

Themenblock - Die Grundlagen

2. Übungsblatt

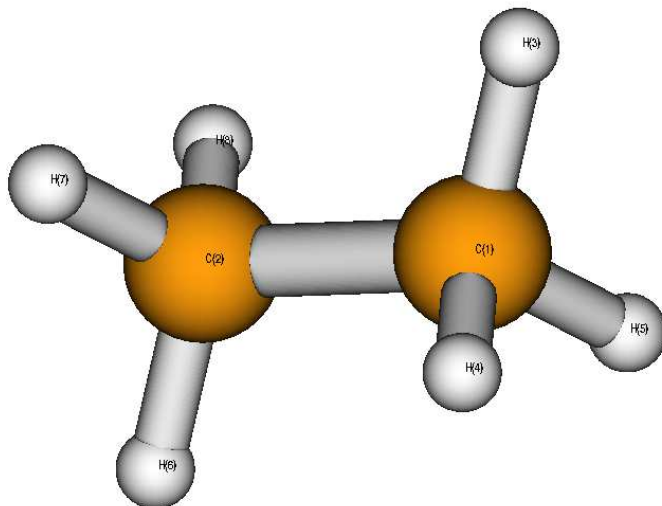
Molekülgeometrie

Kartesische Koordinaten

Eine Möglichkeit, ein Molekül im Input eines QM-Programmes zu beschreiben, ist es, die kartesischen Koordinaten der einzelnen Atome anzugeben. Diese Art der Beschreibung der Geometrie eines Moleküls ist wohl die geläufigste und am meisten verwendete. Im folgenden ist als Beispiel ein Inputfile für das Ethanmolekül gegeben:

```
***,ethane

geomtyp=xyz
geometry={
  8
  Ethane
  C,  0.00,  0.00,  0.00
  C,  0.00,  0.00,  1.52
  H,  1.02,  0.00, -0.39
  H, -0.51, -0.88, -0.39
  H, -0.51,  0.88, -0.39
  H, -1.02,  0.00,  1.92
  H,  0.51, -0.88,  1.92
  H,  0.51,  0.88,  1.92
}
```



Allerdings ist es bei dieser Darstellung dieses kleinen Moleküls fast unmöglich, die Molekülstruktur beim Lesen bzw. Schreiben des Inputs nachzuvollziehen.

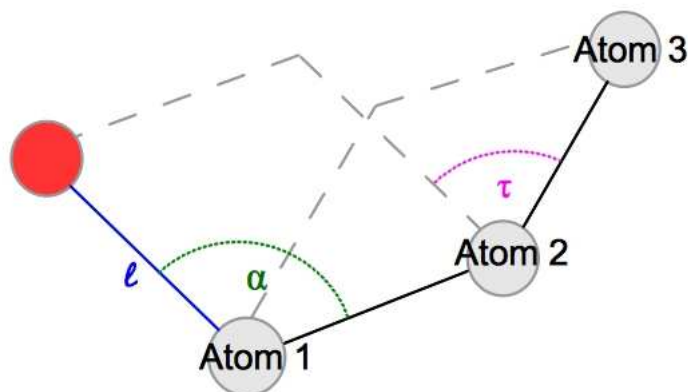
Z-Matrix

Eine "intuitivere" Möglichkeit, die Struktur eines Moleküls festzulegen, ist die Z-Matrix. Hierbei wird die Atomposition eines Atoms im Molekül durch interne Koordinaten festgelegt. Als Beispiel wieder Ethan mit einer Z-Matrix beschrieben:

```
.....
geometry={angstrom;
C1
C2, C1, 1.5
H3, C1, 1.1, C2, 111.2
H4, C1, 1.1, C2, 111.2, H3, 120.
H5, C1, 1.1, C2, 111.2, H3, -120.
H6, C2, 1.1, C1, 111.2, H3, 180.
H7, C2, 1.1, C1, 111.2, H6, 120.
H8, C2, 1.1, C1, 111.2, H6, -120.
}
```

Zuerst mag diese Darstellung verwirren. Allerdings sind die einzelnen Inputzeilen einer Z-Matrix, die im wesentlichen die Position eines Atoms relativ zu den anderen angeben, im Allgemeinen immer gleich aufgebaut:

{Elementsymbol},**{Atom1}**,**{Bindungslänge}**,**{Atom2}**,**{Bindungswinkel}**,**{Atom3}**,**{Diederwinkel}**



Der rote Kreis entspricht dem **Bezugssatom**; l ist die **Bindungslänge**, α ist der **Bindungswinkel** und τ der **Diederwinkel**.

