

Physikalisch-Chemisches-Praktikum

WiSe 2021/2022

Versuch Qu – Quantenchemie:

Vorhersage von Molekülstrukturen

Durchführung: 06.01.2022

Abgabe: 13.01.2022

Student:

Christoph Kettmann (Gruppe C)

Chemie VF

christoph.kettmann@gmx.net

Betreuer:

Felix Zeller

zellerf@uni-bremen.de

Inhaltsverzeichnis

Zielsetzung	2
Theoretischer Hintergrund	2
Durchführung	4
Auswertung.....	4
Single-Point-Berechnung	7
Geometrieanpassung	8
Frequenzanalyse	11
Zusammenfassung	12
Literaturverzeichnis	13

Zielsetzung

Ziel des Versuchs ist es durch eine mathematische Geometrieoptimierung die energetisch günstigste Molekülstruktur sowie das dazugehörige Energieminimum von cis-1,2-Dichlorethan zu berechnen. Anschließend soll durch eine Frequenzanalyse ein Infrarotspektrum des Moleküls entwickelt werden.

Theoretischer Hintergrund ^[1,2]

Die Struktur eines Moleküls nimmt stets die energetisch günstigste Anordnung an. Durch eine Untersuchung der Energie ist somit die Struktur eines Moleküls vorhersagbar. Aufgrund dessen und aufgrund der Welleneigenschaften sehr kleiner Teilchen, kann auf Basis der Schrödinger-Gleichung und Wellenfunktionen die stabilste Molekülstruktur und ihre Energie bestimmt werden.

Wenn die Elektronen und Atomkerne nicht vollständig getrennt, sondern zusammen als Atome betrachtet werden, kann die Energie eines Moleküls in Abhängigkeit zum relativen Abstand der Atome in Form einer Potentialenergiefläche aufgetragen werden. Das Minimum dieser Energiefläche entspricht dann der stabilsten Molekülstruktur. Um das Energieminimum zu finden, muss durch die Ableitung bzw. dem Gradienten der Energie zum Atomabstand festgestellt werden, ob der Abstand vergrößert oder verkleinert werden muss. Durch eine entsprechende Änderung des Abstands und anschließendem Wiederholen des Ableitens kann sich dem Energieminimum schrittweise genähert werden. Für ein N-atomiges Molekül muss dies für jede der $3N$ kartesischen Ortskoordinaten geschehen.

Wenn der Gradient bzw. die Ableitung einen Wert von 0 annimmt, muss noch beurteilt werden, ob es sich um ein Minimum oder ein Maximum handelt. Sollte eine der Koordinaten auf einem Maximum liegen, handelt es sich um einen Übergangszustand des Moleküls, welcher für die stabilste Struktur auszuschließen ist. Dafür wird von allen Koordinaten die 2. Ableitung bestimmt. Sind alle Werte positiv handelt es sich um ein Minimum. Dieses Testen auf ein Minimum nennt man auch Frequenzanalyse, da die gesuchten Krümmungen direkt zu den Schwingungsfrequenzen des Moleküls führen. Aufgrund von Translation und Rotation des Moleküls werden bei der Frequenzanalyse 6 (5 bei einem linearen Molekül) Frequenzen mit einem Wert nahe 0 auftreten. Je näher sie sich an 0 befinden, desto präziser wurde das Minimum getroffen.

Um eine Potentialenergiefläche tatsächlich über die Schrödinger-Gleichung berechnen zu können, werden allerdings noch weitere Näherungen benötigt. Eine dieser Näherungen ist die Born-Oppenheimer-Näherung. Nach dieser werden die Wellenfunktionen der Elektronen und die Energie des Moleküls für feste Positionen der Atomkerne berechnet. Dadurch wird vorgetäuscht, dass Atomkerne den Gesetzen der klassischen Physik folgen und keine Quantenteilchen sind. Dies ist in der Realität nicht der Fall, kann aber vereinfachend angenommen werden, da die Elektronen sehr viel leichter und schneller sind als die Kerne und sich somit einer Änderung dieser instantan anpassen.

Die Energieberechnung bei einer festen Anordnung von Atomkernen erfolgt nun über das Hartree-Fock-Verfahren bzw. das SCF-Verfahren (Self Consistent Field), welches die Orbitalnäherung und das Variationstheorem in Bezug auf eine Wellenfunktion sowie die LCAO-Näherung (linear combination of atomic orbitals) nutzt.

