

Министерство образования и науки Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Оренбургский государственный университет»

Кафедра химии

С.А. Пешков, Е.В. Сальникова, Т.В. Пешкова

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ В НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОЙ ДЕЯТЕЛЬНОСТИ

Методические указания

Рекомендовано к изданию редакционно-издательским советом федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Оренбургский государственный университет» для обучающихся по образовательной программе высшего образования – программе подготовки научно-педагогических кадров в аспирантуре 04.06.01 Химические науки

Оренбург
2018

УДК 544.5 (076.5)

ББК 24.5я7

ПЗ1

Рецензент – доктор физико-математических наук, профессор О.Н. Каныгина

Пешков, С.А.

ПЗ1 Квантово-химические расчеты в научно-исследовательской деятельности: методические указания / С.А. Пешков, Е.В. Сальникова, Т.В. Пешкова, Оренбургский гос. ун-т. – Оренбург: ОГУ, 2018. – 65 с.

Методические указания содержат общие сведения по подготовке и сдаче отчета по научно-исследовательской деятельности, проведении научных исследований аспирантами по дисциплине «Научно-исследовательская деятельность»

Методические указания предназначены аспирантам, проходящим обучение в аспирантуре Оренбургского государственного университета по направлению подготовки 04.06.01 Химические науки и рекомендованы соискателям ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.17 Математическая и квантовая химия.

УДК 544.5 (076.5)

ББК 24.5я7

© Пешков С.А.,
Сальникова Е.В.,
Пешкова Т.В., 2018
© ОГУ, 2018

Содержание

Введение	5
1. Ab initio расчеты в рамках пакета GAMESS	7
1.1 Краткая история GAMES	7
1.2 Возможности программы GAMESS.....	8
1.3 Выбор базиса	10
1.4 Принципы работы программы GAMESS при входе	11
1.5 Проверка входных данных.....	13
1.6 Ограничения программы.....	13
1.7 Примеры задания исходных данных (input) и результаты расчета электронных, спектральных и магнитных характеристик молекулы O ₂ в рамках различных расчетных схем программы GAMESS	15
1.7.1 Input 1. Расчет полной энергии молекулы O ₂ методом MO CCP (SCF) в рамках ограниченного Хартри- Фока (ОХФ) с открытой оболочкой (ROHF). 15	
1.7.1.1 Пояснения к Input 1	15
1.7.2 Input 2. Расчет характеристик возбужденного синглетного состояния молекулы O ₂ методом конфигурационного взаимодействия.....	16
1.7.2.1 Пояснения к Input 2.....	17
1.7.2 Input 3. Расчет характеристик разрешенных излучательных синглет-синглетных электро-дипольных моментов переходов в молекуле O ₂	18
1.7.3.1 Пояснения к Input 3.....	18
1.7.4 Input 4. Расчет характеристик запрещенных синглет- триплетных излучательных моментов переходов молекулы O ₂	19
1.7.4.1 Пояснения к Input 4.....	20
1.8 Примеры задания исходных данных (input) для расчета МК СП (MC SCF).....	21
1.8.1 Input 5. Расчет характеристик основного и возбужденных синглетных состояний молекулы O ₂ методом МК CCP (MCSCF).....	21
1.8.1.1 Пояснения к Input 5.....	21
1.8.2 Input 6. Расчет характеристик основного и возбужденных синглетного состояния молекулы O ₂ методом МК CCP (MCSCF) в сочетании с расчетами разрешенных S - S, T - T моментов переходов	22
1.8.2.1 Пояснения к Input 6.....	22
1.8.3 Input 7. Расчет характеристик основного и возбужденных синглетных состояний молекулы O ₂ методом МК CCP (MCSCF) в сочетании с расчетами COB	23

1.8.3.1 Пояснения к Input 7.....	23
1.9 Наиболее часто встречающиеся ошибки при задании исходных данных ..	24
1.10 Результаты расчетов электронных спектральных и магнитных характеристик молекулы O ₂ Результаты расчета электронных характеристик триплетного состояния молекулы O ₂ методом MO SSP в рамках ограниченного Хартри - Фока, открытая оболочка (SCF ROHF)	25
1.10.1 Пояснения к выдаче расчетов характеристик O ₂ в рамках расчетной схемы ROHF и анализ результатов расчетов	38
1.10. 2 Пояснения к выдаче расчетов характеристик O ₂ в рамках расчетной схемы SCFTYP=mcscf RUNTYP=spinorb и анализ результатов расчетов.....	45
2 Основная рекомендуемая литература	63
2.1 Дополнительная литература	63
Список использованных источников	64

Введение

Научные исследования направлены на изучение новых объектов и закономерностей с точным описанием рассматриваемых явлений и последующим представлением полученных данных для открытого обсуждения. В целом, наука представляет собой непрерывно развивающуюся систему знаний объективных законов природы, общества и мышления, получаемых и превращаемых в непосредственную производительную силу общества в результате специальной деятельности людей. Как социокультурный феномен наука представляет собой комплекс из четырех компонентов, а именно специфическая форма сознания общества на базе информационного ресурса, познание законов и закономерностей окружающей действительности, вид трудовой деятельности, а также важнейший фактор развития человечества.

Стоит отметить, что в целом «знание» является более широким термином, в отличие от понятия «научное знание», что определяется самой сутью научности. Знания человека, полученные в ходе простого наблюдения, при котором не происходит изучение сути происходящих событий и закономерностей их развития, не являются научными, несмотря на их важную роль в жизни самого человека. Правильность научного знания определяется не только логикой, но в большей степени обязательной проверкой его на практике, так как любая гипотеза требует доказательства. Такой подход позволяет раскрыть закономерности и взаимосвязь объектов и явлений действительности, а в целом наука выражает их в абстрактных понятиях и схемах, строго соответствующих (по крайней мере моделирующих) эту действительность. Последовательность этапов, ведущих к развитию науки включает сбор фактов о происходящих событиях в изучаемых системах, их описания и систематизации, выяснения роли факторов и установления отдельных закономерностей, в дальнейшем позволяющие построить систему научных знаний, позволяющей охарактеризовать работу известных моделей и предсказать работу новых. Важнейшей составляющей науки является систематизация и обобщение полученных фактов с последующим их осмыслением, так как отдельные данные, несмотря на их неоспоримую необходимость, не являются наукой сами по себе. Факты становятся составной частью научных знаний, когда они выступают в систематизированном, обобщенном виде. Факты систематизируют и обобщают с помощью понятий (определений), являющихся важными структурными элементами науки. Неотъемлемым звеном в системе научных знаний являются научные законы, отражающие наиболее существенные, устойчивые, повторяющиеся объективные внутренние связи в природе, обществе и мышлении. Обычно законы выступают в форме определенного соотношения понятий, категорий. Наиболее высокой формой обобщения и систематизации знаний является теория. Под теорией понимают учение об

обобщенном опыте (практике), формулирующее научные принципы и методы, которые позволяют обобщить и познать существующие процессы и явления, проанализировать действие на них разных факторов и предложить рекомендации по использованию их в практической деятельности людей. Любое научное исследование подразумевает использование определенных методов исследования, под которым понимают способ теоретического исследования или практического осуществления какого-либо явления или процесса.

Теория науки так или иначе ассоциирована со специфическим методом или группой методов, позволяющих объяснить характер рассматриваемых процессов окружающей действительности. При этом инструментом открытия объективных законов действительности является сам метод, помимо этого который определяет место и необходимость применения дедукции и индукции, сравнения теоретических и экспериментальных исследований, анализа и синтеза. Ученый получает ответы на вопросы, касающиеся этапов начала исследования, отношения к фактам, путей обобщения и нахождения путей решения проблем с последующей формулировкой выводов опираясь на общие и частные методы исследования. В случае отсутствия достаточного объема фактического материала, в качестве средства достижения научных результатов могут быть использованы гипотезы, представляющие собой научно обоснованные предположения, выдвигаемые для объяснения какого-либо процесса, которые после проверки могут оказаться истинными или ложными. Гипотеза часто выступает как первоначальная формулировка, черновой вариант открываемых законов. В современных условиях развитие науки становится опорным пунктом для модернизации практико-ориентированной области, формирование ранее не известных отраслей деятельности и производства. Глубокие изменения во взаимоотношениях науки и производства ведет к тому, что научное знание оказывается силой общества в продукции новых товаров и услуг, либо качественному повышению их уровня. Большинство новейших форм производства и технологических процессов изначально формируются в ходе проведения исследований в научно-исследовательских институтах. С другой стороны, уменьшается время между датой открытия и датой его внедрения в производство. Также стоит отметить, что непосредственно в производстве внедряются научные исследования, увеличивается число научных учреждений, интегрированных в промышленность и сельское хозяйство, что ведет к укреплению взаимодействия ученых с инженерами и рабочими, при этом происходит образование инновационных научно-промышленных комплексов. Наконец, повысился уровень подготовки рабочих и инженеров, что обеспечивает им возможность применения новых знаний при производстве. Таким образом, научные исследования являются важнейшим инструментом получения новых знаний, ведущих к развитию общества в целом.

1. Ab initio расчеты в рамках пакета GAMESS

Термин *ab initio* означает неэмпирическое (непараметрическое) рассмотрение молекулярной системы при решении уравнения Шредингера и полученных на его основе уравнений Рутаана. В действительности дело обстоит не совсем так. Методы *ab initio* содержат ряд допущений, облегчающих решение многоэлектронных уравнений.

Неэмпирические расчеты более полные и позволяют достичь приемлемой точности, однако на практике ограничения, связанные с объемом памяти ЭВМ и ресурсами машинного времени, позволяют рассчитывать лишь небольшие молекулярные системы.

Во многих случаях ограниченные ресурсы приводят к необходимости уменьшения размеров модельных расчетных систем, при этом важным условием является сохранение определяющих фрагментов. Упрощение решения задачи, например, уменьшение базиса или отказ от учета электронной корреляции могут привести к значительным ошибкам.

Все неэмпирические методы на первой стадии включают одностермодантный расчет по методу МО ЛКАО ССП.

Неэмпирические методы расчета, так же, как и полуэмпирические, используют приближение Борна—Оппенгеймера, согласно которому ядра системы остаются неподвижными во времени, а перераспределение электронной плотности для каждого фиксированного положения ядер происходит мгновенно. Это равносильно допущению об отсутствии взаимодействия между электронной и колебательной волновыми функциями, то есть независимости волновой функции электронов от движения ядер. Данное приближение выполняется во многих случаях и вносит лишь незначительные погрешности в рассчитываемые характеристики молекулы. Исключения составляют системы, у которых потенциальная поверхность имеет очень пологий характер, например ян-теллеровские системы.

1.1 Краткая история GAMES

GAMESS был собран из нескольких существующих квантовохимических программ. Основу составила программа HONDO 5. Для вычисления градиентов энергий ВФ с большим угловым моментом – HONDO

Для базисных *sp* функций - GAUSSIAN76 и GAUSSIAN80. В дальнейшем возможности программы были расширены. Кроме того, копии источника программы стали доступны широкому кругу пользователей. Существующая версия программы подверглась многим изменениям, что

продолжается и теперь в Государственном университете в штате Айова США.

В конце 1987 корпорации NDSU и IBM достигли соглашения о развитии исследовательских программ. Результатом совместных разработок явилась версия GAMESS для IBM 3090.

Второй этап закончился в 1990 г., когда были существенно увеличены научные возможности GAMESS. Эти дополнения включали вычисления аналитическим методом (ECPs) Гессмана, MP2, спин-орбитального взаимодействия (SOB), расчет излучательных переходов и так далее. В 1990 году были расширены графические возможности программы и созданы модификации под X - Windows. Эти программы, теперь управляемы под оболочками Digital Unix или VMS windowing и многими другими. В 1991 году была осуществлена возможность программы визуализировать молекулярные структуры, орбитали, и электростатический потенциал. С 1 июля 1992г., развитие GAMESS продолжилось в Государственном университете штата Айова в лаборатории Ames. В 1996 году было расширено использование существующих параллельных методов и развиты новые. В 1997-1998 гг. Бретт и Бод добавили новые возможности, позволившие аналитически вычислять вторые производные. Были внесены изменения в манере входа в базисные наборы и атомные координаты, включая форму Z- матрицы. Прямое ССП (SCF) было разработано в NDSU. Процедура сходимости была осуществлена Брендой Лам (в университете Хьюстона), для RHF и функций UHF. Модуль CI базируется на унитарных групповых программах Brooks и Schaefer , а также модифицированном методе Davidson используемом GAMESS. Написанный Эльбертом Метод валентных связей (GVB) представляет собой сильно измененную версию GVBONE. Программирование аналитического вычисления CI градиента было сделано Саймоном Вебб в Государственном университете Штата Айова. FULLNR и FOCAS MCSCF программы были пожертвованы фирмой IBM из HONDO программы. Вычисление второго порядка SCF было осуществлено Чабэн (Galina Chaban) в Государственном университете Штата Айова. В 1996 г., Саймон Вебб добавил возможность расчетов с замороженным остовом. Метод MP2 был приспособлен от HONDO. В январе 1999 года, в Государственном университете на Севере Дакоты, Йенсен (Jensen) осуществил возможность вычисления полуэмпирическими методами PM3, AM1, и MNDO, вошедшими в пакет программ MOPAC, как часть GAMESS.

1.2 Возможности программы GAMESS

Программа GAMESS версии 6.0 обладает широким диапазоном возможностей для проведения квантово - химических вычислений.

1. Вычисляет RHF, UHF, ROHF, GVB, или MCSCF.
2. Вычисляет CI или MP2 на основе ВФ полученных при расчете SCF.

3. Вычисляет полуэмпирическими методами MNDO, AM1 или PM3 в рамках RHF, UHF, или ROHF.
 4. Вычисляет аналитические градиенты энергии для всех ВФ, полученных при расчете SCF, плюс MP2 или CI для закрытой оболочки.
 5. Оптимизирует молекулярную систему, используя вычисленную энергию градиента, в декартовых или внутренних координатах.
 6. Исследует седловые точки потенциальной поверхности энергии.
 7. Вычисляет Гессиан энергии, и таким образом нормальные, колебательные частоты и интенсивность инфракрасных (IR) спектров.
 8. Прослеживает путь реакции от седловой точки к реактантам или реагентам.
 9. Прослеживает градиент экстремальных кривых, от одной постоянной точки типа минимума к другой точке, которая могла бы быть седловой точкой.
 10. Следует за динамической координатой реакции, отслеживая траекторию движения методами классической механики на ППЭ.
 11. Вычисляет излучательные вероятности переходов.
 12. Оценивает спин-орбитальное взаимодействие ВФ.
 13. Применяет конечные электрические поля, вычисляя линейную поляризацию молекулы, а также первый и второй порядок гиперполяризации.
 14. Оценивает аналитически свойства нелинейной оптической поляризации для функций, полученных в рамках RHF.
 15. Получает локализованные орбитали по методу Foster-Boys, Edmiston-Ruedenberg, или Pipek-Mezey, анализирует локализованные МО (LMOS) полученные оптимизацией энергии методом ССП или MP2.
 16. Вычисляет следующие молекулярные свойства:
 - а) Дипольные, квадрупольные и октупольные моменты;
 - б) Электростатический потенциал;
 - в) Электрические полевые градиенты;
 - г) Электронную и спиновую плотность;
 - д) анализ заселения АО по Малликену и Левдину;
 - е) теорему вириала и компоненты энергии;
 - ж) Анализ заселенности связей.
 17. Производит расчет свойств сольватной оболочки, используя следующие модели сольвантных эффектов:
 - а) effective fragment potentials (EFP);
 - б) polarizable continuum model (PCM);
 - в) self-consistent reaction field (SCRF).
- Ниже. приводится краткая таблица способностей программы GAMESS

Таблица 1– Способности программы GAMESS

SCFTYP =	RHF	ROHF	UHF	GVB	MCSCF
Энергия	CDP	CDP	CDP	CDP	CDP
Аналитический градиент	CDP	CDP	CDP	CDP	CDP
Численный вид Гессиана	CDP	CDP	CDP	CDP	CDP
Аналитический Гессиан	CDP	CDP	-	CDP	-
MP2 энергия	CDP	CDP	CDP	-	C
MP2 градиент	CDP	-	-	-	-
СЭнергия	CDP	CDP	-	CDP	CDP
СГрадиент	CD	-	-	-	-

C = обычное хранение интегралов АО на диске

D = прямая оценка интегралов АО P =

параллельное выполнение

1.3 Выбор базиса

Выбор базиса определяется ресурсами ЭВМ и точностью расчета. При использовании расширенных базисных наборов необходимо помнить, что объем памяти ограничен, а затраты машинного времени возрастают пропорционально числу базисных функций в четвертой степени.

Полная оптимизация, как правило, выполняется с использованием небольших базисов, после чего в более широких базисах проводятся расчеты на фиксированной геометрии и устанавливаются поправки, связанные с учетом электронной корреляции. Очень часто точность полученных результатов лишь немногим ниже той, которую можно достичь при полной оптимизации в более широком базисе.

