

C7800

Počítačová chemie a molekulové modelování I - cvičení

**Kvantová mechanika
studium reakce**

Petr Kulhánek

kulhanek@chemi.muni.cz

Národní centrum pro výzkum biomolekul, Masarykova univerzita, Kotlářská 2, CZ-61137 Brno

Důležité programy



Programy

1) Aktivace systému modulů:

```
$ site activate wolf
```

2a) Aktivace modulu avogadro:

```
$ module add avogadro
```

2b) Spuštění programu **avogadro**:

```
$ avogadro
```

3a) Aktivace modulu vmd:

```
$ module add vmd
```

3b) Spuštění programu **vmd**:

```
$ vmd soubor.xyz
```

4a) Aktivace modulu molekel:

```
$ module add molekel
```

4b) Spuštění programu **molekel**:

```
$ molekel
```



Programy

5a) Aktivace modulu gaussian:

```
$ module add gaussian:03.E1
```

5b) Spuštění programu **gaussian**:

```
$ g03 soubor
```

Dokumentace: www.gaussian.com

Energie uváděná v programu gaussian je v Hartree:

$$1 \text{ Hartree} = 627.509 \text{ kcal/mol}$$

Zadání

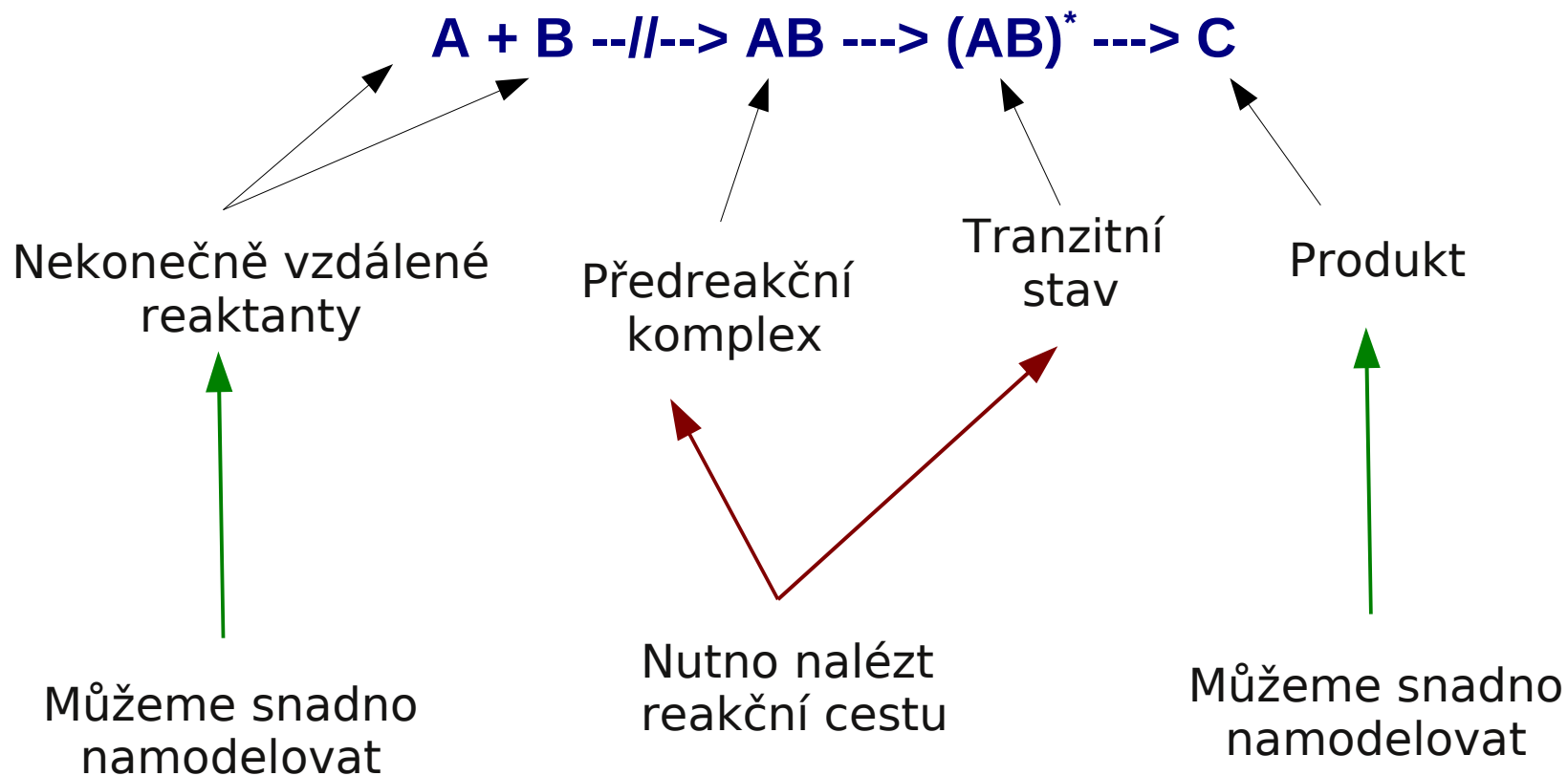
Vyberte jednoduchou reakci (< 25atomů) typu



a vypočtete její reakční a aktivační volnou energii semiempirickými metodami AM1 a PM3

(výpočty energie ve vakuu, model ideálního plynu pro výpočty termodynamických veličin)

