

## Q

# Quantenchemie: Vorhersage von Molekülstrukturen

## 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. Als Nullpunkt der Energie dient dabei eine Situation, in der die Elektronen und Atomkerne sich 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, so 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.

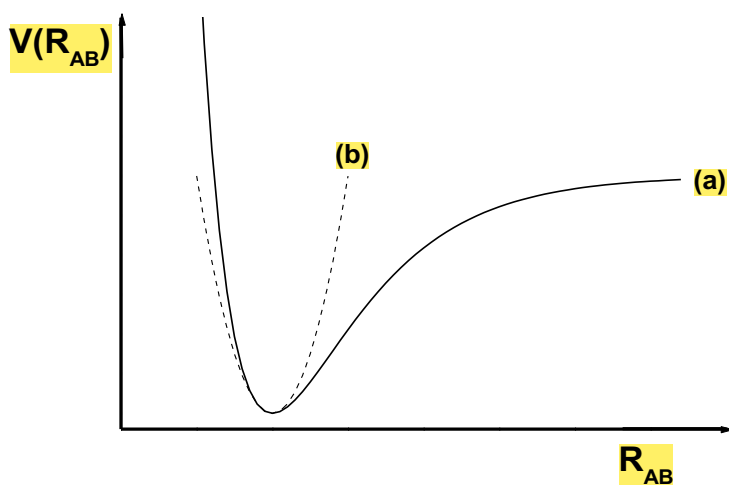
Als Beispiel stelle man sich zwei Protonen vor, die in Summe bei endlichem Abstand aufgrund der Coulomb-Abstoßung eine positive Energie haben. Dadurch würde ein fiktives  $\text{H}_2^{2+}$  unmittelbar dissoziieren. Bereits ein einzelnes Elektron kann diese Struktur mit endlichem Abstand zwischen den beiden Kernen ( $\text{H}_2^+$ ) 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).

### Wie findet man eine stabile Molekülstruktur?

#### Energieflächen, Geometrieoptimierung und Frequenzanalyse

Geht man in Einklang mit der üblichen chemischen Sichtweise vereinfachend 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 erkennen. Die Energie ist dann eine Funktion von  $3N-6$  ( $3N-5$ ) Koordinaten, die die relative Anordnung der Atome im Molekül beschreibt (**Energiefläche, Potentialenergiefläche oder Potentialhyperfläche**) (siehe ThC2, Kap.1.1). Bei Änderung nur eines einzigen ausgewählten Abstands  $R$  zwischen zwei Atomen A und B resultiert als Schnitt durch diese Energiefläche die zweidimensionale Energiekurve (Abbildung 1a).



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

Dieses zweidimensionale Beispiel veranschaulicht die allgemeine Strategie zum Auffinden einer stabilen Molekülstruktur (**Geometrieoptimierung**), die eine **Suche nach einem Energieminimum** 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 hinauschießt, aber groß genug, um in einer akzeptablen Zahl von Rechenschritten das Ziel zu erreichen.

Im allgemeinen Fall eines  $N$ -atomigen Moleküls müssen reihum 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.

Dieser Test auf das Vorliegen eines Minimums wird auch als **Frequenzanalyse** bezeichnet. 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  $F = -dV/dR$ , die hier mit der oben definierten Gesamtenergie des Moleküls  $E$  gleichzusetzen ist.<sup>1</sup> Aus  $dV/dR = k \cdot dR$  ergibt sich auch  $d^2V/dR^2 = k$ . Aufgrund des Zusammenhangs  $\nu \sim (k/\mu)^{1/2}$  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, so dass 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>

Wichtig ist in diesem Zusammenhang auch, dass die überzähligen 6 (5) Koordinaten nicht Schwingungen, sondern die Translationen und Rotationen des Moleküls beschreiben. Bei diesen Bewegungsformen ändert sich die Molekülstruktur nicht, weswegen auch die eingangs definierte Energie des Moleküls dabei konstant bleibt. Die von einem quantenchemischen Programm berechnete Energie eines Moleküls beinhaltet also keine Anteile der Translation und Rotation des gesamten Moleküls. Führt man die Rechnung in 3N kartesischen Koordinaten durch, resultieren daher bei der Frequenzanalyse 6 (5) Frequenzen mit Werten nahe 0. Je kleiner diese Werte sind, desto besser wurde darüber hinaus das Minimum getroffen.

---

<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.

