

Uniwersytet Śląski

Bazy funkcyjne i pakiety
obliczeniowe chemii
kwantowej

Monika Musiał

Spis treści

1	Wstęp	3
2	Bazy funkcyjne	3
2.1	Przegląd baz funkcyjnych	5
3	Pakiety obliczeniowe	10
3.1	Ogólna charakterystyka	10
3.2	GAUSSIAN	11
3.2.1	Postać pliku wejściowego	12
3.2.2	Ważniejsze słowa kluczowe	13
3.2.3	Unikatowe cechy programu nie występujące w innych pakietach	15
3.3	ACES II	16
3.3.1	Postać pliku wejściowego	17
3.3.2	Ważniejsze słowa kluczowe	19
3.3.3	Unikatowe cechy programu nie występujące w innych pakietach	20
3.4	GAMESS	21
3.4.1	Postać pliku wejściowego wraz z ważniejszymi słowami kluczowymi	22
3.4.2	Unikatowe cechy programu nie występujące w innych pakietach	24
3.5	DALTON	24
3.5.1	Postać pliku wejściowego	25
3.5.2	Ważniejsze słowa kluczowe	27
3.5.3	Unikatowe cechy programu nie występujące w innych pakietach	30
3.6	Przykłady plików z danymi do obliczeń	31
4	Ćwiczenia do samodzielnego wykonania	35

1 Wstęp

Rozpoczynając obliczenia większością metod chemii kwantowej, jak chociażby używając metody pola samouzgodnionego (Self Consistent Field, SCF), czy też bardziej zaawansowanych metod, jak np. metody mieszania konfiguracji (Configuration Interaction, CI), rachunku zaburzeń (Perturbation Theory, PT), sprzężonych klasterów (Coupled Cluster, CC) etc., zaczynamy od wyboru bazy funkcyjnej będącej jedną z ważniejszych danych w przypadku obliczeń kwantowochemicznych przy użyciu różnych pakietów. Oprogramowanie jakie jest obecnie dostępne w literaturze (ACES II, GAMESS, DALTON, GAUSSIAN, SAPT, MOLPRO, MOLCAS, Q-CHEM, TURBOMOLE, NWCHEM, HYPERCHEM, GAMESS-UK, HONDO, SUPERMOLECULE i wiele innych) oferuje szereg metod pozwalających na obliczenia interesujących chemika wielkości. Tak więc niezbędnymi danymi do tych obliczeń jest ustalenie metodologii, czyli dokonania wyboru metody jaką będziemy wykonywać obliczenia, wybór bazy funkcyjnej oraz pozostałych parametrów niezbędnych do przeprowadzenia obliczenia a związanych już konkretnie z tym co ma zostać policzone.

2 Bazy funkcyjne

Każde obliczenia związane są z wyborem bazy jako, że baza służy do rozwijania orbitali molekularnych (Molecular Orbital, MO), a te są niezbędne do kolejnych etapów obliczeń.

W niniejszym rozdziale podaję ogólną charakterystykę wybranych (w mojej opinii najczęściej używanych) baz funkcyjnych. Charakterystyka ta zawiera nazwę bazy oraz liczbę funkcji skonstruowanych na poszczególnych podpowłokach. Umożliwi to szybką ocenę rozważanej bazy funkcyjnej dla badanej molekuly.

Wyróżniamy dwa zasadnicze typy baz:

- bazy Slatera (Slater Type Orbitals, STO)

$$\chi_{\zeta,n,l,m}(r, \theta, \phi) = NY_l^m(\theta, \phi)r^{n-1}e^{-\zeta r} \quad (1)$$

- bazy Gaussa (Gaussian Type Orbitals, GTO)

$$\chi_{\zeta,n,l,m}(r, \theta, \phi) = NY_l^m(\theta, \phi)r^{(2n-2-l)}e^{-\zeta r^2} \quad (2)$$

$$\chi_{\zeta,l_x,l_y,l_z}(x, y, z) = Nx^{l_x}y^{l_y}z^{l_z}e^{-\zeta r^2} \quad (3)$$

gdzie N jest stałą normalizacyjną, $Y_{l,m}$ są funkcjami sferycznymi, a suma l_x , l_y i l_z determinuje typ orbitalu (np. $l_x + l_y + l_z = 1$ – orbital typu p). Należy pamiętać, iż w reprezentacji kartezjańskiej stosuje się 6 funkcji kątowych dla funkcji typu d a nie 5 jak w przypadku reprezentacji sferycznej. Podobnie z funkcjami typu f (7 sferycznych – 10 kartezjańskich), g (9 – 15), h (11 – 21), etc. Tak więc jeżeli:

$$l_x + l_y + l_z = 0 \text{ — } \chi \text{ jest funkcją typu } \mathbf{s}$$

$$l_x + l_y + l_z = 1 \text{ — } \chi \text{ jest funkcją typu } \mathbf{p}$$

$$l_x + l_y + l_z = 2 \text{ — } \chi \text{ jest funkcją typu } \mathbf{d}$$

$$l_x + l_y + l_z = 3 \text{ — } \chi \text{ jest funkcją typu } \mathbf{f}$$

$$l_x + l_y + l_z = 4 \text{ — } \chi \text{ jest funkcją typu } \mathbf{g}$$

$$l_x + l_y + l_z = 5 \text{ — } \chi \text{ jest funkcją typu } \mathbf{h}$$

$$l_x + l_y + l_z = 6 \text{ — } \chi \text{ jest funkcją typu } \mathbf{i}$$

Generalnie baza Gaussa jest wolniej zbieżna ale nie ma w ich przypadku problemów z obliczaniem całek dwuelektronowych i dlatego też większość obecnie stosowanych programów obliczeniowych wykorzystuje właśnie ten typ, jako że w bazach typu Slatera całki jedno- i dwu-centrowe: $\langle \chi_i^a \chi_j^a | \chi_k^a \chi_l^a \rangle$, np. $\langle \chi_i^a \chi_j^a | \chi_k^b \chi_l^b \rangle$ obliczane są analitycznie natomiast trój- i cztero-centrowe: np. $\langle \chi_i^a \chi_j^b | \chi_k^c \chi_l^c \rangle$, $\langle \chi_i^a \chi_j^b | \chi_k^c \chi_l^d \rangle$ – numerycznie. W przypadku baz typu Gaussa wszystkie całki obliczane są analitycznie.

Ponadto w bazach gaussowskich oprócz baz prymitywnych jak w równaniu 1, które zlokalizowane np. na atomie b mają postać:

$$g_u = N x^{l_x} y^{l_y} z^{l_z} e^{-\zeta r^2}$$

mamy również bazy skonstruktowane, biorąc liniową kombinację kilku gaussianów:

$$G_r = \sum_u d_{ur} g_u$$

gdzie G_r to skonstruktowana funkcja Gaussa, g_u to prymitywne funkcje Gaussa, a d_{ur} – współczynniki kontrakcji. Współczynniki te są ustalane, wyprowadzane przez twórców baz i nie podlegają optymalizacji w czasie obliczeń.

Generalnie im więcej funkcji prymitywnych tym lepsze ich zachowanie się w pobliżu jąder i na dużych odległościach. Ponadto "zwinięcie" ich w jedną funkcję znacznie przyspiesza obliczenia (redukcja liczby współczynników wariacyjnych do wyznaczenia).

2.1 Przegląd baz funkcyjnych

- **Baza minimalna (single zeta):** 1 funkcja na orbital atomowy

H,He	Li – Ne	Na – Ar	K,Ca	Sc – Kr
1	5	9	13	18

- **Baza DZ (double zeta):** po dwie funkcje radialne dla orbitalu danej powłoki

H,He	Li – Ne	Na – Ar	K,Ca	Sc – Kr
2	10	18	26	36

- Analogicznie dla baz **TZ (triple zeta)**, **QZ (quadruple zeta)** etc.

- Bazy **Split Valence – SV (VDZ, VTZ, ...):**

powłoki wewnętrzne – baza minimalna

powłoki walencyjne – DZ, TZ, etc.

- **Polaryzacyjne bazy DZP (double zeta + polarization).**

Do bazy DZ dodaje się funkcję o l (poboczna liczba kwantowa) większą o 1 od l powłoki walencyjnej

H,He	Li – Ne	Na – Ar
2+3	10+5(6)	18+5(6)

Podobnie można dodawać funkcje polaryzacyjne do baz SV, np. VDZP (czyli baza VDZ + funkcje polaryzacyjne)

- **Bazy Pople'a: STO-nG, n-klG**

W STO-nG orbitale molekularne rozwijane są na orbitale atomowe Slatera, a te następnie na n (=2, 3, 4, 5, 6) funkcji Gaussa, np. STO-2G, STO-6G.

