

Задачи для зачёта по курсу “Основы молекулярного моделирования”

Свободный университет, весна 2021

Правила получения зачёта

Каждая задача имеет свою стоимость в баллах, для получения зачёта необходимо набрать не менее 5 баллов за задачи и защитить решения в формате коллоквиума.

Решения задач возможны в следующих вариантах.

- Проведение квантово-химических расчётов в соответствующих программных пакетах. Рекомендуются следующие программы:

- Priroda (https://rad.chem.msu.ru/~laikov/p_w/),
- Orca (<https://cec.mpg.de/orcdownload/>),
- Firefly (<http://classic.chem.msu.su/gran/gamess/index.html>).

Для визуализации результатов можно использовать любой доступный софт, например

- Avogadro (<https://avogadro.cc/>),
- Chimera (<https://www.cgl.ucsf.edu/chimera/>),
- Jmol (<http://jmol.sourceforge.net/>),
- PyMOL (<https://pymol.org/2/>),

или их аналоги, например, отсюда: https://en.wikipedia.org/wiki/List_of_molecular_graphics_systems.

- Воспользоваться готовой учебной программой-заготовкой для модельных одномерных задач. Их можно скачать на следующих ресурсах:
 - софт для решения задачи об одномерном вращении можно скачать отсюда: https://sourceforge.net/projects/edsoftware/files/1D_MD_and_MC/1D_rotation/,
 - софт для решения задачи об одномерном трансляционном движении частицы можно скачать отсюда: https://sourceforge.net/projects/edsoftware/files/1D_MD_and_MC/1D_translational_motion/,
- Найти ошибку в готовой учебной программе-заготовке, предложить и обосновать путь решения проблемы.
- Самостоятельно программно реализовать один из требуемых заданием видов симуляций и провести один расчёт выданной системы при помощи этой реализации для оценки качества работы программы.

Решение необходимо оформить в виде отчёта, в котором **обязательно** должны содержаться элементы, приведённые далее.

- Краткое описание задачи (моделируемая система, метод моделирования, описание используемого софта).
- В тексте должны быть даны все параметры задачи.
- Должен быть рисунок исследуемой молекулярной системы.
- Необходимо привести все требуемые результаты моделирования, в т.ч. и графики.
- В конце должен содержаться вывод, сделанный по результатам решения задачи.
- В тексте должны присутствовать все необходимые ссылки на литературу, оформленные в соответствии с требованиями American Chemical Society [1]:

Janet S. Dodd, Leah Solla, and Paula M. Bérard

The ACS Style Guide. **June 1, 2006**, 287-341

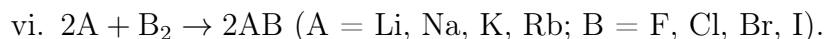
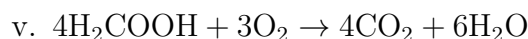
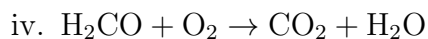
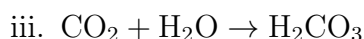
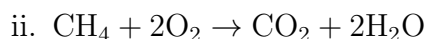
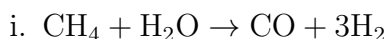
DOI:[10.1021/bk-2006-STYG.ch014](https://doi.org/10.1021/bk-2006-STYG.ch014)

Оформленный отчёт необходимо прислать преподавателю курса на **электронный ящик**.

Задачи к курсу

1. Задачи на 1 балл.

1.1. Посчитать энергию заданной реакции реакции в PBE/DZ,¹ реакции даны ниже.



1.2. Посчитать энергию сродства к электрону для одного из атомов галогенов (F, Cl, Br, I) и сравнить с экспериментом, приближение PBE/DZ.

1.3. Посчитать потенциал ионизации для одного из атомов щелочных металлов (Li, Na, K, Rb) и сравнить с экспериментом, приближение PBE/DZ.

2. **Задачи на 2 балла.** Посчитать колебательный спектр молекулы в приближении PBE/DZ и сравнить с экспериментом.