Es gilt dabei folgendes:

{Elementsymbol} ist entweder das chemische Symbol des Atoms (z. B. C) oder seine Ordnungszahl (z. B. 6). Wird das chemische Symbol benutzt, können Zahlen oder Buchstaben an dieses angehängt werden, um eine eindeutige Bezeichnung für genau dieses Atom festzulegen.

{Atom1}, {Atom2} und {Atom3} sind Bezeichnungen für bereits definierte Atome, relativ zu denen die Atomposition festgelegt wird (C1, C2, ...). Alternativ kann hier auch die Zeilennummer des {AtomX} innerhalb der Z-Matrix angegeben werden.

{Bindungslänge} ist der Abstand des Bezugssatoms zu {Atom1}.

{Bindungswinkel} ist der Winkel der Bindung zwischen dem Bezugssatom und {Atom1} und der Bindung zwischen dem {Atom1} und {Atom2}, dabei muss der angegebene Winkel zwischen 0 und 180 Grad liegen.

{Diederwinkel} bezeichnet den Diederwinkel zwischen der Fläche in der {Atom1}, {Atom2} und {Atom3} liegen, und der Fläche in der das Bezugssatom, {Atom1} und {Atom2} liegen. Dieser Winkel entspricht dem Winkel, den Sie zwischen der Bindung {Atom2}-{Atom3} und der Bindung zwischen Atom {Atom1} "sehen", wenn Sie entlang der Bindungachse {Atom1}-{Atom2} "schauen" (entgegen dem Uhrzeigersinn ist positiv)¹.

Noch einmal Ethan.

```
geometry={angstrom;
C1
C2, C1, 1.5
H3, C1, 1.1, C2, 111.2
H4, C1, 1.1, C2, 111.2, H3, 120.
H5, C1, 1.1, C2, 111.2, H3, -120.
H6, C2, 1.1, C1, 111.2, H3, 180.
H7, C2, 1.1, C1, 111.2, H6, 120.
H8, C2, 1.1, C1, 111.2, H6, -120.
}
```

Man sieht, dass die ersten 3 Zeilen von der oben gegebenen Definition abweichen. Die erste Zeile der Z-Matrix legt nur den Typ eines Atoms fest, sozusagen den Ursprung. Die Position des zweiten Atoms ist nur durch die Bindungslänge zum ersten Atom definiert. Dies ist zwingend, da bisher erst ein Atom definiert wurde. Analog ist das dritte Atom

¹Alternativ kann auch ein zweiter Bindungswinkel zur Festlegung der Position des Atoms benutzt werden, nämlich der durch das Atom, {Atom1} und {Atom3} gebildete. Dann muss "{Atom3} {Diederwinkel}" durch "{Atom3} {Bindungswinkel} 1" ausgetauscht werden. Die 1 ist der optionale Formatcodeparameter, der anzeigt, dass hier ein Bindungswinkel benutzt wird.

nur durch einen Bindungswinkel und -abstand definiert. Alle folgenden Zeilen sind in der oben beschriebenen Weise angegeben.

Wichtig! Wenn nichts angegeben ist, werden in Molpro Angstrom in der "xyz" Geometrie und Bohr in der Z-Matrix automatisch angenommen.

Ein großer Vorteil der Z-Matrix ist die Möglichkeit, Variablen und Konstanten interner Koordinaten zu verwenden. Diese werden direkt in und nach der Z-Matrix z. B. folgendermassen angegeben:

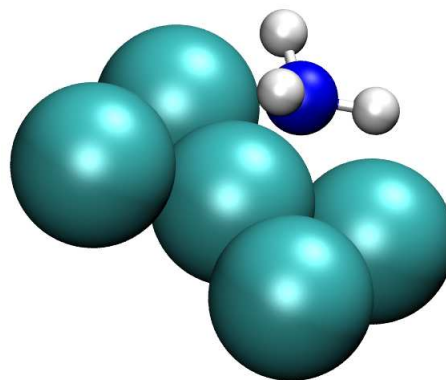
```
geometry={
C1
C2, C1, rcc
H3, C1, rch, C2, ang
H4, C1, rch, C2, ang, H3, 120.
H5, C1, rch, C2, ang, H3, -120.
H6, C2, rch, C1, ang, H3, 180.
H7, C2, rch, C1, ang, H6, 120.
H8, C2, rch, C1, ang, H6, -120.
}

rcc=1.5 angstroms
rch=1.1 angstroms
ang=111.2
```

