
***Obliczenia kwantowo-chemiczne
w programach GaussView 6 i Gaussian 16***

Wiesław Łodyga, Jan Pyka

Wydział Chemii UAM

1 WSTĘP

Wszyscy chemicy posługują się modelami. Początkujący studenci używają plastikowych modeli, które pomagają im zrozumieć i wyobrazić sobie budowę cząsteczek. Zarówno studenci, jak i doświadczeni badacze w coraz większym stopniu wykorzystują do tego samego celu chemiczne programy rysujące. Większość z nich opiera się na zbiorach odpowiednio zdefiniowanych obiektów oraz praw, które przybliżają prawdziwe chemiczne molekuly i procesy. Przykładami takich programów są *ChemOffice* lub *ChemSketch*.

W podobny sposób chemia obliczeniowa symuluje numerycznie chemiczne struktury oraz reakcje, bazując całkowicie lub po części na fundamentalnych prawach fizyki. Dzięki niej chemicy mogą badać zjawiska chemiczne nie tylko eksperymentalnie w laboratoriach, ale i wykonując obliczenia na komputerach. Ważną zaletą takiego podejścia jest możliwość uzyskania informacji, których nie dają nam metody obserwacyjne, np. o krótko istniejących obiektach pośrednich lub stanach przejściowych. Chemia obliczeniowa jest zatem zarazem niezależną dziedziną nauki, jak i ważnym uzupełnieniem badań eksperymentalnych.

Metody chemii obliczeniowej poświęcone badaniom struktury molekuł i ich reaktywności można podzielić na metody należące do dziedzin mechaniki molekularnej i teorii struktury elektronowej. Wszystkie one umożliwiają przeprowadzanie tych samych podstawowych typów obliczeń:

- Obliczanie energii molekuł o odpowiednie zdefiniowanych strukturach (przestrzenne uporządkowanie atomów lub jąder i elektronów). Niektóre z tych metod umożliwiają także przewidzenie właściwości związanych z energią.
- Przeprowadzanie optymalizacji geometrii cząsteczki.
- Obliczanie częstości drgań molekuł.

W mechanice molekularnej do przewidywania struktur i właściwości cząsteczek wykorzystuje się prawa fizyki klasycznej. Jej metody dostępne są w licznych programach komputerowych, np. *HyperChem*, *Quanta*, *Sybyl* lub *Alchemy*.

Metody należące ogólnie do teorii struktury elektronowej bazują na prawach mechaniki kwantowej, a nie fizyki klasycznej. Istnieją dwie główne klasy tych metod:

- Metody półempiryczne, np. *AM1*, *MINDO/3* i *PM3*, które są zaimplementowane w takich programach jak *MOPAC*, *HyperChem* i *Gaussian*. Wykorzystuje się w nich parametry uzyskane z danych doświadczalnych, dzięki czemu obliczenia znacznie się upraszczają.
- Metody *ab initio*, w których podczas obliczeń – w przeciwieństwie do mechaniki molekularnej lub metod półempirycznych – nie wykorzystuje się żadnych parametrów

eksperymentalnych. Oparte są one wyłącznie na prawach mechaniki kwantowej oraz małej liczbie stałych fizycznych, a mianowicie:

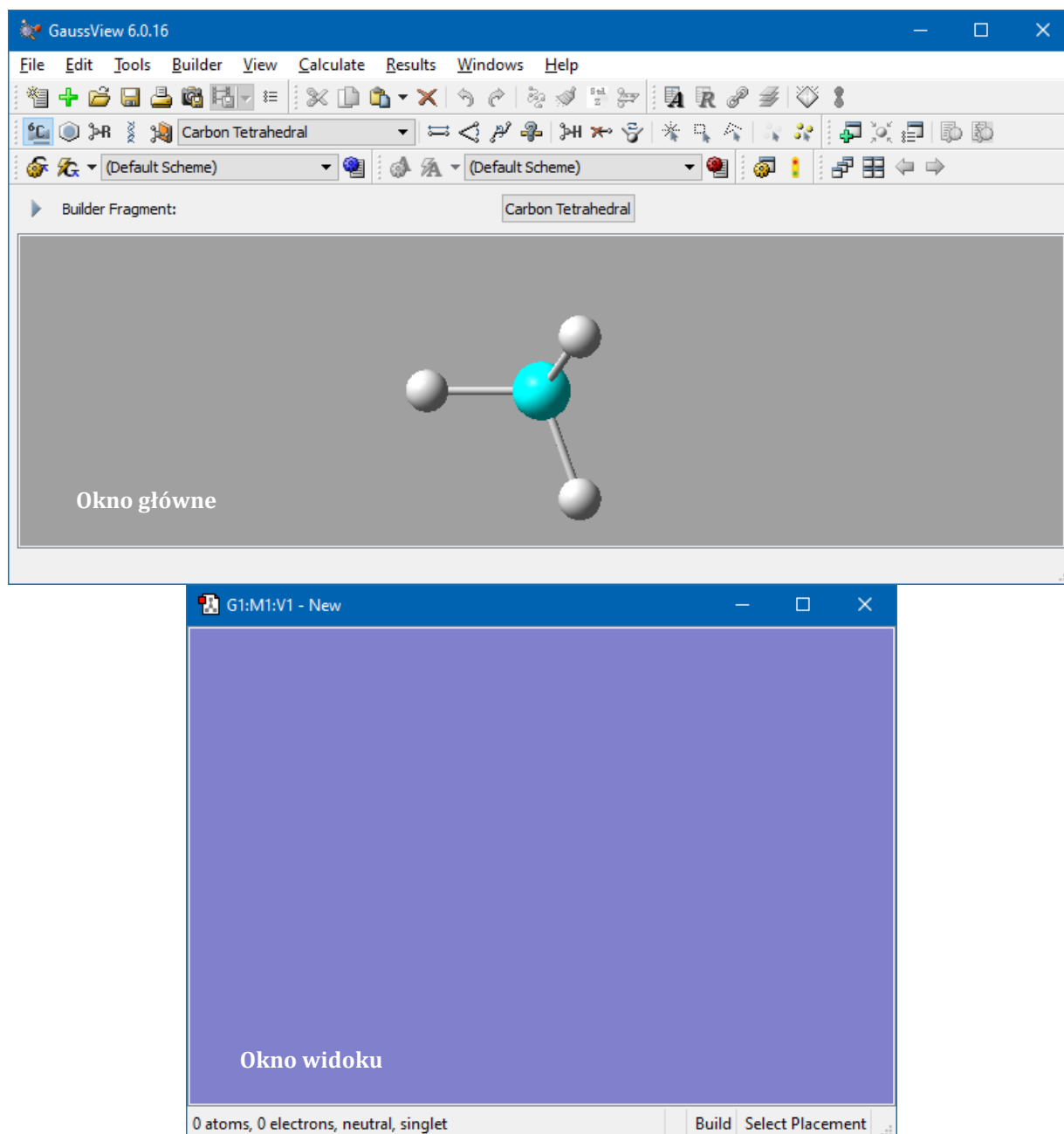
- prędkości światła
- masach i ładunkach elektronów oraz jąder atomowych
- stałej Plancka.

W programie (a właściwie pakiecie programów) **Gaussian 16** dostępnych jest wiele różnych metod służących do obliczeń struktury elektronowej molekuł. Program **GaussView 6** jest graficznym interfejsem programu **Gaussian 16**.

2 PROGRAM GAUSSVIEW 6

GaussView 6 jest narzędziem graficznym do programu **Gaussian 16**, umożliwiającym przygotowanie plików z danymi do obliczeń poprzez skonstruowanie modeli cząsteczek w prosty, intuicyjny sposób, określenie wszystkich parametrów obliczeniowych oraz zarządzanie obliczeniami. Po ich zakończeniu można odczytać oraz wizualizować uzyskane wyniki.

Po uruchomieniu programu **GaussView 6** otwierają się dwa okna:

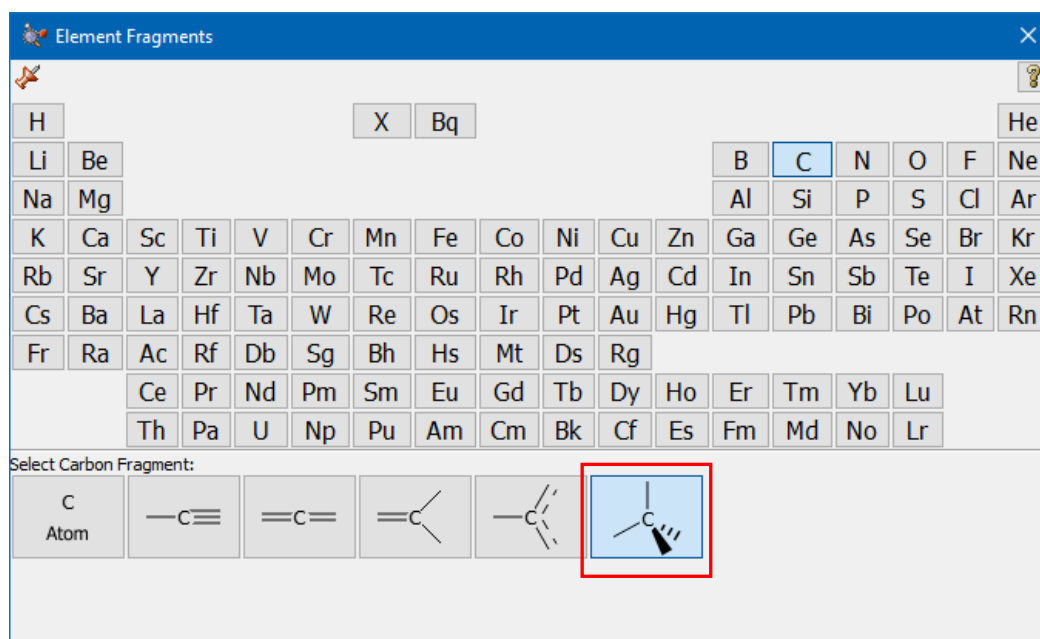


Okno główne posiada menu oraz kilka pasków narzędzi odpowiadających kolejnym pozycjom menu. W kolejnych rzędach znajdują się paski: (1) **File, Edit, Tools**, (2) **Builder, View**, (3) **Calculate, Windows**. Pod nimi okno **Builder Fragment** – z wybranym atomem lub cząsteczką.

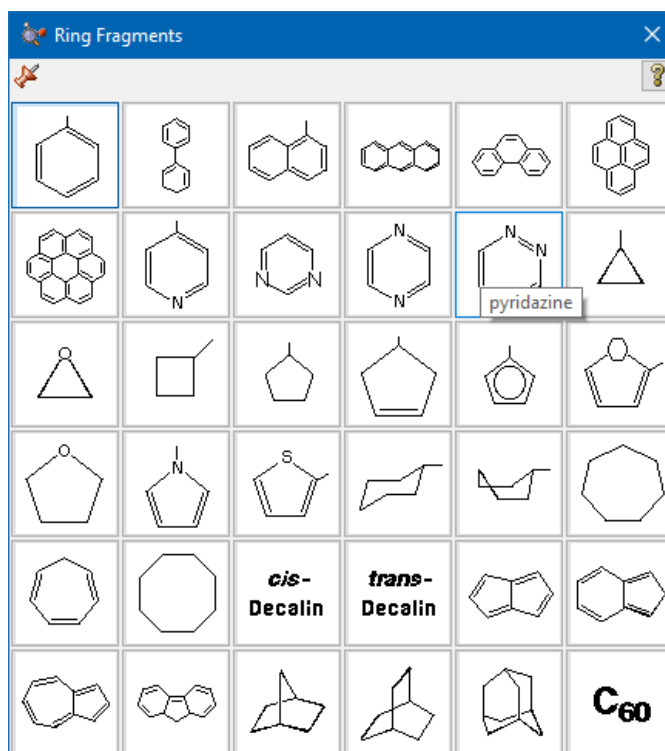
Do budowy modeli cząsteczek używać będziemy pierwszego paska narzędzi w drugim rzędzie o nazwie **Builder**:



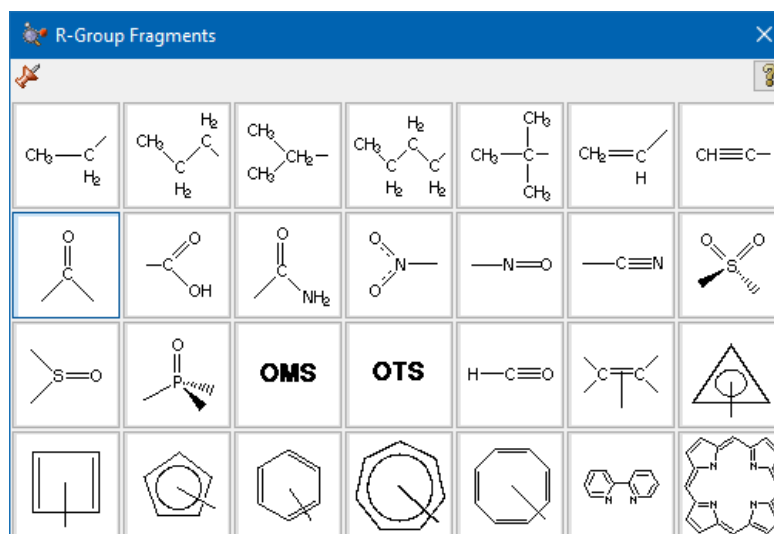
Pierwsza ikona **C – Element Fragments** - pozwala wybrać atom danego pierwiastka oraz (na dole okna) jego wartościowość i hybrydyzację (poniżej wybrano atom węgla w hybrydyzacji sp^3):



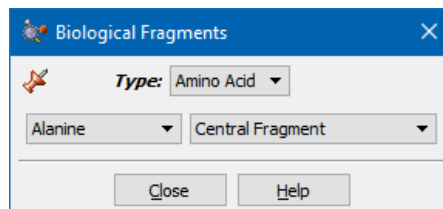
Druga ikona - **Ring Fragments** – związki cykliczne:



Trzecia ikona – **R-Group Fragments** – wybrane podstawniki:



Czwarta – **Biological Fragments** – związki o znaczeniu biologicznym:



Kolejne ikony na pasku **Builder** pozwalają modyfikować parametry geometryczne cząsteczek.

Okno widoku budowanych cząsteczek - ma w tytule np. **G1:M1:V1 - New** i jest początkowo puste. Po kliknięciu pojawia się w nim element widoczny w **Builder Fragment**. Można utworzyć wiele okien widoku, wybierając z menu **File** pozycję **New Molecule Group**. Będą one miały w tytułach kolejno **G2**, **G3**, itd. W jednym oknie widoku można umieścić kilka modeli (**Add to Molecule Group**), które przyjmą kolejno tytuły: **G1:M1**, **G1:M2**, itd. Więcej informacji na ten temat znajduje się w dalszej części kursu.

2.1 KORZYSTANIE Z MYSZY I KLAWIATURY

W dolnej ramce okna głównego - **Builder Fragment** (poniżej pasków narzędzi) domyślnie znajduje się tetraedryczny atom węgla z czterema wodorami (CH₄). Kliknięcie w okno widoku spowoduje więc pojawienie się tam modelu cząsteczki metanu.

Podczas konstruowania cząsteczki możemy ją obracać, powiększać oraz przesuwać. W tym celu używamy przycisków myszy:

- Lewy przycisk myszy - pojedyncze kliknięcie dodaje atom lub fragment, dłuższe przytrzymanie umożliwia obracanie cząsteczki.

- Środkowy przycisk myszy - kliknięcie i przytrzymanie przycisku umożliwia przesuwanie cząsteczki w oknie.
- Prawy przycisk myszy - dłuższe przytrzymanie klawisza i ruch myszy umożliwia powiększanie i zmniejszanie cząsteczki, pojedyncze kliknięcie powoduje wyświetlenie podręcznego menu.

Obiekty w oknie widoku można przesuwać, a także powiększać i pomniejszać także poprzez naciśnięcie lewego przycisku myszy wraz z klawiszami **Shift**, **Alt** lub **Ctrl**:

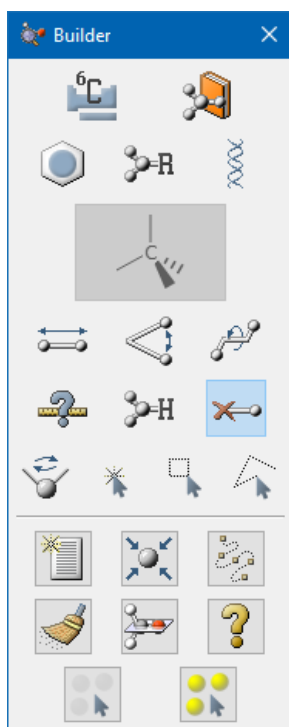
- **Shift** – przesuwamy wskaźnikiem myszy obiekt po oknie
- **Ctrl** – obracamy obiekt, jednocześnie go powiększając lub pomniejszając.


W sytuacji, gdy w oknie widoku są dwa obiekty i chcemy obrócić tylko jeden z nich, wskazujemy go myszką, naciskamy jej lewy przycisk i klawisz **Alt**. Jeśli chcemy zbliżyć jeden obiekt do drugiego, wskazujemy go myszką i naciskamy jej lewy przycisk oraz kombinację klawiszy **Shift + Alt**.

Wciśnięcie klawisza **A** na klawiaturze spowoduje zaznaczenie całej cząsteczki.


2.2 KONSTRUOWANIE CZĄSTECZEK

Konstruowanie zaczynamy od wyboru odpowiednich atomów, fragmentów lub związków chemicznych. W tym celu możemy posługiwać się ikonami z paska narzędzi podstawowego okna programu (omówionymi wcześniej) lub otworzyć dodatkowe okno. Dokonujemy tego przez wybranie w menu **View** pozycji **Builder**:





W celu wyboru odpowiedniego pierwiastka klikamy dwa razy w ikonę  i po pojawieniu się znanego nam już okna układu okresowego, wybieramy atom pierwiastka oraz strukturę tworzonego fragmentu - dolna linia – *Select ... Fragment* (patrz str. 6).


Dwa przyciski górne pozwalają umieścić dodatkowo:

 - *dummy atom* - umożliwia odnoszenie się do określonego punktu w przestrzeni, który nie jest atomem, podczas konstruowania molekuly w układzie kartezjańskim


 - *ghost atom* - umożliwia poszerzenie bazy o dodatkowe orbitale wirtualnego atomu.

Aby wybrać fragment cykliczny klikamy w przycisk . W nowym oknie, które się wtedy pojawi, wybieramy odpowiedni fragment. Następnie poprzez kliknięcie w oknie widoku konstruowanej cząsteczki wstawiamy wybrany element (patrz str. 6).

Aby wybrać odpowiednią grupę funkcyjną, klikamy w ikonę , a po pojawieniu się okna wybieramy interesujący nas podstawnik (patrz str. 7).

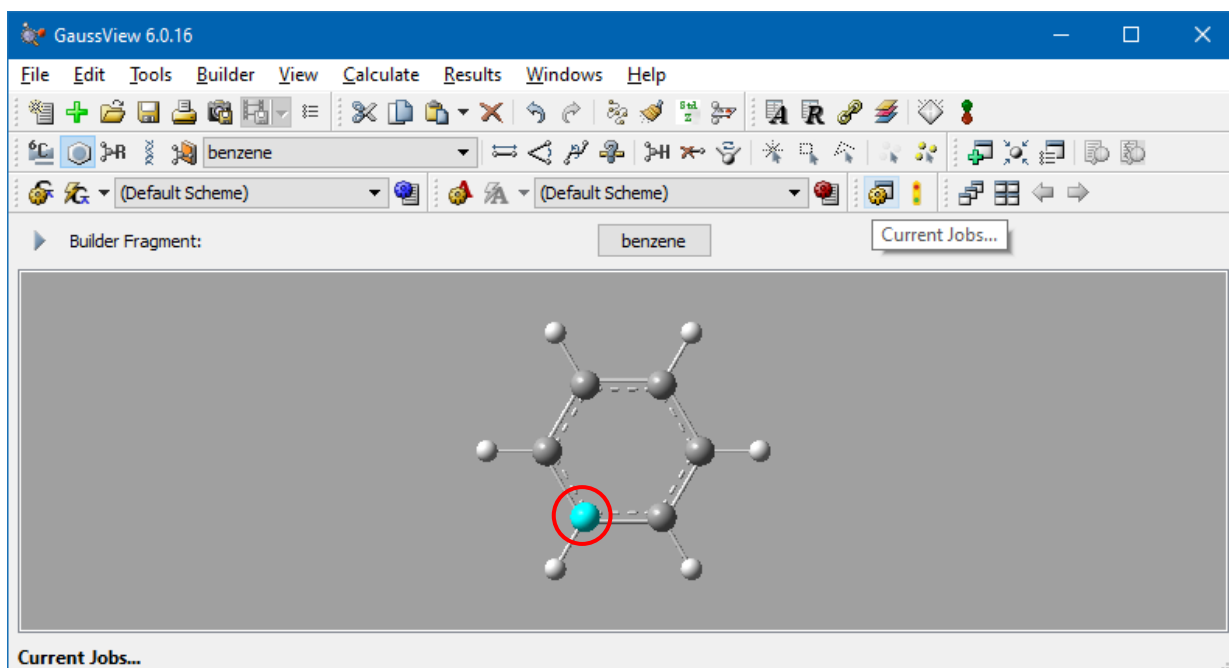
Aby w prosty sposób zbudować peptyd lub fragment łańcucha nukleotydowego, wykorzystujemy zdefiniowaną już bibliotekę aminokwasów i nukleotydów ukrytą pod ikoną . Klikając w nią dwa razy uzyskujemy w nowym oknie możliwość wyboru aminokwasu lub nukleotydu, a także pozycji, jaką on zajmie w naszej cząsteczce (patrz str. 7).

2.3 EDYCJA I DODAWANIE WŁASNYCH FRAGMENTÓW CZĄSTECZEK DO BIBLIOTEKI

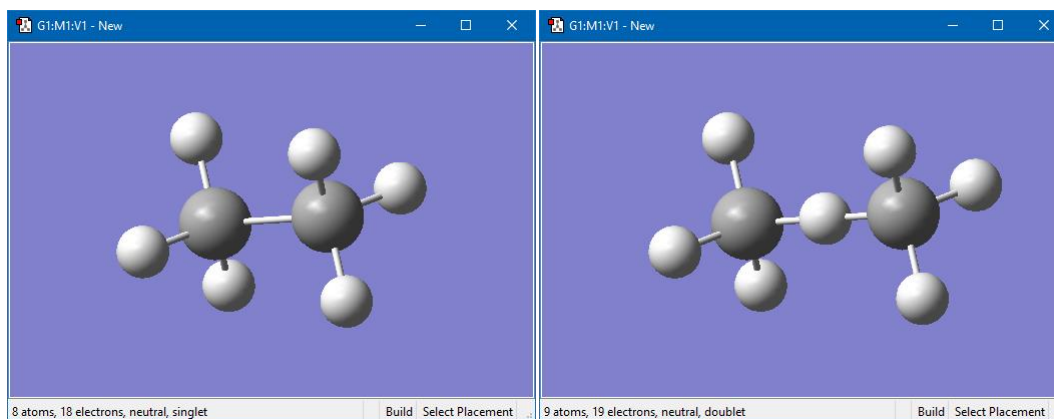
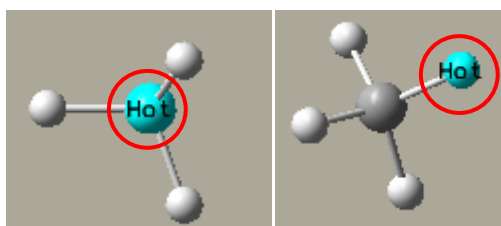
Chcąc dodać naszą własną cząsteczkę lub fragment do podręcznego zbioru po skonstruowaniu modelu użyjemy przycisku , w wyniku czego pojawi się okno umożliwiające zapisanie dodawanego elementu.


2.4 OPCJA „HOT” ATOM.

Podczas konstruowania modelu molekuly fragmenty cząsteczek i atomy łączą się ze sobą w oknie widoku poprzez *gorący atom* (*hot atom*), który widzimy w oknie głównym programu – w ramce **Builder Fragment**. *Gorący atom* ma kolor turkusowy. Na obrazku na następnej stronie jest to, jak widać, dolny lewy atom węgla w pierścieniu. Możemy wybrać inny punkt łączenia klikając w inny atom cząsteczki widocznej w tej ramce.



Poniżej widać efekty połączenia dwóch cząsteczek metanu ($C sp^3$), gdy gorącym atomem jest odpowiednio węgiel oraz wodór.

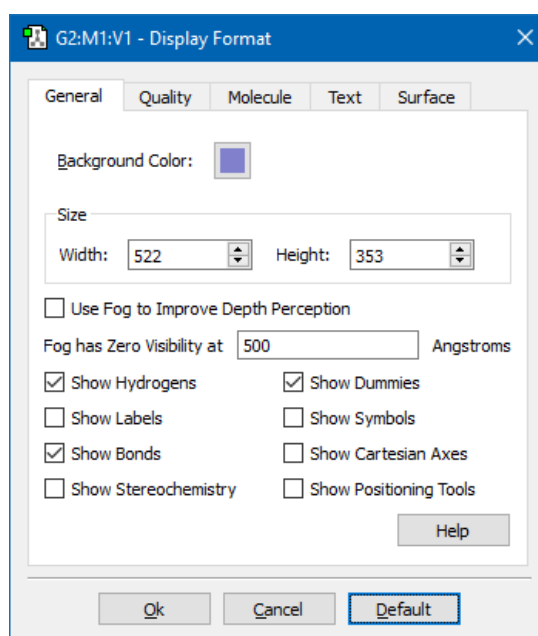


W zależności od zaznaczonego *gorącego* atomu uzyskujemy modele różnych cząsteczek. W razie pomyłki, które na początku zdarzają się dość często, wystarczy skorzystać z ikon *Cofnij/Powtórz (Undo/Redo)* , które znajdują się w środkowej części pierwszego paska narzędzi.

2.5 WIZUALIZACJA CZĄSTECZEK

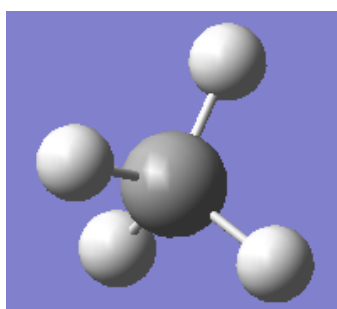
W menu **View** można określać wygląd budowanego modelu cząsteczki, między innymi:

- **Center** –ustawia cząsteczkę na środku okna dopasowując jej wielkość
- **Hydrogens** – włącza pokazywanie atomów wodoru
- **Dummies** – włącza pokazywanie *dotatkowych* atomów, jeśli ich użyliśmy
- **Labels** – włącza wyświetlanie numerów atomów
- **Symbols** – dodaje symbole pierwiastków do wyświetlanego widoku
- **Bonds** – pokazuje wiązania w cząsteczce
- **Synchronize** - synchronizacja tego samego modelu w dwóch oknach
- **Cartesian Axes** –pokazuje układ współrzędnych kartezjańskich
- **Display Format** – oferuje dodatkowe ustawienia opcji widoku cząsteczki:

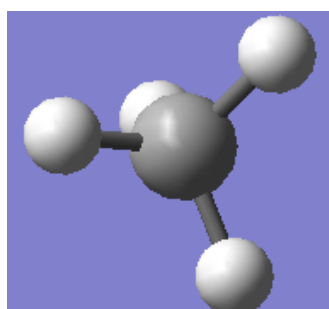


W zakładce **General** możemy np. zmienić kolor tła (**Background Color**). Przycisk **Default** przywróci ustawienia domyślne.

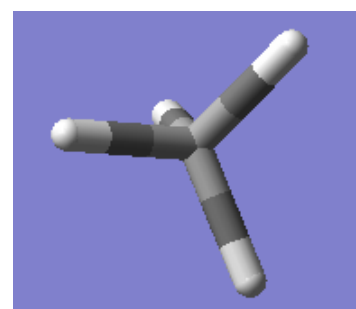
W zakładce **Molecule** możemy zmieniać sposób wyświetlania cząsteczki, np.:



Ball & Bond Type



Ball & Stick




Tube

Niektóre (np. **Ball & Bond**) nadają się lepiej do wyświetlania małych cząsteczek, a inne (np. **Tube**) do dużych.

Twórcy programu **GaussView** położyli nacisk na prostotę oraz na szybkość wyświetlania grafiki. Użytkownik może „ogłądać wewnątrz” molekuly za pomocą suwaka **Z-clip**. W innych zakładkach tego okna można ustawić dodatkowe opcje wyświetlania, na przykład wielkość i króć czcionki etykiet (zakładka **Text**).

2.6 PARAMETRY GEOMETRYCZNE

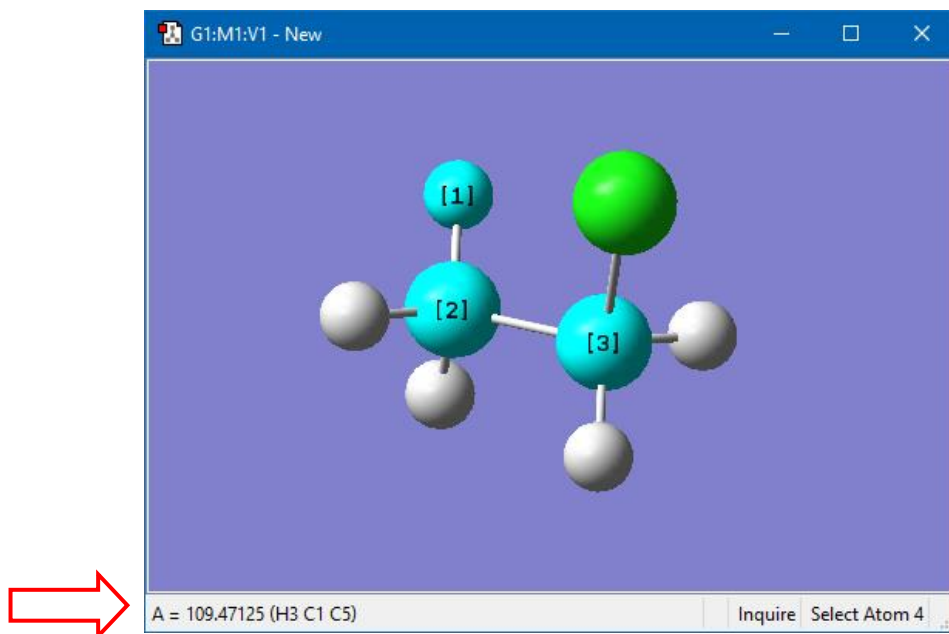
2.6.1 ODCZYTYWANIE WARTOŚCI PARAMETRÓW GEOMETRYCZNYCH

Przycisk **Inquire**  umożliwia odczytanie odległości i kątów między atomami bezpośrednio z okna widoku, po wybraniu interesujących nas atomów.

Po wskazaniu:


- pierwszego atomu - widzimy jego symbol i etykietę (*label*)
- dwóch - wyświetla się odległość między nimi (nawet jeśli nie są połączone wiązaniem)
- trzech - wartość kąta płaskiego
- czterech - wartość kąta dwuściennego.

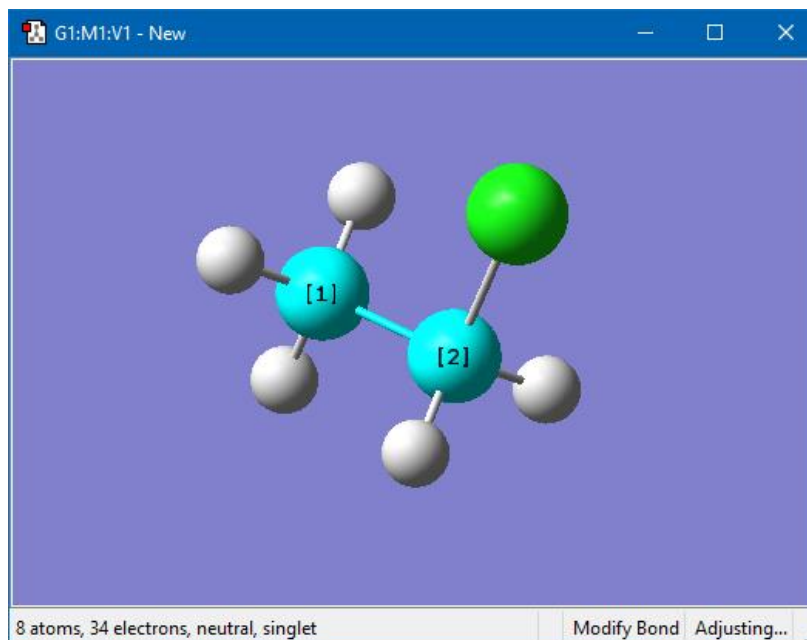
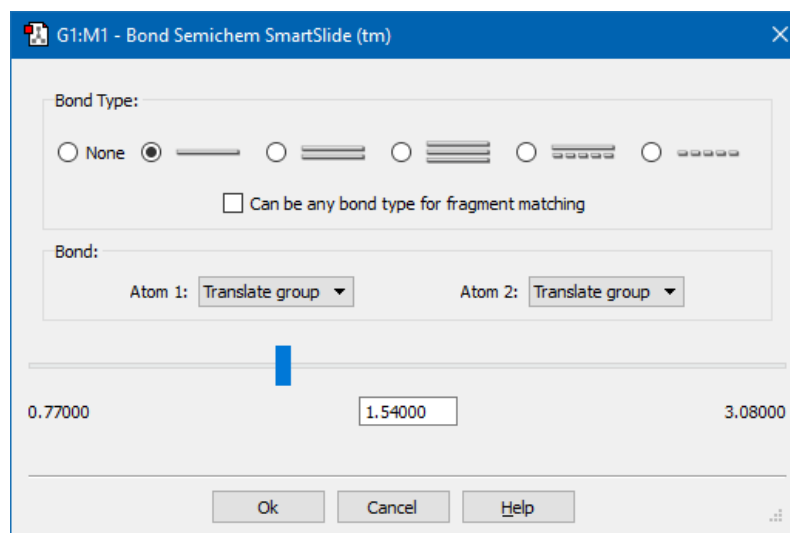
Sprawdźmy np. jaki jest kąt między trzema atomami klikając w nie kursorem myszy:



Wartość kąta oraz etykiety atomów zostały wyświetlone na pasku stanu, na dole okna, po lewej stronie.

2.6.2 ZMIANA ODLEGŁOŚCI MIĘDZY ATOMAMI


Klikamy w ikonę , a następnie na dwa atomy w cząsteczce i pojawia się okno z parametrami wiązania:

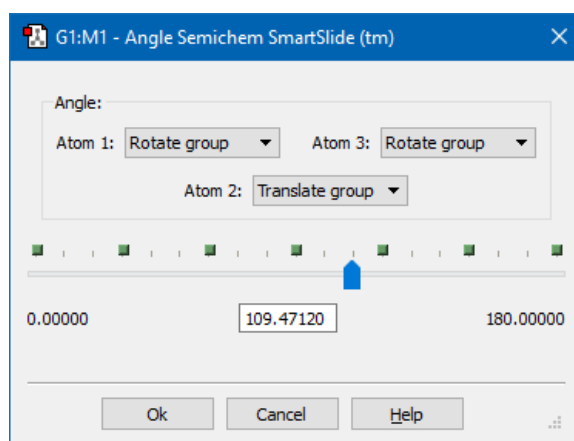
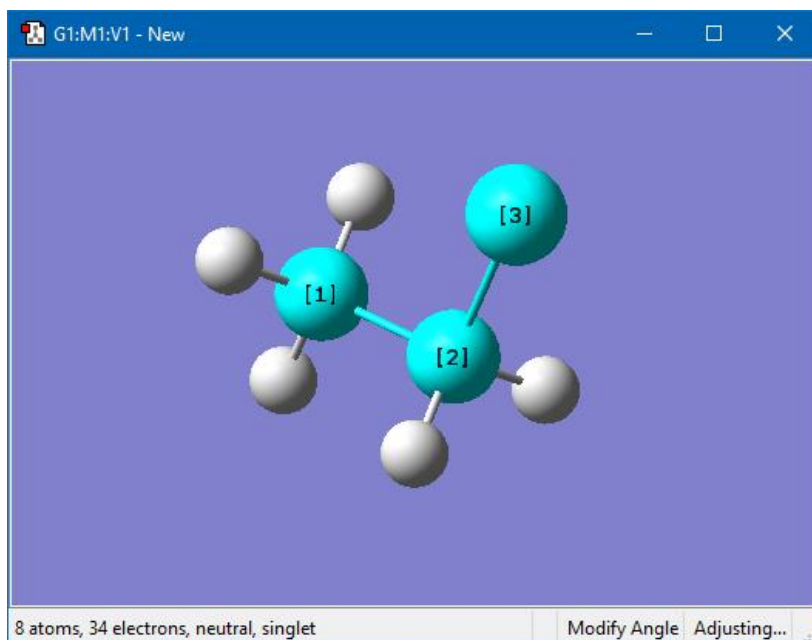



Możemy odczytać długość i krotność wiązania (w ramce **Bond Type**) lub zmienić te dane przygotowując kolejne zadanie obliczeniowe. Posługujemy się suwakiem lub bezpośrednio wpisujemy konkretną wartość do pola tekstowego. Uwaga: nie stosujemy przecinka dziesiętnego, lecz kropkę. W drugiej ramce **Bond** decydujemy, czy przesuwamy sam atom nr [1] lub [2] (**Translate atom**), czy też całe grupy (**Translate group**). Możemy zaznaczyć, że pozycja określonego atomu jest ustalona (**Fixed**), a przesuwa się tylko druga grupa lub atom.

Trzeba wiedzieć, że wybór rodzaju wiązania ma znaczenie czysto wizualne i nie wpływa na wynik obliczeń programu **Gaussian**, który używa wyłącznie współrzędnych atomów!


2.6.3 ZMIANA KĄTA MIĘDZY ATOMAMI

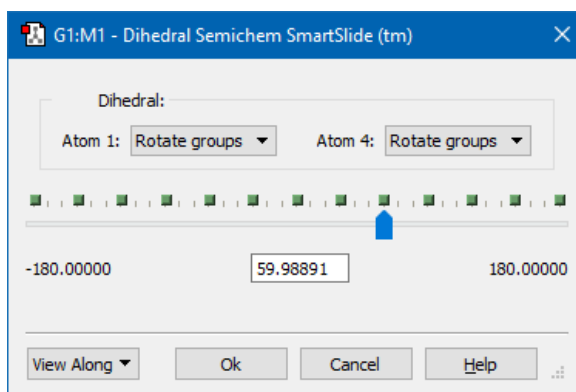
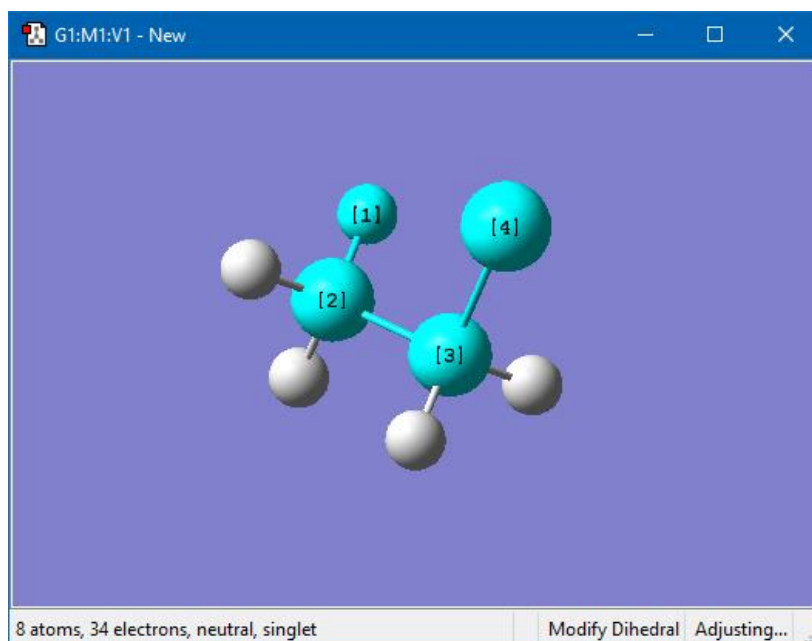
Klikając na ikonę  oraz w trzy atomy w oknie widoku, możemy odczytać lub zmienić wartość kąta płaskiego:



Podobnie jak w poprzednim przykładzie możemy decydować, które atomy lub grupy mogą się podczas zmiany kąta przemieszczać, a które powinny pozostać na miejscu.



2.6.4 ZMIANA KĄTA DWUŚCIENNEGO

Aby zmienić kąt dwuścienny (*dihedral angle*) klikamy w ikonę , a następnie wskazujemy kursorem myszy cztery kolejne atomy, które tworzą taki kąt. Jest to kąt między dwoma płaszczyznami utworzonymi przez grupy trzech atomów: (1, 2, 3) oraz (2, 3, 4).