Nach der Orbitalnäherung kann die Wellenfunktion eines Moleküls durch das Produkt der Wellenfunktionen seiner Orbitale berechnet werden. Das Variationstheorem beschreibt dabei, dass bei einer genäherten Wellenfunktion die berechnete Energie stets größer oder gleich der tatsächlichen Energie ist. Die tatsächliche Energie entspricht dem Eigenwert des Hamilton-Operators, welcher in der Schrödinger-Gleichung auftritt. Die LCAO-Näherung beschreibt die Linearkombination der Einteilchen-Wellenfunktionen der beteiligten Atome (die Atomorbitale) zu den Molekülorbitalen.

Bei der Hartree-Fock-Rechnung werden iterativ die Orbitale verändert, bis ein Energieminimum gefunden wurde. In den daraus entstehenden Eigenwert-Gleichungen ist der Hamilton-Operator durch den Fock-Operator ersetzt, welcher die Bewegung eines Elektrons im Feld der Atomkerne und dem gemittelten Feld aller weiteren Elektronen beschreibt.

Für die Umsetzung einer Hartree-Fock-Rechnung werden zunächst Atomorbitale gewählt, welche den Basissatz der Rechnung bilden. Je mehr Atomorbitale verwendet werden, desto näher liegt das Ergebnis an der tatsächlichen Energie. Vereinfachend können dafür auch einfachere Funktionen verwendet werden, welche in quantenchemischen Programmen mit Namen wie z.B. "6-31g(d)" (Siehe Abb. 2 in der Durchführung) gespeichert sind. Anschließend werden alle auftretenden Ein- und

Zweielektronen-Integrale gelöst. Unter anderem können durch eine Hückel-Rechnung die Startorbitale erzeugt werden. Die erhaltenen Molekülorbital-Koeffizienten werden anschließend für die Hartree-Fock-Rechnung verwendet. Aus den Integralen und den Koeffizienten werden Fock-Matrixelemente berechnet und anschließend die entstehenden Eigenwertprobleme gelöst. Die gelösten Eigenwertproblemen liefern neue Orbitalenergien und Molekülorbital-Koeffizienten. Das Bilden der Matrixelemente und das Lösen der Eigenwertprobleme wird so lange wiederholt, bis sich die erhaltenen Orbitalenergien und Koeffizienten nicht mehr ändern.

Um damit die Geometrie zu optimieren, werden neben der Energie auch die Ableitungen (Gradienten) berechnet und nach jeder Wiederholung entsprechend angepasst. Für die Frequenzanalyse wird zusätzlich die 2. Ableitung der Energie berechnet und untersucht.

Durchführung

Der Versuch wurde damit begonnen, dass die Startstruktur von cis-1,2-Dichlorethan bestimmt wurde. Die Struktur ist in den Abbildungen 4 und 5 dargestellt. Anschließend wurden die Bindungslängen, die Tetraederwinkel und Torsionswinkel abgeschätzt. Mit diesen Startdaten wurde die Input-z-Matrix formuliert (Abb. 1, Abb. 2 und Abb. 3) um sie für die jeweiligen Berechnungen in das Programm „Orca“ einspeisen zu können.

Mit dem Programm „Orca“ und der erstellten z-Matrix wurde zuerst eine Energieberechnung („single-point-Rechnung“) über das SCF-Verfahren durchgeführt. Anschließend wurde eine Geometrieoptimierung durch eine iterative Single-Point-Rechnung vollzogen. Mit der optimierten Struktur wurde zuletzt eine Frequenzanalyse gemacht. Die Rechnungen wurden mit vorgegebenen Befehlen (erste Zeile in Abb. 1, Abb. 2 und Abb. 3) vollständig von dem Programm „Orca“ durchgeführt.

