

Physikalisch-Chemisches Praktikum
Universität Bremen
Gruppe F und E

Erik, Hauschild 4529923

7. Februar 2022

Qu: Vorhersage von Molekülstrukturen
Betreuer: Felix Zeller

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	3
2	Durchführung	3
3	Theoretischer Hintergrund	5
4	Ergebnisse	7
5	Diskussion	11
6	Zusammenfassung	12
7	Literatur	12

1 Einleitung

In diesem Versuch soll eine single-point-Berechnung, eine Geometrieoptimierung sowie eine Frequenzanalyse an 1,2-Dichlorethan in Anti-Stellung durchgeführt und dessen energetisch günstigste Konformation ermittelt werden. Die Berechnungen soll mithilfe der ORCA-Software erfolgen.

2 Durchführung

Zuerst sollte eine "single-point-Rechnung" für unsere Molekülgeometrie durchgeführt werden. Im zweiten Teil soll statt nur der Energie auch die optimale Geometrie des Moleküls gefunden werden. Dafür müssen wiederholt die Energie sowie die Gradienten berechnet werden und die Geometrie nach jeder Rechnung angepasst werden, bis ein Minimum gefunden wurde. Zum Schluss wird noch anschließend die Frequenzanalyse durch die Berechnung der 2. Ableitungen der Energie nach den Positionen der Kerne durchgeführt.

Alle Berechnungen wurden über die ORCA-Software auf den Servern der Uni-Bremen durchgeführt. Für die Berechnung der Energieberechnung, Geometrieoptimierung und Frequenzanalyse wurde folgende z-Matrix für das 1,2-*anti*-Dichlorethan erstellt:

```
C1  0 0 0 0.00 0.000  0.0
C2  1 0 0 1.50 0.000  0.0
Cl3 1 2 0 1.77 109.5  0.0
Cl4 2 1 3 1.77 109.5 -180
H5  1 2 4 1.00 109.5 -60
H6  1 2 4 1.00 109.5  60
H7  2 1 3 1.00 109.5  60
H8  2 1 3 1.00 109.5 -60
```

Die z-Matrix ist spaltenweise aufgebaut. Die erste Spalte zeigt die Atomsorte und Nummerierung, Spalten 2-4 zeigen die Verknüpfung zu anderen Atomen an. Zum Beispiel ist hier Cl3 mit C1 und Cl4 mit C2 verknüpft. Spalte 5 gibt die Bindungslänge zwischen Atomen an. So beträgt die C-C Bindungslänge ca. 1.50 Å und die Cl-C Bindungslänge 1,77 Å. Spalte 6 beschreibt den Bindungswinkel der zwischen zwei Bindungen ausgehend von einem zentralen Atom aufgespannt wird. So wird z. B. der Winkel zwischen der Bindung Cl3-C1 und C1-C2 mit 109.5° definiert. Spalte 7 beschreibt den Torsionswinkel, also den Winkel, der z.B zwei Ebenen zwischen den Atomen wie 4-2-1 und 3-1-2 aufspannt. Hier ist der Torsionswinkel -180°.

In Abbildung 1 soll die Molekülstruktur von 1,2-Dichlorethan darstellen, mit der Nummerierung der für die z-Matrix benötigten Atom-Nummern. In der Abbildung 2 ist eine Animierte Molekülstruktur des 1,2-Dichlorethan zu sehen. Diese wurde mit dem ACD Labs 3D viewer erstellt.

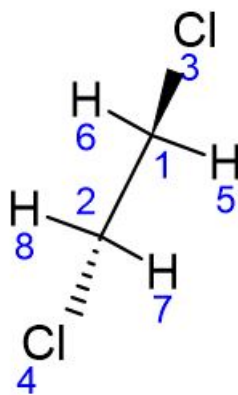


Abbildung 1: 1,2-*anti*-Dichlorethan

Abbildung 2: Animation von 1,2-*anti*-Dichlorethan (click to play)

3 Theoretischer Hintergrund

Der genaue Aufbau eines Moleküls ist maßgeblich bestimmt durch die energetisch günstige Anordnung aller Elemente eines Atoms, also Elektronen und Protonen. Der Nullpunkt der Energie ist dabei definiert durch die Konfiguration, in welcher die Elektronen und Atomkerne sich in Ruhe befinden sowie vollständig voneinander getrennt vorliegen. Dadurch sind die Coulomb-Wechselwirkungen zwischen Elektronen und den Atomkernen null. Kommen nun die Elektronen und Atomkerne immer näher beisammen, treten Coulomb-Wechselwirkungen auf, welche zu einer abnehmenden Energie führen. Coulomb-Wechselwirkungen, welche hingegen zwischen gleich geladenen Teilchen auftreten, führen zu Abstoßungen zwischen den Teilchen und erhöhen somit die Energie. Zur gleichen Zeit werden Elektronen auf ihrer Bahn beschleunigt und bewegt sich im anziehenden Feld der Kerne, wodurch ein abschirmender Effekt auftritt.

