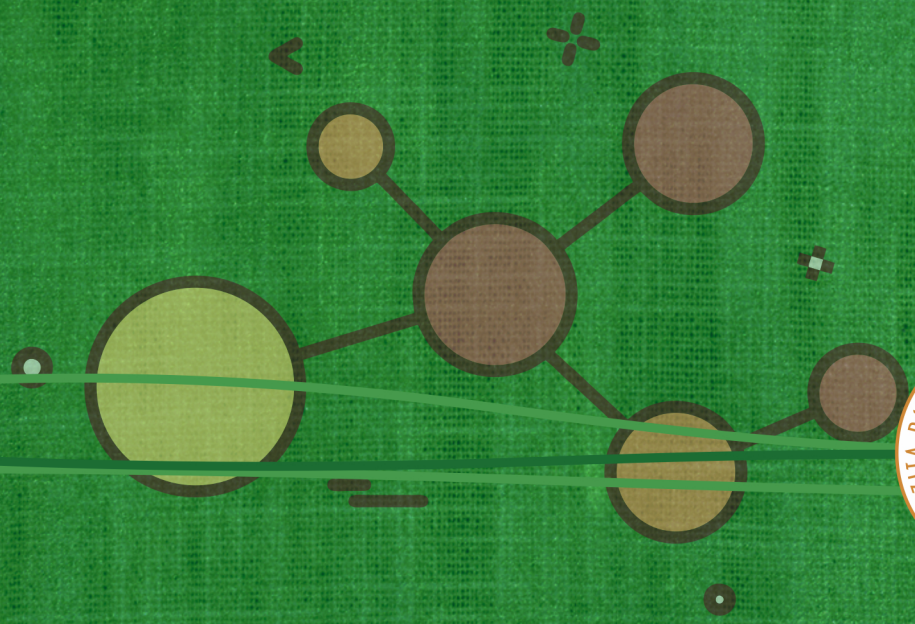
UNIVERZITA PAVLA JOZEFA ŠAFÁRIKA V KOŠICIACH

PRAKTIKUM Z MOLEKULOVÉHO MODELINGU

Ladislav Janovec



Prírodovedecká fakulta

Košice 2019
Vydavateľstvo ŠafárikPress

Univerzita Pavla Jozefa Šafárika v Košiciach

PRÍRODOVEDECKÁ FAKULTA

ÚSTAV CHEMICKÝCH VIED

KATEDRA ORGANICKEJ CHÉMIE

Praktikum z molekulového modelingu

Ladislav Janovec

Košice 2019

Praktikum z molekulového modelingu
Vysokoškolský učebný text

Autor:
RNDr. Ladislav Janovec, PhD.
Prírodovedecká fakulta Univerzita Pavla Jozefa Šafárika v Košiciach

Recenzenti:

RNDr. Gabriel Žoldák, PhD.
Centrum interdisciplinárnych biovied, Technologický a inovačný park UPJŠ v Košiciach

Ing. Radovan Dvorsky, PhD.

Všetky práva vyhradené. Toto dielo ani jeho žiadnu časť nemožno reprodukovať, ukladať do informačných systémov alebo inak rozširovať bez súhlasu majiteľov práv. Za odbornú a jazykovú stránku tejto publikácie zodpovedá autor. Rukopis neprešiel redakčnou ani jazykovou úpravou.

Umiestnenie: www.unibook.upjs.sk
Dostupné od: 02.10.2019

ISBN 978-80-8152-772-2 (e-publikácia)

Obsah

1. Systém koordinát 4

Cvičenie 1: Systém koordinát 6

2. Molekulová mechanika 11

3. Simulačné metódy – Molekulová dynamika 12

Cvičenie 2: Optimalizácia geometrie molekúl a konformačná analýza 13

4. Kvantová mechanika 17

4.1 MOPAC – Molecular Orbital PACkage 18

4.1.1 MOPAC – Vstupné dáta 19

Cvičenie 3: MOPAC – Metóda PM7 21

Cvičenie 4: Nábojová hustota a molekulové orbitály 24

Cvičenie 5: Nitrácia fenolu 28

Cvičenie 6: Deriváty benzénu – Distribúcia náboja 31

Cvičenie 7: Markovnikovovo pravidlo 34

Cvičenie 8: Pericyklické reakcie – Interakcie HOMO / LUMO orbitálov 36

Cvičenie 9: Lokalizácia tranzitného stavu: S_N^2 mechanizmus 39

Cvičenie 10: Lokalizácia tranzitného stavu: Ad–E mechanizmus 43

5. Zoznam vybraných kľúčových slov programu MOPAC2016 49

5.1 Výpočet PATH a GRID: Definícia 64

6. Použitá literatúra 65

ÚVOD

Razantný rozvoj výpočtovej techniky spolu s pokrokom v oblasti výpočtovej chémie umožnil "bežnému užívateľovi" využiť teoretické princípy kvantovej chémie pri objasnení chemických fenoménov. Výpočtová chémia ako taká je samostatný vedný odbor, ktorý si okrem akademických vedomosti vyžaduje aj potrebné softvérové zručnosti umožňujúce naplno využiť potenciál teoretických metód. Cieľom vysokoškolského učebného textu „Praktikum z molekulového modelingu“ je dopomôcť k povestnému prvému kroku na poli výpočtovej chémie a k nových možnostiam s tým spojenými.

Vysokoškolský učebný text „Praktikum z molekulového modelingu“ slúži ako pomôcka pre vypracovanie cvičení v úzkej spolupráci s vyučujúcim. Cvičenia v učebnom texte popísané na seba nadväzujú a sú prispôsobené vedomostiam a zručnostiam získaných v predchádzajúcich zadaniach. Skriptá nie sú koncipované tak, aby sa jednotlivé úlohy dali riešiť samostatne, ale iba po absolvovaní predchádzajúcich cvičení. Cieľom celého súboru cvičení je oboznámiť študenta s praktickým využitím výpočtovej chémie od prípravy vstupných dát až po interpretáciu výsledkov.

Každé cvičenie je ukončené odovzdaním protokolu, v ktorom je popísaný postup použitý pri vypracovaní príslušného zadania, a vyhodnotenie získaných výsledkov. Súčasťou každého protokolu sú aj prílohy. Vypracovaný protokol spolu s prílohami sa odovzdá v elektronickej forme.

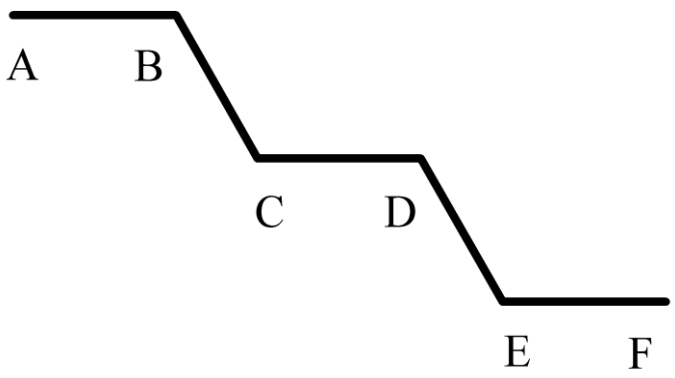
Autor

1. Systém koordinát

Systém koordinát slúži na definovanie polohy atómov v molekule, ako aj na definovanie polohy atómov v študovanom systéme. Z hľadiska výpočtovej chémie sa pod pojmom študovaný systém rozumie buď molekula, alebo množina molekúl.

I. Systém vnútorných koordinát

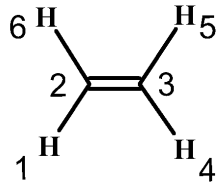
Systém vnútorných koordinát určuje polohu atómu pomocou polohy iných atómov. Poloha atómu sa určuje pomocou veľkosti väzby, uhla a torzného uhla, ktoré tento atóm vytvára s už definovanými atómami študovanej molekuly (Obrázok 1, Príklad 1). Modrá farba definuje dĺžku väzby **B**–**A**, zelená veľkosť uhla **C**–**B**–**A**, a červená torzný uhol **D**–**C**–**B**–**A**. Posledné tri stĺpce definujú číselné poradie atómov **C B A** v matici zápisu, pomocou ktorých je určená poloha atómu **A**. Definovať polohu atómu je možné aj pomocou atómov, ktoré nie sú spojené chemickou väzbou. Napr. polohu atómu **F** je možné zadefinovať podľa atómov **E D C**, ako aj podľa atómov **E C A**. Význam hodnoty +1 v zápise koordinát vo formáte programu MOPAC je vysvetlený v kapitole 4.1.1 .



Obrázok 1. Hypotetická „molekula“ zložená z „atómov“ **ABCDEF**.

A	**0**	+1	**0**	+1	**0**	+1	**0**	**0**	**0**
B	**BA**	+1	**0**	+1	**0**	+1	**A**	**0**	**0**
C	**CB**	+1	**CBA**	+1	**0**	+1	**B**	**A**	**0**
D	**DB**	+1	**DCB**	+1	**DCBA**	+1	**C**	**B**	**A**
E	**ED**	+1	**EDC**	+1	**EDCB**	+1	**D**	**C**	**B**
F	**FE**	+1	**FED**	+1	**FEDC**	+1	**E**	**D**	**C**

Príklad 1. Zápis polohy „atómov“ hypotetickej „molekuly“ **ABCDEF** systémom vnútorných koordinát vo formáte programu MOPAC[3].

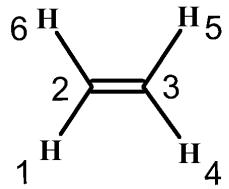



```
H 0.0 +1   0 +1   0 +1 0 0 0
C 1.2 +1   0 +1   0 +1 1 0 0
C 1.3 +1 120 +1   0 +1 2 1 0
H 1.2 +1 120 +1   0 +1 3 2 1
H 1.2 +1 120 +1 180 +1 3 2 1
H 1.2 +1 120 +1   0 +1 2 3 5
0
```

Obrázok 2. Zápis polohy atómov molekuly **eténu** systémom vnútorných koordinát vo formáte programu MOPAC[3].

II. Systém karteziánskych koordinát

Karteziánske koordináty určujú polohu atómov v molekule systémom osi **x** – **y** – **z**, ktoré definujú trojdimenzionálny priestor a polohu molekuly v ňom. Na obrázku 3 je zápis polohy atómov molekuly eténu, kde červená farba je hodnota osi **X**, hnedá os **Y** a fialová patrí osi **Z**.




```
H 0.00 +1  0.00 +1 0.00 +1
C 1.20 +1  0.00 +1 0.00 +1
C 1.85 +1  1.12 +1 0.00 +1
H 1.25 +1  2.16 +1 0.00 +1
H 3.05 +1  1.12 +1 0.00 +1
H 1.80 +1 -1.03 +1 0.00 +1
```

Obrázok 3. Zápis polohy atómov molekuly **eténu** systémom karteziánskych koordinát vo formáte programu MOPAC[3].

CVIČENIE 1: Systém koordinát

Zadanie:

Zapíšte geometriu molekuly:

A.) metánu v karteziánskych koordinátach vo formáte programu MOPAC[3].

B.) benzénu v interných koordinátach vo formáte programu MOPAC[3].

Postup:

Na zobrazenie molekúl benzénu a metánu sa použil program GABEDIT[1].

Príloha k protokolu:

Benzen.mop
Metan.mop

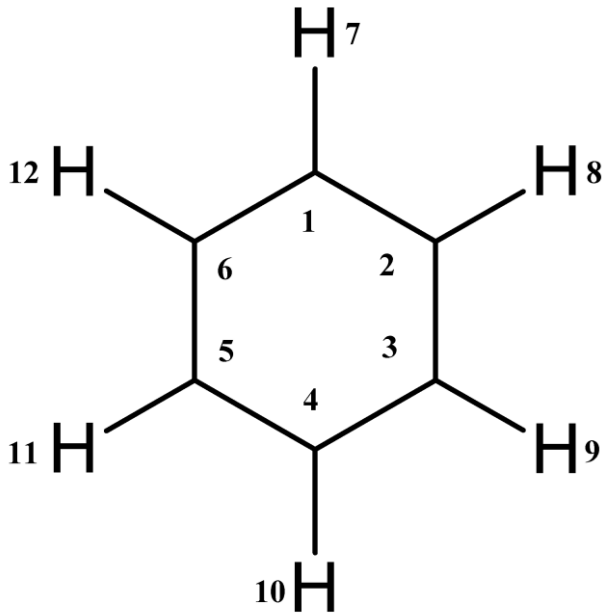
CIEĽ CVIČENIA 1

V rámci cvičenia sa študent oboznámi s dvoma systémami koordinát pre určenie a zápis polohy atómov v molekule. Na príklade metánu je znázornená komplikovanosť zápisu polohy atómov v systéme karteziánskych koordinát. V prípade molekuly benzénu je cieľom objasniť princíp vzájomnej konektivity atómov pri zápise geometrie molekuly systémom vnútorných koordinát.

RIEŠENIE CVIČENIA 1

Zadanie A

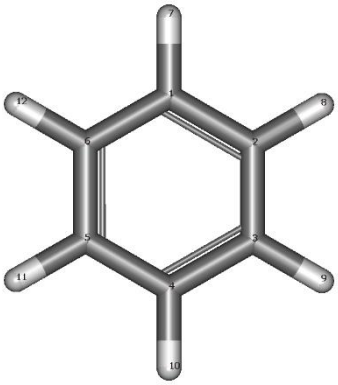
Pre zápis polohy atómov benzénu systémom vnútorných koordinát vo formáte programu MOPAC[3] je vhodné najprv zadefinovať poradie atómov uhlíka, a až následne pokračovať s atómami vodíka (Obrázok 4). Poradie atómov vodíka sa určí podľa toho, ako sú viazané na príslušné atómy uhlíka. To znamená, že na atóm uhlíka s najnižším číslom sa viaže atóm vodíka s najnižším číslom, a atóm vodíka posledný v poradí sa viaže na posledný atóm uhlíka v molekule benzénu. Názorná ukážka číslovania je v príklade 2 (Obrázok 4).



Obrázok 4. Číslovanie atómov v molekule benzénu.

C	0.0000	0	0.0000	0	0.0000	0	0	0	0
C	1.4000	1	0.0000	0	0.0000	0	1	0	0
C	1.4000	1	120.0000	1	0.0000	0	2	1	0
C	1.4000	1	120.0000	1	0.0000	1	3	2	1
C	1.4000	1	120.0000	1	0.0000	1	4	3	2
C	1.4000	1	120.0000	1	0.0000	1	5	4	3
H	1.1600	1	120.0000	1	180.0000	1	1	2	3
H	1.1600	1	120.0000	1	180.0000	1	2	3	4
H	1.1600	1	120.0000	1	180.0000	1	3	4	5
H	1.1600	1	120.0000	1	180.0000	1	4	5	6
H	1.1600	1	120.0000	1	180.0000	1	5	4	3
H	1.1600	1	120.0000	1	180.0000	1	6	5	4
0									

Príklad 2. Zápis geometrie molekuly benzénu systémom vnútorných koordinát vo formáte programu MOPAC[3]. Atómy sú číslované podľa obrázka 4.



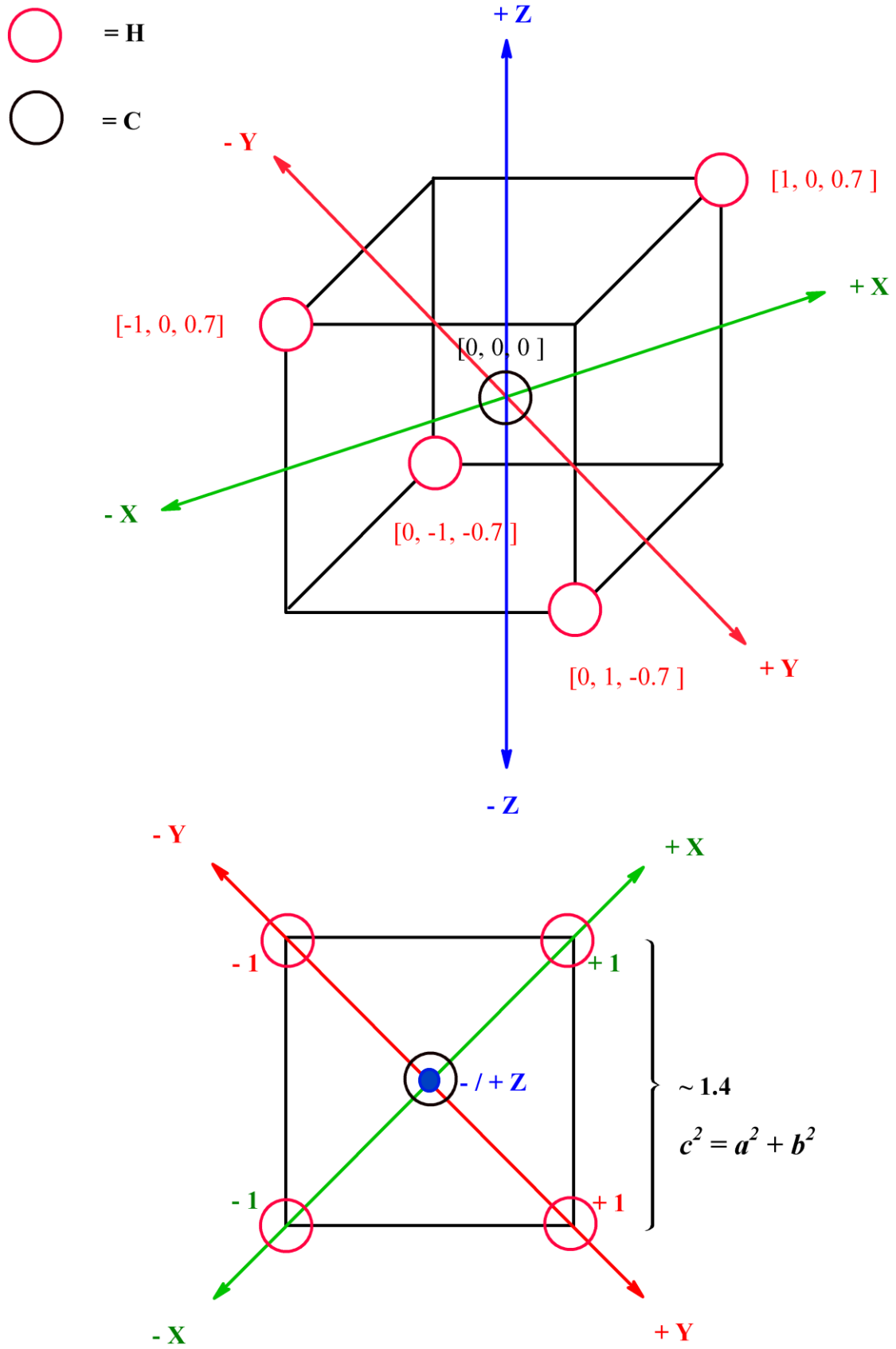
Obrázok 5. Zobrazenie molekuly benzénu zapísanej v príklade 2 vo formáte programu MOPAC[3]. Obrázok bol vytvorený softvérom Gabedit[1], modul Draw Geometry.

Zadanie B

Pre zápis polohy atómov metánu systémom karteziánskych koordinát sa použije model kocky, kde jej 3D ťažisko definuje začiatok súradnicového systému osi **x** – **y** – **z** (Obrázok 6). Osi **x** a **y** prechádzajú hranami kocky v ich strede a os **z** prechádza stredom plochy kocky.

Poloha atómov vodíka je v rohoch kocky a atóm uhlíka je v jej strede, vytvorí sa tetraéder. Vzdialenosť medzi atómami vodíka a uhlíkom v osiach **x** a **y** sa zadefinuje ako 1, a v osi **z** ako 0,7 (Obrázok 6).

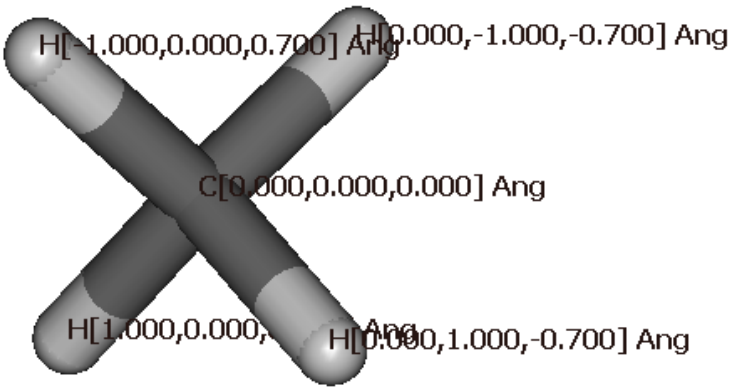
Následne sa zapíšu súradnice **x**, **y**, **z** pre každý atóm molekuly metánu na základe vytvoreného systéme (Príklad 3).



Obrázok 6. Umiestnenie atómov molekuly metánu v kocke.

```
C  0   +1  0   +1  0    +1
H  1   +1  0   +1  0.7 +1
H -1   +1  0   +1  0.7 +1
H  0   +1  1   +1 -0.7 +1
H  0   +1 -1   +1 -0.7 +1
0
```

Príklad 3. Zápis súradníc atómov metánu systémom karteziánskych koordinát podľa obrázku 6 vo formáte programu MOPAC[3].



Obrázok 7. Zobrazenie molekuly metánu zapísanej v príklade 3. Obrázok bol vytvorený softvérom Gabedit[1], modul Draw Geometry.

2. Molekulová mechanika[2]

Energia systému je v molekulovej mechanike rozdelená do jednotlivých členov, ktoré môžeme vypočítať nezávisle. Molekulová mechanika opisuje molekulu ako súbor atómov, ktorých interakcie popisuje newtonovská mechanika, pričom ignorujeme nábojovú distribúciu. Počas zmeny polohy jadier považujeme nábojovú distribúciu za konštantnú. Vzhľadom na to, že molekulová mechanika ma základ v princípoch klasickej fyziky, nemôže poskytnúť informácie o elektrónovej distribúcii študovanej molekuly.

Interakcie medzi atómami sú v molekulovej mechanike rozdelené na dve skupiny:

väzbové a neväzbové

Celková energia molekuly je energiou potenciálnou, ktorá je zložená z niekoľkých príspevkov energie.

$$V = V(r) + V(\theta) + V(\phi) + V(nb) + (\check{s}pecifické_členy)$$

Prvé tri členy v rovnici opisujú intramolekulové pohyby dvojatómové, trojatómové a štvoratómové interakcie viazaných atómov. Posledné dva členy reprezentujú neväzbové a elektrostatické interakcie medzi atómami.

Základom spoľahlivosti výsledkov molekulovej mechaniky je korektná reprezentácia jednotlivých zložiek energie, ktorá závisí na výbere silového poľa.

