

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

Хомич Д. А.

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

03.07.2015

## Цель :

- 1) знакомство с методами квантово-химических расчетов на примере работы с программой GAMESS-US (fork FireFly).
- 2) постановка расчетов, обработка и визуализация полученных данных.

## Задачи :

- 1) Построить 2 молекулы: с относительно небольшим ( $\approx 10$ ) количеством атомов и с количеством атомов порядка 50 штук. Оптимизировать геометрию каждой и оценить изменение геометрии в процессе оптимизации.
- 2) Для небольшой молекулы определить группу симметрии и провести оптимизацию геометрии с учетом симметрии.
- 3) Провести более глубокую оптимизацию во внутренних координатах чтобы избавиться от мнимых частот в гессиане и найти гессиан во внутренних координатах.
- 4) Извлечь необходимые данные из гессиана, построить ИК-спектр
- 5) Построить функцию Фукуи.
- 6) Для большей молекулы оптимизировать геометрию в подходящем большом базисе и снять профиль потенциальной энергии при вращении относительно одной из связей.

## Объекты и программы:

первая молекула не более 20-ти атомов (фенол, 13 атомов)

вторая молекула не более 50 (сложный эфир жасмоновой кислоты и 2-метил-1,3 диокси-пропилового спирта, 47 атомов)

FireFly — для проведения расчетов

molDen — для получения и редактирования Z-матрицы

GabEdit — для визуализации результатов расчета (электронных орбиталей, построения ИК-спектра...)

руMol — для построения молекулы и визуализации результатов расчета (вращения относительно одной из связей, отрисовки эквипотенциальных поверхностей и разностной электронной плотности...)

wxMacMolPlt — для визуализации результатов расчета

## Результаты и обсуждение:

Общее задание

### **1. Квантово-химические расчеты для построения топологии: гессиан во внутренних координатах для небольшой молекулы(фенола).**

1. 1. 1. Создаем молекулу (фенол) с помощью руMol. Сохраняем в формате .pdb (**fen.pdb**)

1. 1. 2. Получаем координаты для FireFly babel-ем:

```
babel -ipdb fen.pdb -ogamin fenol.inp
```

И конструируем INPUT (см. файл **fenol.inp**) сначала для расчета с использованием малого базиса( `gbasis=SBKJC`):

```
$contrl // задаются основные параметры расчета
```

```
exetyp=check // указывает, должна ли программа выполнить расчет, или только проверить // входной файл.
```

```
runtyp=optimize // цель расчета. Тут — оптимизация геометрии системы.
```

```
scftyp=RHF // тип конечной волновой функции ( Restricted Hartree Fock в данном случае)
```

```
DFTTYP=B3LYP5 // Если значение параметра задано, расчеты выполняются методом теории //функционала электронной плотности. Задаст тип функционала. // B3LYP5 — гибридный функционал.
```

```

icharg=0 mult=1 // заряд и мультиплетность
ECP=SBKJC // Эта группа позволяет читать псевдопотенциалы
$end
$basis gbasis=SBKJC $end // тут задается один из наборов базисных орбиталей
$SCF // контроль HF-SCF волновых функций. В данной группе производится настройка
// процедуры самосогласования в методе Хартри-Фока
FDIFF=.f.
DIIS=.t. // указывает, использовать ли данный метод для контроля сходимости
DIRSCF=.t. // указывает, записывать ли двухэлектронные интегралы на диск или держать их в
// памяти (.t.)
nconv=6 // Сходимость достигается, когда изменение плотности между двумя
// последовательными циклами SCF меньше  $10,0^{(-n)}$  по абсолютной величине.
$END
$DATA // В этой группе задаются координаты атомов молекулярной системы.
...
$END

```

1. 1. 3. Проводим расчет (сначала с параметром `exetyp=check`, затем с `exetyp=run`). Получаем выходной файл **fenol.log** Проверяем, что он завершился корректно. Смотрим на то, как происходила минимизация энергии, используя программы GabEdit или PyMol. Проверяем, что расчет сошелся - тогда в output-файле присутствует строка "EQUILIBRIUM GEOMETRY LOCATED"

1. 1. 4. Конструируем INPUT (см. файл **fenol\_N31.inp** ) для расчета с использованием большого базиса:

```

$contrl
...
! DLC+
  nzvar=33 // количество степеней свободы
$end
! DLC+
$zmat // тут задаются координаты в которых будет выполняться оптимизация
//геометрии и др. параметры.
  dlc=.t. // флаг, указывающий использовать делокализованные координаты,
//представляющие собой линейные комбинации внутренних
координат.
  auto=.t. // флаг, указывающий автоматически сгенерировать NZVAR линейно независимых
//делокализованных координат
$end

$statpt // задаются параметры, контролирующие оптимизацию геометрии
  nstep=60 //задает максимальное количество шагов оптимизации геометрии
$end

$basis
  gbasis=N31 // *
  ngauss=6
  ndfunc=1
$end
! 631*
$SCF FDIFF=.f. DIIS=.t. DIRSCF=.t. nconv=6 $END
$DATA

```

...  
\$END

|\* **N31** — использовать валентнорасщепленный набор контрактированных гауссовских функций. Указывает на определенные наборы базисов Поппла, где АО представляются как орбитали Слеттеровского типа, которые аппроксимируются М орбиталями гаусс-типа. Каждая невалентная атомная орбиталь представлена линейной комбинацией N гауссовских функций с фиксированными коэффициентами. Каждая валентная атомная орбиталь описывается линейной комбинацией 2-ух функций, одна из которых представляет собой линейную комбинацию 3-ех гауссовских функций с фиксированными коэффициентами, другая — одну гауссовскую функцию.

