# חישוב בעזרת תוכנת Gaussian 03 בסביבת Windows

1. כתיבת קובץ קלט עבור תוכנת Gaussian בסביבת Windows
2. הרצת תוכנת Gaussian 03 בסביבת Windows
3. בדיקה כי אכן הרצת התוכנית הצליחה
4. קריאת קובץ פלט של Gaussian

במסגרת מעבדה זו נשתמש בתוכנת Gaussian 03. לצורך ביצוע הרצה בעזרת תוכנה זו על המשתמש לבחור שיטה ובסיס. דוגמאות לשיטות קוונטיות הנן
(Restricted Hartree-Fock) RHF ו- (Unrestricted Hartree-Fock) UHF שיטות הרטרי-פוק לוקחת את האינטרקציה בין האלק' של המולקולה או האטום בדרך ממוצעת. השיטה הראשונה משמשת עבור מערכות קוונטיות בהן ה- multiplicity של המולקולה דהיינו 2S+1 (כאשר S הנו הספין הכולל של המערכת) שווה לאחד. עבור סדרים גבוהים יותר של multiplicity נעשה שימוש בשיטת Unrestricted Hartree-Fock כאשר שיטה זו . בתוכנית Gaussian יש בסיסים קיימים המורכבים מפונקציות גאוסיאניות כאשר הבסיסים שונים זה מזה במספר הפונקציות של כל אטום במערכת ובסוג הפונקציות. הבסיסים מחולקים למספר קטגוריות כלליות. דוגמאות לקטגוריות כאלה הנן: minimal basis sets (מכילים מספר מינימלי של פונקציות בסיס עבור כל אטום, כמו STO-3G), split valence basis sets (נעשה שימוש ביותר מגודל אחד של פונקציות בסיס עבור כל אטום לדוגמה פונקציות 1S בגדלים שונים יתארו אותו. דוגמה לבסיס כזה הנו 3-21G ) ו- polarized basis sets (נעשה שימוש בפונקציות בסיס בעלות תנע זוויתי גבוה יותר. במקרה של פחמן בנוסף לפונ' p יופיעו גם פונ' d . דוגמה לבסיס כזה הנו 6-311G(d,p) ).

התוכנית Gaussian נכתבה בשפת fortrun (הנפוצה מאוד בתוכניות מדף המבצעות חישובים פיסיקליים) לשפה זו יש מבנה נוקשה וסטייה קלה ממבנה זה (אפילו החסרת שורה רווח בסוף הטקסט) עלולה לגרור אי יכולת של התוכנית לרוץ ולכן יש להיצמד למבנה הנוקשה של קובץ הקלט.

## 1. כתיבת קובץ קלט עבור תוכנת Gaussian בסביבת Windows :

הולכים בתפריט הראשי ל- start ונכנסים ל- Gaussian03w אח"כ ל-file ואז new
ממלאים את קובץ הקלט לפי הדוגמה הבאה :

| סעיף | אופציות לדוגמה | הערות |
|---|---|---|
| % Section new | _ | |
| Route section | #p RHF 6-31G(d) SCF=Tight Pop=(bonding, full) | אפשר להשתמש באופציות נוספות. |
| Title Section | Population analysis of hydrogen molecule | טקסט חופשי נוח כדי לדעת באיזו ריצה מדובר מתוך קריאת קובץ הפלט. |
| Charge & Multiplicity | 0 1 | המטען הכולל ע"ג האטום או המולקולה וה-multiplicity של המולקולה, דהיינו 2S+1 כאשר S הנו הספין הכולל של המולקולה. |
| Molecule Specification | H 0.0 0.0 0.0<br>H 0.7301 0.0 0.0 | סימולי האטומים המרכיבים את המערכת והקואורדינטות הקרטזיות של מיקומם. משמאל לימין x, y ו-z או בעזרת מטריצת |

הערה : אין חשיבות לרישום באותיות גדולות או קטנות ב-route section.

<u>אופציות למידת הפירוט של קובץ הפלט לתוכנית Gaussian</u> :

#n פירוט רגיל של קובץ הפלט (זוהי ברירת המחדל של האופציה #).

#p פירוט יותר נרחב לגבי זמני ריצה התלויים במחשב ופירוט לגבי ההתכנסות עבור חישובי SCF (self consistent field).

