
MOLEKÜLE MODELLIEREN

GRUPPE 23

DAVID RAESE
01628909
REMON HOZEIN
01606055

Inhaltsverzeichnis

1	Abstract	2
2	Ethan	3
2.1	Aufgabenstellung	3
2.2	Diagramm der Rotationsbarrieren	3
2.3	Auswertung der erhaltenen Werte	5
2.4	Statistische Fehlerrechnung	5
2.5	Vergleich der Methoden	5
2.6	Bestimmung des Schwingungsspektrum	6
2.7	Bestimmung Bestzungszahlen	6
2.8	Berechnung der Geschwindigkeitskonstante der Rotation	7
3	Tetrachlorethan	8
3.1	Aufgabenstellung	8
3.2	Diagramme von Tetrachlorethan	8
3.3	Auswertung der erhaltenen Werte	9
3.4	Statistische Fehlerrechnung	10
3.5	Vergleich der Methoden	10

1 Abstract

2 Ethan

2.1 Aufgabenstellung

1. Energie in Abhängigkeit des Diederwinkels zeichnen und die Anzahl der Min- bzw. Maxima bestimmen.
2. Auswertung der erhaltenen Werte.
3. Statistische Fehlerrechnung
4. Vergleich der Methoden
5. Schwingungsspektrum und Bestzungszahlen bestimmen.
6. Berechnung der Geschwindigkeitskonstante der Rotation

2.2 Diagramm der Rotationsbarrieren

Da die beiden Kohlenstoffatome nur über ein σ -Bindung miteinander verbunden sind, können sich beide Enden frei drehen. Dabei sind manche Winkel energetisch günstiger als Andere. Dies ist gut zu sehen, wenn Ethan in der Newman-Projektion dargestellt wird.

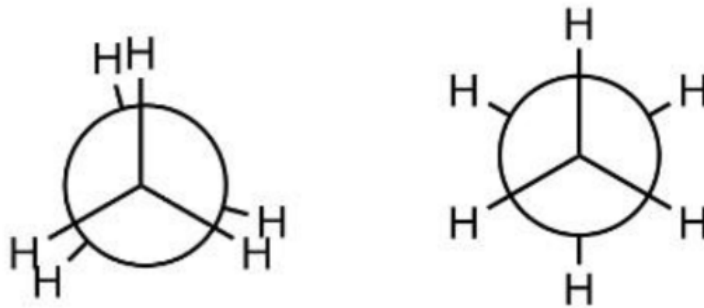


Abbildung 1: Newman Darstellung von Ethan

Wie man in Abbildung 1 erkennen kann gibt es zwei Extrema, links sind die H-Atome genau hintereinander angeordnet, es kommt somit zu einer größeren Abstoßung der negativ geladenen sp^3 -Orbitale. Diese Anordnung nennt sich auch "eclips". Bei der rechten Darstellung sind die Orbitale weiter voneinander entfernt, es können daher nicht zu einer so starken elektrostatischen Abstoßung kommen wie bei der Linken. Diese Anordnung nennt sich "staggered". Mit dem Programm HyperChem wurden in der Laboreinheit, die Energieunterschiede zwischen verschiedenen Diederwinkeln bestimmt. Dabei wurden von jedem Zweiterteam sechs semiempirische und zwei ab-initio Methoden verwendet (siehe Abbildung 2 und 3).

