

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ

МОСКОВСКИЙ ИНЖЕНЕРНО-ФИЗИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ
(ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ)

Н.Н.Дегтяренко

**ОПИСАНИЕ ПРОГРАММНЫХ ПАКЕТОВ
ДЛЯ КВАНТОВЫХ РАСЧЕТОВ НАНОСИСТЕМ**

*Рекомендовано УМО «Ядерные физика и технологии»
в качестве учебного пособия для студентов
высших учебных заведений*

Москва 2008

УДК 004.4:[530.145:620.3](075)
ББК 32.973.26.-018.227+22.314я7+22.37я7
Д26

Дегтяренко Н.Н.

Описание программных пакетов для квантовых расчетов наносистем: *учебное пособие*. М.: МИФИ, 2008. – 180 с.

Данное учебное пособие необходимо для овладения студентами принципов и инструментов расчетов свойств наносистем, периодических кристаллических структур, в том числе для проведения нового лабораторного практикума «Компьютерное моделирование наносистем и сверхпроводников», вводимого для ряда групп факультета ЭТФ с 2008 года. Учебные курсы, поддерживаемые книгой «Введение в физику наноструктур», «Теоретическая сверхпроводимость», «Физика неидеальных кристаллов», «Квантовомеханические методы расчета свойств наносистем и ансамблей нанокластеров». Пособие рекомендовано для освоения студентами методов построения и моделирования свойств наноструктур и материалов. Конечной целью является подготовка студентов к работе в научных группах, начиная с четвертого курса.

Рецензент *д-р физ.-мат. наук, проф. О.В.Нагорнов*

Учебное пособие подготовлено в рамках Инновационной образовательной программы МИФИ

ISBN 978-5-7262-1075-9

© Московский инженерно-физический институт (государственный университет), 2008

Редактор Волвенкова Т.В.

Подписано в печать 10.12.2008. Формат 60х84 1/16
Печ. л. 11,25. Уч.-изд. л. 11,0. Тираж 150 экз. Изд. № 4/94

Заказ №

*Московский инженерно-физический институт
(государственный университет).*

115409, Москва, Каширское ш., 31.

Типография издательства «Троянт», г. Троицк

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение.....	7
Раздел 1. Комплекс квантово-механических расчетов «GAMESS»	9
1.1. Возможности комплекса	9
1.2. Описание интерфейса	10
1.3. Входной файл	11
1.4. Выходной файл	13
1.5. Интеграция Gamess с программой визуализации «ChemCraft»	17
1.6. Вычисление энергии методом Хартри-Фока	22
1.6.1. Блок \$CONTRL	22
1.6.2. Блок \$SYSTEM	24
1.6.3. Блок \$BASIS	24
1.6.4. Номенклатура базисных наборов	26
1.6.5. Основные переменные блока \$BASIS	29
1.6.6. Блок \$DATA	31
1.6.7. Симметрия	33
1.6.8. Блок \$GUESS	35
1.6.9. Блок \$SURF	36
1.6.10. Расчет колебательного спектра	37
1.7. Моделирование больших систем. Методы псевдопотенциала и полуэмпирики	39
1.8. Методы, учитывающие электронную корреляцию	42
1.8.1. Многоконфигурационное взаимодействие (CI, MCSCF)	43
1.8.2. Визуализация орбиталей «ChemCraft».....	51
1.8.3. Теория возмущений	52
1.9. Использование метода функционала плотности (DFT)	53
Раздел 2. Комплекс квантово-механических расчетов HyperChem	56
2.1. Возможности комплекса	56

2.2. Эмпирические методы расчета	58
2.2.1. Методы молекулярной механики	58
2.2.2. Диалоговое окно опций силового поля	61
2.3. Полуэмпирические методы расчета электронной структуры системы атомов	62
2.4. Неэмпирический (ab-initio) метод Хартри-Фока	72
2.5. Построение и изменение геометрических параметров систем	77
2.5.1. Построение биологических объектов	77
2.5.2. Работа с выделенными атомами (фрагментами)	79
2.5.3. Изображение водородных связей	80
2.5.4. Расчет характеристик системы в гидратной оболочке	80
2.5.5. Квантовые расчеты с предварительной оптимизацией методом молекулярной механики. Многомасштабное моделирование	83
2.6. Расчеты методом ab initio	83
2.7. Построение кривой сечения поверхности потенциальной энергии (ППЭ).....	85
2.8. Расчет колебательного спектра.....	87
2.9. Загрузка исследуемой наноструктуры из файла в программу.....	88
2.10. Настройка изображения	94
2.11. Пример редактирования модели нанотрубки	96
Раздел 3. Программный Комплекс Accelrys Materials Studio	103
3.1. Возможности комплекса	103
3.2. Интерфейс модуля CASTEP	110
3.2.1. Геометрическая структура и элементный состав системы	111
3.2.1.1. Кристаллическая решетка	112
3.2.1.2. Элементный состав системы	116

3.2.2. Общие параметры моделирования	119
3.2.2.1. Энергия системы	120
3.2.2.2. Оптимизация геометрии	120
3.2.2.3. Динамика	126
3.2.2.4. Упругие константы	129
3.2.3. Остальные общие параметры	132
3.2.3.1. Выбора точек в обратном К-пространстве	133
3.2.3.2. Базисы	134
3.2.4. Параметры сходимости итераций	137
3.2.5. Псевдопотенциалы	138
3.2.6. Моделирование дополнительных физических характеристик	139
3.2.6.1. Зонная структура	139
3.2.6.2. Параметры расчета зонной структуры	140
3.2.6.3. Плотность числа электронных состояний	142
3.2.6.4. Параметров расчета плотности состояний	143
3.2.6.5. Разность электронных плотностей	144
3.2.6.6. ЯМР (NMR)	145
3.2.6.7. Диалоговое окно параметров расчета ЯМР	147
3.2.6.8. Расчет других параметров системы	147
3.2.7. Визуализация и анализ результатов расчетов CASTEP .	148
3.3. Интерфейс модуля DMol3	148
3.3.1. Запуск модуля вычислений	149
3.3.1.1. Вкладка Setup	149
3.3.1.2. Оптимизация геометрии системы	152
3.3.1.3. Молекулярная динамика	154
3.3.1.4. Параметры термостата режима Динамика	156
3.3.1.5. Поиск промежуточных состояний системы	157
3.3.1.6. Оптимизация переходного состояния системы ...	159
3.3.1.7. Уточнение переходного состояния	161
3.3.2. Установка параметров расчета электронной подсистемы	163
3.3.3. Выбор параметров расчета	167
3.3.3.1. Установка параметров сходимости итерационного процесса	168

3.3.3.2. Параметры обратного k-пространства	169
3.3.3.3. Параметры пространственного ограничения молекулярных орбиталей	170
3.3.4. Расчет свойств оптимизированной геометрии системы	172
3.3.4.1. Зонная структура электронной подсистемы	172
3.3.4.2. Параметры расчета зонной структуры электронной подсистемы	173
3.3.4.3. Плотность числа электронных состояний	174
3.3.4.4. Параметры расчета плотности числа электронных состояний	176
3.3.4.5. Электронная плотность	177
3.3.4.6. Параметры пространственной сетки для расчета электронной плотности	178
3.3.5. Визуализация и анализ результатов расчетов модуля DMol3	178
Список литературы	180

ВВЕДЕНИЕ

По мере развития и распространения вычислительной техники, а также численных методов квантовой химии за последние 20 лет усилиями отдельных научных групп было разработано большое количество программ для моделирования многоатомных систем (молекул, кластеров, периодических структур). Длительность реализации одного программного пакета, содержащего несколько алгоритмов квантово-механических расчетов как общей применимости, так и специализированных, составляет в среднем несколько лет. Некоторая часть существующих программ (описание, исходный сайт) может быть найдена через российский сайт:
<http://www.chem.ac.ru/Chemistry/Soft/>.

Значительная часть программ является коммерческими продуктами, но можно найти пакеты, распространение которых производится по персональной подписке.

В последние годы значительно возросла необходимость моделирования наносистем, определения их свойств. Обычно число атомов, необходимое для моделирования наноструктур, больше, чем в молекулярных системах. Последний фактор, наряду с требованием рассмотрения наносистемы в квантово-механическом приближении, ставит жесткие требования к мощности используемых ЭВМ и возможностям программного пакета.

В данном учебном пособии рассмотрены возможности и основные приемы работы с программными пакетами «GAMESS», «HYPER CHEM», «ACCELRYN MATERIALS STUDIO». Эти пакеты развиваются в течение десятилетий и постоянно обновляются, используя последние достижения квантовой теории и развития алгоритмов.

Благодаря широкому разнообразию реализованных алгоритмов и простоте использования GAMESS является одной из самых популярных программ для теоретического исследования свойств химических систем. Также к его достоинствам можно отнести бесплатный доступ и тот факт, что основные программные модули GAMESS поддерживают параллельный режим счета как на многопроцессорных компьютерах, так и в кластерах рабочих станций.

Программный пакет «Hyper Chem» имеет большое число методов расчетов и удобный интерфейс для построения и визуализации результатов расчетов. Пакет весьма популярен в научной среде. Продукт является коммерческим, имеется возможность получения для временного использования.

«Accelrys Materials Studio» – программный пакет, воплощающий последние достижения в области моделирования материалов. Предоставляя богатые средства визуализации и удобный доступ к различным инструментам в области компьютерного моделирования веществ, Materials Studio создан для научных исследователей и разработчиков, которым нужен легко осваиваемый и одновременно мощный инструмент для точных задач моделирования. Materials Studio – единая рабочая среда, включающая большое многообразие модулей, отвечающих за различные постановки задач. Этот пакет позиционируется разработчиками как первый продукт для многомасштабных расчетов, в том числе для наносистем. Важным элементом пакета является также возможность моделирования периодических систем и поверхностей. Продукт является коммерческим.

РАЗДЕЛ 1

КОМПЛЕКС КВАНТОВО-МЕХАНИЧЕСКИХ РАСЧЕТОВ GAMESS

1.1. Возможности комплекса

Программный пакет Gamess (General Atomic and Molecular Electronic Structure System) предназначен для расчета физических характеристик наноструктур и описания механизмов химических реакций, например, таких как диссоциация и синтез. С этой целью в программе было реализовано множество алгоритмов для различных вычислительных методов квантовой химии, обладающих различной степенью точности и вычислительной нагрузкой, начиная от наиболее простых и быстрых полуэмпирических методов AM1 и PM3 до наиболее точных, но требующих больших вычислительных ресурсов MCQDPT и MP4-SPTQ. В версии 7.1.5 реализованы следующие алгоритмы.

1. Расчет энергии системы методами: RHF, UHF, ROHF, GVB, MCSCF.

2. Расчет энергии системы по теории возмущений: MP2, MP3, MP4 для однопериодических волновых функций (ВФ) и MP4-SPTQ... для многодетерминантных ВФ.

3. Расчет энергии полуэмпирическими методами MNDO, AM1 или PM3 в рамках однопериодического приближения.

4. Расчет физических характеристик наноструктур (энергия; дипольные, квадрупольные и октупольные моменты; электростатический потенциал; электрические полевые градиенты; электронную и спиновую плотности; анализ заселения АО по Малликену и Левдину; заселенности связей) с использованием вычисленной ВФ.

5. Оптимизация геометрии молекулярной системы.

6. Поиск седловых точек на поверхности потенциальной энергии.

7. Расчет Гесса энергии, вычисление с его помощью колебательных частот и интенсивностей инфракрасных (IR) спектров.

8. Поиск геометрического пути реакции между реагентами и реагентами.

9. Расчет вероятности радиационных переходов.

10. Учет вклада спин-орбитального взаимодействия ВФ.
11. Учет влияния электрических полей.
12. Вычисление линейной поляризации молекулы, а также первого и второго порядка гиперполяризации.
13. Расчет аналитических свойств нелинейной оптической поляризации для функций, полученных в рамках RHF.
14. Расчет влияния сольватной оболочки, используя следующие модели сольватных эффектов: effective fragment potentials (EFP); polarizable continuum model (PCM); self-consistent reaction field (SCRf).

1.2. Описание интерфейса

Управление программой происходит при помощи входного текстового файла, в котором записывается информация об исследуемом соединении и указывается, какие физические характеристики данного соединения должны быть вычислены, при помощи каких методов это должно быть сделано и с какой точностью.

В качестве имени входного файла допускается любая комбинация латинских символов. Расширение файла также может быть произвольным, но традиционно используется расширение INP. После создания входного файла с вычислительным заданием, необходимо запустить программу при помощи самостоятельно написанного стартового файла с расширением bat. Данный файл можно создать в любом текстовом редакторе, например notepad. Для этого необходимо набрать сам текст файла, а при сохранении в качестве расширения сохраняемого файла выбрать bat расширение.

Приведем примерный текст стартового файла **test.bat**:

```
del C:\Gamess\INPUT >nul
del C:\Gamess\Reshenie.out >nul
del C:\Gamess\PUNCH >nul
del C:\Gamess\AOINTS >nul
del C:\Gamess\CIINTS >nul
del C:\Gamess\CIVCTR >nul
del C:\Gamess\DICTNRY >nul
del C:\Gamess\MOINTS >nul
del C:\Gamess\WORK15 >nul
del C:\Gamess\WORK16 >nul
```

cls

COPY C:\Games\Zadanie.inp INPUT

C:\Games\PCGAMESS.EXE > C:\Games\Reshenie.out

Группа команд del удаляет рабочие файлы, оставшиеся от предыдущих запусков программы, находящейся в директории C:\Games. Это необходимо для корректной работы программы. Далее при помощи команды **COPY C:\Games\Zadanie.inp INPUT** происходит считывание вычислительного задания из файла Zadanie.inp.

Запуск программы производится командой

C:\Games\PCGAMESS.EXE > C:\Games\Reshenie.out.

В команде указано, что полученное решение должно быть записано в выходной файл Reshenie.out. Следует особо отметить, что директория нахождения входного и выходного файла вовсе не должна совпадать с директорией Games, это могут быть три различные директории. Выходной файл представляет собой текстовый файл, в качестве имени которого допускается любая комбинация латинских символов, расширение также может быть произвольным, но традиционно используется расширение OUT. Для облегчения анализа полученного решения используются программы-визуализаторы, например, ChemCraft.

1.3. Входной файл

Входной файл состоит из блоков с командами. В нем каждый блок отвечает за определенные функции вычислительного алгоритма, а также за сам выбор алгоритма решения из уже реализованных в программе вариантов.

Внутри блока находится строго определенное количество переменных, при срабатывании блока происходит считывание всех значений переменных, и все переменные оказывают влияние на ход решения. Однако зачастую большинство переменных из запуска в запуск используют одни и те же значения и поэтому, чтобы не загромождать ненужной информацией входной файл, практически все переменные имеют значения, используемые по умолчанию. Пусть, например, блок состоит из двадцати переменных и нам нужно сменить значения, используемые по умолчанию, на необхо-

димые только у трех из них. Можно ограничиться указанием в теле блока только трех этих переменных с необходимыми значениями, все неуказанные переменные при активации блока будут иметь значения, используемые по умолчанию. Это значительно упрощает написание вычислительных заданий, но всегда нужно помнить о неуказанных в теле блока переменных и их значениях. Наряду с переменными по умолчанию могут использоваться и целые блоки, в этом случае в неуказном, но активном блоке все переменные будут иметь значения, используемые по умолчанию.

Иногда предлагаемые программой значения переменных могут не сочетаться с уже указанными и оказывать негативное влияние на ход решения, поэтому всегда перед первым запуском необходимо проверять значения всех переменных во всех активных блоках.

Каждый блок имеет структуру:

Симя_блока ... <переменная>=<значение>... \$END, положение начала блока строго определено, это второй символ в строке. В качестве первого символа в строке может быть только < ! >, данный символ превращает все стоящие после него символы в комментарий. Кроме того в программе присутствует механизм поэтапного подключения блоков. Использование определенного значения определенной переменной влечет за собой активацию дополнительного блока. Например, если в блоке \$CONTRL переменной SCFTYP присвоить значение MCSCF, то это приведет к активации блока \$MCSCF. В нем присутствует переменная CISTEP, которая может иметь значения GUGA или ALDET, использование одного из этих значений приводит к активации нового блока \$DRT или \$DET соответственно. Таким образом, мы имеем, целую цепочку поэтапной активации блоков \$CONTRL→\$MCSCF→\$DRT или \$DET.

Все используемые в программе Gamess блоки со всеми значениями и комментариями к ним приведены в файле Input.doc (см. электронную версию на англ. языке). В документации присутствует файл Refs.doc (см. электронную версию на англ. языке) с описанием работы реализованных в программе вычислительных алгоритмов, а также приведены примеры готовых к запуску входных файлов. Остановимся на изучении работы программы на конкретных примерах.

Приведем пример входного файла, в котором записано задание для вычисления энергии системы из двух атомов углерода, находящихся на расстоянии 2 А. Система имеет мультиплетность $M = 3$, используемый базис – N31.

Стартовый файл **Zadanie.inp**, отвечающий этим условиям, имеет вид:

```
$CONTRL RUNTYP=ENERGY SCFTYP=UHF MULT=3 $END
$GUESS GUESS=HUCKEL $END
$BASIS GBASIS=N31 NGAUSS=6 DIFFSP=.FALSE. $END
$DATA
Energy Carbon 2
C1
Carbon 6.0 0.0 0.0 0.0
Carbon 6.0 2.0 0.0 0.0
$END
```

Как видно из этого примера, значения переменных в Gamess могут числовыми (3), символьными (HUCKEL) и логическими (.true. или .false.). Часто логические значения .true. , .false. заменяют укороченными .T., .F.

Следует отметить, что для запуска необходимо знание структуры блоков \$CONTRL, \$GUESS, \$BASIS, \$DATA, описание которых дано в главе **Вычисление Энергии методом Хартри-Фока**

1.4. Выходной файл

Запустив Gamess при помощи стартового файла **Test.bat** с вышенеписанным заданием, получим выходной файл **Reshenie.out** с результатами вычислений. Сам файл приводить не будем из-за его большой величины. Укажем основные структурные группы, на которые делится выходной файл:

- 1) подготовительная часть;
- 2) процедура самосогласования решения;
- 3) оптимизированные молекулярные орбитали;
- 4) энергетические характеристики системы;
- 5) физические характеристики системы.

Подготовительная часть – от начала файла до выражения **UHF SCF CALCULATION**. Здесь содержится информация о задании (копируется часть входного файла), используемом базисном наборе с указанием показателей экспонент и коэффициентов сжатия (см. раздел «**Вычисление энергии методом Хартри-Фока**»), значения всех переменных во всех активных блоках.

Процедура самосогласования решения. Total Energy – полная энергия системы, показатели E Change (приращение по энергии на i-ом шаге) и Density Change (относительное изменение плотности) выполняют функцию контроля сходимости решения.

В ряде случаев полезно следить за процедурой самосогласования решения при помощи файловых диспетчеров (программа FAR). Это позволяет на ранней стадии заметить заикливание и раскачку процесса оптимизации самосогласования. В этом случае во избежание потери времени рекомендуется прервать работу Gamess и перезапустить программу с видеоизмененным заданием.

```

                                UHF SCF CALCULATION

-----
NUCLEAR ENERGY =      9.5251904863
MAXIT = 30  NPUNCH= 2  MULT= 3
EXTRAP=T  DAMP=F  SHIFT=F  RSTRCT=F  DIIS=T  SOSCF=F
DENSITY CONV= 1.00E-05
MEMORY REQUIRED FOR UHF/ROHF STEP= 13020 WORDS.

ITER EX TOTAL ENERGY  E CHANGE  DENSITY CHANGE  DIIS ERROR
1 0 -75.129177086 -75.129177086  0.302383971  0.559803535
   * * *  INITIATING DIIS PROCEDURE  * * *
2 1 -75.281985999 -0.152808913  0.036319146  0.063319277
3 2 -75.290049537 -0.008063538  0.015412479  0.018271318
4 3 -75.290975224 -0.000925687  0.002802687  0.002089878
5 4 -75.290983671 -0.000008447  0.000702164  0.000490408
6 5 -75.290984202 -0.000000530  0.000326228  0.000153668
7 6 -75.290984311 -0.000000109  0.000086990  0.000049348
8 7 -75.290984321 -0.000000010  0.000015880  0.000012506
9 8 -75.290984321 -0.000000001  0.000001924  0.000001321
10 9 -75.290984321  0.000000000  0.000000413  0.000000332

```

Оптимизированные молекулярные орбитали, полученные в результате самосогласования решения.

При перечислении орбитали располагаются в порядке возрастания энергии. Заметим, что энергия занятых орбиталей всегда меньше энергии незанятых (виртуальных), которая в принципе не имеет ни какого смысла, так как виртуальные орбитали напрямую не участвуют в процессе самосогласования решения.

Само перечисление орбиталей происходит следующим образом (вначале идет перечисление всех альфа-орбиталей, затем бета).

По строкам:

- 1) порядковый номер;
- 2) энергия;
- 3) симметрия.

Начиная с четвертой строки и пятого столбца, идет перечисление коэффициентов разложения орбитали по использованному при вычислении базису.

По столбцам, начиная слева:

- 1) номер строки;
- 2) химический элемент ядра;
- 3) порядковый номер ядра, на котором центрирована функция;
- 4) тип базисной функции (более подробно в главе Вычисление энергии методом Хартри-Фока).

```

----- ALPHA SET -----
-----
EIGENVECTORS
-----
          1      2      3      4      5
        -11.4224 -11.4220 -0.9176 -0.7183 -0.3890
          A      A      A      A      A
1 C 1 S 0.704581 0.704699 -0.152005 0.164691 0.041621
2 C 1 S 0.014191 0.014810 0.315719 -0.356667 -0.103250
3 C 1 X 0.001458 0.001197 0.083046 0.075300 0.410793
4 C 1 Y 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000
5 C 1 Z 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000
6 C 1 S -0.003210 -0.006294 0.348753 -0.459183 -0.168979
7 C 1 X -0.000594 -0.002458 0.046706 0.018324 0.299624
8 C 1 Y 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000
9 C 1 Z 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000
10 C 2 S 0.704581 -0.704699 -0.152005 -0.164691 0.041621
11 C 2 S 0.014191 -0.014810 0.315719 0.356667 -0.103250
-----

```

Рассчитанные Энергетические характеристики системы
в выходном файле представлены в блоке:

```
-----  
properties for the UHF density  
-----  
  
-----  
ENERGY COMPONENTS  
-----  
  
WAVEFUNCTION NORMALIZATION = 1.0000000000  
  
ONE ELECTRON ENERGY = -119.4501956335  
TWO ELECTRON ENERGY = 34.6340208258  
NUCLEAR REPULSION ENERGY = 9.5251904863  
  
-----  
TOTAL ENERGY = -75.2909843214  
  
ELECTRON-ELECTRON POTENTIAL ENERGY = 34.6340208258  
NUCLEUS-ELECTRON POTENTIAL ENERGY = -194.1502414459  
NUCLEUS-NUCLEUS POTENTIAL ENERGY = 9.5251904863  
  
-----  
TOTAL POTENTIAL ENERGY = -149.9910301338  
TOTAL KINETIC ENERGY = 74.7000458124  
VIRIAL RATIO (V/T) = 2.0079108186
```

Где:

WAVEFUNCTION NORMALIZATION – нормировка волновой функции;

ONE ELECTRON ENERGY – одноэлектронный вклад в энергию системы;

TWO ELECTRON ENERGY – двухэлектронный вклад в энергию системы;

NUCLEAR REPULSION ENERGY – энергия взаимодействия ядер атомов друг с другом;

TOTAL ENERGY – энергия системы;

ELECTRON-ELECTRON POTENTIAL ENERGY – потенциальная энергия взаимодействия электронов друг с другом;

NUCLEUS-ELECTRON POTENTIAL ENERGY – потенциальная энергия взаимодействия электронов с ядрами атомов;

NUCLEUS-NUCLEUS POTENTIAL ENERGY – потенциальная энергия взаимодействия ядер атомов друг с другом;

TOTAL POTENTIAL ENERGY – полная потенциальная энергия системы;

TOTAL KINETIC ENERGY – полная кинетическая энергия системы;

VIRIAL RATIO (V/T) – соотношение между потенциальной V и кинетической энергиями T системы, т.е. проверка теоремы о вириале (соотношения $V + 2*T = 0$). чем ближе отношение V/T к 2.0, тем точнее решение.

Рассчитанные значения **Физических характеристик системы** представлены в последующей группе. Содержание данной группы зависит от задания, в нашем случае происходит анализ населенностей по Малликену (Mulliken), спиновой плотности, порядка связей, электростатических моментов.

Практическое задание 1.1

1. Создать стартовый и входной файл, приведенный выше.
2. Запустить Gamess и изучить выходной файл, найти описанные выше группы данных.

1.5. Интеграция GAMESS с программой визуализации «CHEMCRAFT»

Представленная выше структура выходного файла крайне сложна для восприятия, так как она дана в виде текстовой информации, и большая часть информации не доступна для восприятия. Для устранения этого недостатка Gamess была разработана программа ChemCraft

Программа ChemCraft предназначена для визуализации результатов квантово-механических расчетов, проведенных в таких пакетах, как GAMESS, HyperChem, Gaussian и др. В частности, имеется возможность визуализации следующих данных:

- геометрической структуры системы (положение атомов и связей между ними), рис. 1.1;

- порядка связей (включая водородные связи);
- величины и направления градиента по энергии для каждого атома системы;
- атомных характеристик: населенности и заряда ядер по Малликену (Mulliken), спиновой плотности, валентности; (данные величины представляются в виде подписей к соответствующим атомам);
- молекулярных орбиталей; (визуализация при помощи изоповерхностей определенного значения);
- частоты и направления колебательных мод системы, а также визуализации самих колебаний с заданной амплитудой колебаний;
- дипольного момента системы.

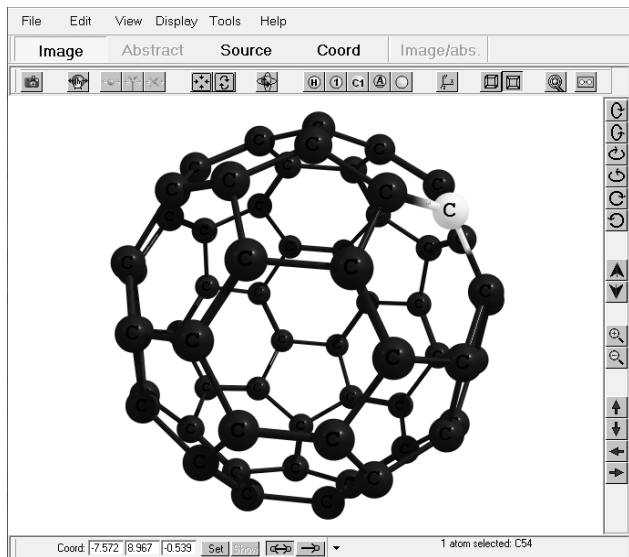



Рис. 1.1. Поле визуализации программы ChemCraft. Расчет оптимизированной конфигурации структуры фуллера C₆₀ с помощью программы Gamess

Не будем подробно описывать ChemCraft, приведем описание лишь основных инструментов.

На правой вертикальной панели (рис.1.2) расположены кнопки вращения «камеры» в трех плоскостях, увеличения и уменьшения масштаба изображения, перемещения вдоль трех перпендикулярных направлениях находятся в левой части окна. (*Совет: плавное перемещение, вращение, изменение масштаба достигаются удерживанием клавиши **Shift** во время операции.*)



Рис. 1.2. Инструменты изменения геометрии изображения

Выделение атомов производится одиночным кликом мыши по атому. При выделении двух соседних атомов выделяется соединяющая их связь, для трех атомов – торсионный угол, для четырех – двугранный угол. Управление выделенным фрагментом производится при помощи специальной панели инструментов (рис.1.3). На панели, приведенной ниже, показаны результаты выделения двух соседних атомов углерода с порядковыми номерами 16 и 17. Расстояние между атомами – 1.38813 Å. Данную величину можно изменить, вписав в окно новое значение и нажав кнопку Set. Изменение можно произвести двумя способами. В случае нажатия кнопки  оба выделенных атома сместятся на одинаковое расстояние в противоположные направления, в противном случае произойдет смещение второго атома по направлению к первому. Кнопка Show служит для отображения геометрической характеристики на структуре в основном окне.

Аналогично происходит изменение координат одного атома, торсионных и двугранных углов. Образовать или разорвать связь можно выделением двух атомов и нажатием **Ctrl+B**.

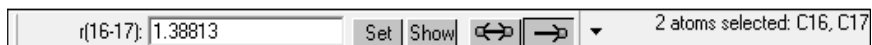



Рис. 1.3. Панель изменения геометрических параметров структуры

Верхняя панель инструментов содержит: кнопки создания  снимков системы, центрирования системы, выбора оптимального ракурса изображения, размещения меток на ядрах, ото-

бражения системы координат, а также кнопки управления перемещением выделенного фрагмента при помощи мыши. Чтобы перейти в этот режим, следует выделить необходимые атомы, зажать кнопку и выбрать один из трех вариантов: перемещение одного атома, перемещение фрагмента или всей молекулы.

Выше панели инструментов управления изображением находится меню режимов ChemCraft. По умолчанию всегда при запуске активизируется режим **Image**, однако в случае OUT файлов Gamess доступны и другие режимы: **Source** – режим текстового редактора OUT файла и **Coord** – режим представления таблицы координат всех атомов.

Центральная панель инструментов: File, Edit, View... остается на самостоятельное изучение читателю. Отметим лишь два полезных инструмента: добавление атомов и создание входных файлов.

Добавление атомов происходит при помощи специального меню, выполненного в виде таблицы Менделеева, которое вызывается комбинацией клавиш Ctrl+A или из центрального меню: Edit->Add atom. Чтобы добавить атом, необходимо выбрать нужный химический элемент и затем в нужной части главного окна «кликнуть» левой клавишей мышки.

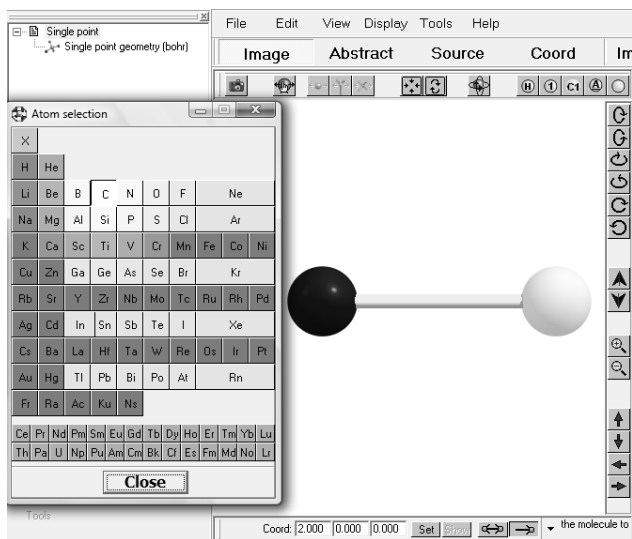


Рис. 1.4. Инструменты добавления атомов в состав структуры

Добавить атом или же целую группу атомов можно путем добавления нужных строк в таблице координат атомов в режиме **Coord**. Удаление атома происходит путем его выделения и нажатия клавиши **Del**.

ChemCraft содержит форму для быстрого создания разделов файлов ввода (*.inp) для пакета расчетов GAMESS с нестандартными базами. Форма создания входного файла вызывается из центрального меню: Tools→ Create section for input file→Gamess US.

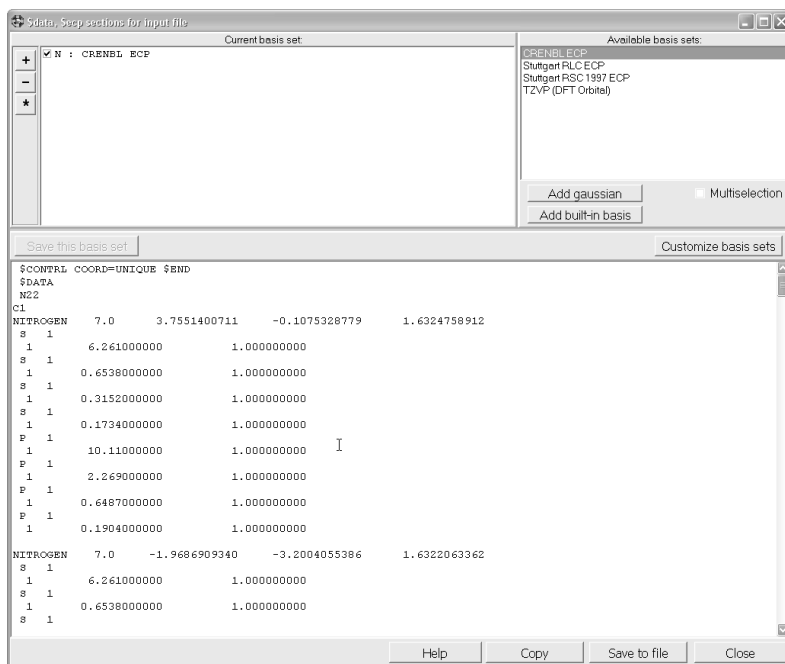


Рис. 1.5. Создание входного файла для расчетов в пакете Gamess

Данный инструмент программы Semcraft создает только группы \$DATA и \$ECP входного файла, т. е. полученный входной файл не годится для немедленного использования и нуждается в командных группах задания.

Здесь приведены лишь основные инструменты ChemCraft, ниже еще будем возвращаться к описанию отдельных инструментов ChemCraft в рамках изучаемых блоков и режимов Gamess.

Практическое задание 1.2

1. Открыть выходной файл **Reshenie.out**, полученный в предыдущей главе и изменить расстояние между двумя атомами углерода.

2. Добавить в систему два атома углерода и образовать из четырех атомов квадрат со стороной 1.3 А.

3. Создать входной файл для данной системы.

4. Вычислить энергию молекулы C_4 при следующих значениях мультиплетности $M = 1, 3, 5, 7$.

(Подсказка: необходимо произвести объединение информации, находящейся во входном файле, созданном при помощи формы и в примере, приведенном выше; за мультиплетность отвечает переменная MULT).

5. Найти мультиплетность, которой соответствует наименьшая энергия системы.

1.6. Вычисление энергии методом Хартри-Фока

Как указывалось выше, в Gamess существуют несколько основных блоков, знание которых обеспечивает возможность работы на начальном уровне. Это блоки \$CONTRL, \$GUESS, \$DATA, \$SYSTEM, \$BASIS. Приведем описание каждого из блоков.

Примечание: подчеркнутые значения переменных соответствуют значениям, используемым по умолчанию. В данном разделе приведены не все возможные значения переменных, часть значений, связанная с активацией других блоков и более сложными вычислениями, будет дана ниже, а часть значений не будет приведена вообще, чтобы не загромождать текст. Практически всю информацию можно найти в информационных файлах, прилагаемых к Gamess.

1.6.1. Блок \$CONTRL

RUNTP – указывает тип расчета. При любом выборе будут вычисляться энергия и волновые функции системы.

RUNTYP=ENERGY – проводится расчет энергии при заданной конфигурации системы.

=GRADIENT – дополнительно вычисляются: градиенты энергии по координатным осям в точках расположения атомов.

=OPTIMIZE – оптимизируется геометрия системы из принципа минимума полной энергии системы.

Параметры оптимизации и уровень сходимости решения указываются в блоке \$STATPT, в большинстве случаев данный блок можно не указывать (по умолчанию). Необходимость его использования возникает в случае отсутствия или неправильной сходимости оптимизации.

=SURFACE – исследуется потенциальная поверхность системы, для этого вычисляются энергии системы вдоль заданного вектора(ов) с заданным шагом, полученные данные записываются в виде одного или двумерного массива в зависимости от количества заданных векторов. При использовании значения SURFACE необходимо обязательно вводить блок \$SURF.

SCFTYP – выбирает один из алгоритмов расчета волновой функции в рамках самосогласованного поля (далее SCF).

SCFTYP=RHF – ограниченный метод Хартри-Фока, однодерминантный вариант SCF для систем закрытой оболочкой (мультиплетность системы равна единице).

=ROHF – ограниченный метод Хартри-Фока, однодерминантный вариант SCF для систем с закрытой и открытой оболочкой (произвольная мультиплетность).

=UHF – неограниченный метод Хартри-Фока, однодерминантный вариант SCF для систем закрытой или открытой оболочкой (произвольная мультиплетность).

Метод UHF лучше описывает системы с открытой оболочкой, чем ROHF, поэтому для них он является методом, используемым по умолчанию.

EXETYP – тип обработки задания.

EXETYP=RUN – запускает в работу записанное задание

=CHECK – происходит проверка задания на логические ошибки и размер отведенной памяти (*очень полезно при отладке новых заданий*).

UNITS – тип используемых единиц длины.

=ANGS – ангстремы (10^{-10} м)

=**BOHR** – боровский радиус. (0.529×10^{-10} м).

MULT – мультиплетность системы, определяемая выражением: $M = N_\alpha - N_\beta + 1$, где N_α и N_β – числа α и β орбиталей соответственно.

=**1**, 2,3,4...

ICHARG – кулоновский заряд системы, измеряемый в элементарных зарядах.

=**0**, ± 1 , ± 2 ...

FSTINT=.TRUE., **GENCON=.T.** – эти логические переменные включают современные алгоритмы вычисления интегралов и обработки матричных массивов.

1.6.2. Блок \$SYSTEM

Этот блок отвечает за управление аппаратными настройками.

TIMLIM – максимальное время обработки задания в минутах.

=**600** (по умолчанию).

MWORDS – объем памяти, отводимый под вычисления. Единица измерения равна 8000000 byte.

NOJAC – указывает максимальный размер матрицы, которая может быть диагонализирована по методу Якоби. Диагонализация матрицы большего размера проводится другими методами.

1.6.3. Блок \$BASIS

Данный блок отвечает за выбор базисного набора атомных орбиталей (АО), по которому будет производиться разложение молекулярных орбиталей (МО)

Gamess допускает использование стандартных (сохраненных в программе базисных наборов), сторонних базисных наборов (взятых из библиотек) или сконструированных самостоятельно при помощи блока \$ **TRUDGE**.

