

Übungsblatt 7: Theoretische Chemie I (Computerchemie)

29. Januar 2009

1 Schwingungen

Um Schwingungen eines Moleküls zu berechnen, muss immer eine optimierte Struktur vorliegen. Auch muss natürlich die selbe Methode und Basissatz wie bei der Optimierung benutzt werden. Nur dann sagen die Zweitableitungen der Energie nach dem Ort (Hesse-Matrix) auch wirklich etwas über die Kraftkonstanten aus und damit über die Schwingungsenergien (üblicherweise in cm^{-1} angegeben).

Das Keyword in Gaussian, um eine Frequenzrechnung zu starten lautet `freq`. Man kann auch eine Optimierung mit anschließender Frequenzrechnung durchführen. Dafür gibt man beide Keywords (`opt freq`) hintereinander an. (Das funktioniert leider nicht bei Rechnungen mit Lösungsmittel. Dort muss man die Optimierung und frequenzrechnung nacheinander machen.)

Wenn alle Frequenzen positiv sind, hat man ein Minimum gefunden. Die ersten 6 Frequenzen werden separat angegeben. Sie entsprechen Translation und Rotation und sind im Allgemeinen recht klein ($< 10 \text{ cm}^{-1}$). Diese können auch ruhig negativ sein. Wenn man negative Frequenzen hat, die größer als 10 cm^{-1} sind, hat man einen Übergangszustand gefunden. Eine weitere Optimierung bringt von da nichts, weil in Richtung des Minimums keine Kraft da ist. Dann muss man manuell die Struktur ändern, um dem Molekül „Schwung“ zu geben. Rechnet man zum Beispiel Wasser mit einem Bindungswinkel von 180 Grad, so bleibt es in der Optimierung auch linear und es gibt negative Frequenzen. Ändert man den Winkel manuell auf etwas unter 180 Grad, so läuft die Optimierung ins wirkliche Minimum und man kann dort die Frequenzen erneut berechnen. Negative Frequenzen haben oft etwas mit einer zu hohen Symmetrie des Moleküls zu tun.

1.1 Carbonylkomplexe, $\text{Cr}(\text{CO})_6$

Bei Carbonylkomplexen sind die C=O-Streckschwingungen spektroskopisch sehr interessant (siehe AC-Vorlesungen). Besonders Symmetrieaspekte sind mit theoretischen Methoden (Gruppentheorie, siehe ThC2) erklärbar. Beim $\text{Cr}(\text{CO})_6$ gibt es wie zu erwarten 6 C=O-Schwingungen in der Gegend um 2000 cm^{-1} , die aber teilweise entartet und zum Teil aufgrund der Symmetrie nicht IR aktiv sind. Es gibt im IR-Spektrum nur eine Bande in der entsprechenden Gegend. Bei der Berechnung lassen wir die HF-Methode mal gleich weg, weil hier die Frequenzen generell zu hoch sind.

Mit der hybriden DFT-Methode B3LYP erhält man abhängig vom Basissatz folgende Frequenzen:

Basissatz	Frequenz [cm^{-1}]
STO-3G	2032/2041
3-21g*	1997
6-31g	1963
6-31g(2d)	2083
6-311g	2026
6-311g(2d)	2072
6-311 ⁺⁺ g(2d)	2061
6-311 ⁺⁺ g(3df)	2068

Der STO-3G-Basisatz ist dabei so schlecht, dass der oktaedrische Komplex nicht als Minimum erkannt wird. In dem unsymmetrischen Minimum gibt es dann 2 IR-aktive Schwingungen. Um ein einigermaßen genaues Ergebnis zu erhalten braucht man vergleichsweise sehr große Basissätze (Tripple-Zeta +Polarisation +diffuse Funktionen).

Aufgabe

Carbonyl-Streckschwingung

Die C=O Streckmode ist eine gute Möglichkeit, Konformationsveränderungen von Proteinen zu detektieren, da diese sensitiv auf Veränderungen der Proteinkonformation (α , β oder coil), Proteinelektrostatik und H-Brückenkonformationen reagiert. Auch gibt sie Aufschluss über die Protonierung von Säureseitenketten und die generelle chemische Umgebung.