#t פירוט מצומצם של תוצאות הריצה.

<u>אופציות נוספות לגבי ה-route section</u> :

Opt ביצוע אופטימיזציה גיאומטרית למערכת.

Scf=Tight אופציה זו דורשת מהתוכנית לרוץ במסגרת של הרטרי-פוק (חישוב איטרטיבי) עם תנאי התכנסות נוקשה.

הערה: כדי לקבל תוצאות סבירות יש להשתמש בתנאי זה (Scf=Tight) בכל חישוב הרטרי-פוק (או כל חישוב SCF אחר).

Pop אופציה זו קובעת את מידת מידע הניתן לגבי האורביטלים המולקולריים, אנליזת איכלוס, מטענים אטומיים ואנרגיות אורביטלים. ( Pop=None מטענים אטומיים כוללים ואנרגיות אורביטלים מתקבלים וזוהי ברירת המחדל של האופציה Opt , Opt=Regular חמשת האורביטלים המאוכלסים הגבוהים ביותר וחמשת האורביטלים הוירטואליים הנמוכים ביותר מפורטים יחד עם מטריצת הצפיפות המתאימה, Pop=full כל האורביטלים מתקבלים ועוד).

אופציות נוספות לחישובים של תכונות נוספות אפשר למצוא בספרי ההדרכה של גאוסיאן:

Froresman. J. B., and Frisch. Æ. (1993). *Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods,* Second Edition. U. S. A.: Gaussian, Inc.Frisch, Æ., and Frisch, M. J. (1999). *Gaussian 98 User's Reference,* Second Edition. U. S. A.: Gaussian, Inc.

אופציית **Opt**:

אופציה זו דורשת כי יתבצע חישוב של אופטימזציה גיאומטרית. הגיאומטריה תשתנה עד אשר מתקבלת נקודה סטציונרית ע"ג משטח הפוטנציאל. בשיטת הרטרי-פוק ובשיטות של תיאוריית פונקציונאל הצפיפות ברירת המחדל הנה האלגוריתם למציאת מינימליזציה למציאת נק' מינימום מקומי ולמציאת מצב מעבר ומציאת נק' אוכף מסדרים גבוהים יותר הנו אלגוריתם Berny.

Opt=(TS, Calcfc) מבקש אופטימיזציה גיאומטרית למצב מעבר במקום לנק' מינימום מקומי.השימוש ב- Calcfc מגדיר כי קבועי הכוח האנליטיים של הרטרי-פוק מחושבים בנק' הראשונה.

Opt=QST2 מחפש מצב מעבר תוך שימוש בשיטת STQN. האופציה הזו דורשת את המבנה של המגיבים והתוצרים כקלט (בעזרת מטריצת Z) כשתי קב' עוקבות (לפי הדוגמה הרשומה מטה). שים לב כי האטומים צריכים להיות מוגדרים באותו סדר בשני המבנים. אין להגדיר את TS יחד עם QST2.

דוגמה:

Route section:

# RHF 6-31G* SCF=Tight Opt=QST2

Title section:

Title 1: search for a transition structure of the reaction $SiH_2 + H_2 \rightarrow SiH_4$

Charge and multiplicity:

0 1

Molecular specification:

Si

X 1 1.0

H 1 R1 2 A1

H 1 R1 2 A1 3 180.0

H 1 R2 2 A2 3 90.0

H 1 R2 5 A3 2 180.0

R1=1.51

A1=46.65

R2=3.0

A2=140.0

A3=14.0

Title 2: products specification

0 1

Si

X 1 1.0

H 1 R 2 A1

H 1 R 2 A1 3 180.0

H 1 R 2 A2 3 90.0

H 1 R 5 A3 2 180.0

R=1.48

A1=54.75

A2=125.2

A3=109.5

Opt=QST3 מחפש מצב מעבר תוך שימוש בשיטת STQN. האופציה הזו דורשת כי המגיבים, התוצרים ומבנה מצב מעבר התחלתי יוגדרו כשלוש קבוצות בזו אחר זו (תוך שימוש במטריצת ה-Z). שמו לב כי האטומים צריכים להיות מוגדרים באותו הסדר בשלושת המבנים הללו. אין להגדיר את TS יחד עם QST3.

