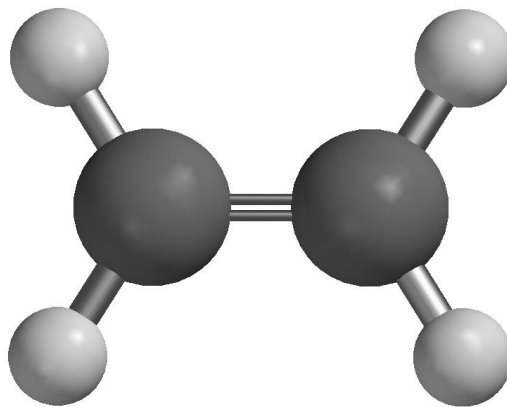


Eten.

Innledning

Etylen, C_2H_4 , eller eten, som det i følge [IUPAC](#) (International Union of Pure and Applied Chemistry) egentlig skal kalles, er en viktig kjemisk forbindelse. Eten er en fargeløs gass ved normale betingelser (dvs atmosfærisk trykk og romtemperatur). Molekylet har en dobbeltbinding mellom de to karbonatomene og tilhører en klasse hydrokarboner som kalles alkener. Alkener med *en* dobbeltbinding har generell formel C_nH_{2n} ($n=2,3,\dots$). Et google-søk på ethylene gir ca 28.6 millioner treff. På <http://en.wikipedia.org/wiki/Ethylene> kan du finne ut mer om opprinnelsen til navnet, hvordan eten kan produseres, industrielt og i naturen, hva det kan brukes til osv. Etenmolekylet er plant (dvs at alle de seks atomene ligger i samme plan) og har høy grad av symmetri:



Figur 1. Eten, C_2H_4

Vi skal her gjøre en Hartree-Fock-beregning på et etenmolekyl og se nærmere på noen av de beregnede bølgefunksjonene (molekylorbitalene, "MO") med tilhørende energieigenverdier. Den beregnede likevektsgeometrien kan vi sammenligne med eksperimentelle verdier. Videre skal vi beregne etens vibrasjonsspektrum. Det gjøres ved å bestemme egenverdiene til matrisen av andrederiverte av energien med hensyn på forflytning av molekylets atomer. Beregnede vibrasjonsfrekvenser kan også sammenlignes med det som observeres eksperimentelt. Vi skal se på hvilke vibrasjonsbevegelser som kan eksiteres av innkommende lys, dvs av det oscillerende elektriske feltet i en elektromagnetisk bølge.

Gjennomføring og oppgaver

1. Start Spartan'14 på NTNU Programfarm.

2. Velg File – New Build (Ctrl+N). Du får da opp en meny på høyre side. Under Organic - Groups finner du Alkenyl og klikker (underforstått: med venstre musetast) på skjermen. Du har nå et molekyl bestående av to C-atomer med en dobbeltbinding mellom og fire såkalt ”åpne valenser”. Molekylet kan dreies ved å holde nede venstre musetast. Med Shift+høyre musetast kan molekylet gjøres større (skyv oppover på skjermen) eller mindre (dra nedover på skjermen). Til åpne valenser (gule pinner) kan vi binde flere atomer dersom vi ønsker det. Går vi tilbake til ”View” modus (ved å klikke på brillene på symbolmenyen), erstattes alle åpne valenser automatisk med H-atomer. Og det er nettopp hva vi trenger her, for å lage eten, C₂H₄.

3. Velg File – Save As, opprett en ny katalog, kall denne (for eksempel) oving1, og lagre molekylet med filnavn (for eksempel) ethylene og filtype spartan (som er ”default”). Alle resultater av beregninger på dette molekylet havner nå i fila ethylene.spartan. Innholdet i denne fila kan leses i Spartan'14 med Display – Output når en beregning er ferdig.

4. Vi skal nå sette opp en Hartree-Fock-beregning som skal gjøre følgende:

- Optimere geometrien til eten
- Beregne vibrasjonsfrekvensene
- Skrive ut samtlige molekylorbitalkoeffisienter, både for de orbitalene som er okkupert av elektroner og for dem som er tomme
- Generere flater med konstant verdi for utvalgte molekylorbitaler
- Generere en flate med konstant verdi av elektrontettheten, og på denne flaten vise hvordan det elektrostatiske potensialet varierer fra sted til sted ved hjelp av en fargekode der rødt angir mest negativt og blått mest positivt