Man kann also sein "chemisches Wissen" über ein Molekül zum Aufstellen der Z-Matrix verwenden. Hier z. B. die Tatsache, dass aus Symmetriegründen die Bindungsabstände und Bindungswinkel der H-Atome identisch sind. Es besteht weiterhin die Möglichkeit, kartesische Koordinaten gleichzeitig mit internen Koordinaten zu verwenden. Die ist z. B. bei der Wechselwirkung zwischen Molekülen und Clustern vorteilhaft. Hier als Beispiel Ammoniak auf einem Cu₅ Cluster:

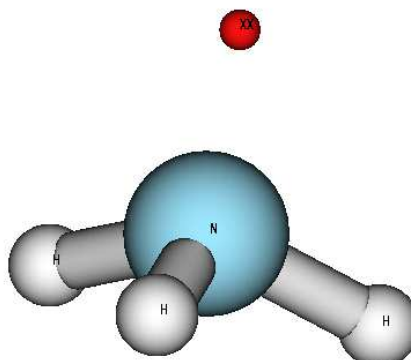
```
geometry={angstrom
Cu1, , 0., 0., 0.
Cu2, , aCu, 0., 0.
Cu3, , -aCu, 0., 0.
Cu4, , 0., aCu, 0.
Cu5, , 0., -aCu, 0.
N6 , Cu1, NRCu, Cu2, 90., Cu4, 90.
H7 , N1 , nh, Cu1, hncu, Cu4, 90.
H8 , N1 , nh, Cu1, hncu, H1, dd
H9 , N1 , nh, Cu1, hncu, H1, -dd
}

nh=1.0
hncu=110.0
dd=120.
aCu=3.415
NRCu=2.5
```



Häufig ist die Benutzung sogenannter Dummyatome sehr vorteilhaft. Ein Dummyatom definiert dabei eine Position in internen Koordinaten relativ zu der dann die Positionen anderer Atome definiert werden können. Dies ist oft einfacher als nur die tatsächlich im Molekül vorhandenen Atome zu benutzen. Das Dummyatom hat dabei keinerlei Einfluss auf das Ergebnis einer Rechnung. Als {Elementsymbol} für ein Dummyatom wird "Q" verwendet. Als Beispiel die Z-Matrix für das Ammoniakmolekül:

```
geometry={angstrom
N1
Q, N1, 1.
H2, N1, nh, Q, hnq
H3, N1, nh, Q, hnq, H2, 120.
H4, N1, nh, Q, hnq, H2, -120.
}
nh=1.0
hnq=110.0
```



Anwendung der Z-Matrix

1. Geometrieoptimierungen in internen Koordinaten

Bei Geometrieoptimierungen kann man bestimmte innere Freiheitsgrade einfrieren, indem man die entsprechenden Größen nicht als Variablen definiert sondern als Werte in der Z-Matrix explizit angibt. Dies ist nützlich zum Berechnen z. B. von relaxierten Potentialflächen oder Übergangszuständen. Als Beispiel die Optimierung des N-H Bindungsabstandes für den planaren Übergangszustand der Inversion des Ammoniaks:

```
geometry={angstrom
N
Q 1 1.
H 1 nh 2 90.
H 1 nh 2 90. 3 120.
H 1 nh 2 90. 3 -120.
}
nh=1.0

hf
optg
```

In den Optimierungsrechnungen wird die zusätzliche Information in die Datei mit der Verlängerung `.log` geschrieben.

Wichtig:

- Falls die Anfangsgeometrie eine höhere Symmetrie besitzt als das exakte Minimum, dann wird der Pfad zum globalen Minimum aus Symmetriegründen blockiert. Um dies zu verhindern, müssen Sie die Schlüsselwörter `symmetry,nosym` vor der Geometrieangabe verwenden. Manchmal ist es nötig die Anfangsgeometrie zu verzerren um die Symmetrie des Moleküls zu verringern.
- Der Startpunkt für Geometrieoptimierung soll vernünftig sein!! Sonst könnte Ihre Rechnung nicht konvergieren oder Sie können aus einem möglicherweise lokalen Minimum nicht rauskommen!
- In beiden Geometrie-inputs, "XYZ" und Z-Matrix, wird die Optimierung bezüglich der Koordinaten gemacht, die als Variablen angegeben sind. Wenn aber keine Variablen angegeben sind, dann werden alle Koordinaten optimiert.

