



# Molecular-Modeling-Kurzeinführung (detaillierter Theorie-Hintergrund → chem0407)

## Molecular Modeling: Berechnung von Molekülen und Reaktionen am Computer

### Klassische Mechanik:

Lösen der Newton-Bewegungsgleichung  
Atome = Massenpunkte   
Bindungen = Schraubenfedern 

### Quantenmechanik:

"Lösen" der Schrödinger-Gleichung  $\hat{E}\psi = \hat{H}\psi$   
Analytische Lösung nur für H-Atom  
Näherungen nötig für alle anderen Moleküle

### Kraftfeld-Methoden bzw. Molekülmechanik:

Parametrisierte Atom- und Bindungseigenschaften  
z.B.: **MM+**, MMFF94, AMBER

### Semiempirik:

experimentelle Messwerte ersetzen El.-Überlappung  
→ schneller als ab initio / DFT  
z.B.: **PM3**, AM1, MNDO


### ab initio:


Berechnung nur aus Naturkonstanten  
z.B.: HF, CC, CI, MP2


### Dichtefunktionaltheorie:


beruht auf ortsabhängiger Elektronendichte  
z.B.: **B3LYP**, PBE, TPSSH

**grobe Regeln:** Genauigkeit, Rechenzeitaufwand nehmen zu  
Größe berechenbarer Moleküle nimmt ab

sehr schnell, sterische Effekte gut berechenbar,  
große Moleküle möglich (DNA, Proteinfaltung) 

oft nicht sehr genau, keine elektron. Effekte  
berechenbar (Aromatizität, Radikale etc.) 

meist genauer, elektron. Effekte berechenbar,  
Übergangszustände / Bindungsbruch möglich 

lange Rechenzeit (vor allem ab initio / DFT), große  
Moleküle dauern extrem lange bzw. sind nicht möglich 

### Basissätze:

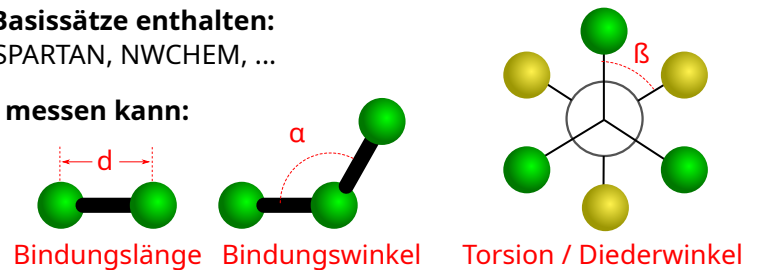
- Satz an mathematischen Funktionen zur Annäherung der Wellenfunktion / Elektronenverteilung
- nicht alle Basissätze sind für das gesamte Periodensystem definiert
- z.B. **6-31G\***, 3-21G, **def2SVP**, STO-3G, cc-pVTZ, ...

### Programm-Pakete, die mehrere / alle o.g. Methoden & Basissätze enthalten:

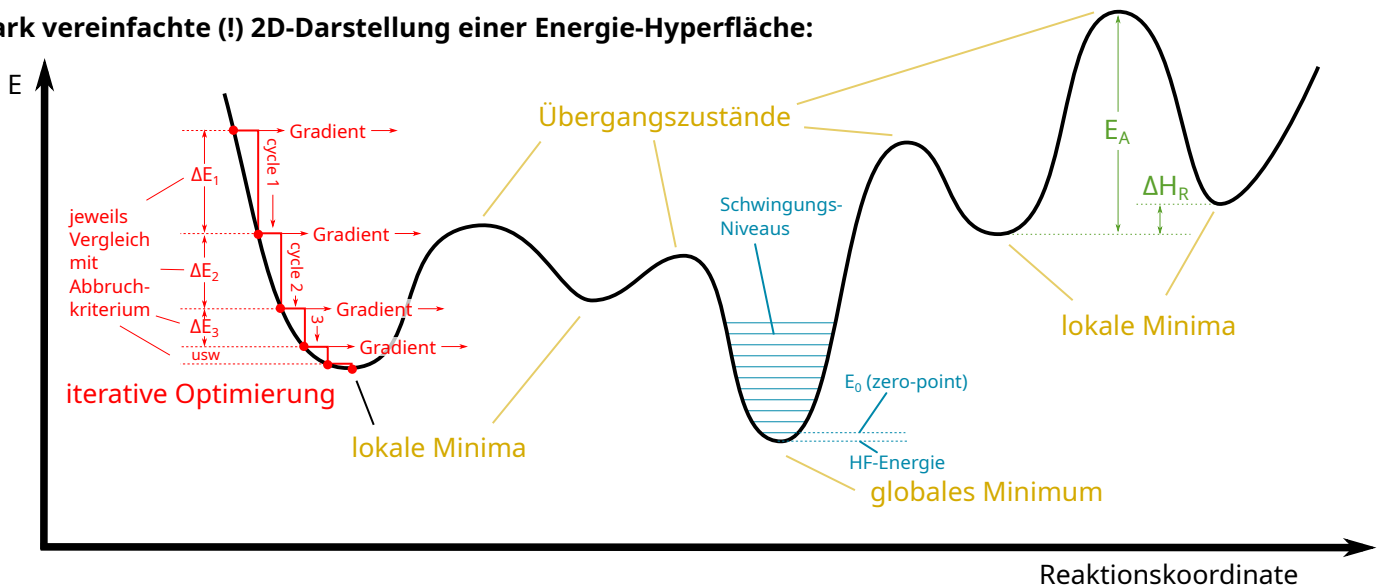
- z.B. **HyperChem**, **Gaussian**, GAMESS, Turbomole, ORCA, SPARTAN, NWCHEM, ...

