

### Versuch 1: Molekül- und Elektronenstrukturen

#### 1) Optimierung von Singulett-Methylen, $^1\text{CH}_2$ und Triplett-Methylen, $^3\text{CH}_2$ .

Gaussian-Input: (Input mit *GaussView* und *Editor* erstellen, dann in *Gaussian* einladen und rechnen)

# B3LYP/6-31G* OPT	Methode/Basissatz, Opt-Keyword
<input type="checkbox"/>	Leerzeile
Optimierung von Singulett-Methylen	Kommentarzeile
<input type="checkbox"/>	Leerzeile
0 1	Ladung, <b>Multiplizität</b>
C	Atom 1
H 1 1.0	Atom 2, Bindung zu 1 mit Abstand 1.0 Å
H 1 1.0 2 109.0	Atom 3, Bindung zu 1 mit Abstand 1.0 Å, Winkel zu 2 mit 109.0°
<input type="checkbox"/>	Leerzeile (sonst Abbruch)

Analog: Optimierung von Triplett-Methylen mit der *Multiplizität* = **3** statt 1 und **UB3LYP** statt B3LYP.

Welche Bindungslängen, Bindungswinkel und relative Energien (1 Hartree = 627.51 kcal/mol) erhalten Sie für  $^1\text{CH}_2$  vs.  $^3\text{CH}_2$ ? Wie erklären Sie die Unterschiede?

Angabe absoluter Energien in a.u. (5 Nachkommastellen), relative Energien in kcal/mol (1 Nachkommastelle)

#### 2) Inversionsbarrieren von Ammoniak vs. Phosphan und von Methanid vs. Silanid.

Optimieren Sie planares  $\text{NH}_3$  mit folgender Z-Matrix. Gaussian erkennt die  $D_{3h}$  Symmetrie und behält diese für die Optimierung bei. Die Frequenzanalyse charakterisiert für NIMAG=1 (Number of *Imaginary* frequencies, negativ angegeben) den Übergangszustand der Inversion.

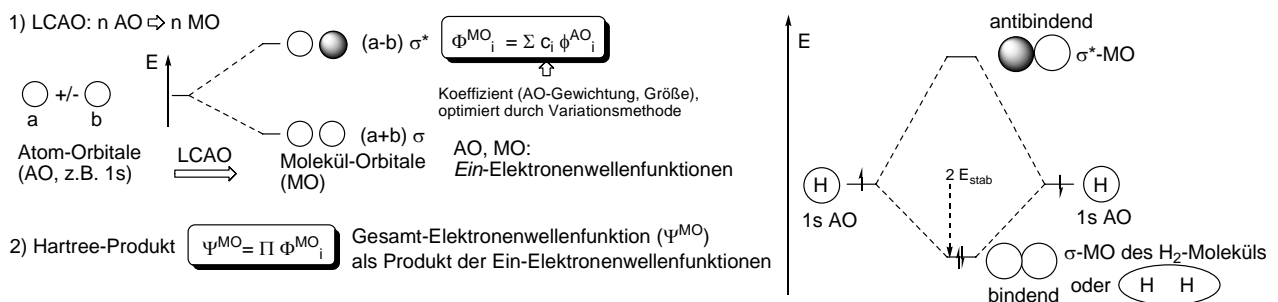
# B3LYP/6-31G* OPT FREQ	
Optimierung und Frequenzrechnung von planarem $\text{NH}_3$	
0 1	Ladung, Multiplizität
X	Atom 1 (Dummy-Atom X)
N 1 1.0	Atom 2, Bindung zu 1 mit Abstand 1.0 Å
H 2 1.0 1 90.0	Atom 3, Bindung zu 2, Winkel zu 1
H 2 1.0 1 90.0 3 120.0	Atom 4, Bindung zu 2, Winkel zu 1, Diederwinkel zu 3
H 2 1.0 1 90.0 3 -120.0	Atom 5, Bindung zu 2, Winkel zu 1, Diederwinkel zu 3

Ändern Sie die  $D_{3h}$  Z-Matrix in eine  $C_s$  Geometrie von  $\text{NH}_3$  durch die Änderung des Winkels am H-Atom Nr. 3 von 90.0° nach 91.0° und optimieren Sie erneut mit anschließender Frequenzrechnung. Da Gaussian nun  $C_s$  Symmetrie erkennt, wird das *fast* planare  $\text{NH}_3$  zur pyramidalen (eigentlich  $C_{3v}$ ) Gleichgewichtsstruktur (NIMAG=0) optimiert. Der Energievergleich zwischen pyramidalen und planarer Struktur liefert die Inversionsbarriere. Wiederholen Sie das Verfahren für  $\text{PH}_3$  sowie  $\text{CH}_3^-$  und  $\text{SiH}_3^-$ .

