

Versuch C1: Berechnung kleiner Moleküle

1 Aufgabenstellung

In diesem Versuch wird das Hartree-Fock-Verfahren zur Berechnung der Energie und der Strukturparameter kleiner Moleküle angewendet. Ziel ist es, einen Eindruck der Vorteile und der Grenzen des Verfahrens zu erhalten.

Die Aufgabenstellung besteht aus drei Teilen:

1. Untersuchung des N₂-Moleküls
 - a) Aufstellen der Potentialkurve
 - b) Strukturoptimierung
 - c) Berechnung der Schwingungsfrequenz
2. Berechnung der Reaktionsenergien von
 - a) $\text{N}_2 + 3 \text{H}_2 \longrightarrow 2 \text{NH}_3$ (Reaktion 1)
 - b) $\text{O}_2 + 2 \text{H}_2 \longrightarrow 2 \text{H}_2\text{O}$ (Reaktion 2)
3. Untersuchung der Basissatzabhängigkeit der Reaktionsenergie von Reaktion 1

2 Theoretische Grundlagen

2.1 Die zeitunabhängige Schrödinger-Gleichung

Stationäre Zustände Ψ eines quantenmechanischen Systems werden durch die zeitunabhängige Schrödinger-Gleichung beschrieben:

$$\hat{H}\Psi = E\Psi . \quad (1)$$

Dabei ist \hat{H} der Hamilton-Operator, E der Energieeigenwert und Ψ die Wellenfunktion, die den Zustand des Systems charakterisiert. Für ein isoliertes Molekül enthält \hat{H} sowohl Terme, die die kinetische Energie der Kerne (\hat{T}_N) und Elektronen (\hat{T}_e) beschreiben, als auch Terme, durch welche die Coulomb-Wechselwirkung zwischen den Teilchen erfasst wird. In atomaren Einheiten ist

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{T}_N + \hat{V}_{NN} + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee} \quad (2)$$

$$= -\frac{1}{2} \sum_i^n \Delta_i - \frac{1}{2} \sum_I^N \frac{\Delta_I}{m_I} + \sum_I^{N-1} \sum_{J>I}^N \frac{Z_I Z_J}{r_{IJ}} - \sum_I^N \sum_i^n \frac{Z_I}{r_{Ii}} + \sum_i^{n-1} \sum_{j>i}^n \frac{1}{r_{ij}} . \quad (3)$$

- \hat{V}_{NN} Operator der Kern-Kern-Wechselwirkung
- \hat{V}_{Ne} Operator der Kern-Elektron-Wechselwirkung
- \hat{V}_{ee} Operator der Elektron-Elektron-Wechselwirkung
- n Zahl der Elektronen
- N Zahl der Kerne
- Δ Laplace-Operator, $\Delta = \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right)$
- m_I Masse des I -ten Kerns
- Z_I Ladung des I -ten Kerns

2.2 Die Born-Oppenheimer-Näherung

Da die Masse der Kerne wesentlich größer ist als die Masse der Elektronen, kann die Kopplung zwischen der Bewegung der Elektronen und der Kerne vernachlässigt werden. Diese sogenannte Born-Oppenheimer-Näherung führt zu der rein elektronischen Schrödinger-Gleichung,

$$\hat{H}_{el}(\mathbf{r}, \mathbf{R})\Psi_{el}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = E_{el}(\mathbf{R})\Psi_{el}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) , \quad (4)$$

in der die Wellenfunktion $\Psi_{el}(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ und die Energie $E_{el}(\mathbf{R})$ der Elektronen parametrisch von den Kernkoordinaten \mathbf{R} abhängen. \mathbf{r} charakterisiert hierbei die Koordinaten der Elektronen. E_{el} spielt die Rolle der potentiellen Energie für die Beschreibung der Kernbewegung, wie sie durch die effektive Schrödinger-Gleichung gegeben ist:

$$\hat{H}\Psi_N = (\hat{T}_N + E_{el}(\mathbf{R}))\Psi_N = E\Psi_N . \quad (5)$$

$E_{el}(\mathbf{R})$ wird auch als Potentialhyperfläche bezeichnet, die sich bei einem zweiatomigen Molekül als Potentialkurve (potentielle Energie E in Abhängigkeit vom Abstand R der beiden Kerne) darstellen lässt.

Im Folgenden wird ausschließlich die elektronische Schrödinger-Gleichung diskutiert, so dass der Index „el“ vernachlässigt werden kann.

