



## Themenblock - Moleküleigenschaften und Reaktionen

### 4. Übungsblatt

#### Frequenzrechnungen

Bis jetzt haben wir uns mehr oder weniger auf die Berechnung relativer Energien bei gegebenen Strukturen chemischer Verbindungen beschränkt. Allerdings sind viele andere Eigenschaften von Molekülen auch interessant. Wie Sie schon gesehen haben, lassen sich prinzipiell alle Moleküleigenschaften direkt berechnen, die sich aus der Wellenfunktion ableiten lassen. In Übungsblatt 1 haben Sie schon das Ionisationspotential nach Koopmans-Theorem bestimmt. Auch das Dipolmoment haben Sie schon berechnet.

Viele molekulare Eigenschaften ergeben sich als Antwort des Moleküls auf eine äußere Störung (z.B. Entfernen eines Elektrons-IP). Allgemein lässt sich eine Störung durch ein äußeres Feld in einer Taylor Reihe entwickeln. In dem unteren Fall wird die Energie in einer Taylor Reihe entwickelt, wobei  $\lambda$  die Störung repräsentiert:

$$E(\lambda) = E(0) + \frac{\partial E}{\partial \lambda} \lambda + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 E}{\partial \lambda^2} \lambda^2 + \frac{1}{6} \frac{\partial^3 E}{\partial \lambda^3} \lambda^3 + \dots$$

Dabei ist dann die Eigenschaft der n-ten Ordnung die n-te Ableitung der Energie nach der Störung/äußerem Feld.<sup>1</sup> Diesen Zusammenhang haben Sie bei der Geometrieoptimierung schon ausgenutzt, denn die Änderung der Energie beim Bewegen eines Kerns im Molekül, kann ebenfalls als eine Taylor Expansion geschrieben werden.

$$E(R) = E(R_0) + \frac{\partial E}{\partial R} (R - R_0) + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 E}{\partial R^2} (R - R_0)^2 + \frac{1}{6} \frac{\partial^3 E}{\partial R^3} (R - R_0)^3 + \dots$$

Die Erste Ableitung ist der Gradient, die zweite die Kraftkonstante (Hesse-Matrix) und so weiter. Hier eine Tabelle, bei der eine Auswahl von Eigenschaften aus den n-ten Ableitungen der Energie nach äußeren Feldern dargestellt wird.

| Elektr. | Magn. | K.Spin. | Koord. | Eigenschaft                    |
|---------|-------|---------|--------|--------------------------------|
| 0       | 0     | 0       | 0      | Energie                        |
| 1       | 0     | 0       | 0      | Elektrisches Dipolmoment       |
| 0       | 1     | 0       | 0      | Magnetisches Dipolmoment       |
| 0       | 0     | 1       | 0      | Hyperfeinkopplungskonstanten   |
| 0       | 0     | 0       | 1      | Gradient der Energie           |
| 2       | 0     | 0       | 0      | Elektrische Polarisierbarkeit  |
| 3       | 0     | 0       | 0      | (erste) Hyperpolarisierbarkeit |
| 0       | 0     | 0       | 2      | harmonische Schwingungen (IR)  |
| 1       | 0     | 0       | 1      | IR Absorptionsintensitäten     |
| 0       | 0     | 2       | 0      | Kernspin-Kopplung (J)          |
| 0       | 1     | 1       | 0      | Kernmagnetische Abschirmung    |

Wie Sie aus der Tabelle erkennen können, ergeben sich aus der zweiten Ableitung der Energie nach den Kernkoordinaten die harmonischen Schwingungen, also die IR-Frequenzen. Diese lassen sich berechnen, wenn die Geometrie an einem stationärem Punkt ist, bzw. der Gradient Null ist. Es kann die Hesse Matrix für die Berechnung der IR-Frequenzen genutzt werden.

<sup>1</sup>Anmerkung: Im Falle der Quantenmechanik ist meist dabei die erste Ableitung ein Vektor, die zweite eine Matrix und die dritte Ableitung ein Tensor!

