TFY4215 Kjemisk fysikk og kvantemekanikk Våren 2006
Kjemisk fysikk Løsningsforslag til Øving 1

Eten.

(Med alt ansvar, men uten garantier, for eventuelle trykkfeil og andre feil.)

6. Med Hartree – Fock – metoden og basissettet 3-21G finner man en likevektsgeometri for eten med bindingslengdene C-H = 1.074 Å og C-C = 1.315 Å, og bindingsvinklene HCH = 116.2^o og HCC = 121.9^o. I forhold til de eksperimentelle verdiene C-H = 1.076 Å, C-C = 1.33 Å, HCH = 116.6^o og HCC = 121.7^o gir dette et midlere avvik i prosent på

$$\delta = \frac{1}{4}\left[\left|\frac{1.074-1.076}{1.076}\right|+\left|\frac{1.315-1.33}{1.33}\right|+\left|\frac{116.2-116.6}{116.6}\right|+\left|\frac{121.9-121.7}{121.7}\right|\right]\times 100\% = 0.5\%$$

Det er nok til en viss grad tilfeldig at avviket mellom teori (dvs Hartree – Fock) og eksperiment er så lite. Etter at jeg skrev øvingsteksten, har jeg kommet over en del litt forskjellige eksperimentelle verdier, eksempelvis 1.339 Å, 1.085 Å og 117.8^o for henholdsvis bindingslengdene C-H og C-C og vinkelen HCH. Med disse verdiene blir det midlere prosentvise avviket på ca 1.2%. Legg merke til at vinklene HCH og HCC *ikke* er uavhengige i et slik symmetrisk molekyl: Med alle seks atomer i samme plan og dessuten en "symmetrisk" plassering av alle fire H-atomer i forhold til de to C-atomene, er vinkelen HCH fastlagt (som 360^o – 2 HCC) når vinkelen HCC er kjent, og omvendt. Molekylets geometri, som i utgangspunktet er gitt ved 18 koordinater – x, y og z for hvert av de 6 atomene – er med andre ord fullstendig bestemt med kun 3 såkalt *indre koordinater*, to bindingslengder og en bindingsvinkel. Symmetrien fastlegger de resterende koordinatene. Med denne visdommen på plass burde vi kanskje ta bort det ene leddet i summen ovenfor og dividere med 3 i stedet for 4. Fjerner vi for eksempel det siste leddet (dvs avviket i vinkelen HCC), blir de midlere prosentvise avvikene henholdsvis 0.6 og 1.4% med de to angitte sett med eksperimentelle verdier. Alternativt kunne vi fjerne det nest siste leddet (dvs avviket i vinkelen HCH), det vil gi avvik på henholdsvis 0.5 og 1.2%. Med andre ord: Omtrent samme beregnede avvik uansett hvilken "metode" vi velger.

7.
a) Med basissettet 3-21G (eller strengt tatt 3-21G(*), i tilfelle du skulle komme borti lignende ting senere i livet) har vi, som nevnt i oppgaveteksten, tatt med to s-funksjoner for hvert H-atom og tre s- og seks p-funksjoner for hvert C-atom. I alt 4 2 + 2 9 = 26 basisfunksjoner. Det betyr at hver enkelt molekylorbital (MO) $\Psi_\mathbf{i}$ uttrykkes som en lineærkombinasjon av disse 26 basisfunksjonene ϕ_μ,

$$\Phi_\mathbf{i} = \sum_{\mu=1}^{26} \mathbf{c}_{\mathbf{i}\mu}\phi_\mu$$

med *koeffisienter* $\mathbf{c}_{\mathbf{i}\mu}$ som angir "bidraget" fra basisfunksjon nummer til MO nummer i. Det å "løse det kvantemekaniske problemet" for det aktuelle molekylet betyr da å finne koeffisienter $\mathbf{c}_{\mathbf{i}\mu}$ slik at molekylets totale energi blir så lav som mulig.