2.3 Das Variationsverfahren und die Hartree-Fock-Methode

Im Rahmen der Born-Oppenheimer-Näherung lässt sich die elektronische Schrödinger-Gleichung für Eielektronensysteme exakt lösen. Aufgrund der Elektronenwechselwirkung können Systeme mit mehr als einem Elektron nur näherungsweise beschrieben werden. Es kann gezeigt werden, dass der mit einer beliebigen Funktion $\tilde{\Psi}$ gewonnene Energieerwartungswert $\langle E \rangle$ immer über dem tiefsten Eigenwert E_0 der exakten Wellenfunktion Ψ liegt,

$$\langle E \rangle = \frac{\langle \tilde{\Psi} | \hat{H} | \tilde{\Psi} \rangle}{\langle \tilde{\Psi} | \tilde{\Psi} \rangle} = \frac{\int \tilde{\Psi}^* \hat{H} \tilde{\Psi} d\tau}{\int \tilde{\Psi}^* \tilde{\Psi} d\tau} \geq E_0 . \quad (6)$$

Somit kann die Suche nach dem tiefsten Eigenwert von (4) durch die Suche nach dem absoluten Minimum der Energie von (6) in Abhängigkeit von einer genäherten Wellenfunktion $\tilde{\Psi}$ ersetzt werden. Dies wird als Variationsprinzip bezeichnet und im Variationsverfahren ausgenutzt, um eine möglichst gute Näherung für die exakte Wellenfunktion des Grundzustandes zu finden. Dazu ist ein physikalisch sinnvoller Ansatz für die Wellenfunktion nötig, der freie Parameter enthält, so dass die Energie des Systems bezüglich dieser Parameter minimiert werden kann.

Im Falle der elektronischen Schrödinger-Gleichung kann ein derartiger Ansatz vom Modell unabhängiger Teilchen ausgehen. Darin wird jedes Elektron durch eine Einteilchenwellenfunktion $\Phi(\mathbf{r})$ beschrieben (Orbital). Die Gesamtwellenfunktion eines Systems von n Elektronen kann mittels des sogenannten Hartree-Produkts von n Orbitalen dargestellt werden,

$$\tilde{\Psi} = \Phi_1(\mathbf{r}_1) \dots \Phi_n(\mathbf{r}_n) . \quad (7)$$

Hierbei bezeichnet der tiefgestellte Index die Orbitale und der Index in Klammern die Elektronen. Aus der Ununterscheidbarkeit der Elektronen und dem Pauli-Prinzip folgt aber, dass die Gesamtwellenfunktion Ψ antisymmetrisch bezüglich der Vertauschung von zwei beliebigen Elektronen sein muss:

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j, \dots, \mathbf{r}_n) = -\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_j, \mathbf{r}_i, \dots, \mathbf{r}_n) . \quad (8)$$

Diese Eigenschaft wird erfüllt, indem die Wellenfunktion als Slater-Determinante angesetzt wird:

$$\tilde{\Psi} = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \Phi_1(\mathbf{r}_1) & \Phi_1(\mathbf{r}_2) & \dots & \Phi_1(\mathbf{r}_n) \\ \Phi_2(\mathbf{r}_1) & \Phi_2(\mathbf{r}_2) & \dots & \Phi_2(\mathbf{r}_n) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \Phi_n(\mathbf{r}_1) & \Phi_n(\mathbf{r}_2) & \dots & \Phi_n(\mathbf{r}_n) \end{vmatrix} . \quad (9)$$

Auch hier bezeichnet der tiefgestellte Index die Orbitale und der Index in Klammern die Elektronen. Die Vertauschung zweier Elektronen bewirkt demnach eine Vertauschung zweier Spalten in dieser Determinante, wobei die Determinante das Vorzeichen wechselt.

Das Variationsverfahren wird auf diesen Ansatz angewendet. Dabei werden die Orbitale $\Phi(\mathbf{r})$ unter den Nebenbedingungen variiert, dass alle Orbitale auf Eins normiert sind und zwei verschiedene Orbitale ein Überlappungsintegral von Null ergeben:

$$\int \Phi_i(\mathbf{r}) \Phi_j(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \begin{cases} 0 & \text{falls } i \neq j \\ 1 & \text{falls } i = j \end{cases} . \quad (10)$$

Die Minimierung der Energie der Slater-Determinante unter den obengenannten Nebenbedingungen führt auf die Hartree-Fock-SCF-Gleichungen (Self Consistent Field),

$$\hat{f}\Phi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i\Phi_i(\mathbf{r}), \quad i = 1, \dots, n. \quad (11)$$

Diese Gleichung ist formal eine Eigenwertgleichung für den Fock-Operator \hat{f} . Im Gegensatz zu (4) handelt es sich hier um effektive Einelektronengleichungen, d. h. es treten nur die Koordinaten eines Elektrons explizit auf. Die Eigenwerte ε_i werden als Orbitalenergien bezeichnet. Im Rahmen der Hartree-Fock-Methode wird das Verhalten eines einzelnen Elektrons im mittleren Feld aller übrigen Elektronen betrachtet, so dass die Beschreibung der Wechselwirkung zwischen den Elektronen sehr vereinfacht wird. Der Fock-Operator hängt jedoch von den besetzten Orbitalen Φ_i ab, wodurch dieses Gleichungssystem nur iterativ gelöst werden kann. Werden im LCAO-Ansatz die Orbitale $\Phi_i(\mathbf{r})$ (allgemein: Molekülorbitale, MOs) als Linearkombination von (endlich vielen) Atomorbitalen $\chi_k(\mathbf{r})$ (AOs, besser ist der Begriff Basisfunktionen) dargestellt,

$$\Phi_i(\mathbf{r}) = \sum_k c_{ki}\chi_k(\mathbf{r}), \quad (12)$$

und verwendet man die Koeffizienten c_{ki} als freie Parameter im Variationsverfahren, dann gelangt man zum Roothaan-Hall-SCF-Verfahren. Da die Variationsparameter Linearkoeffizienten sind, wird von einem linearen Variationsverfahren gesprochen.

