# 1 GAUSSIAN-98

Het programma Gaussian (versie uit 1998) is bedoeld om moleculaire golffuncties en eigenschappen (zoals energie, dipoolmoment etc.) uit te rekenen. De Schrödinger vergelijking van het molecuul wordt benaderd opgelost. Dit wordt gedaan in de zgn. 'clamped nuclei' benadering (dit is de eerste stap van de Born-Oppenheimer benadering). Verder wordt als één-electron basis een stel Gaussfuncties, gecentreerd op de atomen, gebruikt. (Dit verklaart de naam van het programma). In het jargon: de door Gaussian toegepaste AO's (atomic orbitals) zijn GTO's (Gauss type orbitals). Het programma kent een groot aantal verschillende benaderingsmethoden.

Als gebruiker moet je in de input de volgende zaken specificeren:

1. Het molecuul: totale lading, spinmultipliciteit, chemische symbolen en coordinaten van de kernen. De spinmultipliciteit is vaak 1 en de totale lading is vaak 0 (een neutraal gesloten-schil systeem).

2. De GTO basis.

3. De benaderingsmethode.

Met een tekst editor (bijv. Notepad/Kladblok) kan een ascii file (extensie: `.gjf`, Gaussian job file) aangemaakt worden dat als input aan het programma aangeboden wordt. Ook kan je dit input file maken met een grafisch programma zoals GaussView. Een typisch invoerfile ziet er als volgt uit (de regelnummers horen *niet* in de input thuis, alles achter een uitroepteken is commentaar). Het molecuul is etheen ($C_2H_4$).

```
%mem=6MW                                        !   1
%nproc=1                                        !   2
%chk=\scratch\etheen.chk                        !   3
# rhf/3-21g geom=connectivity                   !   4
                                                !   5
etheen molecuul                                 !   6
                                                !   7
0  1                                            !   8
 C                                              !   9
 H    1    B1                                   !   10
 H    1    B2    2    A1                        !   11
 C    1    B3    2    A2    3    D1             !   12
 H    4    B4    1    A3    2    D2             !   13
 H    4    B5    1    A4    2    D3             !   14
                                                !   15
   B1              1.070000                     !   16
   B2              1.070000                     !   17
   B3              1.355200                     !   18
```

```
  B4            1.070000               !   19
  B5            1.070000               !   20
  A1          119.886527               !   21
  A2          120.226946               !   22
  A3          120.226946               !   23
  A4          119.886527               !   24
  D1          180.000000               !   25
  D2          180.000000               !   26
  D3            0.000000               !   27
                                       !   28
1  4 2.0  2 1.0  3 1.0                 !   29
2                                      !   30
3                                      !   31
4  5 1.0  6 1.0                        !   32
5                                      !   33
6                                      !   34
                                       !   35
```

De eerste paar regels geven systeem informatie, deze beginnen met % en worden *niet* gevolgd door een lege regel. Dit zijn de zgn. link0 commando's. Dan volgen een of meer regels die met # beginnen, dit is de zgn. 'route section' waarin een keuze gemaakt wordt uit de mogelijkheden van het programma. We gaan nu de regels een voor een langs:

Regel 1: De grootte van het geheugen (op een PC is één woord 4 bytes, dus 24 MB).

Regel 2: Aantal processoren (altijd 1 op de PC's van het practicum).

Regel 3: De locatie van het checkpoint file. Dit checkpoint file bevat onder andere de ladingsdichtheid van het molecuul en zijn orbitals. Beiden kunnen gevisualiseerd worden met het programma GaussView. In dit voorbeeld staat een DOS/MS-windows file, maar er kan ook een UNIX file staan.

Regel 4: Hier staan *keywords* die in ieder geval de benaderingsmethode en de basis moeten vastleggen. In dit voorbeeld: de restricted Hartree-Fock (RHF) method met een 3-21G basis. Het programma kent een zeer groot aantal keywords, die allerlei opties specificeren. In dit voorbeeld geeft het keyword: `geom=connectivity` aan dat later in de input een connectiviteitstabel volgt.

Regel 5: Leeg, beëindigt de route sectie.

Regel 6: Titel, mag zelf ingevuld worden (minder dan 6 regels).

Regel 7: Leeg, einde titel sectie.