## Wie berechnet man Potentialenergieflächen?

### 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 ( $M_p \approx 2000 \cdot m_e$ ) 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, die letztendlich die chemischen Eigenschaften des Moleküls bestimmen, jeweils für feste Positionen der Kerne berechnet werden (Born-Oppenheimer-Näherung, siehe ThC2, Kap.1.1). Macht man dies für viele Anordnungen der Kerne und damit auch der Atome, erhält man die Energiefläche.<sup>3</sup>

## Wie berechnet man die Energie für eine feste Anordnung der Kerne?

### 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  $r_i$  des betrachteten Elektrons abhängen (siehe ThC1, Kapitel 5.1):

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \phi(\vec{r}_1) \cdot \phi(\vec{r}_2) \cdot \dots \cdot \phi(\vec{r}_N) \quad (\text{Orbitalnäherung})^4$$

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

---

<sup>3</sup> Die Born-Oppenheimer-Näherung täuscht im Grunde vor, dass die Atomkerne keine Quantenteilchen sind, sondern den Gesetzen der klassischen Physik folgen, da ihre Position bei jeder Rechnung exakt festgelegt wird. Das ist aber nicht richtig, da ja selbst für Buckyballs Quantenverhalten nachgewiesen wurde (siehe ThC1, Kapitel 2.2.5). Streng genommen muss also auch die Bewegung der Kerne durch eine Wellenfunktion beschrieben werden, so dass nur Aufenthaltswahrscheinlichkeiten angegeben werden können. Genau das ist auch das Ergebnis der quantenmechanischen Lösung für den harmonischen Oszillator, die ja Wellenfunktionen für die Schwingungsbewegung liefert (siehe ThC1, Kapitel 4.2). Solange die Kernbewegung und die Elektronenbewegung allerdings auf sehr unterschiedlichen Zeitskalen erfolgen, ist die Born-Oppenheimer-Näherung gerechtfertigt.

<sup>4</sup> Die Orbitalnäherung suggeriert, dass die Elektronen in den einzelnen Orbitalen sich unabhängig von den anderen Elektronen bewegen. Tatsächlich wird sich aber das Elektron in einem Orbital auch anpassen, wenn die Elektronendichteverteilung eines anderen Elektrons verändert wird.

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

$\phi_i(1)$  Orbital  $i$  (Einelektronen-Wellenfunktion) besetzt von Elektron 1  
 $\sigma_i(1)$  zugehöriger Spin ( $\alpha$  oder  $\beta$ )

Hierdurch wird der Ununterscheidbarkeit der Elektronen Rechnung getragen. Auf Basis dieser Näherung kann anhand des Hamilton-Operators für das betrachtete Molekül der **Energie-Erwartungswert** (siehe ThC1, Kapitel 5.3) berechnet werden:

$$\langle E \rangle = \frac{\int \psi^* \hat{H} \psi dV}{\int \psi^* \psi dV} \quad (\text{Energie-Erwartungswert})$$

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 (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:

$$E = \frac{\int_V \psi^* \hat{H} \psi dV}{\int_V \psi^* \psi dV} \geq E_0 \quad (\text{Variationstheorem})$$

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:

$$\begin{aligned}\langle E_{closed\ shell} \rangle &= 2 \sum_{i=1}^n \int \phi_i^* \hat{H}_i \phi_i dV + \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n (2J_{ij} - K_{ij}) \\ &= 2 \sum_{i=1}^n \varepsilon_i + \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n (2J_{ij} - K_{ij})\end{aligned}$$

Dabei ist  $\varepsilon_i$  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 Orbitalbesetzungen 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 Orbitalbesetzung 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:

$$\frac{\partial \langle E \rangle}{\partial \phi_1} = \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial \phi_2} = \dots = \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial \phi_n} = 0$$

Daraus resultiert ein Satz voneinander abhängiger Eigenwertgleichungen, bei denen der Hamilton-Operator durch den sogenannten Fock-Operator 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:

$$\phi_i = \sum_{\mu=1}^m c_{i\mu} \varphi_{\mu}$$

Darin sind  $\varphi_{\mu}$  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:

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

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

$$\begin{aligned} F_{\mu\nu} = & \int \varphi_\mu^*(1) \hat{H}_1 \varphi_\nu(1) dV_1 && \text{Kinetische Energie und Kernanziehung} \\ & + \sum_{\rho=1}^m \sum_{\sigma=1}^m P_{\rho\sigma} \left( \iint \varphi_\mu^*(1) \varphi_\rho^*(2) \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} \varphi_\nu(1) \varphi_\sigma(2) dV_1 dV_2 \right. \\ & \left. - \frac{1}{2} \iint \varphi_\mu^*(1) \varphi_\rho^*(2) \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} \varphi_\sigma(1) \varphi_\nu(2) dV_1 dV_2 \right) \end{aligned}$$

Hierin sind  $P_{\rho\sigma} = 2 \sum_{i=1}^n c_{i\rho} c_{i\sigma}$  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.

