

# C7800

# Počítačová chemie a molekulové modelování I - cvičení

Petr Kulhánek, Jakub Štěpán

[kulhanek@chemi.muni.cz](mailto:kulhanek@chemi.muni.cz)

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

## ➤ Požadavky na zpracování výsledků

## ➤ Tématické okruhy

- Molekula vody
- Dimer molekuly vody
- Interakce halidů s bambus[6]urilem

## ➤ Referenční manuál

- Gaussian
- Infinity
- Nemesis
- Avogadro
- VMD
- Extrapolace na CBS

# Požadavky na zpracování výsledků

Výsledky jednotlivých cvičení budou zpracovány do protokolu, který bude mít následující náležitosti:

- Jméno a příjmení, název cvičení a datum
- Pro každý tematický okruh:
  - Stručné shrnutí tématu včetně reakčního schématu, pokud je to vhodné
  - Použitý software včetně verzí
  - Výsledky (tabulky)
  - Diskuze výsledků dle zadání
  - Použitá literatura (např. u experimentálních hodnot)

Protokol ve formátu **pdf** je nutné odevzdat do 9.11. 24:00 do odevzdávnice **CV1**

# Molekula vody

---

---

# Úkoly

- 1) Vytvořte model molekuly vody a jeho geometrii zoptimalizujte pomocí molekulové mechaniky.
- 2) Zoptimalizujte geometrii molekuly vody pomocí metody HF/cc-pVDZ
- 3) Změřte významné geometrické parametry optimalizované geometrie a srovnejte je s výchozím modelem.
- 4) Ověřte, že nalezená geometrie odpovídá lokálnímu minimu na PES, pomocí vibrační analýzy.
- 5) Pro optimalizovanou geometrii proveďte výpočet energie včetně výpisu průběhu SCF výpočtu, dipólového momentu a Mullikenových a MK (Merz-Singh-Kollman) atomových nábojů pomocí metody HF/cc-pVDZ
- 6) Na stejné geometrii opakujte výpočet uvedený v bodě 4 pro báze: cc-pVTZ, cc-pVQZ a cc-pV5Z
- 7) Energii molekuly vody extrapolujte na CBS (Complete Basis Set), tj. určete hodnotu energie pro metodu HF/CBS
- 8) Extrapolujte dipólový moment na CBS hodnotu.
- 9) Srovnejte hodnotu vypočteného dipólového momentu s experimentální hodnotou, případný rozdíl diskutujte.

## Štábní kultura

00.input

01.opt

02.freq

03.props

01.cc-pVDZ

02.cc-pVTZ

03.cc-pVQZ

04.cc-pV5Z

**1) Počáteční geometrii** molekuly vody vytvořte v programu Avogadro nebo Nemesis. Geometrii modelu předoptimalizujeme pomocí molekulové mechaniky (silového pole). Zvolte takové silové pole, které dle vašeho názoru nejlépe vystihne geometrii molekuly vody. Předoptimalizované geometrie uložte ve formátu **xyz** pod názvem **water.xyz** do složky **00.input**

**2)** Soubor water.xyz přepokopírujte do adresáře 01.opt a přejmenujte jej na **opt.com**. Přejmenovaný soubor otevřete v textovém editoru a změňte jej na vstupní soubor pro **optimalizaci geometrie** v programu Gaussian. Spusťte výpočet.

# Řešení

3) V adresáři **01.opt** otevřete soubor **opt.log** v textovém editoru a analyzujte jeho obsah. Ověřte, že výpočet proběhl v pořádku a nalezněte optimalizovanou geometrii. Soubor zavřete. Ze souboru **opt.log** vyextrahujte informace o změně energie, dále odpovídající geometrie a **optimalizovanou geometrii** do souboru s názvem **last.xyz** pomocí skriptů z modulu **qmutil**. Soubor **last.xyz** otevřete v programu vmd, Avogadro, či Nemesis a změřte významné geometrické parametry.

4) Soubor **last.xyz** překopírujte do adresáře **04.freq** a přejmenujte jej na **freq.com**. Přejmenovaný soubor otevřete v textovém editoru a upravte jeho obsah pro výpočet normálních vibrací na úrovni teorie HF/cc-pVDZ. Spusťte výpočet. Výstupní soubor **freq.log** otevřete v textovém editoru a určete **typ stacionárního bodu**. Normální vibrace zobrazte v programu Avogadro nebo Nemesis.

5) Soubor **last.xyz** překopírujte do adresáře **03.props/01.cc-pVDZ** a přejmenujte jej na **props.com**. Přejmenovaný soubor otevřete v textovém editoru a upravte jeho obsah pro výpočet energie metodou HF/cc-pVDZ. Zvolte úplný výpis (#P) a výpočet ESP atomových nábojů metodou Merz-Singh-Kollman (Pop=MK). Spusťte výpočet. Výstupní soubor **props.log** otevřete v textovém editoru a vyextrahujte z něj data do dále uvedené tabulky.

6) Postupujte analogicky jako v bodě 5, použijte postupně metody: HF/cc-pVTZ, HF/cc-pVQZ, HF/cc-pV5Z

# Řešení

6) (aug-)cc-pVXZ jsou konzistentně korelační báze, které vykazují **exponenciální pokles energie** systému se **vzrůstající velikostí báze**. Tento fakt lze využít k **extrapolaci energie** na úplnou bázi (**CBS – complete basis set** neboli HF-limitu).

$$E(x) = E_{CBS} + Ae^{-Bx}$$

kde  $x$  je číselné vyjádření pro  $X$ : 2 (D), 3 (T), 4 (Q)

$E_{CBS}$ ,  $A$ ,  $B$  jsou neznámé konstanty, které lze učit z hodnot energie pro tři hodnoty  $x$  (báze).

7) Podobná závislost platí i pro jiné vlastnosti systému, např. dipólový moment, frekvence vibrace, geometrický parametr, apod.

$$P(x) = P_{CBS} + A'e^{-B'x}$$



# Výsledky

## Geometrie molekuly vody

doplňte použité silové pole



Metoda	MM	HF/cc-pVTZ	Rozdíl
d(HO) [Å]			
$\Theta$ (HOH) [°]			

# Výsledky

## Molekula vody – průběh SCF metody HF/cc-pVDZ

SCF Krok	E [au]	$\Delta E_{\text{prev}}$ [au]
1		---
2		
3		
4		
...		

doplňte podle skutečného počtu  
SCF kroků

změna energie vůči předchozímu  
kroku

Poznámka: Hodnoty energie vyextrahujte ze souboru manuálně nebo použijte příkaz grep.

# Výsledky

## Molekula vody

Báze	E [au]	Er [kcal/mol]	$\mu$ [D]	Mulliken		MK ESP	
				q(H)	q(O)	q(H)	q(O)
cc-pVDZ		0,0					
cc-pVTZ							
cc-pVQZ							
cc-pV5Z							
CBS				----	----	----	----

výsledek výpočtu  
absolutní energie (E(RHF))

relativní energie vůči bázi cc-pVDZ

dipólový elektrostatický moment

atomové náboje

# Dimer molekuly vody

# Úkoly

- 1) Vytvořte model dimeru molekuly vody a jeho geometrii zoptimalizujte pomocí molekulové mechaniky.
- 2) Zoptimalizujte geometrii dimeru molekuly vody pomocí metody HF/cc-pVDZ
- 3) Změřte významné geometrické parametry optimalizované geometrie a srovnajte je s výchozím modelem. Pozorované rozdíly se pokuste zdůvodnit.
- 4) Ověřte, že nalezená geometrie odpovídá lokálnímu minimu na PES, pomocí vibrační analýzy.
- 5) Pro optimalizovanou geometrii proveďte výpočet energie se započítáním BSSE korekce.
- 6) Na stejné geometrii opakujte výpočet uvedený v bodě 4 pro báze: cc-pVTZ, cc-pVQZ a cc-pV5Z
- 7) Energii dimeru molekuly vody extrapolujte na CBS (Complete Basis Set), tj. určete hodnotu energie pro metodu HF/CBS
- 8) Pro každou bázi určete interakční energii mezi molekulami vod. Srovnajte ji s hodnotou vypočtenou s použitím úplné báze. Srovnajte hodnotu interakční energie s hodnotou BSSE chyby. Výsledky diskutujte.

## Štábní kultura

00.input

01.opt

02.freq

03.props

01.cc-pVDZ

02.cc-pVTZ

03.cc-pVQZ


04.cc-pV5Z

Postupuje se analogicky jako v předchozím případě. Do výpočtu energie je však nutné zahrnout korekci na BSSE (Counterpoise=2 + definice fragmentů).