### Berechnet werden kann im Prinzip alles, was man auch messen kann:

- 3D-Strukturen, **Bindungsparameter**
- Energie-Werte, z.B. Bildungs- und Reaktionsenthalpien
- Spektren, z.B. **IR**, UV-Vis, NMR
- Orbitale / Spindichte
- Elektronenverteilung



### stark vereinfachte (!) 2D-Darstellung einer Energie-Hyperfläche:



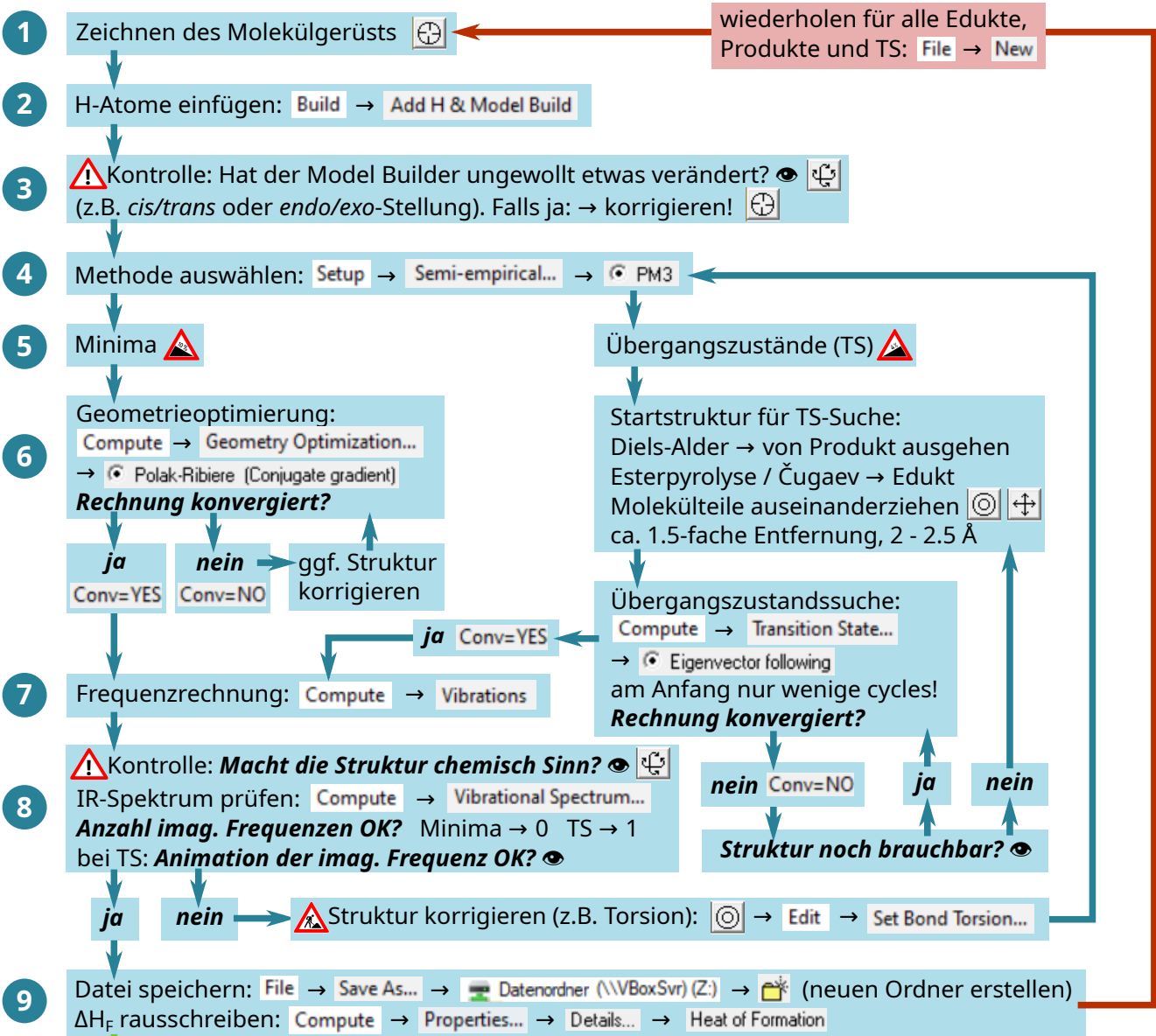
### Geometrie-Optimierung:

- kein analytisches, sondern numerisches / iteratives Verfahren
- führt nicht automatisch zum globalen Minimum
- Bestimmung des Gradienten
- Abbruchkriterium

### Übergangszustandssuche:

- Startstruktur muss dem ÜZ schon ähnlich sein
- Suche direkt aus dem Minimum nicht möglich

# Grundsätzlicher Ablauf einer Rechenstufe (detaillierte Erklärung der Software → folgende Seiten)



wiederholen für alle Edukte, Produkte und TS: **File** → **New**

HyperChem / Windows-VM

- 10** Werte in Tabellenkalkulation übertragen,  $E_A$  und  $\Delta H_R$  berechnen, PM3-Energieprofil erstellen
- 11** Windows-VM herunterfahren, Terminal öffnen, in passenden Ordner wechseln: `cd <Ordnername>`

**12** Alle Hyperchem-Outputs (\*.hin) nacheinander in Gaussian-Inputs (\*.com) umwandeln:  
`babel -ihin <HyperChem-Dateiname> -ocom <Gaussian-Input-Dateiname>`  
com-Datei anforderungsgemäß mit vim/geany/gedit editieren: → %NPROCShared → #-Zeile