Regel 8–14: Molecuul specificatie sectie. Eerst de totale lading (0) en de spinmultipliciteit $2S + 1$. (Hier $2 \times 0 + 1 = 1$). Dan een zgn. Z-matrix die de atomen, atoomafstanden en bindingshoeken vastlegt. De atomen worden door hun chemische symbolen aangegeven en Gaussian kent zelf hun kernlading. De bindingsafstanden worden in dit voorbeeld aangegeven door `B1` tot en met `B5`. De hoeken door `A1` tot en met `A4` en de tweevlakshoeken ('dihedral angles') door `D1` tot en met `D3`.

Regel 15: Leeg, beëindigt molecuul specificatie sectie.

Regel 16–27: Hier krijgen de parameters uit de Z-matrix hun waarde. (Default eenheden: Å en graden).

Regel 28: Leeg: einde parameter toekenning

Regel 29–34: Connectiviteitstabel: atoom 1 (C) is met een dubbele band aan atoom 4 (C) gebonden en met een enkele band aan atoom 2 (H) en 3 (H), etc.

Een van de opties van Gaussian, die we later zullen gebruiken, geeft de mogelijkheid molecuulparameters (bindingsafstanden en hoeken) te variëren. Als we bijvoorbeeld de C–C afstand (= `B3`) willen 'scannen' dan vervangen we regels 4 en 18 in bovenstaande voorbeeld door:

```
    ...
# rhf/3-21g scan geom=connectivity       !   4
    ...

   B3              1.300000   3 0.05      !   18
    ...
```

De scan van `B3` begint bij 1.30, heeft stapgrootte 0.05 en maakt drie stappen, dus achtereenvolgens: `B3` = 1.3, 1.35, 1.4, 1.45.

De Gaussian output file (extensie: `.log`) is wat onoverzichtelijk, maar met behulp van een find op de string "`SCF Done`" en de 'cut and paste' functie van het programma Notepad (= Kladblok) kan je de volgende energieën (met 10 decimalen) in een ascii file krijgen:

```
SCF Done:  E(RHF) =  -77.5996525386     A.U. after    9 cycles
SCF Done:  E(RHF) =  -77.5989473313     A.U. after    8 cycles
SCF Done:  E(RHF) =  -77.5927268929     A.U. after    8 cycles
SCF Done:  E(RHF) =  -77.5824024905     A.U. after    8 cycles
```

Energie eenheid: 1 au = $2.6255\ 10^6$ J/mol. Gaussian geeft ook een overzicht van de scan in zijn log file, energie is in 5 decimalen en gescande parameters worden afgedrukt:

```
Summary of the potential surface scan:
   N      B3          SCF
 ----  ---------  -----------
    1     1.3000    -77.59965
    2     1.3500    -77.59895
    3     1.4000    -77.59273
    4     1.4500    -77.58240
```

# 2 GaussView

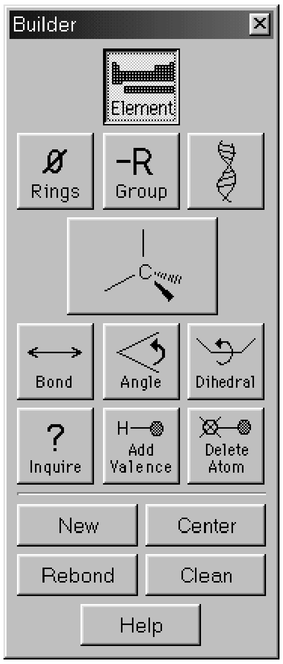
Het programma GaussView heeft twee functies:

- Het geeft een grafische mogelijkheid om invoer voor het programma Gaussian-98 te maken: "front-end processing".
- Het kan (een deel van) de uitvoer van Gaussian visualiseren: "back-end processing".

## 2.1 GaussView invoer

Na openen van het programma GaussView ontstaan 3 vensters:

1. Het commando-menu.
2. De builder dialog box – hier beneden gegeven.
3. Een tekenvenster (de 'Work Area', een view venster).




