**Моделювання за допомогою пакету програм GAMESS**

Програмний пакет Gamess (General Atomic and Molecular Electronic Structure System) призначений для розрахунку фізичних характеристик наноструктур і опису механізмів хімічних реакцій.

З цією метою в програмі було реалізовано безліч алгоритмів для різних обчислювальних методів квантової хімії, що мають різний ступінь точності та обчислювальної завантаженості.

Реалізовані наступні алгоритми:

1. Розрахунок енергії системи методами: RHF, UHF, ROHF, GVB, MCSCF.

2. Розрахунок енергії системи за теорією збурень: MP2, MP3, MP4 для однодетермінантних хвильових функцій (ХФ) і MP4-SPTQ для багатодетермінантних ХФ.

3. Розрахунок енергії напівемпіричними методами MNDO, AM1 або PM3 в рамках однодетермінантного наближення.

4. Розрахунок фізичних характеристик наноструктур (енергія; дипольні, квадрупольні й октупольні моменти; електростатичний потенціал; електричні польові градієнти; електронна і спінова густина; аналіз заселенності АО за Маллікеном; заселеності зв'язків).

5. Оптимізація геометрії багатоатомної системи.

6. Пошук сідлових точок на поверхні потенційної енергії.

7. Розрахунок Гесіану енергії, обчислення з його допомогою коливальних частот й інтенсивностей інфрачервоних ( IR ) спектрів.

8. Пошук геометричного шляху реакції між реактивами та реагентами.

9. Розрахунок ймовірності радіаційних переходів.

10. Облік вкладу спін-орбітальної взаємодії ХФ.

11. Облік впливу електричних полів.

Управління програмою відбувається за допомогою вхідного текстового файлу, в якому записується інформація про досліджувану багатоатомну систему (декартові координати атомів) і вказується, які фізичні характеристики даного з'єднання повинні бути обчислені, за допомогою яких методів це має бути зроблено і з якою точністю.

Запуск програми відбувається з командної строки C:\Gamess\pcgamess.exe>Reshenie.out. У команді вказано, що отримане рішення має бути записано у вихідний файл Reshenie.out .

**Вхідний файл** складається з блоків команд. У ньому кожен блок відповідає за певні функції обчислювального алгоритму, а також за сам вибір алгоритму рішення з реалізованих у програмі варіантів .

Кожен блок має структуру:

$ ім’я\_блока ... <змінна> = <значення> ... $ END

У РС GAMESS існують декілька основних блоків, знання яких забезпечує можливість роботи на початковому рівні. Це блоки $ CONTRL, $ GUESS, $ DATA, $ SYSTEM, $ BASIS. Наведемо опис кожного з блоків.

**Блок $ CONTRL**

RUNTYP - вказує тип розрахунку. При будь-якому виборі обчислюватимуться енергія та хвильові функції системи.

**Блок $ SYSTEM**

Цей блок відповідає за управління апаратними налаштуваннями.

**Блок $ BASIS**

Даний блок відповідає за вибір базисного набору атомних орбіталей (АО), за яким буде проводитися розкладання молекулярних орбіталей (МО).

РС GAMESS допускає використання стандартних (збережених в програмі базисних наборів), сторонніх базисних наборів (взятих з бібліотек) або сконструйованих самостійно за допомогою блоку $ TRUDGE.

**Блок $ DATA**

Цей блок служить для запису геометрії та хімічного складу описуваної системи, а також запису зовнішнього базису (див. блок $ BASIS). Як і багато інших блоків, блок $ DATA має жорстку структуру:

**Блок $ GUESS**

Цей блок відповідає за вибір початкових молекулярних орбіталей (МО).

Основні структурні групи, на які ділиться **вихідний файл**:

1) підготовча частина;

2) процедура самоузгодження рішення;

3) оптимізовані молекулярні орбіталі;

4) енергетичні характеристики системи;

5 фізичні характеристики системи.

Підготовча частина - від початку файлу до виразу UHF SCF CALCULATION. Тут міститься інформація про завдання (копіюється частина вхідного файлу), використовуваний базисний набір із зазначенням показників експонент і коефіцієнтів стиснення, значення всіх змінних у всіх активних блоках.