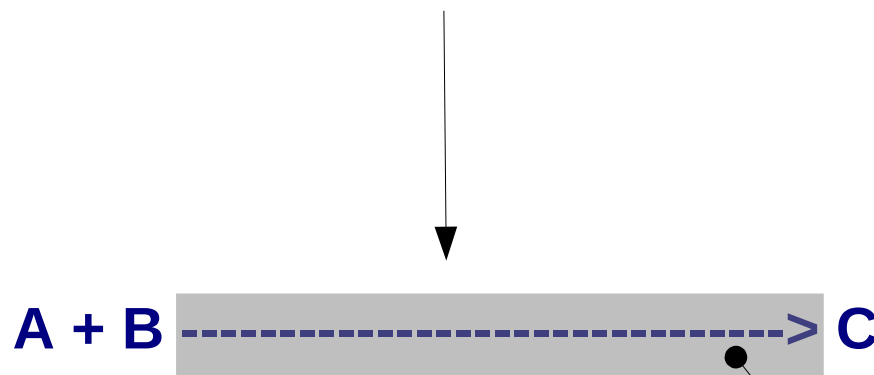
Analýza problému



Výchozí a koncový stav

Postup řešení - 1. část

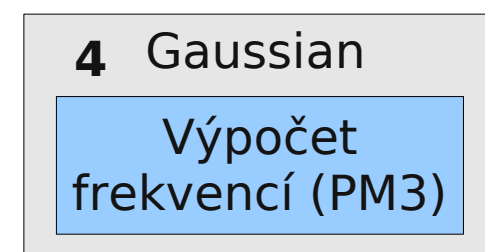
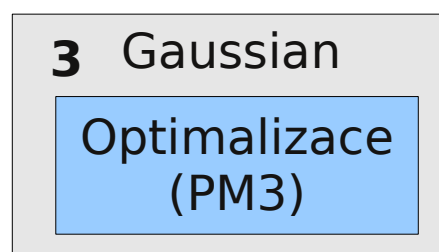
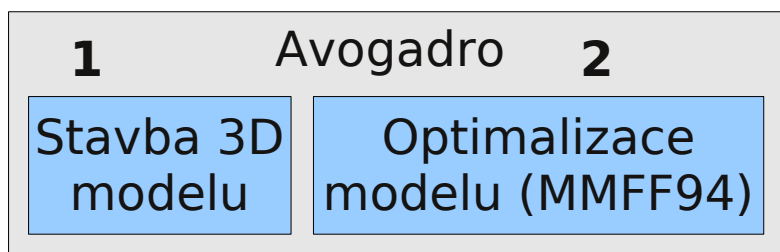
1) Výpočet celkové reakční energie



Nemusíme znát, viz. termodynamika a vlastnosti stavových funkcí

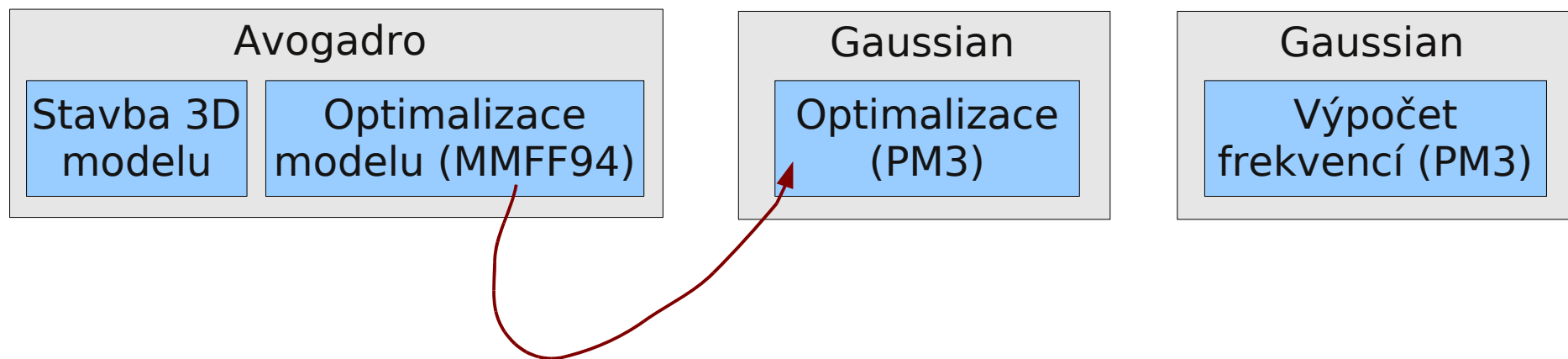
Modelování X

- 1) Molekulu X postavíme ve vhodném 3D editoru
- 2) Provedeme optimalizaci její geometrie pomocí molekulové mechaniky
- 3) Dále provedeme optimalizaci její geometrie pomocí zvolené semiempirické metody
- 4) Ověříme, že nalezená geometrie je lokálním minimem na PES, vypočteme termodynamické vlastnosti



X = A, B, C

Modelování X ... (opt)



Příprava vstupního souboru pro program gaussian:

- přímo v programu Avogadro
- nebo uložení souřadnic ve formátu xyz a manuální příprava vstupního souboru v textovém editoru



Příprava

K přípravě vstupních souborů nebo k prohlížení výsledků lze použít následující textové editory:

- kwrite
- kate
- gedit

Spuštění v terminálu (příkazové řádce):

```
$ kwrite &> /dev/null &
```

Každý výpočet provádíme v samostatném adresáři. Adresáře číslujeme chronologicky.

