

Нанoeлектроника: квантово-химические вычисления.

1. Изучение основ работы с программой Ghemical.

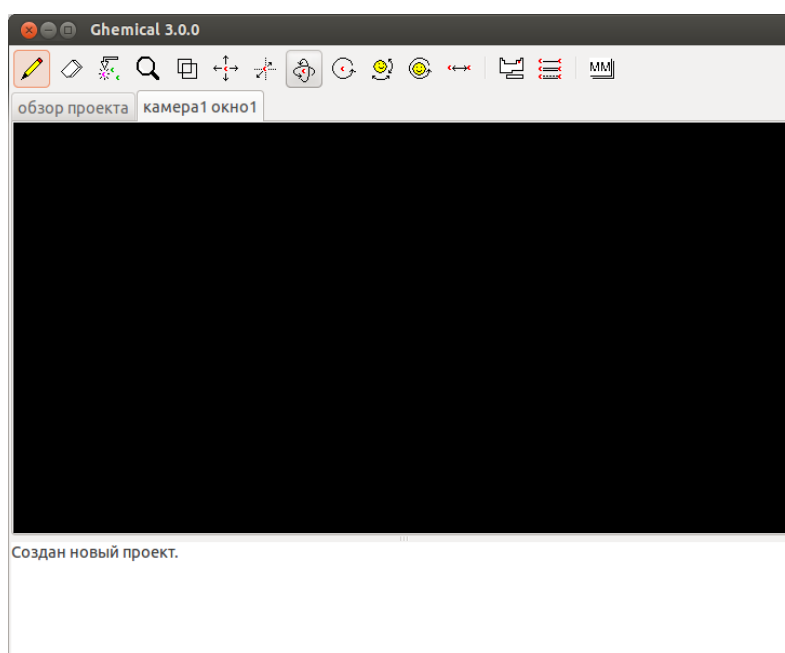
Ghemical – программа для молекулярного моделирования с графическим интерфейсом и инструментами 3D-визуализации. В расчётном плане пакет поддерживает как квантово-механические полуэмпирические модели (QM), так и модели молекулярной механики (MM). Кроме того, он может быть использован как простейший графический редактор для создания наноструктур и молекулярных комплексов. В программе реализована оптимизация геометрии, молекулярная динамика и расчёты топологии электронных оболочек атомов и энергий электронных состояний. Программа Ghemical написана на языке C++ и является свободно-распространяемым продуктом (лицензия GNU/GPL). В настоящее время программа поддерживается в рамках нескольких известных интернет-проектов по квантово-химическим вычислениям, в частности: <http://www.uiowa.edu/~ghemical/> (проект GAMESS US) и является кроссплатформенной. Основное назначение программы – подготовка моделей для более серьёзных программных пакетов, и обучение основам моделирования.

Последовательность действий:

1) Откройте окно терминала в среде Ubuntu Linux и перейдите в каталог, выделенный вам для выполнения практических заданий, создайте в нём папку с вашим именем и войдите в неё. Для целей навигации удобно использовать файловый менеджер, который запускается командой **mc**, либо использовать команды **cd**, **ls**, **mkdir**. Находясь в вашей папке, запустите программу, например, такой командой: **ghemical > log.txt &**

Дело в том, что программа активно использует устройство вывода для логирования своей работы, так что если вы хотите продолжать использовать терминал для других целей, перенаправьте выходной поток в файл с любым именем (log.txt) и запустите программу в фоновом режиме (&).

2) После успешного запуска появится рабочее окно программы:



Оно очень лаконично, поскольку все важные функции реализованы через выпадающие меню. Рассмотрим функции кнопок, находящихся на панели инструментов. Одна из кнопок панели постоянно находится в нажатом состоянии (щёлкните по вкладке «камера 1 окно 1», чтобы снять мешающее выделение красным цветом) – таким образом, пользователь всегда может видеть, какую операцию он выполняет. Кнопки выполняют следующие функции:



Рисование. Добавляет к модели атомы или связи, а также изменяет тип существующего атома или связи.



Стирание. Удаляет из модели атомы или связи.



Выбор. Помечает выбранный атом модели. Если атом уже помечен, отметка снимается.



Увеличение. Изменяет масштабирование 3D-просмотра.



Скрепление. Выбор переднего и заднего планов для графической визуализации.



Перенос XY. Переводит фокус камеры, снимающей 3D-модель, по осям X и Y.



Перенос Z. Переводит фокус камеры, снимающей 3D-модель, по оси Z.



