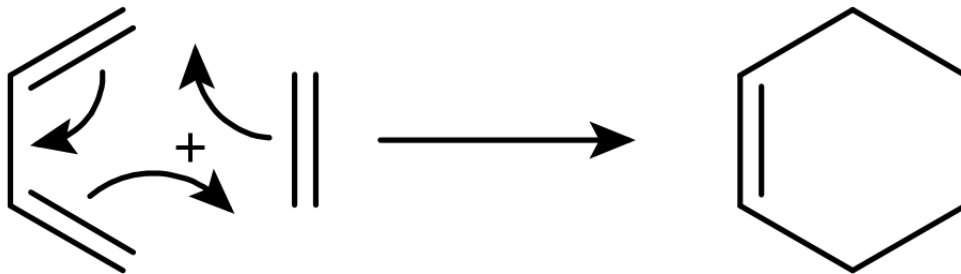


3. Übungsblatt: Projekt

Aufgaben

1. Ihnen ist vielleicht aus einer Vorlesung in der organischen Chemie die Diels-Alder Reaktion bekannt. Dabei handelt es sich um eine Reaktion, bei der Bindungen zwischen Kohlenstoffatomen aufgebaut werden. Genannt wird dieser Typ von Reaktion auch [4+2]-Cycloaddition in diesem Fall von Butadien mit Ethen zu Cyclohexen.



Im Allgemeinen sind Cycloadditionen erlaubt, wenn HOMO und LUMO korrekt überlappen können, d. h. wenn die positiven und negativen "Lappensegmente" von HOMO und LUMO zusammenfallen (siehe auch: Woodward-Hoffmann Regeln).

Machen Sie anschaulich, warum diese Reaktion thermisch (beide Reaktanden befinden sich im Grundzustand) und nicht photochemisch (ein Reaktand befindet sich in einem elektronisch angeregten Zustand) erlaubt ist! Wie verhält es sich bei einer [2+2]-Cycloaddition von 2 Ethenmolekülen zu Cyclobutan?

2. Berechnen sie analog zu Übungsblatt 2 die Rotationsbarriere von Formamid sowohl von 180 bis 0 Grad als auch von 0 bis 180 Grad! Diskutieren Sie das Verhalten ihres Potentialenergiescans! Ist es möglich eine korrekte Energie für die Barriere anzugeben?
3. Berechnen Sie die Energie des Ammoniakmoleküls als eine Funktion folgender Koordinaten: N-H Bindungsabstand (zwischen 0.9 und 1.2 Å) und Winkel der N-H Bindung (von 50 bis 130°) bezüglich der C₃-Achse des Moleküls. Erstellen Sie nun die Potentialfläche mit Hilfe von gnuplot oder EXCEL. Diskutieren Sie kurz das Verhalten der Potentialfläche und bezeichnen Sie markante Punkte der Fläche mit ihrer typischen Bezeichnung.
4. (a) Sie haben im 1. Übungsblatt die Potentialkurve des CO Moleküls erstellt. Durch einen Fit können Sie einen analytischen Ausdruck dieser Kurve erhalten. Skizzieren Sie, wie Sie nun das Minimum der Potentialkurve bestimmen können.
 (b) Beschreiben Sie kurz ein Iteratives Verfahren zur Nullstellensuche!

Tipps und Hinweise

Verwenden Sie für alle Rechnungen VDZ als Basissatz. Für die vorletzte Aufgabe ist es sinnvoll zwei Schleifen, wie im folgenden angedeutet, zu verwenden.

```

.....
do i=1,#r ! double loop on r(NH) and a(QNH)
do j=1,#a ! of the ammonia-molecule
hf
en((i-1)*#a+j)=energy ! saving the current energy
r_cur((i-1)*#a+j)=r(i) ! saving the current distance
a_cur((i-1)*#a+j)=a(j) ! saving the current angle
enddo
enddo
table,r_cur,a_cur,en
save,en.txt,new
.....

```

Der Befehl `save, <name>, new` speichert die Ergebnisse in eine Datei, welche sie in gnuplot nach ein wenig editieren einlesen können.

Um die Inputdatei mit gnuplot kompatibel zu machen, müssen Sie die Zeilen mit Symbolen löschen. Danach müssen Sie am Ende jedes Blockes mit demselben N-H Bindungsabstand eine Leerzeile setzen.

Nun erstellen Sie den Kontourplot der Potentialfläche:

```

gnuplot> set style data lines
gnuplot> set contour
gnuplot> unset surface
gnuplot> set view 0,0
gnuplot> set size ratio 1
gnuplot> set parametric
gnuplot> set cntrparam levels 15
gnuplot> set cntrparam levels incremental -76.025, 0.005
gnuplot> splot 'en.dat'

```

Achten Sie bei der Auswertung auf vernünftige Einheiten und benutzen Sie eine Referenz!

Falls MOLPRO Probleme bei der Konvergenz, sowohl bei HF als auch bei Geometrieoptimierungen, hat, überprüfen Sie ihre Z-Matrizen. Sie können einzelne Strukturen der Geometrieoptimierung auch visualisieren. Geben Sie hierzu folgendes an:

```

.....
optg,savexyz=<filename>;
.....

```

Es werden dann xyz-Strukturdaten für jeden Iterationsschritt der Geometrieoptimierung erstellt.

Literatur und Hilfreiches

Woodward, R. B., Hoffmann, R.; *Die Erhaltung der Orbitalsymmetrie*, Angewandte Chemie, **1969**, 81, 21, 1521-3757