Безусловно, имеются примеры, когда добавление d -орбиталей или диффузных функций сильно сказывается на значениях оптимизируемых параметров. Поэтому расчеты для одной геометрической конфигурации в базисе, не включающем поляризационные функции, могут быть ошибочными. Обычно в качестве базисного набора для первой оценки геометрии служит базис 3-21ГФ*, после чего следует расчет для одной геометрической конфигурации в базисе 6-31 ГФ* и, возможно, определенного вида поправка на электронную корреляцию. Однако при решении некоторого рода задач для получения разумных результатов необходимы более сложные базисные наборы.

Как уже отмечалось выше, диффузные функции необходимы в расчетах анионов и при изучении сродства к протону, где требуется хорошее описание несвязывающих электронов. В расчетах молекул, содержащих трехчленные циклы и электроотрицательные элементы третьего периода (Si—C1), существенное улучшение результатов достигается включением в базис d-

орбиталей.

Последние играют важную роль и при вычислении барьеров инверсии, которые без учета d-орбиталей оказываются сильно заниженными, а пирамидальные структуры оказываются слишком плоскими. Эта проблема особенно актуальна применительно к малым базисным наборам, дополненным поляризационными функциями, такими, как 3-21+ ГФ.

При оптимизации геометрии соединений содержащих элементы третьего периода, достаточно хорошие результаты получаются при использовании относительно небольшого базиса 3-21ГФ*, в котором d- орбитали включены в базисные наборы только элементов третьего периода (для Na—С1). Для элементов второго периода (Li—F) базисы 3-21ГФ и 3-21ГФ * эквивалентны.

Большие молекулы, оптимизация которых в базисе 3-21ГФ требует больших затрат памяти и машинного времени, можно предварительно оптимизировать методами молекулярной механики, например, MM+ включенных в пакет программ Hyper Chem.

1.4 Принципы работы программы GAMESS при входе

Вход в GAMESS может быть осуществлен тремя типами категорий.

1 Псевдо - именем, свободным форматом, управляемым ключевым словом (keywords). группы. Почти все группы входов подпадают под первую категорию.

2 Группы свободного формата не используют keywords. Единственные примеры групп этой категории - \$DATA, \$ECP,\$POINTS, и \$STONE.

3 Форматированные (Formatted) данные. Эти данные никогда не печатаются пользователем, а скорее воспроизводятся в правильном формате исходя из заготовок имеющихся в GAMESS.

Все группы входов начинаются с \$ и записываются с позиции (колонки) 2, следом стоит название (имя), опознаваемой группы. Название группы должно быть единственным пунктом, появляющимся на линии входа для любой группы в категории 2 или 3.

Все группы входов заканчиваются символом \$END для любой группы в категории 2 и 3. Группы категории 1 могут иметь ключевое слово входа на той же самой линии, поскольку название группы, и \$END может появляться где угодно.

Поскольку каждая группа имеет уникальное название, группы могут быть записаны в любом желательном порядке. Многократные возникновения группы категории 1 допустимы.

Большинство групп может быть опущено, если программа хорошо установлена и адекватно воспринимает команды. Исключение составляет группа \$DATA, которая всегда требуется.

Приведем типичный свободный формат \$DATA группы \$DATA

```
STO-3G расчет воды      - (строка свободной записи)
CNV 2                   - (точечная группа симметрии)
КИСЛОРОД 8.0           - (название атома и его порядковый номер)
STO 3                   - (базис расчета атома кислорода)
ВОДОРОД 1.0 -0.758 0.0 0.545
STO 3                   - (базис расчета атома водорода)
$END
```

Если в картах ввода присутствует название элемента, то оно всегда сопровождается цифрой номера элемента в таблице Менделеева. Здесь, важное значение имеет позиция, с которой начинается каждая запись. Например, должно быть записано название атома и затем его x, y, z координаты.

Обратите внимание, что отсутствующие цифры или буквы будут читаться как ноль. Если в исходных данных трехатомной молекулы указана группа симметрии C 2v, то атом указанный во входных данных по счету первым, машина автоматически сама выставит в начало координат, а третий атом не надо задавать, он будет подразумеваться.

Например, в приведенной выше записи исходных данных молекулы воды, прописан только один атом водорода, но машина понимает, что всего в расчетной системе три атома.

Наиболее общий тип входа (имене-подобный или с ключевым словом) не требует строгого соблюдения формата при записи исходных данных.

Группы должны начинаться с \$ колонки 2, но имеют далее ограничения формата. Группы могут занимать область больше, чем одна физическая карта. Можно дать специфическую группу больше, чем однажды.

Многочисленные появления будут найдены и обработаны. Например, можно записать STO-3G второй раз в строке вводные замечания после опции \$DATA и таким образом использовать это ключевое слово в группе \$CONTRL и \$BASIS.

```
$CONTRL SCFTYP=RHF RUNTYP=ENERGY $END
$BASIS GBASIS=STO NGAUSS=3 $END
$DATA
STO-3G расчет молекулы воды
```

Название группы и ключевого слова никогда не превышают 6 знаков. Точки или запятые могут использоваться в отдельных пунктах:

```
$CONTRL MULT=3 SCFTYP=UHF, TIMLIM=30.0 $END
```

Число во входных данных можно задавать в показательной форме, то есть. TIMLIM=30, TIMLIM=3. E1, и TIMLIM=3.0D+01 - это все эквивалентная запись.

Некоторые ключевые слова являются переменными, то есть фактически

определяют множества.

```
$SCF NO (1) =1 NO (2) =1 $END
```

Запись множества может быть задана в более короткой форме:

```
$SCF NO (1) =1,1 $END
```

Логическими переменными могут быть `.TRUE.` Или `.FALSE.` Или `.T.` Или `.F.`

Программа прокручивает файл входа перед поиском требуемой группы. Это означает, что порядок, в котором даются группы, несущественен. Кроме того, файл входа читается полностью. Обычно комментарии помещены между группами, но могут также быть помещены и после знака (!).

Существуют группы, указывающие на непосредственный счет тех или иных величин. Эти группы нужно записывать только **В ЗАГЛАВНЫХ БУКВАХ!** К ним относятся карты начало - `$NAME` и закрытие - `$END`, группы `$VEC`, `$HESS`, `$GRAD`, `$DIPDR`, и `$VIB`. Каждая из них должна иметь правильный формат для повторного использования программой GAMESS. Каждая группа описана в соответствующей секции инструкции.

1.5 Проверка входных данных

Чтобы избежать излишней работы, необходимо провести проверку входных данных. Правильность задания обеспечивается опцией `ECHETYP=CHECK`, которая должна быть прописана в группе `$CONTRL` и GAMESS сообщит о возникших проблемах.

1.6 Ограничения программы

Программа может использовать произвольный набор гауссовских базисных функций `s`, `p`, `d`, `f`, `g`, а также методы для вычисления энергии или градиента. Некоторые ограничения применяются только, например, при вычислении аналитического Гессиана с ограниченным набором `spd` базисных функций.

Эта программа ограничена общим количеством 500 атомов. Общее количество оболочек не может превышать 1000, содержать не более чем 5000 симметрий примитивных функций Гаусса (Gaussian primitives).

Сокращенные наборы могут содержать не более, чем 30 примитивных

функций Гаусса.

Общее количество законтракованных базисных функций, или АО Слейтера (AOS), не может превысить число 2047.

Более строгие пределы применимы при обращении к CI/MCSCF

Пакет может использовать 768 орбиталей, 50 эффективных фрагментов 5 типов, содержащих до 100 точек расширения.

Практически, вы вероятно исчерпаете CPU или диск прежде, чем столкнетесь с любым из этих ограничений (см. секцию 5 инструкции к GAMESS, где приводится информация относительно изменения любого из этих пределов, или использование памяти программы).

В программе заложена возможность перезапуска. Например, если время выполнения задания в input указано маленьким, то программа осуществит проверку в течение CPU времени, и остановит расчет. Полученные данные будут записаны в (ranch) и могут быть использованы при повторном запуске, который начнется с последнего места остановки.

Преждевременная остановка выполнения расчета произойдет и в том случае, если максимальное число повторений (итераций), указанных в input, достигнуто. В этом случае все SCF модули разместят поток орбиталей на файле (ranch). Полученные на последнем этапе орбитали могут использоваться при перезапуске в сочетании с выбором логической переменной GUESS=MOREAD.

Выполнение задания будет остановлено GAMESS также, если для TIMLIM указано недостаточное время, чтобы закончить следующее полное повторение, и поток орбиталей будет занесен в (ranch). В дальнейшем для завершения расчетов необходимо произвести перезапуск.

При поиске равновесной конфигурации или точки седла, если параметр времени, указанный в input, мал и недостаточен для полного завершения расчетного задания, или максимальное число шагов превышено, обновленная матрица Гессииана будет сброшена в (ranch) и может быть использована в перезапуске. Оптимизация может также быть проведена повторно со специальной карты (см. группу \$VIB и \$STATPT).

При вычислении двухэлектронных интегралов может многократно использоваться лента формулы Ньютона - Рафсона (Raphson). Для MCSCF это позволяет сэкономить время и многократно повторяя процедуру добиться полного завершения расчета.

Двойной выбор перезапуска начала файла редко используется и не может работать хорошо. Возможны также перезапуски, в которых изменяются входные карты (добавление частично сходящегося \$VEC, или обновление координат в \$DATA, и т.д.). В этом случае гораздо большая вероятность возникновения сечфайлов (замкнутых файлов, когда программа работает в режиме периодических циклов из которых сама выйти не может) чем при перезапуске от DAF файла.

1.7 Примеры задания исходных данных (input) и результаты расчета электронных, спектральных и магнитных характеристик молекулы O₂ в рамках различных расчетных схем программы GAMESS

Настоящие примеры исходных данных дополняют приведенные в инструкции к программе GAMESS и иллюстрируют некоторые приемы неэмпирических вычислений. Примеры выбраны так, чтобы показать, какие задания будут выполняются и какие ключевые слова допустимо изменять.

Для проведения расчетов была использована версия GAMESS 6.0 для IBM, полученная по интернету на соответствующем сайте после регистрации ОГУ как пользователя, поэтому не исключено, что формат выдачи результатов может несколько отличаться от формата других версий.

1.7.1 Input 1. Расчет полной энергии молекулы O₂ методом МО ССП (SCF) в рамках ограниченного Хартри- Фока (ОХФ) с открытой оболочкой (ROHF)

```
$CONTRL SCFTYP=ROHF RUNTYP=energy MULT=3 NZVAR=0 ICHARG=0
MAXIT=300 $END
$SYSTEM TIMLIM=2 MEMORY=100000 $END
$STATPT OPTTOL=1.0E-5 $END
!$BASIS GBASIS=N31 NGAUSS=6 $END
$BASIS GBASIS=TZV $END
$GUESS GUESS=HUCKEL $END
$DATA
O2...RHF/TZV
C1
O      8.0 -0.6000000000 0.0000000000 0.0000000000
O      8.0  0.6000000000 0.0000000000 0.0000000000
$END
```

1.7.1.1 Пояснения к Input 1

\$CONTRL карта входной группы включает спецификации

1. SCFTYP=ROHF - расчет методом МО ССП (SCF) в рамках ограниченного Хартри- Фока с открытой оболочкой (ROHF).
2. RUNTYP=energy - расчет полной энергии для одной точки указанной фиксированной геометрии.

3. MULT=3 - расчет характеристик триплетного электронного состояния молекулы (мультиплетность равна трем).
4. NZVAR=0 - расчет без использования Z- матрицы (исходная геометрия молекулы может задана в виде декартовых координат или в виде Z- матрицы).
5. ICHARG=0 - заряд молекулы равен нулю.
6. MAXIT=300 - максимальное количество итераций равно тремстам
7. Каждая группа должна заканчиваться - \$END.
8. \$SYSTEM карта включает информацию о лимите времени расчета и выбранной памяти для ЭВМ.
9. \$STATPT OPTTOL=1.0E-5 - карта задает точность расчета (10^{-5}).
10. \$BASIS GBASIS=TZV- указывает тип базиса (в данном случае используется базис TZV).
11. \$GUESS GUESS=HUCKEL \$END - карта указывает, что на первом этапе расчета будут использоваться МО, полученные в приближении Хюккеля.
12. \$DATA - карта данных молекулы.
13. O2...RHF/TZV - пустая строка, где набирают любую информацию полезную для пользователя.

1.7.2 Input 2. Расчет характеристик возбужденного синглетного состояния молекулы O₂ методом конфигурационного взаимодействия

```

$CONTRL SCFTYP=NONE RUNTYP=energy CITYP=GUGA MULT=1 icharg=0
$END
$CONTRL MAXIT=300 NZVAR=0 $END $SYSTEM TIMLIM=800
MEMORY=7093880 $END $BASIS GBASIS=TZV $END
$CIDRT GROUP=C1 IEXCIT=2 NFZC=4 NDOC=4 NALP=0 NVAL=1 $END
$GUESS GUESS=moread norb=10 $END
$GUGDIA NSTATE=3 $END
$DATA
O2...RHF/TZV

C1
O      8.0 -0.6003326977 0.0000000000 0.0000000000
O      8.0 0.6003326977 0.0000000000 0.0000000000 $END

$VEC

1  1 3.88676543E-01 3.38757190E-01 3.83826690E-02-5.05949172E-03
6.36390543E-04

```


\$END

1.7.2.1 Пояснения к Input 2

\$CONTRL - группа включает следующие опции.

1. CITYP=GUGA - расчет производится методом КВ (CI).
2. RUNTYP=energy - расчет для одной точки на фиксированной геометрии.
3. SCFTYP=NONE - группа SCFTYP должна включать спецификацию NONE, если расчет проводится методом КВ (CI) т.е. если включена опция CITYP.
4. MULT=1 - расчет для синглетного состояния (мультиплетность M=1).
5. icharg=0 - заряд системы равен нулю.
6. MAXIT=300 NZVAR=0 - указания о максимальном количестве итераций и Z матрице.

\$SYSTEM TIMLIM=800 MEMORY=7093880 - указания о лимите времени и памяти (см. пояснения к предыдущему Input).

\$BASIS GBASIS=TZV - тип используемого базисного набора.

CIDRT - карта содержит следующие опции.

1. GROUP=C1 - указывает на группу симметрии C1.
2. IEXCIT=2 - расчет возбужденных состояний производится с учетом двухкратных электронных возбуждений.
3. NFZC=4 - замороженный остов содержит четыре МО.
4. NDOC=4 - указывает на количество МО в системе, дважды занятых электронами.
5. NALP=0 - количество МО однократно занятых электронами.
6. NVAL=1 - количество свободных МО в данной системе.

\$GUESS GUESS=moread norb=10 - общее количество МО в системе.

\$GUGDIA NSTATE=3 - количество возбужденных состояний, для которых будут рассчитаны характеристики.

\$VEC - после данной карты в исходный input в обязательном порядке вставляется содержимое промежуточного файла -PUNCH, полученного по окончании расчетов методом RHF, ROHF.

Это достаточно большой цифровой файл, содержащий информацию о предварительном расчете. Ниже приведены первые две строки PUNCH, полученного после расчета молекулы O₂ M=1 ROHF.

```
1 1 3.88676543E-01 3.38757190E-01 3.83826690E-02-5.05949172E-03
6.36390543E-04
```

```
1 2 2.21920385E-03 0.00000000E+00 0.00000000E+00-1.02294771E-03
0. 00000000E+00 $END
```

1.7.2 Input 3. Расчет характеристик разрешенных излучательных синглет-синглетных электро-дипольных моментов переходов в молекуле O2

```
$CONTRL SCFTYP=NONE RUNTYP=TRANSITN MULT=1 cityp=guga $END
$CONTRL MAXIT=300 NZVAR=0 $END $SYSTEM TIMLIM=6
MEMORY=2200000 $END !$BASIS GBASIS=N31 NGAUSS=6 $END $BASIS
GBASIS=TZV $END $GUESS GUESS=moread norb=10 $END
$CIDRT1 GROUP=C1 IEXCIT=2 NFZC=4 NDOC=4 NVAL=2 NALP=0 $END
$TRANST NOCC=10 NFZC=4 IROOTS(1)=3 $END
$GUGDIA ITERMX=200 NSTATE=3 $END
$DATA
O2...RHF/TZV
C1
O      8.0 -0.6003326977 0.0000000000 0.0000000000
O      8.0 0.6003326977 0.0000000000 0.0000000000 $END
$VEC1
1 1 3.88501884E-01 3.38451165E-01 3.84716707E-02-4.23233894E-03
1.15144978E-03
$END
```

1.7.3.1 Пояснения к Input 3

\$CONTRL - группа при расчете характеристик излучательных моментов переходов включает опцию

1. RUNTYP=TRANSITN при обязательном выборе SCFTYP=NONE.
2. cityp=guga - указывает, что наряду с расчетом моментов переходов будет рассчитана структура возбужденных состояний, мультиплетность и количество которых указано в соответствующих опциях.

Содержащиеся в input группы:

```
$SYSTEM TIMLIM=6 MEMORY=2200000 $END !$BASIS GBASIS=N31
NGAUSS=6 $END $BASIS GBASIS=TZV $END $GUESS GUESS=moread
norb=10 $END $GUGDIA ITERMX=200 NSTATE=3 $END
```

\$CIDRT1 GROUP=C1 IEXCIT=2 NFZC=4 NDOC=4 NVAL=2 NALP=0 совпадают с группами, включенными в input для расчета КВ (если перед картой указан знак-, то машина не читает данную карту).