Auswertung

In diesem Abschnitt des Berichts werden die Ergebnisse der Single-Point-Energieberechnung, der Geometrieangepassung und der Frequenzanalyse des cis-1,2-Dichlorethans diskutiert. Die folgenden Abbildungen zeigen die in der Durchführung angesprochene Matrix für die entsprechenden Rechnungen.

```

!RHF 6-31g(d)
#Versuch Qu cis-C2H4Cl2
*int 0 1
C1      0 0 0 0.0 0.000 0.0
C2      1 0 0 1.5 0.000 0.0
C13     2 1 0 1.5 109.5 0.0
C14     1 2 3 1.5 109.5 60.0
H5      2 1 4 1.0 109.5 180.0
H6      2 1 4 1.0 109.5 -60.0
H7      1 2 3 1.0 109.5 -60.0
H8      1 2 3 1.0 109.5 180.0
*

```

Abb. 1: *Input-z-Matrix für die Single-Point-Energieberechnung*

```

!RHF 6-31g(d) OPT
#Versuch Qu cis-C2H4Cl2
*int 0 1
C1      0 0 0 0.0 0.000 0.0
C2      1 0 0 1.5 0.000 0.0
C13     2 1 0 1.5 109.5 0.0
C14     1 2 3 1.5 109.5 60.0
H5      2 1 4 1.0 109.5 180.0
H6      2 1 4 1.0 109.5 -60.0
H7      1 2 3 1.0 109.5 -60.0
H8      1 2 3 1.0 109.5 180.0
*

```

Abb. 2: *Input-z-Matrix für die Geometrieangepassung*

```

!RHF 6-31g(d) OPT FREQ
#Versuch Qu cis-C2H4Cl2
*int 0 1
C1      0 0 0 0.0 0.000 0.0
C2      1 0 0 1.5 0.000 0.0
C13     2 1 0 1.5 109.5 0.0
C14     1 2 3 1.5 109.5 60.0
H5      2 1 4 1.0 109.5 180.0
H6      2 1 4 1.0 109.5 -60.0
H7      1 2 3 1.0 109.5 -60.0
H8      1 2 3 1.0 109.5 180.0
*

```

Abb. 3: *Input-z-Matrix für die Frequenzanalyse*

Die Spalten der z-Matrix beschreiben hierbei unterschiedliche Moleküleigenschaften in Bezug auf die entsprechenden Atome des Moleküls. Die 1. Spalte der Matrix

beschreibt die Verknüpfung des in der Zeile beschriebenen Atoms mit einem zuvor bereits beschriebenen Atom und die 4. Spalte gibt den Abstand der Atome in Angström Å bzw. 10^{-10} m an. Die in der 5. Spalte stehende Zahl gibt den geschätzten Tetraederwinkel in Grad an, der zwischen dem Atom und dem in der 2. Spalte stehendem Atom besteht. Die Zahl in der 6. Spalte beschreibt den Torsionswinkel zwischen dem Atom und dem Atom in der 3. Spalte. Die Abbildungen 4 und 5 zeigen den Aufbau des Moleküls in der Sägebock- und Newman-Projektion.

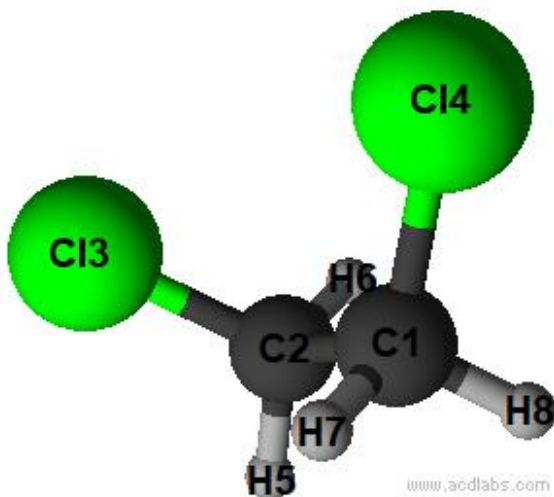


Abb. 4: Aufbau des durch die z-Matrix beschriebene cis-1,2-Dichlorethans (Sägebock-Projektion)

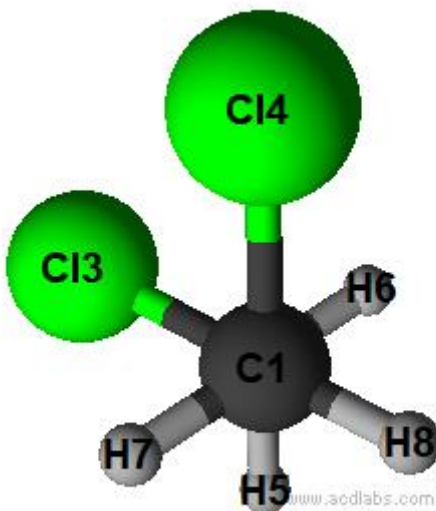


Abb. 5: Aufbau des durch die z-Matrix beschriebene cis-1,2-Dichlorethans (Newman-Projektion)

