

Московский Государственный Университет имени М. В. Ломоносова

Биологический факультет

кафедра биофизики

Отчет по разделу малого практикума

«Квантово-химические расчеты для построения топологии: гессиан во внутренних координатах»

Выполнила:

Студентка 3 курса

317 группы

Дубянская Е.Н.

Преподаватели: Зленко Д.В., Нестеренко А.М.

08.07.2015

Цель :

- 1) знакомство с методами квантово-химических расчетов на примере работы с программой FireFly из пакета US-GAMESS.
- 2) Знакомство с программой PyMol
- 3) Постановка расчетов, обработка и визуализация полученных данных.

Задачи :

- 1) Построить две молекулы: маленькую (≈ 10 атомов) и большую (около 70 атомов) .
- 2) Для обеих молекул провести начальную оптимизацию геометрии.
- 3) Для маленькой молекулы провести оптимизацию с учетом симметрии.
- 4) Провести более глубокую оптимизацию маленькой молекулы во внутренних координатах в качестве подготовки к расчету гессиана.
- 5) Найти гессиан во внутренних координатах маленькой молекулы и проанализировать выходные данные.
- 6) Найти спектр поглощения маленькой молекулы и проанализировать его.
- 7) Для большой молекулы выбираем группу, которую вращаем вокруг связи, строя профиль потенциальной энергии в зависимости от двухгранного угла.

Объекты:

В качестве маленькой и большой молекул были выбраны бихромат и холестерол соответственно.

Используемые программы:

PyMol – программа для построения и визуализации молекулы, которая также может проводить начальную оптимизацию геометрии молекулы.

Расчеты проводим в программе FireFly пакета Gamess US.

wxMaxMolPlt – программа, используемая нами для визуализации input файла с заданной симметрией с целью проверки правильности ее задания.

Для проведения оптимизации во внутренних координатах требуется задание Z-матрицы, для чего мы используем программу Molden.

Программу Gabedit мы использовали для построения атомных орбиталей и инфракрасных спектров.

Babel – программа для конвертирования файлов.

Результаты и обсуждение:

1. В программе PyMol построили молекулы холестерина и бихромата (бихромат как с водородами, так и без них). На выходе получили pdb-файлы.

2. 1) Полученные файлы конвертировали программой babel из pdb в inp с помощью команды: `babel -ipdb bichrome.pdb -ogamin bichrome.inp`, где `bichrome.pdb` – это файл, полученный на выходе из PyMol, а `bichrome.inp` – файл, получаемый на выходе из конвертера.
- 2) Конструируем input файл для расчета с использованием малого базиса (`gbasis=SBKJC`): (input: `bichrome_optimize1.inp`)


```
$contrl
exetyp=check (качество и объем вычислений)
runtyp=optimize (тип вычислений - оптимизация геометрии системы)
scftyp=RHF (волновая функция - Restricted Hartree Fock в данном случае)
DFTTYP=B3LYP5 (эмпирический оператор для описания электронной плотности согласно теории функционала плотности (Density functional theory))
icharg=0 mult=1 (заряд и мультиплетность молекулы)
ECP=SBKJC (позволяет читать эффективные коровые потенциалы)
$end
$basis gbasis=SBKJC $end (тип базиса)
$SCF (контроль HF-SCF волновых функций. Эта группа параметров обеспечивает дополнительный контроль над шагами RHF, UHF и др.)
$END
```
- 3) Проводим расчет(сначала с параметром `exetyp=check`, затем с `exetyp=run`). Получаем выходной файл `output: bichrome_optimize2.log`. Проверяем, завершился ли он корректно. Проверяем, что расчет сошелся - тогда в `output-файле` присутствует строка "EQUILIBRIUM GEOMETRY LOCATED".
- 4) После начальной оптимизации конструируем input-файл для более глубокой оптимизации, изменяя базис (`gbasis=N31`). Input: `bichrome_optimize2.inp`.
- 5) Проводим расчет. Output: `bichrome_optimize2.log`. Результаты визуализируем с помощью программы PyMol, предварительно конвертировав файл из *.inp в *.xyz с помощью babel (см.рис.1).