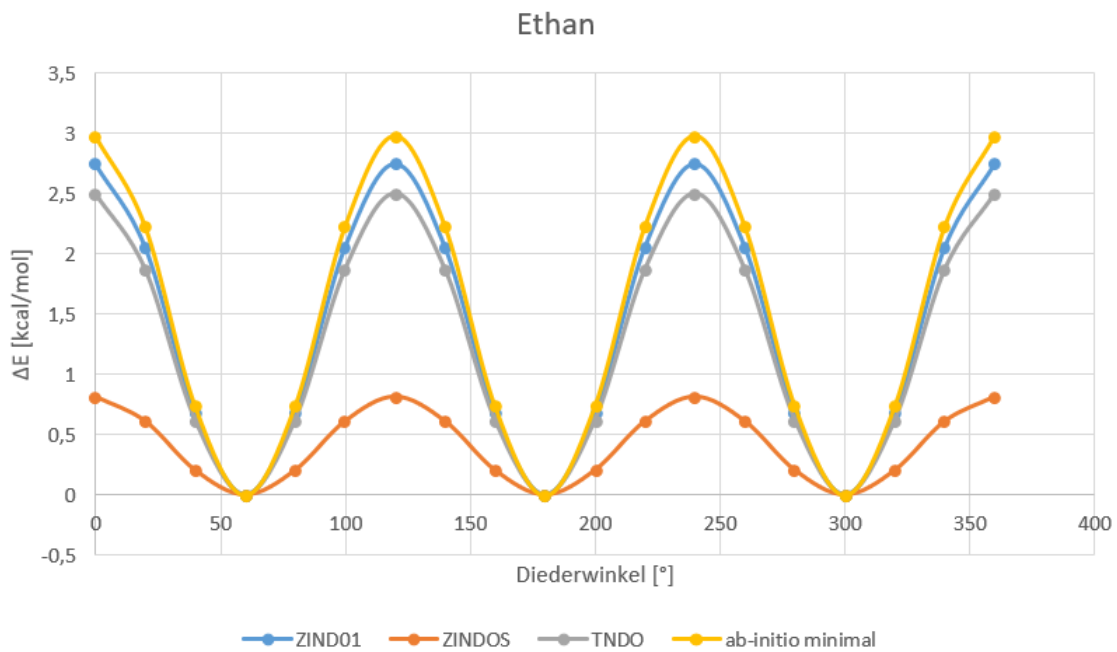


Abbildung 2: Ethan

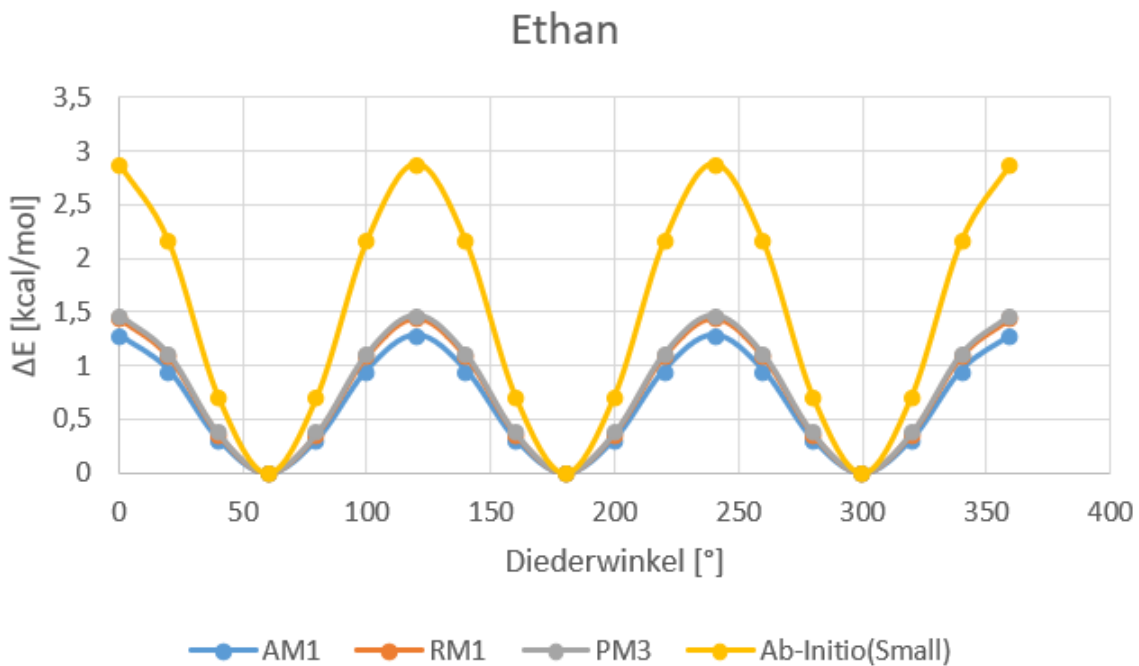


Abbildung 3: Ethan

Um alle Graphen auf eine Achse zu skalieren, wurden von allen, mit HyperChem bestimmten Werte für die elektronische Anregung, die geringste elektronische Anregung subtrahiert. Desweiteren sieht man der Graph je vier Maxima und drei Minima bei einer Umdrehung von 360° hat. Wenn man bei der linken Anordnung aus Abbildung 1 bei 0° anfängt, dann sind die Maxima jeweils bei 0° , 120° , 240° und wieder bei 360° . Die Minima befinden sich bei 60° , 180° und 300° .

Weiter ist noch zu sehen, dass alle Methoden verschiedene Ergebnisse liefern, das liegt an der Tatsache, dass jede

Methode für eine bestimmte Aufgabe optimiert wurde und dann andere Parameter nicht berücksichtigt wurden.

2.3 Auswertung der erhaltenen Werte

Um den Energieunterschied zwischen der gestaffelten und der verdeckten Konformation zu bestimmen, müssen folgende Werte bekannt sein:

- Die maximale und minimale ZPE (Zero Point Energie).
- Die maximale und minimale Energie der elektronischen Anregung.

Mit diesen Werten kann über folgende Beziehung bestimmt werden:

$$\begin{aligned}\Delta \langle \tilde{e} \rangle (T) &= \Delta e^V(0) + \Delta e^{el}(0) \\ &= \Delta ZPE + \Delta e^{el}\end{aligned}$$

Damit gilt:

$$\Delta e_{mol} = \Delta ZPE + \Delta e^{el} \quad (1)$$

Tabelle 1: Berechnungen der Energien

Method	e_{min}^{el} [kcal/mol]	ZPE_{min}	e_{max}^{el}	ZPE_{max}	Δe_{elec}	ΔZPE	Δe_{mol}