2.4 Basissätze

In Molekülen werden die Orbitale $\Phi_i(\mathbf{r})$ als Linearkombination von Basisfunktionen angesetzt, die an den jeweiligen Atomen zentriert und geeignet sind, deren Atomorbitale zu beschreiben. Basissätze werden nach der Anzahl der verwendeten Basisfunktionen pro besetztem Orbital des jeweils zugrunde liegenden Atoms klassifiziert. Beträgt diese Anzahl eins, zwei oder drei, so werden diese Sätze entsprechend mit Single-Zeta (SZ, Minimalbasis), Double-Zeta (DZ) bzw. Triple-Zeta (TZ) bezeichnet.

Weiterhin können auch SV (Split-Valence) und TZV (Triple-Zeta-Valence) Basissätze definiert werden. Hierbei werden die Rumpforbitale und die Valenzorbitale getrennt betrachtet. So werden bei der SV (Split-Valence) als auch bei der TZV (Triple-Zeta-Valence) Basis die Rumpforbitale durch die Minimalbasis SZ dargestellt, während die Valenzorbitale einer DZ bzw. einer TZ Basis entsprechen.

Als Beispiel enthält die SV Basis des Sauerstoffatoms eine s -artige Basisfunktion für das $1s$ Orbital (SZ für die Rumpforbitale), zwei s -artige Basisfunktionen für das $2s$ Orbital und zwei p -artige Sätze für das $2p$ Orbital (DZ für die Valenzorbitale), siehe Tab. 1.

Tabelle 1: SV Basissatz für das Sauerstoffatom [3s2p]

| Orbital | Entartung | Sätze | Anzahl Funktionen pro Orbital |
|---------|-----------|----------------|-------------------------------|
| $1s$ | 1 | 1 s -artiger | $1 \cdot 1 = 1$ |
| $2s$ | 1 | 2 s -artige | $1 \cdot 2 = 2$ |
| $2p$ | 3 | 2 p -artige | $3 \cdot 2 = 6$ |

Slater-Funktionen (knotenfreie, wasserstoffartige Orbitale) wären der nächstliegende Ansatz für die Basisfunktionen. Diese bereiten jedoch Schwierigkeiten bei der numerischen Berechnung der entsprechenden Wechselwirkungsintegrale. Stattdessen werden Gauß-Funktionen (GTOs) des folgenden Typs verwendet,

$$\Phi^{\text{GTO}}(\mathbf{r}) = C(x - x_0)^k(y - y_0)^l(z - z_0)^m e^{-\alpha(\mathbf{r} - \mathbf{r}_0)^2} . \quad (13)$$

\mathbf{r}_0 ist hierbei das Zentrum der Basisfunktion. Für diese GTOs lassen sich die notwendigen Integrale einfacher berechnen. In (13) bezeichnet C eine Normierungskonstante, α den Orbitalexponenten und k, l, m sind nicht-negative ganze Zahlen. Für $k=l=m=0$ werden die Funktionen aufgrund ihrer Kugelsymmetrie als s -artig bezeichnet. Durch geeignete Wahl von k, l, m lassen sich auch p - und d -artige Funktionen erzeugen, die zur Näherung von p - und d -Orbitalen genutzt werden.

Gauß-Funktionen stellen eine schlechte Näherung für die Beschreibung der Atomorbitale dar, jedoch können bei Verwendung einer genügend großen Anzahl von Funktionen gute Ergebnisse bei der Berechnung von Moleküleigenschaften erzielt werden. Zur Rechenzeiterparnis werden jeweils mehrere Gauß-Funktionen gleicher l -Quantenzahl mit festen Koeffizienten zu einer einzigen kontrahierten Gauß-Funktion kombiniert,

$$\Phi^{\text{CGTO}}(\mathbf{r}) = \sum_{p=1}^L d_p \Phi_p^{\text{GTO}}(\mathbf{r}) . \quad (14)$$

Hierbei ist L die Anzahl der zu kontrahierenden Funktionen.

Oft werden auch Funktionen derjenigen Orbitale hinzugefügt, deren l -Quantenzahl um eins größer ist als die der höchsten besetzten Orbitale (Polarisationsfunktionen), da hierdurch die Wellenfunktion, die Energie sowie alle Moleküleigenschaften besser beschrieben werden. Hiermit können z. B. SVP oder TZVP Basissätze definiert werden, wobei P für einen Satz Polarisationsfunktionen pro Atom steht. Als Beispiel soll wieder das Sauerstoffatom dienen: Hier entspricht die Polarisationsfunktion einer d -artigen Funktion.

2.5 Strukturoptimierung und Berechnung harmonischer Schwingungsfrequenzen

Gilt die Born-Oppenheimer-Näherung so kann die Potentialhyperfläche eines Moleküls dargestellt werden. Als einfachstes Beispiel wird ein zweiatomiges Molekül betrachtet. Die Auftragung der berechneten elektronischen Energie gegen den Abstand R der beiden Atome ergibt eine Potentialkurve. Diese ähnelt vom Verlauf her dem Morse-Potential. Das Minimum dieser Kurve ist der Gleichgewichtsabstand des Moleküls in der Gasphase bei 0 K (absoluter Nullpunkt).