Вращение XY. Вращает камеру или выбранный объект вокруг заданной точки по направлениям X и Y.



Вращение Z. Вращает камеру или выбранный объект вокруг заданной точки по направлению Z.



Поворот XY. Поворачивает камеру или выбранный объект по направлениям X и Y.



Поворот Z. Поворачивает камеру или выбранный объект по направлению Z.



Измерение. Инструмент измерения заряда, расстояния между атомами, валентного и торсионного углов.



Элемент. Выбор химического элемента из периодической таблицы (по умолчанию изображается атом углерода).



Тип связи. Выбор типа связи для изображения молекулярной структуры: одинарная, двойная, тройная или сопряжённая.



Настройка. Выбор и настройка используемого метода моделирования.

Для предварительного знакомства с программой мы будем использовать простейшие молекулярные и атомные структуры, а также наиболее быстрые (но крайне неточные) алгоритмы расчёта. Следует иметь в виду, что выбор более точных алгоритмов вычислений (например, полуэмпирической квантовой модели PM3 в реализации MORAS7) существенно увеличивает время вычислений (поскольку программа работает на одном логическом процессоре), в связи с чем не рекомендуется проводить такие расчёты в рамках занятий в компьютерном классе, но крайне желательно поэкспериментировать с ними на свободном мощном компьютере (например, домашнем или лабораторном), поскольку вычисления даже для самых простых моделей могут длиться от нескольких часов до нескольких суток.

3) Построение молекул.

В программе Ghemical существует два способа формирования наноструктур: путём экспорта файлов, созданных в других мощных химических редакторах или программах квантово-химических расчётов, и с помощью собственного химического редактора. Рассмотрим второй из перечисленных способов.

Для начала следует изобразить несложную химическую структуру – модель молекулы. Выберите свой вариант молекулы из следующего списка:

№	Название вещества	Систематическое наименование/ IUPAC Name */ CA Index Name**	Идент. номер CAS RN	Химическая формула
1	глицерин	пропан-1,2,3-триол / propane-1,2,3-triol / 1,2,3-propanetriol	56-81-5	HOCH ₂ -CH(OH)-CH ₂ OH (C ₃ H ₅ (OH) ₃ или C ₃ H ₈ O ₃)
2	ацетон	пропан-2-он / propan-2-one / 2-propanone	96-26-4	CH ₃ —C(O)—CH ₃ (C ₃ H ₆ O)
3	этиленгликоль	этандиол-1,2/ ethane-1,2-diol/ 1,2-ethanediol	107-21-1	C ₂ H ₆ O ₂ (C ₂ H ₄ (OH) ₂)
4	анилин	анилин, аминобензол, фениламин/ phenylamine / benzenamine	62-53-3	C ₆ H ₅ NH ₂
5	этанол	этанол / ethanol / ethanol	64-17-5	C ₂ H ₅ OH (CH ₃ CH ₂ OH)
6	аспирин	2-ацетилоксибензойная кислота / 2-acetoxybenzoic acid / benzoic acid, 2-(acetyloxy)-	50-78-2	C ₉ H ₈ O ₄
7	винная кислота	2,3- дигидроксибутандиовая кислота / 2,3-dihydroxybutanedioic acid / butanedioic acid, 2,3- dihydroxy- (2R,3R)-	87-69-4	HO ₂ CCH(OH)CH(OH)CO ₂ H (C ₄ H ₆ O ₆) HOOC-CH(OH)-CH(OH)- COOH
8	лимонная кислота	2-гидроксипропан-1,2,3- трикарбоновая кислота / 3-carboxy-3- hydroxypentane-1,5-dioic acid/ 1,2,3-propanetricarboxylic acid, 2-hydroxy-	77-92-9	C ₆ H ₈ O ₇

9	глюкоза	(2R,3S,4R,5R)-2,3,4,5,6-пентагидроксигексаналь (D-глюкоза) / (2R,3S,4R,5R)-2,3,4,5,6-pentahydroxyhexanal (D-Glucose) / D-Glucose	50-99-7	C ₆ H ₁₂ O ₆
10	никотин	(S)-3-(1-метил-2-пирролидинил)пиридин / (S)-3-[1-methylpyrrolidin-2-yl]pyridine /pyridine, 3-[(2S)-1-methyl-2-pyrrolidinyl]-	54-11-5	C ₁₀ H ₁₄ N ₂

* - наименование химических соединений согласно номенклатуре, разработанной Международным союзом теоретической и прикладной химии - International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC).