Możemy teraz odczytać lub zmienić wartość kąta dwuściennego. W powyższym przykładzie (cząsteczka C_2H_5Cl) jego zmiana powoduje wewnętrzną rotację grupy CH_2Cl względem grupy CH_3 .

2.6.5 USUWANIE ATOMÓW ORAZ DODAWANIE ATOMÓW WODORU

W celu usunięcia jakiegoś atomu, klikamy w przycisk  (**Delete Atom**), a następnie w atom, który ma być usunięty. Aby dodać atom wodoru do wybranego atomu naszej cząsteczki, klikamy w przycisk  (**Add Valence**), a następnie na wybrany atom.

2.6.6 POZOSTAŁE PRZYCISKI KONSTRUKTORA

 – **New** – otwiera nowe okno widoku w celu budowy nowego modelu. Program **GaussView** może pracować jednocześnie w wieloma modelami.



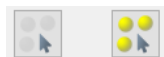
– **Center** - ustawia molekułę w środku okna i ewentualnie dopasowuje jej rozmiar.



– **Rebond** – tworzy lub usuwa wiązania między atomami w zależności od ich wzajemnej odległości. Nie ma to żadnego wpływu na wyniki obliczeń.



– **Clean** - dostosowanie geometrii molekuły, na podstawie typowych wartości długości wiązań i kątów, do postaci, która lepiej odpowiada chemicznej intuicji. Warto użyć tego przycisku po zakończeniu budowy modelu cząsteczki.



- Narzędzia do zaznaczania fragmentów budowanych modeli.

2.7 PRACA Z PLIKAMI – MENU FILE

Wybranie **New Molecule Group** powoduje utworzenie nowego modelu w nowym oknie widoku oraz ustawienie wszystkich opcji zgodnie z domyślnymi preferencjami. Tę samą funkcję spełnia przycisk **Create New Molecule Group** na pasku narzędzi.

Domyślne ustawienia dla nowo tworzonych projektów można zmienić wybierając **Preferences**. Jeśli większość obliczeń chcesz prowadzić jakąś określoną metodą i w jakiejś bazie, warto to zapisać jako ustawienie domyślne.

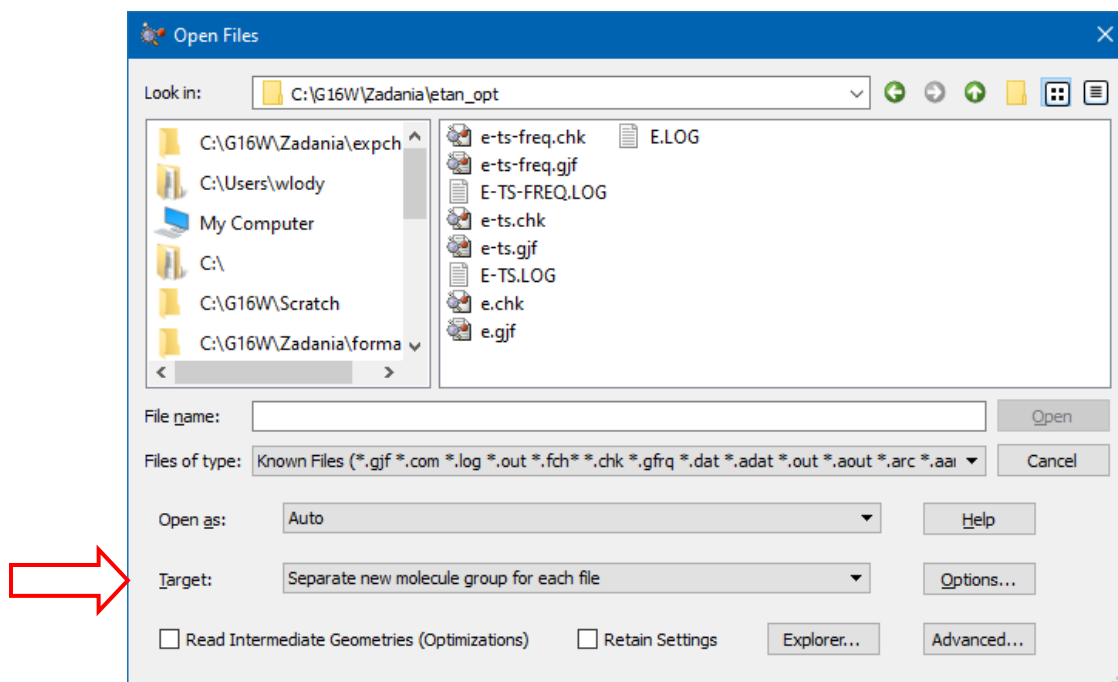
Add to Molecule Group (lub ikona z zielonym znakiem plus na pasku narzędzi) pozwala dodać nową kartę do aktualnego okna projektu. Stosujemy to np. aby wyznaczać produkty pośrednie lub ścieżki reakcji.

GaussView 6 pracuje z wieloma typami plików. Po wybraniu **Open** otwiera się okno dialogowe **Open Files** (patrz obrazek na następnej stronie).

Widać w nim typy plików wykorzystywanych przez program obliczeniowy **Gaussian**, które można otwierać w programie **GaussView**.

Najważniejsze z nich to:

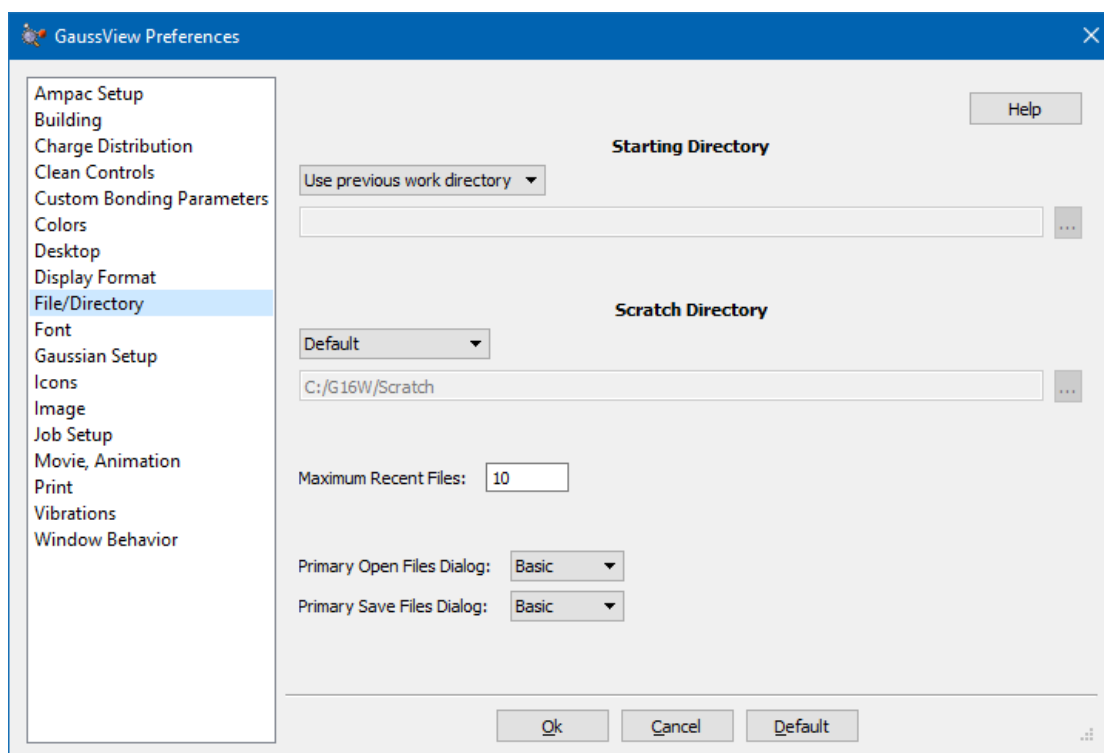
- Pliki danych wejściowych Gaussiana (.gjf lub .com)
- Pliki wynikowe Gaussiana (.log lub .out)
- Pliki wynikowe binarne (checkpoint) (.chk)
- Pliki sformatowane (checkpoint) (.fch)



Lista rozwijana **Target** pozwala m.in. na dodanie aktualnej cząsteczki do modelu zapisanego już w pliku na dysku.

Pozycja **Save** pozwala zapisywać pliki w wybranym formacie. Z reguły zapisywać będziemy pliki z danymi do obliczeń z rozszerzeniem (**.gjf**). Dostępne jest także zapisywanie zawartości okna widoku jako obrazka (**Save Image**) lub animacji (**Save Movie**).

Ostatnią pozycją menu **File** jest **Preferences** – służy do personalizacji programu.

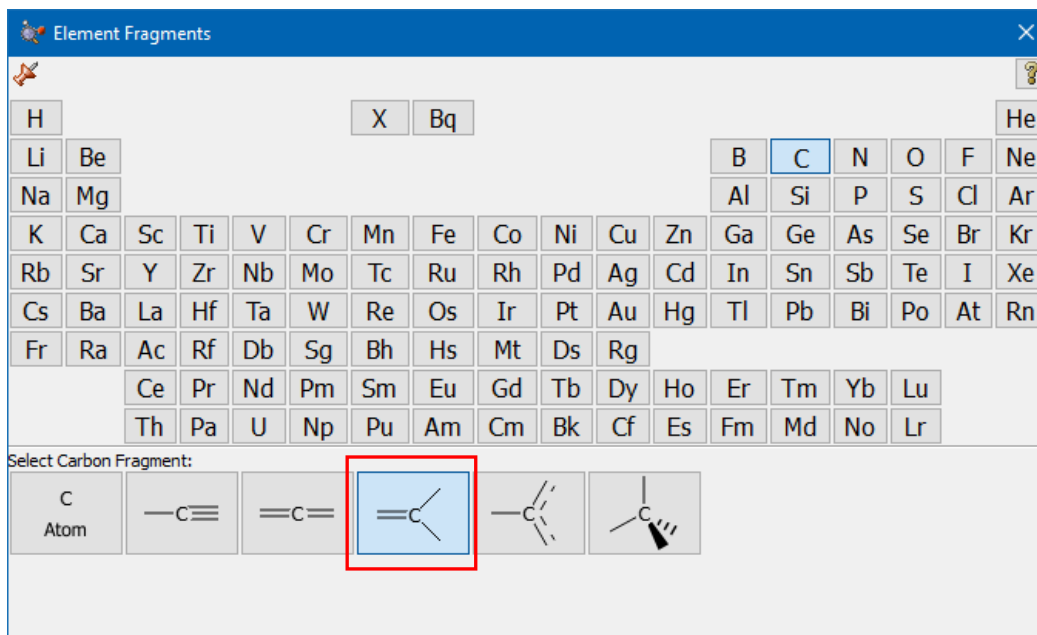


3 BUDOWANIE MOLEKUŁ

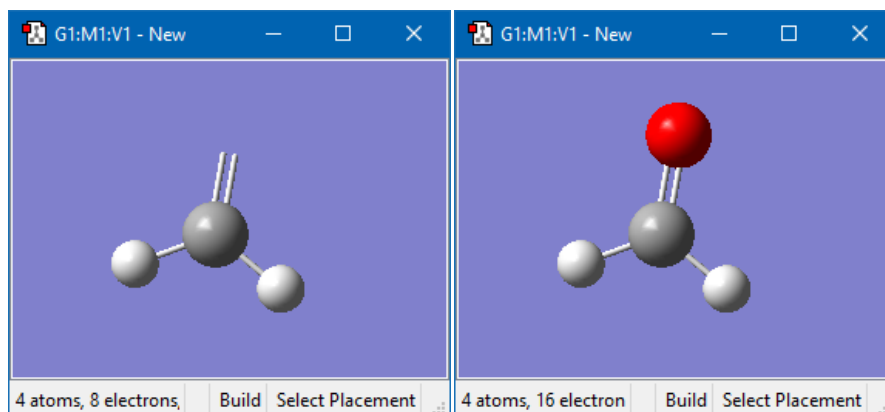
Podane poniżej przykłady są ilustracją sposobów budowania modeli cząsteczek chemicznych w programie **Gauss View 6**.

3.1 FORMALDEHYD

- Klikamy w ikonę **Element Fragments**, aby z układu okresowego wybierać atom węgla **C**, a następnie na dole okna jego płaską odmianę o hybrydyzacji sp^2 :



- Klikamy w środek pustego okna widoku nowego modelu – *obrazek (a)*.
- W oknie układu okresowego wybieramy atom **O** (pierwszą odmianę - **O atom**) i klikamy w koniec wiązania podwójnego. Cząsteczka HCHO jest gotowa – *obrazek (b)*.



(a)

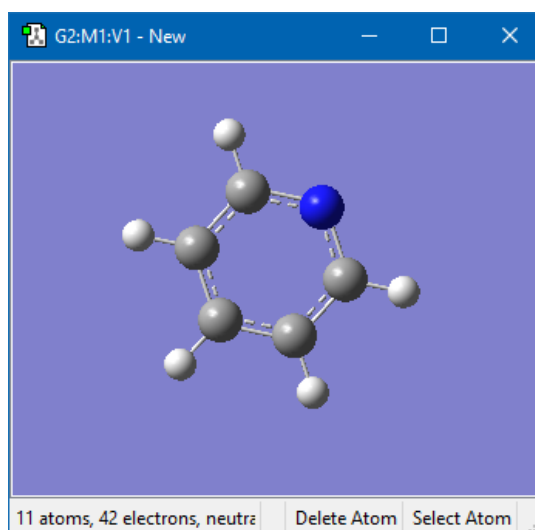
(b)

- Możemy jeszcze użyć „miotłki” **Clean**, chociaż w przypadku tak prostej cząsteczki jej działanie będzie mało widoczne.

3.2 PIRYDYNA

- Otwieramy nowe okno widoku – **New Molecule Group**.
- Otwieramy **Ring Fragments** klikając dwa razy w odpowiednią ikonę.
- Wybieramy pierwszy pierścień (*benzene*) – model cząsteczki benzenu.
- Powracamy do okna widoku. Klikamy raz - pojawi się w nim model cząsteczki.
- Klikamy dwa razy w ikonę tablicy pierwiastków (**Element Fragments**).
- Wybieramy stamtąd atom azotu (**N atom** - bez wiązań).
- W oknie widoku klikamy w atom węgla, który chcemy zastąpić azotem.
- Jeśli pozostało jakieś wiązanie z wodorem, usuwamy je za pomocą przycisku **Usuń Atom (Delete Atom)**.
- Naciskamy przycisk **Rebond** w oknie Konstruktora, a potem przycisk **Clean**. Zwykle należy robić to w tej właśnie kolejności.

Tak oto zbudowaliśmy molekułę pirydyny:



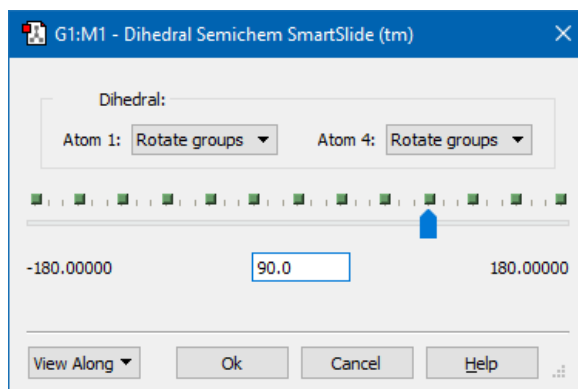
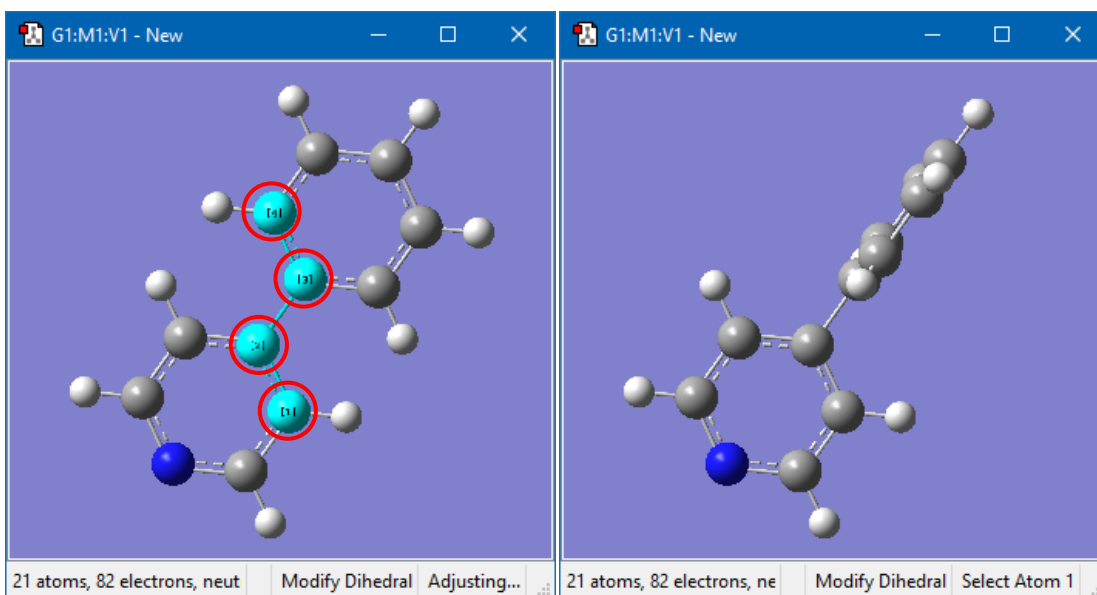
3.3 FENYLOPIRYDYNA

Zobaczmy, jak można zbudować cząsteczkę fenylopirydyny, bazując na istniejącym już modelu, w tym przypadku pirydynie.

Kontynuujemy zadanie z poprzedniego przykładu w oknie modelu pirydyny.

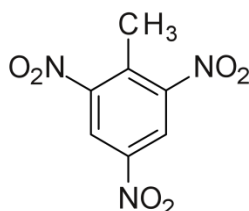
- Z okna **Pierścienie (Ring Fragments)** wybieramy model cząsteczki benzenu.
- W oknie widoku z modelem pirydyny klikamy w ten atom wodoru, który znajduje się naprzeciw atomu azotu.
- W oknie Konstruktora (lub na pasku narzędzi) wybieramy ikonę **Kąt dwuścienny (Modify Dihedral)**. Upewniamy się, że wybrane są opcje **Rotate Groups**.

- Aby zmienić kąt między płaszczyznami obu pierścieni obracamy odpowiednio cząsteczkę i wskazujemy cztery połączone ze sobą atomy węgla, po dwa z każdego z pierścieni, jak to widać na poniższym obrazku:

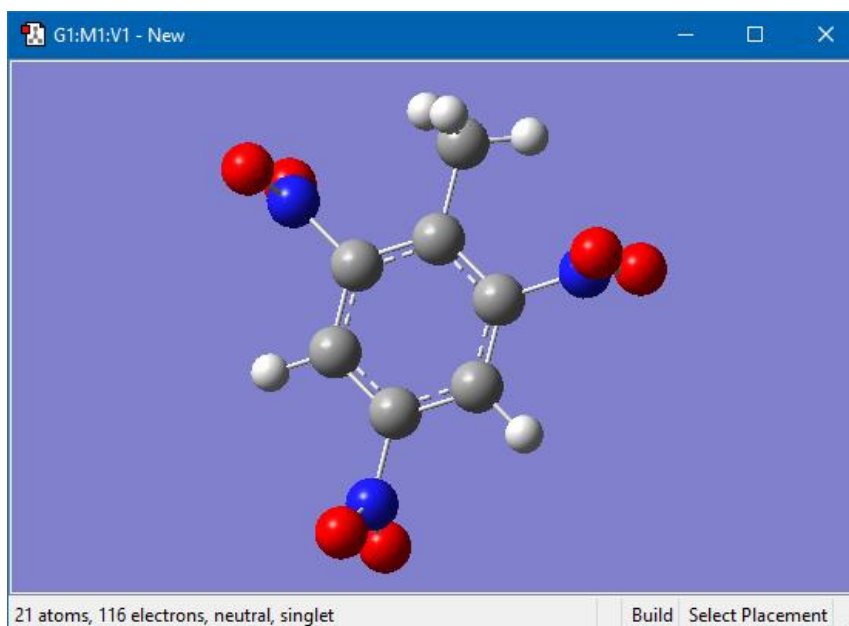


- Wpisujemy w oknie tekstowym wartość **90°**.
- Klikamy **OK**. Model cząsteczki jest gotowy. Oba pierścienie ustawione są względem siebie pod kątem prostym. Obracamy modelem cząsteczki, aby to dokładnie zaobserwować.

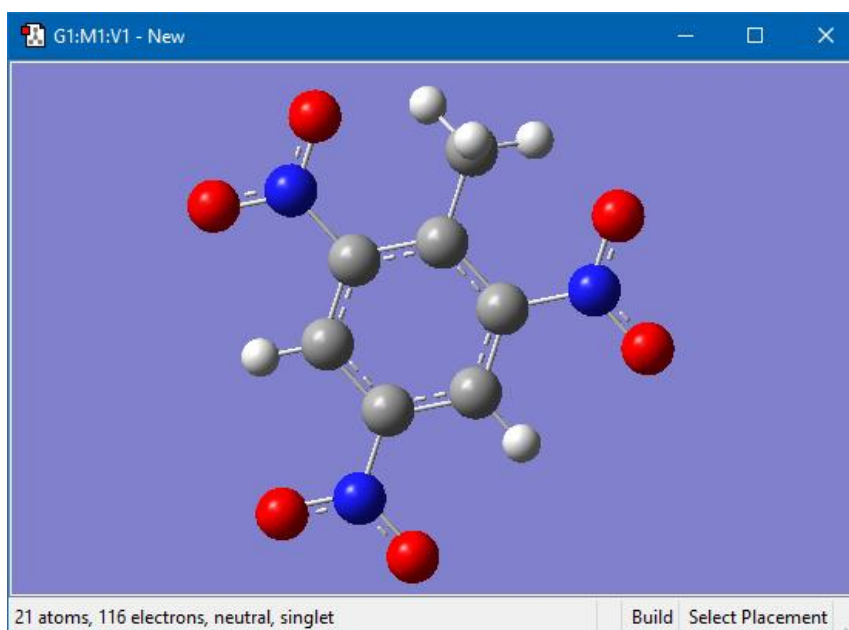
3.4 TROTYL (TNT)



- W nowym oknie widoku wstawiamy ponownie benzen.
- Jeden z atomów wodoru zastępujemy atomem węgla w hybrydyzacji sp^3 . Trzy kolejne grupą *nitro* - NO_2 , którą pobieramy z okna podstawników (**R-Group Fragments**).



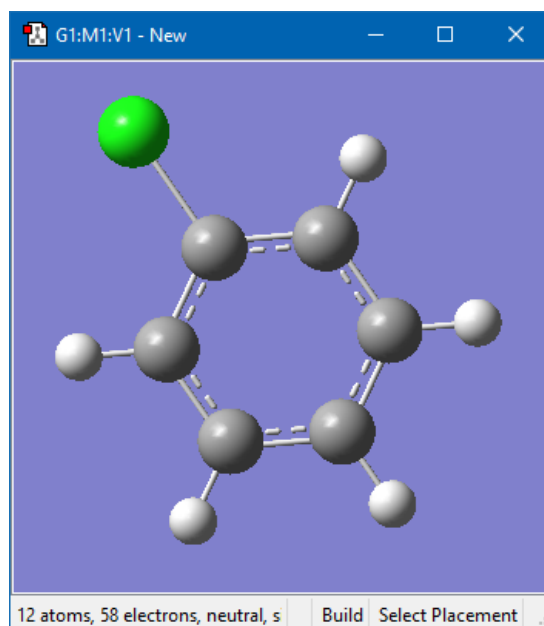
- Użyjmy *miotelki Clean*, aby wyczyścić strukturę.



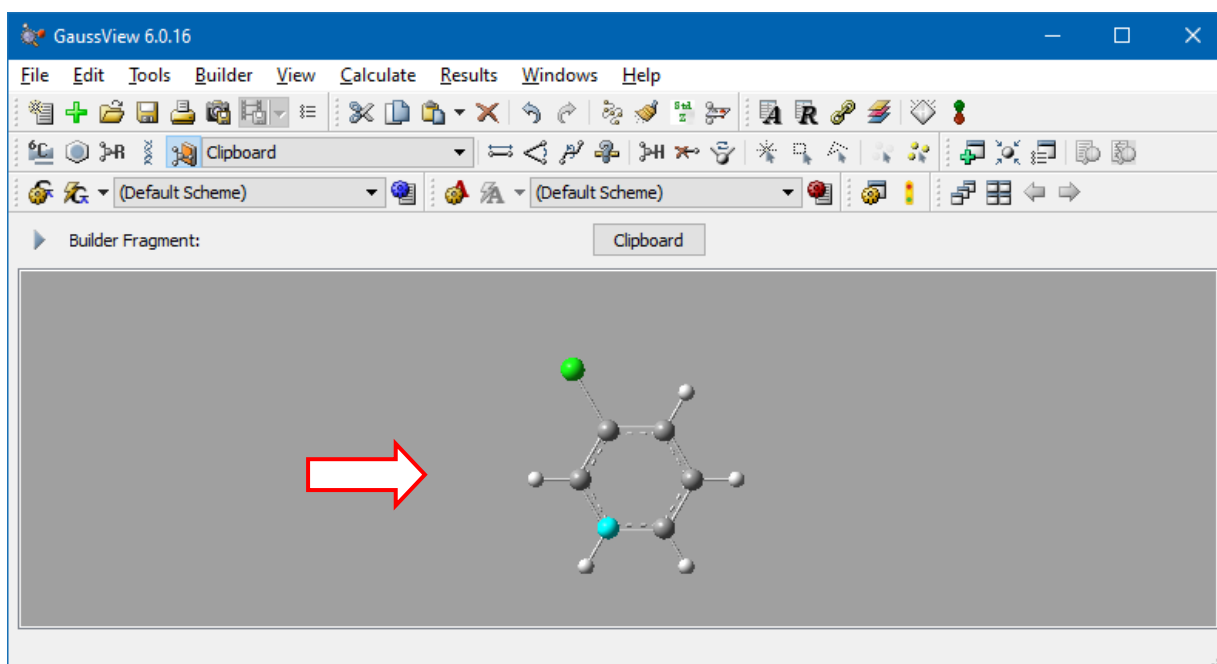
- Gdyby wszystkie grupy NO₂ nie były w płaszczyźnie pierścienia cząsteczki, możemy to skorygować zmieniając kąty dwuścienne ręcznie.

3.5 DICHLORODIFENYL - ŁĄCZENIE DWÓCH STRUKTUR

- Tworzymy nowe okno widoku i umieszczamy w nim benzen. Zamieniamy jeden z atomów wodoru na atom chloru.

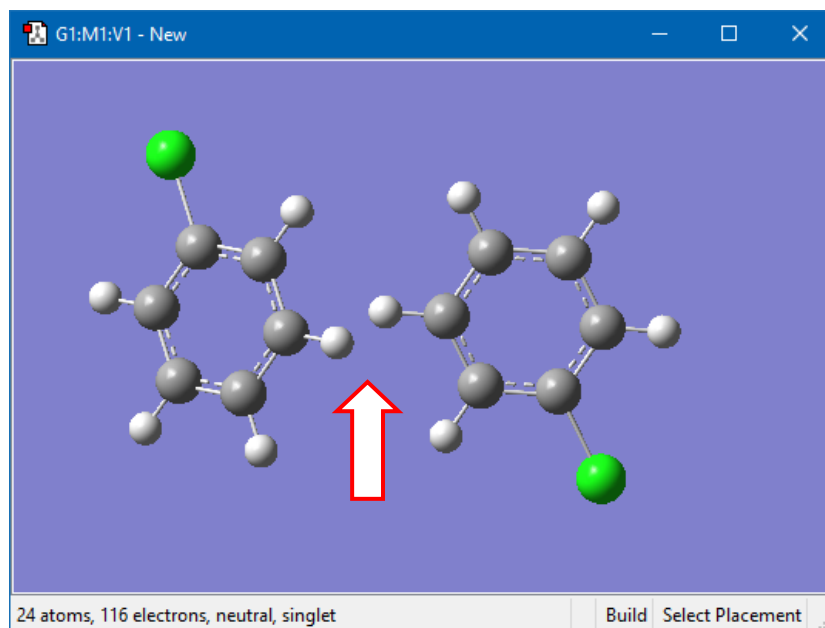


- Klikamy w ikonę **Copy** na pasku narzędzi programu **GaussView**, aby skopiować tę cząsteczkę do głównego okna programu (**Builder Fragment**).

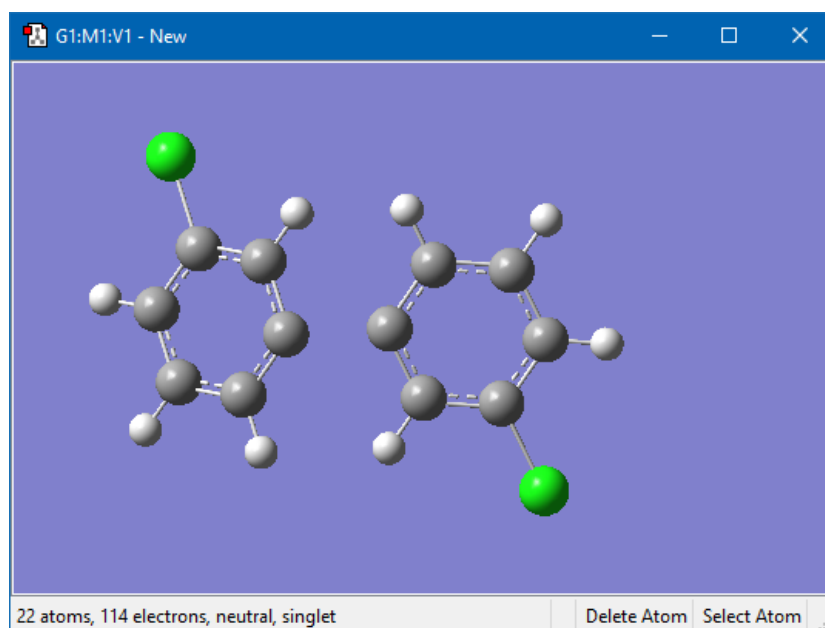


- Klikamy w puste miejsce obok cząsteczki, w oknie widoku projektu. W ten sposób otrzymamy dwie identyczne cząsteczki obok siebie. Jak widać przycisk **Copy** służyć może do powielenia dowolnej struktury w czasie budowania złożonego modelu. Przed jego użyciem można zaznaczyć jakiś fragment modelu.
- Użyjmy najpierw klawisza **Alt**, a potem **Alt+Shift** na klawiaturze wraz z lewym przyciskiem myszy, aby obrócić i przesunąć odpowiednio cząsteczkę po prawej stronie. Ta po lewej pozostanie na swoim miejscu.

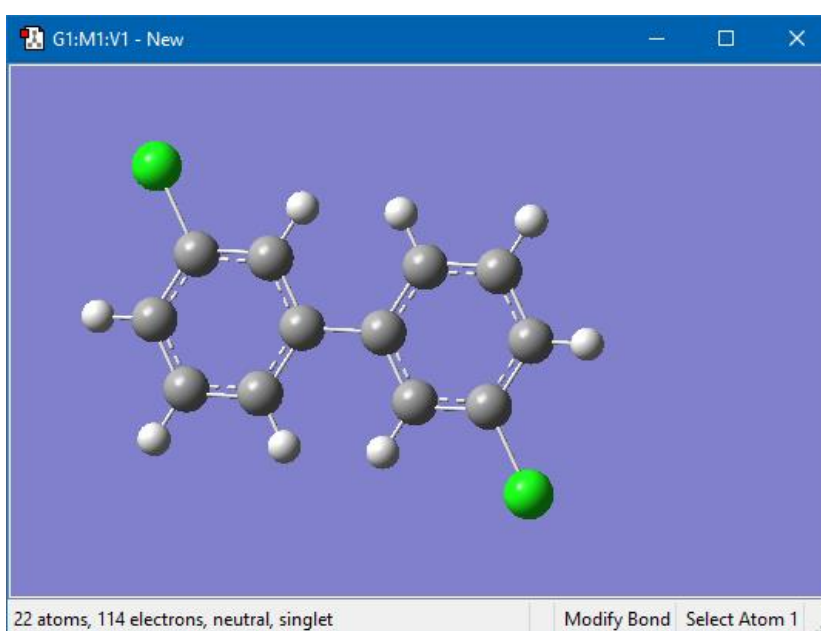
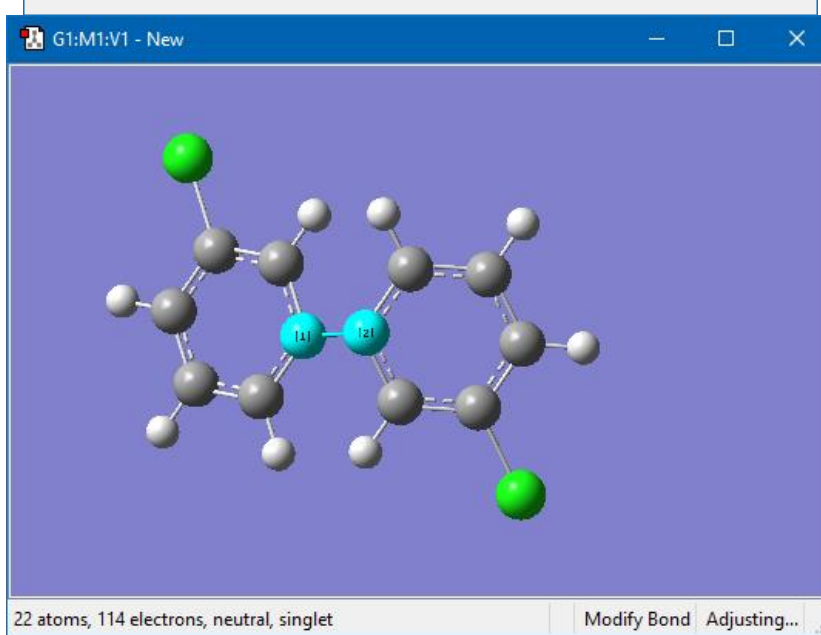
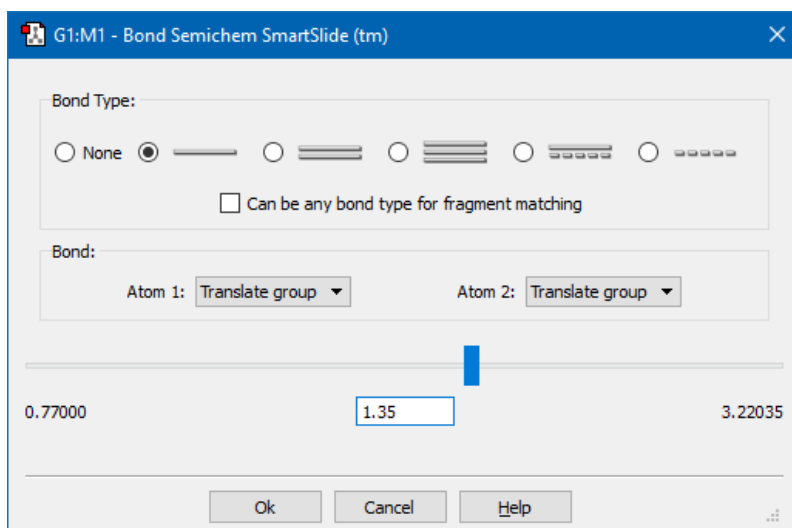
- Umieścimy oba pierścienie w takich pozycjach, że atomy węgla, które mają utworzyć wiązanie znajdują się blisko siebie.



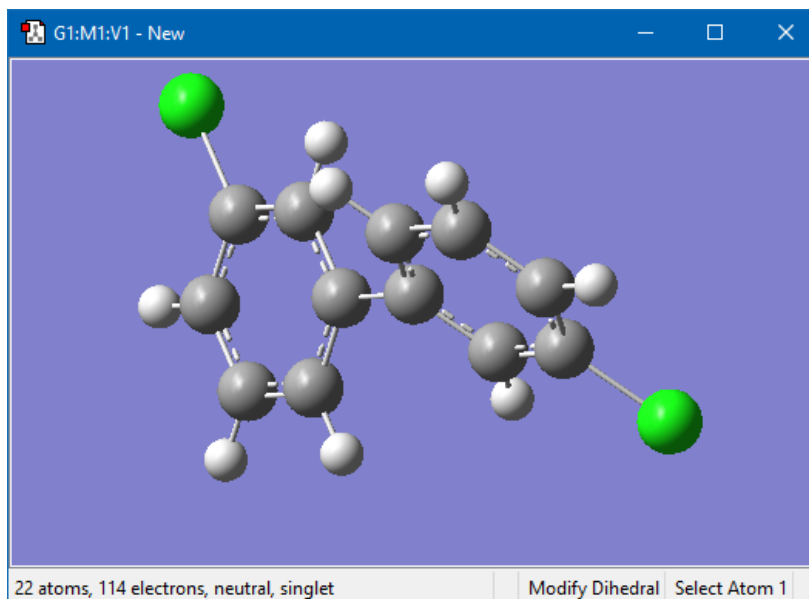
- Usuwamy dwa atomy wodoru (po jednym z każdego pierścienia) i pozostałe po nich wiązania w obszarze między pierścieniami.



- Tworzymy wiązanie pojedyncze między atomami węgla, ustawiając jego długość na $1,35 \text{ \AA}$ (patrz dwa pierwsze obrazki na następnej stronie).
- „Czyścimy” strukturę przy pomocy **Clean** kończąc w ten sposób budowę cząsteczki (patrz ostatni obrazek na następnej stronie).



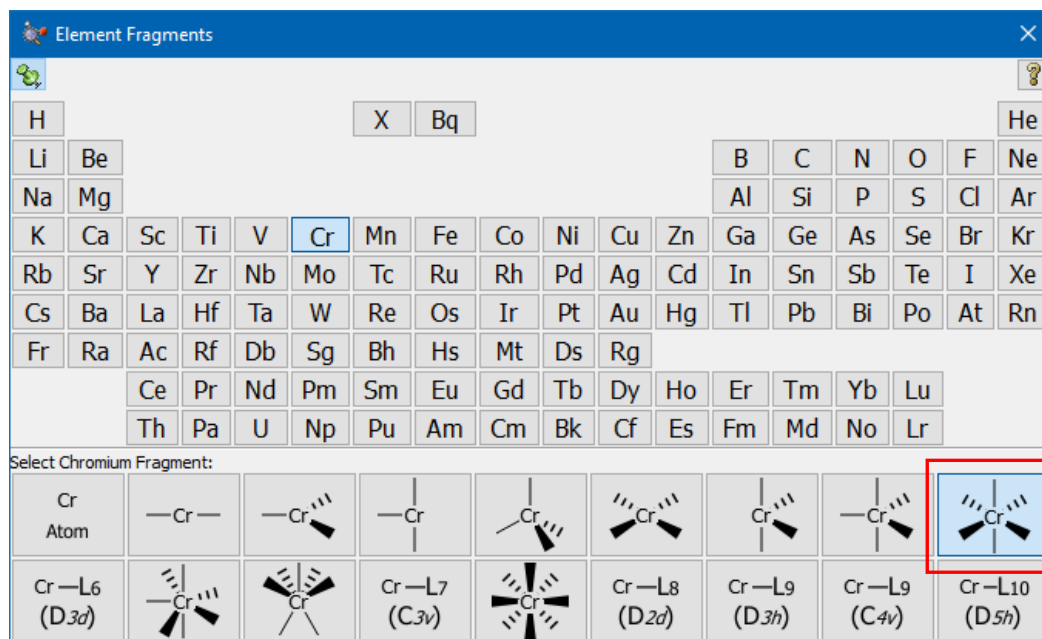
- Ponieważ w rzeczywistości cząsteczka nie jest płaska, zmienimy jeszcze kąt dwuścienny między płaszczyznami pierścieni na 45° (lub 135°).