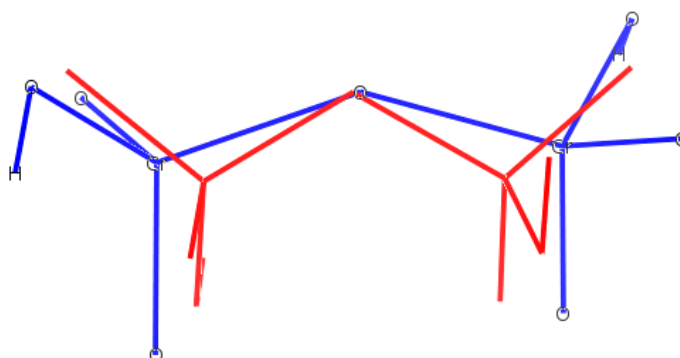


Рис.1. Начальная оптимизация молекулы бихромата. Молекула до оптимизации обозначена красным, оптимизированная - синим.

- 6) Для оптимизации большой молекулы (холестерол) используем input с gbasis=N31.
Input: cholesterol.inp.
- 7) Output: cholesterol_optimize.log. Визуализируем с помощью программы PyMol (см рис.2) RMS=0,269.

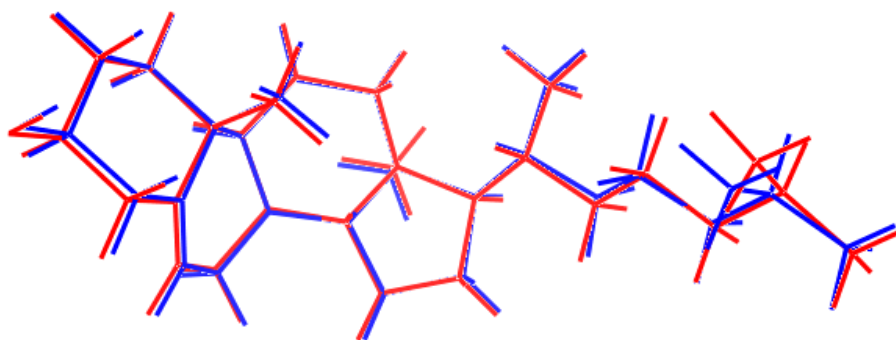


Рис.2. Оптимизация геометрии холестерина. Красный - inp, синий - out.

3. 1) Тип симметрии бихромата: $C_n 2$. В PyMol располагаем оптимизированную молекулу бихромата, таким образом, что центр симметрии находится в нуле. Осью симметрии является ось Z. После этого, мы убираем лишние атомы, оставляя часть молекулы таким образом, чтобы можно было восстановить всю молекулу относительно оси симметрии, зная тип симметрии. Input аналогичен таковому в п.2.4. Перед запуском расчета мы проверили молекулу в wxMaxMolPlt: молекула достроилась по указанному типу симметрии.
2) Запустили расчет. Input: bichrome_symm.inp.
3) Output: bichrome_symm.log. Таким образом, задав симметрию молекулы, нам удалось еще глубже оптимизировать геометрию молекулы.
4. 1) Строим Z-матрицу при помощи программы Molden используя в качестве координат финальные координаты output: bichrome_optimize2.log. Полученную матрицу вставляем в блок \$DATA последнего inputa вместо координат и вставляем строку COORD=ZMT в группе \$contrl.
2) Запускаем расчет. input: bichrome_zmat.inp
3) Output: bichrome_zmat.log. Визуализируем геометрию в PyMol (см.рис.3).
5. 1) Берем последние декартовы координаты последней оптимизации. Весь остальной инпут делаем таким же и ставим "runtime=hessian". Для перевода гессиана во внутренние координаты добавляем строку "\$force prtifc=.t. \$end". Запускаем расчет. Input:

bichrome_hessian.inp.

2) Output: bichrome_hessian.log.

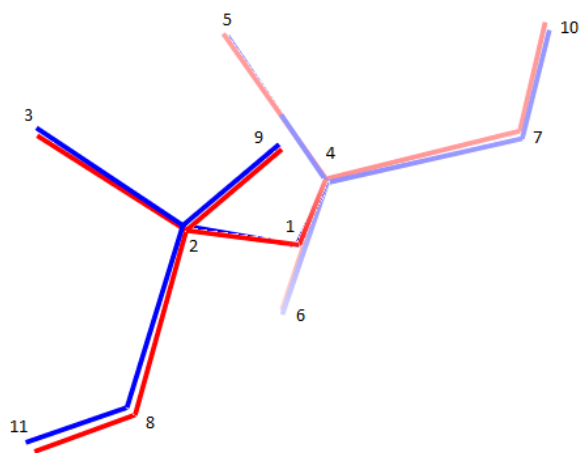


Рис.3. Оптимизация геометрии бихромата во внутренних координатах. Красный - inp, синий -out.