** - номер химического вещества или препарата по номенклатуре Химической реферативной службы (Chemical Abstracts Service, CAS, <http://www.cas.org>).

Для построения 2D-вида модели молекулы воспользуемся любой из предложенных ниже бесплатных баз данных:

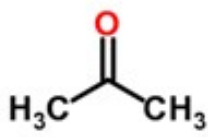
- **ChemSpider** (chemspider.com);
- **PubChem** (pubchem.ncbi.nlm.nih.gov);
- **ChemSynthesis** (<http://www.chemsynthesis.com>);
- **Common Chemistry** (<http://www.commonchemistry.org/>).

В частности, в базе **ChemSpider** поиск информации о молекуле можно проводить по систематическому имени, синонимам, фирменному (торговому) названию, идентификаторам (кодам и номерам). Кроме того, возможен «поиск по химической структуре» (Search by chemical structure). Этот вариант поиска нам не подходит, т.к. реализуется он тремя способами:

- созданием запросов на основе неполных данных об описании молекулы;
- построением структуры на Web-странице;
- использованием загружаемых пользователем файлов форматов MOL, SDF, CDX или изображений структур в файлах форматов PNG, JPG, GIF.


Для решения нашей задачи поиска вида молекулы удобно воспользоваться «простым» (simple) поиском. Пример результата поиска представлен на рисунке.

Found 1 result
Search term: **acetone** (Found by approved synonym)



Acetone

Molecular Formula	C ₃ H ₆ O
Average mass	58.079 Da
Monoisotopic mass	58.041866 Da
ChemSpider ID	175



Представленной информации достаточно для построения модели молекулы ацетона в программе Ghemical. Нарисованную вами молекулу можно сравнить с 3D моделью на **ChemSpider**. Найденные структурные данные можно также сохранить в виде файла – в формате *.mol.







The screenshot shows the ChemSpider website interface. At the top, the logo reads "ChemSpider Search and share chemistry". Below the logo are navigation tabs: "Simple", "Structure", "Advanced", and "History". A search result is displayed for the term "acetone", noted as "Found by approved synonym". Two rendering options are available: "JSmol" (selected) and "Jmol (java)". A 3D ball-and-stick model of the acetone molecule is shown. To the right of the model, the following properties are listed:


Acetone	
Molecular Formula	C ₃ H ₆ O
Average mass	58.079 Da
Monoisotopic mass	58.041866 Da
ChemSpider ID	175

At the bottom of the JSmol viewer, there are buttons for "2D" and "3D" views, along with a search icon.

Порядок оформления отчётных работ:


Результаты выполнения практического задания заносятся в отчёт. Отчёт рекомендуется создавать в среде LibreOffice Writer (непосредственно в ходе выполнения задания) либо MS Word (при наличии такой возможности). Отчёт предоставляется преподавателю в электронном виде. В отчёте должна быть указана тема работы, выбранный вариант, найденная информация по моделируемой молекулярной или наноструктуре, и полученные в результате моделирования результаты в соответствии с выполняемым заданием, включая изображения самой структуры. К отчёту прикладывается файл в формате программы Ghemical с созданной структурой.

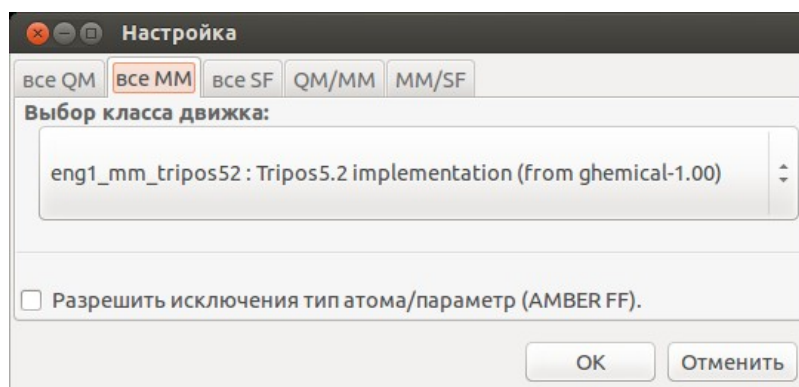
Рисование молекулярной структуры весьма просто. Используйте инструмент  для расстановки выбранных атомов в позиции, условно напоминающие их позиции в структуре выбранной молекулы. Тип атома выбирается из таблицы с помощью кнопки . Атомы водорода в большинстве случаев изображать **не нужно**, поскольку программа сможет расставить их автоматически. Чтобы изобразить связь между атомами, левой кнопкой мыши нажимаем на один из атомов и, не отпуская кнопку, ведём курсор до следующего атома. Предварительно тип связи следует выбрать с помощью кнопки . Редактировать позиции уже введённых атомов можно, выбрав один или несколько атомов с помощью инструмента  (они выделяются розовым цветом), а затем переключившись на любой из инструментов переноса, вращения или поворота фрагментов изображения. Обратите внимание, что для

перемещения выделенного фрагмента, двигая мышкой при нажатой левой кнопке, следует удерживать нажатой и клавишу <Shift>. Удалить лишние атомы можно с помощью инструмента .

