

## Themenblock - Die Grundlagen

---

### 1. Übungsblatt

#### Wiederholung

In der Vorlesung Theoretische Chemie haben Sie zwei unterschiedliche Methoden zur näherungsweisen Berechnung von quantenmechanischen Vielteilchen Systemen kennengelernt. Zum einen die Dichtefunktionaltheorie, die nur kurz angesprochen wurde, aber weite Verbreitung findet und die Hartree-Fock Methode. Dieses Verfahren sollen Sie in den ersten Übungsblättern überwiegend verwenden um Moleküleigenschaften zu ermitteln.

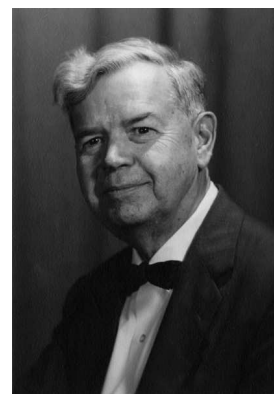
Der Ursprung der Hartree-Fock-Methode geht zurück auf das Ende der 1920er Jahre, kurz nach der Entwicklung der Schrödinger-Gleichung im Jahr 1926. Im darauffolgendem Jahr hat D.R. Hartree ein Verfahren eingeführt, das er als die self-consistent field (SCF) Methode bezeichnete. Es konnte näherungsweise Wellenfunktionen und Energien für Atome und Ionen berechnen.



