

GAUSSIAN ÖSSZEFOGLALÓ

(Számítógépes kémia/1)

A Gaussian (<http://www.gaussian.com/>) egy általánosan használható elektronszerkezet számító programcsomag. A gyakorlat során mi a program 2003-as verzióját használtuk (g03), de létezik újabb, 2009-es verzió is (g09).

A Gaussian alapértelmezett input kiterjesztése **.gjf**, míg output kiterjesztése **.log**. A program futtatása a linuxos környezetben „*g03 pelda.gjf*” vagy a „*g03 pelda.gjf &*” paranccsal történik, a keletkező output automatikusan a pelda.log fájlba íródik. A „&” jel használatával a futtatást a háttérbe küldjük el, ekkor a terminál a futtatás alatt is használható.

A Gaussian programcsomag nagyon egyszerűen használható, ezért jó tanulóprogram kezdők számára. Egy példa input a vízmolekulára:

```
%nproc=1
%mem=20MB
%chk=h2o.chk
#P opt freq hf/3-21G
```

H2O test

```
0 1
O
H 1 B1
H 1 B1 2 A1
```

```
B1 0.95
A1 104.5
```

Az input felépítése:

1) Először szerepel az alábbi 3 sor, mely akár el is hagyható:

```
%nproc=1
%mem=20MB
%chk=h2o.chk
```

Az első beállítja a használt processzorok számát, a második a használt memória méretét. Ha nem írunk semmit, akkor a program az alapértelmezett beállítást használja. A harmadik paranccsal az ún. checkpoint file nevét adjuk meg, amiben bizonyos, a számítások során kiszámított mennyiségek kerülnek kiíratásra. De erre nekünk most nincs szükségünk.

2) A következő sorban azok a paraméterek, amelyekkel a számítást el szeretnénk végezni. A sor legelején lévő „#P” jel kiíratás mértékét befolyásolja. A #T, a #N (vagy csak simán #), és a #P ebben a sorrendben egyre több információt ír ki az outputba (terse, normal és print).

Az ezután következő paramétereket tetszőleges sorrendben írhatjuk.

Az opt illetve freq kulcsszóval azt adjuk meg, hogy geometriát szeretnénk optimalni és harmonikus frekvenciákat is szeretnénk számolni. Az opt parancs testre szabható az alábbi módon: opt=ts vagy opt=verytight vagy opt=(ts,verytight).

Előbbi azt jelenti, hogy átmeneti állapotot számolunk, míg utóbbi az optimalás konvergencia kritériumát növeli meg normális mértékre, illetve ezek egyesített alkalmazását is feltüntettem.

Ezután van megadva az alkalmazandó módszer és bázis. A gyakorlat során a zárt héjú rendszerekre RHF (vagy röviden HF) módszert alkalmaztunk, míg a gyökök esetén UHF módszert használtunk. Az általunk alkalmazott bázis 3-21G illetve 6-31G voltak. Vannak ennél bonyolultabb bázisok is, pl. 6-311++G(d,p). A bázisokról bővebb (a bázisfüggvénye és a primitív Gauss függvények száma, stb.) a mellékelt leírásban olvashattok.

3) Ezután egy üres sor jön, majd egy sor a címnek (ide mindegy mit írunk), majd még egy üres sor.

4) Ez után jön a töltés és a multiplicitás, szóközzel elválasztva (utána nincs üres sor!).

A multiplicitás a $2S+1$ képlettel számolható, ahol S a teljes rendszer impulzus momentuma. A teljes rendszer impulzusmomentumát az egyes részecskék impulzusmomentumai összegeként kapjuk. Mivel az elektron impulzusmomentuma $+\frac{1}{2}$, ezért $S = \frac{1}{2} * n$, ahol n a párosítatlan elektronok száma az adott rendszerben.

Például:

zárt héj (nincs párosítatlan elektron a rendszerben): *szinglett* (az állapot egyféleképpen valósulhat meg)

1 db párosítatlan elektron van (pl. gyökök): ennek az egy párosítatlan elektronnak 2-féle állapota lehet: α („felfelé”) spinű, és β („lefelé”) spinű... akármelyik is, ettől az energia nem változik, tehát az állapot kétszeresen degenerált lesz (2-féleképpen valósulhat meg), és ezt nevezzük *dublettnek*.