3) Из log-файла строим ИК-спектр бихромата с помощью программы Gabedit и сравниваем его с экспериментальным (см. рис.4 и рис.5). Экспериментальный ИК-спектр для бихромата калия взят с сайта http://sdbs.db.aist.go.jp/sdbs/cgi-bin/cre_index.cgi.

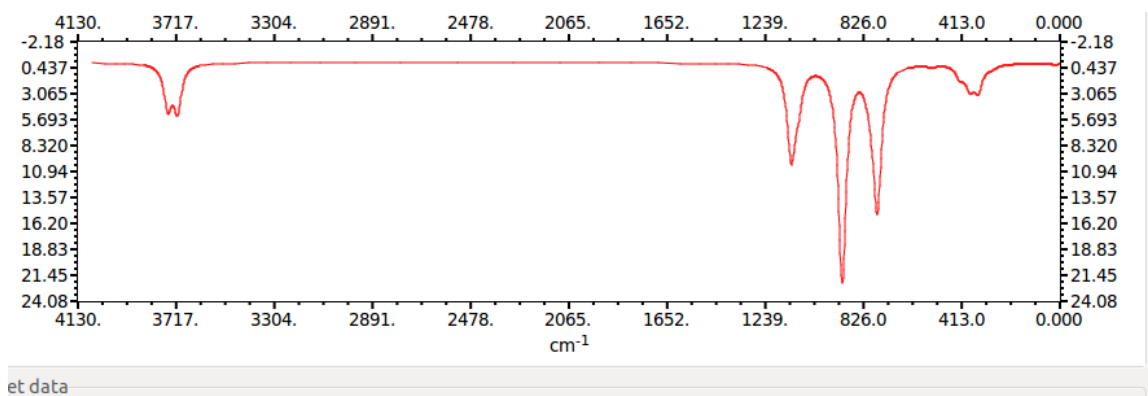


Рис.4. ИК-спектр бихромата полученный из рассчитанного гессиана.

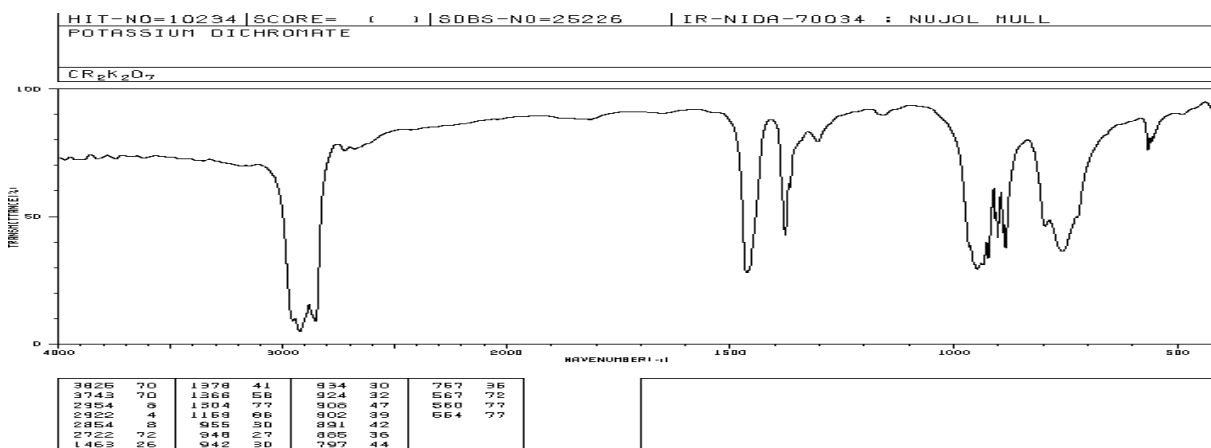


Рис.5. Экспериментальный ИК-спектр бихромата калия.

Различия в ИК-спектре обусловлены тем, что наш спектр – это спектр одной молекулы, а в эксперименте присутствует растворитель и много молекул. К тому же мы исследуем бихромат водорода, спектра которого мы не нашли на сайте и поэтому сравнивали со спектром бихромата калия. Наличие ионов калия в эксперименте может объяснять появление дополнительных пиков в спектре.