Molekulová mechanika sa úspešne používa na štúdium problémov, kde nie je potrebné poznať elektrónovú distribúciu. Výpočty pomocou molekulovej mechaniky sú rýchle a efektívne, kde čas potrebný na výpočet vzrastá s druhou mocninou počtu atómov. Molekulová mechanika sa využíva pri štúdiu veľkých systémov obsahujúcich stovky atómov.

Jednoduchá matematická koncepcia a empirický charakter molekulovej mechaniky je príčinou jej obmedzenej použiteľnosti. Keďže neexistuje univerzálna parametrizácia molekulovej mechaniky, presne výsledky je možné dosiahnuť iba pre systémy v rámci ktorých bola parametrizovaná. Molekulová mechanika sa používa na určenie rovnovážnej geometrie molekúl, makromolekúl a študuje spôsob ich vzájomnej interakcie.

3. Simulačné metódy – Molekulová dynamika[2]

Na úvod treba zdôrazniť existujúce rozdiely medzi molekulovým modelovaním a simuláciou.

Molekulové modelovanie sa dá definovať ako konštrukcia mikroskopických modelov a ich aplikácia s cieľom racionalizácie štruktúry molekúl, ich funkcie a interakcie.

Molekulová simulácia sa môže definovať ako určenie makroskopických vlastnosti systému pomocou mikroskopického modelu, ktorý sa zostrojil za účelom opisu hlavných interakcií medzi časticami systému.

Simulačne metódy sú založené na princípoch zákonov štatistickej mechaniky, ktorá je teoretickou bázou spájajúcou mikroskopické modelovanie a správanie sa makrosveta.

Týmito metódami sa dá v súčasnosti študovať termodynamika, štruktúrne a transportné vlastnosti súborov atómov a molekúl, ako aj vlastnosti pevných látok, kvapalín a plynov.

MD simulácie je možné použiť na výpočet štruktúrnych a termodynamických vlastnosti komplexných kvapalín, tekutých solí, kryštálov, polymérov, proteínov v roztoku, ako aj interakčných komplexov ligand – makromolekula.

CVIČENIE 2: Optimalizácia geometrie molekúl a konformačná analýza

Zadanie:

A.) Optimalizácia molekúl

Vyberte dve x–ray štruktúry zo súborov *.mol2, ktoré sú uložené v adresári X–RAY a optimalizujte ich geometriu metódou AMBER v rámci programu GABEDIT[1]. Pomocou štruktúrnych parametrov 3 x väzba A–B, 1 x uhol A–B–C, 1 x torzný uhol A–B–C–D vyhodnoťte presnosť metódy. Porovnajte hodnoty týchto parametrov pre optimalizovanú geometriu *versus* pôvodná x–ray. Kritérium spoľahlivosti je odchýlka +/- 0,1 Ångströmu pre dĺžku väzby a +/- 5 ° pre uhol. Hodnoty týchto parametrov pre optimalizovanú geometriu a pôvodnú geometriu zapíšte do tabuľky 1. Pôvodnú (x–ray) štruktúru a optimalizovanú geometriu so zobrazeným číslovaním atómov vložte do protokolu ako obrázok 1 a 2. Optimalizované štruktúry uložte ako *.opt.mol2.

B.) Konformačná analýza

Pomocou konformačnej analýzy nájdite konforméry pre molekuly:

I.) Cyklohexán

II.) *n*–Bután

III.) *n*–Hexán

Konforméry zo zadania B (*I* – *III*) vložte do protokolu ako obrázky.

Postup:

Hodnoty parametrov simulácie v rámci konformačnej analýzy:

[Time (Heating), Time (Equilibrium), Time (Production)] / [Temperature (Heating), Temperature (Production)] / [Number of selected geometries]

[1,4,10] / [0,2000] / [100]

Príloha k protokolu:

Súbory *.opt.mol2
Súbory konformérov cyklohexánu, butánu, hexánu vo formáte mol2

CIEĽ CVIČENIA 2

V priebehu cvičenia študent získa základné zručnosti pre prácu s programom GABEDIT, ktorý slúži na editáciu molekúl a vizualizáciu výsledkov. V rámci programu GABEDIT sa uskutoční optimalizácia x–ray štruktúr a konformačná analýza.

RIEŠENIE CVIČENIA 2

Spoľahlivosť výsledkov získaných molekulovou mechanikou závisí od parametrov atómov použitých v rámci metódy. Priradené parametre atómov študovanej molekuly je nutné preveriť pred spustením výpočtu. Postupuje sa sledom nasledujúcich krokov.

Zadanie A

Spustí sa program **GABEDIT** modul **DRAW GEOMETRY**.

Popup menu – Read – Mol2 file – Abikur.mol2 – Open

Po zobrazení štruktúry sa vyberie

Popup menu – Set – Atom Types using connections types

A následne

Popup menu – Label – MM types

Zobrazené MM typy atómov sa porovnajú s MM typmi atómov pre metódu AMBER, ktoré sú v tabuľke

Popup menu – Set – Molecular Mechanics Parameter

Porovnaním MM typov priradených atómom v molekule Abikur s definíciou MM typov príslušných atómov podľa tabuľky sa dôjde k záveru, že atómy dusíka väzby N=N majú nevhodne priradený MM typ, **NT** (sp^3). Preto je nutné tieto atómy dusíka správne parametrizovať podľa nasledujúceho postupu.

Označí sa príslušný atóm dusíka pomocou možnosti *Selections of Atoms* z ponuky na ľavej lište modulu **DRAW GEOMETRY**. Označený atóm dusíka je zvýraznený zelenou farbou. Následne sa vyberie:

Popup menu – Set – Set the MM typ of selected atom

a prepíše sa **NT** na **N***, čo je správny MM typ. Analogicky sa postupuje aj pre druhý dusíkový atóm. Po úspešnom predefinovaní MM typov atómov dusíka molekuly Abikur sa uskutoční jej optimalizácia na úrovni molekulovej mechaniky metódou AMBER.

Postupuje sa podľa nasledujúcich krokov.

Popup menu – Molecular Mechanics – Optimization

Záložka *Gradient – Use Conjugate Gradient – Hestenes Stiefel Method*

Záložka *MM Options – Amber model – vyberú sa všetky možnosti*

OK spustí sa optimalizácia molekuly Abikur

Výsledná geometria sa uloží:

Popup menu – Save as – Abikur.opt.mol2

Zistí sa dĺžka väzby, veľkosť uhla a torzného uhla pre optimalizovanú molekulu Abikur. Pomocou *Measure* z ponuky na ľavej lište modulu **DRAW GEOMETRY** sa na pravej strane modulu zobrazí tabuľka pre hodnotu dĺžky väzby, hodnotu veľkosti uhla a torzného uhla. Označením dvoch atómov sa v príslušnej časti tabuľky pre väzbu zobrazí hodnota vzdialenosti týchto atómov. Označením trojice atómov sa v časti tabuľky pre uhol zobrazí hodnota uhla tvoreného týmito atómami, a v časti tabuľky pre väzby sa zobrazia hodnoty vzdialenosti medzi jednotlivými atómami. Podobne sa postupuje pre určenie hodnoty torzného uhla.

Zadanie B

Využitím molekulovej dynamiky sa uskutočnia molekulové simulácie s cieľom nájsť konforméry pre študované molekuly. Pomocou modulu **DRAW GEOMETRY** sa vybuduje príslušná molekula a analogickým postupom popísaným vyššie sa táto molekula optimalizujeme. Následne sa postupuje ako je popísané nižšie.

Popup menu – Molecular Mechanics – Molecular dynamic conformation search

V zobrazenom dialógovom okne sa nastavia parametre podľa hodnôt v zadaní.

Záložka *GENERAL* – nastavia sa iba tieto parametre:

Number of selected geometries: **100**

Geometries saved in File: **cyclohexan.gab**

Folder: adresár, kde sa výsledky budú priebežne ukladať

Záložka *MOLECULAR DYNAMICS* – nastavia sa iba tieto parametre:

Time (ps) Heating: **1**

Time (ps) Equilibrium: **4**

Time (ps) Production: **10**

Temperature (K) Heating: **0**

Temperature (K) Production: **2000**

Save Trajectory in: **cyclohexan.gab**

Save Properties in: **cyclohexan.txt**

Záložka *GRADIENT* – nastavia sa iba tieto parametre:

Use Conjugate Gradient

Záložka *MM Options* – nastavia sa iba tieto parametre:

Amber model: Vyberú sa všetky možnosti

OK spustí sa simulácia

V priebehu simulácie sa uloží 100 štruktúr, ktoré sa následne optimalizujú metódou AMBER. Jednotlivé geometrie sa na základe energií porovnajú, a ponechajú sa iba tie, kde rozdiel energií je podstatný. Po ukončení celej procedúry konformačnej analýzy sa v modeli **DRAW GEOMETRY** zobrazí graf s bodmi o určitej energii. Kliknutím na tieto body sa na pracovnej ploche modulu **DRAW GEOMETRY** zobrazia príslušné konforméry. Ďalej sa postupuje podľa úloh v zadaní.

4. Kvantová mechanika[2]

Cieľom štúdia molekulovej kvantovej mechaniky sú chemické zlúčeniny, preto sa v chémii pre označenie tejto vednej disciplíny používa označenie kvantová chémia. V porovnaní s klasickou molekulovou mechanikou, je počet parametrov používaných pre kvantovochemický výpočet oveľa menší. Kvantovochemické výpočty používajú iba jeden typ atómu uhlíka a okrem základných konštánt (rýchlosť svetla a pod.), nepotrebujú žiadne parametre.

Jedným z hlavných postulátov kvantovej mechaniky je Schrödingerová rovnica, ktorú v najjednoduchšej forme môžeme vyjadriť takto:

$$H\Psi = E\Psi$$

Hamiltonov operátor H pre systém zložený z n elektrónov a N jadier má tvar:

$$H = T_e + T_n + V_{en} + V_{ee} + V_{nn}$$

E – je energia stavu opísaného vlnovou funkciou $\Psi(1,2,.....n,\ 1,2,.....N)$; $1,2,.....n$, $1,2,.....N$ predstavujú priestorové (karteziánske) a spinové súradnice elektrónov a jadier.

T_e – je kinetická energia elektrónov

T_n – je kinetická energia jadier

V_{en} – je potenciálna energia elektrostatickej interakcie medzi elektrónmi a jadrami

V_{ee} – je potenciálna energia elektrostatickej interakcie medzi elektrónmi

V_{nn} – je potenciálna energia elektrostatickej interakcie medzi jadrami

H – explicitne nezávisí na čase a rovnica je známa ako časovo nezávislá Schrödingerová rovnica. Jej riešením sa získajú stacionárne stavy Ψ_k s diskrétnymi hodnotami energie E_k. Stav systému s najnižšou energiou E_0 sa nazýva základným stavom. Pri práci so systémami, ktoré obsahujú viac ako dve častice, $n + N > 2$, čo je prípad všetkých chemicky zaujímavých systémov, sa Schrödingerová rovnica nedá exaktne riešiť.

4.1 MOPAC – *Molecular Orbital PACkage*[3]

MOPAC[3] je všeobecne použiteľný semiempirický program pre lokalizáciu základných stavov, tranzitných stavov a štúdium chemických reakcií. Pre výpočty molekulových orbitálov a zlučovacích tepiel v rámci študovanej molekuly je možné použiť semiempirický Hamiltonian MNDO[4], AM1[5], PM3[6], PM6[7], RM1[8], MNDO–d[9,10] a PM7[11].

MOPAC využívajúc tieto výpočty môže vypočítať vibračné spektrá, termodynamické kvantitatívne údaje, izotopický substitučný efekt a silové konštanty pre molekuly, radikály, ióny a polyméry. Za účelom štúdia chemických reakcií sú v rámci tohto programu k dispozícii možnosti pre lokalizáciu[12] a optimalizáciu tranzitných stavov[13–15].

MOPAC bol vytvorený s cieľom praktickej použiteľnosti. Vstupné údaje sú čo najjednoduchšie, takže používateľ môže venovať pozornosť príslušnej chémii a nezaoberať sa kvantovou, alebo termodynamickou teóriou.

The name MOPAC should be understood to mean "Molecular Orbital PACkage". The origin of the name is unique, and might be of general interest: The original program was written in Austin, Texas. One of the roads in Austin is unusual in that the Missouri-Pacific railway runs down the middle of the road. Since this railway was called the MO-PAC, when names for the program were being considered, MOPAC was an obvious contender[3].

4.1.1 MOPAC – Vstupné dáta[3]

Zápis geometrie študovanej molekuly a *PRÍKAZY* pre riadenie výpočtu tvoria vstupné dáta *input* súboru. Pod pojmom „príkaz“ sa rozumie kľúčové slovo (*KEYWORD*), ktoré je spojené s určitou výpočtovou rutinou. *Input* súbor programu MOPAC má prvý riadok alokovaný pre *PRÍKAZY* (Príklad 4 a 5). Ak sa do príkazového riadku nezadá žiaden *PRÍKAZ*, softvér použije predvolené nastavenia. *Input* súbor by mal mať koncovku mop, napr. *amoniak.mop*.

Príkazový riadok
Popisný riadok
Popisný riadok
Začiatok vstupnej geometrie
.
.
.
.
Koniec vstupnej geometrie
0

Príklad 4. Štruktúra input súboru vo formáte programu MOPAC[3].

0SCF

.

N	**0.0000**	**0**	**0.0000**	**0**	**0.0000**	**0**	**0**	**0**	**0**
H	**1.0540**	**1**	**0.0000**	**0**	**0.0000**	**0**	**1**	**0**	**0**
H	**1.0539**	**1**	**104.4931**	**1**	**0.0000**	**0**	**1**	**2**	**0**
H	**1.0540**	**1**	**104.4940**	**1**	**109.5026**	**1**	**1**	**2**	**3**

0

Príklad 5. Input súbor molekuly amoniaku vo formáte programu MOPAC[3].

Číselné hodnoty koordinát sú ukončené príznakom, ktorý môže nadobúdať hodnoty:

0 – príslušná koordináta/väzba/uhol/torz. uhol sa **nebude** optimalizovať (môže byť aj +0)
1 – príslušná koordináta/väzba/uhol/torz. uhol sa **bude** optimalizovať (môže byť aj +1)
- 1 – veľkosť väzby/uhla/torz. uhla je určená pre výpočet **reakčnej koordináty**

Vstupná geometria študovanej molekuly môže byť zapísaná v systéme vnútorných, alebo karteziánskych koordinát, ako aj vo formáte pdb. Formát pdb sa používa pre makromolekuly a jeho základ spočíva v **x** – **y** – **z** systéme karteziánskych koordinát. V súčasnej dobe existuje množstvo dostupného softvéru pre editovanie molekúl a generovanie vstupnej geometrie. Komerčný softvér ACD Labs[16] a jeho moduly Chemsketch/3D Viewer v academic free verzii je možné použiť na generovanie vstupnej geometrie vo formáte vnútorných koordinát programu MOPAC. *Input* súbor *amoniak.mop* bol vytvorený práve týmto programom (Príklad 5).

Výstupná geometria je zvyčajne zapísaná v rovnakom formáte ako vstupná, ak sa nepoužije žiaden *PRÍKAZ* pre zmenu systému koordinát. Ak sa do príkazového riadku zadá *XYZ*, výstup bude v karteziánskych koordinátach. V prípade použitia *INT* bude výstup v interných koordinátach. Použitie *PDBOUT* vygeneruje okrem štandardných *output* súborov aj jeden súbor s príponou *pdb*, v ktorom je výsledná geometria zapísaná v pdb formáte. Pre potreby grafickej vizualizácie výsledkov je možné použiť príkaz *AUX*. Súbor, ktorý sa takto vytvorí je možné načítať pomocou softvéru **GABEDIT** v rámci modulu **DRAW GEOMETRY**, alebo **DISPLAY GEOMETRY/DENSITY/ORBITAL/VIBRATIONS**.

V priebehu výpočtu program MOPAC kontinuálne generuje hlavný *output* súbor s koncovkou *out*, v ktorom sa zapisujú údaje o priebehu výpočtu a chybové hlásenia. Tento súbor je taktiež možné použiť pre grafický výstup. Po úspešnom ukončení výpočtu program MOPAC vygeneruje archivačný súbor s príponou *arc*. Okrem týchto typov *output* súborov softvér generuje aj súbory pre reštart výpočtu s prípony *den* a *res*.

CVIČENIE 3: MOPAC – Metóda PM7

Zadanie:

Verifikácia metódy PM7[11] – Čas a presnosť výpočtu.

A.) Vyberte dve x–ray štruktúry zo súborov *.mol2, ktoré sú uložené v adresári X–RAY a optimalizujte ich geometriu metódou PM7[11] v rámci programu MOPAC[3]. Pomocou štruktúrnych parametrov 3 x väzba A–B, 1 x uhol A–B–C, 1 x torzný uhol A–B–C–D vyhodnoťte presnosť metódy. Porovnajte hodnoty týchto parametrov pre optimalizovanú geometriu *versus* pôvodná x–ray. Kritérium spoľahlivosti je odchýlka +/- 0,1 Ångströmu pre dĺžku väzby a +/- 5 ° pre uhol. Hodnoty týchto parametrov pre optimalizovanú geometriu a pôvodnú geometriu zapíšte do tabuľky 1.

B.) Vyberte jednu x–ray štruktúry zo súborov *.mol2, ktoré sú uložené v adresári X–RAY a optimalizujte jej geometriu metódou PM7 v rámci programu MOPAC. Uskutočnite tri optimalizácie tejto geometrie s troma rozdielnymi hodnotami *GNORM*:

1,0 ; 0,1 ; 0,01 kcal/mol/Ångström

Hodnotu zlučovacieho tepla na päť desatinných miest, počet optimalizačných cyklov a celkový čas výpočtu pre každú hodnotu *GNORM* zapíšte do tabuľky 2.

C.) Vyberte jednu x–ray štruktúry zo súborov *.mol2, ktoré sú uložené v adresári X–RAY a optimalizujte jej geometriu metódou PM7 v rámci programu MOPAC. Pre minimalizáciu energie použite metódy *EF*, *BFGS* a *NLLSQ*. Pre ukončenie optimalizácie použite kritérium *GNORM*= 0,1.

Počet optimalizačných cyklov a celkový čas výpočtu pre jednotlivé metódy minimalizácie energie zapíšte do tabuľky 3.

Postup:

Kľúčové slová:
Pre jednotlivé výpočty, ako sú definované v zadaní, boli použité nasledujúce kľúčové slová:

A.) pm7 gnorm=0.1 ef let ddmin=0 aux xyz
B.) pm7 gnorm=1 / 0.1 / 0.01 ef let ddmin=0 aux xyz
C.) pm7 gnorm=0.1 ef / nllsq / bfgs let ddmin=0 aux (cycles=2000 pre nllsq) xyz

Príloha k protokolu:
názov_súboru1.opt.out; názov_súboru2.opt.out; názov_súboru_gnorm_1.out; názov_súboru_gnorm_0.1.out; názov_súboru_gnorm_0.01.out; názov_súboru_ef.out; názov_súboru_nllsq.out; názov_súboru_bfgs.out;

CIEĽ CVIČENIA 3

Hlavným cieľom cvičenia je získať základné softvérové zručností pre prácu s programom MOPAC[3]. Ďalším cieľom je verifikovať presnosť výpočtov na semiempirickej úrovni teórie pomocou štruktúrnych parametrov ako sú dĺžka väzby a veľkosť uhlov.

RIEŠENIE CVIČENIA 3

Zadanie A

Program **GABEDIT** modul **DRAW GEOMETRY**:

Popup menu – Read – Mol2 file – Abikur.mol2 – Open

Zobrazená štruktúra sa uloží ako *input* súbor v systéme vnútorných koordinát vo formáte programu MOPAC.

Popup menu – Save as – Mopac Z matrix file – Abikur.zmt – Save

Uložený súbor sa premenuje z *Abikur.zmt* na *Abikur.mop*.

Súbor sa otvorí na editáciu a do prvého riadku sa zadajú príkazy *0SCF* a *INVERT*, aby sa zmenili optimalizačné príznaky z hodnoty +0 na hodnotu +1.

Následne sa spusti MOPAC.

mopac2016 Abikur.mop Abikur.out

Vygeneruje sa súbor *Abikur.arc* v ktorom je zapísaná geometria s optimalizačnými príznakmi o hodnote +1. Tento súbor sa prepíše na *Abikur.mop* a otvorí sa pre editáciu. Do príkazového riadku sa napíšu príkazy *PM7 GNORM=0.1 EF LET DDMIN=0 AUX XYZ*. Spusti sa MOPAC.

mopac2016 Abikur.mop Abikur.out

Výpočtom sa vygenerujú tieto súbory:

Abikur.out – Hlavný output súbor v ktorom sa zaznamenáva priebeh a výsledky výpočtov.

Abikur.arc – Archivačný súbor, v ktorom sú zhrnuté výsledky výpočtov.

Abikur.aux – Súbor slúžiaci na vizualizáciu výsledkov.

Optimalizovaná molekula *Abikur* sa zobrazí modulom **DRAW GEOMETRY** – **GABEDIT**.

Popup menu – Read – Mopac – Last Geometry from a Mopac aux file – Abikur.aux – Open

Pre zistenie štruktúrnych parametrov sa postupuje ako v cvičení 2, zadanie A.

Zadanie B

Postupuje sa analogicky ako v zadaní A, ale pre jednu štruktúru sa vytvoria tri *input* súbory s rôznou hodnotou GNORM 1; 0,1 ; 0,01 kcal/mol/Ångström. Do príkazového riadku sa napíšu tieto príkazy *PM7 GNORM=hodnota EF LET DDMIN=0 AUX*.

Zadanie C

Postupuje sa analogicky ako v zadaní A, ale pre jednu štruktúru sa vytvoria tri *input* súbory pre rôzne metódy minimalizácie energie *EF*, *BFGS*, *NLLSQ*. Pre metódu *NLLSQ* sa pridá príkaz na kontrolu počtu optimalizačných cyklov *CYCLES*=2000. Do príkazového riadku sa napíšu tieto príkazy *PM7 GNORM=0,1 Metod.Minim.Energ. LET DDMIN=0 AUX*. Ďalej sa postupuje podľa zadania.

CVIČENIE 4: Nábojová hustota a molekulové orbitály

Zadanie:

A.) Vypočítajte rozloženie náboja v molekule fenylizotiokyanátu metódou PM7[11], AM1[5] a PM3[6] v rámci programu MOPAC[3]. Hodnoty parciálnych nábojov lokalizovaných na atómoch izotiokyanatej skupiny zapíšte do tabuľky 1 a zhodnoťte reálnosť vypočítanej distribúcie náboja. Metódou PM7, AM1 a PM3 vypočítajte dipólový moment molekuly fenylizotiokyanátu, hodnoty zapíšte do tabuľky 1. Na základe porovnania vypočítanej hodnoty dipólového momentu s experimentálnou hodnotou (2.69D ±1.23) zhodnoťte presnosť použitých metód pri určení celkovej distribúcie náboja v molekule fenylizotiokyanátu.

