания к лабораторным работам №3 и №4:

1. Дайте характеристику водородной связи.
2. Механизм образования водородных связей.
3. Воспроизведите порядок исследования образования и расчета энергии водородной связи в водно-молекулярном димере.
4. Процесс образования ионов гидроксония
5. Электронная корреляция.
6. Дайте характеристику водородной связи.
7. Раскройте роль водного окружения в стабилизации молекул растворенного вещества и их взаимодействиях. Какие взаимодействия называются гидрофильными, а какие – гидрофобными?
8. Опишите процедуру определения размеров водного бокса.
9. Метод Монте-Карло (МК).
10. Метод молекулярной динамики (МД).
11. Преимущества и недостатки методов МД и МК.

СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Барановский В.И. Квантовая механика и квантовая химия: учебное пособие. – М.: Академия, 2008. – 384 с.
2. Зеленцов С.В. Введение в современную квантовую химию: учебное пособие. – Нижний новгород: Изд-во ННГУ, 2006. – 128 с.
3. Математическое моделирование структуры соединений с помощью пакета программ HyperChem 7.5: учебно-методическое пособие / А.А.Резников, В.А.Шапошников. – Воронеж: ВГУ, 2006. – 44 с.
4. Кобзев Г.И. Применение неэмпирических и полуэмпирических методов в квантово-химических расчетах: учебное пособие. - Оренбург: ГОУ ОГУ, 2004. - 150 с.
5. Аминова Р.М. Основы современной квантовой химии: учеб. пособие. – Казань: Изд-во КГУ, 2004. – 106 с.
6. Кухтин Б.А., Лобко В.Н. Основы квантовой химии: учеб. пособие. – Владимир: Изд-во ВГУ, 2002. – 76 с.
7. Стромберг А.Г., Семченко Д.П. Физическая химия. – М.: Высшая школа, 2001. – 527 с.
8. Минкин В.И., Симкин Б.Я., Миняев Р.М. Теория строения молекул. – Ростов-на-Дону: Феникс, 1997. – 560 с.
9. Степанов Н.Ф. Квантовая механика и квантовая химия. – М.: Мир, 2001. – 519 с.
10. Грибов В.Д. Квантовая химия. – М.: Гардарики, 1999. – 387 с.
11. Бурштейн К.Я., Шорыгин П.П. Квантовохимические расчеты в органической химии и молекулярной спектроскопии. – М.: Наука, 1989. – 104 с.
12. Фларри Р. Квантовая химия. Введение.– М.: Мир, 1985. – 472 с.
13. Квантовохимические методы расчета молекул / Г.А.Щембелов, Ю.А.Устынюк, В.М.Мамаев и др. – М.: Химия, 1980. – 256 с.
14. Жидомиров Г.М., Багатурьянц А.А., Абронин И.А. Прикладная квантовая химия. Расчеты реакционной способности и механизмов химических реакций. – М.: Химия, 1979. – 296 с.
15. Соловьев М.Е., Соловьев М.М. Компьютерная химия. – М.: СОЛОН-Пресс, 2005. – 536 с.

Составители: Виктор Викторович Климов
Тамара Петровна Алейникова
Вячеслав Андреевич Козловцев

ОСНОВЫ КВАНТОВОХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

Методические указания к лабораторным работам, часть 1

Редактор

Темплан 2017 г., поз. №

Подписано в печать Формат 60×34 1/16. Бумага газетная.

Гарнитура Times. Печать офсетная. Усл. печ. л. 2. Уч.-изд. л.

Тираж 10 экз. Заказ

Волгоградский государственный технический университет
400131, Волгоград, пр. Ленина, 28, корп. 1.

РПК «Политехник» ВолгГТУ
400131, Волгоград, пр. Ленина, 28, корп. 7.