\$TRANST - группа содержит опции

1. NOCC=10 - полное количество орбиталей системы.
2. NFZC=4 - число замороженных МО.
3. IROOTS(1)=3 - число верхнего возбужденного состояния из которого в низлежащие будут рассчитаны моменты излучательных синглет-

синглетных переходов

При составлении исходного файла - input соответствующего расчету величин излучательных моментов переходов другой мультиплетности необходимо изменить

1. MULT=1

2. \$CIDRT1 GROUP=C1 IEXCIT=2 NFZC=4 NDOC=4 NVAL=2 NALP=0

Например, input для расчетов величин излучательных моментов переходов мультиплетности M=3 (триплет-триплетные переходы) запишется как:

```
$CONTRL SCFTYP=NONE RUNTYP=TRANSITN MULT=3 cityp=guga $END
$CONTRL MAXIT=300 NZVAR=0 $END $SYSTEM TIMLIM=6
MEMORY=2200000 $END !$BASIS GBASIS=N31 NGAUSS=6 $END $BASIS
GBASIS=TZV $END $GUESS GUESS=moread norb=10 $END
$CIDRT1 GROUP=C1 IEXCIT=2 NFZC=4 NDOC=3 NVAL=1 NALP=2 $END
$TRANST NOCC=10 NFZC=4 IROOTS(1)=10 $END
$GUGDIA ITERMX=200 NSTATE=10 $END
$DATA
O2...RHF/TZV
C1
O      8.0 -0.6003326977 0.0000000000 0.0000000000
O      8.0 0.6003326977 0.0000000000 0.0000000000
$END
```

1.7.4 Input 4. Расчет характеристик запрещенных синглет- триплетных излучательных моментов переходов молекулы O₂

```
$CONTRL SCFTYP=NONE RUNTYP=spinorbt MULT=3 icharg=0 $END
$CONTRL CITYP=GUGA $END $CONTRL MAXIT=300 NZVAR=0 $END
$SCF DAMP=.TRUE. DMPCUT=0.6 $END $STATPT OPTTOL=1.0E-5 $END
$BASIS GBASIS=TZV $end $GUESS GUESS=MOREAD NORB=10 $END
$SYSTEM TIMLIM=800 MEMORY=4000000 $END $CIDRT1 GROUP=C1
IEXCIT=2 NFZC=4 NDOC=3 NAOS=1 NBOS=1 NVAL=1 $END
$CIDRT2 GROUP=C1 IEXCIT=4 NFZC=4 NDOC=4 NALP=0 NVAL=2 $END
$GUGDIA itermx=200 $END
$transt nfzc=4 nocc=10 numvec=1 numci=2 iroots(1)=1,2 $end
$TRANST ZEFF(1)=5.6,5.6 $END
$DATA
O2... ROHF/ spinorbt /TZV C1
O      8.0 -0.6003326977 0.0000000000 0.0000000000
O      8.0 0.6003326977 0.0000000000 0.0000000000
$END
```

```

$VEC1
1 1 3.88676046E-01 3.38756129E-01 3.83854690E-02-5.05955667E-03
6.36251245E-04
1 2 2.22171735E-03 0.00000000E+00 0.00000000E+00-1.02447287E-03
0. 00000000E+00 $END

```

1.7.4.1 Пояснения к Input 4

В группе \$CONTRL опция

1 RUNTYP=spinorb - указывает на расчет спин-орбитального взаимодействия.

2 CITYP=GUGA - указывает на параллельный расчет энергии и структуры возбужденных состояний методом КВ.

3 \$CIDRT1 GROUP=C1 IEXCIT=2 NFZC=4 NDOC=3 NAOS=1 NBOS=1 NVAL=1 \$END

4 \$CIDRT2 GROUP=C1 IEXCIT=4 NFZC=4 NDOC=4 NALP=0 NVAL=2 \$END

3-я и 4-я карты описаны ранее и совпадают по содержанию с аналогичными картами группы \$CIDRT1 при расчете КВ.

Карта CIDRT1 предназначена для расчета синглетных состояний.

Карта CIDRT2- триплетных состояний.

5 \$SCF DAMP=.TRUE. DMPCUT=0.6 \$END - улучшает сходимость расчетов.

6 \$STRANST ZEFF(1)=5.6,5.6 \$END - указывает эффективную константу спин-орбитального взаимодействия для каждого атома кислорода (значения находят в справочниках или в оригинальной литературе).

\$stranst nfzc=4 nocc=10 numvec=1 numci=2 iroots(1)=1,2 \$end - указывает на число замороженных и полных МО (nfzc=4 nocc=10), из какого состояния в какие будут рассчитаны характеристики запрещенных по спину переходов. При расчете spinorb карта \$VEC1 обязательно должна содержать единицу. После карты \$VEC1 вставляется содержимое punch, полученного в ходе расчетов ROHF (RHF).

Расчеты характеристик спин-орбитального взаимодействия по методу Бритта с полным оператором спин-орбитального взаимодействия требуют наличия в input специальной карты. В этом случае карта \$ TRANS T ZEFF(1)=5.6,5.6 \$END не указывается, но расчет будет произведен без срыва в том случае, если активное пространство КВ включает не более десяти МО, что не всегда возможно при решении специфических задач для кислородных комплексов.

По окончании каждого расчета возникают промежуточные файлы, которые можно удалить. Любой расчет может быть произведен без срыва в том случае, если при запуске задачи имеется только один файл с именем input и отсутствует файл с именем punch.

1.8 Примеры задания исходных данных (input) для расчета МК ССП (MC SCF)

1.8.1 Input 5. Расчет характеристик основного и возбужденных синглетных состояний молекулы O_2 методом МК ССП (MCSCF)

```
$CONTRL SCFTYP=mcscf RUNTYP=energy MULT=1 MAXIT=300 icharg=0
$END
$$SYSTEM TIMLIM=800 MEMORY=7093880 $END
$BASIS GBASIS=TZV $END
$DRT GROUP=C1 NMCC=4 NDOC=4 NALP=0 NVAL=2 FORS=.TRUE.
$END
$MCSCF MAXIT=200 $END
$GUESS GUESS=moread norb=10 $END
$GUGDIA NSTATE=3 $END
$DATA
O2...RHF/TZV
C1
O      8.0 -0.6003326977 0.0000000000 0.0000000000
O      8.0  0.6003326977 0.0000000000 0.0000000000
$END
$VEC
1  1 3.88501884E-01 3.38451165E-01 3.84716707E-02-4.23233894E-03
1.15144978E-03
1  2 2.18048524E-03 0.00000000E+00 0.00000000E+00-1.08504560E-03
0.00000000E+00

$END
```

1.8.1.1 Пояснения к Input 5

В группе \$CONTRL опция

- 1 SCFTYP=mcscf - указывает на метод расчета.
- 2 RUNTYP=energy - указывает на расчет полной энергии.
- 3 DRT GROUP=C1 NMCC=4 NDOC=4 NALP=0 NVAL=2 FORS=.TRUE.
Карта 3 описана ранее.
- 4 NMCC=4 - указывает на число замороженных МО

При расчете состояний другой мультиплетности изменяются карты:

- 1 \$CONTRL SCFTYP=mcscf RUNTYP=energy MULT=3 MAXIT=300

icharg=0

2 \$DRT GROUP=C1 NMCC=4 NDOC=3 NALP=2 NVAL=1
FORS=.TRUE. Расчеты электронных характеристик молекулярных систем
можно проводить методом МК ССП в сочетании с расчетами КВ и СОВ.

*1.8.2 Input 6. Расчет характеристик основного и возбужденных
синглетного состояния молекулы O₂ методом МК ССП (MCSCF) в сочетании
с расчетами разрешенных S - S, T - T моментов переходов*

```
$CONTRL SCFTYP=mcscf RUNTYP=TRANSITN MULT=3 MAXIT=300
icharg=0 $END
$SYSTEM TIMLIM=800 MEMORY=7093880 $END $CONTRL CITYP=GUGA
$END $BASIS GBASIS=TZV $END
$DRT GROUP=C1 NMCC=4 NDOC=3 NALP=2 NVAL=1 FORS=.TRUE. $END
$CIDRT1 GROUP=C1 IEXCIT=2 NFZC=4 NDOC=3 NVAL=1 NALP=2 $END
$TRANST NOCC=10 NFZC=4 IROOTS(1)=3 $END
$GUGDIA ITERMX=200 NSTATE=3 $END
$MCSCF MAXIT=200 $END
$GUESS GUESS=moread norb=10 $END
$DATA
O2...RHF/TZV
C1
O      8.0 -0.6003326977 0.000000000 0.000000000
0      8.0 0.6003326977 0.000000000 0.000000000 $END
$VEC1
1  1 3.88676046E-01 3.38756129E-01 3.83854690E-02-5.05955667E-03
6.36251245E-04
1  2 2.22171735E-03 0.00000000E+00 0.00000000E+00-1.02447287E-03
0.    00000000E+00
```

1.8.2.1 Пояснения к Input 6

\$CONTRL группа содержит совмещенные опции SCFTYP=mcscf и
RUNTYP=TRANSITN. Все остальные опции в данной группе не отличаются от
описанных выше.

Исходные данные Input включают совмещенные группы:

```
$DRT GROUP=C1 NMCC=4 NDOC=3 NALP=2 NVAL=1 FORS=.TRUE
$CIDRT1 GROUP=C1 IEXCIT=2 NFZC=4 NDOC=3 NVAL=1 NALP=2 $END.
```

```
$STRANST NOCC=10 NFZC=4 IROOTS(1)=3 $END $GUGDIA ITERMX=200  
NSTATE=3 $END
```

Расчет энергии и структуры возбужденных состояний может быть проведен либо методом КВ, либо методом МК ССП, поэтому группа \$CONTRL не может включать в себя одновременно эти обе опции.

Расчеты с иной мультиплетностью требуют изменения содержания карт:

```
$DRT GROUP=C1 NMCC=4 NDOC=3 NALP=2 NVAL=1 FORS=.TRUE.  
$CIDRT1 GROUP=C1 IEXCIT=2 NFZC=4 NDOC=3 NVAL=1 NALP=2 $END  
$STRANST NOCC=10 NFZC=4 IROOTS(1)=3 $END
```

1.8.3 Input 7. Расчет характеристик основного и возбужденных синглетных состояний молекулы O₂ методом МК ССП (MCSCF) в сочетании с расчетами COB

```
$CONTRL SCFTYP=mcscf RUNTYP=spinorb MULT=3 MAXIT=300 icharg=0  
$END  
$SYSTEM TIMLIM=800 MEMORY=7093880 $END $CONTRL CITYP=GUGA  
$END $BASIS GBASIS=TZV $END  
$DRT GROUP=C1 NMCC=4 NDOC=3 NALP=2 NVAL=1 FORS=.TRUE. $END  
$CIDRT1 GROUP=C1 IEXCIT=2 NFZC=4 NDOC=3 NAOS=1 NBOS=1  
NVAL=1 $END  
$CIDRT2 GROUP=C1 IEXCIT=2 NFZC=4 NDOC=4 NALP=0 NVAL=2 $END  
$GUGDIA itermx=200 $END  
$stranst nfzc=4 nocc=10 numvec=1 numci=2 iroots(1)=1,2 $end  
$STRANST ZEFF(1)=5.6,5.6 $END  
$MCSCF MAXIT=200 $END  
$GUESS GUESS=moread norb=10 $END  
$DATA  
O2...RHF/TZV  
C1  
O      8.0 -0.6003326977 0.0000000000 0.0000000000  
0      8.0 0.6003326977 0.0000000000 0.0000000000 $END  
$VEC1  
1  1 3.88676046E-01 3.38756129E-01 3.83854690E-02-5.05955667E-03  
6.36251245E-04  
1  2 2.22171735E-03 0.00000000E+00 0.00000000E+00-1.02447287E-03  
0.00000000E+00
```

1.8.3.1 Пояснения к Input 7

\$CONTRL группа содержит совмещенные опции SCFTYP=mcscf и RUNTYP=spinorb. Все остальные опции в данной группе не отличаются от описанных выше.

Исходные данные Input включают совмещенные группы:

```
$DRT GROUP=C1 NMCC=4 NDOC=3 NALP=2 NVAL=1 FOR=.TRUE.
```

```
$END
```

```
$CIDRT1 GROUP=C1 IEXCIT=2 NFZC=4 NDOC=3 NAOS=1 NBOS=1  
NVAL=1 $END
```

```
$CIDRT2 GROUP=C1 IEXCIT=2 NFZC=4 NDOC=4 NALP=0 NVAL=2 $END
```

```
$GUGDIA itermx=200 $END
```

```
$stranst nfzc=4 nocc=10 numvec=1 numci=2 iroots(1)=1,2 $end
```

```
$STRANST ZEFF(1)=5.6,5.6 $END
```

1.9 Наиболее часто встречающиеся ошибки при задании исходных данных

Расчет может быть остановлен или проведен не полностью из за следующих наиболее часто встречающихся ошибок ввода данных:

- 1) не сочетаются опции в картах входящих групп;
- 2) не идентичность базисного набора в расчете RHF(ROHF) и расчете TRANSITN;
- 3) неверное заполнение карты \$CIDRT1;
- 4) неверное заполнение карты \$GUESS GUESS=moread norb=10 \$END
- 5) неверное заполнение карты \$STRANST NOCC=10 NFZC=4 IROOTS(1)=3;
- 6) несколько нижележащих по энергии состояний, для которых должны быть рассчитаны моменты переходов, вырождены по энергии
- 7) несовпадение значений декартовых координат в расчете RHF(ROHF) и расчете TRANSITN;
- 8) несовпадение punch в расчете RHF(ROHF) и расчете TRANSITN;
- 9) неверно указана группа симметрии (для любой точечной группы симметрии молекулы можно указать симметрию C1);
- 10) плохая сходимость задачи (необходимо улучшить фактор сходимости);
- 11) значение вириала (отношение потенциальной к кинетической энергии) далеко от цифры два;
- 12) малый лимит времени.

1.10 Результаты расчетов электронных спектральных и магнитных характеристик молекулы O₂ Результаты расчета электронных характеристик триплетного состояния молекулы O₂ методом MO CCP в рамках ограниченного Хартри - Фока, открытая оболочка (SCF ROHF)

Файл выдачи результатов любого неэмпирического расчета в GAMESS начинается с информации о составителях программы. В дальнейшем эта страница будет пропущена.

После этого расположены результаты расчета характеристик основного триплетного состояния молекулы кислорода, которые приводятся без пояснений. Комментарии к данному файлу даны в следующем разделе

```
*      GAMESS VERSION = 6 JUN 1999      *
*      FROM IOWA STATE UNIVERSITY      *
* M.W.SCHMIDT, K.K.BALDRIDGE, J.A.BOATZ, S.T.ELBERT, *
* M.S.GORDON, J.H.JENSEN, S.KOSEKI, N.MATSUNAGA, *
*      K.A.NGUYEN, S.J.SU, T.L.WINDUS, *
*      TOGETHER WITH M.DUPOUIS, J.A.MONTGOMERY *
*      J.COMPUT.CHEM. 14, 1347-1363(1993) *
*****Intel x86 (Win32, Linux, OS/2, DOS) VERSION*****
*      PC GAMESS version 6.3, build number 2260 *
*      Compiled on Thursday, 05-06-2003, 13:43:03 *
*      Intel specific optimization, bug fixes, *
*      code changes, and additional functionality - *
*      copyright (c) 1994, 2003 by Alex. A. Granovsky, *
*      Laboratory of Chemical Cybernetics, *
*      Moscow State University, Moscow, Russia. *
*      Some parts of this program include code due to *
*      work of Jim Kress, Peter Burger, and Robert Ponec. *
*      PC GAMESS URLs: *
*      http://classic.chem.msu.su/gran/games/indext.html *
*      http://quantum-2.chem.msu.ru/gran/games/indext.html *
*      E-mail: gran@classic.chem.msu.su *
*      This program may not be redistributed without *
*      the specific, written permission of its developers.*
```

Pentium / Win32 PC GAMESS version running under Windows NT Running
on Intel CPU: Family 6, Model 6, Stepping 5 CPU Features : CMOV,
MMX

Data cache size : L1 16 KB, L2 128 KB

Warning: this PC GAMESS version was optimized for a different CPU type!

The overall performance degradation is expected.
For better performance, use Pentium II optimized PC GAMESS version.
EXECUTION OF GAMESS BEGUN 15:14:50 LT 24-JAN-2004

ECHO OF THE FIRST FEW INPUT CARDS -

```
INPUT CARD> $CONTRL SCFTYP=ROHF RUNTYP=energy MULT=3
NZVAR=0 ICHARG=0 MAXIT=300 $END INPUT CARD> $SYSTEM
TIMLIM=2 MEMORY=100000 $END INPUT CARD> $STATPT
OPTTOL=1.0E-5 $END INPUT CARD> !$BASIS GBASIS=N31
NGAUSS=6 $END INPUT CARD> $BASIS GBASIS=TZV $END INPUT
CARD> $GUESS GUESS=HUCKEL $END INPUT CARD> $DATA
INPUT CARD> O2...RHF/TZV INPUT CARD> C1
INPUT CARD> O      8.0 -0.6000000000 0.0000000000 0.0000000000
INPUT CARD> O      8.0  0.6000000000 0.0000000000 0.0000000000
INPUT CARD> $END
```

100000 WORDS OF MEMORY AVAILABLE

BASIS OPTIONS

GBASIS=TZV IGAUSS= 0 POLAR=NONE NDFUNC=
0 DIFFSP= F NPFUNC= 0 DIFFS= F

RUN TITLE

O2...RHF/TZV

THE POINT GROUP OF THE MOLECULE IS C1

THE ORDER OF THE PRINCIPAL AXIS IS 0

ATOM	ATOMIC CHARGE	X	COORDINATES (BOHR)	Y	Z
O	8.0	-1.1338355926	0.0000000000	0.0000000000	0.0000000000
O	8.0	1.1338355926	0.0000000000	0.0000000000	0.0000000000

INTERNUCLEAR DISTANCES (ANGS.)