2 db párosítatlan elektron van (pl. O₂ molekula): egy kicsit bonyolultabb módon (lásd: http://en.wikipedia.org/wiki/Triplet_state) az azonos energiájú állapot 3-féleképpen valósulhat meg, így ennek a neve *triplett*.

A multiplicitásról bővebben:

http://www.chem.elte.hu/departments/elmkem/szalay/szalay_files/elmkemI/ElmKemI_teljes_2013.pdf (43-45. oldal)

5) Ez után jön a geometria megadása Z-mátrixban vagy belső koordinátákban. Mi a gyakorlat során az előbbit használtuk.

Ekkor elkezdjük felsorolni az atomokat. Az első atomot csak a szimbólumával tüntetjük fel, a másodikat a szimbólum mellett az elsőtől való kötéstávolsággal, míg a harmadik esetén a kötéstávolság mellett egy kötésszög is szükséges. A negyedik atomtól már minden atomot 3 belső koordinátával, egy kötéstávolsággal, egy kötésszöggel és egy torziós szöggel jellemezünk.

A Z-mátrixban vagy direktben feltüntetjük a koordináták értékeit vagy egy szimbólummal megjelölve a Z-mátrix alatt, egy sor kihagyással soroljuk fel őket (hossz: Angströmben, szögek: fokban).

A Z-mátrixról bővebben:

http://www.gaussian.com/g_tech/g_ur/c_zmat.htm

http://qcl.theochem.tu-muenchen.de/qcl/help/zmatrix_e.html

6) Nagyon fontos, hogy a fájl végén legyen legalább 1 sorköz, mert másképp nem indul el a számolás.

Bonyolultabb Z-mátrixok készítése:

H₂O₂:

H
O 1 R1
O 2 R2 1 A
H 3 R1 2 A 1 D

R1 0.9
R2 1.4
A 105.0
D 120.0

Magyarázat:

- Az R1 kötéstávolság a 2-es számú O-nak az 1-es atomtól (H) vett távolságát jelenti, tehát OH távolság.
- Az A szög a 3-as számú O, a 2. (O), és az 1.(H) atomok szöge, tehát az O-O-H szög.
- A D torziós (vagy diéderes) szög azt jelenti, hogy a 4-es számú H, a 3. (O) és a 2. (O) atomok síkja mekkora szöget zár be a 3. (O), a 2. (O) és az 1.(H) atomok síkjával.

A geometria Descart koordinátákban is megadható, akkor a fentiek helyett pl. az alábbi szerepelhet az inputban:

H	0.828581000	0.902778000	0.415086000
O	0.000000000	0.727005000	-0.051886000
O	0.000000000	-0.727005000	-0.051886000
H	-0.828581000	-0.902778000	0.415086000

NH₃:

N
X 1 1.0
H 1 nh 2 hnx
H 1 nh 2 hnx 3 120.0
H 1 nh 2 hnx 3 -120.0

nh 1.0
hnx 70.0

Ebben az esetben az ún. Dummy-atomot használunk. Ez semmit nem befolyásol a számításon, csak segíti a geometria megadását (a program nem tekinti nem valódi atomnak).

A geometria Descart koordinátákban is megadható, akkor a fentiek helyett pl. az alábbi szerepelhet az inputban:

N	0.000000000	0.000000000	0.109116000
H	0.000000000	0.947092000	-0.254603000
H	-0.820206000	-0.473546000	-0.254603000
H	0.820206000	-0.473546000	-0.254603000

A gyakorlat során eddig gyakran előjött problémák:

1) Nem megfelelő helyen futtatunk

A *kate* szövegszerkesztő programban elkészített inputot a `/tmp/sajátmappa` könyvtárba mentjük. Ezután a terminált megnyitva „pwd” paranccsal ellenőrizzük, hogy az adott mappában vagyunk-e (ez kiírja, hogy épp melyik könyvtárban vagyunk). Ha nem, akkor adjuk ki a „cd /tmp/sajátmappa” parancsot. Ha nem abban a mappában vagyunk, ahol az input, hiába futtatunk, mert a program nem fogja megtalálni az inputot. A mappa tartalma az „ls” paranccsal listázható ki.