- 4) Из outputa гессиана мы извлекли данные о порядке связи и о расстоянии между атомами (см.табл.1)

Табл.1. Расстояние и порядок связи между атомами. (номера атомов см.рис.3)

Атом 1	Атом 2	расстояние	Порядок связи	Атом 1	Атом2	расстояние	Порядок связи
1	2	1.752	0.861	1	3	2.708	0.058
1	5	2.705	0.071	1	6	2.708	0.058
2	3	1.559	1.977	2	8	1.747	1.064
3	8	2.701	0.069	3	9	2.557	0.188
4	6	1.559	1.977	4	7	1.747	1.064
5	7	2.686	0.093	6	7	2.701	0.069
8	9	2.686	0.093	8	11	0.974	0.731

Атом1	Атом2	Расстояние	Порядок связи
1	4	1.752	0.861
1	9	2.705	0.071
2	9	1.560	1.960
4	5	1.560	1.960
5	6	2.557	0.188
7	10	0.974	0.731

Из табл.1 можно увидеть, что порядок связи с водородом значительно меньше единицы, что, наверное, соответствует тому, что бихромат в растворе — ион. Также можно заметить двойные связи атомов кислорода с Cr и довольно высокий порядок связи между этими кислородами.

- 5) Также в output мы смотрели заселенность. У У молекулы бихромата 53 заселенных уровня, из которых 26 имеют преимущественный электронный вклад от хрома, как от атома с большим числом электронов.

- 6) Заряды атомов см.табл.2. Видно, что отрицательный заряд сосредоточен в основном на среднем кислороде и на двух кислородах, непосредственно связанных с водородом.

Табл.2. Заряды

АТОМ	CHARGE
1 O	-0.691751
2 CR	1.335277
3 O	-0.391662
4 CR	1.335277
5 O	-0.375507
6 O	-0.391663
7 O	-0.676882
8 O	-0.676884
9 O	-0.375506
10 H	0.454651
11 H	0.454651

атомов

6. 1) Чтобы получить более достоверные данные, мы скачали базис LANL2DZ ECP с сайта <https://bse.pnl.gov/bse/portal>. С новым базисом запускаем оптимизацию геометрии для бихромата с водородом. Input: bichrome_withH_optimize_newbasis.inp, output: bichrome_withH_optimize_newbasis.log. Разницу в оптимизации геометрии с двумя базисами можно проследить на рис.6.



Рис.6. Сравнение оптимизации в разных базисах. Серый - ранний базис. Зеленый - более точный базис.

- 2) Тоже самое делаем с ионом бихромата, который строим с программе PyMol. Задаем для него $icharge=-2$ и запускаем расчет с тем же (более точным) базисом. Input: bichrome_anion_optimize.inp. Output: bichrome_anion_optimize.log. На рис.7 можно увидеть разницу геометрии иона бихромата и бихромата водорода.

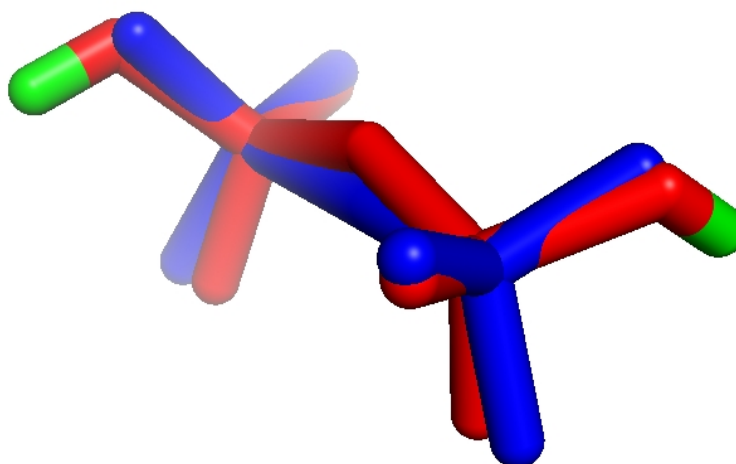


Рис.7. Сравнение геометрии иона бихромата (синий) и бихромата водорода (красный).

3) Для того, чтобы получить спектр поглощения вводим строку «\$cis ncore=40 nstate=12 \$end» и добавляем «cityp=cis» в группе contl. Runtyp=energy. Ставим расчет для обеих молекул (иона и не иона).