Somit bezeichnet man die Anordnung, bei welcher das Atom seine geringstmögliche Gesamtenergie hat als die Stabilste. Die Energie ist dann eine Funktion von $3N-6$, bzw. $3N-5$ Koordinaten, welche die relative Konfiguration der Atome im Molekül beschreibt und auch als Potenzialhyperfläche bezeichnet wird. Bei einer Änderung des Abstandes R zwischen den beiden Atomen A und B folgt im durch einen Schnitt der Potenzialhyperfläche die zweidimensionale Energiekurve. Ein Beispiel für eine solche Energiekurve zeigt Abb.3.

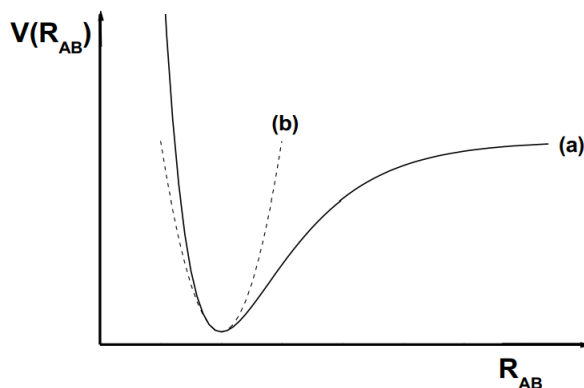


Abbildung 3: Beispielhafter Verlauf einer zweidimensionalen Energiekurve (a). (b) zeigt das harmonische Potential, welches näherungsweise auch die Energie im Bereich des Minimums beschreibt.

Um nun die Konfiguration eines Moleküls herauszufinden, in welcher die Atome die geringstmögliche Energie aufweisen, gibt es verschiedene Verfahren, wobei alle gemein haben, dass sie nach einem Energieminimum auf der Energiekurve suchen. In unserem Fall wurde das Hartree-Fock Verfahren angewandt. Um dieses aber besser zu verstehen, wollen wir uns erst noch der Born-

Oppenheimer-Näherung zuwenden. Da die quantenchemische Betrachtung der Energiefläche von der Schrödingergleichung ausgeht, sind Näherungen nötig. Da Elektronen aufgrund ihrer geringen Masse und hohen Bahngeschwindigkeit sehr anpassungsfähig sind, passen sie sich einer Veränderung der Atomkerne quasi instantan an. Deshalb kann die Schrödingergleichung so ausgelegt werden, dass sowohl die Wellenfunktion der Elektronen, als auch die Energie des Moleküls für feste Positionen der Kerne berechnet werden. Dies bezeichnet man als die Born-Oppenheimer-Näherung.

Wenden wir uns nun dem Hartree-Fock-Verfahren zu. Dieses Verfahren begründet sich auf der Idee, dass man anhand einer genährten, also nur ungefähr richtigen Wellenfunktion zwar nicht die exakte Energie des Moleküls ermitteln kann, aber eben den Erwartungswert. Für die quantenmechanische Rechnung mit dem Verfahren muss immer die gewünschte Orbitalbesetzung vorgegeben werden, damit die Ausdrücke für den richtigen Zustand des Moleküls verwendet werden. Das Hartree-Fock-Verfahren geht dabei nun von einem Ansatz aus, bei dem die Orbitale solange verändert werden, bis das Minimum für die Energie erreicht ist.