<i>ZIND01</i>	-1821,792	65,930	-1819,042	65,245	2,749	-0,685	2,064
<i>ZINDOS</i>	-3491,392	64,060	-3490,575	62,859	0,818	-1,201	-0,383
<i>TNDO</i>	-1842,166	65,250	-1839,666	64,564	2,500	-0,686	1,814
<i>ab-initio minimal</i>	-49137,871	56,280	-49134,887	55,622	2,984	-0,658	2,326
<i>AM1</i>	-7821,005	46,608	-7819,756	46,112	1,249	-0,496	0,753
<i>RM1</i>	-7763,136	45,194	-7761,745	44,604	1,391	-0,590	0,801
<i>PM3</i>	-7611,633	46,476	-7610,204	45,845	1,429	-0,631	0,798
<i>Ab-Initio(Small)</i>	-49443,952	50,230	-49440,147	49,845	3,805	-0,385	3,420
<i>Mittelwert</i>					2,116	-0,666	1,449
<i>Stabw.</i>					1,041	0,240	1,186
<i>Präzision MW.</i>					0,425	0,098	0,484

2.4 Statistische Fehlerrechnung

Um den Größtfehler von $\Delta e_{mol} = \Delta ZPE + \Delta e^{el}$ zu bestimmen, wird die Gauß'sche Formel zur Fehlervorpflanzung benutzt.

$$f(x, y, \dots) = \left| \frac{\delta f}{\delta x} \right| \cdot \Delta x + \left| \frac{\delta f}{\delta y} \right| \cdot \Delta y + \dots \quad (2)$$

Um die Formel besser lesbar zu machen, wird Δe_{mol} mit $f(x, y)$ ersetzt.

$$f(x, y) = \left| \frac{\delta(x+y)}{\delta x} \right| \cdot \Delta x + \left| \frac{\delta(x+y)}{\delta y} \right| \cdot \Delta y = \Delta x + \Delta y$$

2.5 Vergleich der Methoden

Die ZINDOS Methode ist für unsere Fragestellung nicht brauchbar, da das Ergebniss darauf schließen lässt, dass die Energie der gestaffelten Konformation höher ist als in der Verdeckten. Dieses Ergebniss widerspricht den physikalischen Grundlagen dieses Versuches.