Bei Frequenzrechnungen (Keyword `freq`) berechnet MOLPRO die Hesse-Matrix in kartesischen Koordinaten und erhält durch deren Diagonalisierung die Normalschwingungen. Dadurch ist es auch möglich thermodynamische Eigenschaften von Molekülen zu bestimmen. Frequenzrechnungen sind nur mit einer optimierten Geometrie sinnvoll. Am besten, man kombiniert die Keywords `optg` und `freq`. Zur Berechnung der Hesse-Matrix werden, wie oben erwähnt, die zweiten Ableitungen des Potentials benötigt. Bei diesen gibt es (abhängig vom Basissatz und der gewählten Methode) systematische Fehler. Ein prinzipieller Fehler ist die Vernachlässigung von anharmonischen Schwingungsanteilen. Berechnete IR-Frequenzen sind deshalb (fast) immer zu hoch (ca. 10% gegenüber den experimentellen Wellenzahlen  $cm^{-1}$ ). Daher benutzt man empirisch ermittelte Skalierungsfaktoren zur Frequenzbestimmung und zur Berechnung der Nullpunktsenergie (ZPE) bzw. thermodynamischer Größen. Die innere Energie pro Mol eines Moleküls  $U(T)$  ist näherungsweise

$$U(T) = (E_{trans}(T) + E_{rot}(T) + E_{vib}(T) + E_{el}(T = 0))N_A.$$

Hier ist  $N_A$  die Avogadrokonstante, die die Anzahl der Moleküle pro Mol angibt,

$$E_{trans} = \frac{3}{2}k_B T$$

$$E_{rot} = \begin{cases} 0, & \text{für Atome} \\ k_B T, & \text{für lineare Moleküle} \\ \frac{3}{2}k_B T, & \text{für nichtlineare Moleküle} \end{cases}$$

$$E_{vib} = k_B \sum_i \Theta_i \left( \frac{1}{2} + \frac{1}{\exp(\Theta_i/T) - 1} \right)$$

mit der charakteristischen Temperatur  $\Theta_i$  der Vibration  $\omega_i$ :

$$\Theta_i = \frac{\hbar\omega_i}{k_B}$$

Für  $T = 0K$  kann  $E_{trans}(T)$  und  $E_{rot}(T)$  gleich null gesetzt werden. Für alle anderen Beiträge ergeben sich quantenmechanische Nullpunktsenergien.  $E_{el}(T = 0)$  kann hier mit der Energie identifiziert werden, die man z.B. aus einer HF-Rechnung erhält. Die Temperaturabhängigkeit von  $E_{el}$  ist dabei für Moleküle im Allgemeinen vernachlässigbar.  $E_{vib}(T = 0)$  ist näherungsweise die Summe der Nullpunktsenergien der Normalschwingungen. MOLPRO berechnet diese Energien, wenn die Schlüsselworte

```
{freq
thermo,sym=...;print,thermo}
```

eingegeben sind.

## Übung

1. Berechnen Sie das IR-Spektrum von  $H_2O$  und  $D_2O$  mit HF/VDZ. Erklären Sie den Unterschied zwischen  $H_2O$  und  $D_2O$ ! Vergleichen Sie für  $H_2O$  die Frequenzen mit den experimentellen Werten. Verwenden Sie MOLDEN, um die Schwingungen zu visualisieren. Beschreiben Sie diese.
2. Berechnen Sie die Bildungsenthalpie von gasförmigem  $HF$  bei Standardbedingungen mit HF/VDZ. Welche Rechnungen müssen Sie durchführen? Der experimentelle Wert liegt bei  $-273.3$  kJ/mol. Vergleichen Sie Theorie und Experiment. Versuchen Sie auch, Literaturstellen für die Schwingungen der berechneten Moleküle zu finden und vergleichen Sie Ihre Ergebnisse damit. Wiederholen Sie die Rechnung auf HF/VTZ-Niveau.
3. Untersuchen Sie den Einfluss verschiedener Substituenten auf die C=O-Schwingungsfrequenz auf HF-Niveau mit dem Basissatz VDZ. Verwenden Sie als Modellsubstanzen Formaldehyd, Acetaldehyd und Aceton. Vergleichen Sie die Schwingungsfrequenzen mit Literaturdaten!
4. Ermitteln Sie einen Skalierungsfaktor für HF/VDZ Frequenzrechnungen, indem Sie die vorhin verwendeten Moleküle und alle ermittelten Schwingungsfrequenzen mit Literaturwerten vergleichen. Finden Sie selbstständig eine geeignetes Vorgehen hierfür. Vergleichen Sie Ihren ermittelten Wert des Skalierungsfaktors mit einer einschlägigen Literaturstelle.

