

# Versuch Q: Simulation der Reaktion zwischen Chlorid und Bromomethan

Betreuer: Felix Zeller  
Fachbereich 2  
Uni Bremen  
zellerf@uni-bremen.de

27. September 2022

# 1 Theorie zum Versuch

Die Struktur eines Moleküls ist bestimmt durch die energetisch günstigste Anordnung aller Elektronen und Atomkerne, aus denen dieses Molekül aufgebaut ist. Der Nullpunkt der Energie ist dabei dadurch definiert, dass sich Elektronen und Atomkerne in Ruhe befinden und vollständig voneinander separiert sind, so dass die Coulomb-Wechselwirkung zwischen jedem Paar von Teilchen und damit auch für die gesamte Ansammlung von Elektronen und Atomkernen verschwindet. Kommen dann die Teilchen immer näher zusammen, treten anziehende Coulomb-Wechselwirkungen zwischen Elektronen und Atomkernen auf, die zu einer Abnahme der Energie führen und abstoßende Wechselwirkungen zwischen gleichartig geladenen Teilchen, die die Energie anheben. Gleichzeitig werden die Elektronen beschleunigt und bewegen sich im anziehenden Feld der Kerne. Im Mittel befindet sich dann ein Teil der Elektronenladung zwischen den Kernen und schirmt so deren gegenseitige Abstoßung ab.

Als Beispiel stelle man sich zwei Protonen vor, die in Summe bei endlichem Abstand aufgrund der Coulomb-Abstoßung eine positive Energie haben. Dadurch würde ein fiktives  $H_2^{2+}$  unmittelbar dissoziieren. Bereits ein einzelnes Elektron kann diese Struktur mit endlichem Abstand zwischen den beiden Kernen ( $H_2^+$ ) aber stabilisieren, da es anziehend auf beide Kerne wirkt und deren gegenseitige Abstoßung abschirmt.

Allgemein ausgedrückt bezeichnet man die Anordnung der Elektronen und Atomkerne, die zu der geringstmöglichen Gesamtenergie führt, als die stabilste Molekülstruktur oder das stabilste Isomer, das sich aus diesen Elementarteilchen realisieren läßt. Mit Hilfe der Quantenchemie lassen sich auf Basis der Schrödinger-Gleichung Vorhersagen zu stabilen Molekülstrukturen treffen. Dabei ist aber zu beachten, dass entsprechend der grundlegenden Postulate der Quantenmechanik der Ort eines einzelnen Teilchens nicht exakt zu bestimmen ist. Vielmehr berechnet man aus dem Quadrat der (normierten!) Wellenfunktion eines Teilchens dessen Aufenthaltswahrscheinlichkeit als Funktion des Orts (siehe ThC1, Kap. 3.3).

## Energieflächen, Geometrieoptimierung und Frequenzanalyse

Geht man in Einklang mit der üblichen chemischen Sichtweise nicht von vollständig getrennten Elektronen und Atomkernen aus, sondern von getrennten Atomen, lässt sich eine stabile Molekülstruktur anhand eines Minimums der Energie in Bezug auf die Anordnung der Atome beschreiben. Die Energie ist dann eine Funktion von  $3N-6$  ( $3N-5$ ) Koordinaten, die die relative Anordnung der Atome eines  $N$ -atomigen Moleküls beschreibt (Energiefläche, Potentialenergiefläche oder Potentialhyperfläche) (siehe ThC2, Kap.1.1). Da die Energiefläche  $3N-5$  ( $3N-6$  Koordinaten plus die Energie) Dimensionen besitzt kann sie nicht graphisch dargestellt werden. Daher stellt man die Energiefläche oft als zweidimensionale *Schnitte* entlang einer Molekülkoordinate dar, wobei die minimale Energie gegen *eine* ausgewählte Molekülkoordinate (z.B. die Änderung nur eines ausgewählten Abstands  $R$  zwischen zwei Atomen A und B) aufgetragen wird. (Abbildung 1a).

Dieses zweidimensionale Beispiel veranschaulicht die allgemeine Strategie zum Auffinden einer stabilen Molekülstruktur (**Geometrieoptimierung**), die eine Suche nach einem Energie-