2.6 Bestimmung des Schwingungsspektrum

Zur Bestimmung der Schwingungsspektren wurden drei Schwingungsarten bei verschiedenen Wellenzahlen notiert.

Wellenzahl [cm^{-1}]	Schwingungsart
275,1	Drehschwingung der Methylgruppe
1369,2	Asymmetrische C-H Streckschwingung
2121,7	Symmetrische Streckschwingung

Ausgehend von der Wellenzahl wird die Wellenlänge wie folgend berechnet:

$$\lambda = \frac{1}{Wellenzahl} \cdot 10^7 \quad (3)$$

Die Energie wird über die Planck-Einstein-Korrelation berechnet:

$$E = \frac{hc}{\lambda} \quad (4)$$

$$\begin{array}{ll} h \dots Plancksches Wirkungsquantum [J/s] & c \dots Lichtgeschwindigkeit [m/s] \\ \lambda \dots Wellenlänge [m] \end{array}$$

Die Temperatur wird dann schließlich mit folgender Formel berechnet:

$$\begin{array}{l} \Delta E = k_b T \\ T = \frac{\Delta E}{k_b} \end{array}$$

Tabelle 2: Add caption

Wellenzahl [1/cm]	Schwingungsart	λ [nm]	ΔE J	Temp. [K]
275,1	Drehschwingung der Methylgruppe	36350,42	5,46E-21	395,81
1369,2	Asymmetrische C-H Streckschwingung	7303,53	2,72E-20	1969,97
2121,7	Symmetrische Streckschwingung	4713,2	4,21E-20	3052,65

2.7 Bestimmung Bestzungszahlen

Um auf die Besetzungszahl zu kommen wird ein Energiedifferenzwert gewählt an dem die Berechnung durchgeführt wird und eine Temperatur. Die Besetzungszahl gibt das Verhältnis zwischen den Molekülen die bei dieser Temperatur den angeregten Energiezustand und denen die den Ausgangszustand besetzen. In diesem Fall wird mit der Energie der Drehschwingung der Methygruppe und den Temperaturen: $\approx 0K$, 293,15 K und 473,15 K gerechnet. Die Formel zur Berechnung lautet:

$$n_i = \frac{N_i}{N_0} = e^{\frac{-\Delta E}{k_b T}} \quad (5)$$

Tabelle 3: Add caption

T [K]	$\approx 0K$	293.15K	473.15K
Bestzungszahl 1	0	2,59E-01	4,33E-01
Bestzungszahl 2	0	1,20E-03	1,55E-02
Bestzungszahl 3	0	3,02E-05	1,58E-03

2.8 Berechnung der Geschwindigkeitskonstante der Rotation

Die Geschwindigkeitskonstante gibt hier an, in welcher Geschwindigkeit das Molekül zwischen den Zuständen fluktuiert.

Der ΔG -Wert von Ethan wurde bestimmt, indem die Differenz zwischen Maximum und Minimum der Freien Gibbschen Enthalpie bei 293,15 K gebildet wird.

$$\Delta G = (-7714.95 - -7715.74)kcal/mol = 0.79kcal/mol = 3.305kJ/mol$$

Daraus lässt sich nun aus dieser Formel die Geschwindigkeitskonstante bestimmen:

$$K = \frac{k_b T}{h} \cdot e^{\frac{-\Delta G}{RT}} \quad (6)$$

Daraus folgt durch einsetzen: $K = 1.57 \cdot 10^{-12}s^{-1}$

3 Tetrachlorethan

3.1 Aufgabenstellung

1. Energie in Abhängigkeit des Diederwinkels zeichnen und die Anzahl der Min- bzw. Maxima bestimmen.
2. Auswertung der erhaltenen Werte.
3. Statistische Fehlerrechnung
4. Vergleich der Methoden

3.2 Diagramme von Tetrachlorethan

Für Tetrachlorethan wurden, zur Bestimmung der Energie in Abhängigkeit des Drehwinkels, je zwei semiempirische und zwei ab-initio Methoden gewählt. Zur Skalierung wurden wieder alle, durch HyperChem, erhaltenen Werte mit dem minimalsten Wert subtrahiert. Der zu erwartende Verlauf ist in Abbildung 4 zu sehen.