Приближение МО ЛКАО состоит в аппроксимации МО суммой АО, центрированных на каждом ядре. Угловые части АО хорошо известны – это угловые гармоники. Рассмотрим аналитические приближения к радиальным частям АО: именно они обычно называются базисом. В принципе, в качестве базисного набора

можно использовать любые функции, которые в достаточной степени охватывают пространство электронного распределения. Очевидный выбор – приближение к радиальной составляющей точной водородоподобной АО, известное как орбиталь слейтеровского типа (СТО или ОСТ).

В сферических координатах ОСТ имеют вид:

$$\psi_i(\zeta, n, l, m, r, \theta, \varphi) = Nr^{n^*-1} e^{-\zeta r} Y_{lm}(\theta, \varphi), \quad (1.1)$$

где N – нормировочный множитель, ζ – орбитальная экспонента, Y_{lm} – сферическая гармоника, n , l и m – квантовые числа: главное, орбитальное и магнитное соответственно. К сожалению, для ОСТ не существует быстрых алгоритмов вычислений необходимых двухцентровых кулоновских и обменных интегралов. Вычисление этих интегралов очень упрощается при использовании в качестве базисных функций орбиталей гауссового типа (ГТО или ОГТ).

Базисные функции ОГТ в координатах x , y , и z имеют вид

$$G(a, l, m, n, x, y, z) = Ne^{-ar^2} x^l y^m z^n, \quad (1.2)$$

где N – нормировочный множитель, a – орбитальный показатель, $r^2 = x^2 + y^2 + z^2$, n , l и m не являются обычными квантовыми числами, а определяют угловую часть функции в декартовых координатах. Сумма этих чисел ($l + m + n$) аналогична угловому квантовому числу для атомов и используется, чтобы обозначать функции s-типа ($l = 0$), p-типа ($l = 1$), d-типа ($l = 2$), f-типа ($l = 3$), и т.д. Следует подчеркнуть, что эти обозначения не имеют полной аналогии с квантовыми числами атомных систем.

Самые первые базисные наборы были построены из ОГТ так, чтобы лучше всего описывать ОСТ. Сейчас базисные наборы строят из линейных комбинаций ОГТ и из сгруппированных (контрактированных) ОГТ (CGTO или COГТ): $g = \sum a_i G_i$. Термин «группировка» (контракция, сжатие) означает, что функция g используется как базисная функция, т.е. $MO = \sum c_i g_i$. Каждая СОГТ имеет свои собственные фиксированные коэффициенты и экспоненциальные множители. Отметим, что СОГТ обычно не являются атомными орбиталями, и во многих случаях они вовсе не похожи на орбитали изолированных атомов. Форма ОСТ легко аппроксимируется суммой ОГТ с различными экспонентами и коэффициентами.

1.6.4. Номенклатура базисных наборов

Различают два класса базисных наборов: Даннинга и Попла.

В номенклатуре Данинга **минимальный базисный** набор включает только одну функцию на пару электронов остова и одну функцию на каждую валентную атомную орбиталь в основном состоянии. Фактически, он всегда включает все орбитали частично занятых подоболочек и валентных функций p -типа для элементов первых 2 групп периодической системы: $1s$, $2s$, $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$. Минимальный базисный набор называют также одноэкспоненциальным или единичным зета-набором (SZ, где Z означает экспоненциальный множитель).

Расширенный базисный набор. Чтобы добиться лучшего описания, используют большее количество функций на одну орбиталь: две, три и т.д. и обозначают соответственно: двух- (дубль-зета – DZ), трехэкспоненциальный (TZ) и т.д. базисы.

При образовании химической связи валентные орбитали атомов более подвержены воздействию других атомов, чем внутренние (остовные) орбитали. Для их описания требуется большее количество базисных функций. Соответствующие базисные наборы называются расщепленно-валентными (SV). Это не значит, что валентные орбитали включают большее количество примитивов. С другой стороны, орбитали остова часто представляют собой длинные СОГТ, состоящие из многих примитивов, поскольку требуется обеспечить граничные условия на ядре для функции s -типа (см. выше).

Поляризационные и диффузные наборы. При описании химической связи наборы базисных функций СОГТ, полученные из атомных расчетов по Хартри-Фоку, часто дополняются другими функциями. Они также должны быть включены во все вычисления корреляционных поправок. Наиболее популярны поляризационные и диффузные функции. Поляризационные функции имеют более высокие значения l , чем в занятой атомной орбитали для соответствующего атома. Базисные наборы также часто дополняют так называемыми диффузными функциями, которые важны для правильного описания анионов и слабых связей (например, водородных связей), для вычислений дипольного момента, поляризуемости, и т.д. Это гауссовы функции с очень маленькими экспонента-

ми, медленно спадающие с расстоянием от ядра. Диффузный гауссиан имеет обычно *s*- и *p*-тип, однако иногда используются и другие диффузные функции.

«Зета» терминология применяется и для поляризационных функций. Так, DZP означает двухэкспоненциальный базис плюс поляризационные функции, TZP – трехэкспоненциальный базис плюс поляризация, и т.д. Иногда число функций поляризации обозначается как TZDP или TZ2P, TZ + 2P: *тройной зета базис плюс двойная поляризация*. Буква V обозначает расщепление валентных базисных наборов, например, DZV представляют базисные наборы только с одним сжатием для внутренних орбиталей, и два сжатия – для валентных орбиталей.

Номенклатура Попла. В этом подходе структура базисного набора дается для целой молекулы, а не для отдельных атомов (см. табл.1.1). Эти обозначения подчеркивают также расщепленный валентный (SV) характер этих наборов. Символы n - ijG или n - $ijkG$ (например, 6-311G) расшифровываются так: n – число примитивов для внутренних оболочек; ij или ijk – число примитивов для СОГТ в валентных оболочках. Символы ij описывают валентные DZ наборы, ijk – валентные TZ наборы.

Вообще, в базисных наборах, полученных группой Попла, s и p сжатия, принадлежащие к той же самой «электронной оболочке» (то есть соответствующие формально одному и тому же главному квантовому числу n), оказываются свернутыми в sp -функции. В этом случае число примитивов s -типа и p -типа одинаково, и они имеют одинаковые экспоненты. Однако коэффициенты для s - и p -типа сжатий различны.

Базисные наборы Попла могут также быть расширены за счет включения поляризационных функций d -типа только для неводородных атомов (n - ijG^* или n - $ijkG^*$) или p -функциями для атомов водорода (n - ijG^{**} или n - $ijkG^{**}$). Например, для молекулы метана используется набор 4-31G*, что отражает следующее расщепление (431,31,1) / (31) или (8s, 4p, 1d/4s) / [3s, 2p, 1d/2s]. Для молекулы HCN используется базис 6-311G**, который включает следующие СОГТ: (6311,311,1) / (311,1) или (11s, 5p, 1d/5s, 1p) / [4s, 3p, 1d/3s, 1p].

При введении диффузных функций используются следующие обозначения: n - $ij+G$, или n - $ijk+G$. Это означает, что добавлен

один диффузный гауссиан s -типа и p -типа к стандартному базисному набору для тяжелых атомов. В этом случае s - и p - функции имеют те же самые экспоненты. Базисы $N-ij ++ G$, или $n-ijk ++ G$ получены добавлением одного диффузного гауссиана s -типа и p -типа для тяжелых атомов и диффузного гауссиана 1 s -типа для водорода.

Таблица 1.1.

Некоторые рекомендуемые базисные наборы Попла

Базисный набор	Описание	Число базисных функций.	
		Неводородные атомы	/ водород
6-31G*	Добавлены поляризационные функции для неводородных атомов. Используется в большинстве расчетов систем средней сложности. (Включает 6 компонентов функций d -типа.)	15	2
6-31G**	Добавлены также поляризационные функции водородов. Используется в случае, когда участие водородных атомов важно (пример - вычисление энергий связи) и для окончательных, точных вычислений энергии.	15	5
6-31+G*	Добавлены диффузные функции. Важно для систем с ионными парами, анионов, возбужденных состояний.	19	2
6-31+G**	Добавлены p -функции водорода. Используются, когда нельзя применить 6-31G(d,p) и необходимы диффузные функции.	19	5
6-311+G**	Трехэкспоненциальный базисный набор. Добавлены валентные функции (по три s - и p - функции) к 6-31+G(d,p). (Используются пять чистых d -функций)	22	6

1.6.5. Основные переменные блока \$BASIS

GBASIS – выбор базисного набора из наборов, имеющих в программе Gamess.

= **N31** – базисный набор Попла, применимость которого зависит от используемых в системе химических элементов и значения переменной **NGAUSS**, может использоваться для элементов: *H-Ne, P-Cl* (**NGAUSS**=4), *H-He, C-F* (**NGAUSS**=5), *H-Ar* (**NGAUSS**=6).

= **N311** – попловский N-311G базисный набор, может использоваться для элементов: *H-Ne*, (**NGAUSS**=6), для элементов *Na-Ar* при выборе значения переменной **GBASIS**=**N311** используется базисный набор *MC*.

= **DZV** – «double zeta valence» базисный набор, может использоваться для соединений: *H, Li, Be-Ne, Al-Cl, K-Ca, Ga-Kr*.

= **TZV** – «triple zeta valence» базисный набор, может использоваться для соединений: *H, Li, Be-Ne, Na-Ar, K-Ca, Sc-Zn*.

= **MC** – McLean/Chandler «triple split» базисный набор, может использоваться для соединений: *H-Ne, Na-Ar*.

NGAUSS – число гауссианов, используемых в базисном наборе. Этот параметр используется только для наборов **N31** или **N311**.

=6.

NPFUNC – количество дополнительных поляризационных р-функций добавляемых к базисному набору для элементов H-He.

=0, 1, 2, 3.

NDFUNC – количество дополнительных поляризационных d-функций, добавляемых к базисному набору для элементов, начиная с *Li*. Исключением является базис **HW**, для которого дополнительные поляризационные функции используются для элементов, начиная с *Na*.

=0, 1, 2, 3.

NFFUNC – количество дополнительных поляризационных f-функций, добавляемых к базисному набору для элементов *Li-Cl*.

=0, 1.

DIFFSF – наличие дополнительных s и p диффузных функций в базисном наборе для элементов *Li-F, Na-Cl, Ga-Br, In-I, Tl-At*.

=.True., .False.

DIFFS – наличие дополнительной s диффузной функций в базисном наборе для водорода.

=.True., .False.

Как говорилось ранее, Gamess допускает использование сторонних базисных наборов. При этом необходимо: во-первых, убедиться в том, что блок \$BASIS отсутствует или неактивен. Это необходимо для предотвращения конфликтов в программе. Во-вторых, в блоке \$DATA после каждого атома записать базис АО, приписываемый данному атому. Ниже приведен пример стартового файла с использованием базиса SV (Dunning-Hay).

Разберем синтаксис записи базисного набора на примере одной из функций приведенного базиса.

```
P 3
1 1.48800000 0.03877000
2 0.26670000 0.23625700
3 0.07201000 0.83044800
```

Первый символ в первой строке указывает на вид функции, он может быть следующих типов: S, P, D, F, G. Этим обозначениям соответствуют значения механического момента $l = 0, 1, 2, 3, 4$. Употребляется также обозначение L типа – сумма S и P функций с одинаковым экспоненциальным показателем. Число, следующее за типом функции, указывает количество ОГТ, входящих в контрактную функцию. Строки со второй по четвертую описывают характеристики ОГТ, входящих в состав контрактной функции. В каждой строке первое число – порядковый номер ОГТ, второе – экспоненциальный множитель, третье – коэффициент сжатия. Запись неконтрактных функций ничем не отличается от приведенной выше. Степень и коэффициент контрактации у неконтрактных функций равны единице. Ниже приведен пример записи неконтрактной функции:

```
S 1
1 0.02864000 1.00000000
```

При составлении базиса следует помнить, что число реально использованных функций всегда больше числа указанного. Так как, например, одной записанной в стартовом файле P функции в базисе будет соответствовать три элементарные функции P_x, P_y, P_z с одинаковыми экспоненциальными, но разными линейными пре-

дэкспоненциальными множителями. Функции D, F и G будут содержать соответственно 6, 10 и 15 элементарных функций.

Выбор базиса определяется ресурсами ЭВМ и точностью расчета. При использовании расширенных базисных наборов необходимо помнить, что объем памяти ограничен, а затраты машинного времени возрастают пропорционально числу базисных функций в четвертой степени.

Полная оптимизация геометрии системы, как правило, выполняется с использованием небольших базисов (NGAUSS=6 NPFUNC=3 NDFUNC=0 NFFUNC=0 DIFFSP=.False.). После чего, в более широких базисах, проводятся расчеты при фиксированной геометрии. Например, устанавливаются поправки, связанные с учетом электронной корреляции (для этого в набор добавляют D, F, диффузные S, SP, P функции или используют сторонние базисные наборы типа AUG-CC-PVTZ). Точность такого двухэтапного расчета очень часто лишь немногим ниже той, которую можно достичь при полной оптимизации в более широком базисе. Это вызвано малой чувствительностью равновесной геометрии системы к применяемому базису (разумеется, идет речь о качественных и общепринятых базисах).

В то же время имеются примеры, когда добавление *d*-орбиталей или диффузных функций сильно сказывается на значениях оптимизируемых параметров. Поэтому расчеты для одной геометрической конфигурации в базисе, не включающем поляризационные функции, могут быть ошибочными. Так, необходимо использовать диффузные функции при расчетах анионов и при изучении сродства к протону. В расчетах систем, содержащих трехчленные циклы и электроотрицательные элементы третьего периода (Si-C1), существенное улучшение результатов достигается включением в базис *d*-орбиталей. Последние играют важную роль и при вычислении барьеров инверсии, которые без учета *d*-орбиталей оказываются сильно заниженными, а пирамидальные структуры оказываются слишком плоскими.

1.6.6. Блок \$DATA

Этот блок служит для записи геометрии и химического состава описываемой системы, а также записи внешнего базиса (см.

блок **\$BASIS**). Как и многие другие блоки, блок **\$DATA** имеет жесткую структуру:

1) в первой строке с объявлением открытия блока (**\$DATA**), не должно быть больше записей;

2) следующая строка свободная и отводится под нужды пользователя, например для записи названия исследуемого соединения;

3) третья строка служит для записи используемой группы симметрии;

4) содержание четвертой строки зависит от выбранной группы симметрии в третьей строке. Если была выбрана симметрия C1, то с четвертой строки должны перечисляться атомы исследуемого соединения. Если выбрана иная симметрия, то четвертая строка должна остаться пустой;

5) начиная с пятой (иногда с четвертой) строки идет перечисление ядер составляющих систему. Чтобы понять, как это происходит, приведем пример:

```
$DATA
Energy Carbon 2
C1
Carbon 6.0 0.0 0.0 0.0
S 6
  1 3047.524880 0.001835
  2 457.369518 0.014037
  3 103.948685 0.068843
  4 29.210155 0.232184
  5 9.286663 0.467941
  6 3.163927 0.362312
L 3
  1 7.868272 -0.119332 0.068999
  2 1.881289 -0.160854 0.316424
  3 0.544249 1.143456 0.744308
L 1
  1 0.168714 1.000000 1.000000
$END
```

Буквенная аббревиатура, стоящая в начале, может быть произвольной и используется в качестве метки ядра. Часто она выбирается в виде сокращенного или полного названия химического

элемента. Следующее за меткой число отвечает за заряд ядра, а три последующих за ним числа – за расположение ядра (x , y , z – координаты).

Если используется внутренний базисный набор, генерируемый блоком \$BASIS, то все ядра системы перечисляются списком непрерывно, по одному в строке. Список оканчивается командой закрытия блока \$END. Если используется сторонний базисный набор (см. блок \$BASIS), то после строки с указанием метки, заряда и расположения ядра, должны быть записаны базисные функции, центрированные на данном ядре. По окончании записи базиса ставится пустая строка. Данная процедура проводится для всех ядер системы. Распространенной ошибкой является отсутствие пустой строки между окончанием базисного набора последнего ядра и командой закрытия блока \$END.

1.6.7. Симметрия

Если исследуемая система обладает какой-либо пространственной симметрией, то в блоке \$DATA не обязательно указывать все ядра системы. Достаточно перечислить только уникальные ядра, а в третьей строке блока указать используемую симметрию. Использование симметрии в первую очередь необходимо для уменьшения вычислительной нагрузки и значительно сокращает время обработки задания. Получаемый выигрыш напрямую зависит от порядка симметрии и числа уникальных атомов. Чем выше порядок и соответственно меньше число уникальных атомов, тем меньше будет затрачено время на обработку задания. Программа Gamess поддерживает следующие типы симметрий: C1, CS, CI, CN, S2N, CNH, CNV, DN, DNH, DND, T, TH, TD, O, OH. Во всех приведенных названиях величина N обозначает порядок поворотной оси, и после выбора симметрии, содержащей поворотную или зеркально-поворотную ось, нужно указать необходимый порядок оси.

Пример: Симметрия C_4H записывается как CNH 4, S_6 как S2N 3, D_2 как DN 2.

Подбор симметрии с максимально допустимым (для исследуемой системы) порядком и выбор уникальных атомов для выбранной симметрии довольно трудоемкая задача. Для облегчения этой процедуры обычно пользуются визуализатором программы –

ChemCraft (рис.1.6). Чтобы найти максимальную степень симметрии и уникальные атомы необходимо:

1. Создать стартовый файл для исследуемой системы. В блоке \$DATA необходимо выбрать симметрию C1 и перечислить все ядра системы. (Симметрия C1 означает отсутствие какой бы то ни было симметрии);
2. Открыть созданный файл в ChemCraft и убедиться в целостности описываемой системы;
3. На командной панели выбрать Edit>>Set point group...>>auto;

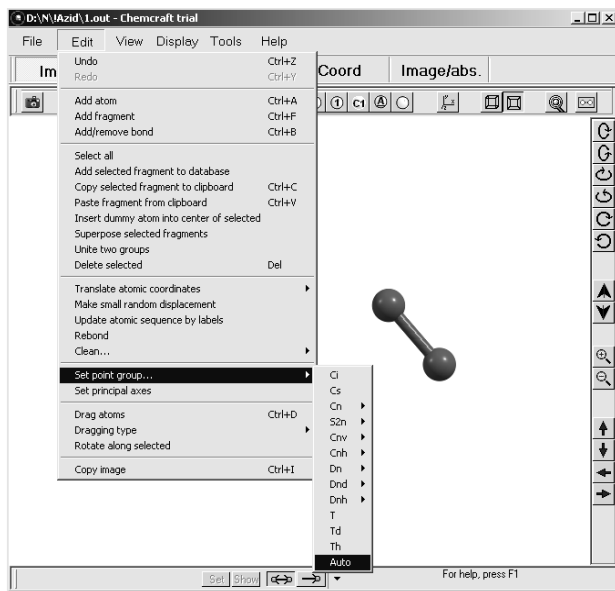
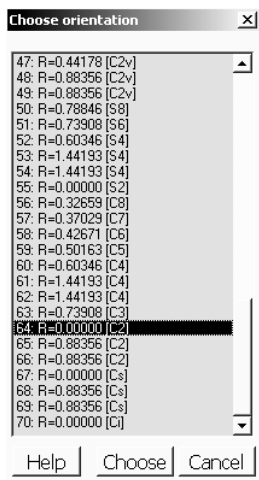


Рис. 1.6. Поиск симметрии системы в программе ChemCraft

4. На экране должно появиться дополнительное окно: Chose orientation.

В нем будут указаны набор симметрий, подходящих для описания данной системы, и величина R – сумма квадратичных отклонений между текущими положениями ядер системы и положениями, которые будут заданы, если будет выбрана данная симметрия. Таким образом, из всех предлагаемых вариантов симмет-



рии нужно выбрать вариант с минимальным R. В идеале R должно быть равно нулю. Если же в выбранном варианте R не равно нулю, то следует помнить, что новая система с симметрией геометрически будет отличаться от исходной. После выбора из списка нужной симметрии необходимо нажать кнопку Choose.

5. После того, как необходимая симметрия была задана, необходимо создать новый стартовый файл. Для этого необходимо на командной панели выбрать Tools>>Create section for input file>>GAMESS-US (\$basis, \$secp only), отобразив для ввода координаты «уникальных»

для данной симметрии ядер системы. Следует отметить, что выбор симметрии и получение оптимизированной геометрии в результате расчета с ее использованием нуждается в проверке на устойчивость системы к равновесию.

1.6.8. Блок \$GUESS

Этот блок отвечает за выбор начальных молекулярных орбиталей (MO).

GUESS – способ генерирования начальных MO.

=**HUCKEL** – в качестве начальных MO, будут использоваться орбитали, полученные в приближении Хюккеля, это довольно качественное приближение, однако оно может не работать в ряде случаев. Например, при расчете сильно спин-возбужденных систем, когда число возбужденных электронов превышает число валентных. В этом случае необходимо воспользоваться другими методами. Для большинства типов расчета (RUNTYP) приближение Хюккеля является используемым по умолчанию.

=**HCORE** – метод основан на диагонализации одноэлектронного гамильтониана, то есть используется приближение не взаимодействующих электронов. Данный метод не так чувствителен к типу расчетов, как метод Хюккеля, но существенно менее точен, чем последний. Метод HCORE рекомендуется использовать

в тех случаях, когда метод Хюккеля не работает или дает заведомо неверный результат (последнее происходит крайне редко, за исключением расчетов в DFT приближении).

=**MOREAD** – начальные МО считываются из блока **\$VEC**. Данный способ задания начальных МО в основном используется для высокоточных расчетов методом конфигурационного взаимодействия (CI). При этом процедура расчета разбивается на два этапа (два запуска программы):

1) подготовка начальных данных. Производится запуск программы с типом расчета RHF или UHF и начальными МО, сгенерированными при помощи методов Huckel или HCore. Полученные орбитали записываются в файле PUNCH в блоке \$VEC;

2) запуск программы с типом расчетов MCSCF или CI. До запуска необходимо блок \$VEC из файла PUNCH перенести в стартовый файл с необходимыми структурными изменениями, а переменной GUESS присвоить значение MOREAD, чтобы программа смогла прочитать МО, записанные в блоке \$VEC.

TOLZ – нижняя граница значений по модулю для коэффициентов разложения МО по АО, коэффициенты по модулю меньшие этой границы принимаются равными нулю;

= **N** – значение границы равно 10^{-N} (по умолчанию **N=6**).

1.6.9. Блок \$SURF

Этот блок активен при значении **RUNTYPE= SURFACE** и служит для задания вектора(ов), вдоль которого будет производиться изменение координат системы.

IVEC1 – массив из порядковых номеров двух ядер, определяющий вектор, вдоль которого будет производиться изменение координат системы.

IGRP1 – массив из порядковых номеров ядер, которые будут синхронно перемещаться вместе со вторым ядром, указанным в массиве IVEC1, по направлению к первому ядру из массива IVEC1.

ORIG1 – стартовое значение расстояния между ядрами в массиве IVEC1, нулевое значение соответствует текущему значению, вычисляемому при помощи координат ядер, приведенных в блоке \$DATA.

DISP1 – длина шага, на которое изменяется расстояние между ядрами из массива IVEC1.

NDISP1 – количество шагов DISP1. При расчете необходимо помнить, что число шагов равно $NDISP1 = L / DISP1 + 1$, где L – длина, на которую необходимо изменить расстояние между ядрами.

Пример написания блока \$SURF

```
$surf ivec1(1)=1,2 igrp1(1)=2,3 disp1=0.025 ndisp1=21  
orig1=0 $END.
```

Практическое задание 1.3

1. Максимально точно найти энергию, геометрическую конфигурацию, мультиплетность основного состояния для молекул C₂, C₄ (прямоугольная форма), C₆ (циклическая форма).

2. Построить таблицу зависимости энергии основного состояния молекулы C₂ от используемого базиса. Расстояние между атомами принять равным 1.4 Å.

3. Выполнить задачу 1 с использованием различных базисов, оценить влияние базисного набора на конечный результат.

4. Найти зависимость энергии взаимодействия двух молекул C₂ в основных состояниях от расстояния между ними, перпендикулярного осям молекул в диапазоне 1 – 2 Å (геометрия системы представляет собой прямоугольник). Межатомное расстояние и базис взять из задания 1.

1.6.10. Расчет колебательного спектра

Расчет колебательного спектра в программе Gamess осуществляется присваиванием переменной RUNTYP значения HESSIAN строго в положении локального минимума системы, при этом происходит активация блока \$FORCE. Опишем основные переменные данного блока.

METHOD – метод расчета силовой матрицы.

= **ANALYTIC** – аналитический метод, применим только для RHF и ROHF расчетов.

= **NUMERIC** – численный метод, используется по умолчанию для UHF, MCSCF, MP2, CI расчетов.

VIBSIZ – величина, используемая в численном методе смещения координат.

= **0.01** ангстрем.

RDHESS – логическая переменная, отвечающая за считывание силовой матрицы, записанной в стартовом файле в блоке \$HESS. Данный блок можно взять, например, в выходном файле из предыдущих запусков в режиме HESSIAN.

= **FALSE**.

Информация о колебательном спектре хранится в конце выходного файла в разделе «NORMAL COORDINATE ANALYSIS IN THE HARMONIC APPROXIMATION». При анализе колебательного спектра часто полезно знать не только частоты колебаний, но направления смещения атомов. Для этого, в программе ChemCraft предусмотрена процедура визуализации колебаний. При считывании программой ChemCraft выходного файла Gamess, содержащего результаты расчетов задания RUNTYP=HESSIAN, данная возможность визуализации отдельных мод колебаний системы реализуется следующим образом (рис. 1.7).

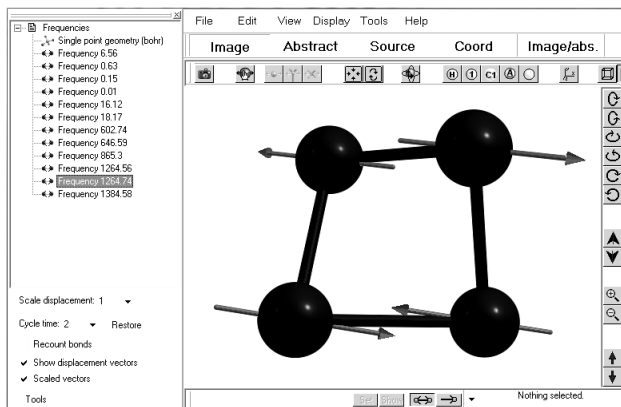


Рис. 1.7 Визуализация колебательных мод кластера N₄

В левом окне представлены рассчитанные моды колебаний. Визуализация колебаний происходит при выделении одной моды из левого окна. Управление величиной смещения при визуализации происходит при помощи меню, расположенном в нижнем левом угле.

Следует отметить, что при расчете колебательного спектра шесть частот соответствуют трансляционным степеням свободы системы в целом. Данные частоты обычно имеют малую частоту колебаний (от 0 до 50) и располагаются в начале списка. При визуализации колебаний данных мод не должно происходить существенного изменения геометрии, так как существенные искажение геометрии и большая частота хотя бы одной моды свидетельствует о некорректном решении. В этом случае полезно перезапустить программу с измененными начальными условиями (с уточненной оптимальной геометрией или измененным базисом).

1.7. Моделирование больших систем. Методы псевдопотенциала и полуэмпирики

При исследовании больших систем *ab-initio* методами часто возникает проблема ограниченности вычислительных ресурсов. Дело в том, что с ростом числа электронов в системе (и, следовательно, АО), число двухэлектронных интегралов (кулоновского и обменного) растет как N^4 , а где N – общее число АО по всем центрированным ядрам. Перечислим основные пути решения данной проблемы.

1. Использование свойств симметрии системы. При наложении условий симметрии вычислительная нагрузка уменьшается прямо пропорционально использованной степени симметрии. Для примера, использование симметрии четвертого порядка C_{2h} уменьшает вычислительную нагрузку в четыре раза по сравнению с использованием симметрии $C1$ (группа $C1$ означает полный отказ ограничений по симметрии). Важно помнить, что если ядра системы расположены симметрично, но при этом выбрана симметрия $C1$, то уменьшение вычислительной нагрузки не произойдет.

2. Пренебрежение малыми интегралами. При проведении процедуры самосогласования оказывается, что значительная часть интегралов имеет очень малые значения по абсолютной величине (10^{-8} – 10^{-12}). Их учет иногда оказывается превышением точности используемых разностных схем. Чтобы не учитывать данные интегралы, в Gamess предусмотрена процедура отсечения малых инте-

гралов, которая вызывается переменными **ICUT** и **ITOL** из блока **\$CONTRL**.

ICUT=N – интегралы меньшие, чем 10^{-N} , не сохраняются на жесткий диск, N=9.

ITOL – фактор пренебрежения примитивными значениями вычисляемых величин (по умолчанию=20).

= n – величины, чье значение меньше, чем 10^{-n} за-
ляются.

3. Ограничение на базисные наборы. Сравнить результаты разных вычислений можно, если расчеты проделаны в рамках одного и того же метода и с одним и тем же базисным набором. Использование максимально большого базиса при описании малых систем не всегда оправдано, если предполагается сравнение с результатами расчетов для больших систем. Для примера, пусть требуется определить энергию связи азотного кластера N_M $E_b(N_M) = E(N_M) - M/2 * E(N_2)$ (энергия, которая выделяется при распаде азотного кластера на молекулы азота N_2). Для этого необходимо вычислить энергию молекулы N_2 и энергию кластера N_M . В этом случае базисный набор должен подбираться, исходя из возможности расчета большой системы, чтобы обеспечить разумную точность за разумное время.

4. Полуэмпирическое приближение. Другое направление уменьшения вычислительной нагрузки, состоит в отказе от вычисления определенных одноэлектронных и двухэлектронных интегралов. Вместо точного оператора Фока используется приближенный, параметры которого получают эмпирически. Данные параметры подбирают для каждого атома и для пар атомов. Таким образом, они либо являются фиксированными числами, либо зависят от расстояния между атомами (полуэмпирические расчеты). При этом часто предполагается, что многоэлектронная волновая функция является однодетерминантной. Полуэмпирические методы обычно намного порядков быстрее, чем неэмпирические, и применимы к большим системам.

Следует, однако, понимать, что их применение правомерно лишь в пределах узкого класса соединений. При переносе на другие классы, те же методы могут дать абсолютно неверные результаты. Так, например, расчет радикалов или возбужденных состояний в рамках полуэмпирических методов зачастую неправомерен.

Кроме того, параметры расчета часто подбираются таким образом, чтобы воспроизводить те или иные молекулярные свойства. Основные приближения, используемые в полуэмпирических методах, следующие.

А. Рассматриваются только валентные электроны: считается, что электроны атомных остовов лишь экранируют ядра, при этом поляризацией остовов пренебрегают.

Б. Используется минимальный базис, причем считается, что базисные функции образуют набор ортогональных АО.

В. Для двухэлектронных интегралов вводят приближение *Нулевого Дифференциального Перекрывания* (НДП), т.е. считают, что из-за экспоненциального убывания АО двухэлектронными кулоновскими и обменными интегралами, содержащими произведения различных атомных орбиталей, зависящих от одного аргумента, можно пренебречь. В Gamess реализованы три основных полуэмпирических метода: MNDO, AM1 и PM3. (последние два являются более точными). Их использование осуществляется присваиванием переменной **GBASIS** из блока **\$BASIS** значений:

= MNDO

= AM1

= PM3.

5. Приближение псевдопотенциала (ECP) состоит в том, что кулоновский потенциал ядер заменяется на эффективный псевдопотенциал ядра с учетом экранировки, наводимой остовными электронами. Электроны, находящиеся на внутренних замкнутых оболочках, слабо изменяют свои состояния при образовании или разрыве химических связей. Например, для углерода – это два электрона, находящиеся на 1S орбитали. При этом в процедуре самосогласования участвуют только МО, описывающие электроны, не включенные в псевдопотенциал. Использование ECP приближения в ряде случаев является более оправданным (хотя и более медленным), чем полуэмпирические методы.

Управление ECP приближением в Gamess осуществляется при помощи следующих переменных:

ECP из блока **\$CONTRL** – задает вид псевдопотенциала. Доступные значения:

= **NON** – приближение псевдопотенциала не используется;

=**SBKJC** – псевдопотенциал SBKJC, определенный для химических элементов Li-Rn;

=**HW** – псевдопотенциал HW, определенный для химических элементов H-Xe;

=**READ** – сторонний псевдопотенциал, который записывается в отдельном блоке \$ECP.

Ряд псевдопотенциалов заложен в программу ChemCraft. Они извлекаются путем создания в ChemCraft стартового файла с необходимым псевдопотенциалом.

GBASIS – эта переменная из блока **\$BASIS** выбирает специальный базис, который будет использоваться с выбранным псевдопотенциалом.

= **SBKJC**;

=**HW** – базисы для соответствующих псевдопотенциалов. В общем случае блок **\$BASIS** рекомендуется оставлять неактивным, так как подключение необходимых базисов осуществляется атоматически.

Практическое задание 1.4

1. Найти равновесную геометрию молекулы $C_{10}H_{22}$ с линейной структурой (н-декан) с помощью РМЗ метода. Дооптимизировать полученную структуру с помощью ab-initio базисного набора. Оценить изменение геометрии и время обоих расчетов.

2. Прodelать ту же самую процедуру в ECP приближении.

1.8. Методы, учитывающие электронную корреляцию

Простой метод Хартри-Фока имеет существенные недостатки. Например, энергия диссоциации молекулы H_2 , вычисленная методом ХФ, равна 2,65 эВ, в то время как экспериментальная величина равна 4,75 эВ. Кроме того, как показала практика, данный метод полностью не подходит для описания синтеза и распада химических соединений, а также радикальных и сильно возбужденных состояний.

Причина этих недостатков заключается в том, что в методе Хартри-Фока используется приближение независимых частиц, а межэлектронное взаимодействие учитывается через среднюю электронную плотность. На самом деле, распределение плотности раз-

личных электронов за счет кулоновского отталкивания должно быть пространственно разнесено. Изменение энергии, вызванное учетом этих взаимодействий, называется энергией корреляции: $E_{\text{корреляц.}} = E_{\text{точн.}} - E_{\text{ХФ}} < 0$. Хотя энергия корреляции много меньше энергии ХФ, ее учет очень важен, так как при химических превращениях энергия системы меняется на величины не более 1% от полной энергии системы.

Корреляции бывают двух типов: динамическая, связанная с электронным движением, и статическая, связанная с невозможностью учесть в методе ХФ малых отличий в однодетерминантных волновых функциях в ходе химических реакций, когда молекулярная геометрия изменяется, при возбуждениях системы и т.д.

Существуют методы, позволяющие учесть электронную корреляцию и вычислить энергию молекулы более точно. Среди них методы многоконфигурационного взаимодействия, теория возмущений, методы функционала плотности. Кратко опишем по очереди каждый из них.

1.8.1. Многоконфигурационное взаимодействие (CI, MCSCF)

Метод многоконфигурационного взаимодействия заключается в использовании при описании электронной волновой функции более одного детерминанта Слэтера (каждый детерминант отвечает одному из возможных электронных состояний системы). Таким образом, данное представление учитывает возможные возбуждения электрона.

$$\Psi_{MCSCF} = \sum_k a_k \cdot \Psi_k; \quad \Psi = (N!)^{-\frac{1}{2}} \begin{vmatrix} \varphi_1(x_1) & \varphi_1(x_1) & \dots & \varphi_N(x_1) \\ \varphi_1(x_2) & \varphi_2(x_2) & \dots & \varphi_N(x_2) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \varphi_1(x_N) & \varphi_2(x_N) & \dots & \varphi_N(x_N) \end{vmatrix}.$$

Процедура расчета проводится в два этапа. На первом этапе происходит расчет основного состояния в однодетерминантном приближении. Определяется **рабочее пространство молекулярных орбиталей (РМО)**, т.е. орбитали, с которых и на которые будут производиться возбуждения. В сумме их число в валентном приближении должно равняться числу валентных электронов дан-

ной системы. На втором этапе составляются детерминанты Ψ_k и вариационным методом определяются коэффициенты a_k , т.е. проводится процедура самосогласования молекулярных орбиталей.

Необходимость в использовании столь сложного и громоздкого метода расчета обусловлена крайне неудовлетворительными результатами однодетерминантного приближения. Последнее с хорошей точностью воспроизводит только равновесную геометрию и качественно описывает энергетические характеристики молекул, но обладает существенным недостатком: **в однодетерминантном приближении физически правильное описание системы возможно лишь в очень небольшой области координатного пространства вблизи точки локального минимума**. Положение этой точки минимума в случае новых соединений к тому же является неизвестным. Любые попытки описать молекулярную диссоциацию либо высоковозбужденные состояния приводят к качественно неверным результатам. В противоположность этому с помощью метода MCSCF возможно с высокой точностью находить энергии диссоциации и ионизации, колебательные частоты и другие физические характеристики изучаемой системы.

Различают два альтернативных варианта метода многоконфигурационного взаимодействия.

1. Метод конфигурационного взаимодействия (CI), в котором оптимизируются только коэффициенты разложения волновой функции по набору детерминантов, составленных из постоянных МО.

2. Метод многоконфигурационного самосогласованного поля (MCSCF). В данном методе оптимизируются как коэффициенты разложения волновой функции по набору детерминантов, так и коэффициенты разложения МО по АО.

Метод CI быстрее, но менее точен, чем MCSCF (при использовании одинаковых РПМО). На практике метод CI используют для достаточно больших систем, для которых из-за их размера нельзя использовать метод MCSCF.

На результат CI и MCSCF расчетов большое влияние оказывает размер и состав РПМО. Орбитали, входящие в состав РПМО, делятся на «замороженные», активные занятые и активные виртуальные.

«Замороженные» – это двукратно занятые орбитали, возбуждения которых не учитываются в силу их малости. В случае азот-

ных и углеродных соединений к замороженным орбиталиям относят 1s-орбитали каждого из атомов, а в валентном приближении – все орбитали, кроме образованных валентными электронами.

Второй тип составляют активные орбитали, занятые в однопредельном приближении. В отличие от «замороженных», они активно участвуют в процессе образования химической связи в основном и возбужденных состояниях. Свидетельством этого является существенное изменение их энергии, заселенности и пространственной конфигурации в процессе образования химической связи.