W n-klG zamiast orbitali atomowych wprowadza się trzy optymalizowane kontrakcje funkcji Gaussa, tj. n-składnikową (typu s) oraz k- i l-składnikową (typu s i p o tych samych wykładnikach), np. 4-31G, 6-31G.

Dodanie funkcji polaryzacyjnych, czyli tych o wyższym l w bazach Pople'owskich zaznacza się przy użyciu *, np. 6-31G* (czasami też przez jej dopisanie w nawiasie okrągłym, np. 6-31G(d)). Natomiast dodanie funkcji dyfuzyjnych (o małych wykładnikach ζ) odbywa się przez dodanie znaku +, np. 6-31+G.

- **Baza Sadleja PBS (Polarized Basis set of Sadlej):**

H – He (dla funkcji sferycznych)

baza	s	p	d	l.funkcji/atom
PBS	3	2		9

Li – Ne (dla funkcji sferycznych)

baza	s	p	d	l.funkcji/atom
PBS	5	3	2	24

- **Bazy cc (korelacyjno konsyistentne) Dunninga:**

- cc-pVXZ (X=D,T,Q,5,6)

correlation consistent - polarized Valence X Zeta

H – He (dla funkcji sferycznych)

baza	s	p	d	f	g	h	l.funkcji/atom
cc-pVDZ	2	1					5
cc-pVTZ	3	2	1				14
cc-pVQZ	4	3	2	1			30
cc-pV5Z	5	4	3	2	1		55
cc-pV6Z	6	5	4	3	2	1	91

Li – Ne (dla funkcji sferycznych)

baza	s	p	d	f	g	h	i	l.funkcji/atom
cc-pVDZ	3	2	1					14
cc-pVTZ	4	3	2	1				30
cc-pVQZ	5	4	3	2	1			55
cc-pV5Z	6	5	4	3	2	1		91
cc-pV6Z	7	6	5	4	3	2	1	140

- **cc-pCVXZ (X=D,T,Q,5,6)**

correlation consistent - polarized Core Valence X Zeta

H – He (dla funkcji sferycznych)

baza	s	p	d	f	g	h	l.funkcji/atom
cc-pCVDZ	2	1					5
cc-pCVTZ	3	2	1				14
cc-pCVQZ	4	3	2	1			30
cc-pCV5Z	5	4	3	2	1		55
cc-pCV6Z	6	5	4	3	2	1	91

Li – Ne (dla funkcji sferycznych)

baza	s	p	d	f	g	h	i	l.funkcji/atom
cc-pCVDZ	4	3	1					18
cc-pCVTZ	6	5	3	1				43
cc-pCVQZ	8	7	5	3	1			84
cc-pCV5Z	10	9	7	5	3	1		145
cc-pCV6Z	12	11	9	7	5	3	1	230

• Rozszerzone bazy cc Dunninga:

- aug-cc-pVXZ (X=D,T,Q,5,6)

augmented - correlation consistent - polarized Valence X Zeta

H – He (dla funkcji sferycznych)

baza	s	p	d	f	g	h	l.funkcji/atom
aug-cc-pVDZ	3	2					9
aug-cc-pVTZ	4	3	2				23
aug-cc-pVQZ	5	4	3	2			46
aug-cc-pV5Z	6	5	4	3	2		80
aug-cc-pV6Z	7	6	5	4	3	2	127

Li – Ne (dla funkcji sferycznych)

baza	s	p	d	f	g	h	i	l.funkcji/atom
aug-cc-pVDZ	4	3	2					23
aug-cc-pVTZ	5	4	3	2				46
aug-cc-pVQZ	6	5	4	3	2			80
aug-cc-pV5Z	7	6	5	4	3	2		127
aug-cc-pV6Z	8	7	6	5	4	3	2	189

- **aug-cc-pCVXZ** (X=D,T,Q,5,6)

augmented - correlation consistent - polarized Core Valence X Zeta

H – He (dla funkcji sferycznych)

baza	s	p	d	f	g	h	l.funkcji/atom
aug-cc-pCVDZ	2	1					5
aug-cc-pCVTZ	3	2	1				14
aug-cc-pCVQZ	4	3	2	1			30
aug-cc-pCV5Z	5	4	3	2	1		55
aug-cc-pCV6Z	6	5	4	3	2	1	91

Li – Ne (dla funkcji sferycznych)

baza	s	p	d	f	g	h	i	l.funkcji/atom
aug-cc-pCVDZ	5	4	2					27
aug-cc-pCVTZ	7	6	4	2				59
aug-cc-pCVQZ	9	8	6	4	2			109
aug-cc-pCV5Z	11	10	8	6	4	2		181
aug-cc-pCV6Z	13	12	10	8	6	4	2	279

Na stronie internetowej:

<https://bse.pnl.gov/bse/portal>

można znaleźć większość używanych baz funkcyjnych w różnym formacie zależnym od wyboru pakietu obliczeniowego.

Literatura:

- F. Jensen, *Introduction to Computational Chemistry*, JOHN WILEY & SONS, Chichester, England, 1999.
- *Ab initio Methods in Quantum Chemistry*, K. P. Lawley, Wiley, Chichester, 1987.

Wyżej wymienione pozycje zawierają odniesienia do poszczególnych baz funkcyjnych.

3 Pakiety obliczeniowe

3.1 Ogólna charakterystyka

Do niniejszego ćwiczenia wybrano cztery pakiety obliczeniowe: **ACES2**, **GAUSSIAN**, **GAMESS** i **DALTON**. Podając ogólną charakterystykę rozważanych pakietów najpierw wymienię te podstawowe możliwości obliczeniowe, w które są wyposażone wszystkie. Po pierwsze każdy z rozważanych pakietów ma możliwość wykonywania obliczeń w systemie równoległym lub na pojedynczym procesorze.

W zakresie obliczeń opartych na teorii funkcjonałów gęstości (DFT) we wszystkich pakietach występują:

- opcja rozwiązywania równań Kohna-Shama dla kilkunastu typów funkcjonałów
- możliwość wyznaczania energii i własności dla stanów wzbudzonych poprzez opcję TD-DFT
- analityczne gradienty dla stanu podstawowego
- wyznaczanie szeregu własności molekularnych w tym spektroskopowych, elektrycznych i magnetycznych

W odniesieniu do obliczeń opartych na funkcji falowej dostępne są:

- metoda SCF dla wszystkich typów spinowych (RHF, UHF, ROHF) wraz z analitycznymi gradientami (pierwsze pochodne energii) i hesjanami (drugie pochodne energii)
- metoda SCF oparta na efektywnych potencjałach rdzenia (ECP)
- analityczne gradienty i hesjany dla metody MP2
- obliczenia metodą CCD, CCSD i CCSD(T) wraz z analitycznymi gradientami
- obliczenia metodą CI w wariancie CID i CISD (stany podstawowe i wzbudzone)
- poprawki perturbacyjne Moellera-Plesseta do czwartego rzędu włącznie
- stany wzbudzone metodą EOM-CCSD

Istotnym elementem opisu danych wejściowych jest wskazanie tzw. "słów kluczowych" (ang. "keywords"). W dalszej części opisu niniejszego modułu będę stosować zamiennie termin "słowo kluczowe" i jego angielski odpowiednik "keyword". Ta sama sytuacja dotyczy zwrotu "plik wejściowy" i słowa angielskiego "input" oraz "pliku wyjściowego (wynikowego)" i słowa angielskiego "output". Stosowanie zwartego słownictwa angielskiego umożliwia bardziej precyzyjny opis danych i wyników. Zamienność terminów polskich i angielskich dotyczy tylko tych trzech przypadków.

Poniżej podany jest opis szczegółowy poszczególnych pakietów obliczeniowych.

3.2 GAUSSIAN

Jednym z najbardziej rozpowszechnionych i stosowanym zarówno dla dużych jak i małych układów, oferującym spore spektrum metod obliczeniowych opartych na funkcji falowej (wave function theory, WFT), tj. MP2, MP3,MP4,MP5, CCD, CCSD, CCSD(T), CID, CISD, QCISD, QCISD(T), QCISD(TQ), MCSCF, CASSCF, GVB, CPHF i gęstości elektronowej (density functional theory, DFT), tj. B1B96, B1LYP, B3LYP,B3PW91, B96, LYP, BLYP, B3LYP, PW91, MPW, G96, P86, LSDA, jak również metod opartych na mechanice klasycznej (oferując możliwość użycia metody MM (Molecular Mechanics)) a także WFT półempiryczne: AM1,INDO, MNDO,MINDO3, jest pakiet **GAUSSIAN** (www.gaussian.com), Gaussian Inc. Wśród wielu możliwości jakimi dysponuje, m.in można go wykorzystać do obliczeń energii, optymalizacji struktury układów na poziomie Hartree-Focka (HF), post-HF (włączając CBS (Complete Basis Set)), półempirycznym, DFT. Ponadto stosuje się go też do wyznaczania stanów przejściowych reakcji, obliczania częstości drgań IR i ramanowskich, wyznaczania momentów multipolowych, polaryzowalności, hiperpolaryzowalności, energii tworzenia, rozkładów gęstości elektronowej, potencjału molekularnego, kształtu orbitali molekularnych, stałych ekranowania i przenikalności magnetycznej (NMR) i wielu innych. Pakiet ten został pierwotnie opracowany przez J. A. Pople'a i jego współpracowników.