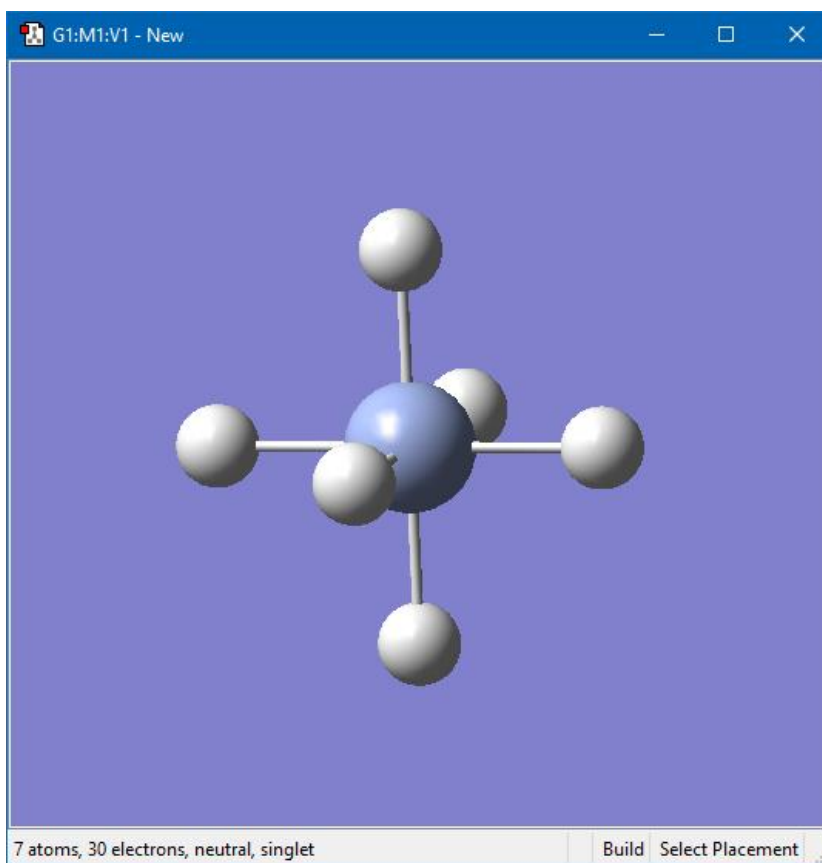


3.6 BUDOWA CZĄSTECZKI O OKREŚLONEJ SYMETRII

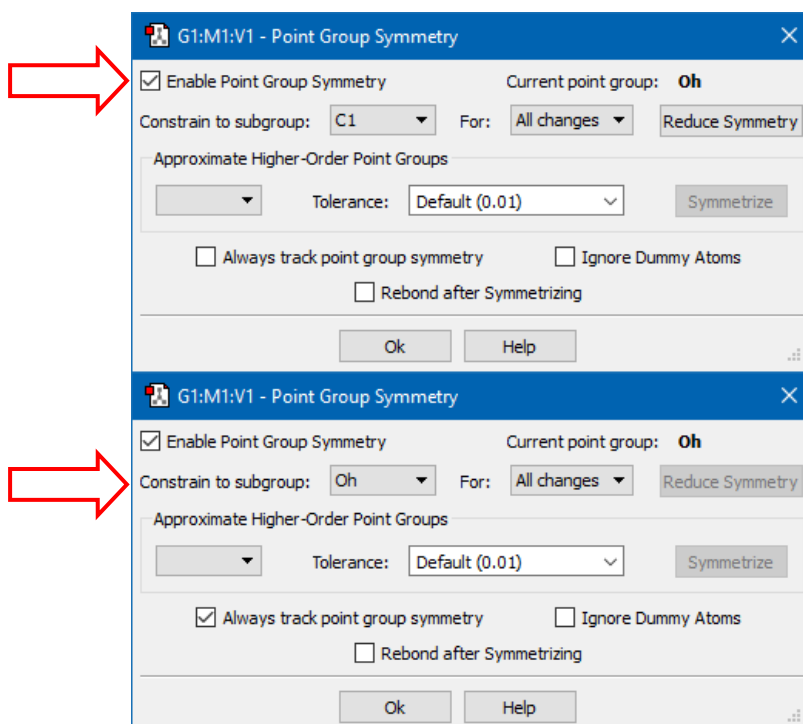
Zobaczymy jak wykorzystać symetrię cząsteczki w czasie budowy jej modelu, na przykładzie cząsteczki $\text{Cr}(\text{CO})_6$ o symetrii D_{4h} .

- Z tabeli pierwiastków wybieramy oktaedryczny (*octahedral*) atom **Cr**.

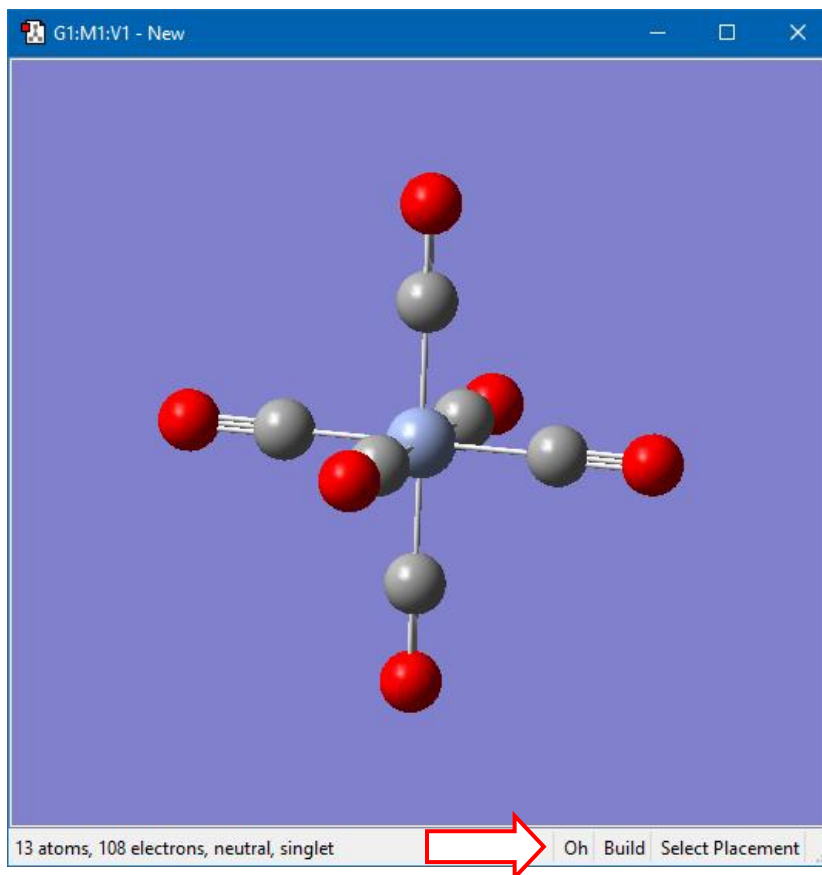




- Z menu **Tools** wybieramy **Point Group**.
- Po zaznaczeniu kratki **Enable Point Group Symmetry** widzimy, że aktualną grupą symetrii (**Current point group**) jest **Oh** (*octahedral*). Z listy **Constrain to subgroup** wybieramy zatem **Oh**. Zaznaczmy także kratkę **Always track point group symmetry**.



- Grupa punktowa wybranej symetrii wyświetla się teraz na pasku statusu, na dole okna widoku (**Oh**).
- Z *okna* podstawników (**R-Group Fragments**) wybieramy grupę karbonylową (*karbonyl ligand*) **HCO** i klikamy w jeden z atomów wodoru. Z powodu wymaganej symetrii podstawnik zostanie przyłączony automatycznie także do wszystkich pozostałych atomów wodoru w cząsteczce.

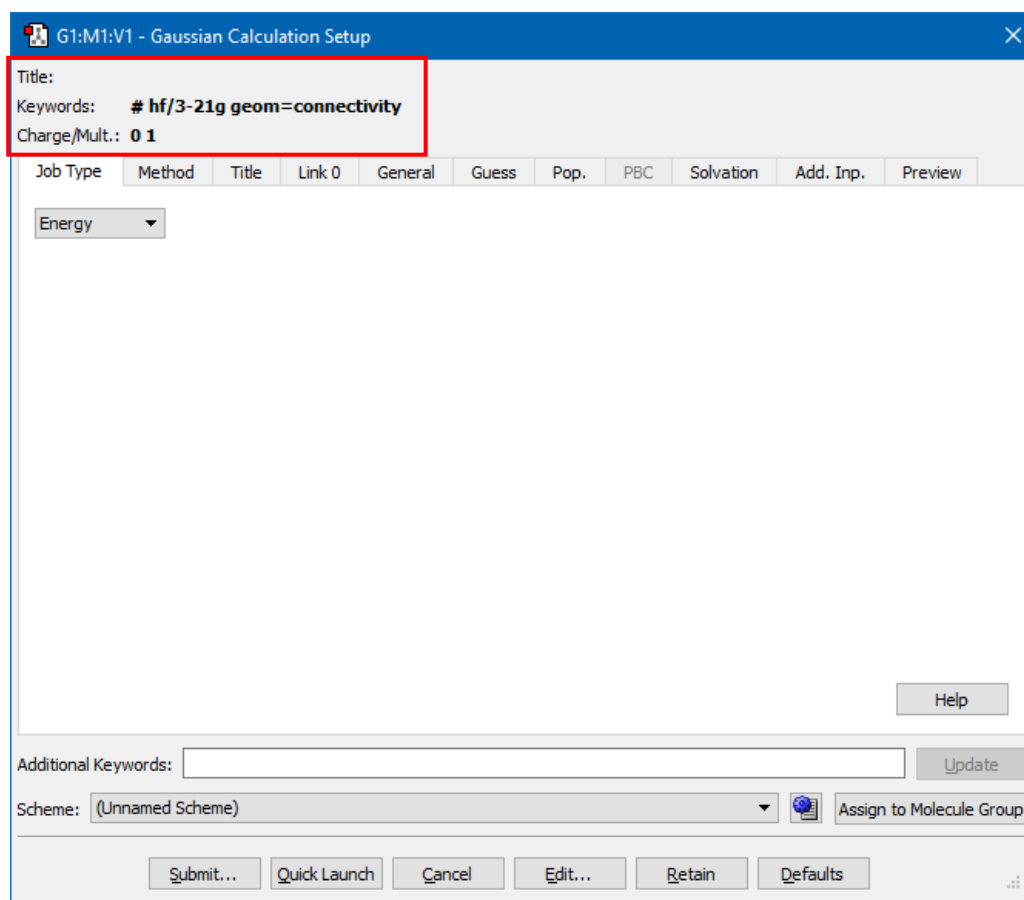


4 PRZYGOTOWANIE ZADANIA OBLICZENIOWEGO

4.1 USTAWIENIA PARAMETRÓW OBLICZEŃ

Po skonstruowaniu modelu cząsteczki w programie **GaussView 6**, a przed zapisaniem jej konfiguracji geometrycznej do pliku, powinniśmy ustawić parametry obliczeń. Jeśli tego nie zrobimy zapisane do pliku z danymi (**.gjf**) zostaną parametry domyślne (np. metoda i baza).

W tym celu wybieramy z menu **Calculate** pozycję **Gaussian Calculation Setup**, po czym pojawia się okno:



W oknie tym powinniśmy wybrać rodzaj zadania w zakładce **Job Type**, metodę i bazę w zakładce **Method** oraz wpisać opis zadania w zakładce **Title**. Pozostałe zakładki są opcjonalne i będą wykorzystywane tylko w niektórych przypadkach.

Na początku widzimy ustawienia domyślne programu **GaussView** w górnych wierszach okna:

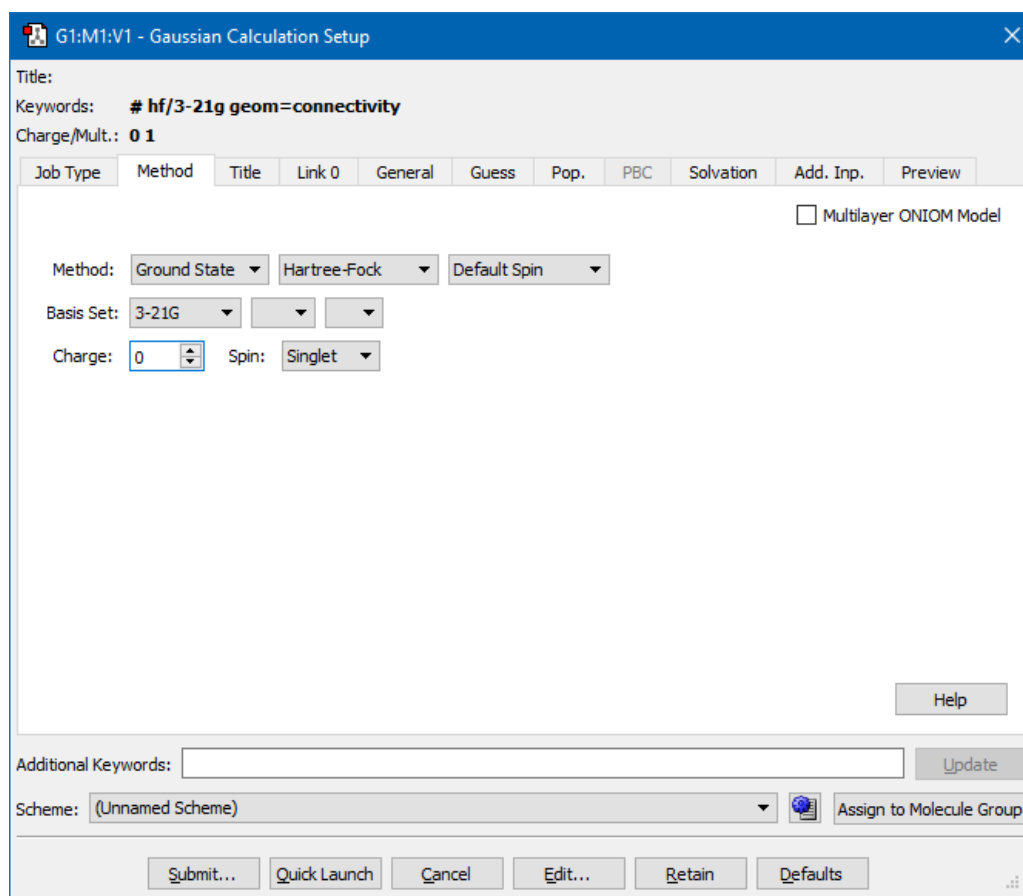
Title:
 Keywords: # hf/3-21g geom=connectivity
 Charge/Mult: 0 1

W czasie ustawiania własnych parametrów pozycje te będą się aktualizować, warto więc zawsze kontrolować pojawiające się tam wpisy.

Za pomocą programu **Gaussian 16** można wykonywać wiele typów obliczeń. Wyboru dokonujemy z listy rozwijanej w zakładce **Job Type**. Nas będą interesować zadania:

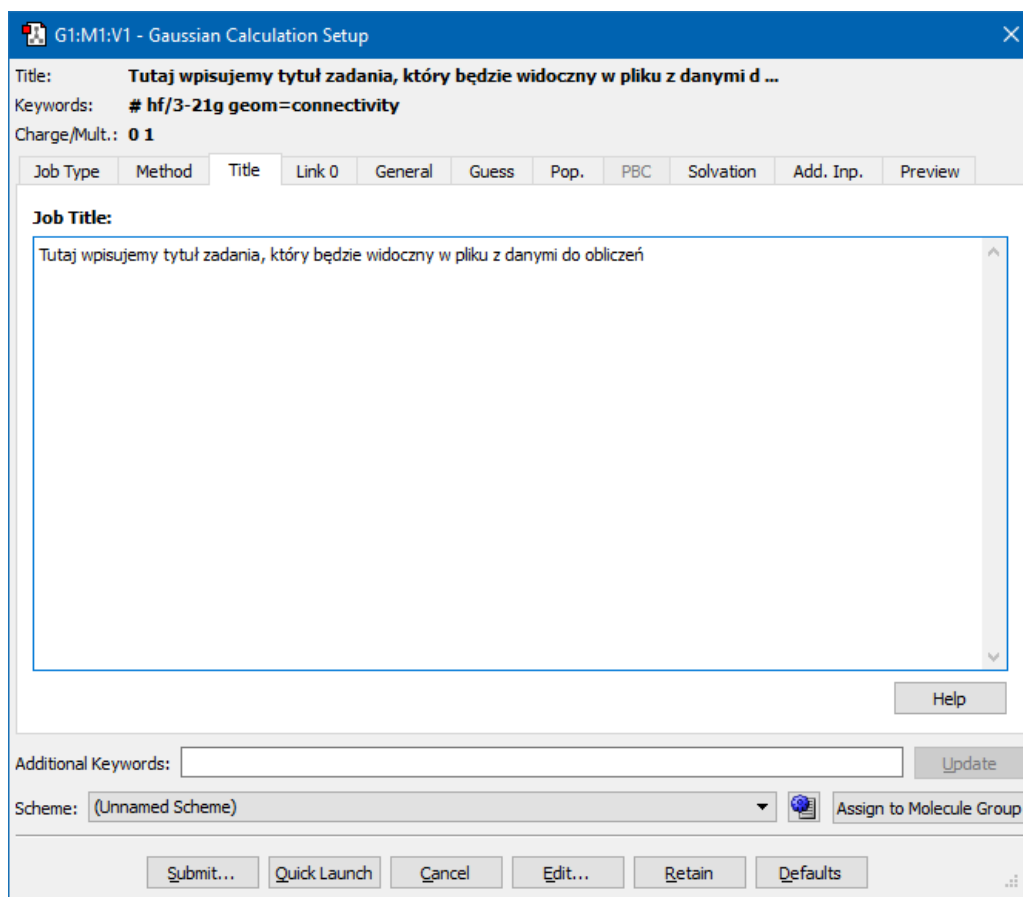
| | |
|--------------|---|
| Energy | Obliczanie energii całkowitej stanu podstawowego molekuly dla jej konkretnej geometrii (Single Point Energy). |
| Optimization | Optymalizacja geometrii cząsteczki. |
| Frequency | Obliczanie częstości drgań cząsteczki. |
| Opt +Freq | Obliczanie częstości drgań poprzedzone optymalizacją geometrii. |
| IRC | Wyznaczanie ścieżki reakcji. |
| Scan | Tworzenie wykresu energii potencjalnej w zależności od zmian geometrii molekuly. |
| NMR | Obliczanie widma NMR. |

W drugim kroku musimy wybrać metodę obliczeń. W ramach tego kursu najczęściej stosować będziemy metodę **Hartree-Focka** w stanie podstawowym i w różnych bazach (**Basis Set**), które będą podane w każdym zadaniu. Poniżej wybrana została baza **3-21G**.



Jeśli resztę opcji pozostawimy bez zmian (*tak jak na powyższym obrazku*), program sam określi domyślny spin, ładunek i najniższą multipletowość naszej molekuly. W razie potrzeby możemy zmienić wartość każdego z tych parametrów.

W zakładce **Title** wpisujemy tytuł zadania.



Podczas każdego obliczenia powstaje także binarny plik typu checkpoint (**.chk**) domyślnie zapisywany w folderze, w którym znajduje się plik danych (**.gjf**) lub w folderze o nazwie **Scratch** w katalogu **G16W**. W folderze **Scratch** tworzone są też pliki tymczasowe w trakcie obliczeń.

Położenie pliku (**.chk**) oraz inne parametry związane z obliczeniami i plikami zmienia się w zakładce **Link 0**. Zwykle nie ma potrzeby zmiany domyślnych ustawień w tej zakładce.

4.2 ZAPISYWANIE PLIKU Z DANymi DO OBLICZEŃ

Po skonstruowaniu cząsteczki i ustawieniu parametrów zadania obliczeniowego możemy zapisać plik projektu na dysku lub od razu przystąpić do obliczeń klikając przycisk **Submit** na dole okna (plik z danymi zostanie wtedy także zapisany).

Jeśli chcemy zapisać plik, z menu **File** wybieramy opcję **Save** i zapisujemy nasz plik wybierając typ pliku **Gaussian Input Files (.gjf)** (która jest domyślna). Podajemy nazwę pliku oraz

wybieramy lub tworzymy folder. Ponieważ program ma czasami problem z polskimi znakami diakrytycznymi w nazwach plików i folderów, nie należy ich używać. Najlepiej każde zadanie zapisywać w odrębnej lokalizacji.

W pracowniach komputerowych pliki zapisujemy wyłącznie w swoim folderze utworzonym w lokalizacji **C:\Obliczenia**. Nie wolno zapisywać plików na pulpicie, ani w folderze Dokumenty!

Jeżeli zaznaczona jest kratka **Write Cartesians** (tak jest domyślnie, patrz obrazek na następnej stronie), wówczas struktura cząsteczki zostanie zapisana we współrzędnych x, y, z (przydaje się to do niektórych ćwiczeń). W przeciwnym wypadku będą to współrzędne wewnętrzne.

Przykładowy plik (.gjf) we współrzędnych kartezjańskich:

```
%chk=C:\G16W\Zadania\formaldehyd\fa1.chk
# hf/3-21g geom=connectivity

formaldehyd

0 1
C      0.00000000  0.00000000 -0.56221066
H      0.00000000 -0.92444767 -1.10110537
H     -0.00000000  0.92444767 -1.10110537
O      0.00000000  0.00000000  0.69618930

1 2 1.0 3 1.0 4 2.0
2
3
4
```

oraz we współrzędnych wewnętrznych:

```
%chk=C:\G16W\Zadania\formaldehyd\fa-wewn.chk
# hf/3-21g geom=connectivity

formaldehyd - wspolzedne wewnetrzne

0 1
C
H      1      B1
H      1      B2  2      A1
O      1      B3  3      A2  2      D1  0

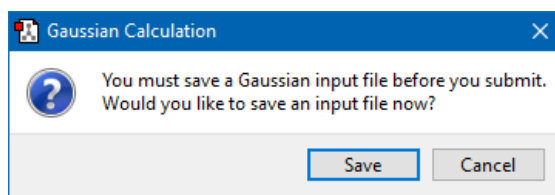
B1      1.07000000
B2      1.07000000
B3      1.25840000
A1     119.88652694
A2     119.88652694
D1     180.00000000

1 2 1.0 3 1.0 4 2.0
2
3
4
```

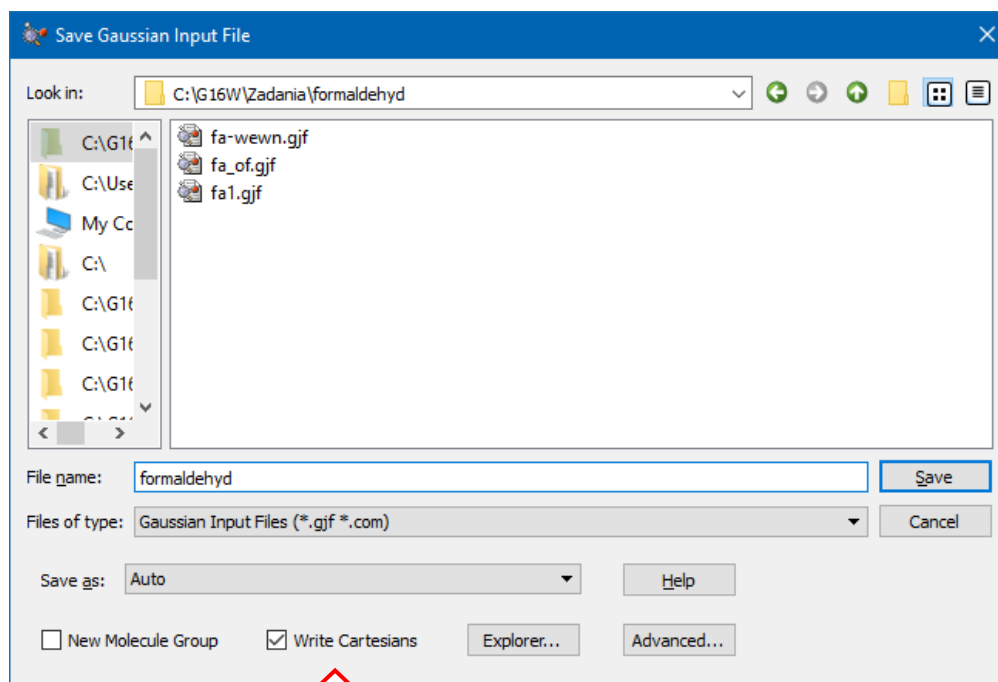
5 PRZYKŁADOWE OBLICZENIA

Obliczymy energię całkowitą molekuly formaldehydu o określonej geometrii (*Single Point Energy*).

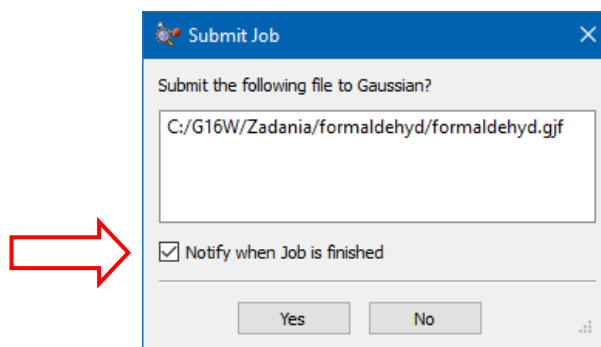
- Uruchamiamy program **GaussView 6** i budujemy model cząsteczki HCHO (*patrz rozdział 3.1*)
- Z menu **Calculate** wybieramy opcję **Gaussian Calculation Setup**. Otworzy się okno.
- Jako **Job Type** ustalamy **Energy**.
- Jako metodę wybieramy **Hartree-Fock**. Baza to **3-21G**. Pozostałe ustawienia pozostają niezmienione.
- W polu zakładki **Title** wpisujemy *Formaldehyd*
- Parametry obliczeń zostały określone. Możemy teraz uruchomić zadanie obliczeniowe. W tym celu naciskamy przycisk **Submit** na dole okna. Program **GaussView** reaguje żądaniem zapisania pliku wejściowego przed przekazaniem go do obliczeń.



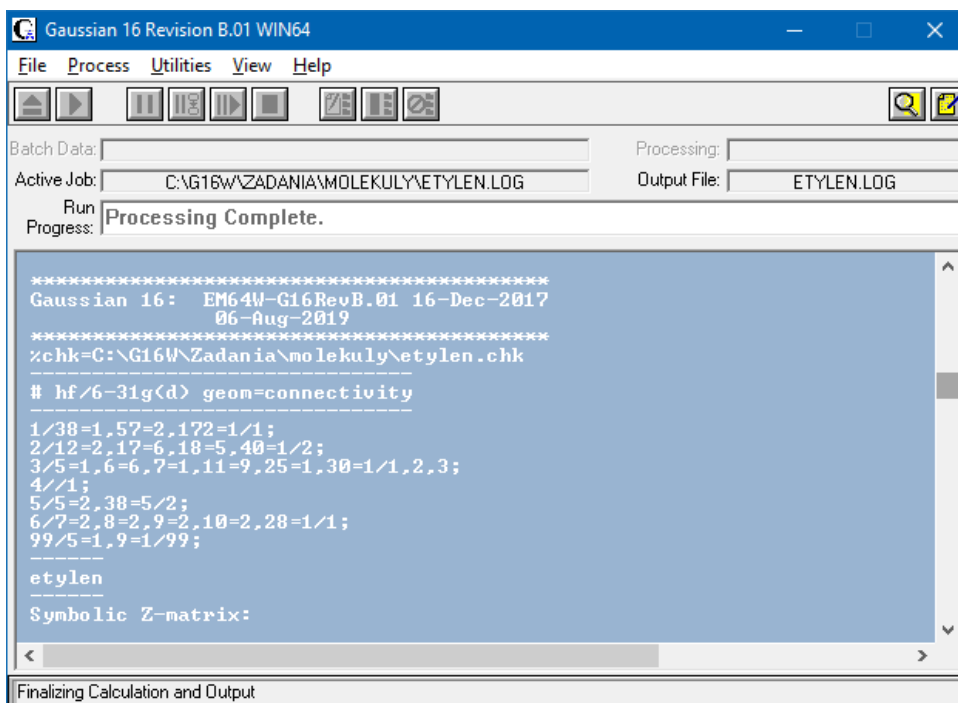
- Naciskamy **Save** i w kolejnym oknie wybieramy folder i wpisujemy nazwę pliku:



- Najlepiej utworzyć nowy folder do każdego zadania. Ponieważ **Gaussian 16** ma problem z obsługą niektórych polskich znaków diakrytycznych nie należy ich używać w nazwach plików i folderów. Wszystkie obliczenia najlepiej przeprowadzać w folderze o niebyt długiej nazwie, umieszczonym bezpośrednio na dysku (np. dysku C:), a nie w jakiejś lokalizacji w profilu użytkownika, np. *Dokumenty* albo *Pulpit*. Dlatego na komputerach w pracowni utworzono folder **C:\Obliczenia**, w którym tworzymy własne foldery, a w nich podfoldery na konkretne zadania.
- Po zapisaniu pliku z danymi wejściowymi pojawia się okno, w którym potwierdzamy rozpoczęcie obliczeń. Domyślnie otrzymamy komunikat po ich zakończeniu.



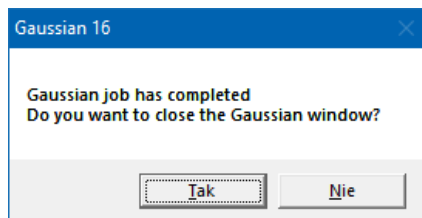
- Akceptujemy to za pomocą przycisku **Yes**.
- Obliczenia się rozpoczynają. Program **Gaussian 16** uruchamia się w nowym oknie:



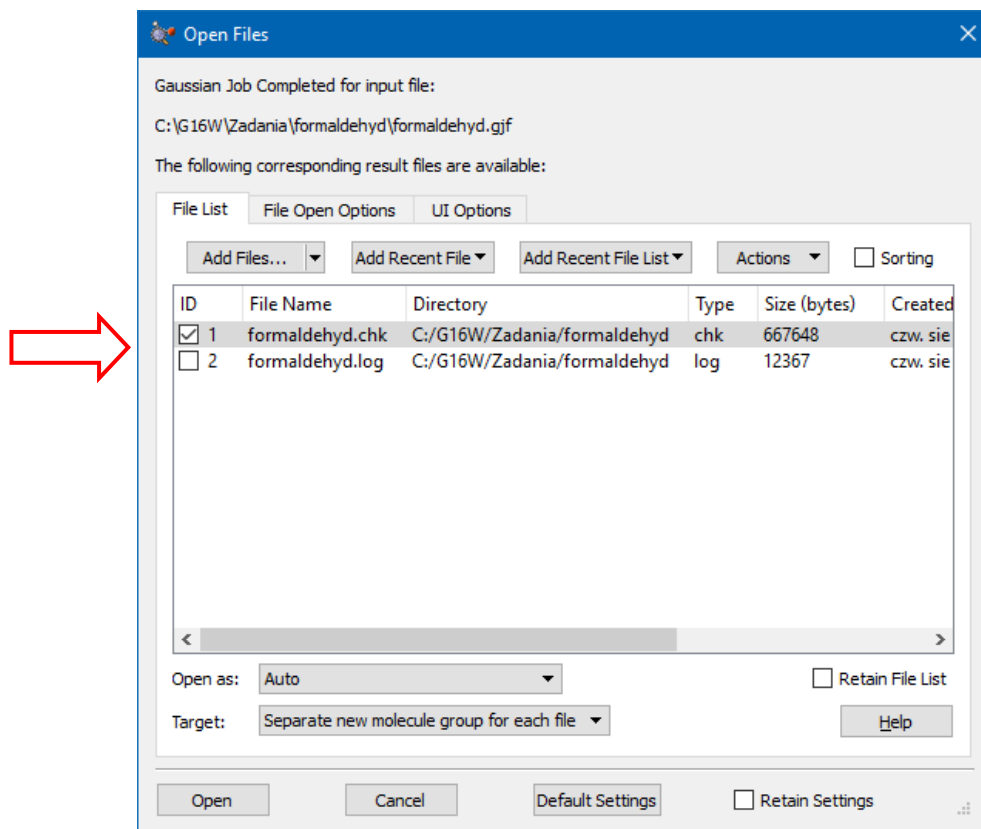
- W czasie obliczeń program zapisuje rezultaty w plikach (**.log**) oraz (**.chk**), o tej samej nazwie, jaką ma plik wejściowy (**.gjf**) i w tym samym folderze. Plik końcowy będzie miał zatem nazwę **formaldehyd.log** (lub **formaldehyd.out**, jeśli obliczenia wykonamy

bezpośrednio w Gaussianie, a nie za pośrednictwem GaussView). Równie ważnym plikiem wynikowym będzie **formaldehyd.chk**. Zapisany on zostanie w tym samym folderze lub w folderze roboczym *C:\G16W\Scratch*, w zależności od szczegółów konfiguracji zadania.

- Po zakończeniu obliczeń zobaczymy komunikat:

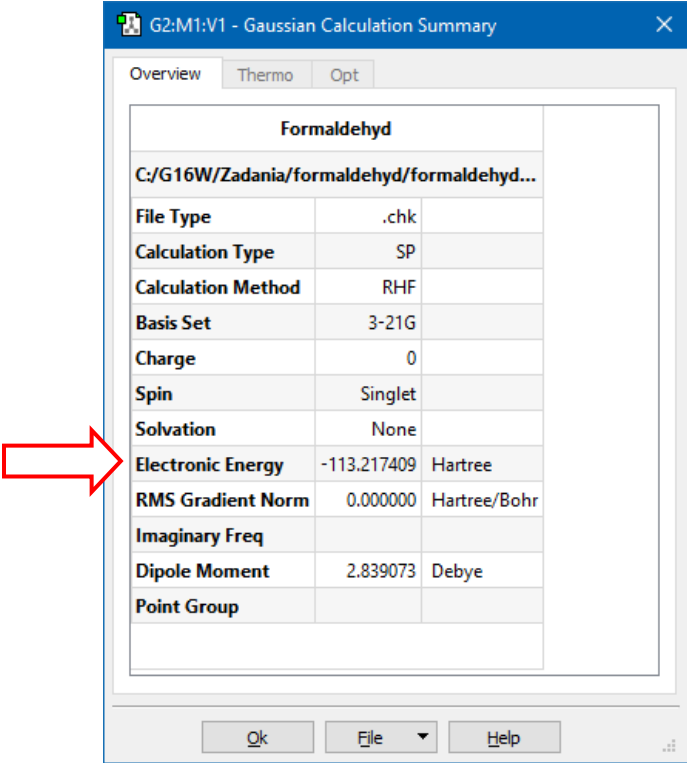


- Odpowiadamy **Tak**. Program **Gaussian** zamyka się, a **GaussView** ponownie melduje o zakończeniu pracy i pyta, czy chcemy otworzyć pliki z wynikami.



- Mamy do wyboru otwarcie pliku (**.chk**), pliku (**.log**) lub obu z nich. Wybór zależy od potrzeb, ponieważ każdy z nich zawiera nieco inne dane. W tej wersji programu prawie zawsze otwierać możemy plik *checkpoint*, który jest wyborem domyślnym. Plik (**.log**) jest plikiem tekstowym i doskonale nadaje się do przeglądania w dowolnym edytorze tekstu (np. *Notatniku*), w celu prześledzenia szczegółów obliczeń, zwłaszcza jeśli zakończyły się błędem. Niektóre informacje można odczytać tylko z tego pliku.
- Kliknijmy przycisk **Open** na dole okna, akceptując (domyślne) otwarcie pliku **formaldehyd.chk**.

- Otworzy się nowe okno widoku z molekułą, której geometria została utworzona na podstawie obliczeń. W naszym wypadku geometria nie uległa zmianie, ponieważ nie prowadziliśmy żadnej jej optymalizacji, a jedynie obliczyliśmy energię zbudowanej cząsteczki.
- Obliczoną wartość energii można teraz wyświetlić wybierając w menu **Results** pozycję **Summary**. Widzimy, że obliczona metodą **RHF** (*Restricted Hartree-Fock*) w bazie **3-21G** energia jest równa **-113,217409 Hartree**. Odczytać możemy także typ obliczeń (**SP** – Single Point) oraz moment dipolowy (**2,84 D**). Otrzymana wartość energii zależy od wyjściowej geometrii cząsteczki, więc może nieco różnić się od tej podanej powyżej, ponieważ inne mogły być długości wiązań lub kąty.



G2:M1:V1 - Gaussian Calculation Summary

Overview Thermo Opt

Formaldehyd

C:/G16W/Zadania/formaldehyd/formaldehyd...

| | | |
|--------------------------|--------------------|--------------|
| File Type | .chk | |
| Calculation Type | SP | |
| Calculation Method | RHF | |
| Basis Set | 3-21G | |
| Charge | 0 | |
| Spin | Singlet | |
| Solvation | None | |
| Electronic Energy | -113.217409 | Hartree |
| RMS Gradient Norm | 0.000000 | Hartree/Bohr |
| Imaginary Freq | | |
| Dipole Moment | 2.839073 | Debye |
| Point Group | | |

Ok File Help

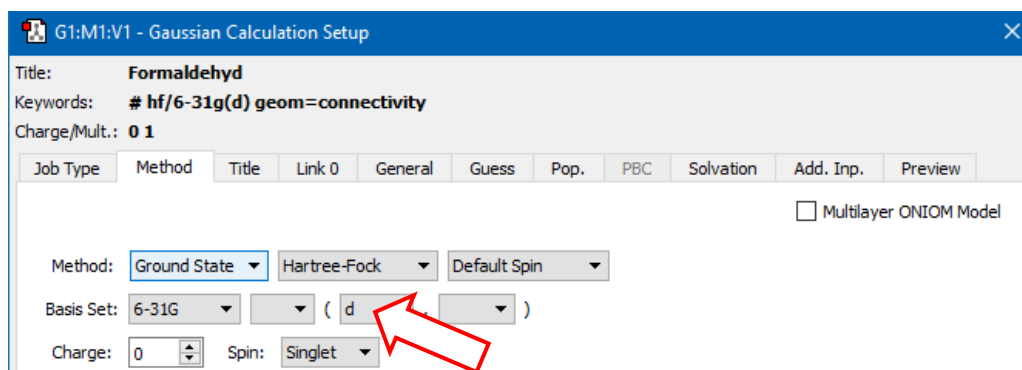
- Ograniczona (*Restricted*) metoda Hartree-Focka jest zawsze stosowana do układów zamkniętopowłokowych i o tym, czy wybrać ją, czy też metodę nieograniczoną (*Unrestricted*) decyduje program **GaussView**. Użytkownik może to oczywiście zmienić. Wartość energii podano tutaj w jednostkach atomowych (**Hartree**). Warto wiedzieć, że:

$$1 \text{ Hartree} = 4,35983 \cdot 10^{-18} \text{ J} = 27,212 \text{ eV} = 6,277 \cdot 10^2 \text{ kcal/mol} = 2,19475 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-1}$$

- Powtórzmy teraz obliczenia, ale dla większej bazy **6-31G**. Najprościej zrobić to klikając w okno projektu **formaldehyd.gjf** z poprzedniego punktu i zmienić bazę w oknie **Calculate/Gaussian Calculation Setup**, a następnie uruchomić kolejne obliczenia (**Submit**) zapisując plik z danymi pod nową nazwą **formadehyd2.gjf**. Otrzymamy inną

wartość energii równą **-113,804679 Hartree**. Widzimy, że nowy wynik jest „lepszy” (energia stanu podstawowego jest niższa).

- Kolejną poprawę uzyskamy po dołączeniu do bazy **6-31G** orbitali typu **d**.



- Teraz energia wynosi **-113,857033 Hartree**, czyli jeszcze mniej.

Widać, że wynik obliczeń poprawia się w miarę wzrostu wielkości bazy funkcji. Będzie o tym jeszcze mowa w rozdziale 7.2.

Warto obejrzeć plik wynikowy w Notatniku. Otwórzmy w eksploratorze plików nasz folder obliczeniowy, kliknijmy prawym klawiszem myszy w plik **formaldehyd.log** i wybierzmy **Otwórz za pomocą – Notatnik**.

```

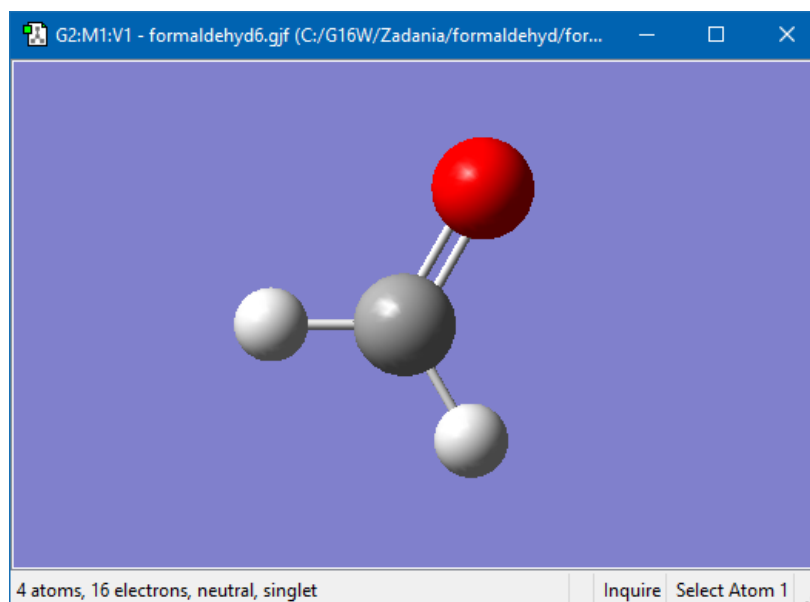
Plik  Edycja  Format  Widok  Pomoc
Symmetry A2  KE= 2.385872314671D-35
Symmetry B1  KE= 3.614927743436D+00
Symmetry B2  KE= 6.818374655813D+00
1|1|UNPC-DEL216|SP|RAPFD|6-311+G(2d,p)|C1H201|WLODY|23-Jul-2019|0||# a
pfd/6-311+g(2d,p) geom=connectivity||formaldehyd||0,1|C,0,0.,0.,-0.562
21066|H,0,0.,-0.92444767,-1.10110537|H,0,0.,0.92444767,-1.10110537|0,0
,0.,0.,0.6961893||Version=EM64W-G16RevB.01|State=1-A1|HF=-114.4376649|
RMSD=2.693e-009|Dipole=0.,0.,-1.0653937|Quadrupole=-0.0285648,0.222986
8,-0.1944219,0.,0.,0.|PG=C02V [C2(C101),SGV(H2)]||@

ON A CLEAR DISK YOU CAN SEEK FOREVER.
Job cpu time:      0 days  0 hours  0 minutes  8.0 seconds.
Elapsed time:     0 days  0 hours  0 minutes  6.3 seconds.
File lengths (MBytes):  RWF=      6 Int=      0 D2E=      0 Chk=      1 S
Normal termination of Gaussian 16 at Tue Jul 23 15:20:36 2019.
  