# Výsledek

## Geometrie dimeru molekuly vody

doplňte použité silové pole



Metoda	MM	HF/cc-pVTZ	Rozdíl
d(HO) [Å]			
$\Theta$ (HOH) [°]			
d(H...O) [Å]			



vodíková vazba

Dle vlastního uvážení uveďte další geometrické parametry, které nejlépe postihnou rozdíl mezi oběma geometriemi.

# Výsledek

## Dimer molekuly vody

Báze	E	$E_r$	$E_{BSSE}$	$E_{BSSE}$	$E_i$
	[au]	[kcal/mol]	[au]	[kcal/mol]	[kcal/mol]
cc-pVDZ		0,0			
cc-pVTZ					
cc-pVQZ					
cc-pV5Z					
CBS					

výsledek výpočtu  
absolutní energie včetně korekce na BSSE

relativní energie vůči bázi cc-pVDZ

interakční energie mezi  
molekulami vody

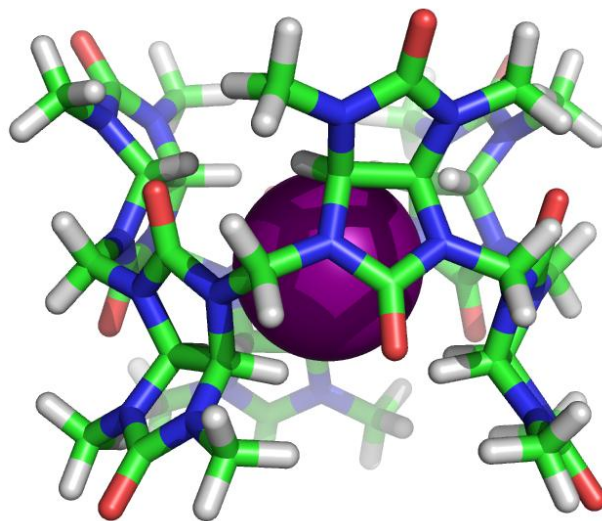
$$E_i = E_{dimer} - 2 * E_{monomer}$$



# Bambus[6]uril

---

Vazba aniontů do kavity BU[6]



# Úkoly

- 1) Namodelujte geometrii komplexu BU[6] s chloridovým aniontem.
- 2) Zoptimalizujte geometrii komplexu pomocí semiempirické kvantově chemické metody PM3.
- 3) Za použití optimalizované geometrie připravte model komplexu BU[6] s bromidovým aniontem a samotný BU[6].
- 4) Zoptimalizujte geometrie komplexu  $\text{Br}^- @ \text{BU}[6]$  a BU[6] metodou PM3.
- 5) Ověřte, že nalezené geometrie odpovídají lokálním minimům na PES, pomocí vibrační analýzy.
- 6) Vypočítejte vazebnou energii chloridového a bromidového aniontu do BU[6]. Výsledky srovnejte s experimentálními hodnotami vazebných afinit
- 7) Zobrazte elektrostatický potenciál namapovaný na povrch elektronové hustoty pro molekulu BU[6]. Zobrazení použijte k vysvětlení vazby aniontů do kavity bambusurilu.
- 8) Výpočet interakční energie zopakujte pomocí metody PM6. Získané výsledky srovnejte s metodou PM3.

# Řešení

## Štábní kultura

00.input

01.PM3

01.BU6Cl

01.opt

02.freq

02.BU6Br

01.opt

02.freq

03.BU6

01.opt

02.freq

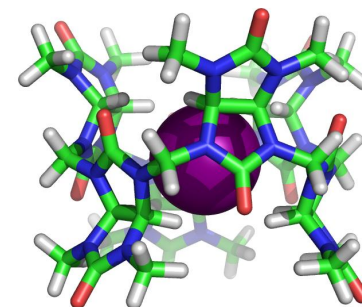
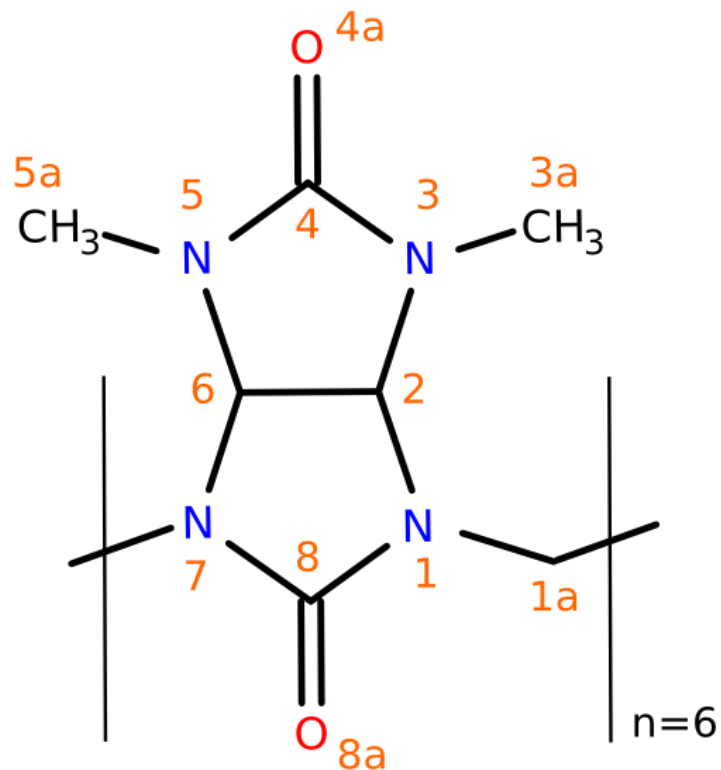
03.surface

02.PM6

01.BU6Cl

02.BU6Br

03.BU6



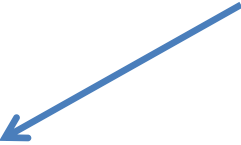
**Poznámka:** Energie je možné brát z posledního kroku optimalizace geometrie.

# Řešení

7) Z adresáře **02.PM3/03.BU6/01.opt** překopírujte soubor **last.xyz** do adresáře **02.PM3/03.BU6/03.surface** a přejmenujte jej na **surface.com**. Přejmenovaný soubor otevřete v textovém editoru a upravte jeho obsah pro výpočet energie na úrovni teorie HF/cc-pVDZ. V souboru uveďte jméno archivu (checkpointu) jako **surface.chk**. Spusťte výpočet. Po dokončení výpočtu vypočítejte elektronovou hustotu a elektrostatický potenciál pomocí utility **cubegen** z modulu gaussian.

```
$ module add gaussian  
$ formchk surface.chk  
$ cubegen 0 density=scf surface.fchk density.cube 0 h  
$ cubegen 0 potential=scf surface.fchk esp.cube 0 h
```

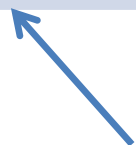
Vytvoří formátovaný archiv, který je využíván v dalších analýzách.



Soubory **density.cube** a **esp.cube** zobrazte v programu VMD.

# Výsledek

	PM3		PM6	
	Cl <sup>-</sup>	Br <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	Br <sup>-</sup>
	E [au]	E [au]	E [au]	E [au]
BU[6]				
X				
X@BU[6]				
E <sub>i</sub> [au]				
E <sub>i</sub> [kcal/mol]				



interakční energie

$$E_i = E_{X@BU[6]} - (E_X + E_{BU[6]})$$

# Gaussian

---

<http://www.gaussian.com>

## Nápověda:

Tech Support -> Gaussian 09 Help:

- Table of Contents
- Keyword List

**!!! Všechny výstupy níže uvedené jsou pouze ukázkami !!!**

Jejich obsah nesouvisí s řešenými úkoly.

# Vstupní soubor

Link0 příkazy – uvozeny %, lze použít pro specifikaci jména archivu (checkpoint), množství paměti, počtu procesorů určených pro výpočet (všechny položky jsou volitelné)

Příkazová řádka – uvozena #, specifikuje typ výpisu (viz Route (#)), **metodu a typ výpočtu**

The diagram shows an input file for a quantum chemistry calculation. The file content is as follows:

```
%chk=h2o.chk
# RHF/cc-pVDZ Opt
optimalizace geometrie molekuly vody
0 1
O 0.000000 0.000000 -0.154167
H 0.000000 0.854766 0.538096
H 0.000000 -0.854766 0.538096
```

Annotations and their corresponding parts in the file:

- metoda**: points to `RHF` in the second line.
- báze vlnové funkce**: points to `cc-pVDZ` in the second line.
- optimalizace geometrie**: points to `Opt` in the second line.
- náboj**: points to `0` in the third line.
- prázdný řádek**: points to the blank line after the second line.
- prázdný řádek**: points to the blank line after the third line.
- multiplicita**: points to `1` in the third line.
- $M=2S+1$** : points to the same `1` in the third line.
- celkový spin elektronů**: points to the same `1` in the third line.
- specifikace geometrie systému (kartézské souřadnice v Å)**: points to the Cartesian coordinates table.
- zakončena prázdným řádkem**: points to the blank line after the Cartesian coordinates table.