3.2.1 Postać pliku wejściowego

Plik wejściowy (*.com) w pakiecie GAUSSIAN składa się z trzech części:

HF/4-31G SP *sekcja ścieżki obliczeniowej*

c2 4-31G energia *sekcja tytułowa*

0 1 *sekcja specyfikacji molekuly*

C

C 1 R

R 1.243

czyli jak widać z tzw. **sekcji ścieżki obliczeniowej**, która zaczyna się znakiem # a następnie podaje się metodę, bazę oraz typ obliczenia:

metoda/baza typ obliczenia

Potem mamy linię pustą a w następnej linii **sekcja tytułowa**, linia pusta i **część z specyfikacją molekuly**.

Sekcja związana z tytułem zadania do policzenia jest pomocna dla użytkownika przy identyfikacji w pliku wyjściowym, w którym jest drukowana, co zostało policzone.

Część związana z specyfikacją molekuly rozpoczyna się od podania ładunku i multipletowości molekuly (np. dla obojętnej molekuly w stanie singletowym: 0 1) a następnie jej opisu startowej geometrii i przestrzennego rozmieszczenia. Jednym ze sposobów takiego opisu jest forma "Macierzy-Z", która zostanie dokładniej omówiona podczas omawiania pakietu ACES II.

Z każdą z tych części związane są specyficzne dla pakietu słowa kluczowe. Ważniejsze z nich podane są w następnym rozdziale.

Uruchamianie programu następuje przez zapisanie poniższej linii (wersja GAUSSIAN98):

```
g98 /home/mm/gaussian/dat/plik.com
```

wyniki automatycznie kierowane są do *plik.log*.

3.2.2 Ważniejsze słowa kluczowe

Plik wejściowy w *GUSSIANIE* jest formatu wolnego (free-format) i opcje dla keywordów mogą być zapisywane następująco:

keyword=opcja

keyword(opcja)

keyword=(opcja1, opcja2, ...)

keyword(opcja1, opcja2, ...)

Wykaz ważniejszych słów kluczowych:

Sekcja *ścieżki obliczeniowej*:

- metoda
 - HF
 - CASSCF
 - GVB
 - MP2, MP3, MP4(SDQ), MP4(SDTQ), MP5
 - CI, CIS
 - CCD, CCSD
 - QCISD, QCISD(T) czy też (TQ)
 - AMP1, MINDO3, MNDO, PMW
 - BD
 - OVGf
 - B3LYP, B3P86, B3PW91, B1B96, B1LYP, MPW1PW91, G961LYP, BHandH, BHandHLYP, BMK, G96, PBE, PW91, LYP, PL, P86, B95, TPSS, BLYP, SVWN, BPW91 ...

- CBS-QBS, G2, G3, W1U, ... – wysokiej dokładności energie
- metody MM (Molecular Mechanics)
- baza
 - STO-3G, STO-3G*
 - 3-21G, 3-21G*, 3-21G**, 3-21+G
 - 6-21G, 6-21G(d)
 - 4-31G, 4-31G(d), 4-31G(d,p)
 - 6-31G, 6-31G(3df,3pd), 6-31++G
 - 6-311G, 6-311G(3df,3pd), 6-311++G
 - CC-PVXZ, AUG-CC-PVXZ (X=D,T,Q,5,6)
 - EPR-II, EPR-III
 - i wiele innych
- typ obliczenia
 - SP – obliczenia dla energii (single point energy)
 - Opt – optymalizacja geometrii
 - Freq – częstości i analiza termochemiczna
 - IRC – ścieżka reakcji
 - Scan – powierzchnia energii potencjalnej (scan)
 - Polar – polaryzowalności i hiperpolaryzowalności
 - NMR – własności magnetyczne
 - Pop – momenty dipolowe, ładunki atomowe
 - TD – elektryczny dichroizm kołowy
 - i wiele innych

Ponadto, np. keywordy Polar and Opt mogą być łączone z Freq.

Opcje dla #:

#N – drukuje w pliku wyjściowym standardowe informacje (domyślnie)

#P – drukuje obszerniejszy plik wyjściowy

#T – redukuje plik wyjściowy do najistotniejszych informacji

Istnieje również możliwość podania w linii 0 (czyli przed sekcją ścieżki obliczeniowej), np. informacji o pamięci dynamicznej czy też informacji o plikach w katalogu roboczym:

% komendy

%Mem=N – dynamicznej pamięci

%Chk=plik – lokalizacji i nazewnictwa pliku "checkpoint"

%RWF=plik – lokalizacji i nazewnictwa pliku "Read-Write"

%Save – zachowania plików na scratch'u po wykonaniu obliczeń

%NoSave – kasowanie plików na scratch'u po wykonaniu obliczeń

3.2.3 Unikatowe cechy programu nie występujące w innych pakietach

GAUSSIAN jest pakietem najszerszej używanym i bardzo rozpowszechnionym zarówno w centrach akademickich jak i w laboratoriach przemysłowych. Jest najbardziej uniwersalnym zestawem programów na metody kwantowochemiczne zaprojektowanym głównie pod kątem jego przydatności w laboratoriach chemicznych, nie koniecznie w laboratoriach chemii teoretycznej. Charakteryzuje się oszczędnymi wymaganiami zarówno co do pamięci jak i przestrzeni dyskowej komputera. Umożliwia to jego instalację i eksploatację nawet na sprzęcie o bardzo ograniczonych parametrach. Jest nieskomplikowany w obsłudze gdyż postać plików wejściowych jest relatywnie prosta. Oferuje szeroki wybór metod tak z zakresu WFT jak i DFT. Dążenie do tego by był przydatny w chemii eksperymentalnej sprawia, iż większy nacisk jest położony na te metody, które są przydatne w badaniach większych molekuł. Stąd także jego użyteczność w nauce o

materiałach a także w biochemii i chemii leków.

Literatura:

GAUSSIAN 98, Revision A.7,

M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery, Jr., R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, A. G. Baboul, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzalez, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, and J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 1998.

3.3 ACES II

Następnie mamy też do dyspozycji program **ACES II**, Advanced Concepts in Electronic Structure, (www.qtp.ufl.edu/Aces2) z University of Florida, Quantum Theory Project, Gainesville, USA, rozwijany przez R. J. Bartletta i jego współpracowników. Pakiet ten nadaje się znakomicie do obliczeń *ab initio* opartych na WFT. Oferuje całą gamę metod MBPT, CC i CI dla stanu podstawowego (włącznie z analitycznym gradient i hesjanem energii) jak również w połączeniu z metodą równań ruchu (Equation-Of-Motion, EOM) czy też wieloreferencyjnym sformułowaniu metody CC dla stanów wzbudzonych i zjonizowanych dodatnio i ujemnie. Tak więc wykorzystuje się go m.in. do optymalizacji geometrii układu, obliczania częstości harmoniczych, NMR, momentów dipolowych, polaryzowalności i wielu innych. W pakiecie tym są również dostępne moduły do obliczeń DFT ale co najważniejsze do obliczeń *ab initio* DFT. Tak więc istnieje możliwość wykonania obliczeń przy użyciu metody OEP (optimized energy potentials) czy też TD-HF, HF-DFT.

3.3.1 Postać pliku wejściowego

Przechodząc do praktycznych aspektów związanych z obliczeniami omówiony zostanie plik wejściowy czyli plik z danymi, specyfikujący molekułę: jej parametry geometryczne, bazę funkcyjną, metodę obliczeniową, etc. w pakiecie *ACES II*.