**13** Alle Gaussian-Jobs nacheinander mit Warteschlange starten: `qsub g09 <Dateiname>`  
**Rechnung gestartet?** → siehe Systemauslastungs-Anzeige oder `top`  
**ja** → laufen lassen  
**nein** → Input-Datei(en) auf (Tipp-)Fehler überprüfen → **12**

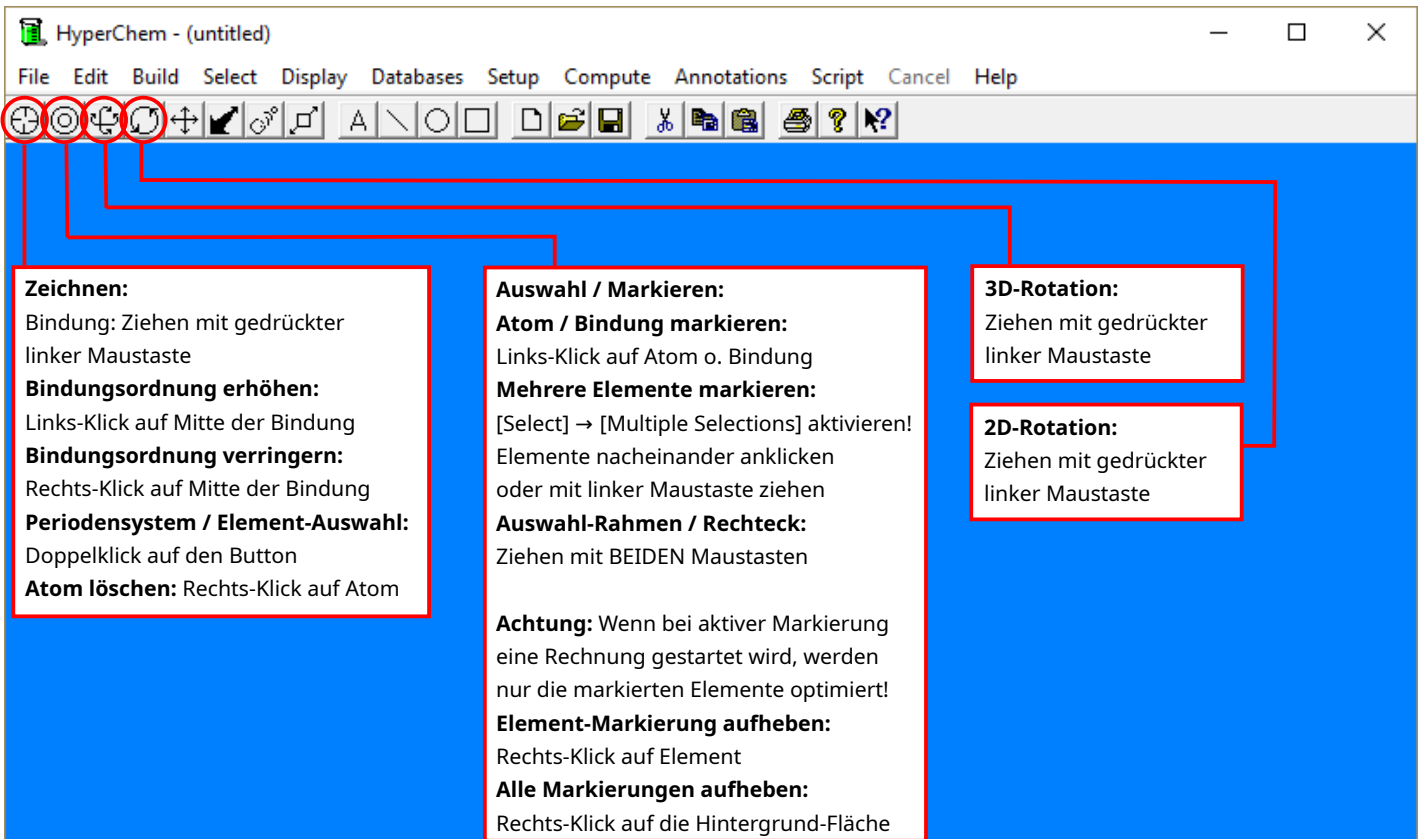
**14** Kontrolle: **Rechnungen konvergiert?**  
`tail *.log` → normal termination of Gaussian ...  
Alle Outputs grafisch prüfen: `gview <Dateiname>`  
**Strukturen OK?** **Anzahl imag. Schwingungen OK?**  
**Results** → **Vibrations...** → **Start Animation**  
bei TS: **Animation der imag. Schwingung OK?**

**nein** → Anzahl cycles überschritten: Output → neuer Input   
sonst ggf. Struktur korrigieren dann neuen Input erzeugen → **13**

**15** **ja** → Auswertung: Ergebnisse auflisten:  
`erg_from_log -zpe *.log`  
Werte kopieren in Tabellenkalkulation  
 $E_A$  und  $\Delta H_R$  berechnen, DFT-Energieprofil erzeugen  
Protokoll fertigstellen, abgeben