Для иона бихромата: Input: bichrome_anion_cis.inp; Output: bichrome_anion_cis.log.

Для бихромата водорода: Input: bichrome_withH_cis_newbasis.inp; output: bichrome_withH_cis_newbasis.log.

4) Достаем результаты расчета энергии для иона бихромата из log-файла (см.табл.3).

Табл.3. Спектр поглощения иона бихромата.

STATE	eV	ккал/моль	CM-1	нм	OSC. STR.
1B	4.6307	106.7855	37348.78	267.75	0.0806405
1A	4.7798	110.2254	38551.90	259.39	0.0017686
1B	5.6875	131.1558	45872.39	218.00	0.0142381
1A	5.7507	132.6134	46382.22	215.60	0.0007447
1B	6.0704	139.9869	48961.14	204.24	0.0120956
1A	6.1652	142.1729	49725.67	201.10	0.0460155
1B	6.5030	149.9632	52450.40	190.66	0.2311863
1A	6.8733	158.5032	55437.30	180.38	0.0015642
1B	6.8933	158.9632	55598.18	179.86	0.0324293
1A	6.9878	161.1418	56360.17	177.43	0.0217527
1B	7.0759	163.1751	57071.32	175.22	0.0015944
1A	7.1424	164.7070	57607.09	173.59	0.0073163

Из таблицы видно, что наиболее интенсивное поглощение при длине волны 190нм. Эта длина волны не соответствует реальному пику поглощения иона бихромата, так как программа проводит расчет энергии с ошибкой. Коэффициент погрешности постоянен и равен 0.71. Таким образом, после пересчета с правильной энергией длина волны максимума поглощения равна 267нм. Это

все равно не соответствует экспериментальному значению (340 нм), но уже гораздо ближе к нему. Сам спектр поглощения изображен на рис.8.

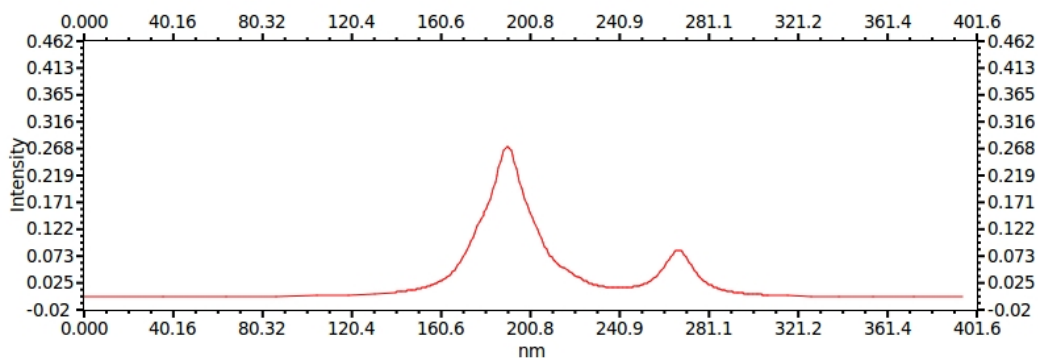


Рис.8. Спектр поглощения иона бихромата (без учета погрешности расчета)

Согласно этим расчетам, сделанным с более точным базисом: у молекулы бихромата 43 заселенных уровня.

Наибольшее поглощение энергии в максимуме происходит при переходе электрона с 43 (с последней заселенной) на 51 молекулярную орбиталь, которые изображены на рис.9.