B.) Pomocou softvéru GABEDIT[1] zobrazte MEP (molekulový elektrostatický potenciál) na molekule fenylizotiokyanátu. Obrázok vložte do protokolu.

C.) Pomocou softvéru GABEDIT zobrazte HOMO a LUMO molekulové orbitály fenylizotiokyanátu. Obrázky HOMO a LUMO orbitálov vložte do protokolu.

Postup:

Na výpočet sa použil softvér MOPAC[3] a na vizualizáciu softvér GABEDIT[1].

Pre výpis a zobrazenie orbitálov sa použili kľúčové slová *VECTORS* a *AUX*.

Tabuľka 1, Obrázok 1,2,3

Príloha k protokolu:

itk_am1.out; itk_pm3.out; itk_pm7.out

CIEĽ CVIČENIA 4

Distribúcia náboja v molekule je dôležitý faktor pri predikcii jej reaktivity a fyzikálnochemických vlastností. Výpočet a zobrazenie náboja, nábojovej hustoty a molekulových orbitálov pomocou programu MOPAC[3] a GABEDIT[1] je predmetom daného cvičenia.

RIEŠENIE CVIČENIA 4

Zadanie A

Programom **GABEDIT** modul **DRAW GEOMETRY** sa vybuduje molekula fenylizotiokyanátu a uloží sa.

Save as – Mopac Zmatrix file – fenylitk.zmt

Súbor *fenylitk.zmt* sa prepíše na súbor *fenylitk.mop*. Zadajú sa príkazy *0SCF* a *INVERT*, aby sa zmenili optimalizačné príznaky z hodnoty +0 na hodnotu +1. Následne sa spusti MOPAC.

mopac2016 fenylitk.mop fenylitk.out

Vygeneruje sa súbor *fenylitk.arc* v ktorom je zapísaná geometria fenylizotiokyanátu s optimalizačnými príznakmi o hodnote +1. Tento súbor sa prepíše na *fenylitk.mop* a použije sa na nasledujúce výpočty podľa zadania.

Uskutočnia sa výpočty na rôznych semiempirických úrovniach teórie a hodnota dipólového momentu, ktorá je zaznamenaná v súbore *fenylitk.arc*, sa zapíše do tabuľky.

DIPOLE = číselná hodnota DEBYE

Číselné hodnoty parciálnych nábojov lokalizovaných na atómoch NCS skupiny sú zapísané na konci súboru *fenylitk.out*.

NET ATOMIC CHARGES AND DIPOLE CONTRIBUTIONS

ATOM NO.	TYPE	CHARGE	No. of ELECS.	s-Pop	p-Pop

Parciálne náboje v molekule fenylizotiokyanátu sa zobrazia modulom **DRAW GEOMETRY** v programe **GABEDIT**.

Popup menu – Read – Mopac – Last Geometry from a Mopac aux file– fenylitk.aux – Open

Zobrazí sa optimalizovaná molekula fenylizotiokyanátu, a náboje sa zobrazia:

Popup menu – Labels – Charges

Zadanie B

Zobrazenie nábojovej hustoty metódou **Molekulový Elektrostatický Potenciál (MEP)**

Spustí sa modul **Display ORBITALS/DENSITY/VIBRATION** a postupuje sa:

Popup menu – Geometry – Geometry Mopac – Read the last geometry from a Mopac aux file – fenylitk.aux – Open

Zobrazí sa štruktúra fenylizotiokyanátu, a podľa krokov popísaných nižšie sa zobrazí rozloženie náboja na povrchu molekuly, ktorý je prístupný rozpúšťadlu (SAS – *Solvent Accessible Surface*).

Popup menu – SAS – Solvent Accessible Surface mapped by MEP from charges

Zobrazí sa dialógové okno **Box & Grid & Solvent radius**.

OK

Vygeneruje sa SAS v okne modulu, pričom v stavovom riadku označenom **Grid** sa zobrazí farebná škála pre rozlíšenie nábojovej hustoty. Hraničné hodnoty sa nastavia tak, aby MEP na SAS molekuly bol farebne odlíšený. Počiatočné hodnoty sa nastavia na hodnoty +1 pre červenú farbu a -1 pre farbu modrú, keďže parciálny náboj na molekule tieto hodnoty neprekročí. Následne sa tieto hodnoty zmenšujú, pokiaľ sa nedosiahne prijateľné rozlíšenie náboja na povrchu molekuly.

Pokiaľ nie je možné dosiahnuť dobré rozlíšenie MEP pre NCS skupinu, je potrebné zmenšiť SAS molekuly. Postupuje sa nasledovne:

Popup menu – Surfaces – reset isovalue

Zobrazí sa dialógové okno **Calculation of isosurface from an orbital**.

Hodnota sa nastaví na 100 000 000.

OK

Vygeneruje sa nový SAS.

Pre zobrazenie SAS platí, čím menšia hodnota, tým menšie SAS. Pod pojmom menšia/väčšia sa rozumie násobok hodnoty 100 000 000. Následne sa zmenia hraničné hodnoty MEP farebnej škály tak, aby elektrostatický potenciál bol na SAS pokiaľ možno čo najviac farebne rozlíšený. Ako uložiť obrázok:

Popup menu – Screen Capture – Tif format – fenylitk.tif – Save

Zadanie C

Zápis molekulových orbitálov do výstupného súboru umožní príkaz *VECTORS*, ktorý vložíme do *input* súboru *fenylitk.mop*. HOMO a LUMO molekulové orbitály sa zobrazia podľa nasledujúcich inštrukcií.

Spustí sa modul **Display ORBITALS/DENSITY/VIBRATION** a postupuje sa následovne:

Popup menu – Orbitals – Read geometry and orbitals from a Mopac aux file – fenylitk.aux – Open

Zobrazí sa tabuľka z ktorej je možné vybrať príslušný molekulový orbitál (kliknutím). HOMO orbitál je obsadený orbitál (stĺpec Occ. = 1) s najvyššou hodnotou energie a LUMO je neobsadený orbitál (stĺpec Occ. = 0) s najnižšou hodnotou energie. V pravej časti tabuľky sú vypísané orbitálové koeficienty atómových orbitálov, ktorých kombináciou vznikol príslušný molekulový orbitál.

OK

Zobrazí sa dialógové okno **Calculation of grid for an orbital**.

OK

Zobrazí sa dialógové okno **Calculation of isosurface for an orbital**.

Hodnota sa nastaví na 0.05

OK

Vygeneruje sa molekulový orbitál, ktorý sa uloží ako obrázok.

Popup menu – Screen Capture – Tif format – fenylitk.tif – Save

CVIČENIE 5: Nitrácia fenolu

Zadanie:

A.) Pokúste sa predpovedať pomocou metódy PM7[11] hlavný produkt nitrácie fenolu na základe:

I.) Zlučovacieho tepla nitračných sigma komplexov NO_2^+–fenol. Zlučovacie tepla pre jednotlivé sigma komplexy zapíšte do tabuľky 1.

II.) Atómových orbitálových koeficientov HOMO molekulového orbitálu fenolu. Vizualizáciu HOMO molekulového orbitálu vložte do protokolu ako obrázok 1.

III.) Distribúcie náboja v molekule fenolu. Vizualizáciu rozloženia parciálnych nábojov v molekule fenolu vložte ako obrázok 2.

B.) Porovnajte predikčnú schopnosť prístupov *I*, *II*, *III* s dostupnými experimentálnymi údajmi. Použite databázu REAXYS, odcitujte literárny zdroj.

C.) Na základe energie HOMO molekulových orbitálov benzénu a fenolu určte aký účinok má HO substituent na benzénové jadro (deaktivačný / aktivačný).

Postup:

Na výpočet sa použil softvér MOPAC[3] a na vizualizáciu softvér GABEDIT[1].

Pre výpis a zobrazenie orbitálov sa použili kľúčové slová VECTORS a AUX .

Príloha k protokolu:

orto_komplex_H_bond.out; orto_komplex_noH_bond.out; meta_komplex.out, para_komplex.out; benzen.out; fenol.out.

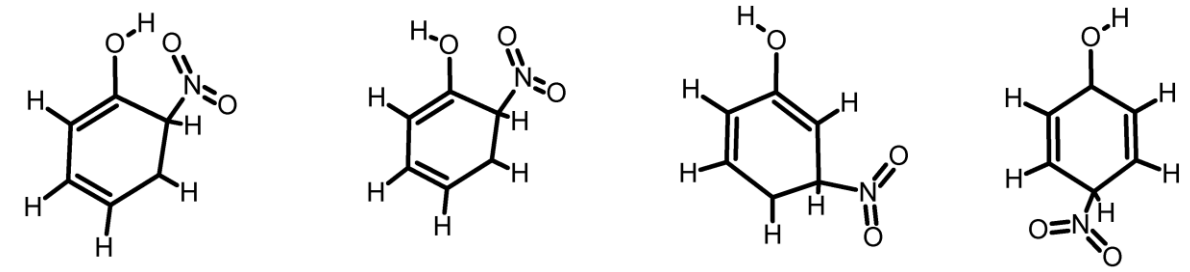
CIEĽ CVIČENIA 5

Schopnosť výpočtovej chémie na semiempirickej úrovni teórie predpovedať hlavný produkt nitrácie fenolu má poukázať na jej obmedzenia v závislosti od použitých prístupov popísaných v zadaní.

RIEŠENIE CVIČENIA 5

Zadanie A *I*.

Vstupné geometrie nitračných sigma komplexov sa vytvoria softvérom **ACD Labs** (Obrázok 9). Na editáciu molekúl sa použije modul **CHEMSKETCH**. Po „nakreslení“ sigma komplexu sa spustí **3D Optimization**, a výsledná 3D štruktúra sa prekopíruje do modulu **3D Viewer** pomocou **COPY TO 3D** v príkazovom riadku okna.



orto sigma komplex s vodíkovou väzbou medzi OH a NO_2 | *orto* sigma komplex bez vodíkovej väzby medzi OH a NO_2 | *meta* sigma komplex | *para* sigma komplex

Obrázok 9. Štruktúry nitračných sigma komplexov.

Následne sa uloží geometria sigma komplexu ako súbor *názov_súboru.mop* v pracovnom adresári. Tento súbor už obsahuje optimalizačné príznaky o hodnote +1. Do súboru *názov_súboru.mop* sa zadá nový príkaz *CHARGE=1*. Analogicky sa postupuje pre všetky sigma komplexy. Hodnota zlučovacieho tepla je zapísaná v archivačnom súbore *názov_súboru.arc*.

HEAT OF FORMATION = číselná hodnota KCAL/MOL

Zlučovacie teplá (heat of formation) sa zapíšu do tabuľky. Hlavný produkt nitrácie fenolu bude ten, ktorého nitračný sigma komplex má najnižšiu hodnotu zlučovacieho tepla, je najstabilnejší.

Zadanie A *II*.

Pre molekulu fenolu sa vytvorí *input* súbor *fenol.mop*. Pre výpis molekulových orbitálov sa použije príkaz *VECTORS*. Zobrazí sa HOMO orbitál postupom popísaným v cvičení 4. Z tabuľky, ktorá sa otvorí po načítaní *fenol.aux* súboru sa zistia hodnoty orbitálových koeficientov symetrie p_z pre atómy uhlíka v polohách orto, meta a para fenolového jadra. Predpokladá sa, že čím väčší p_z atómový orbitálový koeficient, tým väčšia preferencia pre elektrofilný atak NO_2^+ iónom. Úlohou zadania je určiť, čí takýto prístup je jednoznačný a použiteľný pri predikcii hlavného produktu nitrácie fenolu.

Zadanie A *III*.

Výstupný súbor *fenol.aux* z predchádzajúceho zadania AII sa použije na zobrazenie parciálnych nábojov postupom popísaným v cvičení 4. Predikcia hlavného produktu nitrácie fenolu spočíva v distribúcii náboja lokalizovanom na atómoch uhlíka v polohách *orto*, *meta*, *para* aromatického jadra. Čím zápornejšia hodnota náboja, tým väčšia pravdepodobnosť pre nitráciu v danej polohe. Opäť, úlohou zadania je určiť, čí takýto prístup je jednoznačný pri predikcii hlavného produktu nitrácie fenolu.

Zadanie C

Pre molekulu benzénu sa vytvorí *input* súbor *benzen.mop*. Pre výpis molekulových orbitálov sa použije príkaz *VECTORS*. Spustí sa kvantovochemický výpočet a porovnajú sa hodnoty energie HOMO orbitálov benzénu a fenolu, ktoré sú zapísane v súboroch *benzen.arc* a *fenol.arc*.

HOMO LUMO ENERGIES (EV) = HOMO čis. hodnota LUMO čis. hodnota

Molekula s vyššou energiou HOMO orbitálu by mala byť reaktívnejšia v S_E reakciách.

CVIČENIE 6: Deriváty benzénu – Distribúcia náboja

Zadanie:

A.) Metódou PM7[11] v rámci programu MOPAC[3] vypočítajte distribúciu náboja pre:

Fluórbenzén

Nitrobenzén

Fenol

Hodnoty parciálnych nábojov lokalizovaných na atómoch uhlíka v polohách *orto* – *meta* – *para* fenylového jadra zapíšte do tabuľky 1.

B.) Na základe protónových NMR spektier zhodnoťte reálnosť vypočítaného rozloženia náboja zo zadania A. NMR spektrá sú uložene v adresári HNMR.

C.) Uskutočnite vibračnú analýzu nitrobenzénu na semiempirickej úrovni teórie metódou PM7. Zhodnoťte presnosť metódy PM7 porovnaním hodnôt vypočítaných vibračných frekvencií a experimentálne stanovených hodnôt dvoch vibrácií s najvyššou intenzitou. Infračervené spektrum nitrobenzénu je uložene v adresári HNMR. Hodnoty týchto posunov zapíšte do tabuľky 2.

Postup :

Na výpočet sa použil softvér MOPAC[3] a na vizualizáciu softvér GABEDIT[2].
Pre vibračnú analýzu sa použili príkazy *FORCE* a *PRECISE*

Tabuľka 1

Príloha k protokolu:

fluorbenzen.out; nitrobenzen.out; nirobenzen.vib.out; fenol.out

CIEĽ CVIČENIA 6

Porovnanie teoretických hodnôt s experimentálnymi údajmi má poukázať na limity semiempirickej metódy PM7[11].

RIEŠENIE CVIČENIA 6

Zadanie A

Modulom **Chemskech / 3D Viewer – ACD Labs** sa vytvorí *input* súbor *fluorbenzen.mop* postupom popísaným v cvičení 5. Hodnoty parciálnych nábojov lokalizovaných na atómoch uhlíka v polohách *orto*, *meta a para* aromatického jadra sú zapísané v súbore *názov_súboru.out*, alebo sa dajú zobraziť programom **GABEDIT**, modul **DRAW GEOMETRY**.

Popup menu – Labels – Charges

Hodnoty parciálnych nábojov sa zapíšu do tabuľky 1. Analogicky sa postupuje pre molekulu nitrobenzénu a fenolu.

Zadanie B

NMR posuny signálov protónov v polohách *orto*, *meta*, *para* aromatického jadra fluórbenzénu, nitrobenzénu a fenolu sa zistia z NMR spektier uložených ako pdf súbory v adresári HNMR. Ak je poradie parciálnych nábojov lokalizovaných na atómoch uhlíka v polohách *orto – meta – para* aromatického jadra nasledovné

$$\textbf{Parcial.Charge}_{orto} < \textbf{Parcial.Charge}_{meta} < \textbf{Parcial.Charge}_{para}$$

a zároveň je poradie posunov (ppm) signálov protónov viazaných na atómy uhlíka v polohách *orto – meta – para* aromatického jadra

$$\textbf{Shift.Proton}_{orto} < \textbf{Shift.Proton}_{meta} < \textbf{Shift.Proton}_{para}$$

potom semiempirická metóda PM7 vypočítala distribúciu náboja v polohách *orto – meta – para* aromatického jadra benzénových derivátov <u>SPRÁVNE</u>.

Zadanie C

Vibračná analýza sa uskutoční na optimalizovanej geometrii nitrobenzénu, ktorá je zapísaná v súbore *nitrobenzen.arc*, zadanie A. Vytvorí sa *input* súbor *nitrobenzen.vib.mop* do ktorého sa vloží geometria zo súboru *nitrobenzen.arc* s príkazmi *LET PRECISE FORCE AUX*.

Pomocou programu **GABEDIT** a modulu **Display ORBITALS/DENSITY/VIBRATION** sa zobrazia vypočítané vibrácie.

Popup menu – Animation – Vibration

Zobrazí sa tabuľka **Vibration** a následne sa otvorí súbor *nitrobenzen.vib.aux*.

File – Read – Read a Mopac aux file – nitrobenzen.vib.aux – Open

Zobrazí sa molekula nitrobenzénu a zároveň aj tabuľka vibrácii. Ak chceme spustiť animáciu vibrácie, je potrebné príslušnú vibráciu vybrať (kliknúť na ňu).

Play

Pomocou **Tools** v tabuľke **Vibration** je možné vytvoriť IČ spektrum na základe vibračnej analýzy študovanej molekuly.

Draw IR spectrum

Z vytvoreného IČ spektra sa zistí vibračná frekvencia dvoch vibračných pásov s najvyššou intenzitou. Ich hodnoty sa zapíšu do tabuľky 2 a porovnajú sa s experimentálnymi hodnotami z IČ spektra nitrobenzénu uloženom ako pdf súbor v adresári HNMR.

CVIČENIE 7: Markovnikovovo pravidlo

Zadanie:

Použite metódu PM7[11] v rámci programu MOPAC[3] na predikciu hlavného produktu:

A.) Elektrofilnej adície brómovodíka na propén

B.) Radikálovej adície brómovodíka na propén

Predikciu urobte na základe zlučovacieho tepla intermediátov adície brómovodíka na propén. Hodnoty zlučovacie tepla zapíšte do tabuľky 1.

Zobrazte distribúciu náboja na molekule intermediátov vo forme parciálnych nábojov a vložte do protokolu ako obrázok 1, 2, 3 a 4.

Porovnajte závery metódy PM7 s experimentálnymi poznatkami.

Postup :

Na výpočet sa použil softvér MOPAC[3] a na vizualizáciu softvér GABEDIT[2].

Tabuľka 1., Obrázok 1, 2, 3, 4.

CIEĽ CVIČENIA 7

Predmetom cvičenia je získanie zručností pri editácii štruktúr organických katiónov a radikálov, ako aj štúdium reakčných intermediátov pomocou kvantovochemických metód. Porovnanie poznatkov z organickej chémie so závermi kvantovochemickým výpočtov sú ďalším cieľom daného cvičenia.

RIEŠENIE CVIČENIA 7

Zadanie A & B:

Programom **ACD Labs** – **Chemsketch** / **3D Viewer** sa vytvoria *input* súbory pre reakčné intermediáty adície brómovodíka na propén. Pre intermediáty elektrofilnej adície sa do príkazového riadku *input* súboru pridá príkaz *CHARGE=1*, keďže intermediáty elektrofilnej adície sú katióny. Pre intermediáty radikálovej adície sa použije príkaz *CHARGE=0* a systém sa bude riešiť ako radikál. Hodnoty zlučovacích tepiel pre intermediáty sú zaznamenané v súboroch s koncovkou *arc*. Na zobrazenie parciálnych nábojov sa použije postup popísaný v cvičení 4. Na základe zlučovacích tepiel reakčných intermediátov adície brómovodíka na propén sa určí hlavný produkt adície. Najstabilnejší intermediát má najnižšiu hodnotu zlučovacieho tepla. Závery štúdie sa porovnajú s Markovnikovovým pravidlom.

CVIČENIE 8: Pericyklické reakcie – Interakcie HOMO / LUMO orbitálov

Zadanie:

Metódou PM7[11] v rámci programu MOPAC[3] predpovedzte regioselektivitu cykloadičnej reakcie 2–metoxybuta–1,3–diénu s akrylonitrilom.

A.) Na základe energií molekulových orbitálov určte, či sa jedná o interakciu HOMO diénu a LUMO dienofilu, alebo LUMO diénu a HOMO dienofilu. Energie hraničných orbitálov zapíšte do tabuľky 1.

B.) Predpovedzte regioselektivitu cykloadície na základe atómových orbitálových koeficientov interagujúcich HOMO – LUMO orbitálov. Hodnoty atómových orbitálových koeficientov atómov uhlíka, ktoré sú súčasťou vznikajúcich sigma väzieb, zapíšte do tabuľky 2.

C.) Zobrazené HOMO a LUMO molekulové orbitály reaktantov vložte do protokolu ako obrázok 1 až 4.

D.) Zhodnoťte schopnosť metódy PM7 predpovedať regioselektivitu popísanej cykloadičnej reakcie. Použite databázu REAXYS.

E.) Vypracujte zadania A, B, C pre reaktanty 2–kyanobuta–1,3–dién a metoxyetén. Energie hraničných orbitálov zapíšte do tabuľky 3. Hodnoty atómových orbitálových koeficientov atómov uhlíka, ktoré sú súčasťou vznikajúcich sigma väzieb, zapíšte do tabuľky 4. Zobrazené HOMO, LUMO orbitály vložte do protokolu ako obrázok 5 až 8.

Postup:

Na výpočet sa použil softvér MOPAC[3] a na vizualizáciu softvér GABEDIT[2].

Tabuľka 1, 2, 3, 4
Obrázok 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8

Príloha k protokolu:

2_metoxybuta_1.3_dien.out; akrylonitril.out; 2_kyanobuta_1.3_dien.out; metoxyeten.out

CIEĽ CVIČENIA 8

Štúdium interakcií hraničných molekulových orbitálov v priebehu cykloadičnej reakcie je ďalšou praktickou aplikáciou kvantovochemických metód. Zámerom cvičenia je určiť preferovanú dvojicu interagujúcich molekulových orbitálov, HOMO diénu – LUMO dienofilu, alebo LUMO diénu – HOMO dienofilu. Ďalšou úlohou je na základe atómových orbitálových koeficientov predpovedať regioselektivitu Diels–Alderovej reakcie. Cvičenie má poukázať na vplyv substituentov na priebeh interakcie hraničných molekulových orbitálov.