1 O	0.0000000	1.2000000 *
2 O	1.2000000 *	0.0000000

* ... LESS THAN 3.000

ATOMIC BASIS SET THE CONTRACTED PRIMITIVE FUNCTIONS HAVE
BEEN UNNORMALIZED
THE CONTRACTED BASIS FUNCTIONS ARE NOW NORMALIZED TO
UNITY

SHELL TYPE PRIM EXPONENT CONTRACTION COEFFICIENTS

O

1	S	1	18050.000000	0.840163 (0.000757)
1	S	2	2660.000000	1.601303 (0.006066)
1	S	3	585.700000	2.781646 (0.032782)
1	S	4	160.900000	4.269726 (0.132609)
1	S	5	51.160000	5.410311 (0.396839)
1	S	6	17.900000	3.365171 (0.542572)
2	S	7	17.900000	1.628030 (0.262490)
2	S	8	6.639000	2.269241 (0.769828)
3	S	9	2.077000	1.233069 (1.000000)
4	S	10	0.773600	0.587892 (1.000000)
5	S	11	0.255800	0.256351 (1.000000)
6	P	12	49.830000	3.086979 (0.016358)
6	P	13	11.490000	3.209947 (0.106453)
6	P	14	3.609000	2.476707 (0.349302)
6	P	15	1.321000	1.326645 (0.657183)
7	P	16	0.482100	0.572613 (1.000000)
8	P	17	0.165100	0.150011 (1.000000)

O

9	S	18	18050.000000	0.840163 (0.000757)
9	S	19	2660.000000	1.601303 (0.006066)
9	S	20	585.700000	2.781646 (0.032782)
9	S	21	160.900000	4.269726 (0.132609)
9	S	22	51.160000	5.410311 (0.396839)
9	S	23	17.900000	3.365171 (0.542572)
10	S	24	17.900000	1.628030 (0.262490)
10	S	25	6.639000	
11	S	26	2.077000	
12	S	27	0.773600	
13	S	28	0.255800	

14 P 29 49.830000
14 P 30 11.490000
14 P 31 3.609000
14 P 32 1.321000

15 P 33 0.482100

16 P 34 0.165100

TOTAL NUMBER OF SHELLS = 16
TOTAL NUMBER OF BASIS FUNCTIONS = 28
NUMBER OF ELECTRONS = 16
CHARGE OF MOLECULE = 0
STATE MULTIPLICITY = 3
NUMBER OF OCCUPIED ORBITALS (ALPHA) = 9
NUMBER OF OCCUPIED ORBITALS (BETA) = 7
TOTAL NUMBER OF ATOMS = 2
THE NUCLEAR REPULSION ENERGY IS 28.2227866261

THIS MOLECULE IS RECOGNIZED AS BEING LINEAR. \$CONTRL OPTIONS

SCFTYP=ROHF RUNTYP=ENERGY EXETYP=RUN MPLEVL= 0
LOCAL =NONE UNITS =ANGS MULT = 3 ICHARG= 0 MAXIT =
300
NPRINT= 7 IREST = 0 COORD =UNIQUE
ECP =NONE NORMF = 0 NORMP = 0
ITOL = 20 ICUT = 9 NZVAR = 0
NOSYM = 0 INTTYP=POPLE GEOM =INPUT
PLTORB= F MOLPLT= F RPAC = F AIMPAC= F FRIEND= CITYP
=NONE

\$SYSTEM OPTIONS

KDIAG = 0 MEMORY= 100000 TIMLIM= 120.0 SEC.
COREFL= F PTIME = F XDR = F BALTYP=NXTVAL

PROPERTIES INPUT

MOMENTS FIELD POTENTIAL DENSITY IEMOM = 1
IEFLD = 0 IEPOT = 0 IEDEN = 0
WHERE =COMASS WHERE =NUCLEI WHERE =NUCLEI WHERE =NUCLEI
OUTPUT=BOTH OUTPUT=BOTH OUTPUT=BOTH

OUTPUT=BOTH
IEMINT= 0 IEFINT= 0 IEDINT= 0
MORB = 0

EXTRAPOLATION IN EFFECT
SOSCF IN EFFECT

INTEGRAL INPUT OPTIONS

NOPK = 1 NORDER= 0 SCHWRZ= F

ATTENTION! AO INTEGRALS WILL BE PACKED.
THRESHOLD FOR PACKING PKTHR = 0.10000000D-01

INTEGRAL TRANSFORMATION OPTIONS

NWORD = 0 CUTOFF = 1.0E-09
MPTRAN = 0 DIRTRF = F
AOINTS =DUP IREST = 0

THE POINT GROUP IS C1 , NAXIS= 0, ORDER= 1

DIMENSIONS OF THE SYMMETRY SUBSPACES ARE
A = 28

...DONE SETTING UP THE RUN

CPU TIME: STEP = 0.03 , TOTAL = 0.1 SECONDS (0.0 MIN)
WALL CLOCK TIME: STEP = 0.04 , TOTAL = 0.0 SECONDS (0.0
MIN)
CPU UTILIZATION: STEP = 82.71%, TOTAL = 248.10%

1 ELECTRON INTEGRALS

.....END OF ONE-ELECTRON INTEGRALS

CPU TIME: STEP = 0.01 , TOTAL = 0.1 SECONDS (0.0 MIN)
WALL CLOCK TIME: STEP = 0.01 , TOTAL = 0.0 SECONDS (0.0
MIN)
CPU UTILIZATION: STEP = 188.26%, TOTAL = 240.46%

GUESS OPTIONS

GUESS =HUCKEL NORB = 0 NORDER= 0
MIX = F PRTMO = F SYMDEN= F TOLZ = 1.0E-08 TOLE
= 1.0E-05

INITIAL GUESS ORBITALS GENERATED BY HUCKEL ROUTINE. HUCKEL
GUESS REQUIRES 6244 WORDS.

SYMMETRIES FOR INITIAL GUESS ORBITALS FOLLOW. ALPHA SET(S). 9
ORBITALS ARE OCCUPIED (2 CORE ORBITALS).

3=A 4=A 5=A 6=A 7=A 8=A 9=A
10=A 11=A 12=A 13=A 14=A 15=A 16=A
17=A 18=A 19=A

SYMMETRIES FOR INITIAL GUESS ORBITALS FOLLOW. BETA SET(S). 7
ORBITALS ARE OCCUPIED (2 CORE ORBITALS).

3=A 4=A 5=A 6=A 7=A 8=A 9=A
10=A 11=A 12=A 13=A 14=A 15=A 16=A
17=A

.....END OF INITIAL ORBITAL SELECTION.....

CPU TIME: STEP = 0.01 , TOTAL = 0.1 SECONDS (0.0 MIN)
WALL CLOCK TIME: STEP = 0.02 , TOTAL = 0.1 SECONDS (0.0
MIN)
CPU UTILIZATION: STEP = 62.46%, TOTAL = 190.98%

2 ELECTRON INTEGRALS

THE -PK- OPTION IS OFF, THE INTEGRALS ARE NOT IN SUPERMATRIX
FORM.

STORING 4998 INTEGRALS/RECORD ON DISK, USING 12
BYTES/INTEGRAL.

TWO ELECTRON INTEGRAL EVALUATION REQUIRES 34529 WORDS OF
MEMORY.

II,JST,KST,LST = 1	1 1 1	NREC =	1	INTLOC =	1
II,JST,KST,LST = 2	1 1 1	NREC =	1	INTLOC =	2
II,JST,KST,LST = 3	1 1 1	NREC =	1	INTLOC =	7
II,JST,KST,LST = 4	1 1 1	NREC =	1	INTLOC =	22
II,JST,KST,LST = 5	1 1 1	NREC =	1	INTLOC =	56
II,JST,KST,LST = 6	1 1 1	NREC =	1	INTLOC =	121
II,JST,KST,LST = 7	1 1 1	NREC =	1	INTLOC =	220
II,JST,KST,LST = 8	1 1 1	NREC =	1	INTLOC =	496

II,JST,KST,LST = 9 1 1 1 NREC = 1 INTLOC = 1057
 II,JST,KST,LST = 10 1 1 1 NREC = 1 INTLOC = 1577
 II,JST,KST,LST = 11 1 1 1 NREC = 1 INTLOC = 2276
 II,JST,KST,LST = 12 1 1 1 NREC = 1 INTLOC = 3234
 II,JST,KST,LST = 13 1 1 1 NREC = 1 INTLOC = 4420
 II,JST,KST,LST = 14 1 1 1 NREC = 2 INTLOC = 871
 II,JST,KST,LST = 15 1 1 1 NREC = 2 INTLOC = 4932
 II,JST,KST,LST = 16 1 1 1 NREC = 4 INTLOC = 783

TOTAL NUMBER OF NONZERO TWO-ELECTRON INTEGRALS = 23799
 INTEGRAL RECORDS WERE STORED ON DISK FILE 8. END OF
 TWO-ELECTRON INTEGRALS

CPU TIME: STEP = 0.24 , TOTAL = 0.4 SECONDS (0.0 MIN)
 WALL CLOCK TIME: STEP = 0.24 , TOTAL = 0.3 SECONDS (0.0
 MIN)

TOTAL NUMBER OF NONZERO TWO-ELECTRON INTEGRALS = 23801 CPU UTILIZATION:
 STEP = 102.06%, TOTAL = 119.55%

ROHF SCF CALCULATION

NUCLEAR ENERGY = 28.2227866261
 MAXIT =300 NPUNCH= 2 MULT= 3 EXTRAP=T DAMP=F
 SHIFT=F RSTRCT=F DIIS=F SOSCF=T DENSITY CONV=
 1.00E-05 ROHF CANONICALIZATION PARAMETERS C-C O-O
 V-V ALPHA -0.5000 0.5000 1.5000 BETA 1.5000 0.5000 -0.5000
 SOSCF WILL OPTIMIZE 185 ORBITAL ROTATION ANGLES. SOGTOL=
 2.500E-01
 MEMORY REQUIRED FOR UHF/ROHF STEP= 15759 WORDS.

ITER	EX	TOTAL ENERGY	E CHANGE	DENSITY CHANGE	GRAD	START
1	0	-149.204394325	-149.204394325	0.229640985	0.000000000	START
SECOND ORDER SCF						
2	1	-149.586679541	-0.382285216	0.033068634	0.026367813	
3	2	-149.591369621	-0.004690080	0.010898037	0.008634363	
4	3	-149.591721654	-0.000352032	0.002149382	0.002424630	
5	4	-149.591741891	-0.000020238	0.000190477	0.000187032	
6	5	-149.591741991	-0.000000099	0.000036952	0.000030553	
7	6	-149.591741994	-0.000000003	0.000001269	0.000002134	
8	7	-149.591741994	0.000000000	0.000000216	0.000000171	

DENSITY CONVERGED

FINAL ENERGY IS -149.5917419940 AFTER 8 ITERATIONS

SPIN SZ = 1.000
S-SQUARED = 2.000

EIGENVECTOR

			1	2	3	4	5		
			-20.6996	-20.6980	-1.5818	-0.9140	-0.6552		
			A A		A	A A			
1	O	1	S	0.388676	0.388756	-0.084851	0.092338	0.034534	
2	O	1	S	0.338756	0.338836	-0.144588	0.163172	0.066439	
3	O	1	S	0.038385	0.038835	0.039335	-0.061348	-0.050144	
4	O	1	S	-0.005060	-0.006949	0.412915	-0.445895	-0.106862	
5	O	1	S	0.000636	0.002432	0.161404	-0.388037	-0.260414	
6	O	1	X	0.002222	0.001876	0.149614	0.108065	0.354927	
7	O	1	Y	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	
8	O	1	Z	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	
9	O	1	X	-0.001024	-0.001505	0.106504	0.039801	0.271941	
10	O	1	Y	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	
11	O	1	Z	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	
12	O	1	X	0.000663	0.001250	-0.012633	0.013632	0.071299	
13	O	1	Y	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	
14	O	1	Z	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	
15	O	2	S	0.388676	-0.388756	-0.084851	-0.092338	0.034534	
16	O	2	S	0.338756	-0.338836	-0.144588	-0.163172	0.066439	
17	O	2	S	0.038385	-0.038835	0.039335	0.061348	-0.050144	
18	O	2	S	-0.005060	0.006949	0.412915	0.445895	-0.106862	
19	O	2	S	0.000636	-0.002432	0.161404	0.388037	-0.260414	
20	O	2	X	-0.002222	0.001876	-0.149614	0.108065	-0.354927	
21	O	2	Y	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	
22	O	2	Z	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	
23	O	2	X	0.001024	-0.001505	-0.106504	0.039801	-0.271941	
24	O	2	Y	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	
25	O	2	Z	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	
26	O	2	X	-0.000663	0.001250	0.012633	0.013632	-0.071299	
27	O	2	Y	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	
28	O	2	Z	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	

		6 7	8	9 10		
		-0.4739	-0.4739	-0.2240	-0.2240	0.2954
		A A	A	A A		
1	O 1 S	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.046912
2	O 1 S	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.093424
3	O 1 S	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.075564
4	O 1 S	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.102740
5	O 1 S	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	1.508332
6	O 1 X	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	-0.210625
7	O 1 Y	0.315969	0.151056	-0.420488	0.065823	0.000000
8	O 1 Z	-0.151056	0.315969	-0.065823	-0.420488	0.000000
9	O 1 X	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	-0.221591
10	O 1 Y	0.263510	0.125977	-0.341098	0.053395	0.000000
11	O 1 Z	-0.125977	0.263510	-0.053395	-0.341098	0.000000
12	O 1 X	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	-1.176956
13	O 1 Y	0.101742	0.048640	-0.202911	0.031763	0.000000
14	O 1 Z	-0.048640	0.101742	-0.031763	-0.202911	0.000000
15	O 2 S	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	-0.046912
16	O 2 S	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	-0.093424
17	O 2 S	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.075564
18	O 2 S	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.102740
19	O 2 S	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	1.508332
20	O 2 X	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	-0.210625
21	O 2 Y	0.315969	0.151056	0.420488	-0.065823	0.000000
22	O 2 Z	-0.151056	0.315969	0.065823	0.420488	0.000000
23	O 2 X	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	-0.221591
24	O 2 Y	0.263510	0.125977	0.341098	-0.053395	0.000000
25	O 2 Z	-0.125977	0.263510	0.053395	0.341098	0.000000
26	O 2 X	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	-1.176956
27	O 2 Y	0.101742	0.048640	0.202911	-0.031763	0.000000
15	O 2 S	0.388676	-0.388756	-0.084851	-0.092338	0.034534
16	O 2 S	0.338756	-0.338836	-0.144588	-0.163172	0.066439
17	O 2 S	0.038385	-0.038835	0.039335	0.061348	-0.050144
18	O 2 S	-0.005060	0.006949	0.412915	0.445895	-0.106862
19	O 2 S	0.000636	-0.002432	0.161404	0.388037	-0.260414
20	O 2 X	-0.002222	0.001876	-0.149614	0.108065	-0.354927
21	O 2 Y	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000
22	O 2 Z	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000
23	O 2 X	0.001024	-0.001505	-0.106504	0.039801	-0.271941
24	O 2 Y	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000
25	O 2 Z	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000
26	O 2 X	-0.000663	0.001250	0.012633	0.013632	-0.071299
27	O 2 Y	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000
28	O 2 Z	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000

6 7 8 9 10

				-0.4739	-0.4739	-0.2240	-0.2240	0.2954		
				A	A	A	A	A		
1	O	1	S	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.046912	
2	O	1	S	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.093424	
3	O	1	S	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.075564	
4	O	1	S	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.102740	
5	O	1	S	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	1.508332	
6	O	1	X	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	-0.210625	
7	O	1	Y	0.315969	0.151056	-0.420488	0.065823	0.000000	0.000000	
8	O	1	Z	-0.151056	0.315969	-0.065823	-0.420488	0.000000	0.000000	
9	O	1	X	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	-0.221591	
10	O	1	Y	0.263510	0.125977	-0.341098	0.053395	0.000000	0.000000	
11	O	1	Z	-0.125977	0.263510	-0.053395	-0.341098	0.000000	0.000000	
12	O	1	X	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	-1.176956	
13	O	1	Y	0.101742	0.048640	-0.202911	0.031763	0.000000	0.000000	
14	O	1	Z	-0.048640	0.101742	-0.031763	-0.202911	0.000000	0.000000	
15	O	2	S	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	-0.046912	
16	O	2	S	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	-0.093424	
17	O	2	S	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.075564	
18	O	2	S	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.102740	
19	O	2	S	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	1.508332	
20	O	2	X	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	-0.210625	
21	O	2	Y	0.315969	0.151056	0.420488	-0.065823	0.000000	0.000000	
22	O	2	Z	-0.151056	0.315969	0.065823	0.420488	0.000000	0.000000	
23	O	2	X	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	-0.221591	
24	O	2	Y	0.263510	0.125977	0.341098	-0.053395	0.000000	0.000000	
25	O	2	Z	-0.125977	0.263510	0.053395	0.341098	0.000000	0.000000	
26	O	2	X	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	-1.176956	
27	O	2	Y	0.101742	0.048640	0.202911	-0.031763	0.000000	0.000000	