Single-Point-Berechnung

In diesem Unterkapitel wird die Single-Point-Energieberechnung diskutiert. Bei der Single-Point-Berechnung wird für die eingegebene Molekülgeometrie eine iterative Lösung der Schrödingergleichung über das SCF-Verfahren gewonnen. Damit die Rechnung konvergiert, muss die Energieveränderung ΔE unter $10^{-6} E_h$ liegen. Wenn die Energieveränderung diese Schwelle unterschreitet, kann angenommen werden, dass sich die Molekülenergie nicht mehr signifikant verändert. Dies ist nach neun Iterationen der Fall. Es ergibt sich eine Molekülenergie E von $-996,87966995 E_h$ bzw. $-2617,31557 \frac{\text{MJ}}{\text{mol}}$. Der Verlauf der Energie der Single-Point-Berechnung ist in der Tabelle 1 und der Abbildung 6 in Abhängigkeit der Iteration gezeigt.

Tab. 1: *Energien des cis-1,2-Dichlorethans für die Single-Point-Berechnung*

Iteration	Energie	Energieveränderung zum vorherigen Wert	Energie pro Mol	Energieveränderung zum vorherigen Wert
	E in E_h	ΔE in E_h	E in $\frac{\text{MJ}}{\text{mol}}$	ΔE in $\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$
0	-996,81321907		-2617,22481	
1	-996,83072875	-0,0175096905	-2617,27079	-45,97330
2	-996,84368678	-0,0129580258	-2617,30481	-34,02249
3	-996,87081931	-0,0271325256	-2617,37605	-71,23894
4	-996,84778557	0,0230337416	-2617,31557	60,47721
5	-996,88233153	-0,0345459670	-2617,40627	-90,70361
6	-996,87966266	0,0026688720	-2617,39927	7,00737
7	-996,87966865	-0,0000059865	-2617,39928	-0,01572
8	-996,87966995	-0,0000012986	-2617,39929	-0,00341
9	-996,87966996	-0,0000000138	-2617,39929	-0,00004

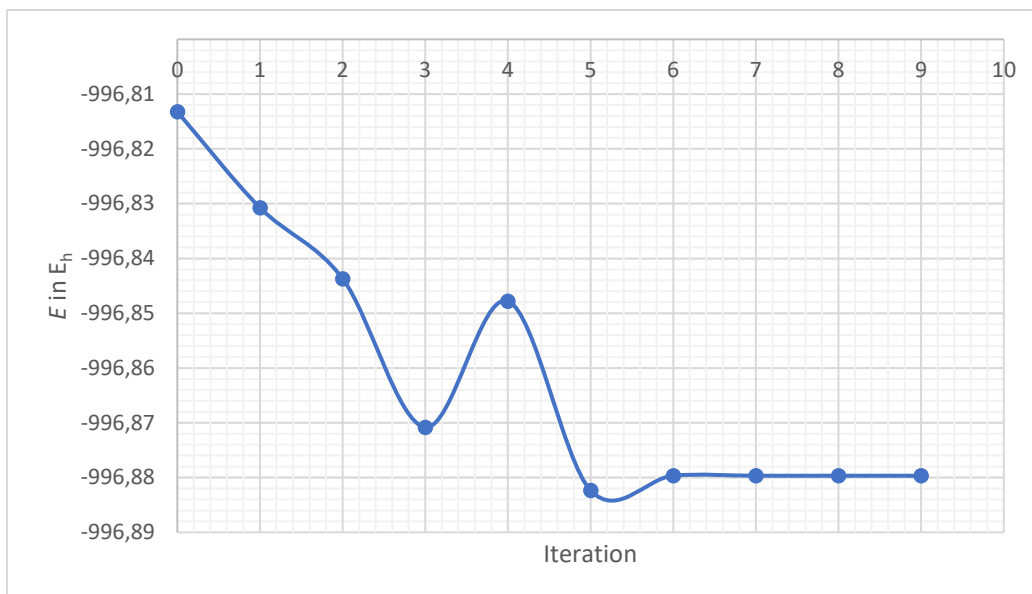


Abb. 6: Iterative Energien der Single-Point-Berechnung in Abhängigkeit der Iteration