Die Potentialkurve eines Moleküls gibt Auskunft über die Kraftkonstante der Bindung zwischen den beiden Atomen und damit auch über die Schwingungsfrequenz des Moleküls. Unter der Annahme eines harmonischen Oszillators ist die elektronische Energie eines zweiatomigen Moleküls gegeben durch

$$E(R) = E_0 + \frac{k}{2}(R - R_0)^2 . \quad (15)$$

Aus der Kraftkonstante k des Moleküls und der reduzierten Masse μ (m_1 und m_2 sind die Massen der beteiligten Kerne),

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} , \quad (16)$$

erhält man die Schwingungsfrequenz ω ,

$$\omega = \sqrt{\frac{k}{\mu}}. \quad (17)$$

Die Bestimmung des Gleichgewichtsabstandes durch die Berechnung der gesamten Potentialkurve bzw. Potentialfläche ist nur für kleine Moleküle möglich, die wenige Freiheitsgrade haben. Normalerweise wird das Minimum einer Potentialkurve durch eine Strukturoptimierung bestimmt. Dieses Verfahren, das auf der Born-Oppenheimer-Näherung basiert, enthält drei Schritte:

1. Es wird eine sinnvolle Startstruktur des gewählten Moleküls aufgestellt und die Energie berechnet.
2. Danach wird der Gradient der Energie (Ableitung der Energie nach den Kernkoordinaten) bestimmt.
3. Die Struktur des Moleküls wird relaxiert. Das bedeutet, die Koordinaten werden so geändert, dass die neue Struktur (hoffentlich) eine niedrigere Energie und einen niedrigeren Gradienten als die vorherige ergibt.

Diese drei Schritte werden so lange wiederholt, bis der Energieunterschied zweier aufeinanderfolgender Strukturen und die jeweiligen Gradienten kleiner als die gewählten Konvergenzkriterien sind.

WICHTIG: Lesen Sie das Kapitel „Wichtige Befehle und Skripte“. Informieren Sie sich über die experimentellen Strukturdaten der quantenchemisch zu untersuchenden Moleküle, **BEVOR** Sie den Versuch beginnen!

3 Wichtige Befehle und Skripte

Hier finden Sie eine kurze Zusammenfassung wichtiger Linux-Shell-Befehle. Ebenso finden Sie eine Übersicht der in TURBOMOLE eingebauten Skripte (bend, dist, eiger) und deren Verwendung.

3.1 Linux-Shell-Befehle

Tabelle 2: Liste wichtiger Shell-Befehle

| | | |
|-------|----------------------------------|--|
| ls | | Zeigt den Inhalt von Verzeichnissen an |
| mkdir | <i>Verzeichnis</i> | Erstellt ein Verzeichnis |
| cp | <i>Datei1 Datei2</i> | Kopiert Datei1 nach Datei2 |
| | <i>Datei1 Verzeichnis/</i> | Kopiert Datei1 in das Verzeichnis ohne den Namen zu ändern |
| | <i>Datei1 Verzeichnis/Datei2</i> | Kopiert Datei1 in das Verzeichnis und ändert den Namen in Datei2 |
| cd | <i>Pfadname</i> | Wechselt das Verzeichnis |
| mv | <i>Quelle Ziel</i> | ACHTUNG: Verschiebt oder benennt Dateien und Verzeichnisse um |
| rm | <i>Datei1</i> | ACHTUNG: Löscht die Datei |
| pwd | | Ausgabe des vollständigen Pfadnamens des aktuellen Arbeitsverzeichnisses |

Beispiele:

- Sie wollen zwei neue Verzeichnisse erstellen, dann benutzen Sie

```
mkdir Verzeichnis1
mkdir Verzeichnis2
```

- Sie wollen in das erste Verzeichnis wechseln, dann schreiben Sie

```
cd Verzeichnis1/
```

- Wenn Sie anschließend ins zweite Verzeichnis wechseln wollen, benutzen Sie den Befehl

```
cd ../Verzeichnis2/
```

- Wenn Sie sich im zweiten Verzeichnis befinden und die Datei *output* ins Verzeichnis1 kopieren möchten, verwenden Sie den Befehl

```
cp output ../Verzeichnis1/
```

- Wenn Sie ein Verzeichnis zurück wechseln wollen, schreiben Sie

```
cd ..
```

3.2 Turbomole-Skripte

tmole

Erzeugt die für die Rechnung benötigten Eingabedateien anhand der Datei turbo.in und startet die Strukturoptimierung. Nähere Informationen zur Datei turbo.in und zu tmole finden Sie im Anhang.

eiger

Zeigt den Titel der Rechnung, die Gesamtenergie, die HOMO–LUMO-Lücke sowie die Energie und die Besetzung der Orbitale an. Das Skript wird durch Drücken der Taste q beendet.

dist

Berechnet den Abstand zweier Atome.