Welche Inversionsbarrieren berechnen Sie für  $\text{EH}_3$ , mit E= N, P, C<sup>-</sup>, Si<sup>-</sup>? Wie erklären Sie die Unterschiede?

## Hintergrund

**M**olekül**O**rbital-Berechnungen basieren auf der LCAO (linear-comination of atomic orbitals) Methode. Dabei werden aus  $n$   $A_{\text{tom}}$ Orbitalen der Atome  $\rightarrow n$   $M_{\text{olekül}}$ Orbitale generiert, z.B. aus zwei H-Atomen mit 1s-AO das Molekül  $H_2$  mit einem bindenden  $\sigma$ - und einem antibindenden  $\sigma^*$ -MO. In der MO-Theorie gibt es keine "Bindungen" - wie sie in Lewis- $V_{\text{alence}}$  $B_{\text{ond}}$ Strukturen mit Bindungsstrichen dargestellt werden - sondern nur "Atome im leeren Raum". MO haben aber bindenden Charakter zwischen zwei Atomen, wenn sie keinen Knoten zwischen diesen Atomen aufweisen ( $\sigma$ -MO). Sie sind antibindend, wenn ein solcher Knoten vorhanden ist ( $\sigma^*$ -MO). Die MO können leer sein, mit einem Elektron, oder mit zwei antiparallelen (Pauli-Verbot) Elektronen besetzt sein. Wird ein bindendes Orbital mit zwei Elektronen besetzt, wird relativ zu den isolierten Atomen die Bindungsenergie ( $2x E_{\text{stab}}$ ) frei. Wird dagegen ein antibindendes MO mit Elektronen populiert (z.B. durch photochemische Anregung oder in  $S_N2$ -Reaktionen), wird die bindende Wechselwirkung der Atome geschwächt, evtl. bis zum Bruch der Bindung.



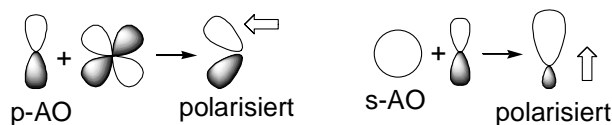
Ziel von quantenchemischen MO-Verfahren ist stets die Ermittlung der **Energie** von Molekülen. Diese werden als Ensemble aus im Raum angeordneten Atomkernen ( $nu^{n+}$ ) und darum herumfliegenden Elektronen ( $e^-$ ) angesehen. Die "elektronische Energie" eines Moleküls setzt sich aus der elektrostatischen (Coulomb) Repulsion der Atomkerne  $E_{nu-nu}$  und der Elektronen  $E_{el-el}$ , der elektrostatischen Attraktion zwischen Kernen und Elektronen  $E_{nu-el}$  sowie der kinetischen Energie der Kerne  $E^{Kin}_{nu}$  und der Elektronen  $E^{Kin}_{el}$  zusammen. Da Atomkerne wesentlich schwerer sind als Elektronen, bewegen sie sich viel langsamer und werden als fixiert angesehen. In dieser Born-Oppenheimer-Approximation der fixierten Atomkerne, die von schnellen Elektronen umkreist werden, ist  $E^{Kin}_{nu}$  also Null,  $E_{nu-nu}$  wird eine Konstante sein, die vom Abstand der Kerne abhängt. Die restlichen drei Energie-Komponenten müssen quantenchemisch berechnet werden,  $E_{el-el}$  ist dabei extrem aufwendig. Es können Methoden mit unterschiedlichen Qualitäten und Rechenzeitanforderungen eingesetzt werden, z.B. B3LYP oder HF. Die Elektronen werden bei dieser quantenmechanischen Näherung ( $H\Psi=E\Psi$ ) durch Wellenfunktionen beschrieben. Diese Wellenfunktionen werden durch Basissätze (z.B. 3-21G, 6-31G\*) angenähert, je größer der Basissatz um so besser (aber auch um so zeitintensiver) ist die Berechnung.

**B3LYP/6-31G\*** gibt Methode und Basissatz an, mit denen die Berechnung durchgeführt werden soll. Die **B3LYP**-(*Becke-3-Parameter-Lee-Yang-Parr*)-Methode ist ein Hybrid-Dichtefunktional-Theorie-(DFT)-Verfahren, das sehr gute Ergebnisse liefert. Weniger rechenzeitintensiv ist die **HF**-(*Hartree-Fock*)-Methode, bei der aber die Wechselwirkung der Elektronen nicht so gut beschrieben wird.