Plik ten w większości przypadków zwany jest **ZMATEM** i składa się z czterech części. Pierwsza zawiera tytuł i tzw. Macierz-Z (Z-Matrix) składającą się ze współrzędnych kartezjańskich, którym się zajmiemy w dalszej części tego rozdziału. Drugą część pomijamy w przypadku kiedy mamy do czynienia ze współrzędnymi kartezjańskimi, normalnie jest ona złożona ze współrzędnych wewnętrznych. Trzecia część zawiera słowa kluczowe pakietu ACES II, które specyfikują opcje takie jak: rodzaj obliczeń, bazę, zbieżność, etc. i wpisuje się je po części związanej z macierzą Z w postaci nowej linii poprzedzonej pustą linią:

```
*ACES2(SŁOWO KLUCZOWE 1, SŁOWO KLUCZOWE 2  
SŁOWO KLUCZOWE 3, ....)
```

Ostatnia linia jest używana dla niestandardowych baz czy też metod i jest pomijana dla baz i metod standardowych.

Jeśli chodzi o **macierz-Z** (w ramach pliku ZMAT) niezbędną do opisu startowej geometrii układu, jej przestrzennego rozmieszczenia wygląda tak, iż pierwsza linia przeznaczona jest na tytuł obliczenia, który łączy się z resztą ACES II i drukuje się w pliku outputowym podczas wykonywania programu. Każda z linii macierzy Z określa pozycję poszczególnych atomów względem trzech poprzednio opisywanych atomów. Do charakterystyki stosuje się długości wiązań, zależności kątowe oraz kąty dwuścienne. Przykładowa macierz dla cząsteczki czteroatomowej ABCD ma postać:

Test dla ABCD

A

B 1 RAB

C 1 RAC 2 CAB

D 3 RCD 2 DCB 1 TAU

gdzie A,B,C,D są to symbole atomowe pierwiastków zapisane dużymi literami, np. dla

chromu CR, glinu AL, etc. Jak widać pierwsza linia zawiera tylko symbol jednego z atomów. Druga linia określa pozycję atomu B w stosunku do atomu A. Następnie RAB określa odległość A–B. Linia trzecia opisuje odległość atomu C od atomu A oraz kąt pomiędzy wiązaniami A–C i A–B lub może zawierać także charakterystykę tego atomu w stosunku do atomu B i wówczas ma postać

C 2 RBC 1 CAB

Ostatnia linia określa pozycję atomu D w stosunku do innych atomów. Zawiera ona odległości od atomu C, kąt DCB oraz kąt dwuścienny (TAU) pomiędzy płaszczyznami BCD i ABC. W przypadku układów więcej niż 4-atomowych piąta i następne linie zawierają te same wielkości co linia 4, tj. odległości, kąty, kąty dwuścienne oraz liczbę trzech wcześniej charakteryzowanych centrów. Alternatywnie można też stosować współrzędne kartezjańskie. Wówczas po pierwszej linii tytułowej, tj. linii przywołującej macierz Z, następują linie zawierające symbol atomu i wartości współrzędnych kartezjańskich.

Ważnymi atomami w plikach ZMAT są atomy “GHOST” (duchy), które zapisujemy za pomocą symbolu GH. Mają one zerowy ładunek i w przeciwieństwie do atomów pomocniczych X, które mogą być użyte dla ułatwienia zapisu macierzy Z, atomy GHOST służą także jako centra baz funkcyjnych. Takie obliczenia są szczególnie ważne w przypadku obliczania BSSE (Basis Set Superposition Error) i ma oddzielne zastosowanie tak jak opis pojedynczych par elektronowych. Atom X nie wpływa na symetrię molekuly, natomiast atom GH może.

Przykład pliku ZMAT:

H2O ENERGIA CCSD W BAZIE CC-PVDZ

H

O 1 ROH

H 2 ROH 1 HOH

ROH=0.9755

HOH=105.5

*ACES2(CALCLEVEL=CCSD,BASIS=CC-PVDZ)

3.3.2 Ważniejsze słowa kluczowe

*ACES2(SŁOWO KLUCZOWE 1, SŁOWO KLUCZOWE 2,)

- **BASIS** - baza. Bazy standardowe, np. STO-3G, DZ, 3-21G, 4-31G, DZP, TZP, PBS, 6-31G, 6-31G*, 6-311**, CC-PVDZ, AUG-CC-PVDZ. Wszystkie odpowiednie bazy znajdują się w pliku GENBAS. Jeżeli chcemy użyć różnych baz dla poszczególnych atomów lub bazy, która nie znajduje się w pliku GENBAS to używa się słowa BASIS=SPECIAL, potem po linii wolnej po zakończeniu wpisywania słów kluczowych, wypisuje się wszystkie pierwiastki w kolejności jak w macierzy Z z odpowiednimi bazami, np. C:CC-PVDZ.
- **CALCLEVEL** - określa metodę jakiej użyjemy w obliczeniach: SCF, MBPT(2), MBPT(3), SDQ-MBPT(4), MBPT(4), LCCD, LCCSD, UCCSD(4), CCD, UCC(4), CCSD, CCSD[T], CCSD+TQ, CCSDT-1, CCSDT-2, CCSDT-3, CCSDT-4, CCSDT, LCCSDT, CCD+ST(CCD), QCISD(T), CCSD(T), QCISD, CID, CISD, QCISD(TQ), CCSD(TQ), CCSD+TQ, CCSDT+Q, HFDFT, ... (domyślnie SCF)
- **SCF_CONV** - kryterium zbieżności dla równań SCF (domyślnie 10^{-7} , czyli =7)
- **CC_CONV** - kryterium zbieżności dla równań CC (domyślnie 10^{-7} , czyli =7)
- **SCF_MAXCYC** - maksymalna liczba iteracji w metodzie SCF (domyślnie 150)
- **CC_MAXCYC** - maksymalna liczba iteracji w metodzie CC (domyślnie 50)
- **CHARGE** - ładunek cząsteczki. Podaje się: =1, =-1, =0 (domyślnie 0)
- **DROPOMO** - mówi czy zamrażamy orbitale w obliczeniach posthartree-fockowskich, np. zamrożenie orbitali rdzenia dla cząsteczki N_2 : DROPOMO=1-2, (domyślnie bez zamrażania)
- **REFERENCE** - informuje o użyciu funkcji: restricted HF: RHF(=0); użycie funkcji unrestricted HF: UHF(=1); użycie funkcji restricted open-shell HF: ROHF(=3) (domyślnie RHF)
- **SPHERICAL** - mówi jakie czy sferyczne (=ON lub =1) czy też kartezjańskie (=OFF lub =0) funkcje bazy są używane (domyślnie kartezjańskie)

- **SYMMETRY** - określa czy obliczenia wykonujemy z symetrią (=0N lub =0) czy też bez symetrii (=OFF lub =1) (domyślnie z symetrią)
- **UNITS** - informuje o tym jakie jednostki użyto podczas charakterystyki geometrii molekuly: ANGSTROM (=0), BOHR (=1) (domyślnie ANGSTROM)
- **MEMORY_SIZE** - podaje pamięć do alokacji w słowach całkowitych (domyślnie 15 000 000)
- **MULTIPLICITY** - określa multipletowość (2S+1) (domyślnie: 1 czyli SINGLET).
- **COORDINATES** – specyfikuje w jakich współrzędnych molekula została zdefiniowana: INTERNAL (Z-matrix), tj. współ. wewnętrzne; CARTESIAN (xyz), tj. współ. kartezjańskie (domyślnie INTERNAL)
- **PROPS** – specyfikuje czy własności inne niż energia, geometria, częstości, będą liczone: OFF (brak), FIRST_ORDER (momenty dipolowe, kwadrupolowe, gęstości spinowe etc.); SECOND_ORDER (CPHF polaryzowalności), ... (domyślnie OFF)
- **GRAD_CALC** – liczenie gradientów: analitycznie (ANALYTICAL), numerycznie (NUMERICAL)
- **VIBRATION** – specyfikuje metodę liczenia częstości: EXACT, FINDIF(domyślnie NO)

i wiele innych związanych z bardziej specyficznymi obliczeniami jak DFT, EOM-CC, MR czy związanymi z obliczeniami solwatacyjnymi.

3.3.3 Unikatowe cechy programu nie występujące w innych pakietach

Pakiet **ACES II** wyróżnia się szeroką ofertą metod pozwalających na obliczenia o bardzo dużej dokładności. Chodzi głównie o schematy obliczeniowe oparte na funkcji falowej i zawierające bardzo zaawansowane metody wyznaczania korelacji elektronowej. Ogólnie dostępny pakiet zawiera szereg wariantów metody sprzężonych klasterów niedostępnych w innych pakietach aż do metody CCSDTQ włączającej do rozwinięcia klasterowego operatory odpowiedzialne za wzbudzenia czterokrotne. Jest także dostępnych

szereg wersji rachunku zaburzeń aż do piątego rzędu włącznie. Podobnie zaawansowane metody są dostępne w odniesieniu do stanów wzbudzonych (metoda EOM-CCSDT). Większość metod jest dostępna tak w wersji RHF jak i w wersji UHF. Wersja lokalna pakietu ACES II rozwijana w Zakładzie Chemii Teoretycznej UŚ zawiera dodatkowo wariant metody CC obejmujący wzbudzenia pięciokrotne oraz poprawki rachunku zaburzeń do szóstego rzędu włącznie. W tejże wersji możliwe są dodatkowo zaawansowane obliczenia potencjałów jonizacji i powinowactwa elektronowego także oparte na teorii EOM-CC z uwzględnieniem spójnych wzbudzeń potrójnych.