Atom	x (Å)	y (Å)	z (Å)
O	0.000000	0.000000	-0.154167
H	0.000000	0.854766	0.538096
H	0.000000	-0.854766	0.538096

# Výpočet energie a optimalizace

```
%chk=h2o.chk
# RHF/cc-pVDZ Pop=MK

vypocet energie molekuly vody

0 1
O      0.000000      0.000000     -0.154167
H      0.000000      0.854766      0.538096
H      0.000000     -0.854766      0.538096
```

bez klíčového slova **Opt**  
pouze výpočet energie,  
vlnové funkce a vlastností  
systému  
(single point výpočet)

zakončeno prázdným řádkem

```
%chk=h2o.chk
# RHF/cc-pVDZ Opt Pop=ChelpG

optimalizace geometrie molekuly vody

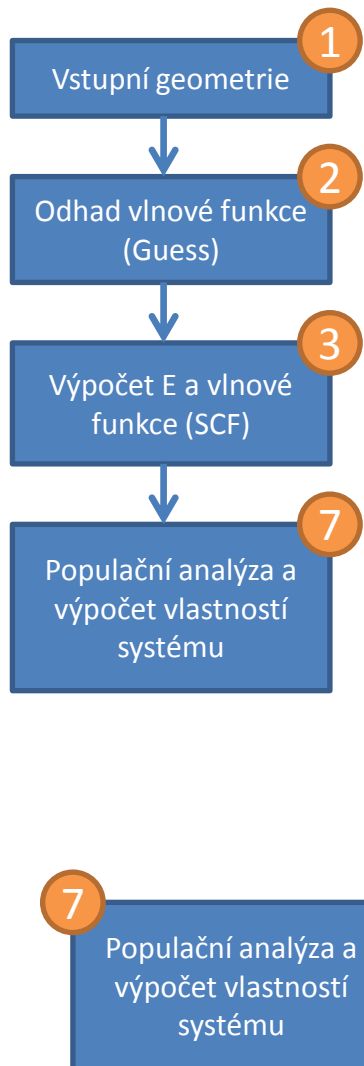
0 1
O      0.000000      0.000000     -0.154167
H      0.000000      0.854766      0.538096
H      0.000000     -0.854766      0.538096
```

zakončeno prázdným řádkem

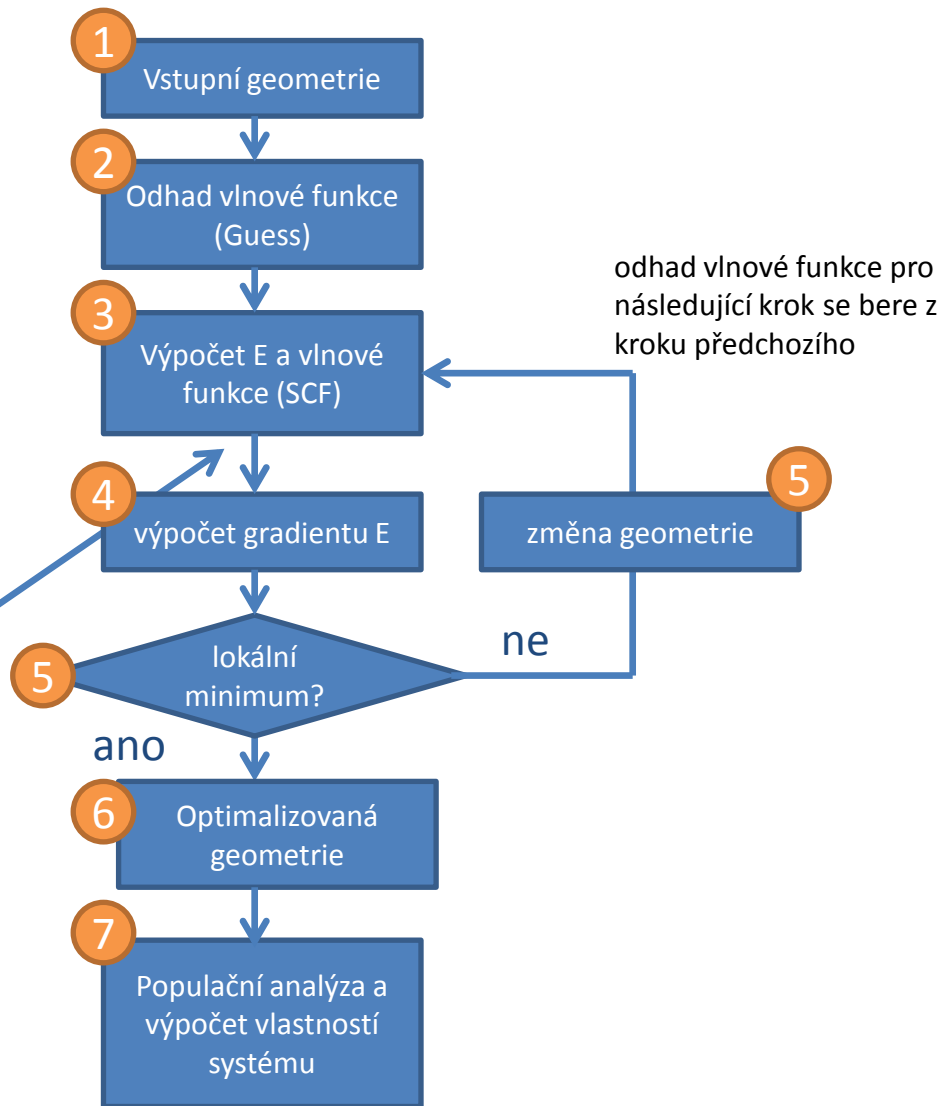


# Průběh výpočtu

## Výpočet energie



## Optimalizace geometrie



pro vstupní geometrii

# Vibrační analýza

```
%chk=h2o.chk
# RHF/cc-pVDZ Freq

vibracni analyza

0 1
O      0.0000000      0.0000000      -0.0780430
H      0.0000000      0.7492420      0.5000340
H      0.0000000     -0.7492420      0.5000340
```

← zakončeno prázdným řádkem

Pokud je **vstupní geometrie stacionárním bodem** na PES, lze z počtu imaginárních frekvencí normálních vibrací určit typ stacionárního bodu.