Для того чтобы понять, зачем необходим учет активных виртуальных (незанятых) орбиталей, рассмотрим простой пример. Пусть имеется $2N$ атомов азота. Соединение, состоящее из этих атомов (в состоянии со спином равным нулю) имеет $7N$ двукратно занятых орбиталей. При полной диссоциации этого соединения число заполненных орбиталей будет равно $10N$. Как видно из этого примера для описания возбужденных состояний и процессов диссоциации к РПМО необходимо добавлять виртуальные орбитали, при этом необходимо сохранять симметричность РПМО и его полноту.

Рассмотрим интерфейс реализации CI и MCSCF методов в программе Gamess.

1. За активацию CI метода отвечает переменная **CITYP** из блока **\$CONTRL**. Заметим, что CI метод работает только в рамках ограниченного метода Хартри-Фока (**SCFTYP=RHF** или **ROHF**). Возможные значения переменной **CITYP**:

=**NONE** – CI метод не используется,

=**GUGA** – CI метод используется, управление

РПМО производится в блоке **\$CIDRT**.

2. Для активации MCSCF метода необходимо переменной **SCFTYP** присвоить значение **MCSCF** (**SCFTYP=MCSCF**). Управление методом производится в блоке **\$MCSCF**. Опишем переменные данного блока.

CISTEP – выбор алгоритма построения многоконфигурационной волновой функции,

=**GUGA** – управление РПМО производится в блоке **\$DRT**.

Для оптимизации орбиталей в MCSCF имеются четыре метода – **FOCAS**, **SOSCF**, **FULLNR** и **QUAD**. Выбор метода произ-

ходит присвоением значения **TRUE** соответствующей переменной. Например, запись **FOCAS=.TRUE.** означает выбор метода **FOCAS**.

Опишем по порядку все методы.

FOCAS – процедура оптимизации первого порядка. Благодаря своей простоте, он оказывается более быстрым, чем метод второго порядка, несмотря на то, что количество итераций для достижения сходимости может дважды превосходить количество итераций, необходимых в процедуре второго порядка.

SOSCF – основан на коде метода **FOCAS** и преследует цель объединения скорости метода **FOCAS** со свойствами гладкой сходимости метода второго порядка. **SOSCF** использует алгоритм Ньютона-Рафсона. По скорости **SOSCF** близок к методу **FOCAS** и ненамного отличается от истинного метода второго порядка по качеству сходимости. Благодаря этим качествам **SOSCF** вызывается по умолчанию.

FULLNR – метод Ньютона-Рафсона по оптимизации орбиталей. Это достаточно мощный метод сходимости. Его применяют в случае отсутствия сходимости двумя предыдущими методами.

QUAD – это полностью квадратичный метод и поэтому он является самым надежным, но и самым медленным. Часто он оказывается полезным в расчете возбужденных электронных состояний. Из-за его очень больших требований к объемам памяти он реально применим только в случаях малого числа учитываемых конфигураций.

ACURCY – показатель сходимости решения: максимально возможная асимметрия окончательной матрицы лангранжиана, значение используемое по умолчанию 10^{-5} .

ENGTOL – показатель сходимости решения: приращение по энергии в итерационном шаге, значение используемое по умолчанию 10^{-10} .

Для сходимости решения необходимо выполнение обоих вышеупомянутых условий.

MAXIT – максимальное число итераций. Значения, используемые по умолчанию, 100 для **FOCAS**, 60 для **SOSCF** и 30 для **FULLNR** или **QUAD**.

MICIT – максимальное число микроитераций на каждом итерационном шаге. Значения, используемые по умолчанию – 5 для

FOCAS или SOSCF и 1 для FULLNR или QUAD. На практике рекомендуется повысить эти значения в пять раз.

Построение и управление рабочим пространством молекулярных орбиталей происходит в специальном блоке. В зависимости выбранного варианта многоконfigurационного взаимодействия (MCSCF или CI) один из следующих блоков: \$DRT, \$CIDRT.

Переменные блоков \$DRT/\$CIDRT

GROUP – используемая точечная группа симметрий волновой функции. Часто данное значение берется из блока \$DATA, за исключением случая RUNTYP=HESSIAN, где значение должно быть равно C1. Возможные значения переменной: C1, C2, CI, CS, C2V, C2H, D2, D2H, C4V, D4, D4H.

FORS – логическая переменная, отвечающая за выбор способа построения волновой функции, при котором учитываются всевозможные варианты заполнения активных орбиталей из РПМО и осуществляется оптимизация всех орбиталей из ПМО. В литературе этот способ получил название Full Optimized Reaction Space.

FOCI – логическая переменная, отвечающая за выбор FORS способа построения волновой функции для орбиталей из РПМО плюс учет однократных возбуждений орбиталей, не включенных в РПМО.

SOCI – логическая переменная, отвечающая за выбор FORS способа построения волновой функции для орбиталей из РПМО плюс учет однократных и двухкратных возбуждений орбиталей, не включенных в РПМО.

Примечание: Орбитали не входящие в РПМО учитываются переменной NEXT и не оптимизируются.

IEXCIT – максимальная степень возбуждения волновой функции. Указывается, если не выбран ни один из вышеупомянутых вариантов построения волновой функции (FORS, FOCI, SOCI).

Переменные, отвечающие за построение РПМО

NMCC – число замороженных дважды занятых орбиталей в блоке \$DRT.

NFZC – число замороженных дважды занятых орбиталей в блоке \$CIDRT.

Названия остальных переменных одинаковы для обоих блоков.

NDOC – число дважды занятых активных орбиталей.

NALP – число однократно занятых орбиталей, это число должно совпадать со значением на единицу меньшим, чем мультиплетность системы.

NVAL – число активных виртуальных орбиталей.

NEXT – число дополнительных орбиталей для методов FOCI и SOCI. Если указывается значение -1, то в состав дополнительных орбиталей включают все орбитали, не включенные в РПМО.

Нумерация орбиталей происходит следующим образом: сначала перечисляются все замороженные орбитали, затем активные орбитали (дважды занятые, однократно занятые и виртуальные), виртуальные орбитали, не вошедшие в РПМО. Взаимное расположение активных орбиталей внутри РПМО абсолютно произвольно и не несет никакого смысла.

ISTSYM – переменная, указывающая симметрию волновой функции, в соответствии с ниже приведенной таблицей.

	1	2	3	4	5	6	7	8
C1	A	-	-	-	-	-	-	-
Ci	Ag	Au	-	-	-	-	-	-
Cs	A'	A''	-	-	-	-	-	-
C2	A	B	-	-	-	-	-	-
C2v	A1	A2	B1	B2	-	-	-	-
C2h	Ag	Bg	Au	Bu	-	-	-	-
D2	A	B1	B2	B3	-	-	-	-
D2h	Ag	B1g	B2g	B3g	Au	B1u	B2u	B3u

Также для многоконфигурационных расчетов удобно использование дополнительных блоков \$GUGDIA и \$GUGDM2, которые управляют разложением волновой функции по детерминантам Слэтера.

Переменные блока \$GUGDIA

NSTATE – число одновременно рассчитываемых электронных состояний системы. По умолчанию равно 1. При расчете одновременно нескольких состояний под процессом самосогласования решения подразумевают минимизацию следующей величины: $E = \sum A_i E_i$, где E_i – энергия i -го электронного состояния системы, A_i – вес этого состояния (задается блоком \$GUGDM2).

ITERMX – максимальное число итераций, по умолчанию равно 50.

CVGTOL – критерий сходимости разложения, по умолчанию равен 10^{-5} .

Переменные блока \$GUGDM2

WSTATE – массив из весов рассчитываемых состояний. Для примера запись $WSTATE(1)=0,1$ означает, что рассчитывается только второе электронное состояние в рамках заказанной симметрии. Очень часто при расчете возбужденных состояний возникает проблема сходимости. Чтобы устранить данную проблему, к рассчитываемому состоянию примешивают с малым весом основное состояние. При таком подходе предыдущая запись будет иметь вид $WSTATE(1)=0.01,1$. Как показывает практика, данная манипуляция не оказывает существенного влияния на точность окончательного результата.

Построение РПМО

Большинство MCSCF и CI расчетов происходит с самостоятельно созданными начальными условиями, записанными в блоке \$VEC (для считывания этих условий GUESS=MOREAD). Приведем типичный фрагмент блока \$VEC:

\$VEC

```
1 1 7.04663414E-01 1.40575770E-02 8.69509164E-04 2.87165522E-08-1.90537299E-08
1 2-3.36797099E-03-8.55777170E-04-5.73206162E-09-8.30989671E-09 7.04663414E-01
1 3 1.40575770E-02-8.69509166E-04 2.87165612E-08-1.90537209E-08-3.36797099E-03
1 4 8.55777170E-04-5.73206286E-09-8.30989655E-09
2 1 7.04751151E-01 1.47187829E-02 1.06045254E-03 5.17860223E-08-3.20892850E-08
2 2-6.47530801E-03-2.46865507E-03-2.61256197E-09-1.07322876E-08-7.04751151E-01
2 3-1.47187829E-02 1.06045253E-03-5.17860215E-08 3.20892859E-08 6.47530801E-03
2 4-2.46865507E-03 2.61256293E-09 1.07322887E-08
.....
18 1-8.15384836E-03-1.35416182E+00-2.03618019E-01-9.43154928E-05 8.67261676E-05
18 2 2.25175254E+00 1.21969705E+00 1.30438068E-04-1.16939450E-04 8.15384836E-03
18 3 1.35416182E+00-2.03618019E-01 9.43154928E-05-8.67261676E-05-2.25175254E+00
18 4 1.21969705E+00-1.30438068E-04 1.16939450E-04
```

\$END

В первом столбце стоят порядковые номера МО, в третьем – порядковые номера строк внутри МО.

При составлении вручную РПМО часто возникает необходимость изменения взаимного расположения МО. Такое изменение может быть осуществлено двумя способами.

1. Перемещение МО внутри блока \$VEC с последующим изменением первого столбца.

2. Изменение порядка считывания МО при помощи переменных: **NORDER**, **IORDER** из блока \$GUESS.

Опишем эти переменные:

NORDER – включает или отключает перестановку МО.

= **0** – считывание орбиталей происходит поочередно.

= **1** – считывание орбиталей происходит с учетом перестановок, указанных в переменной **IORDER**.

IORDER – массив из порядковых номеров орбиталей расположенных в нужном порядке. Для примера: Запись **IORDER(4)=6,4,5** означает – начиная с 4-ой орбитали будут происходить перестановки, и орбитали будут считываться следующим образом: 1, 2, 3, 6, 4, 5, 7, 8, 9...

Практический совет. Для построения РПМО в валентном приближении иногда пользуются следующим приемом: увеличивают расстояния между атомами, сохраняя или незначительно изменяя геометрию системы. Минимальное расстояние между атомами 3А. Рассчитывается энергия системы в приближении UHF в

состоянии с мультиплетностью, соответствующей полному отсутствию валентных связей в системе, в качестве стартового приближения для МО рекомендуется использовать приближение Хюккеля. После расчета из файла PUNCH необходимо извлечь альфа-группу орбиталей, которая послужит стартовым приближением для последующих MCSCF или CI расчетов. После вставки полученного \$VEC блока, атомы системы можно вернуть в их изначальное положение.

1.8.2. Визуализация орбиталей в ChemCraft

При построении РПМО большую роль играет внешний вид орбиталей, по которому их можно отнести к тому или иному классу симметрии. Для визуализации орбиталей в ChemCraft предусмотрена специальная процедура: Tools >> Orbitals >> Render Molecular Orbitals (рис. 1.8).

В открывшемся окне нужно выбрать необходимые для визуализации орбитали, а также точность изображения (параметр Map points per angstrom) и радиус обрезания (параметр Map size expansion). Управление изображением находится в нижнем левом углу окна.

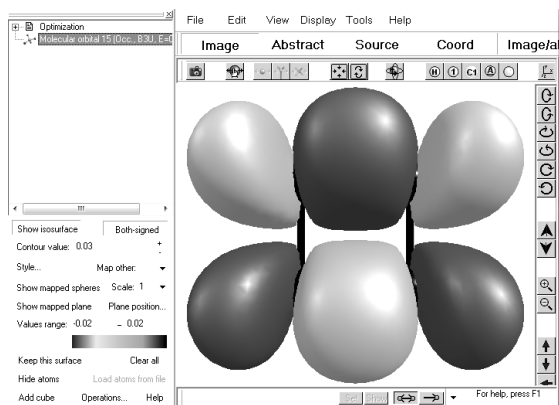


Рис. 1.8. Визуализация изоповерхности молекулярных орбиталей в программе ChemCraft

Для отображения изоповерхностей выбранной орбитали необходимо выбрать ее в левом окне и нажать Show isosurface в меню

управления изображением. При стандартном выборе цветовой гаммы, область, помеченная розовым цветом, соответствует области с положительным значением волновой функции, а синим – отрицательным.

1.8.3. Теория возмущений

Следующим методом, учитывающим электронную корреляцию и реализованным в Gamess, является метод уточнения энергии системы по теории возмущений (ТВ).

Напомним основные принципы данной теории.

ТВ использует тот факт, что в ряде задач гамильтониан системы \mathbf{H} можно представить в виде суммы гамильтониана более простой «невозмущенной» системы \mathbf{H}_0 и малого возмущения \mathbf{H}' : $\mathbf{H} = \mathbf{H}_0 + \mathbf{H}'$.

Предполагается, что разница между точным решением с использованием гамильтониана \mathbf{H} и приближенным с использованием гамильтониана \mathbf{H}_0 невелика и что уравнение Шредингера для \mathbf{H}_0 решено, т.е. известны все собственные функции $\{\psi_0\}$ и энергии $\{E_0\}$. Далее находятся поправки различного порядка, связанные с возмущением. (Поправка второго порядка к энергии основного состояния всегда отрицательна.) Более подробно ознакомиться с теорией возмущений (ТВ) можно в книге Л.Ландау, Е. Лифшиц «Квантовая механика».

Если \mathbf{H}_0 – оператор Фока, то приходим к теории возмущений Меллера-Плессета (MP), где самая низкая, отличная от нуля поправка к энергии ХФ, имеет второй порядок (MP2). Это приближение довольно надежно и по времени расчета близко к затратам по методу ХФ. Поэтому здесь допустимо использование довольно больших базисов с включением поляризационных и диффузных функций. Более высокие уровни MP теории возмущений уже сложны и требуют большого компьютерного времени. К недостаткам теории возмущений относят то, что MP дает невариационное решение, а потому полученное значение $E_{\text{коррелиц.}}$ может оказаться завышенным, а также тот факт что MP является надстройкой над методом ХФ и поэтому часто дает неправильное описание процесса диссоциации соединений.

Рассмотрим реализацию ТВ в Gamess:

Переменная **MPLEVL** из блока \$CONTRL указывает порядок используемой теории возмущения.

=**0** – теория возмущения не используется.

=**2** – используется теория возмущения второго порядка.

Подключается блок \$MP2. Доступные значения переменной SCFTYP: RHF, UHF, ROHF и MCSCF. (В случае MCSCF вместо блока \$MP2 подключается блок \$MCQDPT). Доступные значения переменной RUNTYP=ENERGY, TRUDGE, SURFACE; значения GRADIENT, OPTIMIZE, HESSIAN становятся доступными после подключения следующего блока:

\$P2P p2p=.t. dlb=.t. \$end

=**3** – используется теория возмущений второго порядка.

Подключается блок \$MP3. Доступные значения переменной SCFTYP: RHF. Доступные значения переменной RUNTYP=ENERGY.

= **4** – используется теория возмущения второго порядка.

Подключается блок \$MP4. Доступные значения переменной SCFTYP: RHF. Доступные значения переменной RUNTYP=ENERGY

Переменные, входящие в состав блоков **\$MP2**, **\$MP3**, **\$MP4**, не оказывают существенного влияния на ход решения, поэтому не будем их описывать, в случае необходимости читатель может изучить их самостоятельно.

1.9. Использование метода функционала плотности (DFT)

Рассмотрим реализацию DFT в Gamess:

Активация DFT алгоритма производится присваиванием переменной DFTTYP из блока \$CONTRL аббревиатуры необходимого функционала, например **DFTTYP=SLATER**.

Доступные функционалы:

1. Только обменные функционалы:

SLATER – Slater;

B88 – Becke 1988;

XPW91 – Perdew-Wang 1991;

GILL96 – Gill 1996;

XPBE96 – Perdew-Burke-Ernzerhof 1996.

2. Только корреляционные функционалы (с учетом Хартри-Фоковского обмена):

LYP – Lee-Yang-Parr 1988;

VWN1RPA – VWN formula 1 RPA LDA;

VWN5 – VWN formula 5 LDA;

PW91LDA – Perdew-Wang 1991 LDA;

CPBE96 – Perdew-Burke-Ernzerhof 1996 nonlocal + Perdew-Wang 1991 LDA;

CPW91 – Perdew 1991 nonlocal + Perdew-Wang 1991 LDA correlation.

3. Обменно-корреляционные функционалы, представлены в следующем виде [обменная часть]-[корреляционная часть]:

SLYP – [Slater]-[Lee-Yang-Parr 1988];

BLYP – [Becke 1988]-[Lee-Yang-Parr 1988];

GLYP – [Gill 1996]-[Lee-Yang-Parr 1988];

XLYP – [Slater, Becke 88, Perdew-Wang 91]-[Lee-Yang-Parr 1988];

SVWN1RPA – [Slater]-[VWN formula 1 RPA];

BVWN1RPA – [Becke 1988]-[VWN formula 1 RPA];

SVWN5 – [Slater]-[VWN formula 5];

BVWN5 – [Becke 1988]-[VWN formula 5];

PBE96 – [Perdew-Burke-Ernzerhof 1996]-[Perdew-Burke-Ernzerhof 1996 nonlocal, Perdew-Wang 1991 LDA];

PBEPW91 – [Perdew-Burke-Ernzerhof 1996], [Perdew 1991 nonlocal, Perdew-Wang 1991 LDA];

PW91 – [Perdew-Wang 1991]-[Perdew 1991 nonlocal, Perdew-Wang 1991 LDA].

4. Гибридные функционалы:

B3LYP1 – B3LYP + VWN formula 1 RPA;

B3LYP5 – B3LYP+VWN formula 5;

X3LYP – [Slater, Becke 88, Perdew-Wang 91]-[VWN formula 1 RPA + Lee-Yang-Parr 1988];

BHLYP – [Becke 1988]-[Lee-Yang-Parr 1988];

PBE0 – [Perdew-Burke-Ernzerhof 1996]-[Perdew-Burke-Ernzerhof 1996 nonlocal]-[Perdew-Wang 1991 LDA];

PBE1PW91 – [Perdew-Burke-Ernzerhof 1996]-[Perdew 1991 nonlocal, Perdew-Wang 1991 LDA];

B3PW91 – [Slater, Becke 1988]-[Perdew 1991 nonlocal, Perdew-Wang 1991 LDA].

Наиболее востребованными на данный момент являются гибридные функционалы типа **B3LYP**.

При использовании DFT в Gamess активируется дополнительный блок \$DFT, который не оказывает существенного влияния на ход решения, поэтому не будем его описывать. В случае необходимости читатель может изучить их самостоятельно.

РАЗДЕЛ 2

КОМПЛЕКС КВАНТОВО-МЕХАНИЧЕСКИХ РАСЧЕТОВ HYPERCHEM

2.1. Возможности комплекса

HyperChem – комплексный программный продукт, предназначенный для задач квантово-механического моделирования атомных структур. Он включает в себя программы, реализующие методы молекулярной механики, квантовой химии и молекулярной динамики. Силовые поля, которые могут использоваться в HyperChem – это MM+ (на базе MM2), Amber, OPLS и BIO+ (на базе CHARMM). Реализованы полуэмпирические методы: расширенный метод Хюккеля, CNDO, INDO, MINDO/3, MNDO, AM1, PM3, ZINDO/1, ZINDO/S. Представлены неэмпирические методы расчета и методы функционала плотности.

Все результаты квантово-химических расчетов, представленные в данной главе, могут быть получены с использованием различных версий программы HyperChem.

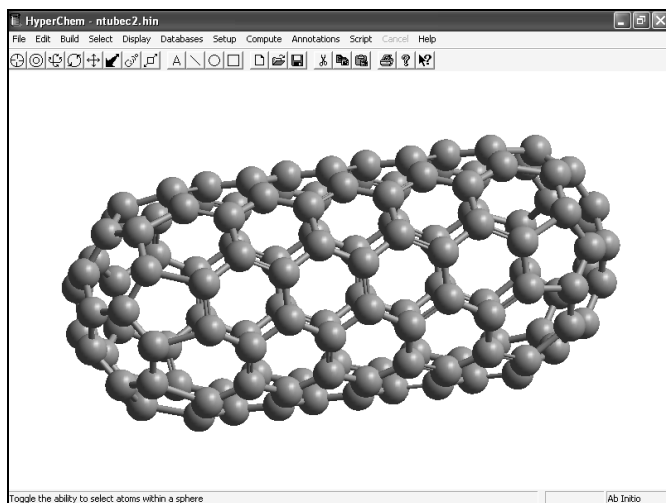


Рис. 2.1. Общий вид окна и основного меню программы HyperChem

Главное окно программы HyperChem представлено на рис. 2.1. Вверху экрана располагается основное меню, чуть ниже него находится панель управления. Окно посередине – поле визуализации. Здесь отображаются все загружаемые или создаваемые исследователем наноструктуры. По умолчанию поле визуализации имеет черный фон. При желании цвет фона можно изменить, например, на более привычный белый, в пункте Preferences (Настройки) главного меню File (Файл). В нижней части экрана располагается статусная строка, в которой, в зависимости от режима работы программы, отображается ход вычислительного процесса, подсказки или результаты вычислений. В правом углу строки состояния высвечивается сокращенное название модуля вычислительного алгоритма, который в данный момент используется программой. Принцип работы программы таков, что для конкретной молекулярной модели, загруженной в окне визуализации, можно решать однотипные задачи, например, минимизировать энергию молекулы, используя различные методы. Выбор метода производится в пункте Setup основного меню. В частности, словосочетание Ab Initio в правом нижнем углу экрана на рис. 2.1 означает, что рабочим расчетным методом в данный момент является неэмпирический квантово-химический метод.

Данный пакет предназначен в первую очередь для решения вычислительных задач компьютерной химии, нанофизики.

Пакет программ HyperChem позволяет проводить неэмпирические и полуэмпирические расчеты электронных, спектральных и магнитных характеристик молекул, межмолекулярных комплексов и наноструктур, а также вычислять энергию переходных состояний комплексов, расчеты электронных и колебательных спектров, характеристики систем в гидратной или сольватной оболочках, производить простейшие расчеты характеристик кристаллов.

Последняя версия 8.0 содержит, как и предыдущие, графический редактор, большую базу данных по строению молекул, наносистем, нуклеотидов, полимеров, элементарных ячеек и способна считать методами *ab-initio* SCF (UHF и RHF), функционала плотности (DFT) с использованием разных обменно-корреляционных потенциалов.

Достаточно большой набор различных методов молекулярной механики, полуэмпирических методов и всевозможные типы

базисов, используемые в *ab initio* расчетах, включая расщепленные и поляризованные, обеспечивают широкий спектр вычислений. К сожалению, *ab initio* расчеты даже в базисе 3-21G требуют значительных ресурсов оперативной, общей памяти ЭВМ, большой мощности процессора.

Несомненным преимуществом программы HYPERCHEM является возможность наглядного изображения графической структуры молекулы и изменение геометрических параметров при оптимизации системы, а также визуализация полученных в результате расчетов молекулярных орбиталей, относительной интенсивности электронных 0-0 переходов, потенциалов в двумерном и трехмерном изображении и анимация колебательных мод. Большая база данных позволяет построить белки, полимеры, фрагменты ДНК, нанокластеры металлов, металлоорганических соединений.

2.2. Эмпирические методы расчета

2.2.1. Методы молекулярной механики (MM+, AMBER, BIO+, OPLS)

Выбор в меню пункта Setup и метода молекулярной механики (рис.2.2) позволяет использовать классический ньютоновский метод для нахождения: энергии химического соединения, равновесной геометрии и молекулярной динамики объектов. В методе молекулярной механики атомы рассматриваются как ньютоновские частицы, которые взаимодействуют друг с другом посредством эмпирически задаваемых потенциальных полей.

Потенциальная энергия взаимодействия зависит от взаимодействующих атомов, длины и углов связей, торсионных углов и нековалентных взаимодействий (сил Ван-дер-Ваальса, электростатических взаимодействий и водородных связей). В этих расчетах силы, действующие на атомы, представляются в виде функций координат атомов.

Примечание: если в рабочей области выделена только часть системы, в этом случае в расчет будут включаться взаимодействия только выделенной части. При оптимизации геометрии и расчетах методом молекулярной динамики, только атомы выделенной части будут менять свое положение в пространстве, тогда как невыде-

ленные – нет, при этом в расчетах будут учитываться потенциальные взаимодействия между частями системы.

Для начала расчетов методом молекулярной механики в диалоговом окне необходимо выбрать Force field (Силовое поле) – потенциальную функцию для расчетов. Можно выбрать один из четырех методов (**MM+**, **AMBER**, **BIO+**, **OPLS**), ссылки на которые можно увидеть в диалоговом окне.

Метод MM+ разрабатывался для органических молекул. Он учитывает потенциальные поля, формируемые всеми атомами рассчитываемой системы, и позволяет гибко модифицировать параметры расчета в зависимости от конкретной задачи, что делает его, с одной стороны, наиболее общим, а с другой – резко увеличивает необходимые ресурсы по сравнению с другими методами молекулярной механики. Ряд возможностей для изменения параметров этого метода можно получить, выбрав кнопку Options в пункте выбора Силового поля (Force field).

Метод AMBER разрабатывался для белков и нуклеиновых кислот. В нем существует возможность выбрать опцию либо учета всех атомов по отдельности, либо опцию объединенного атома, под которым подразумевается группа эквивалентных атомов с одинаковыми свойствами. В последнем случае несколько атомов или их группа обрабатываются как один атом с одним типом.

BIO+ – разрабатывался для биологических макромолекул и во многом повторяет AMBER.

OPLS – разработан для белков и нуклеиновых кислот. Он подобен AMBER, но более точно обрабатывает нековалентные взаимодействия.

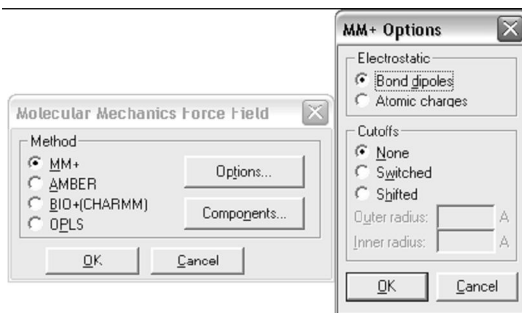


Рис. 2.2. Диалоговое окно молекулярной механики MM+ Options

Диалоговое окно MM+ содержит набор настроек для соответствующего силового поля.

Electrostatics (электростатика) – нековалентные электростатические взаимодействия рассчитываются с использованием взаимодействий дипольного типа или частичных атомных зарядов.

Bond dipoles – используется для расчетов нековалентных электростатических взаимодействий. Значение этого параметра определяется в файле параметров MM+.

Atomic charges – используется для расчетов нековалентных электростатических взаимодействий. Можно задавать неполные (частичные) атомные заряды посредством меню Build, пункта Set Charge, или можно использовать результаты **полуэмпирических или ab initio расчетов, в рамках которых рассчитываются частичные заряды для каждого атома методом Малликена.**

Cutoffs (ограничение) – данный параметр определяет максимальное расстояние для нековалентных взаимодействий.

Switched – вводит сглаживающую функцию при расчетах молекул в Periodic.

Box (периодический ящик) – вводит периодические условия по трем декартовым координатам. Этот подход позволяет плавно уменьшать слабые взаимодействия вплоть до нуля, перемещаясь из внутренней области во внешнюю. В этом случае Hyper Chem устанавливает параметр Switched и значения внутренней (Inner) и внешней (Outer) сфер (Spheres).

None – этот параметр устанавливается для расчета свойств систем в вакууме.

Shifted – вводит сглаживающую функцию, которая действует на все пространство от 0 до внешней сферы. Эта функция позволяет плавно уменьшать нековалентные взаимодействия до 0.

Outer radius – для параметров Switched и Shifted определяет максимальное расстояние, на котором нековалентные взаимодействия становятся равными 0. Обычно, это значение выбирается не менее чем на 4 Å больше, чем внутренний радиус. Для периодических граничных условий это значение равно половине минимального размера периодического ящика.

Inner radius – выбирается только в случае установки Switched cutoffs. Это максимальное межатомное расстояние для полного учета нековалентных взаимодействий. В случае выбора

периодических граничных условий это значение выбирается на 4 Å меньше, чем половина минимального размера Периодического ящика, или менее, вплоть до 0.

Внимание, установки Cutoffs возвращаются к своим стандартным значениям в случае, когда в рабочее поле помещается новая наноструктура.

2.2.2. Опции силового поля (FORCE FIELD OPTIONS DIALOG BOX)

Это окно (рис.2.3) используется для выбора параметров силовых полей AMBER, BIO+ и OPLS. HyperChem хранит значения этих параметров, исключая параметры Cutoffs, в Registry или в файле chem. ini и использует их для последующих вычислений.

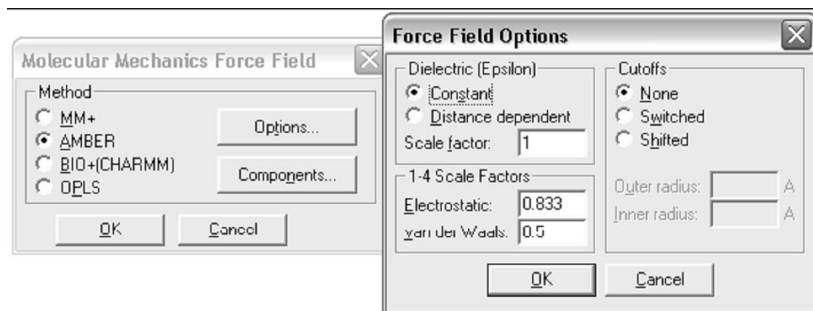


Рис. 2.3. Задание параметров силового поля

Dielectric permittivity (epsilon) (диэлектрическая постоянная) – параметры **Constant** (постоянная) или **Distance dependent** (зависящая от расстояния) определяют методы расчета диэлектрической постоянной ϵ , фактора, который модифицирует взаимодействие зарядов (и электростатического потенциала).

Constant (постоянная) – выбор этого параметра оставляет диэлектрическую постоянную константой и соответствует периодическим граничным условиям Периодического ящика. Выбор этого пункта соответствует веществу, находящемуся в газовой фазе, либо в идеальном растворе.

Distance dependent (зависящая от расстояния) – выбор этого параметра делает ϵ пропорциональной межатомному расстоянию. Подобный подход аппроксимирует эффект сольватации в отсутствии идеального растворителя и позволяет ускорять расчеты. Данный параметр рекомендуется использовать при расчетах методом OPLS. Так как данный параметр моделирует присутствие сольвента, его не следует применять, когда молекулы сольвента присутствуют в моделируемой системе.

В случае выбора параметра Constant можно изменить константу ϵ (epsilon), определяющую диэлектрическую постоянную среды окружающего свободного пространства (масштабный множитель (Scale factor)). По умолчанию он принимается равным 1, что удовлетворяет большинству рассчитываемых систем.

В случае выбора опции Distance dependent необходимо указать дополнительные два параметра для электростатических и ван-дер-ваальсовых взаимодействий между атомами в масштабном множителе 1–4 Scale factor.

Electrostatic (электростатика) – модифицирует силу взаимодействия зарядов между атомами, разделенными тремя связями. Этот параметр меняется в пределах от 0 до 1. Для силового поля AMBER и OPLS необходимо использовать 0.5, для BIO+ рекомендуется 1.0, 0.5 или 0.4 в зависимости от набора других параметров.

Van-der-Waals (Ван-дер-Ваальс) – модифицирует Ван-дер-ваальсовы взаимодействия между атомами, разделенными тремя связями, меняется в пределах от 0 до 1. Для силового поля AMBER необходимо использовать 0.5, для OPLS – 0.125, для BIO+ – 1.0.

Cutoffs – (граница) определяет расстояние, после которого нековалентные взаимодействия между атомами не учитываются. Его необходимо вводить для того, чтобы избежать учета взаимодействия с соседями по периоду в случае расчетов в Periodic Box.

2.3. Полуэмпирические методы расчета электронной структуры системы атомов

Электронную структуру исследуемых молекул в программе HyperChem можно рассчитывать различными способами: исполь-

зую полуэмпирические методы расчета, либо – неэмпирический метод Хартри-Фока, сделав выбор в меню Setup (рис.2.4).

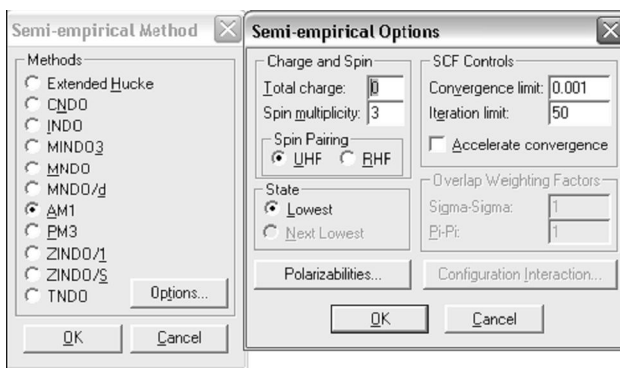


Рис. 2.4. Выбор параметров полуэмпирических методов расчета

Полуэмпирические методы расчета можно использовать для всех типов расчетов в меню Compute. Полуэмпирические методы решают уравнение Шредингера для атомов и молекул с использованием определенных приближений и упрощений. Все методы этой группы характеризуются тем, что: расчет ведется только для валентных электронов; пренебрегается значениями интегралов определенных взаимодействий; используются стандартные неоптимизированные базисные функции электронных орбиталей и используются некоторые параметры, полученные в эксперименте.

Экспериментальные параметры устраняют необходимость расчетов ряда величин и корректируют ошибочные результаты приближений. Необходимо помнить, что полуэмпирические методы в программе HyperChem могут обрабатывать не все элементы таблицы Менделеева, а только те, параметры которых внесены в файлы параметров.

Большинство полуэмпирических методов включает схему устранения вычислений, которые происходят со значительными затратами процессорного времени, в основном это расчет ряда интегралов перекрывания, а метод INDO (Intermediate Neglecting of Differential Overlap) не вычисляет и интегралы отталкивания, которые должны иметь небольшие величины.

HyperChem также позволяет рассчитывать электронную структуру только части системы, используя смешанные методы вычисления. Например, можно изучить электронную структуру активного центра системы с использованием полуэмпирических методов расчета, учитывая оставшуюся часть системы растворителя в рамках метода молекулярной механики. Для этого перед тем, как начинать расчет, выделите нужную часть системы с использованием инструментария меню Select, а затем введите соответствующие параметры меню Setup и Compute. Необходимо подчеркнуть, что такие расчеты возможно проводить только в том случае, если выделенная часть системы не соединена формальными химическими связями с остальной частью системы (построив модель, можно удалить соответствующие связи активного центра, электронную структуру которого необходимо исследовать, а затем выделить активный центр с использованием различных способов меню Select).

Например, выбрать параметр Molecules и выделить активный центр одним L-нажатием, либо выделить в нужной части один атом, а затем выбрать пункт Extend to sp³ в меню Select, при этом будет выделена вся молекулярная система, в которую входит выбранный атом. В этом случае программа HyperChem квантово-химически рассчитывает только выделенную часть атомов, а остальные рассматривает только как некий потенциал. В процессе оптимизации геометрии координаты невыделенной части атомов являются фиксированными и не изменяются в ходе проведения расчетов.

Расширенный метод Хюккеля (Extended Huckel) (PMX) предназначен для вычислений молекулярных орбиталей и не позволяет оптимизировать геометрию и проводить молекулярно-динамические расчеты. В нем используется приближение невзаимодействующих электронов. В нем не используется приближение самосогласованного поля (SCF).

Метод CNDO (Complete Neglect of Differential Overlap, полное пренебрежение дифференциальным перекрыванием) является простейшим методом SCF. Он используется для расчетов основного состояния электронных характеристик систем с открытой и закрытой оболочками, оптимизации геометрии и полной энергии.

Метод INDO (Intermediate Neglect of Differential Overlap, частичное пренебрежение дифференциальным перекрытием) улучшает метод CNDO за счет учета расталкивания электронов на одном атомном центре. Позволяет проводить расчет основного состояния систем с открытой и закрытой оболочками, оптимизации геометрии и полной энергии. Это – SCF метод.

Метод MINDO3 (Modified INDO, версии 3, улучшенный 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 углеводородно-водородных систем при расчетах основного состояния систем с открытой и закрытой оболочками, оптимизации геометрии и полной энергии. Это метод самосогласованного поля SCF.

Метод MNDO является дальнейшим развитием метода MINDO3, в котором исправлен ряд ошибок последнего. Позволяет проводить качественные расчеты электронной и атомной структур органических систем, содержащих атомы 1-й и 2-й главных подгрупп (но не атомов переходных элементов). Этот метод позволяет получать хорошие результаты для больших систем при расчетах электронных характеристик и теплоты образования. Так же, как и MINDO3, это метод SCF.

Метод AM1 является улучшением метода MNDO. Один из наиболее точных методов. Используется для систем, 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. Это метод SCF.

Метод PM3 является версией метода AM1 и отличается от AM1 только величинами параметров. Параметры для PM3 были получены сравнением большого числа и вида экспериментов с результатами расчетов. Как правило, нековалентные взаимодействия в методе PM3 являются менее расталкивающими, нежели чем в AM1. PM3 первоначально предназначался для расчета органических молекул, но потом он был параметризован и для ряда других групп элементов, в частности – и для переходных металлов. Этот

метод SCF позволяет наиболее точно воспроизвести межмолекулярные потенциалы.

Метод ZINDO/1 является вариантом метода INDO, адаптированного для проведения расчетов систем, включающих атомы переходных элементов. Эквивалентен последней версии метода INDO/1, который отличается от оригинала использованием постоянных орбитальных экспонент. ZINDO/1 позволяет вычислять энергетику и геометрию систем, содержащих переходные металлы.