Geometrieanpassung

In der Geometrieanpassung sollen die in der Single-Point-Rechnung fest definierten Bindungslängen, Tetraederwinkel und Torsionswinkel optimiert werden. Durch die Änderung dieser Parameter wird erwartet, dass die Energie weiter fällt. Weiter wird auch erwartet, dass sich die Struktur dahingehend verändert, dass sich die Bindungslängen den Literaturbindungslängen von 1,52 Å für die C-C-Bindungslänge, 1,77 Å für die C-Cl-Bindungslängen und 1,09 Å für die C-H-Bindungslängen annähern und der Torsionswinkel zwischen den Chloratomen vergrößert wird.^[3] Damit die Rechnung konvergiert und zum Abschluss kommt, muss nun neben der Energieveränderung ΔE auch der Gradient der Energieveränderung, der Root-Mean-Square-Gradient RMS_G , und die Schrittweite, die Root-Mean-Square-Schrittweite RMS_S , eine Schwelle unterschreiten. Die Energieveränderung ΔE darf maximal $5 \cdot 10^{-6} E_h$, die Schrittweite maximal $2 \cdot 10^{-3} \text{ Å}$ und der Gradient maximal $1 \cdot 10^{-4} \frac{E_h}{\text{Å}}$ betragen. Die Rechnung konvergiert nach 9 Optimierungsschritten, es ergibt sich eine neue, verbesserte Molekülenergie von -997,024150934110 E_h . Die Energieabsenkung durch die Geometrieanpassung beträgt somit ca. 0,144 E_h . Die Energien, Energieveränderungen, Schrittweiten und Gradienten der Geometrieanpassung sind in Tabelle 2 gelistet. Weiter ist der Verlauf der Energie in Abbildung 7 und der Verlauf des RMS-Gradienten in Abbildung 8 abgebildet. Durch die Geometrieanpassung wurden die Parameter Bindungslänge, Tetraederwinkel und Torsionswinkel angepasst. Die neue Molekülstruktur wird durch die Output-z-Matrix in

Abbildung 9 beschrieben. Die neue optimierte C-C-Bindungslänge beträgt 1,51 Å, die C-Cl-Bindungslängen betragen 1,79 Å und die C-H-Bindungslängen 1,08 Å. Diese neuen Bindungslängen sprechen mit der Literatur überein.^[3] Weiter wurden die Tetraederwinkel verändert, so wurden die Winkel zwischen den C-Cl-Bindungen und der C-C-Bindung auf 112,9° und die Winkel zwischen der C-C-Bindung und den C-H-Bindungen zu H6 und H7 auf 111,4° gestreckt. Die Winkel zwischen der C-C-Bindung und den C-H-Bindungen zu H5 und H8 wurden auf 109,0° gestaucht. Schließlich wurde noch der Torsionswinkel verändert, sodass zwischen den Chloratomen ein Torsionswinkel von 70,4° entsteht. Die entstehende Molekülstruktur entspricht somit dem was erwartet wurde.

Tab. 2: *Energien des cis-1,2-Dichlorethans für die Geometrieanpassung*

Geometrie- optimierungs- schritt	Energie	Energieveränderung zum vorherigen Wert	RMS-Schrittweite	RMS-Gradient
	E in E_h	ΔE in E_h	RMS_s in Å	RMS_G in $\frac{E_h}{\text{Å}}$
1	-996,879669969467		0,0566946710	0,0820835299
2	-996,973908544669	-0,0942385752	0,0526189110	0,0410668496
3	-997,013620882956	-0,0397123383	0,0341154807	0,0154013157
4	-997,022221640244	-0,0086007573	0,0263974573	0,0050663621
5	-997,023768685613	-0,0015470454	0,0214511626	0,0015228855
6	-997,024051219559	-0,0002825339	0,0162456711	0,0006697025
7	-997,024126530430	-0,0000753109	0,0097126501	0,0004187276
8	-997,024147327205	-0,0000207968	0,0033181302	0,0001977624
9	-997,024150934110	-0,0000036069	0,0009432324	0,0000706057