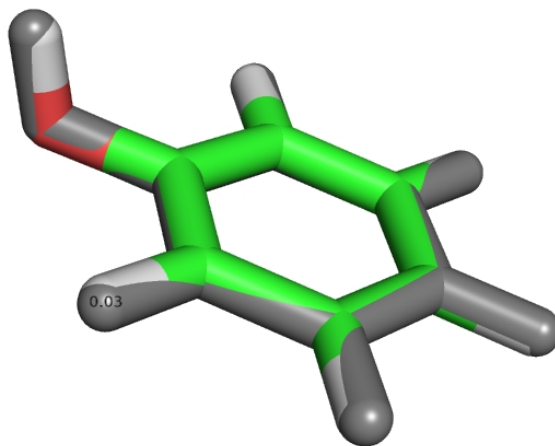
**PM3** — полуэмпирический базис, при указании такого базиса интегралы Хартри-Фока будут вычисляться неявно, но с помощью упрощенных схем.

Для более быстрой и полной оптимизации используем во входном файле координаты атомов из последнего шага **fenol.log**. Проводим непосредственно расчет. В итоге получаем **fenol\_N31.log**

1. 1. 4. Можем проиллюстрировать результаты минимизации. Для этого получаем babel-ем из **fenol\_N31.log** и **fenol.pdb** файлы формата .xyz для того, чтобы можно было открыть их в PyMol и провести подсчет меры среднего расстояния между атомами получившейся молекулы и исходной (среднеквадратического отклонения):

```
>>>fit fenol_N31.xyz, fen.xyz
```

Результат представлен на **рисунке 1**.



**Рис. 1а.** Молекулы фенола: исходной конформации (обозначена серым цветом) и полученной в результате оптимизации геометрии (раскрашена поэлементно). RMS (root-mean-square deviation или среднеквадратическое отклонение) = 0,03

1. 2. 1. На следующем этапе нам нужно провести более глубокую минимизацию геометрии для того, чтобы в гессиане не было мнимых частот. Глубокую оптимизацию проводим во внутренних координатах, для явного извлечения жесткостей связей. Для того, чтобы это сделать, получаем Z-матрицу.

1. 2. 2. Строим Z-матрицу при помощи программы Molden. Для этого открываем в нем результат минимизации геометрии на предыдущем шаге (**fenol\_N31.log**) и с помощью чудесного

графического интерфейса, нажатием на одну кнопку получаем готовую  $Z$ -матрицу.

1. 2. 3. Конструируем INPUT для дальнейшего расчета. Для этого уменьшаем количество переменных: исходя из геометрии молекулы все одинаковые величины, такие как длины связей C—C или C—H, должны описываться одной константой.

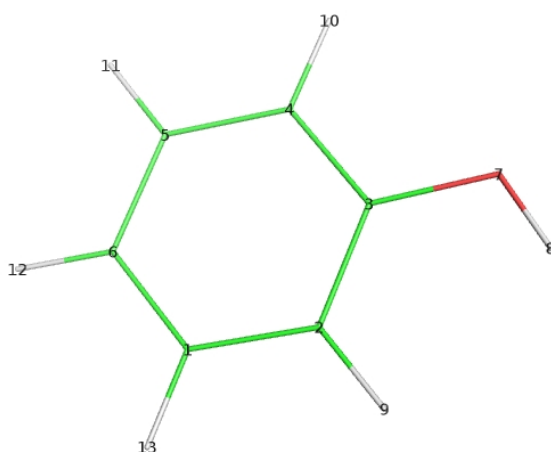
1. 2. 4. Чтобы расчет происходил во внутренних координатах, необходимо составить внутренние координаты на основе  $Z$ -матрицы. Для этого воспользуемся мозгами и руками. В итоге получаем код следующего вида (см файл **fen\_z\_mat\_opt.inp**):

```
1, 2, 1,  
...  
2, 3, 2, 1,  
...  
3, 4, 3, 2, 1,  
...
```

Первая цифра означает тип внутренней координаты (1 -связь, 2 - угол, 3 - двугранный угол), следующие цифры - номера атомов. Если группа **\$zmat** задана, координаты могут быть указаны как угодно, в том числе и в декартовой системе(чем мы и воспользуемся в дальнейшем, при расчете гесиана). После оформления **\$zmat** устанавливаем "**nzvar=<3N-6>**" (**nzvar=33**) в группе **\$control**.

1. 2. 5. После начала оптимизации проверяем, что она действительно идет во внутренних координатах. В этом случае после каждого шага **NSERCH** в выходном файле (**fen\_z\_mat\_opt.log**) должна печататься таблица внутренних координат (INTERNAL COORDINATES).

1.2.6. Проверяем, что оптимизация прошла успешно. Изучаем выходной файл, визуализируем молекулу и смотрим на нее.



**Рис. 1b.** Молекула фенола.

1. 3. 1. Находим гессиан во внутренних координатах.

1. 3. 2. Берем последние декартовы координаты последней оптимизации(из **fen\_z\_mat\_opt.log**). Весь остальной инпут делаем таким же, ставим "**runtype=hessian**". Для перевода гессиана во внутренние координаты добавляем группу "**\$force prtifc=.t. \$end**". Получаем **fen\_hess.inp** и запускаем расчет.

1. 3. 3. Проверяем результат. Находим в выходном файле ( **fen\_hess.log** ). Следующие строки:

```
HESSIAN MATRIX IN INTERNAL COORDINATES  
UNITS ARE HARTREE/BOHR**2, HARTREE/RADIAN**2, OR HARTREE/BOHR*RADIAN
```

Из матрицы Гессе можно определить, например жесткости связей. Зная внутренние координаты (INTERNAL COORDINATES) без труда находим, что :

жесткость связи(нумерацию см. на Рис. 1b):

