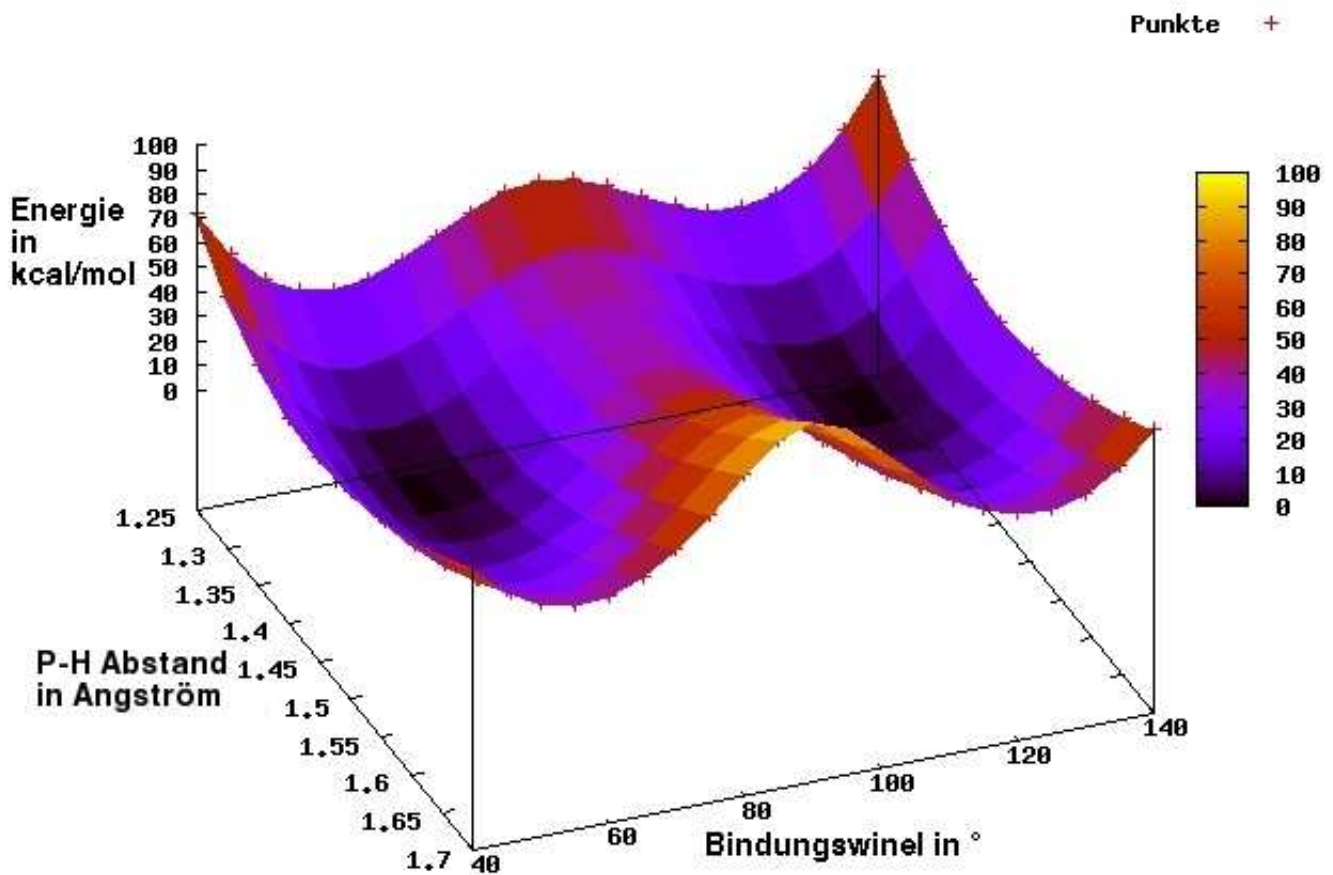


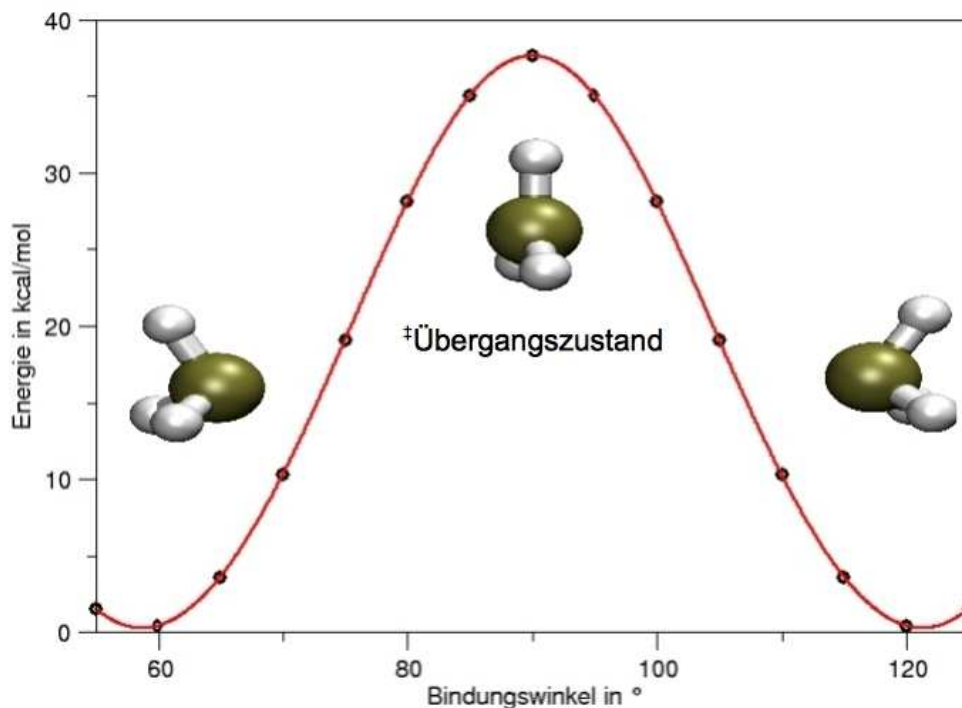
5. Übungsblatt

Übergangszustand und Reaktionspfad

Im folgenden soll angenommen werden, dass das PH_3 Molekül nur zwei innere Freiheitsgrade habe, nämlich den P-H Bindungsabstand und den Winkel der P-H Bindung bezüglich der C_3 -Achse des Moleküls. Man kann dann die Energie als Funktion dieser beiden Freiheitsgrade berechnen. Man erhält ähnlich wie bei Ammoniak eine Potentialfläche.



Der Konturplot der Potentialfläche (siehe Abbildung) zeigt zwei Minima und einen Übergangszustand. Als Reaktionspfad (MES) ist der Weg durch die Potentialfläche definiert, der die beiden Minima und den Übergangszustand verbindet, wobei die Ableitung der Energie senkrecht zur Reaktionskoordinate Null sein soll. Im folgenden Bild soll dies am Beispiel des oben vorgestellten Moleküls noch einmal verdeutlicht werden. Es handelt sich hierbei quasi um eine Phosphor Inversion (analog der Stickstoff Inversion).



Da es für die meisten Moleküle unmöglich ist, die gesamte PES zu berechnen, beschränkt man sich normalerweise auf die Reaktionskoordinate, um chemische Reaktionen zu beschreiben. Die Reaktionskoordinate ist die im Allgemeinen krummlinige Koordinate, die den Reaktionspfad beschreibt.

Dazu benötigt man zunächst die Geometrie der beiden Minima (das 2. ist hier spiegelsymmetrisch zum 1. Minimum). Die einfachste Möglichkeit in MOLPRO einen Übergangszustand zu finden, ist die Eingabe des Parameters `root=2` nach dem Befehl `optg`:

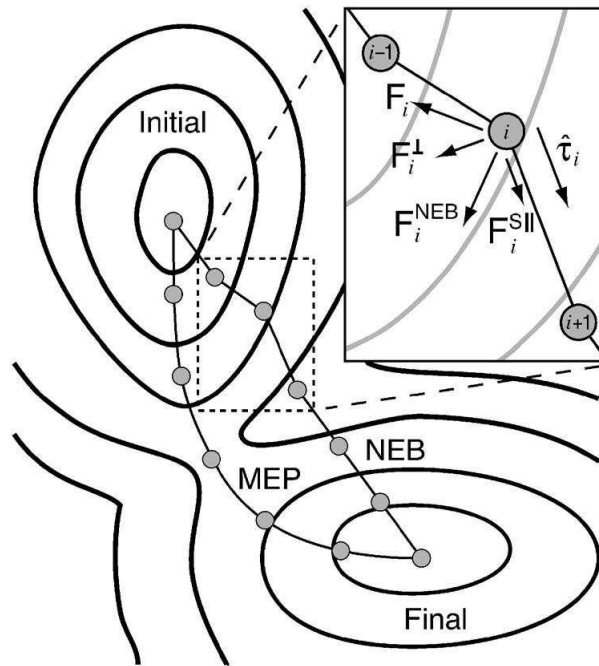
```
.....
{optg,root=2}
.....
```

Dabei wird der Eigenvektor des minimalen Eigenwertes des Hesse-Matrix verfolgt. Jedoch konvergiert die Optimierung des Übergangszustandes langsamer als die der Gleichgewichtsgeometrie. Ausserdem gibt es bei den meisten Molekülen sehr viele Übergangszustände. Allerdings ist es meistens schwierig den richtigen Übergangszustand zu finden, d.h. den mit der kleinsten Energie. Daher sollte man eine Anfangsgeometrie benutzen, die in der Nähe des betrachteten Übergangszustandes liegt.

Ein Übergangszustand ist ein Sattelpunkt 1. Ordnung. Durch eine Frequenzrechnung kann man daher sicherstellen, dass man wirklich einen Übergangszustand gefunden hat. Man erhält eine imaginäre Frequenz, die die Schwingung in der Reaktionskoordinate beschreibt.

Es gibt noch weitere Methoden, den Übergangszustand zu finden, wenn im Vorhinein nicht klar ist, wie der Übergangszustand beschaffen ist. Es gibt hier prinzipiell zwei unterschiedliche Ansätze. Zum einen, wenn sowohl die Ausgangs- als auch die Endgeometrie des gesuchten Reaktionspfades bekannt sind, die Nudged Elastic Band (NEB) Methode und zum anderen, wenn keine Endgeometrie bekannt ist, die sog. Dimer Methode. Wir betrachten im folgenden nur die NEB Methode.

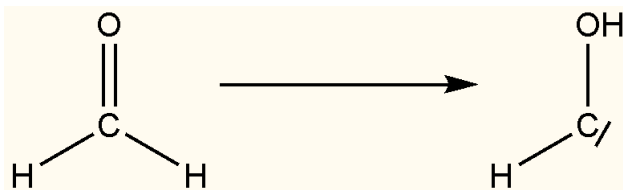
Bei der NEB Methode wird durch lineare Interpolation eine Reihe von möglichen Strukturen (image) zwischen den bekannten Anfangs- und Endgeometrien erstellt. Man erhält einen "erratenen" Reaktionspfad (NEB), also ein "Band" entlang der beiden Strukturen. Diese werden dann minimiert, wobei diese entlang des "Bandes" durch ein Kraftprojektionsschema zum gesuchten Reaktionspfad (MEP) relaxiert werden, in dem die potentielle Kraft (F_i^{\parallel}) senkrecht zum Band und die Federkräfte ($F_i^{S\perp}$) mit dem Band laufen sollen. Jedes "Bild" entspricht einer bestimmten Geometrie der Atome entlang des gesuchten Reaktionspfades (MEP).



Sobald die Energie der einzelnen Strukturen entlang des Bandes minimiert sind, ist dies der gesuchte Reaktionspfad. Bei den meisten Implementierungen dieser Methode erhält man auch den dazugehörigen Übergangszustand.

Übung

- Optimieren Sie die Geometrie von Formaldehyd und Hydroxycarben. Benutzen Sie hierfür HF/cc-pVDZ. Beide Moleküle sind planar. Benutzen Sie als Variablen den C-O Bindungsabstand, die beiden C-H Bindungslängen und O-C-H Bindungswinkel.



Geben Sie den Energieunterschied zwischen diesen beiden Zuständen an. Stellen Sie durch eine Frequenzrechnung sicher, dass Sie wirklich zwei Minima optimiert haben. Welche Frequenzen finden Sie? Visualisieren Sie die Strukturen und Vibrationen mit MOLDEN. Vergleichen Sie die Frequenzen der Normalmoden gleicher Art in beiden Fällen.