Souborový systém II

- Vytvoření adresářů
- Kopírování souborů a adresářů
- Přesouvání souborů a adresářů
- Mazání souborů a adresářů
- Speciální znaky



Vytvoření adresářů

➤ **Vytvoření adresáře**

```
$ mkdir jmeno_adresare
```

➤ **Vytvoření vnořených adresářů**

```
$ mkdir -p jmeno_adresare1/jmeno_adresare2/jmeno_adresare3
```



Kopírování

Ke kopírování slouží příkaz “cp”

```
$ cp soubor1 soubor2
```

vytvoří kopii souboru “soubor1” s názvem “soubor2”

```
$ cp soubor1 soubor2 soubor3 adresar1/
```

kopíruje soubory “soubor1”, “soubor2”, “soubor3” do adresáře “adresar1”

```
$ cp -r adresar1 adresar2
```

vytvoří kopii adresáře “adresar1” s názvem “adresar2”; pokud adresář “adresar2” již existuje, vytvoří kopii adresáře “adresar1” jako podadresář adresáře “adresar2”

```
$ cp -r soubor1 adresar2 soubor3 adresar1/
```

kopíruje soubory “soubor1”, “soubor3” a adresář “adresar2” do adresáře “adresar1”



Přesouvání

K přesouvání nebo přejmenování slouží příkaz “mv”

`$ mv soubor1 soubor2`

přejmenuje soubor “soubor1” na “soubor2”

`$ mv soubor1 soubor2 soubor3 adresar1/`

přesune soubory “soubor1”, “soubor2”, “soubor3” do adresáře “adresar1”

`$ mv -r adresar1 adresar2`

přejmenuje adresář “adresar1” na “adresar2”; pokud adresář “adresar2” již existuje, přesune adresář “adresar1” do adresáře “adresar2”

`$ mv -r soubor1 adresar2 soubor3 adresar1/`

přesune soubory “soubor1”, “soubor3” a adresář “adresar2” do adresáře “adresar1”



Speciální znaky

Speciální znaky v názvech souborů:

- * - cokoliv v názvu souboru (bez skrytých souborů)
- ? - jeden znak v názvu souboru
- [] - rozsah (jeden znak) v názvu souboru, př. [ajk], [a,j,k], [a-j]

Expanzi speciálních znaků provádí shell ještě **před spuštěním** samotného příkazu. Expanzi lze zabránit uvedením jména v uvozovkách nebo použitím zpětného lomítka před speciálním znakem.

Příklady:

```
$ rm *
```

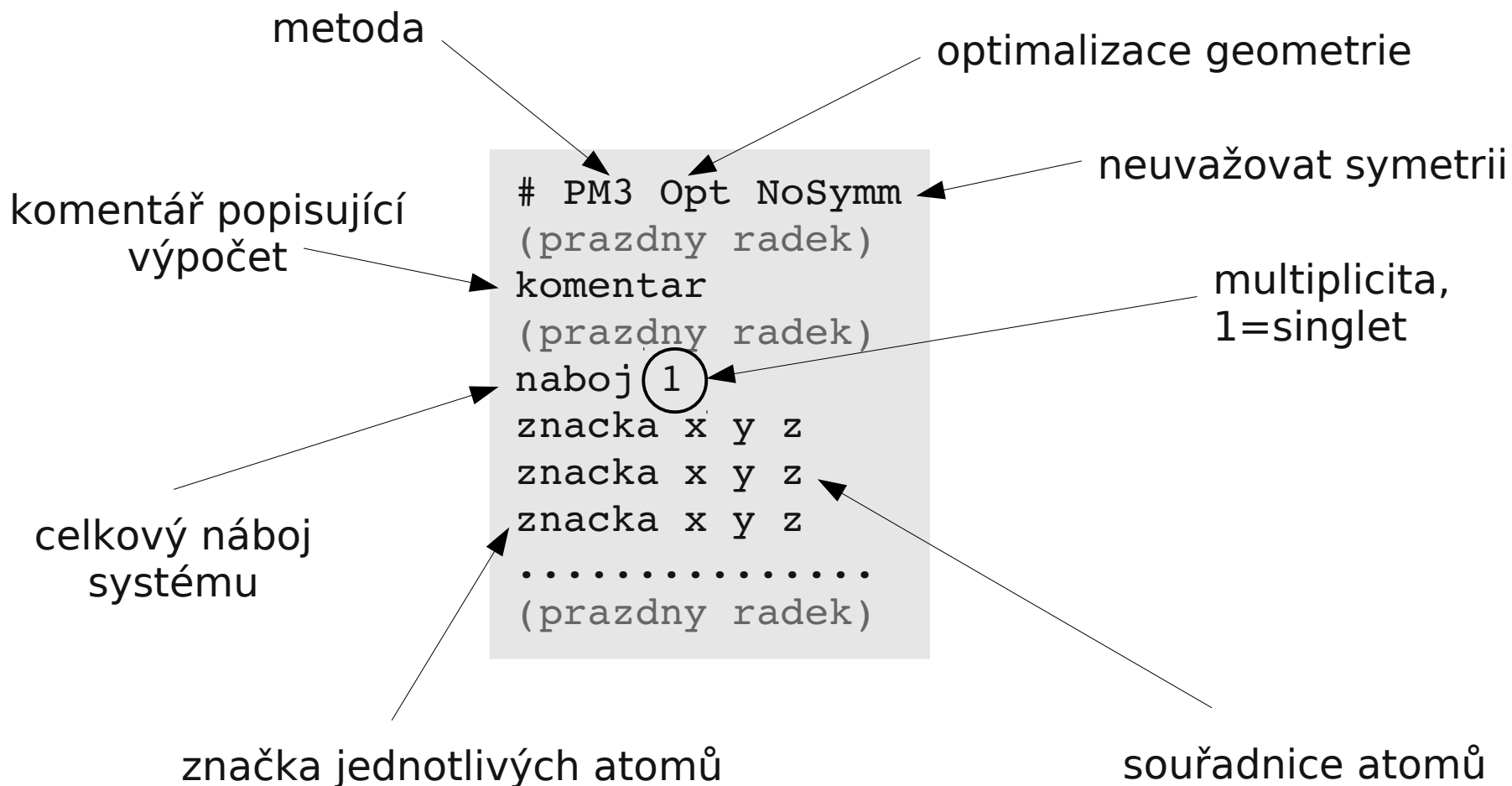
smaže všechny soubory v aktuálním adresáři (kromě adresářů)

```
$ mv A? Tmp/
```