```

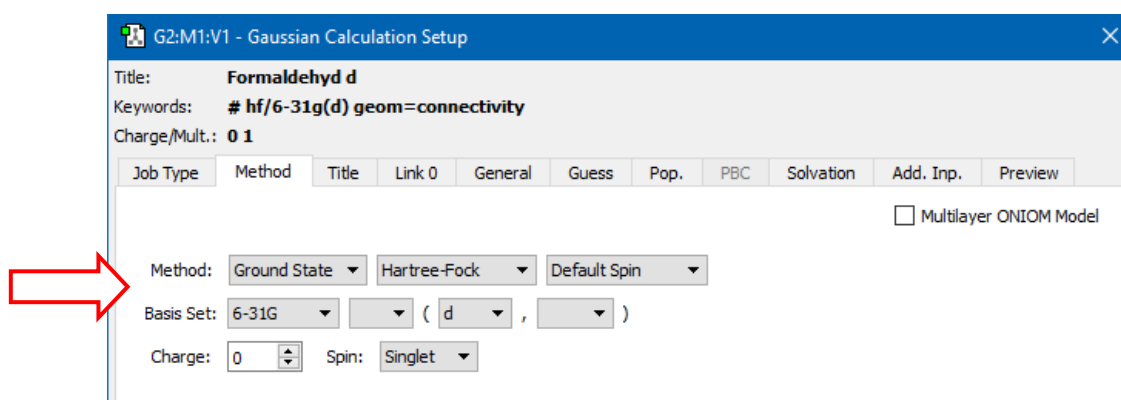
Przewijając plik łatwo znajdziemy informacje o danych do obliczeń. Na obrazku powyżej widzimy końcową część pliku, gdzie w gąszczu wielu liczb ukryta jest obliczona wartość energii. Energia jest jeszcze niższa niż poprzednio, ponieważ obliczenia przeprowadzono inną metodą i w jeszcze większej bazie.

6 OBRAZOWANIE ORBITALI MOLEKULARNYCH, GĘSTOŚCI ELEKTRONOWYCH I POTENCJAŁÓW ELEKTROSTATYCZNYCH MOLEKUŁ

Wizualizację przestrzenną wyników obliczeń prześledzimy na przykładzie cząsteczki formaldehydu. Otwórzmy w programie **GaussView** utworzony wcześniej plik **formaldehyd.gif** lub zbudujmy model cząsteczki od nowa.



Wykonajmy obliczenia energii metodą **Hartree-Focka** w bazie **6-31G(d)**:



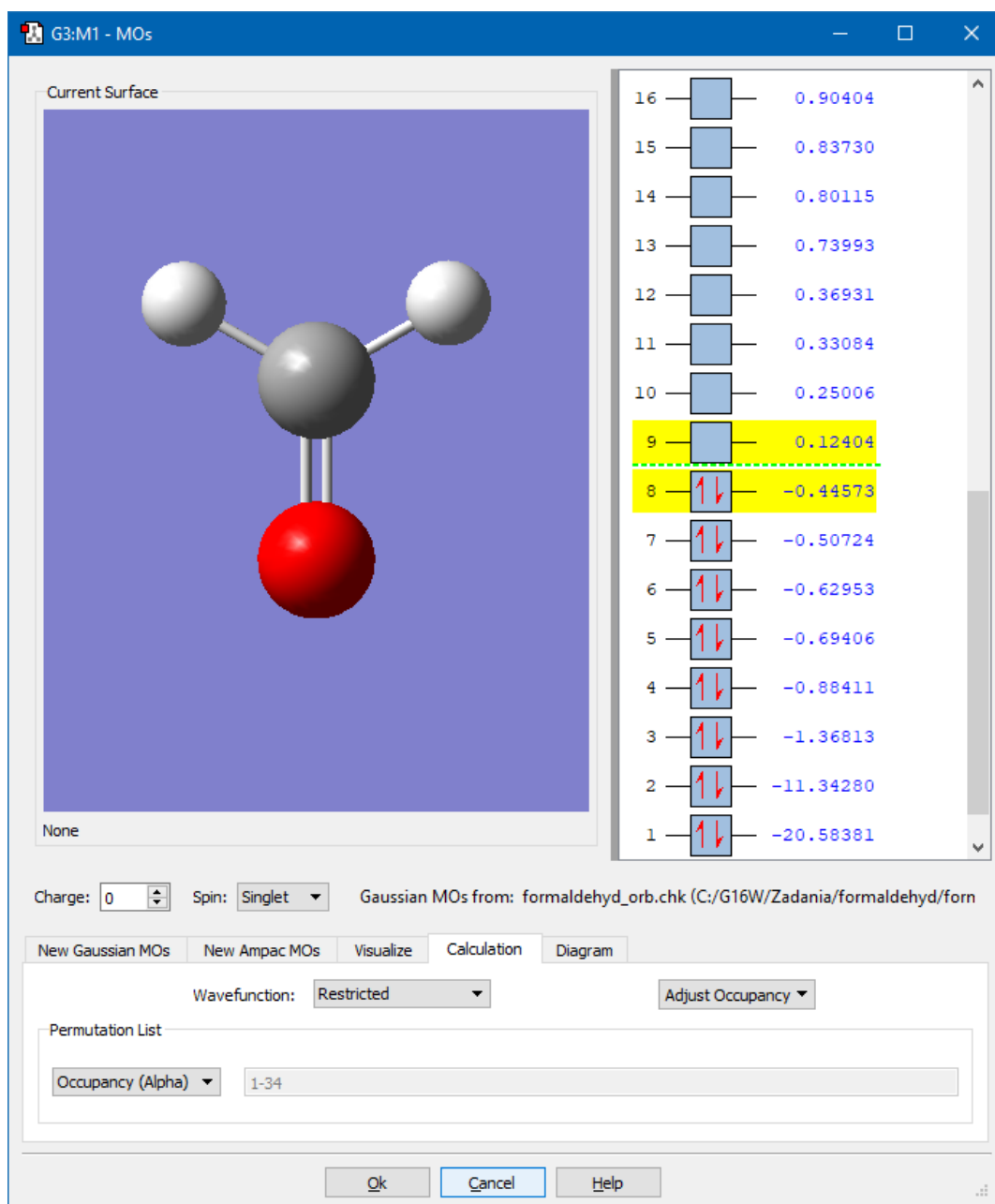
Po zakończeniu obliczeń otworzymy plik **formaldehyd.chk**, czyli plik typu *checkpoint* (binarny plik, który zawiera wyniki konieczne do stworzenia graficznych przedstawień różnych wielkości charakteryzujących molekułę).

6.1 ORBITALE MOLEKULARNE

Po wczytaniu pliku obejrzymy najpierw orbitale molekularne. Możemy to zrobić na dwa sposoby.

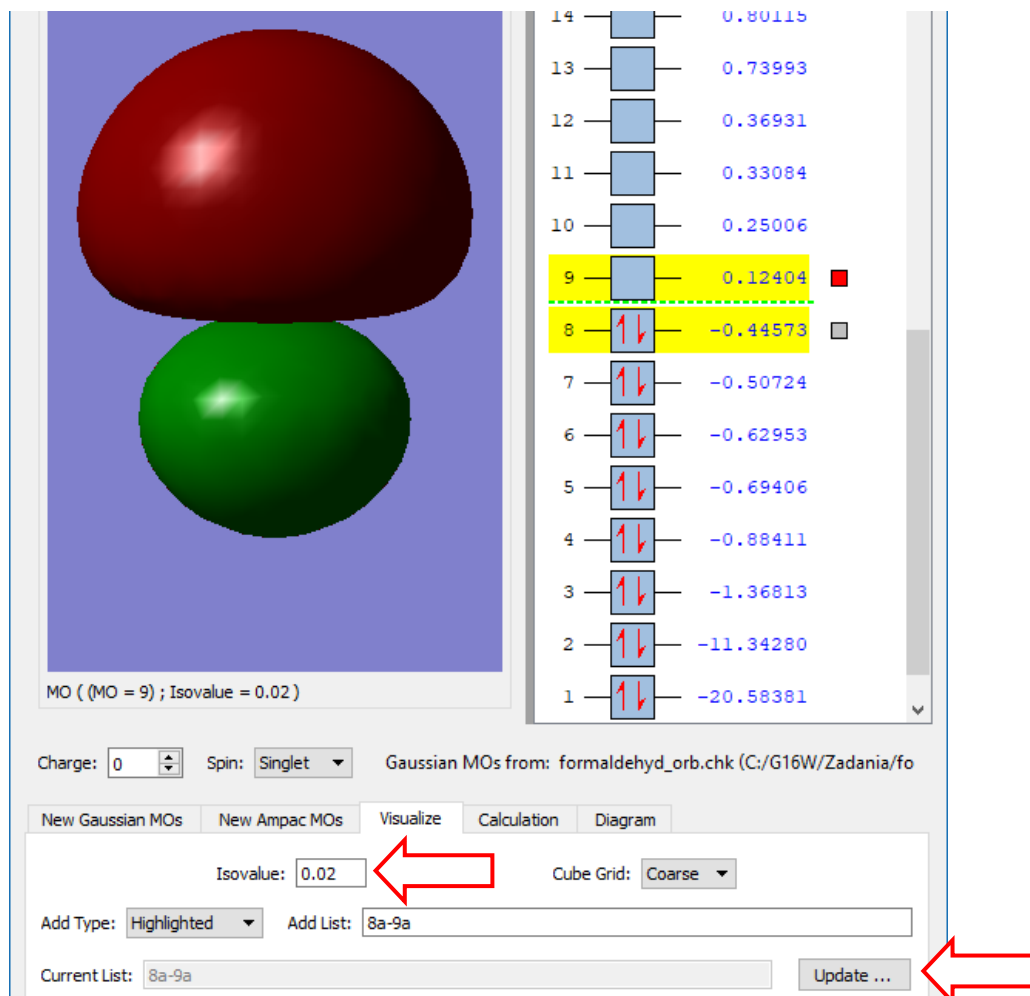
6.1.1 EDYTOR ORBITALI CZĄSTECZKOWYCH

Okno edytora pojawi się po wybraniu pozycji **MOs** z menu **Tools** lub po kliknięciu w ikonę (**MO Editor**), na końcu pierwszego paska narzędzi. Otworzy się okno, w którym zobaczymy model naszej cząsteczki oraz schematyczne przedstawienie obsadzenia orbitali molekularnych przez elektrony. Obok widać także energie odpowiadające poszczególnym orbitalom.



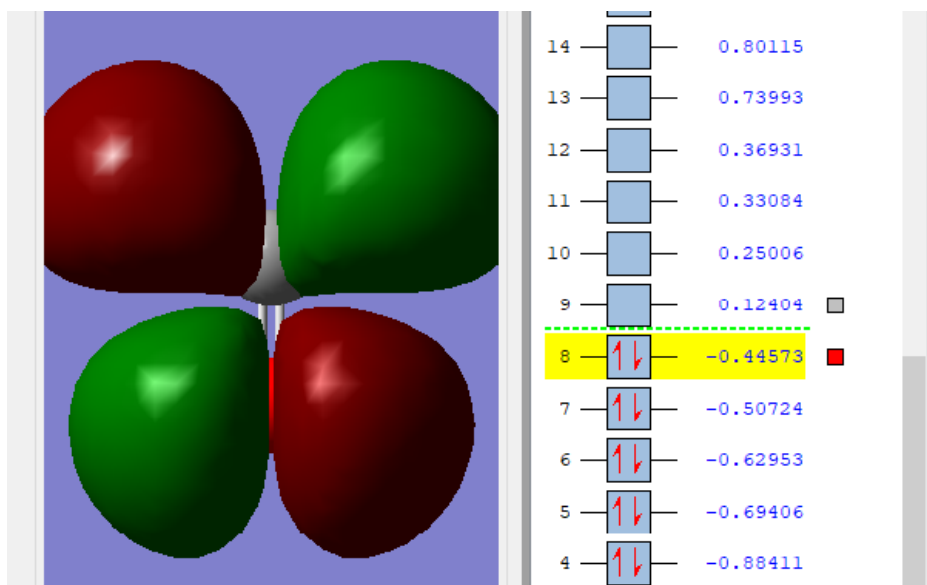
Na żółto podświetlone są orbitale **(8) HOMO** – ostatni zajęty i **(9) LUMO** – pierwszy niezajęty.

Żeby zobaczyć kształt wybranych orbitali należy teraz kliknąć przycisk **Update** na dole okna w zakładce **Visualize** (patrz obrazek na następnej stronie).

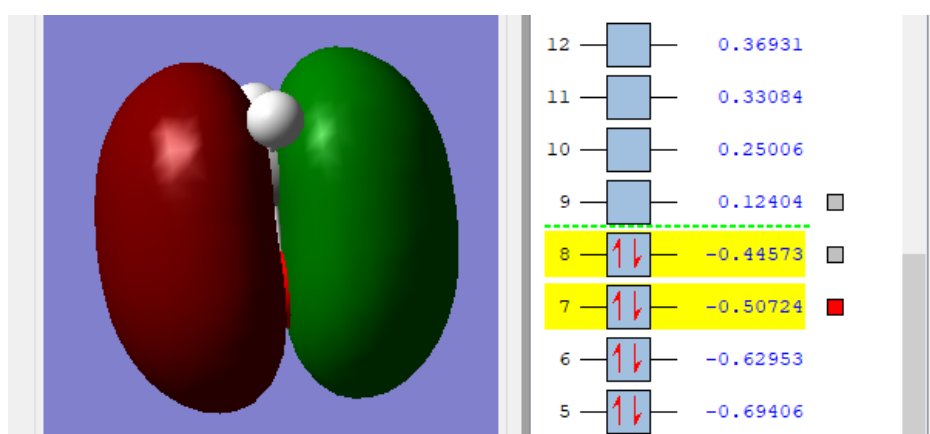


W oknie pojawiły się nowe elementy. Po pierwsze dowiadujemy się, że **Isovalue** jest równa **0,02**. Program **GaussView** przedstawia orbitale molekularne, jak również inne wielkości (np. gęstość elektronową oraz potencjał elektrostatyczny molekule) w postaci warstwicy, czyli powierzchni, których punktom odpowiada ta sama, zadana wartość jakiejś funkcji trzech zmiennych. W tym przypadku przyjęto domyślnie, że ta wartość (*isovalue*) jest równa 0,02. Widzimy także, że pozycja **Cube Grid** ustawiona jest na **Coarse**. Co to znaczy? **GaussView** oblicza trójwymiarową siatkę wartości danej wielkości, zwaną *Cubes*, czyli sześciiany, gdyż w narożnikach tych sześciątów program dokonuje obliczeń. *Grid* w tym znaczeniu jest informacją o gęstości tej siatki i jeśli przyjmujemy **Coarse**, godzimy się na to, że jest dosyć rzadka. Jednak wybranie opcji **Medium** lub **Fine**, wiąże się ze znacznym wydłużeniem czasu obliczeń, a nam tak duża dokładność nie jest zwykle potrzebna.

Na obrazku powyżej widać, że wyświetlony jest orbital (9) – widzimy obok niego czerwony kwadrat. Obok orbitalu (8) także znajduje się mały szary kwadracik, czyli także ten orbital został już policzony. Wystarczy zatem kliknąć w ten kwadrat, aby obejrzeć orbital (8).

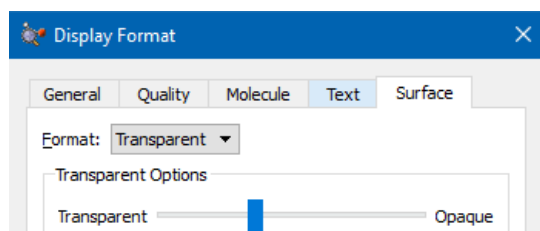


Aby obejrzeć inne orbitale musimy je podświetlić, kliknąć na przycisk **Update** i poczekać, aż program je obliczy oraz wykreśli. Poniżej widzimy orbital (7), który został obrócony o 90° lewo. Orbitale możemy przesuwać, obracać, powiększać i pomniejszać w taki sam sposób jak modele cząsteczek w oknie widoku.



Pod prawym klawiszem myszy znajduje się menu kontekstowe. Wybierzmy z niego **View – Display Format** i w nowo otwartym oknie zakładkę **Surface**.

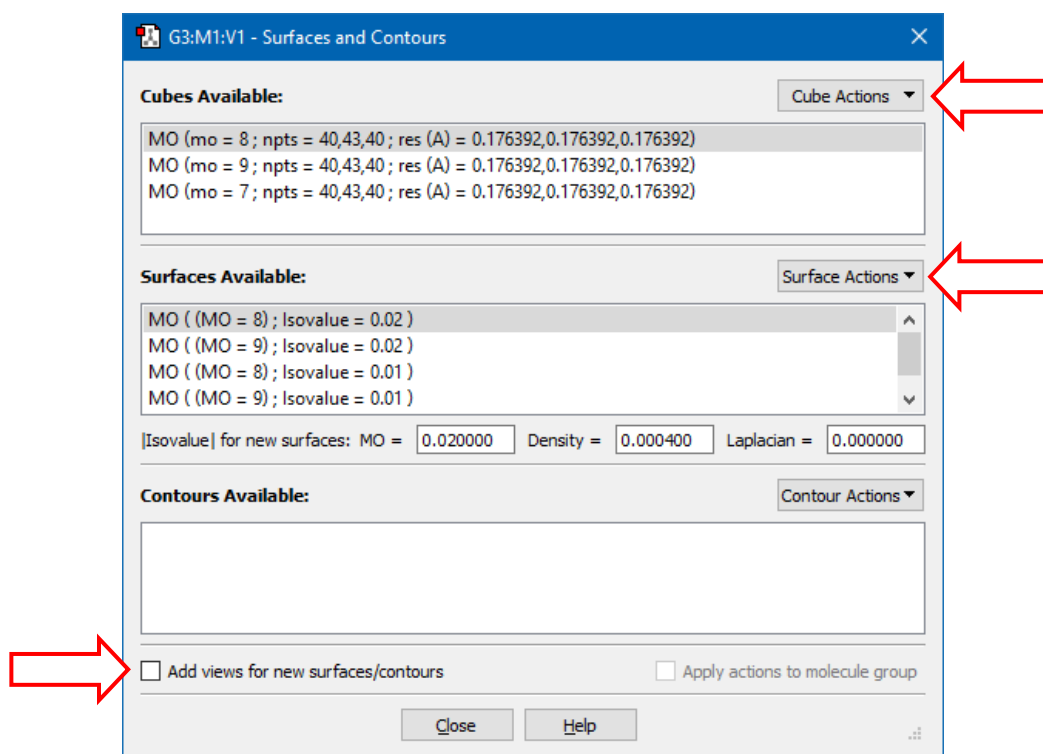
Zmieńmy tam **Format** z **Solid** na **Mesh**, a następnie na **Transparent** i zobaczymy jak wyglądają teraz rysunki orbitalu. W tym drugim wypadku możemy suwakiem zmienić przezroczystość.



W ramach ćwiczeń sprawdzimy teraz, jak wyglądają inne orbitale i jak zmiana **Izovalue** wpływa na ich wygląd. Można także sprawdzić, czy wybór innego **Cube Grid** w znaczący sposób zwiększy czas obliczeń.

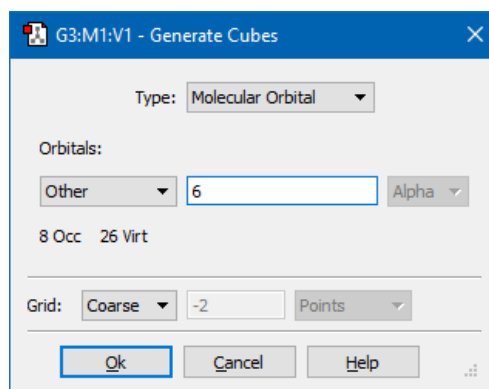
6.1.2 POWIERZCHNIE I KONTURY

Drugim sposobem wyświetlenia orbitali atomowych lub cząsteczkowych jest wykorzystanie okna **Surfaces/Contours** z menu **Results**.



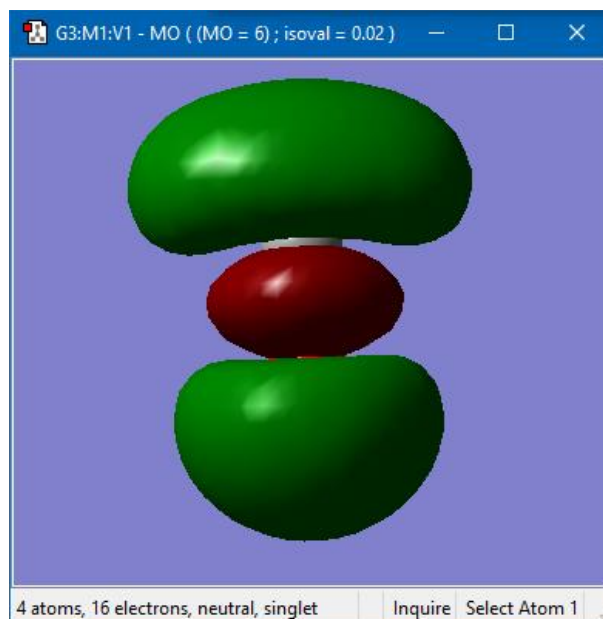
Ponieważ wyświetlaliśmy już orbitale w oknie edytora MO, widzimy je teraz w oknie **Cubes Available**. W przeciwnym wypadku lista byłaby pusta. W obu wypadkach dodajmy do niej nowy orbital w ten sam sposób.

W tym celu klikamy w listę rozwijaną **Cube Actions** po prawej stronie okna i tam **New Cube**. Ponieważ orbitale HOMO i LUMO mamy już na liście, wybieramy pozycję **Other** i orbital (6).



Po chwili orbital zostanie dodany do listy. Możemy go teraz podświetlić w oknie **Cubes Available** i wybrać z listy rozwijanej **Surface Action** pozycję **New Surface**.

Orbital (6) pojawi się bezpośrednio w oknie widoku naszego projektu.



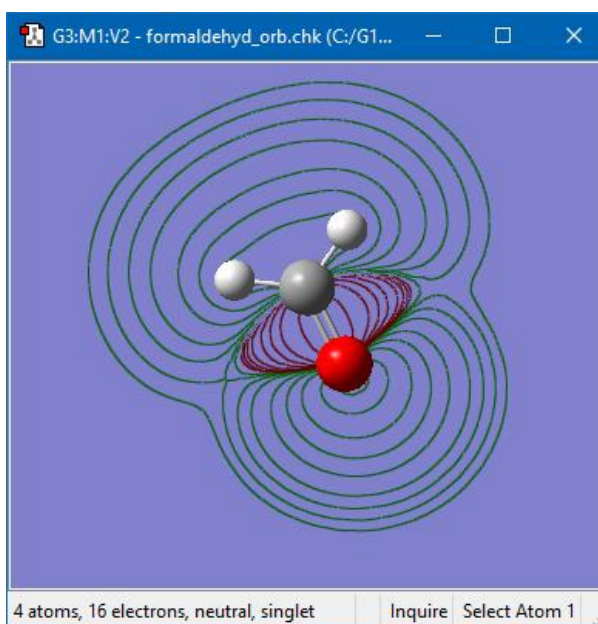
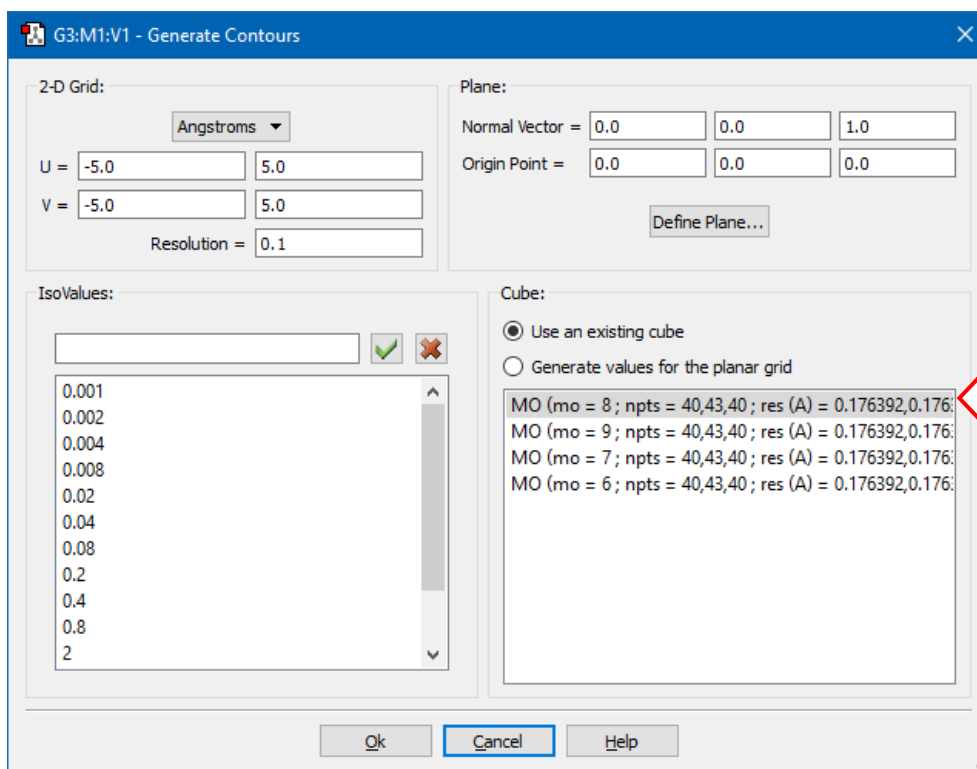
Możemy nim teraz manipulować w identyczny sposób jak w oknie edytora MO.

Chcąc wyświetlić każdy z orbitali w nowym oknie, zaznaczmy kratkę **Add views for new surfaces/contours** na dole okna konturów. Podświetlając kolejne orbitale na liście **Cubes Available** i wybierając z listy rozwijanej **Surface Action** pozycję **New Surface** można tworzyć obrazy tych orbitali w nowych oknach widoku.

Każdy z nich można zapisać na dysku w jakości nadającej się do publikacji, w różnych formatach plików graficznych, wybierając **File/Save Image**. Zapiszmy obraz orbitalu (6) na dysku w popularnym formacie (.tif).

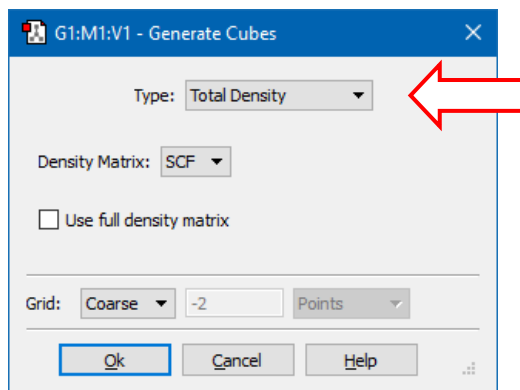
Korzystając z okna **Surfaces/Contours** można także wyświetlić kontur orbitalu na wybranej płaszczyźnie. W tym celu wybieramy trzecią listę rozwijaną **Contour Actions** i stamtąd **New Contour** (obrazek na następnej stronie). Na liście **Cube** po prawej stronie podświetlamy wybrany orbital i klikamy **OK**.

Poniżej widzimy obraz konturu orbitalu (6) w płaszczyźnie cząsteczki. Płaszczyznę możemy zmienić klikając przycisk **Define Plane** w tym samym oknie i wybierając pozycję **Three Points** z listy rozwijanej **Method**, a potem wpisując numery atomów odpowiadające współrzędnym trzech punktów tworzących tę płaszczyznę. Wpisz np. w kolejne pola numery 2, 1, 4 i zobacz utworzoną w ten sposób nową płaszczyznę oraz odpowiadający jej kontur.

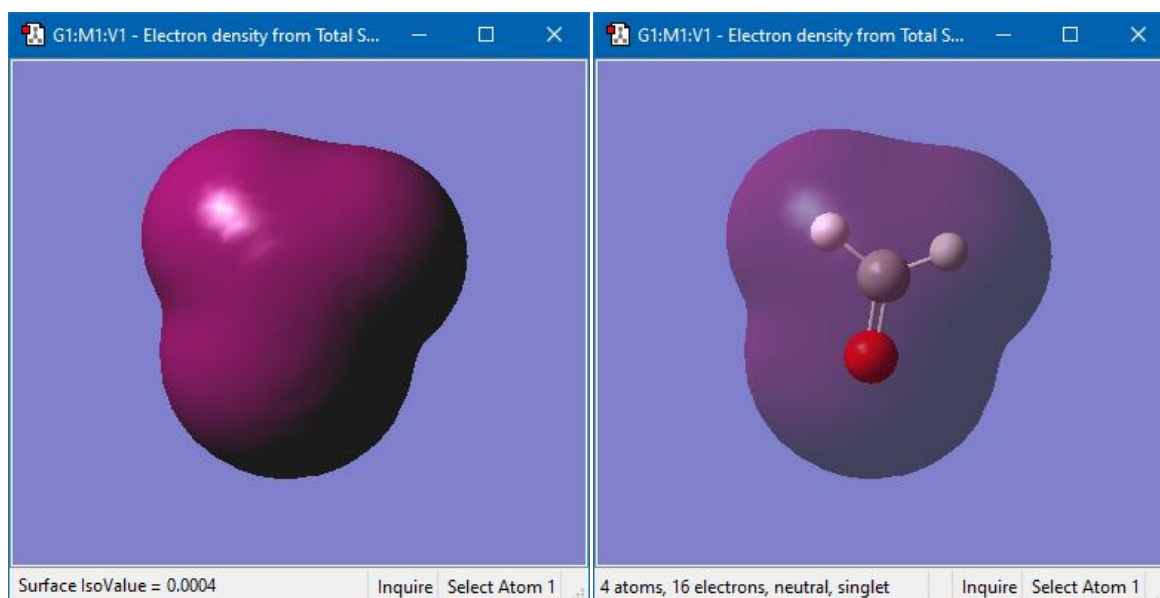


6.2 GĘSTOŚĆ ELEKTRONOWA

GaussView daje możliwość wykreślenia warstwicy całkowitej gęstości elektronowej, czyli, mówiąc w uproszczeniu, gęstości chmury elektronów w cząsteczce. Chcąc to zrobić, należy ponownie wybrać **Surfaces/Contours** z menu **Results**, a w otwartym oknie z listy **Cube Actions - New Cube**. Teraz z listy **Type** wybieramy **Total Density**.



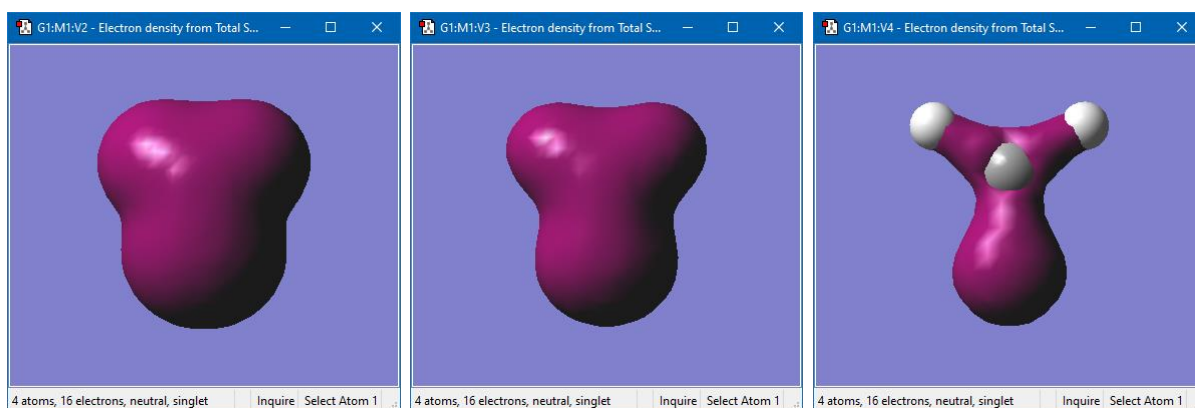
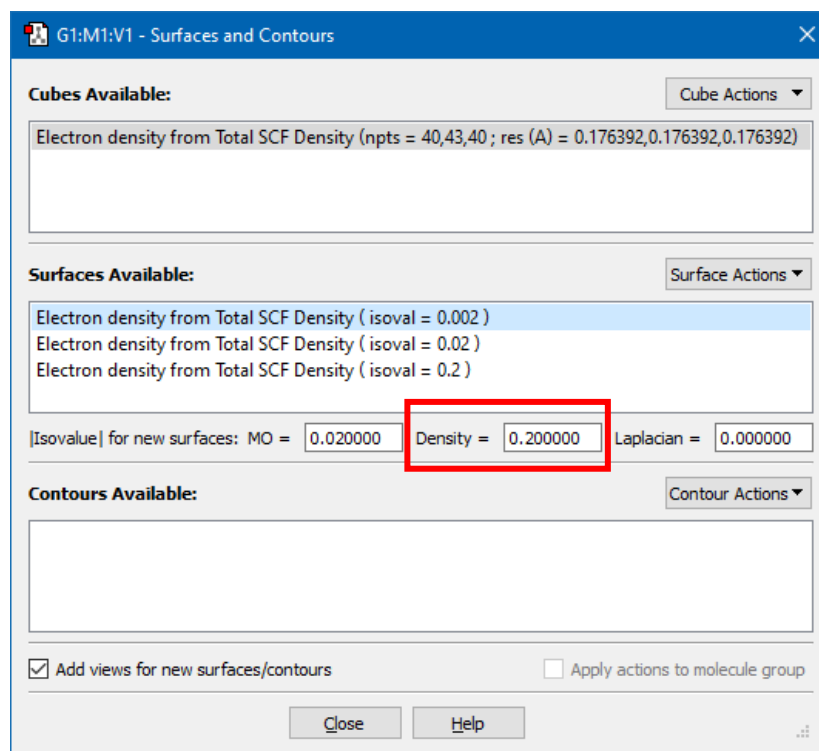
Program przez jakiś czas oblicza wartości, po czym na liście pojawia się pierwsza pozycja. Z listy **Surface Action** wybieramy **New Surface** i kontur gęstości elektronowej jest gotowy. Obraz po prawej stronie powstał po zmianie transparentności (*patrz str. 40*).



Przygotowując się do wykreślenia warstwy zadajemy odpowiednią wartość **Isovalue**. Warto także zaznaczyć opcję **Add views for new surfaces**, dzięki czemu można będzie wykreślić w oddzielnych oknach widoku kilka wykresów dla np. różnych wartości **Isovalue**.

Wpisujemy więc kolejno w polu **Isovalue - Density** wartości: **0,002**, **0,02** oraz **0,2** i dla każdej z nich tworzymy nowy wykres - **New Surface**. Poniżej przedstawiono wygląd okna konturów oraz trzy uzyskane w ten sposób wykresy gęstości elektronowej.

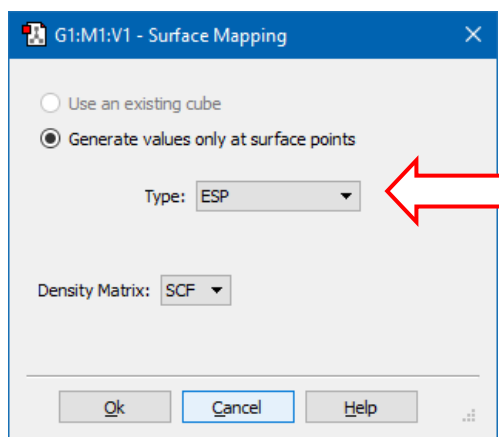
Widać, że atomy o większej elektroujemności (w tym wypadku atom tlenu) ściągają elektrony do siebie, w ich pobliżu gęstość elektronowa jest większa.



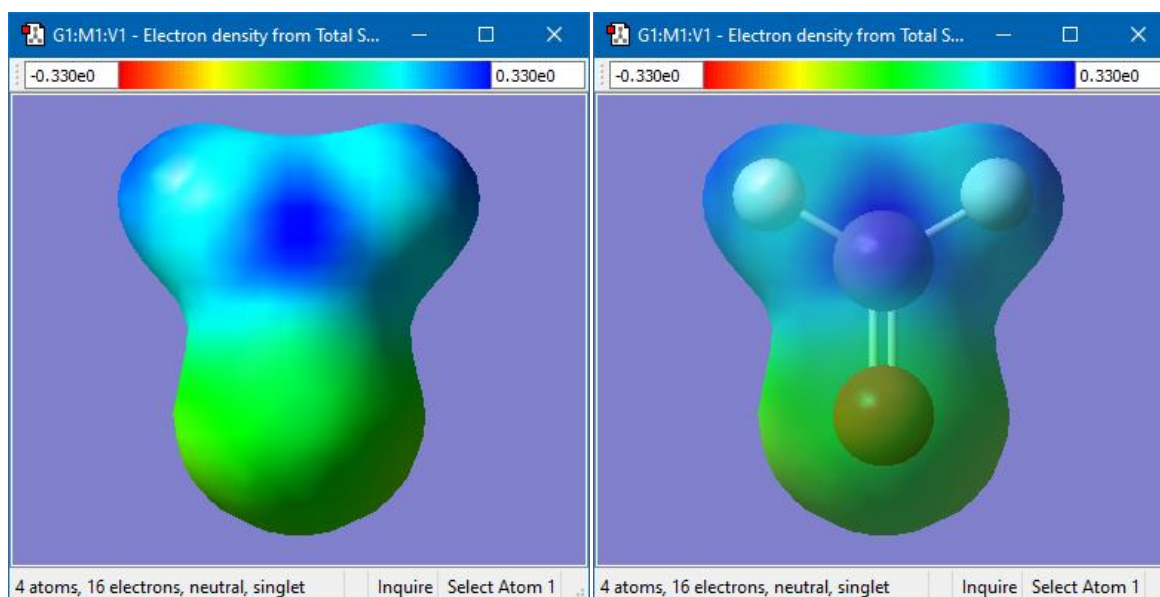
6.3 POTENCJAŁ ELEKTROSTATYCZNY MOLEKUŁY

W obliczeniach *ab initio* jakościowe wnioski o reaktywności cząsteczki wyciąga się często z map molekularnego potencjału elektrostatycznego, który można wyznaczyć dzięki znajomości gęstości elektronowej. Wykreślimy teraz takie warstwicę dla formaldehydu. Po wczytaniu pliku **formaldehyd.chk** należy, tak jak poprzednio, wybrać w menu **Results Surfaces/Contours**, po czym **Cube Actions/New Cube** i dalej **Total Density**. Po naciśnięciu przycisku **OK** program oblicza nowe „Cubes” (to może chwilę potrwać).

Teraz można już przygotować warstwicowy wykres potencjału (ESP). W tym celu zadajemy wartość **Isovalue - Density** (np. **0,04**), po czym z listy **Surface Actions** wybieramy drugą pozycję: **New Mapped Surface**.