				16	17	18	19	20		
				0.5811	0.8146	1.3726	2.4009	2.4009		
				A	A	A	A	A		
1	O	1	S	0.021368	-0.070874	-0.071682	0.000000	0.000000	0.000000	
2	O	1	S	0.027806	-0.080397	-0.084597	0.000000	0.000000	0.000000	
3	O	1	S	0.047004	-0.222470	-0.236921	0.000000	0.000000	0.000000	
4	O	1	S	-0.302849	1.444674	1.853844	0.000000	0.000000	0.000000	
5	O	1	S	0.415438	-1.123410	-4.157482	0.000000	0.000000	0.000000	
6	O	1	X	-0.409808	-0.059074	0.048051	0.000000	0.000000	0.000000	
7	O	1	Y	0.000000	0.000000	0.000000	0.521839	-0.679715	0.000000	

8	O	1	Z	0.000000	0.000000	0.000000	-0.679715	-0.521839
9	O	1	X	-0.773360	-0.025974	-0.523429	0.000000	0.000000
10	O	1	Y	0.000000	0.000000	0.000000	-0.654719	0.852796
11	O	1	Z	0.000000	0.000000	0.000000	0.852796	0.654719
12	O	1	X	0.828323	0.001717	-1.257973	0.000000	0.000000
13	O	1	Y	0.000000	0.000000	0.000000	0.275917	-0.359393
14	O	1	Z	0.000000	0.000000	0.000000	-0.359393	-0.275917
15	O	2	S	-0.021368	-0.070874	0.071682	0.000000	0.000000
16	O	2	S	-0.027806	-0.080397	0.084597	0.000000	0.000000
17	O	2	S	-0.047004	-0.222470	0.236921	0.000000	0.000000
18	O	2	S	0.302849	1.444674	-1.853844	0.000000	0.000000
19	O	2	S	-0.415438	-1.123410	4.157482	0.000000	0.000000
20	O	2	X	-0.409808	0.059074	0.048051	0.000000	0.000000
21	O	2	Y	0.000000	0.000000	0.000000	0.521839	-0.679715
22	O	2	Z	0.000000	0.000000	0.000000	-0.679715	-0.521839
23	O	2	X	-0.773360	0.025974	-0.523429	0.000000	0.000000
24	O	2	Y	0.000000	0.000000	0.000000	-0.654719	0.852796
25	O	2	Z	0.000000	0.000000	0.000000	0.852796	0.654719
26	O	2	X	0.828323	-0.001717	-1.257973	0.000000	0.000000
27	O	2	Y	0.000000	0.000000	0.000000	0.275917	-0.359393
28	O	2	Z	0.000000	0.000000	0.000000	-0.359393	-0.275917

21	22	23	24	25
2.4948	2.6000	2.6000	2.8956	5.5131
A	A	A	A	A

1	O	1	S	-0.012361	0.000000	0.000000	0.002880	-0.134007
2	O	1	S	0.002505	0.000000	0.000000	-0.010030	-0.598188
3	O	1	S	-0.140569	0.000000	0.000000	0.095941	2.132084
4	O	1	S	0.425111	0.000000	0.000000	-0.341069	-2.026885
5	O	1	S	0.294686	0.000000	0.000000	0.247496	0.634113
6	O	1	X	-0.816386	0.000000	0.000000	-0.922392	0.043804
7	O	1	Y	0.000000	0.135545	0.834940	0.000000	0.000000
8	O	1	Z	0.000000	-0.834940	0.135545	0.000000	0.000000
9	O	1	X	1.802801	0.000000	0.000000	1.129156	0.041115
10	O	1	Y	0.000000	-0.219857	-1.354287	0.000000	0.000000
11	O	1	Z	0.000000	1.354287	-0.219857	0.000000	0.000000
12	O	1	X	-0.465184	0.000000	0.000000	-0.624976	-0.007120
13	O	1	Y	0.000000	0.135803	0.836527	0.000000	0.000000
14	O	1	Z	0.000000	-0.836527	0.135803	0.000000	0.000000
15	O	2	S	0.012361	0.000000	0.000000	0.002880	-0.134007
16	O	2	S	-0.002505	0.000000	0.000000	-0.010030	-0.598188
17	O	2	S	0.140569	0.000000	0.000000	0.095941	2.132084
18	O	2	S	-0.425111	0.000000	0.000000	-0.341069	-2.026885
19	O	2	S	-0.294686	0.000000	0.000000	0.247496	0.634113
20	O	2	X	-0.816386	0.000000	0.000000	0.922392	-0.043804

21 O 2 Y 0.000000 -0.135545 -0.834940 0.000000 0.000000
 22 Z 0.000000 0.834940 -0.135545 0.000000 0.000000
 23 O 2 X 1.802801 0.000000 0.000000 -1.129156 -0.041115
 24 O 2 Y 0.000000 0.219857 1.354287 0.000000 0.000000
 25 O 2 Z 0.000000 -1.354287 0.219857 0.000000 0.000000
 26 O 2 X -0.465184 0.000000 0.000000 0.624976 0.007120
 27 O 2 Y 0.000000 -0.135803 -0.836527 0.000000 0.000000
 28 O 2 Z 0.000000 0.836527 -0.135803 0.000000 0.000000

29 26 27 28
 30 6.2578 46.2706 47.0154 A A A
 1 O 1 S -0.126155 -1.277547 -1.287513
 2 O 1 S -0.622581 1.972344 2.023132
 3 O 1 S 2.481469 -1.556184 -1.773970
 4 O 1 S -2.941325 0.921502 1.337812
 5 O 1 S 2.260950 -0.249009 -0.897349
 6 O 1 X -0.033208 -0.013633 0.007718
 7 O 1 Y 0.000000 0.000000 0.000000
 8 O 1 Z 0.000000 0.000000 0.000000
 9 O 1 X -0.094516 -0.012738 0.047240
 10 O 1 Y 0.000000 0.000000 0.000000
 11 O 1 Z 0.000000 0.000000 0.000000
 12 O 1 X 0.642850 0.000558 -0.258383
 13 O 1 Y 0.000000 0.000000 0.000000
 14 O 1 Z 0.000000 0.000000 0.000000
 15 O 2 S 0.126155 -1.277547 1.287513
 16 O 2 S 0.622581 1.972344 -2.023132
 17 O 2 S -2.481469 -1.556184 1.773970
 18 O 2 S 2.941325 0.921502 -1.337812
 19 O 2 S -2.260950 -0.249009 0.897349
 20 O 2 X -0.033208 0.013633 0.007718
 21 O 2 Y 0.000000 0.000000 0.000000
 22 O 2 Z 0.000000 0.000000 0.000000
 23 O 2 X -0.094516 0.012738 0.047240
 24 O 2 Y 0.000000 0.000000 0.000000
 25 O 2 Z 0.000000 0.000000 0.000000
 26 O 2 X 0.642850 -0.000558 -0.258383
 27 O 2 Y 0.000000 0.000000 0.000000
 28 O 2 Z 0.000000 0.000000 0.000000

END OF ROHF CALCULATION

CPU TIME: STEP = 0.13 , TOTAL = 0.5 SECONDS (0.0 MIN)
 WALL CLOCK TIME: STEP = 0.14 , TOTAL = 0.4 SECONDS (0.0
 MIN)
 CPU UTILIZATION: STEP = 92.44% , TOTAL = 110.75%

TOTAL POTENTIAL ENERGY = -299.2069782203 TOTAL KINETIC
ENERGY =149.6152362263
VIRIAL RATIO (V/T) = 1.9998429690

..PI ENERGY ANALYSIS.....

ENERGY ANALYSIS:

FOCK ENERGY= -93.9486085555 BARE
H ENERGY= -261.6804500157 ELECTRONIC
ENERGY = -177.8145292856 KINETIC
ENERGY= 149.6152362263 N-N
REPULSION= 28.2227866261 TOTAL
ENERGY= -149.5917426594 SIGMA
PART(1+2)= -146.9475892461
(K,V1,2)= 134.6721495781 -338.5780734728 56.9583346486
PI PART(1+2)= -30.8669400394 (K,V1,2)=
14.9430866482 -72.7176127691
26.9075860815
SIGMA SKELETON, ERROR= -118.7248026200 0.0000000000
MIXED PART= 0.00000E+00 0.00000E+00 0.00000E+00 0.00000E+00
.....END OF PI ENERGY ANALYSIS

CPU TIME: STEP = 0.02 , TOTAL = 0.5 SECONDS (0.0 MIN)
WALL CLOCK TIME: STEP = 0.02 , TOTAL = 0.5 SECONDS (0.0
MIN)
CPU UTILIZATION: STEP = 87.43%, TOTAL = 109.58%
.....END OF NBO ANALYSIS.....

CPU TIME: STEP = 0.00 , TOTAL = 0.5 SECONDS (0.0 MIN)
WALL CLOCK TIME: STEP = 0.00 , TOTAL = 0.5 SECONDS (0.0
MIN)
CPU UTILIZATION: STEP = 0.00%, TOTAL = 109.05%
100000 WORDS OF DYNAMIC MEMORY USED EXECUTION OF
GAMESS TERMINATED NORMALLY 15:14:51 LT 24- JAN-2004

Примечания: Если результаты расчетов заканчиваются строкой:
EXECUTION OF GAMESS TERMINATED NORMALLY, то расчет проведен
без видимых срывов, хотя не обязательно корректно.
Для быстрой первой оценки достоверности необходимо проверить
правильность задания геометрии молекулы, значение вириала (« 2), реальность
значений энергий МО, зарядов и спиновой плотности на атомах.

1.10.1 Пояснения к выдаче расчетов характеристик O₂ в рамках расчетной схемы ROHF и анализ результатов расчетов

1. Начало выдачи сопровождается атрибутами пакета программ GAMESS, в которых указаны год создания версии, фамилии авторов, создавших те или иные расчетные программы, и адреса, по которым можно связаться с разработчиками.

2. Затем следуют исходные данные input, в котором приводятся описание заданий, указываются методы расчета и параметры молекулярной системы. См. задание исходных данных input.

3. На последующих страницах приводятся:

- Параметры используемого базиса

BASIS OPTIONS

```
GBASIS=TZV IGAUSS= 0 POLAR=NONE NDFUNC=
0 DIFFSP= F NPFUNC= 0 DIFFS= F
```

Из таблицы следует, что используемый базис - TZV, количество дополнительных d и p функций - ноль, поляризационные функции не используются (см. раздел 4.1 -базисы). Все указанные в данной таблице параметры можно изменить в исходном input (см. инструкцию к программе).

- порядковые номера и заряды исходных атомов (в ед. Бор), а также их координаты в декартовой системе координат

АТОМ	ATOMIC	COORDINATES (BOHR)		
	CHARGE	X	Y	Z
	8.0	8.0		
-1.1338355926			0.0000000000	0.0000000000
O	8.0	1.1338355926	0.0000000000	0.0000000000

В таблице указано, что расчет проведен для двух атомов кислорода, их порядковые номера 8.0 и молекула O₂ расположена вдоль оси X, симметрично относительно начала координат.

- Межатомные расстояния (в ангстремах)

INTERNUCLEAR DISTANCES (ANGS.)

	1 O	2 O	
1	O	0.0000000	1.2000000 *
2	O	1.2000000 *	0.0000000

Расстояние между первым и вторым атомом кислорода равно 1.2 А.

- Тип примитивной электронной оболочки, величины экспонент Слейтера, контракционные коэффициенты:

SHELL TYPE PRIM EXPONENT CONTRACTION COEFFICIENTS

O

1 S 1 18050.000000 0.840163 (0.000757) 1 S 2
2660.000000 1.601303 (0.006066)

15 P 33 0.482100 0.572613 (1.000000)

16 P 34 0.165100 0.150011 (1.000000)

- общие сведения о молекуле

TOTAL NUMBER OF SHELLS = 16

TOTAL NUMBER OF BASIS FUNCTIONS = 28 NUMBER OF ELECTRONS =
16

CHARGE OF MOLECULE = 0

STATE MULTIPLICITY = 3

NUMBER OF OCCUPIED ORBITALS (ALPHA) = 9

NUMBER OF OCCUPIED ORBITALS (BETA) = 7

TOTAL NUMBER OF ATOMS = 2

THE NUCLEAR REPULSION ENERGY IS 28.2227866261

Приведенные данные свидетельствуют, что в используемый базис TZV включены 16 оболочек, общее число базисных функций - 28, количество электронов - 16, заряд молекулы - 0, мультиплетность - 3, номер последней АО со спином альфа - 9, номер последней АО со спином бета - 7, общее количество атомов - 2, энергия изолированных ядер - 28.2227866261 а.е.

- характеристики группы SCONTRL

SCONTRL OPTIONS

SCFTYP=ROHF RUNTYP=ENERGY EXETYP=RUN MLEVEL= 0
LOCAL =NONE UNITS =ANGS
MULT = 3 ICHARG= 0 MAXIT = 300
NPRINT= 7 IREST = 0 COORD =UNIQUE
ECP =NONE NORMF = 0 NORMP = 0
ITOL = 20 ICUT = 9 NZVAR = 0
NOSYM = 0 INTTYP=POPLE GEOM =INPUT
PLTORB= F MOLPLT= F RPAC = F
AIMPAC= F FRIEND= CITYP =NONE

Параметры в каждой опции можно указать и изменить в исходных

данных группы SCONTRL. Например, MPLEVL= 1 укажет, что для первого электронного состояния будет проведен расчет энергии корреляции по методу Меллера-Плессета, а при изменении параметра для NPRINT= 7 приведет к иному количеству информации, выводимой на печать, т.е. в файл выдачи и т. д.

В приведенном файле выдачи указано много важной информации о параметрах расчетной схемы, не требуемой при анализе характеристик молекулы. Пропустим эти детали и остановимся более подробно на таблицах отражающих электронное строение химической системы.

- анализ заселенности по Малликену и Левдину

MULLIKEN AND LOWDIN POPULATION ANALYSES

MULLIKEN ATOMIC POPULATION IN EACH MOLECULAR ORBITAL 1

	2	3	4	5
	2.0	2.000000	2.000000	2.000000
1	1.000000	1.000000	1.000000	1.000000
	6	7	8	9
2	1.000000	1.000000	1.000000	1.000000
	2.0	2.000000	1.000000	1.000000
1	1.000000	1.000000	0.500000	0.500000
2	1.000000	1.000000	0.500000	0.500000

В таблице указано, что первые 7 МО в молекуле O₂ заселены двумя электронами, при этом на каждом атоме распределен один электрон. На восьмой и девятой орбитали расположены по одному электрону, при этом на каждом атоме по 0.5 электронной плотности. Десятая МО молекулы O₂ здесь не отмечена, поскольку, согласно расчету она не занята.

- спиновая плотность на каждом атоме, как разность плотности электронов со спином α и электронной плотности со спином β.

ATOMIC SPIN POPULATION (ALPHA MINUS BETA) ATOM MULL.POP. LOW.POP.

1	O	1.000000	1.000000
2	O	1.000000	1.000000

Из таблицы видно, что на каждом атоме имеется избыточная плотность, равная неспаренному электрону со спином α.

- электронная плотность на каждой примитивной гауссовой АО (заселенность

АО) по Малликену и по Левдину.

POPULATIONS IN EACH AO				
			MULLIKEN	LOW
1	O	1 S	1.06717	1.04861
2	O	1 S	0.86499	0.84148
3	O	1 S	0.16300	0.35400
4	O	1 S	1.09954	0.80420
5	O	1 S	0.74485	0.66561
6	O	1 X	0.57028	0.52411
7	O	1 Y	0.68791	0.65353
8	O	1 Z	0.68791	0.65353
9	O	1 X	0.46278	0.55777
10	O	1 Y	0.62026	0.61119
11	O	1 Z	0.62026	0.61119
12	O	1 X	0.02740	0.20419
13	O	1 Y	0.19183	0.23527
14	O	1 Z	0.19183	0.23527
15	O	2 S	1.06717	1.04861
16	O	2 S	0.86499	0.84148
17	O	2 S	0.16300	0.35400
18	O	2 S	1.09954	0.80420
19	O	2 S	0.74485	0.66561
20	O	2 X	0.57028	0.52411
21	O	2 Y	0.68791	0.65353
22	O	2 Z	0.68791	0.65353
23	O	2 X	0.46278	0.55777
24	O	2 Y	0.62026	0.61119
25	O	2 Z	0.62026	0.61119
26	O	2 X	0.02740	0.20419
27	O	2 Y	0.19183	0.23527
28	O	2 Z	0.19183	0.23527

Результат заселенностей АО по Малликену и Левдину позволяют наглядно убедиться в количестве примитивных гауссовских АО приходящихся на каждый атом кислорода в базисе TZV. Номера слева от атома кислорода свидетельствуют, что каждый атом кислорода описан 14-ю примитивными функциями. Таким образом, в базисе TZV, первые пять S АО Гаусса представляют 1S и 2S АО Слейтера одного атома кислорода. Две из них необходимы для построения 1S АО Слетера. Сумма трех оставшихся представляет 2S АО Слейтера для данного атома. Суммируя коэффициенты на первых двух АО, получим электронную заселенность 1S АО Слетера по Малликену, которая равна менее двух (e). (Напомним, что согласно принципу Паули на каждой АО может находиться не более 2-х электронов со спаренными спинами. Однако точные расчеты квантово-химическими

методами могут свидетельствовать о перераспределении электронной плотности на АО молекулы). Каждая из p- орбиталей представлена двумя наборами функций Гаусса (см. раздел 4.1 -базисы). Аналогично суммируя коэффициенты, находим электронную заселенность на p-АО каждого атома кислорода.