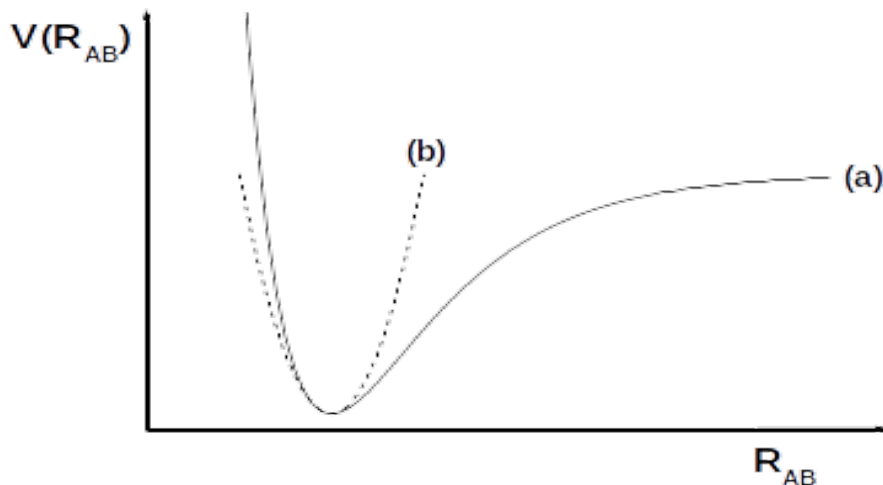


Abbildung 1: Energiekurve (a) und harmonisches Potential (b), das näherungsweise auch die Energiekurve im Bereich des Minimums beschreibt

minimum auf der Energiefläche entspricht. Anhand der Ableitung  $dE/dR$  lässt sich feststellen, ob  $R$  vergrößert oder verkleinert werden muss, um die Energie zu verringern und damit der stabilen Struktur näher zu kommen. Nach einer kleinen Änderung von  $R$  (Schrittweite) in Richtung abnehmender Energie wird erneut  $dE/dR$  betrachtet und die Prozedur so lange wiederholt, bis sich die Ableitung mit einer vorher eingestellten Genauigkeit 0 angenähert hat. Dabei muss die Schrittweite hinreichend klein gewählt sein, damit man nicht über das Minimum hinausschießt, aber groß genug, um in einer akzeptablen Zahl von Rechenschritten das Ziel zu erreichen.

Im allgemeinen Fall eines  $N$ -atomigen Moleküls müssen jeweils die Ableitungen (Gradienten) bezüglich jeder der  $3N$  kartesischen Ortskoordinaten der Atome berechnet und die Atome entsprechend verschoben werden. Dabei sind im Grunde 6 (5) dieser Koordinaten überzählig, da sie nur die Lage und Drehung des gesamten Moleküls im Raum definieren. Da die Rechnung aber viel einfacher in kartesischen Koordinaten durchzuführen ist, nimmt man dies in Kauf. Quantenchemische Programme sortieren die überzähligen Koordinaten dann nachträglich aus, indem sie den Schwerpunkt und die 3 (2) Hauptträgheitsachsen des Moleküls im Raum festhalten.

Wenn ein Punkt auf der Energiefläche erreicht wurde, an dem alle Gradienten hinreichend nahe an 0 liegen (**stationärer Punkt**), muss beurteilt werden, ob tatsächlich ein Minimum vorliegt. Dies ist im zweidimensionalen Fall unmittelbar einsichtig. Im mehrdimensionalen Fall gilt das aber nicht notwendigerweise bezüglich aller Koordinaten, sondern es ist auch möglich, dass für bestimmte Koordinaten ein Maximum vorliegt. Dies entspräche dann möglicherweise einem Übergangszustand, den es aber bei der Suche nach einer stabilen Molekülstruktur auszuschließen gilt. Daher überprüft man anhand der Berechnung der 2. Ableitungen in Bezug auf alle Koordinaten, die die Krümmung der Fläche charakterisieren, ob eine Minimum oder ein Maximum vorliegt. Treten hierbei nur positive Werte auf, wurde tatsächlich ein Minimum auf der Energiefläche gefunden. Ein Schnitt der Hyperpotenitalfläche kann auf ähnliche Weise

berechnet werden. Hierzu wird eine Molekülkoordinate konstant gehalten und alle anderen Koordinaten werden optimiert. Nun wird die konstante Koordinate etwas verändert und die Molekülstruktur wieder optimiert. Führt man dies für genügend Werte der konstanten Koordinate durch, kann die Energiekurve in einem bestimmten Bereich durch Interpolation der berechneten Punkte dargestellt werden.

Berechnet man die zweite Ableitung nach allen Molekülkoordinaten, kann man die Eigenschwingungen (das IR-Spektrum) eines Moleküls berechnen. Dies wird als Frequenzanalyse bezeichnet. Mithilfe der Frequenzanalyse kann man auch testen, ob eine Geometrieoptimierung tatsächlich zu einem Minimum geführt hat. Dies ist ebenfalls anhand des zweidimensionalen Beispiels einsichtig. In der Nähe des Minimums hat die Energiekurve die Form eines harmonischen Potentials (Abbildung 1b). Ein solches parabelförmiges Verhalten resultiert daraus, dass nahe dem Minimum das Hooke'sche Gesetz gilt, wonach eine Auslenkung  $dR$  zu einer proportionalen Rückstellkraft  $F = -k \cdot dR$  führt, wobei  $k$  die Kraftkonstante ist (siehe ThC1, Kapitel 2.1.2 und 4.2; AnC2). Die Kraft resultiert aus einer Änderung der potentiellen Energie  $V$  nach  $F = -\frac{dV}{dR}$ , die hier mit der oben definierten Gesamtenergie des Moleküls  $E$  gleichzusetzen ist.<sup>1</sup> Aus  $\frac{dV}{dR} = k \cdot dR$  ergibt sich auch  $\frac{d^2V}{dR^2} = k$ . Aufgrund des Zusammenhangs  $\nu = \sqrt{k/\mu}$  ist somit klar, dass die gesuchte Krümmung an einem stationären Punkt auch unmittelbar zu den Schwingungsfrequenzen des Moleküls führt, was die Bezeichnung Frequenzanalyse verständlich macht.