¹Здесь и далее DZ обозначает любой дважды валентно-расщеплённый базис (например, def2-SVP).

- 2.1. Любая двухатомная молекула АВ, где $A = \text{Li, Na, K, Rb}$, а $B = \text{F, Cl, Br, I}$.
- 2.2. Углекислый газ (CO_2).
- 2.3. Вода (H_2O).
- 2.4. Формальдегид (H_2CO).
- 2.5. Муравьиная кислота (H_2COOH).
- 2.6. Бензол (C_6H_6).

3. Задачи на 3 балла.

- 3.1. Посчитать константу равновесия при $T = 100/1000/10000$ К для любой из реакций задач за 1 балл в том же приближении.
- 3.2. Посчитать константу скорости одной из реакций данных ниже в приближении РВЕ/DZ.
 - i. Перенос протона в катионе Цунделя ($\text{H}_3\text{O}^+ \cdot \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{O} \cdot \text{H}_3\text{O}^+$).
 - ii. Перенос протона в протонированном димере аммиака ($\text{NH}_4^+ \cdot \text{NH}_3 \rightarrow \text{NH}_3 \cdot \text{NH}_4^+$).
 - iii. $\text{S}_\text{N}2$ реакция хлорэтана с анионом брома ($\text{Br}^- + \text{CH}_3\text{Cl} \rightarrow \text{CH}_3\text{Br} + \text{Cl}^-$).

4. Задачи на 4 балла.

- 4.1. Дана молекула этана. Вас интересует торсионное колебание (внутреннее вращение) одной группы CH_3 относительно другой. Координатой данного движения является диэдрический угол H-C-C-H , φ . Сечение ППЭ вдоль этой координаты можно представить в следующем виде:

$$V(\varphi) = 502.8 + 502.8 \cdot \cos(3\varphi) \text{ [см}^{-1}\text{]}.$$

Приведённый момент инерции вращения групп CH_2 вокруг связи C-C :

$$I = 1.56543 \text{ [Дальтон} \cdot \text{\AA}^2\text{]} .$$

- i. Рассчитайте и постройте распределения конформаций этана по углу φ при $T = 300$ К в одном из следующих ниже вариантов, и сравните эти распределения с “честным” классическим распределением при соответствующей температуре.
 - A. Классическим ММК и ММК в варианте интеграла по траекториям с 8, 16 и 32 репликами, используя алгоритм Метрополиса. [2–7] Максимальный шаг по углу φ при генерации новой точки примите равным 10° .
 - B. Методами МД и МД в варианте интеграла по траекториям с 8, 16 и 32 репликами с термостатом Нозе-Хувера. [2,4,6,8–11] Параметр термостата $\tau_{\text{NH}} = 100$ фс.
 - C. Методами МД и МД в варианте интеграла по траекториям с 8, 16 и 32 репликами с цепным термостатом Нозе-Хувера. [2, 12] Параметры термостата $\tau_{\text{NH}}^{(0)} = 100$ фс, $\tau_{\text{NH}}^{(1)} = 200$ фс.

D. Методами МД и МД в варианте интеграла по траекториям с 8, 16 и 32 репликами с термостатом Андерсена. [2, 13] Период столкновений $\tau_{\text{Andersen}} = 100$ фс.

4.2. Дана молекула этилена. Вас интересует торсионное колебание (внутреннее вращение) одной группы CH_2 относительно другой. Координатой данного движения является диэдрический угол H-C-C-H , φ . Сечение ППЭ вдоль этой координаты можно представить в следующем виде:

$$V(\varphi) = 10558.0 - 12023.3 \cdot \cos(2\varphi) + 1965.5 \cdot \cos(4\varphi) - 500.3 \cdot \cos(6\varphi) \text{ [см}^{-1}\text{]} .$$