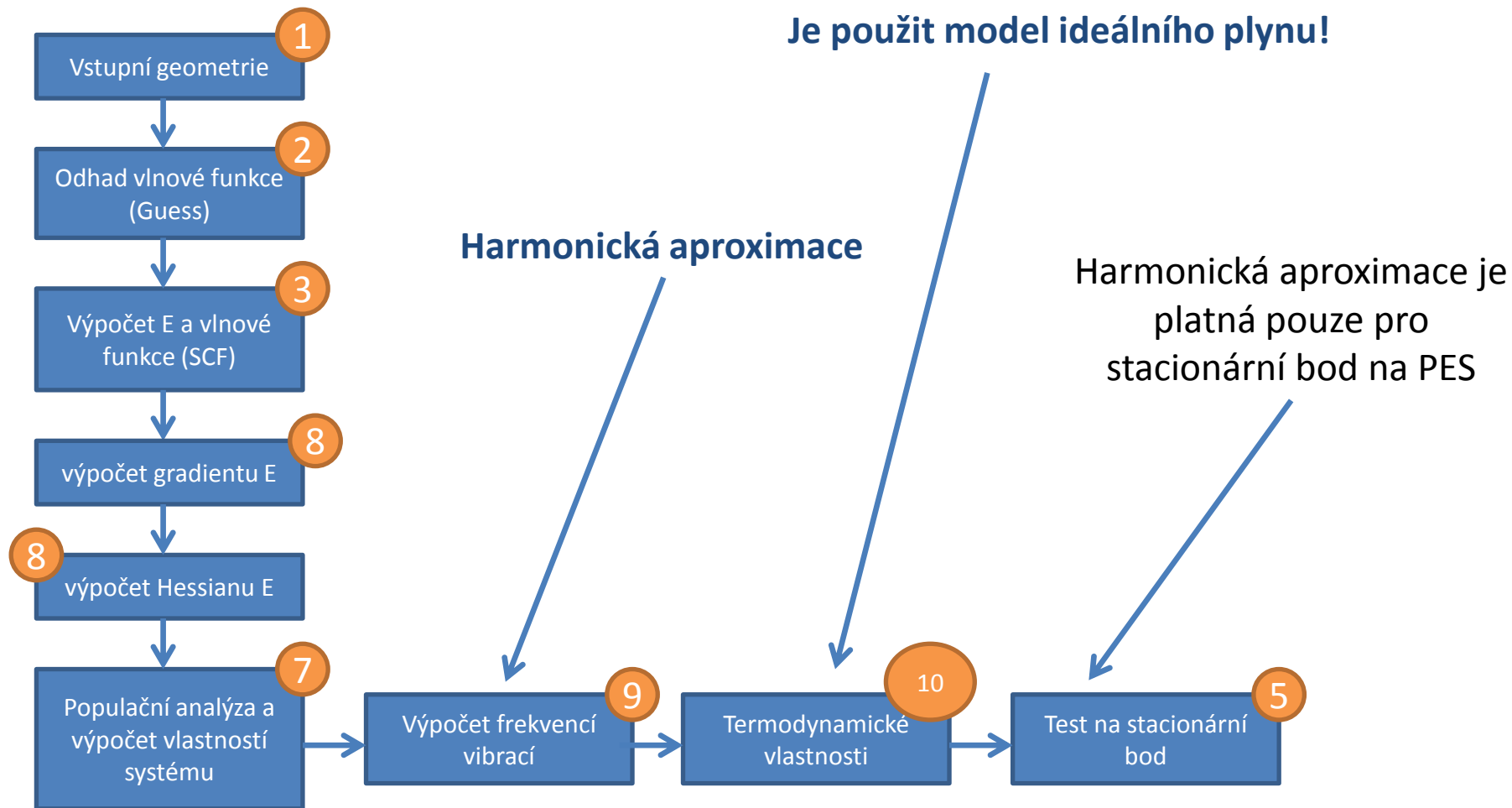
0 imaginárních frekvencí = **lokální minimum**

1 imaginární (záporná) frekvence = **tranzitní stav prvního řádu**

Vibrační analýza vyžaduje výpočet Hessianu, což může být výpočetně velmi náročné.

# Průběh výpočtu

## Výpočet energie



# CP korekce na BSSE

```
%Chk=ene.chk
# RHF/cc-pVDZ Counterpoise=2

vypocet energie s korekci na BSSE

0 1
O(Fragment=1) 0.231135 0.063539 0.203312
H(Fragment=1) 0.374693 0.253491 1.116647
H(Fragment=1) 0.074728 -0.864502 0.130817
O(Fragment=2) -1.648273 1.893276 -1.229780
H(Fragment=2) -1.166742 2.355543 -1.894982
H(Fragment=2) -1.036494 1.311764 -0.798971
```

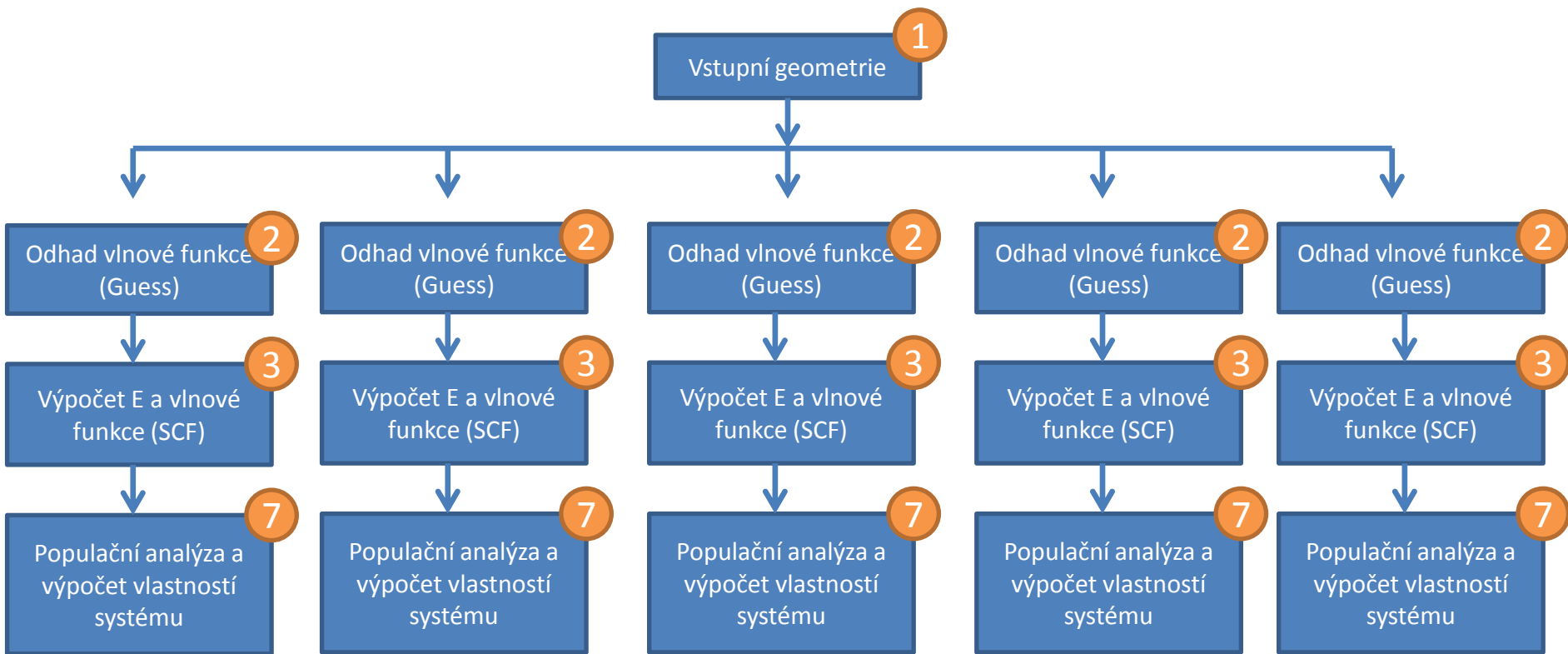
Výpočet energie s korekcí na BSSE

zakončeno prázdným řádkem

Fragmenty představují interagující molekuly.

**Counterpoise korekce** na BSSE vyžaduje celkem 5 výpočtů energie [AB, A(B), (A)B, A, B], které program Gaussian provede automaticky.

# Průběh výpočtu



AB

A(B)

(A)B

A

B

$$E_{CP} = E_{AB} + \underbrace{(E_A - E_{A(B)}) + (E_B - E_{(A)B})}_{BSSE}$$

BSSE

11  
Korigovaná energie

# Spuštění výpočtu

```
$ module add gaussian  
$ g09 soubor.com
```

aktivace modulu gaussian  
pouze jednou v daném terminálu

program gaussian

jméno vstupního souboru

Po doběhnutí úlohy bude **výsledek výpočtu** uložen v souboru **soubor.log**, na posledním řádku souboru musí být uvedeno:

```
Normal termination of Gaussian 09 at Sun Oct 26 20:20:09 2014.
```

v opačném případě je výpočet neúspěšný. Důvod předčasného ukončení výpočtu je nutné hledat ve výstupním souboru.

**Na klastru WOLF je doporučeno výpočty  
žadávat do dávkového systému pomocí  
rozhraní Infinity.**

Tento postup je podrobně popsán v následující kapitole.

# Výstupní soubor I a II

## 1. Vstupní geometrie v interních souřadnicích

```
-----  
!      Initial Parameters      !  
! (Angstroms and Degrees)    !  
-----  
! Name  Definition              Value          Derivative Info.      !  
-----  
! R1    R(1,2)                  1.0999        estimate D2E/DX2      !  
! R2    R(1,3)                  1.0999        estimate D2E/DX2      !  
! A1    A(2,1,3)                101.9929      estimate D2E/DX2      !  
-----
```

## 2. Odhad vlnové funkce

počet báзовých funkcí = počet koeficientů  $c$ , které je nutné nalézt během SCF procedury

```
Two-electron integral symmetry is turned off.  
 24 basis functions,    47 primitive gaussians,    25 cartesian basis functions  
 5 alpha electrons      5 beta electrons  
 nuclear repulsion energy      8.0071357792 Hartrees.  
NAtoms=    3 NActive=    3 NUniq=    3 SFac= 1.00D+00 NAtFMM=    60 NAOKFM=F Big=F  
One-electron integrals computed using PRISM.  
NBasis=    24 RedAO= T   NBF=    24  
NBsUse=    24 1.00D-06 NBFU=    24  
Harris functional with IExCor= 205 diagonalized for initial guess.
```

počáteční odhad vlnové funkce

# Výstupní soubor III

## 3. Výpočet energie a vlnové funkce

```
SCF Done: E(RHF) = -75.9901319773  
          Convg = 0.5258D-08
```

Výsledná energie

Změna energie v posledním kroku SCF procedury

```
A.U. after 10 cycles
```

```
-V/T = 2.0057
```

Počet SCF kroků potřebných k nalezení E a vlnové funkce

virialový teorém

Energie je v atomových jednotkách.