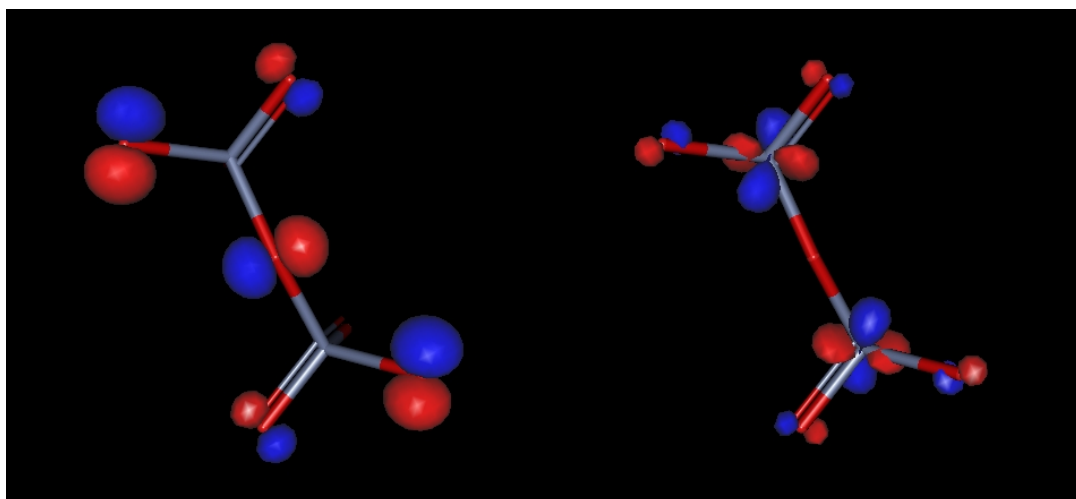


Рис.9. 43 и 51 молекулярная орбиталь иона бихромата.

5) Спектр иона бихромата водорода см.табл.4 и рис.10.

Табл.4. Спектр поглощения бихромата водорода.

STATE	еВ	ккал/моль	CM-1	нм	OSC. STR.
1A	5.9327	136.8112	47850.39	208.98	0.0179173
1B	6.1202	141.1354	49362.83	202.58	0.0743164
1B	6.2387	143.8671	50318.23	198.74	0.0067770
1A	6.2985	145.2479	50801.19	196.85	0.0020049
1B	6.3313	146.0033	51065.39	195.83	0.4052743
1A	6.4682	149.1601	52169.49	191.68	0.0421738
1B	6.6200	152.6612	53394.02	187.29	0.0794589
1A	6.7520	155.7053	54458.72	183.63	0.0092511
1B	6.9389	160.0146	55965.92	178.68	0.0316930
1B	7.1542	164.9800	57702.59	173.30	0.0684399
1B	7.2570	167.3495	58531.32	170.85	0.0482944
1A	7.3057	168.4730	58924.28	169.71	0.0064146

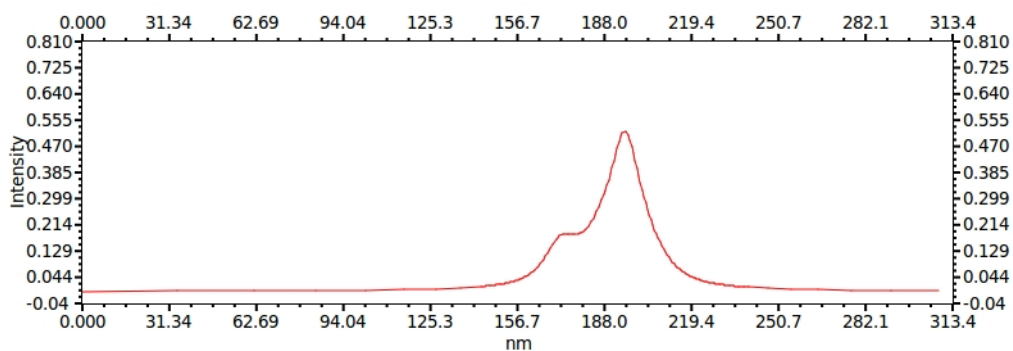


Рис.10. Спектр поглощения бихромата водорода (без учета погрешности).

Спектры сильно отличаются, что видно на рис.10. Максимум поглощения бихромата водорода приходится на 274 нм. Наибольшее поглощение энергии в максимуме происходит при переходе электрона с 42 (с предпоследней заселенной) на 45 молекулярную орбиталь, которые изображены на рис.11.