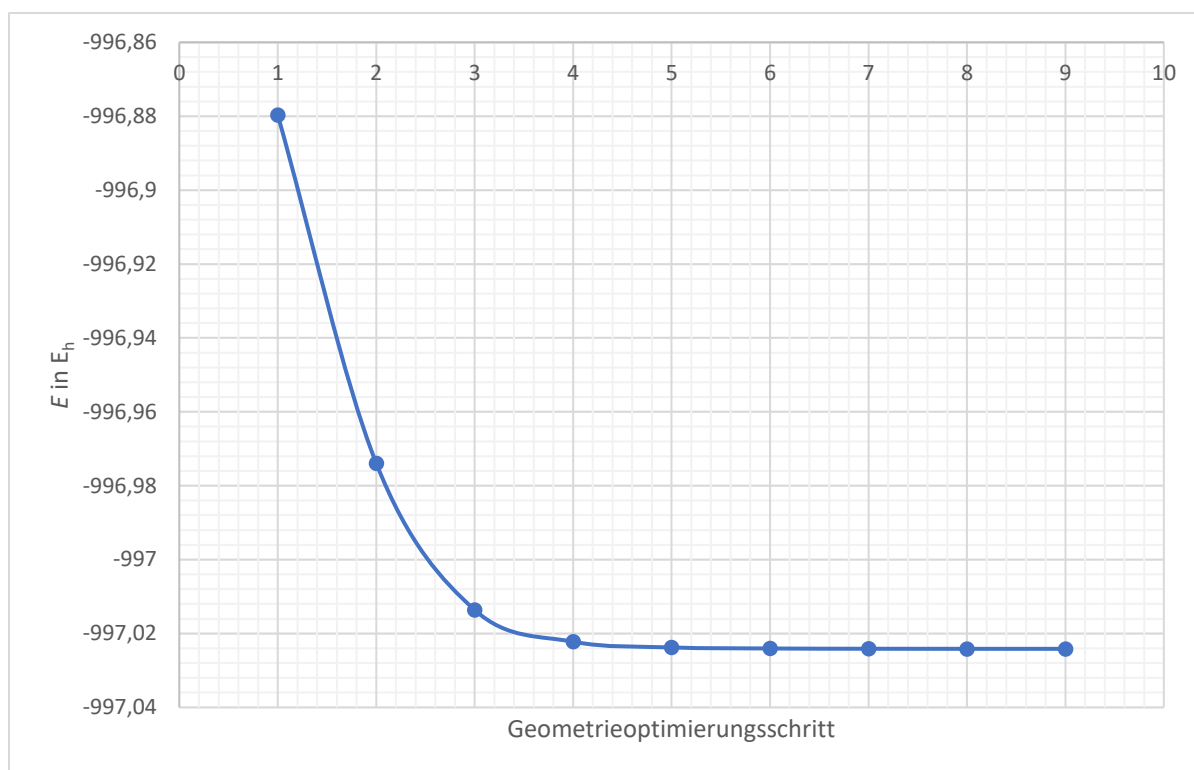


Abb. 7: *Energien der Geometrieoptimierung in Abhängigkeit vom Geometrieoptimierungsschritt*