Эта информация поможет проанализировать перераспределение электронной плотности на АО молекулы, между атомами или между молекулами в комплексе и тем самым судить об изменении активности каждого силового центра.

- матрица перекрывания (заселенность между атомами)

----- MULLIKEN ATOMIC OVERLAP POPULATIONS

----(OFF-DIAGONAL ELEMENTS NEED TO BE MULTIPLIED BY 2)

1 2

1 7.9711835
2 0.0288165 7.9711835

Диагональные элементы представляют заряд на указанном центре, а недиагональные элементы представляют собой электронную заселенность между атомами и пропорциональны прочности связи.

- полная электронная плотность на атомах и заряд на каждом атоме

TOTAL MULLIKEN AND LOWDIN ATOMIC POPULATIONS ATOM

MULL.POP. CHARGE LOW.POP. CHARGE

1	O	8.000000	0.000000	8.000000	0.000000
2	O	8.000000	0.000000	8.000000	0.000000

Согласно представленным данным заряд на каждом атоме равен нулю, а электронная плотность равна восьми.

- дистанция между атомами и порядок связи

BOND ORDER AND VALENCE ANALYSIS BOND ORDER

THRESHOLD=0.050

	BOND		BOND		BOND
ORDER	1	2	1.200	1.732	
ATOM PAIR			ATOM PAIR		ATOM PAIR
DIST			DIST		DIST
ORDER	1	2	1.200	1.732	

Согласно данным расстояние между атомами 1.2 А, порядок связи равен 1.732

- свободная валентность

ATOM	VALENCE	TOTAL	BONDED	FREE
		VALENCE	VALENCE	VALENCE
1	O	2.232	1.732	0.500
2	O	2.232	1.732	0.500

- спиновая плотность на каждом ядре в атомных единицах

ATOMIC SPIN DENSITY AT THE NUCLEUS (A.U.)

1	O	8.0	0.0000000
2	O	8.0	0.0000000

- электростатический момент в а.е. и в Дебаях

ELECTROSTATIC MOMENTS

POINT	X	Y	Z (BOHR)	CHARGE
	0.000000	0.000000	0.000000	0.00 (A.U.)
	DX	DY	DZ	/D/ (DEBYE)
	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000

Электростатический момент равен нулю.

- Последняя электронная энергия после 8 итерации

FINAL ENERGY IS -149.5917419940 AFTER 8 ITERATIONS

- собственное значение (СЗ) оператора S_z и оператора S

SPIN SZ = 1.000
S-SQUARED = 2.000

СЗ оператора S_z равно единице, СЗ оператора S^2 равно двум.

- собственные вектора и собственные значения оператора Фока (энергия и структура МО)

Над каждым столбцом указан номер МО, ее энергия, выраженная в атомных единицах и коэффициенты на каждой гауссовской АО. Сумма коэффициентов гауссовых АО даст величину коэффициента соответствующей слейтеровской АО.

Первые десять АО (десять столбцов) соответствуют реальным слейтеровым АО. Остальные не реальны, поскольку отражают принцип построения МО. (Число МО, как линейной комбинации АО, равно числу базисных АО).

Например, МО -8, 9 представляют собой $n_{g,y}$ и $n_{g,z}$ МО молекулы кислорода соответственно, в чем можно убедиться, анализируя знаки на коэффициентах $2P_y$ (O) АО восьмой МО и знаки на коэффициентах $2P_z$ (O) АО девятой МО.

- свойства матрицы ROHF

properties for the ROHF density

- компоненты энергии

ENERGY COMPONENTS

ONE ELECTRON ENERGY = -261.6804500157
TWO ELECTRON ENERGY = 83.8659213955
NUCLEAR REPULSION ENERGY = 28.2227866261

TOTAL ENERGY = -149.5917419940

В таблице указаны значения вкладов от

одноэлектронной энергии $E = -261.6804500157$,
двухэлектронной энергии $E = 83.8659213955$,
энергии изолированных ядер $E = 28.2227866261$,
суммарная, полная энергия системы $E = -149.5917419940$
ELECTRON-ELECTRON POTENTIAL ENERGY = 83.8659213955
NUCLEUS-ELECTRON POTENTIAL ENERGY = -411.2956862420
NUCLEUS-NUCLEUS POTENTIAL ENERGY = 28.2227866261

электрон-электронная потенциальная энергия $E = 83.8659213955$
электрон-ядерная потенциальная энергия $E = -411.2956862420$
потенциальная энергия между ядрами $E = 28.2227866261$ - полная
потенциальная и полная кинетическая энергия системы, вириал, определяемый
согласно теореме, как отношение потенциальной энергии к кинетической

TOTAL POTENTIAL ENERGY = -299.2069782203
TOTAL KINETIC ENERGY = 149.6152362263
VIRIAL RATIO (V/T) = 1.9998429690

- анализ п энергетического вклада и энергии α - остова
....PI ENERGY ANALYSIS

ENERGY ANALYSIS:

FOCK ENERGY= -93.9486085555 BARE
H ENERGY= -261.6804500157
ELECTRONIC ENERGY = -177.8145292856
KINETIC ENERGY= 149.6152362263 N-N
REPULSION= 28.2227866261 TOTAL
ENERGY= -149.5917426594 SIGMA
PART(1+2)= -146.9475892461
(K,V1,2)= 134.6721495781 -338.5780734728 56.9583346486

```

PI PART(1+2)= -30.8669400394 (K,V1,2)=
              14.9430866482 -72.7176127691
              26.9075860815
SIGMA SKELETON, ERROR= -118.7248026200    0.0000000000
MIXED PART= 0.00000E+00 0.00000E+00 0.00000E+00 0.00000E+00

```

1.10. 2 Пояснения к выдаче расчетов характеристик O_2 в рамках расчетной схемы SCFTYP=mcscf RUNTYP=spinorb и анализ результатов расчетов

- сообщение о характеристиках input

```

INPUT CARD> $CONTRL SCFTYP=mcscf RUNTYP=spinorb MULT=3
MAXIT=300 icharg=0 $END

```

В карте указаны метод расчета МК ССП (SCFTYP=mcscf), характеристик спин-орбитального взаимодействия (COB) (RUNTYP=spinorb), остальные опции описаны в предыдущем разделе.

```

INPUT CARD> $SYSTEM TIMLIM=800 MEMORY=7093880 $END
INPUT CARD> $CONTRL CITYP=GUGA $END INPUT CARD>
$BASIS GBASIS=TZV $END

```

```

INPUT CARD> $DRT GROUP=C1 NMCC=4 NDOC=3 NALP=2 NVAL=1

```

Карта \$DRT включает несколько опций:

GROUP=C1 - содержит указания о симметрии системы (C1),

NMCC=4 - означает количество замороженных МО системы (не активное пространство базиса),

NDOC=3 - обозначает количество дважды занятых МО системы,

NALP=2 - означает количество МО занятых альфа электронами,

NVAL=1- обозначает количество свободных МО системы.

```

FORS=.TRUE. $END

```

Карта определяет режим расчета и хранения двухэлектронных интегралов.

```

INPUT CARD> $CIDRT1 GROUP=C1 IEXCIT=2 NFZC=4 NDOC=3 NAOS=1
NBOS=1 NVAL=1 $END

```

Карта \$DRT1 включает несколько опций, отражающих расчет характеристик триплетных состояний системы:

IEXCIT=2 - в расчете будут учтены двукратные электронные возбуждения,

NFZC=4 - означает количество замороженных МО системы (не активное пространство базиса),

NDOC=3 - обозначает количество дважды занятых МО системы,

NAOS=1 - означает количество МО, занятых альфа электронами,

NBOS=1- означает количество МО, занятых бета электронами,

NVAL=1- обозначает количество свободных МО системы.

```
INPUT CARD> $CIDRT2 GROUP=C1 IEXCIT=2 NFZC=4 NDOC=4 NALP=0
NVAL=2 $END
```

Карта \$DRT2 включает несколько опций, отражающих расчет характеристик синглетных состояний системы. Все опции в данной карте имеют тот же смысл, что и в рассмотренной карте \$DRT1.

```
INPUT CARD> $GUGDIA itermx=200 $END
```

```
INPUT CARD> $stranst nfzc=4 nocc=10 numvec=1 numci=2 iroots(1)=1,2 $end
```

Данная карта указывает, что расчет будет сопровождаться вычислением моментов переходов при 10 МО системы, из которых 4 заморожены (\$stranst nfzc=4 nocc=10), моменты переходов будут рассчитаны из первого во второе состояние (iroots(1)=1,2).

```
INPUT CARD> $STRANST ZEFF(1)=5.6,5.6 $END
```

Карта содержит эффективные константы для атомов кислорода, которые вычисляются отдельно по особым правилам.

```
INPUT CARD> !$CIDRT1 GROUP=C1 IEXCIT=2 NFZC=4 NDOC=3 NVAL=1
NALP=2 $END
```

```
INPUT CARD> !$DRT GROUP=C1 NMCC=4 NDOC=4 NALP=0 NVAL=2
```

Данные карты содержат восклицательный знак (!) перед \$CIDRT1 и \$DRT, вследствие чего не воспринимаются машиной.

```
INPUT CARD> $MCSCF MAXIT=200 $END
```

```
INPUT CARD> $GUESS GUESS=moread norb=10 $END
```

```
INPUT CARD> $DATA INPUT
```

```
CARD> O2...RHF/TZV INPUT
```

```
CARD>C1
```

```
INPUT CARD> O      8.0 -0.6003326977 0.0000000000 0.0000000000
```

```
INPUT CARD> O      8.0 0.6003326977 0.0000000000 0.0000000000
```

```
INPUT CARD> $END INPUT
```

```
CARD> $VEC1
```

```
INPUT CARD> 1 1 3.88676046E-01 3.38756129E-01 3.83854690E-02-
5.05955667E-03 6.36251245E-04
```

- параметры базиса (см. пред. раздел)

BASIS OPTIONS

```
GBASIS=TZV IGAUSS= 0 POLAR=NONE NDFUNC=
      0 DIFFSP= F
NPFUNC=  0 DIFFS=      F
```

RUN TITLE

O2...RHF/TZV

THE POINT GROUP OF THE MOLECULE IS C1
THE ORDER OF THE PRINCIPAL AXIS IS 0

- номера и координаты атомов

ATOM	ATOMIC CHARGE	COORDINATES (BOHR)		
X	O	Y	Z	
O	8.0	-1.1344643001	0.0000000000	0.0000000000
O	8.0	1.1344643001	0.0000000000	0.0000000000

- межатомные расстояния

INTERNUCLEAR DISTANCES (ANGS.)

	O	O	
1	O	0.0000000	1.2006654 *
2	O	1.2006654 *	0.0000000

* ... LESS THAN 3.000

- размер и свойства атомных базисов

ATOMIC BASIS SET

THE CONTRACTED PRIMITIVE FUNCTIONS HAVE BEEN
UNNORMALIZED
THE CONTRACTED BASIS FUNCTIONS ARE NOW NORMALIZED TO
UNITY

SHELL TYPE PRIM

характеристики электронной оболочки

TOTAL NUMBER OF SHELLS	= 16
TOTAL NUMBER OF BASIS FUNCTIONS	= 28
NUMBER OF ELECTRONS	= 16
CHARGE OF MOLECULE	= 0
STATE MULTIPLICITY	= 3

NUMBER OF OCCUPIED ORBITALS (ALPHA) = 9
NUMBER OF OCCUPIED ORBITALS (BETA) = 7
TOTAL NUMBER OF ATOMS = 2
THE NUCLEAR REPULSION ENERGY IS 28.2071458719

THIS MOLECULE IS RECOGNIZED AS BEING LINEAR.

- опции группы SCONTRL

SCONTRL OPTIONS

SCFTYP=MCSCF RUNTYP=SPINORBT EXETYP=RUN MPLEVL= 0
LOCAL =NONE UNITS =ANGS MULT = 3 ICHARG= 0 MAXIT =
300
NPRINT= 7 IREST = 0 COORD =UNIQUE
ECP =NONE NORMF = 0 NORMP = 0
ITOL = 20 ICUT = 9 NZVAR = 0
NOSYM = 0 INTTYP=POPLE GEOM =INPUT
PLTORB= F MOLPLT= F RPAC = F
AIMPAC= F FRIEND= CITYP =GUGA

- опции системы

SSYSTEM OPTIONS

KDIAG = 0 MEMORY= 7093880 TIMLIM= 48000.0 SEC.
COREFL= F PTIME = F XDR = F
BALTYP=NXTVAL

- свойства INPUT

PROPERTIES INPUT

MOMENTS FIELD POTENTIAL DENSITY IEMOM = 1
IEFLD = 0 IEPOT = 0 IEDEN = 0
WHERE =COMASS WHERE =NUCLEI WHERE =NUCLEI WHERE =NUCLEI
OUTPUT=BOTH OUTPUT=BOTH OUTPUT=BOTH
OUTPUT=BOTH
IEMINT= 0 IEFINT= 0 IEDINT= 0 MORB = 0

- опции интегралов INPUT

INTEGRAL INPUT OPTIONS

NOPK = 1 NORDER= 0 SCHWRZ= F
ATTENTION! AO INTEGRALS WILL BE PACKED.

THRESHOLD FOR PACKING PKTHR = 0.10000000D-01
INTEGRAL TRANSFORMATION OPTIONS

NWORD = 0 CUTOFF = 1.0E-09
MPTRAN = 0 DIRTRF = F
AOINTS =DUP IREST = 0

- параметры INPUT MCSCF

MCSCF INPUT PARAMETERS

CONVERGER SELECTION: FOCAS = F SOSCF = T FULLNR = F QUD = F
SECULAR EQUATION METHOD CISTEP = GUGA --- GENERAL INPUT
OPTIONS:

MAXIT = 200 MICIT = 5 ACURCY= 1.000E-05
DAMP = 0.000 CANONC= T ENGTOL= 1.000E-10 EKT =
F NPUNCH= 2 NWORD = 0

--- INPUT FOR SOSCF CONVERGER:

FORS = T NOFO = 0

THE POINT GROUP IS C1 , NAXIS= 0, ORDER= 1

DIMENSIONS OF THE SYMMETRY SUBSPACES ARE

A = 28

...DONE SETTING UP THE RUN

CPU TIME: STEP = 0.08 , TOTAL = 0.1 SECONDS (0.0 MIN)
WALL CLOCK TIME: STEP = 0.08 , TOTAL = 0.1 SECONDS (0.0
MIN)

CPU UTILIZATION: STEP = 100.28%, TOTAL = 137.87% - расчет
констант COB

SPIN-ORBIT COUPLING CONSTANTS

SPIN-ORBIT COUPLING CONSTANTS VERSION OF
1996.01.31 (SHIRO)

NFZC = 4
NUMVEC= 1
NUMCI = 2
NOCC = 10
IROOTS= 1 2
NSTATE= 1 2

- эффективный ядерный заряд на атомах

EFFECTIVE NUCLEAR CHARGES ARE

1 5.600 2 5.600

- одноэлектронные интегралы

1 ELECTRON INTEGRALS

END OF ONE-ELECTRON INTEGRALS

CPU TIME: STEP = 0.01 , TOTAL = 0.1 SECONDS (0.0 MIN)

WALL CLOCK TIME: STEP = 0.01 , TOTAL = 0.1 SECONDS (0.0 MIN)

CPU UTILIZATION: STEP = 91.77%, TOTAL = 132.33%

CORRESPONDING ORBITALS

THE CORRESPONDING ORBITAL OVERLAPS ARE

1.0 1.0000000000 1.0000000000 1.0000000000 1.0000000000

1.0 1.0000000000 1.0000000000 1.0000000000 1.0000000000

END OF ORBITAL SELECTION

CPU TIME: STEP = 0.01 , TOTAL = 0.1 SECONDS (0.0 MIN)

WALL CLOCK TIME: STEP = 0.01 , TOTAL = 0.1 SECONDS (0.0 MIN)

CPU UTILIZATION: STEP = 117.98%, TOTAL = 131.10% -

- двухэлектронные интегралы

2 ELECTRON INTEGRALS

THE -PK- OPTION IS OFF, THE INTEGRALS ARE NOT IN SUPERMATRIX FORM.