Метод ZINDO/S является версией метода INDO, параметризованного для воспроизведения УФ и видимых оптических переходов при расчетах конфигурационного взаимодействия (CI) с одночастичными возбуждениями. Метод полезен для прогнозирования УФ и видимых спектров, но не пригоден для оптимизации геометрии или молекулярной динамики.

В расширенном методе Хюккеля используется отличное от всех остальных полуэмпирических методов диалоговое окно.

Total charge – полный заряд системы вычисляется как разность между полным количеством электронов в системе и суммарным зарядом ядер. Заряд системы всегда целочисленный положительный для катионов и целочисленный отрицательный – для анионов.

Spin multiplicity – спиновая мультиплетность 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. Атомы, обладающие одним неспаренным электроном (дублет) и двумя (триплет) – 2 и 3 соответственно. Обратите внимание, в этом диалоговом окне можно выставить величины от **1** до **6**. Произвести расчеты электронных характеристик систем с открытой оболочкой, содержащей шесть и более неспаренных электронов, в рамках пакета программ HyperChem невозможно.

Huckel constant – константа Хюккеля пропорциональности между диагональными и недиагональными матричными элементами. Стандартное значение равно 1.75. При определении полной энергии системы более высокие значения константы Хюккеля увеличивают вес перекрывания атомных орбиталей, а меньшие – увеличивают этот вес.

Unweighted constant – невзвешенная константа. Выбор этого пункта означает, что хюккелевская константа используется в расчетах без изменений.

Weight diffuseness (вес диффузности) – умножает хюккелевскую константу на множитель, который учитывает диффузность атомных орбиталей, что встречается достаточно редко для органических молекул и молекул, состоящих из атомов главных подгрупп.

d-orbitals on (d-орбитали) – этот пункт позволяет учитывать d-орбитали для атомов Si, P, S, Cl.

Scale factor (масштабный множитель) – масштабирует введение классических частичных зарядов в случае проведения смешанных (молекулярно-механических и квантово-химических) расчетов (для более детального ознакомления см. HyperChem Computation Chemistry, Theory and Methods).

State (состояние) – этот параметр описывает возбужденные состояния валентных электронов в системе.

Lowest (наинищее) – 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) – SCF расчет заканчивается тогда, когда отличия в полной энергии двух последующих итераций становятся меньше некоторого, заранее заданного, значения. По умолчанию этой переменной присваивается значение 0.01 ккал/моль, этот параметр можно изменять от 1 до 0.001. Параметр сходимости 1 ккал/моль является очень грубым, а 0.001 ккал/моль – не всегда достижим, так как систематическая ошибка полуэмпирических методов достигает примерно такой же величины. 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, 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. При этом HyperChem включает процедуру, известную как «Прямое инвертирование подпространства итераций» (Direct Inversion of Iterative Subspace – **DIIS**) (более подробно смотри HyperChem Computational Chemistry).

Spin pairing (спиновое состояние) – можно выбрать два метода расчета спиновых состояний молекул:

- **неограниченный метод Хартри-Фока (UHF – UNRESTRICTED HARTREE-FOCK)** рассматривает спинорбитали с различным пространственным распределением для электронов со спином вверх (α) и электронов со спином вниз (β). На каждой орбитале находится один электрон. Этот метод применяется при изучении систем как с открытыми, так и с закрытыми электронными оболочками. Так, для последних он хорошо описывает реакции диссоциации. Однако, из-за удвоения количества орбиталей, время расчета этим методом увеличивается вдвое. У этого метода существуют и другие ограничения, связанные с его основами;

- **в ограниченном методе Хартри-Фока (RHF – RESTRICTED HARTREE-FOCK)** считается, что электроны с различным спином могут попарно занимать 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.

Overlap Weighting Factors (фактор перекрывания Вейтинга) – дополнительные параметры для двух ZINDO методов, которые способны изменять вклады σ и π связей. Более подробно этот параметр описан в HyperChem Computational Chemistry, Theory and Methods.

Sigma-Sigma – определяет s-s перекрывание атомных орбиталей. Обычно он равен 1.0 для ZINDO/1 и 1.67 для ZINDO/S.

Pi-Pi – определяет вес p-p перекрывания атомных орбиталей. Он равен 1.0 для ZINDO/1. Для ZINDO/S этот параметр равен 0.640 при расчетах комплексов переходных металлов и 0.585 при расчетах органических молекул.

Configuration Interaction (CI конфигурационное взаимодействие – **KB**) – эта опция используется для активации расчета

конфигурационных взаимодействий и открывает соответствующее диалоговое окно (рис. 2.5). Такой подход необходимо применять при расчетах УФ и оптических спектров в видимом диапазоне. Выбор этой опции существенно увеличивает время расчетов.

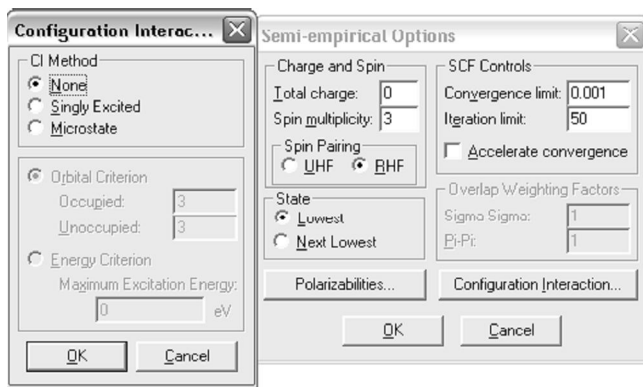


Рис. 2.5. Опции методов конфигурационного взаимодействия

Учет конфигурационного взаимодействия может быть использован для улучшения качества волновой функции и энергии состояния. Все расчеты в приближении самосогласованного поля (SCF) основаны на одноэлектронной модели, суть которой заключается в том, что каждый электрон движется в усредненном поле, которое формируется всеми остальными электронами.

Считается, что электроны взаимодействуют мгновенно и стремятся избегать друг друга согласно принципу Паули. Такая корреляция приводит к понижению среднего межэлектронного отталкивания и, в свою очередь, к понижению энергии состояния. Отличие между полной энергией, рассчитанной в SCF подходе, и энергией, полученной в точно нерелятивистском подходе, называется корреляционной энергией.

Существуют два типа электронных корреляций: статические и динамические. Статические корреляции связаны с энергетическим вырождением данного состояния, а динамические – со стремлением электронов избегать друг друга, что происходит с бесконечно большой скоростью.

КВ (CI) расчеты, возможно, являются наиболее широко распространенным методом выхода за пределы SCF-подхода. Результатом SCF расчета является конфигурация состояния, в котором одноэлектронные уровни жестко заполнены электронами. Другие конфигурации могут быть сформированы из конфигурации, полученной в самосогласованном расчете при помощи возбуждения электронов с занятых на виртуальные (вакантные) орбитали. Результатом КВ расчета является набор улучшенных состояний, каждое из которых представляется линейной комбинацией таких конфигураций. КВ расчеты невозможно проводить в режиме оптимизации геометрии.

Для установки параметров КВ расчетов используется диалоговое окно Configuration Interaction (конфигурационного взаимодействия). Для этого необходимо выбрать соответствующую кнопку в диалоговом меню полуэмпирических методов. Затем нужно выбрать один из параметров: None (ни одного), Singly Exited (однократно возбужденное) или Microstate (микросостояние).

None – расчет конфигурационных взаимодействий производиться не будет.

Singly Exited – в расчете будут учитываться только однократно возбужденные состояния.

Microstate – означает, что в расчете кроме однократно возбужденных состояний будут учитываться и все возможные многократные.

Orbital Criterion (орбитальный критерий) – выбор этого параметра определяет диапазон орбиталей, с которых и на которые происходят электронные возбуждения, формирующие взаимодействующие конфигурации.

Occupied (занятые) – определяет область занятых орбиталей, начиная с высшей занятой молекулярной орбитали (НОМО), с которой происходит возбуждение орбиталей.

Unoccupied (вакантные) – определяет область вакантных (виртуальных) орбиталей, начиная с низшей вакантной орбитали (LUMO), на которые происходят электронные возбуждения.

Energy Criterion (энергетический критерий) – является опцией орбитального критерия (высшее значение энергии МО), который устанавливает ограничения по энергии при генерировании на-

бора взаимодействующих конфигураций. Эта опция доступна только для однократно возбужденных конфигураций.

Maximum Excitation (максимальное возбуждение) – определяет наибольшую разницу по энергии в эВ между занятыми и вакантными орбиталями, включенными в CI расчет. В общем виде, конфигурации с высокой энергией не могут сильно взаимодействовать с конфигурацией основного состояния. Чем выше этот параметр, тем больше конфигураций включается в CI расчет.

КВ расчеты можно использовать при вычислении:

- УФ и видимых спектров;
- энергии возбужденных состояний;
- изучения создания или разрыва химических связей (например, диссоциация H_2), изменения спинового состояния;
- описания вырожденных или близких к вырождению состояний;
- изучения расщепления синглет-триплет на более высоком уровне.

Метод микросостояний понижает энергию некоррелированного состояния так же, как и возбужденных состояний. Метод однократного возбуждения электронов (CI) предназначен только для расчетов УФ и видимых спектров и не улучшает энергию основного состояния (теорема Бриллюэна). Чтобы получить корректные результаты, необходимо включить либо все, либо ни одного из наборов вырожденных орбиталей. Необходимо также внимательно использовать «Энергетический критерий». Этот критерий должен быть больше, нежели энергетическая щель между занятыми и вакантными орбиталями (в литературе иногда эту щель называют «запрещенной» зоной, но к этой физической величине это значение не имеет отношения).

В больших системах, как правило, в небольших энергетических интервалах находится большое количество орбиталей. Следовательно, размер CI матрицы может быть очень чувствительным к величине энергетического критерия. Так как время вычислений сильно зависит от размера CI матрицы, необходимый вычислительный ресурс, особенно если использовать методы MNDO, AM1 или PM3, может стать неприемлемо большим. Для того, чтобы избежать такой ситуации, необходимо тщательно проанализировать результаты RHF расчета.

2.4. Неэмпирический (ab initio) метод Хартри-Фока

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. Однако для ряда неорганических систем молекулярно-механические и полуэмпирические расчеты дают некорректные результаты, поэтому рекомендуется использовать параметр Model Builder для того, чтобы получить более или менее подходящую стартовую геометрию.

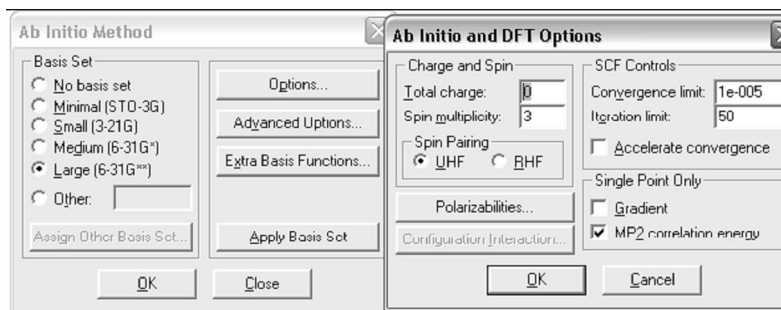


Рис. 2.6. Диалоговое окно параметров метода Ab initio

Любой набор одноэлектронных волновых функций может служить базисным набором (или просто – базисом) для ЛКАО (линейная комбинация атомных орбиталей, английская аббревиатура – LCAO) приближения. Однако хорошо определенный базис будет

предсказывать электронные свойства системы с использованием гораздо большего числа членов, чем плохо определенный. Следовательно, выбор наиболее подходящего базисного набора в Ab initio расчете является критичным для точности и обоснованности результатов. В программе HyperChem определен формат файла базисных наборов (расширение *.BAS), в который включен целый ряд стандартных базисных наборов (рис. 2.6). Тем не менее, пользователь может сам определить необходимые для расчетов базисные наборы.

Это диалоговое окно используется для выбора основных параметров неэмпирических вычислений. Эти параметры аналогичны параметрам полуэмпирических методов, описание которых было дано выше.

В программе HyperChem возможно использование множества базисных наборов. В этом диалоговом окне кнопка Apply Basis Set служит для того, чтобы установить выбранный базис или для всего объекта, или для выделенной части, если такое выделение было сделано. Например, некоторые тяжелые атомы должны описываться базисом 6-31G (без d-функций), тогда как другие – базисом 6-31G* (с учетом d-функций).

Параметр **Basis Set** диалогового меню приписывает соответствующий базис всей системе или выделенной её части.

Выбор параметра **No Basis Set** означает, что данному атому не будет приписываться ни одной базисной функции. Эта опция может быть использована только в том случае, если необходимо описать систему или выделенную часть с использованием дополнительных базисных функций.

Minimal (STO-3G) – приписывает минимальный STO-3G базис. Другие кнопки этого меню выбирают те базисные наборы, которые там указаны.

Other – позволяет активизировать кнопку Assign Other Basis Set, для того, чтобы использовать другие (не обозначенные в этом меню) базисные наборы (рис. 2.7).

Assign Other Basis Set – нажатие этой кнопки приводит к вызову соответствующего меню, которое содержит полный список базисных наборов (исключая те, которые были приведены в предыдущем меню).

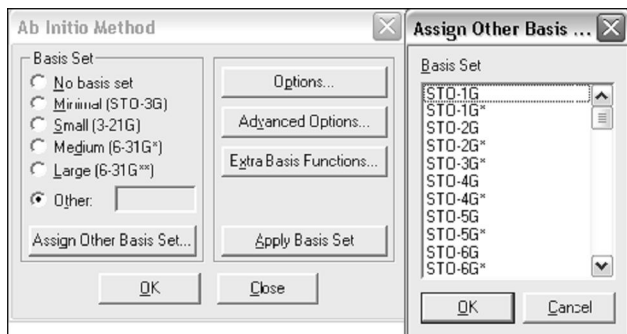


Рис. 2.7. Выбор другого базисного набора неэмпирического метода Ab initio

Extra Basis Function (дополнительные базисные функции) – нажатие этой кнопки приводит к появлению соответствующего меню, которое позволяет вводить дополнительные базисные функции для выбранных атомов (рис. 2.7).

Options (параметры расчета) – нажатие этой кнопки приводит к вызову соответствующего диалогового окна, при помощи которого задаются основные параметры ab initio расчета.

Advanced options – служит для вызова соответствующего меню, в котором содержатся параметры, влияющие на процесс расчетов.

Кнопка **Aply Basis Set** присваивает всей молекуле или выделенной части атомов выбранный ранее базис. Кнопка ОК служит для сохранения выбранных параметров и закрытия диалогового окна. Кнопка Cancel приводит к закрытию диалогового окна без сохранения выбранных параметров. Как уже говорилось ранее, в программе HyperChem существует возможность определять различные базисные наборы для разных частей рассчитываемой системы.

Использование этого диалогового окна позволяет вызывать полный список базисных наборов, исключая те, которые уже были обозначены в диалоговом окне Ab Initio Method.

Выбор любого из этих базисов и последующее нажатие на кнопку ОК приведет к тому, что в соответствующем окне Ab Initio Method появится текстовая идентификация сделанного выбора. Все

стандартные базисные наборы, как это уже говорилось ранее, хранятся в соответствующих файлах с расширением .BAS. Для того чтобы создать соответствующую ссылку на свой базисный набор в этом диалоговом окне, необходимо создать для него точку входа в секции [basisset] Registry или в соответствующем файле CHEM.INI.

Gradient – задает расчет градиентов (первых производных полной энергии по атомным координатам). RMS градиент дает представление об отклонениях от оптимальной геометрии рассчитываемого объекта. Эта опция доступна только в режиме расчета одной точки. Это связано с тем, что для расчета этих параметров необходимо рассчитывать много двухэлектронных интегралов и их производных, что требует много процессорного времени, а в этом режиме необходимость таких расчетов может отсутствовать. Процедура HyperGauss, которая осуществляет неэмпирические расчеты, всегда рассчитывает градиенты при оптимизации геометрии, при молекулярно-динамических расчетах и расчетах колебаний.

MP2 Correlation Energy – задает расчет корреляционной энергии в рамках теории возмущения Мюллера-Плессета второго порядка. Эта опция тоже активна только для расчетов одной точки. Такие расчеты тоже увеличивают процессорное время, необходимую оперативную память и используемое дисковое пространство, так как для этого требуется переход от двухэлектронных интегралов от атомных орбиталей к интегралам от молекулярных орбиталей.

Это диалоговое окно имеет также параметры Charge и Spin multiplicity. Они служат для того, чтобы задавать полный электронный заряд системы, который определяется как разность между количеством электронов и суммарным ядерным зарядом и мультиплетность системы, которая определяется как $2S+1$ и может быть синглетом (1), дублетом (2), триплетом (3) и кваттетом (4).

Iteration Limit (предельное количество итераций) – определяет максимальное количество итераций в SCF расчете. Расчет останавливается в случае, если программа выполнила заданное количество итераций и при этом не достигла сходимости. В этом случае результат расчета может быть не верен, так как энергия далека от истинной, либо она осциллирует в ходе расчета. Пятьдесят итераций представляется разумным для большинства случаев, тогда как задание большего количества (скажем, до 200) может быть оправданным при расчетах переходных состояний. В случае несохо-

димости расчета при большом количестве итераций, их дальнейшее увеличение не может ничего изменить. Лишь в некоторых случаях возможен положительный исход.

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).

Integral Format Regular – определяет использование обычного формата для записи двухэлектронных интегралов. HyperChem использует 16 байт для записи каждого из интегралов. Первые 8 байт хранят 4 индекса интеграла, а последние 4 – его значение. Программа сохраняет эти величины только в том случае, если абсолютное значение интеграла больше или равно параметру Cutoff. В противном случае значение этого интеграла приравнивается к нулю.

Двухэлектронные интегралы и их индексы сохраняются на диске без модификации при выборе опции Regular и могут быть записаны в .log-файл при соответствующем выборе параметра QuantumPrintLevel меню Start Log.

Кнопка ОК служит для сохранения выбранных параметров и закрытия диалогового окна. Кнопка Cancel приводит к закрытию диалогового окна без сохранения выбранных параметров.

Меню **Compute** определяет вид расчета. Это может быть расчет в одной точке (Single Point), оптимизация геометрии (Geometry Optimization), молекулярная динамика (Molecular Dynamics), ланжевеновская динамика (Langevin Dynamics), расчеты методом Монте-Карло, а также некоторые другие виды расчетов. Для того чтобы просмотреть результаты молекулярно-динамического моделирования в виде кино, необходимо прочитать соответствующий файл (в тексте они будут указываться), а затем, выбрав в меню Compute пункт Molecular Dynamics, отметить Playback и нажать Proceed. Для увеличения скорости проигрывания файлов (когда это необходимо, в зависимости от сложности задачи и мощности компьютера) можно увеличить time steps (по умолчанию стоит 1, при увеличении параметра – скорость увеличивается кратно количеству шагов).

2.5. Построение и изменение геометрических параметров систем

На рис. 2.8. представлено изображение кластера C_{60} .

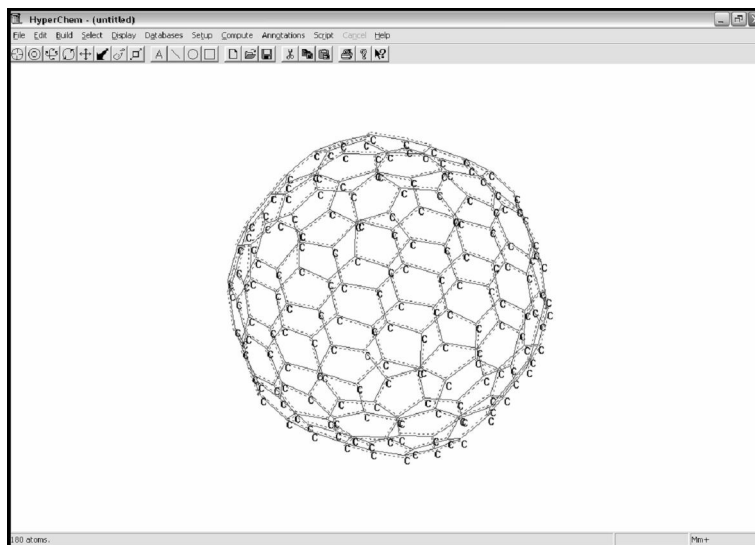


Рис. 2.8. Окно редактора геометрии структуры

Вверху окна видны кнопки, из которых понадобятся первые 7 – рисование, выделение и различного рода вращение. При указании мышкой на кнопку появляется всплывающая подсказка, указывающая, назначение выбранной кнопки.

При двойном нажатии на первую кнопку draw появляется таблица Менделеева, позволяющая выбрать тип атома.

С помощью второй кнопки select выделяют нужный атом или фрагмент молекулы и при необходимости, переносят его в другое место окна путем удержания правой кнопки мышки.

Кнопка (A) позволяет нанести желаемый символ или текст в нужном месте картинки.

2.5.1. Построение биологических объектов

Однако, если хотим построить полипептидную цепь, состоящую из стандартных аминокислотных остатков, не придётся ничего рисовать. В этом случае входим в `databases > amino acids` и выбираем соответствующее соединение (рис. 2.9). При последовательном выборе нескольких аминокислот программа сама соединит их в полипептидную цепь, при этом можно указать альфа-, бета- или другую конформацию с указанием параметров и тип изомера.

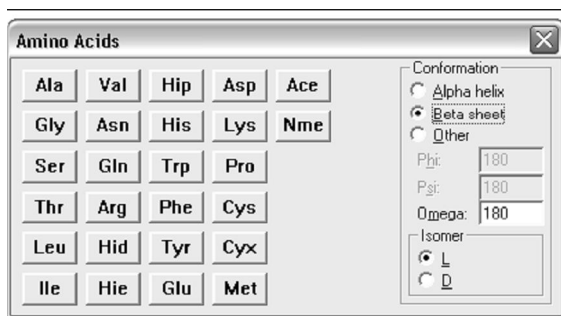


Рис. 2.9. Экран выбора биологических объектов

Если нажать последовательно «Ace» – «Trp» – «Nme», получим монопептид ацетил-триптофанил-метиламин. Монопептидом он называется потому, что содержит только одну аминокислоту, а «Ace» и «Nme» – это так называемые заглушки, призванные олицетворять собой тот факт, что наша аминокислота несвободна, а находится в полипептидной цепочке.

Если хотим построить цепь ДНК или РНК, состоящую из стандартных нуклеотидных остатков, не придется ничего рисовать. Заходим в `databases > Nucleic acids` (рис. 2.10).

Нажав последовательно dA, dA, dG, dT получим двойную спираль ДНК, установив предварительно «галочку» в опции `Double Stranded`.

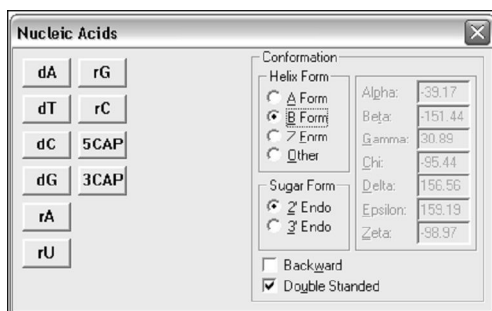


Рис. 2.10. Выбор нуклеиновых кислот

2.5.2. Работа с выделенными атомами (фрагментами)

Удалить или копировать сразу несколько атомов или всю структуру после их выделения кнопкой (select) можно, выполнив несколько команд.

1. Указать «галочкой» в меню Select: «атом», «связи» или «молекула».

2. После того, как настроили параметры выделения (например, «атом»), нужно навести курсор на выделяемый объект в рабочем поле и сделать L-щелчок кнопкой мыши.

3. Таким же образом можно выделить связь между двумя атомами. В этом случае в параметрах выделения должен быть обязательно отмечен галочкой 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 (только для этого необходимо в меню File/Preferences/Tool отменить whole molecular translation).

Для отмены выделения поместите курсор в пустой области экрана и щелкните левой кнопкой мыши. Чтобы отменить выделение отдельного атома, фрагмента или связи, курсор наводят на выделенный объект и однократно щелкают правой клавишей мыши.

2.5.3. Изображение водородных связей

Чтобы подтвердить благоприятные условия для образования водородных связей, HyperChem вычисляет их и выводит на дисплей. Водородные связи формируются, если расстояние до водородного донора менее чем 3.2 Å и угол ковалентной связи донора и акцептора менее чем 120 градусов. Чтобы подтвердить условия создания водородной связи необходимо:

1) в меню Display отметить «галочкой» пункт Show Hydrogen Bonds (показать водородные связи);

2) выбрать Recompute H Bonds (вычислить заново водородные связи).

HyperChem отображает водородные связи пунктирной линией. Водородные связи не вычисляются автоматически в каждой конфигурации, поэтому, когда изменяют геометрию молекулы, водородные связи приходится изображать и вычислять заново.

2.5.4. Расчет характеристик системы в гидратной оболочке

В HyperChem существует возможность поместить молекулу в водную среду. Для этого необходимо воспользоваться командой setup > periodic box (рис. 2.11).

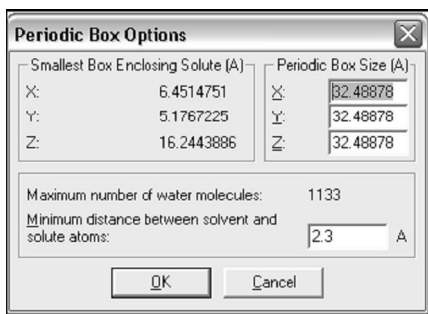


Рис. 2.11. Задание периодических условий.

После открытия данного диалогового окна задают размеры периодических параметров ящика, который с нажатием кнопки «Ок» автоматически заполняется молекулами воды (рис. 2.12).

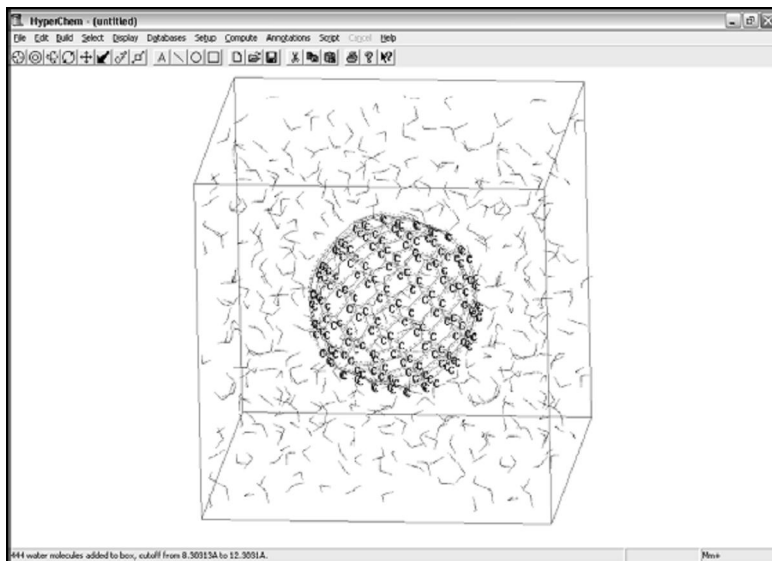


Рис. 2.12. Система, окруженная молекулами воды

Указав параметры ящика, необходимо релаксировать систему, перед тем как сохранить файл (ибо нерелаксированные системы при расчете некорректно разлетаются). Для этого в `setup > molecular` необходимо выбрать метод расчета и с помощью опций «Option» и «Components» выставить следующие установки (рис. 2.13а и 2.13б))

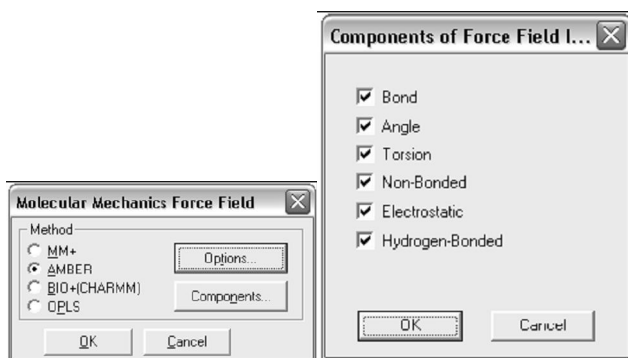


Рис. 2.13а. Параметры выбора силового поля молекулярной динамики

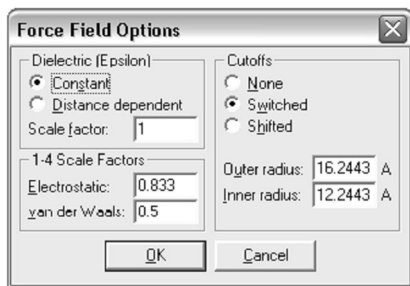


Рис. 2.136. Параметры для молекулярной динамики

Затем переходим к закладке «compute → geometry optimization» и выставляем параметры, показанные на рис. 2.14:

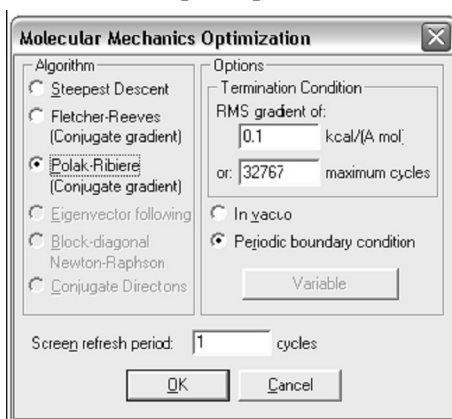


Рис. 2.14. Параметры для релаксации

Градиент можно выставить в разумных пределах (например, 0.01).

Нажимаем кнопку «Ок». С этого момента Superchem начнет вычисления пока не достигнет градиента меньше, чем указано, или пока не будет нажата кнопка «cancel».

После окончания расчетов можно сохранить результаты. Superchem может сохранять в различных форматах, из которых нам понадобятся только два: формат – `hin` и так называемый `protein data bank` с расширением `ent`. `Hin` обладает тем преимуществом, что

в нем сохраняется вся информация, которой располагает HyperChem, в частности периодические условия, зато ent удобно редактировать текстовым редактором.

2.5.5. Квантовые расчеты с предварительной оптимизацией методом молекулярной механики. Многомасштабное моделирование

При расчете полной системы, программа HyperChem может рассчитывать выбранную часть системы каким-либо квантовым методом. Внешняя часть может быть рассчитана методом молекулярной механики. Программа позволяет проводить подобные расчеты с использованием всех полуэмпирических и неэмпирических методов. Необходимо помнить, что при оптимизации геометрии системы только выделенная часть атомов будет менять свои координаты в ходе оптимизации. Остальные атомы будут вносить свой вклад лишь как некое статическое поле, генерируемое зарядами на атомах, вычисленными или присвоенными им ранее.

Чтобы производить расчеты в смешанном режиме, необходимо выделить ту часть атомов молекулы, которая будет считаться как квантово-механическая. В случае, если некоторые из молекул лишь частично выделены, необходимо убедиться, что граничные атомы связаны с остальной частью *sp³*-связями. Убедиться в этом можно, используя параметр *Extend to sp³* в меню *Select*, до того, как запускать полуэмпирический расчет. Эта опция распространит выделение рассчитываемой области по всем направлениям до тех пор, пока выделенная часть не достигнет конечного атома молекулы, либо не найдет *sp³-sp³* связь.

2.6. Расчеты методом *ab initio*

Диалоговое окно (рис. 2.15) служит для более точной настройки параметров *ab initio* расчетов.

Опция *Integral Format* может работать в режиме *Regular*.

Regular – определяет использование обычного формата для записи двухэлектронных интегралов. HyperChem использует 16 байт для записи каждого из интегралов. Первые 8 байт хранят 4 индекса интеграла, а последние 4 – его значение. Программа со-

храняет эти величины только в том случае, если абсолютное значение интеграла больше или равно параметру Cutoff. В противном случае значение этого интеграла приравнивается к нулю. Двухэлектронные интегралы и их индексы сохраняются на диске без модификации при выборе опции Regular и могут быть записаны в .log-файл при соответствующем выборе параметра Quantum PrintLevel меню StartLog.

Параметр **Cutoff** позволяет сохранять на диске только те интегралы, абсолютное значение которых равно или превышает задаваемый параметр. По умолчанию он равен 10^{-10} Хартри. Этот параметр контролирует осуществление SCF-итераций, точность волновых функций и энергии, так как он уменьшает количество рассчитываемых двухэлектронных интегралов.

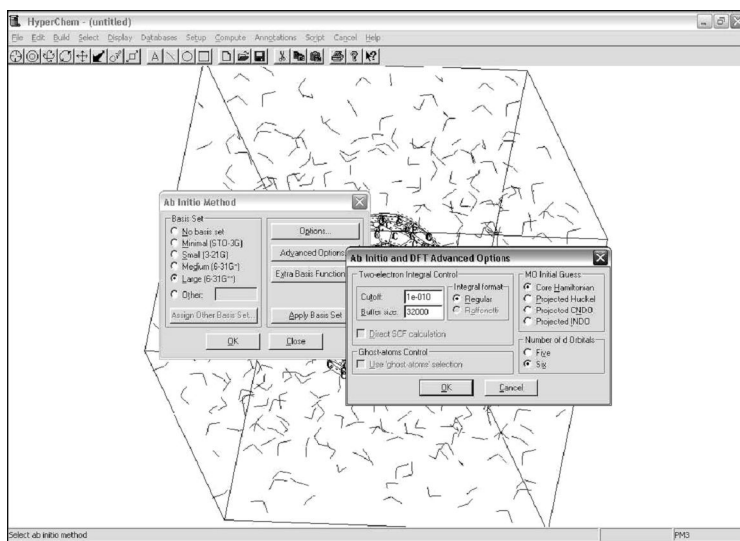


Рис. 2.15. Диалоговое окно для настройки Ab initio

Buffer size (размер буфера) – данный параметр определяет размер операционной памяти (в словах двойной точности, 8 байт для одного слова), которая требуется для хранения двухэлектронных интегралов до того, как записать их во временный файл на же-

стком диске (выбор этого диска может быть сделан в меню File/Preferences/Path).

Достаточно большой размер буфера способен уменьшить расчетное время, поскольку программа будет обращаться к диску менее часто. Если этот буфер будет достаточно велик, то HyperChem не будет обращаться к диску вовсе. Необходимо отметить, что в случае, когда программа останавливается из-за сбоя компьютера, либо по другой некорректной причине, этот временный файл остается на диске. Чтобы освободить это место, его необходимо удалять вручную.

MO initial guess (начального выбора MO) – параметр определяет начальный выбор коэффициентов молекулярных орбиталей при помощи диагонализации остовного гамильтониана. При выборе параметра Projected Huckel, эти коэффициенты определяются по методу Хюккеля. Аналогично определяются и первоначальные коэффициенты при выборе параметра методом CNDO (Projected CNDO) или методом INDO (Projected INDO).

Number of d Orbitals (количество d-орбиталей) – этот параметр определяет вид d-орбиталей, используемых в расчете. Выбор пяти (five) орбиталей соответствует расчету с использованием эрмитовых орбиталей (d_0 , d_1 , d_{-1} , d_2 , d_{-2}), а выбор шести (six) – соответствует расчету с использованием шести d-орбиталей в декартовом представлении (d_{xx} , d_{yy} , d_{zz} , d_{xy} , d_{xz} , d_{yz}).

2.7. Построение кривой сечения поверхности потенциальной энергии (ппэ)

При проведении расчетов в HyperChem можно построить график зависимости расстояния (угла) от полной энергии и найти точки минимума. Для этого формируем систему, выбираем метод расчета в меню Setup, выставляем мультиплетность и заряд системы. После выбора метода расчета, необходимо обязательно выделить связь (или угол), которую будем изменять. Затем зайти в compute > potential. В строчке Initial Bond Length нужно указать начальную длину (или угол), а в строчке Final Bond Length нужно отметить конечную длину (или угол), в графе Step задать шаг. В Outliers – различие между энергиями связи, не должно превышать

указанного значения. При нажатии «Ok» указанные условия вступят в силу. На рис. 2.16 – 2.18 представлены диалоговые окна, последовательность которых будет появляться при назначении команд, позволяющих рассчитать электронные характеристики комплекса и построить кривую сечения потенциальной поверхности энергии (ППЭ).

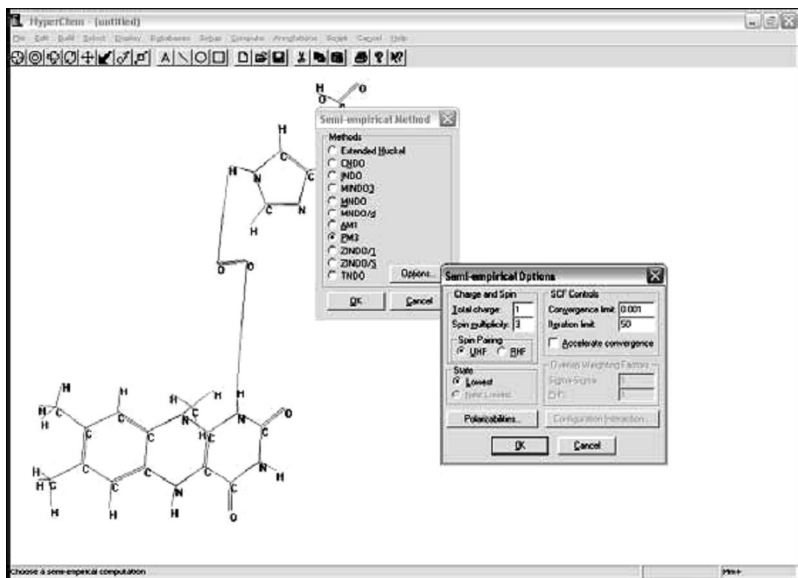


Рис. 2.16. Выбор метода расчета

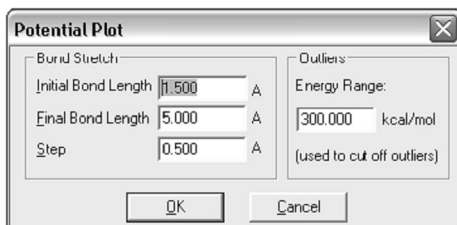


Рис. 2.17. Выбор параметров для построения графика

Через некоторое время, необходимое для расчета, на экране появляется график сечения кривой ППЭ (рис. 2.18). Если внизу под

графиком «кликнуть» правой кнопкой мыши, то возникнет опция Properties, используя которую, можно изменить параметры осей координат и увидеть свойства рассчитанной кривой.