IRC=(Maxpoints=N, Calcfc) אופציה זו מבקשת לעקוב אחר reaction path. הגיאומטריה הראשונית המוגדרת בקלט הנה זו של מצב המעבר וניתן לעקוב אחר הריאקציה בכיוון אחד או בשני כיוונים מהנקודה הראשונית הזו.

Calcfc מגדיר כי קבועי הכוח יחושבו בנקודה הראשונה.

Maxpoints=N מספר הנקודות לאורך ה-reaction path שיבחנו בכל אחד משני הכיוונים.

<u>מטריצות-Z</u>:

דרך נוספת לכתוב את ה- molecular specification הנה באמצעות מטריצת ה-**Z**:

A סימול כימי של אטום.

n, m ו- p מספרים טבעיים המתאימים לאטומים לפי מקום הופעתם במטריצת ה-Z.

השורה או חלק השורה:

A m R

מציינים כי המרחק שבין האטום שסימולו A לבין האטום ה-m שהוגדר במטריצת ה-Z הנו R.

השורה או חלק השורה:

A m R p α

מציינים בנוסף כי הזווית שבין אטום שסימולו A, האטום ה-m שהוגדר והאטום ה-p שהוגדר הנה α.

השורה:

A m R p α n β

מציינת כי הזווית הדיהדרלית שבין המישור שעובר דרך שלושת האטומים A, האטום ה-m שהוגדר והאטום ה-p שהוגדר ובין המישור שעובר דרך שלושת האטומים m, p ו-n הנה β.

אחרי הופעת מטריצת ה-Z מופיעה שורה רווח ולפני ההשוואה של הפרמטרים כגון R1, A3 ועוד מופיעה שורת רווח נוספת. כמו כן, במקום כל אחד מהפרמטרים ניתן היה לרשום ערכים מספריים

<u>דוגמאות למטריצות Z</u>:

<u>מטריצת Z של מערכת של שני אטומים</u>:

H

H 1 0.7

או

H

H 1 R

R=0.7

אלה הן שתי צורות שקולות לאותה מערכת: במקרה הזה מדובר במולקולת מימן משמעות השורה השנייה הנה שהמרחק בין אטום המימן השני והאטום שהוגדר ראשון דהיינו אטום המימן הראשון הנו 1.5 Å.

<u>מטריצת Z של מערכת של שלושה אטומים</u>:

O

H 1 R

H 1 R 2 A

R=0.96

A=104.5

במקרה הזה מדובר במולקולת מים. משמעות השורה השניה הנה שהמרחק בין אטום המימן שמוגדר ראשון לאטום שמוגדר ראשון דהיינו אטום החמצן הנו R שאח"כ מוגדר כ- 0.96Å . משמעות השורה השנייה הנה שהמרחק בין אטום המימן השני והאטום שמוגדר ראשון (אטום החמצן) אף הוא R. הזווית A הנה הזווית שבין המימן השני, האטום שמוגדר ראשון והאטום שמוגדר שני, דהיינו $\angle HOH$ והיא שווה ל- 104.5 מעלות.

<u>מטריצת Z של מערכת בת יותר מארבעה אטומים</u>:

דוגמה – טטראהדר מולקולת $SiH_4$ :

Si

X 1 1.0

H 1 R 2 A1

H 1 R 2 A1 3 180.0

H 1 R 2 A2 3 90.0

H 1 R 5 A3 2 180.0

R=1.48

A1=54.75

A2=125.2

A3=109.5

במקרה הזה בשורה השנייה אנו מגדירים אטום דמה X שיקל עלינו על הגדרת אטומים נוספים .

שורה שנייה: המרחק בין אטום הדמה X לבין האטום שמוגדר ראשון (אטום הסיליקון) הנו 1.0 Å.

שורה שלישית: המרחק בין המימן שמוגדר ראשון ואטום הסיליקון הנו R. הזווית שבין אטום המימן הראשון, האטום שמוגדר ראשון (סיליקון) והאטום שמוגדר שני (אטום הדמה X) הנה A1 . דהיינו ∢H(1)SiX שווה 54.75 מעלות. הזווית הדיהדרלית בין מישור המוגדר ע"י שלושת האטומים מימן (השני), סיליקון ואטום הדמה ובין המישור המוגדר ע"י אטום הסיליקון, אטום הדמה ואטום המימן הראשון הנה 180.0 מעלות. באותו אופן, ניתן לפרש את שאר השורות במטריצת ה-Z.