přesune soubory s názvem začínajícím písmenem "A" a obsahujícím dva znaky do adresáře "Tmp"

Optimalizace geometrie

Optimalizace, vstup



soubor ukládáme s příponou **.com**

Optimalizace, spuštění

1) Aktivace systému modulů:

```
$ site activate wolf
```

pouze jednou v daném terminálu

2) Aktivace modulu gaussian:

```
$ module add gaussian:03.E1
```

3) Spuštění výpočtu:

```
$ g03 soubor
```

jméno vstupního souboru bez přípony .com

Optimalizace, spuštění

1) Aktivace systému modulů:

```
$ site activate wolf
```

pouze jednou v daném terminálu

2) Aktivace modulu gaussian:

```
$ module add gaussian:03.E1
```

3) Spuštění výpočtu:

```
$ g03 soubor
```

jméno vstupního souboru bez přípony .com

Po skončení výpočtu bude v adresáři nový soubor (**soubor.log**) obsahující výsledky optimalizace geometrie.

Optimalizace, výsledky

1) Otevřete výstupní soubor v textovém editoru:

```
$ kwrite soubor.log &> /dev/null &
```

2) Projděte souborem, považujte nad významem jednotlivých sekcí

```
.....  
It= 11 PL= 0.381D-06 DiagD=F ESCF= 0.069518 Diff= 0.925D-08 RMSDP= 0.495D-07.
```

```
Energy= 0.002554790921 NIter= 12.
```

```
.....  
Item Value Threshold Converged?  
Maximum Force 0.000098 0.000450 YES  
RMS Force 0.000030 0.000300 YES  
Maximum Displacement 0.000706 0.001800 YES  
RMS Displacement 0.000217 0.001200 YES
```

```
Predicted change in Energy=-1.518033D-07
```

```
Optimization completed.
```

```
-- Stationary point found.
```

```
-----  
! Optimized Parameters !
```

```
.....  
Normal termination of Gaussian 03 at Tue Oct 26 ....
```

Optimalizace, výsledky

1) Aktivace modulu qmutil:

```
$ module add qmutil
```

2) Zobrazení průběhu optimalizace (energie):

```
$ extract-gopt-ene soubor.log
```

3) Průběh optimalizace (všechny geometrie):

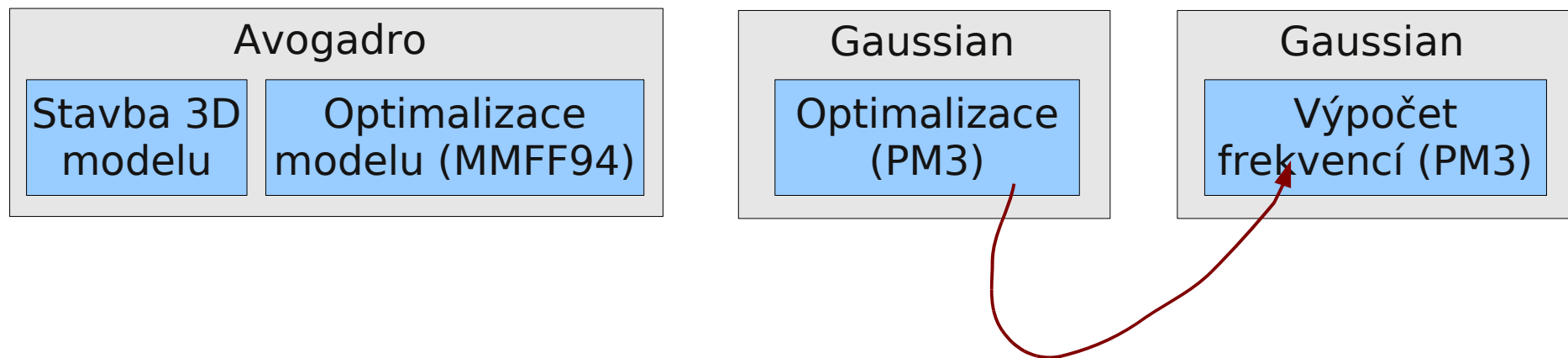
```
$ extract-gopt-ene soubor.log > soubor_opt.xyz
```

4) Získání optimalizované geometrie (poslední):

```
$ extract-xyz-str soubor_opt.xyz last > soubor_last.xyz
```