D.R. Hartree



V.A. Fock

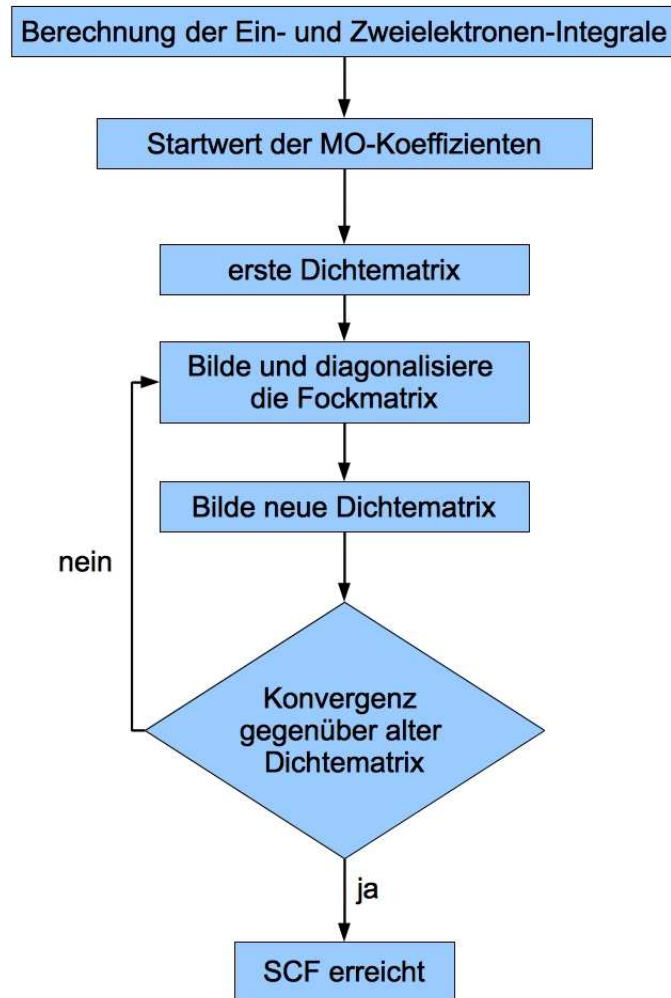


J.C. Slater

Im Jahr 1930 zeigten J.C. Slater und V.A. Fock unabhängig voneinander, dass die Hartree-Methode nicht den Grundsatz der Antisymmetrie der Wellenfunktion berücksichtigt. Sie zeigten, dass eine Slater-Determinante, eine Determinante der Ein-Teilchen-Orbitale, die von Heisenberg und Dirac schon im Jahr 1926 verwendet wurde, der antisymmetrischen Eigenschaft der exakten Lösung genügt und daher einen geeigneten Ansatz darstellt. Die ursprüngliche Hartree-Methode kann dann als eine Annäherung an die Hartree-Fock-Methode durch die Vernachlässigung des Austausch angesehen werden. Wie vorher erwähnt, wird bei der Hartree-Fock Methode die Wellenfunktion näherungsweise als Determinante aus Einelektronenfunktionen angesetzt. Diese bestehen in der Regel aus einer Linearkombination von sogenannten Basisfunktionen mit unbekanntem Koeffizienten. Die Lösung der Hartree-Fock Gleichung beschränkt sich daher im Prinzip auf die Berechnung von Integralen über die Basisfunktionen und die Diagonalisierung einer Matrix.

Diese Rechenschritte lassen sich mit der Hilfe von Computern sehr effizient lösen. Daher wurde der Algorithmus schon früh in unterschiedlichen Programmen implementiert. Auch in dem quantenmechanischen Programmpaket MOLPRO, welches Sie in diesem Praktikum verwenden, ist es, auch als Ausgangspunkt für andere Methoden vorhanden.

# Flow-Chart des Hartree-Fock Algorithmus



## Rechnen mit MOLPRO

Um MOLPRO verwenden zu können, verwenden Sie den Computer des CIP-Pools als Terminal zum Arbeiten. Dies bedeutet, dass Sie sich mit dessen Hilfe auf einen anderen Computer einloggen um auf ihm die eigentlichen Rechnungen zu machen. Um dies anschaulich zu verdeutlichen finden Sie im Anhang die Prozedur graphisch dargestellt.

Dazu melden Sie sich mittels `ssh` auf den Computer `pcch672` an. Für das wurden Praktikum zehn Benutzer, `student1` bis `student10`, erstellt. Das benötigte Passwort wird Ihnen zu Beginn des Praktikums mitgeteilt. Öffnen Sie einen Terminal und geben Sie folgendes ein, um auf `pcch672` arbeiten zu können:

```
ssh student1@pcch672
```

Um nun mit MOLPRO rechnen zu können, müssen Sie sich auf einen der Knoten des Arbeitskreisclusters einloggen. Für das Praktikum können Sie sechs Knoten verwenden (`node1` bis `node6`). Um darauf Zugriff zu haben, melden Sie sich wieder mit `ssh` an, allerdings über folgende Prozedur:

```
ssh vega  
ssh node1
```

Die eigentliche Rechnung (mit der Input-Datei `co.com`, siehe unten) kann dann mit

```
molpro co.com &
```

gestartet werden. Das `&` sorgt dafür, dass die Rechnung im Hintergrund abläuft, und die Befehlseingabezeile sofort wieder frei für weitere Kommandos ist. Der erzeugte Output wird in diesem Fall nach `co.out` geschrieben und kann bereits während der Rechnung mit `less co.out` betrachtet werden.

Sie rechnen in Ihrem persönlichem Verzeichnis (z.B. `/home/student1`). Um die Dateien auf Ihren Terminal im Rechenzentrum zu kopieren, müssen Sie dies mittels `scp` tun.

Eine Datei vom aktuell verwendeten Computer zu einem anderen Computer (Host) zu kopieren:

```
scp <Verzeichnis>/co.com Benutzer@Host:<Verzeichnis>
```

Eine Datei vom Host auf den aktuellen Computer kopieren:

```
scp Benutzer@Host:<Verzeichnis>/co.com <Verzeichnis>
```

### *ACHTUNG:*

Falls Sie Ihre Dateien im Verzeichnis `/loctmp/<Benutzername>` des CIP-Pool Computers (und nicht im `/HOME/<Benutzername>`) bearbeitet oder dorthin kopiert haben (dies kann wegen des eingeschränkten Speicherplatzes sinnvoll sein), dann **müssen** Sie die erzeugten Dateien in ihr persönliches Verzeichnis `/HOME/<Benutzername>` des CIP-Pool Computers verschieben. Ansonsten können Ihre Dateien später vom System gelöscht werden.