Im allgemeinen Fall eines  $N$ -atomigen Moleküls sind an einem Minimum alle 2. Ableitungen und damit die Kraftkonstanten positiv, sodass nur reelle Frequenzen resultieren. Entspricht der gefundene stationäre Punkt dagegen einem Übergangszustand, so ist die 2. Ableitung bezüglich einer bestimmten Koordinate negativ, was zu einem imaginären Wert für die Frequenz führt, was von quantenchemischen Programmen unkorrekterweise oft auch einfach durch ein negatives Vorzeichen gekennzeichnet wird.<sup>2</sup>

Mithilfe der Frequenzanalyse ist es auch möglich gezielt nach Übergangszuständen zu suchen. Hierbei wird zunächst eine Frequenzanalyse durchgeführt, um eine imaginäre Eigenschwingung zu identifizieren. Nun wird der Schnitt der Hyperpotentialfläche entlang der zur imaginären Eigenschwingung gehörenden Molekülkoordinate nach einem Maximum abgesucht und jeweils alle anderen Koordinaten optimiert.

---

<sup>1</sup>Zur Aufklärung dieser Sprachverwirrung siehe ThC2, Abschnitt 1.1

<sup>2</sup>Die Rechnung ist hier allerdings etwas komplizierter, da bei mehr als einer Koordinate auch gemischte Ableitungen  $d^2E/dR_i dR_j$  auftreten. Es gibt also nicht von vornherein für jede einzelne Koordinate eine bestimmte Kraftkonstante, sondern erst, wenn man durch Lösen eines Eigenwertproblems auf Basis aller 2. Ableitungen eine passende Linearkombination der kartesischen Koordinaten gefunden hat. Dieses Verfahren bezeichnet man als Normalkoordinatenanalyse (siehe AnC2) und liefert die Normalkoordinaten  $Q$ , die die möglichen unabhängigen Schwingungsbewegungen eines Moleküls beschreiben. Verwendet man die Koordinaten  $Q$  zur Beschreibung des Moleküls, so verschwinden alle gemischten 2. Ableitungen, so dass  $d^2E/dQ_i^2$  wieder die Kraftkonstante der Schwingung Nr.  $i$  und damit die Schwingungsfrequenz ergibt. Die Frequenzanalyse quantenchemischer Programme führt genau diese Rechnung aus.

## Born-Oppenheimer Näherung

Die quantenchemische Berechnung der Energieflächen geht von der Schrödinger-Gleichung aus. Dabei ist eine Reihe von Näherungen erforderlich. Da die Elektronen sehr viel leichter sind als die Kerne ( $m_p \approx 2000m_e$ ) und sich deshalb viel schneller bewegen, passen sie sich einer veränderten Anordnung der Kerne instantan an. Daher kann man bei der Lösung der Schrödinger-Gleichung so vorgehen, dass die Wellenfunktionen der Elektronen und die Energie des Moleküls, jeweils für feste Positionen der Kerne berechnet werden (Born-Oppenheimer-Näherung, siehe ThC2, Kap.1.1). Somit berechnet man in einer quantenchemischen Rechnung immer *einzelne Punkte* auf der Hyperpotentialfläche.

### 1.1 Orbitalnäherung, Variationsrechnung und Hartree-Fock Verfahren

In einem Molekül verteilen sich die Elektronen so um eine vorgegebene Anordnung der Kerne, dass eine minimale Gesamtenergie resultiert. Um die Wellenfunktion der Elektronen berechnen zu können, sind weitere allgemeine Näherungen nötig. Alle nachfolgend zusammengefassten Zusammenhänge beruhen auf der *Orbitalnäherung*, nach der die Wellenfunktion eines Moleküls als Produkt von Wellenfunktionen (Orbitalen) für jedes einzelne Elektron beschrieben werden kann, die jeweils von der Position  $\mathbf{r}_i$  des betrachteten Elektrons abhängen (siehe ThC1, Kapitel 5.1):

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = \phi(\mathbf{r}_1)\phi(\mathbf{r}_2) \dots \phi(\mathbf{r}_N) \quad (1)$$

Um die Bedingung zu erfüllen, dass die Wellenfunktion bei Vertauschung zweier Elektronen ihr Vorzeichen wechseln muss, wird dieses Produkt üblicherweise durch eine Slater-Determinante ersetzt, die alle möglichen Verteilungen der Elektronen in den Orbitalen berücksichtigt (siehe ThC1, Kapitel 5.5):

$$\Psi(1, 2, \dots, N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(1)\sigma_1(1) & \phi_2(1)\sigma_2(1) & \dots & \phi_N(1)\sigma_N(1) \\ \phi_1(2)\sigma_1(2) & \phi_2(2)\sigma_2(2) & \dots & \phi_N(2)\sigma_N(2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_1(N)\sigma_1(N) & \phi_2(N)\sigma_2(N) & \dots & \phi_N(N)\sigma_N(N) \end{vmatrix} \quad (2)$$