Gaussian / Linux

# HyperChem 7.5: Wichtige Funktionen



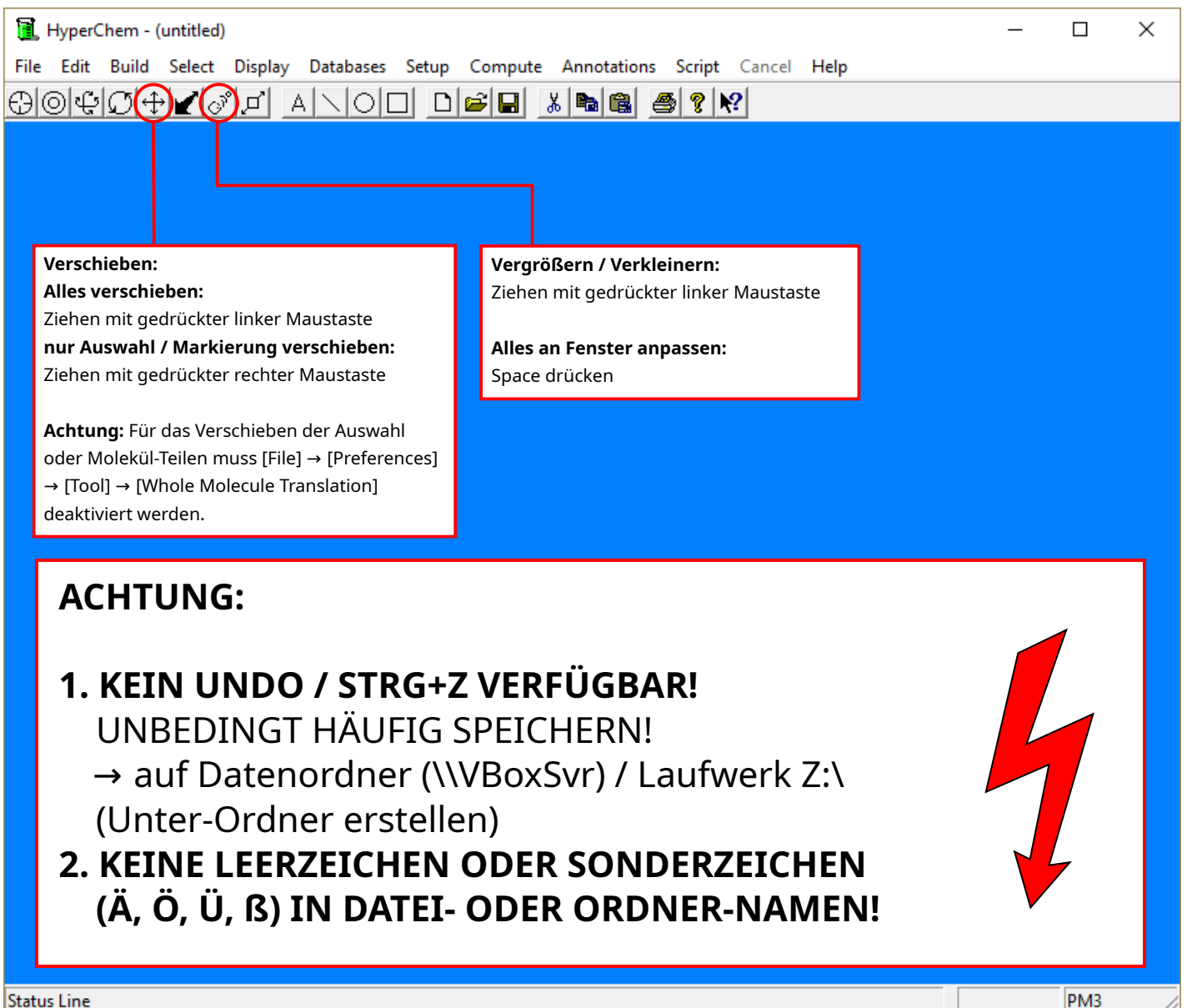
**Zeichnen:**  
Bindung: Ziehen mit gedrückter linker Maustaste  
**Bindungsordnung erhöhen:**  
Links-Klick auf Mitte der Bindung  
**Bindungsordnung verringern:**  
Rechts-Klick auf Mitte der Bindung  
**Periodensystem / Element-Auswahl:**  
Doppelklick auf den Button  
**Atom löschen:** Rechts-Klick auf Atom

**Auswahl / Markieren:**  
**Atom / Bindung markieren:**  
Links-Klick auf Atom o. Bindung  
**Mehrere Elemente markieren:**  
[Select] → [Multiple Selections] aktivieren!  
Elemente nacheinander anklicken oder mit linker Maustaste ziehen  
**Auswahl-Rahmen / Rechteck:**  
Ziehen mit BEIDEN Maustasten

**Achtung:** Wenn bei aktiver Markierung eine Rechnung gestartet wird, werden nur die markierten Elemente optimiert!  
**Element-Markierung aufheben:**  
Rechts-Klick auf Element  
**Alle Markierungen aufheben:**  
Rechts-Klick auf die Hintergrund-Fläche

**3D-Rotation:**  
Ziehen mit gedrückter linker Maustaste

**2D-Rotation:**  
Ziehen mit gedrückter linker Maustaste



**Verschieben:**  
**Alles verschieben:**  
Ziehen mit gedrückter linker Maustaste  
**nur Auswahl / Markierung verschieben:**  
Ziehen mit gedrückter rechter Maustaste


**Achtung:** Für das Verschieben der Auswahl oder Molekül-Teilen muss [File] → [Preferences] → [Tool] → [Whole Molecule Translation] deaktiviert werden.