C1 — C2= 5,63E+005 ( кДж/моль\* нм<sup>2</sup>)  
C2 — C3=6,28E+005 ( кДж/моль\* нм<sup>2</sup>)  
C3 — C4=6,28E+005 ( кДж/моль\* нм<sup>2</sup>)  
C4 — C5=6,28E+005 ( кДж/моль\* нм<sup>2</sup>)  
C5 — C6=5,53E+005 ( кДж/моль\* нм<sup>2</sup>)  
O7 — C3=4,29E+005 ( кДж/моль\* нм<sup>2</sup>)  
H8 — O7=5,88E+005 ( кДж/моль\* нм<sup>2</sup>)  
H9 — C2=3,55E+005 ( кДж/моль\* нм<sup>2</sup>)  
H10 — C4=3,58E+005 ( кДж/моль\* нм<sup>2</sup>)  
H11 — C5=3,54E+005 ( кДж/моль\* нм<sup>2</sup>)  
H12 — C6=3,65E+005 ( кДж/моль\* нм<sup>2</sup>)  
H13 — C1= 3,61E+005 ( кДж/моль\* нм<sup>2</sup>)

1. 3. 4. Для более глубокой минимизации пишем в группе **\$statpt** параметры "**opttol=1e-6**" порог, до которого спускаться, и "**nstep=200**" - максимальное количество шагов спуска. Файл ( **fen\_hess.log** )

Можно найти в .log парциальные заряды на атомах рассчитанные по Малликену (нужны при создании топологии)

TOTAL MULLIKEN AND LOWDIN ATOMIC POPULATIONS

АТОМ	CHARGE( MULL)	CHARGE(LOW)
1 C	-0.087437	-0.098441
2 C	-0.130549	-0.169691
3 C	0.326909	0.103704
4 C	-0.096966	-0.140196
5 C	-0.087937	-0.097382
6 C	-0.088769	-0.132114
7 O	-0.550783	-0.239458
8 H	0.311538	0.220462
9 H	0.069429	0.105540

10 H	0.090725	0.118169
11 H	0.083258	0.111573
12 H	0.078247	0.106982
13 H	0.082335	0.110852

Также можно извлечь информацию о кратностях связей и валентностях атомов системы:

BOND ORDER AND VALENCE ANALYSIS				BOND ORDER THRESHOLD=0.050								
ATOM	PAIR	DIST	BOND ORDER	ATOM	PAIR	DIST	BOND ORDER	ATOM	PAIR	DIST	BOND ORDER	
	1	2	1.387	1.437	1	4	2.769	0.091	1	6	1.382	1.465
	1	13	1.076	0.943	2	3	1.386	1.393	2	5	2.765	0.087
	2	9	1.078	0.937	3	4	1.389	1.396	3	6	2.778	0.08
	3	7	1.352	0.947	4	5	1.381	1.464	4	10	1.074	0.937
	5	6	1.388	1.431	5	11	1.076	0.944	6	12	1.075	0.946
	7	8	0.943	0.881								

	ATOM	TOTAL VALENCE	BONDED VALENCE	FREE VALENCE
	1 C	3.935	3.935	0.000
	2 C	3.888	3.888	0.000
	3 C	3.782	3.782	0.000
	4 C	3.904	3.904	0.000
	5 C	3.925	3.925	0.000
	6 O	3.915	3.915	0.000
	7 H	1.811	1.811	0.000
	8 H	0.882	0.882	0.000
	9 H	0.956	0.956	0.000
	10 H	0.950	0.950	0.000
	11 H	0.952	0.952	0.000
	12 H	0.955	0.955	0.000
	13 H	0.953	0.953	0.000

1. 3. 5. Открываем программой GABEDIT получившийся гессиановый OUTPUT-файл (**fen\_hess.log**), рисуем ВЗМО (Рис.3а) строим ИК-спектр (Рис. 3b) и визуализируем моды соответствующих колебаний (Рис.4-12 ). Теперь можно сравнить с экспериментальными данными:

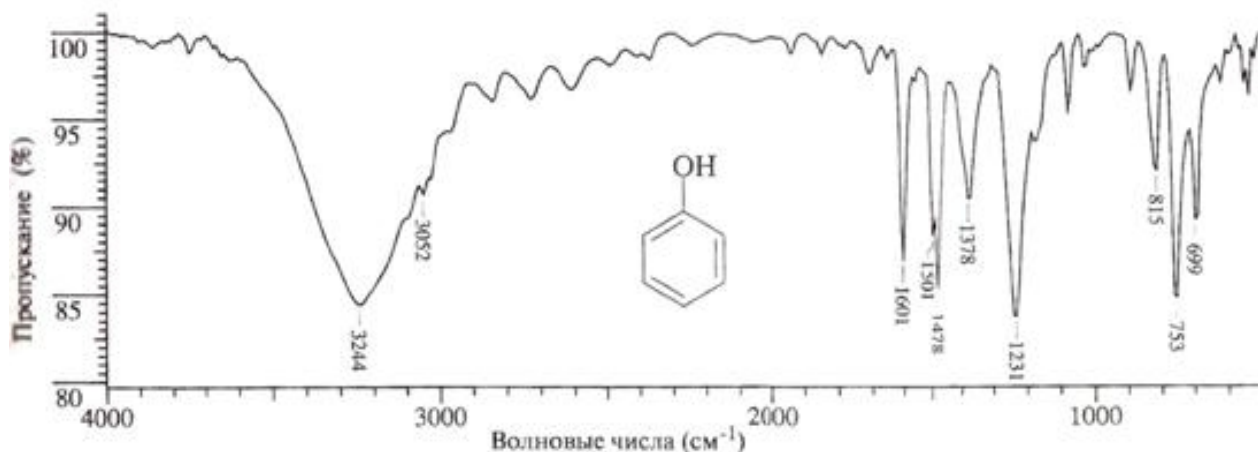


Рис. 2. ИК-спектр фенола.