Beispiel für ein einfaches Input-File:

```
geomtyp=xyz  
geometry={  
  2  
  Carbon Monoxide  
  C      0.0,  0.0,  0.0  
  O      0.0,  1.15,  0.0  
}
```

```
gprint,orbital
```

```
basis=STO-3G  
hf
```

Führen Sie die Single-Point Rechnung aus und betrachten Sie den erzeugten Output. Können Sie anhand des Outputs den HF-Algorithmus nachvollziehen?

# Übungsaufgaben

1. Wiederholen Sie die obige HF-Rechnung mit folgenden Basissätzen: STO-3G, 6-31G\*, cc-pVDZ, cc-pVTZ. Tabellieren Sie E(RHF) und das Dipolmoment  $\mu_y$ .
2. Tabellieren Sie die Mulliken-Ladung  $Q_C$  des C-Atoms (der Befehl "pop" nach jedem "hf"), sowie die nach Koopmans Theorem berechneten niedrigsten und zweitniedrigsten Ionisationspotentiale IP1 und IP2 von CO für alle Basissätze. Vergleichen Sie die Ergebnisse mit experimentellen Werten (Experiment:  $\mu_y = +0.044 ea_0$ ,  $IP_1 = 13.9$  eV,  $IP_2 = 16.9$  eV).
3. Stellen Sie E(RHF),  $IP_1$ , sowie die jeweils benötigte CPU-Zeit graphisch als Funktion der Anzahl der Basisfunktionen dar. Tragen Sie für E(RHF) auch das Hartree-Fock-Limit (beim Gleichgewichtsabstand) ein ( $E_{(RHF-Limit)} = -112.791E_h$ ).
4. Berechnen Sie nochmal CO mit den Basissätzen STO-3G und 6-31G\*. Betrachten Sie die Orbitale. Gibt es Unterschiede zwischen den beiden verwendeten Basissätzen? Welcher Natur ist der HOMO-LUMO Übergang? Beschreiben Sie auch die restlichen Orbitale und zeichnen Sie für beide Fälle ein MO-Diagramm.
5. Berechnen Sie die Polarisierbarkeit des Moleküls mit Hilfe einer HF-Rechnung mit cc-pVDZ-Basissatz (der Befehl "gexpec,sm" vor dem ersten "hf").
6. Verwenden Sie den cc-pVDZ-Basissatz und single-point HF-Rechnungen um CO bei verschiedenen Kernabständen zu untersuchen:  $R_{CO} = 1.05, 1.10, 1.15, 1.20, 1.25 \text{ \AA}$ . Tragen Sie die Daten so gegeneinander auf, dass Sie den optimalen Abstand für das Molekül ermitteln können. Falls es notwendig sein sollte, vergrößern Sie Ihre Datenbasis.
7. Wiederholen Sie mit einem weiteren zweiatomigen Molekül die Aufgaben vier und sechs.

## Tipps und Hinweise

Speichern von Variablen in MOLPRO:

Sie können in MOLPRO ein array (Feld) definieren. So können sie Energien, Dipolmomente und anderes in diesem speichern. Z. B.:

```
bs(1)='sto-3g'      !save current basis set in array bs
en(1)=energy       !save current energy in array en
dpm(1)=dmy         !save dipole moment in array dpm
```

Dabei ist z.B. "en" der Name des arrays und die Zahl die jeweilige Stelle im array. Für weitere Schlüsselbegriffe, lesen sie das MOLPRO Manual in Kapitel 8. Am Ende des MOLPRO Outputs können Sie sich dann durch folgendem Input Befehl eine Tabelle des arrays anzeigen lassen:

```
table bs,en,dpm
```

Um die Ergebnisse mit MOLDEN zu visualisieren, müssen sie folgendes in das MOLPRO-Input am Ende einfügen:

```
put,molden,<molden_data_filename>
```

# Anhang

## Wichtige UNIX-Befehle

- **Dateien/Verzeichnisstruktur:** Bei Unix-Systemen beginnt die Verzeichnisstruktur immer mit einem "Slash": /. Es gibt keine Laufwerksbuchstaben. Der Pfad zu einem Unterverzeichnis wird durch einen weiteren / getrennt. /home/<username>/ ist z. B. Ihr persönliches Verzeichnis (home directory), das sie auch kurz mit ~ ansprechen können. Der . bezeichnet das augenblickliche Verzeichnis, .. das darübergelegene Verzeichnis. Die Position einer Datei kann relativ oder absolut angegeben werden. Wenn Sie sich im Verzeichnis /home/mustermann/ befinden, sind die Angaben ./muster.txt und /home/mustermann/muster.txt äquivalent. Analog können Sie statt /home/musterfrau/muster.dat auch ../musterfrau/muster.dat angeben.