Karbon har atomnummer 6, altså 6 elektroner, mens hydrogen har 1 elektron. Eten har dermed i alt 16 elektroner.

b) Inspeksjon av c2h4.spartan med Display – Output viser (i min beregning i hvert fall) at programmet brukte 3 iterasjoner på å optimere geometrien:

```
  Point Group = DNH Order =  2 Nsymop =  8
  This system has   3 degrees of freedom
   Hessian from MMFF94     calculation used.
                          Max.      Max.        Neg.
 Cycle     Energy        Grad.     Dist.       Eigen
     1    -77.5981973   0.01855   0.00897
     2    -77.6008962   0.00331   0.00021
     3    -77.6009879   0.00015   0.00000

M001


  E(HF)  =     -77.6009879 a.u.
```

c) Optimering av geometrien og beregning av vibrasjonsfrekvenser tok 1.3 CPU-sekunder:

```
  Reason for exit: Successful completion
  HF Program CPU Time : 000:00:01.3
  HF Program Wall Time: 000:00:01.5
```

I en Hartree – Fock – beregning vil CPU-tiden skalere grovt sett med antall basisfunksjoner opphøyd i fjerde potens. Her har vi relativt få basisfunksjoner, og dessuten et *symmetrisk* molekyl, slik at antall frihetsgrader blir lite (3, se punkt 6 ovenfor) og regnetiden kort. Med økende antall atomer og mangel på symmetri blir det fort snakk om store numeriske beregninger.

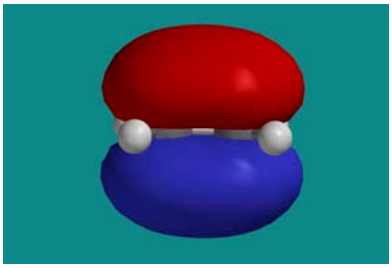
d) De to C-atomene ligger på z-aksen, hele molekylet ligger i xz-planet:

```
                    Cartesian Coordinates (Angstroms)
       Atom            X             Y             Z
    ---------    ------------- ------------- -------------

  1 H  H1           0.9115633     0.0000000    -1.2253162
  2 C  C1           0.0000000     0.0000000    -0.6575621
  3 C  C2           0.0000000     0.0000000     0.6575621
  4 H  H2          -0.9115633     0.0000000    -1.2253162
  5 H  H3           0.9115633     0.0000000     1.2253162
  6 H  H4          -0.9115633     0.0000000     1.2253162
```

e) Eten har 16 elektroner. I følge Pauliprinsippet kan vi bare ha ett elektron i hver enpartikkeltilstand. I hver MO kan vi ha ett elektron med spinn ”opp” og ett med spinn ”ned”. Vi fyller derfor 8 MO med 16 elektroner. Grunntilstanden tilsvarer at de 8 MO med lavest energi er okkupert av to elektroner hver. Orbitalen HOMO er ”Highest Occupied Molecular Orbital”, dvs den av de okkuperte MO med høyest energi, altså MO nummer 8. Orbitalen LUMO er ”Lowest Unoccupied Molecular Orbital”, dvs den av de uokkuperte med lavest energi, altså MO nummer 9. Orbital ”HOMO – n” er dermed MO nummer 8 – n.

f) Orbitalen HOMO ser slik ut:

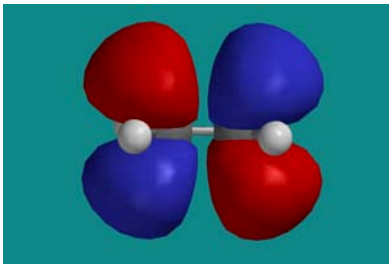


Den røde halvdelen angir en overflate med konstant negativ verdi av orbitalen, den blå halvdelen en overflate med tilsvarende positiv verdi. Med molekylet i xz-planet, er det vel klart at det her er atomære p_y-orbitaler på C-atomene som bidrar. Dette stemmer med koeffisientene $\mathbf{c}_{8\mu}$ for MO nummer 8 i output-fila:

MO:			6	7	8	9	10
Eigenvalues:			-0.59082	-0.49887	-0.37970	0.18659	0.29869
	(ev):		-16.07714	-13.57503	-10.33206	5.07744	8.12775
			Ag	B3g	B3u	B2g	Ag
1	H1	S	0.11943	-0.17957	0.00000	0.00000	0.01584
2	H1	S	0.11014	-0.15673	0.00000	0.00000	0.96355
3	C1	S	0.00829	0.00000	0.00000	0.00000	0.09064
4	C1	S	-0.02161	0.00000	0.00000	0.00000	-0.03106
5	C1	PX	0.00000	-0.26064	0.00000	0.00000	0.00000
6	C1	PY	0.00000	0.00000	0.32177	0.30232	0.00000
7	C1	PZ	-0.36461	0.00000	0.00000	0.00000	0.12964
8	C1	S	0.02856	0.00000	0.00000	0.00000	-1.39568
9	C1	PX	0.00000	-0.27725	0.00000	0.00000	0.00000
10	C1	PY	0.00000	0.00000	0.37234	0.76201	0.00000
11	C1	PZ	-0.22153	0.00000	0.00000	0.00000	0.63273
12	C2	S	0.00829	0.00000	0.00000	0.00000	0.09064
13	C2	S	-0.02161	0.00000	0.00000	0.00000	-0.03106
14	C2	PX	0.00000	0.26064	0.00000	0.00000	0.00000
15	C2	PY	0.00000	0.00000	0.32177	-0.30232	0.00000
16	C2	PZ	0.36461	0.00000	0.00000	0.00000	-0.12964
17	C2	S	0.02856	0.00000	0.00000	0.00000	-1.39568
18	C2	PX	0.00000	0.27725	0.00000	0.00000	0.00000
19	C2	PY	0.00000	0.00000	0.37234	-0.76201	0.00000
20	C2	PZ	0.22153	0.00000	0.00000	0.00000	-0.63273
21	H2	S	0.11943	0.17957	0.00000	0.00000	0.01584
22	H2	S	0.11014	0.15673	0.00000	0.00000	0.96355
23	H3	S	0.11943	0.17957	0.00000	0.00000	0.01584
24	H3	S	0.11014	0.15673	0.00000	0.00000	0.96355
25	H4	S	0.11943	-0.17957	0.00000	0.00000	0.01584
26	H4	S	0.11014	-0.15673	0.00000	0.00000	0.96355

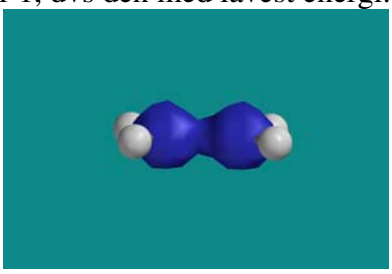
Det er kun for = 6, 10, 15 og 19 at MO nr 8 har koeffisienter forskjellig fra null. Disse fire tilsvarer p_y-orbitaler på de to karbonatomene C1 og C2. Vi ser også at de to C-atomene bidrar med likt fortegn på tilsvarende atomorbitaler (hhv 6 og 15, 10 og 19). Det resulterer i en såkalt "bindende" MO.

g) LUMO er MO nr 9, den ser slik ut:



Vi ser fra output-fila at LUMO er bygd opp av de samme fire p_y-orbitalene som orbitalen HOMO, men denne gang med motsatt fortegn på tilsvarende atomorbitaler på de to C-atomene. Det resulterer i en såkalt "anti-bindende" MO. LUMO har "nodalplan" (dvs: plan der LUMO er lik null) både i xz- og i xy-planet, HOMO har nodalplan kun i xz-planet. Da stemmer det vel med det dere har lært tidligere i kurset at LUMO har høyere energi enn HOMO.