Je vhodné se podívat na průběh optimalizace, např. v programu vmd
(v hlavním okně je pak možné přesouvat mezi jednotlivými geometriemi)

Modelování X ... (freq)



Příprava vstupního souboru pro program gaussian:

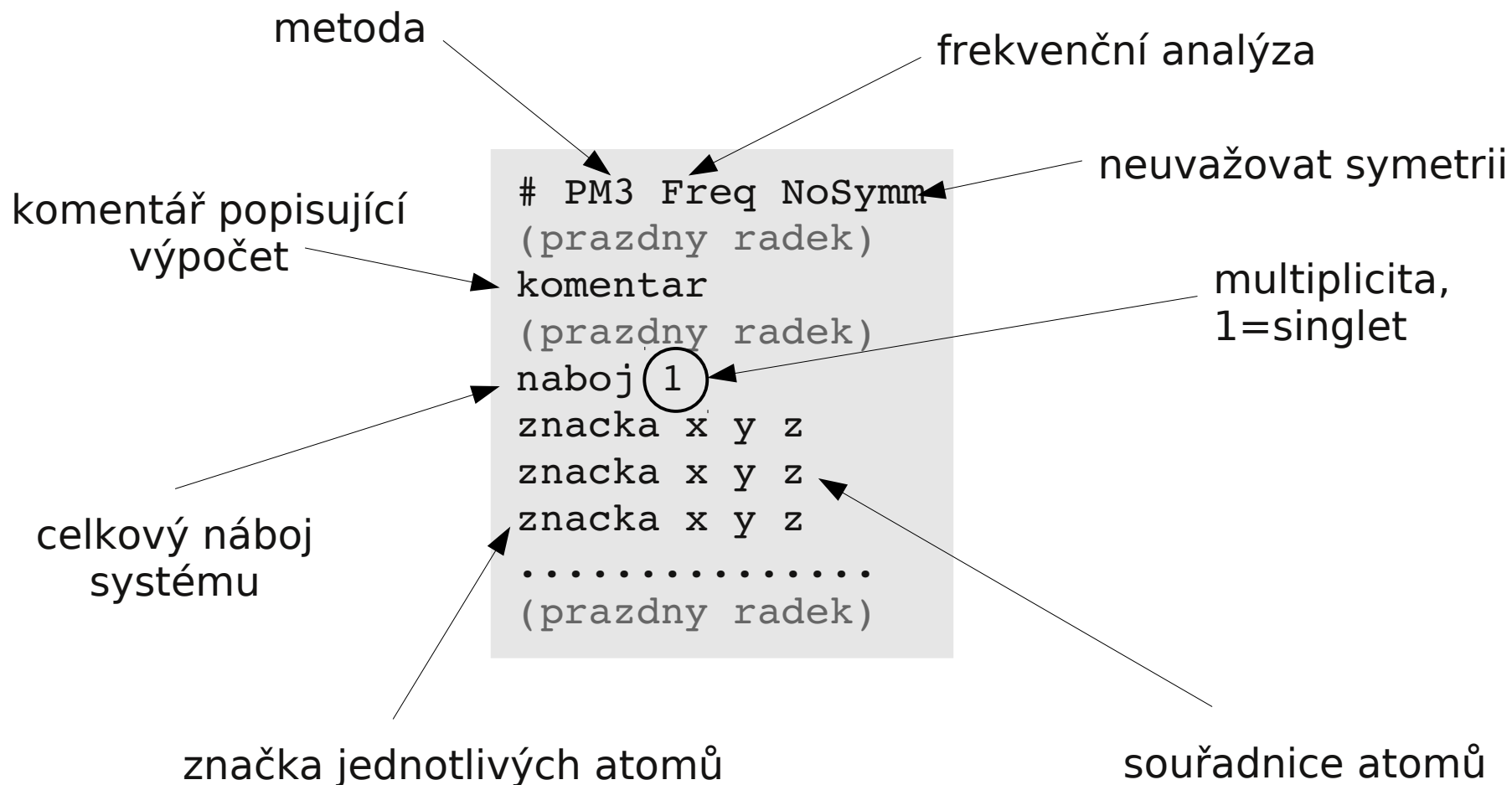
- v textovém editoru z xyz souřadnic **optimalizované** geometrie

Frekvenční analýza

http://gaussian.com/g_whitepap/vib.htm

http://gaussian.com/g_whitepap/thermo.htm

Frekvenční analýza, vstup



soubor ukládáme s příponou **.com**

Frekvenční analýza, výstup

1) Otevřete výstupní soubor v textovém editoru:

```
$ kwrite soubor.log &> /dev/null &
```

2) Projděte souborem, pouvažujte nad významem jednotlivých sekcí

```
.....  
Energy= 0.002554790828 NIter= 12.  
.....  
          1          2          3  
          A          A          A  
Frequencies -- 155.2925      295.3209      378.1819  
Red. masses  --   1.7238      1.6971      2.2827  
.....  
Zero-point correction=          0.179901 (Hartree/Particle)  
Thermal correction to Energy=    0.186115  
Thermal correction to Enthalpy=   0.187060  
Thermal correction to Gibbs Free Energy= 0.150027  
Sum of electronic and zero-point Energies=          0.182456  
Sum of electronic and thermal Energies=             0.188670  
Sum of electronic and thermal Enthalpies=           0.189614  
Sum of electronic and thermal Free Energies=        0.152582  
.....
```