**Vergrößern / Verkleinern:**  
Ziehen mit gedrückter linker Maustaste

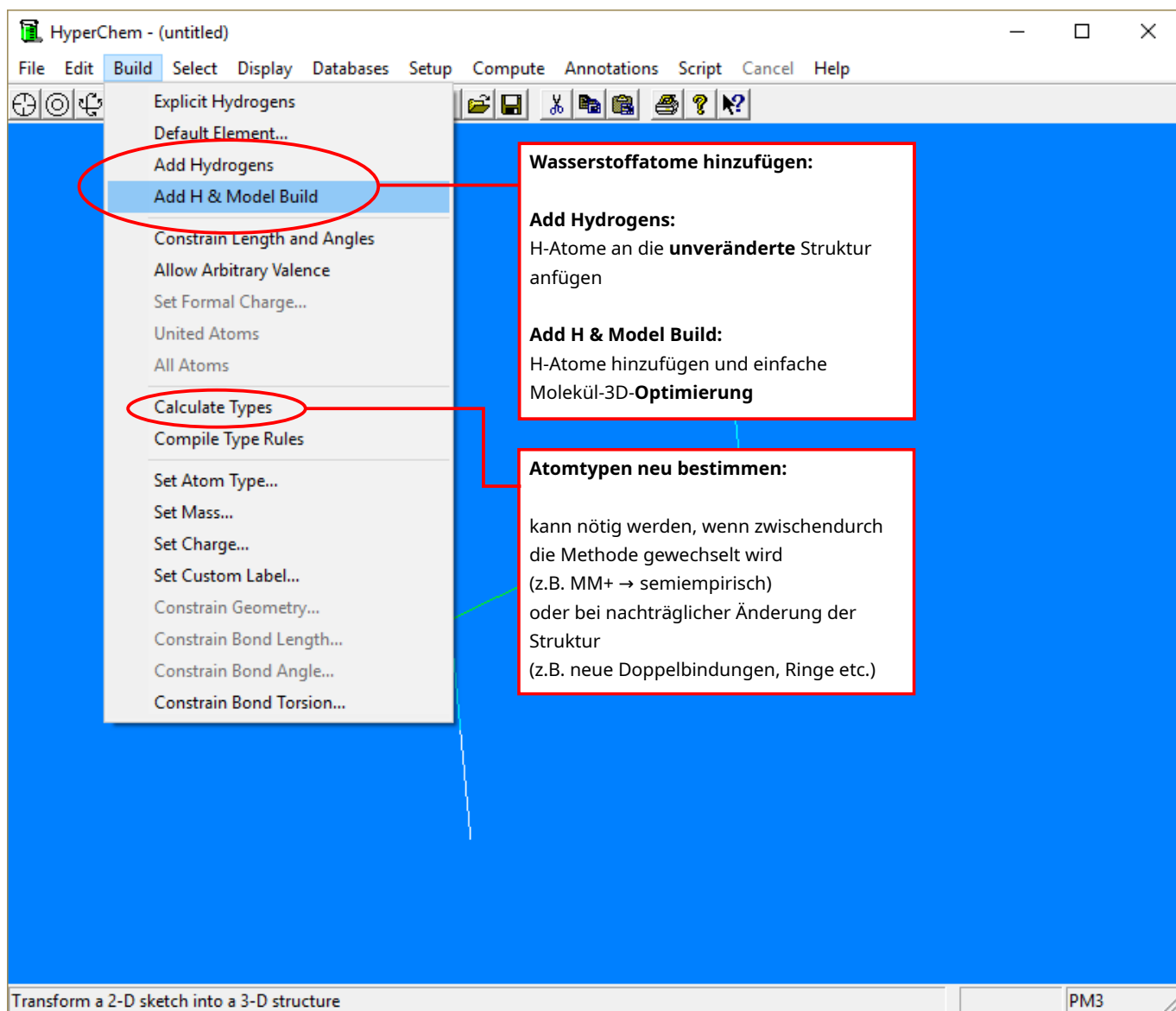
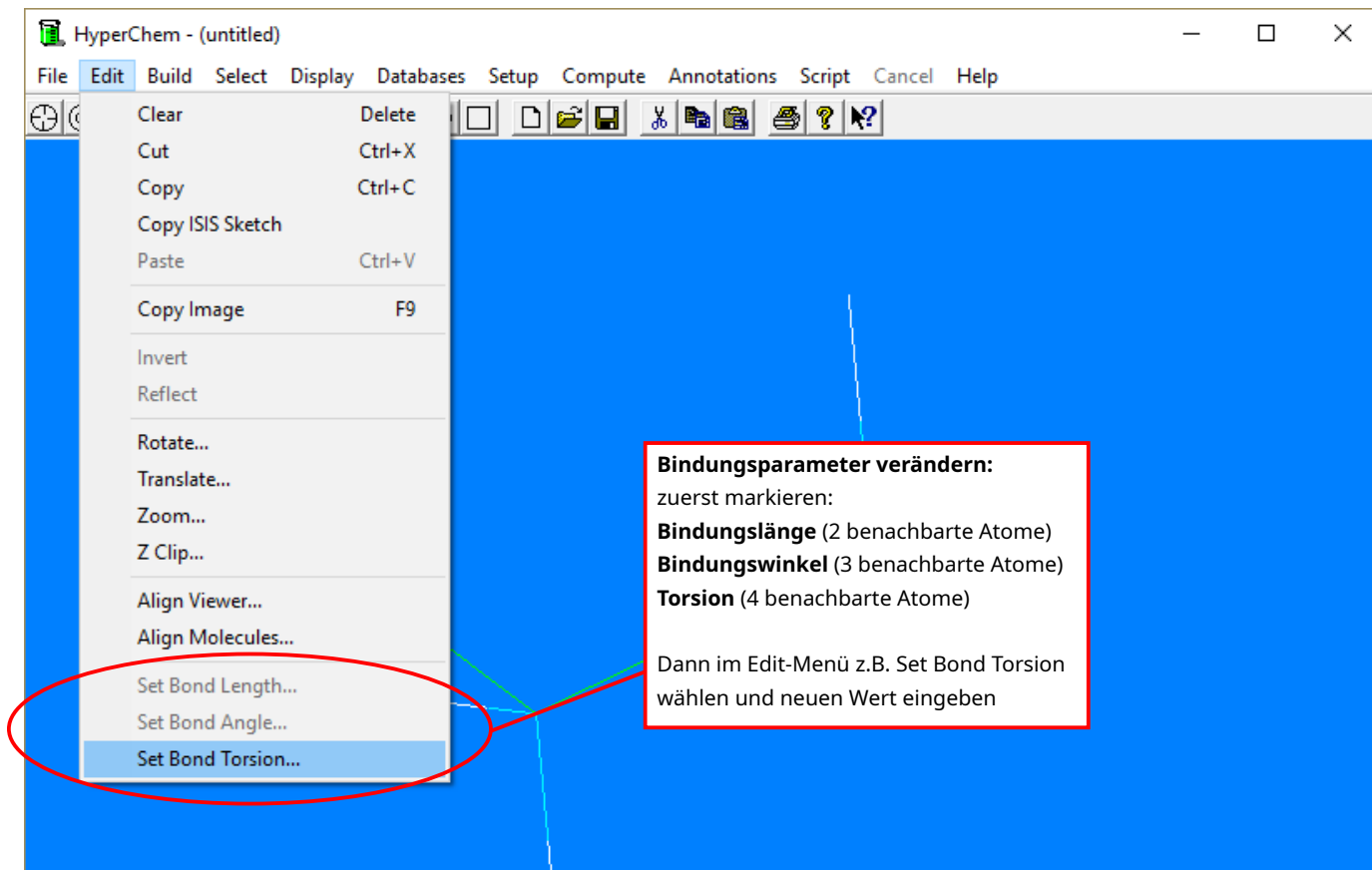
**Alles an Fenster anpassen:**  
Space drücken