Hier bezeichnet  $\phi_i(1)$  das Orbital  $i$  besetzt von elektron 1 und  $\sigma_i(1)$  den zugehörigen spin ( $\alpha$  oder  $\beta$ ). Auf Basis dieser Näherung kann anhand des Hamilton-Operators für das betrachtete Molekül der Energie-Erwartungswert (siehe ThC1, Kapitel 5.3) berechnet werden:

$$\langle E \rangle = \frac{\int \Psi^* \hat{H} \Psi dV}{\int \Psi^* \Psi dV} \quad (3)$$

Dies beruht auf den quantenmechanischen Postulaten (siehe ThC1, Kapitel 3.3). Diese sagen aus, dass man zwar anhand einer genäherten und daher allenfalls ungefähr richtigen Wellenfunktion zwar nicht den Eigenwert des Hamilton-Operators  $\hat{H}$  (d.h. die exakte Energie des Moleküls) berechnen kann, wohl aber den Erwartungswert der Energie. Nun ist aber zu beurteilen, ob die gewählte Näherung gut ist. Dabei hilft das Variationstheorem (siehe ThC1, Kapitel 5.3). Dieses besagt, dass für eine genäherte Wellenfunktion der Erwartungswert

der Energie  $E$  stets größer oder gleich der wirklichen Energie  $E_0$  ist, die dem Eigenwert des Hamilton-Operators entspricht:

$$E = \frac{\int \Psi^* \hat{H} \Psi dV}{\int \Psi^* \Psi dV} \geq E_0 \quad (4)$$

Wenn also die Orbitale, aus denen die genäherte Gesamtwellenfunktion konstruiert ist, verändert werden und diese Veränderung zu einem niedrigeren Erwartungswert der Energie führt, kann man davon ausgehen, dass man eine bessere Näherung an die gesuchte exakte Wellenfunktion gefunden hat. Diese Idee macht sich auch das Hartree-Fock-Verfahren (siehe ThC2, Kapitel 9) zunutze, das als einfachstes Rechenverfahren der Quantenchemie in diesem Praktikumsversuch verwendet werden soll.

Im Fall eines Moleküls mit abgeschlossenen Schalen (d.h. alle Orbitale sind entweder mit zwei Elektronen besetzt oder leer) liefert der Energie-Erwartungswert folgenden Ausdruck, wobei  $n$  die besetzten Orbitale durchzählt:

$$\langle E \rangle = \sum_{i=1}^n \epsilon_i + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n (J_{ij} - K_{ij}) \quad (5)$$

Dabei ist  $\epsilon_i$  die Einteilchenenergie (Orbitalenergie) eines Elektrons in Molekülorbital (MO) Nummer  $i$ ,  $J_{ij}$  ist das sogenannte Coulomb-Integral, das die Wechselwirkung eines Elektrons in MO  $i$  mit einem Elektron in MO  $j$  beschreibt, und  $K_{ij}$  ist das Austausch-Integral, das einen nur quantenmechanisch zu verstehenden Beitrag zur Energie beinhaltet, der aus der Ununterscheidbarkeit der Elektronen resultiert. Für andere Gesamtspins resultieren ähnliche Ausdrücke für die Energie, aber es treten jeweils etwas andere Terme in diesen Summen auf. Für eine quantenchemische Rechnung nach dem Hartree-Fock-Verfahren, deren Grundlage nachfolgend kurz zusammengefasst ist, muss daher immer die gewünschte Multiplizität (und damit der Gesamtspin) vorgegeben werden, damit das Programm die Ausdrücke für den richtigen Zustand des Moleküls verwendet.

Das Hartree-Fock-Verfahren geht nun von einem Variationsansatz (siehe ThC1, Kapitel 5.3) aus, bei dem die Orbitale solange verändert werden, bis ein Minimum des Energie-Erwartungswerts gefunden wird:

$$\frac{\partial \langle E \rangle}{\partial \phi_1} = \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial \phi_2} = \dots = \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial \phi_N} \quad (6)$$

Daraus resultiert ein Satz voneinander abhängiger Eigenwertgleichungen, bei denen der Hamilton-Operator durch den sogenannten Fock-Operator  $\hat{F}$  ersetzt ist (siehe ThC2, Kapitel 9). Um zu konkretisieren, in welcher Weise die Molekülorbitale variiert werden, verwendet man zuletzt die LCAO-Näherung (linear combination of atomic orbitals), bei der die MOs durch Linearkombinationen aus den Einteilchen-Wellenfunktionen (= Orbitalen) der beteiligten Atome konstruiert werden:

$$\phi_i = \sum_{\mu=1}^m c_{i\mu} \psi_{\mu} \quad (7)$$

Darin sind  $\psi_{\mu}$  die Atomorbitale,  $c_{i\mu}$  die MO-Koeffizienten,  $\mu$  nummeriert die verwendeten Atomorbitale und  $i$  nummeriert die MOs.