Volná energie

Frekvenční analýza, výstup

2) Projděte souborem, pouvažujte nad významem jednotlivých sekcí

Sum of electronic and thermal Free Energies= 0.152582

```
.....  
Item Value Threshold Converged?  
Maximum Force 0.000106 0.000450 YES  
RMS Force 0.000043 0.000300 YES  
Maximum Displacement 0.000879 0.001800 YES  
RMS Displacement 0.000308 0.001200 YES
```

```
.....  
Normal termination of Gaussian 03 at ...
```

Vizualizace vibrací

1) Aktivace modulu molekel:

```
$ module add molekel
```

2) Otevření programu molekel:

```
$ molekel
```

3) Načíst do programu soubor *soubor.log*:

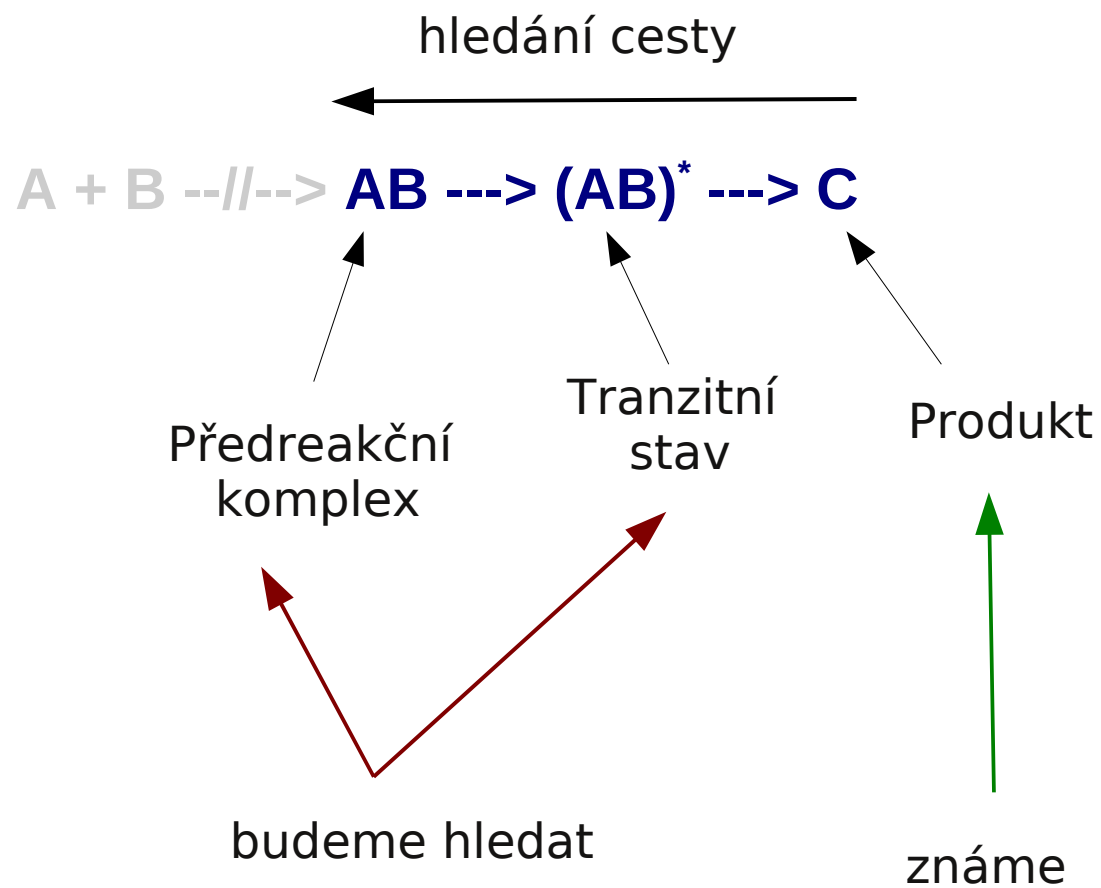
4) Animation->Per molecule settings ...

- Animation (Tab) → Animation mode → Vibration
- Vibration (Tab) → zvolit danou vibraci

4) Animation->Start animation

Reakční cesta

Strategie



Coordinate driving



Coordinate driving

Volba vhodné reakční koordináty popisující průběh reakce

- Reakční koordináta je většinou velmi komplikovaná
- Je nutno použít zjednodušenou koordinátu co nejlépe postihující reakci
- Vybíráme z jednoduchých geometrických parametrů (délka, úhel, torzní úhel atd.)
- U reakcí se nejčastěji používají vzdálenosti mezi atomy, mezi kterými vznikají nebo zanikají vazby.
- U konformačních přechodů se pak většinou používají torzní úhly.