Широкая полоса **валентного** колебания групп О-Н, связанных межмолекулярными водородными связями: 3244 см<sup>-1</sup>;

**Валентные** колебания ароматических С-Н: 3052 см<sup>-1</sup>;

**Валентные** колебания С-С ароматического кольца: 1601, 1501, 1478 см<sup>-1</sup>;

**Плоскостные деформационные** колебания: О-Н 1378 см<sup>-1</sup>;

**Валентные** колебания С-О: 1231 см<sup>-1</sup>;

**Внеплоскостные деформационные** колебания С-Н: 815, 753 см<sup>-1</sup>;

**Внеплоскостные деформационные** колебания С-С ароматического кольца: видим 699 см<sup>-1</sup>;

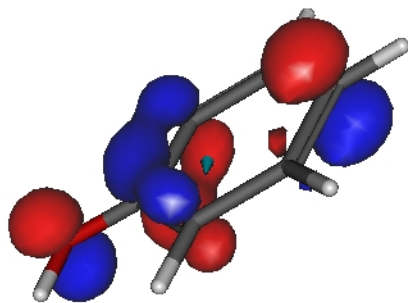
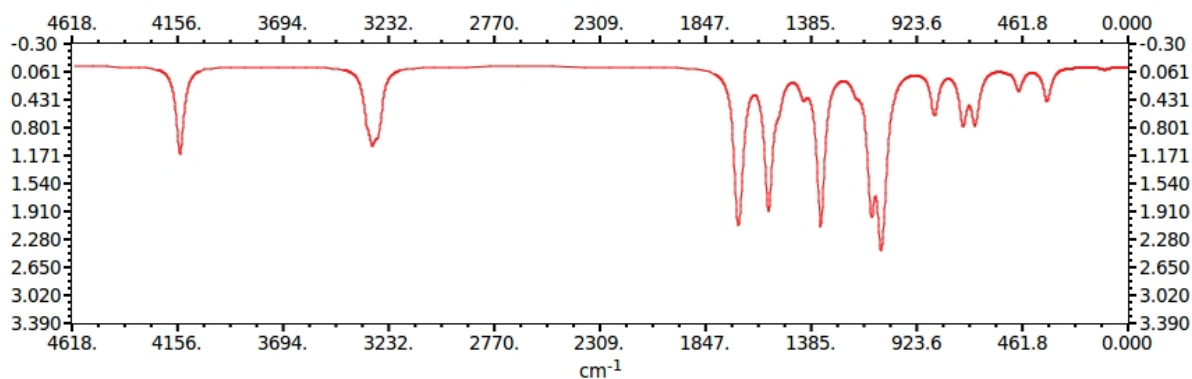


Рис. 3а. ВЗМО фенола(после оптимизации; exetyp=run, runtup=hessian )





**Рис. 3в.** Инфракрасный спектр фенола (расчетный)

Широкая полоса **валентного** колебания групп О-Н, связанных межмолекулярными водородными связями очевидно отсутствует.

**Валентные** колебания ароматических С-Н: 3279 см-1 (рис 5);

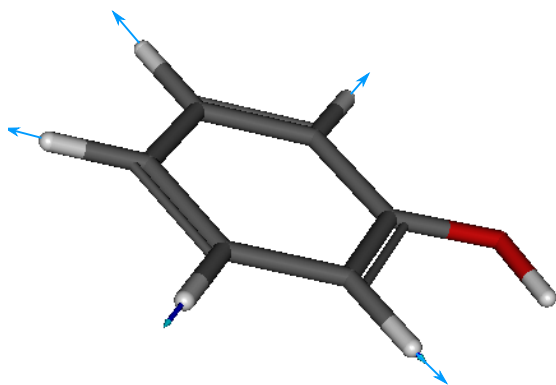
**Валентные** колебания С-С ароматического кольца: 1710, 1574 см-1;

**Плоскостные деформационные** колебания: О-Н 1346 см-1;

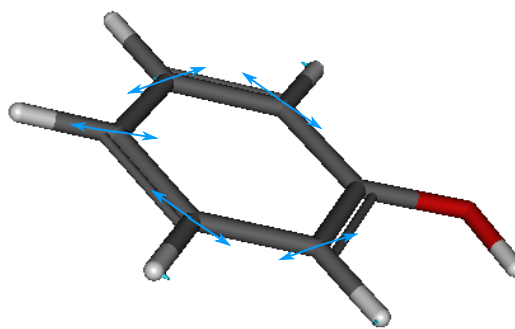
**Валентные** колебания С-О: 1083 см-1;

**Внеплоскостные деформационные** колебания С-Н: 724 см-1;

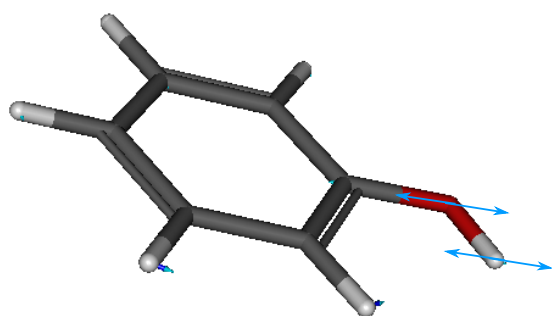
**Внеплоскостные деформационные** колебания С-С ароматического кольца: 400, 670 см-1;



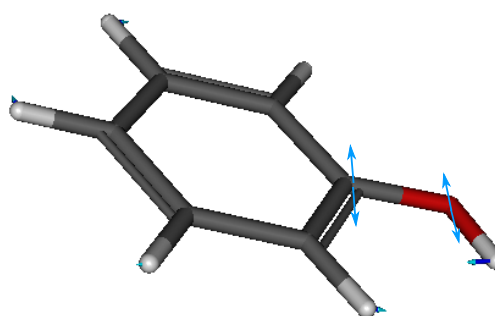
**Рис. 4.** колебания для волнового числа  
( $k$ ) = 3279(  $см^{-1}$  )



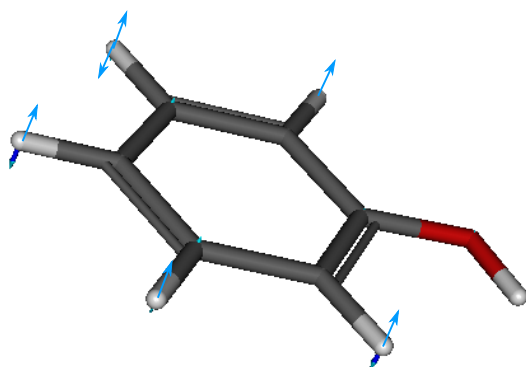
**Рис. 5.** колебания для  $k=1710( см^{-1} )$