RIEŠENIE CVIČENIA 8

Zadanie A

Pomocou programu **ACD Labs** – **Chemsketch** / **3D Viewer** sa vytvoria *input* súbory pre príslušné diény a diénofily. Použijú sa *PRÍKAZY* na optimalizáciu molekuly a výpis orbitálov. Hodnoty energií (eV) hraničných orbitálov diénu a diénofilu zo súborov *názov_súboru.arc* sa zapíšu do príslušnej tabuľky. Porovnajú sa rozdiely hodnôt energií vzájomne interagujúcich hraničných orbitálov príslušnej dvojice reaktantov.

Ak platí pre rozdiel hodnôt energií hraničných orbitálov

$$\mathbf{HOMO_{dien}(eV) - LUMO_{dienofil}(eV) < LUMO_{dien}(eV) - HOMO_{dienofil}(eV)}$$

potom je vyššia pravdepodobnosť interakcie **HOMO dienu** a **LUMO dienofilu**.

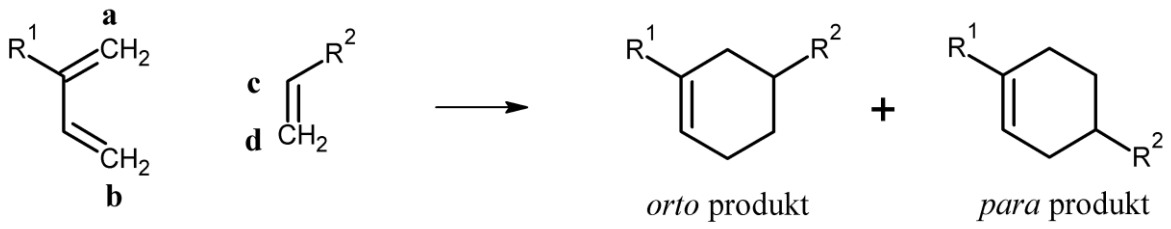
Ak platí pre rozdiel hodnôt energií hraničných orbitálov

$$\mathbf{HOMO_{dien}(eV) - LUMO_{dienofil}(eV) > LUMO_{dien}(eV) - HOMO_{dienofil}(eV)}$$

potom je vyššia pravdepodobnosť interakcie **HOMO dienofilu** a **LUMO diénu**.

Zadanie B

Pre atómy uhlíka, ktoré v priebehu reakcie tvoria novú sigma väzbu, sa zistia atómové orbitálové koeficienty symetrie p_z interagujúcich molekulových orbitálov. Postupuje sa analogicky ako v cvičení 4. Predpokladaný hlavný produkt sa určí podľa nasledujúceho výpočtu, kde premenné **a**, **b**, **c**, **d** sú absolutné hodnoty atómových orbitálových koeficientov p_z symetrie hraničných molekulových orbitálov reaktantov (Obrázok 10). Ktorá dvojica hraničných molekulových orbitálov spolu reaguje sa zistilo v zadaní A.



Obrázok 10. Definícia atómových orbitálových koeficientov pre molekulu diénu a dienofilu.

Ak platí $(\mathbf{a}*\mathbf{c} + \mathbf{b}*\mathbf{d})^2 > (\mathbf{a}*\mathbf{d} + \mathbf{b}*\mathbf{c})^2$ potom hlavný produkt bude *orto* izomér.

Ak platí $(\mathbf{a}*\mathbf{c} + \mathbf{b}*\mathbf{d})^2 < (\mathbf{a}*\mathbf{d} + \mathbf{b}*\mathbf{c})^2$ potom hlavný produkt bude *para* izomér.

CVIČENIE 9: Lokalizácia tranzitného stavu: S_N^2 mechanizmus

Zadanie:

Lokalizujte geometriu tranzitného stavu bimolekulovej substitučnej nukleofilnej reakcie bromidového aniónu a chlórmetánu na semiempirickej úrovni teórie metódou PM7[11] v rámci programu MOPAC[3].

A.) Metódou reakčnej koordináty lokalizujte geometriu tranzitného stavu S_N^2 reakcie.

B.) Optimalizujte geometriu tranzitného stavu S_N^2 reakcie.

C.) Potvrďte pravosť geometrie tranzitného stavu S_N^2 reakcie pomocou vibračnej analýzy.

D.) Potvrďte pravosť geometrie tranzitného stavu S_N^2 reakcie metódou IRC.

E.) Geometriu tranzitného stavu S_N^2 reakcie vložte do protokolu ako obrázok 1.

F.) Energiu reaktantov, produktov (z IRC) a aktivačnú energiu priamej a spätnej reakcie zapíšte do tabuľky 1.

G.) Zhodnoťte schopnosť metódy PM7 predpovedať kinetiku študovanej S_N^2 reakcie.

H.) HOMO a LUMO orbitály tranzitného stavu S_N^2 reakcie vložte do protokolu ako obrázok 2 a 3.

Postup:

Na výpočet sa použil softvér MOPAC[13] a na vizualizáciu softvér GABEDIT[2].

Tabuľka 1
Obrázok 1, 2, 3.

CIEĽ CVIČENIA 9

V priebehu cvičenia sa detailne vysvetlí metóda reakčnej koordináty pri lokalizácii štruktúry tranzitného stavu S_N^2 *reakcie. Vibračná analýza a IRC metóda poskytnú dôkaz o „pravosti" geometrie tranzitného stavu* S_N^2 *reakcie. Štúdium profilu reakčnej koordináty* S_N^2 *reakcie má poukázať na vplyv rozpúšťadla na kinetiku danej reakcie.*

RIEŠENIE CVIČENIA 9

Lokalizácia štruktúry tranzitného stavu patrí k najviac komplikovaným úlohám v praktickom využití výpočtovej chémie, mnohokrát si vyžaduje prístup pokus – omyl. Keďže detailný popis všetkých krokov spojených s lokalizáciou štruktúry tranzitného stavu je len ťažko objasniteľný bez komentára vyučujúceho, študent bude pri vypracovaní cvičenia postupovať krok po kroku v úzkej spolupráci s vyučujúcim.

Zadanie A

Pomocou programu **ACD Labs** – **Chemsketch** / **3D Viewer** sa vytvorí *input* súbor *názov_súboru.mop* s molekulou chlórmetánu a atómom brómu (Príklad 7). V *input* súbore sa pre výpočet reakčnej koordináty vytvorí **potrebná konektivita** medzi atómom brómu a atómom uhlíka chlórmetánu (Príklad 7).

let ddmin=0 gnorm=0.1 aux vectors **point**=30 **step**= -0.05 precise charge= -1

C	0.0000	0	0.0000	0	0.0000	0	0	0	0
H	1.0922	1	0.0000	0	0.0000	0	1	0	0
H	1.0923	1	110.6823	1	0.0000	0	1	2	0
H	1.0923	1	110.6764	1	123.0742	1	1	2	3
CL	1.7687	1	108.2245	1	-118.4555	1	1	2	3
BR	**3.5000**	**-1**	71.7755	1	61.5446	1	**1**	**2**	**3**

Príklad 7. Input súbor pre lokalizáciu štruktúry tranzitného stavu metódou reakčnej koordináty.

Zadajú sa príkazy *POINT*=30 , *STEP*= -0,05 a zároveň sa zmení optimalizačný príznak pre väzbu bróm–uhlík z hodnoty **1** na hodnotu **-1**. Takto sa nastaví výpočet reakčnej koordináty, v priebehu ktorého sa väzba bróm–uhlík zmenší 30–krát (**point**=30) o 0,05 Ångströmov (**step**= -0,05).

Po ukončení výpočtu reakčnej koordináty sa v archivačnom súbore *názov_súboru.arc* určí dvojica dĺžka_väzby – zlučovacie_teplo s najvyššou hodnotou zlučovacieho tepla. Následne sa pre túto dvojicu hodnôt v *output* súbore *názov_súboru.out* nájde príslušná geometria. Táto sa použije ako vstupná geometria pre optimalizáciu, *input* súbor *názov_súboru.ts.mop*.

Zadanie B

Optimalizuje sa geometria tranzitného stavu, ktorá bola lokalizovaná metódou reakčnej koordináty, súbor *názov_súboru.ts.mop*. Použije sa príkaz *TS*.

Zadanie C

Optimalizovaná geometria zo súboru *názov_súboru.ts.arc* sa použije pre výpočet vibračnej analýzy. Vytvorí sa *input* súbor *názov_súboru.ts.vib.mop*. Pre výpočet vibračnej analýzy sa použije príkaz *FORCE* a *PRECISE*. Dôkazom pravosti tranzitného stavu S_N^2 reakcie je prítomnosť **jednej zápornej vibrácie** v súbore *názov_súboru.ts.vib.out* (Príklad 8).

VIBRATION 1 1A1	**ATOM PAIR**	**ENERGY CONTRIBUTION**	**RADIAL**	
FREQ. -413.02	**C 1 -- Cl 5**	**-22.4% (-95.1%)**	**100.0%**	
T-DIPOLE 13.1130	C 1 -- Br 6	-20.7% (-91.5%)	100.0%	
TRAVEL 0.1064	C 1 -- H 2	-19.0% (-87.6%)	0.1%	
RED. MASS 9.8913	C 1 -- H 4	-19.0% (-87.6%)	0.1%	
EFF. MASS 14.4150	C 1 -- H 3	-19.0% (-87.6%)	0.1%	

Príklad 8. Výpis z output súboru *názov_súboru.ts.vib.out*.

Animácia zápornej vibrácie je možná programom **GABEDIT** v rámci modulu **Display ORBITALS/DENSITY/VIBRATION** postupom popísaným v cvičení 6.

Zadanie D

Geometria tranzitného stavu zo súboru *názov_súboru.ts.arc* sa použije na IRC výpočet. Vytvorí sa *input* súbor *názov_súboru.ts.irc.mop*. Použijú sa príkazy *IRC*=1*, *LARGE*, *PRECISE*. Reakčná koordináta vypočítaná metódou IRC sa zobrazí pomocou programu **GABEDIT** modul **DRAW GEOMETRY**.

Popup menu – Read – Mopac – Geometrie from a Mopac IRC output file – názov_súboru.ts.irc.out – Open

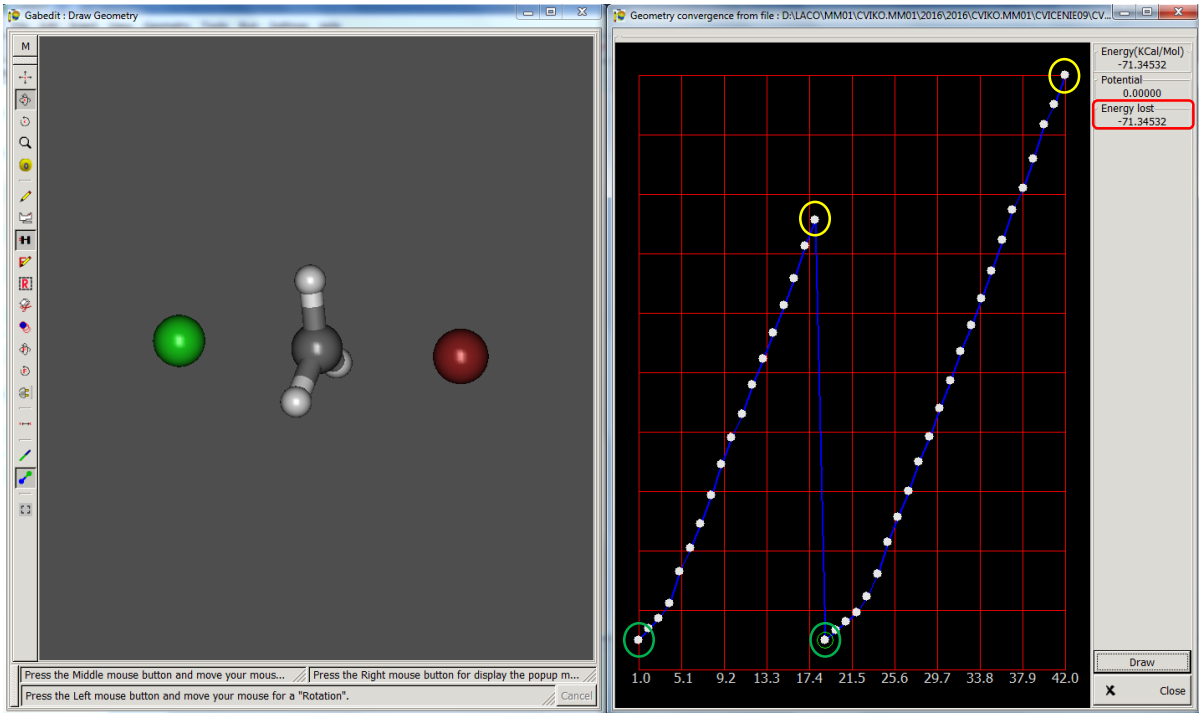
V hlavnom okne modulu sa zobrazí geometria a vo vedľajšom okne *Geometry convergence from file* profil reakčnej koordináty tvorený jednotlivými bodmi o príslušnej energii (Obrázok 11). Kliknutím na bod sa v hlavnom okne zobrazí štruktúra a vo vedľajšom okne energia označená ako **Energy Lost**. Energie reaktantov / produktov sú body s najnižšou hodnotou (žlté značky) a energia tranzitného stavu je bod s najvyššou hodnotou (zelené značky). Animácia priebehu S_N^2 reakcie je možná pomocou modulu **Orbital/Density/Vibration**.

Popup menu – Animation – several geometries (Convergence/IRC)

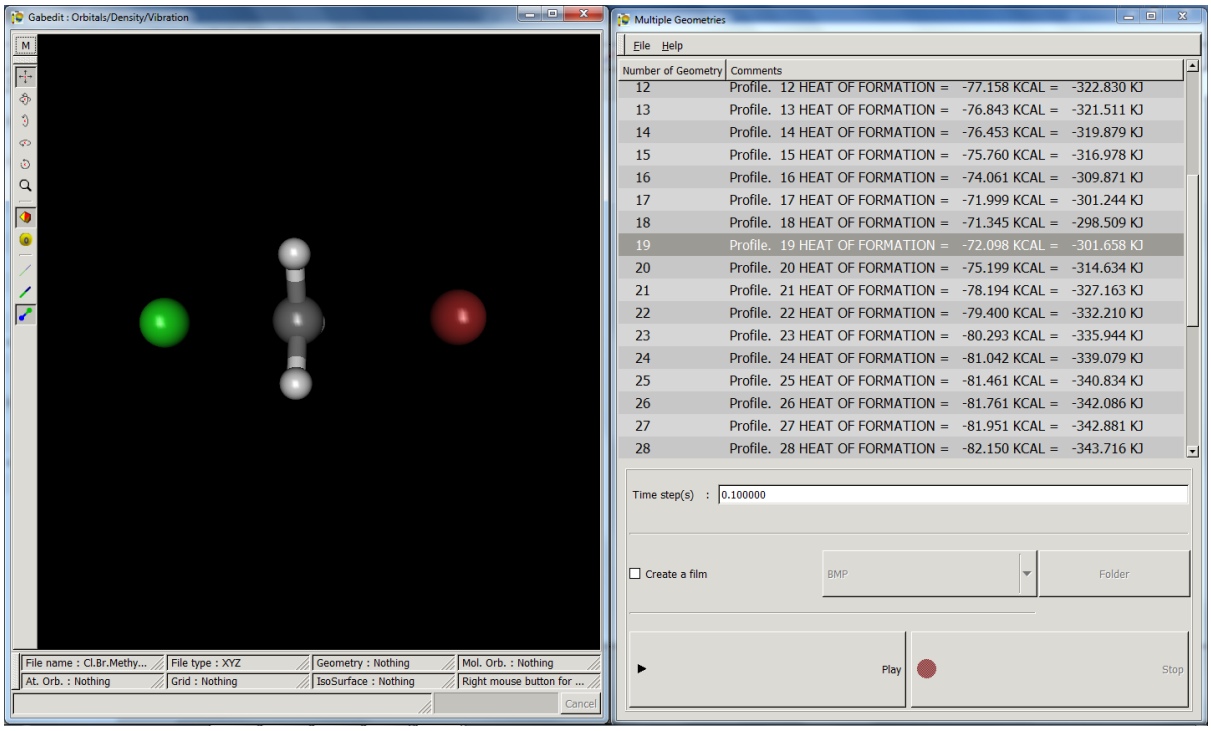
Zobrazí sa tabuľka *Multiple Geometries* a vyberie sa možnosť

File – Read – Read a xyz file – názov_súboru.ts.irc.xyz – Open

Zobrazí sa tabuľka s energiami a v hlavnom okne modulu aj príslušná geometria. Kliknutím na **PLAY** sa spustí animácia priebehu reakcie (Obrázok 12).



Obrázok 11. Reakčná koordináta študovanej S_N^2 reakcie. Žlté značky sú energie reaktantov / produktov a zelené značky energia tranzitného stavu S_N^2 reakcie.



Obrázok 12. Animácia priebehu S_N^2 reakcie.

CVIČENIE 10: Lokalizácia tranzitného stavu: Ad–E mechanizmus

Zadanie:

Lokalizácia geometrie tranzitných stavov hydrolýzy metylacetátu (MA) mechanizmom adično–eliminačným na semiempirickej úrovni teórie metódou PM7[11] v rámci programu MOPAC[3].

A.) Metódou reakčnej koordináty lokalizujte geometriu tranzitného stavu adície molekuly vody na molekulu MA.

B.) Optimalizujte lokalizovanú geometriu tranzitného stavu adície molekuly vody na molekulu MA.

C.) Dokážte pravosť geometrie tranzitného stavu zo zadania B pomocou vibračnej analýzy.

D.) Dokážte pravosť geometrie tranzitného stavu zo zadania B metódou IRC.

E.) Geometriu tranzitného stavu zo zadania B vložte do protokolu ako obrázok 1.

F.) Energiu reaktantov, produktov (z IRC) a aktivačnú energiu adície molekuly vody na molekulu MA zapíšte do tabuľky 1.

G.) Metódou saddle lokalizujte štruktúru tranzitného stavu eliminácie molekuly metanolu z produktu adície vody na molekulu MA.

H.) Optimalizujte lokalizovanú geometriu tranzitného stavu zo zadania G.

I.) Dokážte pravosť geometrie tranzitného stavu zo zadania G pomocou vibračnej analýzy.

J.) Dokážte pravosť geometrie tranzitného stavu zo zadania G metódou IRC.

K.) Geometriu tranzitného stavu zo zadania G vložte do protokolu ako obrázok 2.

L.) Energiu reaktantov, produktov (z IRC) a aktivačnú energiu eliminácie molekuly metanolu z produktu adície vody na molekulu MA zapíšte do tabuľky 1.

Postup:

Na výpočet sa použil softvér MOPAC[3] a na vizualizáciu softvér GABEDIT[2].

Tabuľka 1. Energetický profil reakčnej koordináty hydrolýzy MA.

Adícia vody				Eliminácia metanolu	
Energia (Kcal/Mol)				Energia (Kcal/Mol)	
Reaktanty	Tranzitný stav	Tetraéder		Tranzitný stav	Produkty
		Produkty	Reaktanty		
a		a	a		a
b		b	b		b
Aktivačná energia (Kcal/Mol)					
Adícia vody			Eliminácia metanolu		
a	-	a	a	-	a
b	-	b	b	-	b

[a]: energie metódou IRC
[b]: energie získané súčtom zlučovacieho tepla jednotlivých reakčných komponentov po ich optimalizácii

Adícia vody :
$(HOF_{Ester} + 2xHOF_{HOH}) = HOF_{Reaktanty}$
$(HOF_{Tetraeder} + HOF_{HOH}) = HOF_{Produkty}$

Eliminácia metanolu :
$(HOF_{Tetraeder} + HOF_{HOH}) = HOF_{Reaktanty}$
$(HOF_{Acetic.Acid} + HOF_{HOH} + HOF_{Metanol}) = HOF_{Produkty}$

Obrázok 1, 2.

CIEĽ CVIČENIA 10

Teoretické štúdium hydrolýzy metylacetátu mechanizmom Ad_NE má za cieľ rozvoj zručnosti pri lokalizácii geometrie tranzitných stavov metódou reakčnej koordináty a metódou saddle.

RIEŠENIE CVIČENIA 10

Zadanie A

Lokalizácia štruktúry tranzitného stavu adície vody na MA

Geometria tranzitného stavu sa lokalizuje metódou reakčnej koordináty vychádzajúc z produktu adície vody na MA. Postupnými krokmi sa predĺžuje väzba uhlík–OH, ktorá vznikla adíciou vody na karbonylový uhlík MA. Vplyv rozpúšťadla bude imitovať extra molekula vody, ktorá bude súčasťou štruktúry tranzitného stavu. Úlohou tejto extra molekuly vody je „sprostredkovať“ transfer protónu. Takto získame šesťčlánkový tranzitný stav, ktorý má nižšiu aktivačnú energiu.

Programom **ACD Labs** – **Chemsketch** / **3D Viewer** sa vytvorí *input* súbor *temp1.mop* pre optimalizáciu štruktúry produktu adície molekuly vody na MA. Optimalizovaná štruktúra produktu sa uloží ako *input* súbor *názov_súboru.elim.mop* a metódou reakčnej koordináty sa lokalizuje štruktúra tranzitného stavu. Postupuje sa analogicky ako v cvičení 9.

Zadanie B

Optimalizácia tranzitného stavu adície vody na MA

Lokalizovaná štruktúra tranzitného stavu zo zadania A sa použije ako vstupná geometria pre optimalizáciu. Vytvorí sa *input* súbor *názov_súboru.elim.ts.mop* do ktorého sa vloží lokalizovaná geometria z *output* súboru *názov_súboru.elim.out.* Postupuje sa analogicky ako v cvičení 9.

Zadanie C

Vibračná analýza štruktúry tranzitného stavu adície vody na MA.

Geometria z *output* súboru *názov_súboru.elim.ts.arc* sa použije pre vibračnú analýzu. Vytvorí sa súbor *názov_súboru.elim.ts.vib.mop* a postupuje sa analogicky ako v cvičení 9.

Zadanie D

Výpočet reakčnej koordináty metódou vnútornej reakčnej koordináty (IRC).

Geometriu z *output* súboru *názov_súboru.elim.ts.arc* použijeme pre IRC výpočet. Vytvorí sa *input* súbor *názov_súboru.elim.ts.irc.mop* a postupuje sa analogicky ako v cvičení 9.

Zadanie E

Popup menu – Screen Capture – Tif format – názov_súboru.tif – Save

Zadanie F

Energiu (zlučovacie teplo) reaktantov a produktov zistíme postupom popísaným v cvičení číslo 9, zadanie D. Energia (zlučovacie teplo) tranzitného stavu je zapísaná v *output* súbore *názov_súboru.elim.ts.arc*

Zadanie G

Metóda **SADDLE** – lokalizácia vstupnej geometrie

Princíp metódy **SADDLE** je postupné „zjednocovanie“ geometrie reaktantov a produktov. Výsledok je lokalizovaná štruktúra tranzitného stavu, ktorá je veľmi blízko pravej geometrie. Podmienkou je, aby atómy v štruktúrach reaktantov a produktov mali rovnaké poradie (číslovanie) v *input* súbore (Príklad 9, Obrázok 13).