Pozostawiamy **ESP** (potencjał elektrostatyczny) w polu **Type** i klikamy **OK**. Po chwili otrzymujemy wykres (po prawej włączono transparentność i wyłączono **Fade mapped surface values** w zakładce **Surface** okna **Display Format**):

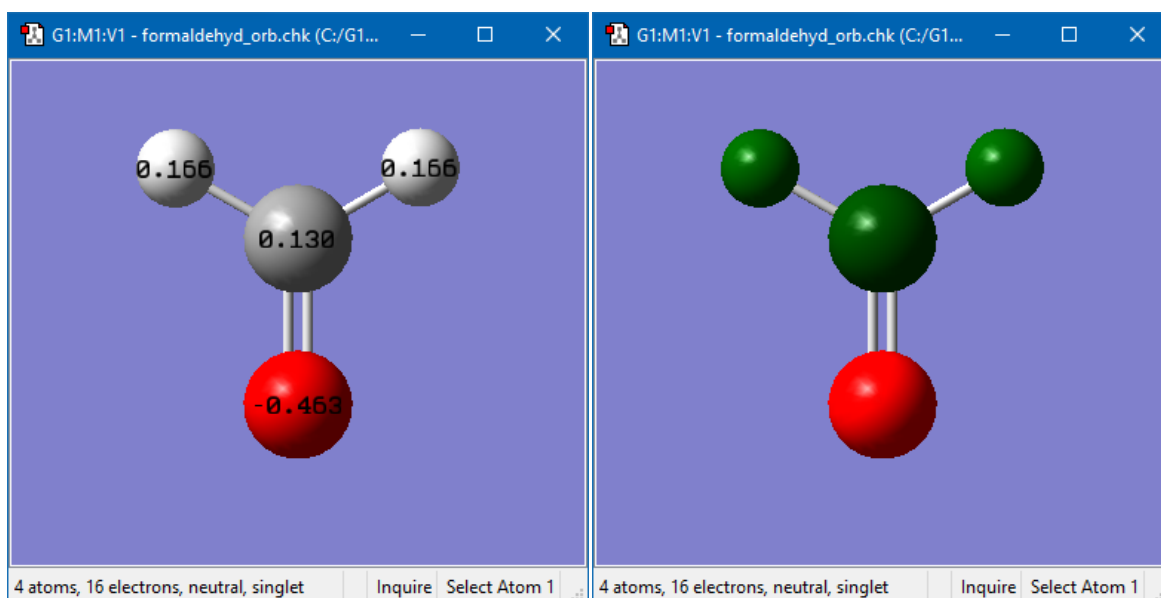
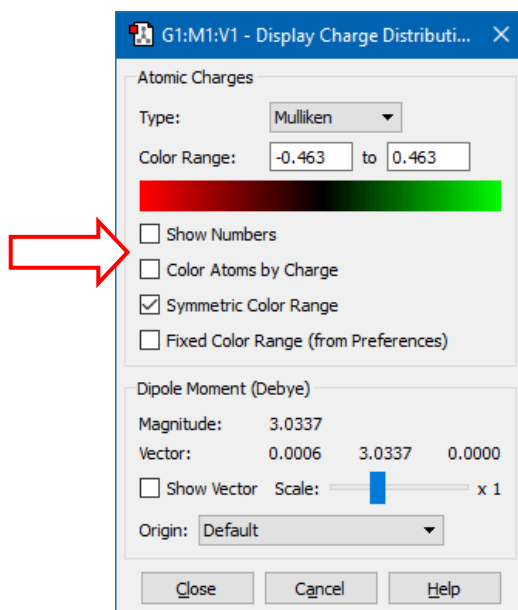


Kiedy poruszamy kursorem myszy po wykresie na dolnym pasku okna widoku wyświetlana jest wartość wykreślonej wielkości we wskazywanym punkcie.

6.4 ŁADUNKI CZĄSTKOWE NA ATOMACH

Aby wyświetlić ładunki cząstkowe dla poszczególnych atomów cząsteczki wybieramy **Charge Distribution** z menu **Results**.

Na liście **Type** wybrany jest domyślnie rozkład wg. Mullikena. Możemy teraz wybrać wyświetlanie wartości liczbowych (**Show Numbers**) lub kolorów (**Color Atoms by Charge**) (patrz obrazki na następnej stronie).



Show Numbers

Color Atoms by Charge

7 ODROBINA TEORII

7.1 METODA HARTREE-FOCKA

W ramach przybliżenia jednoelektronowego najlepsze orbitale (atomowe i molekularne) uzyskuje się z rozwiązań układu równań Hartree-Focka, które dla układów zamkniętopowłokowych mają postać:

$$\hat{F}(i)\Psi_p(i) = \epsilon_p\Psi_p(i), \quad p = 1, 2, \dots, n/2$$

gdzie n to liczba elektronów układu.

Przypominają one jednoelektronowe równania Schrödingera, tyle że operator Focka $\hat{F}(i) = \hat{h}(i) + \hat{V}(i)$, który gra rolę efektywnego hamiltonianu dla i -tego elektronu, jest operatorem nieco kłopotliwym. Otóż operator $\hat{V}(i)$ opisuje uśrednione oddziaływanie i -tego elektronu z wszystkimi pozostałymi elektronami i chcąc go obliczyć, trzeba znać orbitale ψ_p . Mamy zatem dziwną sytuację: do obliczenia któregośkolwiek orbitalu ψ_p niezbędna jest znajomość wszystkich pozostałych orbitali. Wbrew pozorom nie jest to jednak sytuacja beznadziejna. Problem rozwiązujemy metodą iteracyjną, która umożliwi obliczenie orbitali $\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_{n/2}$ zadaną dokładnością. Jak to się robi? W metodzie iteracyjnej powtarzamy wielokrotnie pewien cykl obliczeń. Po każdej iteracji otrzymujemy coraz dokładniejsze rozwiązania. Kolejne przybliżenia oznaczymy górnym wskaźnikiem k . Orbitale $\psi_1^k, \psi_2^k, \dots, \psi_{n/2}^k$ dla $k = 1, 2, 3, \dots$ wyznaczamy w następujący sposób:

1. Zakładamy, kierując się dostępną wiedzą, pewne początkowe orbitale, tzn. $\psi_1^k, \psi_2^k, \dots, \psi_{n/2}^k$ dla $k = 0$.
2. Stosując powyższe orbitale obliczamy składnik $\hat{V}^k(i)$ operatora Focka, opisujący uśrednione oddziaływanie i -tego elektronu z wszystkimi pozostałymi elektronami.
3. Skonstruowany w ten sposób operator Focka (operator $\hat{h}(i)$ znamy, gdyż jest to zwykły hamiltonian jednoelektronowy) wstawiamy do równań Hartree - Focka i rozwiązujemy je. Otrzymujemy w ten sposób nowy zbiór orbitali w przybliżeniu $k + 1$, tj. $\psi_1^{k+1}, \psi_2^{k+1}, \dots, \psi_{n/2}^{k+1}$, a także wartości ϵ_p^{k+1} .

Po zrealizowaniu punktu 3 wracamy do punktu 2 i stosując otrzymane orbitale obliczamy potencjał $\hat{V}(i)$ w wyższym przybliżeniu, a następnie znowu rozwiązujemy równania Hartree-Focka, co daje nam nowy zestaw orbitali. Procedurę tę powtarzamy tak długo, aż orbitale uzyskane przez rozwiązanie równań Hartree-Focka nie różnią się istotnie od orbitali, które były zastosowane do obliczenia potencjałów występujących w tych równaniach.

Dlatego właśnie metodę Hartree-Focka nazywa się również metodą pola samouzgodnionego (SCF – Selfconsistent field).

Pozostaje jeszcze odpowiedzieć na pytanie, jak dla założonego potencjału $\hat{V}(i)$ rozwiązać równania Hartree-Focka. Ogólną metodę, która umożliwia przybliżone rozwiązanie tych równań dla dowolnego potencjału przedstawił Roothan. Zaproponował on, aby orbitale Hartree-Focka zapisywać w postaci kombinacji liniowej pewnych znanych funkcji χ_i , zwanych **bazą**:

$$\Psi_p = \sum_i^m c_{pi} \chi_i$$

Podstawiając te rozwinięcia do równań Hartree-Focka otrzymuje się algebraiczne równania na współczynniki c_{pi} . Równania HF z równań różniczkowo-całkowych stają się równaniami algebraicznymi, których rozwiązanie jest znacznie prostsze.

I tak doszliśmy znowu do **Gaussiana**, w którym właśnie wykorzystuje się tę metodę, czyli SCF LCAO MO (Orbitale Molekularne w postaci Liniowych Kombinacji Orbitali Atomowych uzyskiwane metodą Pola Samouzgodnionego).

7.2 BAZY ORBITALI ATOMOWYCH

7.2.1 ORBITALE SLATEROWSKIE (STO – SLATER TYPE ORBITALS)

Pierwszym typem orbitali atomowych stosowanym w obliczeniowej chemii kwantowej były *orbitale slaterowskie*. Nie różnią się one wiele od orbitali atomu wodoru. Pierwszą różnicą jest to, że w orbitalach slaterowskich część radialna jest znacznie uproszczona. Zamiast wielomianów Laguerre’a jest po prostu r^k , gdzie k jest liczbą naturalną lub zerem. Druga i ostatnia różnica dotyczy wykładnika ζ w członie wykładniczym, który musi być dodatni.

Ogólnie orbitale te mają postać:

$$g(r) = f(x, y, z) e^{-\zeta r}$$

– gdzie $f(x, y, z)$ jest jakimś wielomianem, a parametr orbitalny ζ dobiera się dla każdego atomu tak, żeby uwzględnić ekranowanie jądra.

Orbitale slaterowskie mają tę wspaniałą zaletę, że zanikają wraz ze wzrostem r zupełnie tak samo jak „prawdziwe” orbitale, ale mają też ogromną wadę: całki występujące w obliczeniach kwantowomechanicznych są niezwykle trudne do obliczenia metodami analitycznymi.

7.2.2 ORBITALE GAUSSOWSKIE – GTO (GAUSSIAN TYPE ORBITALS)

Orbitale gaussowskie różnią się od slaterowskich potęgą przy r w wykładniku funkcji eksponens:

$$g(r) = f(x, y, z)e^{-\xi r^2}$$

Mimo pozornego utrudnienia, dużo łatwiej oblicza się całki kwantowomechaniczne, kiedy są w nich właśnie funkcje Gaussa.

Najważniejszą przyczyną ogromnego rozwoju chemii kwantowej w ostatnich latach jest to, że zrezygnowano z funkcji slaterowskich i zwrócono uwagę na orbitale gaussowskie jako funkcje rozwinięcia. Dzięki temu odpowiednie całki można było policzyć analitycznie.

Jak wskazuje na to sama nazwa, w programie **Gaussian** używa się funkcji Gaussa. Trzeba jednak wspomnieć o pewnym ograniczeniu. Otóż orbitale gaussowskie nie zachowują się dokładnie tak jak funkcje slaterowskie przy wzroście wartości r – nie zanikają tak samo jak „prawdziwe” orbitale. Żeby rozwiązać ten problem (oczywiście w przybliżeniu) tworzy się kombinacje liniowe orbitali gaussowskich, przy czym współczynniki tych rozwinięć są tak dobrane, żeby kombinacje liniowe zachowywały się w przybliżeniu tak samo, jak orbitale slaterowskie. Mamy zatem kombinacje liniowe (tzw. **orbitale skonstruktowane** – od angielskiego słowa *contracted*, czyli skurczone, zwarte) funkcji gaussowskich (tzw. **prymitywnych gaussianów** – *primitive gaussian*), które odtwarzają w przybliżeniu kształt orbitali slaterowskich.

$$R_k(r) = \sum_{j=1}^{n_k} a_{jk} G_j(r)$$

Gdzie: R_k – kontrakcja, G_j – prymitywne funkcje Gaussa, a_{jk} – współczynniki ustalone przez autora bazy, które nie podlegają optymalizacji.

Baza minimalna zawiera tylko orbitale powłok obsadzonych w stanie podstawowym obojętnego atomu. W obliczeniach stosuje się często bazy poszerzone o orbitale nieobsadzone. Można też zwielokrotnić liczbę funkcji (najczęściej dla powłok walencyjnych): *Double-Zeta (DZ)* – podwojenie orbitali s i p , *Triple-Zeta (TZ)* – ich potrojenie, itd. Np. dla atomu **C** ($1s^2, 2s^2, 2p^2$) baza minimalna składa się z jednego orbitalu $1s$ (rdzeń) i jednego $2s$ oraz $2p$ (walencyjne), natomiast baza *VDZ* to nadal jeden orbital rdzenia $1s$ oraz po dwa orbitale $2s$ i $2p$ (w *VTZ* po trzy).

Aby poprawnie opisać właściwości atomu w cząsteczce, warto poszerzyć bazę o funkcje odpowiadające orbitalom o wyższej liczbie kwantowej l . W przypadku atomu węgla będzie to orbital d , a w przypadku wodoru orbital p . Są to **funkcje polaryzacyjne**.

Niekiedy zachodzi konieczność korzystania z **funkcji dyfuzyjnych** (*rozmytych*), które są dodawane najczęściej do funkcji o niskim l , np. s lub p . Pozwalają orbitalom zajmować większy obszar przestrzeni. Bazy z tymi funkcjami są ważne dla systemów, w których elektrony są relatywnie daleko od jąder czyli molekuł z wolnymi parami elektronowymi, anionów i innych systemów z dużym ładunkiem ujemnym.

W programie **Gaussian** dostępny jest szeroki zakres baz orbitali skonstruowanych. W ramach każdej z baz każdemu z atomów molekuly przyporządkowywana jest grupa funkcji, których zadaniem jest przybliżenie „prawdziwych” orbitali. Najbardziej popularne są bazy pople’owskie (J. A. Pople – nagroda Nobla w 1998r.).

Dla przykładu omówmy bazy:

- **6-31G** symbol ten oznacza, że mamy do czynienia z bazą orbitali gaussowskich (**G**), kreska pozioma dzieli opis wewnętrznych od zewnętrznych powłok elektronowych w tym wypadku K od L . Powłoka K jest opisywana pojedynczym orbitalem skonstruowanym, który jest kombinacją **6** orbitali (prymitywnych) typu **1s**, a cyfry **31** dla powłoki L oznaczają dwa skonstruowane orbitale przypadające na każdy orbital walencyjny (**2s**, **2p_x**, **2p_y**, **2p_z**): jeden zawierający *trzy* GTO (**3**) - i drugi zawierający *jeden* GTO (**1**). Jest to więc baza typu *VDZ*.
- **6-311G** - 1 kontrakcja dla rdzenia (**6 „prymitywów”**) oraz 3 kontrakcje walencyjne (**3 „prymitywy” + 1 „prymityw” + 1 „prymityw”**). Jest to zatem baza typu *VTZ*.
- **6-31G(d)** oznacza, że w tej bazie użyto dodatkowo nieobsadzonych orbitali **d** (tzw. **funkcji polaryzacyjnych**).
- **6-31+G(d)** to baza **6-31G(d)** ze zbiorem funkcji dyfuzyjnych dodanych do ciężkich atomów (+). W wersji z podwójnym plusem **6-31++G(d)** dodaje się dodatkowo funkcje dyfuzyjne do atomów wodoru.

7.2.3 ORBITALE OBSADZONE I WIRTUALNE

Ponieważ liczba znalezionych orbitali molekularnych w metodzie SCF LCAO MO jest równa liczbie użytych orbitali atomowych (*skonstruowanych gaussowskich*), w celu podwójnego obsadzenia musi być ich co najmniej $n/2$ (n – liczba elektronów). Zwykle musimy stosować bazy większe, oprócz więc obsadzonych elektronami orbitali molekularnych otrzymujemy $m - n/2$ orbitali nieobsadzonych (m – liczba funkcji bazowych), które nazywane są orbitalami *wirtualnymi*.

Metoda Hartree-Focka, troszcząc się wyłącznie o energię całkowitą, ignoruje zupełnie orbitale wirtualne, które w tym rozumieniu są jak gdyby niewykorzystanym produktem ubocznym metody. Dlatego próba obliczenia energii przejścia elektronowego jako różnicy energii

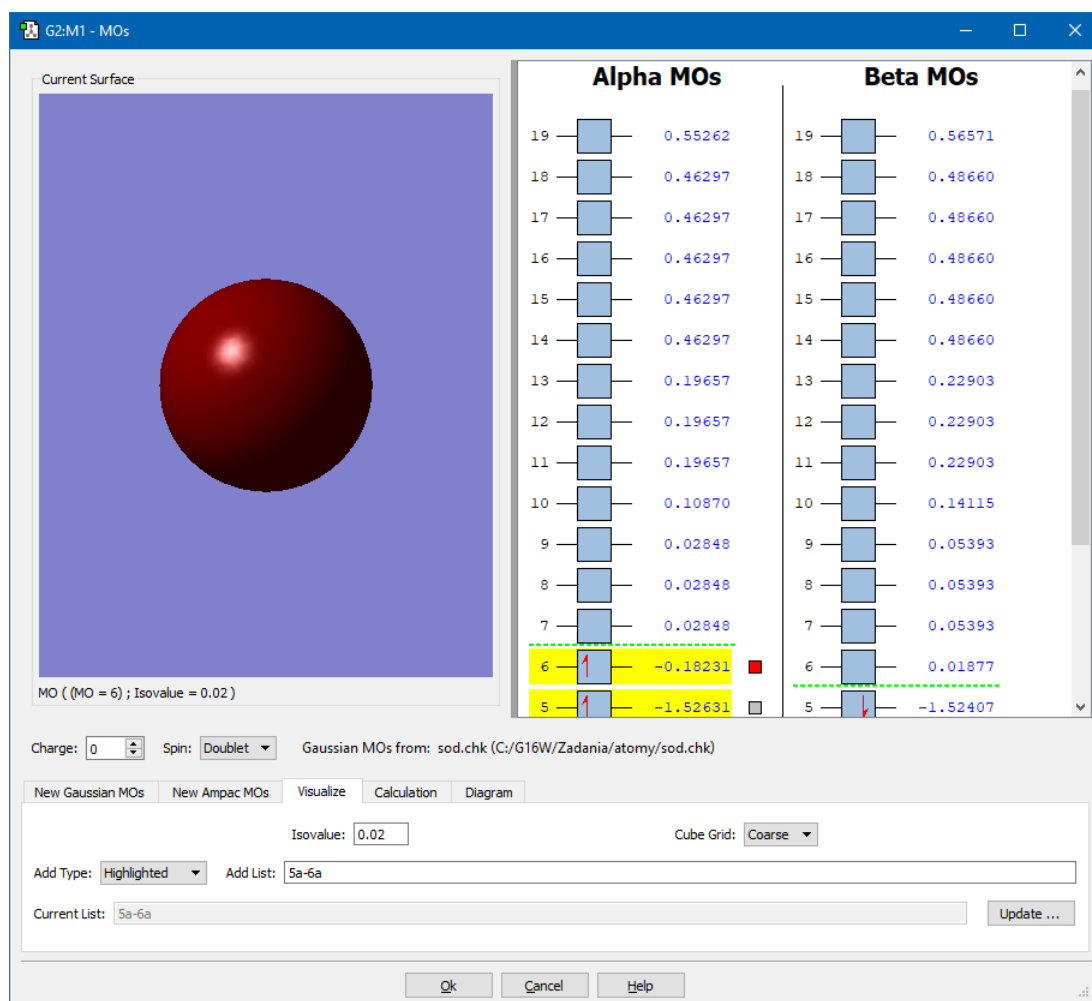
najniższego orbitalu wirtualnego (**LUMO** – *lowest unoccupied molecular orbital*) i najwyższego obsadzonego orbitalu (**HOMO** – *highest occupied molecular orbital*) nie da dobrego wyniku.

7.3 OGRANICZONA I NIEOGRANICZONA METODA HARTREE-FOCKA

Spinorbitale, iloczyny funkcji orbitalnej (orbitalu) oraz funkcji spinowej można konstruować w dwojaki sposób, zakładając, że część orbitalna dla spinorbitali dwóch sparowanych elektronów jest taka sama lub nie nakładając takiego warunku.

Pierwszy wariant nazywa się **ograniczoną metodą Hartree-Focka** (ang. **Restricted Hartree-Fock, RHF**), drugi **nieograniczoną metodą Hartree-Focka** (ang. **Unrestricted Hartree-Fock, UHF**). W przypadku obliczeń dla układów **zamkniętopowłokowych** (stany *singletowe*) wykorzystywana jest metoda **RHF** i otrzymujemy orbitale przestrzenne obsadzone przez pary sparowanych elektronów. *Zobacz obrazek na stronie 38.*

Jeśli z kolei interesują nas układy **otwartopowłokowe**, dla których stany podstawowe nie są *singletami*, GaussView domyślnie wybiera metodę **UHF**. W wyniku jej zastosowania otrzymuje się osobno spinorbitale dla elektronów α ($s=1/2$) i elektronów β ($s=-1/2$). Poniżej przedstawiono wynik otrzymany dla stanu podstawowego atomu sodu – konfiguracja: $KL 3s^1$.



8 ĆWICZENIA

8.1 ENERGIA STANU PODSTAWOWEGO ATOMU WODORU

Chociaż przez cały czas mówimy o orbitalach molekularnych programem **Gaussian** można też bez kłopotu obliczać energie i orbitale atomów. Atom wodoru jest jedynym rzeczywistym układem, dla którego można ściśle rozwiązać równanie Schrödingera. Wiemy, że energia stanu podstawowego atomu wodoru $E = -0,5 \text{ Hartree}$. Sprawdźmy zatem, jak sprawuje się Gaussian, który aproksymuje orbitale atomowe funkcjami Gaussa, a zatem nie możemy oczekiwać dokładnego wyniku.

Przeprowadzimy obliczenia **energii** atomu wodoru metodą **HF** dla baz: **3-21G**, **6-31G**, **6-311G**.

Uzyskamy następujące wyniki:

| <i>Baza</i> | <i>E [Hartree]</i> |
|-------------|--------------------|
| 3-21G | -0,4962 |
| 6-31G | -0,4982 |
| 6-311G | -0,4998 |

Aby sprawdzić ilość funkcji bazowych otwieramy w **GaussView** odpowiedni plik **.log** i z menu **Results** wybieramy **View/Edit File**. Po przewinięciu ekranu, poniżej danych do obliczeń, znajdujemy informację o ilości walencyjnych funkcji bazowych:

- ```

1) -----
uhf/3-21g geom=connectivity

 (...)
2 basis functions, 3 primitive gaussians, 2 cartesian basis functions
1 alpha electrons 0 beta electrons

2) -----
uhf/6-31g geom=connectivity

2 basis functions, 4 primitive gaussians, 2 cartesian basis functions

3) -----
uhf/6-311g geom=connectivity

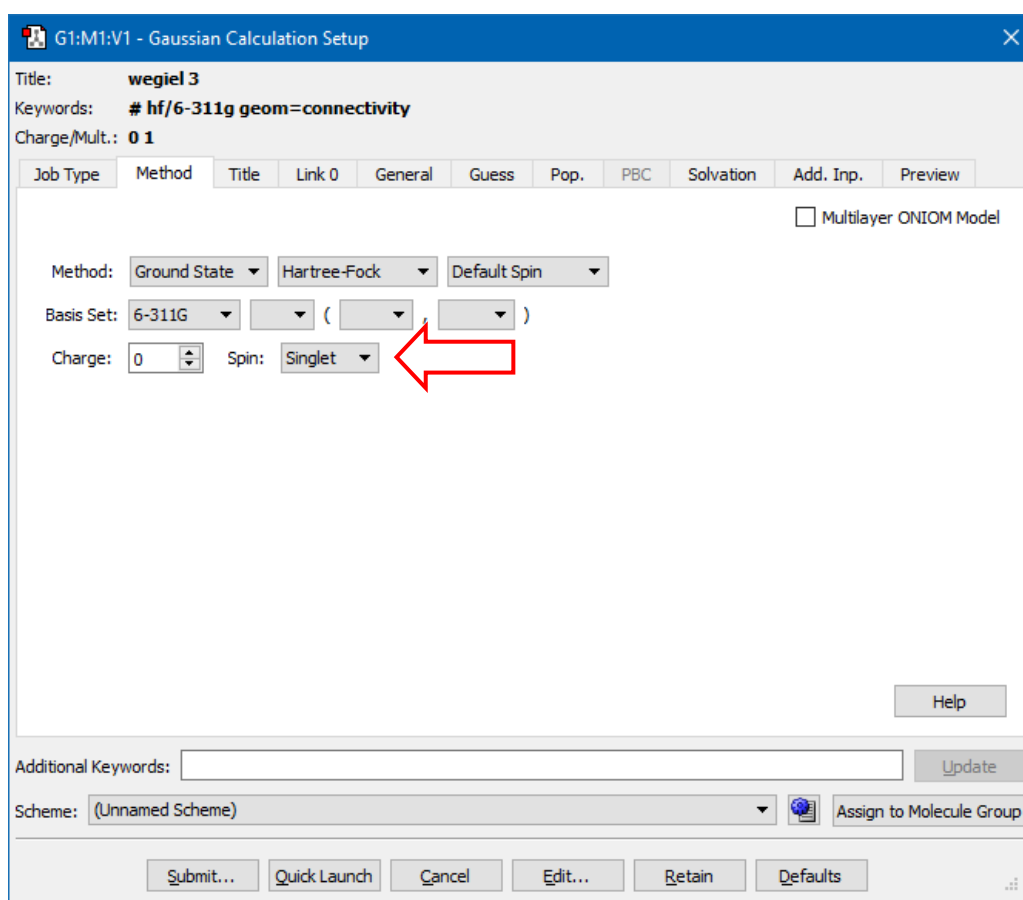
3 basis functions, 5 primitive gaussians, 3 cartesian basis functions

```

Widać, że im większa baza, tym wynik jest bliższy dokładnemu, a dla ostatniej jest niemal doskonały. *Hartree* jest dużą (w skali energii atomów) jednostką, wyniki należy więc podawać z dokładnością co najmniej **4 cyfr po przecinku**. Aby się o tym przekonać przelicz uzyskane energie na **eV** oraz **kJ/mol**. Możesz do tego użyć strony: [www.wolframalpha.com](http://www.wolframalpha.com) wpisując np.: *convert 0.4998 hartree to kJ/mol*.

## 8.2 ENERGIA STANU PODSTAWOWEGO I ORBITALE ATOMOWE ATOMU WĘGLA.

Przeprowadźmy teraz obliczenia energii dla atomu węgla. W obliczeniach zastosujmy bazę: **6-311G**. Program **GaussView**, ustawi takie parametry obliczeń:

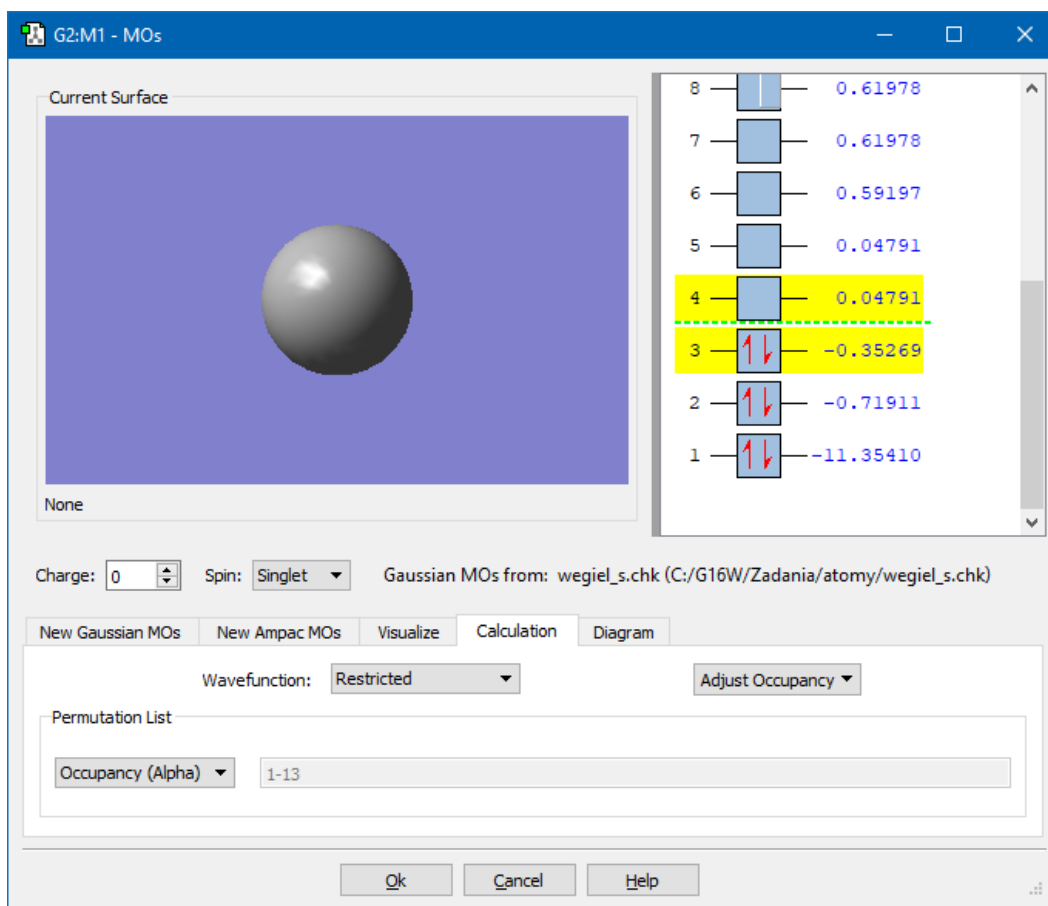


Jak widać program ustawił multipletowość **Spin** na **Singlet**, czyli obliczona zostanie energia termu  $^1S$ . Ponieważ mamy *singlet* (wszystkie elektrony są sparowane) **Gaussian** posłuży się metodą **RHF** (*Restricted HF*), odpowiednią dla powłok zamkniętych.

Wynik:

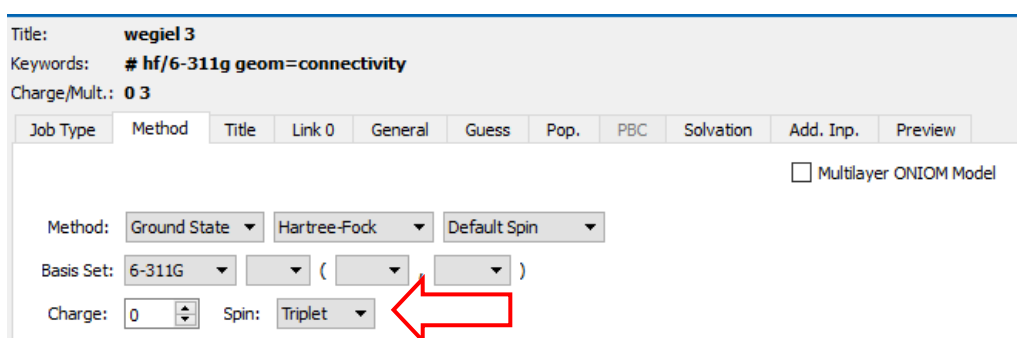
$$E(\text{RHF}) = -37,5986 \text{ Hartree.}$$

Zobaczymy teraz jak obsadzone są orbitale. W tym celu otwieramy plik wynikowy (**.chk**) oraz wybieramy **MOs** z menu **Tools**.



Jak widać, wszystkie orbitale obsadzone są podwójnie, elektrony są rzeczywiście sparowane. Sumaryczny spin:  $s=0$ , a multipletowość ( $2s+1$ ) wynosi **1 (Singlet)**. To zrozumiałe, gdyż obliczenia przeprowadzono właśnie dla stanu singletowego.

Tymczasem z reguł Hunda wiemy, że dla konfiguracji  $p^2$  najniższym termem jest ten o największej multipletowości, czyli w tym wypadku *triplet*. Obliczmy więc energię tego stanu zmieniając multipletowość na **Triplet**:



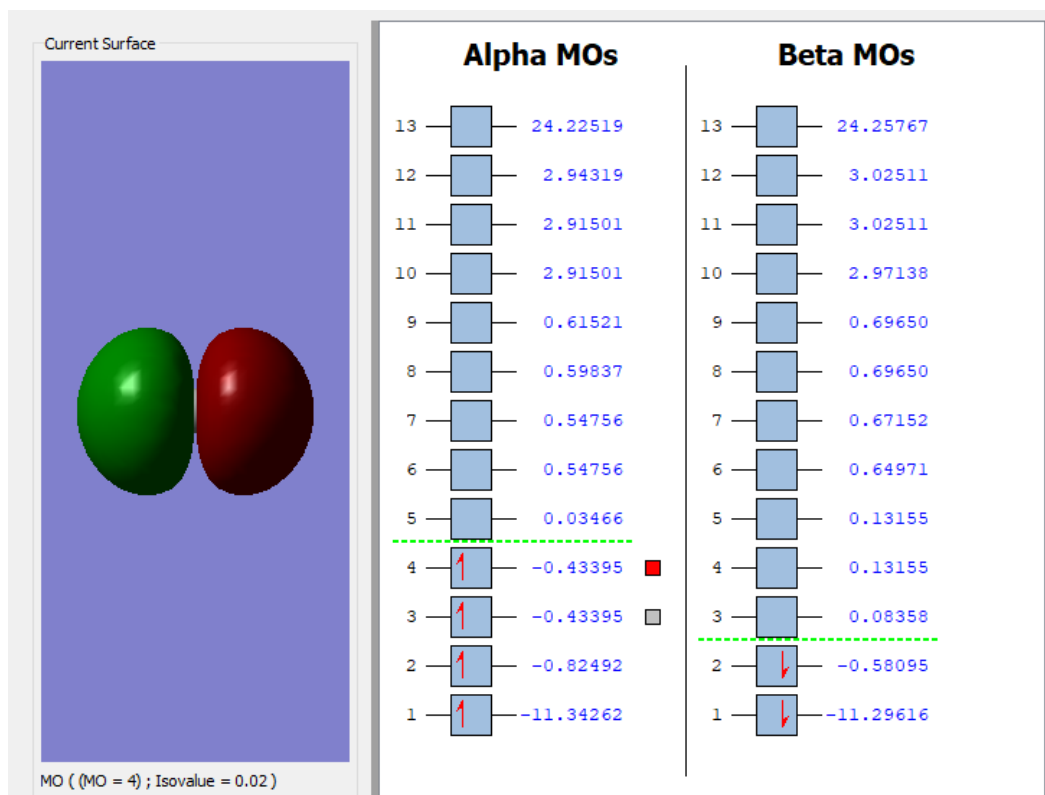
Wynik:

$$E (\text{UHF}) = -37,6860 \text{ Hartree,}$$

zgodnie z oczekiwaniami mniej niż poprzednio.

Ponownie wyświetlmy okno orbitali cząsteczkowych **MOs**. Warto zauważyć, że orbitalom alfa i beta typu  $1s$  (**1**) i  $2s$  (**2**) otrzymanym metodą UHF wcale nie odpowiadają te same energie.

Możemy jeszcze obejrzeć kontury wszystkich obsadzonych orbitali:  $1s$ ,  $2s$  oraz  $2p$  (**3** i **4**):

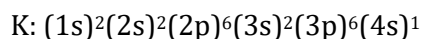


### 8.3 KONFIGURACJE ELEKTRONOWE POTASU, WAPNIA, SKANDU I TYTANU.

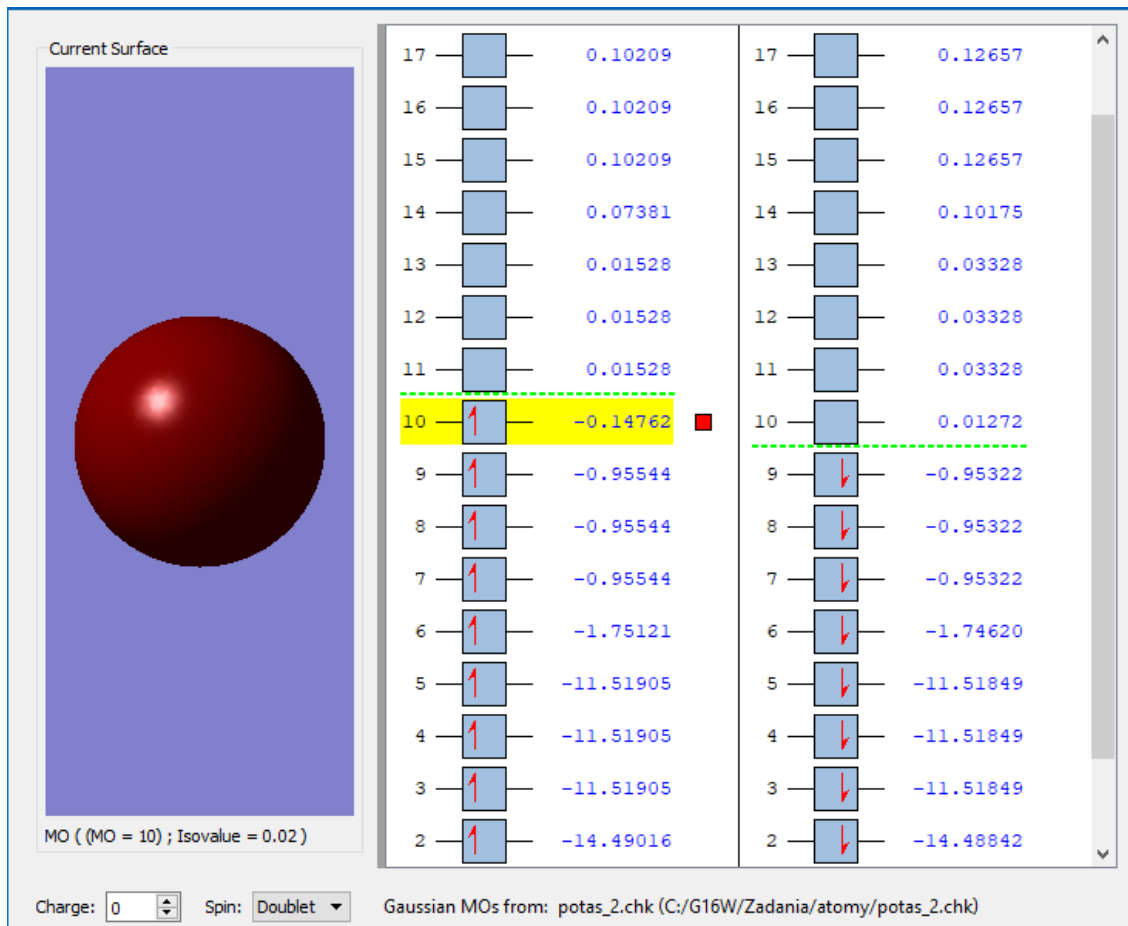
Wiadomo, że w rozmieszczeniu elektronów na orbitalach występują nieregularności i że ich kolejność może być różna, w różnych atomach. W podręcznikach chemii kwantowej można przeczytać, że orbital  $4s$  ma energię niższą niż  $3d$ .

Sprawdźmy to dla atomu potasu, dla którego stan podstawowy jest dubletem. Obliczenia energii przeprowadzimy w bazie **6-31G**.

Po otwarciu pliku (**.chk**) możemy obejrzeć kontury orbitali (*patrz obrazek na następnej stronie*). Widać, że podpowłoka  $3p$  jest całkowicie wypełniona (orbitale **7**, **8**, **9** mają kształt typowy dla orbitali  $p$ ), a ostatni elektron zajął orbital  $4s$  o kształcie kulistym, a nie  $3d$ . Stąd wniosek, że  $E_{4s}$  jest rzeczywiście niższa od  $E_{3d}$ , a konfiguracją elektronową potasu w stanie podstawowym jest:





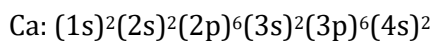


**Zadanie dodatkowe:** Sprawdzić, jaką konfigurację elektronową ma atom wapnia w stanie podstawowym. Potwierdzono eksperymentalnie, że stan podstawowy wapnia jest *singletem*.

**Podpowiedź:**

Przeprowadźcie obliczenia dla *singletu* i *trypletu*. Porównajcie energie całkowite. Wizualizując najwyższe obsadzone orbitale, ustalcie, czy są to stany *4s*, czy też *3d*.

Dla stanu podstawowego (o najniższej energii) powinniście otrzymać konfigurację:



## 8.4 ENERGIE STANU PODSTAWOWEGO ATOMÓW I JONÓW PIERWSZEGO SZEREGU

Pamiętając o konieczności zmiany ładunku, odtwórz wyniki (w *Hartree*) z poniższej tabeli:

|                  | 3-21G   | 6-31G   | $E_{\text{exp}}$ |
|------------------|---------|---------|------------------|
| He               | -2,836  | -2,855  | -2,904           |
| Li <sup>+</sup>  | -7,187  | -7,236  | -7,280           |
| Be <sup>2+</sup> | -13,530 | -13,610 | -13,657          |
| B <sup>3+</sup>  | -21,863 | -21,984 | -22,035          |

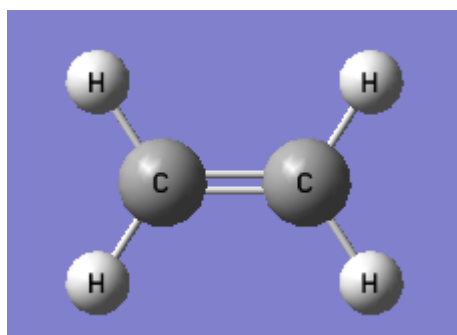
## 8.5 OBLICZANIE ENERGII DLA OKREŚLONEJ GEOMETRII CZĄSTECZKI (SINGLE POINT ENERGY)

W wypadku molekuł całkowita energia zależna jest od odległości między jądrami i kątów między nimi, czyli konkretnej geometrii (*pojedynczego punktu o określonych wszystkich współrzędnych*) i dlatego nazywa się ją „*single point energy*” (SPE). Jest to konsekwencją tego, że w przybliżeniu Borna-Oppenheimera (a właściwie adiabatycznym), elektronowe równanie Schrödingera rozwiązuje się dla ustalonej konfiguracji jąder.

### 8.5.1 ETYLEN

Obliczymy teraz energię etylenu dla konkretnej geometrii, którą otrzymamy budując model cząsteczki w programie **GaussView**.