Damit resultiert letztlich bei Verwendung von  $m$  Atomorbitalen ein Eigenwertproblem, das hier exemplarisch für ein einzelnes MO aufgeschrieben ist, welches durch die MO-Koeffizienten  $c_1$  bis  $c_m$  beschrieben wird:

$$\begin{pmatrix} F_{11} - \langle E \rangle S_{11} & F_{12} - \langle E \rangle S_{12} & \dots & F_{1m} - \langle E \rangle S_{1m} \\ F_{21} - \langle E \rangle S_{21} & F_{22} - \langle E \rangle S_{22} & \dots & F_{2m} - \langle E \rangle S_{2m} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ F_{m1} - \langle E \rangle S_{m1} & F_{m2} - \langle E \rangle S_{m2} & \dots & F_{mm} - \langle E \rangle S_{mm} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \vdots \\ c_m \end{pmatrix} = 0 \quad (8)$$

$S_{\mu\nu}$  sind die Überlappungsintegrale zwischen jeweils zwei der verwendeten Atomorbitale,  $F_{\mu\nu}$  die Fock-Matrixelemente:

$$F_{\mu\nu} = \int \psi_\mu^*(1) \hat{H}_1 \psi_\nu(1) dV_1 + \sum_{\rho=1}^m \sum_{\sigma=1}^m P_{\rho\sigma} \left( \int \int \psi_\nu^*(1) \psi_\rho^*(2) \frac{1}{r_{12}} \psi_\nu(1) \psi_\sigma(2) dV_1 dV_2 - \int \int \psi_\mu^* \psi_\rho^* \frac{1}{r_{12}} \psi_\sigma(1) \psi_\nu(2) dV_1 dV_2 \right) \quad (9)$$

Hierin sind  $P_{\rho\sigma}$  die Elemente der sogenannten Dichte-Matrix, die aus den MO-Koeffizienten berechnet wird.  $n$  ist hier wieder die Zahl der besetzten MOs. Der erste Term beinhaltet den Einteilchen-Hamilton-Operator  $\hat{H}_1$ , der die Operatoren der kinetischen Energie und Kernanziehung für ein einzelnes Elektron enthält. Man bezeichnet ihn in der quantenchemischen Rechnung auch als Einelektronen-Integral, von dem es entsprechend der Zahl der in der Rechnung verwendeten AOs  $m^2$  Varianten gibt. Der zweite und dritte Term beinhaltet Integrale, die Wechselwirkungen (sowohl Coulomb als auch Austausch) zwischen jeweils zwei Elektronen beschreiben. Von diesen sogenannten Zweielektronen-Integralen gibt es entsprechend der vier in ihnen auftretenden AOs bis zu  $m^4$  Varianten, die alle berechnet werden müssen, um das Eigenwertproblem aufzustellen. Quantenchemische Programme führen diese Berechnung automatisch aus, wenn die zu verwendenden AOs ausgewählt wurden.

## 1.2 Der Ablauf einer Hartree-Fock Rechnung

Anhand des hier exemplarisch gezeigten Eigenwertproblems ist klar, dass eine Lösung nicht in einem Schritt, sondern nur iterativ zu finden ist. Bereits um die Fock-Matrixelemente auszurechnen, werden nämlich nicht nur Terme des ursprünglichen Hamilton-Operators und die verwendeten AOs benötigt, sondern man muss zur Berechnung der Dichtematrix auch bereits MOs kennen. Dies drückt aus, dass jedes einzelne Elektron sich unter dem Einfluss (oder, wie man sagt, in dem effektiven elektrischen Feld) aller anderen Elektronen bewegt. Ändert man die Wellenfunktion eines einzelnen Elektrons, so verändert sich auch das effektive Feld und die anderen Elektronen müssen sich anpassen. Bildlich gesprochen „rückt“ die iterative Rechnung also sozusagen die Elektronen zurecht, um die Energie zu verringern. Dabei werden die zugrunde liegenden Coulomb-Wechselwirkungen allerdings aus der Ladungsverteilung vor dem „Zurechtrücken“ berechnet, so dass die Elektronen in der am Ende veränderten Umgebung nun nicht mehr notwendigerweise optimal „sitzen“ und sich eine weitere Runde der Rechnung anschließen muss.