Für Sie wichtige Verzeichnisse sind:

- /home/<Benutzername> ist Ihr Home-Verzeichnis (über Netzwerk eingebunden, wird gesichert).
  - /temp/<Benutzername> ist Ihr "temporäres" Verzeichnis (über Netzwerk eingebunden, wird nicht gesichert).
  - /loctmp/MOLPRO/<Benutzername>/scratch ist Ihr "scratch" Verzeichnis – temporäres *lokales* Verzeichnis, dieses sollten Sie als Speicherort für die temporären Dateien von MOLPRO verwenden (wird nicht gesichert)).
- **pwd:** Gibt die augenblickliche "Position" in der Verzeichnisstruktur aus.
  - **cd:** cd <Verzeichnis> wechselt in das angegebene Verzeichnis, cd ohne Argument ins home directory.
  - **ls:** ls gibt den Inhalt des augenblicklichen Verzeichnisses aus.
  - **chmod:** chmod <Berechtigungen> <Datei> dient zum Ändern der Dateirechte für Benutzer, Gruppe und alle anderen.
  - **cp:** cp Datei1 Datei2 legt ein Kopie von Datei1 mit dem Namen Datei2 an.
  - **mv:** mv Datei1 Datei2 verschiebt Datei1 nach Datei2. Datei1 existiert danach nicht mehr.
  - **rm:** rm Datei1 löscht Datei1. Vorsicht: Datei1 ist danach wirklich weg! Es gibt keine Papierkörbe oder ähnliches!
  - **mkdir:** mkdir Verzeichnis1 erzeugt ein neues Verzeichnis mit dem Namen Verzeichnis1.
  - **rmdir:** rmdir Verzeichnis1 löscht Verzeichnis1, falls dieses leer ist, d. h. keine Dateien enthält.
  - **less:** less Datei.txt gibt Seitenweise den Inhalt von Datei.txt auf dem Bildschirm aus. Sie können normalerweise mit "page up"/"page down" seitenweise vor- oder zurückgehen, mit den Cursortasten zeilenweise. Sollten diese Tasten nicht funktionieren, benutzen Sie stattdessen "Leertaste"/"w" bzw "k"/"j". Zum Anfang der Datei kommen Sie mit "Pos1" oder "g", zum Ende mit "Ende" oder "G".
  - **ssh:** Mit ssh <username><rechnername> können Sie sich in einem Befehlsfenster als anderer Benutzer und / oder an einem anderen Rechner anmelden. <username> ist dabei Ihr Benutzername auf dem Rechner <rechnername>.
  - **man:** man <Kommandoname> gibt eine Beschreibung des Kommandos aus, z.B. man ls. Damit finden Sie weitere Optionen, auf deren Beschreibung hier verzichtet wurde. Zur Ausgabe wird in der Regel less verwendet.

## Einführung in MOLDEN

MOLDEN stellt ein für akademischen Gebrauch frei verfügbares Programm zur Visualisierung der Ergebnisse von Molpro dar. Es arbeitet auch mit anderen Quantenchemieprogrammen zusammen, beispielsweise GAMESS.  
Homepage:

<http://www.cmbi.ru.nl/molden/molden.html>

Programmaufruf

MOLDEN wird auf der Kommandozeile einfach durch

`molden &`

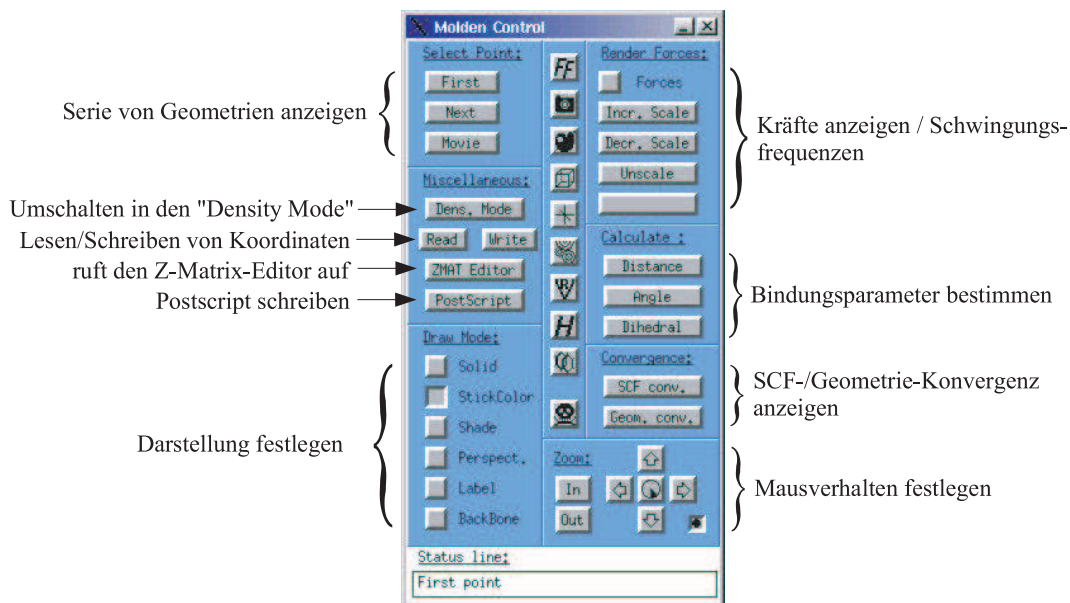
aufgerufen. Mit

`molden -h`











kann man sich die Kommandozeilenparameter anzeigen lassen.

### Das Kontrollfenster

Nach dem Start zeigt MOLDEN neben dem Hauptfenster, in dem das Molekül angezeigt wird, ein weiteres Fenster, über das die Bedienung erfolgt. Dieses ist hier mit kurzer Erläuterung dargestellt:

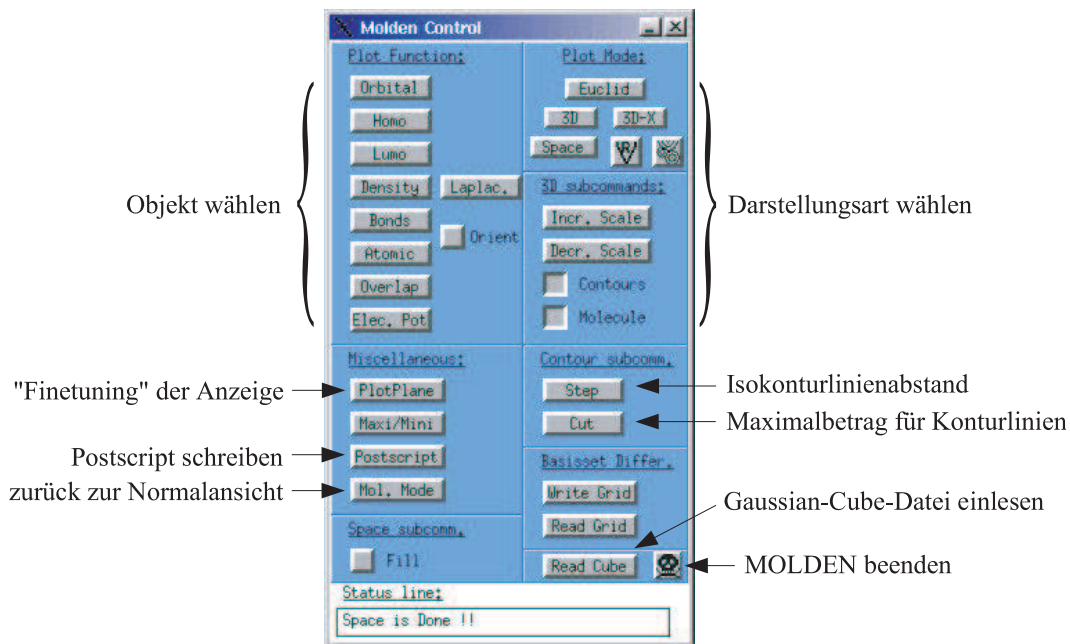


Die Knöpfe der mittleren Buttonleiste haben folgende Funktionen (ausprobieren!!):