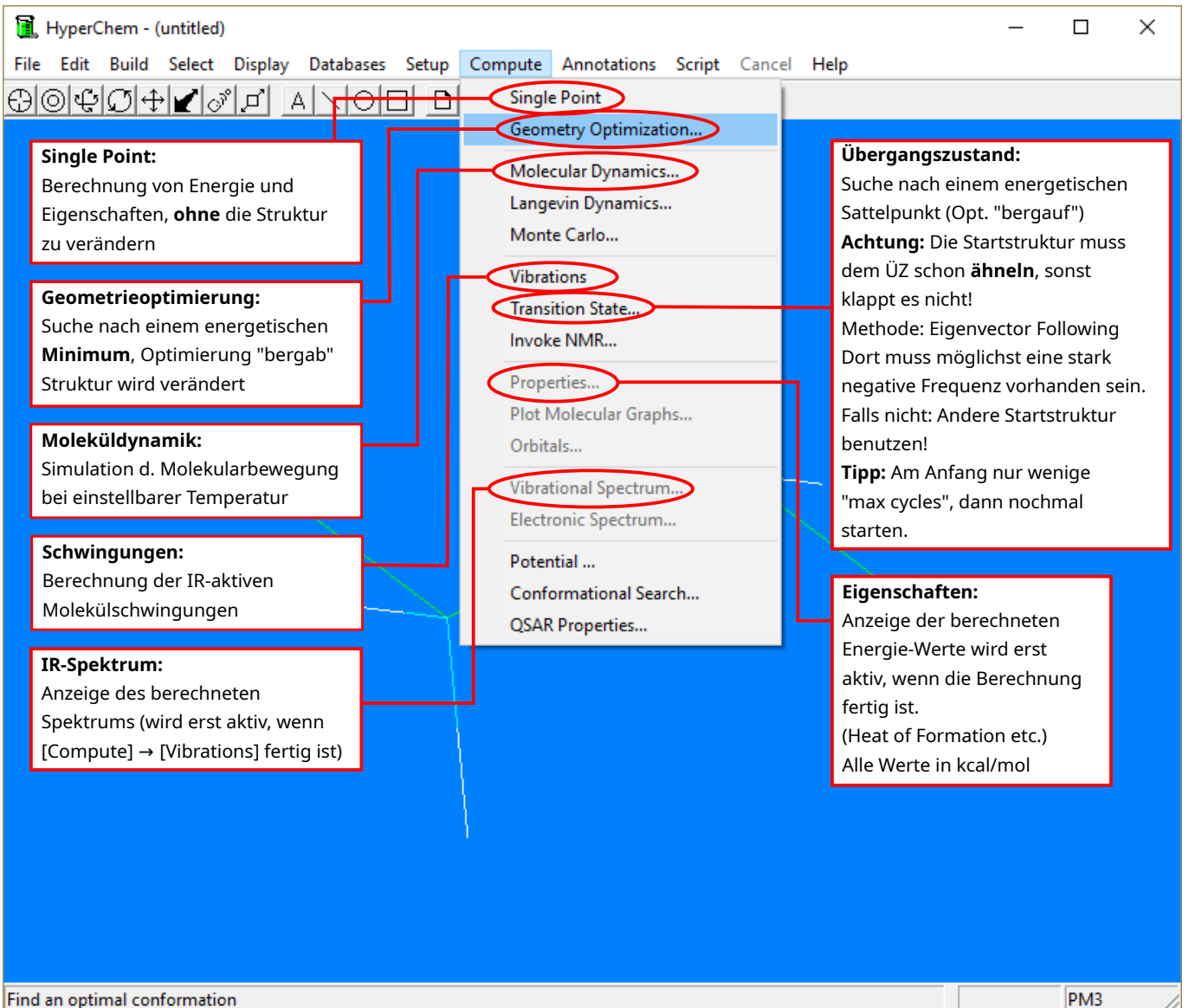
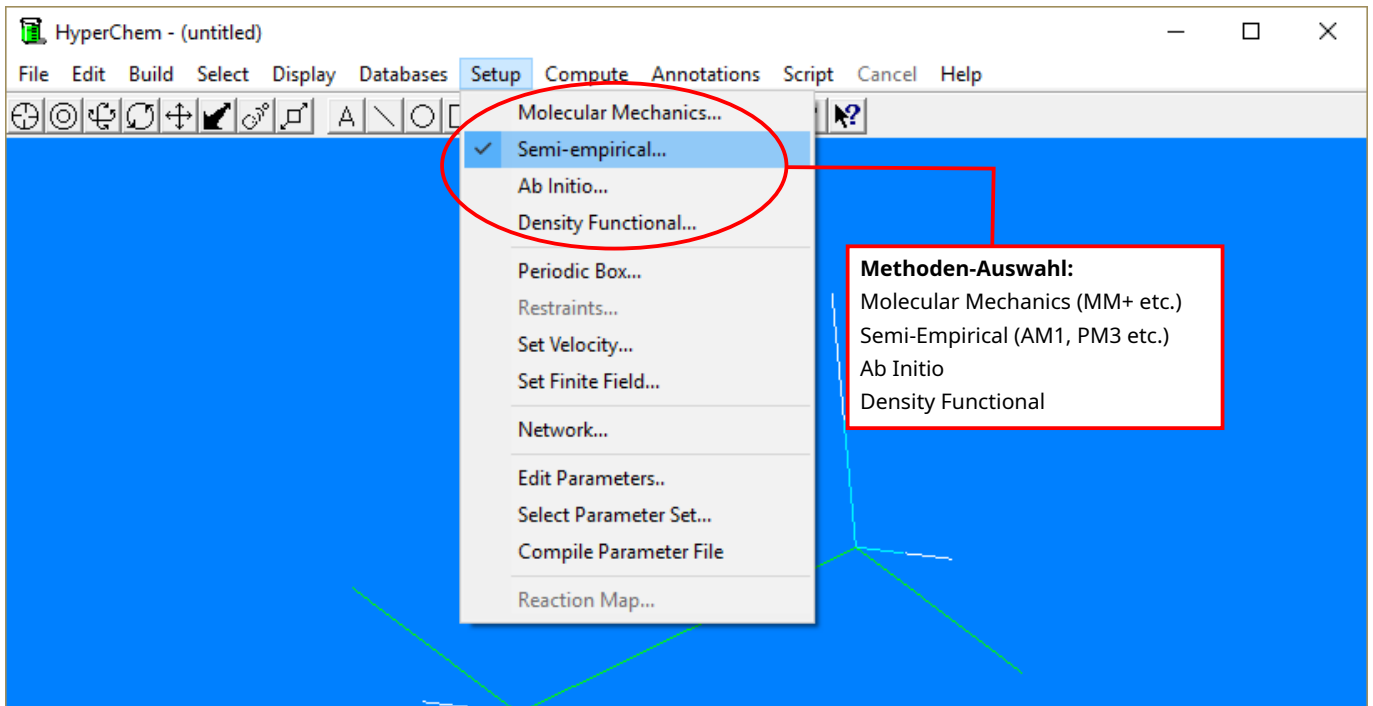
**ACHTUNG:**