Приведённый момент инерции вращения групп CH_2 вокруг связи C-C :

$$I = 0.89179 \text{ [Дальтон} \cdot \text{\AA}^2\text{]} .$$

- i. Рассчитайте и постройте распределения конформаций этилена по углу φ при $T = 300$ К в одном из следующих ниже вариантов, и сравните эти распределения с “честными” классическим и квантовым распределениями при соответствующей температуре.
 - A. Классическим ММК и ММК в варианте интеграла по траекториям с 8, 16 и 32 репликами, используя алгоритм Метрополиса. [2–7] Максимальный шаг по углу φ при генерации новой точки примите равным 10° .
 - B. Методами МД и МД в варианте интеграла по траекториям с 8, 16 и 32 репликами с термостатом Нозе-Хувера. [2,4,6,8–11] Параметр термостата $\tau_{\text{NH}} = 100$ фс.
 - C. Методами МД и МД в варианте интеграла по траекториям с 8, 16 и 32 репликами с цепным термостатом Нозе-Хувера. [2, 12] Параметры термостата $\tau_{\text{NH}}^{(0)} = 100$ фс, $\tau_{\text{NH}}^{(1)} = 200$ фс.
 - D. Методами МД и МД в варианте интеграла по траекториям с 8, 16 и 32 репликами с термостатом Андерсена. [2, 13] Период столкновений $\tau_{\text{Andersen}} = 100$ фс.
- ii. В этилене заменили по одному водороду у каждого из углеродов на дейтерий, превратив её в $\text{HDC}=\text{CDH}$. Теперь φ – это диэдрический угол D-C-C-D . Приведённый момент инерции тоже поменялся, и для вращения групп CDH вокруг связи C-C составляет

$$I = 1.33722 \text{ [Дальтон} \cdot \text{\AA}^2\text{]} .$$

Параметризация ППЭ этилена в адиабатическом представлении для первого возбуждённого состояния имеет вид:

$$V(\varphi) = 34768.7 + 6759.0 \cdot \cos(2\varphi) - 1977.2 \cdot \cos(4\varphi) + 549.5 \cdot \cos(6\varphi) \text{ [см}^{-1}\text{]} ,$$

а интеграл $\langle \text{основное состояние} | \frac{d}{d\varphi} | \text{возбуждённое состояние} \rangle = 0.5 \text{ [радиан}^{-1}\text{]}$. Примите следующую грубую схему для моделирования фотохимической изомеризации молекулы:

- в начальный момент времени молекула находится на возбуждённой ППЭ в точке $\varphi = 0^\circ$ и движется со скоростью, сгенерированной из бoльцмановского распределения, вес конфигурации возбуждённого состояния = 1.
- движение молекулы моделируется при помощи fewest switch algorithm TSH МД [14, 15] в NVE ансамбле,
- как только молекула перескакивает на нижнюю поверхность, включается алгоритм масштабирования моментальной температуры, с $T_d = 300$ К.

Оцените конечное соотношение цис- и транс- изомеров 1,2-D₂-этилена. Для получения результата используйте не менее 100 различных траекторий. В отчёте приведите, в качестве примера, по одной траектории движения, приводящих к различным изомерам.

4.3. ППЭ в двухатомных молекулах можно задать в виде потенциала Морзе:

$$V(R) = D_e \cdot (1 - \exp(-a(R - R_e)))^2 ,$$

где R – расстояние между атомами, R_e – равновесное расстояние, D_e – энергия диссоциации, отсчитанная от энергии равновесной конфигурации, а a – некоторая постоянная. Уровни энергии при подобном задании потенциала имеют вид

$$\tilde{E}_v [\text{см}^{-1}] = \frac{E_v}{\hbar c} = \omega_e(v + \frac{1}{2}) - \omega_e x_e(v + \frac{1}{2})^2 ,$$

где ω_e – гармоническая частота колебания, а $\omega_e x_e$ – константа ангармоничности, связанные с параметрами $D_e = \frac{\omega_e^2}{4\omega_e x_e} [\text{см}^{-1}]$ и $a = \sqrt{\frac{8\pi^2 c \mu \omega_e x_e}{h}} = 0.2435576 \sqrt{\mu \omega_e x_e} [\text{Å}]$ (при условии, что ω_e и $\omega_e x_e$ в см^{-1} , а приведённая масса $\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$ – в Дальтонах) [16].