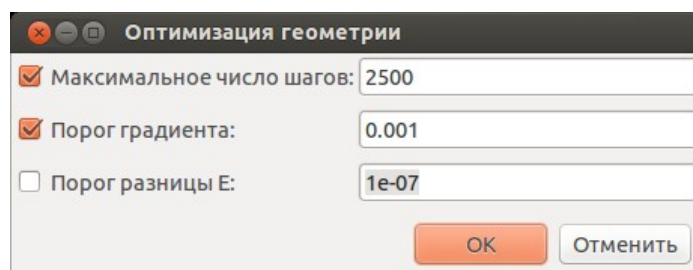
Для добавления атомов водорода правым кликом мыши по рабочей области следует вызвать контекстное выпадающее меню, и выбрать в нём «Построить → Атомы водорода → Добавить».

4) Оптимизация геометрии.

Полученная в результате рисования структура лишь отдалённо напоминает реальную молекулу, поскольку не выдержаны значения углов и расстояний между атомами. В программе Ghemical имеется встроенная утилита оптимизации геометрии пространственных структур. Она проверяет созданную модель на предмет соответствия связей обычным длинам и углам, а также пытается определить конформацию, отвечающую наименьшему значению энергии. Работа этой утилиты зависит от типа выбранной модели, который определяется в настройках программы. Проверьте, нажав на кнопку , что в окне «Настройка» выбран расчёт с помощью методов молекулярной механики (вкладка, выделенная красным, будет являться активной). Вот, например, так:

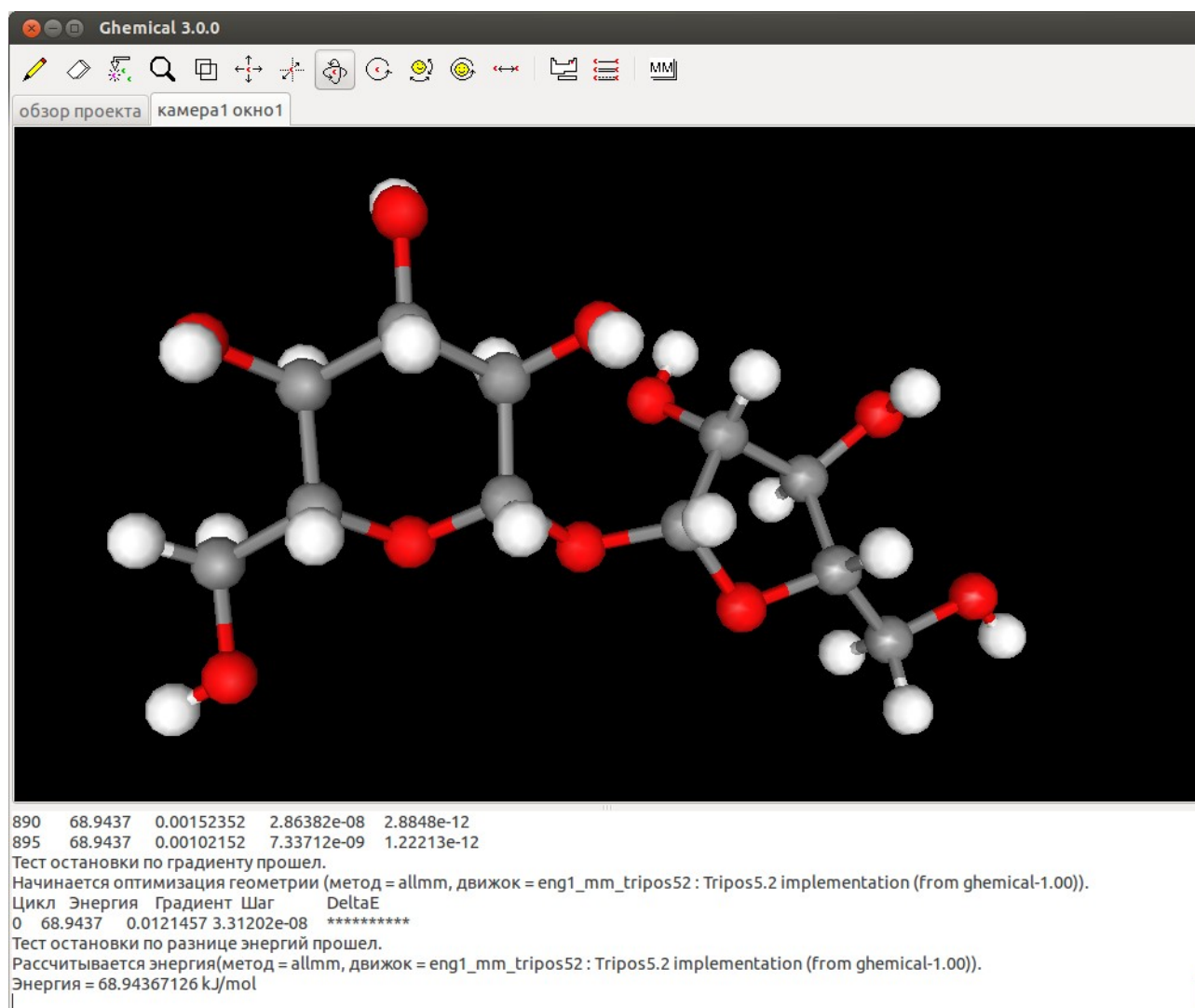


Для оптимизации геометрии правым кликом мыши по рабочей области следует вызвать контекстное выпадающее меню, и выбрать в нём «Расчёт → Оптимизация геометрии...». Появится диалоговое окно:



Каждый из указанных критериев может применяться или не применяться, для этого нужно установить или снять флажок слева от текстовой области. Чаще всего приходится увеличивать число шагов оптимизации. После нажатия на кнопку «Ok» запускается оптимизация, которая, в зависимости от выбранного алгоритма, имеет графическое или табличное представление, наглядно отражающее ход процесса. По достижении одного из выбранных критериев процесс заканчивается, и полученная модель молекулы приобретает

более корректный вид. На рисунке показан результат оптимизации геометрии для молекулы сахарозы.



Не забудьте сохранить полученный результат в вашем рабочем каталоге. Используя кнопки пространственного позиционирования и контекстное меню «Отображение → Режим отображения → ...» сделайте для вашего отчёта несколько вариантов трёхмерного представления созданной молекулы (цилиндрическая, скелетная и Ван-дер-Ваальса модели).


Определите полную (потенциальную) энергию молекулы, выбрав из контекстного меню пункт «Расчёт → Энергия». Данное значение определяет в первую очередь качество модели, использованной для расчётов. Это можно хорошо проследить, заменив в окне «Настройка» алгоритм вычисления для молекулярной механики. Чем ниже полная энергия — тем лучше алгоритм справился с задачей оптимизации.

Для сравнения посмотрите, как работает алгоритм оптимизации геометрии, реализованный методом Монте-Карло. Для запуска метода используйте контекстное меню «Расчёт → Поиск Монте-Карло» с параметрами по умолчанию. Сравните энергию молекулы, полученную этим методом и предыдущим. Выводы представьте в отчёте.

5) Элементарные вычисления (результаты заносятся в отчёт).

5.1. Проверьте химическую формулу и молекулярную массу вашей молекулы, выбрав из контекстного меню пункт «Расчёт → Формула».

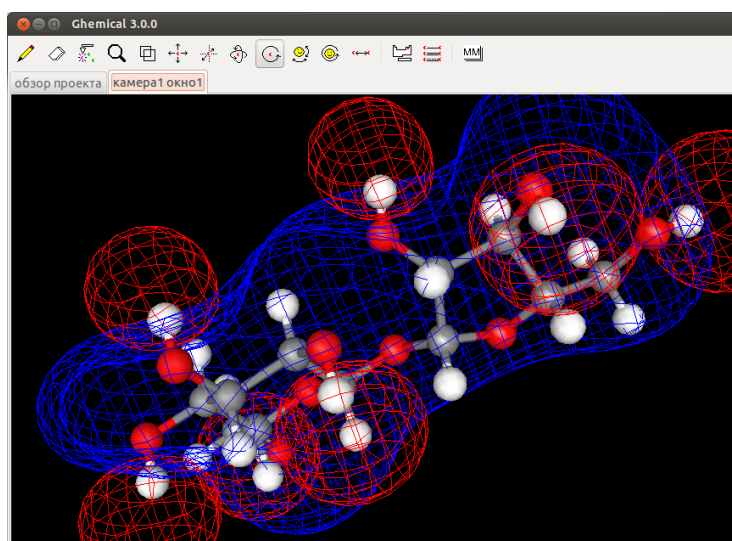
5.2. Посмотрите предварительно установленное распределение зарядов вашей молекулы, выбрав из контекстного меню пункт «Отображение → Режим подписей → Формальный заряд».