Úplný průběh SCF procedury je vypsán, pokud je ve vstupním souboru uvedeno #P



# Výstupní soubor III, pokračování

```
Cycle 1 Pass 1 IDiag 1:  
E= -75.9710832672194  
DIIS: error= 4.94D-02 at cycle 1 NSaved= 1.  
NSaved= 1 IEnMin= 1 EnMin= -75.9710832672194 IErMin= 1 ErrMin= 4.94D-02  
ErrMax= 4.94D-02 EMaxC= 1.00D-01 BMatC= 1.08D-01 BMatP= 1.08D-01  
IDIUse=3 WtCom= 5.06D-01 WtEn= 4.94D-01  
Coeff-Com: 0.100D+01  
Coeff-En: 0.100D+01  
Coeff: 0.100D+01  
Gap= 0.463 Goal= None Shift= 0.000  
GapD= 0.463 DampG=2.000 DampE=0.500 DampFc=1.0000 IDamp=-1.  
RMSDP=6.04D-03 MaxDP=1.13D-01 OVMaX= 1.12D-01
```

kráceno

```
.....  
Cycle 10 Pass 1 IDiag 1:  
E= -76.0418076480768 Delta-E= 0.000000000000 Rises=F Damp=F  
DIIS: error= 2.15D-08 at cycle 10 NSaved= 10.  
NSaved=10 IEnMin=10 EnMin= -76.0418076480768 IErMin=10 ErrMin= 2.15D-08  
ErrMax= 2.15D-08 EMaxC= 1.00D-01 BMatC= 8.09D-15 BMatP= 1.54D-13  
IDIUse=1 WtCom= 1.00D+00 WtEn= 0.00D+00  
Coeff-Com: -0.199D-06 0.154D-05 0.181D-04-0.155D-03 0.397D-03 0.649D-03  
Coeff-Com: -0.110D-01 0.669D-01-0.441D+00 0.138D+01  
Coeff: -0.199D-06 0.154D-05 0.181D-04-0.155D-03 0.397D-03 0.649D-03  
Coeff: -0.110D-01 0.669D-01-0.441D+00 0.138D+01  
Gap= 0.546 Goal= None Shift= 0.000  
RMSDP=4.57D-09 MaxDP=4.52D-08 DE=-3.84D-13 OVMaX= 8.92D-08  
  
SCF Done: E(RHF) = -76.0418076481 A.U. after 10 cycles  
Conv g = 0.4573D-08 -V/T = 2.0008
```

# Výstupní soubor IV

## 4. Výpočet gradientu

síly = záporně vzatý gradient energie (v atomových jednotkách)



Center Number	Atomic Number	Forces (Hartrees/Bohr)		
		X	Y	Z
1	8	0.000000000	0.000000000	0.131133317
2	1	0.000000000	-0.085534245	-0.065566658
3	1	0.000000000	0.085534245	-0.065566658

-----

Cartesian Forces: Max      0.131133317 RMS      0.067020838

# Výstupní soubor V

## 5. Optimalizace geometrie

GradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGrad

Berny optimization.

Internal Forces: Max 0.107734851 RMS 0.088033019

...

Variable	Old X	-DE/DX	Delta X (Linear)	Delta X (Quad)	Delta X (Total)	New X
R1	2.07857	-0.10773	0.00000	-0.21160	-0.21160	1.86697
R2	2.07857	-0.10773	0.00000	-0.21160	-0.21160	1.86697
A1	1.78011	-0.00599	0.00000	-0.02126	-0.02126	1.75885

kráceno

Item	Value	Threshold	Converged?
Maximum Force	0.107735	0.000450	NO
RMS Force	0.088033	0.000300	NO
Maximum Displacement	0.177009	0.001800	NO
RMS Displacement	0.154831	0.001200	NO

Predicted change in Energy -3.060008D-02

GradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGrad

konvergenční kritéria pro optimalizaci geometrie

plánovaná změna geometrie

# Výstupní soubor VI

## 6. Optimalizovaná geometrie

```
Item                Value          Threshold  Converged?
Maximum Force       0.000267      0.000450   YES
RMS Force           0.000172      0.000300   YES
Maximum Displacement 0.000999      0.001800   YES
RMS Displacement    0.000967      0.001200   YES
Predicted change in Energy=-2.315429D-07
Optimization completed.
```

**-- Stationary point found.**

```
-----
!   Optimized Parameters   !
! (Angstroms and Degrees)  !
```

```
-----
! Name  Definition                Value          Derivative Info.          !
-----
! R1    R(1,2)                    0.9463         -DE/DX = -0.0001         !
! R2    R(1,3)                    0.9463         -DE/DX = -0.0001         !
! A1    A(2,1,3)                   104.696        -DE/DX = -0.0003         !
-----
```

GradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGrad

# Výstupní soubor VII

## 7. Populační analýza a výpočet vlastností systému (kráceno)

```
Alpha occ. eigenvalues -- -20.54839 -1.34218 -0.70556 -0.56822 -0.49389
Alpha virt. eigenvalues --  0.18742  0.25779  0.79793  0.86396  1.16257
```

energie molekulových orbitalů

obsazené  
neobsazené

Mulliken atomic charges:

```
      1
  1  O  -0.292462
  2  H   0.146231
  3  H   0.146231
```

Mullikenovy atomové (bodové) náboje

Sum of Mulliken atomic charges = 0.00000

Dipole moment (field-independent basis, Debye):

```
  X=          0.0000    Y=          0.0000    Z=          2.0430    Tot= 2.0430
```

Quadrupole moment (field-independent basis, Debye-Ang):

```
  XX=         -7.0085    YY=         -4.1369    ZZ=         -5.7327
  XY=          0.0000    XZ=          0.0000    YZ=          0.0000
```

dipólový a kvadrupólový elektrostatický moment

Typ populační analýzy lze měnit pomocí klíčového slova: **pop**

# Výstupní soubor VIII

```
Differentiating once with respect to electric field.
      with respect to dipole field.
      Electric field/nuclear overlap derivatives assumed to be zero.
      Keep R1 ints in memory in canonical form, NReq=873499.
      There are      3 degrees of freedom in the 1st order CPHF.  IDoFFX=0.
      3 vectors produced by pass  0 Test12= 3.17D-15 3.33D-08 XBig12= 1.15D+00 6.84D-01.
AX will form      3 AO Fock derivatives at one time.
      3 vectors produced by pass  1 Test12= 3.17D-15 3.33D-08 XBig12= 5.63D-02 1.22D-01.
      3 vectors produced by pass  2 Test12= 3.17D-15 3.33D-08 XBig12= 7.24D-03 3.79D-02.
      3 vectors produced by pass  3 Test12= 3.17D-15 3.33D-08 XBig12= 2.25D-04 7.06D-03.
      3 vectors produced by pass  4 Test12= 3.17D-15 3.33D-08 XBig12= 4.04D-06 8.17D-04.
      3 vectors produced by pass  5 Test12= 3.17D-15 3.33D-08 XBig12= 2.96D-08 7.41D-05.
      3 vectors produced by pass  6 Test12= 3.17D-15 3.33D-08 XBig12= 3.37D-10 9.10D-06.
      2 vectors produced by pass  7 Test12= 3.17D-15 3.33D-08 XBig12= 1.95D-12 5.99D-07.
      1 vectors produced by pass  8 Test12= 3.17D-15 3.33D-08 XBig12= 9.82D-15 4.57D-08.
Inverted reduced A of dimension      24 with in-core refinement.
End of Minotr Frequency-dependent properties file      721 does not exist.
End of Minotr Frequency-dependent properties file      722 does not exist.
Symmetrizing basis deriv contribution to polar:
IMax=3 JMax=2 DiffMx= 0.00D+00
G2DrvN: will do      4 centers at a time, making      1 passes doing MaxLOS=2.
Calling FoFCou, ICntrl=  3107 FMM=F I1Cent=   0 AccDes= 0.00D+00.
FoFDir/FoFCou used for L=0 through L=2.
End of G2Drv Frequency-dependent properties file      721 does not exist.
End of G2Drv Frequency-dependent properties file      722 does not exist.
```