Programom **ACD Labs** – **3D Viewer** sa otvorí súbor *názov_súboru.elim.mop* (zadanie A). Štruktúra produktu adície molekuly vody na molekulu MA sa prekopíruje do modulu **Chemsketch**. Tam sa predĺži väzba CH_3O–CO a upraví sa poloha protónov tak, aby sa získala geometria molekuly metanolu, kyseliny octovej a vody v blízkom kontakte. Tieto štruktúry sa prekopírujú do **3D Viewer** a uložia sa ako *input* súbor *temp2.mop*. Tento súbor sa použije na optimalizáciu geometrie metanolu, kyseliny octovej a vody v blízkom kontakte.

Vytvorí sa *input* súbor, ktorý pozostáva z geometrií **reaktantu** a *produktov,* a uloží sa ako *saddle.Methanol.elimn.mop* (Príklad 9). **Reaktant** je geometria produktu adície vody na MA a *produkty* sú spoločná geometria metanolu, kyseliny octovej a vody zo súboru *temp2.arc*. Použije sa príkaz *SADDLE* spolu s príkazom *PRECISE*.

Zadanie H

Optimalizácia tranzitného stavu eliminácie molekuly metanolu z tetraedrického intermediátu

Vytvorí sa *input* súbor *saddle.Methanol.elimn.ts.mop*, do ktorého sa vloží geometria zo súboru *saddle.Methanol.elimn.arc*. Použije sa príkaz *TS*.

Zadanie I

Vibračná analýza tranzitného stavu eliminácie molekuly metanolu z tetraedrického intermediátu

Geometria v súbore *saddle.Methanol.elimn.ts.arc* sa použije pre vibračnú analýzu. Vytvorí sa *input* súbor *saddle.Methanol.elimn.ts.vib.mop*. Výsledky vibračnej analýzy sa vyhodnotia podľa cvičenia 9, zadanie C.

saddle let precise aux

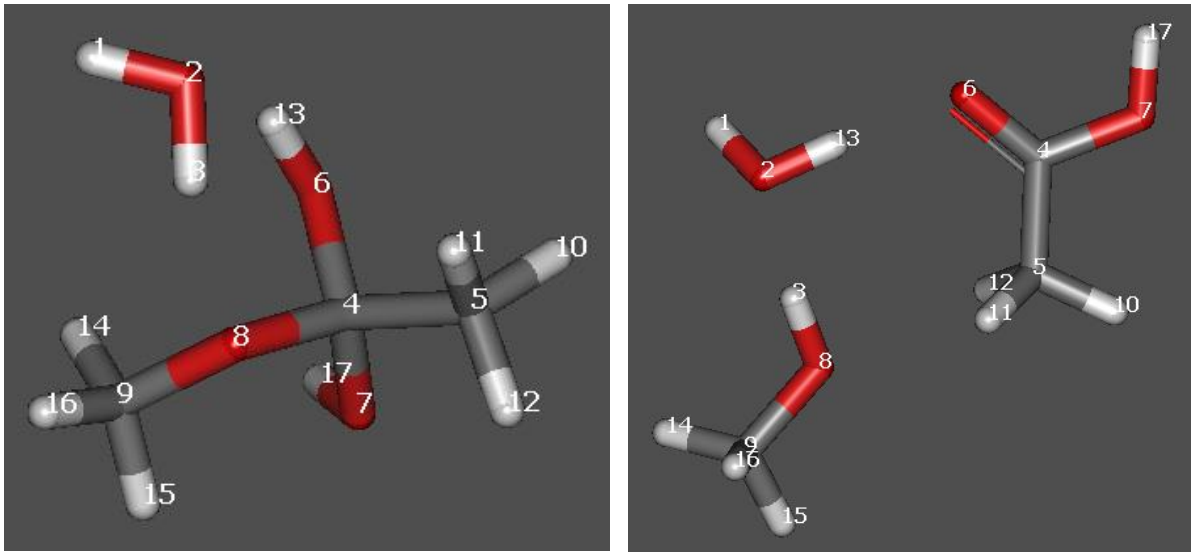
H	**-0.18435678 +1**	**0.16250447 +1**	**1.43625852 +1**
O	**0.51882834 +1**	**0.37242774 +1**	**0.82682720 +1**
H	**0.75559624 +1**	**2.01870687 +1**	**0.49089177 +1**
C	**3.56575265 +1**	**1.00319268 +1**	**2.28109514 +1**
C	**3.48240210 +1**	**2.31669341 +1**	**1.61330891 +1**
O	**2.76362530 +1**	**0.09320693 +1**	**2.27181296 +1**
O	**4.71298249 +1**	**0.86913512 +1**	**2.98552362 +1**
O	**0.97617335 +1**	**2.97404977 +1**	**0.34840240 +1**
C	**0.24079429 +1**	**3.50201317 +1**	**-0.73089157 +1**
H	**4.40513996 +1**	**2.91084422 +1**	**1.70206722 +1**
H	**3.24582882 +1**	**2.21430541 +1**	**0.53532374 +1**
H	**2.65279286 +1**	**2.92927675 +1**	**2.02194675 +1**
H	**1.34095258 +1**	**0.19293629 +1**	**1.31409100 +1**
H	**-0.83154411 +1**	**3.45780951 +1**	**-0.51420822 +1**
H	**0.57471181 +1**	**4.54361447 +1**	**-0.80487246 +1**
H	**0.47402784 +1**	**2.95585400 +1**	**-1.65095606 +1**
H	**4.80180194 +1**	**-0.00683494 +1**	**3.44173329 +1**

H	*0.38969019 +1*	*-0.71031086 +1*	*-0.40957957 +1*
O	*1.27577168 +1*	*-0.43027133 +1*	*-0.19827166 +1*
H	*1.31451388 +1*	*0.52236630 +1*	*-0.38776865 +1*
C	*2.25320385 +1*	*2.08847119 +1*	*1.34839069 +1*
C	*3.70316277 +1*	*2.00594779 +1*	*0.91640542 +1*
O	*1.80335553 +1*	*0.96058295 +1*	*2.04114754 +1*
O	*2.05957648 +1*	*3.17510199 +1*	*2.19148858 +1*
O	*1.48566809 +1*	*2.22604891 +1*	*0.15974653 +1*
C	*0.19726302 +1*	*2.78816609 +1*	*0.32216421 +1*
H	*4.32223974 +1*	*1.61852646 +1*	*1.73851859 +1*
H	*3.82841830 +1*	*1.34287451 +1*	*0.05009516 +1*
H	*4.08398462 +1*	*3.00033777 +1*	*0.64189122 +1*
H	*1.62204955 +1*	*0.19505136 +1*	*1.43543684 +1*
H	*-0.39467225 +1*	*2.20470358 +1*	*1.03356576 +1*
H	*0.28753959 +1*	*3.83111628 +1*	*0.65176326 +1*
H	*-0.23162684 +1*	*2.74714856 +1*	*-0.68616247 +1*
H	*1.45652017 +1*	*2.95150556 +1*	*2.93800686 +1*

Príklad 9. Input súbor *saddle.Methanol.elimn.mop* pre lokalizáciu štruktúry tranzitného stavu.

Zadanie J

Geometria v súbore *saddle.Methanol.elimn.ts.arc* sa použije pre výpočet vnútornej reakčnej koordináty. Vytvorí sa *input* súbor *saddle.Methanol.elimn.ts.irc.mop*. Výsledky IRC výpočtu sa vyhodnotia podľa cvičenia číslo 9, zadania D.



Obrázok 13. Číslovanie atómov v štruktúre reaktantu / produktov v input súbore (Príklad 9) pre lokalizáciu tranzitného stavu metódou saddle.

5. Zoznam vybraných kľúčových slov programu MOPAC2016

V nasledujúcom zozname sú popísané kľúčové slová programu *MOPAC2016*, ktoré pre začiatočníka v oblasti výpočtovej chémie môžu byť nápomocné pre rozvoj potrebných programových a odborných zručností. Popis jednotlivých kľúčových slov, pri dodržaní odbornej terminológie, je viac–menej voľný preklad obsahu webovej stránky http://openmopac.net/manual/allkeys.html.

Pre zvládnutie práce s programom *MOPAC2016* na profesionálnej úrovni je žiaduce preštudovať celý obsah webových stránok http://openmopac.net/ a http://openmopac.net/manual/.

V popise sa nachádzajú synonymá: kľúčové slovo = príkaz = funkcia.

ZNAK "**&**"
Znak "**&**" znamená „pridaj nasledujúci riadok do súboru kľúčových slov“. V input súbore programu MOPAC nasledujú po príkazovom riadku vždy dva popisné. Ak sa použije znak "**&**", potom program načíta aj tieto ako príkazové riadky. Ak sa znak "**&**" nachádza v prvom riadku, znamená to, že sa načíta aj druhý riadok kľúčových slov do celkového súboru kľúčových slov. Ak aj druhý riadok obsahuje znak "**&**", potom sa načíta aj tretí riadok kľúčových slov. Ak má prvý riadok iba znak "**&**" potom je tento riadok vynechaný a podobne ak má aj druhý riadok znak "**&**", potom sú oba riadky popisu vynechané.

Príklad ako použiť znak "**&**".

```
&
&
ALLVEC
H  0 +1 0 +1 0 +1
H  1 +1 0 +1 0 +1
```

Vynechá sa prvý a druhý riadok a spustí sa funkcia **ALLVEC**. Ak by sa znak "**&**" v prvých dvoch riadkoch nepoužil, kľúčové slovo **ALLVEC** by MOPAC nenačítal. Štandardne je prvý riadok v súbore vstupných údajov príkazovým riadkom a nasledujúce dva riadky sú iba popisne. Až použitie znaku "**&**" z nich urobí riadky príkazové.

```
LET GNORM=0.1 &
AUX &
ALLVEC
H  0 +1 0 +1 0 +1
H  1 +1 0 +1 0 +1
```

ZNAK "+"
Znak "+" znamená „čítaj ďalší riadok kľúčových slov“. Znak "+" v prvom riadku znamená, že sa načíta druhý riadok kľúčových slov. Ak aj druhý riadok obsahuje znak "+", potom sa načíta aj tretí riadok kľúčových slov. Bez ohľadu na to, či sa druhý a tretí riadok input súboru načíta ako celá množina kľúčových slov určených na riadenie výpočtu, ďalšie dva nasledujúce riadky input súboru sa štandardne načítajú ako popisné riadky.

Príklad ako použiť znak "+" .

```
LET GNORM=0.1 +
AUX +
ALLVEC


H  0 +1 0 +1 0 +1
H  1 +1 0 +1 0 +1
```

0SCF
Pri použití kľúčového slova **0SCF** sa údaje v input súbore načítajú a vypišu do output súborov bez vykonania výpočtu. Tento príkaz je užitočný ako kontrola vstupných údajov. Všetky chyby v input súbore sa zaznamenajú v output súbore <file>.out ako príslušné varovanie týkajúce sa daného problému s popisom možného riešenia. Druhé použitie je konverzia jedného formátu zápisu vstupnej geometrie do iného formátu, ktorý sa uloží vo výstupnom súbore <file>.arc. Bežne sa v rámci konverzie používajú len karteziánske súradnice a interné koordináty vo formáte MOPAC Z–matice. Avšak ak sa použijú dodatočné kľúčové slová, napr. **AIGOUT**, je možná konverzia aj na iné formáty zápisu geometrie.

1SCF
Ak užívateľ programu MOPAC chce na príslušnej geometrii detailne preskúmať priebeh a výsledok iba jedného cyklu SCF výpočtu, použije kľúčové slovo **1SCF**. Tento príkaz je možné použiť aj v spojení s príkazom **RESTART**. V takomto prípade sa opäť vykoná iba jeden SCF výpočet, ale na výstupnej geometrii predchádzajúceho výpočtu. Výsledky sa zapíšu do output súborov.
Použitie **1SCF** je užitočné aj pre edukatívne účely, získa sa tým lepšia prehľadnosť v output súbore <file>.out. MOPAC zvyčajne vykonáva mnoho SCF výpočtov, ktoré zaberú podstatnú časť výstupu, a aby sa minimalizoval výstup SCF výpočtu, použije sa **1SCF**.

ALLVEC
Pri zadaní príkazu **VECTORS** sa štandardne zapíšu do výstupného súboru <file>.out iba tie orbitály, ktoré sú v približnom rozsahu plus–mínus osem molekulových orbitálov vzdialené od hraničných orbitálov HOMO–LUMO. Ak užívateľ potrebuje úplný výpis molekulových orbitálov, použije namiesto príkazu **VECTORS** príkaz **ALLVEC**. Ak sa spolu s príkazom **ALLVEC** použije aj kľúčové slovo **AUX**, molekulové orbitály sa vypíšu aj do súboru <file>.aux

AUX
Použitím príkazu **AUX** sa výstupné údaje zapíšu do súboru s názvom <file>.aux. Súbory <file>.aux sú určené pre použitie v rámci grafického užívateľského rozhrania (GUI), hoci tieto súbory môžu byť konvertované pomocou jednoduchého pomocného programu Windows, Read_AUX, na tabuľku ASCII pre programy ako je EXCEL. Súbory <file>.aux sú podporované programom Avogadro, Gabedit a Molden. Do súboru <file>.aux sa zapisujú iba tie údaje, ktoré sa považujú za dôležité pre programy GUI. Dôsledkom toho je, že niektoré údaje chýbajú.

AM1
Zadaním kľúčového slova **AM1** sa na výpočet použije AM1 Hamiltonian.

BAR = n,nn
Vo výpočte **SADDLE** sa vzdialenosť medzi geometriami reaktantu/ov a produktu/ov neustále zmenšuje, pokiaľ nedôjde k lokalizácii štruktúry tranzitného stavu študovanej reakcie. **BAR** je pomer, zvyčajne o hodnote 0,01, ktorý predstavuje 1 percento vzdialenosti medzi štruktúrami. Táto hodnota predstavuje maximálnu redukciu vzdialenosti o 1 % na jeden krok. Alternatívne hodnoty, ktoré je možné zvážiť, sú **BAR** = 0,005 alebo **BAR** = 0,001, aj keď je možné použiť aj iné hodnoty. Ak čas výpočtu nie je hlavným faktorom, je možné použiť **BAR** = 0,001.

C.I. = n
Príkazom **C.I.** sa spustí výpočet konfiguračnej interakcie, kde **n** je počet molekulových orbitálov zahrnutých do výpočtu. Ak je definovaná hodnota **C.I.** = 2, tak do výpočtu sa zahrnie ako HOMO orbitál, tak LUMO orbitál. Pokiaľ príkaz **C.I.** má hodnotu 1 (**C.I.**=1) (pre systémy s nepárnym počtom elektrónov) pre výpočet sa použije iba HOMO orbitál.

BFGS
Pre veľké systémy pozostávajúce z viac ako 500 až 1000 atómov nie je vhodnou metódou optimalizácie vstupnej geometrie programovo predvolený **EF** algoritmus. Pre veľké systémy bol navrhnutý postup optimalizácie geometrie metódou Broyden–Fletcher–Goldfarb–Shanno, ktorú MOPAC použije po zadaním príkazu BFGS do príkazového riadku súboru vstupných dát[17–20]. Tento optimalizačný algoritmus je možné úspešne použiť pri optimalizácii štruktúr makromolekúl.

CAMP
V určitých prípadoch nastáva problém s konvergenciou príslušného SCF výpočtu, takže celkový výpočet vedie k predčasnému ukončeniu bez reálnych výsledkov. Použitím konvergenčnej rutiny označenej ako Camp–King je možné tento problém vyriešiť. Konvergenčná rutina Camp–King je veľmi robustná, ale na druhej strane aj veľmi náročná na CPU výkon.

CHECK
Ak po ukončení optimalizácie geometrie je vypočítane zlučovacie teplo ΔH_f veľmi veľké (nad 10 000 kcal / mol), tak je nanajvýš pravdepodobné, že vstupná geometria v input súbore je chybná. Ak je takáto úloha znovu spustená aj s príkazom **CHECK**, tak dôjde k systematickej kontrole interatómových vzdialenosti vstupnej geometrie. Ak sa vo vstupnej geometrii nachádzajú interatómové vzdialenosti menšie ako 0,9 nm, dôjde k výpisu chybového hlásenia v output súbore a zastaveniu výpočtu. V prípade ak vstupná geometria nie je chybná, spustí sa samotný výpočet podľa zadaných príkazov v input súbore.

CHARGE = n
Ak je študovaný systém ión (katión, alebo anión), náboj iónu musí byť presne definovaný príkazom **CHARGE** = n. Pre katióny **n** môže byť 1, 2, 3 atď ., a pre anióny -1, -2, -3 atď. Ak príkaz **CHARGE** nie je vo vstupnom súbore prítomný, program automaticky definuje študovaný systém ako nábojovo neutrálnu molekulu (**CHARGE** = 0). V prípade, ak definovaný náboj systému neodpovedá skutočnej hodnote (vychádzajúc zo štruktúry vstupnej geometrie), výpočet bude pokračovať, ale výsledok takéhoto výpočtu je nanajvýš otázny.

CHARGES
Ak je v input súbore prítomné kľúčové slovo **CHARGES**, všetky ionizované miesta v systéme (vo vstupnej geometrii) budú identifikované a vypísané v output súbore <file>.out. Následne softvér MOPAC ukončí priebeh. Takáto predbežná kontrola je užitočná pri príprave súboru vstupných dát v prípade komplikovaných organických systémoch, ako sú enzýmy a organokovové látky, kde aj skúsený užívateľ môže nesprávne určiť náboj.

Táto metóda identifikácie nabitých atómov v študovanom systéme je veľmi robustná a presná. Takže aj keď si je užívateľ celkom istí, že správne určil náboj systému, ale príkaz **CHARGES** indikuje chybu, je nutné skontrolovať systém pomocou výstupných informácii zapísaných v output súbore. V sto percentách prípadov, keď sa užívatelia sťažovali, že MOPAC nesprávne určil náboj systému, **CHARGES** zistil chyby v štruktúre input súboru. Spolu s príkazom **CHARGES** je potrebné zadať aj príkaz **1SCF**.

CIS
Pre výpočet konfiguračnej interakcie sa použije základný stav a všetky mikrostavy, ktoré sú výsledkom elektrónovej monoexcitácie.

CISD
Pre výpočet konfiguračnej interakcie sa použije základný stav a všetky mikrostavy, ktoré sú výsledkom elektrónovej monoexcitácie a biexcitácie.

CISDT
Pre výpočet konfiguračnej interakcie sa použije základný stav a všetky mikrostavy, ktoré sú výsledkom elektrónovej monoexcitácie, biexcitácie a triexitácie.

CYCLES = n
Príkaz **CYCLES** = **n** determinuje hodnotou **n** maximálny počet rôznych výpočtových cyklov v rámci programu MOPAC. Po **n** cykloch sa výpočet zastaví rovnakým spôsobom ako pri prekročení časového limitu (**T** = n,nn).
Cykly sú definované ako:
(A) cykly optimalizácie geometrie vo výpočte **EF**, **SIGMA**, **NLLSQ** alebo **BFGS** výpočte,
(B) kroky vo **FORCE** výpočte (vibračná analýza)
(C) body vypočítané v **IRC** alebo **DRC** výpočte.

Príkaz **CYCLES** je alternatíva ku kľúčovému slovu **T** = n,nn (CPU čas výpočtu).

DDMAX = n,nn
Maximálna hodnota trust radius počas optimalizácie geometrie metódou **EF** a **TS** je nastavená na **n**,**nn**. Najväčšia zmena geometrie v ktoromkoľvek cykle výpočtu je hodnota **DDMAX**. Pomocou tohto kľúčového slova je možné obmedziť rýchlosť zmeny geometrie. Ak hodnota **DDMAX** nie je definovaná, v **TS** metóde sa použije predvolená hodnota 0,3 a v **EF** metóde sa použije hodnota 0,5.

DDMIN = n,nn
Minimálna veľkosť trust radius počas optimalizácie geometrie metódou **EF** a **TS** je nastavená na hodnotu **n**,**nn**. Ak hodnota **DDMIN** nie je nastavené, použije sa predvolená hodnota 0,001. Ak je počiatočná geometria veľmi blízka optimalizovanej geometrii, je vhodne nastaviť hodnotu **DDMIN** na malé číslo, napr. 0,00001.

DRC
Zadaním príkazu **DRC** do súboru vstupných dát sa spustí výpočet dynamickej reakčnej koordináty pre príslušnú geometriu[21]. Počas priebehu výpočtu je celková energia systému konštantná (konštantná v čase). Celková energia systému sa počas DRC výpočtu transformuje na kinetickú a potenciálovú energiu. Štandardne sa používa veľkosť kroku 0,1 fs. Toto predvolené nastavenie možno zmeniť pomocou nasledujúcich kľúčových slov:

Ak užívateľ chce výstup **DRC** výpočtu vo forme súradníc reakcie, ktoré sú oddelené konštantným časom, použije príkaz **T-PRIORITY** alebo **T-PRIORITY** = n,nn. Táto možnosť je štandardne zvolená.
Ak užívateľ chce výstup **DRC** výpočtu vo forme súradníc reakcie, ktoré sú oddelené konštantnou energiou, použite **H-PRIORITY** alebo **H-PRIORITY** = n,nn.
Ak užívateľ chce výstup **DRC** výpočtu vo forme súradníc reakcie, ktoré sú oddelené konštantnou vzdialenosťou, použite **X-PRIORITY** alebo **X-PRIORITY** = n,nn.

Na získanie úplného výpisu **DRC** výpočtu je potrebne použiť príkaz **LARGE**.

EF
Eigenvector Following optimalizačná rutina je predvolená metóda optimalizácie geometrie. Pre systémy s viac ako 2000 atómami je predvolená metóda **L-BFGS**[12]. Ak užívateľ chce zabrániť použitiu metódy **L-BFGS** v prípade veľkých systémov, použije kľúčové slovo **EF** v príslušnom súbore vstupných dát.

EPS = n,nn
Príkazom **EPS** sa nastaví dielektrická konštanta prostredia na hodnotu rozpúšťadla (**n**,**nn**) v prostredí ktorého bude výpočet prebiehať. Na aproximáciu účinku modelu rozpúšťadla obklopujúceho molekulu sa použije metóda COSMO (Conductor–like Screening Model)[22]. Rozpúšťadlá s nízkou dielektrickou konštantou v tomto modeli pravdepodobne nebudú mať zásadný vplyv na výsledok výpočtu.