Der **Basissatz**, z.B. **6-31G\***, beschreibt wie die Wellenfunktion  $\Psi$  (in  $E\Psi=H\Psi$ ) bei der Rechnung angenähert wird. Der Basissatz "6 - 31G" trennt in Atomen "core"-Regionen von "valence"- Bereichen. Für die 2. Periode (Li bis F) bildet das 1s-AO die core-, und die 2s, 2p<sub>x</sub>, 2p<sub>y</sub> und 2p<sub>z</sub>-AO die valence- Regionen. Bei **Gaussian-Basissätzen** (6-31G\*) werden

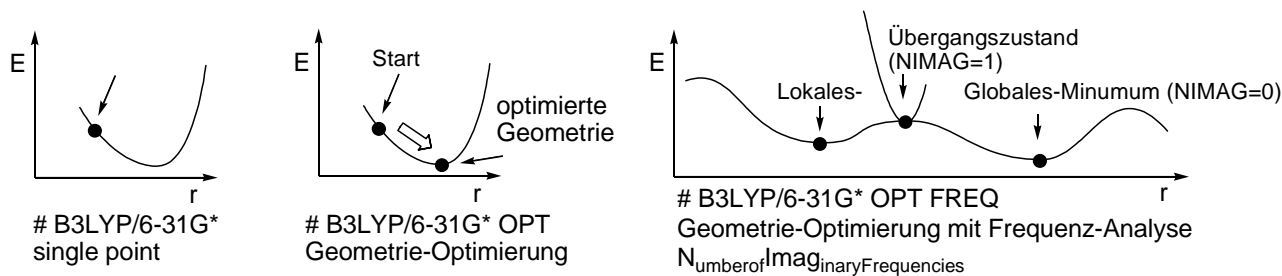
Slater-Type-Orbitals (STO), die eigentlich korrekte Lösungen für das H-Atom darstellen und für andere Atome übernommen werden, durch Gauss-Funktionen (Gauss-Type-Orbitals, GTO) angenähert, weil GTO effizienter integrierbar sind als STO. Allerdings weichen Gauss-Funktionen in Kernnähe und großer Kernferne stark von den korrekten Slater-Funktionen ab. Diese Fehler werden durch Linearkombination *mehrerer* Gauss-Funktionen verringert. In 6-31G beschreiben im Core-Bereich *sechs* GTO eine STO. Im chemisch sehr wichtigen Valence-Bereich wird eine größere Flexibilität durch zwei unterschiedliche Größen (6-31G-split-valence) von AO erreicht. *Drei* GTO beschreiben jeweils kleinere 2s, 2p<sub>x</sub>, 2p<sub>y</sub>, 2p<sub>z</sub>-AO, *eine* GTO beschreibt den größeren 2s, 2p<sub>x</sub>, 2p<sub>y</sub>, 2p<sub>z</sub>-Satz.

Zusätzliche Polarisationsfunktionen (\*) ermöglichen die Polarisierung der Elektronendichte, wichtig z.B. um Kationen zu beschreiben. Mit zusätzlichen d-Funktionen (6-31G(d) oder \*) können p-Funktionen polarisiert werden. Mit \*\* werden neben d-Polarisationsfunktionen auf Schweratomen (>H) auch p-Polarisationsfunktionen für die s-Valenz-AO von H-Atomen einbezogen.



Zusätzliche diffuse, sehr voluminöse Valenz-Funktionen (+) ermöglichen die Ausdehnung der Elektronendichte, wichtig um Anionen oder lone pairs zu beschreiben. Mit ++ werden neben diffusen Funktionen auf Schweratomen (>H) auch diffuse Funktionen auf H-Atomen einbezogen.

Eine **single point** Berechnung (# B3LYP/6-31G\*) ergibt die optimierte elektronische Struktur und deren Energie **ohne** eine Geometrie-Optimierung, also von der *Input*-(Start)-Geometrie.



Bei einer **Geometrie-Optimierung** (# B3LYP/6-31G\* **OPT**) werden alle (3N-6) Freiheitsgrade innerhalb der vorgegebenen Symmetrie optimiert. Dabei werden die Kernkoordinaten (=Geometrie) solange geändert bis ein stationärer Punkt auf der Hyperfläche erreicht ist, z.B. ein Minimum. Bei komplexeren Molekülen kann neben dem globalen Minimum auch ein lokales, weniger stabiles Minimum erhalten werden, z.B. *gauche*- und *trans*-Butan -Konformere.

Eine Frequenz-Analyse (# B3LYP/6-31G\* **OPT FREQ**) darf nur mit einer optimierten Geometrie durchgeführt werden und ergibt durch die Zahl der imaginären Frequenzen (NIMAG) die Natur des stationären Punkts: Für NIMAG=0 ein Minimum, für NIMAG=1 ein Übergangszustand, der zwei Minima verbindet.