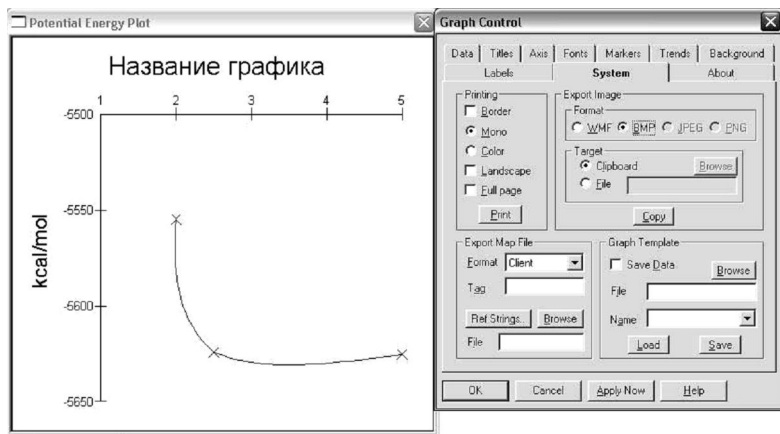


Рис. 2.18. Оформление и свойства графика

Команда System позволяет сохранить данный график. Используя другие опции окна диалога, можно редактировать данный график.

2.8. Расчет колебательного спектра

Для того чтобы рассчитать колебательный спектр молекулы, необходимо предварительно получить расчет, используя любой из квантово-химических методов HyperChem. Затем в главном меню Computation выбрать опцию vibrations. По окончании расчетов вновь зайти в меню «Computation» и осветить Vibrational Spectrum. На экране возникнет ряд полос, соответствующих колебательным модам. Номер и частота колебательной моды в см^{-1} выводятся автоматически в нижней части панели. Здесь же можно выделить интересующую моду и просмотреть ее интенсивность в численном виде, а не только визуально как высоту линии (рис. 2.19).

Поставив галочку в Animate vibrations и нажав «Ok», получим на экране наглядное изображение колебаний атомов, соответствующую

щих предварительно отмеченной моде. Вверху шкалы (рис. 2.19) отмечены всевозможные колебательные переходы. Внизу шкалы изображены только разрешенные переходы. Нажав Copy в диалоговом окне, можно перенести данную картинку на предварительно открытую страницу Word. С помощью вертушек, расположенных в верхней и левой нижней части окна, можно растянуть спектр или сместить его в другую область частот. Необходимо помнить, что если вы закрыли HyperChem или перешли к другому расчету, то наглядное изображение спектров или МО вернуть невозможно. Картинку можно получить сразу после расчета. Все результаты, полученные машиной, можно сохранить в численном виде, создав перед расчетом log-файл. Для этого необходимо выполнить в меню File > Start Log.

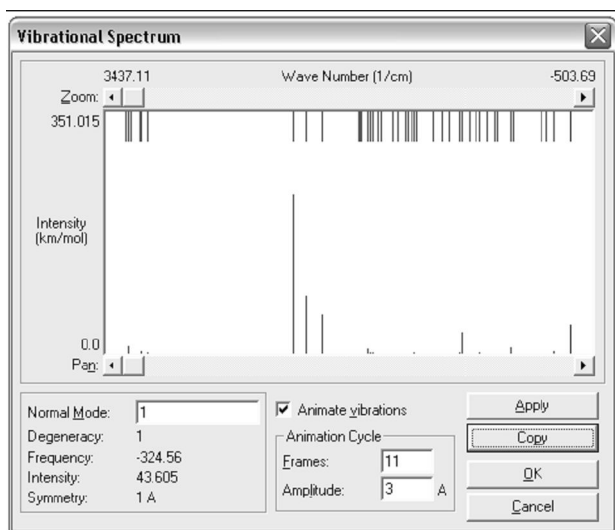


Рис. 2.19. Колебательно-вращательный спектр

2.9. Загрузка исследуемой наноструктуры из файла в программу

Необходимо отметить, что одновременно с возможностью расчета энергии и других характеристик исследуемой модели, в

том числе оптимизацией геометрии и проведением молекулярно-динамических расчетов, имеющихся в других квантово-химических пакетах, программа HyperChem предоставляет также возможность редактирования введенной наноструктуры. Эта функция реализована в программе HyperChem в виде достаточно удобного встроенного трехмерного графического редактора молекул.

Модель наноструктуры, отображаемая в рабочем окне программы, может быть введена в программу несколькими способами. Во-первых, структура может быть считана из внешнего файла. Для этого нужно воспользоваться пунктом Open (открыть) главного меню File (файл). В частности, каталог Samples (примеры) содержит массу уже готовых органических и неорганических соединений (рис.2.20). Во-вторых, структура может быть создана с помощью встроенного графического редактора. В-третьих, новая структура может быть получена путем объединения нескольких моделей, каждая из которых может храниться в отдельном файле. Для этого нужно выбрать пункт Merge (объединить) главного меню File (файл).

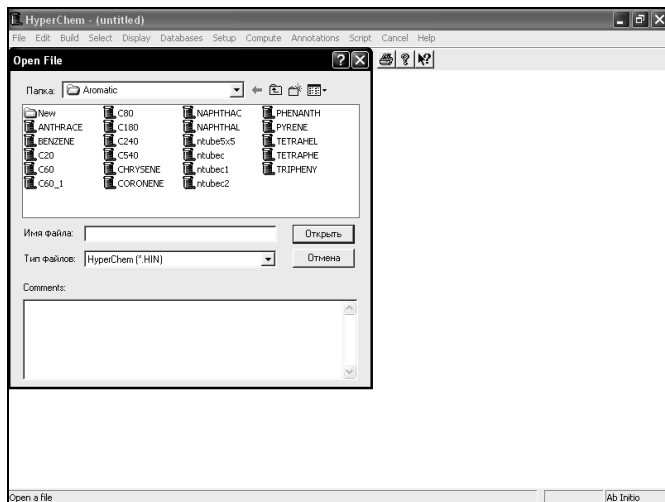


Рис. 2.20. Диалоговое окно открытия файла с данными

В настоящей главе комбинация первого и второго способов будет использована для создания модели закрытой нанотрубки.

Ниже приведены подробные инструкции, необходимые для реализации данной задачи.

Как известно, с точки зрения геометрии любая нанотрубка может быть получена сворачиванием графитовой плоскости вдоль той или иной оси. Графитовая плоскость имеет структуру подобную структуре пчелиных сот и образована атомами углерода, расположенными в вершинах правильных шестиугольников (рис. 2.21). Концы нанотрубок могут быть как открытыми, так и закрытыми, причем в качестве крышек могут выступать, например, части соответствующих фуллеренов.

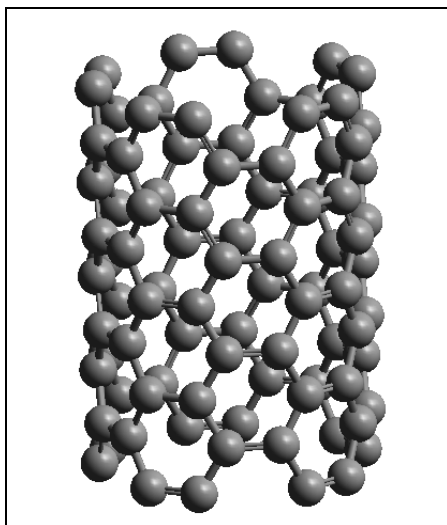


Рис. 2.21. Изображение нанотрубки

За более подробным рассмотрением нанотрубок – этих уникальных объектов наномира всех интересующихся читателей можно отослать к работе [1].

С точки зрения проведения вычислений более предпочтительными являются нанотрубки с закрытыми концами. Это связано с тем, что в такой системе нет неспаренных электронов, то есть в ней отсутствуют радикалы. В этом случае перед началом расчетов можно установить мультиплетность $M = 2S + 1 = 1$, где S – полный спин системы и, как правило, больше о выборе величины S не бес-

покоится (исключение составляет относительно небольшое число систем, к которым относится, например, молекула кислорода O_2 ($M = 3$)). При расчете нанотрубок с открытыми концами полный спин $S \neq 0$. В такой ситуации требуется провести гораздо более тщательное исследование рассматриваемой системы. При этом, возможно, необходимо будет выполнить многократный расчет оптимальной геометрии, наноструктуры для различных вариантов значений величины мультиплетности M . Целью этих расчетов является поиск конфигурации системы, обладающей наименьшей энергией.

Необходимым этапом любой задачи квантово-химического моделирования является формирование исходной конфигурации атомов. На этом этапе для каждого атома моделируемой системы исследователь задает начальные координаты, которые, как правило, определены в декартовой системе координат. Рассмотрим этот важный момент, характерный для всех квантово-химических расчетов, на примере создания модели нанотрубки с закрытыми концами. Читателю предлагается проделать всю последовательность действий самостоятельно, за компьютером в соответствии с изложенным в пособии подробным описанием.

Заранее подготовленный файл с координатами нанотрубки с открытыми концами хранится в каталоге Samples\Aromatic в файле `ntube5x5.hin`. Для того чтобы загрузить этот файл в программу HyperChem, необходимо воспользоваться пунктом **Open** (открыть) главного меню **File** (файл). Если щелкнуть мышкой по этому пункту меню, то на экране компьютера появится стандартное окно открытия файла (рис. 2.22).

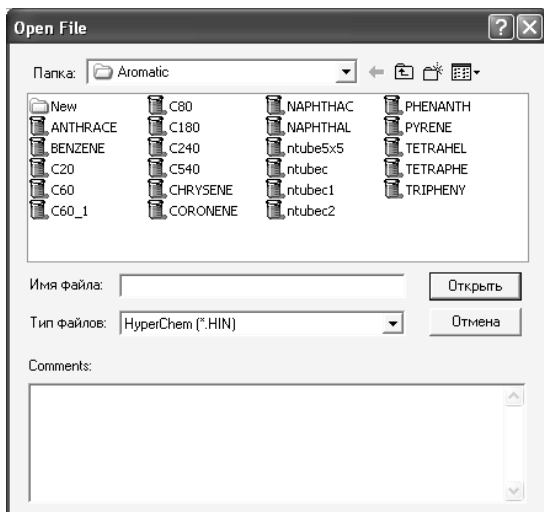


Рис. 2.22. Стандартное окно открытия файла

После загрузки файла `ntube5x5.hin` основное окно программы HyperChem может выглядеть как на рис. 2.23.

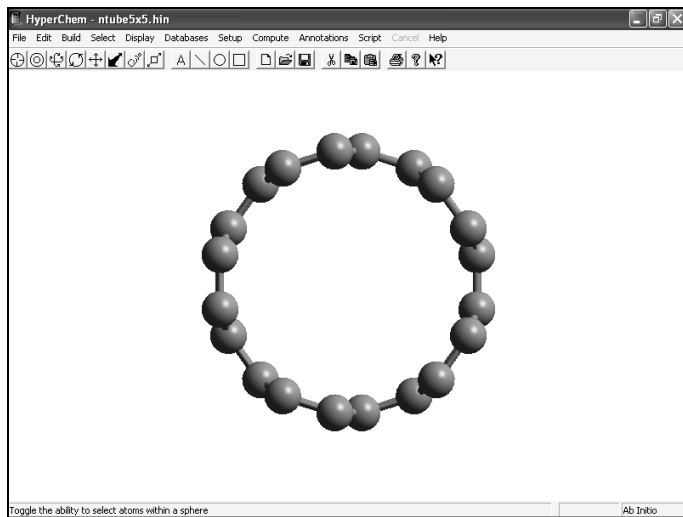


Рис. 2.23. Вид рабочего окна программы после открытия файла `ntube5x5.hin`

Основным форматом файлов для программы HyperChem являются файлы с расширением `hin`. Это текстовые файлы достаточно сложной структуры, в которых помимо самих координат атомов хранится и разнообразная другая информация о вычислительном процессе. Программа HyperChem поддерживает также форматы файлов некоторых других квантово-химических пакетов и графических химических программ. А именно:

- `pdb` –
- `skc` –
- `xyz` – XYZ file
- `hdf` –
- `mol` – Sybyl Mol file
- `ml2` – Sybyl Mol2 file
- `chm` –

Самой простой структурой обладают файлы декартовых координат. Эти файлы имеют расширение `xyz`. Формат файлов `xyz` в программе HyperChem следующий: каждая строка файла содержит четыре числа. Первое число – это порядковый номер химического элемента текущего атома, а следующие три числа – это декартовы координаты x , y , z этого атома. Таким образом, файл декартовых координат содержит ровно столько строк, сколько атомов в определяемой им наноструктуре.

При работе с несколькими пакетами химических программ часто возникает необходимость быстрого и точного обмена данными между ними. В сети Internet бесплатно распространяется программа `Babel.exe`, созданная на кафедре химии университета в Аризоне. Программа позволяет конвертировать большое количество форматов представления данных, относящихся к различным химическим пакетам, друг в друга. Например, версия 1.1 этой программы поддерживает около 50 различных форматов.

Программа `Babel.exe` работает в командном режиме. Ниже представлен типичный вид командной строки при запуске программы `Babel.exe` (пункт «Запуск программы», кнопки «Пуск» Рабочего стола Windows):

```
babel.exe -ixyz nano5x5.xyz -ohin ntube5x5.hin
```


Здесь значительным преимуществом использования программы `Babel.exe` по сравнению с простой загрузкой файла декартовых координат в программу HyperChem является то, что при

конвертировании данных из xyz-формата, например, в формат `hin` (или `mol`) `Babel.exe` выполняет также предварительную расстановку межатомных связей в определяемой исходным файлом наноструктуре. В противном случае это придется делать вручную, что при числе атомов в структуре $n > 10$ не очень-то удобно.

Необходимо обратить внимание читателей на тот факт, что формат файла декартовых координат в программе `HyperChem` и программе `Babel.exe` различен. Формат xyz программы `HyperChem` описан выше. Файл декартовых координат программы `Babel.exe` начинается со строки содержащей одно число, равное числу атомов в системе `N`. Следующая строка пустая. Начиная с третьей строки в файл записываются по четыре величины: символьное обозначение типа элемента текущего атома (`C`, `N`, `H` и т.п.) и далее с промежуточными пробелами `x`-, `y`- и `z`-я компонента его радиуса-вектора. Например, начало xyz файла в программе `Babel.exe` может выглядеть следующим образом:

```
C 3.31592 0.70482 1.22976
C 3.09692 1.37884 -0.00000
C 2.26835 2.51926 -0.00000
C 1.69500 2.93583 -1.22976
```

2.10. Настройка изображения

Ракурс изображения модели наноструктуры сохраняется в соответствующем `hin` файле при каждом выборе с помощью мышки пункта `Save` (сохранить) главного меню `File` (файл). Изображение наноструктуры, представленное на рис. 2.24, не дает адекватного представления о реальной геометрии этого нанобъекта. Если изображение на экране вашего компьютера аналогично или совпадает с изображением рис. 2.24, то Вам необходимо воспользоваться клавишей `Rotate out-of-plane`  (внеплоскостное вращение) панели управления программы `HyperChem`. После нажатия этой клавиши курсор мыши приобретет вид обозначенного на ней символа (более подробно о панели управления `HyperChem` см. далее).

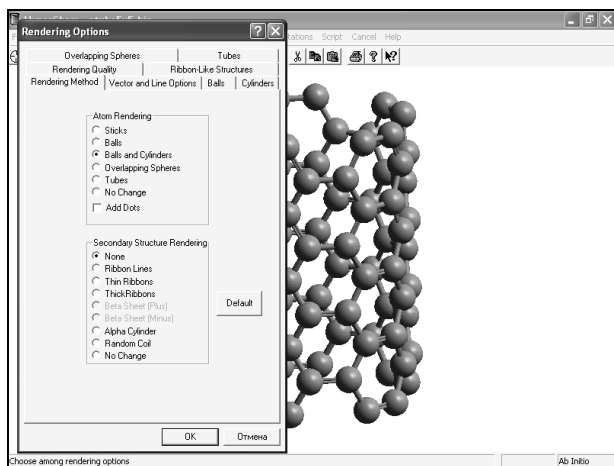


Рис. 2.24. Окно настроек параметров изображения

Поместив курсор мышки в основное окно программы (например, над изображением модели наноструктуры), нажмите левую кнопку мыши и, перемещая мышью, добейтесь того, чтобы модель нанотрубки развернулась так, как показано на рис. 2.25.

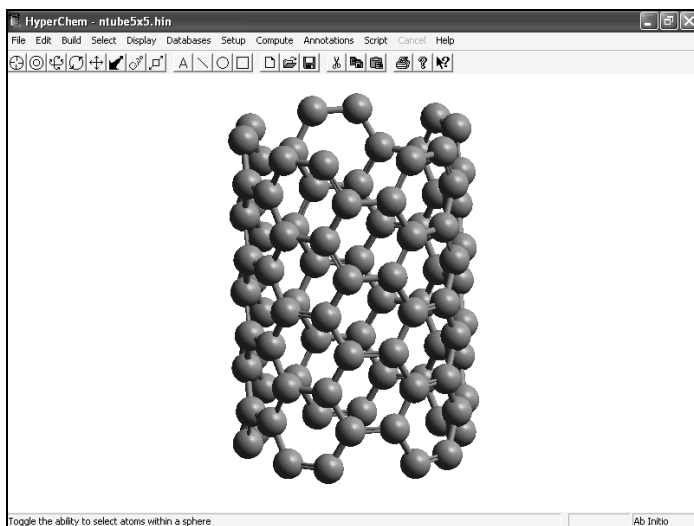


Рис. 2.25. Изображение нанотрубки

Изучив полученное изображение, легко убедиться, что нанотрубка действительно представляет собой свернутый в трубку лист графита. На рис. 2.25 хорошо видны шестиугольные соты, состоящие из атомов углерода, характерные для графита и других графитовых структур.

Вид представления наноструктуры на экране можно изменить путем установки нужной опции в пункте меню Display\Rendering (отображение\визуализация) (рис. 2.25). Здесь существует богатый выбор настроек.

Необходимо отметить, что во всех последующих изображениях настоящей главы будет использована модель Balls&Cylinders (шары и цилиндры), так же, как и на рис. 2.24. Для студентов, использующих настоящее пособие рекомендуется именно этот способ представления изображения для исследуемых наноструктур.

2.11. Пример редактирования модели нанотрубки

Нанотрубка, изображенная на рис. 2.25, имеет хиральность (5, 5), что позволяет отнести ее к общему классу нанотрубок типа Armchair.



Длина нанотрубки, координаты которой хранятся в файле `ntube5x5.hin`, составляет величину около 10 Å. Ее диаметр, полностью определяемый хиральностью, составляет величину 6.78 Å.

Из чисто геометрических соображений следует, что в качестве «крышки» для закрытия нанотрубки с хиральностью (5, 5), изображенной на рис. 2.25, можно выбрать фрагмент Бакминистер фуллерена C_{60} . Это случайное совпадение будет использовано в данном подразделе с целью демонстрации возможностей редактирования модели наноструктуры с помощью программы HyperChem. Ниже даны основные этапы создания модели закрытой нанотрубки.

Этап 1. Загрузка модели Бакминистер фуллерена C_{60} в программу HyperChem.

С помощью мышки выберите пункт Open (открыть) главного меню File (файл). На экране компьютера появится стандартное окно открытия файла. Координаты Бакминистер фуллерена C_{60} хранятся в файле «`C60.hin`» в каталоге `Samples\Aromatic`.

Этап 2. Вырезание фрагмента фуллера C_{60} .

Используя режимы внеплоскостного вращения  панели управления и вращения в одной плоскости , разверните модель фуллера C_{60} так, чтобы изображение рабочего окна программы HyperChem компьютера совпало с изображением рис. 2.26.

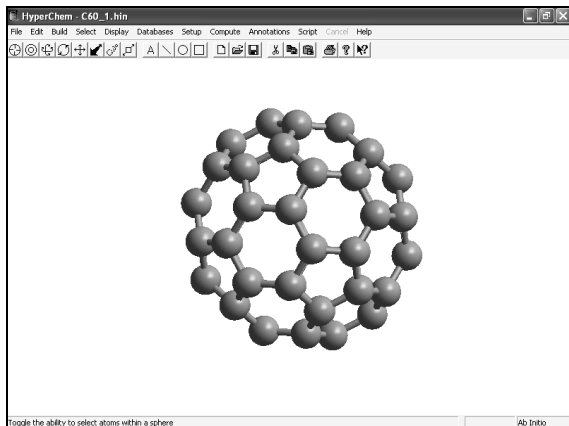



Рис. 2.26. Фуллерен C_{60}

Кликните мышкой по клавише Select (Выбор)  и в рабочем окне HyperChem выделите 30 атомов, расположенных в правой нижней части кластера C_{60} .

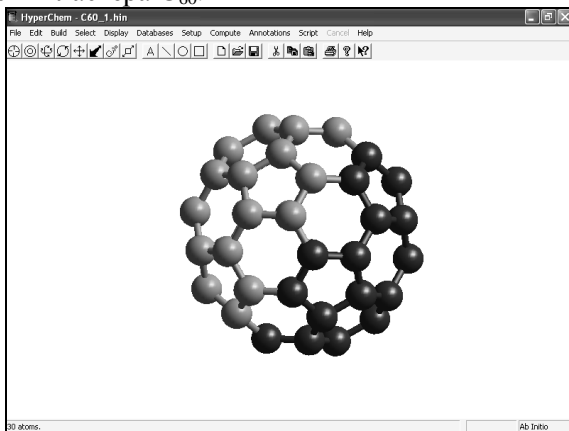





Рис. 2.27. Фуллерен C_{60} с выделенным фрагментом

При выделении атомов, возможно, придется воспользоваться режимами внеплоскостного  и внутриспоскостного вращения . Результат выполнения последней операции представлен на рис. 2.27.

С помощью мышки выберите пункт Copy (копировать) главного меню Edit (редактировать) и скопируйте выделенный фрагмент в буфер обмена.

Этап 3. Загрузка модели нанотрубки в программу HyperChem и вставка фрагмента фуллерена C₆₀ из буфера обмена.

Воспользовавшись пунктом Open (открыть) главного меню file (файл) загрузите файл «ntube5x5.hin» в программу HyperChem.

Нажимая клавишу внеплоскостного вращения  на панели управления программы HyperChem, с помощью мышки разверните модель нанотрубки так, как изображено на рис. 2.28.

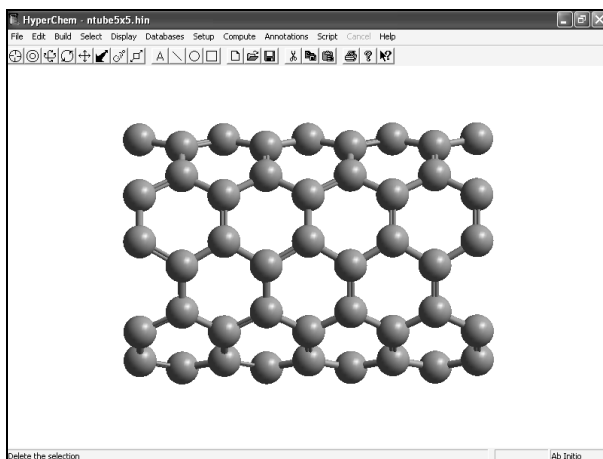



Рис. 2.28. Изображение нанотрубки после поворота

С помощью мышки выберите пункт Paste (вставить) главного меню Edit и вставьте фрагмент Бакминистер фуллерена, ранее скопированный в буфер обмена. Воспользовавшись функцией внутриспоскостного  вращения, поверните фрагмент фуллерена C₆₀ против часовой стрелки. После указанных действий рабочее окно программы HyperChem примет вид: (рис. 2.29).

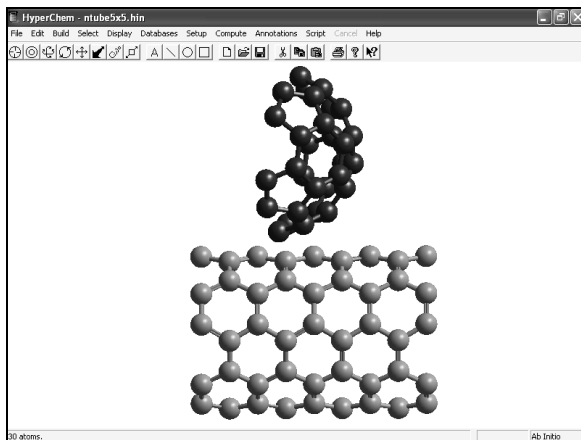



Рис. 2.29. Нанотрубка и фрагмент Бакминистер фуллерена

Этап 4. Стыковка фрагмента фуллерена C_{60} с нанотрубкой.

С помощью мыши выберите режим Translate (перемещать) на панели управления . Переместите выделенный фрагмент фуллерена C_{60} так, чтобы он зрительно стыковался бы со структурой нанотрубки (рис. 2.30).

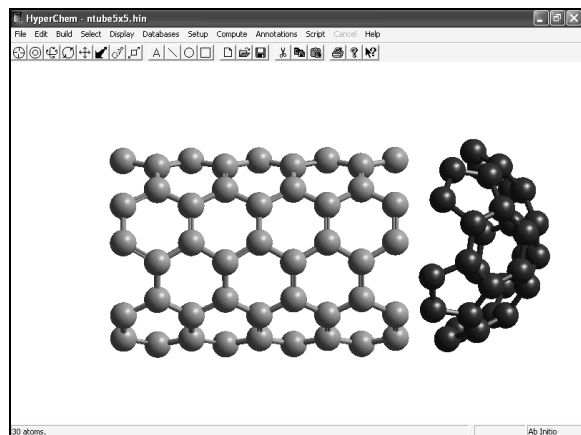



Рис. 2.30. Стыковка фрагмента фуллерена C_{60} с нанотрубкой

Выбрав режим внеплоскостного вращения  и нажав левую кнопку мышки, разверните всю модель (нанотрубки и фрагмент фуллера вместе) перпендикулярно по отношению к исходному положению (рис. 2.31).

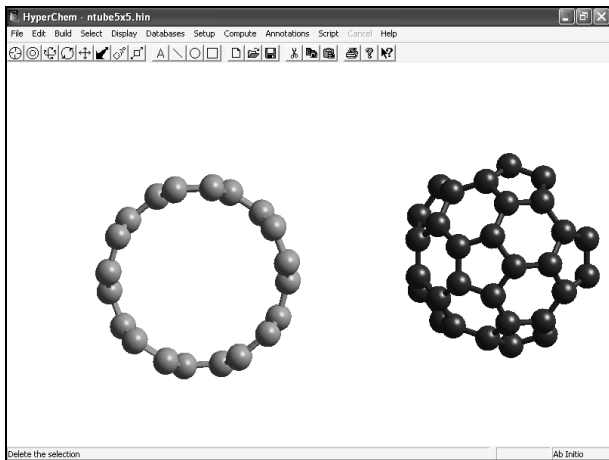


Рис. 2.31. Проверка осевого совпадения фрагмента фуллера C_{60} с нанотрубкой

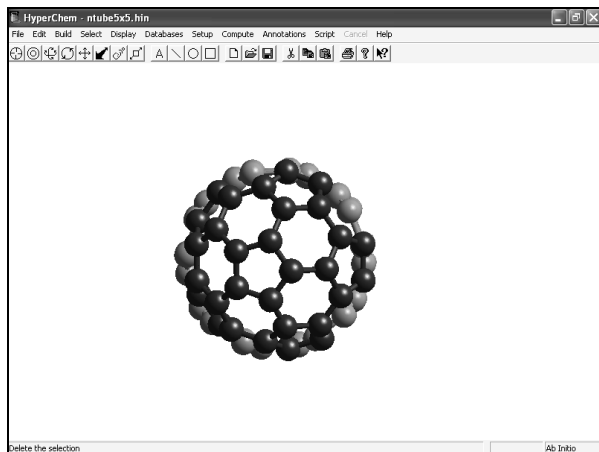




Рис. 2.32. Совмещение осей фрагмента фуллера C_{60} с нанотрубкой

Нажав клавишу перемещать  панели управления и воспользовавшись правой кнопкой мыши, совместите изображение 30 атомного фрагмента фуллерена C_{60} с изображением нанотрубки, как показано на рис. 2.32.

Перейдя в режим внеплоскостного вращения , разверните получившуюся углеродную структуру так, чтобы ее изображение вернулось в исходное состояние (см. рис. 2.30). И далее используя различные режимы – вращая и перемещая как отдельный фрагмент фуллерена C_{60} (вокруг оси нанотрубки, правая кнопка мыши), так и всю наноструктуру целиком (левая кнопка мыши), добейтесь того, чтобы граница фрагмента фуллерена C_{60} состыковалась с границей нанотрубки как «ключ с замком» (рис. 2.33).

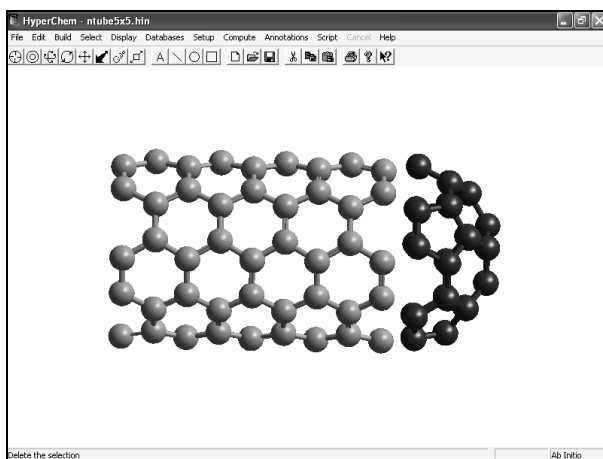




Рис. 2.33. Совмещение граней фрагмента фуллерена C_{60} с концом нанотрубки

Этап 5. Стыковка второго фрагмента фуллерена со вторым (открытым) концом нанотрубки.

Воспользовавшись пунктом Paste (вставить) главного меню Edit (редактировать), вставьте вторую копию атомного фрагмента Бакминистер фуллерена в рабочее окно программы HyperChem.

С помощью команды внутриплоскостного вращения  разверните фрагмент на 180° .

Перейдя в режим , переместите фрагмент фуллера к левому концу нанотрубки так, как показано на рис. 2.34.

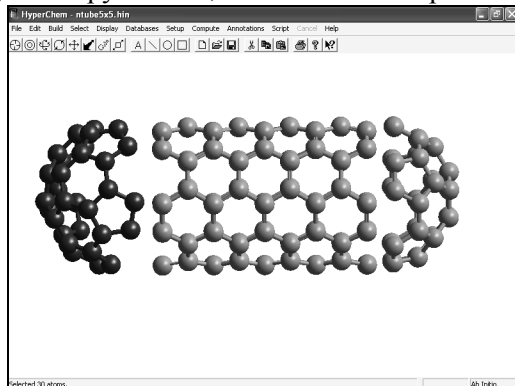


Рис. 2.34. Стыковка второго фрагмента фуллера C_{60} с нанотрубкой

По аналогии с описанием Этапа 4 состыкуйте фрагмент Бакминистер фуллера с левым концом нанотрубки.

В результате выполнения всех указанных выше действий (Этапы 1 – 5) (конструируемая) модель наноструктуры должна принять вид, представленный на рис. 2.35, на котором изображена модель нанотрубки (5, 5) с закрытыми концами.

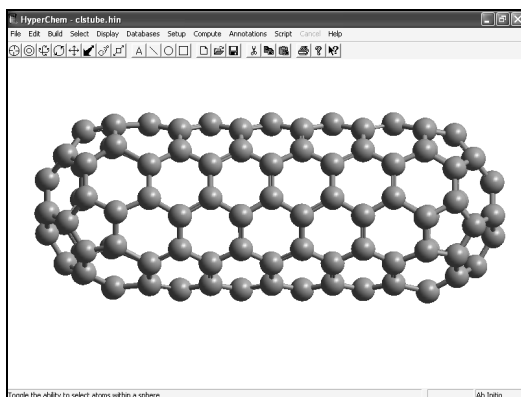


Рис.2.35. Построенная модель нанотрубки (5, 5) с закрытыми концами

РАЗДЕЛ 3

ПРОГРАММНЫЙ КОМПЛЕКС ACCELRY'S MATERIALS STUDIO

3.1. Возможности комплекса

Пакет Accelrys Materials Studio (AMS) разработан для специалистов в области вычислительных исследований в химии, материаловедении, нанофизике. Пакет AMS содержит передовые и апробированные методы. Он позволяет решать различные задачи с использованием ЭВМ класса PC. Пакет AMS предоставляет различные инструменты моделирования кристаллических структур и процессов кристаллизации, для исследования свойств полимеров, катализа и т.д. Пакет Accelrys Materials Studio (AMS) позиционируется производителями как один из первых продуктов, позволяющих проводить многомасштабное моделирование в области нанотехнологий. Он содержит более 30 модулей с различными функциональными возможностями. Построение пакета AMS создает дружественный интерфейс для пользователя и предоставляет возможность проводить обмен изучаемыми моделями между различными вычислительными модулями, которые способны проводить расчеты свойств моделируемых структур в рамках квантово-механических, полуэмпирических, параметризованных эмпирических и классических представлений. В рамках пакета AMS рекомендован ряд модулей, дающих возможность представления результатов расчета моделей с точки зрения физических методов исследования образцов (дифракционные методы, метод туннельной микроскопии поверхности и т.д.). Данный пакет является коммерческим продуктом и распространяется только через дистрибьютеров. Последняя версия Accelrys Materials Studio пакета (version 4.3) содержит следующие модули.

Визуализация. Визуализатор (Materials Visualizer – MV) является общей надстройкой над всеми модулями Accelrys Materials Studio (AMS). Эта часть пакета для ознакомления может быть получена по подписке через интернет с сайта www.accelrys.com. Он обладает множеством инструментов, необходимых для графиче-

ского построения и представления рассчитанных свойств молекул, кристаллических материалов, наноструктур, полимеров и мезомасштабных структур. Возможно управление, изменение, перестройка и анализ моделей. К большинству инструментов MV можно получить доступ через MaterialsScript API, что позволяет пользователю автоматизировать задачи и расширить функциональные возможности. Модуль MV предлагает различные способы представления результатов (графический, табличный, текстовый). Он поддерживает весь диапазон продуктов AMS и является общей надстройкой для обмена данными и обеспечения программной совместимости всей инфраструктуры AMS и инструментов анализа.

Вычислительные модули Accelrys Materials Studio

Модуль	Краткое описание
Conformers	Обеспечивает алгоритмы поиска конформационных и связанных свойств объекта, позволяет характеризовать его молекулярную конформацию и гибкость, а также получить геометрические и энергетические свойства.
Morphology	Позволяет предсказывать морфологию строения кристалла. Модуль учитывает предсказание кристаллической формы, анализ стабильности кристаллической поверхности через межмолекулярные взаимодействия в пределах кристаллического блока, влияние добавок, примесей и растворителей. Прикладные области модуля включают анализ фармацевтических препаратов, агрохимикатов, продуктов питания, нефтехимических веществ, цементов и химических продуктов тонкого органического синтеза.
Motif	Рассматривает возможность кристаллизации молекул в различные структуры. Этот инструмент разрабатывался для анализа создания молекулярных кристаллов, обеспечивая качественный и количественный учет топологии водородной связи.
Polymorph Predictor	Используется для предсказания возможных структур соединений, исходя из состава образующих его молекул и их структуры. Он предназначен для предсказания полиморфизма довольно твердых соединений из молекул, составленных главным образом из углерода,

	азота, кислорода и водорода. Подход основан на генерации возможных упаковывающих расположений во всех приемлемых пространственных группах и поиска минимума энергии решетки.
Reflex	Моделирует дифракционные спектры для рентгеновского, нейтронного и электронного излучений в методе порошков, основан на моделях прозрачных материалов, помогает интерпретации экспериментальных данных дифракции.
Reflex Plus	Предоставляет полный пакет для определения кристаллических структур среды по высококачественным данным порошковой дифракции
Reflex QPA	Расширяет функциональность модуля Reflex для количественного фазового анализа, учитывая определение относительной пропорции различных фаз, включая как неорганические, так и органические системы, их смеси, Модуль основан на данных дифракции порошкового метода. Это широко используемый аналитический метод для фазового исследования в различных отраслях промышленности.
X-Cell	Новый, эффективный и легкий в использовании алгоритм идентификации среды. В дополнение к высококачественным порошковым данным дифракции, полученным из рентгеновских, нейтронных или электронных источников излучения, модуль X-Cell использует экстинкцию специфической процедуры дихотомии для составления списка всех возможных типов элементарной ячейки.
Amorphous Cell	Набор вычислительных алгоритмов, которые позволяют создавать модели сложных аморфных систем и предсказывать их ключевые свойства. Исследуя соотношение между структурой системы и ее свойствами, возможно получение данных о важных молекулярных особенностях, что позволяет проектировать новые составы. Среди анализируемых свойств: плотность энергии когезии, уравнения состояния, цепи упаковки и цепные перемещения.
Blends	Предсказывает диаграммы состояния и параметры взаимодействия систем жидкость-жидкость, полимер-полимер и полимерных смесей с целью изучения влияния структурных факторов, воздействующих на поведение смесей и составов. Модуль включает вы-

	числение свободной энергии смешивания двух полимеров, получения бинадали (кривой сосуществования двух фаз) и кривой спинодали при смешивании двух жидких кристаллов, определение адгезионной прочности новой эпоксигруппы на углероде и изучение проблем расслаивания в многослойном материале как функция температуры. Модуль помогает исследованию совместимости смесей полимеров и добавок, работы составов, влияния растворителя на полимеры, полимерного прилипания, разделения и равновесия фаз и технологии разделения.
Equilibria	Основан на алгоритме Монте-Карло для ансамблей Гиббса, программа для определения диаграмм состояния одно-, двух- и трехкомпонентных молекулярных систем, включает NERD силовое поле для кулоновского взаимодействия и взаимодействия с параметрами, характерными для органических групп.
COMPASS	Предназначен для моделирования и оптимизации конденсированных фаз с молекулярными потенциалами. В программе силовое поле параметризовано первоначально, исходя из данных, полученных из первых принципов, и в последующем подправлено данными для конденсированной фазы и изолированных молекул. Таким образом, это силовое поле достаточно точно и одновременно предсказывает структурные, конформационные, вибрационные, и теплофизические свойства широкого круга изолированных молекул и конденсированных фаз в широких пределах изменения температуры и давления.
Discover	Предложен как метод атомистического моделирования, который может быть применен к молекулам и материалам. Атомистическое моделирование помогает исследованию в таких областях, как катализ, разделение, кристаллизация, и полимеризация. Это объясняется связью между структурой и поведением молекул, ключевой ролью межмолекулярных взаимодействий. Программа предсказывает важные свойства твердых частиц, жидкостей, и газов.
DPD	Является современным мезомасштабным методом моделирования для исследования сложных жидкостей. Такие жидкости используют для промышленного получения красок, фармацевтических и косметиче-

	ских препаратов. DPD обеспечивает вычисление структурных и динамических свойств жидкостей в равновесии, при движении ее в ограниченных, узких полостями матрицы.
Forcite	Метод молекулярной механики для вычисления энергии и оптимизации геометрии молекул и периодических систем. Вычисления Forcite строго соблюдают любую кристаллическую симметрию. Поддержанные силовые поля – COMPASS, CVFF, PCFF, Dreiding и Universal.
Forcite Plus	Является расширением классического модуля моделирования Forcite, совмещает молекулярную динамику и средства анализа. Расчеты позволяют предсказать диффузионную способность, локальные структуры, изменения плотности и дипольные автокорреляционные функционалы.
GULP	Использует методы большого числа силовых полей, включая модель оболочек для ионных систем, метод добавленного атома для металлов, потенциалы различных порядков связей для полупроводников и углеродных нанотрубок и других ковалентных систем. Кроме оптимизации и динамики GULP может вычислять ряд свойств систем, включая механические, электрические, решеточные и термодинамические. Может использоваться для расчетов молекул, кластеров, поверхности кластеров и сплошного твердого тела.
MesoDyn	Динамический метод моделирования для изучения длинномерных сложных систем жидкостей во времени, включая полимерные, расплавы и смеси. Модуль получил широкое признание в литературе и коммерческих кругах как научный алгоритм, нацеленный на объяснение поведения мезомасштабных структур и кинетики, важных для промышленности.
Mesotek	Моделирует неоднородные полимеры, способен рассчитывать свойства систем с мобильными твердыми включениями.
Synthia	Вычисляет свойства полимеров, используя некоторые количественные зависимости свойства структуры (QSPRs), что позволяет быстро проводить отбор полимеров в широких пределах изменения свойств и предсказать свойства сополимерных смесей.