ESP
Použitím kľúčového slova **ESP** sa spustí výpočet elektrostatického potenciálu podľa K. M. Merza a B. H. Beslera[23]. **ESP** vypočíta predpokladané hodnoty elektrostatického potenciálu molekuly na jej povrchu tvoreného rovnomerným rozdelením bodov. Výsledný povrch **ESP** je následne priradený k jednotlivým atómom s príslušným nábojom. Metóda **ESP** najlepšie reprodukuje distribúciu náboja v študovanom systéme v zmysle najmenších štvorcov. Ak chce užívateľ vytlačiť mapu ESP, použite kľúčové slovo POTWRT.

EXCITED
Použitím príkazu **EXCITED** sa spustí výpočet prvého excitovaného open–shell stavu. Ak je základný stav singlet, vypočítaný stav bude S(1); ak je základný stav triplet, potom vypočítaný stav bude S(2). Tento stav je normálne výsledkom excitácie jedného elektrónu z HOMO hraničného molekulového orbitálu do LUMO hraničného molekulového orbitálu. Výnimkou je, ak najnižším singlet stavom je biradical, v takom prípade by mohol byť výpočet ako close–shell stav.

FREQCY
Použitím príkazu **FREQCY** v rámci výpočtu vibračnej analýzy (príkaz **FORCE**) sa do výstupných súborov programu MOPAC zapíše Hessová matica v jej symetrickej forme. Ak užívateľ chcete vypnúť používanie symetrie, je potrebné zadať príkaz **NOSYM** spolu s príkazom **FREQCY**.

FORCE a **FORCETS**
Použitím kľúčového slova **FORCE** v input súbore sa spustí výpočet vibračnej analýzy študovaného systému. Vypočíta sa Hessová matica (matica o rozmeroch millidynes/Å) druhých derivátov energie vzhľadom na posuny všetkých párov atómov v smeroch osi x, y a z. Po následnej diagonalizácii sa získajú silové konštanty pre danú molekulu. Matica silových konštánt sa potom použije na výpočet vibračných frekvencií. Systém možno charakterizovať ako základný stav prítomnosťou piatich (pre lineárny systém), alebo šiestich frekvencií (pre nelineárny systém), ktoré sú veľmi malej hodnoty (menej ako približne 30 cm^{-1}). Tranzitný stav je charakterizovaný jednou a presne jednou zápornou vibráciou.

FORCETS
Výpočet vibračnej analýzy pre veľké systémy je náročný na výpočtový čas, pričom veľmi často je jediným dôvodom **FORCE** výpočtu verifikácia tranzitného stavu. Na urýchlenie tohto výpočtu sa použije kľúčové slovo **FORCETS**. Výpočet **FORCETS** vypočíta Hessovú maticu pre atómy, ktoré sa podieľajú na tranzitnom stave (atómy s optimalizačným príznakom o hodnote 1 alebo 2). Takto vypočítaná Hessova matica sa následne použije pri generovaní vibrácií pre tranzitný stav. Ak je systém pravým tranzitným stavom, potom musí existovať jedna imaginárna vibrácia, tzn. vibrácia so zápornú hodnotu vibrácie. Hodnota tejto negatívnej vibrácie bude v rámci niekoľkých percent hodnoty, ktorá by sa získala, ak by sa vykonal úplný **FORCE** výpočet. Imaginárna vibrácia by mala zahŕňať atóm(y), ktoré sú súčasťou tranzitnej štruktúry študovanej reakcie, to znamená, že sa v priebehu reakcie „pohybujú“. Všetky ostatné vibrácie by mali byť pozitívne, pretože tieto vibrácie by mali zahŕňať iné atómy ako tie, ktoré tvoria štruktúru tranzitného stavu reakcie.
Pred spustením samotného **FORCE** výpočtu sa vypočíta príslušný gradient pre systém vo vstupnom súbore, aby sa zistilo, či je geometria v stacionárnom bode. Ak tomu tak nie je, výpočet sa zastaví, aby mohol užívateľ vykonať dodatočnú optimalizáciu príslušnej geometrie.

Niekedy môže byť hodnota **GNORM** na začiatku **FORCE** výpočtu väčšia ako na konci optimalizácie príslušnej geometrie, ktorá sa použila ako vstupná geometria pre vibračnú analýzu. Je to spôsobené **FORCE** výpočtom, ktorý používa na výpočet gradientu odlišnú metódu, ako sa štandardne používa pre výpočet gradientov v priebehu optimalizácie. Ak chce užívateľ mať na konci optimalizácie geometrie rovnakú hodnotu gradientu ako na začiatku **FORCE** výpočtu, je potrebné použiť príkaz **PRECISE** pri optimalizácii geometrie.
Ak je potrebné uložiť silové konštanty získané **FORCE** výpočtom na disk, použije sa kľúčové slovo **ISOTOPE** (spolu s príkazom **FORCE**). Zadaním príkazu **RESTART** je možné vypočítať hodnoty vibrácii z uloženej Hessovej matice. Samozrejme je potrebné dbať na to, aby atómy mali totožné súradnice, to znamená geometria vstupného súboru **FORCE** výpočtu a geometria vstupného súboru **RESTART** výpočtu musí byť totožná.

GEO-OK
V prípade chybnej geometrie vo vstupnom súbore sa program MOPAC zastaví a v output súbore <file>.out vypíše popis chyby. Tomuto je možné predísť, ak sa v input súbore použije príkaz **GEO-OK**. Ak je prítomný **GEO-OK**, úloha bude pokračovať, ale je tu väčšia pravdepodobnosť, že výsledky nebudú mať zmysel.

GNORM = n,nn
Na ukončenie priebehu optimalizácie príslušnej geometrie slúži hodnota gradient norm (**GNORM**). Akonáhle v priebehu výpočtu poklesne jeho hodnota pod zadefinovanú hodnotu, priebeh optimalizácie sa ukončí. Kritéria ukončenia optimalizácie geometrie môžu byť presne zadefinované hodnotou **n,nn**. Napríklad GNORM = 20 umožní, aby sa optimalizácia geometrie ukončila, akonáhle klesne hodnota gradientu pod 20,0 kcal/mol/Ångstrom, pričom predvolená hodnota **GNORM** je 1,0.

Pre veľké systémy, ako sú proteíny a tuhé látky, sa odporúča použiť hodnotu **GNORM** = 10. Nižšie hodnoty môžno budú „fungovať“, ale existuje veľké riziko, že nedôjde k poklesu zlučovacie tepla, ale iba sa zbytočné navýši čas výpočtu.

Pre malé systémy s vysokou presnosťou výpočtu sa odporúča hodnota **GNORM** = 0,0 (je potrebné zadať aj príkaz **LET**). Výsledky výpočtov s hodnotou **GNORM** = 0,01 sú dostatočne presné.

HESSIAN
Použitie kľúčového slova **HESSIAN** umožní výpis Hessovej matice (kcal/mol/Å^2) v output súbore <file>.out. Súčasne s príkazom **HESSIAN** v input súbore musí byť prítomný aj príkaz **EF**. Kľúčové slovo **HESSIAN** je užitočný nástroj pri diagnostike výsledkov výpočtu, aj ako zdroj Hessovej matice pre iné aplikácie.

INT
Ak sa použije kľúčové slovo **INT** v príkazovom riadku input súboru, tak nezávisle na tom, aký typ súradníc sa používa v súbore vstupných údajov, príkaz **INT** pretransformuje všetky súradnice do systému vnútorných koordinát. Nasledujúci výpočet prebieha vo formáte vnútorných koordinát. Atóm 1 je definovaný vždy v karteziánskych súradniciach.

Poznámky

Ak sa použije príkaz **INT**, optimalizačné príznaky sa nezmenia. Preto pred spustením výpočtu systému s kľúčovým slovom **INT** by mali byť všetky optimalizačné príznaky nastavené na hodnotu 1, okrem atómov číslo 1, 2 a 3 (poradie atómov). Pre atóm 1 by mali byť všetky optimalizačné príznaky nastavené na hodnotu 0, pre atóm 2, druhý a tretí príznak by mal mať hodnotu 0 a pre atóm 3 by mal byť tretí príznak nastavený na hodnotu 0.
Ak majú niektoré atómy optimalizačné príznaky nastavené na hodnotu 0, je rozumné zvážiť ďalší postup. Ak je vstupná geometria v karteziánskych súradniciach a atóm, povedzme atóm 10, má všetky tri optimalizačné príznaky nastavené na 0, potom to znamená „Nemeniť karteziánske súradnice atómu 10“. Ak je zápis polohy atómu v systéme karteziánskych koordinátach konvertovaný do systému vnútorných súradníc, optimalizačné príznaky budú stále nulové, ale teraz sa definícia mení na „Nemeň dĺžku väzby, uhla a dihedrálneho uhla atómu 10“, s odkazom na atómy použité pre definovanie konektivity. Teraz atóm 10 mení svoju polohu v priestore, ak atóm, s ktorým je v rámci definovanej konektivity spojený (definícia konektivity MOPAC Z-matice), mení svoju polohu v priebehu optimalizácie geometrie. Toto je zásadne odlišné od definície karteziánskej súradnice.

INVERT
Keď je prítomný príkaz **INVERT**, všetky optimalizačné príznaky sa zmenia. To znamená, že ak je príznak optimalizácie nastavený na hodnotu 1, zmení sa príkazom **INVERT** na príznak s hodnotou 0, a ak má optimalizačný príznak hodnotu 0, bude invertovaný na hodnotu 1.

Výpočet štruktúry tranzitného stavu pri veľkých systémoch prebieha rýchlejšie, keď sa pre minimalizáciu gradientu použijú iba atómy blízke tranzitnému stavu a zvyšok sa používa len na minimalizáciu energie.

IRC
Ak sa do príkazového riadku vstupného súboru zadá kľúčové slovo **IRC**, spustí sa výpočet vnútornej reakčnej koordináty (Intrisic Reaction Coordinate) študovaného systému. Štandardne sa pre výpočet **IRC** používa dĺžka kroku s hodnotou 0,05 nm, ktorú je možne zmeniť príkazom **X-PRIORITY** = n,nn. Aby došlo k úplnému výpisu súradníc vypočítaných bodov reakčnej koordináty, je nutné použiť spolu s kľúčovým slovom **IRC** aj kľúčové slovo **LARGE**. Pre obojstranné **IRC** je potrebné použiť **IRC** = 1* alebo **IRC** = -1*

Pohyb pozdĺž reakčnej koordináty v rámci **IRC** výpočtu je definovaný ako postupné pridávanie vzdialeností, k vzdialenosti, ktorú každý atóm na koordináte už prešiel. Takže celková dĺžka **IRC** výpočtu je súčet vzdialeností všetkých krokov, kde predefinovaný krok posunu atómov na reakčnej koordináte je 0,05 nm. So zriedkavými výnimkami, reakčná koordináta nie sú priame čiary cez súradnicový priestor, takže vzdialenosť ktorú atómy prešli počas pohybu na reakčnej koordináte je po niekoľkých krokoch menšia ako súčet jednotlivých krokov. Dôsledkom toho je, že vzdialenosť medzi počiatočným a koncovým bodom reakčnej koordináty (ako to zadefinoval **IRC** výpočet) je menšia ako dĺžka reakčnej koordináty.

IRC = n
Spustí sa výpočet súradnice reakčnej koordináty. K dispozícii pre priebeh a riadenie výpočtu sú nasledujúce možnosti:

IRC = 1 a **IRC** = 1*
Táto možnosť je určená na použitie v prípade, ak predmetom štúdia je štruktúra tranzitného stavu. Vytvorí sa reakčná cesta zo štruktúry tranzitného stavu k reaktantom na jednej strane, alebo produktom na druhej strane reakčnej koordináty. Reakčná cesta, ktorou bude **IRC** výpočet prebiehať (či k reaktantom, alebo produktom), závisí od koeficientu vektora imiginárnej vibrácie prislúchajúcej štruktúre tranzitného stavu. Neexistuje jednoduchý a jednoznačný spôsob určenia, akým smerom sa výpočet „rozbehne“ v závislosti od príslušných koeficientov vektora vibrácie, preto je nutné spustiť **IRC** = 1 a zistiť, či výpočet prebieha správnym smerom v rámci reakčnej koordináty. Ak nie, použije sa hodnota **IRC** = -1. Ak sa použije **IRC** = 1 * alebo **IRC** = -1 *, zmapuje sa celá reakčná koordináta z reaktantov alebo produktov cez tranzitný stav na produkty alebo reaktanty. Ak je prítomné kľúčové slovo **DRC** spolu s **IRC** v súbore vstupných údajov, potom je študovanému systému poskytnutý počiatočný impulz hybnosti (o hodnote 0,3 kcal/mol kinetickej energie) čo následne vedie k **DRC** výpočtu. Ak sa do súboru vstupných údajov pridá aj kľúčové slovo **HTML**, program MOPAC vygeneruje jednoduchý graf.

Tieto dve vyššie spomenuté možnosti (**IRC**, **DRC**) si vyžadujú výpočet normálnych vibračných módov tranzitného stavu (vibračná analýza). Aby sa výpočtom vygenerovali normálne vibračne módy, musí sa uskutočniť **FORCE** alebo **FORCETS** výpočet. Keďže takýto výpočet je časovo veľmi náročný, užitočnou

stratégiou je spustiť **FORCE** alebo **FORCETS** výpočet a použiť príkaz **ISOTOPE** na uloženie výsledkov (Hessová matica). Následne sa môže spustiť **IRC** výpočet s použitím vhodnej kombinácie kľúčových slov, napríklad **IRC** = 1 **RESTART**. Ak **RESTART** nie je prítomný, automaticky sa spustí **FORCE** výpočet.

IRC = + n alebo **IRC** = n
Táto možnosť sa štandardne používa spolu s príkazom **DRC**, čo vedie k oscilácii atómov študovanej molekuly pozdĺž n–tého normálneho vibračného módu. Systému sa v úvode výpočtu dodá určité kvantum kinetickej energie, pričom dodaná energia zodpovedá hodnote príslušnej vibračnej energie. Tento typ výpočtu umožňuje energeticky zmapovať príslušný normálny vibračný mód. Kombináciu kľúčového slova **IRC** = n s príkazom **DRC** môžeme použiť pri štúdiu ako základných stavov, tak aj tranzitných stavov. Ak sa kombinovaný výpočet **IRC** = 1 a **DRC** použije pri štúdiu tranzitných stavov, zmapuje sa dynamickú cestu z tranzitného stavu na reaktanty alebo produkty.

IRC = -n
Zadanie kľúčového slova **IRC** = -n do input súboru spustí rovnaký priebeh výpočtu vnútornej reakčnej koordináty ako v prípade kľúčového slova **IRC** = +n, ale v opačnom smere reakčnej koordináty študovaného systému.

Pri skúmaní reakčnej koordináty tranzitného stavu by sa nemala použiť jedna možnosť, logicky odvodená z vyššie uvedeného opisu **IRC** výpočtu. A tou je možnosť, kde hodnota **IRC** nie je rovná hodnote 1, alebo hodnote -1. Pre lepšie pochopenie môžeme v teoretickej rovine uvažovať o možnom IRC výpočte s hodnotou 1 (alebo -1) pre systém v tranzitnom stave. Takýto výpočet mapuje reakčnú koordinátu vedúcu z bodu v tranzitnom stave smerom k reaktantom, alebo produktom. Metóda **IRC** = 1 (alebo -1) používa pre výpočet najnižší normálny vibračný mód tranzitného stavu, tzn. mód s imaginárnou (zápornou) frekvenciou. Použitie akéhokoľvek iného normálneho vibračného módu by jednoducho vrátilo študovaný systém späť do tranzitného stavu, inými slovami, výpočet by neviedol k mapovaniu priebehu reakčnej koordináty.

Štandardne sa v priebehu **IRC** výpočtu generuje výpis vypočítaných geometrií, a ich príslušných energií, ako bodov mapujúcich priebeh reakčnej koordináty. Tieto body sa ukladajú do output súboru <file>.out. V prípade **IRC** výpočtu na veľkých systémoch sa môže generovať veľké množstvo dát. Vynechaním kľúčového slova **LARGE** je možne tomu predísť, a ukladať sa budú iba hodnoty energie pre jednotlivé body na reakčnej koordináte. Ak output súbor <file>.out obsahuje príliš veľký počet bodov generovaných **IRC** výpočtom, môže nastať problém so zobrazením v rámci GUI. Na vytvorenie „čitateľného“ grafu je vhodné použite kľúčové slovo **X-PRIORITY**, čím sa zredukuje počet uložených súradníc v závislosti od zvolenej hodnoty **X-PRIORITY** = **n.nn**.

KING
Kľúčové slovo **KING** spustí Camp–King konvergenčnú rutinu pre prípad, že výpočet SCF má problém konvergovať. Camp–King konvergenčná rutina je veľmi účinný nástroj pre dosiahnutie konvergencie SCF výpočtu, na druhej strane má ale značné nároky na CPU výkon.

LARGE
Pri použití bežných, alebo štandardne používaných príkazov riadiacich priebeh výpočtu, je výpis finálnych (alebo priebežných) výsledkov nastavený na štandardný rozsah. Kľúčové slovo **LARGE** zabezpečí, sice nie bežný, ale zato užívateľom požadovaný podrobný výpis výsledkov príslušnej výpočtovej rutiny. Použitie príkazu **LARGE** v súbore vstupných údajov povedie k maximálnemu (podrobnému) výpisu údajov generovaných kľúčovými slovami **AUX**, **ENPART**, **GEOCHK**, **DCART** a **MECI**.

Ak sa použije kľúčové slovo **AUX** spolu s kľúčovým slovom **LARGE**, dosiahne sa výpis všetkých molekulových orbitálov. Predvolená hodnota je LUMO+20, HOMO-20. Ak sa skombinujú kľúčové slová **COMPFG** a **LARGE**, dosiahne sa výpis všetkých súradníc, predvolená hodnota je prvých 5 atómov. Súčasné použitie príkazov **FMAT** a **LARGE** povedie k podrobnému výpisu konštrukcie Hessovej matice. V prípade, ak je v súbore vstupných údajov špecifikované kľúčové slovo **FORCE** spolu s príkazom **LARGE**, program MOPAC vygeneruje zápis silových konštánt **FORCE** výpočtu. Predvolený je len výpis hodnôt normálnych vibračných módov.

V dôsledku úspory miesta na disku sa v prípade **DRC** a **IRC** výpočtov štandardne vypíše iba energia systému. Podrobný výstup je možné získať pomocou kľúčového slova **LARGE** podľa nasledujúcich pravidiel:

LARGE Výpis geometrie študovaného systému (všetkých súradníc atómov) v systéme vnútorných a karteziánskych súradníc a príslušných hybností (v karteziánskych koordinátach).
LARGE = **1** Výpis geometrie študovaného systému (všetkých súradníc atómov) v systéme vnútorných súradníc.
LARGE = **-1** Výpis geometrie študovaného systému (všetkých súradníc atómov) v systéme vnútorných a karteziánskych súradníc a príslušných hybností (v karteziánskych koordinátach).
LARGE = **n** Výpis každej **n**–tej geometrie študovaného systému v systéme vnútorných súradnicu.
LARGE = **-n** Výpis každej **n**–tej geometrie študovaného systému v systéme vnútorných a karteziánskych súradníc a príslušných hybností (v karteziánskych koordinátach).

LBFGS
Použitím príkazu **LBFGS** sa spustí minimalizácia energie systému funkciou **L-BFGS-B**. Tá vychádza z optimalizačnej metódy **BFGS**, ale neukladá inverznú Hessovú maticu, namiesto toho sa tá podľa potreby priebežne vypočíta. Z tohto dôvodu metóda **L-BFGS-B** využíva veľmi málo operačnej pamäte, a preto je vhodná na optimalizáciu veľmi veľkých systémov. Metóda **L-BFGS** je predvolená, ak sa má optimalizovať systém pozostávajúci z viac ako 100 atómov. Pre takéto systémy je metóda **L-BFGS** účinnejšia ako **EF** optimalizačná rutina. Ak užívateľ metódu **L-BFGS** nechcete využiť, pridá do súboru vstupných údajov kľúčové slovo **EF**.

LET
Ako sa program MOPAC časom menil a vyvíjal, zmenil sa aj význam príkazu **LET**. V súčasnej dobe kľúčové slovo **LET** v podstate znamená „ja viem, čo robím, ignoruj vstupnú kontrolu“. Program MOPAC má prednastavené určite parametre, ktoré ak nie sú splnené, tak softvér ukonči svoj priebeh a v output súbore <file>.out vypíše príslušný záznam o „potenciálnej“ chybe. Použitím kľúčového slova **LET** sa takéto ukončenie priebehu výpočtu obíde, a výpočet sa následne spustí v závislosti od zadefinovaných príkazov v súbore vstupných údajov.

V súčasnosti má **LET** nasledovné významy:

1. Výpočet **FORCE** sa spustí, aj keď vstupná geometria na veľký gradient (**GNORM** > 10).
2. Optimalizácia príslušnej geometrie sa uskutoční, aj keď hodnota **GNORM** je menšia ako 0,01.
3. Pred začiatkom výpočtu **POLAR** sa molekula zorientuje pozdĺž svojich hlavných momentov zotrvačnosti. **LET** zabráni tomuto kroku.
4. V **EF** výpočte umožní, aby hodnota zlučovacieho tepla (ΔH_f) v priebehu optimalizačných cyklov stúpala. Je zrejmé, že hodnota ΔH_f by sa mala znižovať po každom takomto kroku, ale niekedy, najmä v prípade systémov s veľmi plochoú plochou potenciálnej energie, zmena v gradiente nemusí nutne viesť k zníženiu energie. Použitím **LET** sa umožní malé (prechodné) zvýšenie ΔH_f, čo umožní dosiahnuť minimum gradientu.

LOCAL
Zadaním kľúčového slova **LOCAL** sa obsadene molekulové orbitály transformujú na súbor lokalizovaných molekulových orbitálov[24]. Lokalizované orbitály sú tiež známe ako Natural Bond Orbitals alebo NBO.

MMOK
Ak študovaný systém (molekula) obsahuje vo svojej štruktúre peptidicke (amidicke) väzby NH–CO, môže sa použiť kľúčové slovo **MMOK** (Molecular Mechanics OK), aby sa nastavila korekcia energie rotácie okolo väzby NH–CO. Pri použití príkazu **MMOK** sa k energii rotačnej bariéry pripočíta hodnota 14.00 kcal/mol. Táto hodnota bola získaná *ab initio* výpočtom na vysokej úrovni teórie pre rotáciu okolo amidickej väzby N–metyl acetamidu. Táto korekcia je implementovaná v metóde MNDO, AM1 a PM3. V prípade metód RM1, PM6 a PM7 je nutné túto korekciu explicitne zadať zápisom kľúčového slova **MMOK** do súboru vstupných údajov. Ak nie je korekcia potrebná, musí sa použiť **NOMM**.

