

Molekulární struktury a mezimolekulární interakce

Úkol

Modelujte rovnovážné struktury nabitých klastrů argonu, kryptonu a xenonu pro různé počty atomů a různé interakční modely.

Použitý software

Předkompilované programy `Minfind_Arnp.exe`, `Minfind_Krnp.exe` a `Minfind_Xenp.exe`, MolDraw

Použité soubory se zdrojovými kódy

V této úloze budete používat předkompilované programy a se zdrojovými kódy pracovat nebudete.

Popis vstupních souborů

global.ini

INTEGER:: NN – počet atomů (přesněji atomových jader) v klastru

REAL:: MAX_RR – maximální přípustná vzdálenost jader v atomových jednotkách

gradmtd.ini

INTEGER:: MINIMIZATION_METHOD – minimalizační metoda (0 = metoda největšího spádu, 1 = metoda sdružených gradientů)

LOGICAL:: RECORD_PATH – určuje, zda se má vypisovat cesta (např. na monitor)

REAL:: SVAR_MAX – maximální posunutí

REAL:: SVAR_MIN – minimální posunutí

REAL:: SVAR_GRD – diferenciální posunutí

hamilton.ini

LOGICAL:: SWITCH_ID_ID – zapnutí ID-ID (indukovaný dipól - indukovaný dipól) interakce

LOGICAL:: SWITCH_NEUT3 – zapnutí neutrálních dlouhodosahových poruchových příspěvků

LOGICAL:: SWITCH_SO – zapnutí SO (spinorbitální) interakce

LOGICAL:: SWITCH_OVERLAP – zapnutí překryvu

LOGICAL:: EXTERNAL_FIELD – zapnutí vnějšího pole

minfind.ini

INTEGER:: SEED_VALUE – inicializační hodnota pro náhodný generátor (0 = podle systémového času a data)

INTEGER:: KMAX – celkový počet hledání minim („nástřelů“)

INTEGER:: MIN_MAX – maximální počet minim (dimenze tabulek)

LOGICAL:: WRITE_ON_CONSOLE – výpis o provedení kroku na obrazovku

INTEGER:: SWITCH_SPECIAL_INPUT – speciální vstup - viz další řádek (0 = nic, 1 = tabulka minim, 2 = jedno minimum)

CHARACTER:: INP_NAME – jméno vstupního souboru

INTEGER:: DIAMETER – jen pro SWITCH_SPECIAL_INPUT = 2, průměr koule kolem načtené konfigurace, ve které se generují polohy dalších atomů

path.ini

LOGICAL:: SWITCH_ANIMATE_PATH

INTEGER:: PATH_MAX – maximální možný počet bodů
 LOGICAL:: ONE_LEVEL – program si všímá pouze aktuální úrovně nebo všech
pes.ini
 INTEGER:: PES_LEVEL – hladina potenciální energie
 LOGICAL:: PERTURB_ON_GRAD – urychlení výpočtu gradientu
 LOGICAL:: PERTURB_ON_HESS – urychlení výpočtu hessovy matice
triatom.ini
 LOGICAL:: ID_DAMP – zapíná tlumení interakce ID-ID
 INTEGER:: SWITCH_N3 – přepíná mezi neutrálními dlouhodobými poruchovými
 příspěvky (1 = DDD, 2 = DDD+DDQ, 3 = DDD+DDQ+DQQ)

Teorie

Hledání rovnovážné struktury klastru je z matematického hlediska hledání minima funkce více proměnných – **nadplochy potenciální energie** (PES), která je funkcí vzdáleností atomů. V programech použitých v této úloze je implementována **metoda největšího spádu** a **metoda sdružených gradientů**. Informace o těchto tzv. gradientních metodách minimalizace čtenář nalezne např. v kap. 9.8-2, 9.8-3 Základů numerické matematiky od Anthonyho Ralstona¹.

Pro výpočet nadploch potenciální energie pro jednou ionizované klastry vzácných plynů je v této úloze použita semiempirická metoda **diatomics-in-molecules**² (DIM). Její základní myšlenka spočívá ve vyjádření interakční energie soustavy atomů jako součtu interakčních energií jednotlivých dvojic atomů. Tato aproximace je často nazývána předpokladem párové aditivity a spolu s vhodným výběrem množiny vlnových funkcí tvořících bázi, ze které se konstruuje stav celého klastru, umožňuje přibližně vypočítat potenciální energii celého klastru pomocí přesných atomových a dvouatomových příspěvků. Vstupem pro výpočty tak jsou pouze párové potenciály neutrálních (viz úloha 2 praktika) a nabitých dimerů. Ukazuje se, že pro iontové klastry těžších vzácných plynů (Ar, Kr, Xe) je metoda nejen v kvalitativní, ale i v přijatelné kvantitativní shodě s experimentem. Obecně lze říci, že pro dosažení vyšší přesnosti výsledků je nutné doplnit DIM metodu o nejvýznamnější relativistické a vícečásticové (zejména tříčásticové) příspěvky. U ionizovaných klastrů vzácných plynů se jedná konkrétně o spinorbitální (SO) interakci, dipólovou (ID-ID) interakci mezi dipóly dvou neutrálních atomů, indukovanými nábojem třetího atomu (iontu) a disperzní, van der Waalsovou tříčásticovou interakci neutrálních atomů (viz úloha 3 praktika). Podrobnější informace o metodě čtenář nalezne např. v Polákové a Zahradníkové Kvantové chemii³.

V níže uvedené tabulce jsou pro ilustraci zobrazeny vybrané rovnovážné struktury klastrů Ar_N^+ spočítané pro interakční model „DIM+ID-ID+SO+NEUT3“ jinou optimalizační metodou (genetické algoritmy). Vazebné energie klastrů E jsou v udány elektronvoltech.