Adsorption Locator	Помогает найти самые устойчивые адсорбционные участки для широкого диапазона материалов, включая цеолиты, углеродные нанотрубки, силикагели и активизированный углерод, например. Возможно моделирование субстрата, загруженного адсорбированным веществом (молекулярные газы или жидкости) или смесью адсорбированного вещества. Приложение разработано для поиска адсорбционных участков с низкими энергиями как для периодических, так и для непериодических субстратов.
CASTEP	Основан на квантово-механических представлениях и использует теорию функционала плотности (DFT). Программа CASTEP позволяет моделировать и вычислять свойства кластеров, твердых частиц, границ блоков, поверхностей и периодических структур для широкого круга материалов, включая керамику, полупроводники и металлы. Вычисления из первых принципов позволяют исследовать природу и происхождение электронных, оптических и структурных свойств системы без подгоночных параметров, используя только номера атомов, составляющих систему.
NMR CASTEP	Позволяет предсказывать ключевые свойства для ядерного магнитного резонанса молекул и материалов твердого состояния из первых принципов. Модуль, основанный на теории функционала плотности (DFT), обеспечивает средство вычисления химического сдвига NMR и тензора градиента электрического поля с высокой точностью. Метод может быть использован для вычисления NMR сдвигов молекул, твердых частиц, внутренних границ и поверхностей различных материалов, включая органические молекулы, керамику, и полупроводники.
DMol3	Совмещает высокую скорость расчетов с использованием квантово-механических методов для предсказания свойств материалов. Этот модуль чрезвычайно универсален и может быть применен для исследования проблем химии, материаловедения, химической технологии, физики твердого состояния, нанотехнологии.
ONETEP	Позволяет использовать метод теории функционала плотности (DFT) для очень больших систем (> 500 атомов). ONETEP – линейный кодексы DFT масштаби-

	рования, таким образом, время, требуемое для вычисления, увеличивается лишь линейно с числом атомов. Благодаря этому уникальному масштабированию программа может адаптироваться к большим системам (комплексным соединениям, лигандам белка, нанокластерам, границам зерен), что ранее было невозможно использовать.
QMERA	Использует метод QM/MM силового поля, который обычно применяется для больших систем и является более грубым приближением, чем силовое поле, полученное квантово-механическими методами, но требует меньших временных затрат.
Sorption	Обеспечивает средство предсказания фундаментальных свойств, необходимых для исследования параметров и локализации адсорбции, таких, как изотермы сорбции и константы Генри.
VAMP	Основан на методах молекулярных орбиталей в полупериодическом приближении и предназначен для молекулярных органических и неорганических систем. VAMP – идеальный промежуточный вариант расчетов между методом силового поля и методами из первых принципов. Может быстро вычислить многие физические и химические молекулярные свойства. Для ускорения расчетов VAMP оптимизирован методом численной аппроксимации параметрических функций.
QSAR	Предназначен для работы с химикатами и материалами, позволяет идентифицировать составы с оптимальными физико-химическими свойствами.
QSAR Plus	Позволяет в рамках возможностей модуля DMol3 вычислять реакционную способность и энергию. Включена возможность использования нейронных сетей, что позволяет строить нелинейные модели.
Materials Studio User Interface to Gaussian	Позволяет использовать широкий диапазон алгоритмов, содержащихся в программном комплексе GAUSSIAN. Через графический интерфейс AMS можно использовать квантово-механические методы моделирования систем из первых принципов, включая метод Хартри-Фока, функционала плотности и методы, учитывающие корреляцию электронов MP2, CCSD и G3.

В данном разделе приведено описание основных возможностей интерфейса только модулей Castep и DMol3, использующих

квантово-механический подход (методы теории функционала плотности) к периодическим и изолированным системам.

3.2. Интерфейс модуля CASTEP

CASTEP существует с 1991 года. Он постоянно перерабатывается и совершенствуется. На пользовательском уровне принцип работы остается неизменным. Для выполнения вычисления необходимо наличие различных одноименных файлов входных данных. Характерные входные файлы содержатся в одном каталоге. На пользовательском уровне MS представляет собой систему, оперирующую файлами различного типа. Однократное вычисление в рамках выбранного модуля представляется каталогом, содержащим различные виды файлов. Это файлы модуля и общие файлы.

Входные файлы модуля содержат всю информацию о моделируемой системе и параметры моделирования. Входными файлами для модуля CASTEP являются файлы `.cell` и `.param`. В основном входные файлы создаются и изменяются посредством интерфейса MS, однако при недостатке его функциональности отредактировать файлы можно вручную. Следует помнить, что CASTEP реализован как один из множества модулей в рамках интерфейса MS, поэтому не все параметры, доступные для регулирования предлагаемым инструментарием, используются при вычислении в модуле CASTEP.

Выходные файлы модуля содержат результаты вычислений. Типов выходных файлов для модуля CASTEP множество, например, `.castep` содержит итоговый отчет о вычислении.

Общие для всех модулей файлы нужны для переноса данных между модулями. Они дублируют часть информации, находящейся в файлах модуля, в виде, доступном другим модулям. Они содержат общую информацию о системе, например, файлы `.xsd` содержит геометрическую структуру и элементный состав.

Общий алгоритм работы

1. Задание геометрической структуры и элементного состава моделируемой системы.
2. Задание общих параметров моделирования.
3. Задание дополнительных физических характеристик.
4. Проведение расчетов методом функционала плотности с использованием базиса плоских волн.

5. Визуализация и анализ результатов.

3.2.1. Геометрическая структура и элементный состав системы

Этот этап является общим для всех модулей. Вся информация о геометрической структуре и элементном составе, включая выбранную симметрию, хранится в общем файле .xsd. Этот файл может быть создан заново средствами MS, а может быть импортирован из других проектов. При проведении вычислений в модуле CASTEP на его основе автоматически создается входной файл .cell. Возможно редактирование нужных параметров в этом файле вручную. Для этого можно непосредственно в диалоговом окне Modules | CASTEP | Calculation по команде Files сохранить входные файлы вычисления и затем изменить их в текстовом редакторе.

Кристаллическая решетка

MS предполагает следующие виды систем по типу упорядоченности:

- молекулы (molecules) – (может быть симметрия системы, но нет трансляционной симметрии);
- поверхности (surfaces) – (трансляционная симметрия в двух направлениях);
- кристаллы (crystals) – (трансляционная симметрия в трех направлениях).

Программа CASTEP предполагает работу только с последним типом систем. Кристаллическая решетка создается последовательным открытием вкладок **Build | Crystals | Build Crystal** (рис. 3.1).

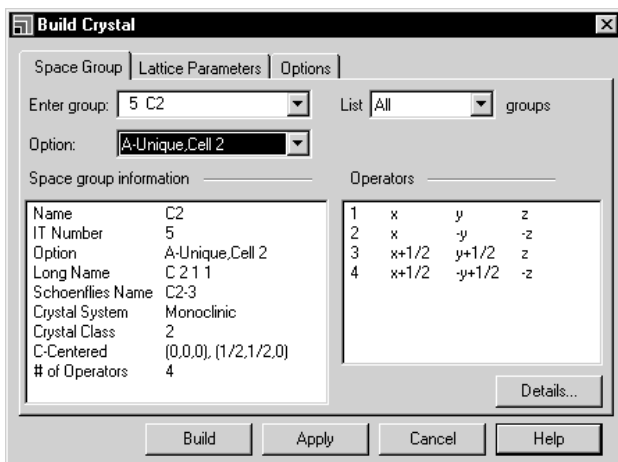


Рис. 3.1. Вкладка *Пространственная группа* (Space Group).
Build | Crystals | Build Crystal | Space Group

В этой вкладке устанавливаются следующие параметры.

Указание группы (Enter group) – указание группы посредством ввода номера группы, символа группы или выбор из группы из списка. Состав списка зависит от значения фильтра в поле со списком Список (List).

Список (List) – ограничивает состав списка групп в поле со списком *Указание группы* (Enter Group) определенным классом групп.

Вариант (Option) – выбор одного из возможных вариантов ориентации решетки относительно координатных векторов рабочего пространства.

Свойства группы симметрии (Space group information) – отображение краткой информации о выбранной группе.

Операторы (Operators). Перечислены операторы симметрии выбранной группы.

Подробности (Details) - доступ к диалоговому окну с подробным описанием операторов симметрии выбранной группы. Единственным дополнением к уже отображенной информации является указание типа каждого оператора.

Указание группы симметрии облегчает задание геометрической структуры и элементного состава систем с известной симмет-

рией, так как в дальнейшем при добавлении атома в элементарную ячейку автоматически будут добавляться необходимые атомы для сохранения указанной симметрии. Также выбор группы симметрии накладывает ограничения на фигурирующие при вычислениях поля, которые должны обладать симметрией, по крайней мере, не меньшей, чем заданная симметрия, в соответствии с принципом Неймана.

В процессе вычисления выбранная симметрия используется для сокращения числа независимых векторов обратной решетки, а также для ограничения варьирования координат атомов при нахождении оптимальной геометрии. В общем случае выбор правильной симметрии ускоряет вычисление.

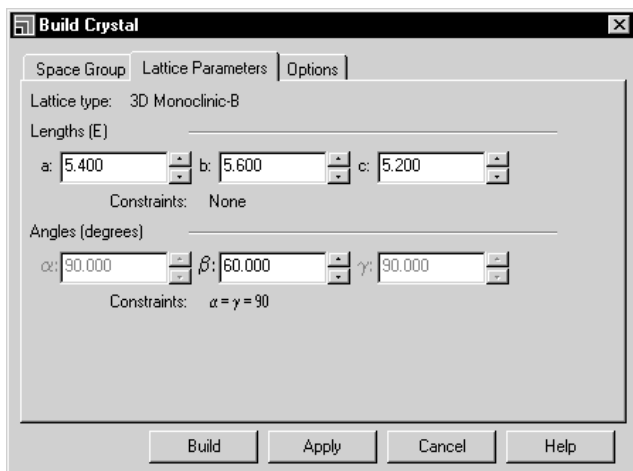


Рис. 3.2. Вкладка Параметры решетки (Lattice Parameters)
Build | Crystals | Build Crystal | Lattice Parameters

Вкладка **Параметры решетки** позволяет устанавливать значения геометрических параметров элементарной ячейки создаваемой кристаллической решетки (рис. 3.2).

Длины (Lengths). Указываются длины векторов решетки. По умолчанию единица измерения – ангстрем. Возможно изменение величины стрелками с шагом 0.2 Å. Для удобства набор ограничен сингонией выбранной группы симметрии.

Углы (Angles). Определяют ориентацию векторов решетки друг относительно друга. Возможно изменение величины стрелками с шагом в 1° . Для удобства набор ограничен сингонией выбранной группы симметрии.

Однако следует помнить, что период спинового упорядочения может охватывать несколько ячеек, и чтобы это учесть, необходимо в качестве элементарной ячейки взять необходимую совокупность ячеек.

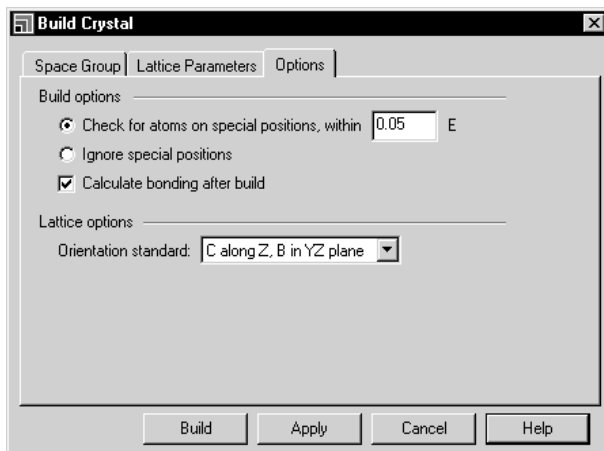


Рис. 3.3. Вкладка Опции (Options)
Build | Crystals | Build Crystal | Options

На этапе построения моделируемой структуры существует несколько операций операций проверки.

Проверка положения атомов (Check for atoms on special positions). По идее, к каждому атому из набора, на основании которого создается решетка, применяются все операторы указанной симметрии. Создается система атомов, в которой выделяется исходный атом и производные с указанием конкретной операции, с помощью которой они были получены. Эта система атомов в интерфейсе MS обладает цельностью – в процессе моделирования при перемещении какого-либо атома системы передвигаются все атомы соответственно для сохранения указанной симметрии. Аналогичные ограничения накладываются при поиске оптимальной

геометрии. В ряде случаев исходная система (совокупность атомов) имеет такую структуру, в которой можно с определенной точностью выявить атомы, связанные данной симметрией. Для этого предусмотрена возможность распознавания того факта, что определенные атомы в исходном наборе атомов не являются независимыми, а связаны операцией симметрии. Таким образом, один из такой пары атомов удаляется, а другой становится генератором системы атомов.

Задаваемый допуск, с которым пара исходных атомов признается связанной операцией симметрии, представляет собой расстояние от атома до его точного места в системе (связанной симметрией с другим атомом пары), ближе которого он считается связанным симметрией.

Естественно, когда переключатель стоит на пункте **Игнорировать специальные положения (Ignore special positions)**, то такой анализ не проводится, и для каждого атома в исходном наборе создается полная система симметрических эквивалентов.

Анализ связей после создания (Calculate bonding after build) – возможность автоматического создания связей на основании типа атомов и расстояния между ними. Связи значимы для других модулей и на процесс вычислений в рамках CASTEP не влияют; они полезны для наглядности отображения структуры.

Ориентация (Orientation standard) – выбор ориентации ячейки относительно системы координат. Лучше выбирать ориентацию вектора с вдоль оси Z – авторы предупреждают, что в ином случае возможна неточная работа некоторых дополнительных функций для задания решетки.

Элементный состав системы

Добавление атома (Add atoms) Build | Add Atoms

Atoms & Bonds Toolbar |  (рис. 3.4)

Команда доступна только в случае, если в окне **Диспетчер проектов (Project Explorer)** активным является файл *.xsd.

Может применяться и для создания кристаллической решетки. Является единым инструментом задания элементного со-

става в MS, поэтому допускает некоторые параметры, существенные для других модулей и не нужные в CASTEP.

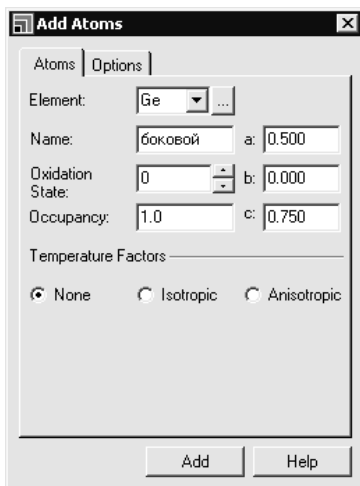



Рис. 3.4. Вкладка Атомы (Atoms)

Build | Add Atoms | Atoms или Atoms & Bonds |  | Atoms

a, b, c – в эти поля вводятся координаты создаваемого атома. Используемая система координат указывается во вкладке **Опции (Options)**.

Элемент (Element) – выбор элемента из списка. Возможен выбор элемента из удобной таблицы. Выбор элемента автоматически задает основные свойства атома.

Доступный выбор элементов в интерфейсе MS соответствует таблице Менделеева, вплоть до 118 элемента. При необходимости возможно создание атома иного элемента с нужными характеристиками, которые следует прописать непосредственно во входном файле модуля CASTEP с расширением .cell, создаваемым автоматически на основе общего файла .xcd. при запуске вычисления. Однако необходимо помнить, что для каждого атома необходимо указать файл данных для псевдопотенциала, который является обобщением экспериментов. Такое назначение делается автоматически при выборе существующего элемента через пользовательский интерфейс MS. Такой необычный прием, как задание собст-

венных элементов, редок, но может понадобиться, например, при моделировании дефектов.

Имя (Name) – помимо символа и названия атома – свойств, назначаемых автоматически при выборе элемента – в MS предусмотрена возможность задать имя. Параметр носит вспомогательный характер.

Степень окисления (Oxidation state) – степень окисления атома используется в других модулях для указания использования конкретного эмпирического потенциала. Не влияет на вычисления CASTEP.

Заселенность (Occupancy) – возможность моделирования дефекта вакансии реализована указанием заселенности положения конкретного атома. Фактически это частный случай моделирования смешанного атома, когда его второй компонент является «пустым».

Используемый метод моделирования дефектов – приближение виртуального кристалла (Virtual crystal approximation) – представляет собой моделирование вспомогательного кристалла, состоящего из атомов, усредненных по всем своим компонентам, заданным посредством свойств **Заселенность (Occupancy)** и **Состав (Composition)**. Сначала свойства атома усредняются, а затем уже проводится расчет. Именно поэтому моделирование дефектов в CASTEP не приводит к ожидаемому увеличению времени вычислений, однако при таком подходе невозможно моделировать локальные нарушения порядка вокруг каждого атома; вообще метод этот довольно груб. Он несовместим с реализацией алгоритмов молекулярной динамики в CASTEP, что делает невозможным выбор типа моделирования Динамика (Dynamic task). Также в общем случае моделирование дефектов методами CASTEP делает невозможным моделирование ряда дополнительных физических характеристик, а именно:

- анализ заселенностей (Population analysis);
- фононные свойства (Vibrational properties);
- оптические свойства (Optical properties).

Температурные факторы (Temperature factors) – этот параметр используется в других модулях для моделирования влияния тепловых колебаний на процессы рассеяния на решетке. В модуле CASTEP не используется.

Проверить связи при создании (Test for bonds as atoms are created) – возможность создать связь автоматически после создания атома (рис. 3.5). Связи в CASTEP не используются, функцию можно отключить.

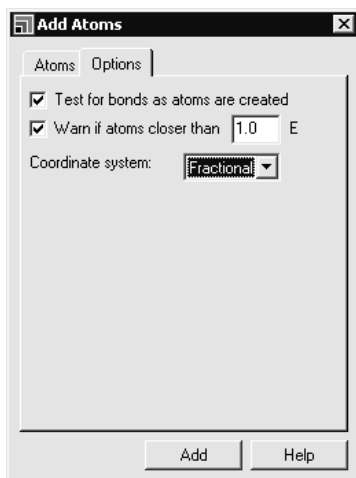


Рис. 3.5. Вкладка *Options* (Options) добавления атома

Предупредить при близком размещении атомов (Warn if atoms closer than) – возможность сообщить о заведомо невыгодной конфигурации атомов, говорящей о промахе при указании координат атома. Порог заведомо невыгодного расстояния указывается в ангстремах. Даже в случае автоматического создания группы атомов на основе указанного правила для поддержания выбранной симметрии тестироваться на близость будут все возможные пары.

Система координат (Coordinate system) – указывается система координат, которая используется при задании положения создаваемого атома. Возможен выбор между декартовой прямоугольной системой отсчета, независимо от сингонии ячейки, и системой базисных векторов для выбранной сингонии. Естественно, что последний вариант возможен только для систем с уже выбранной симметрией.

3.2.2. Общие параметры моделирования

Осуществляется командой **Modules | CASTEP | Calculation** на вкладках *Установки (Setup)* и *Электронные свойства (Electronic)*.

Выбор режима моделирования и задание его параметров

На вкладке **Установки(Setup)** проводится выбор одного из возможных типов моделирования, а задание его параметров с помощью кнопки **More...**



Рис. 3.6. Выбор типа моделирования

Доступны следующие типы моделирования (рис. 3.6):

энергия (Energy task) – вычисление полной энергии системы и ряда физических свойств;

оптимизация геометрии (Geometry Optimization task) – нахождение оптимальной геометрии, уравнения состояния;

динамика (Dynamics task) – интегрирование уравнений движения;

упругость (Elastic Constants task) – нахождение тензора модулей упругости и других упругих характеристик;

переходные состояния (Transition State Search task) – поиск переходного состояния при условии задания начальной и конечной структуры.

3.2.2.1. Энергия системы (Energy task)

При таком типе моделирования геометрия атомной конфигурации и параметры решетки не варьируются. Происходит минимизация функционала электронной плотности для данной конфигурации. На выходе вычисляются силы, действующие на каждый атом, а также распределение заряда в пространстве и плотность состояний. Обычно этот тип используется для вычисления дополнительных физических характеристик при уже оптимизированной геометрии. Этот тип не имеет своих параметров моделирования, кнопка **More...** неактивна.

3.2.2.2. Оптимизация геометрии (Geometry Optimization task)

Самый распространенный тип моделирования. Геометрия атомной конфигурации и параметры решетки итерационно изменяются до тех пор, пока силы и напряжения, действующие в ячейке, не станут ниже заданного значения. Возможно также моделирование поведения системы при определенных внешних напряжениях и давлении. Тогда итерациями соответствующие величины будут сводиться до указанных значений. Это позволяет получать уравнение состояния – расчет проводится в зависимости от значения внешнего давления.

Ионная система приводится к минимуму квазиньютоновскими методами. Электронная система для фиксированной ионной конфигурации минимизируется методом сопряженных градиентов.

Вычислительная затратность алгоритма растет как куб от числа атомов.

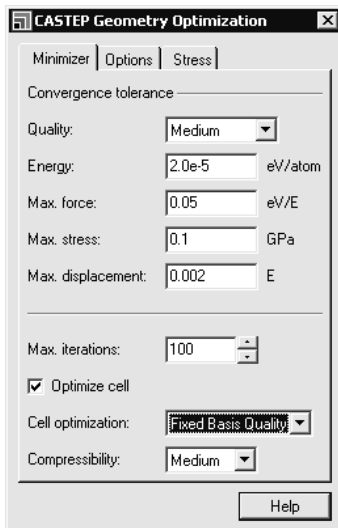


Рис. 3.7. Вкладка Минимизация (Minimizer) для геометрической оптимизации системы

На вкладке, изображенной на рис. 3.7, задается требуемая точность сходимости, а также параметры оптимизации ячейки.

Точность (Quality). Итерационный процесс минимизации завершается, когда изменения энергии, максимальной силы, максимального напряжения и максимального смещения на последнем шаге становится меньше указываемого порога. Пороги задаются либо именованными наборами значений, либо каждый по отдельности в своем поле ввода.

Как правило, проводить оптимизацию грубой геометрии сразу с большой точностью нецелесообразно – значения не сходятся за разумное время. Необходимо постепенно увеличивать ее в целой серии расчетов.

Надо помнить, что параметр **Изменение максимальной силы (Max. force)** может быть уменьшен для молекулярных кристаллов или же для моделирования изолированных молекул и молекул на поверхности.

Параметр **Изменение максимального напряжения (Max. force)** также можно сделать меньше для молекулярных кристаллов и других заведомо нежестких систем.

Предельное число итераций (Max. Iterations) – в CASTEP предусмотрено прекращение вычисления при достижении заранее оговоренного числа итераций. Не стоит занижать это значение – является нормой, когда величины изменяются совсем незначительно на долгом завершающем интервале шагов итерации.

Оптимизировать ячейку (Optimize cell) – указание найти оптимальные параметры решетки. Становится возможен выбор отдельных параметров этого процесса.

Характер оптимизации (Cell optimization) – выбор поведения базисного набора плоских волн в случае оптимизации параметров решетки. Режим «Фиксированный размер базиса» (Fixed Basis Size) подразумевает сохранение числа базисных плоских волн и несохранение предельной энергии. Было показано, что подобный алгоритм дает ошибку, слабо уменьшающуюся даже за счет ресурсоемкого повышения предельной энергии. Для этого был разработан режим «Фиксированная точность базиса» (Fixed basis quality), который предполагает изменение числа базисных плоских волн для сохранения предельной энергии на протяжении вычисления. Это требует процедуры точной коррекции базиса, но в результате оказывается более выгодным. Для большинства задач рекомендуется использование режима «Фиксированная точность базиса», особенно при оптимизации параметров ячейки.

Сжимаемость (Compressibility) – для ускорения оптимизации параметров решетки предусмотрена возможность задать ориентировочный модуль объемного сжатия, с которого и начинается итерационный процесс. Выбор правильного значения позволяет немного сократить время расчета, выбор слишком малого значения может привести к осцилляциям.

Алгоритм (Algorithm) – на вкладке (рис.3.8) задается способ минимизации. В CASTEP реализованы два метода: Бройдена-Флетчера-Гольдфаба-Шенно – БФГШ (BFGS), а также молекулярная динамика с затуханием (Damped molecular dynamics).

Метод БФГШ позволяет оптимизировать координаты атомов и параметры решетки как равноправный набор. Именно для этого алгоритма при указании оптимизации параметров решетки рекомендуется выбор режима Фиксированная точность базиса (Fixed basis quality).

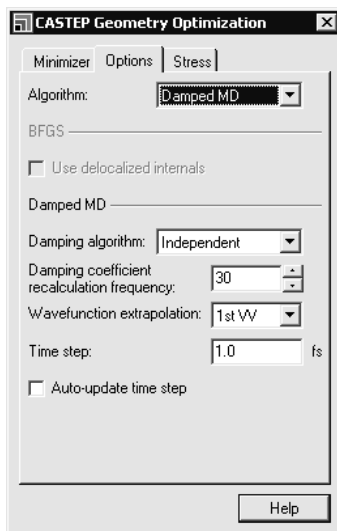


Рис. 3.8. Вкладка Опции(Options) процесса оптимизации геометрии

Метод молекулярной динамики с затуханием (Damped molecular dynamics) не предполагает оптимизацию параметров решетки. Он позволяет использовать большой временной шаг.

Ввести делокализованные координаты (Use delocalized internals) – указание использовать вместо декартовых координат особую систему внутренних делокализованных координат. При выборе данной функции теряется возможность оптимизации параметров решетки, однако ускоряется процесс вычисления.

Алгоритм затухания (Damping algorithm) – определяет алгоритм, используемый при выборе метода молекулярной динамики с затуханием. Возможны следующие варианты:

независимый (Independent) – константа затухания выбирается независимо для каждого узла, так что все моды гасятся с одной скоростью;

спаренный (Coupled) – на каждом шаге используется одна константа затухания для всех узлов;

наискорейший спуск (Steepest descent) – наименее эффективный режим. По существу не является молекулярной динамикой,

так как решаются уравнения движения первого, а не второго порядка.

Первый режим является предпочтительным.

Частота пересчета констант затухания (Damping coefficient recalculation frequency) – в ходе вычисления константы затухания время от времени пересчитываются для улучшения затухания. Этот параметр задает число шагов между пересчетами. Для алгоритма Наискорейшего спуска (Steepest descent) этот параметр игнорируется, так как константы в ходе вычисления не меняются.

Экстраполяция волновой функции (Wavefunction extrapolation) – определяет метод экстраполяции волновой функции между шагами.

Нет (None) – экстраполяции не проводится.

1st VV – экстраполяция первого порядка с переменными коэффициентами.

2nd VV – экстраполяция второго порядка с переменными коэффициентами.

2/1 VV – альтернативная экстраполяция первого и второго порядка с переменными коэффициентами.

1st CC – экстраполяция первого порядка с постоянными коэффициентами.

2nd CC – экстраполяция второго порядка с переменными коэффициентами.

2/1 CC – альтернативная экстраполяция первого и второго рода с постоянными коэффициентами.

Временной шаг (Time step) – временной шаг интегрирования уравнений движения, используемый в методе молекулярной динамики с затуханием (Damped molecular dynamics).

Корректировать временной шаг (Auto-update time step) – указание увеличивать временной шаг по мере достижения сходимости для ускорения вычисления. Дело в том, что моды при приближении к искомому состоянию затухают, поэтому без потери точности вычисления шаг можно увеличивать.

Фиксировать центр масс (Fix center of mass) – указание следить за выполнением условия неподвижности центра масс в ходе вычисления методом молекулярной динамики с затуханием (Damped molecular dynamics).

На вкладке **Напряжения** задается внешнее напряжение или гидростатическое давление, учитываемое при вычислении (рис. 3.9). Задание параметров доступно лишь в случае, если было отмечено провести оптимизацию параметров решетки.

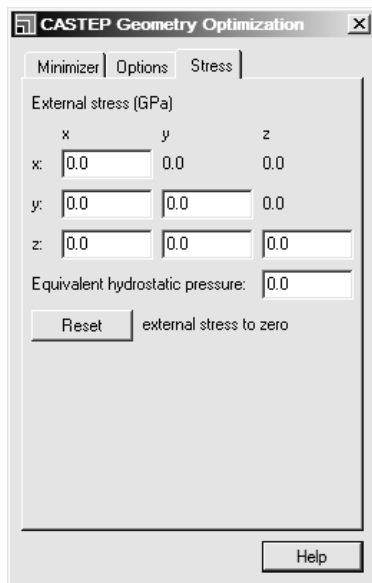


Рис. 3.9. Вкладка Напряжения

Внешнее напряжение (External stress) – задаются элементы тензора внешних напряжений. Считается, что напряжения распределены макроскопически однородно. Положительные значения отвечают сжатию системы.

Гидростатическое давление (Equivalent hydrostatic pressure) – возможность косвенно задать диагональные элементы тензора внешних напряжений. При введении конкретного давления значения распределяются в пропорциях согласно уже существующим значениям диагональных элементов.

Сброс (Reset) – обнулить введенные значения.

3.2.2.3. Динамика (Dynamics task)

Вычисления этого типа позволяют моделировать поведение системы под действием внутренних сил. Общая схема проведения вычислений такова. Выбирается термодинамический ансамбль и его параметры, задается отрезок времени моделирования и температура.

Если интегрировать уравнения движения Ньютона, то система будет оставаться на поверхности постоянной энергии. Это соответствует опция «Динамика» в режиме NVE – по первым буквам физических величин, остающихся постоянными в ходе вычисления. Однако более правдоподобному поведению отвечает случай, когда система обменивается энергией со средой. Моделированию такой ситуации отвечают ансамбли NVT (детерминистический ансамбль Нозе и стохастический ансамбль Ланжевена).

Внешнее давление может быть учтено как посредством ансамбля NPH, в котором сохраняется энтальпия, так и посредством NPT, в котором сохраняется температура.

Правильный выбор шага интегрирования очень важен. Чем больше шаг, тем меньше время вычисления, но одновременно меньше точность и больше нестабильность интегрирования. Чаще всего нестабильность и малая точность проявляется в непостоянстве интегралов движения.

Обычно молекулярная динамика с использованием квантовой механики требует значительно меньшего временного шага, нежели молекулярная динамика с использованием классического поля сил. Это не является значительной трудностью в CASTEP, так как используется метод экстраполяции плотности и волновой функции.

В CASTEP возможно использование линейных ограничений в ходе моделирования. Однако через интерфейс MS Modeling возможно использование лишь двух типов ограничений:

- фиксация центра масс,
- фиксация конкретного атома.

Более сложные условия могут быть заданы во входном файле *.cell.

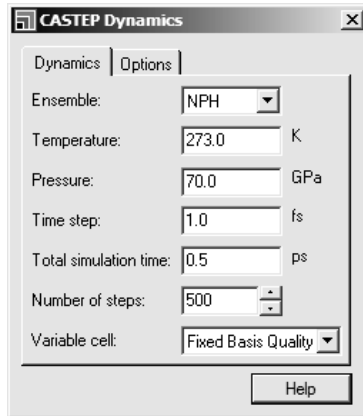


Рис. 3.10. Вкладка Динамика (Dynamics)

Ансамбль (Ensemble) – возможен выбор из нескольких термодинамических ансамблей (рис. 3.10).

NVE – фиксированный объем и энергия.

NVT – фиксированный объем в контакте с термостатом для поддержания постоянства температуры.

NPH – фиксируется энтальпия и давление.

NPT – фиксируется давление и температура.

Температура (Temperature) – выбор температуры моделирования. Для ансамблей без термостатирования физический смысл величины иной – она задает первоначальное распределение скоростей.

Давление (Pressure). Определяет внешнее давление на систему. Доступно только для ансамблей с баростатированием – NPH и NPT.

Временной шаг (Time step) – обычно выбирается шаг в несколько фемтосекунд. При вводе нового значения параметр **Моделируемый отрезок времени (Total simulation time)** устанавливается автоматически.

Моделируемый отрезок времени (Total simulation time) – при вводе нового значения параметр **Число шагов интегрирования (Number of steps)** меняется автоматически.

Число шагов интегрирования (Number of steps) – при вводе нового значения параметр **Моделируемый отрезок времени**

(Total simulation time) изменится автоматически, временной шаг не меняется как более важный параметр.

Оптимизация параметров решетки (Variable cell) – определяет режим поведения базисного набора при указании оптимизации параметров решетки.

Fixed Basis Size – полное число плоских волн остается постоянным, так что реальная предельная энергия меняется – точная коррекция базиса не требуется.

Fixed Basis Quality – число плоских волн меняется для поддержания фиксированной предельной энергии – требуется точная коррекция базиса. Рекомендуемый режим.

Оптимизация параметров решетки, а за ней и выбор режимов возможен для всех ансамблей за исключением ансамблей с фиксированным объемом.

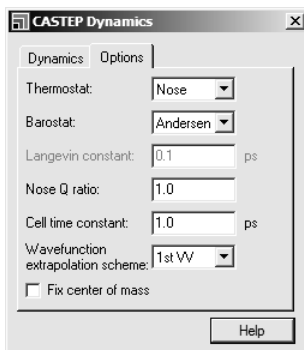


Рис. 3.11. Вкладка опции (Options) режима динамики

Термостат (Thermostat) – в случае выбора ансамблей с термостатированием определяет один из возможных режимов (рис. 3.11):
Langevin;
Nose.

Баростат (Barostat) – в случае выбора ансамблей с баростатированием определяет один из возможных режимов:
Andersen;
Parrinello.

Константа Ланжевена (Langevin constant) – определяет характерное время гашения температурных флуктуаций в случае

выбора термостата Ланжевена. Обычно это время больше, чем моделируемый временной интервал.

Параметр Нозе (Nose Q ratio) – определяет значение фиктивной массы Q в термостате Нозе в ансамбле NVT. Большие значения Q дают большее гашение температурных флуктуаций.

Временная константа ячейки (Cell time constant) – определяет характерно время, используемое для оценки массы, сопоставляемой баростату. Большие значения приводят к большему гашению флуктуаций давления.

Интерполяция волновой функции (Wavefunction interpolation scheme). Определяет метод интерполяции ВФ между шагами интегрирования.

None – интерполяции не проводится.

1st VV – интерполяция первого порядка с переменными коэффициентами.

2nd VV – интерполяция второго порядка с переменными коэффициентами.

2/1 VV – альтернативная интерполяция первого и второго порядков с переменными коэффициентами.

1st CC – интерполяция первого порядка с постоянными коэффициентами.

2nd CC – интерполяция второго порядка с переменными коэффициентами.

2/1 CC – альтернативная интерполяция первого и второго родов с постоянными коэффициентами.

Фиксировать центр масс (Fix center of mass) – указание следить за выполнением условия неподвижности центра масс в ходе вычисления. По умолчанию не применяется.

3.2.2.4. Упругие константы (Elastic Constants task)

Вычисления этого типа позволяют получить полную информацию о тензоре упругих констант для периодической структуры любой симметрии. CASTEP автоматически создает набор деформированных структур на основе исходной с учетом симметрии для вычисления полного набора упругих констант. Окончательное вычисление всех компонентов тензора, однако, проводится в режиме **Анализ(Analysis)**.

Точность вычисления упругих констант, в особенности модулей сдвига, сильно зависит от точности процедуры SCF, в частности, от выбора точек в зоне Бриллюэна и от точности сходимости. Поэтому желательно использовать самые высокие установки точности.

Перед вычислением упругих констант нет необходимости проводить геометрическую оптимизацию, можно сразу использовать, например, ту геометрию, которая наблюдается в эксперименте. Однако лучшие результаты получаются для предварительно оптимизированной структуры, лучше и с оптимизацией параметров решетки. CASTEP проводит оптимизацию каждой возмущенной структуры, используя внутренние координаты, оставляя параметры решетки неизменными. Оптимизация возможна методами BFGS или молекулярной динамики с затуханием (damped MD). Чтобы указать один из этих методов, нужно переключиться на тип моделирования **Оптимизация геометрии (Geometry Optimization task)**, выбрать нужный метод, затем переключиться обратно на тип моделирования **Упругие константы (Elastic Constants task)** (рис. 3.12).