Praktisch geht man zur Berechnung der Energie eines Moleküls für eine feste Anordnung der Kerne im Rahmen einer Hartree-Fock-Rechnung folgendermaßen vor (siehe ThC2, Kapitel 9):

1. AOs auswählen. Dieser Satz von AOs ist der sogenannte Basissatz der Rechnung. Je mehr AOs verwendet werden, desto näher liegt die berechnete Energie am tatsächlichen Wert. Würde man einen unendlich großen Basissatz verwenden, erhielte man die minimal mögliche Energie (Hartree-Fock-Limit), die aber aufgrund der Näherungen, auf denen das Verfahren beruht immer noch über der wirklichen Energie liegen wird. Anzumerken ist, dass zur Vereinfachung der Rechnung hier keine Atomorbitale verwendet werden, wie sie z.B. vom Wasserstoff bekannt sind, sondern einfachere Funktionen, die diese ungefähr annähern. Die aus diesen „künstlichen AOs“ gebildeten Basissätze tragen kryptische Namen wie zum Beispiel STO-3G oder 6-311+G(d,p) (siehe Engel-Reid und andere Lehrbücher der Quantenchemie).
2. Alle auftretenden Einelektronen- und Zweielektronen-Integrale berechnen. Je mehr AOs verwendet werden, umso mehr solcher Integrale gibt es. Das Programm speichert diese Orbitale und verwendet sie in den nachfolgenden Rechenschritten immer wieder.
3. Startorbitale erzeugen. Dies kann z.B. durch eine Hückel-Rechnung erfolgen. Sie liefert die MO-Koeffizienten und damit eine erste Dichtematrix.
4. Fock-Matrixelemente aus den Integralen und den vorhandenen Orbitalen (MO-Koeffizienten) berechnen.
5. Eigenwertproblem lösen. Dies liefert neue Orbitalenergien und neue MO-Koeffizienten.
6. Die Schritte 4 und 5 werden so lange wiederholt, bis sich die Energien und MO-Koeffizienten nicht mehr ändern. Man sagt, dass die Rechnung bis zur Selbstkonsistenz durchgeführt wird.

Soll nun statt nur der Energie auch die optimale Geometrie des Moleküls gefunden werden, müssen wiederholt die Energie sowie die Gradienten berechnet werden und die Geometrie nach jeder Rechnung angepasst werden, bis ein Minimum gefunden wurde. Die anschließende Frequenzanalyse erfordert dann zusätzlich die Berechnung der 2. Ableitungen der Energie nach den Positionen der Kerne.

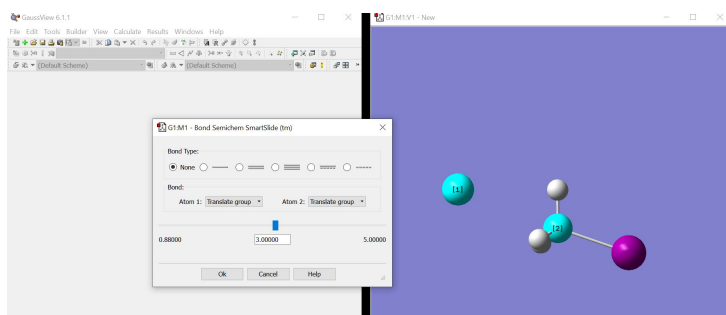


## 2 Durchführung

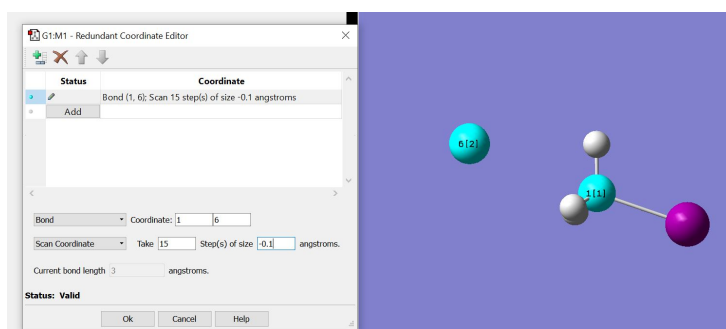
Alle Berechnungen in diesem Versuch werden mithilfe des Quantenchemieprogramms GAUSSIAN 16 durchgeführt. Zur Bedienung von GAUSSIAN 16 wird das Programm GAUSSVIEW verwendet. Melden Sie sich zu Beginn des Versuchs an dem Rechner im Account CHEMISTRY mit dem Passwort 1234 an und starten Sie GAUSSVIEW. Erstellen Sie einen Ordner unter Dokumente mit dem Namen Ihrer Praktikumsgruppe. Speichern sie hier alle „input-“ und „outputfiles“. Zeichnen Sie zunächst ein Bromomethan-Molekül und fügen Sie ein Chloridion hinzu. Achten sie hierbei darauf, dass sich Chlorid und Brom in etwa gegenüber liegen.