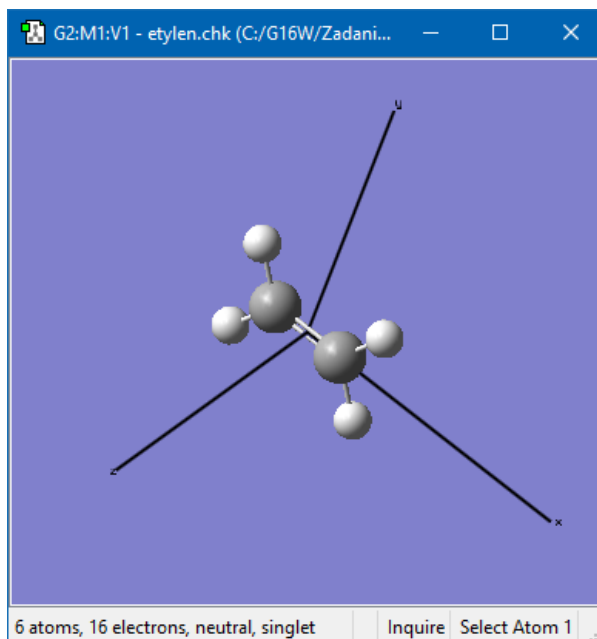
- W tablicy rodników (*R-Group Fragment*) znajdujemy *winył*.
- Po kliknięciu w okno widoku pojawia się etylen.



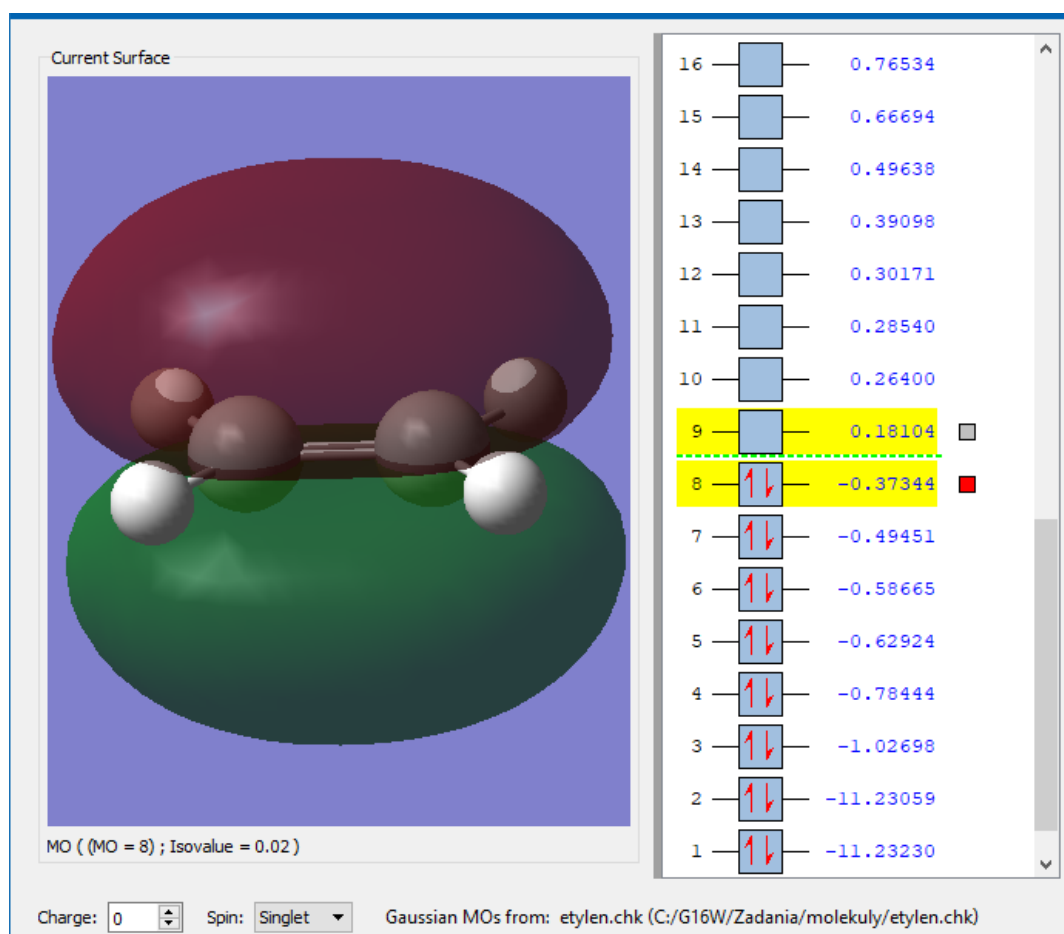
- W menu **Calculate** wybieramy **Gaussian Calculation Setup**, a w kolejnych zakładkach okna ustalamy parametry zadania: **Energy, Hartree-Fock, 6-31G(d)**.
- Naciskamy **Submit** i uruchamiamy obliczenia, po ich zakończeniu otwieramy plik (**.chk**).

Otrzymujemy energię: **E = -78.0300 Hartree** i moment dipolowy równy **0 D**. Cząsteczka zostaje też ustawiona w tzw. standardowej orientacji, co można zobaczyć po wyświetleniu osi

kartezjańskich: (**View** – **Cartesian Axes**). Leży ona w płaszczyźnie **xy**, a wiązanie C–C pokrywa się z osią **x**.



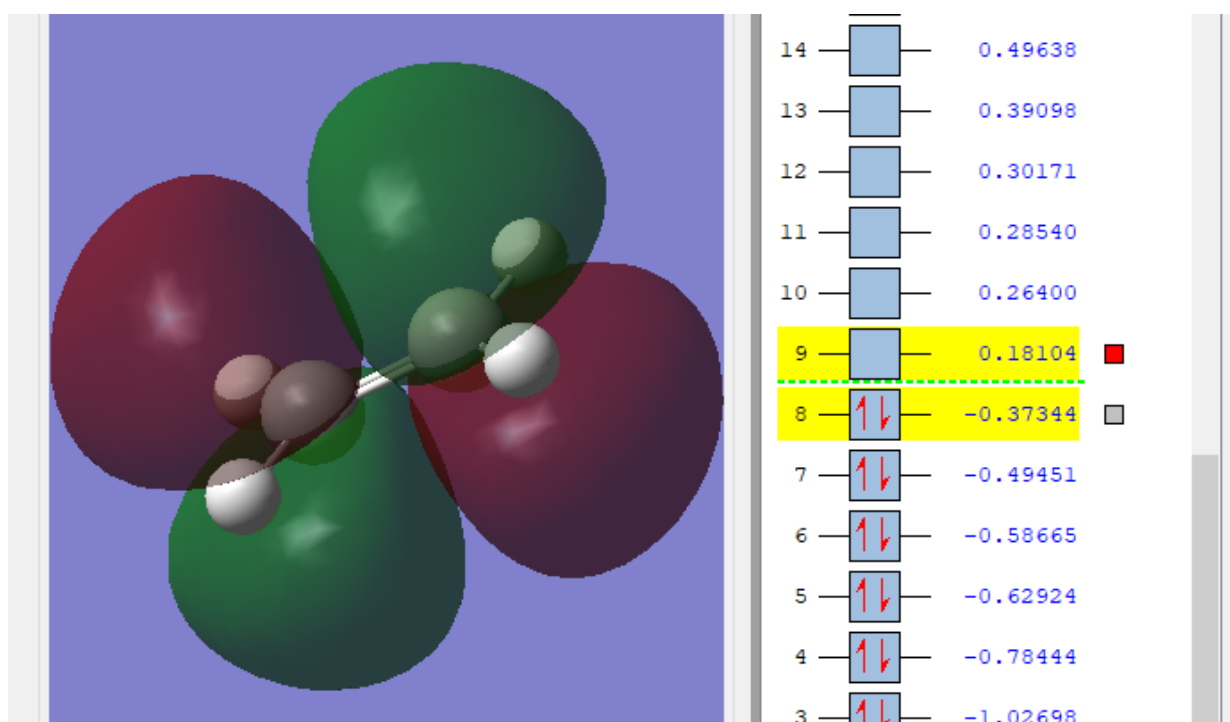
Zobaczymy teraz orbitale molekularne. Podobnie jak poprzednio, w menu **Edit** znajdujemy pozycję **MOs**. Wizualizujemy wybrany orbital dodając transparentność (*patrz str.40*).



Warto poświęcić trochę czasu, żeby się dokładniej przyjrzeć poszczególnym orbitalom. Najniższą energię mają dwa pierwsze.

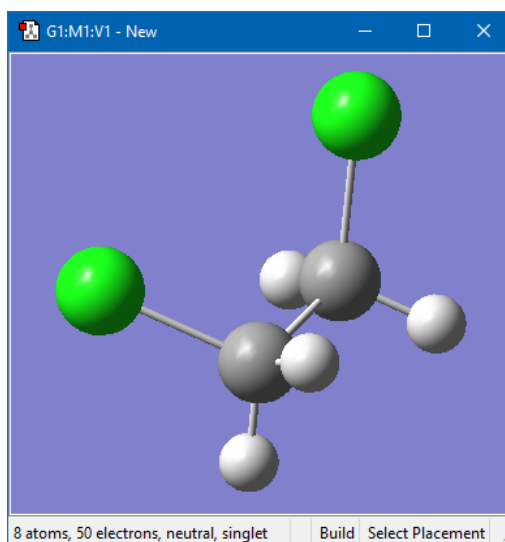
Zgodnie z oczekiwaniami widać, że MO składa się z dwóch orbitali atomowych, scentrowanych na atomach węgla i nie biorących żadnego udziału w tworzeniu wiązań molekularnych.

Na poprzedniej stronie pokazano ósmy, najwyższy obsadzony orbital molekularny (HOMO). Widać, że jest to orbital obejmujący całą molekułę, utworzony głównie z orbitali  $p_z$  obu atomów węgla. W HOMO orbitale atomowe wchodzą do kombinacji liniowej z tymi samymi znakami i tworzą wiążący orbital typu  $\pi$ . W LUMO (najniższy nieobsadzony orbital molekularny) mają one przeciwne znaki i tworzą antywiązący orbital  $\pi^*$ , który wygląda tak:



### 8.5.2 1,2-DICHLOROETAN

- Częsteczkę zbudujemy korzystając z atomu **C** w hybrydyzacji  $sp^3$  (patrz strona 10) oraz atomów **Cl**, które podstawimy w miejsce dwóch atomów wodoru leżących naprzeciwko siebie. Nie będziemy na razie zmieniać żadnych kątów między wiązaniami. Możemy sprawdzić, że kąt dwuścienny między atomami chloru Cl-C-C-Cl wynosi ok.  $60^\circ$  (patrz strona 14).
- Obliczenia przeprowadzimy tym razem inną metodą: **DFT - B3LYP** i w większej bazie **6-31+G(2d,p)** (patrz obrazki na następnej stronie).



Title:

Keywords: **# b3lyp/6-31+g(2d,p) geom=connectivity**

Charge/Mult.: **0 1**

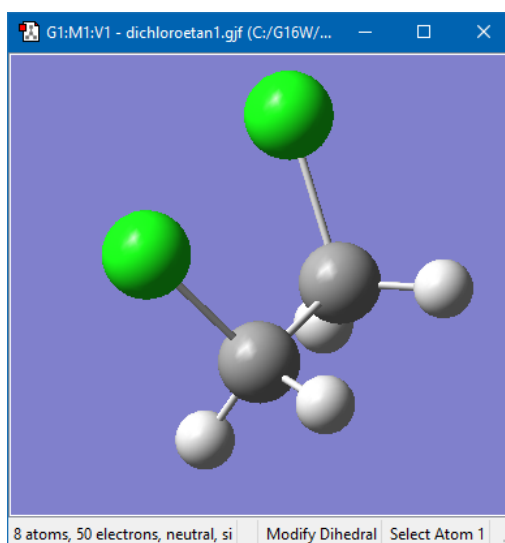
| Job Type | Method               | Title         | Link 0       | General | Guess | Pop. | PBC | Solvation | Add. Inp. | Preview |
|----------|----------------------|---------------|--------------|---------|-------|------|-----|-----------|-----------|---------|
|          | Method: Ground State | DFT...        | Default Spin | B3LYP   |       |      |     |           |           |         |
|          | Basis Set: 6-31G     | +             | ( 2d         | ,       | p     |      |     |           |           |         |
|          | Charge: 0            | Spin: Singlet |              |         |       |      |     |           |           |         |

Multilayer ONIOM Model

W wyniku obliczeń, które potrważą teraz nieco dłużej, otrzymujemy energię (dokładna wartość zależy od geometrii zbudowanego modelu, więc może się nieco różnić):

$$E = -999.0233 \text{ Hartree}$$

- Zamknijmy plik wynikowy i wróćmy do naszego modelu startowego. Zmieńmy kąt dwuścienny między atomami chloru z  $60^\circ$  na  $0^\circ$ .



- Wykonajmy obliczenia ponownie zmieniając tylko nazwę pliku (**.gjf**) (np. dodajmy do nazwy cyfrę 2).

Tym razem energia ma wyższą wartość:

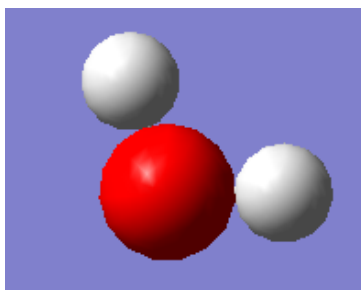
$$E = -999.0011 \text{ Hartree}$$

Wynika z tego, że energia cząsteczki rzeczywiście zależy od jej geometrii. W tym wypadku korzystniejsza energetycznie jest pierwsza konfiguracja.

## 8.6 „RĘCZNA” OPTIMALIZACJA DŁUGOŚCI WIĄZAŃ DLA CZĄSTECZKI WODY

Cząsteczka wody ma dwa parametry geometryczne, których wartość należy ustalić, aby określić jej strukturę: długość obu wiązań **O-H** i wielkość kąta **H-O-H**. W tym ćwiczeniu wykonamy szereg obliczeń, żeby zobaczyć, jak wartość energii całkowitej (w stanie podstawowym molekuly) zależy od długości wiązań **O-H**. Wielkość kąta pozostanie stała i równa **109°**. Długości **obu wiązań ( $r_1=r_2$ )** będziemy zmieniać (uruchamiając kolejne zadania) od **0,8 Å** do **1,2 Å** z krokiem **0,1**. Obliczone wartości energii należy zapisać w arkuszu Excela. Po zakończeniu obliczeń sporządzimy wykres energii.

- W pierwszym kroku budujemy molekułę wody (wybieramy tlen o odpowiedniej symetrii z tablicy pierwiastków) i wprowadzamy początkowe wartości parametrów geometrycznych.

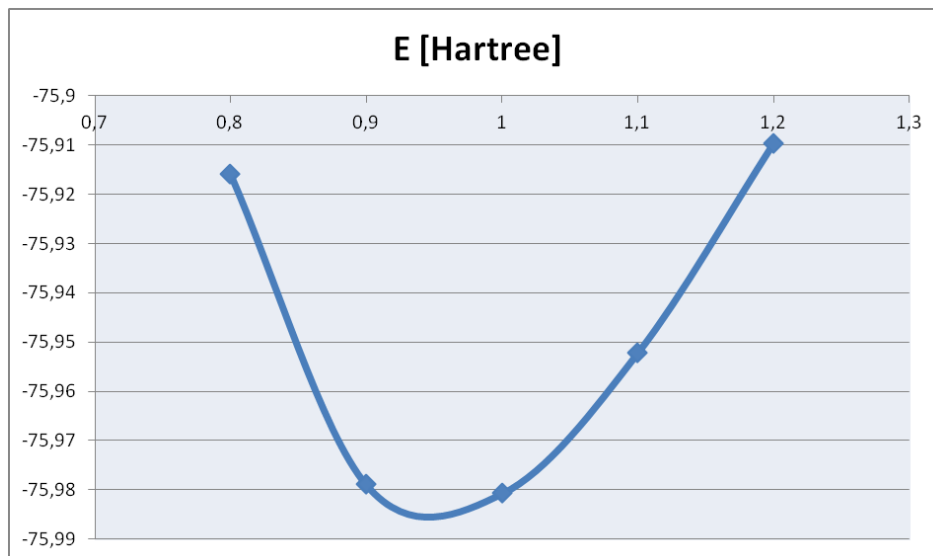


- Wykonujemy obliczenia **energii** dla kolejnych geometrii metodą **HF** w bazie **6-31G**.

Otrzymujemy:

| $r [\text{Å}]$ | $E [\text{Hartree}]$ |
|----------------|----------------------|
| 0,80           | -75,9159             |
| 0,90           | -75,9790             |
| 1,00           | -75,9808             |
| 1,10           | -75,9522             |
| 1,20           | -75,9096             |

Jeżeli wykreślimy te wyniki w Excelu, otrzymamy typowy kształt krzywej potencjału – należy pamiętać, że energia elektronowa gra rolę potencjału dla ruchu jąder.



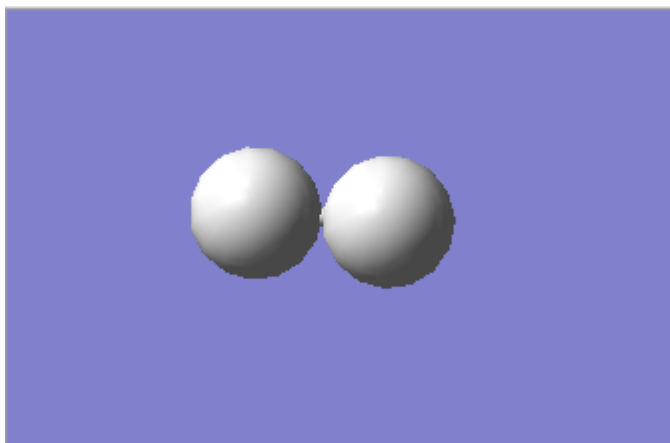
Z powyższego wykresu wynika, że dla ustalonego kąta optymalną (równowagową) długością obu wiązań O-H jest wartość między 0,9 Å a 1,0 Å. O tym, jak ją policzyć dokładnie, dowiemy się w rozdziale 8.8.1.

## 8.7 WYKRES (SCAN) ENERGII POTENCJALNEJ

Zadanie, które wykonaliśmy w poprzednim rozdziale można zautomatyzować, aby nie było konieczności wielokrotnego uruchamiania tych samych obliczeń dla kolejnych danych.

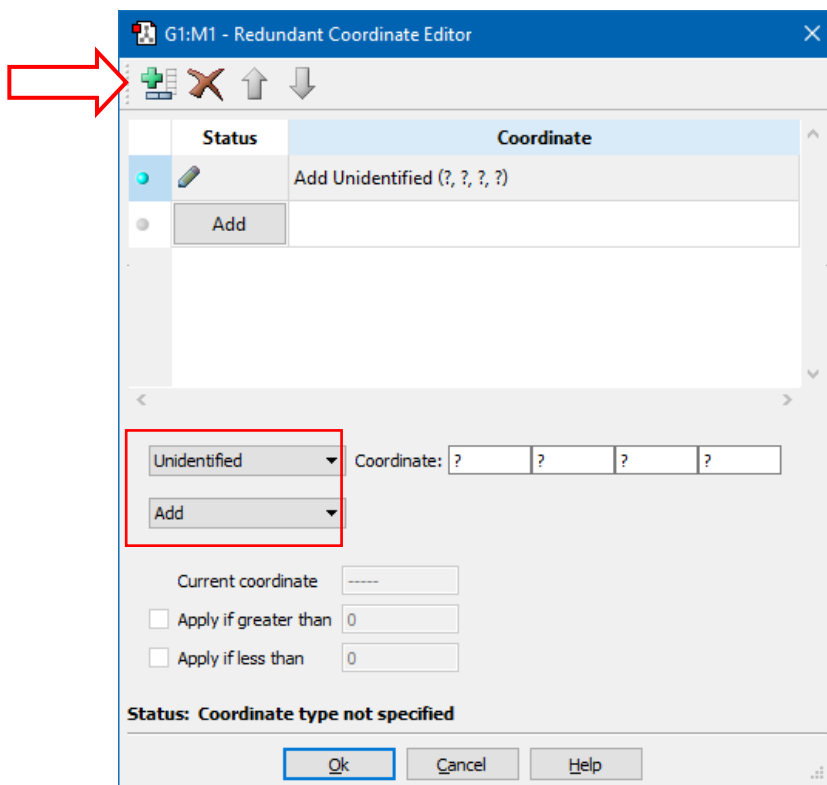
### 8.7.1 DŁUGOŚĆ WIĄZANIA W CZĄSTECZCE $H_2$

- Budujmy molekułę (należy wybrać z tabeli pierwiastków wodór (*Hydrogen Terminal S*) i raz kliknąć w okno widoku:

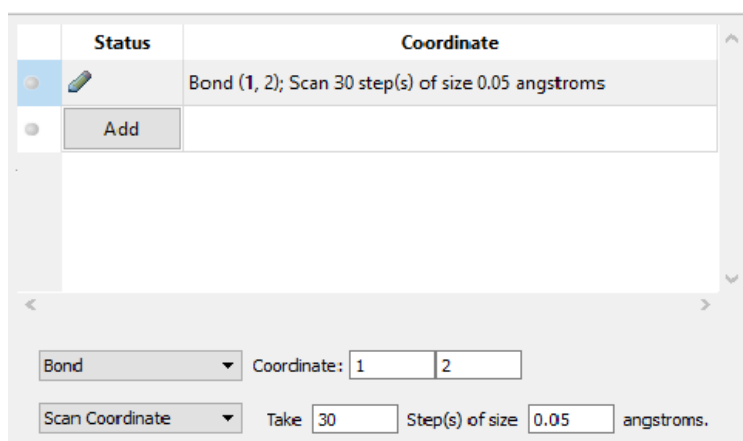


- Zmieniamy długość wiązania na 0,5 Å.

- Z menu **Tools** wybieramy **Redundant Coordinates**. Wyświetli się okno edytora. Po naciśnięciu na zielony krzyżyk w lewym górnym narożniku, okno wygląda następująco :



- W środkowej części okna znajdują się dwie listy rozwijane (**Unidentified** oraz **Add**). Z pierwszej wybieramy **Bond**, z drugiej **Scan Coordinate**. Następnie klikamy kolejno w atomy wodoru w oknie widoku - wtedy w polach **Coordinate**, które wyświetla się obok **Bond** pojawią się numery atomów (1, 2). W polu **Take** poniżej wpisujemy 30, a w **Step(s) of size: 0.05** (kropka dziesiętna!). Okno wygląda teraz tak:

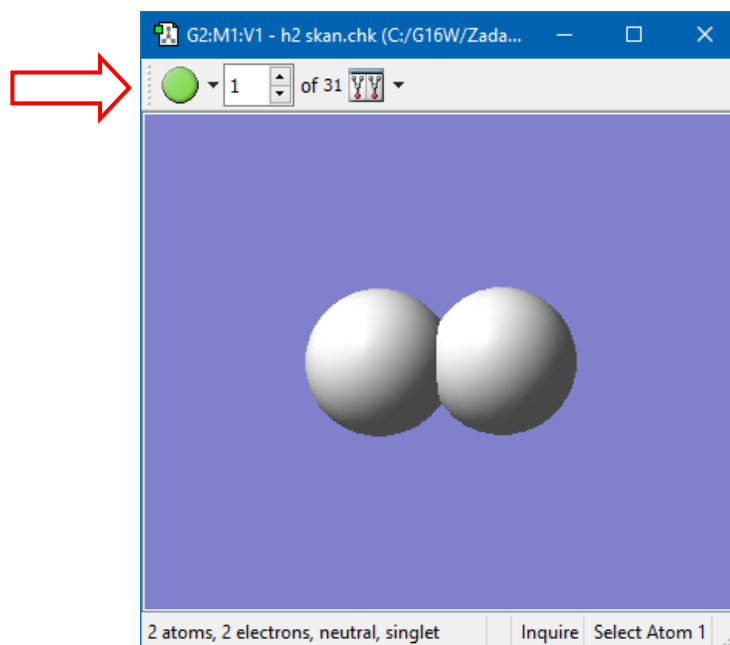


- Zamykamy okno klikając **OK**. Z menu **Calculate** uruchamiamy obliczenia. W zakładce **Job Type** widzimy **Scan**, a poniżej w oknie wyboru **Relaxed (Redundant Coord)**. Jeśli tak nie jest, musimy to ustawić w tym momencie:

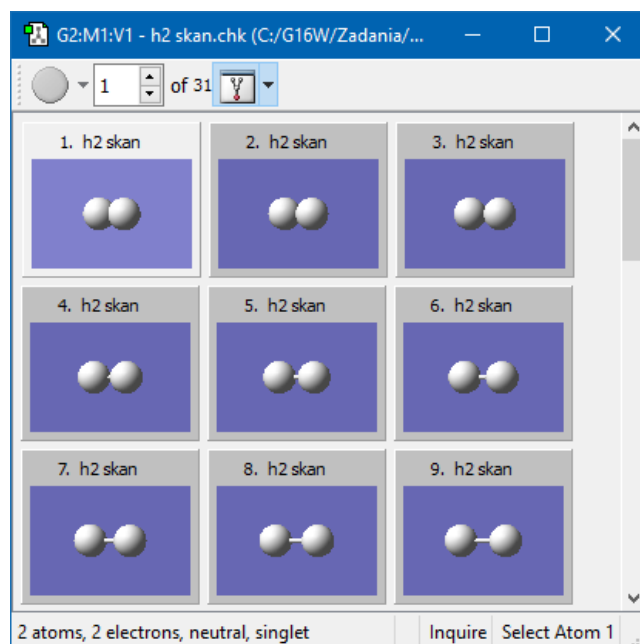




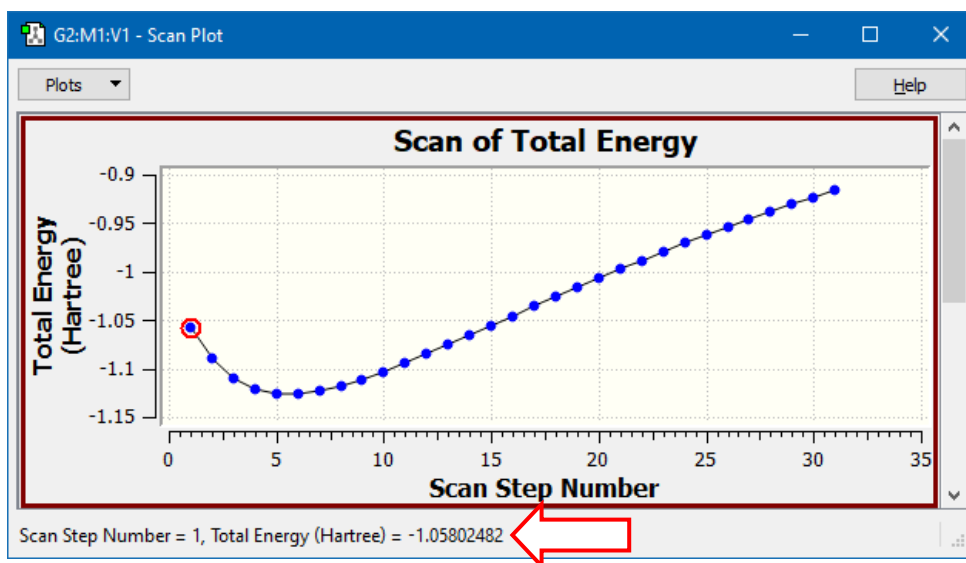
- Obliczenia przeprowadzimy metodą **HF** w bazie **6-31G**. Po ich zakończeniu otwieramy plik wynikowy (**.chk**). Na górze okna widoku pojawiło się zielone kółko **Animate**, a obok lista rozwijana, z której możemy wybrać kolejne konfiguracje cząsteczki (jest ich, zgodnie z naszym wyborem, 31). Po kliknięciu w kółko oglądamy animację przedstawiającą koleje geometrie **H<sub>2</sub>** – wiązanie wydłuża się. Być może przed uruchomieniem animacji trzeba będzie obrócić model cząsteczki.



- Jeżeli klikniemy w ostatnią ikonę na pasku narzędzi okna widoku, poniżej wyświetlą się miniaturki wszystkich 31 konfiguracji (*patrz obrazek na następnej stronie*). W każdej z nich można obracać cząsteczkę, natomiast w menu podręcznym pojawia się opcja **Synchronize**, której włączenie umożliwia równoczesne obracanie molekuly we wszystkich okienkach miniatur. Proces ten wymaga dużej mocy obliczeniowej (zwłaszcza dla aż 31 okienek) więc może przebiegać niezbyt płynnie.



- Teraz z menu **Results** otwieramy okno **Scan**. Program wyświetla wykres energii potencjalnej w zadanym zakresie wartości długości wiązania.

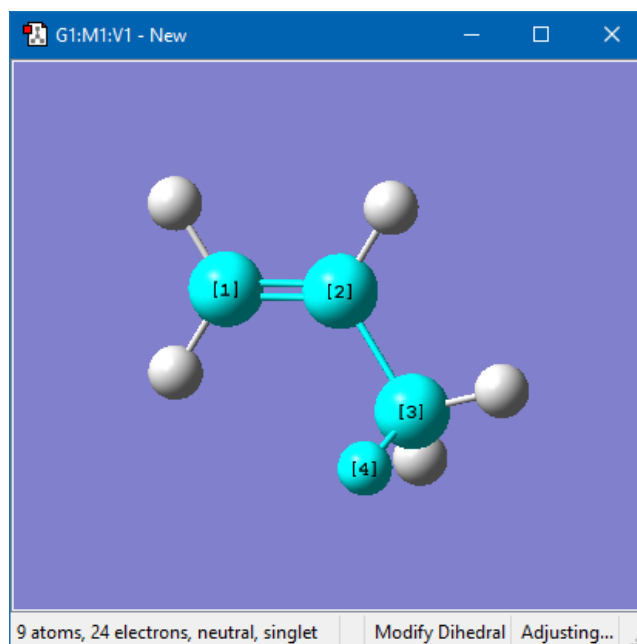


Klikając myszką w kolejne punkty na wykresie, możemy odczytać wartości energii (*na dolnej belce*), a okno widoku wyświetli nam wybraną w ten sposób konfigurację cząsteczki.

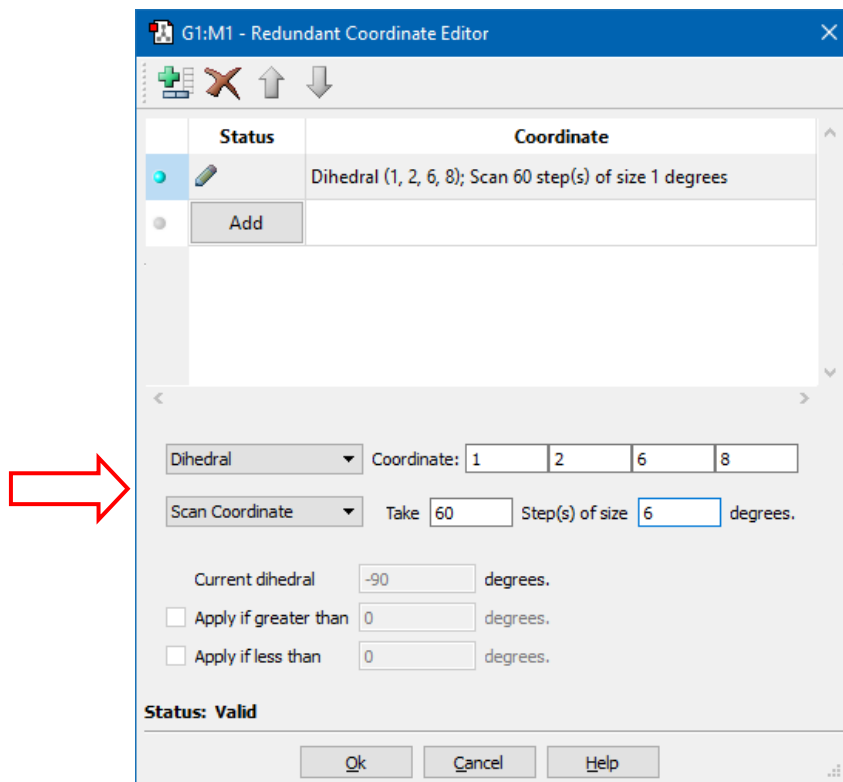
### 8.7.2 KĄT DWUŚCIENNY W CZĄSTECZCE PROPENU

Rozważmy teraz wewnętrzną rotację grupy  $\text{CH}_3$  w propenie.

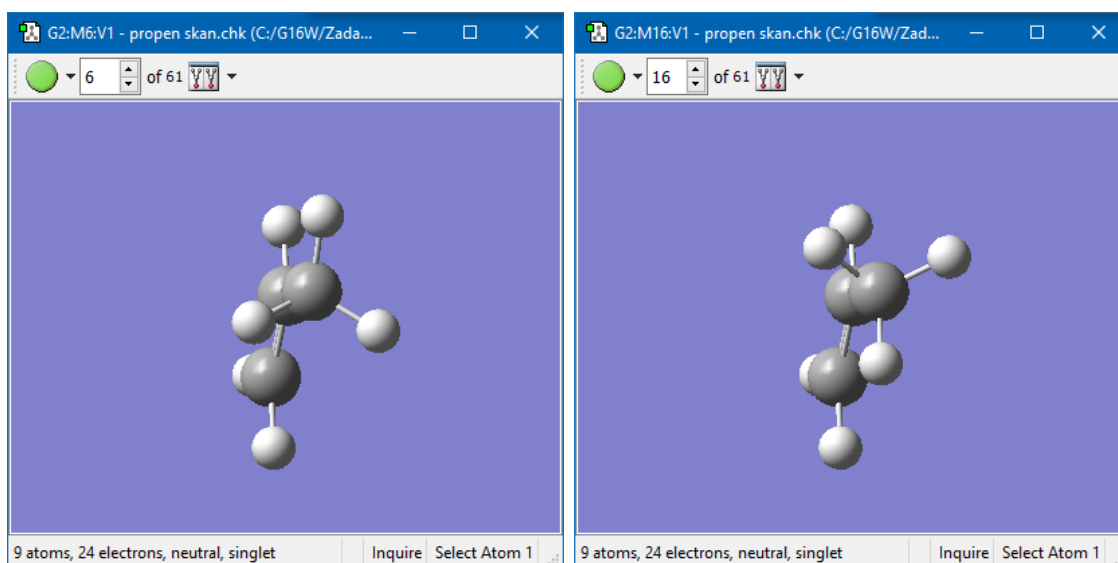
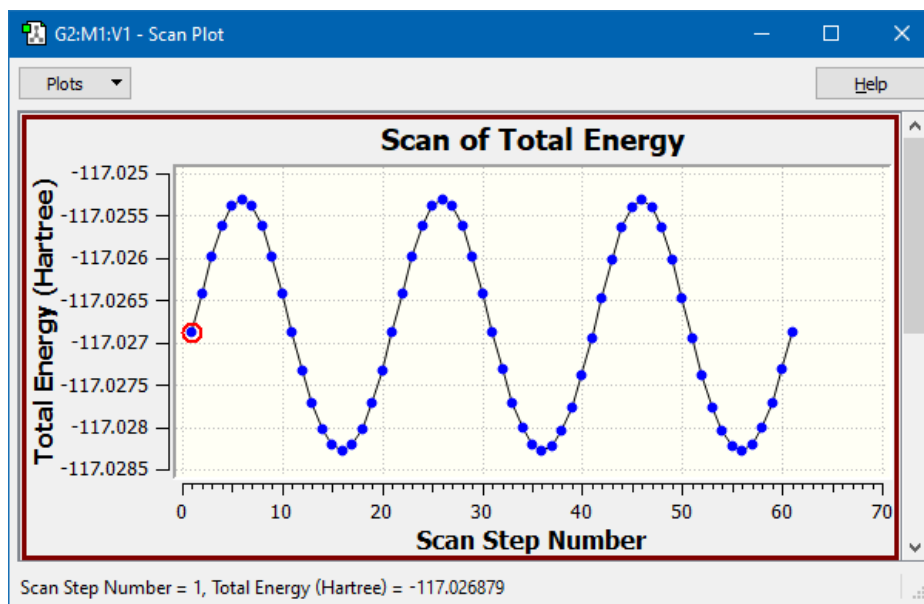
- Model cząsteczki zbudujemy najprościej podstawiając grupę  $\text{CH}_3$  do etenu (*wynyl* z tabeli rodników). Następnie definiujemy kąt dwuścienny (**Modify Dihedral**) zgodnie z poniższym obrazkiem. Nadajemy mu wartość początkową  $-90^\circ$ .



Zmienną jest kąt dwuścienny (*Dihedral*) zdefiniowany w naszym przypadku przez trzy atomy węgla o numerach (*labels*) (1, 2, 6) i atom wodoru (8), które wskazujemy myszką w kolejności, jak na obrazku powyżej). Ustalamy, że chcemy otrzymać wykres energii potencjalnej w zakresie  $360^\circ$  (pełen obrót) w 60 krokach, poczynając od  $-90^\circ$  (to ustawiliśmy budując model cząsteczki), z krokiem  $6^\circ$ .



- Po dłuższych obliczeniach (**Scan - Relaxed (Redundant Coord), HF / 6-31G**), wyświetlamy wykres energii. Potencjał jest funkcją okresową powracającą do tej samej wartości co **120°**. Widzimy trzy minima i trzy maksima energii. Klikając na odpowiedni punkt na wykresie możemy obejrzeć w oknie widoku konfigurację odpowiadającą *maximum* (punkt 6 - *obrazek po lewej*) oraz *minimum* (punkt 16 - *obrazek po prawej*).



- Ustawiając model cząsteczki w taki sposób jak na obrazkach powyżej i uruchamiając animację zobaczymy, jak wygląda rotacja wewnętrzna grupy  $\text{CH}_3$  w cząsteczce propenu.

## 8.8 OPTIMALIZACJA GEOMETRII

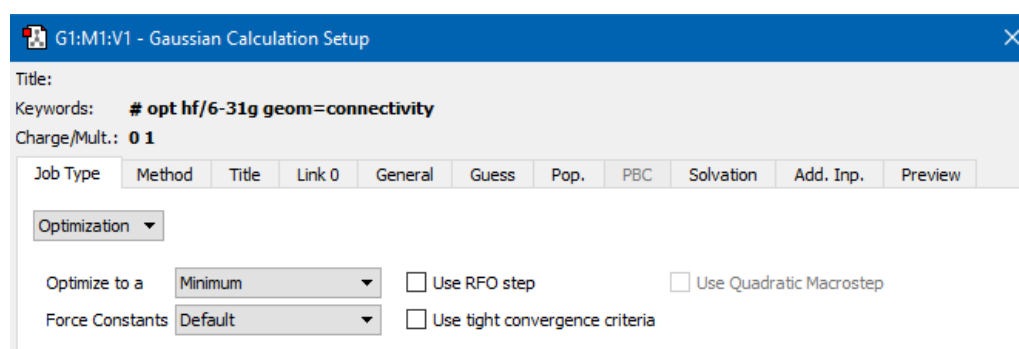
### 8.8.1 WYZNACZENIE OPTIMALNEJ (RÓWNOWAGOWEJ) GEOMETRII CZĄSTECZKI WODY

W rozdziale 8.6 wyznaczyliśmy przybliżoną równowagową długość wiązania O-H w H<sub>2</sub>O dla kąta 109°. Teraz pokażemy jak zoptymalizować strukturę całej cząsteczki, czyli znaleźć taką jej geometrię, która odpowiada najmniejszej energii.

- Model cząsteczki wody budujemy jednym kliknięciem, po wybraniu atomu tlenu o odpowiedniej symetrii. Następnie po kliknięciu w ikonę miotełki (**Clean**) na pierwszym pasku narzędzi, **GaussView** ustawi nam geometrię zbliżoną do równowagowej. Za pomocą przycisku **Inquire**, który znajduje się na drugim pasku, odczytujemy zaproponowane przez program wartości:

$$r(\text{O-H}) = 0,960 \text{ \AA} \quad \text{kąt}(\text{H-O-H}) = 109,47^\circ$$

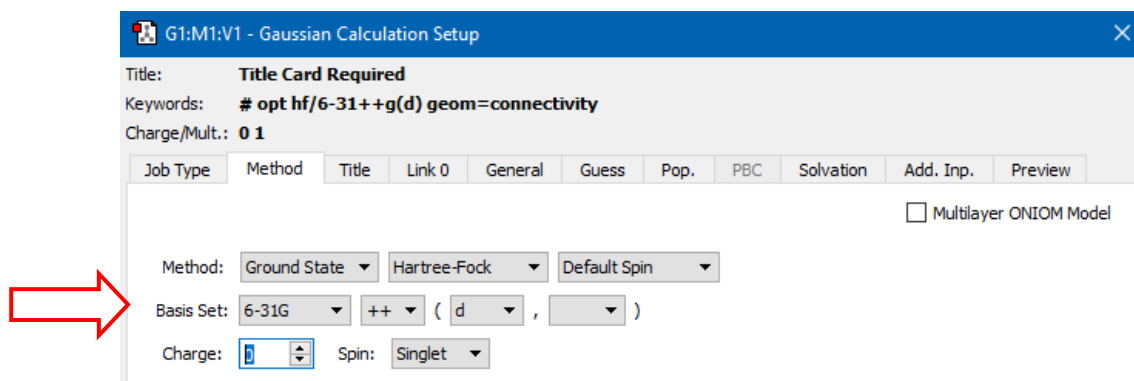
- Uruchamiamy zadanie obliczeniowe ustawiając w zakładce **Job Type: Optimization** (pozostałe pola pozostają domyślne). W zakładce **Method** ponownie wybieramy obliczenia metodą **HF** dla stanu podstawowego w bazie **6-31G**.