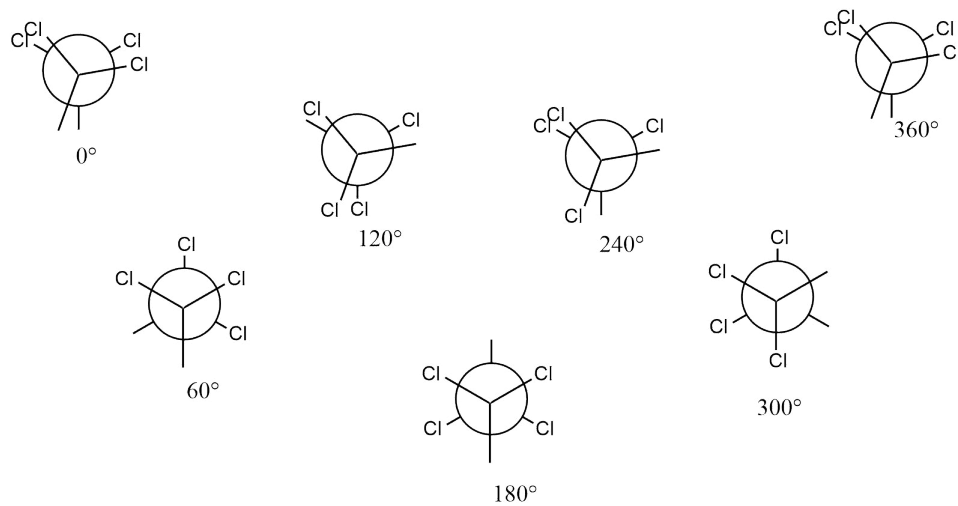


Abbildung 4: Newman-Projektion von Tetrachlorethan

Der graphische Verlauf mit den Werten aus HyperChem sind in Abbildung 5 und 6 zu sehen.

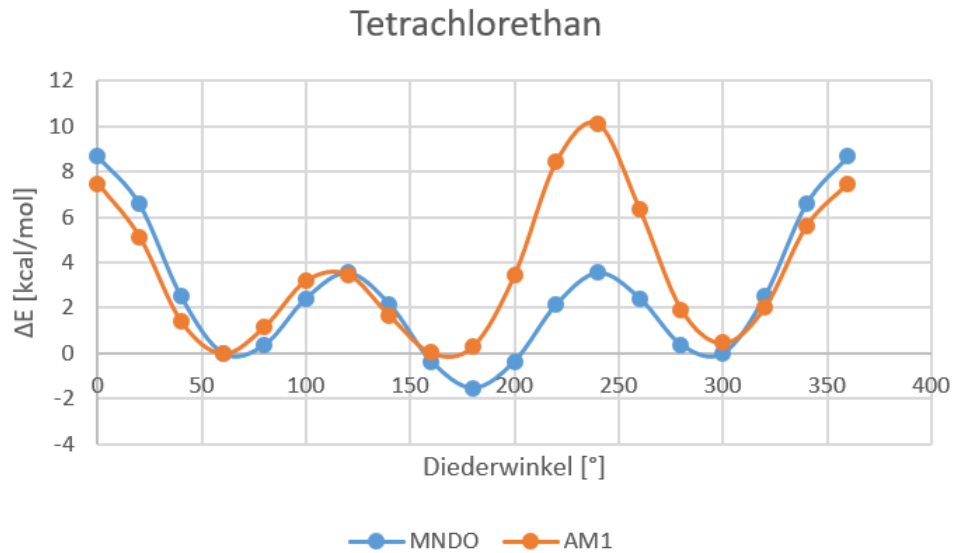


Abbildung 5: Tetrachlorethan

Man kann sofort erkennen, dass die semiempirische AM1 Methode nicht für diese Aufgabenstellung geeignet ist, da der zu erwartende Verlauf (siehe Abbildung 4) nicht eingehalten wird. Die anderen Methoden liefern ein für unsere Aufgabenstellung zu erwartendes Ergebnis, die globalen Maxima sind bei 0 bzw. 360° und das globale Minima befindet sich bei 180° (siehe Abbildung 4).