	$N = 6$	$N = 7$	$N = 8$	$N = 13$	$N = 20$
nárys					
bokorys					
E	-1,880956	-1,971077	-2,060039	-2,497799	-2,993515

¹ RALSTON, A. *Základy numerické matematiky*. Praha: Academia, 1978.

² ELLISON, F. O. *J. Am. Chem. Soc.* 85 (1963) 3540

³ POLÁK, R., ZAHRADNÍK, R. *Kvantová chemie – základy teorie a aplikace*. Praha: SNTL, 1985.

Postup práce

1. Prostudujte si obsah vstupních souborů, zejména souborů `global.ini`, `hamilton.ini` a `minfind.ini`. Jejich popis naleznete v čtvrtém odstavci tohoto návodu, případně ho zjistíte nahlédnutím do samotných souborů (v každém řádku vstupního souboru vyjadřuje první číslo nebo znak hodnotu proměnné, kterou můžete měnit, druhý údaj za znaky „/“ je název proměnné – v tuto chvíli pro nás ne moc podstatný a třetí údaj za znakem „!“ je popis proměnné).
2. Nastavte vstupní hodnoty parametrů pro trimer ve vstupních souborech (doporučujeme tyto hodnoty v souboru `global.ini` (po řádcích): 3, 30; v souboru `gradmtd.ini`: 1, F, 0.128, 1.0D-7, 5.0D-8; `hamilton.ini`: F, F, F, F, F; `minfind.ini`: 0, 50, 200, T, 0, `input.txt`, 0; `path.ini`: F, 501, T; `pes.ini`: 1, F, F; `triatom.ini`: F, 1) a uložte je.
3. Vypočítejte rovnovážné konfigurace nabitého trimery argonu popsaného modelem DIM (dvojitě klikněte `Minfind_Arnp.exe` a počkejte až výpočet proběhne – na obrazovku se vypisuje pokolikáté se minimum hledá). Výsledky se zapisují do souborů `minima.txt` (přehled všech minim s počtem zastoupení), `minima.xyz` (výstup pro vizualizaci), `min001.txt`, `min002.txt`, ... (detailní informace o jednotlivých minimech).
4. Zobrazte rovnovážné konfigurace pomocí programu MolDraw (spusťte program MolDraw, načtěte soubor `minima.xyz` pomocí File/Open...) a seznamte se s jeho základními funkcemi (zvolte Help/Mouse functions...).
5. Připravte si požadované vlastnosti zobrazení trimery pro export (zobrazené údaje můžete ovlivnit také změnami v Options/Atoms...). Pro export obrázku zvolte raději bílé pozadí.
6. Globální minimum (podle čeho ho vyberete?) uložte jako obrázek (zvolte File/Save Frame...).
7. Soubory s konfiguracemi trimery (`minima.txt`, `minima.xyz`, `min001.txt`, `min002.txt`, ... a obrázek) uložte do nového adresáře (jinak si je dalším výpočtem přepíšete).
8. Proveďte výpočty pro klastry Ar_N^+ s více atomy (minimálně proveďte pro $N = 4-6$; body 3 až 7 postupu práce). Počet atomů v klastru změníte nastavením vstupní hodnoty NN v souboru `global.ini`. V případě neúnosné výpočetní náročnosti můžete snížit počet hledání minim $KMAX$ v souboru `minfind.ini`.
9. Pro klastr argonu vybrané velikosti (kvůli výpočetní náročnosti je pochopitelně nejschůdnější trimer) proveďte výpočty s jinými interakčními modely (zapnutí neutrálních dlouhodobých poruchových příspěvků, interakce ID-ID a SO provedete změnou hodnoty F na T v příslušných řádcích souboru `hamilton.ini`). Minimálně proveďte pro interakční model „DIM+ID-ID“, „DIM+ID-ID+SO“ a „DIM+ID-ID+SO+NEUT3“.
10. Celý postup (body 3 až 9 postupu práce) zopakujte pro krypton a xenon⁴ (v bodě 3 postupu neklikejte na soubor `Minfind_Arnp.exe` pro nabitě klastry argonu, ale na soubor `Minfind_Krnp.exe` pro nabitě klastry kryptonu, resp. později na soubor `Minfind_Xenp.exe` pro nabitě klastry xenonu).
11. Pro každý vzácný plyn vytvořte tabulku srovnávající rovnovážné struktury pro různé počty atomů (sloupce nebo řádky: počet atomů, struktura – obrázek globálního minima, energie klastru, rozložení náboje) a tabulku srovnávající pro vybraný klastr různé interakční modely (sloupce nebo řádky: interakce, struktura – obrázek globálního minima, energie klastru, rozložení náboje).

⁴ Jiná možnost postupu spočívá v přípravě všech adresářů pro budoucí výpočty, nakopírování vstupních souborů a programů do nich a simultánní spouštění výpočtů a zpracovávání dat.

12. Vykreslete závislosti vazebné energie klastrů Ar_N^+ , Kr_N^+ a Xe_N^+ na počtu jeho atomů N pro $N = 3-6$ (můžete vykreslit do jednoho obrázku).

Doporučená literatura

literatura k lekcím 5 a 6 kurzu KFY/PMFCH

viz <http://artemis.osu.cz/pmfch/lekce05.pps> nebo <http://artemis.osu.cz/pmfch/lekce05.pdf>

viz <http://artemis.osu.cz/pmfch/lekce06.pps> nebo <http://artemis.osu.cz/pmfch/lekce06.pdf>

PRESS, W. H. et al. *Numerical Recipes – The Art of Scientific Computing*. Oxford: Oxford University Press, 1992.

HRIVŇÁK D. *Teoretické studium kationtů klastrů vzácných plynů*. Disertační práce. Praha: VŠCHT, 2004.