De builder dialog box heeft als belangrijk onderdeel de **Active Fragment Button**, de grote knop in het midden, die in het voorbeeld $CH_4$ (methaan) als actief fragment bevat. Als je nu in het tekenscherm met de linker muisknop klikt wordt het actieve fragment ingevoerd. Meerdere keren klikken geeft meerdere keren methaan in het tekenvenster. Klikken op de actieve fragment knop zelf geeft een keus uit andere fragmenten die koolstof en waterstof bevatten. Klikken op de knop **Element** opent een periodiek systeem waaruit men een keus kan maken. Deze keuze gaat naar de active fragment button, van waaruit het naar het tekenvenster gebracht kan worden met één muisklik. Op deze manier kan een molecuul getekend worden.

*De muis in GaussView.*

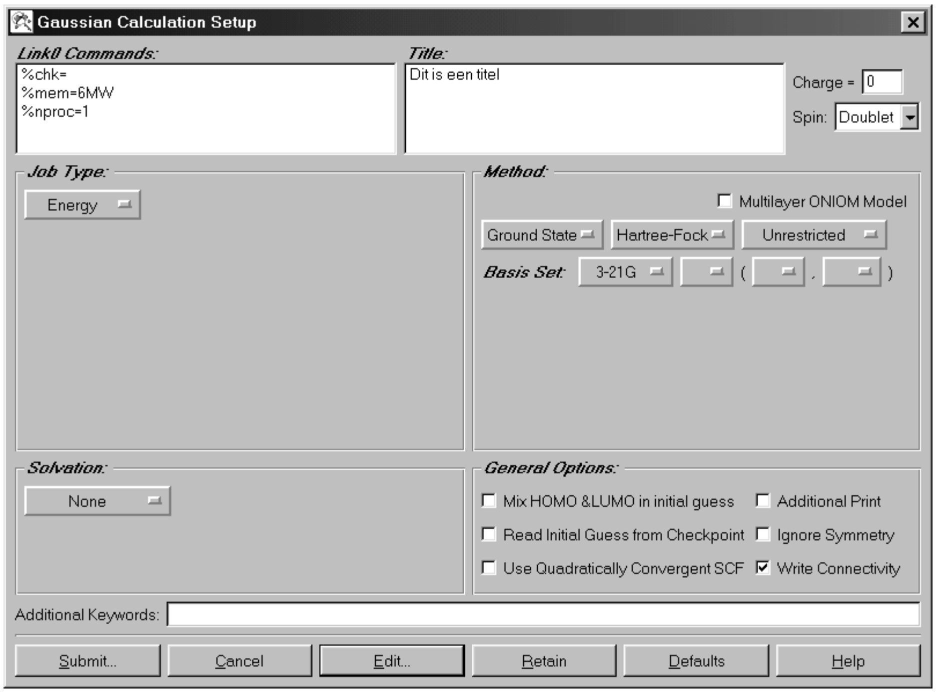
| Muis knop | Actie | Functie |
|---|---|---|
| Links | Klik | Kies of voer in |
| | Shift+klik | Voeg toe aan selectie |
| | Sleep[a] naar links en rechts | Roteer rond $y$-as[b] |
| | Sleep omhoog en omlaag | Roteer rond $x$-as |
| Shift+links | Sleep | Verschuif molecuul |
| Rechts | Sleep links-rechts | Roteer rond $z$-as |
| | Sleep omhoog-omlaag | Zoom in en uit |

[a]Slepen is ingedrukt houden tijdens bewegen van muis.

[b]De $z$-as staat loodrecht op het scherm; de $y$-as ligt verticaal in het scherm; de $x$-as ligt horizontaal in het scherm. **NB.** Het ingedrukt houden van de de alt-toets beperkt de muisacties tot het dichtst bijzijnde fragment.

Als de tekening klaar is kan dit file gesaved worden als een `.gjf` file. Klik `File` in het commando-menu en kies `save`. Een typisch MS-windows venster opent zich waarin je de filenaam in moet vullen. Kies een goede naam. Een `.gjf` file met deze naam wordt aangemaakt. Dit ascii file bevat de invoer van het soort dat boven besproken is. De gekozen naam wordt voortaan in alle view vensters op de bovenrand getoond. Verdere files die Gaussian-98 aanmaakt krijgen ook deze naam.