2. Konformere

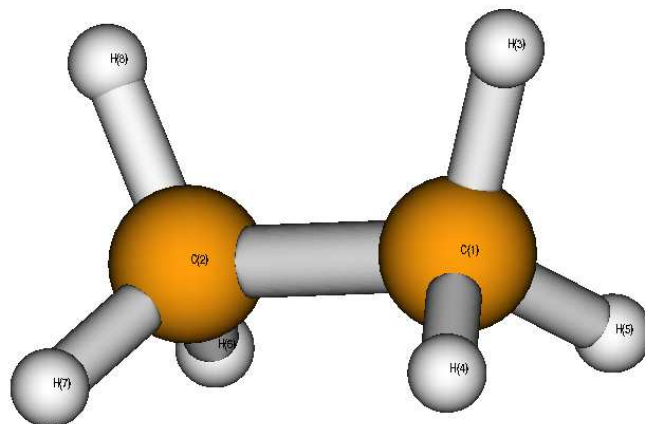
Die oben aufgestellte Z-Matrix für Ethan beschreibt das gestaffelte Konformer des Ethans. Das ekliptische Konformer lässt sich in einer (geschickt aufgestellten) Z-Matrix durch den Austausch einer einzigen Zahl erzeugen.

In Zeile 6 wird der Diederwinkel von 180 auf 120 Grad gesetzt. Dies ist deshalb möglich, da die Z-Matrix so aufgestellt wurde, dass die gesamte Orientierung der Methylgruppe bezüglich der Rotation um die Bindungsachse durch H6 gegeben ist!

```

geometry={angstrom
C1
C2, C1, RCC
H3, C1, RCH, C2, ACCH
H4, C1, RCH, C2, ACCH, H3, 120.
H5, C1, RCH, C2, ACCH, H3, -120.
H6, C2, RCH, C1, ACCH, H3, 120.
H7, C2, RCH, C1, ACCH, H6, 120.
H8, C2, RCH, C1, ACCH, H6, -120.
}
RCC=1.5
RCH=1.1
ACCH = 111.2

```



3. Potentialenergie-Scans

Man kann mit einer solchen Z-Matrix z. B. auch sehr leicht die (eindimensionale) Potentialenergiefläche für die Rotation der Methylgruppe um die C-C Bindung berechnen. Dazu wird der Diederwinkel in Zeile 6 als Variable definiert (AH3H6). Die Angaben AH3H6 = [60. 70. 80. 90. 100. 110. 120.], AH3H6(i) in der Z-Matrix und Einföhrung einer Schleife `do i=1,#AH3H6` bedeuten AH3H6 soll in der ersten Rechnung 60 Grad sein und dann in 6 weiteren Rechnungen jeweils um 10 Grad inkrementiert werden.

Dabei ändert sich die Punktgruppe des Moleküls von D_{3d} über D_3 nach D_{3h} ! Daher muss man Molpro durch die Keywords `symmetry,nosym` anzeigen, dass keine Symmetrie bei diesen Rechnungen benutzt werden soll.

```

basis=vdz

AH3H6 = [60. 70. 80. 90. 100. 110. 120.]

symmetry,nosym
geometry={angstrom
C1
C2, C1, RCC
H3, C1, RCH, C2, ACCH
H4, C1, RCH, C2, ACCH, H3, 120.
H5, C1, RCH, C2, ACCH, H3, -120.
H6, C2, RCH, C1, ACCH, H3, AH3H6(i)
H7, C2, RCH, C1, ACCH, H6, 120.
H8, C2, RCH, C1, ACCH, H6, -120.
}
RCC=1.5
RCH=1.1
ACCH = 111.2

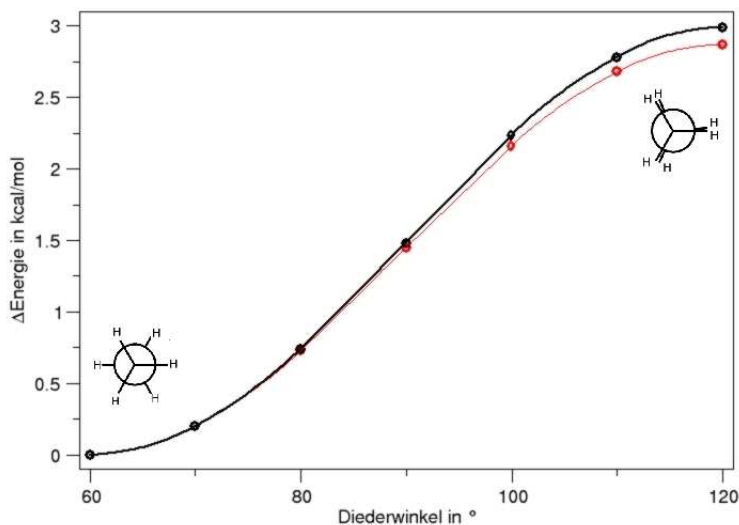
do i=1,#AH3H6

    hf                                !SP calculation, and accordingly
    (optg; inactive, AH3H6)           !geometry optimisation with constraint
    put,xyz,movie.xyz,old             !makes movie, which can be visualized
    en(i)=energy

enddo

table,AH3H6,en