Wie aber läuft nun genau eine Hartree-Fock-Rechnung ab? Eine Lösung ist nicht in einem Schritt, sondern nur iterativ zu finden. Um die Fock-Matrixelemente auszurechnen, werden etwa nicht nur die Terme des Hamilton-Operator und der verwendeten Atomorbitale benötigt, man muss zusätzlich bereits Molekülorbitale kennen. Dieser Umstand drückt aus, dass sich jedes einzelne eine Elektron im effektiven elektrischen Feld der anderen Elektronen bewegt. Die iterative Rechnung "korrigiert" nun die Position der Elektronen, sodass die Energie verringert wird. Die zugrunde liegenden Coulomb-Wechselwirkungen werden allerdings aus der Ladungsverteilung vor der "Korrektur" ausgerechnet. Dadurch kann es vorkommen, dass die Elektronen in einer veränderten, nicht mehr optimalen Umgebung vorliegen und sich somit eine neue Runde der Rechnung anschließt, bis die optimale Verteilung für eine minimale Energie gefunden ist.

4 Ergebnisse

Zu Beginn wurde die z-Matrix für unser gegebenes Molekül anti 1,2-Dichlorethan erstellt, welche in der Durchführung aufgeführt ist. Für diese Geometrie wurde eine Energieberechnung ("single-point-Rechnung") durchgeführt. In der Tabelle 1 und Abbildung 4 wurde die Entwicklung der Energie während der Iterationen aufgetragen.

Tabelle 1: Energieberechnung ("single-point-Rechnung") für das 1,2-*anti*-Dichlorethan

Iter	Energy / E_h
0	-996,8972703866
1	-996,9345413202
2	-996,9574132600
3	-996,8295657989
4	-997,0289453253
5	-997,00209503
6	-997,00563601
7	-997,00563817

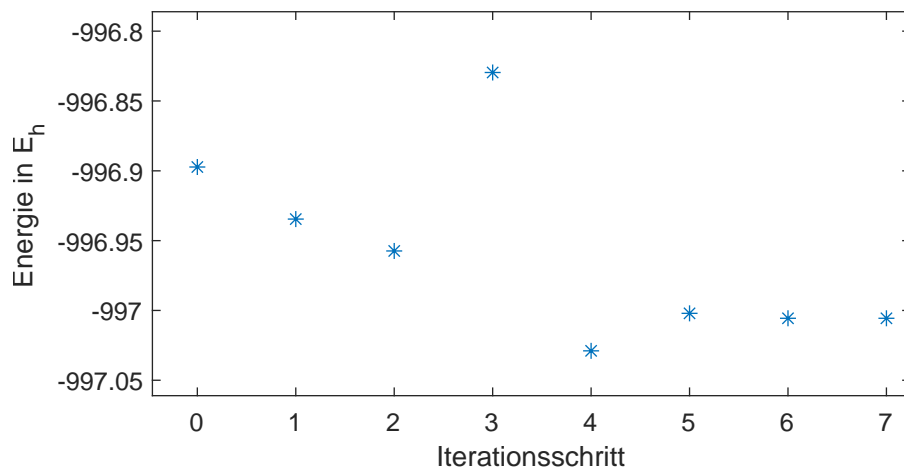


Abbildung 4: Energieberechnung ("single-point-Rechnung") für das 1,2-*anti*-Dichlorethan

Die Total Energy dieser Molekülgeometrie beträgt -997.00563856 E_h (Hartree-Energie). Im zweiten Versuchsteil wird nun eine Geometrieoptimierung für unsere Molekülgeometrie durchgeführt. In der Tabelle 2 und Abbildung 5 bzw. 6 wird das Ergebnis der Geometrieoptimierung aufgeführt, "goc" steht dabei für "geometry optimisation cycle".

Tabelle 2: Geometrieoptimierung für das 1,2-*anti*-Dichlorethan

goc	Total Energy / E_h	RMS gradient	RMS step
1	-997,00563858	0,0281318053	0,0530926385
2	-997,02681621	0,0024863827	0,0073244396
3	-997,02712493	0,0008649987	0,0055329219
4	-997,02719785	0,0004060447	0,0022558870
5	-997,02720930	0,0002067774	0,0010021803
6	-997,02721148	0,0000448468	0,0001790345

In Abbildung 5 wird die totale Energie der einzelnen goc's aufgetragen. Für jeden goc wurde eine "single-point-Rechnung" durchgeführt, die daraus resultierende totale Energie wird für die Auftragung verwendet.