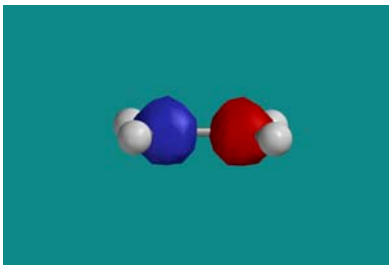
HOMO – 7 er altså MO nummer 1, dvs den med lavest energi. Denne ser slik ut:



Det ser absolutt ut som om denne MO er bygd opp av s-orbitaler på karbon, hvilket stemmer bra med at koeffisientene $\mathbf{c}_{13}$ og $\mathbf{c}_{1,12}$ er de klart dominerende i MO nummer 1:

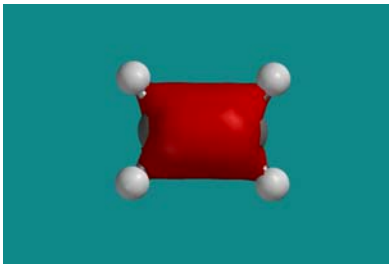
MO:			1	2	3	4	5
Eigenvalues:			-11.16625	-11.16605	-1.03819	-0.78870	-0.64657
	(ev):		-303.84929	-303.84375	-28.25049	-21.46163	-17.59397
			Ag	B1u	Ag	B1u	B2u
1	H1	S	-0.00179	0.00028	0.07766	-0.13828	0.14663
2	H1	S	0.00968	-0.00805	0.00398	-0.06692	0.10789
3	C1	S	0.69758	-0.69791	-0.16680	0.12774	0.00000
4	C1	S	0.06538	-0.07106	0.18317	-0.13113	0.00000
5	C1	PX	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.28001
6	C1	PY	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
7	C1	PZ	-0.00169	-0.00207	0.11052	0.14357	0.00000
8	C1	S	-0.03146	0.06770	0.36822	-0.41834	0.00000
9	C1	PX	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.19335
10	C1	PY	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
11	C1	PZ	0.00440	0.01563	0.01587	0.06341	0.00000
12	C2	S	0.69758	0.69791	-0.16680	-0.12774	0.00000
13	C2	S	0.06538	0.07106	0.18317	0.13113	0.00000
14	C2	PX	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.28001
15	C2	PY	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
16	C2	PZ	0.00169	-0.00207	-0.11052	0.14357	0.00000
17	C2	S	-0.03146	-0.06770	0.36822	0.41834	0.00000
18	C2	PX	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.19335
19	C2	PY	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
20	C2	PZ	-0.00440	0.01563	-0.01587	0.06341	0.00000
21	H2	S	-0.00179	0.00028	0.07766	-0.13828	-0.14663
22	H2	S	0.00968	-0.00805	0.00398	-0.06692	-0.10789
23	H3	S	-0.00179	-0.00028	0.07766	0.13828	0.14663
24	H3	S	0.00968	0.00805	0.00398	0.06692	0.10789
25	H4	S	-0.00179	-0.00028	0.07766	0.13828	-0.14663
26	H4	S	0.00968	0.00805	0.00398	0.06692	-0.10789

HOMO – 6, dvs MO nummer 2, er essensielt den antisymmetriske versjonen av MO nummer 1:



Vi ser av koeffisientene i output-fila at denne orbitalen også er bygd opp av s-funksjoner på karbon, med positivt fortegn på den ene og negativt fortegn på den andre. I MO nummer 2 er xy-planet et nodalplan, i MO nummer 1 har vi ingen nodalplan. Igjen et eksempel på en bindende og en anti-bindende MO, der sistnevnte har høyest energi av de to.

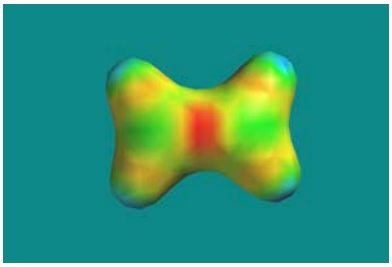
HOMO – 5, dvs MO nummer 3 ser slik ut:



Vi ser vel at det her er snakk om en orbital med lik paritet (såkalt ”gerade”, i motsetning til ”ungerade” for en med odde paritet), men utover det er det kanskje ikke så lett å fastslå rent visuelt hvilke atomære orbitaler som bidrar. Inspeksjon av koeffisientene i output-fila viser at det fortrinnsvis er s-orbitaler på karbon (og delvis hydrogen) og p_z-orbitaler på karbon som er ”byggeklossene” i denne molekylorbitalen. Dermed må det nok bli denne som kommer nærmest den såkalte -orbitalen som det var snakk om i øving 10.