Driving, vstup

optimalizace geometrie se změnou souřadnic

```
# PM3 Opt=ModRedundant NoSymm
```

```
(prazdny radek)
```

```
komentar
```

```
(prazdny radek)
```

```
naboj 1
```

```
znacka x y z
```

```
znacka x y z
```

```
znacka x y z
```

```
.....
```

```
(prazdny radek)
```

```
B A1 A2 S NStep StepSize
```

```
(prazdny radek)
```

Scan (driving), další možnosti viz. manuál

Počet kroků (celé číslo)

Kombinace musí
zaručit roztržení nebo
vznik vazby

délka kroku (kladné nebo áporné číslo),
číslo musí obsahovat desetinou tečku
(pro vzdálenost je optimum okolo 0.1 Å)

číslo prvního atomu (počítá se od jedné)

číslo druhého atomu (počítá se od jedné)

měníme vzdálenost

Driving, výsledky

1) Aktivace modulu qmutil:

```
$ module add qmutil
```

2) Zobrazení průběhu drivingu (energie):

```
$ extract-gdrv-ene soubor.log
```

3) Průběh drivingu (všechny geometrie):

```
$ extract-gdrv-ene soubor.log > soubor_drv.xyz
```

4) Získání významné (N-té) geometrie:

```
$ extract-xyz-str soubor_drv.xyz N1 > soubor_TS.xyz
```

```
$ extract-xyz-str soubor_drv.xyz N2 > soubor_PR.xyz
```

Je vhodné se podívat na průběh optimalizace, např. v programu vmd (v hlavním okně je pak možné přesouvat mezi jednotlivými geometriemi)