5.3. Измерьте длины связей между атомами (например, для связи углерод – углерод, углерод – кислород, углерод – азот, а также для одинарной, двойной и сопряжённой связей). Для этого выберите инструмент  , левой кнопкой мыши выберите два атома, расстояние между которыми требуется определить. После этого в окне текстового вывода появится информация о заряде первого атома и расстоянии между выбранными атомами. С помощью этой методики определите максимальную длину вашей молекулы.

5.4. Измерьте плоский угол между тремя соседними атомами в молекуле (позицию укажет преподаватель). Для этого воспользуйтесь методикой предыдущего пункта, но выделите на рабочей области три атома. Порядок выделения имеет значение: первая грань угла образуется лучом, выходящим из второй точки и проходящим через первую; вторая – лучом, выходящим из второй точки и проходящим через третью. Таким образом второй атом становится центральным. После выбора третьего атома в окне текстового вывода отобразится значение измеренного угла.

5.5. Измерьте торсионный угол (угол кручения), определяемый четырьмя соседними атомами в молекуле (позицию укажет преподаватель). Первые три атома будут образовывать плоскость. Измеряемый угол будет образован этой плоскостью и линией, проходящей от четвертого атома ко второму. После выделения четвертого атома в окне текстового вывода отобразится значение торсионного угла.

5.6. Отобразите в графическом окне трёхмерную поверхность электростатического потенциала выбрав из контекстного меню пункт «Объекты → Поверхность ЭСП». Получится, приблизительно, так:

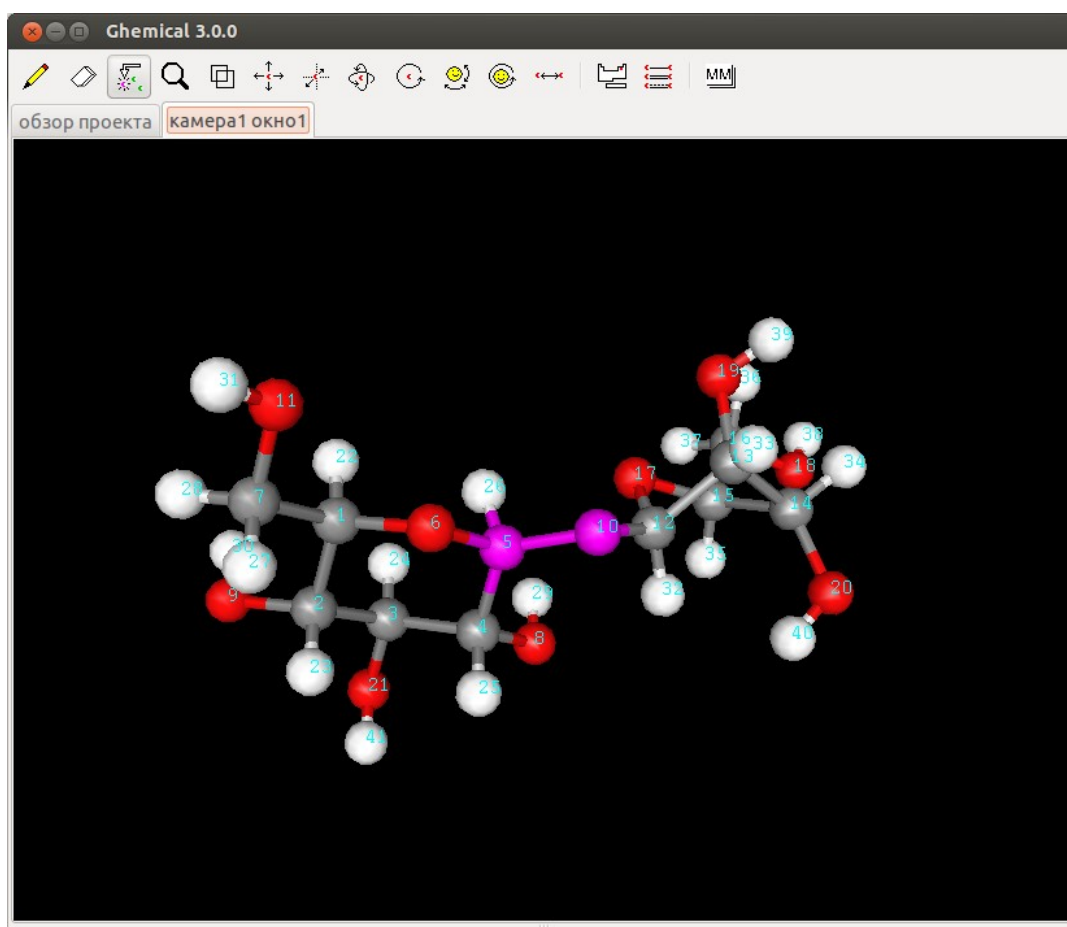


В случае, если картина не создаётся, можно поменять в настройках (делать с осторожностью!) значения потенциала, для которых строятся эквипотенциальные поверхности (числовые параметры с плюсом и минусом). Полученные поверхности при необходимости могут быть удалены из проекта. Для этого следует выбрать вкладку «Обзор проекта» и, внутри неё, вкладку «Виды/объекты». Затем надо щёлкнуть левой кнопкой

мышью на объекте esp-unity-surface, а затем правой кнопкой мыши вызвать контекстное меню и выбрать пункт «Удалить объект/вид». Попробуйте также рассчитать поверхность электростатического потенциала, воспользовавшись другим алгоритмом молекулярной механики.

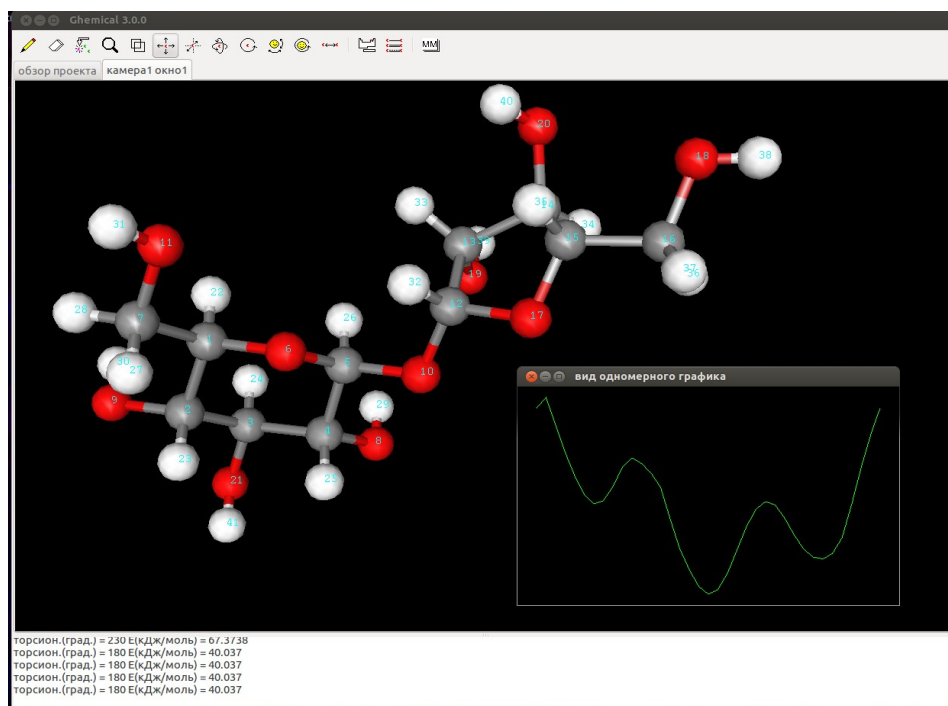
6) Построение энергетических диаграмм.

Ghemical позволяет строить графики и диаграммы зависимости энергии внутримолекулярных взаимодействий от углов внутреннего вращения, что, в частности, представляет интерес в случае поиска вариантов структуры длинной молекулярной цепочки. Промаркируйте атомы числовыми метками с помощью команды контекстного меню «Отображение → Режим подписей → Номер». Выберите какую-либо химическую связь, относительно которой возможно вращательное движение частей молекулы. Для этой связи требуется описать торсионный угол. Это будет угол между двумя плоскостями, каждая из которых определена тремя атомами, не лежащими на одной прямой. Например, для сахарозы на рисунке (для экспериментов с вращением вокруг связи между атомами 5 и 10) торсионный угол может быть определён цепочкой из четырёх атомов с номерами 4, 5, 10, 12; при этом атомы 4, 5, 10 определяют первую плоскость, а атомы 5, 10, 12 – вторую.