# Výstupní soubor IX

6(5) vibrací musí mít nízké frekvence (ideálně nulové) – 3 translační a 3 rotační stupně volnosti systému

Full mass-weighted force constant matrix:

Low frequencies --- -40.7995 -0.0019 -0.0015 0.0005 37.6815 55.2358

Low frequencies --- 1774.9584 4112.7795 4211.8138

Harmonic frequencies (cm<sup>-1</sup>), IR intensities (KM/Mole), Raman scattering activities (A<sup>4</sup>/AMU), depolarization ratios for plane and unpolarized incident light, reduced masses (AMU), force constants (mDyne/A), and normal coordinates:

	1	2	3
	A1	A1	B2
Frequencies --	1774.9584	4112.7795	4211.8137
Red. masses --	1.0818	1.0460	1.0821
Frc consts --	2.0080	10.4246	11.3093
IR Inten --	80.8414	21.1644	60.8089
Raman Activ --	4.7861	68.9225	34.7495
Depolar (P) --	0.5271	0.1703	0.7500
Depolar (U) --	0.6903	0.2910	0.8571

Atom	AN	X	Y	Z	X	Y	Z	X	Y	Z
1	8	0.00	0.00	0.07	0.00	0.00	0.05	0.00	0.07	0.00
2	1	0.00	-0.43	-0.56	0.00	0.58	-0.40	0.00	-0.56	0.43
3	1	0.00	0.43	-0.56	0.00	-0.58	-0.40	0.00	-0.56	-0.43

frekvence normálních vibrací

směr pohybů atomů pro normální vibraci

# Výstupní soubor X

E(RHF) = -76.0270533118

$$E_k = E_m(R_{opt,m}) + E_{VRT,l}$$

**Je použit model ideálního plynu!**

-----  
- Thermochemistry -  
-----

Temperature 298.150 Kelvin. Pressure 1.00000 Atm.

....  
Zero-point correction= 0.023008 (Hartree/Particle)  
Thermal correction to Energy= 0.025843  
Thermal correction to Enthalpy= 0.026787  
Thermal correction to Gibbs Free Energy= 0.005411  
Sum of electronic and zero-point Energies= -76.004045  
Sum of electronic and thermal Energies= -76.001211  
Sum of electronic and thermal Enthalpies= -76.000267  
Sum of electronic and thermal Free Energies= -76.021642

podmínky

kráceno

energie vibrací pro  
základní stav

Gibbsova energie

	E (Thermal) KCal/Mol	CV Cal/Mol-Kelvin	S Cal/Mol-Kelvin
Total	16.216	5.989	44.988
Electronic	0.000	0.000	0.000
Translational	0.889	2.981	34.608
Rotational	0.889	2.981	10.376
Vibrational	14.439	0.028	0.004

[http://gaussian.com/g\\_whitepap/thermo.htm](http://gaussian.com/g_whitepap/thermo.htm)



# Výstupní soubor XI

## 7. Výpočet s korekcí na BSSE

```
Counterpoise: corrected energy = -152.060077655641  
Counterpoise: BSSE energy = 0.002829142358
```

velikost chyby



energie komplexu s korekcí na BSSE

# Extrakce dat - optimalizace

## 1) Aktivace modulu qmutil:

```
$ module add qmutil
```

pouze jednou v daném terminálu

## 2) Zobrazení průběhu optimalizace (energie):

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

## 3) Průběh optimalizace (všechny geometrie):

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

## 4) Získání optimalizované geometrie (poslední):

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

Je vhodné analyzovat průběh optimalizace, např. v programu **vmd** nebo **Avogadro**

# Extrakce dat – optimalizace, pokr.

## Průběh optimalizace (energie):

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

```
# Coordinate:
```

```
# Step          Energy [kcal/mol]   Energy [au]
```

```
# -----
```

```
1              0.000          -0.028650961
```

```
2             -0.171          -0.028922822
```

```
3             -0.188          -0.028950914
```

```
4             -0.190          -0.028953934
```

číslo optimalizačního  
kroku

relativní energie vůči  
**výchozí geometrii**

absolutní energie v  
Hartree

Energie optimalizované struktury, tedy geometrie obsažené v **soubor\_last.xyz** v Hartree. Geometrii **soubor\_last.xyz** si můžeme prohlédnout v programu **Avogadro, Nemesis, vmd**.

# Infinity

<https://lcc.ncbr.muni.cz/whitezone/development/infinity/>

---

# Přehled příkazů

## Správa software:

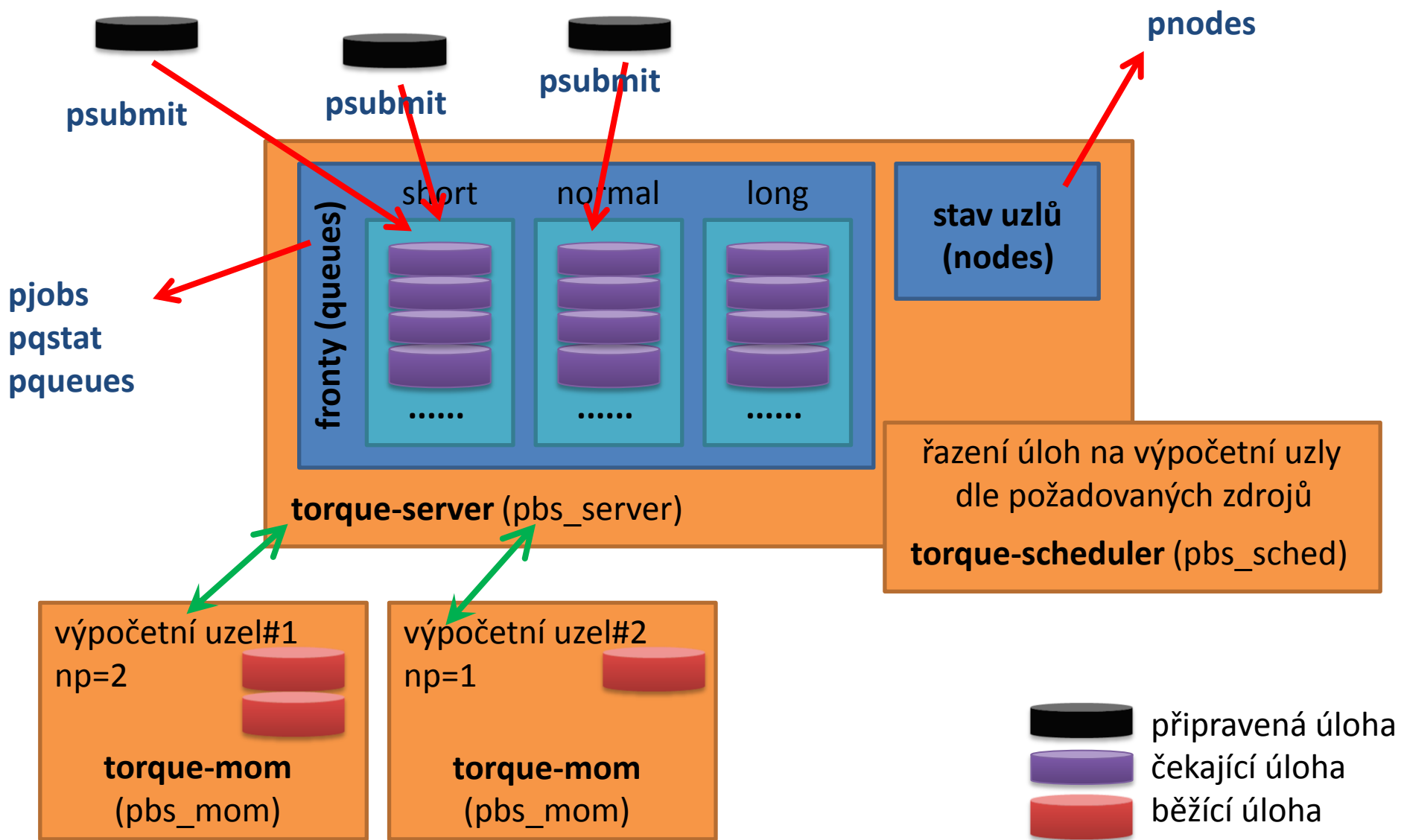
- **module** aktivace/deaktivace software