### Berechnung der Hyperpotentialfläche entlang einer Reaktionskoordinate

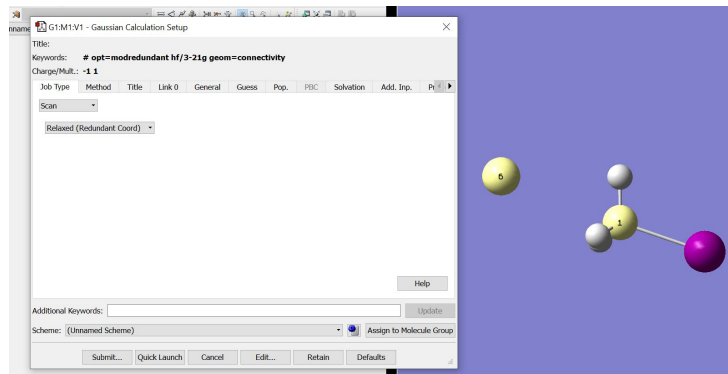
Zunächst müssen Sie eine Reaktionskoordinate festlegen. Typischerweise ist dies eine Bindung/Atomabstand oder ein Bindungswinkel. Definieren Sie hierzu zunächst den maximalen Abstand/Bindungswinkel.



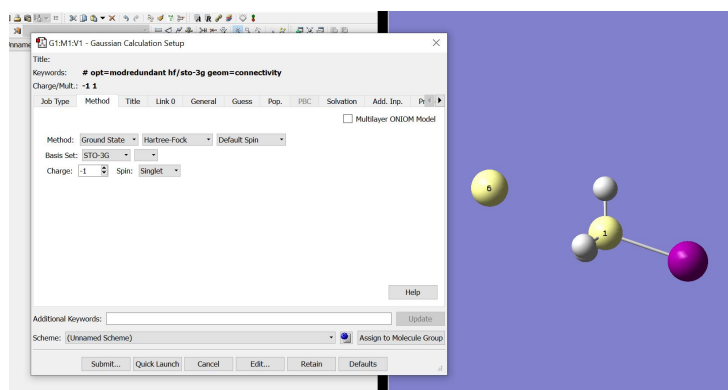
Legen Sie nun die bestimmte Koordinate als „Scankoordinate“ fest. Öffnen Sie hierzu Tools/Redundant Coordinates und fügen Sie eine neue Koordinate hinzu. Koordinate bezeichnet hierbei alle an Ihrer Koordinate beteiligten Atome (zwei für eine Bindung und drei für einen Winkel). Den index eines Atoms finden sie heraus, indem sie es in der Molekülstruktur auswählen. Steps bestimmt wie viele beschränkte Optimierungen durchgeführt werden und die stepsize die Änderung der Koordinate für jeden Schritt. Schließen sie anschließend das Fenster durch einen Klick auf „OK“.



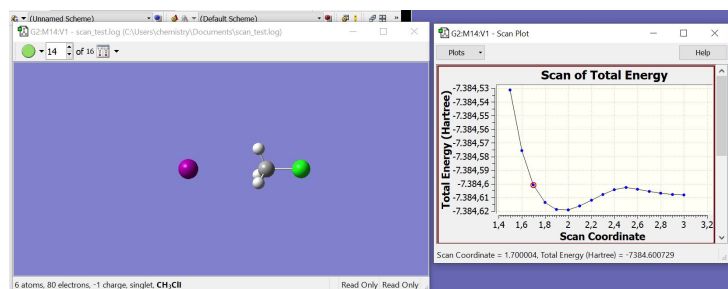
Nun können Sie die Rechnung starten. Rechtsklicken Sie dazu in das Molekülfenster und wählen Sie *Calculate/Gaussian Calculation Setup* aus. Als Rechnungsoption wählen Sie „Scan“ aus.



Vergewissern Sie sich, dass Sie die Ladung und Multiplizität Ihres Systems richtig eingestellt und die korrekte Methode mit dem richtigen Basissatz ausgewählt haben.



Führen Sie die Rechnung nun durch indem sie auf „submit “klicken. Speichern sie das Inputfile in dem Ordner ihrer Gruppe. Wurde die Rechnung ohne Fehlermeldung beendet, Speichern sie die Outputfiles in ihrem Gruppenordner und öffnen dann .log Datei. Es öffnet sich nun ein neues Fenster mit den Ergebnissen Ihrer Rechnung. Hier können sie die Molekülstruktur für jeden Schritt anschauen. Rechtsklicken Sie nun in das Outputfenster und öffnen Sie „Results/Scan “, um eine Zusammenfassung Ihres Reaktionskoordinatenscans zu erhalten. Speichern Sie die Ergebnisse als Textdatei ab in dem sie in das „Pots “Feld klicken und „save as text “auswählen.



## Durchführen einer Geometrieoptimierung

Suchen Sie in Ihrer zuvor durchgeführten *Scanrechnung* nach einer Atomanordnung, die näherungsweise einem Minimum auf der Potentialfläche entspricht. Markieren Sie alle Atome und kopieren Sie diese in ein neues Rechnungsfenster. Ein neues Rechnungsfenster können Sie im Menüpunkt *File/New Molecule group* öffnen, zum kopieren können sie die Befehle „Strg+C“ und „Strg+V“ nutzen. Rechtsklicken Sie in das neue Fenster und wählen Sie *Calculate/Gaussian Calculation Setup*. Wählen Sie als *jobtype* *Opt+Freq*, hierdurch wird anschließend an die Geometrieoptimierung automatisch eine Frequenzanalyse durchgeführt. Versichern Sie sich, dass die korrekte Ladung und der richtige Basissatz sowie die gewählte quantenchemische Methode eingestellt sind. Starten Sie nun die Rechnung und öffnen Sie anschließend die *.log* Datei. Eine Zusammenfassung der Ergebnisse finden sie indem sie in das Fenster rechtsklicken unter „Results/Summary“. Vergewissern Sie sich, dass Sie ein Minimum gefunden haben und speichern Sie die Ergebnisse als *.txt* file.