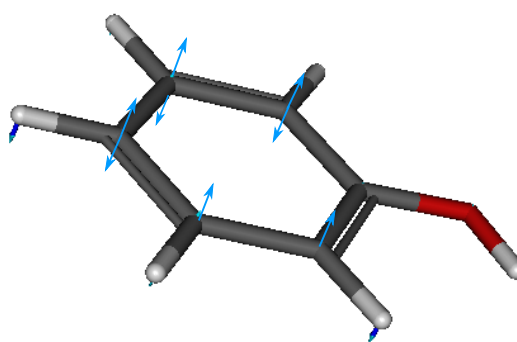
**Рис. 6.** колебания для  $k=1346$  (  $\text{см}^{-1}$  )



**Рис. 7.** колебания для  $k=1083$  (  $\text{см}^{-1}$  )



**Рис. 8.** колебания для  $k=724$  (  $\text{см}^{-1}$  )



**Рис. 9.** колебания для  $k=480$  (  $\text{см}^{-1}$  )

Видно, что полученные в ходе вычислений результаты отличаются от экспериментальных значений. Основными причинами различий, скорее всего то, являются следующие: расчет проводился для одной молекулы; использовали эмпирический функционал;

В целом колебательные моды похожи на характерные, полученные из экспериментальных данных.

1. 4. 1. Проводим теперь оптимизацию геометрии для элемента симметрии молекулы (убеждаемся, что она идет быстрее, так как объем вычислений сокращается).

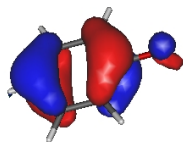
Ищем элементы симметрии молекулы и определяем группу симметрии — для фенола группа симметрии  $C_s$ .

1. 4. 2. Чтобы получить начальные координаты молекулы в PyMol редактируем ее так, чтобы получить один элемент симметрии. Для этого подгружаем оси XYZ ( $R=X$ ,  $G=Y$ ,  $B=Z$ ), помещаем молекулу в начало координат и совмещаем плоскость симметрии молекулы с плоскостью XY. Полученный результат сохраняли (.pdb), затем с помощью бабеля получали файл (.xyz) содержащий необходимые нам для расчетов декартовы координаты атомов.

1. 4. 3. Элемент симметрии можно открыть в wxMacMolPlt и проверить, достаточно ли точно он выбран и сориентирован, в противном случае в процессе расчета атомы, лежащие не ровно на оси/плоскости симметрии могут «размножиться», что не поспособствует точности

расчета..

1. 4. 4. если все в порядке, можно допиливать input (**fen\_simm.inp**) и ставить считаться в games-e. В результате получаем вот что:



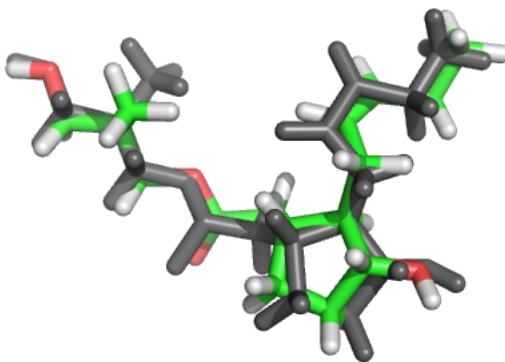
**Рис. 1,4,4.** Молекула фенола. Симметричный расчет. НОМО

## 2. Квантово-химические расчеты для большой молекулы

2. 1. 1. Собираем в PyMol нужную молекулу — 2-метилоксипропилжасмонат(далее просто жасмонат) и сохраняем (jas.pdb)

2. 1. 2. С помощью babel конвертируем jas.pdb в удобоваримый вид (.xyz) используя координаты из которого можно сотворить input для минимизации энергии и оптимизации геометрии (**jas.inp**)

2. 1. 3. Предварительный расчет Если чек завершился хорошо, можно приступить непосредственно к минимизации: exetyp=run ( в **jas\_run.inp**). На выходе получаем jout\_run.log который можно отконвертировать babel-ем в .xyz, так же поступить с jas.pdb, открыть все в PyMol и фитировать (результат представлен на Рис.10)



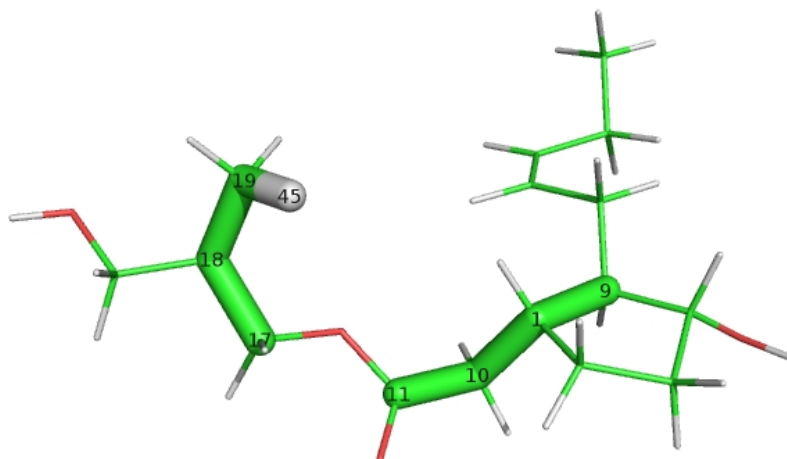
**Рис. 10.** Молекулы жасмоната: исходной конформации ( обозначена серым цветом) и полученной в результате оптимизации геометрии ( раскрашена поэлементно). Тип расчета exetyp=run, runtup=optimize. RMS =1,269

Видим, что оптимизация геометрии прошла успешно.