## Správa úloh:

- **psubmit** zadání úlohy do dávkového systému
- **pinfo** informace o úloze
- **pgo** přihlásí uživatele na výpočetní uzel, kde se úloha vykonává
- **pjobs** přehled úloh uživatele zadaných do dávkového systému

**Další užitečné příkazy:** pqueues, pnodes, pqstat

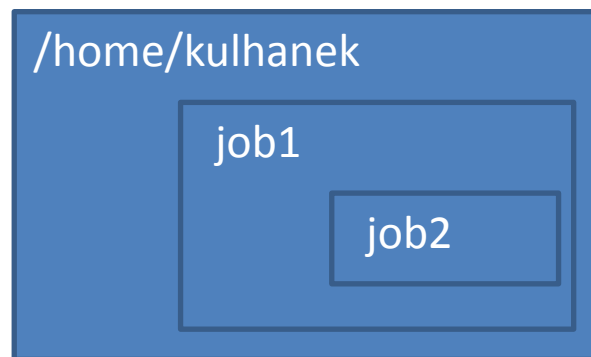
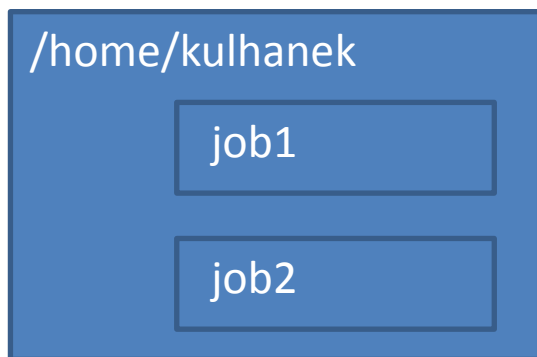
# Životní cyklus úlohy



# Úloha

Úloha **musí splňovat** následující podmínky:

- každá úloha se spouští v samostatném adresáři
- všechny vstupní data úlohy musí být v adresáři úlohy
- adresáře úloh nesmí být do sebe zanořené
- průběh úlohy je řízen skriptem nebo vstupním souborem (u automaticky detekovaných úloh)
- skript úlohy musí být v bashi
- ve skriptu úlohy se nesmí používat absolutní cesty, všechny cesty musí být uvedeny relativně k adresáři úlohy



# Spuštění úlohy v gaussianu

Úlohy v programu Gaussian budeme spouštět vždy přes rozhraní Infinity. Úlohy budeme spouštět na 1 CPU ve frontě normal, kde výpočetní uzel bude vaše pracovní stanice.

```
$ module add gaussian
$ psubmit localhost@normal soubor.com
```

aktivace modulu gaussian  
pouze jednou v daném terminálu

úloha bude zařazena do fronty normal  
(max imální doba běhu úlohy 12 hodin)  
běh úlohy je omezen pouze na vaší  
pracovní stanici

**vstupní soubor** pro program gaussian

Po doběhnutí úlohy bude **výsledek výpočtu** uložen v souboru **soubor.log**

K monitorování průběhu úlohy lze použít příkaz **pinfo**, který se spouští v adresáři úlohy. Dalšími možnostmi jsou příkazy **pjobs** a **pqstat**.

Pokud je úloha spuštěna, je možné použít příkaz **pgo**, který vás přihlásí na výpočetní uzel a změní aktuální adresář do pracovního adresáře úlohy. Lze tak kontrolovat průběh výpočtu za běhu úlohy.



# Servisní soubory

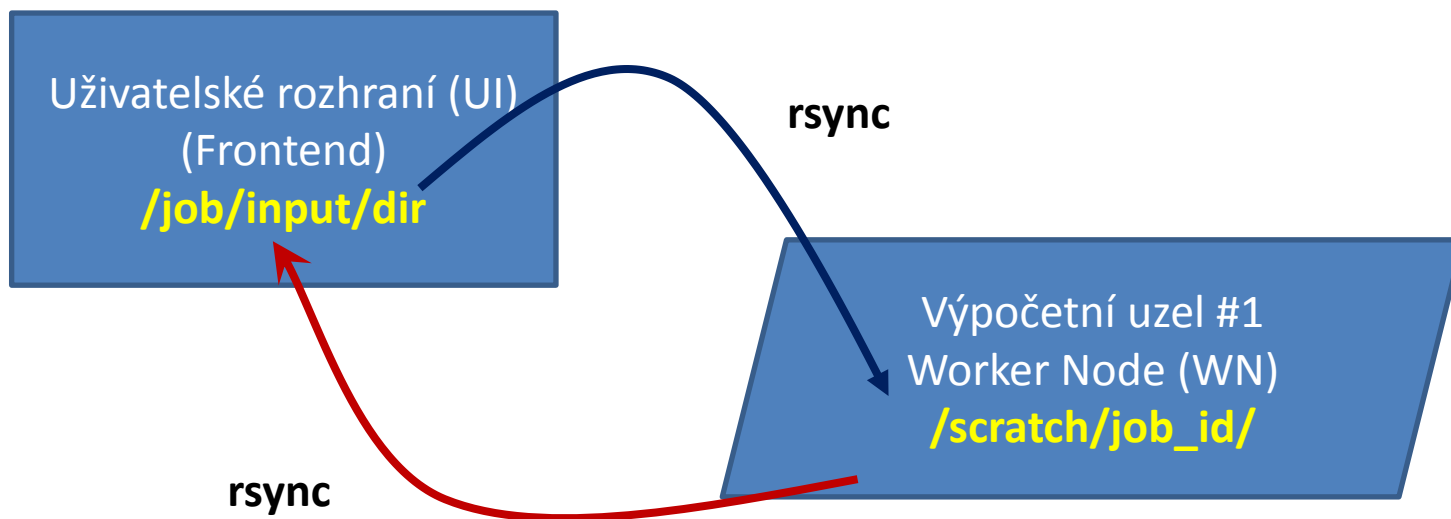
V adresáři úlohy vznikají při zadání úlohy do dávkového systému a dále v průběhu života úlohy a po jejím ukončení servisní soubory. Jedná se o textové soubory, které je možné analyzovat pomocí libovolného textového prohlížeče (příkazy `less`, `more`) či editoru (`vi`, `kwrite`, `gedit`). **Pro účely cvičení je možné obsah souborů ignorovat, kromě případů, kdy úloha nedoběhne v pořádku.**

Význam souborů je následující:

- `*.info` kontrolní soubor s informacemi o průběhu úlohy
- `*.infex` vlastní skript (wrapper), který se spouští dávkovým systémem
- `*.infout` standardní výstup z běhu `*.infex` skriptu, **nutno analyzovat při nestandardním ukončení úlohy**
- `*.nodes` seznam uzlů vyhrazených pro úlohu
- `*.gpus` seznam GPU karet vyhrazených pro úlohu
- `*.key` unikátní identifikátor úlohy
- `*.stdout` **standardní výstup z běhu skriptu úlohy, nutno analyzovat při nestandardním ukončení úlohy**

# Přenos dat

Typ synchronizace	Význam
sync	Data úlohy jsou při spuštění úlohy zkopírována ze vstupního adresáře do pracovního adresáře. Pak je spuštěn vlastní výpočet. Po jeho doběhnutí jsou všechna data z pracovního adresáře zkopírována zpět do vstupního adresáře úlohy.



## Poznámky:

- výchozí synchronizační mód
- při použití `localhost@normal` je výpočetní uzel a uživatelské rozhraní identický stroj

# Nemesis

---

# Vizualizace optimalizace geometrie

- 1) Projekt: Trajectory
- 2) File->Import Trajectory as -> Gaussian Geometry Optimization

The screenshot displays the NEMESIS Molecular Modelling Package interface. The main window shows a 3D ball-and-stick model of an ethane molecule. A blue arrow labeled "dvojklik" (double-click) points from the "Trajectory 1 Structure 1" entry in the "Trajectories" panel to the "Trajectory" dialog box. Another blue arrow labeled "dvojklik" points from the "Trajectory" dialog box to the "Gaussian Geometry Optimization" dialog box. The "Gaussian Geometry Optimization" dialog box has the "Energy" tab selected, showing a table of energy values for six snapshots.

ID	Energy [a.u.]	Relative Energy [kcal]
1	-0.028617175	0.00
2	-0.028893932	-0.17
3	-0.028929498	-0.20
4	-0.028931879	-0.20
5	-0.028934299	-0.20
6	-0.028935040	-0.20

At the bottom of the interface, a blue oval highlights a set of playback controls (stop, play, next, previous, etc.), with a blue arrow pointing to it from the text "průběh optimalizace" (optimization process).