Beispiel: `dist`

`dist 1 2`

bend

Zeigt den Winkel zwischen drei Atomen an.

Beispiel: `bend 1 2 3`



Die Nummerierung der Atome bei `dist` und `bend` entspricht der Reihenfolge der Atome in der Datei turbo.in.

4 Durchführung

Starten Sie eine Linux-Shell und wechseln Sie in das aktuelle Semesterverzeichnis (z. B. WS1516_C1). Legen Sie dort ein Verzeichnis (Ordner) für Ihre Gruppe an und wechseln Sie in diesen Ordner. Hier legen Sie dann alle weiteren Verzeichnisse an, z. B. für die Berechnung der Potentialkurve und die Strukturoptimierungen.

```
rechner: ... > cd F_PRAKTIKUM_RECHNUNGEN/WS1516_C1/  
rechner: /F_PRAKTIKUM_RECHNUNGEN/WS1516_C1 > mkdir GruppeXY  
rechner: /F_PRAKTIKUM_RECHNUNGEN/WS1516_C1 > cd GruppeXY/  
rechner: /F_PRAKTIKUM_RECHNUNGEN/WS1516_C1/GruppeXY >
```

Starten Sie in einem weiteren Fenster eine zweite Linux-Shell, wechseln Sie in Ihren Ordner und legen Sie unter Ihrer Gruppe das Verzeichnis Ergebnisse an. Dieses Verzeichnis benötigen Sie im Laufe des Versuchs, um alle Daten zu speichern, die Sie für die Auswertung des Versuchs benötigen.

```
rechner: ... > cd F_PRAKTIKUM_RECHNUNGEN/WS1516_C1/GruppeXY/  
rechner: /F_PRAKTIKUM_RECHNUNGEN/WS1516_C1/GruppeXY > mkdir Ergebnisse  
rechner: /F_PRAKTIKUM_RECHNUNGEN/WS1516_C1/GruppeXY > cd Ergebnisse/  
rechner: /F_PRAKTIKUM_RECHNUNGEN/WS1516_C1/GruppeXY/Ergebnisse >
```

4.1 Untersuchung des N₂-Moleküls

Die Potentialkurve und die Strukturoptimierung des N₂-Moleküls werden mit dem SVP Basissatz durchgeführt.

a) Aufstellen der Potentialkurve

- i) Legen Sie ein Verzeichnis für die Berechnung der Potentialkurve an und wechseln Sie in dieses Verzeichnis.
- ii) Berechnen Sie die Potentialkurve im Abstandsbereich zwischen 90 pm und 120 pm in Schritten von 5 pm. Rufen Sie hierzu das Skript n2.svp auf.

```
.../GruppeXY/xxx > n2.svp
```

Die berechneten Daten werden sowohl direkt am Bildschirm ausgegeben als auch in der Datei potentialkurve automatisch gespeichert. Berechnen Sie in der Nähe des Minimums der Potentialkurve weitere Werte in Abständen von 1 pm und beenden Sie das Skript.

- iii) Kontrollieren Sie den Inhalt der Datei potentialkurve und kopieren Sie sie in Ihren Ergebnisordner. Wechseln Sie danach zurück in Ihr Gruppenverzeichnis.

```
.../GruppeXY/xxx > cat potentialkurve  
.../GruppeXY/xxx > cp potentialkurve ../Ergebnisse/  
.../GruppeXY/xxx > cd ..  
.../GruppeXY >
```

b) Strukturoptimierung

Für eine Strukturoptimierung benötigen Sie die Datei `turbo.in`, in die Sie alle Informationen über das zu berechnende Molekül eintragen. Ein Muster dieser Datei befindet sich im aktuellen Semesterverzeichnis. Kopieren Sie dieses in Ihr Gruppenverzeichnis.

```
.../GruppeXY > cp ../turbo.in .
```

- i) Legen Sie ein Verzeichnis für die Strukturoptimierung an. Der Name soll Auskunft über das Molekül und den Basissatz enthalten. Kopieren Sie dann Ihre Musterdatei `turbo.in` in dieses Verzeichnis und wechseln Sie dorthin.

```
.../GruppeXY > mkdir xxx
.../GruppeXY > cp turbo.in xxx/
.../GruppeXY > cd xxx/
.../GruppeXY/xxx >
```

- ii) Modifizieren Sie die Datei `turbo.in` für die Berechnung des N_2 -Moleküls. Dazu öffnen und bearbeiten Sie die Datei mit dem Editor `kwrite`. (Sie können natürlich auch einen anderen Editor verwenden.)

```
.../GruppeXY/xxx > kwrite turbo.in
```

Beispiel für das N_2 -Molekül:

```
%title
N2(SVP)
%method
GEO MY::hf/SVP
%charge
0
%coord
0.000 0.000 1.100 n
0.000 0.000 -1.100 n
%end
```

Überprüfen Sie Ihre Änderungen (Groß-/Kleinschreibung, Punkt statt Komma), speichern Sie sie und schließen Sie die Datei.