- Program znajduje minimum energii  $E = -75,9854 \text{ Hartree}$ , dla następujących wartości długości wiązań i kąta (w zaokrągleniu):

$$r(\text{O-H}) = 0,950 \text{ \AA} \quad \text{kąt}(\text{H-O-H}) = 111,54^\circ$$

- Jeśli porówna się to z wielością kąta wyznaczoną eksperymentalnie, czyli  $104,5^\circ$ , wynik może się wydawać niezbyt satysfakcjonujący (różnica wynosi ok. 7°), ale należy pamiętać, że uzyskaliśmy go za pomocą niewielkiej bazy. Rozbudujmy ją teraz nieco, dodając orbitale **d** i funkcje rozmyte (dyfuzyjne) wybierając **podwójny znaczek ++**, który dodaje funkcje dyfuzyjne do atomu tlenu (pierwszy +) i obu atomów wodoru (drugi +).

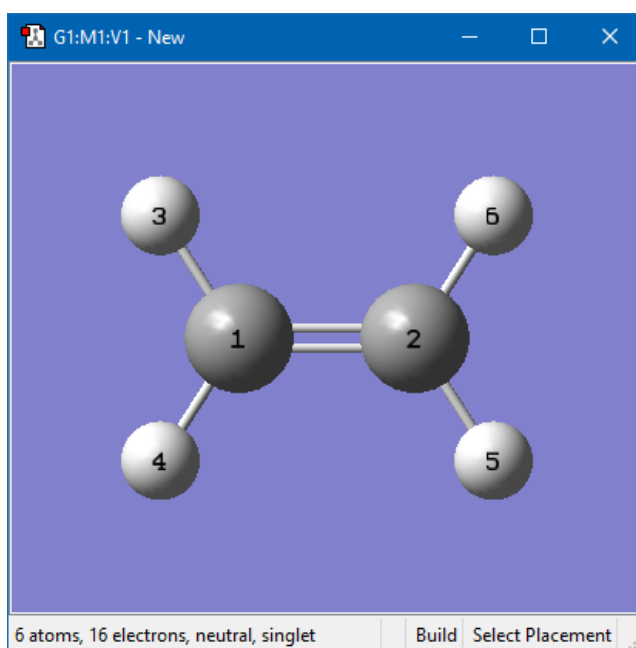


Po wykonaniu obliczeń, otrzymujemy energię  $E = -76,0179 \text{ Hartree}$ , czyli niższą, a zatem lepszą niż poprzednio. Geometria też jest o wiele bliższa eksperymentalnej:

$$r(\text{O-H}) = 0,948 \text{ \AA} \quad \text{kąt}(\text{H-O-H}) = 106,47^\circ$$

### 8.8.2 OPTIMALIZACJA GEOMETRII CZĄSTECZKI ETYLENU.

- Model cząsteczki ponownie zbudować możemy jednym kliknięciem myszki (pamiętasz jak?). Dodatkowo użyjemy menu **View** wybierając najpierw **Center**, a potem **Labels** (wyświetlanie numerów atomów)



- Klikamy w ikonę **Clean**, a wykorzystując przycisk **Inquire** możemy odczytać kilka początkowych wartości geometrii:

$$r(1,2) - 1,355 \text{ \AA}$$

$$r(1,4) - 1,070 \text{ \AA}$$

$$A(3,1,2) - 120,0^\circ$$

- Obliczenia wykonamy metodą **HF** i po przeprowadzeniu optymalizacji w bazie **6-31G(d)** otrzymamy  $E = -78.031718$  Hartree oraz:

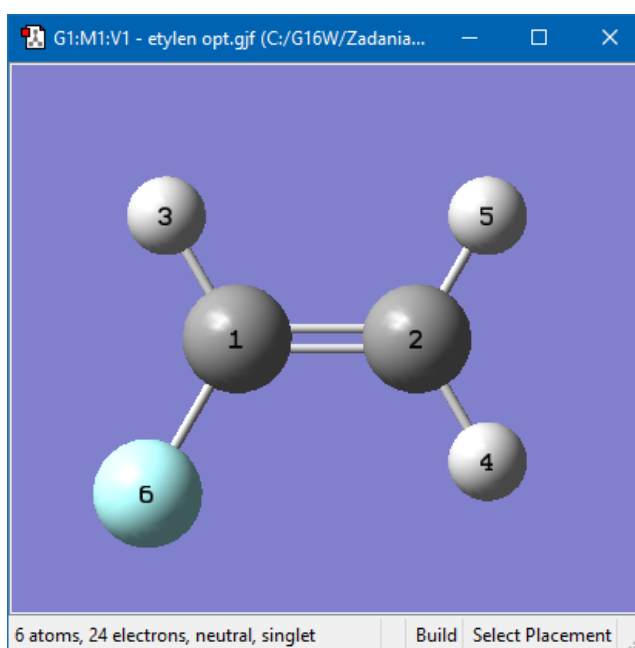
$$R(1,2) - 1,317 \text{ \AA}$$

$$R(1,4) - 1,076 \text{ \AA}$$

$$A(3,1,2) - 121,8^\circ$$

### 8.8.3 OPTYMALIZACJA GEOMETRII FLUOROETYLENU.

- Otwieramy plik (**.gjf**) z poprzedniego zadania i jeden z atomów wodoru zamieniamy na fluor.



- Po wykonaniu optymalizacji w tej samej bazie powinniśmy otrzymać:

$$R(1,2) - 1,31 \text{ \AA}$$

$$R(1,6) - 1,33 \text{ \AA}$$

$$R(1,3) - 1,07 \text{ \AA}$$

$$A(3,1,6) - 111,95^\circ$$

$$A(6,1,2) - 122,38^\circ$$

$$A(3,1,2) - 125,67^\circ$$

Porównując wyniki otrzymane dla etylenu i fluoroetyleny możemy sprawdzić, jak na ich geometrię wpływa zastąpienie jednego z atomów wodoru znacznie większym fluorem.

## 8.9 OBLICZENIA CZĘSTOŚCI DRGAŃ

W trakcie obliczeń energii oraz optymalizacji geometrii zaniedbuje się wibracje jąder atomowych. W rzeczywistości jądra w cząsteczkach są w ciągłym ruchu. W stanach równowagowych drgania te są regularne i przewidywalne, a molekuly można identyfikować na podstawie ich charakterystycznych widm.

**Gaussian** może obliczyć częstości drgań (w  $cm^{-1}$ ) i przewidzieć postać widm wibracyjnych (**IR**) cząsteczek w ich stanach podstawowych oraz wzbudzonych. Dodatkowo **GaussView** został wyposażony w procedurę animacyjną, dzięki której można zobaczyć dane drganie odpowiadające obliczonej częstotliwości.

Obliczenia częstości drgań należy zawsze prowadzić **dla punktów stacjonarnych** powierzchni energii potencjalnej. Można zrobić to w dwóch krokach:

1. Najpierw optymalizujemy geometrię (**Job Type: Optimization**).
2. Geometrię wynikową z 1 kroku (*punkt stacjonarny*) traktujemy jako wejściową do obliczeń częstotliwości (**Job Type: Frequency**).

Można też połączyć oba zadania w ramach jednego, wybierając **Job Type: Opt + Freq**.

### 8.9.1 OBLICZANIE CZĘSTOŚCI DRGAŃ CZĄSTECZKI FORMALDEHYDU.

Ten drugi sposób (**Job Type: Opt + Freq**) zastosujemy do cząsteczki formaldehydu. Obliczenia przeprowadzimy metodą **HF** w bazie **6-31G(d)**.

Po wczytaniu pliku z wynikami, wybieramy z Menu **Results** pozycję **Vibrations**. Ukaże się okno **Vibrations** (*patrz obrazek na następnej stronie*).

W pierwszej kolumnie mamy numer drgania. Formaldehyd składa się z 4 atomów ( $n=4$ ), ma więc:  $(3n-6) = 6$  **drgań normalnych**. W dwóch następnych kolumnach podane są częstości drgań oraz intensywności linii dla widm w podczerwieni, a w kolejnej aktywność w widmie Ramana.

Naciśnięcie przycisku **Start Animation** uruchamia animację, dzięki której możemy obejrzeć, jak wyglądają poszczególne drgania. Łatwo zauważyć, że np. drganie nr. 1 jest pozapłaszczyznowym drganiem wachlarzowym grupy  $CH_2$ , a drganie nr. 4 drganiem rozciągającym C-O. Identyfikacja wszystkich drgań znajduje się w tabeli na str. 74. Zobacz każde z drgań i porównaj je z opisem w tabeli.

Po naciśnięciu przycisku **Spectra** program pokazuje, jak powinno wyglądać widmo w podczerwieni oraz widmo ramanowskie (*aby zobaczyć to drugie, należy powiększyć lub przewinąć okno*).



G2:M1:V1 - Vibrations

Active Data: Data 0 Isotopologue: 0

New Data... Edit Isotopologues...

Harmonic

| Mode # | Frequency | Infrared | Raman Activity | Depolar-P | Depolar-U |
|--------|-----------|----------|----------------|-----------|-----------|
| 1      | 1336.12   | 0.3652   | 0.7679         | 0.7500    | 0.8571    |
| 2      | 1383.43   | 23.1732  | 4.5100         | 0.7500    | 0.8571    |
| 3      | 1679.80   | 8.6291   | 12.8693        | 0.5904    | 0.7424    |
| 4      | 2028.46   | 150.2590 | 8.1006         | 0.3280    | 0.4939    |
| 5      | 3159.43   | 49.7854  | 137.6902       | 0.1828    | 0.3091    |
| 6      | 3231.03   | 136.0977 | 58.3467        | 0.7500    | 0.8571    |

Animate Vibration:

Start Animation

Repeats: Endless Frames per Cycle: 48 Frame Delay (msec): 20

Save Movie...

Displacement Amplitude:

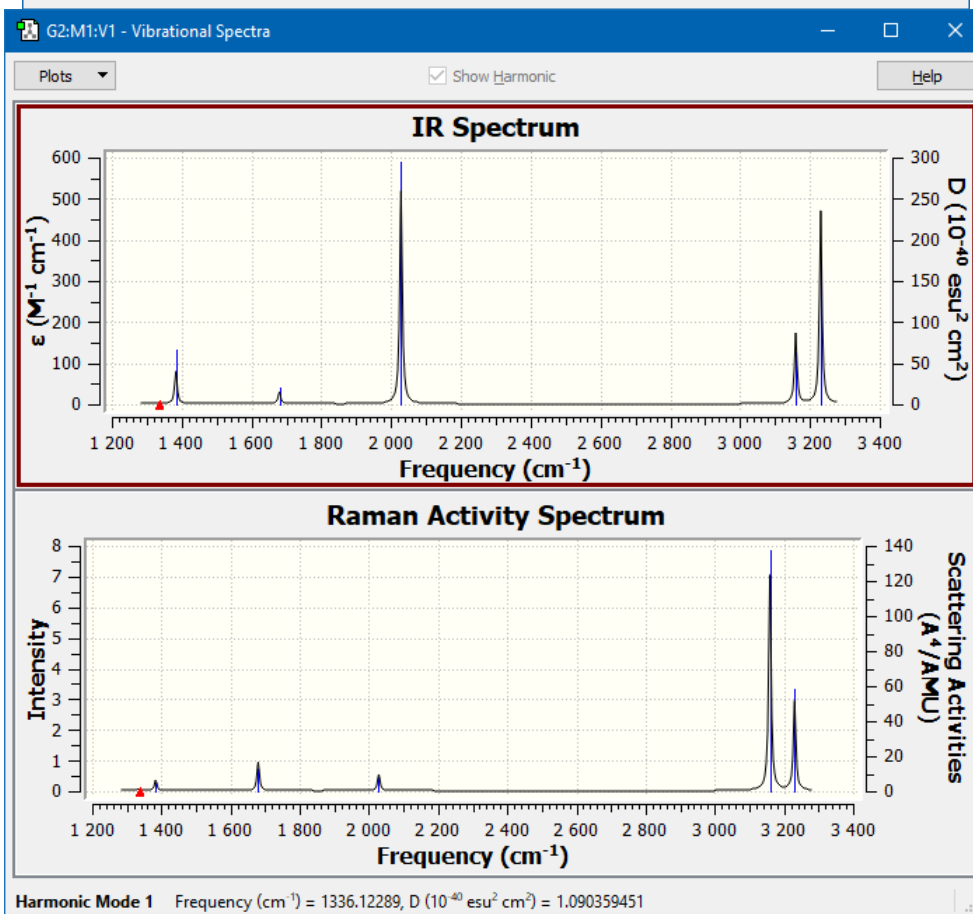
Show Displacement Vectors Scale:

Show Dipole Derivative Unit Vector Scale:

Manual Displacement: 0.00 Save Structure...

Scale frequencies? Don't scale 1.0000

Close Cancel Spectra... Help



**Uwaga:** Częstości drgań obliczone metodą **Hartree-Focka** obarczone są systematycznym błędem, który jest konsekwencją zastosowania przybliżenia jednoelektronowego, czyli zaniedbania korelacji elektronów, przez co obliczone wartości są zbyt duże. Okazuje się, że można ten problem nieco zmniejszyć, jeśli wszystkie wyniki pomnożymy przez współczynnik skalujący o wartości **0,8929** (dla bazy **6-31G(d)**).

Drugą przyczyną niedokładności jest to, że dane eksperymentalne reprezentują drgania anharmoniczne, podczas gdy w obliczeniach wykorzystywany jest model drgań harmonicznym, których częstość jest wyższa od częstości oscylacji anharmonicznych.

Zagadnieniu dokładności otrzymywanych wyników poświęcimy trochę czasu później.

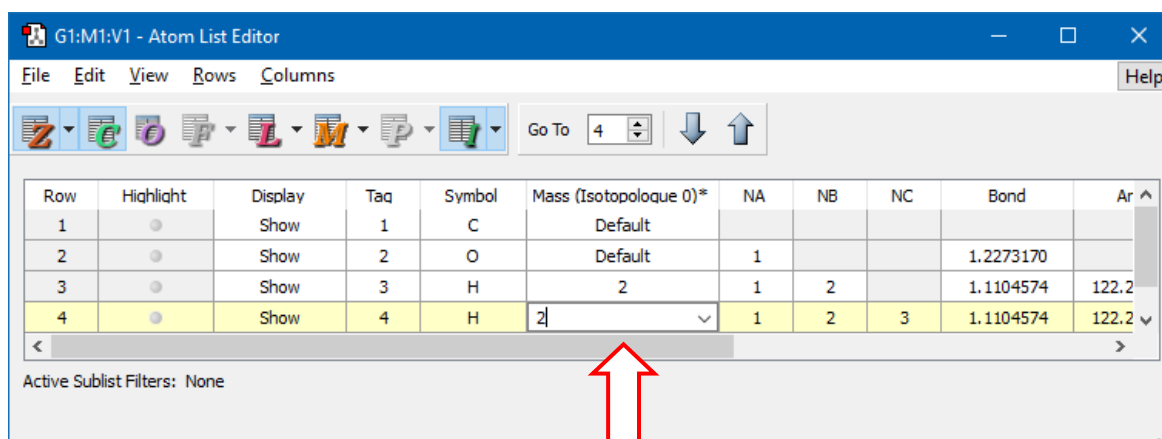
Warto porównać powyższe wyniki z danymi eksperymentalnymi dla formaldehydu.

| <i>Opis drgania normalnego</i>               | <i>Eksperymentalne częstości drgań i intensywności</i> |
|----------------------------------------------|--------------------------------------------------------|
| Rozciągające symetryczne CH <sub>2</sub>     | 2783 silne                                             |
| Rozciągające CO                              | 1746 bardzo silne                                      |
| Nożycowe CH <sub>2</sub>                     | 1500 silne                                             |
| Rozciągające antysymetryczne CH <sub>2</sub> | 2843 bardzo silne                                      |
| Wahadłowe CH <sub>2</sub>                    | 1249 silne                                             |
| Wachlarzowe CH <sub>2</sub>                  | 1167 silne                                             |

Oczywiście zastosowanie metody bardziej zaawansowanej od HF, prowadzi do znacznie lepszych rezultatów. Jednak czas, a więc i koszt obliczeń, bardzo wtedy rośnie.

### 8.9.2 PODSTAWIENIA IZOTOPOWE

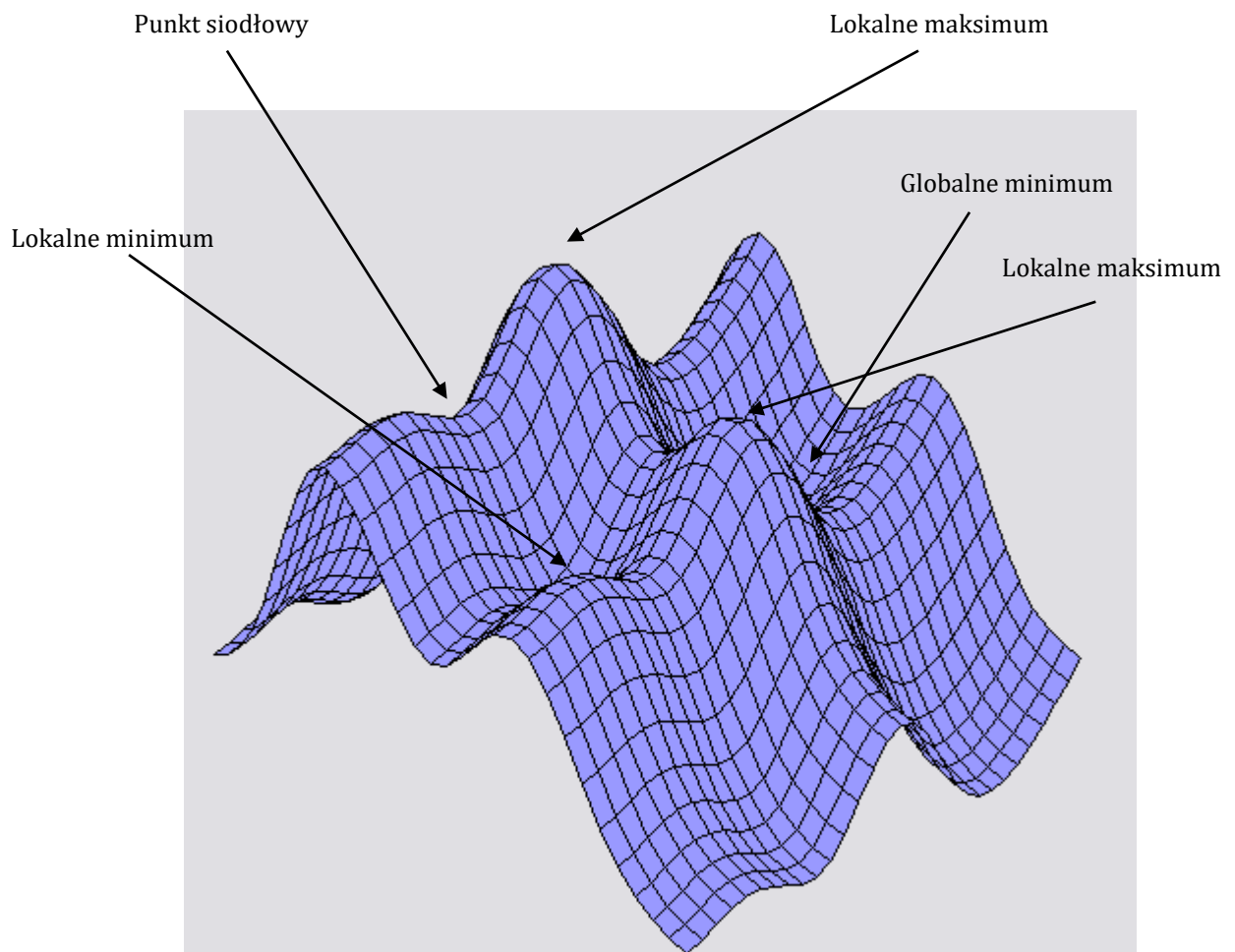
Menu **Tools - Atom List** umożliwia m. in. przeprowadzanie odliczeń częstości drgań dla cząsteczek różniących się składem izotopowym. Poniżej wodory zastąpiono deuterami.



## 8.10 OPTIMALIZACJA GEOMETRII CZĄSTECZEK – POWIERZCHNIE POTENCJAŁU

W rozdziale 8.7 wyznaczyliśmy zależność energii cząsteczek od jednej ze współrzędnych (długości wiązań H-H w H<sub>2</sub> oraz kąta wewnętrznej rotacji w propenie) i w obu wypadkach otrzymaliśmy wykres funkcji jednej zmiennej, zwany zwyczajowo „powierzchnią energii potencjalnej”. Powierzchnia energii potencjalnej jest funkcją opisującą zależność energii molekuly od jej parametrów geometrycznych i dla większych systemów jest zależna od tylu zmiennych, ile jest stopni swobody w cząsteczkach, czyli jest wielowymiarowa.

Powierzchnie energii potencjalnej (ang. *potential energy surface* – **PES**) często przedstawia się w postaci wykresów dwuwymiarowych dla tylko dwóch stopni swobody (pozostałe muszą mieć ustaloną wartość) i wtedy są one rzeczywiście powierzchniami:



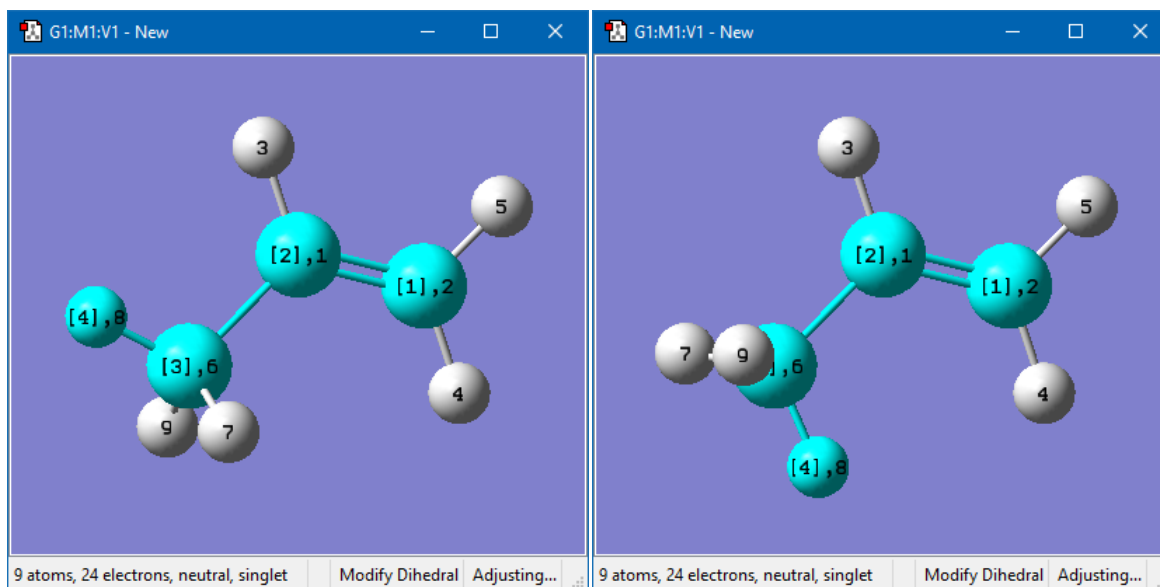
Na powierzchni potencjału występują **minima** globalne i lokalne (odpowiadające strukturom równowagowym - różnym konformerom lub izomerom), **maksima** oraz **punkty siodłowe** (*maksimum w jednym kierunku, minimum w drugim*), odpowiadające **stanom przejściowym** (ang. *transition state* – **TS**) między jedną geometrią równowagową, a drugą. Określenia te (minima, maksima, punkty siodłowe) używane są także w wypadku funkcji wielowymiarowych.

Optymalizując geometrię, szukamy w istocie minimów funkcji potencjału. Problem oczywiście polega na tym, jak właściwie określić minimum globalne, czyli geometrię odpowiadającą najniższej energii, gdyż łatwo możemy trafić do któregoś z minimów lokalnych. Wszystko zależy od tego, z jakiej struktury startujemy.

Dobrze jest mniej więcej wiedzieć (np. na podstawie danych z eksperymentu), jaka jest równowagowa geometria cząsteczki i rozpoczynać obliczenia właśnie od niej. Ważne też, aby odróżnić minimum od punktu siodłowego, który też jest minimum, ale nie dla wszystkich parametrów.

### 8.10.1 OPTIMALIZACJA GEOMETRII DWÓCH KONFIGURACJI PROPENU

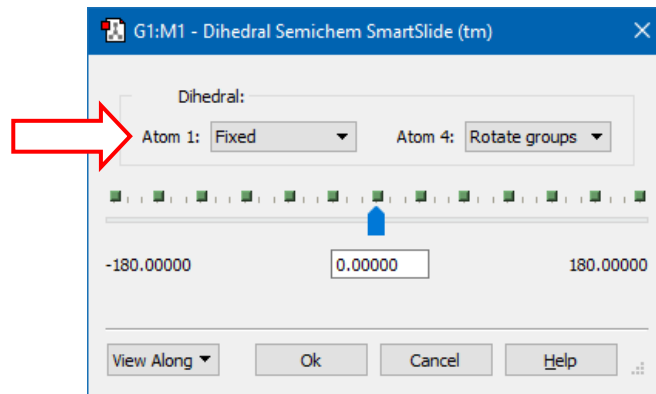
Przeprowadzimy optymalizację geometrii dla dwóch konfiguracji propenu, które różnią się wartością kąta dwuściennego.



180°

0°

Aby z pierwszej struktury otrzymać drugą należy przed zmianą kąta zablokować rotację grupy związanej z atomem 1 (*patrz obrazek na następnej stronie*). Przy takim ustawieniu rotacji ulegnie tylko grupa CH<sub>3</sub>, prawa część cząsteczki pozostanie nieruchoma. Oba modele będą nadal w podobnej pozycji, co ułatwi nam wzrokowe porównanie geometrii cząsteczek.



Obliczenia należy przeprowadzić metodą **HF** w bazie **6-31G(d)**.

Obie optymalizacje kończą się dość szybko i każda prowadzi do innej struktury (aby się o tym przekonać, należy wczytać oba pliki wynikowe jednocześnie i wykorzystując przycisk **Inquire** porównać długości wiązań i kąty).

| <i>Kąt dwuścienny</i> | <i>Energia [Hartree]</i> |
|-----------------------|--------------------------|
| 0°                    | -117,07147               |
| 180°                  | -117,06818               |

Oznacza to, że osiągnęliśmy dwa różne **punkty stacjonarne** na powierzchni energii potencjalnej (minima lub punkty siodłowe). Gdyby istniał tylko jeden, w obu wypadkach otrzymalibyśmy tę samą geometrię, obie optymalizacje zakończyłyby się w tym samym punkcie.

Widać, że różnica energii między obu formami wynosi ok. **3 milihartree**. W rzeczywistości geometria z kątem **0°** reprezentuje **globalne minimum**, podczas gdy ta druga już nie. Wynika z tego, że częściowy pierścień z trzech atomów węgla i leżącego w tej płaszczyźnie jednego atomu wodoru z grupy metylowej jest układem energetycznie nieco korzystniejszym od drugiej formy.

### **8.10.2 MINIMA A PUNKTY SIODŁOWE**

Wynikiem optymalizacji w programie **Gaussian** jest znalezienie **punktu stacjonarnego**, czyli punktu w którym pierwsza pochodna energii (*gradient*) będzie równa zero. Będzie to miało miejsce zarówno w minimum, jak i w stanie przejściowym (TS).

W poprzednim zadaniu optymalizacja dwóch konfiguracji propenu zakończyła się sukcesem, jednak w każdym wypadku uzyskaliśmy inną geometrię cząsteczki (inna była oczywiście też geometria startowa). Czy możemy jakoś stwierdzić, która odpowiada minimum, a która stanowi przejściowemu, czyli jest w istocie punktem siodłowym na PES?

Przeprowadźmy ponownie obliczenia dla dwóch form propenu. Wszystkie parametry zadania oraz konfiguracje startowe pozostają bez zmian. Możemy więc wykorzystać poprzednie pliki (.gjf).

Uruchamiając obliczenia zmienimy tylko ich typ z *Optimization* na *Opt+Freq*.

Jeśli po otwarciu plików wynikowych wyświetlimy tabele drgań, zauważymy istotną różnicę.

- Dla propenu  $0^\circ$  wszystkie częstości drgań są  **dodatnie**. Struktura odpowiada  **minimum energii**.

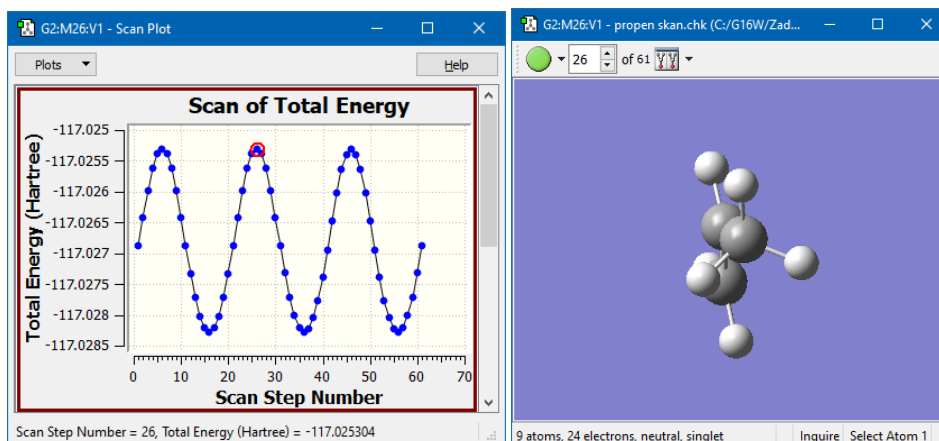
| Mode # | Frequency | Infrared | Raman Activity | Depolar-P | Depolar-U |
|--------|-----------|----------|----------------|-----------|-----------|
| 1      | 210.44    | 0.2424   | 2.4811         | 0.7500    | 0.8571    |
| 2      | 455.50    | 0.9692   | 1.5800         | 0.4338    | 0.6051    |
| 3      | 641.02    | 10.2900  | 13.8792        | 0.7500    | 0.8571    |
| 4      | 985.17    | 1.3741   | 9.1177         | 0.2043    | 0.3392    |
| 5      | 1029.36   | 2.4880   | 0.2713         | 0.6143    | 0.7611    |

- Dla propenu  $180^\circ$  drganie nr 1 ma  **ujemną częstość**.

| Mode # | Frequency | Infrared | Raman Activity | Depolar-P | Depolar-U |
|--------|-----------|----------|----------------|-----------|-----------|
| 1      | -222.01   | 0.3679   | 3.5654         | 0.7500    | 0.8571    |
| 2      | 444.54    | 0.3603   | 2.9314         | 0.4903    | 0.6580    |
| 3      | 647.36    | 12.6803  | 13.9215        | 0.7500    | 0.8571    |
| 4      | 983.77    | 0.2764   | 10.1346        | 0.1783    | 0.3026    |
| 5      | 1055.60   | 0.5818   | 1.3437         | 0.3641    | 0.5339    |

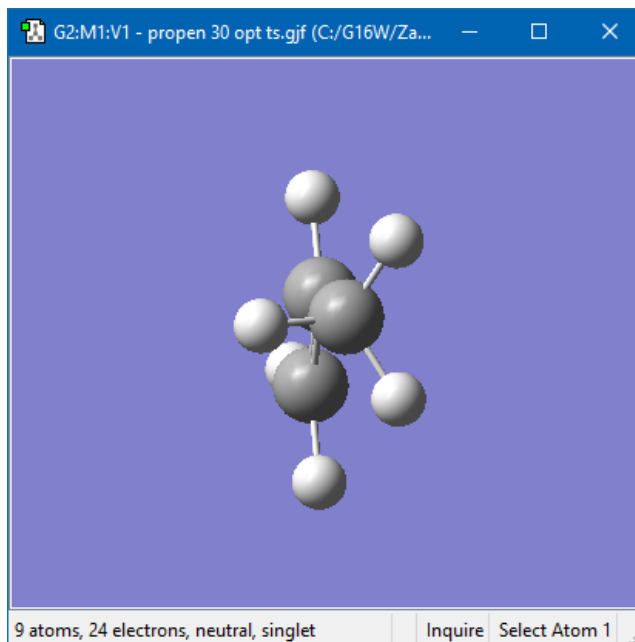
Takie drganie nazywamy drganiem urojonym (*ang. imaginary frequency*). Struktura, której odpowiada nie jest minimum, ale jest  **stanem przejściowym** między minimami (punktem siodłowym na PES).

Wróćmy na chwilę do wykresu potencjału ze str. 68. Widzimy tam maksima, które odpowiadają naszej konfiguracji  $180^\circ$ . Otwórzmy ponownie tamten plik wynikowy i sprawdźmy.

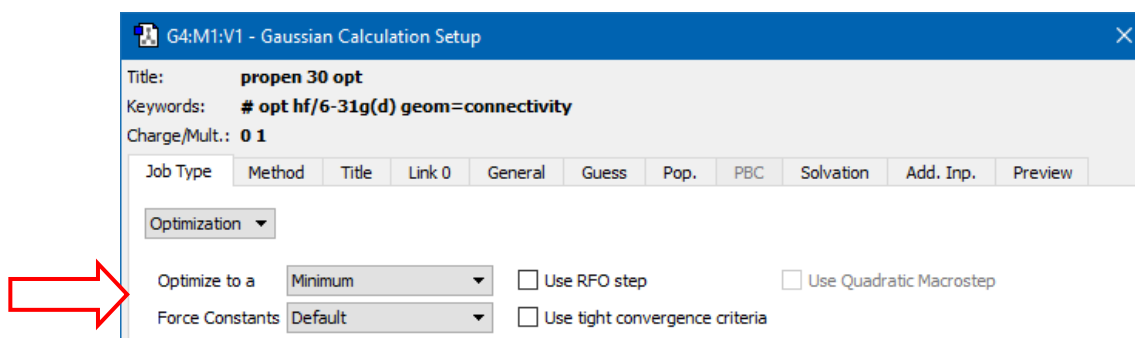


Zobaczmy jak przebiegnie optymalizacja, gdy wystartujemy od geometrii nierównowagowej.

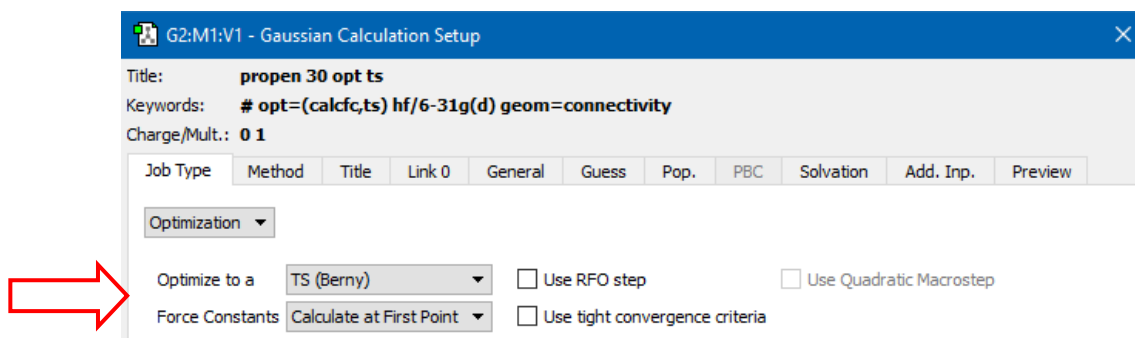
W programie **GaussView** otworzymy ponownie plik (**.gjf**) dla propenu w konfiguracji  $0^\circ$  i zmienimy wartość kąta dwuściennego na  $30^\circ$ .



- Uruchamiamy nowe zadanie (*propen 30 opt.gjf*) – optymalizacja do minimum.



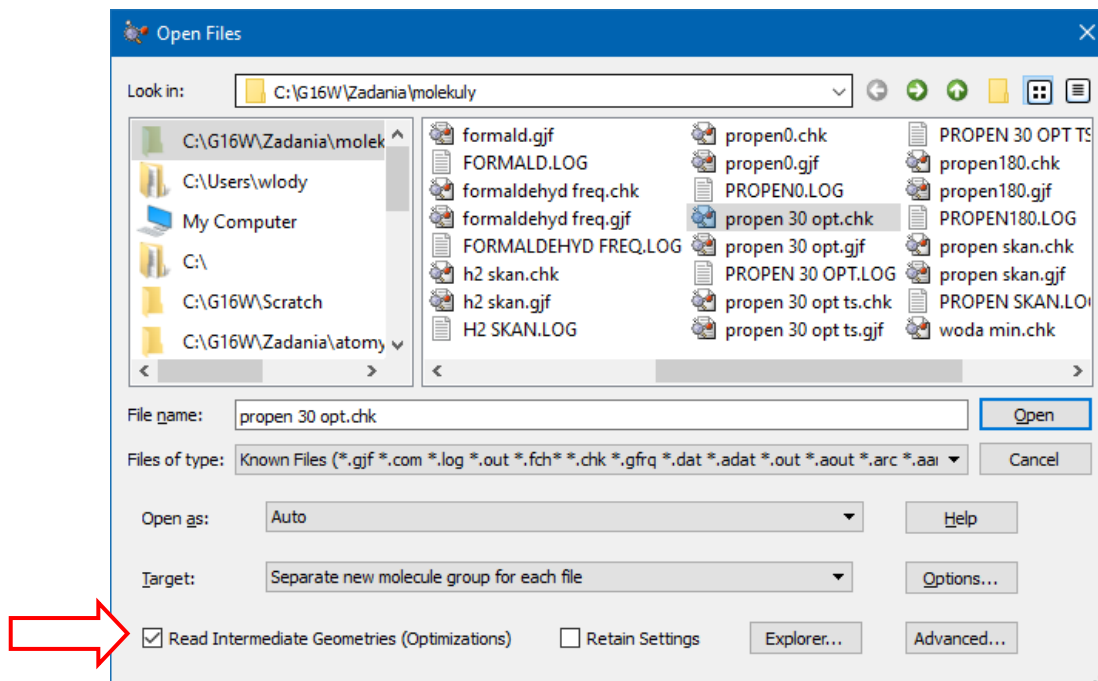
- Po jego zakończeniu dostajemy oczywiście konfigurację  $0^\circ$ , czyli minimum energii.
- Zmieniamy parametry zadania (*propen opt ts.gjf*): **TS (Bergy)**, **FC: Calc. at First Point**:



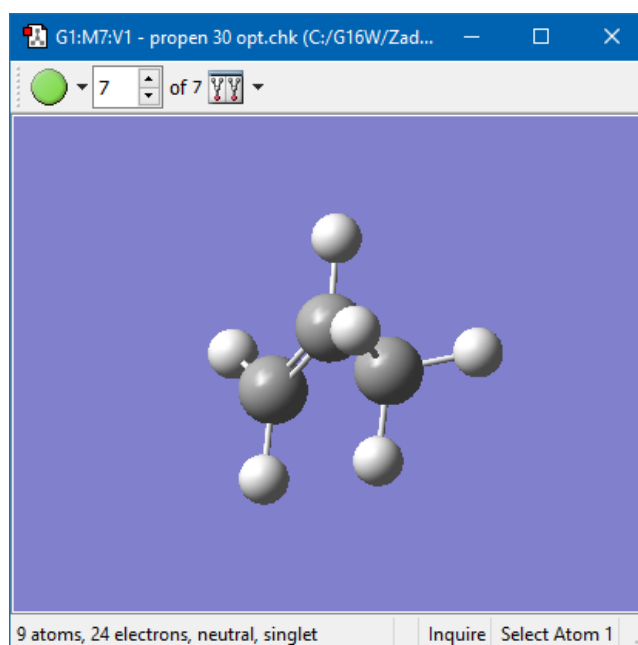
- Po jego zakończeniu dostajemy konfigurację  $180^\circ$  czyli stan przejściowy (TS).

### 8.10.3 WIZUALIZACJA PROCESU OPTYMALIZACJI

Jeżeli w oknie (**Open**) przed otwarciem pliku wynikowego zaznaczymy kratkę **Read Intermediate Geometries (Optimizations)**, to wczytamy geometrie cząsteczki z wszystkich kroków optymalizacji, a nie tylko końcową.