# Vizualizace vibrací

- 1) Projekt: Trajectory
- 2) File->Import Trajectory as -> Gaussian Vibrations

The screenshot shows the NEMESIS software interface. The 'Trajectories' panel on the left lists 'Trajectory 1 Structure 1'. A blue arrow labeled 'dvojklik' (double-click) points from this entry to the 'Trajectory' window. The 'Trajectory' window shows a table with columns 'SI', 'Name', 'Snapshots', and 'Type'. The first row is '1 ethan\_freq 180 Gaussian Vibratic'. A second blue arrow labeled 'dvojklik' points from this row to the 'Gaussian Vibrations' dialog box. The dialog box has a 'Vibrations' tab with a table of vibrational modes. A third blue arrow labeled 'zvolíme vibraci' (we select vibrations) points to the first five rows of this table, which are circled in orange. A fourth blue arrow labeled 'spustíme animaci' (we start the animation) points to the playback controls at the bottom of the dialog box, which are also circled in orange. The main 3D view shows a ball-and-stick model of an ethane molecule.

ID	Frequency	IR Intensity	Scale
1	224.6	0.0	
2	878.2	0.0	
3	878.2	0.0	
4	1120.0	0.0	
5	1120.0	0.0	
6	1137.8	0.0	
7	1359.3	0.0	
8	1408.2	0.0	
9	1408.2	0.0	
10	1443.6	0.0	

# Avogadro

---

# Vizualizace vibrací

Do programu Avogadro načteme **soubor.log**, obsahující výsledky vibrační analýzy. Souhrn frekvencí jednotlivých normálních vibrací najdeme v menu **Extensions->Vibrations**.

The screenshot shows the Avogadro interface with the 'Molecular Vibrations' dialog box open. The dialog contains a table with the following data:

	Frequency (cm <sup>-1</sup> )	Intensity (km/mol)
1	223.7	0.0
2	877.8	1.5
3	878.0	1.5
4	1,119.8	0.0
5	1,119.9	0.0
6	1,138.0	0.0
7	1,359.2	0.3
8	1,408.1	0.3

Below the table are the following options:

- Scale: [slider]
- Display force vectors
- Animation speed set by frequency

Buttons: Start Animation, Export..., Close.

Labels in the image:

- vizualizace vibrací (pointing to the Start Animation button)
- frekvence vibrací (pointing to the frequency column in the table)

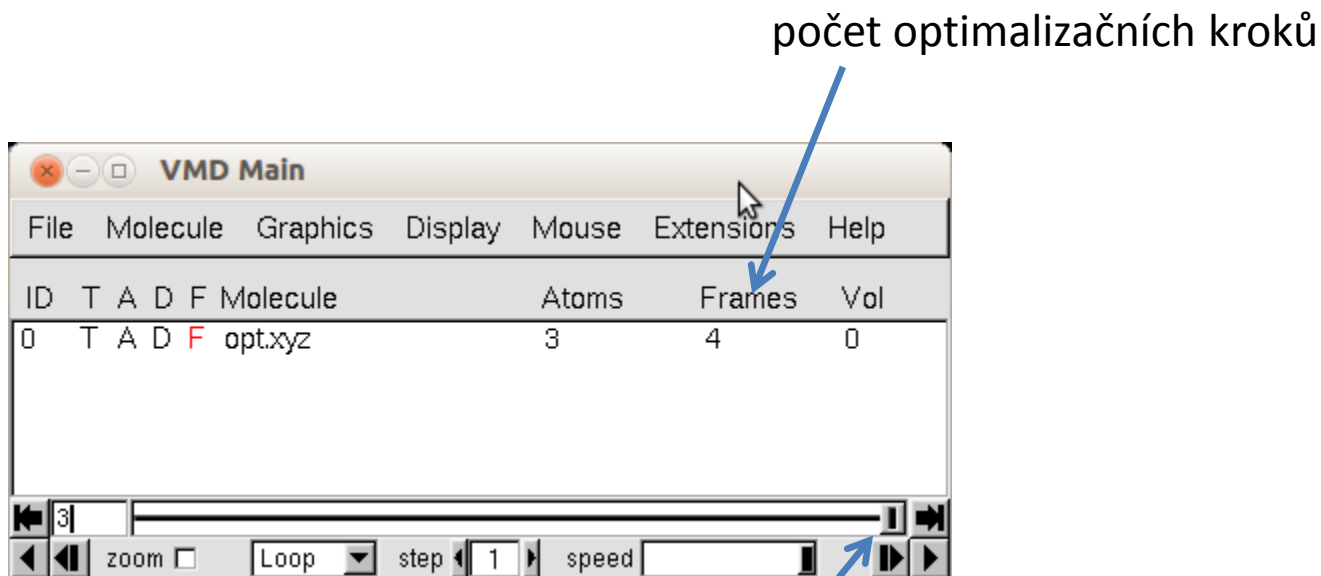
# VMD

---



# Vizualizace optimalizace geometrie

Do programu načteme **xyz** trajektorii (průběh optimalizace) vyextrahovanou skriptem **extract-gopt-xyz** z modulu **qmutil**.



# Vizualizace volumetrických dat

Volumetrické data (cube soubory vytvořené programem cubegen) lze načíst přímo do programu vmd. Ve výchozí vizualizaci se zobrazí molekula v čárovém modelu bez volumetrických dat.

Volumetrická data lze zobrazit jako (Representations):

- isoplochu (isosurface)
- řez (volumeslice)

Mapování elektrostatického potenciálu na isoplochu elektronové hustoty:

- 1) načteme hustotu a elektrostatický potenciál do jedné molekuly
- 2) zobrazíme isoplochu elektronové hustoty
- 3) pro isoplochu zvolíme vybarvení (Coloring Method) podle volumetrických dat (Volume) - zvolíme elektrostatický potenciál, škála barev se nastavuje na záložce Trajectory (Color Scale Data Range)

# Extrapolace na CBS

---

# Extrapolace

$$E(x) = E_{CBS} + Ae^{-Bx}$$

Protože máme čtyři vstupní energie (pro  $x=2, 3, 4, \text{ a } 5$ ) a jen tři neznámé ( $E_{CBS}$ ,  $A$  a  $B$ ) musíme použít metodu nejmenších čtverců. Cílem metody je nalézt hodnotu parametrů  $E_{CBS}$ ,  $A$  a  $B$  tak, aby účelová (chybová) funkce byla minimální.

$$f(E_{CBS}, A, B) = \sum_{x=2}^5 [E(x, E_{CBS}, A, B) - E_{HF}(x)]^2 = \min!$$

K hledání optimálních parametrů můžeme použít metodu **fit** z programu **gnuplot**.

Viz originální dokumentace gnuplotu nebo:  
<http://www.root.cz/clanky/gnuplot-prikaz-fit/>

# Postup

- Připravíme textový soubor **data.txt**, který bude obsahovat dva sloupce: kardinální číslo báze (2, 3, 4, ...) a vypočtenou energii metodou HF.
- Spustíme program gnuplot a zobrazíme průběh energie ze souboru **data.txt**:

```
gnuplot> plot './data.txt' using 1:2 with points
```

- Definujeme funkci pro extrapolaci:

```
gnuplot> E(x) = Ecbs + A*exp(-B*x)
```

- Nastavíme výchozí hodnoty parametru pro optimalizaci:

```
gnuplot> A=1
```

```
gnuplot> B=1
```

```
gnuplot> Ecbs=-80 # nizsi nez nejmensi vypoctena energie
```

- Provedeme před-optimalizaci parametrů ( $E_{\text{CBS}}$  a A a pak finální optimalizaci všech parametrů:

```
gnuplot> fit E(x) './data.txt' via Ecbs, A
```

```
gnuplot> fit E(x) './data.txt' via Ecbs, A, B
```

# Postup, pokračování

- Zobrazíme vstupní data, funkci  $E(x)$  a hodnotu  $E_{\text{CBS}}$ . Provedeme vizuální kontrolu získaných výsledků. Funkce  $E(x)$  musí procházet všemi body a limitně se blížit nalezené hodnotě  $E_{\text{CBS}}$ .

```
gnuplot> set xrange[2:7]
```

```
gnuplot> plot './data.txt' using 1:2 with points, E(x), Ecbs
```

- Vypíšeme přesnou hodnotu  $E_{\text{CBS}}$

```
gnuplot> print Ecbs
```