- 1. KEIN UNDO / STRG+Z VERFÜGBAR!**  
UNBEDINGT HÄUFIG SPEICHERN!  
→ auf Datenordner (\\VBoxSvr) / Laufwerk Z:\ (Unter-Ordner erstellen)
- 2. KEINE LEERZEICHEN ODER SONDERZEICHEN (Ä, Ö, Ü, ß) IN DATEI- ODER ORDNER-NAMEN!**



Status Line PM3





## Gaussian-Inputfile:

Gaussian-Inputfiles können aus den HyperChem-Outputfiles (\*.hin) z.B. mit Avogadro generiert werden: [File] → [Open] → <hin-file> auswählen und öffnen, dann [Extensions] → [Gaussian]

Alternativ kann man auch OpenBabel auf der Kommandozeile benutzen:

```
babel -i<HyperChem-Dateityp> <Dateiname> -o<Gaussian-Input-Dateityp> <Dateiname>
```

also z.B.:

```
babel -ihin dateiname.hin -ocom dateiname.com
```

Bei Verwendung von OpenBabel muss die com-Datei danach noch in einem Text-Editor ergänzt werden:

```
user@cip17-01: ~
File Edit View Search Terminal Help
%NProcShared=2
#n B3LYP/6-31G(d) Opt Freq=norman
Titel
0 1
C      -0.80823      0.24799      0.06296
C       0.47302      1.06023     -0.07471
H     -1.48340      0.46195     -0.77210
H     -1.33422      0.51517      0.98548
H     -0.62210     -0.83030      0.07861
C       1.72452      0.19802      0.09157
H       0.47441      1.86518      0.66961
H       0.48926      1.54052     -1.06062
C       2.99612      1.01574     -0.13526
H       1.69589     -0.63177     -0.62460
H       1.73814     -0.24138      1.09696
C       4.24521      0.16940      0.05144
H       3.02707      1.86336      0.55789
H       2.99243      1.42785     -1.15200
H       4.32285     -0.18922      1.08313
H       5.13956      0.75998     -0.17066
H       4.23715     -0.69871     -0.61480
~
1,1 All
```

#-Zeile für Berechnung von Energie-Minima:

```
#n <method>/<basis set> opt freq=norman
```

z.B. für DFT-Rechnungen mit B3LYP/6-31G\*:

```
#n B3LYP/6-31G* opt freq=norman
```

#-Zeile für Berechnung von Übergangszuständen:

```
#n <method>/<basis set> opt=(ts,calcfc,noeigen) freq=norman
```

z.B. für DFT-Rechnungen mit B3LYP/6-31G\*:

```
#n B3LYP/6-31G* opt=(ts,calcfc,noeigen) freq=norman
```

Auf den PCs im CIP-Raum können bis zu **4 CPU-Kerne** parallel genutzt werden.