STORING 4998 INTEGRALS/RECORD ON DISK, USING 12 BYTES/INTEGRAL.

INTEGRAL RECORDS WERE STORED ON DISK FILE 8.

.....END OF TWO-ELECTRON INTEGRALS

CPU TIME: STEP = 0.23 , TOTAL = 0.4 SECONDS (0.0 MIN)

WALL CLOCK TIME: STEP = 0.23 , TOTAL = 0.3 SECONDS (0.0 MIN)

CPU UTILIZATION: STEP = 98.33%, TOTAL = 108.09%

- расчет КВ для первого триплетного состояния

1-ST CI CALCULATION

GUGA DISTINCT ROW TABLE WRITTEN BY

B.R.BROOKS,P.SAXE

В таблице указаны параметры опций рассчитанного состояния
GROUP=C1 NPRT= 0 FORS= F INTACT= F FOCI= F MXNINT=
20000 SOCI= F MXNEME= 7500 IEXCIT= 2 NWORD = 180018

-CORE- -INTERNAL- -EXTERNAL-
NFZC= 4 NDOC= 3 NEXT= 0 NMCC=
0 NAOS= 1 NFZV= 0 NBOS= 1 NALP=
0 NVAL= 1

Учтены двухкратные электронные возбуждения при расчете КВ
THE MAXIMUM ELECTRON EXCITATION WILL BE 2

Указаны симметрия для четырех остовных и шести активных МО, из
которых три дважды занятые-(DOC), одна со спином альфа -(AOS), одна со
спином бета -(BOS) и одна свободна (VAL).

SYMMETRIES FOR THE 4 CORE, 6 ACTIVE, 0 EXTERNAL MO-S ARE
CORE= A A A A ACTIVE= A A A A A A
DOC DOC DOC AOS BOS VAL

- Заряд молекулы = 0, количество альфа электронов = 8, количество бета
электронов = 8

MOLECULAR CHARGE = 0 NUMBER OF
ALPHA ELECTRONS = 8 NUMBER OF
BETA ELECTRONS = 8

- Симметрия электронного состояния 1-A
THE ELECTRONIC STATE IS 1-A

THE DISTINCT ROW TABLE HAS 26 ROWS.
THE WAVEFUNCTION CONTAINS 105 WALKS (CSF-S).

TOTAL NUMBER OF INTEGRALS = 292
NUMBER OF INTEGRALS/GROUP = 292
NUMBER OF INTEGRAL GROUPS = 1
MAXIMUM RECORD SIZES ARE 768 FOR UNIT 11 105 FOR UNIT 12
15001 FOR UNIT 15 22501 FOR UNIT 16
...END OF -DRT- GENERATION

CPU TIME: STEP = 0.01 , TOTAL = 0.4 SECONDS (0.0 MIN)
WALL CLOCK TIME: STEP = 0.02 , TOTAL = 0.4 SECONDS (0.0
MIN)
CPU UTILIZATION: STEP = 49.67%, TOTAL = 104.76%

PARTIAL INTEGRAL TRANSFORMATION

NUMBER OF CORE MOLECULAR ORBITALS = 4
NUMBER OF OCCUPIED MOLECULAR ORBITALS = 10
TOTAL NUMBER OF MOLECULAR ORBITALS = 10
TOTAL NUMBER OF ATOMIC ORBITALS = 28
THRESHOLD FOR KEEPING TRANSFORMED 2E- INTEGRALS = 1.000E-09
AO INTEGRALS WILL BE READ IN FROM DISK...
EVALUATING THE FROZEN CORE ENERGY...
----- FROZEN CORE ENERGY = -157.2926945590
OF WORDS AVAILABLE = 7085746

OF WORDS NEEDED = 91786 FOR IN MEMORY
TRANSFORMATION

CHOOSING IN MEMORY PARTIAL TRANSFORMATION...
TOTAL NUMBER OF TRANSFORMED 2E- INTEGRALS KEPT = 59
... END OF INTEGRAL TRANSFORMATION ...

CPU TIME: STEP = 0.06 , TOTAL = 0.4 SECONDS (0.0 MIN)
WALL CLOCK TIME: STEP = 0.06 , TOTAL = 0.4 SECONDS (0.0
MIN)
CPU UTILIZATION: STEP = 99.18% , TOTAL = 103.94%
RETURN FROM TRFM CX ROUTINE.

GUGA-CI INTEGRAL SORTING

30072 WORDS NEEDED TO SORT 292 GUGA INTEGRALS IN MEMORY
7085746 WORDS ARE AVAILABLE
CHOOSING IN-MEMORY SORTING...
IN CORE ALGORITHM SORTED 21 NON-ZERO 1E- INTEGRALS
IN CORE ALGORITHM SORTED 59 NON-ZERO 2E- INTEGRALS
.....END OF INTEGRAL SORTING

CPU TIME: STEP = 0.01 , TOTAL = 0.4 SECONDS (0.0 MIN)
WALL CLOCK TIME: STEP = 0.01 , TOTAL = 0.4 SECONDS (0.0
MIN)
CPU UTILIZATION: STEP = 118.65% , TOTAL = 104.24%

ENERGY MATRIX CALCULATION WRITTEN BY
B.R.BROOKS,W.D.LAIDIG,P.SAXE
COMPUTING THE HAMILTONIAN FOR THE 105 CSF-S...

5886 IS THE TOTAL NUMBER OF GENERATED LOOPS 5886
WERE CREATED BY THE LOOP-DRIVEN ALGORITHM 0
WERE CREATED IMPLICITLY

1424 IS THE TOTAL NUMBER OF PROCESSED LOOPS

612 DIAGONAL LOOPS ARE STORED ON WORK15 IN 1
BUFFERS OF 7500 ELEMENTS.

812 OFF DIAGONAL LOOPS ARE STORED ON WORK16 IN 1 BUFFERS
OF 7500 ELEMENTS.

.....END OF ENERGY MATRIX CALCULATION

CPU TIME: STEP = 0.01 , TOTAL = 0.5 SECONDS (0.0 MIN)

WALL CLOCK TIME: STEP = 0.01 , TOTAL = 0.4 SECONDS (0.0
MIN)

CPU UTILIZATION: STEP = 84.42%, TOTAL = 103.69% - используется
метод Дэвидсона при диагонализации матрицы KB

DAVIDSON METHOD CI-MATRIX DIAGONALIZATION
WRITTEN BY STEVE ELBERT

NUMBER OF STATES REQUESTED = 1

MAX. NUMB. OF EXPAN. VEC = 30 MAX.

NUMB. IMPROVED STATES = 1

MAX. NUMB. OF ITERATIONS = 200

CONVERGENCE CRITERION = 1.0E-05

CHOOSING TO SOLVE SECULAR EQUATION IN MEMORY

NUMBER OF WORDS AVAILABLE = 7085746 NUMBER OF

WORDS USED = 32973

ENERGY MATRIX BUFFER SIZE = 7500

THE 12 LOWEST DIAGONAL ELEMENTS OF THE HAMILTONIAN ARE

-149.5438328 (CSF 14) -149.5198780 (CSF 13) -149.5198780 (CSF 15)

-149.2595501 (CSF 12) -149.2595501 (CSF 11) -149.1589940 (CSF 9)

-149.1589940 (CSF 4) -149.0699598 (CSF5) -149.0699598 (CSF 8)

-149.0660143 (CSF 55) -149.0660143 (CSF 54) -148.9634409 (CSF 3)

- информация об итерационной процедуре, позволяющая судить о сходимости

ITER. NO.JUST IMPROVED ENERGY AND STATE

```

0 30(MAX.TOL.STATE) -149.605166417 1
1 10.06522060 1 -149.611068603 1
2 10.01919249 1 -149.611307043 1
3 10.00512613 1 -149.611330498 1
4 10.00571531 1 -149.611335601 1
5 10.00606385 1 -149.611345570 1
6 10.00186952 1 -149.611347143 1
7 10.00053407 1 -149.611347454 1
8 10.00003847 1 -149.611347457 1

9 1 0.00000705 1 -149.611347457 1

```

SOLUTION FOUND WITH INDIRECT METHOD

- энергия первого триплетного состояния
STATE # 1 ENERGY = -149.611347457

- структура первого состояния, коэффициенты КВ разложения и электронное заполнение МО каждой конфигурации

CSF COEF OCCUPANCY (IGNORING CORE)

```

1 -0.157232 220220
2 -0.151898 211220
6 0.157232 202220
13 -0.559192 222020
14 -0.544697 222110
15 0.559193 222200

```

.....END OF CI-MATRIX DIAGONALIZATION

Согласно расположенной выше таблице для STATE # 1 большие по модулю коэффициенты конфигураций № 13, 14, 15 равны соответственно:

```

13 -0.559192 222020
14 -0.544697 222110
15 0.559193 222200

```

Это свидетельствует, что три конфигурации в данном состоянии смешаны практически с равными весовыми вкладами. Структура этих конфигураций указана после каждого коэффициента,

Например, кофигурация № 13 есть 222020. Эти цифры свидетельствуют, что на последних шести МО расположены 2e, 2e, 2e, 0e, 2e, 0e. Проведя анализ структуры МО, можно записать структуру данной конфигурации в следующем виде: $2l_{шy}^2$; $2nu,z^2$; $3ag^2$; $п y^0$; $ngzy^2$; $3agu^2$.

Известно, что такая конфигурация в сочетании с конфигурацией № 15

составляют возбужденное состояние $a (^1A_g)$ молекулярного кислорода. Конфигурации № 14 может относиться либо ко второй компоненте - $a (A_g)$ дважды вырожденного возбужденного синглетного состояния $a (^1A_g)$, либо к триплетному состоянию - $X (Z_g)$. Поскольку предыдущая информация гласит, что мы анализируем триплетное состояние (см. стр. 143), то в итоге мы имеем расчет МКССП, согласно которому первый синглет молекулы O₂ - $a (^1A_g)$ сильно смешивается с триплетным состоянием $X (^3Z_g)$: $0.605 [a (^1A_g)] - 0.54[X (^3Z_g)]$.

Заметим, в идеальном расчете коэффициенты конфигураций № 13 и № 14 должны отсутствовать. Поэтому не стоит преждевременно радоваться расчету, законченному без видимых срывов. Результаты расчета могут разочаровать.

Посмотрим, что даст второй расчет КВ для двух первых синглетных состояний и триплетного состояния $X (Z_g)$ (см. стр. 150).

CPU TIME: STEP = 0.02 , TOTAL = 0.5 SECONDS (0.0 MIN)
WALL CLOCK TIME: STEP = 0.01 , TOTAL = 0.4 SECONDS (0.0 MIN)
CPU UTILIZATION: STEP = 170.32%, TOTAL = 105.45%

STORE CSF INFORMATION

-Чтение файла DRT READING THE DRT

FILE TITLE=CIDRT1 17:04:15 LT

24-JAN-2004 NUMBER OF

CONFIGURATIONS = 105

READING THE CI VECTOR FILE

RUN TITLE= O2...RHF/TZV

DRT TITLE=CIDRT1 17:04:15 LT 24-JAN-2004

1 STATES WERE COMPUTED, NWKS= 105

STORING CSF AND CI COEF. INFORMATION FOR 1 STATES ON FILE 17.

ENERGIES ARE ...

-149.6113475

.....DONE STORING CSF INFORMATION

CPU TIME: STEP = 0.00 , TOTAL = 0.5 SECONDS (0.0 MIN)
WALL CLOCK TIME: STEP = 0.00 , TOTAL = 0.4 SECONDS (0.0 MIN)
CPU UTILIZATION: STEP = 0.00%, TOTAL = 104.88%

CLOSE TEMPORARY FILES (11,12,15,16).

- Второй расчет КВ для двух первых синглетных состояний.

В нашем случае, согласно карте DRT2 в input, мы указали, что расчет будет произведен для синглетных состояний. Далее в input указано, что спин-орбитальное взаимодействие (COB) должно быть посчитано между каждым из двух синглетных состояний и одним триплетным. Поэтому машина посчитала всего два синглета, один триплет и (COB) меду ними.

2-ND CI CALCULATION

GUGA DISTINCT ROW TABLE WRITTEN BY
B.R.BROOKS,P.SAXE

GROUP=C1 NPRT= 0 FORS= F
INTACT= F FOCI= F MXNINT= 20000
SOCI= F MXNEME= 7500 IEXCIT= 2
NWORD = 180018

-CORE- -INTERNAL- -EXTERNAL-
NFZC= 4 NDOC= 4 NEXT= 0 NMCC= 0
NAOS= 0 NFZV= 0 NBOS= 0 NALP= 0
NVAL= 2

THE MAXIMUM ELECTRON EXCITATION WILL BE 2

SYMMETRIES FOR THE 4 CORE, 6 ACTIVE, 0 EXTERNAL MO-S ARE
CORE= A A A A ACTIVE= A A A A A A
DOC DOC DOC DOC VAL VAL

MOLECULAR CHARGE = 0 NUMBER OF ALPHA ELECTRONS = 8 NUMBER
OF BETA ELECTRONS = 8

THE ELECTRONIC STATE IS 1-A

THE DISTINCT ROW TABLE HAS 20 ROWS.
THE WAVEFUNCTION CONTAINS 45 WALKS (CSF-S).

TOTAL NUMBER OF INTEGRALS = 292
NUMBER OF INTEGRALS/GROUP = 292
NUMBER OF INTEGRAL GROUPS = 1
MAXIMUM RECORD SIZES ARE 768 FOR UNIT 11 45 FOR UNIT 12
15001 FOR UNIT 15 22501 FOR UNIT 16

END OF -DRT- GENERATION

CPU TIME: STEP = 0.01 , TOTAL = 0.5 SECONDS (0.0 MIN)
WALL CLOCK TIME: STEP = 0.02 , TOTAL = 0.5 SECONDS (0.0

MIN)

CPU UTILIZATION: STEP = 62.51%, TOTAL = 103.42%

PARTIAL INTEGRAL TRANSFORMATION

NUMBER OF CORE MOLECULAR ORBITALS = 4

NUMBER OF OCCUPIED MOLECULAR ORBITALS = 10

TOTAL NUMBER OF MOLECULAR ORBITALS = 10

TOTAL NUMBER OF ATOMIC ORBITALS = 28

THRESHOLD FOR KEEPING TRANSFORMED 2E- INTEGRALS = 1.000E-09

AO INTEGRALS WILL BE READ IN FROM DISK...

EVALUATING THE FROZEN CORE ENERGY...

— FROZEN CORE ENERGY = -157.2926945590

OF WORDS AVAILABLE = 7085746

OF WORDS NEEDED = 91786 FOR IN MEMORY

TRANSFORMATION

CHOOSING IN MEMORY PARTIAL TRANSFORMATION...

TOTAL NUMBER OF TRANSFORMED 2E- INTEGRALS KEPT = 59

... END OF INTEGRAL TRANSFORMATION ...

CPU TIME: STEP = 0.06 , TOTAL = 0.5 SECONDS (0.0 MIN)

WALL CLOCK TIME: STEP = 0.06 , TOTAL = 0.5 SECONDS (0.0 MIN)

CPU UTILIZATION: STEP = 105.01%, TOTAL = 103.60%

RETURN FROM TRFM CX ROUTINE.

GUGA-CI INTEGRAL

SORTING 30072 WORDS

292 GUGA INTEGRALS IN

NEEDED TO SORT MEMORY

7085746 WORDS ARE

AVAILABLE CHOOSING

IN-MEMORY SORTING... IN

21 NON-ZERO 1E- INTEGRALS

CORE ALGORITHM SORTED IN

59 NON-ZERO 2E- INTEGRALS

CORE ALGORITHM SORTEDEND OF INTEGRAL SORTING

CPU TIME: STEP = 0.01 , TOTAL = 0.6 SECONDS (0.0 MIN)

WALL CLOCK TIME: STEP = 0.01 , TOTAL = 0.5 SECONDS (0.0 MIN)

CPU UTILIZATION: STEP = 123.44%, TOTAL = 103.90%

ENERGY MATRIX CALCULATION WRITTEN BY

B.R.BROOKS,W.D.LAIDIG,P.SAXE

COMPUTING THE HAMILTONIAN FOR THE 45 CSF-S...

1452 IS THE TOTAL NUMBER OF GENERATED LOOPS 1452
WERE CREATED BY THE LOOP-DRIVEN ALGORITHM 0
WERE CREATED IMPLICITLY

444 IS THE TOTAL NUMBER OF PROCESSED LOOPS 269
DIAGONAL LOOPS ARE STORED ON WORK15 IN 1 BUFFERS OF
7500 ELEMENTS.

175 OFF DIAGONAL LOOPS ARE STORED ON WORK16 IN 1 BUFFERS
OF 7500 ELEMENTS.

.....END OF ENERGY MATRIX CALCULATION

CPU TIME: STEP = 0.00 , TOTAL = 0.6 SECONDS (0.0 MIN)

WALL CLOCK TIME: STEP = 0.01 , TOTAL = 0.5 SECONDS (0.0
MIN)

CPU UTILIZATION: STEP = 0.00% , TOTAL = 102.83%

DAVIDSON METHOD CI-MATRIX DIAGONALIZATION WRITTEN BY STEVE ELBERT

NUMBER OF STATES REQUESTED = 2

MAX. NUMB. OF EXPAN. VEC = 30 MAX.