В ходе вычисления указанного типа CASTEP проводит еще и вычисление полной энергии для исходной геометрии, как если бы был выбран тип вычисления **Энергия (Energy task)**. Это позволяет исследовать электронные и другие свойства невозмущенной системы, не проводя дополнительных вычислений. Энергия и напряжения в этом вычислении для получения упругих констант не используются.

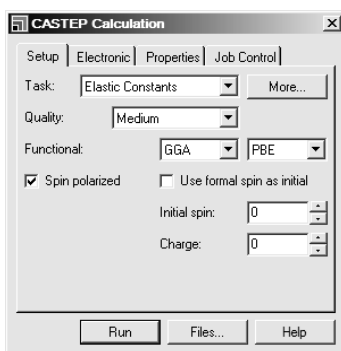


Рис. 3.12. Вкладка Установки (Setup) расчета упругих констант

Основные параметры на этой вкладке аналогичны параметрам типа вычисления **Оптимизации геометрии** и других типов вычисления. Это объясняется тем, что, по сути, проводится несколько геометрических оптимизаций для каждой деформированной структуры.

Главные характерные настройки данного типа вычисления доступны через кнопку *More...*

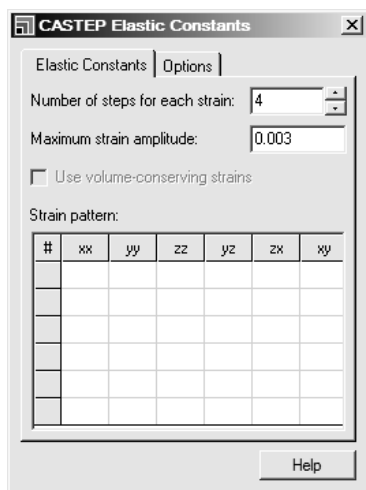


Рис. 3.13. Вкладка Упругие константы (Elastic Constants)

Число шагов для каждого элемента (Number of steps for each strain) (рис. 3.13) – определяет количество разных конфигураций, создаваемых для каждой комбинации напряжений. Нечетное значение – указание использовать еще и невозмущенную конфигурацию. Рекомендуются четные значения.

Максимальная амплитуда напряжения (Maximum strain amplitude) – не рекомендуются значения больше 0.01, так как это может вывести за пределы применимости линейного закона. Значения же ниже 0.001 создадут набор похожих друг на друга конфигураций. В этих условиях величины напряжений будут сравнимы с погрешностью вычислений.

Фиксировать объем ячейки (Use volume-conserving strains) – указание по возможности использовать конфигурации с

сохранением объема ячейки. Опцию необходимо использовать только в случае, если стандартный набор конфигураций не дает нужных результатов.

Тензоры напряжений (Strain pattern) – задает набор матриц напряжений посредством указания ненулевых компонентов. Например, строка «1 0 0 1 0 0» указывает, что компоненты xx , yz (а значит и zy) отличны от нуля. Матрицу изменить нельзя. Для тригональной симметрии ориентация стандартна – C направлена по оси z , A лежит в плоскости xz .

3.2.3. Остальные общие параметры

Остальные параметры моделирования задаются двумя способами:

- в общем виде – на вкладке **Установки (Setup)**. Выбирается один из именованных наборов параметров моделирования;
- более детально на вкладке **Электронные свойства (Electronic)** (рис. 3.14).

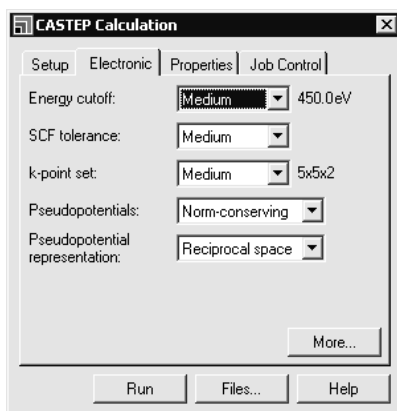


Рис. 3.14. Вкладка электронных свойств.

Качественный расчет необходимо проводить, тщательно задавая параметры вручную, не ограничиваясь существующими общими вариантами наборов установок.

3.2.3.1. Выбор точек в обратном k-пространстве

Для представления зоны Бриллюэна используется лишь ограниченный набор векторов обратной решетки. Для каждого вектора указывается его «вес», с которым он представляет зону Бриллюэна. Этот набор можно задавать разными способами (рис. 3.15).

Первый состоит в явном указании векторов и их весов во входном файле. Удобным интерфейсом MS этого сделать невозможно, необходимо вводить данные непосредственно во входной файл *.cell.

Второй способ – использование векторов Монкхорста-Пака. Фактически концы этих векторов образуют решетку, подобную исходной обратной, равномерно заполняют зону Бриллюэна и имеют одинаковые весовые коэффициенты.

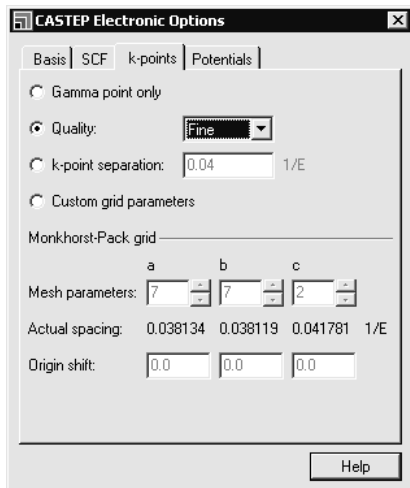


Рис. 3.15. Вкладка описания k-пространства

Задать решетку векторов Монкхорста-Пака можно тремя путями.

Указать явно число k-векторов вдоль каждого из трех базисных векторов обратной решетки (поля **Mesh Parameters**) Это становится возможно путем установки переключателя на пункт **Custom grid parameters** во вкладке **k-points** диалогового окна

CASTEP Electronic options, вызываемого кнопкой **More** на вкладке **Electronic**. Там же есть возможность установить сдвиг решетки Монкхорста-Пака относительно начала координат в относительных единицах (поля **Origin shift**). Это бывает необходимо, чтобы избежать возможные неприятности с нулевым **k**-вектором.

Указать минимальное расстояние между создаваемыми **k**-точками, обычно в обратных ангстремах. Для этого надо установить переключатель на пункт **k-point separation** во вкладке **k-points** диалогового окна **CASTEP Electronic options**. Нужная решетка подберется автоматически.

Выбрать один из предустановленных режимов, которые фактически, видимо, сводятся к тому же минимальному расстоянию между **k**-точками. Надо установить переключатель на пункт **Quality** во вкладке **k-points** диалогового окна **CASTEP Electronic options**.

Третьим способом задания набора **k**-точек является указание задействовать лишь одну точку с координатами $\{0,0,0\}$, что, очевидно, пригодно лишь для грубых вычислений. Для этого надо установить переключатель на пункт **Gamma-point only**.

3.2.3.2. Базисы

Задание граничной энергии

При разложении волновой функции по базису из плоских волн для каждого вектора **k** ограничиваются конечным набором плоских волн, так как с увеличением абсолютной величины волнового вектора вклад плоской волны в волновую функцию уменьшается.

Граница набора выражается так называемой граничной энергией (cutoff energy). Это кинетическая энергия волны с максимальным вектором обратной решетки. Все волны с большим волновым вектором не учитываются.

При таком пренебрежении остальными членами разложения возникает ошибка. Уменьшить ее можно, увеличивая граничную энергию. Однако при этом быстро растет затратность вычислений. Оптимальные значения находятся в диапазоне 300 – 500 эВ. Для каждой структуры энергия подбирается индивидуально. В случае отсутствия желаемого уровня сходимости по энергии граничную энергию обычно увеличивают.

Однако показано, что абсолютные значения энергии сходятся гораздо медленнее значений разности энергетических уровней в рамках одной моделируемой структуры, поэтому вместо увеличения граничной энергии можно занизить точность сходимости процесса оптимизации, если существенной является разность энергий.

Задать граничную энергию можно двумя путями.

- Выбрать один из предустановленных именованных режимов. Обычно имеющегося диапазона хватает для большинства задач. Надо выбрать нужный пункт в поле со списком **Energy cutoff** на вкладке **Electronic** диалогового окна **CASTEP Calculation**.

- Ввести точное значение граничной энергии. Для этого на вкладке **Basics** диалогового окна **CASTEP Electronic options**, вызываемого кнопкой **More**, на вкладке **Electronic** отметить флажок **Use custom energy cutoff** и во включенное поле ввести нужное значение.

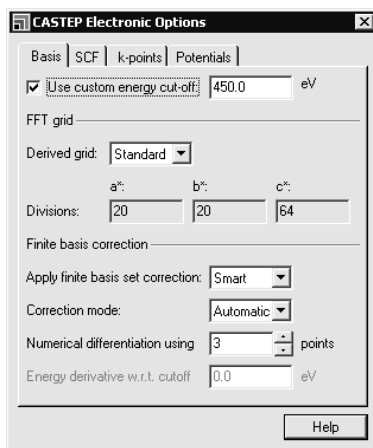


Рис. 3.16. Вкладка задания параметров базиса плоских волн

Преимущество совместного использования именованных режимов для точности и граничной энергии состоит в том, что подобранные разработчиками путем проб и ошибок значения граничной энергии для одноименных точностей для среднестатистической моделируемой структуры обеспечивают достаточную сходимость и не являются излишне высокими. Однако для конкретной структуры оптимальные значения могут быть иными.

Задание выбора решетки БПФ

В процессе вычисления оказывается наиболее эффективным работать попеременно то с функцией в реальном пространстве, то – с ее фурье-образом. Для такого рода задач особо удачным видится алгоритм БПФ (быстрое преобразование Фурье). Полный набор задействованных векторов представляет собой часть решетки обратного пространства, ограниченную сферой с радиусом, соответствующим заданной граничной энергии. Однако в некоторых случаях без особого ущерба для качества вычислений удастся ограничиться лишь частью из этого набора, задействуя лишь около ? от их предполагаемого числа.

За установку доли векторов, которые будут задействованы, отвечает поле со списком **Derived grid** на вкладке **Basics** диалогового окна **CASTEP Electronic options**, вызываемого кнопкой **More** на вкладке **Electronic**. Возможные режимы и соответствующая им доля приведены ниже.

	Standard	Fine	Precise
Ultrasoft или PW91	0.875	1.0	1.15
прочие	0.75	0.875	1.0

Как видно, доля зависит также и от выбора псевдопотенциала – при выборе Ultrasoft или PW91 программа автоматически задействует несколько больше векторов.

Так как БПФ является одним из самых ресурсоемких этапов вычисления, то такой прием позволяет ощутимо снизить время вычисления.

3.2.4. Параметры сходимости итераций

Задание точности самосогласования

Итерационная процедура самосогласования электронной плотности так же, как и оптимизация геометрии имеет параметр **Точность (Tolerance)** (рис. 3.17). Характерные значения, как можно ожидать, на порядок меньше, чем для оптимизации геометрии – электронов в среднем на порядок больше чем атомов.

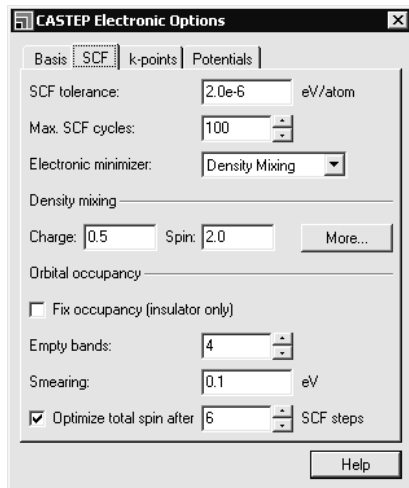


Рис. 3.17. Вкладка задания параметров сходимости итераций

Задать Точность можно двумя способами.

- Выбрать один из предустановленных именованных режимов. Для этого выбрать нужный пункт в поле со списком **SCF tolerance** на вкладке **Electronic** диалогового окна **CASTEP Calculation**.
- Ввести точное значение граничной энергии. Для этого на вкладке **SCF** диалогового окна **CASTEP Electronic options**, вызываемого кнопкой **More**, на вкладке **Electronic** в соответствующее поле ввести нужное значение.

Следует отметить, что для вычислений в рамках подхода линейного отклика (куда относятся фоновые свойства, поляризуемость, ЯМР свойства) достаточная точность сходимости намного ниже используемой CASTEP 10^{-8} эВ, поэтому точность необходимо задавать в таком случае вручную.

Задание максимального числа итераций

Этот параметр аналогичен одноименному для процесса оптимизации геометрии. Характерная величина зависит от вычислительных ресурсов. Задание большого числа циклов, с одной стороны, может позволить сойтись вычислениям, сходящимся довольно

медленно; с другой стороны, слишком медленная сходимость говорит о неоптимальном задании параметров вычисления, что фатально для небольших вычислительных мощностей, и задание небольшого (около 100) максимального числа итераций позволит отбросить такие безнадежные случаи. Вообще же, изменять этот параметр вручную не рекомендуется.

Отметим, что для металлических систем CASTEP автоматически использует в три раза большее максимальное число итераций.

Параметр регулируется выбором общего именованного режима точности вычислений на вкладке **Setup** диалогового окна **CASTEP Calculation**.

Задание способа самосогласования

Доступны два различных режима самосогласования.

Смешение плотностей (**Density mixing**). Этот режим обычно рекомендуется разработчиками как более быстрый и достаточно точный, за исключением моделирования металлических систем, когда сходимость его затруднена.

Второй режим **All Bands/EDFT** – более медленный и ресурсоемкий – рекомендуется только для металлических систем.

3.2.5. Псевдопотенциалы

Диалоговое окно позволяет точно настроить используемый псевдопотенциал для атомов каждого элемента моделируемой системы (рис. 3.18).

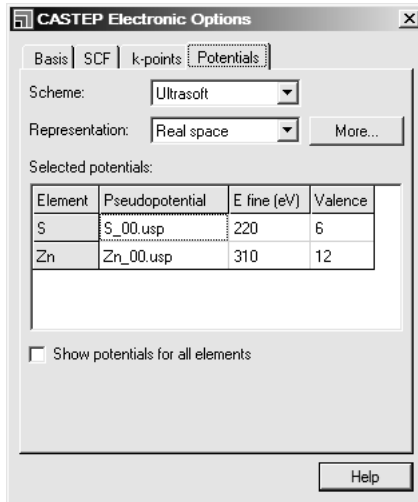


Рис. 3.18. Вкладка задания параметров псевдопотенциала

3.2.6. Моделирование дополнительных физических характеристик

3.2.6.1. Зонная структура (Band structure)

В случае оптимизации геометрии зонная структура моделируется для финального состояния процедуры оптимизации. Установки параметров для расчета проводятся на вкладках (рис. 3.19):

Menu Modules | CASTEP | Calculation | Properties | Band structure

Toolbar  | Calculation | Properties | Band structure

Empty bands – определяет число пустых зон, используемое в вычислении. По умолчанию их число – двенадцать.

k-point set – определяет качество вычисления с позиции набора k-точек. Каждое возможное значение параметра отвечает определенной плотности точек в обратном пространстве как указано ниже.

Quality	k-Point separation (E^{-1})
Coarse	0.04
Medium	0.025
Fine	0.015

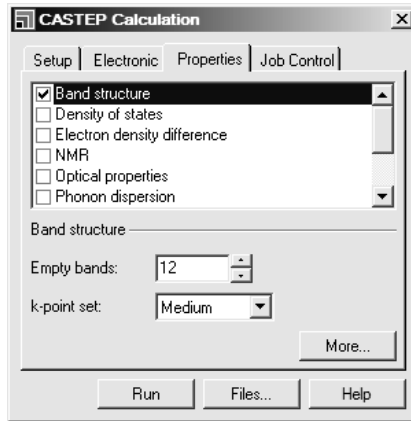


Рис. 3.19. Указание моделировать зонную структуру системы

More... – открывает диалоговое окно CASTEP Band Structure Options dialog, для установки дополнительных параметров.

3.2.6.2. Параметры расчета зонной структуры

Диалоговое окно **CASTEP Band Structure Options dialog** можно найти двумя способами:

Menu Modules | CASTEP | Calculation | Properties | More...

Toolbar  **Calculation | Properties | More...**

Здесь задается путь в обратном пространстве и критерий сходимости процедуры самосогласованного поиска собственных значений (рис. 3.20).

k-point path – отражает набор k-точек, образующий путь для определения зонной структуры. Каждой строке отвечает участок пути, показывается симметрия, начальная и конечная точка и число разбиений. Число разбиений определяется параметром k-point set в родительском окне.

Конечные точки для каждого отрезка могут быть изменены, причем как непосредственным изменением координат, так и выбором иной симметрии отрезка. Отрезки могут быть удалены, добавлены, порядок следования может быть изменен, а также возможно

поменять общую направленность пути. Делается это посредством кнопок под таблицей на рис. 3.20.

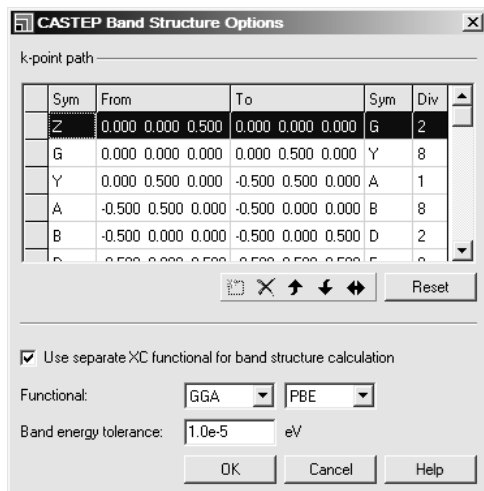


Рис. 3.20. Вкладка задания параметров расчета зонной структуры

Reset – устанавливает настройки по умолчанию для данной структуры, сбрасывая все введенные параметры иного пути.

Use separate XC functional for band structure calculation – если опция активна, то для вычисления зонной структуры возможен выбор иного обменно-корреляционного функционала, отличного от того, который используется в главной самосогласованной процедуре. Это особенно полезно при проведении требовательных к ресурсам вычислений с экранированным обменом (screened exchange calculations, sX). Нужно провести основной расчет с функционалами LDA или GGA и лишь потом задействовать экранированные или точные обменные вычисления в ходе вычисления зонной структуры.

Functional – выбор функционала для расчета зонной структуры.

Band energy tolerance – определяет критерий сходимости самосогласованной процедуры поиска собственных значений. Расчет прекратится, когда абсолютное изменение собственных значений на очередном шаге будет меньше указанного значения.

3.2.6.3. Плотность числа электронных состояний (Density of states)

Диалоговое окно установки параметров вычисления плотности числа электронных состояний для оптимизированной конфигурации системы доступно двумя способами:

Menu Modules | CASTEP | Calculation | Properties | Density of states

Toolbar  | **Calculation | Properties | Density of states**

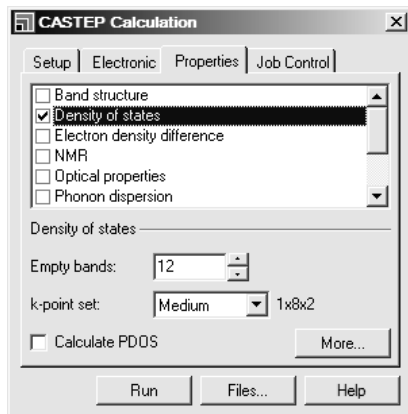


Рис.3.21. Указание вычислить плотность состояний

Empty bands – определяет число пустых зон, используемое в вычислении. По умолчанию равно 12.

k-point set – определяет качество вычисления с позиции набора k-точек. Каждое возможное значение параметра отвечает определенной плотности точек в обратном пространстве как указано ниже.

Quality	k-Point separation (E^{-1})
Coarse	0.04
Medium	0.025
Fine	0.015

Calculate PDOS – указание отобразить отдельно плотности состояний с различным угловым моментом.

More.... – открывает диалоговое окно CASTEP Density of States Options, для установки дополнительных параметров.

3.2.6.4. Параметры расчета плотности состояний

Диалоговое окно **CASTEP Density of States Options** находится выборкой **Menu Modules | CASTEP | Calculation | Properties | More...** или

Toolbar  **Calculation | Properties | More...**

Эта вкладка имеет вид показанный на рис. 3.22.

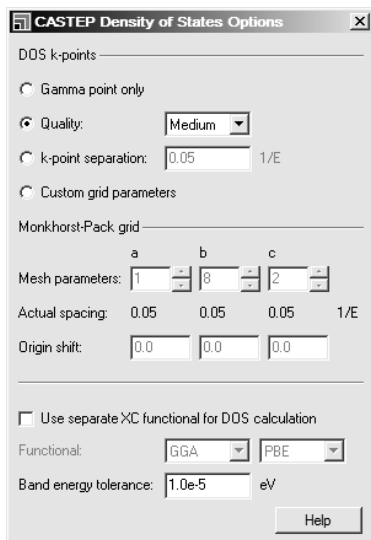


Рис. 3.22. Вкладка задания параметров расчета плотности состояний

Здесь задается набор точек обратного пространства и критерии сходимости самосогласованной процедуры.

DOS k-points – выбор способа задания решетки Монкхорста-Пака. Возможны следующие значения:

- **Gamma point only** – единственная точка с координатами (0, 0, 0);
- **Quality** – выбор одного из именованных значений плотности точек;

- **k-point separation** – возможность задать плотность точек, отличную от предустановленных. Если выбран этот режим, то параметры решетки Монкхорста-Пака подбираются таким образом, чтобы достичь указанной разнесенности соседних точек;

- **Custom grid parameters** – задание особых параметров решетки Монкхорста-Пака и сдвига начала координат обратного пространства.

Use separate XC functional for band structure calculation – если опция активна, то для вычисления зонной структуры возможен выбор иного обменно-корреляционного функционала, отличного от того, который используется в главной самосогласованной процедуре. Это особенно полезно при проведении требовательных к ресурсам вычислений с экранированным обменом (screened exchange calculations, sX). Нужно провести основной расчет с функционалами LDA или GGA и лишь потом затем задействовать экранированные или точные обменные вычисления в ходе вычисления зонной структуры.

Functional – выбор функционала для расчета зонной структуры.

Band energy tolerance – определяет критерий сходимости самосогласованной процедуры поиска собственных значений. Расчет прекратится, когда абсолютное изменение собственных значений на очередном шаге будет меньше указанного значения.

3.2.6.5. Разность электронных плотностей (Electron density difference)

Осуществляет вычисление разности найденной электронной плотности моделируемой системы по отношению к плотности выделенной подсистемы атомов. Подсистемы выделяются заранее посредством команды Edit | Edit Sets. Причем в расчет берутся лишь наборы, содержащие «**Density Difference**» в названии, а также содержащие хоть один атом (ибо в набор могут входить иные объекты). Информация о наборах хранится в файле *.xsd. Наборы не могут пересекаться. Если в системе создан единственный набор, то остальные атомы трактуются как второй.

Установка параметров вычислений осуществляется во вкладке представленной на рис. 3.23 и доступной двумя способами:

Menu Modules | CASTEP | Calculation | Properties | Electron density difference, или

Toolbar  | Calculation | Properties | Electron density difference

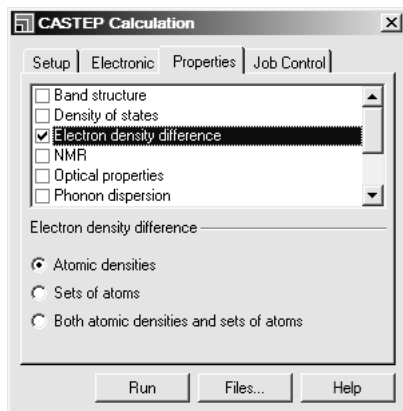


Рис. 3.23. Указание вычисления разности электронных плотностей

Atomic densities – указание вычислить разность электронной плотности по отношению к сумме атомных плотностей.

Sets of atoms – указание вычислить разность электронной плотности по отношению к сумме плотностей атомных наборов.

Both atomic densities and sets of atoms – указание вычислить оба типа плотностей.

3.2.6.6. ЯМР (NMR)

Настройка параметров вычисления свойств, связанных с ЯМР. Соответствующая вкладка (рис. 3.24) доступна также двумя способами:

Menu Modules | CASTEP | Calculation | Properties | NMR

Toolbar  | Calculation | Properties | NMR

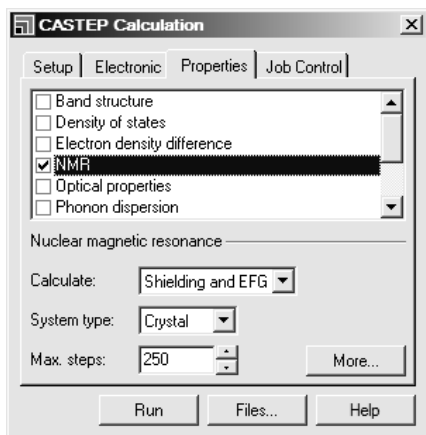


Рис. 3.24. Вкладка указания расчетов ЯМР

More... Открывает диалоговое окно CASTEP NMR Options, для установки дополнительных параметров:

- Calculate – выбор величины для вычисления;
- Shielding – тензор химического сдвига для каждого атома;
- EFG – градиент электрического поля для каждого атома системы;
- Shielding and EFG – указание вычислить оба параметра.

System type – указание рассматривать моделируемую систему как кристалл или как отдельную молекулу.

Max. Steps – определение максимального числа шагов в методе сопряженных градиентов, проводимом для каждой зоны. По умолчанию 250.

Вычисление свойств этого типа более требовательно к точности волновых функций, чем вычисления полной энергии или геометрическая оптимизация. Точность задается упрощенным образом через параметр Energy cutoff quality, и даже выбор значения Ultra-fine может быть недостаточен для вычисления ЯМР. Обычно установка значения от 270 до 400 эВ дает сходимости константы экранирования около 10^{-6} , в некоторых случаях значение необходимо увеличить до 550 эВ.

3.2.6.7. Диалоговое окно параметров расчета ЯМР

Здесь (рис. 3.25) задается ядерный квадрупольный момент Q , используемый в ходе вычисления. Доступ к установке параметров осуществляется посредством одной из последовательностей:

Menu Modules | CASTEP | Calculation | Properties | More...

Toolbar  | **Calculation | Properties | More...**

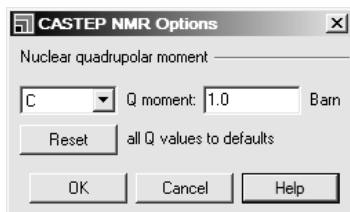


Рис. 3.25. Вкладка задания параметров расчетов ЯМР

Q moment – задание точного значения для каждого элемента, используемого в системе. Нуль отвечает значению по умолчанию для выбранного элемента.

Reset all Q values to defaults – установка всех значений по умолчанию.

3.2.6.8. Расчет других параметров системы

По окончании расчетов в рамках модуля CASTEP также возможен расчет оптических характеристик системы, фононного спектра и дисперсии, плотности фононных состояний, поляризуемости и ИК-спектра, заселенности состояний и напряжений в системе (**Optical properties, Phonon dispersion, Phonon density of states, Polarizability and IR spectrum, Population analysis, Stress**). Изучить особенности вычисления перечисленных свойств предлагается самостоятельно.

3.2.7. Визуализация и анализ результатов расчетов CASTEP

Общим подходом для каждого пункта реализованной программы вычислений является указание файла, содержащего результата проведенного ранее вычисления характеристик системы (рис. 3.26). На основании этих данных создается 2D или 3D-визуализация, файл диаграммы и иные представления выходной информации. Доступ к вкладке указания для **Визуализация и анализ** возможен двумя способами:

Menu Modules | CASTEP | Analysis

Toolbar  | **Analysis**

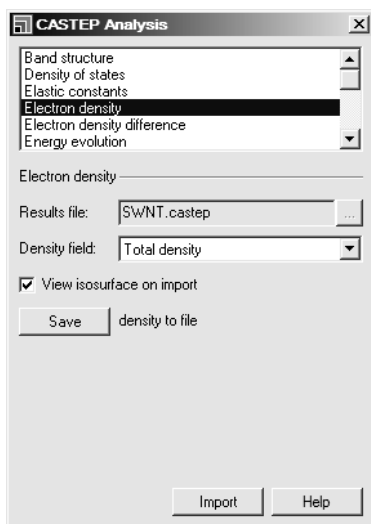


Рис. 3.26. Вкладка визуализации результатов расчетов и анализа

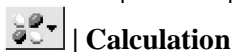
3.3. Интерфейс модуля DMol3

Как и в других модулях, в DMol3 интерфейсом Materials Studio выделено два главных направления работы с модулем: проведение вычисления и анализ проведенных вычислений.

3.3.1. Запуск модуля вычислений Mol3 Calculation

В этом диалоговом окне проводится настройка и инициируется запуск процесса основного вычисления.

Modules | DMol3 | Calculation



Run – запуск процесса вычисления. Надо отметить, что кнопка доступна лишь в том случае, если при вызове диалогового окна в Project Explorer был выбран нужный входной файл. В противном случае настройка параметров и даже их сохранение будут доступны, но запустить процесс не получится. Для разных типов вычислений входные файлы различны.

Входным файлом для типа вычислений TS Search является файл .arc или .xtd – форматы, представляющие собой последовательный набор различных геометрических конфигураций, полученный в ходе молекулярно-динамического моделирования или геометрической оптимизации.

3.3.1.1. Вкладка Setup

Выбор нужного типа вычисления проводится во вкладке **Setup** (рис. 3.27), доступ к которой возможен двумя способами:

Modules | DMol3 | Calculation | Setup

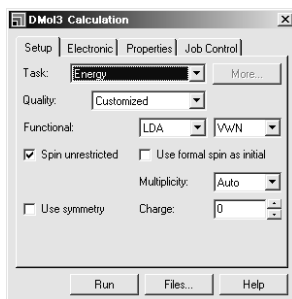


Рис. 3.27. Основная вкладка запуска модуля DMol3

В зависимости от выбора меняется доступность некоторых элементов управления, в том числе и на соседних вкладках.

Energy – вычисление энергии основного состояния заданной конфигурации атомов.

Geometry Optimization – поиск геометрии минимальной энергии основного состояния.

Dynamics – молекулярно-динамический расчет.

TS Search – поиск переходного состояния методами LST/QST.

TS Optimization – поиск переходного состояния методом спуска по градиенту.

TS Confirmation – уточнение пути реакции, полученного методами LST/QST.

Каждое вычисление имеет множество численных параметров, которые устанавливаются во вкладке **More... (Подробнее...)**. Уточнение параметров для выбранного типа вычисления. Эта опция недоступна для типа вычисления **Energy**.

Quality (Точность). Довольно затруднительно перед каждым вычислением задавать вручную конкретные значения каждого из них. Для этого параметры сгруппированы по наборам, и для каждого набора существует специальное поле со списком, с помощью которого можно одновременно выставить значения для всех параметров из набора. Для этого необходимо в указанном поле со списком выбрать один из пунктов: **Coarse (Грубый)**, **Medium (Средний)**, **Fine (Точный)**. В результате все параметры из набора примут значения, подобранные разработчиками и соответствующие выбранному пункту. Причем выбор пунктов для разных наборов параметров независим. Однако порой имеет смысл придерживаться одной точности для всех наборов параметров. Для этих целей и служит элемент управления **Quality (Точность)**. Он управляет значением всех полей со списком, контролирующих каждый набор параметров, сразу выставляя выбранный уровень точности, а также влияет на используемый базис.

Важно понимать, что эти значения фиксированы и никак не зависят от моделируемой системы. Они подобраны в расчете на некую среднюю задачу, и для конкретной системы могут оказаться непригодными. Понятно, что упомянутые наборы зависят от выбранного типа вычислений.

Выбор точности изменит значения основных параметров сразу на нескольких вкладках в соответствии с данными, приведенными ниже:

Зависимости параметров для типов вычислений

Geometry Optimization, TS Search, TS Optimisation и TS Confirmation

Значение поля	Зависимые параметры					
	Integration accuracy	SCF tolerance	k-point set	Basis set	Orbital cutoff quality	Convergence tolerance quality
Coarse	Coarse	Coarse	Coarse	DN	Coarse	Coarse
Medium	Medium	Medium	Medium	DND	Medium	Medium
Fine	Fine	Fine	Fine	DNP	Fine	Fine

Зависимости параметров для типов вычислений **Energy, Dynamics**

Значение поля	Зависимые параметры				
	Integration accuracy	SCF tolerance	k-point set	Basis set	Orbital cutoff quality
Coarse	Coarse	Coarse	Coarse	DN	Coarse
Medium	Medium	Medium	Medium	DND	Medium
Fine	Fine	Fine	Fine	DNP	Fine

Functional (функционал). Выбор используемого обменно-корреляционного функционала. Сначала указывается используемое приближение: приближение локальной плотности (LDA) или приближение обобщенного градиента (GGA). В первом случае доступны функционалы PWC и VWN, во втором – PW91, BP, PBE, BLYP, BOP, VWN-BP, RPBE и HCTH.

Spin-unrestricted (неограниченность по спину). Указание не использовать одинаковые орбитали для разных направлений спина. Усложняет вычисления, используется для систем с недостроенными подболочками. Только при активации этого режима доступны элементы управления, определяющие выбор начального значения спина.

Use formal spin as initial (использовать формальный спин как начальный). Указание в качестве исходного числа неспаренных электронов для каждого атома использовать сопоставленный ему формальный спин. Эта величина в свою очередь может быть назначена посредством Properties Explorer. Она выражается

целым значением и представляет собой суммарный спин валентных электронов атома (спин электрона принят за единицу). Единственное ее назначение – служить исходным значением для числа неспаренных электронов при вычислениях в CASTEP и в DMOL3. Если не указать данный режим, то становится доступным иной способ выбора начального значения числа неспаренных электронов – элемент управления **Multiplicity**.

Multiplicity (мультиплетность). Позволяет в качестве входного условия задать известную мультиплетность. Это полезно при моделировании на основании известных экспериментальных результатов. В режиме Auto проводится поиск основного спинового состояния. Режим Singlet дает те же результаты, что и режим Auto. Для периодических систем мультиплетность понимается в расчете на одну элементарную ячейку.

Use symmetry (использовать симметрию). Указание действовать симметрию системы, назначенную или найденную посредством MS Modelling. Использование симметрии ускоряет расчет. Этот режим доступен лишь для типов вычислений **Energy** и **Geometry optimization**.

Charge (заряд). Возможность указать заряд системы (элементарной ячейки для периодических систем). Возможно указать любое значение, выбор ограничен снизу лишь числом электронов в нейтральной системе.

3.3.1.2. Оптимизация геометрии системы

В диалоговом окне **More...** задаются основные параметры для типа вычисления **Geometry Optimization**. Это окно (рис. 3.28) доступно выбором последовательностей:

Modules | DMol3 | Calculation | Setup | More...



| Calculation | Setup | More...

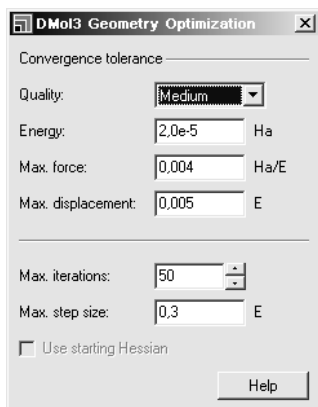


Рис. 3.28. Вкладка параметров геометрической оптимизации

Quality (точность). Поле со списком, управляющее одновременным выставлением параметров сходимости вычисления, отвечающих желаемому уровню точности согласно приведенной таблице. Для прекращения вычисления предполагаются достижения указанной сходимости по энергии, по силе и по геометрии. При первой попытке вручную отредактировать указанные параметры значение в поле изменяется на Customized, напоминая, что зависимые параметры могут отличаться от предустановленных значений, представленных ниже:

Значение поля	Зависимые параметры		
	Energy	Max. force	Max. displacement
Coarse	10^{-4}	0.02	0.05
Medium	$2 \cdot 10^{-5}$	0.004	0.005
Fine	10^{-5}	0.002	0.005

Energy (сходимость энергии). Определяет значение модуля разницы энергий для двух последовательных итераций геометрической оптимизации. Если, в процессе итераций, разница энергий достигает значения меньше указанного – требование достижения сходимости по энергии считается выполненным. Наименьшее значение этого параметра составляет $1.0 \cdot 10^{-7}$ а.е. (энергия).

Max. Force (сходимость по силе). Определяет значение модуля наибольшей из сил, действующих на ядра, ниже которого требование достижения сходимости по силе считается выполненным. Наименьшее значение этого параметра составляет $1.0 \cdot 10^{-6}$ а.е. (энергия)/А.

Max. Displacement (сходимость по геометрии). Определяет значение модуля наибольшего из смещений атомов в ходе итерации геометрической оптимизации, ниже которого требование достижения сходимости по геометрии считается выполненным. Наименьшее значение этого параметра составляет $1.0 \cdot 10^{-6}$ А.

Max. iterations (максимальное число шагов). Указывается число итераций, после которых процесс вычисления прерывается не зависимо от наличия сходимости. Это число редко приходится увеличивать вручную, так как причина отсутствия сходимости обычно находится в значении других параметров.

Max. step size (максимальное смещение). Параметр определяет наибольшую величину смещения атома на каждом шаге итерации. Если вычисленное смещение больше, то оно укорачивается до указанного значения. Нужно для предотвращения явно ошибочных шагов итерации.

Use starting Hessian (использование исходного гессиана). Указание использовать существующий гессиан, связанный с файлом геометрической структуры. Если опция не отмечена, геометрическая оптимизация проводится без гессиана. Сам гессиан может быть связан с файлом геометрической структуры разными способами, также может быть откорректирован вручную.

3.3.1.3. Молекулярная динамика

Диалоговое окно **DMol3 Dynamics** (рис. 3.29) позволяет задать параметры моделирования для типа вычисления Dynamics.

Modules | DMol3 | Calculation | Setup | More...



| Calculation | Setup | More...