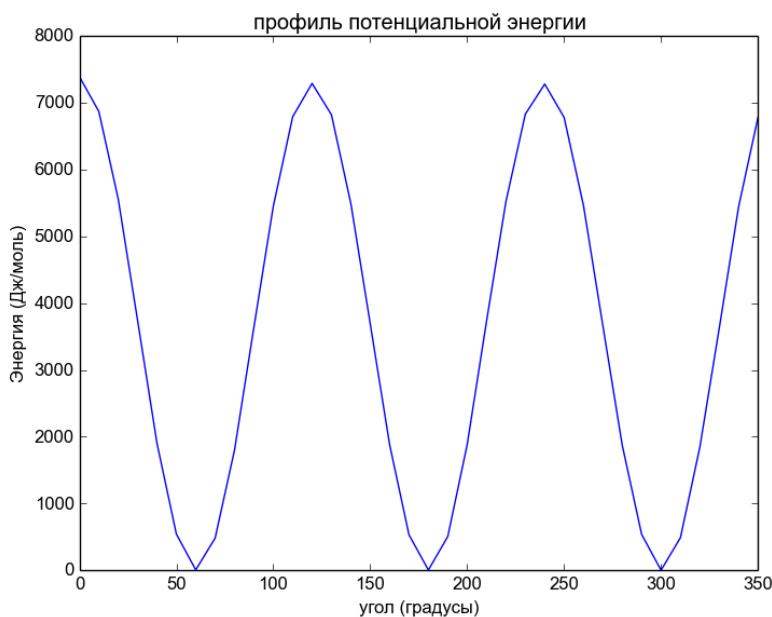
2. 1. 4. Теперь можно снять профили потенциальной энергии молекулы при вращении вокруг торсионных углов. Непосредственно в GAMESS сканирование ППЭ системы вдоль

торсионных углов не реализовано и необходимо снять эти профили по точкам ( делая для каждого значения торсионного угла расчет типа ENERGY).

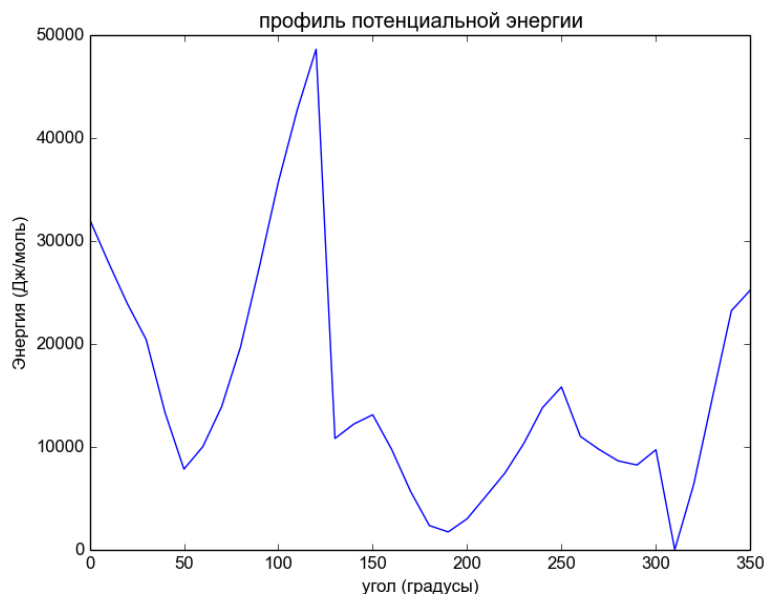
2. 1. 5. Для начала выбираем угол, относительно которого будет происходить вращение — один на периферии молекулы, другой ближе к центру ( Рис.11 ) (в нашем случае к бензольному кольцу). Первые расчеты для обоих углов проводим в малом базисе — pm3 (jas\_frez.inp , jas\_frez\_v2.inp ). Результаты представлены на рисунках 12 и 13 (RELAXED POTENTIAL SURFACE SCAN)



**Рис. 11.** Молекула жасмоната с двумя выбранными углами, относительно которых будут производиться вращения.  
Угол 1: 45, 19, 18, 17. Угол 2: 11, 10, 1, 9.



**Рис. 12.** График зависимости энергии от угла поворота относительно фиксированного торсионного угла №1. Расчет в базисе pm3.

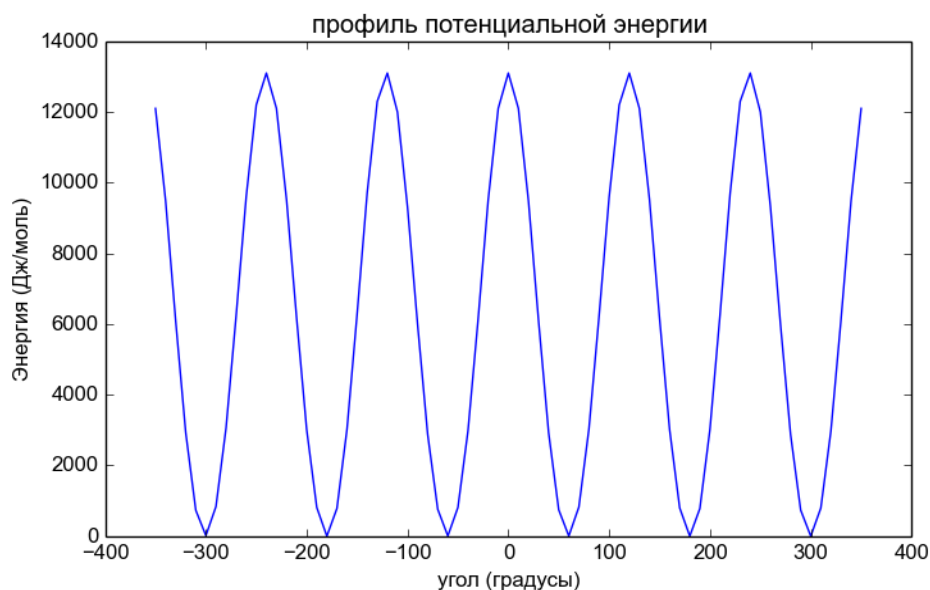


**Рис. 13.** График зависимости энергии от угла поворота относительно фиксированного торсионного угла №2. Расчет в базисе pm3