- Folgen Sie dem Reaktionspfad vom Formaldehyd zum Hydroxycarben. Erstellen Sie eine einzelne Input-Datei, die ein Skript beinhaltet, das die Reaktionskoordinate verfolgt:

- Wählen Sie eine Reaktionskoordinate. Optimieren Sie die Strukturen des Formaldehyds und Hydroxycarbens und speichern Sie die Werte der Reaktionskoordinate in beiden Fällen in gewählten Variablen (z.B. in `aForm` und `aHydr`)
- Erstellen Sie einen Satz von Punkten entlang der Reaktionskoordinate. Benutzen Sie dabei die Werte der Ausgangs- und Endstrukturen als limitierende Werte.

```
.....
n_steps=15
step_a=(aForm-aHydr)/n_steps
do i=1,n_steps+1
aReact(i)=aForm-(i-1)*step_a
end do
.....
```

- Fügen Sie das Array `aReact` in die Z-Matrix ein und führen Sie eine Untersuchung entlang der Reaktionskoordinate durch. Optimieren Sie in jedem Scan-Zyklus alle relevanten Koordinaten außer der Reaktionskoordinate (`{optg; inactive,aReact}`).
 - Speichern Sie alle intermediären Geometrien im xyz-Format. Visualisieren die Reaktionsverlauf mit MOLDEN und skizzieren Sie die potentielle Energie entlang des Reaktionspfades.
- Berechnen Sie die Geometrie des Übergangszustandes für die Umlagerungsreaktion vom Formaldehyd zum Hydroxycarben. Benutzen Sie als Anfangsgeometrie die mit der höchsten Energie aus den letzten Rechnungen. Stellen Sie sicher, dass sie den tatsächlichen Übergangszustand gefunden haben. Visualisieren Sie diesen Zustand in MOLDEN! Skizzieren Sie die Reaktionskoordinate am Übergangszustand (d.h. die Schwingung mit imaginärer Frequenz)! Vergleichen Sie tabellarisch die Werte der in der Z-Matrix benutzten Bindungswinkel und -längen zusammen mit den Energien für Formaldehyd, Hydroxycarben und den Übergangszustand! Geben Sie die Energiebarriere dieser Reaktion an!
 - Benutzen Sie dieses mal die NEB Methode um den Reaktionspfad der obigen Reaktion und dessen Übergangszustand zu finden! Da dieses Verfahren nicht in MOLPRO integriert ist, benötigen sie hierzu ein weiteres Programm, chemshell. Dieses verfügt über diese Methode. Um es zu benutzen, benötigen Sie zum einen Anfangs- und Endstruktur der Reaktion (als *.xyz) und zum anderen ein anderes Input file, das wie folgt aussieht:

```
set molprolist [ list basis=cc-pVDZ hamiltonian=hf symmetry=no ]

read_xyz coords=end.c file=end_test.xyz
read_xyz coords=start.c file=start_test.xyz

dl-find coords=start.c coords2= end.c \
  theory= molpro: $molprolist\
  coordinates=cartesian \
```

```
optimiser=lbgfs trustradius=const \  
neb=frozen nimage=10 nebk=0.01 \  
tolerance=0.0045 \  
maxcycle=400 maxene=3000 \  
result=ts_neb.c result2=tsmode_neb.c \  
maxstep=0.9
```

```
write_xyz coords=ts_neb.c file=ts_neb.xyz
```

Dies ist nötig, da nicht MOLPRO direkt aufgerufen wird, sondern chemshell. Dieses führt auch die Geometrieoptimierungen (mit dem L-BFGS Optimierer) aus. Es nutzt MOLPRO nur für die erforderlichen QM-Rechnungen. Es dient so zu sagen als Interface zwischen MOLPRO und dem implementierten Geometrieoptimizer (in diesem Falle dl-find).

Starten sie ihr neues Inputfile mit.

```
chemsh inputfile >out_neb &
```

Sie erhalten dann ein Output-File (out_neb), die 10 Bilder, die den Reaktionspfad darstellen und eine Datei mit den dazugehörigen Energien. Skizzieren Sie auch hier die Energie entlang des Reaktionspfades. Stellen Sie sicher, dass es sich auch um einen Übergangszustand handelt. Vergleichen Sie den gefundenen Übergangszustand und die Reaktionskoordinate dieser Methode, mit Ihren oben gefundenen! Welche Energiebarriere finden Sie dieses mal? Sind die Ergebnisse vergleichbar?

Literatur und Hilfreiches

Sheppard D., Terell R. and Henkelman G.; *Optimization methods for finding minimum energy paths*, J. Chem. Phys., **2008**, 128, 134106, doi:10.1063/1.2841941

chemshell user manual, <http://www.cse.scitech.ac.uk/ccg/software/chemshell/manual/>