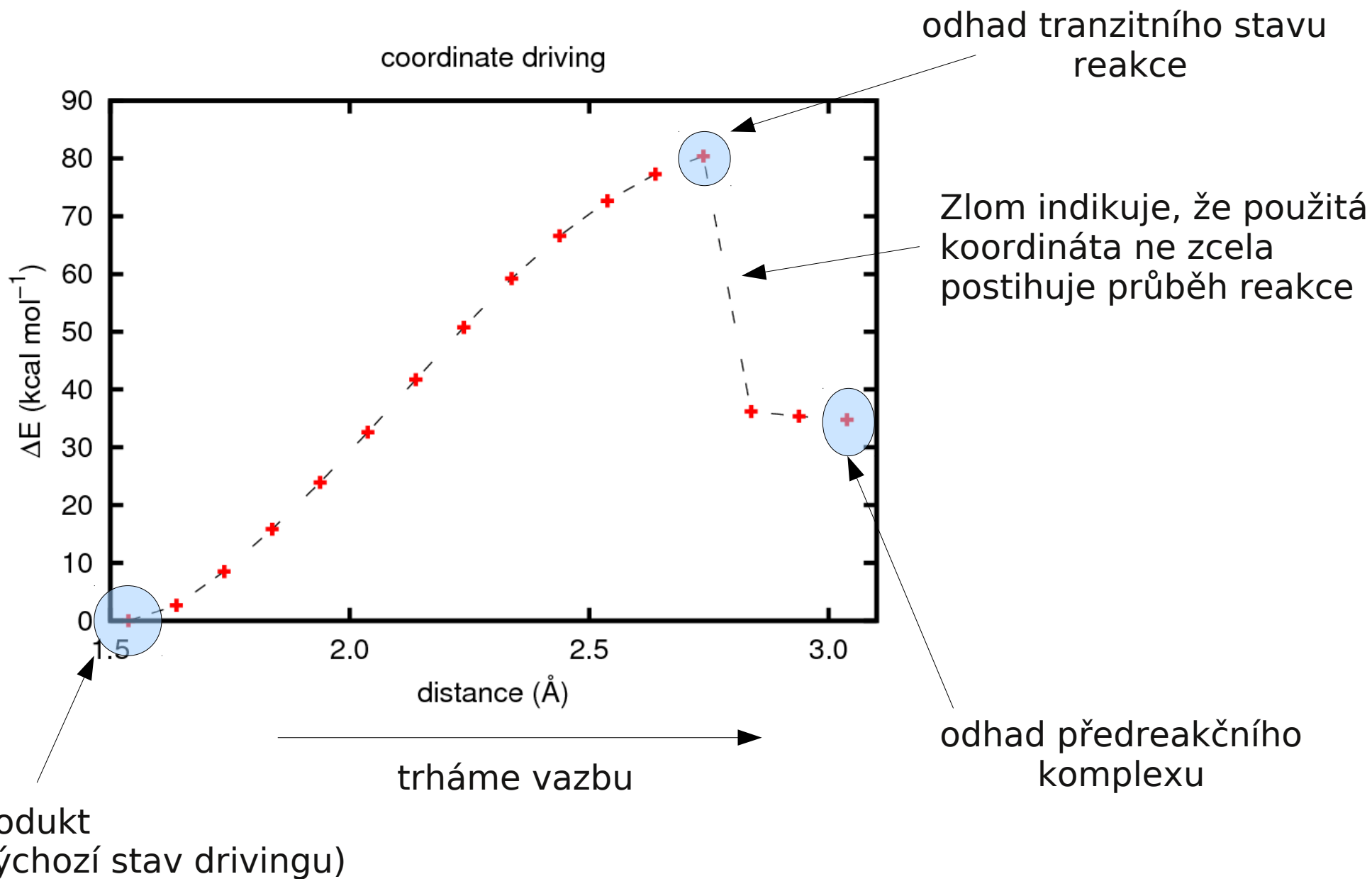
Driving, výsledky

odhad tranzitního stavu

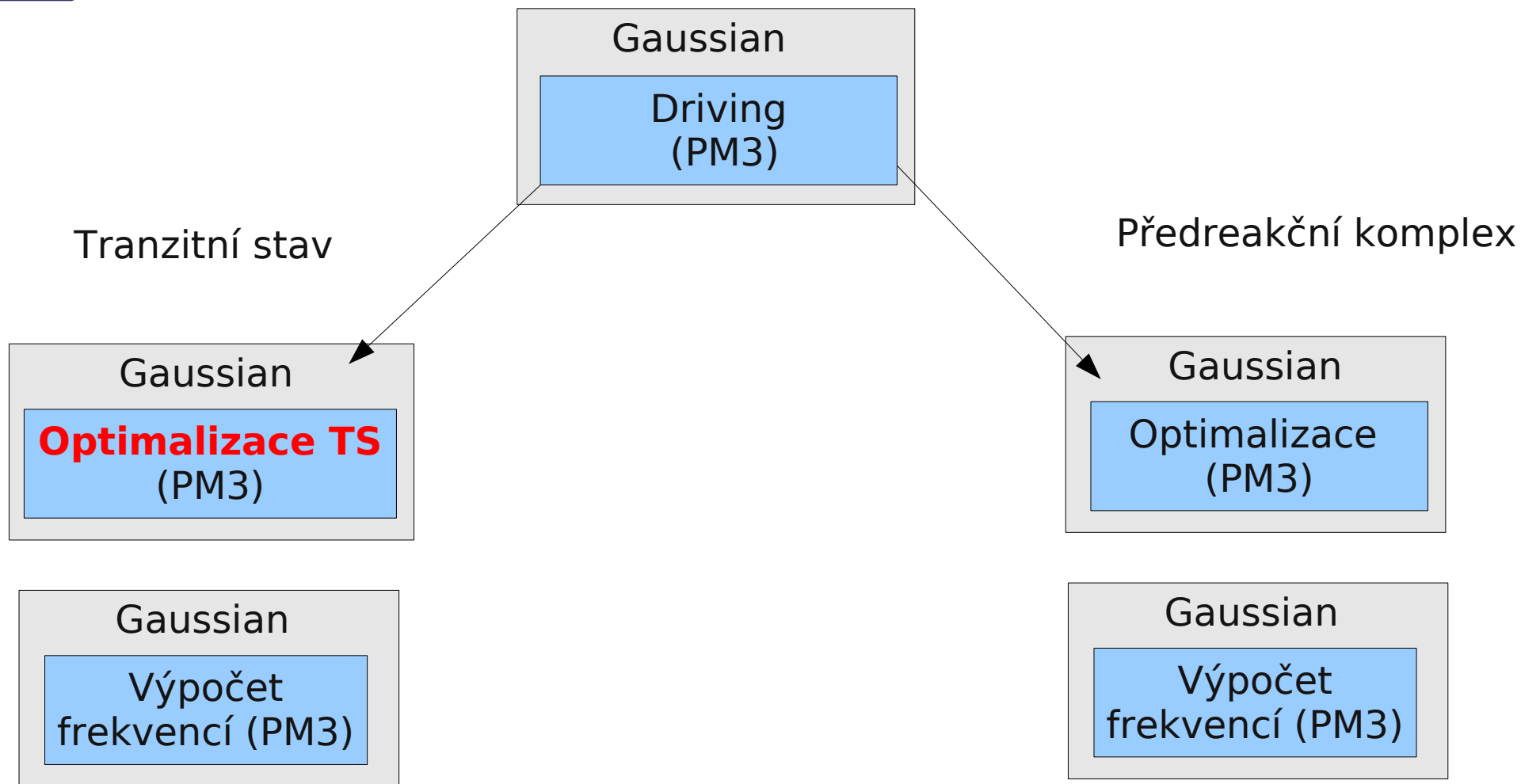
odhad předreakčního komplexu

```
# Coordinate: R(4,7)
# Step Value      Energy [kcal/mol]  S Energy [au]
# -----
  1      1.5380          0.000 -      0.002554791
  2      1.6380          2.648 /      0.006774307
  3      1.7380          8.526 /      0.016141320
  4      1.8380         15.826 /      0.027774776
  5      1.9380         23.919 /      0.040672342
  6      2.0380         32.626 /      0.054548199
  7      2.1380         41.714 /      0.069029627
  8      2.2380         50.746 /      0.083423613
  9      2.3380         59.194 /      0.096886686
 10      2.4380         66.597 /      0.108683559
 11      2.5380         72.657 /      0.118340986
 12      2.6380         77.257 /      0.125671188
 13      2.7380         80.400 /      0.130680500
 14      2.8380         36.191 \      0.060228061
 15      2.9380         35.376 \      0.058929736
 16      3.0380         34.774 \      0.057970622
```

Driving, výsledky



Driving, výsledky



Optimalizace geometrie

Tranzitní stav (TS)

Optimalizace TS

použij v prvním optimalizačním kroku
explicitně spočtený Hessian
(druhé derivace energie)

hledání tranzitního stavu

```
# PM3 Opt=(CalcFC,TS,NoEigenTest,MaxCycle=25) NoSymm
(prazdny radek)
komentar
(prazdny radek)
naboj 1
znacka x y z
znacka x y z
znacka x y z
.....
(prazdny radek)
```

Pokračuj I tehdy, pokud
není vstupní geometrie
blízko k TS.

maximální počet
optimalizačních kroků

soubor ukládáme s příponou **.com**



Optimalizace TS, výsledky

- Zpracování výstupního souboru je zcela stejné jako u normální optimalizace.
- Pokud je překročen maximální počet kroků, je možné zkusit pokračovat v optimalizaci (extrahovat poslední souřadnice a znovu provést optimalizaci)
- Pokud není TS nalezen do cca 30 optimalizačních kroků, je nutné nalézt vhodnější odhad TS.
- TS musí mít pouze jednu imaginární (“zápornou”) frekvenci.
- Vibrační pohyb s imaginární frekvencí musí sledovat vznik a zánik vazeb.