מילות מפתח נוספות ופירוט נרחב יותר של אופציות אלו ניתן למצוא באתר האינטרנט של גאוסיאן:

**www.gaussian.com → Tech Support → Gaussian 03 online manual → Gaussian 03 keywords**

## 2. הרצת תוכנת Gaussian 03 בסביבת Windows:

לאחר שמירת קובץ הקלט לוחצים בתפריט על file ואח"כ על run. (תוך כדי המחשב יבקש לשמור את קובץ הפלט גם בשם).

הערות:

כדי לשנות קובץ קיים לוחצים על file ואח"כ modify .

כדי לראות את קובץ הפלט בצורה של קובץ טקסט לוחצים על זכוכית המגדלת בצד ימין למעלה.

כדי לראות את המערכת האטומית או המולקולרית באופן גרפי אפשר להשתמש בתוכנת GaussView3.0. נכנסים ל- start ואז ל- GaussView3.0 ואז פשוט פותחים את קובץ הפלט של Gaussian.

## 3. בדיקה כי אכן הרצת התוכנית הצליחה:

בסוף קובץ הפלט צריכה השורה:

Normal termination of Gaussian 03

אם לא מופיעה שורה זו הריצה לא עברה בהצלחה. אפשר לבדוק את קובץ הפלט בו יהיה קיים מידע לגבי כישלון הריצה.

4. **קריאת קובץ פלט של Gaussian** :

1. בתחילת קובץ הפלט מופיע פירוט של זכויות היוצרים של כותבי גאוסיאן.
2. אח"כ מופיע מידע אודות קובץ הקלט.

בין השאר מופיע מידע אודות המיקומים של האטומים של המערכת המולקולרית :

Input orientation:

| Center Number | Atomic Number | Atomic Type | Coordinates (Angstroms) X | Y | Z |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 1 | 0 | 0.000000 | 0.000000 | 0.000000 |
| 2 | 1 | 0 | 1.000000 | 0.000000 | 0.000000 |

ואח"כ מיקומי אטומי המולקולות במערכת סטנדרטית :

Standard orientation:

| Center Number | Atomic Number | Atomic Type | Coordinates (Angstroms) X | Y | Z |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 1 | 0 | 0.000000 | 0.000000 | 0.500000 |
| 2 | 1 | 0 | 0.000000 | 0.000000 | -0.500000 |

שימו לב כי ציר המולקולה שהיה ציר ה-x הפך בקואורדינטות הסטנדרטיות לציר ה-z.

אם השתמשנו באופציה Opt דהיינו בקשנו מהתוכנית לבצע אופטמיזציה גיאומטרית, תופענה שורות מהצורה :

| Item | Value | Threshold | Converged? |
|---|---|---|---|
| Maximum Force | 0.000121 | 0.000450 | YES |
| RMS Force | 0.000121 | 0.000300 | YES |
| Maximum Displacement | 0.000147 | 0.001800 | YES |
| RMS Displacement | 0.000208 | 0.001200 | YES |

Predicted change in Energy=-1.717448D-08

Optimization completed.

-- Stationary point found.

כלומר קיבלנו התכנסות של כל הפרמטרים ולאחריהן יופיע הערכים האופטימליים של הגיאומטריה :

```
                    ----------------------------
                    !   Optimized Parameters   !
                    ! (Angstroms and Degrees)  !
--------------------------                    --------------------------
! Name  Definition              Value          Derivative Info.          !
--------------------------------------------------------------------------
! R1    R(1,2)                   0.7301         -DE/DX =   -0.0001        !
--------------------------------------------------------------------------
```

לדוגמה, במקרה הזה התוכנית חישבה את האופטימזציה הגיאומטרית של מולקולת מימן עבור שיטה ובסיס מסוימים. הערך היחיד שבעצם חושב היה המרחק האופטימלי שבין המימנים במולקולה. הערך האופטימלי של מרחק זה הנו 0.7301 Å.