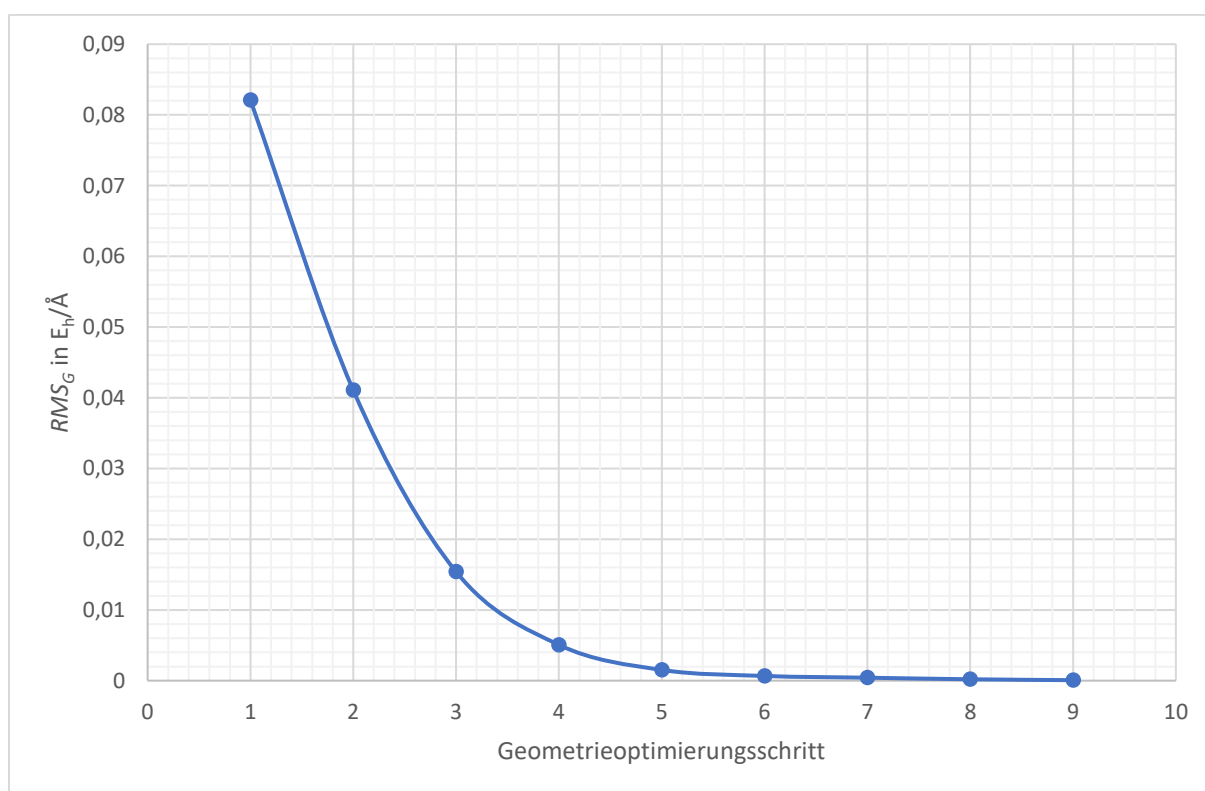


Abb. 8: *RMS-Gradient in Abhängigkeit vom Geometrieoptimierungsschritt*

C	0	0	0	0.000000000000	0.00000000	0.00000000
C	1	0	0	1.514549412007	0.00000000	0.00000000
Cl	2	1	0	1.785970558399	112.85167743	0.00000000
Cl	1	2	3	1.785970558090	112.85167732	70.39571084
H	2	1	3	1.080273004383	109.00221782	118.32645526
H	2	1	3	1.078015783055	111.40353662	239.11052017
H	1	2	3	1.078015783156	111.40353678	309.50623096
H	1	2	3	1.080273004378	109.00221782	188.72216601

Abb. 9: Output-z-Matrix nach der Geometrieoptimierung

Frequenzanalyse

Zum Abschluss des Experiments wurde für die in der Geometrieanpassung erhaltene Molekülstruktur eine Frequenzanalyse durchgeführt. Die erhaltenen Schwingungen sind mit der zugehörigen Wellenzahl $\tilde{\nu}$ in Tabelle 3 gelistet. Da alle Frequenzen reelle, positive Zahlenwerte aufweisen, kann davon ausgegangen werden, dass es sich bei der erhaltenen Struktur tatsächlich um ein Minimum handelt. Die erhaltenen Wellenzahlen entsprechen auch grob den erwarteten Werten. So treten die erwarteten C-Cl-Valenzschwingungen bei $711,55 \text{ cm}^{-1}$ und $741,96 \text{ cm}^{-1}$, die C-C-Valenzschwingung bei $1137,95 \text{ cm}^{-1}$, die C-H-Deformationsschwingungen bei $1284,57 \text{ cm}^{-1}$, $1359,82 \text{ cm}^{-1}$, $1465,91 \text{ cm}^{-1}$ und $1492,09 \text{ cm}^{-1}$ und die C-H-Valenzschwingungen bei $3276,25 \text{ cm}^{-1}$, $3287,39 \text{ cm}^{-1}$, $3345,23 \text{ cm}^{-1}$ und $3357,21 \text{ cm}^{-1}$ auf. Weiter kann mit den erhaltenen Frequenzen die Genauigkeit mit der das Minimum getroffen wurde bestätigt werden. Es treten sechs Frequenzen auf, dessen Wellenzahl $0,00 \text{ cm}^{-1}$ beträgt. Dies entspricht der Erwartung, dass für das Molekül sechs Freiheitsgrade auf die Molekülbewegung und die Rotation entfallen. Eine Möglichkeit das Ergebnis weiter zu verbessern, besteht darin, dass man die Schwellen, bei denen die Geometrieoptimierung konvergiert herabsetzt.