G1:M1:V1 - Gaussian Calculation Setup

Title: G1:M1:V1

Keywords: # opt freq hf/sto-3g geom=connectivity

Charge/Mult.: -1 1

Job Type: Opt+Freq

Method: hf/sto-3g

Title: G1:M1:V1

Link 0: 0

General: Optimize to a Minimum, Force Constants: Default, Compute Raman: Default, Compute ROA: No, Select Normal Modes: [ ], Anharmonic Corrections: [ ], Use RFO step: [ ], Use Quadratic Macrostep: [ ], Use tight convergence criteria: [ ], Save Normal Modes Options: Default, Read Incident Light Freqs: Default, Compute VCD: [ ], Skip diag. of full matrix: [ ], Specify Anharmonic Modes: 1

Additional Keywords: [ ]

Scheme: (Unnamed Scheme)

Buttons: Submit..., Quick Launch, Cancel, Edit..., Retain, Defaults

## Durchführen einer Übergangszustandssuche

Suchen Sie in ihrer zuvor durchgeführten *Scanrechnung* nach einer Atomanordnung, die näherungsweise einem Übergangszustand auf der Potentialfläche entspricht. Starten sie eine neue Rechnung mit dieser Geometrie. Wählen Sie als *jobtype* wieder *Opt+Freq*, spezifizieren Sie nun aber *Optimize to TS (Benny)* und stellen Sie zusätzlich den Menüpunkt *Force Constants* auf *Calculate at First Point*. Versichern Sie sich, dass die korrekte Ladung und der richtige Basissatz sowie die gewählte quantenchemische Methode eingestellt sind. Starten Sie nun die Rechnung und öffnen Sie anschließend die *.log* Datei. Vergewissern Sie sich, dass Sie einen Übergangszustand gefunden haben und speichern Sie die Ergebnisse als *.txt* file.

G1:M1:V1 - Gaussian Calculation Setup

Title:

Keywords: **# opt=(calcfc,ts) freq hf/sto-3g geom=connectivity**

Charge/Mult.: **-1 1**

Job Type: **Opt+Freq**

Method: **Optimize to a** **TS (Benny)** ☐ Use RFO step ☐ Use Quadratic Macrostep

Force Constants: **Calculate at First Point** ☐ Use tight convergence criteria

Compute Raman: **Default** Save Normal Modes Options: **Default** ☐ Compute VCD

Compute ROA: **No** Read Incident Light Freqs: **Default** ☐ Skip diag. of full matrix

☐ Select Normal Modes Modes:  Atoms:

☐ Anharmonic Corrections ☐ Specify Anharmonic Modes:

Help

Additional Keywords:  Update

Scheme: **(Unnamed Scheme)** Assign to Molecule Group

Submit... Quick Launch Cancel Edit... Retain Defaults

### 3 Aufgaben

1. Führen Sie eine Scanrechnung für die Austauschreaktion von Chlorid und Bromomethan durch. Wählen Sie als Reaktionskoordinate den C-Br Abstand im Intervall zwischen 1.5 und 3.0 Å mit einer Schrittgröße von 0.1 Å. Nutzen Sie den STO-3G Basissatz zusammen mit der HF-Methode. Zeichnen Sie die Ergebnisse der Scanrechnung in einen Graphen.
2. Führen Sie eine Geometrieoptimierung für die Edukte und Produkte der Reaktion durch. Berechnen Sie die Reaktionsenthalpie, Entropie sowie die freie Reaktionsenthalpie und vergleichen Sie diese mit Literaturwerten. Berechnen Sie die Gleichgewichtskonstante der Reaktion.
3. Finden Sie den Übergangszustand der Reaktion und bestimmen Sie dessen Symmetrie. Berechnen Sie die Aktivierungsbarriere  $\Delta G^\ddagger$  der Reaktion.
4. Wiederholen Sie Aufgabe 1-3 mit dem größeren cc-pVDZ Basissatz. Vergleichen Sie ihre Ergebnisse mit den Ergebnissen der vorherigen STO-3G Rechnungen und erklären Sie ihre Beobachtungen.

### 4 Literatur

- T.Engel, P.Reid, Physikalische Chemie, Pearson
- Skript zur Vorlesung „Quantenmechanik“ (ThC1)
- Skript zur Vorlesung „Theorie der chemischen Bindung“ (ThC2)
- Vorlesung „Analytische Chemie 2“, Abschnitt „Physikalisch-Chemische Grundlagen der IR-Spektroskopie“ (AnC2)