- iii) Führen Sie nun die Strukturoptimierung mit dem Programm `TURBOMOLE` durch.

```
.../GruppeXY/xxx > tmole
```

Im Verlauf der Rechnung werden mehrere Dateien angelegt, unter anderem die Datei `GEO_OPT_CONVERGED`, welche anzeigt, dass die Rechnung konvergiert ist. Überprüfen Sie dies.

```
.../GruppeXY/xxx > ls
```

- iv) Legen Sie in Ihrer zweiten Linux-Shell eine Datei an, in der Sie alle Ergebnisse aus dieser und den noch folgenden Strukturoptimierungen sammeln.

```
.../GruppeXY/Ergebnisse > kwrite yyy
```

- v) Rufen Sie im Verzeichnis Ihrer Strukturoptimierung das Skript `eiger` auf, das den Titel, die Energie und die Besetzung der Orbitale anzeigt.

```
.../GruppeXY/xxx > eiger
```

Kopieren Sie den Titel und die Energie durch Markieren mit der linken Maustaste und fügen Sie das ganze in Ihre Ergebnisdatei `yyy` ein. Beenden Sie das Skript `eiger` mit der Taste `q`.

- vi) Rufen Sie das Skript `dist` auf, um die N–N-Bindungslänge zu bestimmen und kopieren Sie diese ebenfalls in Ihre Ergebnisdatei.

```
.../GruppeXY/xxx > dist
```

- c) Berechnung der Schwingungsfrequenz

Nachdem die optimierte Minimumsstruktur eines Moleküls bestimmt wurde, können IR-Spektren durch die Berechnung der zweiten Ableitung der Energie nach den Kernkoordinaten vorhergesagt werden.

Rufen Sie das Programm `aoforce` auf, um die Schwingungsfrequenz zu berechnen.

```
.../GruppeXY/xxx > aoforce > a.out
```

Die Schwingungsfrequenzen werden in die Datei `vibspectrum` geschrieben. Lassen Sie sich diese am Bildschirm ausgeben und übertragen Sie den Inhalt mit IR- und Raman-Aktivität in Ihre Ergebnisdatei.

```
.../GruppeXY/xxx > cat vibspectrum
```

Wenn Sie fertig sind, wechseln Sie wieder zurück in Ihr Gruppenverzeichnis. Dort legen Sie dann die Verzeichnisse für die weiteren Strukturoptimierungen an.

```
.../GruppeXY/xxx > cd ..
```

```
.../GruppeXY/ >
```

Denken Sie daran, die bisher gesammelten Daten in Ihrer Ergebnisdatei auch zu speichern.

4.2 Berechnung der Reaktionsenergien und Basissatzabhängigkeit

Für die Bestimmung der Reaktionsenergien ist die Berechnung der Energien der beteiligten Moleküle in ihren Gleichgewichtsstrukturen (Energiuminimum) erforderlich. Dafür wird eine Strukturoptimierung für jedes Molekül mit dem SVP Basissatz durchgeführt. Die Vorgehensweise ist identisch mit der bereits durchgeführten Optimierung für N_2 . Schlagen Sie die entsprechenden Befehle dort oder in der Übersicht nach.

Beachten Sie, dass Sie für jede Strukturoptimierung ein neues Verzeichnis anlegen müssen und der Name sinnvollerweise Auskunft über das Molekül und den Basissatz geben soll.

4.2.1 Reaktion 1: $\text{N}_2 + 3 \text{H}_2 \longrightarrow 2 \text{NH}_3$

- Die Strukturoptimierung für das N_2 -Molekül wurde bereits gemacht. Legen Sie für die beiden anderen beteiligten Moleküle (H_2 , NH_3) je ein Verzeichnis an. Kopieren Sie Ihre Muster-Datei `turbo.in` in die angelegten Verzeichnisse.
- Wechseln Sie für jedes der beteiligten Moleküle in das entsprechende Verzeichnis. Modifizieren Sie die Input-Datei und optimieren Sie die Struktur des Moleküls. Um eine Startstruktur für das NH_3 -Molekül zu erzeugen, legen Sie das Stickstoffatom in den Ursprung des Koordinatensystems und die Wasserstoffatome auf die x -, y - und z -Achse. **Beachten Sie, dass Sie die Koordinaten in atomaren Einheiten angeben müssen.**
- Bestimmen Sie die Gesamtenergie und die Strukturparameter der beteiligten Moleküle. Verwenden Sie hierzu die Skripte `eiger`, `dist` und `bend`. Sammeln Sie die Energie- und Strukturdaten in Ihrer Ergebnisdatei im Verzeichnis `Ergebnisse`.