Tab. 3: Berechnete Schwingungen des *cis*-1,2-Dichlorethans

Schwingung	Wellenzahl	Interpretation der Schwingung
	$\tilde{\nu}$ in cm^{-1}	
1	0,00	
2	0,00	
3	0,00	
4	0,00	
5	0,00	

6	0,00	
7	121,67	
8	279,93	
9	442,08	
10	711,55	$\nu(\text{C-Cl})^{[4]}$
11	741,96	$\nu(\text{C-Cl})^{[4]}$
12	986,77	
13	1041,74	
14	1137,95	$\nu(\text{C-C})^{[5]}$
15	1284,57	$\delta(\text{C-H})^{[5]}$
16	1359,82	$\delta(\text{C-H})^{[5]}$
17	1465,91	$\delta(\text{C-H})^{[5]}$
18	1492,09	$\delta(\text{C-H})^{[5]}$
19	1621,12	
20	1627,36	
21	3276,25	$\nu(\text{C-H})^{[5]}$
22	3287,39	$\nu(\text{C-H})^{[5]}$
23	3345,23	$\nu(\text{C-H})^{[5]}$
24	3357,21	$\nu(\text{C-H})^{[5]}$

Zusammenfassung

Mit Hilfe der Computersoftware „Orca“ konnte eine Single-Point-Energieberechnung, eine Geometrieoptimierung und Frequenzanalyse für das cis-1,2-Dichlorethan durchgeführt werden. Es ergibt sich für die Single-Point-Berechnung eine Energie des Moleküls von -996,87966996 E_h und eine Energie von -997,024150934110 E_h nach der Geometrie Anpassung. Die durch die Anpassung der Geometrie erhaltene Energieabsenkung beträgt somit ca. 0,144 E_h. Durch die abschließende Frequenzanalyse konnte das theoretische Schwingungsspektrum bestimmt werden. Im Schwingungsspektrum sind dabei die erwarteten C-Cl-Valenzschwingungen bei 711,55 cm⁻¹ und 741,96 cm⁻¹, die C-C-Valenzschwingung bei 1137,95 cm⁻¹, die C-H-Deformationsschwingungen bei 1284,57 cm⁻¹, 1359,82 cm⁻¹, 1465,91 cm⁻¹ und 1492,09 cm⁻¹ und die C-H-Valenzschwingungen bei 3276,25 cm⁻¹, 3287,39 cm⁻¹, 3345,23 cm⁻¹ und 3357,21 cm⁻¹ identifizierbar.

Literaturverzeichnis

[1] F. Zeller, „Praktikum Physikalische Chemie WS 2021/22 Q: Quantenchemie: Vorhersage von Molekülstrukturen“, Universität Bremen, 2021

[2] ChemGaroo®, ChemgaPedia, „SCF-Verfahren“, Wiley Information Services GmbH, zu finden unter:
http://www.chemgapedia.de/vsengine/glossary/de/scf_00045verfahren.glos.html,
Zugegriffen: 10.01.2022, 15:20 Uhr

[3] Internetchemie.Info, „Bindungslängen“, zu finden unter:
<https://www.internetchemie.info/chemie-lexikon/daten/b/bindungslaengen.php>,
Zugegriffen: 13.01.2022, 17:32 Uhr

[4] TU Braunschweig, „Charakteristische Gruppen und ihre Schwingungen“, zu finden unter:
http://www.pci.tu-bs.de/aggericke/PC2/Kap_IV/Charakteristische_Schwingungsgruppen.htm,
Zugegriffen: 13.01.2022, 17:39 Uhr

[5] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, „*Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*“, S.48-67, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 2005