### Tipps und Hinweise

Mit Hilfe von MOLDEN können Sie die Moden visualisieren. Setzen Sie nach der Frequenzrechnung wie gewohnt den Befehl, der einen Input für MOLDEN erzeugt.

### **Literatur und Hilfreiches**

Frank Jensen, *Introduction to Computational Chemistry*, Wiley **2007**

<http://webbook.nist.gov/chemistry/>

<http://apps.webofknowledge.com/>

## Chemische Verschiebung - NMR Spektren

Eine weitere Moleküleigenschaft, die durch die Berechnung von gemischten Ableitungen der Energie bestimmt werden kann, ist die Kernmagnetische Abschirmung. Diese lässt sich durch die Ableitungen nach dem externen magnetischen Feld  $B$  und dem nuklearen magnetischen Moment  $m$  berechnen

$$\sigma_{ji}^N = \left( \frac{d^2 E}{dB_i dm_j^N} \right)$$

Dabei soll das Magnetfeld und das nukleare magnetische Moment Null sein. Hierbei müssen die Berechnungen natürlich mit Basisfunktionen, die explizit vom magnetischen Feld abhängig sind, ausgeführt werden.

MOLPRO berechnet die chemische Verschiebung für jeden Kern in der Reihenfolge, wie im Geometrieinput angegeben wurde. Ein Standardinput sieht wie folgt aus:

```

.....
geomerty={
.....
}
basis={                !VDZ Basis
default,vdz
set,jkfit
default,vdz/jkfit
}
df-hf,df_basis=jkfit   !Dichtegefittetes HF
locali,pipek           !Lokalisierung für die Basisfunktionen
nmrshld                !Keyword für Berechnung der NMR-Verschiebungen

```

Um die NMR-Berechnung zu starten, verwenden Sie als Befehl nicht wie gewohnt `molpro`, sondern `molpronmr`. Dies hat rein technische Gründe.

## Übung

1. Berechnen Sie die chemischen Verschiebungen von TMS mit DF-HF/VDZ. Hierbei können Sie die Symmetrie des Moleküls zur Geometrieoptimierung nutzen.
2. Berechnen Sie das NMR-Spektrum für Benzol, Toluol, Anilin und Phenol mit VDZ als Basis! Verwenden Sie als Referenz den Standard TMS, das Sie oben schon berechnet haben. Suchen Sie in einer NMR-Datenbank nach geeigneten Spektren und vergleichen Sie Ihr Ergebnis mit den Literaturwerten.
3. Berechnen Sie die Potentialfläche von Wasser mit Hilfe folgender Definition der Koordinaten:  $Y_{H_1} - Y_{H_2}$  und  $Z_{H_1} + Z_{H_2}$ , während die Koordinaten  $Y_{H_1} + Y_{H_2}$ ,  $Z_{H_1} - Z_{H_2}$ ,  $X_{H_1}$ ,  $X_{H_2}$ ,  $X_O$ ,  $Y_O$ ,  $Z_O$  festgehalten werden.

```

...
geometry={angstrom
H1,, 0., 0.75+y_h(i), 0.82+z_h(j)
O ,, 0., 0.0, 0.24
H2,, 0., -0.75-y_h(i), 0.82+z_h(j)
}
z_h=[-0.14 ... 0.14]
y_h=[-0.14 ... 0.14]
...

```

Erklären Sie die Form der Potentialfläche. Im welchen Bereich kann man diese durch ein Paraboloid approximieren? Machen Sie zudem zwei Skizzen der Normalvibrationen des Wassers als Vektoren in einem Wassermolekül und auf der Potentialfläche. Erklären Sie Ihre Skizzen!

### Tipps und Hinweise

Falls Sie eine Geometrieoptimierung vor der eigentlichen Berechnung der chemischen Verschiebungen machen möchten, setzen Sie das `optg` vor `locali,pipek` im MOLPO-Input!

Hochsymmetrische Moleküle können bei der Lokalisierung Probleme bereiten. Sollte dies Auftreten, ersetzen Sie das `locali,pipek` durch `locali,pipek,locmethod=3` im Input.

### Literatur und Hilfreiches

Frank Jensen, *Introduction to Computational Chemistry*, Wiley **2007**