*Процедура самоузгодження рішення.* Total Energy - повна енергія системи, показники E Change (прирощення по енергії на i-му кроці) і Density Change (відносна зміна електронної густини) виконують функцію контролю збіжності рішення.

*Оптимізовані молекулярні орбіталі, отримані в результаті самоузгодження рішення.*

При перерахуванні орбіталі розташовуються у порядку зростання енергії. Зауважимо, що енергія зайнятих орбіталей завжди менше енергії незайнятих (віртуальних), яка в принципі не має ні якого сенсу, так як віртуальні орбіталі безпосередньо не беруть участь в процесі самоузгодження рішення.

Розраховані енергетичні характеристики системи у вихідному файлі представлені в блоці на рис. 1., де: WAVEFUNCTION NORMALIZATION - нормування хвильової функції; ONE ELECTRON ENERGY - одноелектронний внесок у енергію системи; TWO ELECTRON ENERGY - двухелектронной внесок у енергію системи; NUCLEAR REPULSION ENERGY - енергія взаємодії ядер атомів один з одним; TOTAL ENERGY - енергія системи; ELECTRON - ELECTRON POTENTIAL ENERGY - потенційна енергія взаємодії електронів один з одним; NUCLEUS - ELECTRON POTENTIAL ENERGY - потенційна енергія взаємодії електронів з ядрами атомів; NUCLEUS - NUCLEUS POTENTIAL ENERGY - потенційна енергія взаємодії ядер атомів один з одним; TOTAL POTENTIAL ENERGY - повна потенційна енергія системи; TOTAL KINETIC ENERGY - повна кінетична енергія системи; VIRIAL RATIO (V/T) - співвідношення між потенційною V і кінетичної енергіями T системи, тобто перевірка теореми про віріал (співвідношення V+2\*T=0), чим ближче відношення V/T до 2.0, тим точніше рішення.

------------------------------

Properties for the UHF density

------------------------------

-----------------

ENERGY COMPONENTS

-----------------

WAVEFUNCTION NORMALIZATION = 1.0000000000

ONE ELECTRON ENERGY = -119.4501956335

TWO ELECTRON ENERGY = 34.6340208258

NUCLEAR REPULSION ENERGY = 9.5251904863

------------------

TOTAL ENERGY = -75.2909843214

ELECTRON-ELECTRON POTENTIAL ENERGY = 34.6340208258

NUCLEUS-ELECTRON POTENTIAL ENERGY = -194.1502414459

NUCLEUS-NUCLEUS POTENTIAL ENERGY = 9.5251904863

------------------

TOTAL POTENTIAL ENERGY = -149.9910301338

TOTAL KINETIC ENERGY = 74.7000458124

VIRIAL RATIO (V/T) = 2.0079108186

Рис. 1. Структура вихідного файлу GAMESS.

Представлена вище структура вихідного файлу вкрай складна для сприйняття, так як вона дана у вигляді текстової інформації, і велика частина інформації не доступна для сприйняття. Для усунення цього недоліку GAMESS була розроблена **програма ChemCraft**.



Рис. 2. Поле візуалізації програми ChemCraft. Розрахунок оптимізованої конфігурації структури кластеру графену С66Н20 за допомогою РС GAMESS.

Програма ChemCraft призначена для візуалізації результатів квантово-механічних розрахунків, проведених в таких пакетах, як GAMESS, HyperChem, Gaussian та ін. Зокрема, є можливість візуалізації наступних даних:

• геометричної структури системи (положення атомів і зв'язків між ними);

• порядку зв'язків (включаючи водневі зв'язки);

• величини і напрям градієнта по енергії для кожного атома системи;

• атомних характеристик: населеності і заряду ядер по Маллікену (Mulliken), спінової густини, валентності;(дані величини представляються у вигляді підписів до відповідних атомів);

• молекулярних орбіталей;(візуалізація за допомогою ізоповерхонь певного значення);

• частоти і напряму коливальних мод системи, а також візуалізації самих коливань із заданою амплітудою коливань;

• дипольного моменту системи.