Literatura:

ACES II program jest pakietem Quantum Theory Project, University of Florida. Autorzy: J. F. Stanton, J. Gauss, J. D. Watts, M. Nooijen, N. Oliphant, S. A. Perera, P. G. Szalay, W. J. Lauderdale, S. A. Kucharski, S. R. Gwaltney, S. Beck, A. Balková, M. Musiał, D. E. Bernholdt, K. K. Baeck, P. Rozyczko, H. Sekino, C. Hober, J. Pittner, and R. J. Bartlett. Całki: VMOL (J. Almlöf, P. Taylor); VPROPS (P. R. Taylor); ABACUS (T. U. Helgaker, H. J. Aa. Jensen, J. Olsen, P. Jørgensen, P. R. Taylor).

3.4 GAMESS

Innym bardzo zaawansowanym pakietem dostępnym bezpłatnie jest **GAMESS**, General Atomic and Molecular Electronic Structure System, (www.msg.ameslab.gov/GAMESS/GAMESS.html) z Iowa State University, Ames, USA. Spośród możliwości obliczeniowych należy wskazać przede wszystkim metodę pełnego mieszania konfiguracji (full Configuration Interaction, FCI). Ponadto przy pomocy tego pakietu wykonamy obliczenia używając hamiltonianu *ab initio* z możliwością użycia wszystkich powszechnie stosowanych baz funkcyjnych, włączając w to efektywne potencjały rdzenia (Effective Core Potential, ECP), a także półempiryczne hamiltoniany MNDO, AM1, PM3. Funkcje falowe jakie oferuje nam ten pakiet to te w przybliżeniu Hartree-Focka: RHF, ROHF, UHF ale również uogólnionej metody wiązań walencyjnych (GVB) albo też w przybliżeniu wielokonfiguracyjnym (CI, MCSCF). Istnieje też możliwość obliczeń na poziomie metody MP2, MP4, CCSD, CCSD[T], CCSD(T), CCSD(TQ_f), renormalized (R) i complete renormalized (CR) CC:, R-CCSD(T), R-CCSD(TQ), CR-CCSD(T), CR-CCSD(TQ), EOM-CCSD, EOM-CCSD(T), R-, CR-EOM-CCSD(T), CR-CC(2,3).

Jest też możliwość uwzględnienia sprzężenia spinowo-orbitalnego jak również obliczeń DFT ale w mniejszym zakresie niż to co oferuje nam pakiet GAUSSIAN. Wśród wielu możliwości jego zastosowań m.in. stosuje się go z powodzeniem do obliczania własności molekularnych, jak np. ładunku populacyjnego, potencjałów elektrostatycznych, momentów dipolowych, polaryzowalności, hiperpolaryzowalności, gęstości spinowej, a także obliczania orbitali zlokalizowanych, optymalizacji geometrii układu, lokalizacji stanów przejściowych, obliczania dróg reakcji, prawdopodobieństw przejść czy też uwzględnianie efektów solwatacyjnych. Pakiet ten rozwija się dynamicznie przez współpracowników M. Gordona z Iowa State University, USA.

3.4.1 Postać pliku wejściowego wraz z ważniejszymi słowami kluczowymi

Zasady przygotowywania danych wejściowych dla pakietu *GAMESS* są dość przejrzyste. Dane dzielą się na **grupy**, każda **grupa** rozpoczyna się przez stosowny KEYWORD poprzedzony znakiem dolara \$ a kończy słowem END również poprzedzonym znakiem dolara. Np. **grupa** zainicjowana przez keyword **\$CONTRL** zawiera keywordy niosące informacje o typie obliczeń, rodzaju funkcji SCF, wybranego wariantu wyznaczania efektów korelacyjnych, ładunku, multipletowości etc. Lista najważniejszych keywordów w grupie **\$CONTRL** (w nawiasie najczęściej nadawane im wartości, jeden do wyboru): SCFTYP(=rhf, uhf, rohf, gvb, mcscf), DFTTYP(=blyp, svwn, bp86, pw91, b3lyp, pbe0,...), TDDFT(=excite), MPLEVEL(=0,2), CITYP(=cis, aldet, guga,...), CCTYP(lccd, ccd, ccscd, ccscd(t), r-cc, cr-ccl, ccscd(tq), eom-ccsd, ea-eom2 (tj. ea-eom-ccsd), ip-eom2 (tj. ip-eom-ccsd), cr-eom), RELWFN(=dk), RUNTYP(=energy, gradient, hessian, optimize, raman, nmr), ICHARG=(ładunek), MULT(multipletowość), COORD(=cart, zmt), units(=bohr, angstroms), ISPHER(=-1(rep. kartezyjska), +1(rep. sferyczna)), MAXIT(maksymalna liczba iteracji w SCF), PP(typ pseudopotencjału). Znaczenie większości keywordów jest oczywiste, wspomnijmy tylko że RELWFN odnosi się do poprawek relatywistycznych, podana wartość (dk) wskazuje poprawkę Douglasa-Krolla.

Druga ważna grupa oznaczona keywordem **\$SYSTEM** zawiera informacje o parametrach związanych z aktualnym zadaniem realizowanym na komputerze (dostępna pamięć, określony czas obliczeń, obliczenia równoległe, etc.).

Trzecia grupa, poprzedzona keywordem **\$BASIS** zawiera informacje odnośnie stosowanej bazy funkcyjnej. Szczegółowy wykaz wszystkich baz funkcyjnych, do których

można się odwołać pod tym keywordem jest podany na stronie internetowej. Wspomnijmy tylko, że bazy omówione w poprzednim rozdziale są wszystkie uwzględnione, i zadaje je się poprzez nadanie wartości keywordowi GBASIS(=cct, accq, ccdc, accdc ...) gdzie podane przykładowo wartości GBASIS odnoszą się do bazy cc-pVTZ, aug-cc-pVQZ, cc-pCVDZ oraz aug-cc-pCVDZ.

Czwarta ważna grupa określona jest przez keyword **\$DATA** i zawiera dane dotyczące nazwy zadania, grupy symetrii molekuly, geometrii (współrzędne kartezjańskie lub ZMAT w zależności od wartości keyworda COORD w grupie **\$CONTRL**).

W dalszej kolejności mogą być wpisane grupy związane z keywordami podanym w grupie **\$CONTRL** jeżeli wymagana jest szczegółowa informacja o sposobie prowadzenia obliczeń, np. na poziomie posthartree-fockowskim.

Przykład pliku ***.inp**:

```
$CONTRL RUNTYP=ENERGY SCFTYP=RHF CCTYP=CCD COORD=ZMT $END
$SYSTEM MEMORY=1000000 $END
$BASIS GBASIS=STO NGAUSS=2 $END
$GUESS GUESS=HUCKEL $END
$DATA
CH2
Cnv 2

C
H 1 rCH
H 1 rCH 2 aHCH

rCH=1.09
aHCH=99.0
$END
```

3.4.2 Unikatowe cechy programu nie występujące w innych pakietach

Pakiet **GAMESS** wyróżnia dobrze opracowana metoda samouzgodnionego pola w ujęciu wielokonfiguracyjnym (MCSCF). Na jej bazie opracowano m.in. dobrze funkcjonujące warianty metody mieszania konfiguracji (CI). Ogólnie biorąc drugą grupą metod szczególnie dobrze opracowanych w pakiecie GAMESS są metody mieszania konfiguracji, począwszy od standardowego CI, poprzez wieloreferencyjny MR-CI a skończywszy na pełnej metodzie CI (FCI). Trzecią grupą metod — niedostępną w innych pakietach — jest szereg wariantów metody sprzężonych klasterów opartych na standardzie CCSD ale włączających w pomysły i zarazem skuteczny sposób poprawki nieiteracyjne. Mowa jest o różnych wariantach renormalizacyjnych, w których poprawki nieiteracyjne wyznacza się w bardzo specyficzny sposób w oparciu o wzbudzenia trzy- i cztero-krotne (np. CR-CCSD(TQ)). Te oryginalne metody mogą być stosowane zarówno dla stanów podstawowych jak i wzbudzonych.