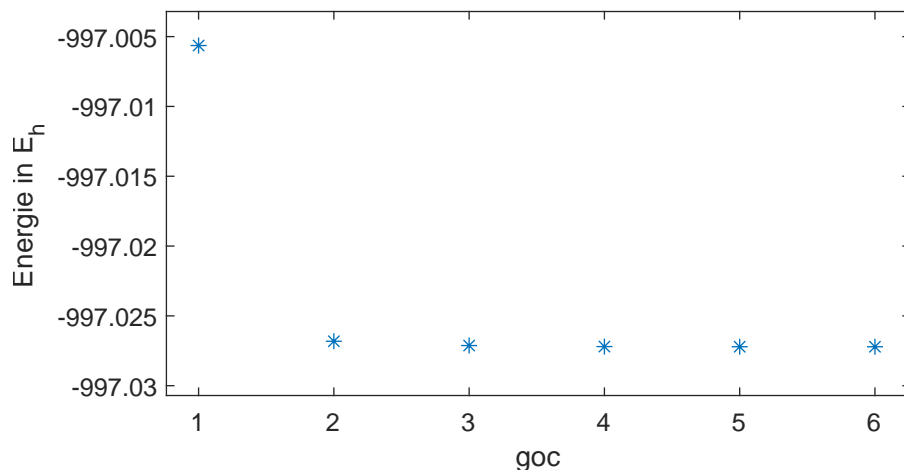


Abbildung 5: Geometrieoptimierung für das 1,2-*anti*-Dichlorethan für die totale Energie

In Abbildung 6 werden die ausgewählten Gradienten bei den einzelnen Suchschritten dargestellt. Dabei bezieht sich der Gradient auf die geometry convergence. Also die Änderung der Molekülgeometrie um das Energieminimum zu erreichen.

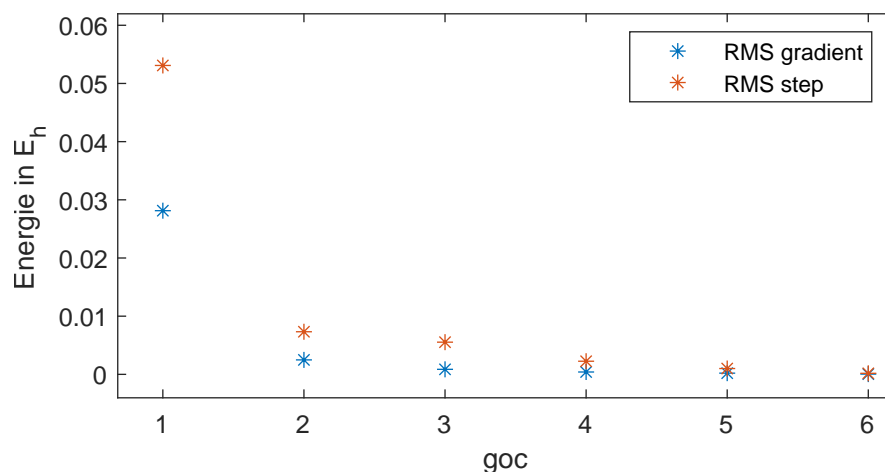


Abbildung 6: Geometrieoptimierung für das 1,2-*anti*-Dichlorethan für die ausgewählten Gradienten

Aus dem letzten goc lässt sich eine totale Energie von $-997.02721160 E_h$ bestimmen. Die finale Geometrie, die sich aus der letzten Geometriroptimierung ergibt, beträgt:

INTERNAL COORDINATES (ANGSTROEM)						
C	0	0	0	0,000000000000	0,00000000	0,00000000
C	1	0	0	1,515663140428	0,00000000	0,00000000
Cl	1	2	0	1,791927837699	109,38556716	0,00000000
Cl	2	1	3	1,791927837675	109,38556716	179,99999879
H	1	2	3	1,077603873458	111,45434904	118,57447614
H	1	2	3	1,077603873458	111,45434904	241,42552386
H	2	1	3	1,077603873454	111,45434904	61,42552386
H	2	1	3	1,077603873454	111,45434904	298,57447613

Um nun zu beurteilen, ob bei der gefundenen Geometrie sich tatsächlich um ein Minimum handelt, wird eine Frequenzanalyse durchgeführt. Es könnte sich bei der gefundenen Geometrie auch möglicherweise um ein Übergangszustand handeln, den es aber bei der Suche nach einer stabilen Molekülstruktur auszuschließen gilt. Treten hierbei nur positive Werte auf, wurde tatsächlich ein Minimum auf der Energiefläche gefunden. Die Tabelle 3 zeigt dabei das Ergebnis der Frequenzanalyse auf. Die Abbildung 7 soll dem berechneten IR-Spektrum des 1,2-*anti*-Dichlorethan Entsprechen und Abbildung 8 soll dabei ein Gemessenes IR-Spektrum vom 1,2-Dichlorethan.