4.2.2 Reaktion 2: $\text{O}_2 + 2 \text{H}_2 \longrightarrow 2 \text{H}_2\text{O}$

- Verwenden Sie für das H_2 -Molekül die Ergebnisse von Reaktion 1. Legen Sie für die weiteren beteiligten Moleküle (O_2 , H_2O) je ein Verzeichnis mit sinnvollem Namen an und kopieren Sie die Muster-Datei `turbo.in` dorthin.
- Wechseln Sie für jedes der beteiligten Moleküle in das entsprechende Verzeichnis. Modifizieren Sie die Input-Datei und optimieren Sie die Struktur des Moleküls. Um eine Startstruktur für das H_2O -Molekül zu erzeugen, legen Sie das Sauerstoffatom in den Ursprung des Koordinatensystems und die Wasserstoffatome entlang zweier Achsen.
- Bestimmen Sie die Gesamtenergie und die Strukturparameter der beteiligten Moleküle. Verwenden Sie hierzu die Skripte `eiger`, `dist` und `bend`. Sammeln Sie die Energie- und Strukturdaten in Ihrer Ergebnisdatei im Verzeichnis `Ergebnisse`.
- Für das O_2 -Molekül speichern Sie die `eiger`-Ausgabedatei und kopieren sie in Ihr Ergebnis-Verzeichnis:

```
.../GruppeXY/xxx > eiger > eiger.out  
.../GruppeXY/xxx > cp eiger.out ../Ergebnisse/
```

- Für das H_2O -Molekül berechnen Sie die Schwingungsfrequenzen mit dem Programm `aoforce` und kopieren die Tabelle mit den Daten in die Ergebnisdatei.

4.2.3 Basissatzabhängigkeit der Reaktionsenergie von Reaktion 1

Die Durchführung erfolgt ebenso wie bisher, allerdings mit dem Basissatz SV. Legen Sie erneut für alle benötigten Moleküle (H_2 , N_2 , NH_3) Verzeichnisse an. Sie können nun die Dateien turbo.in verwenden, die Sie bereits modifiziert haben. Dann müssen Sie nur den Basissatz ändern.

```
.../GruppeXY > mkdir xxxSV  
.../GruppeXY > cp xxxSVP/turbo.in xxxSV/
```

4.3 Kontrolle der Ergebnisse

Überprüfen Sie, ob Sie die folgenden Daten gespeichert haben (und für die Auswertung auch wieder finden).

- 1) N_2 Molekül
 - a) Berechnung der Potentialkurve (SVP):
Datei potentialkurve
 - b) Strukturoptimierung (SVP) und Berechnung der Schwingungsfrequenz:
Energie, Abstand, Schwingungsfrequenz
- 2) Berechnung der Reaktionsenergie von
 - a) Reaktion 1
 - i) Strukturoptimierung von H_2 und NH_3 (SVP):
Energien, Abstände, H–N–H-Winkel
 - b) Reaktion 2
 - i) Strukturoptimierung von O_2 und H_2O (SVP):
Energien, Abstände, H–O–H-Winkel
 - ii) Besetzung der Orbitale von O_2 : Datei eiger.out
 - iii) Schwingungsfrequenzen des H_2O -Moleküls
- 3) Basissatzabhängigkeit der Reaktionsenergie von Reaktion 1
 - a) Strukturoptimierung von H_2 , N_2 und NH_3 (SV):
Energien, Abstände, H–N–H-Winkel

Lassen Sie die Daten vom zuständigen Assistenten kontrollieren und speichern Sie sie für die Auswertung auf einem USB-Stick oder schicken Sie sich die Dateien per Email zu.

5 Auswertung und Diskussion

5.1 N₂-Molekül

- a) Potentialkurve
- Stellen Sie die berechnete Gesamtenergie des Moleküls als Funktion des Kernabstandes in einem Diagramm dar.
 - Zur Bestimmung der Kraftkonstante k in der harmonischen Näherung werden sechs Punkte in der Nähe des Potentialminimums ausgewählt. Passen Sie an diese Punkte ein Polynom 2. Grades an, um k , R_e und E_e zu bestimmen und berechnen Sie die Schwingungsfrequenz ω .
- b) Vergleich Strukturoptimierung/Potentialkurve
Die Ergebnisse von R_e , E_e und ω aus der Potentialkurve sind eine Näherung der Werte aus der Strukturoptimierung. Werten Sie die Genauigkeit Ihrer Anpassung gegen die der Strukturoptimierung.
- c) Vergleich Strukturoptimierung/Experiment
Vergleichen Sie die aus der Strukturoptimierung berechneten Werte von ω und R_e mit den experimentellen Daten. Mit welcher spektroskopischen Methode kann die Schwingungsfrequenz des N₂-Moleküls gemessen werden?

5.2 Reaktionsenergie und Basissatzabhängigkeit

- a) Führen Sie **alle** berechneten Strukturparameter und die entsprechenden experimentellen Werte tabellarisch auf. Vergessen Sie nicht, die verwendete Literatur zu zitieren.
- b) Berechnen Sie die Reaktionsenergien von Reaktion 1 (Basissätze SV und SVP) und Reaktion 2 (Basissatz SVP) und vergleichen Sie Ihre Ergebnisse mit den folgenden experimentellen Referenzwerten [1].

Reaktion 1: $-157.7 \text{ kJ mol}^{-1}$

Reaktion 2: $-523.4 \text{ kJ mol}^{-1}$

- c) Beschreiben und diskutieren Sie die Besetzung der Molekülorbitale von O₂ anhand Ihrer Ergebnisse und des MO-Diagramms von O₂.
- d) Charakterisieren Sie die Typen der Schwingungen im H₂O-Molekül. Vergleichen Sie die berechneten Schwingungsfrequenzen mit den experimentellen Werten.