Literatura:

GAMESS – "General Atomic and Molecular Electronic Structure System", Iowa State University. M. W. Schmidt, K. K. Baldrige, J. A. Boatz, S. T. Elbert, M. S. Gordon, J. H. Jensen, S. Koseki, N. Matsunaga, K. A. Nguyen, S. J. Su, T. L. Windus, M. Dupuis, J. A. Montgomery, *J. Comput. Chem.*, **14**, 1347-1363 (1993).

"Advances in electronic structure theory: GAMESS a decade later", M. S. Gordon, M. W. Schmidt in "Theory and Applications of Computational Chemistry, the first forty years" C. E. Dykstra, G. Frenking, K. S. Kim, G. E. Scuseria, Elsevier, Amsterdam, 2005.

3.5 DALTON

Ostatni z opisywanych pakietów **DALTON** (www.kjemi.uio.no/software/dalton/-dalton.html) rozwijany przez grupę naukowców z Uniwersytetu w Aarhus (Jensen, Joergensen, Christiansen, i inni), Dania. DALTON należy do pakietów typu eksperckiego, tzn. wykonywanie obliczeń tym pakietem wymaga dobrej znajomości problemu, który zamierza się rozwiązać oraz podstawowej orientacji w metodach obliczeniowych chemii kwantowej. W zamian można uzyskać rezultaty bardzo wyrafinowane i nieosiągalne innymi programami. Te poszerzone możliwości dotyczą głównie własności

molekularnych oraz metod, które uwzględniają w sposób jawny odległość międzyelektronową (tzw. obliczenia R12). Oczywiście, dostępne są również obliczenia o charakterze standardowym, ale autorzy sami sugerują, iż być może obliczenia bardziej elementarne byłoby łatwiej wykonywać w oparciu o inne pakiety. Podobnie jak w pozostałych opisywanych wcześniej pakietach DALTON oferuje dostęp do szeregu metod posthartree-fockowskich takich jak: CC, DFT, SOPPA, MP2, CCLR, CASSCF, CASPT2, MCSCF. Jego podstawowe możliwości to optymalizacja geometrii pierwszego i drugiego rzędu, optymalizacja z więzami, możliwość znajdowania stanów przejściowych, obliczanie stanów wzbudzonych przy użyciu np. metody CCLR, parametrów NMR, powierzchni energii potencjalnej, częstości harmoniczych, momentów dipolowych, polaryzowalności, hiperpolaryzowalności, a także magnetycznych, optycznych i ramanowskich własności, czy też obliczenia uwzględniające efekty solwatacyjne.

3.5.1 Postać pliku wejściowego

Cechą charakterystyczną pliku wejściowego w pakiecie *DALTON* jest jego dwuczęściowość. Należy przygotować dwa odrębne pliki: jeden z rozszerzeniem **.mol** — do programu wyznaczającego całki jedno- i dwu-elektronowe, drugi, z rozszerzeniem **.dal**, — podający informacje odnoszące się do całości obliczeń.

Przykład pliku ***.mol** jest podany poniżej:

wodadzp.mol

BASIS

DZP

test dla wody wsp. kartezjanskie

baza: double zeta + polarization

Atomtypes=2

Charge=8.0 Atoms=1

0 .0000000000 -1.1343090000 .0000000000

Charge=1.0 Atoms=2

H 1.447450200 .9964370000 .0000000000

H -1.447450200 .9964370000 .0000000000

Ze względu na specyfikę danych wejściowych podano poniżej krótki ich opis:

- keyword BASIS wskazuje, że baza funkcyjna pobierana jest z pakietu DALTON
- DZP wskazuje nazwę bazy
- kolejne dwie linie podają tytuł zadania
- liczba 2 wskazuje liczbę typów atomów (tlen+wodór)
- liczby 8.0 i 1 wskazują ładunek jądra i liczbę atomów pierwszego typu (tlen),
kolejna linia: współrzędne x,y,z atomu tlenu,
- liczby 1.0 i 2 wskazują ładunek jądra i liczbę atomów drugiego typu (wodór),
kolejne 2 linie: współrzędne x,y,z atomów wodoru

Druga część danych wejściowych zawiera informacje o stosowanych metodach i opcjach obliczeniowych. Zawiera tzw. **główne keywordy**, poprzedzone dwiema gwiazdkami oraz po każdym głównym keywordzie są obecne **keywordy wewnętrzne** poprzedzone pojedynczą gwiazdką wskazujące opcje odnoszące się do keywordu głównego, oraz **keywordy szczegółowe** poprzedzone kropką, które nie mają już wewnętrznej struktury, ale które mogą mieć nadaną wartość liczbową.

Przykład pliku ***.dal**:

wodaccsd.dal

```
**DALTON INPUT
.RUN WAVE FUNCTION
**WAVE FUNCTIONS
.CC
*CC INPUT
.CCSD
.MAXIT 100
**END OF DALTON INPUT
```

Plik rozpoczyna linia zawierająca **keyword** DALTON INPUT a kończy linia END OF DALTON INPUT. **Keyword szczegółowy** w drugiej linii wskazuje, że celem zadania jest wyznaczenie funkcji falowej, po czym pojawia się **keyword główny** WAVE FUNCTION, a po nim informacja jaki tym funkcji falowej będzie wyznaczany. Wskazuje go **keyword szczegółowy** CC. W dalszej kolejności podany jest **keyword wewnętrzny** odnoszący się do obliczeń CC z następującymi po nim dwoma **keywordami szczegółowymi** CCSD oraz MAXIT, przy czym ten ostatni ma nadaną wartość 100.

Keywordy główne – typy:

****INTEGRALS**

****WAVE FUNCTIONS**

****PROPERTIES**

****RESPONSE**

Ważniejsze składowe keywordów wewnętrznych i szczegółowych podane są w następnym podrozdziale.

3.5.2 Ważniejsze słowa kluczowe

Podstawowe keywordy związane z **** WAVE FUNCTIONS** w pakiecie DALTON:

****WAVE FUNCTIONS**

.TITLE

.HF

*SCF INPUT

.DOUBLY OCCUPIED

...

*ORBITAL INPUT

*STEP CONTROL

.DFT

Nazwa funkcjonału, np.: BLYP, B3LYP, BP86, B3P86, PBE, BPW91

*SCF INPUT

.DOUBLY OCCUPIED

*DFT INPUT

...

*ORBITAL INPUT

*STEP CONTROL

.MP2

*MP2 INPUT

*ORBITAL INPUT

*SCF INPUT

.DOUBLY OCCUPIED

.CI

*CONFIGURATION INPUT

*ORBITAL INPUT

*CI VECTOR

*CI INPUT

.MCSCF

*CONFIGURATION INPUT

*ORBITAL INPUT

*CI VECTOR

*OPTIMIZATION

*STEP CONTROL

.CC

*CC INPUT

.STOP

.RESTART

.INTERFACE

.PRINT

*HAMILTONIAN

*TRANSFORMATION

*POPULATION ANALYSIS

*PRINT LEVELS

*AUXILIARY INPUT

gdzie np. *CONFIGURATION INPUT zawiera następujące keywordy szczegółowe:

*CONFIGURATION INPUT

.SPIN MULTIPLICITY

.SYMMETRY

.INACTIVE ORBITALS

.ELECTRONS

także

.CAS SPACE

.RAS1 SPACE

.RAS2 SPACE

...

dla *ORBITAL INPUT mamy:

*ORBITAL INPUT

.MOSTAR

.SYMMETRIC ORTHOGONALIZATION

.GRAM-SCHMIDT ORTHOGONALIZATION

.FROZEN CORE ORBITALS

.FREEZE ORBITALS

.AO DELETE

.DELETE

.REORDER

.PUNCHINPUTORBITALS

.PUNCHOUTPUTORBITALS

a dla ***CI VECTOR** mamy:

```
*CI VECTOR  
.STARHDIAGONAL  
.STARTOLDCI  
.SELECT CONFIGURATION
```

czy też ***CC INPUT**:

```
*CC INPUT  
.CC2  
.CCSD  
.CC(T)  
...
```

Ponadto oprócz szczegółowego słowa kluczowego **.RUN WAVE FUNCTION** mamy do dyspozycji np.: **.OPTIMIZE** czy też np. **.RUN PROPERTIES**.