MNDO
Zadaním kľúčového slova **MNDO** do input súboru sa na výpočet vlnovej funkcie použije MNDO Hamiltonian.

MNDOD
Zadaním kľúčového slova **MNDOD** do input súboru sa na výpočet vlnovej funkcie použije MNDO-d Hamiltonian.

MOZYME
Kľúčové slovo **MOZYME** nahrádza štandardný SCF postup lokalizovanou molekulovou orbitálnou metódou (LMO). Metóda **MOZYME** bola vyvinutý tak, aby bolo možné ľahko vypočítať veľmi veľké organické zlúčeniny, konkrétne enzýmy. Čas potrebný na výpočet SCF pri použití príkazu **MOZYME** sa zvyšuje približne lineárne s veľkosťou systému. Výpočet metódou **MOZYME** neprebieha rýchlejšie, ako štandardný SCF výpočet, ak sa používa GPU čip.

MULLIK
Vykoná sa úplná Mullikenová populačná analýza na finálnej RHF vlnovej funkcii pre príslušný systém[25, 26].

NLLSQ
Ak sa do súboru vstupných údajov zadá kľúčové slovo **NLLSQ**, tak minimalizácia gradientu pre daný systém bude prebiehať Bartelovou metódou[13]. Táto rutina minimalizácie gradientu používa nelineárnu metódu najmenších štvorcov. Minimalizácia gradientu metódou **NLLSQ** nájde uplatnenie v jednom z troch možných bodov:

a) Minimum na povrchu energie daného systému. Hodnota gradientu (**GNORM**) sa bude blížiť k nule a zároveň hodnota najmenších piatich (pre lineárny systém) alebo šiestich (pre nelineárny systém) vibračných módov vyplývajúcich z výpočtu **FORCE** bude blízka nula.

(b) Systém je tranzitný stav. Hodnota gradientu sa bude v priebehu minimalizácie gradientu blížiť k nule, ale v tomto prípade je systém charakterizovaný jednou a len jednou zápornou hodnotou silovej konštanty, ktorá prislúcha príslušnej štruktúre tranzitného stavu.

(c) Lokálne minimum v priestore hodnôt gradientu. V tomto (normálne nechcenom) prípade je gradient minimalizovaný, ale jeho hodnota sa neblíži k nule. Výpočet **FORCE** poskytne päť alebo šesť vibračných módov blízkych nenulovým hodnotám, čo je výsledok charakteristický pre stacionárny bod. Aj keď je to normálne nežiaduce, je to niekedy jediný spôsob, ako získať geometriu. Napríklad, ak sa vytvorí systém, ktorý sa nedá charakterizovať ako intermediát a zároveň nie je tranzitným stavom, ale napriek tomu môže mať z chemického hľadiska zaujímavý význam, potom na minimalizáciu takéhoto systému je ideálna práve **NLLSQ** optimalizačná metóda.

NOMM
Všetky semiempirické metódy (MNDO, AM1, PM3, PM6, RM1, PM7) podceňujú bariéru rotácie peptidickej väzby (NH–CO) z konformácie cis na trans. Kvôli zreálneniu tejto rotačnej bariéry bola pridaná korekcia, ktorá zvyšuje túto rotačnú bariéru o hodnotu vypočítanú *ab initio* metódou pre N–metylacetamide (14 kcal/mol). Ak takáto korekcia peptidickej rotačnej bariéry nie je žiaduca, užívateľ zadá so súboru vstupných údajov kľúčové slovo **NOMM** (NO Molecular Mechanics).

OLDGEO
Kľúčové slovo **OLDGEO** samo o sebe nedefinuje druh výpočtu, ale jeho použitie slúži na vytvorenie „linky“ spájajúcej na seba naviazané výpočty. Ak sa má spustiť viacero výpočtov v rade za sebou a výsledná geometria (alebo iná informácia) predchádzajúceho výpočtu má slúžiť ako vstupná geometria (alebo vstupná informácia) nasledujúceho výpočtu, je tu práve tato možnosť programu MOPAC využiť kľúčové slovo **OLDGEO**.
Príklad: Ak by sa mal vykonať výpočet **MNDO**, **AM1** a **PM3** na jednom systéme, pre ktorý je k dispozícii len „hrubá“ vstupná geometria (hrubá znamená vzdialená od svojho minima), potom po výpočte **MNDO** by výpočet **AM1** mohol použiť geometriu optimalizovanú predchádzajúcim **MNDO** výpočtom zadaním **OLDGEO**. Po vykonani **AM1** výpočtu by bolo možné vykonať analogický aj **PM3** výpočet, využijúc geometriu **AM1** výpočtu, a to opätovným špecifikovaním **OLDGEO** v príkazovom riadku.
Pri spustení výpočtu s príkazom **OLDGEO** sa kľúčové slova z predchádzajúceho výpočtu v novom výpočte ignorujú. Ak by teda prvý výpočet mal kľúčové slová **PM3**; **ROOT** = 4; **CIS** a **C.I.** = 4, žiadne z týchto kľúčových slov by sa pri výpočte **OLDGEO** nepoužilo, pokiaľ by neboli výslovne uvedené v riadku kľúčového slova **OLDGEO**.

Príklad použitia kľúčového slova **OLDGEO**:

Štruktúra zápisu vstupných údajov input súboru s názvom H2.mop obsahujúceho geometriu molekuly vodíka (hrubý odhad) zapísanú v systéme karteziánskych koordinát.

```
LET GNORM=0.001
1. prázdny riadok
2. prázdny riadok
H  0 +1 0 +1 0 +1
H  1 +1 0 +1 0 +1
1. prázdny riadok
OLDGEO FORCE LARGE PRECISE ISOTOPE FREQCY
1. prázdny riadok
2. prázdny riadok
OLDGEO DRC IRC=1 RESTART BIGCYCLES=1 LARGE HTML
```

V priebehu výpočtu MOPAC priebežne generoval nižšie uvedené output súbory:
H2.arc, H2.den, H2.html, H2.mop, H2.out, H2.res, H2.txt, H2.xyz
Popis jednotlivých sekvencií výpočtu označených ako A, B, C.

A – Pomocou kvantovochemického výpočtu metódou PM7 prebehla optimalizácia molekuly vodíka.
MOPAC vygeneroval výstupné súbory H2.arc, H2.out.

B – Optimalizovaná geometria molekuly vodíka z predchádzajúceho výpočtu A sa použila na vibračnú analýzu, pričom sa zvolila maximálna forma výpisu. Hessová matica sa uložil vo forme restart súborov <file>.res a <file>.den.
MOPAC vygeneroval výstupné súbory H2.res, H2.den.

C – Geometria molekuly vodíka z výpočtu A a uložená Hessova matica z výpočtu B sa použijú na DRC výpočet, osciláciu atómov vodíka pozdĺž sigma väzby v molekule vodíka.

Nižšie sú uvedené úvodne výpisy jednotlivých výpočtových sekvencií z hlavného output súboru H2.out, tak ako boli v priebehu výpočtu zaznamenané.

(A)

```
*******************************************************************************
** Site#:  366        For non-commercial use only    Version 18.258W 32BITS                    **
*******************************************************************************
** Cite this program as: MOPAC2016, Version: 18.258W, James J. P. Stewart,                    **
** Stewart Computational Chemistry, web: HTTP://OpenMOPAC.net. Days left:  75                  **
*******************************************************************************
**                                                                                            **
**                          MOPAC2016                                                         **
**                                                                                            **
*******************************************************************************

PM7 CALCULATION RESULTS

*******************************************************************************
*  CALCULATION DONE:                          Tue Jul 02 11:25:00 2019                        *
*  LET       - OVERRIDE SOME SAFETY CHECKS
*  T=        - A TIME OF 172800.0 SECONDS REQUESTED
*  DUMP=N    - RESTART FILE WRITTEN EVERY  7200.000 SECONDS
*  GNORM=    - EXIT WHEN GRADIENT NORM DROPS BELOW  0.100E-02
*******************************************************************************
let gnorm=0.001
```

```
(B)
*******************************************************************************
** Site#:  366        For non-commercial use only    Version 18.258W 32BITS                    **
*******************************************************************************
** Cite this program as: MOPAC2016, Version: 18.258W, James J. P. Stewart,                    **
** Stewart Computational Chemistry, web: HTTP://OpenMOPAC.net. Days left:  75                 **
*******************************************************************************
**                                                                           **
**                          MOPAC2016                                        **
**                                                                           **
*******************************************************************************

PM7 CALCULATION RESULTS

*******************************************************************************
*  CALCULATION DONE:                          Tue Jul 02 11:25:00 2019                        *
*  OLDGEO     - PREVIOUS GEOMETRY TO BE USED
*  PRECISE    - CRITERIA TO BE INCREASED BY 100 TIMES
*  FORCE      - FORCE CALCULATION SPECIFIED
*  T=         - A TIME OF 172800.0 SECONDS REQUESTED
*  DUMP=N     - RESTART FILE WRITTEN EVERY  7200.000 SECONDS
*  ISOTOPE    - FORCE MATRIX WRITTEN TO DISK (CHAN. 9 )
*  FREQCY     - PRINT DETAILS OF SUBROUTINE FREQCY
*  LARGE      - EXPANDED OUTPUT TO BE PRINTED
*******************************************************************************
oldgeo force large precise isotope FREQCY

(C)
*******************************************************************************
** Site#:  366        For non-commercial use only    Version 18.258W 32BITS                    **
*******************************************************************************
** Cite this program as: MOPAC2016, Version: 18.258W, James J. P. Stewart,                    **
** Stewart Computational Chemistry, web: HTTP://OpenMOPAC.net. Days left:  75                 **
*******************************************************************************
**                                                                           **
**                          MOPAC2016                                        **
**                                                                           **
*******************************************************************************

PM7 CALCULATION RESULTS

*******************************************************************************
*  CALCULATION DONE:                          Tue Jul 02 11:25:00 2019                        *
*  IRC=N      - INTRINSIC REACTION COORDINATE  1 DEFINED
*  DRC        - DYNAMIC REACTION COORDINATE CALCULATION
*  OLDGEO     - PREVIOUS GEOMETRY TO BE USED
*  RESTART    - CALCULATION RESTARTED
*  T=         - A TIME OF 172800.0 SECONDS REQUESTED
*  DUMP=N     - RESTART FILE WRITTEN EVERY  7200.000 SECONDS
*  BIGCYCLES= DO A MAXIMUM OF     1 BIG STEPS
*  LARGE      - EXPANDED OUTPUT TO BE PRINTED
*  HTML       - WRITE HTML SCRIPT TO GENERATE ANIMATION USING JSMOL
*             - TO DISPLAY IN PDB FORMAT, ADD "PDBOUT"
*******************************************************************************
oldgeo drc irc=1 restart bigcycles=1 large html
```

PDB

Ak sa do súboru vstupných údajov vloží geometria vo formáte PDB, program MOPAC tento formát automaticky rozpozná. Ak sú však v jednom input súbore dve alebo viac geometrií vo formáte PDB, potom sa automaticky rozpozná iba prvá geometria PDB. Aby boli rozpoznané aj nasledujúce geometrie ako PDB formát, do súboru vstupných údajov sa vloží kľúčové slovo **PDB**. Kľúčové slovo **PDB** je potrebné len vtedy, ak je prítomná viac ako jedna geometria zapísaná v systéme PDB koordinát, hoci ak sa zadá príkaz **PDB** iba s jednou geometriou v PDB formáte, nespôsobí to problémy s výpočtom.

PDBOUT

Pri použití príkazu **PDBOUT** dôjde k výpisu geometrie vo formáte PDB do nového súboru <file>.pdb. Kľúčové slovo **PDBOUT** je vhodné hlavne v prípade proteínov. Hoci program MOPAC generuje výstup vo formáte PDB tak, aby sa zhodoval s formátom použitým v *Brookhaven Protein Data Bank*, zhoda nemusí byť vždy presná.

Rýchly spôsob, ako previesť zápis geometrie z jedného formátu do formátu PDB, je použitie kombinácie kľúčových slov **0SCF** a **PDBOUT**. Ak je prítomný reštart súbor <file>.res z ukončeného výpočtu, tak vložením príkazu **RESTART** spolu s kľúčovými slovami **0SCF** a **PDBOUT** sa vytlačí geometria ukončeného výpočtu vo formáte PDB do súboru <file>.pdb.

pKa
Ak sa do input súboru zadá príkaz **pKa**, spustí sa výpočet hodnoty pKa pre atómy vodíka pripojené k atómom kyslíka. Pre veľkú skupinu zlúčenín je priemerná chyba výpočtu približne +/- 0,31 pKa jednotiek. Hodnota pKa sa vypočíta na základe vzdialenosti sigma väzby O–H vypočítanej metódou **PM6** a hodnoty náboja vypočítaného metódou špeciálne navrhnutou na reprodukciu parciálneho náboja pre účely pKa výpočtu.

Optimalizáciu vstupnej geometrie, pred samotným výpočtom **pKa**, je nutné vykonať bez použitia implicitného solvatačného modelu (COSMO) len samotnou **PM6** metódou (tzn. výpočet bude prebiehať vo vákuu). Akonáhle sa výpočet **pKa** ukončí, na geometrii optimalizovanej metódou **PM6** sa dočasne zapne technika COSMO s cieľom dosiahnuť lepšiu hodnotu parciálneho náboja na atóme vodíka. Akonáhle výpočet **pKa** skončí, COSMO sa opäť vypne.

Známy problém: Ak je ionizovateľný atóm vodíka vo vzdialenosti vodíkovej väzby s atómom, ktorý ma veľký záporný parciálny náboj, ako môžeme pozorovať v prípade acetylacetónu v jeho enole forme, potom bude vypočítaná hodnota pKa príliš negatívna. To je dôsledok indukovaného extra pozitívneho náboja na atóme vodík.

PM3
Zadaním kľúčového slova **PM3** sa na výpočet použije PM3 Hamiltonian.

PM6
Zadaním kľúčového slova **PM6** sa na výpočet použije PM6 Hamiltonian.

PM6-D3
Zadaním kľúčového slova **PM6-D3** sa na výpočet použije PM6 Hamiltonian s *D3* korekciou Grimmeho určenú pre koreláciu vodíkové väzby[27].

PM6-DH+
Metóda **PM6-DH+** je parametrizovaná tak, aby dokázala v rámci príslušnej geometrie správne reprodukovať hodnoty interakčnej energie, ktoré boli pre túto geometriu získané kvantovochemickým výpočtom na vysokej úrovni teórie. Procedúra **PM6-DH+** koriguje chyby metódy **PM6** vo výpočte väzbovej energie v rámci intermolekulových interakcií. Túto metódu je možné použiť ako pre celkovú optimalizáciu geometrie, tak aj pre jeden SCF výpočet na geometrii optimalizovanej **PM6** metódou[28].

PM6-DH2
Metóda **PM6-DH2** bola parametrizovaná tak, aby správne reprodukovala hodnotu interakčnej energie. Používateľom sa odporúča optimalizovať vstupnú geometriu pomocou metódy **PM6**, alebo inou z metód **PM6-DXX**, a následne vypočítať konečnú energiu alebo interakčnú energiu pomocou **PM6-DH2**.
Procedúra **PM6-DH2** koriguje chyby v hodnotách intermolekulových interakcií, ktoré sú typické pre metódu **PM6**. Príslušné hodnoty energií je možne získať aj jedným výpočtom SCF[29,30].

PM6-DH2X
Metóda **PM6-DH2X** okrem korekcií zahrnutých v **PM6-DH2**, obsahuje aj korekcie interakcií halogén – kyslík a halogén – dusík[31].

PM6-D3H4
Metóda **PM6-D3H4** obsahuje korekcie na silu vodíkových väzieb a disperzie[32].
Funkcia D3H4 má v **PM6-D3H4** tri časti:
(A) Korekciu disperzie.
(B) Funkcia vodíkovej väzby *H4*.
(C) Korekciu pre stericku repulznú interakciu vodík – vodík[33].

PM6-D3H4X
Metóda **PM6-D3H4X** zahŕňa korekciu interakcií halogén – kyslík a halogén – dusík[34].

PM7
Zadaním kľúčového slova **PM7** sa na výpočet použije PM7 Hamiltonian. Táto metóda je štandardne preddefinovaná, pokiaľ sa do súboru vstupných údajov nezadá príslušným príkazom iná kvantovochemická metóda. **PM7** využíva *D2* typ korekcie pre atómy H, He, B, C, N, O, F, Ne, P, S, Cl, Ar, Br a Kr. Pre zostávajúce atómy používa metóda **PM7** na výpočet disperzie *core – core Gaussian terms*, ktoré boli optimalizované tak, aby správne reprodukovali referenčné geometrie a príslušné zlučovacie tepla.

PM7-TS
Zadaním kľúčového slova **PM7-TS** do súboru vstupných údajov je možné vypočítať výšku aktivačnej bariéry príslušnej reakcie so zvýšenou presnosťou. Metóda **PM7-TS** bola parametrizovaná tak, aby dokázala korektne reprodukovať hodnotu aktivačnej energie získanú *ab initio* výpočtom na štruktúrach reaktantov a tranzitného stavu, ktoré boli získané PM7 metódou.
Metóda **PM7-TS** sa nepoužíva na celkovú optimalizáciu systému, ale iba ako jeden SCF výpočet na príslušných bodoch reakčnej koordináty, ktorých geometria bola vypočítaná **PM7** metódou. Následne sa hodnota aktivačnej energie vypočíta ako rozdiel hodnôt energie **PM7-TS** výpočtu pre reaktanty a tranzitný stav.

POINT(S) = n
Kľúčové slovo **POINT(S)** determinuje počet bodov **n**, ktoré sa majú vypočítať na reakčnej koordináte študovanej reakcie (pozri definíciu výpočtu *PATH*). Tento príkaz sa používa spolu s kľúčovým slovom **STEP** pre výpočet *PATH*. Hodnota **n**, teda počet krokov, závisí na rozhodnutí užívateľa. Rozumné je použiť takú hodnotu **n** (v spojitosti s príkazom **STEP**), ktorá zmapuje celkový priebeh študovanej reakcie. Zadefinovanie väčšieho počtu krokov **n**, než si mapovanie reakčnej koordináty vyžaduje, sice neovplyvní výsledok výpočtu, ale zbytočne navýši výpočtový čas.

Poznámka
Hodnota **POINT(n)*STEP(m)** je vzdialenosť, ktorá sa použije na mapovanie priebehu reakčnej koordináty vo výpočte *PATH*. Napr. ak POINT=10 a STEP=0,1, tak počas výpočtu sa zmapuje reakčná koordináta o dĺžke 1 Ångstromu.

POINT1= n
Príkaz **POINT1** v *GRID* výpočte (pozri definíciu *GRID* výpočtu) určuje počet krokov **n** v rámci prvej osi *GRID* priestoru. Hodnota kľúčového slova **POINT1** môže byť akékoľvek číslo väčšie od čísla 1.

POINT2 = n
Príkaz **POINT2** v *GRID* výpočte (pozri definíciu *GRID* výpočtu) určuje počet krokov **n** v rámci druhej osi *GRID* priestoru. Hodnota kľúčového slova **POINT2** môže byť akékoľvek číslo väčšie od čísla 1.

PRECISE
Zadaním kľúčového slova **PRECISE** do príkazového riadku súboru vstupných údajov sa zvýši presnosť výpočtu stonásobne, tzn. kritériá na ukončenie všetkých optimalizácií (elektronických aj geometrických) sa zvýšia o faktor 100 (zvyčajne). Tento príkaz sa zvyčajne používa, ak sú požadované presnejšie výsledky, napríklad v prípade vstupných dát pre **FORCE** výpočet sa použije geometria, ktorá bola optimalizovaná aj za použitia kľúčového slova **PRECISE**. Na druhej strane použitie príkazu **PRECISE** sa neodporúča pre **FORCE** výpočet samotný, pretože takýto výpočet je náročný na CPU výkon, pričom zvýšenie kritérií výpočtu pomocou **PRECISE** ovplyvní v rámci vibračnej analýzy iba triviálne módy. Taktiež sa neodporúča pre skúsených používateľov, namiesto toho sa odporúča **GNORM** = n.nn a **SCFCRT** = n.nn, alebo **RELSCF** = n.nn.

RECALC = n
RECALC = n prepočíta Hessovú maticu každý n–tý krok v optimalizácii metódami **EF** a **TS**. Pre malé hodnoty **n** je to časovo nákladné, ale aj veľmi účinné z hľadiska konvergencie gradientu. V prípade obzvlášť komplikovaných prípadov konvergencie gradientu, je užitočné použiť kombináciu kľúčových slov **RECALC** = 10 a **DMAX** = 0,10. V extrémnych prípadoch hodnota v nastavení **RECALC** = 1 a **DMAX** = 0,05 vždy nájde stacionárny bod, ak existuje.

RESTART
V prípade ukončenia výpočtu z dôvodu prekročenia zadefinovaného času, alebo pri prekročení iných parametrov, je možné spustiť výpočet pomocou príkazu **RESTART** presne v bode, kde bol ukončený.
Výpočet štruktúry tranzitného stavu reštart nemá, ale výstupný súbor <file>.out obsahuje informácie, ktoré možno ľahko použiť na spustenie výpočtu z bodu v blízkosti miesta, kde sa výpočet zastavil.

Súbory pre reštart výpočtu <file>.res a <file>.den, obsahujú všetky údaje o aktuálnej geometrii, počte cyklov, gradiente a Hessovej matici, ak sú vypočítané. Na druhej strane tieto súbory neobsahujú informácie o atómoch, takže súbor vstupných údajov pre reštart výpočtu je pôvodný input súbor, s príkazom **RESTAR** pridaným do pôvodnej množiny príkazov v príkazovom riadku.

DUMP = n
Počas priebehu výpočtu sa súbory určené na reštart systému, <file>.res a <file>.den, automaticky ukladajú v dvojhodinových CPU časových intervaloch, aby sa umožnilo reštartovanie dlhej úlohy, ak sa tá ukončí neštandardne. Ak chce užívateľ zmeniť frekvenciu výpisu týchto súborov, nastaví hodnotu **DUMP** na požadovanú hodnotu intervalu v sekundách. Alternatívne formy pre hodnoty výpisu **n** sú minúty **DUMP** = **nM**, hodiny **DUMP** = **nH**, alebo dni **DUMP** = **nD**. Funkcia **DUMP** pracuje len s optimalizáciou geometrie, minimalizáciou gradientu, výpočtami reakčnej koordináty **IRC**, **DRC** a **FORCE**. Nepracuje (zatiaľ) s výpočtom **SADDLE**.