Om nu Gaussian-98 op te starten moet je in het commando-menu `calculate` aanklikken en Gaussian kiezen. We krijgen dan het Gaussian Calculation Setup window:




De button `Submit` start de Gaussian berekening (in de figuur: de grondtoestands-energie van het getekende molecuul in de Hartree-Fock benadering met de 3-21G basis). Eerst echter wordt gevraagd de input te saven als dat nog niet gedaan is. De velden `Link0 Commands` en `Title` in het Gaussian Calculation Setup window zijn beschrijfbaar. Eventueel kan de `.gjf` file met de hand bijgewerkt worden met Notepad/Kladblok dat geopend wordt na aanklikken van `Edit`.

Onderin het Calculation Setup window is een veld `additional keywords`. Hier kunnen keywords gespecificeerd worden die in de 'route section' (regels beginnend met #) van het `.gjf` file terecht komen. Het keyword `pop=full` geeft aan dat Gaussian alle moleculaire orbitals in het `.log` file zet. Dit keyword kan in dit veld ingevoerd worden.

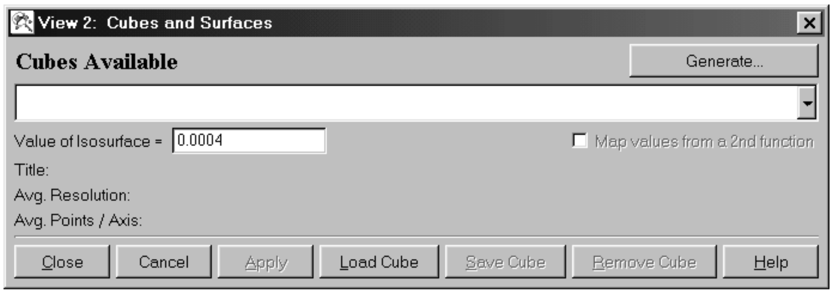
## 2.2 Uitvoer bekijken met GaussView

Na het 'submitten' van een job ziet men Gaussian-98 aan het werk. Een venster wordt geopend waarin je de nogal rommelige Gaussian output langs ziet gaan. Op de onderrand van dit venster wordt verteld welk deel van Gaussian op dat moment uitgevoerd wordt. Afhankelijk van de gekozen benadering, de AO basis en de snelheid van de PC moet je korter of langer wachten tot de berekening afgerond is. Als deze klaar is heb je een `.log` file en een checkpoint file (`.chk`) file. Deze laatste staat in de subdirectory gespecificeerd in de link0 sectie van het `.gjf` file. GaussView kan nu de volgende dingen visualiseren:

- Geoptimaliseerde molecuulstructuren
- Molecular orbitals (MOs)
- Electron ladingsdichtheden
- Electrostatische potentialen (ESPs)
- Animatie van normaalvibraties

Na het afronden van de berekening vraagt GaussView 'Would you like to open a result file?' Na ja klikken zie je het molecuul weer grafisch weergegeven in een nieuw view venster. Als de berekening geen bindingsafstanden of hoeken geoptimaliseerd heeft zie je dezelfde molecuulstructuur als in de invoer. Met de `Inquire` button in de builder dialog box kan je afstanden opmeten en aldus nameten dat het uitvoer- en invoer-molecuul identiek zijn.

Alle benodigde informatie voor het visualiseren van MOs, electron ladingsdichtheden en ESPs staat in het checkpoint file. Deze informatie moet eerst in een 3-dimensionaal grid (raster) gezet worden. Gaussian noemt dit 3D grid een 'cube'. GaussView geeft de mogelijkheid een cube file (extensie `.cub`) te genereren. Open eerst het checkpoint file (in het commando-menu: File → Open → Show File Type `.chk`). Ga dan naar results in het commando-menu en kies `surfaces`. Het volgende dialoog venster wordt geopend:




Klik generate, een nieuw venster wordt geopend, kies Molecular Orbital, Total Density, of ESP, en wacht tot het `.cub` file gemaakt is (Als je een fijn grid kiest moet je lang wachten!). Kies dan apply in het bovenstaande dialoog venster. Een view venster wordt geopend met daarin de grafische voorstelling van de MO, totale dichtheid, of electrostatische potentiaal. Door de muis in het venster te slepen kan je de voorstelling draaien en van alle kanten bekijken. Zie de eerder gegeven tabel met muisfuncties om te zien hoe gedraaid kan worden.