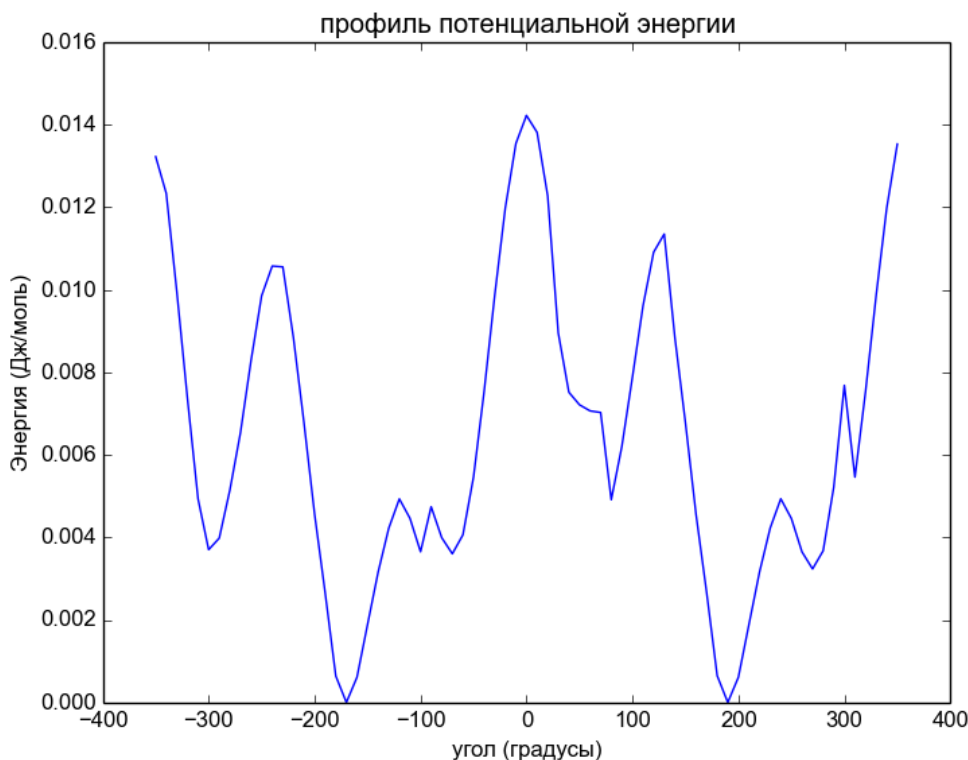
На рисунке 12 видим, как и предполагалось, синусоподобную зависимость. Минимумы кривой потенциальной энергии соответствуют заторможенным конформациям, максимумы — заслоненным. Можно так же определить барьер вращения — в данном случае он равен 1,728 ккал/моль

На рисунке 13 зависимость не такая красивая, из за затруднений, которые испытывает молекула при вращении, когда принимает не очень естественные конформации (ее длинный алифатический хвост слишком близко подходит к кольцу). Можно сказать, что ввиду полной ассиметрии молекулы относительно данного угла наблюдаем поворотную изомерию. Чтобы получить более точные результаты придется проводить расчет в большом базисе.

2. 1. 5. Выбираем более глубокой базис (631\*G) и проводим расчеты(RELAXED POTENTIAL SURFACE SCAN) для обоих углов в обоих направлениях (см \*.inp \*.log в папках). В результате получаем вот что:



**Рис. 14.** График зависимости энергии от угла поворота относительно фиксированного торсионного угла №1. Расчет в базисе n31



**Рис. 16.** График зависимости энергии от угла поворота относительно фиксированного торсионного угла №2. Расчет в базисе n31

По поводу угла №1 можно лишь уточнить величину потенциального барьера при переходе из заторможенных в заслоненные конформации — он равен 3,17 ккал/моль

Для угла №2 можно предположить, что мы видим несколько минимумов — первый, самый глубокий, при  $\approx 180^\circ$ , что отвечает заторможенной конформации; второй и третий при 60 и 300 (они неодинаковы из-за структуры молекулы). Видно, что энергетические барьеры для поворота относительно данной связи больше: при  $0^\circ E \approx 8,78$  ккал/моль, при  $120^\circ E \approx 6,91$  ккал/моль, при  $240^\circ E \approx 2,88$  ккал/моль

### 3. Получение и построение функции Фукуи с помощью FireFly и PyMol для молекулы фенола

3. 1. 1. Метод граничных орбиталей, предложенный Фукуи, определяет относительную реакционную способность соединений по энергии граничных МО: верхней занятой (ВЗМО) нуклеофила или нижней вакантной (НВМО) электрофила.

Положительная энергия НВМО определяет нуклеофильные свойства молекулы, отрицательная – электрофильные. Предпочтительные места атаки определяются индексом реакционной способности – граничной плотностью электрона  $f_r$  на атоме  $r$ :

$$f_r = 2 \sum_{\mu \in r} \sum_{\nu \in r} c_{i\mu}^* c_{i\nu} \int \chi_\mu^* \chi_\nu dV,$$

где коэффициенты разложения ВЗМО (НВМО)  $i$  по АО атома  $r$ .

Все соединения делятся на два больших класса. Региоселективность взаимодействия в одном из них определяются зарядами на атомах, во втором – граничной плотностью электрона на атоме

3. 2. 1. Расчет проводим для группы симметрии!