2) Hiba van az inputban

Az inputban többször, többféle hibát is vétettek. Ezek közös ismertetője, hogy az outputot megnyitva és a legaljára görgetve általában kiderül, hogy mi volt a probléma.

Egy pár példa:

- valami el van írva (0 (*nulla*) helyett O (*o betű*), és fordítva...)
- sokszor nem tettetek szóközöket a megfelelő helyekre, pl. („H 1 B1” helyett „H1B1”)
- sokszor nem tettetek üres sort a megfelelő helyekre, pl. (cím után, fájl végén)
- hibás a multiplicitás (ld. fentebb)
- hiányzik valamelyik koordináta értékének a megadása a Z-mátrixban
- számok rossz formátumban: 170 helyett „170.0” kell!
- nincs elég koordináta megadva, vagy valamelyik koordinátának nincs érték adva

- az optimált geometriai paraméterek a fájl végén, egy táblázatban találhatóak:
pl. R1, R2, A1, D1

```

-----
!   Optimized Parameters   !
! (Angstroms and Degrees) !
-----
! Name  Definition          Value      Derivative Info.      !
-----
! R1    R(1,2)                 0.9999    -DE/DX = 0.0          !
! R2    R(1,3)                 0.9999    -DE/DX = 0.0          !
! R3    R(1,4)                 0.9999    -DE/DX = 0.0          !
! A1    A(2,1,3)                120.0     -DE/DX = 0.0          !
! A2    A(2,1,4)                120.0     -DE/DX = 0.0          !
! A3    A(3,1,4)                120.0001  -DE/DX = 0.0          !
! D1    D(2,1,4,3)              180.0     -DE/DX = 0.0          !
-----
GradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGrad

```

- dipólus-nyomaték: „Dipole moment” (a példában z irányú):

```

Sum of APT charges= 0.00000
Electronic spatial extent (au): <R**2>= 18.8122
Charge= 0.0000 electrons
Dipole moment (field-independent basis, Debye):
X= 0.0000 Y= 0.0000 Z= -2.1993 Tot= 2.1993
Quadrupole moment (field-independent basis, Debye-Ang):
XX= -7.2059 YY= -4.1063 ZZ= -6.0004
XY= 0.0000 XZ= 0.0000 YZ= 0.0000

```

- mag-mag tasztítási energia:

```

Two-electron integral symmetry is turned on.
 19 basis functions, 36 primitive gaussians, 19 cartesian basis functions
 5 alpha electrons 5 beta electrons
nuclear repulsion energy 9.2877382883 Hartrees.
NAtoms= 3 NActive= 3 NUniq= 2 SFac= 2.25D+00 NAtFMM= 50 NAOKFM=F Big=F

```

- bázisfüggvények:

```

Rotational constants (GHZ): 919.6759295 407.9403325 282.5913747
Standard basis: 6-31G(d) (6D, 7F)
There are 10 symmetry adapted basis functions of A1 symmetry.
There are 1 symmetry adapted basis functions of A2 symmetry.
There are 3 symmetry adapted basis functions of B1 symmetry.
There are 5 symmetry adapted basis functions of B2 symmetry.
Integral buffers will be 131072 words long.
Raffenetti 1 integral format.
Two-electron integral symmetry is turned on.
19 basis functions, 36 primitive gaussians, 19 cartesian basis functions
5 alpha electrons 5 beta electrons
nuclear repulsion energy 9.1571159776 Hartrees.

```

A kiindulási geometria megadása:

- fontos, hogy a megadott geometria kb. helyes legyen, mert a rossz (a valóságtól nagyon elrugaszkodott) kezdeti geometria megadása esetén az optimálás nem, vagy csak nagyon nehezen fog működni.
- tipikus kötéshosszak:
C-C kötés: $\sim 1.5 \text{ \AA}$, C=C: $\sim 1.3 \text{ \AA}$, C=O: $\sim 1.4 \text{ \AA}$, C-H: $\sim 1-1.1 \text{ \AA}$, N-H: $\sim 1 \text{ \AA}$.
- tipikus kötésszögek:
NH₃ (C_{3v} szimmetria, piramis alak): NHN szög: 107°, HNHH torziós szög: 120°;
NH₃ (D_{3h}, sík szerkezet): HNH szög: 120°, HNHH torziós szög: 0° (vagy 180°?)