Tabelle 3: Frequenzanalyse für das 1,2-*anti*-Dichlorethan und daraus resultierende IR-Spektrum

Nr.	freq /cm ⁻¹	Int /km mol ⁻¹
6	127,20	9,24
7	235,72	11,34
8	321,60	0,00
9	775,17	140,61
10	833,49	0,00
11	839,25	1,74
12	1116,33	0,00
13	1139,06	0,00
14	1268,37	1,18
15	1399,47	59,07
16	1423,50	0,00
17	1494,72	0,00
18	1638,34	7,92
19	1641,60	0,00
20	3300,73	0,00
21	3306,07	23,64
22	3359,83	0,00
23	3381,32	7,42

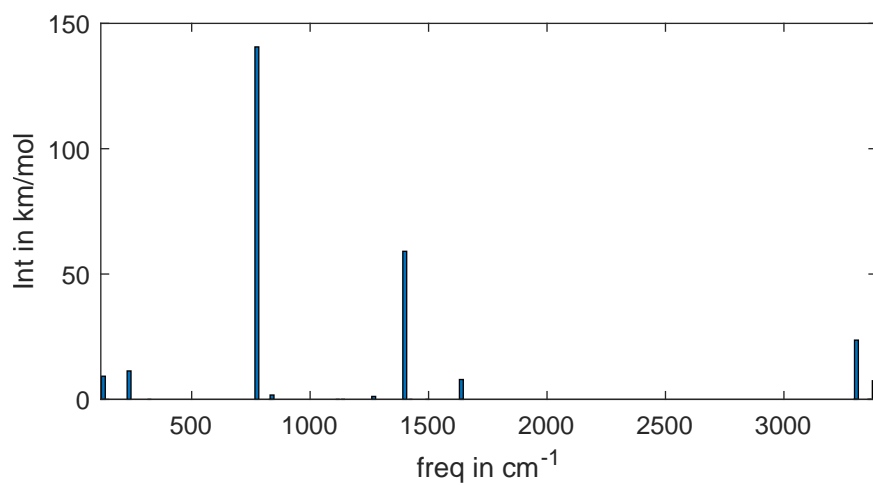


Abbildung 7: Berechnetes IR-Spektrum des 1,2-*anti*-Dichlorethan

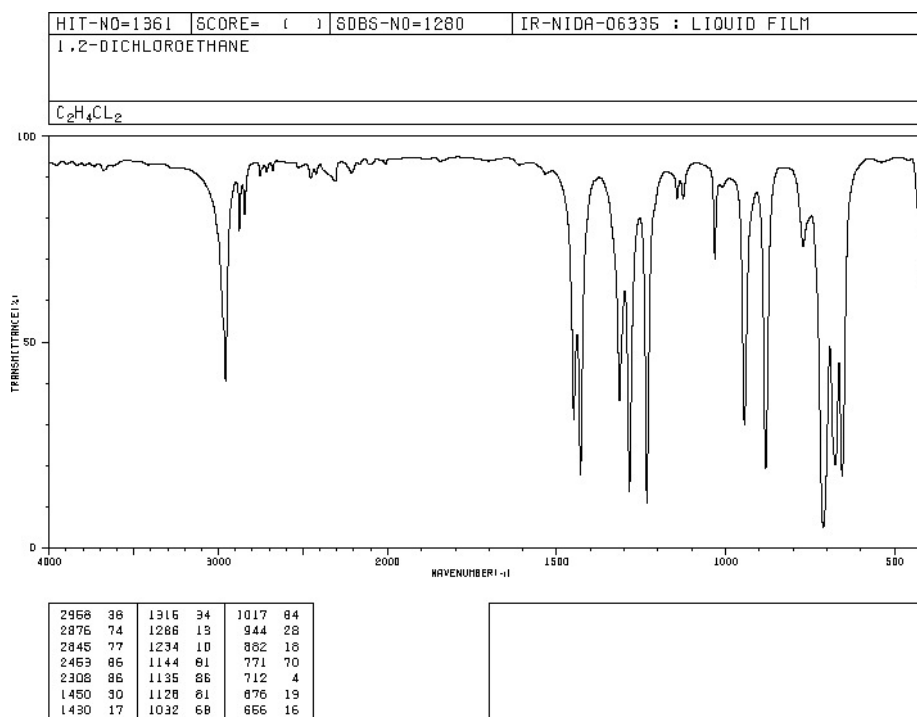


Abbildung 8: Gemessenes IR-Spektrum des 1,2-Dichlorethan [1]