Способ 1 (простой): Рисуем орбитальную плотность ВЗМО. Сначала нужно оптимизировать геометрию нашей молекулы. Для этого используем RHF-MP2 метод и 6-31(p,d) базис. Получаем следующий протокол:

```
$CONTRL SCFTYP=RHF EXETYP=RUN RUNTYP=OPTIMIZE COORD=UNIQUE MLEVEL=2
INTTYP=HONDO ICUT=11 ITOL=30 NZVAR=33 MAXIT=200 $END
$STATPT NSTEP=100 $END
$BASIS GBASIS=N31 NGAUSS=6 NPFUNC=1 NDFUNC=1 DIFFSP=0 $END
$SYSTEM TIMLIM=2000 MWORDS=25 $END
$GUESS GUESS=HUCKEL $END
$SCF FDIFF=.f. DIIS=.t. ETHRS=0.1 DIRSCF=.t. $END
$P2P P2P=.t. DLB=.t. XDLB=.t. $END
$ZMAT AUTO=.t. DLC=.t. $END
```

**(fuk.inp)**

3. 2. 2. потом нужно получить .cube чтобы нарисовать результаты расчета в PyMol.

Для этого добавляем в .inp следующие строки:

```
$ELDENS IEDEN=1 MORB=33 $END
! computing density of separate orbital no. MORB
! if MORB is not pointed - total density will be computed
$CUBE
  nxcube=120 nycube=120 nzcube=120
! number of steps in every direction
  xcube=-6 ycube=-6 zcube=-6
! start points
  xincub=0.1 yincub=0.1 zincub=0.1
! step points of cube grid
$END
$GUESS GUESS=MOREAD NORB=33 $END
```

Затем ставим RUNTYP=ENERGY и удаляем группы, нужные для оптимизации геометрии: \$STATPT and \$ZMAT. Из .punch берем \$VEC (последней точки) и вставляем после \$DATA. Получаем **fuk1.inp**, начинаем расчет.

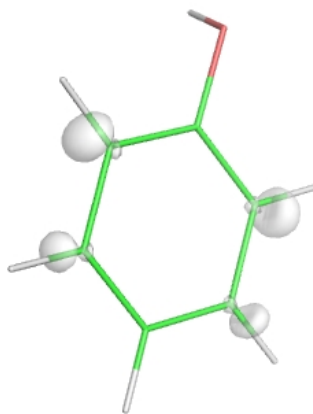
3. 2. 3. После завершения открываем .punch находим там группу \$CUBE, копируем ее в отдельный файл с расширением .cube (см. соответствующие кубы в папке)

3. 2. 4. Осталось нарисовать это все в паймоле, предварительно babel-ем конвертировать .log в .pdb:

```
babel -igamout *.log -opdb *.pdb
```

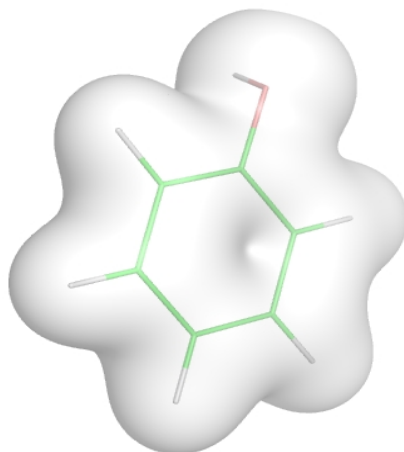
далее в PyMol загружаем .pdb и .cube(**fuk.cube**), рисуем изоповерхность молекулярной орбитали (для красоты можно сделать поверхность прозрачной)

получаем что-то такое:



**Рис.18** Электронная плотность ВЗМО фенола (0.02 isosurface)

3. 3. 1. Способ 2 (более правильный): Рисуем электрофильную функцию Фукуи. Сначала генерируем полную электронную плотность, используя протокол аналогичный тому, что был в 3. 2. 2., только чтобы вычислить общую плотность не определяем MORB в \$ELDENS (**fuk1\_cut.inp**). Получаем из расчета **fcut.cube** и нарисуем это все в PyMol (Рис. 19)



**Рис.19** Полная электронная плотность молекулы фенола(0.01 isosurface)

3. 3. 2. Теперь нужно сделать расчет для катионов молекулы. Чтобы ускорить процедуру SCF используем \$VEC. Делаем input на основе того, что использовали в 3. 2. 2. :

```
$CONTRL SCFTYP=UHF ICHARG==+1 MULT=2 $END
$GUESS GUESS=huckel NORB=33 $END
```

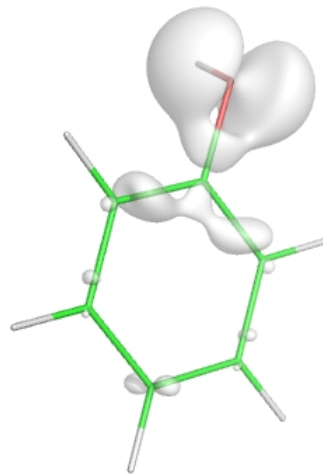
+ используем RHF вектор для расчета UHF → **fuk2.inp**

3. 3. 3. Извлекаем CUBE из .punch в **cation.cube**, вычитаем один куб из другого, для чего используем скрипт, написанный Inaki Silanes (CubeDiff)

```
./cubediff.r97 +fen.cube -cati.cube > diff.cube
```

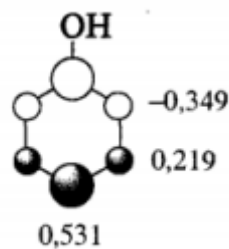
рисуем **diff.cube** в PyMol:





**Рис.20** Разностная электронная плотность при ионизации (0.01 isosurface)

Что, в принципе, не противоречит действительности :



**Рис. 21** Значения собственных коэффициентов ВЗМО фенола в орто-, мета- и -пара положениях.

Гидроксильная группа относится к числу групп, активирующих электрофильное замещение в ароматическом кольце и направляющих заместитель в орто- и пара положения. Галогенирование фенола действием растворов галогенов или галогенирующих средств идет с большой скоростью и преимущественно в пара-положение.