### **Wie läuft eine Hartree-Fock-Rechnung ab?**

#### **Iterative Lösung**

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-Operator ( $\hat{H}_1$ ) 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 besser nähert sich die berechnete Energie dem 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 Eielektronen- 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.<sup>5</sup>

---

<sup>5</sup> Anzumerken ist, dass die Berechnung der Ableitungen entweder numerisch erfolgen kann (zwei Energien an eng benachbarten Punkten in bekanntem Abstand liefern einen Gradienten, aus drei Energien lässt sich die Krümmung entlang einer Koordinate berechnen) oder analytisch. Im zweiten Fall werden komplizierte, aber oft in quantenchemischen Programmen implementierte Formeln zur Berechnung verwendet, die sich als Ableitung des Energie-Eigenwerts (siehe oben) nach den Positionen der Kerne ergeben. Analytische Ableitungen erlauben eine schnellere Rechnung, da sie nur eine Berechnung benötigen, während für Gradienten pro Koordinate zwei (bzw. pro Atom sechs) Energieberechnungen erforderlich sind und entsprechend mehr noch für die 2. Ableitungen.

## 2. Aufgaben

Durchführung einer Geometrieoptimierung inklusive einer abschließenden Frequenzanalyse für ein vom Betreuer vorgegebenes Molekül.

## 3. Programm und Eingabedaten

- Die Berechnungen werden mit dem frei erhältlichen Programm Orca durchgeführt. Das Manual finden Sie unter <https://orcaforum.cec.mpg.de/OrcaManual.pdf>
- Zum Erstellen der Eingabedatei und zur Auswertung der Ausgabe des Programms wird ein Texteditor, z.B. Notepad++ verwendet.

### **Wie sieht die Eingabe für eine solche Rechnung aus?** **Steuerparameter, Basis, Molekülgeometrie**

Das Programm Orca, das bei diesem Versuch eingesetzt wird, wird über eine Eingabedatei gesteuert, die bei Start des Programms von diesem eingelesen wird. Sie beinhaltet eine Reihe von Befehlen, die zur Beschreibung der durchzuführenden Rechnung und der zugrunde liegenden Geometrie des Moleküls dienen. Ein Beispiel einer Geometrieoptimierung mit anschließender Frequenzanalyse von Ethanol ist mit den für diesen Versuch relevanten Befehlen hier gezeigt:

```
! RHF 6-31g(d) OPT FREQ
# Versuch Q C2H5OH
*int 0 1
C1 0 0 0 0.0 0.000 0.0
C2 1 0 0 1.5 0.000 0.0
O3 2 1 0 1.5 109.5 0.0
H4 3 2 1 1.0 109.5 0.0
H5 2 1 3 1.0 109.5 120.0
H6 2 1 3 1.0 109.5 -120.0
H7 1 2 3 1.0 109.5 180.0
H8 1 2 3 1.0 109.5 60.0
H9 1 2 3 1.0 109.5 -60.0
*
```

**Die Bedeutung der Befehle:**

# leitet eine Kommentarzeile ein.

RHF : restricted Hartree-Fock Rechnung bei closed shell Systemen, sonst UHF (unrestricted HF)

6-31G(d) : Basissatz, hier ein standard Pople-Basissatz

OPT : Geometrieoptimierung

FREQ : Frequenzanalyse am Ende der Optimierung

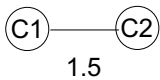
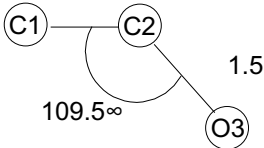
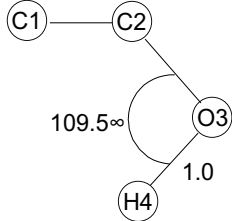
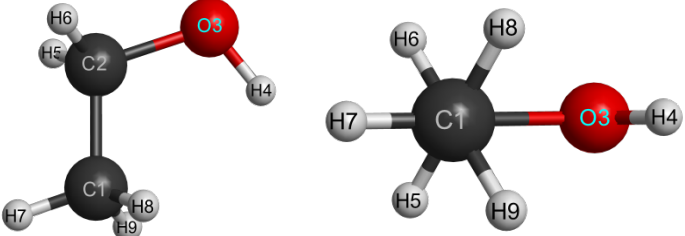
\* ... \* : Ladung, Multiplizität und Geometrie des Moleküls