DMol3 Dynamics | вкладка Dynamics

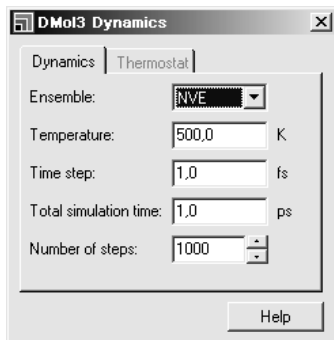


Рис. 3.29. Вкладка параметров режима молекулярной динамики

Вкладка **Dynamics** диалогового окна DMol3 позволяет задать такие параметры молекулярно-динамического вычисления, как используемый ансамбль, температура, и установить временные интервалы.

Ensemble (термодинамический ансамбль) – выбор термодинамического ансамбля для молекулярно-динамического моделирования. Возможные значения: **NVE** (фиксированы объем и энергия), **NVT** (фиксированы объем и температура).

Temperature (температура) – установка желаемой температуры. Для термостата NVT эта величина поддерживается постоянной, а для термостата NVE служит для задания начальных скоростей и постоянно не поддерживается.

Time step (временной шаг) – задание размера шага интегрирования уравнений движения, в фемтосекундах. Эта же величина влияет на полное время, отвечающее моделированию. Связано с остальными двумя временными параметрами.

Total simulation time (моделируемый временной отрезок) – указание полного времени, отвечающего моделированию. Задается в пикосекундах. Связано с остальными двумя временными параметрами.

Number of steps (полное число шагов) – полное число отрезков на временной сетке интегрирования. Связано с остальными двумя временными параметрами.

3.3.1.4. Параметры термостата режима Динамика

Вкладка **Thermostat** (рис. 3.30) диалогового окна **DMol3 Dynamics** позволяет точнее задать параметры термостата NVT. Вкладка доступна только в случае использования режима **Dynamics**.

Modules | DMol3 | Calculation | Setup | More... | Thermostat
 | Calculation | Setup | More... | Thermostat

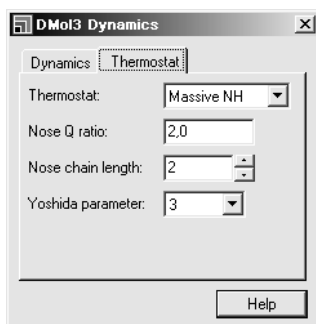


Рис. 3.30. Вкладка параметров термостата

Вкладка **Thermostat** диалогового окна **DMol3 Dynamics** позволяет точнее задать параметры термостата NVT и доступна только в случае его использования.

Thermostat (термостат) – выбор используемого алгоритма термостатирования в ходе вычисления. Доступны следующие алгоритмы:

Gaussian – строгие неголономные ограничения на уравнения движения;

Simple NH – термостат Нозе-Гувера;

NH Chain – цепи Нозе-Гувера – та же идея, но с поправкой на твердое тело;

Massive NH – большой термостат Нозе-Гувера;

GGM – обобщенный гауссовский термостат импульсо;

Massive GGM – большой обобщенный гауссовский термостат импульсов.

Nose Q ratio – значение фиктивной массы (в случае использования цепи Нозе-Гувера). Большие значения этого параметра соответствуют более быстрому затуханию температурных флуктуаций. Значение по умолчанию 2.0.

Nose Chain Length – длина цепи термостатов в случае использования одного из четырех последних термостатов. Значение по умолчанию 2.

Yoshida parameter – параметр Йошиды для интегрирования скоростным методом Верле. Доступны следующие значения: 1, 3, 5, 7, 25. Значение по умолчанию 3.

3.3.1.5. Поиск промежуточных состояний системы

Диалоговое окно **DMol3 Transition State Search** (рис. 3.31) позволяет задать параметры моделирования для типа вычисления **TS Search** (поиск переходного состояния).

Modules | DMol3 | Calculation | Setup | More...



| Calculation | Setup | More...

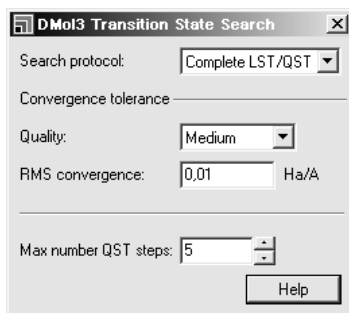


Рис. 3.31. Вкладка параметров режима поиска переходного состояния

Реагенты, исходные вещества, вернее, исходная конфигурация берется из первого кадра входного файла, продукты или же конечная конфигурация – из последнего. В случае выбора режима QST, для которого необходимо еще и задание промежуточной конфигурации, она берется из предпоследнего кадра. Файлы типа .agc создаются в ходе одного из типов вычислений, связанных с поиском переходных состояний, они могут использоваться как входные

для QST. В таком случае DMol³ в качестве реагентов и продуктов использует первый и последний кадр, а оптимальный кадр – кандидат в переходное состояние делает предпоследним кадром.

Search protocol (алгоритм поиска). Выбор желаемого метода синхронного транзита. Доступны следующие значения:

LST Maximum – однократная максимизация методом LST между реагентами и продуктами;

Halgren-Lipscomb – максимизация методом LST с последующей линейной минимизацией;

LST/Optimization – максимизация методом LST с последующей полной минимизацией методом сопряженных градиентов;

Complete LST/QST – максимизация методом LST с последующими минимизациями методом сопряженных градиентов и максимизациями методом QST до нахождения переходного состояния;

QST/Optimization – максимизация методом QST, с последующими максимизациями и минимизациями методом сопряженных градиентов вплоть до нахождения переходного состояния.

Quality (точность) – величина, управляющая значением параметра сходимости вычислений и отвечающая желаемому уровню точности согласно приведенной таблице. При первой попытке вручную отредактировать указанный параметр, значение в поле изменяется на Customized, напоминая, что зависимый параметр может отличаться от предустановленных значений, представленных ниже:

	Зависимые параметры
Значение поля	RMS convergence
Coarse	0.02
Medium	0.01
Fine	0.002

RMS convergence – параметр характеризует среднее значение квадрата сил, действующих на ядра, ниже которого требование сходимости считается выполненным.

Max. number of QST steps – максимальное число итераций процесса QST, после которого он прекращается принудительно.

3.3.1.6. Оптимизация переходного состояния системы

Диалоговое окно DMol3 TS Optimization (рис. 3.32) позволяет задать параметры моделирования для типа вычисления TS Optimization. Выбор этого режима доступен двумя способами:

Modules | DMol3 | Calculation | Setup | More...



| Calculation | Setup | More...

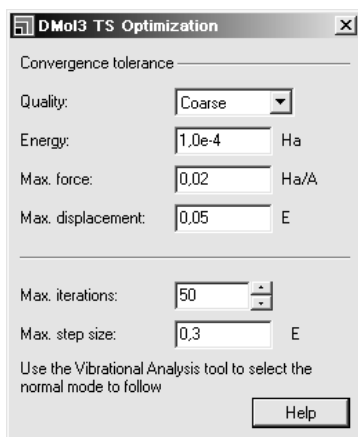


Рис. 3.32. Вкладка параметров переходных состояний

Оптимизация переходного состояния требует исходного гессиана, и пока со структурой не ассоциирован нужный гессиан, вычисление не сможет начаться из-за недоступности кнопки Run, несмотря на возможность редактирования и сохранения параметров вычисления. Для создания гессиана и его связи со структурой существуют три способа.

Провести вычисление типа Energy, указав в свойствах Frequency. Файл гессиана сопоставится системе автоматически.

Провести вычисление типа Geometry Optimization. Файл гессиана, отвечающего окончательной геометрии, сопоставится системе автоматически.

Подключить существующий файл гессиана посредством команды меню *Edit / Insert From...*

Тип вычисления TS Optimization использует метод Ньютона-Рафсона для поиска энергетического максимума. Так как в ходе вычисления используется один из собственных векторов гессиана, метод еще называют методом собственных векторов (Eigenvector Following, EF). В процессе вычисления ищется максимум вдоль одной выбранной моды, и минимум по остальным. Для этого необходимо указать определенную моду колебания. Делается это с помощью инструмента Vibrational analysis применительно к структуре, уже связанной с файлом гессиана.

Quality (точность) – поле со списком, управляющее одновременным выставлением параметров сходимости вычисления, отвечающих желаемому уровню точности согласно приведенным ниже данным:

Значение поля	Зависимые параметры		
	Energy	Max. force	Max. displacement
Coarse	10^{-4}	10^{-3}	10^{-2}
Medium	10^{-5}	10^{-4}	10^{-3}
Fine	10^{-6}	10^{-5}	10^{-4}

Для прекращения вычисления предполагается достижение указанной сходимости хотя бы по двум направлениям из трех: по энергии, по силе и по геометрии. При первой попытке вручную отредактировать указанные параметры значение в поле изменяется на Customized, напоминая, что зависимые параметры могут отличаться от предустановленных значений.

Energy (сходимость энергии) – определяет значение модуля разницы энергий для двух последовательных итераций поиска переходного состояния, ниже которого требование достижения сходимости по энергии считается выполненным. Наименьшее значение этого параметра составляет $1.0 \cdot 10^{-7}$ а.е.(энергия).

Max. force (сходимость по силе) – определяет значение модуля наибольшей из сил, действующих на ядра, ниже которого требование достижения сходимости процесса по силе считается выполненным. Наименьшее значение этого параметра составляет $1.0 \cdot 10^{-6}$ а.е.(энергия)/А.

Max. displacement (сходимость по геометрии) – определяет значение модуля наибольшего из смещений атомов в ходе ите-

рации геометрической оптимизации, ниже которого требование достижения сходимости по геометрии считается выполненным. Наименьшее значение этого параметра составляет $1.0 \cdot 10^{-6}$ Å.

Max. iterations (максимальное число шагов) – указывает число итераций, после которых процесс вычисления прерывается не зависимо от наличия сходимости. Это число редко приходится увеличивать вручную, так как причина отсутствия сходимости обычно находится в значении других параметров.

Max. step size (максимальное смещение) – параметр определяет наибольшую величину смещения атома на каждом шаге итерации. Если вычисленное смещение больше, то оно укорачивается до указанного значения. Нужно для предотвращения явно ошибочных шагов итерации.

3.3.1.7. Уточнение переходного состояния

Диалоговое окно DMol3 TS Confirmation (рис. 3.33) позволяет задать параметры моделирования для типа вычисления TS Confirmation. Вкладка доступна выбором одной из двух последовательностей:

Modules | DMol3 | Calculation | Setup | More...



| Calculation | Setup | More...

Quality (точность) – поле со списком, которое управляет одновременным выставлением параметров сходимости вычисления, отвечающих желаемому уровню точности согласно приведенной таблице.

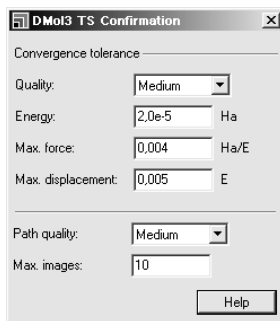


Рис. 3.33. Вкладка выбора параметров режима.

Для прекращения вычисления предполагается достижение указанной сходимости помимо энергии хотя бы по одному из двух направлений: по силе либо по геометрии. При первой попытке вручную отредактировать указанные параметры значение в поле изменяется на Customized, напоминая, что зависимые параметры могут отличаться от предустановленных ниже значений:

Значение поля	Зависимые параметры		
	Energy	Max. force	Max. displacement
Coarse	10^{-4}	0.02	0.05
Medium	2×10^{-5}	0.004	0.005
Fine	10^{-5}	0.002	0.005

Energy (сходимость энергии) – определяет значение модуля разницы энергий для двух последовательных итераций поиска переходного состояния, ниже которого требование достижения сходимости по энергии считается выполненным. Наименьшее значение этого параметра составляет $1.0 \cdot 10^{-7}$ а.е. (энергия).

Max. force (сходимость по силе) – определяет значение модуля наибольшей из сил, действующих на ядра, ниже которого требование достижения сходимости процесса по силе считается выполненным. Наименьшее значение этого параметра составляет $1.0 \cdot 10^{-6}$ Ha/A

Max. displacement (сходимость по геометрии) – определяет значение модуля наибольшего из смещений атомов в ходе итерации геометрической оптимизации, ниже которого требование достижения сходимости по геометрии считается выполненным. Наименьшее значение этого параметра составляет $1.0 \cdot 10^{-6}$ А.

Max. iterations (максимальное число шагов) – вероятно допущена ошибка – не предусмотрено элемента управления, задающего очевидно важный параметр. Надо помнить, что на самом деле максимальное число шагов независимо от значений других параметров равно 50. При необходимости задать иные значения параметр приходится изменять вручную непосредственно во входном файле.

Max. step size (максимальное смещение) – параметр определяет наибольшую величину смещения атома на каждом шаге итерации. Если вычисленное смещение больше, то оно укорачива-

ется до указанного значения. Нужно для предотвращения явно ошибочных шагов итерации.

Path quality – поле со списком, определяющее значение зависимых от него параметров согласно указанной таблице. При первой попытке вручную задать зависимые параметры значение поля меняется на Customized, напоминая, что параметр может отличаться от предустановленных ниже значений:

	Зависимые параметры
Значение поля	Max. images
Coarse	6
Medium	10
Fine	20

Max. images (максимальное число образов) – параметр определяет степень точности вычисления и представляет собой максимальное число моделируемых промежуточных конфигураций.

3.3.2. Установка параметров расчета электронной подсистемы

Вкладка **Electronic** (рис. 3.34) позволяет задать значения параметров, связанные с электронным гамильтонианом. Существует два способа выбора вкладки:

Modules | DMol3 | Calculation | Electronic



| Calculation | Electronic

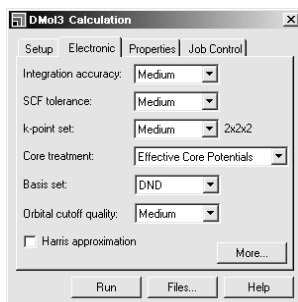


Рис. 3.34. Вкладка выбора методов моделирования электронной подсистемы.

Integration accuracy - определяет плотность сетки численного интегрирования. Доступны три значения: **Coarse**, **Medium**, **Fine**.

Отсутствие непосредственных численных характеристик является следствием многочисленности параметров, определяющих сетку интегрирования. В предыдущих версиях была возможность задать их непосредственно, но разработчики ограничились общей характеристикой сетки. Грубо можно оценить, что в режиме **Medium** используется порядка 1000 узлов на каждый атом. В режиме **Coarse** существенно теряется точность.

SCF tolerance – общая характеристика точности самосогласования. Поле со списком, определяющее значение зависимых от него параметров – согласно приведенной таблице. При первой попытке вручную задать зависимые параметры значение поля меняется на **Customized**, напоминая, что параметр может отличаться от предустановленных ниже значений:

	Зависимые параметры
Значение поля	SCF tolerance (More...)
Coarse	10^{-4}
Medium	10^{-5}
Fine	10^{-6}

Иные значения зависимых параметров можно задать, вызвав диалоговое окно **DMol3 Electronic Options** нажатием кнопки **More...**

k-point set – определяет число узлов сетки интегрирования в обратном пространстве. Параметр доступен только для периодических систем. Доступны следующие значения

	Зависимые параметры
Значение поля	k-point separation (1/E)
Coarse	0.07
Medium	0.05
Fine	0.04
Gamma.	Единственная точка

Иные значения зависимых параметров можно задать, вызвав диалоговое окно DMol³ Electronic Options нажатием кнопки More... и выбрав вкладку k-points.

Core treatment – доступны четыре способа учета околоядерных электронов.

All Electron – не предполагает специальных приемов вычисления, околоядерные электроны учитываются так же, как и валентные.

Effective Core Potentials (ECP) – замена околоядерных электронов эффективным потенциалом. Существенно сокращает затратность вычислений. Учитывает релятивистские поправки, что важно для тяжелых элементов.

All Electron Relativistic – учет всех электронов и релятивистских поправок. Это наиболее точный и наиболее затратный способ.

DFT Semi-core Pseudopotentials (DSPP) – замена околоядерных электронов эффективным потенциалом с учетом релятивистских поправок. Потенциал основан на DFT.

Невозможно назначить ECP или DSPP конкретному атому в системе. При указании данных параметров в ходе вычисления идет поиск информации по соответствующему потенциалу для каждого элемента, и в случае ее отсутствия атом учитывается способом All Electron. На данный момент существуют указанные псевдопотенциалы для элементов, начиная с номера 21.

DSPP обладает преимуществом перед **ECP** в силу того, что разработан специально для DMol³.

Basis set – определяет базис атомных орбиталей, используемый при вычислении. Доступны следующие значения параметра, приведенные ниже:

Значение	Описание	Пример
MIN	Minimal. Минимально необходимый набор из учета по одной АО для каждой занятой подоболочки. Режим характеризуется низкой точностью и большой скоростью вычисления.	H: 1s C: 1s 2s 2p Si: 1s 2s 2p 3s 3p

DN	Double Numerical. Представляет собой набор MIN, дополненный набором валентных орбиталей.	H: 1s 1s' C: 1s 2s 2p 2s' 2p' Si: 1s 2s 2p 3s 3p 3s' 3p'
DND	Double Numerical plus d-functions. Представляет собой набор DN, дополненный поляризационными d-функциями на каждый отличный от водорода атом. Является базисом по умолчанию, обеспечивает баланс точности и затратности вычисления.	H: 1s 1s' C: 1s 2s 2p 2s' 2p' 3D Si: 1s 2s 2p 3s 3p 3s' 3p' 3D
DNP	Double Numerical plus polarization. Представляет собой набор DND, дополненный поляризационными p-функциями для каждого атома водорода. Отвечает наилучшей точности и высокой затратности вычислений. Применяется для систем с выраженной водородной связью.	H: 1s 1s' 1p C: 1s 2s 2p 2s' 2p' 3D Si: 1s 2s 2p 3s 3p 3s' 3p' 3D

Orbital cutoff quality – определяет размер численного базиса в пространстве. Значение функции орбитали на расстоянии, большем этой характерной величины, принимается равным нулю. Для конкретной орбитали этот параметр характеризует реальную геометрию и размер базиса в соответствии с ее типом, а также элементом, и представляет собой аргумент процедуры создания численной сетки базиса. Значение параметра должно лежать в интервале от 3.25 до 20 Å.

Иные значения параметра можно задать, вызвав диалоговое окно DMol3 Electronic Options нажатием кнопки More... и выбрав вкладку Orbital Cutoff.

Уменьшение значения параметра уменьшает время вычисления вместе с точностью.

Использование как слишком больших, так и слишком малых значений может привести к нарушению сходимости самосогласованного вычисления энергии или процедуры геометрической

оптимизации. Наименьшие значения, рекомендуемые для вычислений, приведены в таблице и внесены в предустановленный набор, отвечающий значению параметра Coarse.

Значения ошибки, вносимой усечением базиса орбиталей, можно оценить по данным, приведенным ниже, где приведены отклонения значения энергии, полученной при вычислении с приведенными уровнями точности, от результатов контрольного вычисления с характерным размером 6.5 Å.

Coarse:	1.0 eV/atom
Medium:	0.3 eV/atom
Fine:	0.1 eV/atom

Обычно размер базиса, отвечающий одной точности, для атомов различных элементов, представленных в таблице Менделеева, различен. При переходе от элемента к элементу уменьшается в ряду и растет в группе. Очевидно, это связано с размером атома.

Увеличение этого параметра больше значений, рекомендованных набором «Fine», редко увеличивает точность результатов. Уменьшение же этих значений сильно сокращает время вычисления для периодических систем, чего нельзя сказать для систем без периодичности.

Harris approximation – при указании задействовать приближение Харриса процесс нахождения самосогласованного решения останавливается на исходной итерации. Фактически берутся электронные плотности свободных атомов, разложенные по выбранному базису орбиталей, и складываются прямой суперпозицией. Очевидно, это в разы сокращает время вычислений и приводит к потере точности. Использоваться может лишь для грубых вычислений. Приближение Харриса возможно задействовать лишь при использовании приближения локальной плотности и в вычислениях, ограниченных по спину.

3.3.3. Выбор параметров расчета

Диалоговое окно DMol3 **Electronic Options** позволяет уточнить параметры вычисления, связанные с электронным гамильтонианом. Установка данного окна возможна также двумя способами:

Modules | DMol3 | Calculation | Electronic | More...



| Calculation | Electronic | More...

3.3.3.1. Установка параметров сходимости итерационного процесса

Вкладка SCF диалогового окна DMol3 **Electronic Options**:

Modules | DMol3 | Calculation | Electronic | More... | SCF



| Calculation | Electronic | More... | SCF

Установки этой вкладки (рис. 3.35) позволяют задать параметры, связанные с процедурой поиска самосогласованного решения уравнений DFT детальнее, чем позволяет выбор одного из трех предустановленных наборов значений указанных параметров.

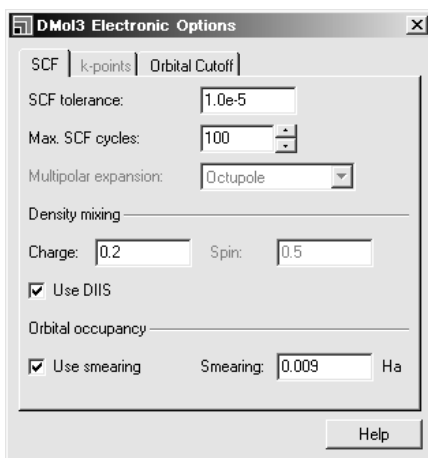


Рис. 3.35. Вкладка параметров сходимости

Max SCF cycles – устанавливает максимальное число итераций процесса самосогласования решения уравнений DFT. При достижении указанного порога вычисление прерывается, несмотря на возможное отсутствие сходимости, определяемой другими параметрами.

Multipolar expansion – определение величины максимального углового момента, используемого в мультипольном представлении плотности заряда.

Charge – определяет величину f , используемую в методе смешения плотности зарядов текущего шага с плотностью на предыдущем шаге. Допустимые значения лежат на отрезке $0.0 \leq f \leq 1.0$. Значение, например, 0.2 отвечает смещению 20% текущей плотности и 80% предыдущей.

Spin – определяет значение, используемое при смещении спиновой плотности текущего и предыдущего шага итераций.

Use DIIS – указание использования схемы прямого инвертирования пространства итераций (DIIS, Direct Inversion in an Iterative Subspace). Метод ускоряет сходимость поиска самосогласованного решения.

Use smearing – указание задействовать температурное размытие заселенности орбиталей для ускорения сходимости.

Smearing – значение размытия в атомных единицах энергии.

3.3.3.2. Параметры обратного k-пространства

Вкладка k-points диалогового окна DMol3 Electronic Options (рис. 3.36) позволяет задать параметры, связанные с выбором сетки в обратном пространстве детальнее, чем позволяет выбор одного из трех предустановленных наборов значений указанных параметров.

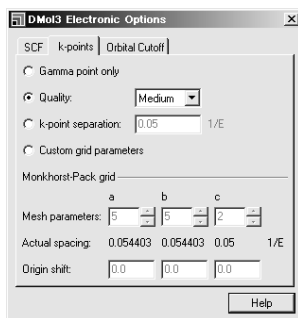


Рис. 3.36. Вкладка параметров k-пространства

Сетка интегрирования в обратном пространстве, называемая также сеткой Монкхорста-Пака, может определяться разными способами.

Gamma point only – единственная точка, учитываемая в вычислениях, лежит в начале координат.

k-point separation – явное задание удаленности друг от друга точек обратного пространства. Параметры образуемой сетки подгоняются автоматически для удовлетворения требования удаленности.

Quality – выбор общего характера решетки, без уточнения конкретных значений. Представляет собой способ, описанный выше, но включающий всего три предустановленных именованных значения разнесенности в соответствии с ниже приведенными значениями:

	Зависимые параметры
Значение поля	k-point separation (1/E)
Coarse	0.07
Medium	0.05
Fine	0.04
Gamma.	Единственная точка

Custom grid parameters – явное задание параметров обратной решетки и сдвига ее относительно начала координат.

Mesh parameters – показывает размер решетки Монкхорста-Пака. Эти значения могут быть отредактированы лишь в случае, если выбран режим Custom grid parameters, в иных случаях эти значения вычисляются в зависимости от заданных условий.

Actual spacing – показывает расстояние между k-точками для каждого из направлений решетки.

Origin shift – сдвиг начала координат, выраженный в единицах периодичности по соответствующим осям обратной решетки. Эти значения могут быть отредактированы лишь в случае, если выбран режим Custom grid parameters, в иных случаях использование сдвига начала координат не предполагается.

3.3.3.3. Параметры пространственного ограничения молекулярных орбиталей

Вкладка **Orbital Cutoff** (рис. 3.37) диалогового окна DMol3 Electronic Options позволяет задать параметры, связанные с характерным размером орбиталей базиса детальнее, чем позволяет инструментарий родительского диалогового окна. Доступ к соответствующей вкладке:

Modules | DMol3 | Calculation | Electronic | More... | Orbital Cutoff

 | **Calculation | Electronic | More... | Orbital Cutoff**

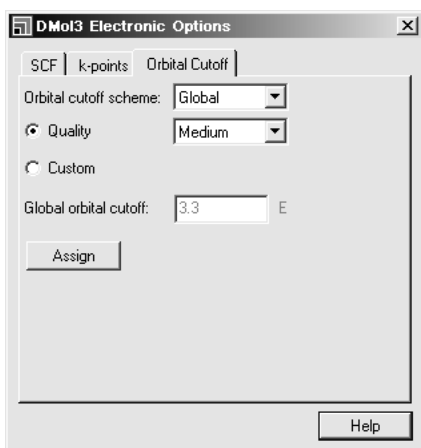


Рис.3.37. Вкладка параметров обрезания МО

Orbital cutoff scheme – задает способ определения орбитального размера. Поддерживаются две схемы:

Global – определение характерного размера, исходя из значения Quality;

Use current – для каждого атома в качестве размера орбитали используется значение свойства OrbitalCutoffRadius для каждого атома. При выборе данной схемы указанное свойство должно быть задано для всех атомов системы, в противном случае при старте вычисления произойдет ошибка.

Параметры схемы Global можно задать двумя путями.

Quality – выбор одного из именованных предустановленных наборов значений для каждого атома, отвечающих определенному уровню точности вычисления.

Custom – указание использовать одну величину для всех атомов системы.

Assign – назначить введенное в поле значение в качестве свойства OrbitalCutoffRadius для всех выделенных атомов структуры (или всем атомам, если выделенных нет).

3.3.4. Расчет свойств оптимизированной геометрии системы

Modules | DMol3 | Calculation | Properties



| Calculation | Properties

На этой вкладке отмечаются дополнительные параметры свойств системы, которые нужно вычислить.

3.3.4.1. Зонная структура электронной подсистемы

В этом пункте устанавливаются параметры вычисления зонной структуры. Вкладка установки параметров зонной структуры (рис. 3.38) доступна одним из последовательных выборов:

Modules | DMol3 | Calculation | Properties | Band structure



| Calculation | Properties | Band structure

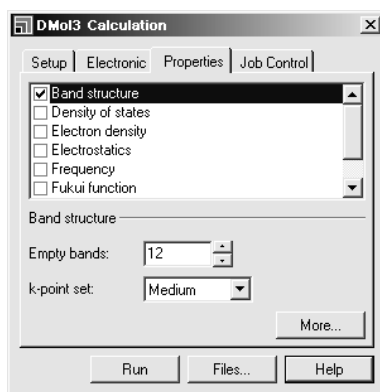


Рис. 3.38. Указание для расчета зонной структуры

Empty bands – определяет число свободных зон, помимо занятых, которые учитываются при вычислении.


k-point set – определяет плотность решетки обратного пространства, используемой для вычисления. Каждый доступный уровень качества соответствует фиксированной плотности k-точек на каждом направлении в соответствии с данными, приведенными ниже:

	Зависимые параметры
Значение поля	k-point separation (1/E)
Coarse	0.04
Medium	0.025
Fine	0.015

More...– более точное задание параметров вычисления данного физической характеристики.

3.3.4.2. Параметры расчета зонной структуры электронной подсистемы

Диалоговое окно DMol3 Band Structure Options (рис. 3.39) позволяет задать параметры, связанные с вычислением зонной структуры детальнее, чем позволяет инструментарий родительского диалогового окна. Вкладка открывается одной из последовательностей:

Modules | DMol3 | Calculation | Properties | Band structure | More
 **| Calculation | Properties | Band structure | More...**

k-point path – отражает путь по узловым k-точкам обратного пространства, по которому проводится вычисление. Каждая строка отвечает очередной узловой точке, отражая информацию об условной метке, о координатах точки, метке следующего узла и числу разбиений текущего отрезка. Число разбиений по умолчанию определяется параметром **k-point set** родительского окна.

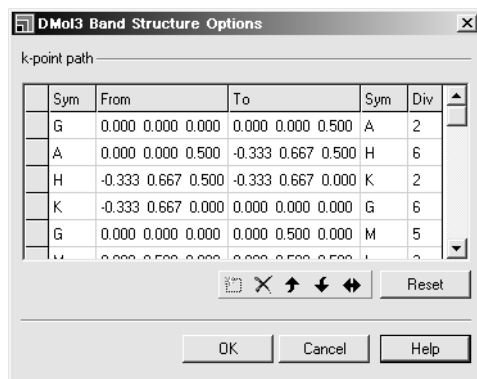


Рис. 3.39. Вкладка параметров расчета путей интегрирования в k-пространстве

Конечные точки каждого отрезка могут редактироваться как заданием нужных координат, так и выбором типа симметрии. Отдельные отрезки могут быть добавлены или удалены, последовательность может быть изменена, и направление отрезка может быть изменено на обратное. Осуществляется это интуитивным инструментарием внизу окна.

Reset – сброс настроек в состояние по умолчанию для данной структуры.

3.3.4.3. Плотность числа электронных состояний

Соответствующая вкладка открывается последовательностями:

Modules | DMol3 | Calculation | Properties | Density of states



Calculation | Properties | Density of states

В этом пункте устанавливаются параметры вычисления плотности состояний (рис. 3.40).

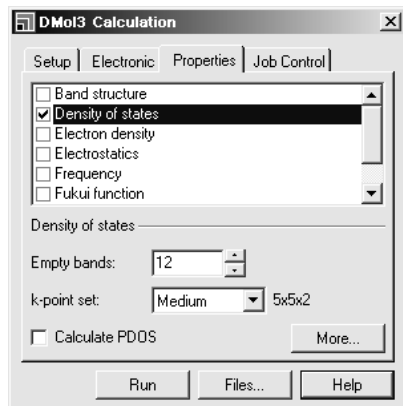


Рис. 3.40. Вкладка указания расчетов плотности состояний

Empty bands – определяет число пустых зон, в дополнение к заполненным.

k-point set - определяет точность сетки в обратном пространстве. Каждое значение задает определенную плотность k-точек согласно данным, приведенным ниже:

	Зависимые параметры
Значение поля	k-point separation (1/E)
Coarse	0.04
Medium	0.025
Fine	0.015
Gamma	Единственная точка в начале координат

Calculate PDOS – указание вычислить, помимо общей плотности, частичные плотности состояний.

More... – доступ к диалоговому окну Density of States Options для более точного задания параметров вычисления. Для вычислений в случае неперIODических систем этот элемент управления недоступен, и выбор k-точек определен исключительно вариантом Gamma

3.3.4.4. Параметры расчета плотности числа электронных состояний

Параметры расчета плотности числа электронных состояний устанавливаются во вкладке (рис. 3.41), которая становится доступной при наборе последовательностей:

Modules | DMol3 | Calculation | Properties | Density of States | More...



| Calculation | Properties | Density of States | More...

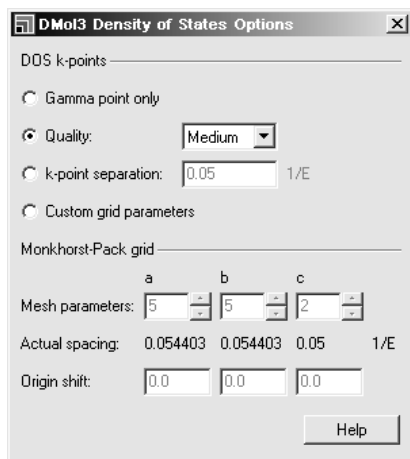


Рис. 3.41 Вкладка параметров расчета плотности состояний

DOS k-points – определяет сетку в обратном пространстве. Возможен выбор следующих параметров.

Gamma point only – единственная точка с координатами (0, 0, 0).

Quality – выбор одного из именованных значений **k-point separation**.

k-point separation – определяет плотность сетки k-точек. Соответственно задаваемой величине подгоняются параметры решетки Монкхорста-Пака.

Custom grid parameters – определяет точные значения параметров решетки и сдвиг начала координат в обратном пространстве.

3.3.4.5. Электронная плотность

В этом пункте (рис. 3.42) устанавливаются параметры вычисления разных типов плотности заряда. В результате для каждого типа создается выходной файл .grid, в котором хранятся полученные скалярные поля.

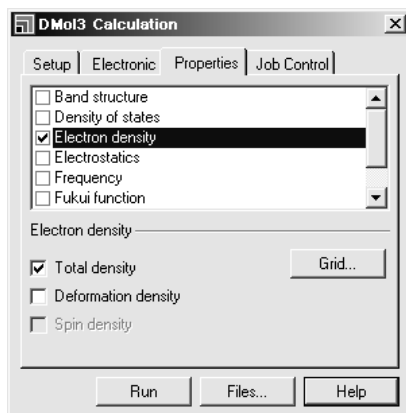


Рис. 3.42. Вкладка указания расчетов электронной плотности

Total density – указание вычислить полную плотность зарядов.

Deformation density – указание вычислить деформационную плотность, представляющую собой полную плотность за вычетом плотности нейтральных атомов с той же структурой.

Spin density – указание вычислить спиновую плотность, представляющую собой разницу плотностей альфа- и бета-электронов.

Grid... – доступ к диалоговому окну Grid Parameters, позволяющему задать параметры сетки в прямом пространстве, используемой для вычисления скалярных функций. Значение разрешения сетки по умолчанию равно 0.2 Å.

3.3.4.6. Параметры пространственной сетки для расчета электронной плотности

Диалоговое окно Grid Parameters позволяет точнее задать параметры сетки, используемой для вычисления и визуализации объемных данных. Значения в этом диалоге влияют на ВСЕ вычисления физических свойств в прямом пространстве, не только на зарядовую плотность.

Grid resolution – устанавливает разрешение решетки соответственно следующим данным:

	Зависимые параметры
Значение поля	Период решетки, Å
Coarse	0.04
Medium	0.025
Fine	0.015

Grid interval – возможно задать отличное от предустановленного значение периода сетки. Большие значения увеличат точность и время вычисления.

Border – определяет толщину дополнительного объема сетки, окружающего молекулярную структуру.

3.3.5. Визуализация и анализ результатов расчетов модуля DMol3

Доступ к этой вкладке осуществляется последовательным набором:

Modules | DMol3 | Analysis



| Analysis

В этом диалоговом окне (рис. 3.44) проводится выборка вычисленных ранее свойств моделируемой системы для их анализа и настройки их визуализации.

Общим подходом для каждого пункта является указание файла результата проведенного ранее вычисления, на основании которого создается 3D-визуализация, файл диаграммы и иные представления выходной информации.

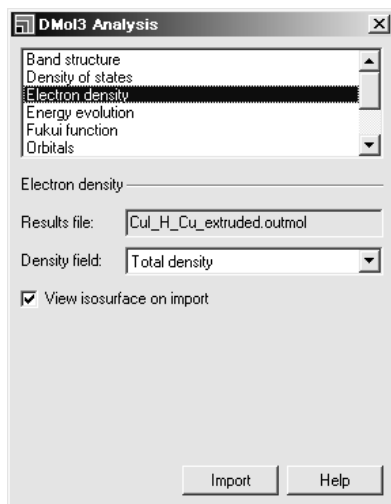


Рис. 3.44. Вкладка для визуализации и анализа результатов расчетов DMol3

Составители пособия в значительной мере использовали справочных материал, которым сопровождаются программы.

Овладение технологией правильного оформления заданий и взаимодействия с программным комплексом *вовсе не означает* соответствия результатов расчетов «правильному» описанию системы (что заложил, то и получил). Уровень понимания фундамента теории, заложенной в основе алгоритма программ, определяет уровень задания. Изучайте первоисточники!

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Фудзинага С. Метод молекулярных орбиталей. М.: Мир, 1983.
2. Грибов Л.А., Муштакова С.П. Квантовая химия. М.: Гардарики, 1999.
3. Слэтер Дж. Методы самосогласованного поля для молекул и твердых тел. М.: Мир, 1978.
4. Мак-Вини Р., Сатклиф Б. Квантовая механика молекул. Пер. с англ. М.: УРСС, 1972.
5. Степанов Н.Ф. Квантовая механика и квантовая химия. М.: УРСС, 2001.
6. Фларри Р. Квантовая химия. М.: Мир, 1985.
7. Шунин Ю.Н. Потенциалы и псевдопотенциалы. Рига: РАУ, 1988.
8. Минкин В.И., Симкин Б.Я., Миняев Р.М. Теория строения молекул. М.: Высшая школа, 1979.
9. Грибов Л.А., Муштакова С.П. Квантовая химия. М.: Гардарики, 1999.
10. Цирельсон В.Г. Химическая связь и тепловое движение атомов в кристаллах. М.: ВИНТИ, 1993.
11. Granovsky, PC GAMESS version 7.0, <http://classic.chem.msu.ru/gran/gamess/index.html>.
12. Немухин А.В., Григоренко Б.Л., Грановский А.А. Молекулярное моделирование с программой PC GAMESS: от двухатомных молекул до ферментов. Вестн. Моск. Ун-та. Сер. 2. Химия. 2004. Т. 45. № 2, с. 75 – 102.
13. GAMESS User's Guide, Department of Chemistry, Iowa State University, Ames, IA, 0011 <http://www.msg.ameslab.gov/GAMESS/GAMESS.html>.
14. Елецкий А.В. Углеродные нанотрубки (Обзоры актуальных проблем). Успехи физических наук. Выпуск 9, 1997.
15. <http://www.hyper.com/>.
16. <http://accelrys.com/products/materials-studio/>.
17. Clark S.J., Segall M. D., Pickard C.J., Hasnip P.J., Probert IV M.I.J., Refson V K. and Payne M.C. First principles methods using CASTEP. Z. Kristallogr. 220 (2005) p. 567 – 570.
18. Koch W., Holthausen M.C., A chemist's guide to density-functional theory, 2-nd edition, New York: Wiley. 2001.