5.3 Diskussion

- a) Basissatzeffekte
- Diskutieren Sie die Effekte des Basissatzes auf die Gesamtenergie des NH₃-Moleküls in Zusammenhang mit dem Variationsprinzip. Wie können Sie eine weitere Verbesserung erreichen und warum?
 - Wie wirkt sich der Basissatz auf die Strukturparameter des NH₃-Moleküls aus? Wie könnten Sie weitere Verbesserungen erreichen?

- b) Vergleich der erhaltenen Daten mit dem Experiment
Beurteilen Sie die Güte der erhaltenen berechneten Daten bzw. Strukturparameter. Ist es sinnvoll, die hier verwendete Methode zur Berechnung von Bindungslängen und Schwingungsfrequenzen zu verwenden? Begründen Sie Ihre Antwort.
- c) Schwächen der Hartree-Fock-Methode
Sie haben zwei Reaktionsenergien berechnet. In einem Fall ist die Abweichung zwischen Experiment und Rechnung sehr klein, im anderen Fall ist der Fehler sehr groß. Diskutieren Sie die Ursachen für diese Unterschiede.

6 Anhang und Literatur

In diesem Versuch benutzen Sie das Programmpaket TURBOMOLE. Sie können verschiedene Arten von quantenmechanischen Berechnungen durchführen, z. B.

- Single-Point-Rechnung, wobei nur die Energie des Moleküls für eine gegebene Struktur berechnet wird (dies geschieht bei der Berechnung der Potentialkurve von N₂)
- Strukturoptimierung, wobei die Struktur des Moleküls verändert wird, um die Struktur am Minimum der Energiepotentialfläche des Grundzustandes zu finden

Welche Informationen benötigen Sie für eine Rechnung?

- Informationen über das Molekül
 - Kernkoordinaten
 - Ladung
- Informationen über die Rechnung
 - Methode (hier: Hartree-Fock, hf)
 - Basissatz (hier: SVP oder SV)
 - Art der Rechnung (Single-Point-Rechnung, Strukturoptimierung, usw.)

Die benötigten Informationen werden in der Datei turbo.in mit der folgenden Struktur eingetragen.

```
%title
Bezeichnung
%method
Art der Rechnung:hf/Basissatz
%charge
Ladung
%coord
%end
```

Erläuterungen:

| | |
|-------------------------|---|
| <i>Bezeichnung</i> | kurze Beschreibung der Rechnung |
| <i>Art der Rechnung</i> | ENERGY für Single-Point-Rechnung GEOMY für Strukturoptimierung |
| <i>Basissatz</i> | Basissatz Bezeichnung (z. B. SVP) |
| <i>Ladung</i> | Ladung des Moleküls (ganze Zahl) |

Die Struktur des zu berechnenden Moleküls wird zwischen *%coord* und *%end* mittels kartesischer Koordinaten definiert. Die erste Spalte bezieht sich auf die *x*-, die zweite auf die *y*- und die dritte auf die *z*-Koordinaten der Atome. Die Koordinaten müssen in atomaren Einheiten (mit Punkt, kein Komma) eingegeben werden. In der vierten Spalte werden die Symbole der Atome spezifiziert (z. B. n für Stickstoff).

Nachdem die Datei `turbo.in` entsprechend modifiziert ist, kann das Skript `tmole` aufgerufen werden. Dieses erzeugt zunächst die für die Rechnung benötigten Eingabedateien:

- *control*: enthält alle Informationen der Rechnung (Namen der Basissätze, Zahl der Atome, Besetzung der Orbitale, usw.)
- *basis*: enthält die Basissätze für jede Atomsorte
- *coord*: enthält die Koordinaten der Atome
- *mos*: enthält die Koeffizienten der Molekülorbitale im Falle eines geschlossenschaligen Moleküls
- *alpha* und *beta*: enthalten die Koeffizienten der Molekülorbitale im Falle eines offenschaligen Moleküls (die Orbitale mit α -Spin Elektronen werden unterschiedlich zu denjenigen mit β -Spin Elektronen betrachtet).

Nachdem die benötigten Eingabedateien vorhanden sind, startet das Skript `tmole` die gewünschten Programme:

- Im Falle einer Single-Point-Rechnung wird das Programm `dscf` aufgerufen.
- Im Falle einer Strukturoptimierung wird das Skript `jobex` aufgerufen, das automatisch die Programme `dscf`, `grad` und `relax` bis zur Konvergenz der Struktur aufruft.

Literatur

- [1] P. C. Hariharan, J. A. Pople, *Theoret. Chim. Acta* **28**, 213-222, 1973.
- [2] I. N. Levine, *Quantum Chemistry*, Prentice Hall, New Jersey, 1991.
- [3] A. Schäfer, H. Horn, and R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **97**, 2571-2577, 1992.
- [4] F. Jensen, *Introduction to Computational Chemistry*, John Wiley & Sons, 1998.
- [5] W. Kutzelnigg, *Einführung in die Theoretische Chemie*, Verlag Chemie Weinheim, 1978.
- [6] A. Szabo and N. S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Calculations*, Dover Publication, Inc., 1996.