```



Potentialenergie-Scan für Ethan mit HF und VDZ Basis. Rote Kurve mit Optimierung aller sonstiger Freiheitsgrade.

Der Z-Matrix Editor von MOLDEN

Mit Hilfe von MOLDEN kann auch die Z-Matrix für ein Molekül erstellt/verändert werden. Dazu klickt man im Kontrollfenster auf ZMAT Editor, worauf sich ein neues Fenster öffnet. Die Bedeutung der einzelnen Felder / Knöpfe dürfte weitgehend selbsterklärend sein.

The screenshot shows the MOLDEN software interface. The main window displays a 3D ball-and-stick model of Ethane (C₂H₆). The Zmatrix Editor window is open, showing the following Z-matrix parameters:

Atom	Type	Bond Length (Å)	Bond Angle (°)	Dihedral Angle (°)	Other
C	1	1,335000			
H	2	1,089000	1	120,000000	
H	2	1,089000	1	120,000000	3 180,000000 0
H	1	1,089000	2	120	4 0 0
H	1	1,089000	2	120	5 180 0

The Zmatrix Editor window also includes various control buttons such as 'Apply Changes to current Z-Mat', 'Cancel Non-Applied Changes', 'Delete Line', 'Add Line', 'Substitute atom by Fragment', 'New Z-mat', 'MapXYZ/Optimize', 'Apply Selection', 'Write Z-Matrix', and 'Submit Job'. The format is set to 'Gauss' and 'US'.

Übung

1. Erstellen Sie die Z-Matrix von folgenden Molekülen: (gestaffelt, eklyptisch) Ethan, (anti, syn) Difluorethan, Benzol.
2. Optimieren Sie die jeweiligen Strukturen mit RHF und VDZ Basissatz. Welches Konformer von Ethan ist stabiler? Wie hoch ist bei diesem Basissatz der Energieunterschied zwischen den Konformeren? Vergleichen Sie mit dem Wert aus der Einleitung.
3. Machen Sie Potentialenergiescan entlang der vollen Rotation der Diederwinkel (F-C-C)-(C-C-F) des Difluorethans. Lassen Sie zum einen keine und zum anderen alle anderen Freiheitsgrade variieren. Stellen Sie Ihr Ergebnis graphisch dar. Benutzen Sie hierfür als Basissatz STO-3G und VDZ. Vergleichen Sie die Ergebnisse für die STO-3G und VDZ Rechnungen (Experimentell ist die Antiform stabiler), insbesondere die Energieunterschiede der beiden Minima. Was schliessen sie daraus? Machen Sie das experimentelle Ergebnis mit Hilfe eines einfachen elektrostatischen Modells plausibel (Welche Partialladungen haben die Atome?).

Tipps und Hinweise

Für die Z-Matrix von Ethan sind die Startwerte der Abstände und Winkel oben schon gegeben. Verwenden Sie diese! Für die Z-Matrix von Difluorethan benutzen Sie als Startwerte:

$R_{C-C} = 1.5 \text{ \AA}$, $R_{C-F} = 1.4 \text{ \AA}$, $R_{C-H} = 1.1 \text{ \AA}$, $A_{C-C-H} = 110.0^\circ$, $A_{C-C-F} = 111.0^\circ$ und $|D_{C-C-F \leftrightarrow C-C-H}| = 122.0^\circ$

Für die Z-Matrix des Benzols suchen Sie sich geeignete Startwerte. Sie können die Z-Matrizen auch mit Hilfe von MOLGEN erstellen. Versuchen Sie zunächst allerdings, sie ohne diese Hilfe zu generieren.

Literatur und Hilfreiches

Schlegel, H. B.; *Geometry Optimization*, WIREs Comput. Mol. Sci. **2011**, 1, 790-806