Примем приближение, что дипольный момент молекулы даётся соотношением $d = qR_e$. Параметры некоторых двухатомных молекул даны ниже [16, 17]:

Молекула	$R_e, \text{Å}$	$\omega_e, \text{см}^{-1}$	$\omega_e x_e, \text{см}^{-1}$	$d, \text{Дебай}$
HF	0.917	4138.39	89.94	1.820
HCl	1.275	2990.93	52.80	1.080
HBr	1.414	2648.96	45.22	0.827

- Рассчитайте и постройте распределения конфигураций молекулы HF от межатомного расстояния R при $T = 300$ К в одном из следующих ниже вариантов, и сравните эти распределения с “честными” классическим и квантовым распределениями при соответствующей температуре.
 - Классическим ММК и ММК в варианте интеграла по траекториям с 8, 16 и 32 репликами, используя алгоритм Метрополиса. [2–7] Максимальный шаг по углу φ при генерации новой точки примите равным 0.01 Å.
 - Методами МД и МД в варианте интеграла по траекториям с 8, 16 и 32 репликами с термостатом Нозе-Хувера. [2,4,6,8–11] Параметр термостата $\tau_{\text{NH}} = 50$ фс.

- C. Методами МД и МД в варианте интеграла по траекториям с 8, 16 и 32 репликами с цепным термостатом Нозе-Хувера. [2, 12] Параметры термостата $\tau_{\text{NH}}^{(0)} = 50$ фс, $\tau_{\text{NH}}^{(1)} = 100$ фс.
- D. Методами МД и МД в варианте интеграла по траекториям с 8, 16 и 32 репликами с термостатом Андерсена. [2, 13] Период столкновений $\tau_{\text{Andersen}} = 50$ фс.
- ii. Рассчитайте и постройте распределения конфигураций молекулы HCl от межатомного расстояния R при $T = 300$ К в одном из следующих ниже вариантов, и сравните эти распределения с “честными” классическим и квантовым распределениями при соответствующей температуре.
- A. Классическим ММК и ММК в варианте интеграла по траекториям с 8, 16 и 32 репликами, используя алгоритм Метрополиса. [2–7] Максимальный шаг по углу φ при генерации новой точки примите равным 0.01 \AA .
- B. Методами МД и МД в варианте интеграла по траекториям с 8, 16 и 32 репликами с термостатом Нозе-Хувера. [2,4,6,8–11] Параметр термостата $\tau_{\text{NH}} = 50$ фс.
- C. Методами МД и МД в варианте интеграла по траекториям с 8, 16 и 32 репликами с цепным термостатом Нозе-Хувера. [2, 12] Параметры термостата $\tau_{\text{NH}}^{(0)} = 50$ фс, $\tau_{\text{NH}}^{(1)} = 100$ фс.
- D. Методами МД и МД в варианте интеграла по траекториям с 8, 16 и 32 репликами с термостатом Андерсена. [2, 13] Период столкновений $\tau_{\text{Andersen}} = 50$ фс.
- iii. Рассчитайте и постройте распределения конфигураций молекулы HBr от межатомного расстояния R при $T = 300$ К в одном из следующих ниже вариантов, и сравните эти распределения с “честными” классическим и квантовым распределениями при соответствующей температуре.
- A. Классическим ММК и ММК в варианте интеграла по траекториям с 8, 16 и 32 репликами, используя алгоритм Метрополиса. [2–7] Максимальный шаг по углу φ при генерации новой точки примите равным 0.01 \AA .
- B. Методами МД и МД в варианте интеграла по траекториям с 8, 16 и 32 репликами с термостатом Нозе-Хувера. [2,4,6,8–11] Параметр термостата $\tau_{\text{NH}} = 50$ фс.
- C. Методами МД и МД в варианте интеграла по траекториям с 8, 16 и 32 репликами с цепным термостатом Нозе-Хувера. [2, 12] Параметры термостата $\tau_{\text{NH}}^{(0)} = 50$ фс, $\tau_{\text{NH}}^{(1)} = 100$ фс.
- D. Методами МД и МД в варианте интеграла по траекториям с 8, 16 и 32 репликами с термостатом Андерсена. [2, 13] Период столкновений $\tau_{\text{Andersen}} = 50$ фс.
- iv. Проведите симуляцию одной из приведённых ниже молекул в варианте