W ramach ****PROPERTIES** możemy policzyć np. wibracyjny dichroizm kołowy przy użyciu słowa kluczowego **.VCD** czy też częstości wibracyjne **.VIBANA**, elektronowe energie wzbudzeń **.EXCITA**, momenty kwadrupolowe **.QUADRU**, statyczne polaryzowalności **.POLAR**, magnetyzowalności **.MAGNET**, ramanowską aktywność optyczną **ROA**, stałe sprzężenia spin-spin **.SPIN-SPIN** i wiele innych.

W ramach ****RESPONSE** mamy do dyspozycji np. następujące keywordy wewnętrzne: ***LINEAR**, ***QUADRATIC**, ***CUBIC** a w ramach tych ostatnich np.: **.SINGLE RESIDUE**, **.DOUBLE RESIDUE**.

3.5.3 Unikatowe cechy programu nie występujące w innych pakietach

Wyróżnikiem pakietu **DALTON** jest bardzo rozwinięty moduł poświęcony wyznaczaniu własności elektrycznych i magnetycznych molekuł. Związana jest z tym możliwość stosowania bardzo różnorodnych funkcji bazowych (m.in. orbitali Londona) oraz wielokrotnych pochodnych całek jedno- i dwu-elektronowych, co umożliwia wyznaczania szeregu własności molekularnych na drodze analitycznej. Inną metodą nieosiągalną w dostępnych pakietach jest tzw. metoda R12, która włącza do funkcji falowej w sposób

jawny odległość międzyelektronową.

Literatura:

DALTON: C. Angeli, K. L. Bak, V. Bakken, O. Christiansen, R. Cimiraglia, S. Coriani, P. Dahle, E. K. Dalskov, T. Enevoldsen, B. Fernandez, C. Hättig, K. Hald, A. Halkier, H. Heiberg, T. Helgaker, H. Hettema, H. J. Aa. Jensen, D. Jonsson, P. Joergensen, S. Kirpekar, W. Klopper, R. Kobayashi, H. Koch, A. Ligabue, O. B. Lutnæs, K. V. Mikkelsen, P. Norman, J. Olsen, M. J. Packer, T. B. Pedersen, Z. Rinkevicius, E. Rudberg, T. A. Ruden, K. Rund, P. Sałek, A. Sanchez de Meras, T. Saue, S. P. A. Sauer, B. Schimmelpfennig, K. O. Sylvester-Hvid, P. R. Taylor, O. Vahtras, D. J. Wilson, and H. Ågren.

3.6 Przykłady plików z danymi do obliczeń

GAUSSIAN - obliczanie energii SCF w bazie CC-PVDZ dla cząsteczki N_2 , $R_{NN} = 1.079 \text{ \AA}$:

PLIK WEJŚCIOWY: n2.com

#p HF/CC-PVDZ

N2 CC-PVDZ

0 1

N

N 1 R

R 1.079

ACES II - obliczanie energii CCSD dla cząsteczki ozonu przy użyciu bazy AUG-CC-PVDZ (z zamrożeniem orbitali rdzenia); $R_{OO} = 1.271 \text{ \AA}$, $\angle_{OOO} = 116.8^\circ$:

PLIK WEJŚCIOWY: ZMATO3

O3 ENERGIA CCSD W BAZIE AUG-CC-PVDZ

O

O 1 ROO

O 1 ROO 2 AOOO

ROO=1.271

AOOO=116.8

*ACES2(CALCLEVEL=CCSD,BASIS=AUG-CC-PVDZ,DROPMO=1-2-3)

GAMESS - obliczanie energii SCF w bazie STO-3G dla cząsteczki metylenu;
 $R_{CH} = 1.08 \text{ \AA}$, $\angle_{HCH} = 110.1^\circ$ (dla stanu singletowego: 1A_1):

PLIK WEJŚCIOWY: ch2.inp

```

$CONTRL SCFTYP=RHF RUNTYP=ENERGY COORD=ZMT $END
$SYSTEM TIMLIM=2 MEMORY=100000 $END
$BASIS GBASIS=STO NGAUSS=3 $END
$GUESS GUESS=HUCKEL $END
$DATA
CH2 RHF/STO-3G
Cnv  2

C
H 1 rCH
H 1 rCH 2 aHCH

rCH=1.08
aHCH=110.1
$END

```


DALTON - obliczanie energii Hartree Focka w bazie cc-pVDZ dla cząsteczki H_2O ;
 $R_{OH} = 0.957119 \text{ \AA}$, $\angle_{HOH} = 104.225^\circ$:

PLIK WEJŚCIOWY: h2oscf.dal

```

**DALTON INPUT
.RUN WAVE FUNCTIONS
**WAVE FUNCTIONS
.HF
**END OF DALTON INPUT

```

PLIK WEJŚCIOWY: h2occpvdz.mol

```

BASIS
cc-pVDZ
woda
energia SCF baza cc-pVDZ
Atomtypes=2
Charge=8.0 Atoms=1
0 .0000000000 -.1243090000 .0000000000
Charge=1.0 Atoms=2
H 1.427450200 .9864370000 .0000000000
H -1.427450200 .9864370000 .0000000000

```

W nowszych wersjach pakietu jest możliwość użycia jednego inputu ***.dal**, który zawiera dane z plików *.mol oraz *.dal. Powyższe dwa inputy wyglądały by następująco jako jeden plik wejściowy **h2o.dal**:

```

BASIS
cc-pVDZ
woda
energia SCF baza cc-pVDZ
Atomtypes=2

```

Charge=8.0 Atoms=1

0 .0000000000 -.1243090000 .0000000000

Charge=1.0 Atoms=2

H 1.427450200 .9864370000 .0000000000

H -1.427450200 .9864370000 .0000000000

**DALTON INPUT

.RUN WAVE FUNCTIONS

**WAVE FUNCTIONS

.HF

**END OF DALTON INPUT

4 Ćwiczenia do samodzielnego wykonania

1. Podaj liczbę funkcji bazy dla cząsteczek:

- N_2
- H_2O
- O_3
- NH_3
- HCN
- C_2H_4

w bazach: DZ, DZP, PBS, cc-pVTZ, aug-cc-pVQZ, aug-cc-pCVDZ w reprezentacji sferycznej i kartezyjańskiej bez zamrażania orbitali rdzenia.

2. Oblicz wartości wertykalnych potencjałów jonizacji dla cząsteczki CO ekstrapolowane do CBS (Complete Basis Set) korzystając z formuły ekstrapolacyjnej:

$$E_{CBS}^{IP}(X, Y) = \frac{Y^3 E^{IP}(Y) - X^3 E^{IP}(X)}{Y^3 - X^3}$$

gdzie $E^{IP}(Y)$ jest energią jonizacji uzyskaną w bazie typu QZ a $E^{IP}(X)$ – w bazie typu TZ z $X=3$ i $Y=4$ dla metody IP-EOM-CCSD oraz metody IP-EOM-CCSDT z zamrażaniem i bez zamrażania orbitali rdzenia. Porównaj uzyskane wartości cc-pV ∞ Z (CBS) z wartościami eksperymentalnymi na podstawie danych zawartych w poniższej tabeli. Jaki wpływ ma zwiększenie bazy, zamrażanie orbitali rdzenia oraz zwiększenie korelacji na wartości potencjałów jonizacji?

Vertical ionization potentials of CO molecule with IP-EOM-CC methods [eV]¹

¹Wartości IP-EOM-CC wzięto z pracy: M. Musiał, S. A. Kucharski, R. J. Bartlett, *J. Chem. Phys.*, **118**, 1128 (2003)

$(R=1.128323 \text{ \AA})$

Nominal		cc-pVTZ		cc-pVQZ		Exp. ^{a)}
state		CCSD	CCSDT	CCSD	CCSDT	
5 σ	AE ^{b)}	14.14	13.90	14.24	13.99	14.01
	VE ^{c)}	14.13	13.89	14.22	13.98	
1 π	AE ^{b)}	17.04	16.98	17.16	17.07	16.91
	VE ^{c)}	17.02	16.96	17.13	17.05	
4 σ	AE ^{b)}	19.74	19.55	19.87	19.64	19.72
	VE ^{c)}	19.74	19.55	19.86	19.64	

^{a)} K. Kimura, S. Katsumata, Y. Achiba, T. Yamazaki, and S. Iwata, *Handbook of Hel Photoelectron Spectra of Fundamental Organic Molecules* (Halsted, New York, 1981).

^{b)} All electrons correlated.

^{c)} Valence electrons correlated.