NUMB. IMPROVED STATES = 2

MAX. NUMB. OF ITERATIONS = 200

CONVERGENCE CRITERION = 1.0E-05

CHOOSING TO SOLVE SECULAR EQUATION IN MEMORY

NUMBER OF WORDS AVAILABLE = 7085746 NUMBER OF

WORDS USED = 21348

ENERGY MATRIX BUFFER SIZE = 7500

THE 12 LOWEST DIAGONAL ELEMENTS OF THE HAMILTONIAN ARE

-149.5438328 (CSF 16) -149.5198780 (CSF 1) -149.5198780 (CSF 36)

-149.2595501 (CSF 19) -149.2595501 (CSF 39) -149.1589940 (CSF 37)

-149.1589940 (CSF 18) -149.0699598 (CSF 17) -149.0699598 (CSF 38)

-149.0660143 (CSF 2) -149.0660143 (CSF 26) -148.9634409 (CSF 42)

SOLUTION FOUND WITH DIRECT METHOD

- Окончательная энергия первых двух синглетных состояний a (1A_g) и
- a (A_g). Эти две компоненты должны быть вырождены по энергии. Состояние a (1A_g) несколько искажено, поскольку коэффициенты на конфигурациях №1 и №36 должны быть равными по модулю 0.707, а они составляют 0.761964 и -0.583524 соответственно. Примесь конфигурации № 41

вообще не желательна.

STATE # 1 ENERGY = -149.607873787

CSF COEF OCCUPANCY (IGNORING CORE)

1 0.761964 222200
36 -0.583524 222020
40 -0.094010 220220
41 -0.254932 211220

STATE # 2 ENERGY = -149.607685018

CSF COEF OCCUPANCY (IGNORING CORE)

16 0.959693 222110
40 0.181399 220220
41 -0.099010 211220
43 -0.181399 202220

.....END OF CI-MATRIX DIAGONALIZATION

CPU TIME: STEP = 0.01 , TOTAL = 0.6 SECONDS (0.0 MIN)

WALL CLOCK TIME: STEP = 0.01 , TOTAL = 0.5 SECONDS (0.0 MIN)

CPU UTILIZATION: STEP = 140.13% , TOTAL = 103.32%

STORE CSF INFORMATION

READING THE DRT FILE TITLE=CIDRT2

17:04:15 LT 24-JAN-2004 NUMBER OF
CONFIGURATIONS = 45

READING THE CI VECTOR FILE

RUN TITLE= O2...RHF/TZV DRT TITLE=CIDRT2

17:04:15 LT 24-JAN-2004 2 STATES WERE
COMPUTED, NWKS= 45

STORING CSF AND CI COEF. INFORMATION FOR 2 STATES ON FILE

- Энергии двух синглетных состояний $a(A_g)$, $a(A_g)$, с каждым из которых и триплетом $X(Z_g)$ будет проведен расчет (COB).

ENERGIES ARE ...

-149.6078738 -149.6076850

. DONE STORING CSF INFORMATION.....

CPU TIME: STEP = 0.00 , TOTAL = 0.6 SECONDS (0.0 MIN)

WALL CLOCK TIME: STEP = 0.00 , TOTAL = 0.5 SECONDS (0.0 MIN)

CPU UTILIZATION: STEP = 0.00% , TOTAL = 103.00%

CLOSE TEMPORARY FILES (11,12,15,16).

REFERENCE STATE IN THE FOLLOWING ROUTINES IS THE 1-TH IN THE DRT NO. 1 (1).

- Номера состояний, между которыми будет проведен расчет (COB).

NUMBERS OF STATES WHICH WILL BE INCLUDED IN THE FOLLOWING SPIN-ORBIT CALCULATIONS.

ENERGY TOLERANCE = 100.0000000000 HARTREE.

- Триплет один, о чем и свидетельствует расположенная ниже надпись:

CIDRT1=1, синглетов два (надпись гласит: CIDRT2 =2)

CIDRT1 CIDRT2

1 2

1 2

Одноэлектронный атомный интеграл COB

ONE ELECTRON SPIN-ORBIT ATOMIC INTEGRALS

Эффективный заряд

EFFECTIVE CHARGE : 5.600 5.600

.....DONE WITH SPIN-ORBIT INTEGRALS

CPU TIME: STEP = 0.03 , TOTAL = 0.6 SECONDS (0.0 MIN)

WALL CLOCK TIME: STEP = 0.03 , TOTAL = 0.6 SECONDS (0.0 MIN)

CPU UTILIZATION: STEP = 109.89% , TOTAL = 103.33%

SPIN-ORBIT COUPLING CONSTANTS

VERSION OF JUNE 1996 (SHIRO)

355659 WORDS OF MEMORY ARE REQUIRED

Расчет диагональных элементов оператора H_{80} для первого состояния >>>
SKIP CALCULATING THE DIAGONAL BLOCK OF HSO, BECAUSE OF
NSTATE=1.

MULTIPLICITY AND IROOTS= 1 1 1

CPU TIME: STEP = 0.01 , TOTAL = 0.6 SECONDS (0.0 MIN)
WALL CLOCK TIME: STEP = 0.01 , TOTAL = 0.6 SECONDS (0.0 MIN)
CPU UTILIZATION: STEP = 151.33%, TOTAL = 103.88%

DRT NO. 1, STATE NO. 1 : ENERGY = -149.6113474570
DRT NO. 2, STATE NO. 1 : ENERGY = -149.6078737872

DRT NO. 1, STATE NO. 1 : ENERGY = -149.6113474570
DRT NO. 2, STATE NO. 2 : ENERGY = -149.6076850181

CPU TIME: STEP = 0.02 , TOTAL = 0.6 SECONDS (0.0 MIN)
WALL CLOCK TIME: STEP = 0.02 , TOTAL = 0.6 SECONDS (0.0 MIN)
CPU UTILIZATION: STEP = 109.55%, TOTAL = 104.05%

DRT NO. 2, STATE NO. 1 : ENERGY = -149.6078737872
DRT NO. 2, STATE NO. 2 : ENERGY = -149.6076850181

CPU TIME: STEP = 0.01 , TOTAL = 0.6 SECONDS (0.0 MIN)
WALL CLOCK TIME: STEP = 0.02 , TOTAL = 0.6 SECONDS (0.0 MIN)
CPU UTILIZATION: STEP = 60.15%, TOTAL = 102.86%

- Размер матрицы для матричных элементов оператора COB (HSO) = 3 >>>
DIMENSION OF HSO MATRIX = 3
LARGEST NUMBER OF WALKS = 105

Старт диагонализации комплексной матрицы оператора (COB)

***** START THE DIAGONALIZATION OF HSO COMPLEX MATRIX

1439829 WORDS OF MEMORY ARE REQUIRED

***** SPNHSO ROUTINE *****

REFERENCE ENERGY (-149.6113474570) IS SET TO AN ENERGY-ZERO

IN THE FOLLOWING CALCULATIONS. NHSO,NZSPIN = 3 1

- адиабатические состояния

ADIABATIC STATES (CM-1 UNIT)

--0.000 762.395 803.826

- вес состояний WEIGHTS OF STATES --STATE 1: RELATIVE E=

0.000 CM-1; WEIGHT = 1.000 1001

1 2 3
1.0 0.0000 0.0000

STATE 2: RELATIVE E= 762.395 CM-1; WEIGHT = 1.000 2001 1 2

3
0.0000 1.0000 0.0000

STATE 3: RELATIVE E= 803.826 CM-1; WEIGHT = 1.000 2002 1 2

3
0.0000 0.0000 1.0000 - спин
матрица состояний SPIN-MIXED
STATES (CM-1 UNIT) --- 1(1001) 2(
2001) 3(2002)
0.000 762.395 803.826
.....END OF HSO DIAGONALIZATION

Результаты гласят: X^3D_g $b^1E_g^+$ $a'^1A'_g$, a^1A

$\langle X^3E_g | H_{s0} | X^3E_g \rangle = 0.0 \text{ cm}^{-1}$

$\langle X^3E_g | H_{s0} | a^1 A g \rangle = 762.395 \text{ cm}^{-1}$ $\langle X^3E_g | H_{s0} | a'^1 A'_g \rangle = 803.826 \text{ cm}^{-1}$

CPU TIME: STEP = 0.01 , TOTAL = 0.6 SECONDS (0.0 MIN)

WALL CLOCK TIME: STEP = 0.01 , TOTAL = 0.6 SECONDS (0.0 MIN)

CPU UTILIZATION: STEP = 164.52%, TOTAL = 103.46%

DONE WITH SPIN-ORBIT COUPLING

CPU TIME: STEP = 0.00 , TOTAL = 0.6 SECONDS (0.0 MIN)

WALL CLOCK TIME: STEP = 0.00 , TOTAL = 0.6 SECONDS (0.0 MIN)

CPU UTILIZATION: STEP = 0.00%, TOTAL = 103.37%

1447963 WORDS OF DYNAMIC MEMORY USED EXECUTION OF
GAMESS TERMINATED NORMALLY 17:04:15 LT 24- JAN-2004

2 Основная рекомендуемая литература

1. Мелешина, А.М. Курс квантовой механики для химиков / А.М. Мелешина. – М.: Высшая школа, 1980. – 215с.
2. Голованов, И. Б., Пискунов А.К., Сергеев Н.М. Элементарное введение в квантовую биохимию / И.Б. Голованов, А.К. Пискунов, Н.М. Сергеев. – М.: Наука, 1969. – 235с.
3. Слетер, Дж. Электронная структура молекул / Дж. Слетер. – М.: Мир, 1965. – 345с.
4. Цюлике, Л. Квантовая химия: Основы и общие методы / Л. Цюлике. – Т.1.– М.: Мир, 1976. – 512с.
5. Фларри, Р. Квантовая химия /Р. Фларри. – М.: Мир, 1985. – 472с.
6. Минкин, В. И. Теория строения молекул: Электронные оболочки / В.И. Минкин, Б.Я. Симкин, Р.М. Миняев. – М.: Высшая школа, 1979. – 408с.
7. Жидомиров, Г. М. Прикладная квантовая химия: Расчеты реакционной способности и механизмов химических реакций / Г.М. Жидомиров, А.А. Багатурьянц, Н.Д. Абронин. – М.: Химия, 1979. – 292с.
8. Клопман, Г. Методы пренебрежения дифференциальным перекрыванием. Полуэмпирические методы расчета электронных структур/ Г. Клопман, Р. Иванс. – Т.2. – М.: Мир, 1980. – 437с.
9. Эйринг, Г. Квантовая химия / Г. Эйринг, Дж. Уолтер, Дж. Кимбалл. – М.: ИЛ, 1948. – 597с. .

2.1 Дополнительная литература

1. Базилевский, М.Б. Метод молекулярных орбиталей и реакционная способность органических молекул / М.Б. Базилевский. – М.: Химия, 1969. – 303с.
2. Мак-Вини, Р. Квантовая механика молекул / Р. Мак-Вини, Б. Сатклиф. – М.: Мир, 1972. – 380с.
3. Хабердитцл, В. Строение молекул и химическая связь / В. Хабердитцл. – М.: Мир, 1974. – 296с.
4. Карапетьянц, М.Х. Строение вещества / М.Х. Карапетьянц, С.И. Дракин. – М.: Высшая школа, 1978. – 304с.
5. Краснов, К.С. Молекулы и химическая связь / К.С. Краснов. – М.: Высшая школа, 1977. – 280с.
6. Мулдахметов, З.М. Оптические и магнитные свойства триплетного состояния / З.М. Мулдахметов, Б.Ф. Минаев, Г.А. Кецле. – Алма-Ата.: Наука, 1983. – 263с.
7. Счастнев, П. В. Теория электронных оболочек молекул / П.В. Счастнев. – Новосибирск.: НГУ, 1973. –143с.
8. Минкин, В. И. Квантовая химия органических соединений: Механизмы реакций / В.И. Минкин, Б.Я. Симкин, Р.М. Миняев. – М.: Высшая школа, 1979. – 408с.

Список использованных источников

- 1 Schmidt M.W., Baldrige K.K., Boats JA. et al. // QCPE bulletin. – 1990. – V.10. – P. 52.
- 2 Проведение научных исследований: методические указания для аспирантов направления подготовки 06.06.01 Биологические науки / И. Ф. Каримов, Е. С. Барышева; М-во образования и науки Рос. Федерации, Федер. гос. бюджет. образоват. учреждение высш. образования "Оренбург. гос. ун-т", Каф. биохимии и микробиологии. – Оренбург : ОГУ, 2017. – 47 с.
- 3 Щембелов, Г.А. Квантовохимические методы расчета молекул / Г.А. Щембелов, Д.А. Устынюк, В.Н. Мамаев. – М.: Химия, 1980. – 178с.
- 4 B.F. Minaev, G.I. Kobzev Response calculations of electronic and vibrational transitions in molecular oxygen induced by interaction with noble gases // J. Spectrochimica Acta Part. – 2003. – P.1–24.
- 5 Сигал, Дж. Полуэмпирические методы расчета электронной структуры / Дж. Сигал. – Т.1. – М.: Мир, 1980. – 327с., Т.2. – 371с.
- 6 Кларк, Т. Компьютерная химия / Т. Кларк. – М.: Мир, 1990. – 382с.
- 7 Флайгер, У. Строение и динамика молекул / У. Флайгер. – Т.1. – М.: Мир, 1982. – 407с., Т.2. – 872с.
- 8 Минаев, Б.Ф. Введение в квантовую химию / Б.Ф. Минаев, В.А. Минаева, И.И. Лыженкова. – Черкассы.: ЧХТИ, 1998. – 161с.
- 9 Дьюар, М. Теория молекулярных орбиталей в органической химии / М. Дьюар. – М.: Мир, 1967. – 438с.
- 10 Хигаси, К. Квантовая органическая химия / К. Хигаси, Х. Баба, А. Рембаум. – М.: Мир, 1967. – 195с.
- 11 Стрейтвизер, Дж. Теория молекулярных орбиталей для химиков органиков / Дж. Стрейтвизер. – М.: Мир, 1965. – 384с.
- 12 Маррел, Дж. Химическая связь / Дж. Маррел, С. Кеттл, Дж. Теддер. – М.: Мир, 1980. – 382с.
- 13 Заградник, Р. Квантовая химия / Р. Заградник, Р. Полак. – М.: Мир, 1979. – 504с.
- 14 Эткинс, П. Кванты: Справочник концепций / П. Эткинс. – М.: Мир, 1977. – 496с.
- 15 Hehre W. L., Stewart R. F., Pople J. A. // J. Chem. Phys. – 1969. – V. 51. – P. 26-57.
- 16 Hehre W. J., Ditchfield R., Stewart R. F. Pople A. J. // J. Chem. Phys. – 1970. – V. 52. – P. 27-69.
- 17 Pople J. A. // J. Am. Chem. Soc. – 1975. – V. 97. – P.5306.
- 18 Hehre W. J. // J. Am. Chem. Soc. – 1975. – V. 97. – P.5308.
- 19 Dewar M. J. S. // J. Am. Chem. Soc. . – 1975. – V. 97. – P.65-91.
- 20 Ditchfield R., Hehre W. J., Pople J. A. J. // J. Chem. Phys. – 1971. – V. 54. – P.724.
- 21 Hehre W. J., Pople J. A.// J. Chem. Phys. – 1972. – V. 56. – P.4233.;

- 22 Dill J. D., Pople J. A. // J. Chem. Phys. – 1975. – V. 62. – P. 2921.
- 23 Tatewaki H., Huzinaga S. // J. Comput. Chem. – 1980. – V. 1. – P. 205.
- 24 Schlegel H. B. // J. Chem. Phys. – 1982. – V. 77. – P.36-76
- 25 Pople J. A., Binkley J. S., Seeger R. // J. Quant. Chem. – 1976. – S10.–V. 37. – P. 510.
- 26 Pople J. A., Seeger R., Krishnan R. // Int. J. Quant. Chem. – 1975. – S11 – V. 97. – P. 65-91.
- 27 Krishnan R., Pople J. A. // Int. J. Quant. Chem. – 1978. – V. 14. – P. 91.
- 28 DeFrees D. J., Levi B. A. Pollack S. K., Hehre W. J., Binkley L S, Pople J. A. // J. Am. Chem. Soc – 1979. – V. 101. – P.40-85.
- 29 Ohno K., Morokuma K. Quantum Chemistry in Literature Data Base, El-sevier. – Amsterdam, 1982. – 392P.; // THEOCHEM. – 1982. – V.8.– P. 18-24.
- 30 Hehre W. J., Radom L., Schleyer P. V. R., Pople J. A. Ab Initio Molecular Orbital Theory, Wiley-Interscience. – New York, 1985.– 186 p.
- 31 Pople J. A. // J. Am. Chem. Soc. – 1980. – V.102. – P.4615.
- 32 Салем Л. Электроны в химических реакциях. – М.: Мир, 1985. – 346с.
- 33 Boys S. P., Bernardi F. // Mol. Phys – 1970. – V. 19. – P.553.
- 34 Huber H. // J. Theor. Chim. Acta.– 1980. – V. 55. – P.117.