3. בחישובי SCF יופיע קטע מהצורה:

```
SCF Done:  E(RHF) =  -1.09480795823     A.U. after    4 cycles
            Convg  =    0.1379D-09          -V/T =  2.1847
```

כאשר SCF Done:  E(RHF) מציין את האנרגיה בשיטת הרטרי-פוק של המערכת לאחר שהושגה התכנסות. A.U. -1.09480795823 הנה האנרגיה ביחידות אטומיות. אנרגיית האפס הנה מערכת שבה הגרעינים והאלקטרונים נמצאים במרחק אינסופי זה מזה. 4 cycles מציין כי ההתכנסות התקבלה לאחר ארבע איטרציות.Convg  =  0.1379D-09 מציין כי הפרש האנרגיות של המערכת כפי שחושבה באיטרציה הסופית ובאיטרציה הלפני אחרונה (ה- covergence, התכנסות) שווה ל- 0.1379D-09 ((0.1379exp(-9)) שזהו פרמטר התכנסות חזק למדי.

4. בקובץ הפלט (בחישובי SCF) תופיע גם השורה הבאה:

```
Population analysis using the SCF density
```

ולאחריה פירוט אנליזת האיכלוס של המולקולה. לדוגמה, במקרה של חישוב כזה עבור מולקולת מימן בבסיס מסויים מקבלים את האורביטלים המאוכלסים והווירטואליים, הסימטריות שלהם ואת האנרגיות שלהם. עבור כל אורביטל מולקולרי מתקבלים הרכיבים של האורביטלים האטומיים מהם הוא מורכב.

```
Orbital symmetries:
    Occupied  (SGG)
    Virtual   (SGU) (SGG) (SGU)
The electronic state is 1-SGG.
Alpha  occ. eigenvalues --   -0.59884
Alpha virt. eigenvalues --    0.24112   0.76996   1.41767
  Molecular Orbital Coefficients
```

| | | | 1 | 2 | 3 | 4 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | (SGG)--O | (SGU)--V | (SGG)--V | (SGU) |
| EIGENVALUES | | | -0.59884 | 0.24112 | 0.76996 | 1.41767 |
| 1 1 | H | 1S | 0.32855 | 0.12070 | 0.76191 | -1.13095 |
| 2 | | 2S | 0.26932 | 1.74029 | -0.68563 | 1.35723 |
| 3 2 | H | 1S | 0.32855 | -0.12070 | 0.76191 | 1.13095 |
| 4 | | 2S | 0.26932 | -1.74029 | -0.68563 | -1.35723 |

אפשר לראות כי האנרגיה של האורביטל השני הוירטואלי הנה 0.76996– יחידות אטומיות וכי רכיב האורביטל האטומי 1S של אטום המימן באורביטל מולקולרי זה הנו 0.68563–.

אפשר גם לנתח את מטריצת הצפיפות

DENSITY MATRIX.

| | | | 1 | 2 | 3 | 4 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 1 | H | 1S | 0.21589 | | | |
| 2 | | 2S | 0.17697 | 0.14507 | | |
| 3 2 | H | 1S | 0.21589 | 0.17697 | 0.21589 | |
| 4 | | 2S | 0.17697 | 0.14507 | 0.17697 | 0.14507 |

אם נגדיר:

$\phi_l$ - אורביטל אטומי

$c_{lm}$ - הנו רכיב האורביטל האטומי ה- $l$ של האורביטל המולקולרי המאוכלס ה- $m$

$n_m$ - מספר האלקי' באורביטל המאוכלס ה- $m$

אז איבר במטריצת הצפיפות יגדר באופן הבא:

$$D_{ij} = \sum_{m}^{occ} c_{im} c_{jm} (n_m)$$

אם השתמשנו באופציה Pop=(Full, Bonding) נקבל אנליזת אכלוס הקישור של מיליקן ובעצם את איברי מטריצת הצפיפות אך הסיכום הנו עבור אורביטלים אטומיים $i$ ו- $j$ שאינם שייכים לאותם אטומים. תופענה שורות מהצורה:

Bonding Mulliken population analysis:

DENSITY MATRIX.

| | | | 1 | 2 | 3 | 4 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 1 | H | 1S | 0.00000 | | | |
| 2 | | 2S | 0.00000 | 0.00000 | | |
| 3 2 | H | 1S | 0.21589 | 0.17697 | 0.00000 | |
| 4 | | 2S | 0.17697 | 0.14507 | 0.00000 | 0.00000 |