## Linux/UNIX-Kommandozeile

```
user@cip17-01: ~
File Edit View Search Terminal Help
user@cip17-01: ~
aktueller Ordner
Tilde (~) bedeutet: home-Ordner des Benutzers
```

## Nützliche Linux/UNIX-Kommandozeilenbefehle:

**Info:** Dateien, die in der Windows-VirtualBox auf "Datenordner / Laufwerk Z:" gespeichert werden, findet man auf den Linux-Rechnern im eigenen home-Ordner /home/user bzw. in entsprechend angelegten Unter-Ordnern.

Kommando	Was tut es? / Wozu ist das gut?
ls	zeigt den Inhalt des aktuellen Ordners in Kurzform an
ll	zeigt den Inhalt des aktuellen Ordners ausführlich an
cd	wechselt zurück in den home-Ordner des Benutzers (hier: /home/user )
cd <folder>	wechselt in einen Unterordner
cd ..	wechselt in den übergeordneten Ordner (wichtig: cd <Leerzeichen> ..)
pwd	zeigt den Namen und Pfad des Ordners an, in dem man sich gerade befindet
mkdir <folder>	erstellt einen neuen Unterordner
rm <file>	löscht eine Datei
rmdir <folder>	löscht einen (leeren) Unterordner
rm -r <folder>	löscht einen Unterordner mitsamt seinem Inhalt
mv <old> <new>	Verschieben oder Umbenennen von Dateien oder Ordnern: Wenn <new> ein Ordner ist, wird <old> dort hinein verschoben, ansonsten umbenannt.
cp <old> <new>	kopiert eine Datei. Wenn <new> ein Ordner ist, wird <old> dort hinein kopiert, ansonsten wird eine Kopie mit dem Namen <new> erstellt.
cp -r <old> <new>	kopiert einen Ordner mitsamt seinem Inhalt
cat <file>	zeigt den Inhalt einer Datei auf der Kommandozeile an
more <file>	wie cat, nur kann man mit Space oder Enter schrittweise vorscrollen (sinnvoll für längere Dateien, beenden mit Taste q)
tail <file>	zeigt die letzten 10 Zeilen einer Datei an (sinnvoll zum Testen, ob eine Gaussian-Rechnung konvergiert ist)
top	zeigt eine Übersicht laufender Prozesse mit CPU-Auslastung etc. Gaussian-Prozesse heißen l***.exe (* = Ziffern, z.B. 1502.exe) Beenden mit Taste q
kill <PID>	beendet den Prozess mit der Process ID <PID> Die PID bekommt man z.B. mit top oder pgrep
kill -KILL <PID>	aggressivere Variante von kill, falls das "normale" kill nicht funktioniert
pgrep <name>	sucht nach laufenden Prozessen, die <name> heißen und listet sie mit ihrer PID
pkill <name>	beendet den Prozess mit dem Namen <name>
pkill -KILL <name>	s.o.

## Absenden und Kontrollieren von Gaussian-Jobs

### Kommando

### Was tut es? / Wozu ist das gut?

qsub g09 <inputfile>	sendet den Job von <inputfile> in die Queue. Wenn das der erste Job ist, wird er sofort gestartet, folgende Jobs werden gestartet, wenn der vorige Job fertig ist.
qstat	zeigt den Queue-Status an / listet laufende und wartende Jobs
kill <PID>	beendet laufende Jobs bzw. löscht wartende Jobs aus der Queue
molden <outputfile>	zeigt auch bei noch laufenden Rechnungen grafisch den Energieverlauf und die 3D-Struktur des <outputfile>
grep -A4 Converged <outputfile>	durchsucht das <outputfile> nach dem Wort "Converged" und listet jeweils die 4 folgenden Zeilen mit auf. Dort kann man erkennen, ob die Konvergenz-Kriterien für die Rechnung schon erfüllt sind.
tail <outputfile>	zeigt die letzten 10 Zeilen des <outputfile>. Bei erfolgreich beendeten Rechnungen steht hier: "Normal termination of Gaussian ..."
tail *.log	zeigt die letzten 10 Zeilen aller Output-Dateien
erg_from_log -zpe *.log	listet wichtige Energiewerte, Schwingungsfrequenzen aller Outputfiles im selben Ordner tabellarisch auf. Die Auflistung kann mit der Maus markiert, kopiert (STRG+SHIFT+C) und in eine Tabellenkalkulation eingefügt werden (dabei falls nötig aktivieren: Leerzeichen=Feldtrenner, Feldtrenner zusammenfassen).
gview <outputfile>	öffnet den <outputfile> in GaussView

## Wichtige Regeln (gilt für HyperChem und Gaussian)

- Alle Rechnungen müssen durch eine **Frequenzrechnung** überprüft werden:
  - **Energie-Minima** dürfen **keine** negativen Frequenzen aufweisen!
  - **Übergangszustände** müssen **genau eine** negative Frequenz aufweisen!
- 1 a.u. = 1 Hartree = 627.5095 kcal mol<sup>-1</sup>
- a.u.-Werte: Alle Nachkommastellen mitziehen
- kcal mol<sup>-1</sup>-Werte: auf 1 Nachkommastelle runden
- Software muss richtig zitiert werden:
  - HyperChem, Avogadro: Siehe "Help → About" im jeweiligen Programm
  - Gaussian: Zitat steht in allen Output-Dateien vorn am Anfang unter "cite this work as: ..."