5 Diskussion

Um die Konvergenz und damit das Ende der ersten "Single-Point-Rechnung" zu bestimmen, wird ΔE_h , also die Änderung der Energie betrachtet. Diese soll einem Energieminimum auf der Energiefläche anstreben. Ist ΔE_h hinreichend klein, so bedeutet das, dass man dem Energieminimum gut angenähert ist. Die Energien und MO-Koeffizienten ändern sich nicht mehr signifikant. Man sagt, dass die Rechnung bis zur Selbstkonsistenz durchgeführt wird. Bei uns beträgt die Änderung der Energie beim 7. Zyklus nur noch $2,16 \cdot 10^{-6} E_h$.

Bei der Geometrieoptimierung kommt ein Parameter für das Kriterium hinzu, um die Konvergenz der Rechnung zu beurteilen, und zwar die des Gradienten. Es wird für jede Geometrieoptimierung auch eine "Single-Point-Rechnung" durchgeführt, wo das Kriterium wie oben gilt. Um aber das Ende der Geometrieoptimierung zu finden, ist die Änderung des Gradienten nötig. Läuft die Änderung der Molekülgeometrie gegen null, so wurde die gesuchte Molekülgeometrie gefunden. In Abbildung 6 sieht man, dass der RMS-gradient und der RMS-step gegen null laufen. Wird dieser Gradient hinreichend klein, so wird die Rechnung beendet.

Die finale Molekülgeometrie unterscheidet sich nicht Signifikant von der von uns bestimmten Molekülgeometrie. Sie entspricht damit unseren Erwartungen. Auffällig ist, dass alle Bindungen länger sind als von uns angenommen. Auch sind alle Winkel etwas anders als die in unserer Molekülgeometrie.

Es wurden in der Frequenzanalyse nur positive Werte gefunden. Damit konnte tatsächlich ein Minimum auf der Energiefläche ermittelt werden und es handelt sich nicht um ein Übergangszustand. Die gefundene Geometrie aus der Geometrieoptimierung dürfte damit nach der Hartree-Fock-Rechnung die gesuchte Molekülgeometrie sein.

Bei dem Vergleich von dem berechneten IR-Spektrum und dem liquid-film-Spektrum der AIST:Spectral Database for Organic Compounds fallen einige Unterschiede auf, zum einen liegt der Peak, welcher experimentell bei einer Wellenlänge von ca. 3000 cm^{-1} bei uns bei ca. 3300 cm^{-1} . Einige Peaks stimmen relativ genau überein, z.B. bei den Wellenlängen 1400 cm^{-1} und 775 cm^{-1} . Einige Peaks fehlen auch komplett in unserem Spektrum, wie der bei 1017 cm^{-1} . Die liegt an der Tatsache, dass für die Berechnung des IR-Spektrums von ORCA einige Annahmen, bzw. Einschränkungen gemacht wurden, es handelt sich ja um eine Simulation, welche insbesondere nur das 1,2-*anti*Dichlorethan betrachtet, nicht etwa auch andere Konformere.

6 Zusammenfassung

Es lässt sich feststellen, dass die von uns bestimmte Molekülgeometrie, die der berechneten Molekülgeometrie sehr ähnlich ist. Die Struktur des 1,2-*anti*-Dichlorethan mit der energetisch günstigsten Anordnung aller Elektronen und Atomkerne ist mit folgender z-Matrix beschrieben:

INTERNAL COORDINATES (ANGSTROM)						
C	0	0	0	0,000000000000	0,00000000	0,00000000
C	1	0	0	1,515663140428	0,00000000	0,00000000
Cl	1	2	0	1,791927837699	109,38556716	0,00000000
Cl	2	1	3	1,791927837675	109,38556716	179,99999879
H	1	2	3	1,077603873458	111,45434904	118,57447614
H	1	2	3	1,077603873458	111,45434904	241,42552386
H	2	1	3	1,077603873454	111,45434904	61,42552386
H	2	1	3	1,077603873454	111,45434904	298,57447613

7 Literatur

[1] AIST:Spectral Database for Organic Compounds SDBS [Link]