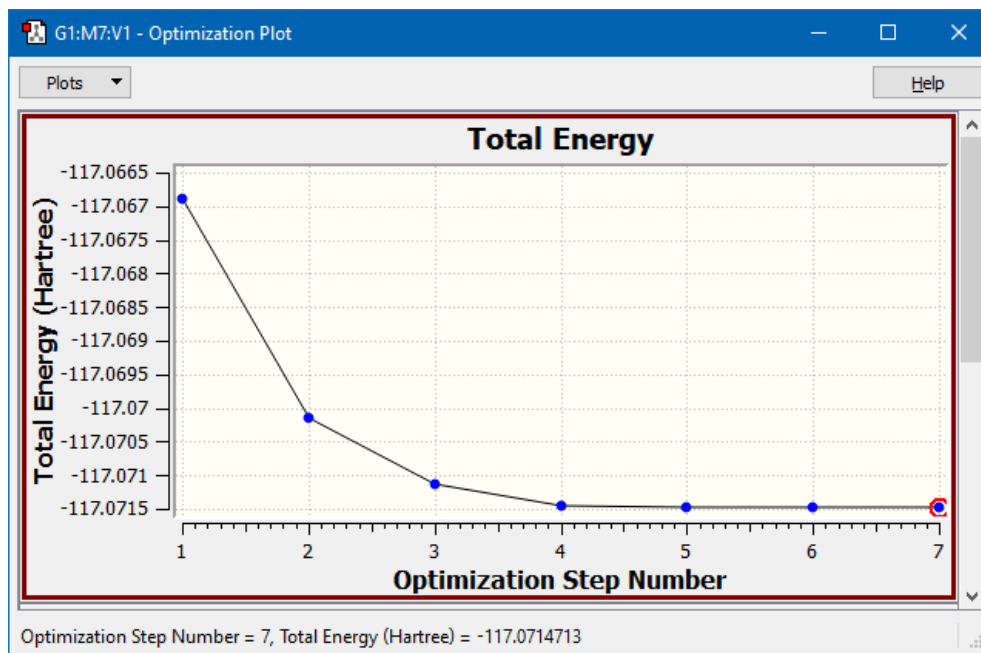
Otwórzmy ponownie plik *propen 30 opt.chk* zaznaczając tę kratkę. Zobaczymy takie okno:



W górnym narożniku okna widoku pojawiło się zielone kółko animacji, a obok znajdują się ikony pozwalające wyświetlić model cząsteczki na każdym etapie optymalizacji. Można więc uruchomić animację lub obejrzeć wszystkie struktury.



Z menu **Results** wybieramy **Optimization** – dostajemy wykres pokazujący jak zmieniała się energia w trakcie optymalizacji.



Klikając w punkty na wykresie, widzimy (w oknie widoku) jakiej strukturze geometrycznej odpowiada dana wartość energii.

### 8.11 WYZNACZANIE GEOMETRII KOMPLEKSÓW PRZEJŚCIOWYCH I PRZEWIDYWANIE ŚCIEŻEK REAKCJI CHEMICZNYCH.

**Gaussian** pozwala wyznaczyć geometrię kompleksów przejściowych i przewidzieć ścieżkę reakcji. Zwykle takie obliczenia wymagają raczej subtelnych zabiegów, my jednak zilustrujemy je na przykładzie dosyć prostym, a mianowicie reakcji izomeryzacji cząsteczki HCN przebiegającej zgodnie z równaniem:



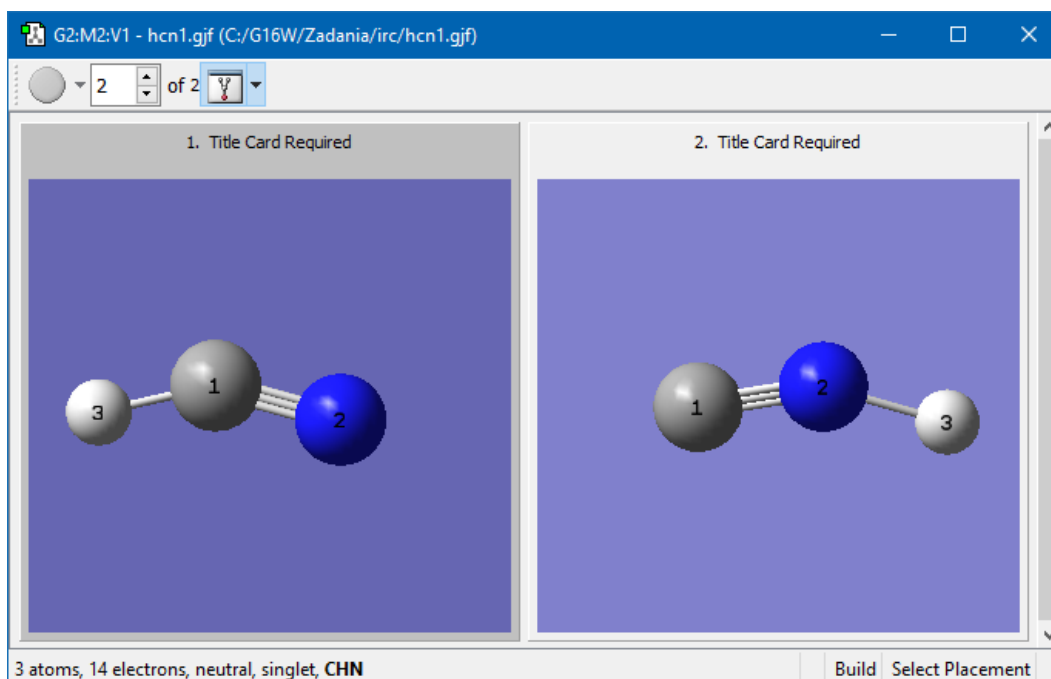
Aby móc wymodelować taką reakcję należy znaleźć odpowiedni kompleks przejściowy. Zadanie tego typu nie jest jednak problemem trywialnym. W poszukiwaniu odpowiedniego kompleksu przejściowego możemy próbować wykorzystać wbudowaną w program **Gaussian** procedurę **QST2**. Po zdefiniowaniu w pliku wsadowym struktury początkowej oraz końcowej program będzie próbował samodzielnie znaleźć kompleks przejściowy. Dowodem na poprawność otrzymanego kompleksu będzie urojona wartość **jednej i tylko jednej** częstotliwości drgań harmonicznym otrzymanego kompleksu (w **GaussView** urojona wartość częstotliwości będzie widoczna jako ujemna).

**UWAGA!** Algorytmy obliczeniowe są na tyle mało skuteczne, że definiując stan początkowy i końcowy maksymalnie zbliżony pod kątem geometrii do kompleksu przejściowego znacznie zwiększamy swoje szanse na uzyskanie właściwego wyniku.

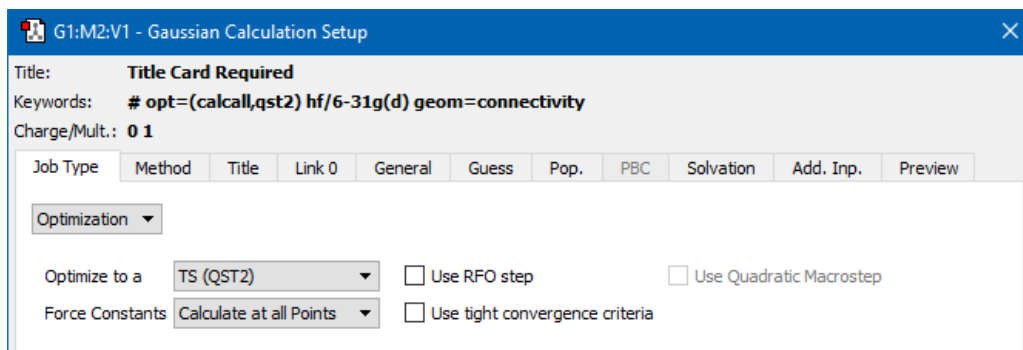
W podobny sposób postąpimy i w tym ćwiczeniu. Optymalizacja geometrii cząsteczki HCN prowadzi zawsze do liniowej formy typu  $\text{H-C}\equiv\text{N}$ . Aby uzyskać właściwy wynik, w obliczeniach przyjmujemy dla początkowej struktury wartość kąta HCN równą  $150^\circ$ . Podobnie definiując geometrię cząsteczki CNH, ustawimy początkową wartość kąta CNH na  $150^\circ$ .

W tym celu:

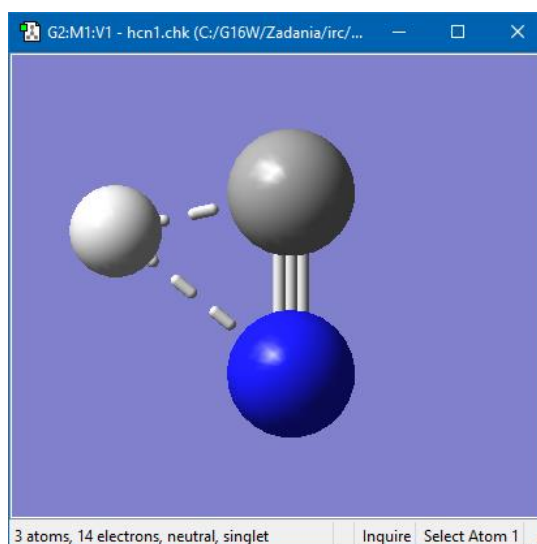
- Uruchamiamy program **GaussView**.
- Po dwukrotnym kliknięciu ikony **R-Group Fragments** z otwartego okna podstawników wybieramy grupę cyjanową (*cyano*) i umieszczamy ją w oknie widoku.
- Klikamy w ikonę **Modify Angle** i zmieniamy wartość kąta HCN ze  $180^\circ$  na  $150^\circ$ . Z pomocą menu **View** centrujemy model cząsteczki.
- Z menu **File** wybieramy **Add to Molecule Group**.
- W nowym oknie **G1:M2:V1-New** konstruujemy cząsteczkę  $\text{C}\equiv\text{N-H}$ . W tym celu możemy ponownie skorzystać z gotowej cząsteczki HCN. Po usunięciu atomu wodoru wklejamy go po stronie atomu azotu. Na pasku narzędzi klikamy w ikonę **Modify Bond**, a następnie na atom azotu i atom wodoru. Ustawiamy rodzaj wiązania na pojedyncze oraz jego długość na **1,2 Å**. Zmieniamy także (**Modify Angle**) wartość kąta na  $150^\circ$  i centrujemy cząsteczkę. Należy zwrócić uwagę, aby zachowana została numeracja odpowiadających sobie atomów.
- Otrzymujemy taką zawartość obu okien widoku naszego projektu:



- Zapisujemy plik we właściwym folderze pod nazwą **hcn1.gjf**.
- W menu **Calculate** klikamy w **Gaussian Calculation Setup**.
- W zakładce **Job Type** wybieramy **Optimization**, w polu **Optimize to: TS(QST2)**, natomiast poniżej w polu **Force Constants** opcję **Calculate at all Points**.



- Klikamy w przycisk **Submit**, zapisując ponownie plik z danymi jako **hcn1.gjf**.
- Po ukończeniu obliczeń otwieramy plik wynikowy **hcn1.chk**. Zobaczymy taki widok:



Sprawdzamy poprawność otrzymanego kompleksu przejściowego optymalizując jego geometrię oraz badając częstotliwości jego drgań normalnych. Plik wynikowy *hcn1.chk* wykorzystamy jako startowy do następnego zadania.

Mając na wierzchu powyższe okno widoku, uruchamiamy kolejne obliczenia.

- W zakładce **Job Type** wybieramy **Opt+Freq**, w polu **Optimize to: TS(Berny)**, natomiast w polu **Force Constants** pozostawimy **Calculate at all Points**.
- Klikamy w przycisk **Submit**, i plik z danymi zapisujemy pod nazwą **hcn2 ts.gjf**.
- Po ukończeniu obliczeń otwieramy plik wynikowy **hcn2 ts.chk**, a następnie tabelę częstości drgań (**Results – Vibrations**)

Active Data: Data 0 Isotopologue: 0 New Data... Edit Isotopologues...

| Harmonic | Mode # | Frequency | Infrared | Raman Activity | Depolar-P | Depolar-U |
|----------|--------|-----------|----------|----------------|-----------|-----------|
| 1        | 1      | -1228.01  | 77.6403  | 8.0629         | 0.5939    | 0.7452    |
| 2        | 2      | 2237.12   | 7.6694   | 21.2837        | 0.1498    | 0.2606    |
| 3        | 3      | 2862.82   | 126.8825 | 46.4741        | 0.3124    | 0.4761    |

Animate Vibration:

Start Animation Save Movie...

Repeats: Endless Frames per Cycle: 48 Frame Delay (msec): 20

Displacement Amplitude: [Slider]

Show Displacement Vectors Scale: [Slider]

Show Dipole Derivative Unit Vector Scale: [Slider]

Manual Displacement: [Slider] 0.00 Save Structure...

Scale frequencies? Don't scale 1.0000

Close Cancel Spectra... Help

- Sprawdzamy częstotliwość drgań normalnych. Jeśli jedna i tylko jedna częstotliwość ma wartość ujemną, możemy oczekiwać, że otrzymaliśmy poprawny kompleks przejściowy. Tak właśnie jest w tym przypadku.

Wyznamy teraz ścieżkę reakcji (**IRC**).

- Na bazie poprzedniego pliku wynikowego *hcn2 ts.chk* stworzymy nowe zadanie.
- W zakładce **Job Type** wybieramy **IRC** (*intrinsic reaction coordinate* – współrzędna reakcji), w polu **Follow IRC** wybieramy **Both directions**, a w polu **Compute more points, N=** wpisujemy wartość **30**.

Title: Title Card Required

Keywords: # irc=(calcall,maxpoints=30) hf/6-31g(d) geom=connectivity

Charge/Mult.: 0 1

| Job Type | Method | Title | Link 0 | General | Guess | Pop. | PBC | Solvation | Add. Inp. | Preview |
|----------|--------|-------|--------|---------|-------|------|-----|-----------|-----------|---------|
| IRC      |        |       |        |         |       |      |     |           |           |         |

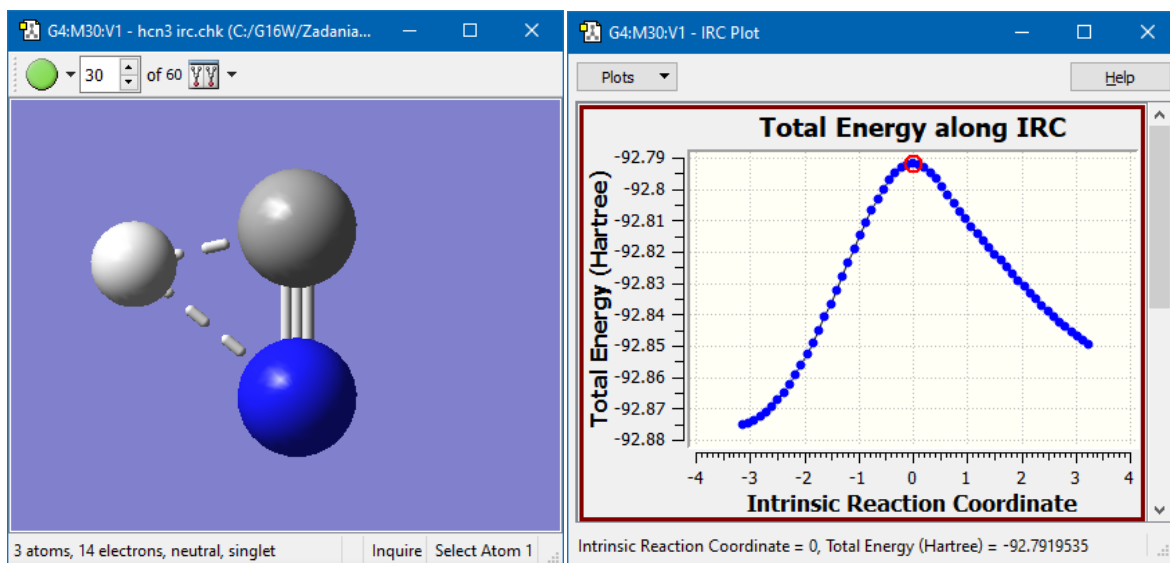
Follow IRC: Both directions  Do IRCMax calculation

Force Constants: Calculate Always  Compute more points, N= 30

Recalculate Force Constants Every nth Point, n = 3

Recorrect Steps: Default

- Klikamy w przycisk **Submit**. Zapisujemy plik wejściowy pod nazwą **hcn3 irc.gif**.
- Po ukończeniu obliczeń otwieramy plik wynikowy **hcn3 irc.chk** i z menu **Results** wybieramy **IRC/Path**

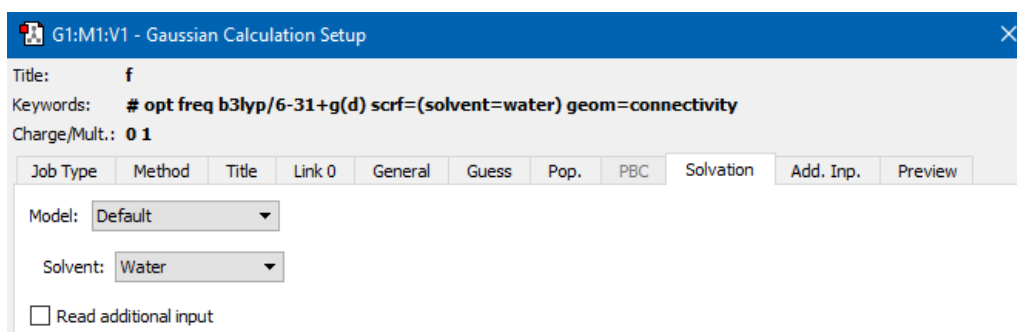


Po naciśnięciu na zielone kółeczko zobaczymy animację przebiegu reakcji, a klikając w punkty na wykresie energii obejrzymy kolejne struktury cząsteczki.

Z menu **File** możemy teraz wybrać **Save Movie** i zapisać animację w pliku na dysku. Wybierając **Save Movie File** zapiszemy przebieg reakcji do pliku w formacie animowanego (.gif), który można umieścić na stronie internetowej albo łatwo odtworzyć w oknie przeglądarki.

## 8.12 OPTIMALIZACJA GEOMETRII CZĄSTECZKI W ROZTWORZE

Aby uwzględnić wpływ rozpuszczalnika na wyniki optymalizacji geometrii musimy zmodyfikować nieco zadanie obliczeniowe, dodając informacje na temat wybranego modelu (domyślnie jest to **PCM – Polarizable Continuum Model**) oraz rozpuszczalnika. Służy do tego zakładka **Solvation** w oknie definicji zadania obliczeniowego.



Obliczenia wykonamy dla cząsteczki formaldehydu metodą **DFT / B3LYP** bazie **6-31+(d)G**. Rozpuszczalnikiem będzie woda (**Solvent – Water**).

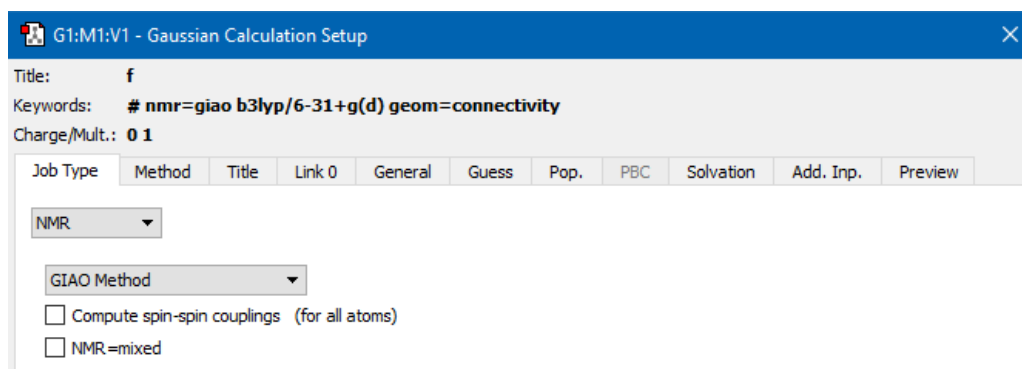
Dla gazowego formaldehydu otrzymamy  $E = -114.508842$  Hartree, a w obecności wody jako rozpuszczalnika  $E = -114.514742$  Hartree. Różnią się także parametry geometryczne oraz częstości drgań normalnych:

|   | <i>w fazie gazowej</i> |               | <i>w obecności rozpuszczalnika</i> |               |
|---|------------------------|---------------|------------------------------------|---------------|
|   | <i>Częstość</i>        | <i>Int IR</i> | <i>Częstość</i>                    | <i>Int IR</i> |
| 1 | 1191.25                | 4.5532        | 1205.17                            | 6.5328        |
| 2 | 1267.44                | 9.6737        | 1265.04                            | 14.9407       |
| 3 | 1544.75                | 6.8681        | 1538.46                            | 19.2805       |
| 4 | 1823.16                | 118.3572      | 1792.53                            | 186.7120      |
| 5 | 2930.82                | 64.7877       | 2972.35                            | 74.4043       |
| 6 | 2990.16                | 130.7583      | 3045.24                            | 116.5183      |

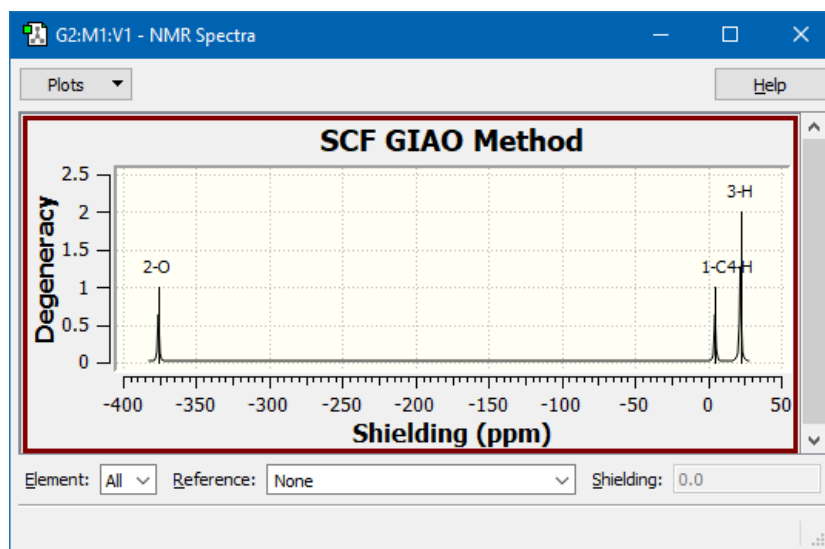
### 8.13 SYMULACJA WIDMA NMR

Zoptymalizowaną strukturę cząsteczki formaldehydu z poprzedniego zadania wykorzystamy do obliczenia przesunięć chemicznych w widmie NMR.

Otwieramy plik wynikowy i uruchamiamy nowe zadanie zmieniając tylko typ obliczeń na **NMR**. Metoda i baza pozostaną bez zmian.



Po zakończeniu obliczeń otwieramy plik wynikowy (**.chk**) i z menu **Results** wybieramy **NMR**. Otworzy się okno wyświetlające obliczone widmo NMR, na którym widać wszystkie piki. (patrz obrazek na następnej stronie). W dolnym lewym rogu okna możemy z listy rozwijanej wybrać atom, którego przesunięcie chemiczne chcemy zobaczyć. Z pola **Reference** możemy wybrać wyświetlanie względem TMS (*tertrametylosilan*) jako standardu.



Podobnie jak w przypadku innych wykresów, jest on interaktywny. Kliknięcie w pik powoduje wyświetlenie dokładnych wartości na pasku statusu okna.

## 9 OGRANICZENIA METODY HARTREE-FOCKA

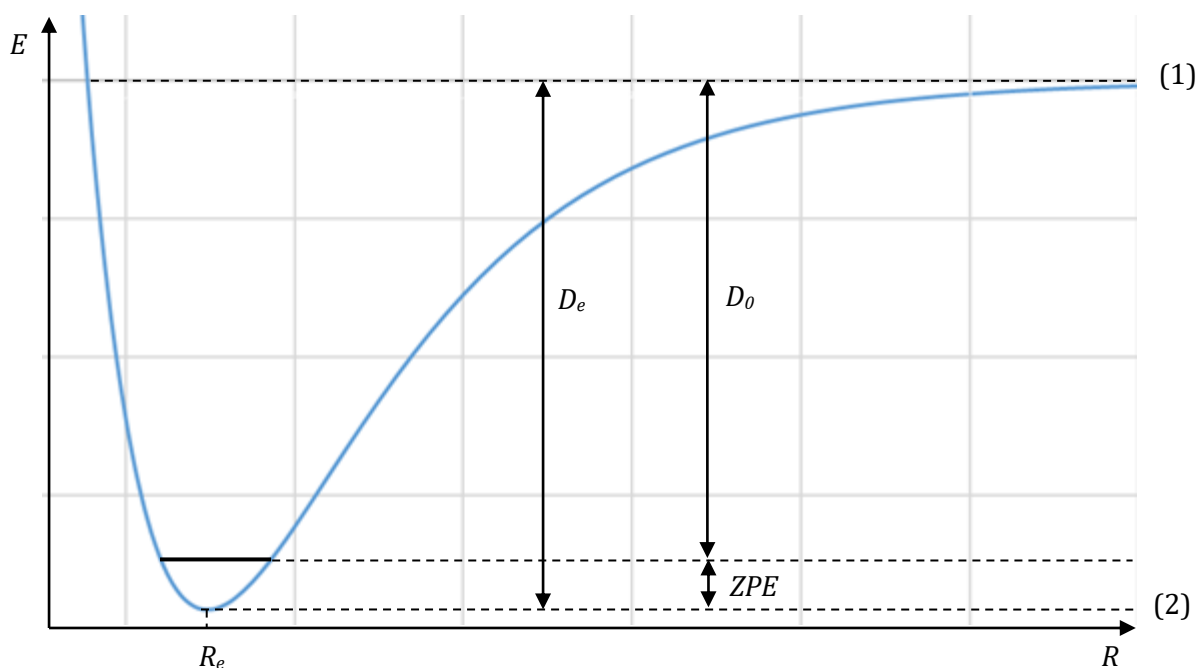
Metoda Hartree-Focka pozwala uzyskać przybliżone wyniki dla wielu parametrów molekularnych i jest przez to bardzo użyteczna. Jednak czasem te przybliżone wyniki dość znacznie odbiegają od danych eksperymentalnych i dlatego w dokładniejszych obliczeniach traktuje się je jako wstępne, wykorzystywane następnie w metodach bardziej zaawansowanych. Podstawowym problemem jest nieuwzględnienie korelacji elektronów. Jedną z tych bardziej zaawansowanych metod, która częściowo uwzględnia te efekty, jest rachunek zaburzeń **Møllera-Plesseta**. W zależności od tego, na której poprawce tego rachunku kończymy obliczenia, mówimy o metodzie **MP2**, **MP3** lub **MP4**. Można też użyć metod **coupled cluster (CC)**.

### ENERGIA WIĄZANIA FLUOROWODORU

Istnieje wiele molekuł, dla których uwzględnienie korelacji elektronowej (wyjście poza jednowyznacznikową funkcję elektronową) jest konieczne dla uzyskania w miarę dokładnych wyników. Jedną z najprostszych jest fluorowodor. Policzmy energię wiązania fluorowodoru, posługując się różnymi metodami.

Chcąc znaleźć energię wiązania, obliczymy najpierw energie atomu fluoru i atomu wodoru, a następnie od sumy tych energii (*linia przerywana (1)*) odejmiemy obliczoną energię fluorowodoru dla odległości równowagowej  $R_e$  (*linia przerywana (2)*). Otrzymamy w ten sposób wartość energii oddziaływania  $D_e$ . Energia wiązania  $D_0$  będzie różnicą między tą energią a energią punktu zerowego równą  $\frac{h\nu}{2}$  (*ang. zero point energy - ZPE*):

$$D_0 = D_e - \frac{h\nu}{2}$$

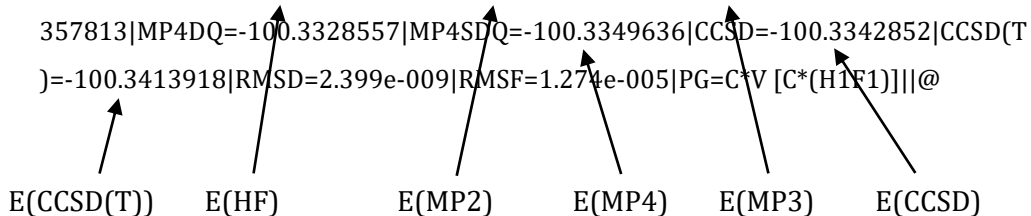




Wartości energii obliczymy w bazie **6-311++G(3df,3pd)**. Wybieramy tę bazę, ponieważ jest ona bardzo duża i powinna dać dobre wyniki. We wszystkich obliczeniach przeprowadzamy optymalizację geometrii cząsteczki (**Job Type: Optimization**). Wykonując obliczenia metodą **MP4** otrzymamy także wyniki dla metod **HF**, **MP2** i **MP3**, a w przypadku **CCSD(T)** dodatkowo energię odpowiadającą metodzie **CCSD**. Wystarczy więc wykonać obliczenia wyłącznie metodą **CCSD(T)** (w zakładce **Method** wybieramy metodę **CCSD** oraz opcję **Include Triples**). Uwaga – odznacz kratkę *Write Cartesians* w oknie *Save...* (patrz obrazek na str. 32).

**GaussView** umożliwia odczytanie wartości tylko jednej energii w oknie **Results/Summary**. Jeśli chcemy sprawdzić pozostałe wyniki, musimy obejrzeć tekstowy plik wynikowy (.log), a nie **(.chk)**! Po jego otwarciu z menu **Results** wybieramy nie **Summary**, ale **View/Edit File**. To, co nas interesuje, znajdziemy na samym końcu pliku. Dla molekuly **HF** i metody **CCSD(T)** wygląda to tak:

```
1|1|UNPC-ZCHT-KOMPUTER|FOpt|RCCSD(T)-FC|6-311++G(3df,3pd)|F1H1|ZCHT|18
-Aug-2019|1||# opt ccsd(t)/6-311++g(3df,3pd) geom=connectivity||Title
Card Required||0,1|F|H,1,B1||B1=0.91590397||Version=EM64W-G16RevC.01|S
tate=1-SG|HF=-100.057682|MP2=-100.3328194|MP3=-100.3318549|MP4D=-100.3
357813|MP4DQ=-100.3328557|MP4SDQ=-100.3349636|CCSD=-100.3342852|CCSD(T
)=-100.3413918|RMSD=2.399e-009|RMSF=1.274e-005|PG=C*V [C*(H1F1)]||@
```



E(CCSD(T))      E(HF)              E(MP2)              E(MP4)              E(MP3)              E(CCSD)

Dla atomu **wodoru**:

```
1|1|UNPC-ZCHT-KOMPUTER|SP|UCCSD(T)-FC|6-311++G(3df,3pd)|H1(2)|ZCHT|18-
Aug-2019|0||# ccsd(t)/6-311++g(3df,3pd) geom=connectivity||Title Card
Required||0,2|H||Version=EM64W-G16RevC.01|State=2-A1G|HF=-0.4998179|MP
2=-0.4998179|MP3=-0.4998179|MP4D=-0.4998179|MP4DQ=-0.4998179|MP4SDQ=-0
.4998179|CCSD=-0.4998179|CCSD(T)=-0.4998179|S2=0.75|S2-1=0.|S2A=0.75|R
MSD=6.258e-011|PG=OH [O(H1)]||@
```

Wszystkie wartości energii są takie same, ponieważ atom H ma jeden elektron.

Natomiast dla **fluoru**:

```
1|1|UNPC-ZCHT-KOMPUTER|SP|UCCSD(T)-FC|6-311++G(3df,3pd)|F1(2)|ZCHT|18-
Aug-2019|0||# ccsd(t)/6-311++g(3df,3pd) geom=connectivity||Title Card
Required||0,2|F||Version=EM64W-G16RevC.01|HF=-99.401809|MP2=-99.602117
1|MP3=-99.6123002|MP4D=-99.6146317|MP4DQ=-99.6124825|PUHF=-99.4049015|
PMP2-0=-99.6037039|PMP3-0=-99.6131306|MP4SDQ=-99.6134041|CCSD=-99.6136
198|CCSD(T)=-99.6176917|S2=0.754015|S2-1=0.7501|S2A=0.750009|RMSD=5.49
5e-009|PG=OH [O(F1)]||@
```

Aby otrzymać wartość **ZPE** musimy obliczyć częstość drgania rozciągającego. W tym celu uruchamiamy zadanie typu **Opt+Freq**. Szukaną wartość znajdziemy w części *Thermochemistry* pod koniec pliku (**.log**):

```

- Thermochemistry -

Temperature 298.150 Kelvin. Pressure 1.00000 Atm.
Atom 1 has atomic number 9 and mass 18.99840
Atom 2 has atomic number 1 and mass 1.00783
(...)
Rotational temperature (Kelvin) 31.48627
Rotational constant (GHZ): 656.067294
Zero-point vibrational energy 26792.1 (Joules/Mol)
6.40348 (Kcal/Mol)
Vibrational temperatures: 6444.71 (Kelvin)

Zero-point correction= 0.010205 (Hartree/Particle)
Thermal correction to Energy= 0.012565
Thermal correction to Enthalpy= 0.013509
Thermal correction to Gibbs Free Energy= -0.006150
Sum of electronic and zero-point Energies= -100.047917
Sum of electronic and thermal Energies= -100.045557
Sum of electronic and thermal Enthalpies= -100.044613
Sum of electronic and thermal Free Energies= -100.064272
```

Korzystając z Excela, z otrzymanych i stabelaryzowanych wyników obliczymy energię wiązania  $D_0$  i wyrazimy ją w *kcal/mol* ( $1 \text{ Hartree} = 627,73 \text{ kcal/mol}$ ).

| Metoda      | Obliczone energie [Hartree] |           |             | ZPE<br>[kcal/mol] | $D_e$<br>[kcal/mol] | $D_0$<br>[kcal/mol] |
|-------------|-----------------------------|-----------|-------------|-------------------|---------------------|---------------------|
|             | Atom H                      | Atom F    | Molekuła HF |                   |                     |                     |
| HF          | -0,49982                    | -99,40181 | -100,05768  | 6,4               | 97,9                | 91,5                |
| MP2         |                             | -99,60212 | -100,33282  | 6,0               | 144,9               | 138,9               |
| MP3         |                             | -99,61230 | -100,33185  | 6,0               | 137,9               | 131,9               |
| MP4(SDQ)    |                             | -99,61340 | -100,33496  | 5,9               | 139,2               | 133,3               |
| CCSD        |                             | -99,61362 | -100,33429  | 6,0               | 138,6               | 132,6               |
| CCSD(T)     |                             | -99,61769 | -100,34139  | 6,0               | 140,5               | 134,5               |
| Eksperyment |                             |           |             | <b>5,9</b>        |                     | <b>135,9</b>        |

Widać, że metoda HF daje wynik różniący się od eksperymentalnego o ponad 40 kcal/mol, co jest raczej nie do przyjęcia. Pozostałe metody sprawują się znacznie lepiej. Wyniki otrzymane metodami **MP4** i **CCSD(T)** (metoda CCSD z włączeniem stanów trypletowych) są już bardzo bliskie dokładnemu.

## 10 SPIS TREŚCI

|       |                                                                                                           |    |
|-------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 1     | Wstęp .....                                                                                               | 3  |
| 2     | Program GaussView 6 .....                                                                                 | 5  |
| 2.1   | Korzystanie z myszy i klawiatury .....                                                                    | 7  |
| 2.2   | Konstruowanie cząsteczek .....                                                                            | 8  |
| 2.3   | Edycja i dodawanie własnych fragmentów cząsteczek do biblioteki .....                                     | 9  |
| 2.4   | Opcja „Hot” Atom .....                                                                                    | 9  |
| 2.5   | Wizualizacja cząsteczek .....                                                                             | 11 |
| 2.6   | Parametry Geometryczne .....                                                                              | 12 |
| 2.6.1 | Odczytywanie wartości parametrów geometrycznych .....                                                     | 12 |
| 2.6.2 | Zmiana odległości między atomami .....                                                                    | 13 |
| 2.6.3 | Zmiana kąta między atomami .....                                                                          | 14 |
| 2.6.4 | Zmiana kąta dwuściennego .....                                                                            | 14 |
| 2.6.5 | Usuwanie atomów oraz dodawanie atomów wodoru .....                                                        | 15 |
| 2.6.6 | Pozostałe przyciski konstruktora .....                                                                    | 15 |
| 2.7   | Praca z plikami – menu File .....                                                                         | 16 |
| 3     | Budowanie molekuł .....                                                                                   | 18 |
| 3.1   | Formaldehyd .....                                                                                         | 18 |
| 3.2   | Pirydyna .....                                                                                            | 19 |
| 3.3   | Fenylopirydyna .....                                                                                      | 19 |
| 3.4   | Trotyl (TNT) .....                                                                                        | 20 |
| 3.5   | Dichlorodifenyl - łączenie dwóch struktur .....                                                           | 21 |
| 3.6   | Budowa cząsteczki o określonej symetrii .....                                                             | 25 |
| 4     | Przygotowanie zadania obliczeniowego .....                                                                | 28 |
| 4.1   | Ustawienia parametrów obliczeń .....                                                                      | 28 |
| 4.2   | Zapisywanie pliku z danymi do obliczeń .....                                                              | 30 |
| 5     | Przykładowe obliczenia .....                                                                              | 32 |
| 6     | Obrazowanie orbitali molekularnych, gęstości elektronowych i potencjałów elektrostatycznych molekuł ..... | 37 |
| 6.1   | Orbitale molekularne .....                                                                                | 37 |
| 6.1.1 | Edytor orbitali cząsteczkowych .....                                                                      | 38 |
| 6.1.2 | Powierzchnie i kontury .....                                                                              | 41 |
| 6.2   | Gęstość elektronowa .....                                                                                 | 43 |

|        |                                                                                                 |    |
|--------|-------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 6.3    | Potencjał elektrostatyczny molekuly.....                                                        | 45 |
| 6.4    | Ładunki cząstkowe na atomach.....                                                               | 46 |
| 7      | Odrobina Teorii.....                                                                            | 48 |
| 7.1    | Metoda Hartree-Focka.....                                                                       | 48 |
| 7.2    | Bazy Orbitali Atomowych .....                                                                   | 49 |
| 7.2.1  | Orbitale slaterowskie (STO –Slater Type Orbitals).....                                          | 49 |
| 7.2.2  | Orbitale gaussowskie – GTO (Gaussian Type Orbitals).....                                        | 50 |
| 7.2.3  | Orbitale obsadzone i wirtualne.....                                                             | 51 |
| 7.3    | Ograniczona i nieograniczona metoda Hartree-Focka.....                                          | 52 |
| 8      | Ćwiczenia.....                                                                                  | 53 |
| 8.1    | Energia stanu podstawowego atomu wodoru.....                                                    | 53 |
| 8.2    | Energia stanu podstawowego i orbitale atomowe atomu węgla.....                                  | 54 |
| 8.3    | Konfiguracje elektronowe potasu, wapnia, skandiu i tytanu. ....                                 | 56 |
| 8.4    | Energie stanu podstawowego atomów i jonów pierwszego szeregu .....                              | 58 |
| 8.5    | Obliczanie energii dla określonej geometrii cząsteczki (single point energy).....               | 58 |
| 8.5.1  | Etylen .....                                                                                    | 58 |
| 8.5.2  | 1,2-dichloroetan .....                                                                          | 60 |
| 8.6    | „Ręczna” Optymalizacja długości wiązań dla cząsteczki wody.....                                 | 62 |
| 8.7    | Wykres (scan) energii potencjalnej .....                                                        | 63 |
| 8.7.1  | Długość wiązania w cząsteczce H <sub>2</sub> .....                                              | 63 |
| 8.7.2  | Kąt dwuścienny w cząsteczce propenu .....                                                       | 66 |
| 8.8    | Optymalizacja geometrii.....                                                                    | 69 |
| 8.8.1  | Wyznaczenie optymalnej (równowagowej) geometrii cząsteczki wody.....                            | 69 |
| 8.8.2  | Optymalizacja Geometrii cząsteczki etylenu.....                                                 | 70 |
| 8.8.3  | Optymalizacja Geometrii fluoroetylenu.....                                                      | 71 |
| 8.9    | Obliczenia częstości drgań.....                                                                 | 72 |
| 8.9.1  | Obliczanie częstości drgań cząsteczki formaldehydu.....                                         | 72 |
| 8.9.2  | Podstawienia izotopowe.....                                                                     | 74 |
| 8.10   | Optymalizacja geometrii cząsteczek – powierzchnie potencjału .....                              | 75 |
| 8.10.1 | Optymalizacja geometrii dwóch konfiguracji propenu.....                                         | 76 |
| 8.10.2 | Minima a punkty siodłowe.....                                                                   | 77 |
| 8.10.3 | Wizualizacja procesu optymalizacji .....                                                        | 80 |
| 8.11   | Wyznaczanie geometrii kompleksów przejściowych i przewidywanie ścieżek reakcji chemicznych..... | 81 |

|      |                                                      |    |
|------|------------------------------------------------------|----|
| 8.12 | Optymalizacja geometrii cząsteczki w roztworze ..... | 85 |
| 8.13 | Symulacja widma nmr .....                            | 86 |
| 9    | Ograniczenia metody Hartree-Focka .....              | 88 |
|      | Energia wiązania fluorowodoru.....                   | 88 |
| 10   | Spis treści.....                                     | 91 |