h) Lik paritet (”gerade”) for en MO betyr at den har samme fortegn i posisjon **r** og –**r**, mens odde paritet (”ungerade”) for en MO betyr at den har motsatt fortegn i **r** og –**r**. Av figurene i punkt g) ser vi at LUMO, HOMO – 7 og HOMO – 5 alle er av typen gerade, mens HOMO og HOMO – 6 er av typen ungerade. Dette stemmer med symmetribetegnelsene i output-fila, angitt som B2g, B3u osv like over kolonnen med koeffisientene $\mathbf{c}_{i\mu}$.

i) Flaten med konstant elektrontetthet og fargekodet verdi for det elektrostatiske potensialet ser slik ut:



Ikke overraskende finner vi området med lavest potensial (rødt) sentralt plassert i dobbeltbindingen mellom de to karbonatomene. Dette er et område som er ”rikt på elektroner”, og som dermed vil tiltrekkes av elektrofile (dvs ”fattige på elektroner”) områder i eventuelle reaksjonspartnere.

8.

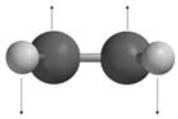
a) Vi skal regne om bølgetallsområdet mellom 4000 og 500 cm^{-1} til tilsvarende områder for bølgelengden, frekvensen og energien til det absorberte lyset. Vi har sammenhengene $\mathbf{k} = 2\pi/\lambda$, $\mathbf{c} = \lambda\mathbf{f}$ og $\mathbf{E} = \mathbf{hf}$ mellom bølgetall k, bølgelengde , lyshastighet c, frekvens f, energi E og Plancks konstant h. Dermed:

(4000,500) cm^{-1} for k tilsvarer (15.7,126) m for , (2387,19100) GHz for f og (10,79) meV for E.

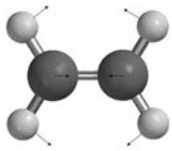
Til sammenligning har vi synlig lys i bølgelengdeområdet (0.40,0.76) m. Vibrasjonsfrekvensene i molekylet tilsvarer med andre ord bølgelengder i det infrarøde området.

b) I vår beregning finner vi det desidert sterkeste vibrasjonsbåndet ved 1116 cm^{-1}. Denne verdien må skaleres med en faktor 0.85 for å gi den eksperimentelt målte vibrasjonsfrekvensen på 949 cm^{-1}. Denne faktoren er enda noe mindre enn den som vanligvis må benyttes for Hartree – Fock – beregnede frekvenser, men det er ingen tvil om at vi har lokalisert den "riktige" vibrasjonsmoden.

c) Illustrasjon av vibrasjonsbevegelsen for frekvensen 1116 cm^{-1}:



Dersom vi betrakter hvert H-atom som en positiv punktladning og hvert C-atom som en negativ punktladning, er det vel klart at denne vibrasjonsbevegelsen representerer en oscillerende elektrisk dipol. Dermed kan denne vibrasjonen eksiteres av det oscillerende elektriske feltet i den innkommende elektromagnetiske bølgen.
Båndet ved 1522 cm^{-1} er et eksempel på en IR-inaktiv mode. Den tilhørende vibrasjonsbevegelsen foregår i molekylets plan (xz-planet) og kan illustreres slik:



Vi ser at denne vibrasjonen *ikke* tilsvarer en oscillerende elektrisk dipol – molekylets elektriske dipolmoment er null underveis i hele vibrasjonsbevegelsen. Denne moden eksiteres dermed ikke av det oscillerende elektriske feltet i den innkommende elektromagnetiske bølgen.

9.
Jeg fikk følgende Hartree – Fock – energier for de aktuelle molekylene:

Pentan: -195.2515601 a.u.
Heptan: -272.8897730 a.u.
Eten: -77.6009879 a.u.

Det gir en reaksjonsenergi for "pentan + eten → heptan" på –0.037225 a.u., eller –23.4 kcal/mol. Det var egentlig i overkant nært den eksperimentelle polymerisasjonsenergien på –25 kcal/mol.