Als Beispiel betrachten wir hier Formaldehyd, Ameisensäure, Ameisensäuredimer, Formamid und das Anion der Ameisensäure. Berechnen Sie die in Infrarot aktiven Frequenzen der Carbonyl-Streckschwingung in Gasphase und in Acetonitril ($\epsilon=35,9$) für die angegebenen Moleküle. Verwenden Sie dabei die Hartree Fock Methode mit dem Basissatz 6-31+G*, sowie das Onsager Lösungsmittelmodell mit den in folgender Tabelle angegebenen Kugelradii. Beachten Sie dabei, dass die Frequenzen mit dem Faktor 0,8929 skaliert werden müssen, da die Hartree-Fock Methode diese durch den fehlenden Korrelationsbeitrag überschätzt.*

Vervollständigen Sie die Tabelle und diskutieren Sie die Ergebnisse; wie verändert die chemische Umgebung die C=O Streckmode, wie das Lösungsmittel? Vergleichen Sie Ihre Berechnungen auch mit den zwei angegebenen experimentellen Werten. Welche Streckschwingungen erwarten Sie für das Ameisensäurechlorid? Falls Sie noch Zeit haben führen Sie die entsprechenden Berechnungen durch.

Harmonische Carbonyl-Streckschwingungen in cm⁻¹ und Kugelradii in Angstrom

Molekül	Gasphase		Acetonitril ($\epsilon=35,9$)			Differenz (skaliert) Aceton. - Gasp.	Exp	
	Rohfreq	skaliert	a0	Rohfreq	skaliert		Gas	Acetonitril
Formaldehyd			2,84			1746	1723	
Ameisensäure			2,95			-	-	
Ameisensäuredimer			3,72			-	-	
Formamid			3,00			1740	1702	
Methanoat			3,07			-	-	

Zur Bearbeitung der Aufgabe können Sie folgende Vorgehensweise wählen:

1. Bauen Sie die Moleküle mit gview, führen Sie eine Geometrieoptimierung mit der Hartree Fock Methode und dem 6-31+G* Basissatz durch. Da einzelne Rechnungen länger dauern könnten, bereiten Sie, soweit möglich, in dieser Zeit schon mal Eingabedateien für weitere Rechnungen vor.
2. Führen Sie mit den optimierten Geometrien eine Frequenzberechnung mit dem Schlagwort „freq“ durch. (z.B.: # freq hf/6-31+g*). Die Frequenzen finden Sie in der Ausgabedatei, Sie können sich die Schwingungen auch mit gview anschauen: im Menü -> Results -> Vibrations.
3. Führen Sie mit den in der Tabelle angegebenen Kugelradii eine Geometrieoptimierung in Acetonitril ($\epsilon=35,9$) mit dem Onsager-Modell durch. Zur Erinnerung, dieses aktivieren Sie in der Gaussian Eingabedatei durch das Schlagwort „scrf=dipole“ und einer Zeile mit zwei Zahlen am Ende der Eingabedatei (mit folgender Leerzeile), die erste Zahl ist der Kugelradius, die zweite Zahl die Dielektrizitätskonstante ϵ .
4. Mit den in Lösungsmittel optimierten Strukturen führen Sie nun eine Frequenzberechnung durch. Hinweis: gleichzeitige Optimierung und Frequenzberechnung mit dem Schlagwort „opt freq“ ist im Zusammenhang mit einem Lösungsmittel nicht möglich.
5. Mit den erzeugten Ausgabedateien können Sie nun die Tabelle vervollständigen und oben genannte Aufgaben lösen. Falls Sie noch weiteres Interesse haben führen Sie auch einige Berechnungen mit DFT Methoden durch, z.B. mit dem Funktional PBE oder BLYP und dem Basissatz 6-31+G*. Was fällt Ihnen auf?

* für Erläuterungen „Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods“ von Foresman und Frisch, in der Literatur finden Sie Skalierungsfaktoren in Artikeln von Pople bzw. Wong.

Die hier aufgeführten experimentellen Werte stammen aus dem Buch „Exploring chemistry with Electronic Structure Methods“ 2nd edition von James B. Foresman und Eileen Frisch.