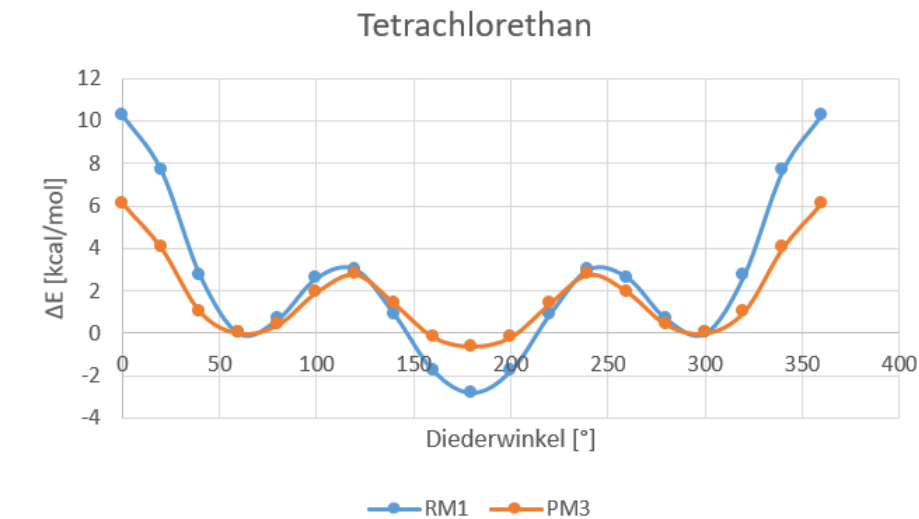


Abbildung 6: Tetrachlorethan

3.3 Auswertung der erhaltenen Werte

Um die Methoden untereinander zu vergleichen, wird wieder für die erhaltenen Werte, der Mittelwert, die Standardabweichung und die Präzision des Mittelwertes bestimmt.

Tabelle 4: Add caption

Methode	e_{min}^{el} [kcal/mol]	ZPE_{min}	e_{max}^{el}	ZPE_{max}	Δe_{elec}	ΔZPE	Δe_{mol}
<i>MNDO</i>	-599,7047119	25,780	-589,5214233	25,710	10,183	-0,070	10,113
<i>AM1</i>	-601,1816406	24,450	-591,1367798	24,310	10,045	-0,140	9,905
<i>RM1</i>	-41867,949	22,441	-41857,142	22,182	10,807	-0,259	10,548
<i>PM3</i>	-35400,070	23,074	-35393,390	22,954	6,680	-0,120	6,560
<i>Mittelwert</i>					9,429	-0,147	9,282
<i>Stabw.</i>					1,862	0,080	1,834
<i>Präzision MW.</i>					0,760	0,033	0,749

3.4 Statistische Fehlerrechnung

Für die statistische Fehlerrechnung wird, wie bei Ethan, die Formel der gauß'schen Fehlerfortpflanzung (Gl. 2) angewendet.

$$\Delta e_{mol} = \Delta ZPE + \Delta e^{el}$$

$$\Delta e_{mol} = 1.862 + 0.08 = \pm 1.942 \text{ [kcal/mol]}$$

3.5 Vergleich der Methoden

Wie schon in Teil 3.2 dargelegt, ist die Methode AM1 für dies Aufgabenstellung nicht anwendbar. Weiter fällt auf, dass die Energiewerte der ab-initio Methoden bei den Maximas größer und bei den Minimas kleiner sind, als die ihrer semiempirischen Pendanten. Dies liegt wahrscheinlich an folgender Tatsache, da bei den ab-initio Methoden zur Vereinfachung ideales Verhalten angenommen wird, werden kleinere Einflussfaktoren wie die intramolekularen Wechselwirkungen nicht mit einbezogen.