Далее из контекстного меню выбираем «Расчёт → Строить график энергии от торсионного угла». Выдаётся окошко предупреждения, в котором говорится, что в следующей далее командной строке надо заменить буквы А, В, С, D выбранными нами номерами атомов.

После нажатия кнопки «Выполнить» программа погружается в расчёты, не выдавая на экран никакой информации. В конечном итоге появляется окно с графиком зависимости энергии от величины торсионного угла, но сами значения энергии и угла появляются интерактивно в поле вывода текстовой информации, если щёлкнуть мышкой на определённой точке графика. Сама молекула при этом принимает форму, соответствующую указанной вами величине торсионного угла. Найдите на графике значение угла, соответствующее минимуму энергии, и запишите полученную конфигурацию в отчёт. Затем удалите график с помощью контекстного меню «Удалить вид».



7) Моделирование методом молекулярной динамики.

Метод молекулярной динамики позволяет исследовать изменения в системе атомов с течением времени при заданной температуре, основываясь на законах классической (ньютоновской) механики, которым подчиняются атомы. Потенциальная энергия системы при этом представляется в виде суммы вкладов от различных типов взаимодействий между атомами. В зависимости от цели исследований метод может быть использован либо для оценки параметров теплового движения ансамбля атомов, составляющих молекулу или наноструктуру (например, флуктуаций энергии), либо для анализа условий протекания химических реакций. Для элементарных вычислений время расчёта обычно ограничивается несколькими фемтосекундами.

Для запуска моделирования следует выбрать в контекстном меню пункт «Расчёт → Молекулярная динамика...». В появившемся окне имеет смысл сделать шаг по времени не более 0.05 фс, а число шагов на этапе моделирования – не менее 30000. При желании файлу траектории, в который будут записываться шаги моделирования, можно дать уникальное имя. После запуска картину изменения положения атомов можно наблюдать для каждого шага. После завершения расчётов можно посмотреть полученную анимацию с помощью команды контекстного меню «Просмотр траекторий МД...», указав имя файла траектории. Созданный файл траектории будет являться приложением к отчёту. В файле с тем же именем, но с расширением *.log*, записаны значения потенциальной и полной энергии для каждого шага.

Воспользовавшись какими-либо электронными таблицами, импортируйте этот файл и оцените по набору данных среднее значение и дисперсию энергии для полученной модели.

Приложение. Открытые Web-ресурсы для поиска сведений о структуре, методах синтеза, физико-химических свойствах различных веществ:

ChemSpider (chemspider.com)

Бесплатная база данных Королевского химического общества Великобритании, содержащая информацию о химических соединениях. Постоянно пополняющаяся база содержит информацию о структуре, свойствах, спектральную информацию более чем 35 млн. структур.

PubChem (pubchem.ncbi.nlm.nih.gov)

Открытая [база данных](#) веществ и химических соединений, которая существует с 2004 года и поддерживается [Национальным центром биотехнологической информации США](#) (NCBI), подразделением [Национальной медицинской библиотекой США](#). В ней содержатся сведения о структуре, физико-химических свойствах, токсичности, биологической активности вещества. Приводятся источники информации, сведения о патентах, применении.

ChemSynthesis (<http://www.chemsynthesis.com/>)

База данных о химических структурах с возможностью структурного поиска. Отличительной особенностью этой базы от двух рассмотренных выше является то, что в ней содержатся сведения о методике синтеза заданного химического вещества. База данных периодически обновляется и пополняется сведениями из авторитетных научных журналов.

Chemical Abstracts Service (<http://www.cas.org>)

Сайт химической реферативной службы содержащий более чем 103 миллиона идентификационных номеров (CAS или CAS Registry Number, CASRN, CAS RN, CAS Number, CAS#) веществ. Реферативная служба начиная с 1957 года присваивает уникальный номер всем веществам, когда-либо упомянутым в литературе. Ежедневно база пополняется 15 тыс. новыми номерами. Полный список всех номеров CAS содержится в платной базе CAS REGISTRY, однако в онлайн-овых справочных базах, печатных каталогах имеется большое количество идентификаторов CAS.

Common Chemistry (<http://www.commonchemistry.org/>)

Официальная выборка идентификационных номеров CASRN, размещенная Химической реферативной службой (Chemical Abstracts Service). В Common Chemistry содержится информация о химических веществах, которые не менее тысячи раз упоминались в CAS REGISTRY.