RM1
Zadaním kľúčového slova **RM1** sa na výpočet použije RM1 Hamiltonian.

SADDLE
Funkcia **SADDLE** lokalizuje tranzitný stav pre jednoduchú chemickú reakciu (nie enzymatickú). Pre výpočet **SADDLE** je potrebné do súboru vstupných dát zadať dve geometrie, ktoré predstavujú systémy na oboch koncoch študovanej reakčnej koordináty.
Nasleduje niekoľko príkladov a riešení, ako postupovať ak sa výpočet **SADDLE** nevyvíja správne.

Ak výpočet **SADDLE** vygeneruje nasledujúce hlásenie

" *BOTH SYSTEMS ARE ON THE SAME SIDE OF THE TRANSITION STATE -*
GEOMETRIES OF THE SYSTEMS ON EACH SIDE OF THE T.S. ARE AS FOLLOWS"

existujú dva možné spôsoby, ako výpočet upraviť tak, aby pokračoval správnym smerom.

(A) Ak v bode výpisu hlásenia je hodnota gradientu menšia ako 10, tak je potrebné nájsť v blízkosti ukončenia programu geometriu s najnižšou hodnotou gradientu. Táto geometria sa následne použije ako vstupná štruktúra pre optimalizáciu tranzitného stavu (funkcia **PRECISE** môže pomôcť eliminovať rotácie metylov, atď.). Ak optimalizácia tejto štruktúry prebehla korektne a **FORCE** výpočet potvrdil prítomnosť práve jednej imaginárnej vibrácie, potom výpočet **SADDLE** bol v podstate úspešný.

(B) Ak v bode výpisu hlásenia má gradient veľkú hodnotu (**GNORM** > 10), je potrebné v príslušnom výstupe nájsť také dve geometrie, ktoré sa nachádzajú na opačných stranách tranzitného stavu. Geometriu na jednej strane reakčnej koordináty nájdeme pomocou výpisu "FOR POINT nn FIRST STRUCTURE" a geometriu na druhej strane reakčnej koordináty podľa výpisu "FOR POINT mm SECOND STRUCTURE ". Hodnota COSINE pre obidva štruktúry by mala byť väčšia ako 0,9. Tieto štruktúry použijeme ako vstupne dáta pre nový **SADDLE** výpočet, pričom hodnotu **BAR** zmenšíme desať krát. V prípade, ak hodnota **BAR** nebola v prvom výpočte definovaná, použijeme hodnotu **BAR** = 0,05. Všeobecne platí, že pri výpočte **SADDLE** sa nepoužívajú ďalšie kľúčové, ako napr. **PRECISE**.

SCFCRT = n,nn
Príkazom **SCFCRT** sa zmení kritérium pre ukončenie SCF výpočtu. Kritérium ukončenia SCF výpočtu je hodnota rozdielu energií (kcal / mol) dvoch po sebe nasledujúcich iterácií (rozdiel medzi energiou poslednej a predposlednej iterácie). Vo väčšine prípadov, ak je potrebné zmeniť kritérium ukončenia SCF výpočtu, je vhodnejšie použiť namiesto **SCFCRT** príkaz **RELSCF**. Funkcia **RELSCF** je užitočná v prípade, ak štandardná hodnota kritéria ukončenia SCF výpočtu je ťažko dosiahnuteľná, napríklad ak sa použije príkaz **PRECISE**, alebo iné kľúčové slová modifikujúce kritérium SCF. Hodnota preddefinovaného kritéria ukončenia SCF výpočtu ($1x10^{-4}$ kcal/mol) sa modifikuje hodnotou funkcie **SCFCRT** = n,nnn. Táto hodnota sa môže pohybovať od hodnoty 1,0 kcal/mol po hodnotu $1x10^{-25}$ kcal/mol, hoci pre väčšinu aplikácií je postačujúca hodnota v rozsahu od 0,1 kcal/mol po $1x10^{-9}$ kcal/mol.

Vo výpočtoch **FORCE**, **NLLSQ**, **SIGMA** alebo **TS** je predvolená hodnota **SCFCRT** $1x10^{-7}$ kcal/mol. Vo výpočte **FORCE** je potrebná vysoká presnosť, preto zníženie kritéria na ukončenia SCF výpočtu (zníženie kritéria znamená zvýšenie hodnoty funkcie **SCFCRT**, napr. z hodnoty $1x10^{-7}$ na $1x10^{-3}$) môže viesť k nepresnej predikcii vibračných frekvencií.

SIGMA
Ak pre optimalizáciu štruktúry tranzitného stavu nie je žiaduce použiť **TS** rutinu, užívateľ môže použiť POWSQ a SEARCH rutiny minimalizácie gradientu zahrnuté vo funkcii **SIGMA**[14,15]. Tieto metódy optimalizácie gradientu sú rýchle, ale ich použitie nemusí nevyhnutne viesť k dosiahnutiu minima gradientu. Funkciu **SIGMA** bude pravdepodobne úspešne fungovať ak je gradient optimalizovanej štruktúry menší ako 5. Vo väčšine prípadov ak minimalizačná rutina **TS** nie je schopná lokalizovať štruktúru tranzitného stavu, odporúča sa použiť **NLLSQ** funkciu.

STEP = n,nn
Vo výpočte *PATH* (pozri definíciu výpočtu *PATH*), kľúčové slovo **STEP** definuje veľkosť kroku. Počet krokov je daný hodnotou príkazu **POINT** = n. Hodnota kroku definovaná príkazom **STEP** je na zvážení užívateľa. Príliš veľká hodnota spôsobí, že povrch potenciálovej energie bude nekonzistentný, na druhej strane príliš malý krok povedie k navýšeniu výpočtového času. Hodnota veľkosti kroku **n.nn** môže byť nm, alebo stupne.

STEP1 = n,nn
Veľkosť kroku prvej osi *GRID* výpočtu (pozri definíciu výpočtu *GRID*) je definovaný príkazom **STEP1** = n.nn. Hodnota veľkosti kroku **n.nn** môže byť nm, alebo stupne.

STEP2 = n.nn
Veľkosť kroku druhej osi *GRID* výpočtu (pozri definíciu výpočtu *GRID*) je definovaný príkazom **STEP2** = n.nn. Hodnota veľkosti kroku **n.nn** môže byť nm, alebo stupne.

T = n [M, H, D, W]
Funkcia **T** = n určí maximálny čas výpočtu (CPU time, nie WATCH time) a v prípade rizika prekročenia časového limitu umožní programu korektne ukončiť výpočet. Celkový čas pre aktuálnu úlohu je nastavený na 172 800 sekúnd (dva dni). Ak ďalší cyklus výpočtu nie je možné dokončiť bez rizika prekročenia určeného času, uložia sa reštart súbory <file>.res a <file>.den a výpočet sa ukončí. Tieto súbory sa potom môžu načítať do nasledujúcej úlohy pomocou funkcie **RESTART** a **OLDENS**. V prípade, ak aktuálna úloha pozostáva z niekoľkých za sebou prebiehajúcich výpočtov (použitie niekoľkých **OLDGEO** príkazov v rade za sebou), potom je pre každý výpočet alokovaný čas dva dni CPU času. Ak užívateľ chce obmedziť časový limit každého výpočtu na napr. 1 hodinu, zadá do každého príkazového riadku daného výpočtu príkaz T=1H. Alternatívna definícia časového limitu: **T** = **nn.nnM** je čas v minútach, **T** = **nn.nnH** v hodinách, **T** = **nn.nnD** v dňoch a **T** = **nn.nnW** v týždňoch.

THERMO
Vložením kľúčového slova **THERMO** do príkazového riadku vstupných údajov dôjde k výpočtu termodynamických veličín. Výstupom je hodnota vnútornej energie, hodnota tepelnej kapacity, hodnota rozdeľovacej funkcie a hodnota entropie, ktoré sú vypočítané pre translačné, rotáčné a vibráčné stupne voľnosti študovaného systému. Aproximácie použité pri výpočte termodynamických veličín funkciou **THERMO** sú neplatné pod 100 K (najnižšia zvoliteľná hodnota teploty v kelvinoch).

Definícia premenných funkcie **THERMO**:

THERMO
Výpočet začne pri teplote 200 K, s nárastom teploty o 10 K, po konečnu teplotu 400 K.
THERMO (**nnn**)
Výpočet začne pri teplote **nnn** K, s nárastom teploty o 10 K, po konečnu teplotu (**nnn** + 200) K.
THERMO (**nnn**, **mmm**, **lll**)
Výpočet začne pri teplote **nnn** K, s nárastom teploty o **mmm** K, po konečnu teplotu **lll** K.

TS
Optimalizácia štruktúry tranzitného stavu sa uskutoční výpočtovou rutinou Eigenvector following, ak sa do súboru vstupných údajov vloží kľúčové slovo **TS**[22]. Predbežne údaje indikujú vyššiu rýchlosť a spoľahlivosť metódy **TS** pri optimalizácii tranzitného stavu v porovnaní s optimalizačnými metódami **SIGMA** a **NLLSQ**. Metóda **TS** dosahuje dobre výsledky pri použitý karteziánskych koordinát. Ak **TS** výpočet má problémy s konvergenciou gradientu, použitie kombinácie príkazov **RECALC** = 5 a **TS** môže viesť k úspešnému ukončeniu výpočtu.

VECTORS
Zadaním kľúčového slová **VECTORS** do súboru vstupných dát dôjde k výpisu molekulových orbitálov (eV) výslednej geometrie do output súboru <file>.out. Ak sa použije aj kľúčové slovo **AUX**, dôjde k výpisu molekulových orbitálov aj do output súboru <file>.aux. Vo výpočtoch UHF sa vypíšu alfa, ako aj beta molekulové orbitály. Štandardne sa vytlačí deväť najvyšších obsadených a sedem najnižších neobsadených molekulových orbitálov. Ak je zadaný príkaz **DEBUG**, spolu s príkazom **VECTORS**, potom sa vytlačia molekulové orbitály po každom SCF výpočte. Tento postup je vhodný pre edukatívne účely. Ak sa použije príkaz **VECTORS** = **n**, tak sa vytlačí **n** molekulových orbitálov nad a pod dvojicou HOMO–LUMO orbitálov. Ak sa použije príkaz **VECTORS** = (**n**, **m**), vytlačí sa **n**–ty obsadený a **m**–ty neobsadený orbitál.

XYZ
Ak sa vloží do príkazového riadku súboru vstupných dát kľúčové slovo **XYZ**, tak nasledujúci výpočet bude prebiehať v systéme karteziánskych koordinát. Ak je študovaný systém tvorený niekoľkými kruhmi, alebo obsahuje veľké cykly, použitie systému vnútorných koordinát spôsobuje pri optimalizácii geometrie problémy s konvergenciou výpočtu. Je to preto, lebo malá zmena uhla môže viesť k veľkým zmenám interatómových vzdialenosti. To je obzvlášť dôležité v enzýmoch a iných veľkých molekulách. Tento problém je možno jednoducho vyriešiť použitím príkazu **XYZ**.

Poznámka
Ak v systéme vnútorných koordinát má príslušný atóm (napr. atóm 1) všetky optimalizačné príznaky nastavené na hodnotu 0, znamená to, že sa nebude meniť veľkosť jeho väzby, uhla a dihedrálneho uhla vzhľadom na atóm (napr. atóm 2), na ktorý je podľa definície konektivity naviazaný. Ak sa ale pohybuje atóm 2, bude sa v priestore pohybovať aj atóm 1, hoci jeho pozícia vzhľadom na atóm 2 bude nemenná. Ak sa vykoná konverzia koordinát na systém karteziánskych súradníc príkazom **XYZ**, tak aj v tomto prípade bude mať atóm 1 všetky optimalizačné príznaky nastavené na hodnotu 0, čo ale znamená, že sa v priestore nebude pohybovať.

5.1 Výpočet *PATH* a *GRID*: Definícia

Výpočet *PATH* je mapovanie plochy potenciálnej energie (*PES*) v závislosti od zmeny štruktúrnych parametrov, ako sú dĺžky väzby (nm), veľkosť uhla (stupne), alebo veľkosť dihedrálneho uhla (stupne). Rozsah zmeny týchto parametrov je definovaný hodnotami kľúčových slov **POINT** a **STEP**. Hodnota príkazu **POINT** udáva počet krokov (bodov) na *PES* a hodnota príkazu **STEP** definuje veľkosť kroku.

Výpočet *GRID* je mapovanie plochy potenciálnej energie (*PES*) v závislosti od vzájomnej zmeny dvoch štruktúrnych parametrov, ako sú dĺžky väzby (nm), veľkosť uhla (stupne), alebo veľkosť dihedrálneho uhla (stupne). Rozsah vzájomnej zmeny týchto parametrov je definovaný hodnotami kľúčových slov **POINT1**, **STEP1** a **POINT2**, **STEP2**. Hodnota príkazu **POINT1** udáva počet krokov (bodov) pre jednu premennú na *PES* a hodnota príkazu **STEP1** definuje veľkosť kroku. Analogické je to pre príkazy **POINT2** a **STEP2**.

Pre spustenie GRID výpočtu je potrebné zadať do príkazového riadku input súboru kľúčové slová **STEP1** a **STEP2**, ako aj kľúčové slova **POINT1** a **POINT2**. Vo vstupnej geometrii, zapísanej v systéme vnútorných koordinát programu MOPAC, je potrebné označiť optimalizačným príznakom -1 tie štruktúrne parametre, ktoré sa budú počas výpočtu meniť (v rámci definícii hodnôt **POINT1**/**2** **STEP1**/**2**). Logicky, v prípade *PATH* výpočtu sa zmena bude týkať iba jedného štruktúrneho parametra.

Príklad GRID výpočtu:

Eliminácia molekuly vody z molekuly etanolu za vzniku molekuly eténu. Príznakom o hodnote -1 sú označené väzby, ktorých dĺžka sa bude meniť 15 krát o 0,1 nm. V priebehu GRID výpočtu sa pre každú štruktúru spustí optimalizácia geometrie, ktorá bude ukončená ak hodnota gradientu klesne pod hodnotu 1 (gnorm=1). Výsledkom GRID výpočtu sú output súbory <file>.arc, <file>.out, <file>.ump. Súbor <file>.out je možné použiť na zobrazenie GRID mapy pomocou programu GABEDIT v module DRAW GEOMETRY, záložka READ – MOPAC – GEOMETRY FROM A MOPAC OUTPUT FILE.

step1=0.1 step2=0.1 point1=15 point2=15 let gnorm=1

C	0.0000	0	0.00000	0	0.00000	0	0	0	0
C	1.5227	1	0.00000	0	0.00000	0	1	0	0
H	1.1100	1	109.6855	1	0.00000	0	1	2	0
H	1.1107	1	108.7549	1	119.6525	1	1	2	3
O	1.4155	-1	110.9202	1	-120.7751	1	1	2	3
H	1.1090	-1	110.2744	1	120.7924	1	2	1	3
H	1.1095	1	109.3717	1	-119.5910	1	2	6	1
H	1.1090	1	108.6924	1	121.0570	1	2	6	1
H	1.0097	1	120.0010	1	-119.5661	1	5	1	2

Príklad GRID výpočtu:

GRID výpočet vygeneruje 2D povrch energie pre molekulu vody, kde jedna os je zmena dĺžky väzby H–O s počiatočnou dĺžkou 0,92 nm po konečnú dĺžku 1,02 nm. Nárast vzdialenosti je 0,01 nm v rozsahu 11 krokov. Druhou osou 2D grafu je zmena uhla H–O–H v rozsahu 11 krokov po 1 stupni, takže príslušný uhol sa zmení z počiatočnej hodnoty 104 stupňov na finálnu hodnotu 114 stupňov.

STEP1=0.01 STEP2=1 POINT1=11 POINT2=11
Water, potential energy surface for
H
O 0.92 -1 0 0 0 0 1
H 0.92 0 104 -1 0 0 2 1

6. Použitá literatúra

1. A. R. Allouche: Gabedit - A graphical user interface for computational chemistry softwares. *J. Comp. Chem*. **32**, 174–182, 2011.

2. M. Remko, 2000. Molekulové modelovanie: princípy a aplikácie, Bratislava: Slovak Academic Press, 240 s, ISBN: 80-88908-62-0.

3. (a.) http://OpenMOPAC.net; (b.) MOPAC2016, James J. P. Stewart, Stewart Computational Chemistry, web: http://OpenMOPAC.net.

4. M. J. S. Dewar, W. Thiel: Ground states of molecules, 38. The MNDO method. Approximations and parameters. *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 4899–4907, 1977.

5. M. J. S. Dewar, E. G. Zoebisch, E. F. Healy, J. J. P. Stewart: AM1: A New general purpose quantum mechanical model. *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 3902–3909, 1985.

6. J. J. P. Stewart: Optimization of parameters for semi-empirical methods I-Method. *J. Comp. Chem.*, **10**, 209–220, 1989.

7. J. J. P. Stewart: Optimization of Parameters for Semiempirical Methods V: Modification of NDDO Approximations and Application to 70 Elements. *J. Mol. Mod.*, **13**, 1173–1213, 2007.

8. G. B. Rocha, R. O. Freire, A. M.Simas, J. J. P. Stewart, *J. Comp. Chem*. **27**, 1101, 2006.

9. W. Thiel, A. Voityuk: Extension of the MNDO formalism to d orbitals: Integral approximations and preliminary numerical results. *Theor. Chim. Acta*, **81**, 391–404, 1992.

10 W. Thiel, A. Voityuk. Extension of MNDO to d-orbitals - Parameters and results for the 2nd row elements and for the zinc group. *J. Phys. Chem.*, **100**, 616–629, 1996.

11. J. J. P. Stewart: Optimization of Parameters for Semiempirical Methods VI: More Modifications to the NDDO Approximations and Re-optimization of Parameters. *J. Mol. Mod.*, 1:32, 19, 2013.

12. J. Baker: An Algorithm for the location of transition states. *J. Comp. Chem.*, **7**, 385, 1986.

13. R. H. Bartels. *Report CNA-44*. University of Texas and Center for Numerical Analysis, 1972.

14. A. Komornicki and J. W. McIver. Rapid Geometry Optimization for Semiempirical Molecular Orbital Methods. *Chem. Phys. Lett*, **10**, 303, 1971.

15. A. Komornicki, J. W. McIver: Structure of transition states in organic reactions. General theory and an application to the cyclobutene-butadiene isomerization using a semiempirical molecular orbital method. *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 2625–2633, 1972.

16. www.acdlabs.com

17. C. G. Broyden: The Convergence of a Class of Double–Rank Minimization Algorithms 2, The New Algorithm. *J. of the Inst. for Math. and Applications*, **6**, 222–231, 1970.

18. R. Fletcher: A New Approach to Variable–Metric Algorithms. *Computer Journal*, **13**, 317–322, 1970.

19. D. Goldfarb: A Family of Variable–Metric Algorithms Derived by Variational Means. *Mathematics of Computation*, **24**, 23–26, 1970.

20. D. F. Shanno: Conditioning of Quasi–Newton Methods for Function Minimization. *Mathematics of Computation*, **24**, 647–656, 1970.

21. K. M. Dieter and J. J. P. Stewart: Calculation of Molecular Frequencies using Molecular Trajectories. *J. Mol. Struct. (Theochem)*, 163, 143–149, 1988.

22. A. Klamt and G. Schüümann: COSMO: A New Approach to Dielectric Screening in Solvents with Explicit Expressions for the Screening Energy and its Gradient. *J. Chem. Soc. Perkin Transactions*, **2**, 799–805, 1993.

23. B. H. Besler, Jr. K. M. Merz, and P. A. Kollman: Atomic Charges Derived from Semiempirical Methods. *J. Comp. Chem*, **11**, 431–439, 1990.

24. P. G. Perkins and J. J. P. Stewart: A New Rapid Method for Orbital Localization. *J. Chem. Soc., Faraday II*, **78**, 285–296, 1982.

25. R. S. Mulliken: Electronic Population Analysis on LCAO–MO Molecular Wave Functions. I. *J. Chem. Phys*, **23**, 1833–1841, 1955.

26. R. S. Mulliken: Criteria for the Construction of Good Self–Consistent Field Molecular Orbital Wavefunctions and the Significance of LCAO–MO Population Analysis. *J. Chem. Phys*, **36**, 3428, 1962.

27. S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, H. Krieg: A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT–D) for the 94 elements H–Pu. *J. Chem. Phys.*, **21**, 154104, 2010.

28. M. Korth: Third–Generation Hydrogen–Bonding Corrections for Semiempirical QM Methods and Force Fields. *J. Chem. Theory Comput.*, **6**, 3808–3816, 2010.

29. M. Korth, M. Pitonák, J. Rezác, and P. Hobza: A Transferable H–bonding Correction For Semiempirical Quantum–Chemical Methods. *J. Chem. Theory Comp.*, **6**, 344–352, 2010.

30. J. Rezác, J. Fanfrlik, D. Salahub and P. Hobza: Semiempirical Quantum Chemical PM6 Method Augmented by Dispersion and H–Bonding Correction Terms Reliably Describes Various Types of Noncovalent Complexes. *J. Chem. Theory Comp.*, **5**, 1749–1760, 2009.

31. J. Rezác and P. Hobza: A halogen–bonding correction to the semiempirical PM6 method, *Chem. Phys. Lett.*, **506**, 286–289, 2011.

32. J. Řezáč and P. Hobza: Advanced Corrections of Hydrogen Bonding and Dispersion for Semiempirical Quantum Mechanical Methods, *J. Chem. Theory Comp.*, **8**, 141–151, 2012.

33. B. Vorlová, D. Nachtigallová, J. Jirásková–Vaníčková, H. Ajani, P. Jansa, J. Řezáč, J. Fanfrlík, M. Otyepka, P. Hobza, J. Konvalinka, M. Lepšík, *Eur. J. Med. Chem.*, **89**, 189–197, 2015.

34. P. S. Brahmkshatriya, P. Dobeš, J. Fanfrlík, J. Řezáč, K. Paruch, A. Bronowska, M. Lepšík, P. Hobza: Quantum Mechanical Scoring: Structural and Energetic Insights into Cyclin–Dependent Kinase 2 Inhibition by Pyrazolo[1,5-a]pyrimidines. *Curr. Comput.–Aid. Drug.*, **9**, 118–129, 2013.

Praktikum z molekulového modelingu

Vysokoškolský učebný text

Autor: RNDr. Ladislav Janovec, PhD.

Vydavateľ: Univerzita Pavla Jozefa Šafárika v Košiciach
Vydavateľstvo ŠafárikPress

Rok vydania: 2019
Počet strán: 68
Rozsah: 3,47 AH
Vydanie: prvé

ISBN 978-80-8152-772-2 (e-publikácia)