NVE МД, стартуя траекторию из равновесного положения атомов и со скоростью, случайно сгенерированной из распределения Больцмана. После этого, предварительно оценив заряд атомов в молекуле, и считая, что он не зависит от расстояния между атомами ($q = \text{const}(R)$), рассчитайте колебательный спектр поглощения данной молекулы. Сравните его со спектром в гармоническом приближении, и с фундаментальной частотой перехода $|v = 0\rangle \rightarrow |v = 1\rangle$ для потенциала Морзе. Молекулы на выбор:

- A. HF,
- B. HCl,
- C. HBr.

5. Задачи на 5 баллов.

- 5.1. Найти ошибку в коде учебной программы-заготовки для модельных одномерных задач и исправить её.
- 5.2. Реализовать в своём коде один из вычислительных методов, рассмотренных в курсе.
- 5.3. Придумать свою задачу, обосновать её интересность и достаточную сложность, решить её.

Список сокращений

- ППЭ = поверхность потенциальной энергии.
- ММК = метод Монте-Карло.
- МД = молекулярная динамика.
- TSH = trajectory surface hopping

Список литературы

- [1] Dodd, J. S.; Solla, L.; Bérard, P. M. *References*; Chapter 14, pp 287–341.
- [2] Френкель, Д.; Смит, Б. *Принципы компьютерного моделирования молекулярных систем: от алгоритмов к приложениям*; М.: Научный мир, 2013.
- [3] Krauth, W. *Statistical Mechanics. Algorithms and Computations*; Oxford University Press Inc., 2006.
- [4] Jensen, F. *Introduction to Computational Chemistry*; John Wiley & Sons, Inc, 2007.

- [5] Metropolis, N.; Rosenbluth, A. W.; Rosenbluth, M. N.; Teller, A. H.; Teller, E. *The Journal of Chemical Physics* **1953**, *21*, 1087–1092.
- [6] Marx, D.; Parrinello, M. *The Journal of Chemical Physics* **1996**, *104*, 4077–4082.
- [7] Yan, Y.; Blume, D. *Journal of Physics B Atomic Molecular Physics* **2017**, *50*, 223001.
- [8] Chakravarty, C. *International Reviews in Physical Chemistry* **1997**, *16*, 421–444.
- [9] Nosé, S. *J. Chem. Phys.* **1984**, *81*, 511–519.
- [10] Hoover, W. G. *Phys. Rev. A* **1985**, *31*, 1695–1697.
- [11] Schlick, T. *Molecular Modeling and Simulation: An Interdisciplinary Guide*; Springer New York Dordrecht Heidelberg London, 2010.
- [12] Martyna, G. J.; Klein, M. L.; Tuckerman, M. *The Journal of Chemical Physics* **1992**, *97*, 2635–2643.
- [13] Andersen, H. C. *The Journal of Chemical Physics* **1980**, *72*, 2384–2393.
- [14] Tully, J. C. *The Journal of Chemical Physics* **1990**, *93*, 1061–1071.
- [15] Barbatti, M. *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science*, *1*, 620–633.
- [16] Козлов, С. *Методическая разработка для практикума по строению молекул для общего потока*; М.: —, 2016.
- [17] NIST Computational Chemistry Comparison and Benchmark Database NIST Standard Reference Database Number 101 Release 17b, September 2015, Editor: Russell D. Johnson III <http://cccbdb.nist.gov/>.