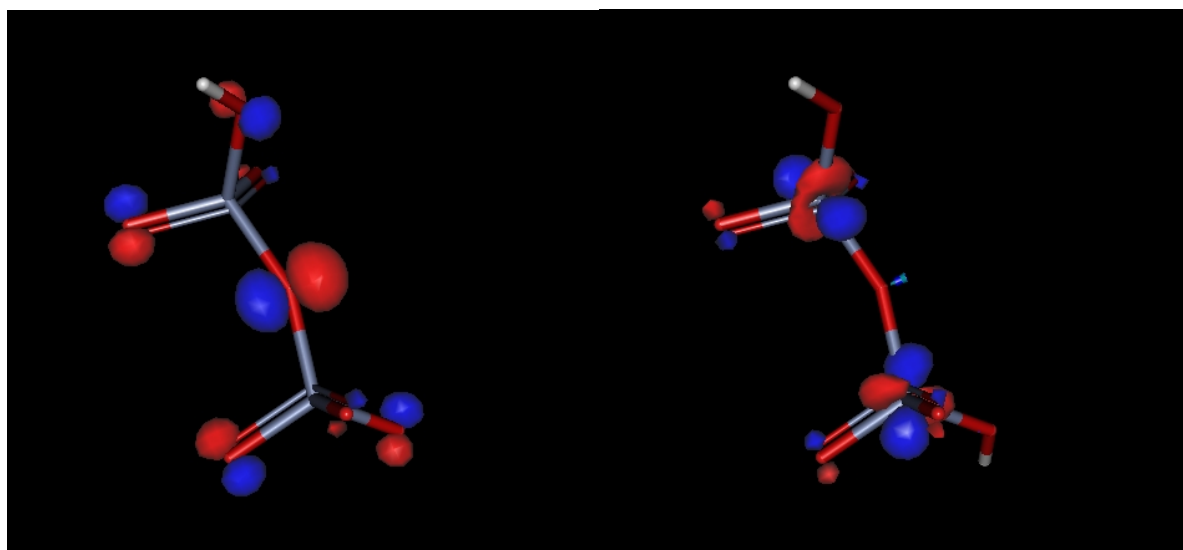


Рисунок 11. 42 и 45 орбитали бихромата водорода.

7.
 - 1) Для вращения мы выбрали боковую метильную группу хвоста холестерина. В input-файле в группе \$zmat задаем двугранный угол, который будет меняться (IFZMAT=...), а программа посчитает изменения энергии при разных значениях этого угла. Также мы задаем все остальные двугранные углы, которые лежат на связи, вокруг которой мы собираемся крутить (IRZMAT=...). runtypr=rsurface.
 - 2) Запускаем расчет. Input: cholesterol_diangle.inp; output: cholesterol_diangle.log
 - 3) Из результатов расчета достаем значения энергии при разных значениях двугранного угла см.рис.12.

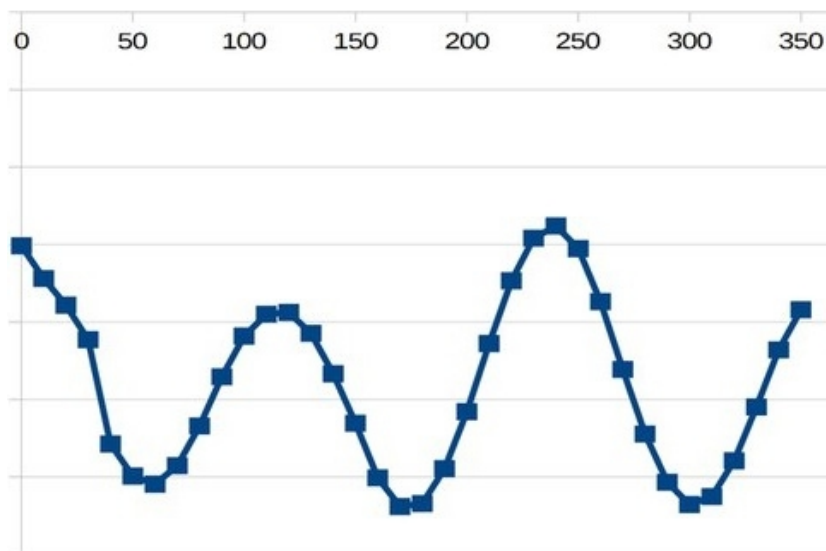


Рисунок 12. Зависимость энергии от двугранного угла.

Выводы:

- 1) Мы улучшили навык работы с PyMol и построили с его помощью бихромат и холестерол для дальнейших расчетов.
- 2) Для обеих молекул провели начальную оптимизацию геометрии.
- 3) Для бихромата провели оптимизацию с учетом симметрии.
- 4) Провели более глубокую оптимизацию бихромата во внутренних координатах в качестве подготовки к расчету гессиана.
- 5) Рассчитали гессиан во внутренних координатах бихромата, построили ИК-спектр, оценили заряды и порядок связи атомов.
- 6) Нашли спектр поглощения бихромата водорода и иона бихромата.
- 7) Для холестерина построили профиль потенциальной энергии в зависимости от вращения боковой метильной группы хвоста.