int : Interne Koordinaten, wie Bindungslänge, Bindungswinkel und Torsionswinkel

0 : Ladung ist null, neutrales Molekül

1 : Multiplizität 1, Singulett in einem closed shell System

**Tab. 1:** Definition der Molekülstruktur (Geometrie) über die Z-Matrix.

Zeilen Nr.	Inhalt	Bedeutung	
1	C1 0 0 0 0.0 0.0 0.0	C1 Atom 1	(C1)
2	C2 1 0 0 1.5 0.0 0.0	C2 Atom 2 verknüpft mit Atom 1 im Abstand von 1.5 Å	
3	O3 2 1 0 1.5 109.5 0.0	O3 Atom 3 verknüpft mit Atom 2 im Abstand von 1.5 Å, bildet Winkel zu Atom 1 von 109,5°	
4	H4 3 2 1 1.0 109.5 0.0	H4 Atom 4 verknüpft mit Atom 3 im Abstand von 1.0 Å, bildet Winkel zu Atom 2 von 109,5° und einen Torsionswinkel von 0° zu Atom 1 (s.u. für einen Tipp zur Bestimmung des Torsionswinkels)	
5	H5 2 1 3 1.0 109.5 120.0		
6	H6 2 1 3 1.0 109.5 -120.0		
7	H7 1 2 3 1.0 109.5 180.0		
8	H8 1 2 3 1.0 109.5 60.0		
9	H9 1 2 3 1.0 109.5 -60.0		

**Praktische Tipps zum Erstellen einer Z-Matrix:**

1. Die Indizes in den Spalten 2, 3 und 4 geben die Verknüpfung zu anderen Atomen an. Diese Referenzatome müssen in der Z-Matrix bereits oberhalb des gerade behandelten Atoms definiert worden sein. Z.B. dürfen bei Atom 5 die Indizes 1-4 auftauchen, jedoch kein Index, der größer als 4 ist.
2. Verwenden Sie beim Aufstellen der Z-Matrix als Hilfe sowohl die Sägebock- als auch die Newman-Projektion.
3. Der Torsionswinkel zwischen Atomen mit der Verknüpfung 1-2-3-4 ist definiert als der Winkel zwischen der Ebene, die die Atome 1-2-3 aufspannen und der Ebene, die die Atome 2-3-4 aufspannen. Um die Bestimmung des Torsionswinkels zu vereinfachen, betrachten Sie das Molekül in der Newman-Projektion und schauen entlang der Bindung 2-3. Müssen Sie das (vordere) Atom 1 im Uhrzeigersinn drehen, um es mit dem (hinteren) Atom 4 zur Deckung zu bringen, ist der Torsionswinkel positiv und nimmt Werte zwischen 0 und 180° an. Müssen Sie gegen den Uhrzeigersinn drehen, ist der Wert negativ (0 bis -180°).

#### 4. Versuchsdurchführung und Auswertung

- Führen Sie diesen Punkt bitte unbedingt VOR Beginn des Versuchs aus: Laden Sie sich die kostenlose Version des Programms MobaXTerm Installer Edition herunter und installieren Sie dieses anschließend: <https://mobaxterm.mobatek.net/download.html>
- Erstellen einer z-Matrix für das vorgegebene Molekül. Dazu zeichne man das Molekül und nummeriere die Atome auf geeignete Weise. Anhand der gewählten Reihenfolge der Atome wird die z-Matrix Reihe für Reihe aufgeschrieben.
- Durchführen einer Energieberechnung („single-point-Rechnung“) für diese Geometrie des Moleküls. Man stelle graphisch oder in Form einer Tabelle die Entwicklung der Energie während der Iterationen dar und dokumentiere, welches Kriterium angewendet wird, um die Konvergenz und damit das Ende der Rechnung zu bestimmen.
- Durchführen einer Geometrieoptimierung. Das Programm führt eine Reihe von Suchschritten aus, an denen jeweils eine „single-point-Rechnung“ sowie eine Berechnung der Gradienten erfolgt. Man stelle graphisch oder in Form einer Tabelle die Entwicklung der Energie und der ausgewählter Gradienten bei den einzelnen Suchschritten dar. Welches Kriterium wird nun angewandt, um die Konvergenz der Rechnung zu beurteilen? Entspricht die erhaltene Struktur dem, was man erwarten würde?
- Durchführen einer Frequenzanalyse für die bei der Geometrieoptimierung gefundene Struktur. Man dokumentiere die berechneten Frequenzen und beantworte mit deren Hilfe die folgenden Fragen: Handelt es sich tatsächlich um ein Minimum? Haben die erhaltenen Frequenzen Werte, wie man sie erwarten würde? Welche Werte geben Auskunft über die Genauigkeit, mit der das Minimum getroffen wurde? Was könnte man machen, um zu einem verbesserten Ergebnis zu gelangen?

#### 5. 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)