Geometriai optimálás:

Minimumkeresés:

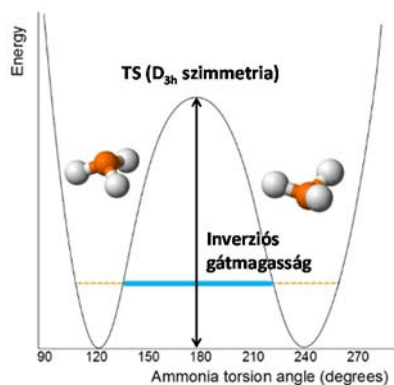
A geometria optimálás során a potenciális energiafelületen történő ellépés a minimum felé mindig a legnagyobb gradiens irányába történik.

Átmeneti állapot (TS, *transition state*) keresés:

Az optimálás során nem minimumot, hanem nyeregpontot keresünk. Ekkor a Hesse mátrixnak egy imaginárius sajátértéke van. Ekkor egy „negatív” („imaginárius”) frekvencia található az outputban (keresés a következőre: „Frequencies”). Az optimálás az `opt=(ts, calcfc)` paranccsal történik (a `calcfc` kulcsszó kiszámolja az erőállandó mátrixot, enélkül átmeneti állapot nem számítható).

További lehetőség, hogy a molekula sajátosságait is figyelembe vesszük. Pl. az NH₃ esetén eleve sík szerkezetből (D_{3h}) kell kiindítani az optimálást, ekkor feltehetően sík szerkezetet kapunk a `ts` kulcsszó használata nélkül is, de közel „piramis” geometriából kiindulva a `ts` kulcsszó nélkül mindenképpen a minimumba jutunk.

Bővebben az optimálásról: http://spindynamics.org/documents/cqc_lecture_6.pdf



Frekvenciaszámítás:

http://www.gaussian.com/g_whitepap/vib.htm

1										
B1										
Frequencies	--	-771.2478								
Red. masses	--	1.2067								
Frc consts	--	0.4229								
IR Inten	--	467.0593								
Atom	AN	X	Y	Z	X	Y	Z	X	Y	Z
1	7	0.12	0.00	0.00	0.00	0.00	0.08	0.00	-0.08	0.00
2	1	-0.57	0.00	0.00	0.00	0.00	0.06	0.00	0.81	0.00
3	1	-0.57	0.00	0.00	0.00	0.38	-0.59	0.00	0.15	-0.38
4	1	-0.57	0.00	0.00	0.00	-0.38	-0.59	0.00	0.15	0.38
2										
A1										
Frequencies	--	1570.2201								
Red. masses	--	1.0922								
Frc consts	--	0.4229								
IR Inten	--	45.0762								
3										
B2										
Frequencies	--	1570.3480								
Red. masses	--	1.0922								
Frc consts	--	1.5869								
IR Inten	--	45.0711								
4										
A1										
Frequencies	--	3616.8201								
Red. masses	--	1.0078								
Frc consts	--	7.7676								
IR Inten	--	0.0000								
5										
B2										
Frequencies	--	3820.6413								
Red. masses	--	1.1045								
Frc consts	--	9.4991								
IR Inten	--	50.3071								
6										
A1										
Frequencies	--	3820.7054								
Red. masses	--	1.1045								
Frc consts	--	9.4994								
IR Inten	--	50.3081								
Atom	AN	X	Y	Z	X	Y	Z	X	Y	Z
1	7	0.00	0.00	0.00	0.00	0.09	0.00	0.00	0.00	0.09
2	1	0.00	0.00	-0.58	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	-0.81
3	1	0.00	0.50	0.29	0.00	-0.61	-0.36	0.00	-0.36	-0.19
4	1	0.00	-0.50	0.29	0.00	-0.61	0.36	0.00	0.36	-0.19

Szimmetria, pontcsoportok:

http://en.wikipedia.org/wiki/Molecular_symmetry

A leírást készítette:

Sarka János, Papp Dóra

2013. szeptember 24.