-  Interface für Kraftfeldrechnungen
-  GIF-Snapshots
-  Farben festlegen
-  Zelle anzeigen / Molekül bearbeiten
-  Zentrum festlegen
-  Ladungsverteilung berechnen
-  Grafik rendern
-  H-Atome aus-/einblenden
-  Moleküle übereinander legen
-  MOLDEN beenden

### Der "Density Mode" von MOLDEN

Durch Klicken auf den Button **Dens. Mode** verändert sich die Molekülansicht und der Inhalt des Kontrollfensters. Nun können Orbitale und Elektronendichte visualisiert werden. Mit der mittleren Maustaste können Teile des Bildes vergrößert werden.



### Editieren/Visualisieren/Drucken

Benutzen Sie zum Erstellen der Input-Files einen Editor Ihrer Wahl. Falls Sie noch keinen Editor unter UNIX kennen, sind `nedit` oder `kedit` einfach zu bedienende Programme. Editieren Sie zur Übung eine Datei `parabel.dat` mit folgendem Inhalt:

```
-6. 36.
-4. 16.
-2. 4.
 0. 0.
 2. 4.
 4. 16.
 6. 36.
```

Speichern Sie die Datei und beenden Sie den Editor. Rufen Sie das Kommando `gnuplot` auf. Sie erhalten dann eine Eingabeaufforderung (`gnuplot>`). Geben Sie folgende Befehle ein:

```
gnuplot> plot "parabel.dat" with points
gnuplot> replot "parabel.dat" with lines
gnuplot> replot "parabel.dat" smooth csplines title
"Spline-Interpolation" with lines
gnuplot> replot x**2
gnuplot> set xlabel "x"
gnuplot> set ylabel "f(x)"
gnuplot> replot
```

Nach diesen (hoffentlich) selbsterklärenden Befehlen sehen Sie Ihren Plot am Bildschirm (mit dem Befehl `help` können Sie die Hilfe von `gnuplot` benutzen). Um ihn in eine druckbare Postscript-Datei zu speichern, müssen Sie folgendes eingeben:

```
gnuplot> set terminal postscript
Terminal type set to 'postscript'
Options are 'landscape noenhanced monochrome dashed defaultplex
"Helvetica" 14'
gnuplot> set output "parabel.ps"
gnuplot> replot
gnuplot> quit
```

Die Datei `parabel.ps` können Sie sich z.B. mit `gv` ansehen.

Sie können die Datei auch mit einem nicht kommandozeilengesteuerten Programm visualisieren. Dies kann z.B. xmgrace sein. Es wird in der Kommandozeile einfach durch

```
xmgrace parabel.dat
```

gestartet. Das Programm ist fast selbsterklärend. Selbstverständlich eignet sich auch jede beliebige Office-Anwendung (z.B. EXCEL, oocalc oder Ähnliches) mit der Sie vertraut sind.

## Literatur und Hilfreiches

Attila Szabo, Neil S. Ostlund; *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*, Dover **1996**

Werner H.-J., Knowles P. J., Knizia G., Manby F. R., Schütz M.; *Molpro: a general-purpose quantum chemistry program package*, WIREs Comput Mol Sci., **2011**, doi:10.1002/wcms.82

MOLPRO user manual, <http://www.molpro.net/info/current/doc/manual/>

MOLDEN user manual, <http://www.cmbi.ru.nl/molden/>

gnuplot Hilfe , <http://t16web.lanl.gov/Kawano/gnuplot/index-e.html>



# Arbeiten auf dem Cluster

6