3. Oblicz wartości wertykalnych potencjałów jonizacji dla cząsteczki *CO* ekstrapolowane do CBS (Complete Basis Set) korzystając z formuły ekstrapolacyjnej:

$$E_{CBS}^{IP}(X, Y) = \frac{Y^3 E^{IP}(Y) - X^3 E^{IP}(X)}{Y^3 - X^3}$$

gdzie $E^{IP}(Y)$ jest energią jonizacji uzyskaną w bazie typu QZ a $E^{IP}(X)$ – w bazie typu TZ z $X=3$ i $Y=4$ dla metody IP-EOM-CCSD oraz metody IP-EOM-CCSDT z zamrażaniem i bez zamrażania orbitali rdzenia. Porównaj uzyskane wartości aug-cc-pV ∞ Z (CBS) z wartościami eksperymentalnymi na podstawie danych zawartych w poniższej tabeli. Jaki wpływ ma zwiększenie bazy, zamrażanie orbitali rdzenia oraz zwiększenie korelacji na wartości potencjałów jonizacji?

Vertical ionization potentials of CO molecule with IP-EOM-CC methods [eV]²
($R=1.128323$ Å)

Nominal		aug-cc-pVTZ		aug-cc-pVQZ		Exp. ^{a)}
state		CCSD	CCSDT	CCSD	CCSDT	
5 σ	AE ^{b)}	14.19	13.95	14.26	14.01	14.01
	VE ^{c)}	14.18	13.94	14.23	14.00	
1 π	AE ^{b)}	17.10	17.03	17.18	17.09	16.91
	VE ^{c)}	17.08	17.02	17.15	17.07	
4 σ	AE ^{b)}	19.80	19.60	19.89	19.66	19.72
	VE ^{c)}	19.80	19.60	19.88	19.66	

^{a),b),c)} See footnote to the previous table.

²Wartości IP-EOM-CC wzięto z pracy: M. Musiał, S. A. Kucharski, R. J. Bartlett, *J. Chem. Phys.*, **118**, 1128 (2003)

4. Scharakteryzować możliwości obliczeniowe jednego spośród pakietów: MOLPRO, MOLCAS, HYPERCHEM, TURBOMOLE, SAPT, Q-CHEM, GAMESS-UK na podstawie informacji znalezionych w internecie (najkorzystniej byłoby czerpać informacje z pliku “Manual”).
5. Wykonać obliczenia energii SCF i poprawki MP2 wszystkimi pakietami omówionymi we wstępie teoretycznym (GAUSSIAN, ACES II, GAMESS, DALTON) dla:
 - SiH_2 ($R_{SiH} = 1.514 \text{ \AA}$, $\angle_{HSiH} = 92.0^\circ$) w bazie cc-pVTZ
 - SiH_2 ($R_{SiH} = 3.028 \text{ \AA}$, $\angle_{HSiH} = 92.0^\circ$) w bazie aug-cc-pVDZ
 - H_2O ($R_{OH} = 0.957 \text{ \AA}$, $\angle_{HOH} = 104.5^\circ$) w bazie cc-pVTZ
 - H_2O ($R_{OH} = 1.4355 \text{ \AA}$, $\angle_{HOH} = 104.5^\circ$) w bazie aug-cc-pVDZ
 - H_2O ($R_{OH} = 1.914 \text{ \AA}$, $\angle_{HOH} = 104.5^\circ$) w bazie cc-pVTZ

Do sprawozdania proszę również dołączyć postać plików wejściowych.

6. Wykonać obliczenia energii korelacji metodami: LCCD, CCD, LCCSD, CCSD, CCSD(T), CCSDT-1, CCSDT-2, CCSDT-3, CCSDT dla cząsteczki N_2 w bazie cc-pVDZ w reprezentacji sferycznej z zamrożeniem orbitali rdzenia dla $R_{NN} = 2.068$ a.u. Otrzymane wyniki porównać z wartością metody pełnego mieszania konfiguracji (full Configuration Interaction, FCI), która wynosi -0.321974 a.u. Proszę również podać postać pliku wejściowego oraz rodzaj użytego pakietu obliczeniowego (uzasadnić przyczyny wyboru danego pakietu).
7. Wykonać obliczenia energii korelacji metodami: MBPT(2), MBPT(3) i MBPT(4) dla cząsteczki N_2 w bazie cc-pVQZ w reprezentacji sferycznej z zamrożeniem orbitali rdzenia dla $R_{NN} = 2.068$ a.u. Otrzymane wyniki porównać z wartością metody CCSDT, która wynosi -0.412162 a.u. Proszę również podać postać pliku wejściowego oraz rodzaj użytego pakietu obliczeniowego (uzasadnić przyczyny wyboru danego pakietu).
8. Wykonać obliczenia wertykalnych potencjałów jonizacji (w eV) dla cząsteczki C_2 ($R_{CC} = 1.243 \text{ \AA}$) dla stanu o symetrii Π_u w bazach cc-pVDZ, cc-pVTZ, aug-cc-pVDZ oraz aug-cc-pVTZ w reprezentacji sferycznej i kartezyjskiej z zamrożeniem orbitali rdzenia przy użyciu metody DFT z funkcjonalami B3LYP, BPW91

i B3PW91, jak również przy użyciu metod: CCD, CCSD, CCSD(T) i CCSDT-1, przez różnicę energii ($E_{C_2^+} - E_{C_2}$) i wyniki teoretyczne porównać z wartością eksperymentalną (${}^2\Pi_u$: 12.5 eV) oraz z wartością z twierdzenia Koopmans'a (przelicznik energii: 1H=27.2113957 eV). Jaki jest wpływ metody i bazy funkcyjnej na uzyskiwane wyniki obliczeń. Proszę również podać postać plików wejściowych oraz rodzaj wybranego i/lub wybranych pakietów obliczeniowych (uzasadnić przyczyny wyboru danego pakietu).

9. Wykonać obliczenia wertykalnych potencjałów jonizacji (w eV) dla cząsteczki HF ($R_{HF} = 0.917 \text{ \AA}$) dla stanu o symetrii ${}^2\Pi$ w bazach cc-pVDZ, cc-pVTZ, aug-cc-pVDZ oraz aug-cc-pVTZ w reprezentacji sferycznej i kartezyjskiej z zamrożeniem orbitali rdzenia przy użyciu metody DFT z funkcjonalami B3LYP, BPW91 i B3PW91, jak również przy użyciu metod: CCD, CCSD, CCSD(T) i CCSDT-1, przez różnicę energii ($E_{HF^+} - E_{HF}$) i wyniki teoretyczne porównać z wartością eksperymentalną (${}^2\Pi$: 16.19 eV) oraz z wartością z twierdzenia Koopmans'a (przelicznik energii: 1H=27.2113957 eV). Jaki jest wpływ metody i bazy funkcyjnej na uzyskiwane wyniki obliczeń. Proszę również podać postać plików wejściowych oraz rodzaj wybranego i/lub wybranych pakietów obliczeniowych (uzasadnić przyczyny wyboru danego pakietu).
10. Obliczyć rozszczepienie singlet-tryplet ($E({}^1A_1) - E({}^3B_1)$) w kcal/mol dla cząsteczki metylenu przy użyciu metod CCD, CCSD, CCSD(T) i CCSDT-3 w bazach DZP, PBS, cc-pVDZ, cc-pVTZ i aug-cc-pVDZ (z zamrożeniem orbitali rdzenia i przy użyciu funkcji sferycznych) dla geometrii eksperymentalnej: dla singletu (1A_1): $R_{CH} = 1.107 \text{ \AA}$, $\angle_{HCH} = 102.4^\circ$; dla trypletu ($X{}^3B_1$): $R_{CH} = 1.0753 \text{ \AA}$, $\angle_{HCH} = 133.93^\circ$. Porównaj otrzymane wyniki z wartością eksperymentalną wynoszącą 9.272 kcal/mol. Proszę również podać postać pliku wejściowego oraz rodzaj użytego pakietu obliczeniowego (uzasadnić przyczyny wyboru danego pakietu).

ACES II

Uruchamianie programu

Plik script_aces2:

```
cd /scr/mm/  
mkdir o3  
cd o3  
unalias rm  
rm *  
ls  
cp /home/mm/dat/ZMATO3 ZMAT  
ln -s /home/mm/aces2/basis/GENBAS GENBAS  
/home/mm/aces2/bin/xaces2 >/home/mm/o3/o3_aces2.out  
rm *
```


GAMESS

Uruchamianie programu

Plik script_gamess:

```
cd /scr/mm/  
mkdir ch2  
cd ch2  
unalias rm  
rm *  
ls  
cp /home/mm/dat/ch2.inp .  
/home/mm/gamess/rungms ch2 >/home/mm/ch2/ch2_gamess.out  
rm *
```

DALTON

Uruchamianie programu

Plik `script_dalton` zawiera tylko poniższą linię:

```
dalton -d -b /home/mm/dalton/basis -o h2o_dalton.out daljobs/h2oscf daljobs/h2occpvdz
```