Velg Setup – Calculations. Da kommer ”Calculate: Equilibrium Geometry at Ground state with Hartree-Fock/3-21G in Vacuum” opp som forslag til beregning, og det er nettopp det vi skal gjøre her. Betegnelsen 3-21G angir det aktuelle valg av basisfunksjoner for de ulike atomene som inngår, helt konkret to s-funksjoner for hvert H-atom og tre s- og seks p-funksjoner for hvert C-atom. Vi kan tenke på dette som 1s- og 2s-tilstandene i H og 1s-, 2s-, 2p_x-, 2p_y-, 2p_z-, 3s-, 3p_x-, 3p_y- og 3p_z-tilstandene i C, selv om dette bare er tilnærmet riktig, i og med at basisfunksjonene som benyttes er såkalte gaussfunksjoner ($\sim \exp(-\alpha r^2)$) og ikke ”virkelige” atomære orbitaler ($\sim \exp(-\alpha r)$, i hvert fall for H-atomet!). Kryss av for Compute – IR og Print – Orbitals & Energies og trykk OK. Total Charge – Neutral og Unpaired Electrons – 0 er begge i orden. (Kommentar: Alle systemene som vi skal studere i disse tre regneøvingene har grunntilstander med et *like* antall elektroner, 2N, som okkuperer de N molekylorbitalene med lavest energi. Elektronene opptrer dermed hele tiden parvis i de romlige orbitalene, et med spinn ”opp” og et med spinn ”ned”, med konsekvensen at det totale spinnet til elektronene blir S=0, altså en [singlett](#).) Med valget Compute – IR gav vi programmet beskjed om å beregne molekylets vibrasjonsfrekvenser etter at geometrien er optimert. Valget Print – Orbitals & Energies resulterer i at samtlige molekylorbitalkoeffisienter og energiegenverdier skrives til fila ethylene.spartan.

Visualisering av molekylorbitaler kan (for eksempel) gjøres ved å generere flater med konstant verdi av den aktuelle orbitalen. Vi gir Spartan'14 beskjed om å generere slike flater ved å velge Setup – Surfaces. Klikk på Add og velg i første omgang Surface – HOMO og

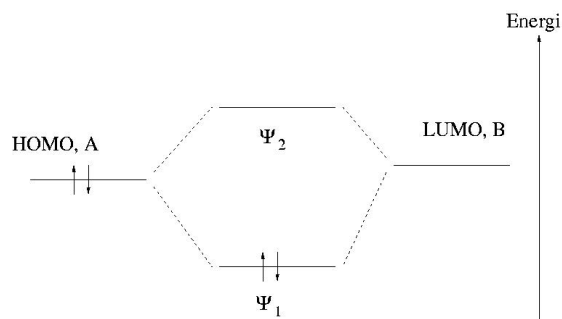
IsoValue – 0.032, klikk «X», og velg Setup – Submit. HOMO står her for Highest Occupied Molecular Orbital, dvs den av de okkuperte molekylorbitalene som har den høyeste energien. Velg deretter Surface – LUMO med samme verdi. LUMO står for Lowest Unoccupied Molecular Orbital, dvs den av de uokkuperte molekylorbitalene som har den laveste energien. Det knytter seg ofte spesiell interesse til nettopp disse to molekylorbitalene. I følge såkalt [Frontier Orbital Theory](#), vil kjemiske reaksjoner mellom to molekyler typisk foregå ved at elektroner i HOMO-orbitalen i det ene molekylet ”går inn i” (den tomme) LUMO-orbitalen i det andre molekylet. En litt riktigere måte å si dette på er som følger: I reaksjonsproduktet som dannes mellom to molekyler A og B får vi nye molekylorbitaler som kan uttrykkes som lineærkombinasjoner av molekylorbitaler fra de to opprinnelige molekylene, for eksempel

$$\Psi_1 = \psi_A^{\text{HOMO}} + \psi_B^{\text{LUMO}}$$

og

$$\Psi_2 = \psi_A^{\text{HOMO}} - \psi_B^{\text{LUMO}}$$

De to elektronene som før reaksjonen befant seg i HOMO-orbitalen i molekyl A hadde til sammen energi $2E_A$. Dersom LUMO-orbitalen i molekyl B tilsvarer en energi E_B som ikke er veldig forskjellig fra E_A , vil de nye orbitalene Ψ_1 og Ψ_2 i reaksjonsproduktet typisk tilsvare tilstander med energi henholdsvis $E_1 < E_A$ og $E_2 > E_A$. Dermed vil de to aktuelle elektronene begge okkupere orbitalen Ψ_1 i reaksjonsproduktet og således få en total energi $2E_1 < 2E_A$. Med andre ord: Reaksjonen gir et produkt med *lavere energi* enn de to reaktantene hver for seg og er dermed energetisk gunstig! Figuren nedenfor viser skjematisk hvordan dette foregår. Det er her underforstått at det fortrinnsvis er *disse* elektronene som ”deltar” i den kjemiske reaksjonen og bidrar i størst grad til endringer i orbitaler og tilhørende energier.



Figur 2. Illustrasjon av ”Frontier Orbital Theory”. Se teksten for forklaring.

Tilbake til saken! La oss generere noen flere ”ekvi-orbital-flater”, for eksempel HOMO-5 (”HOMO minus 5”, dvs 5. MO nedenfor HOMO), HOMO-6 og HOMO-7. For disse tre vil det være best å velge henholdsvis verdiene 0.10, 0.016 og 0.016 i stedet for 0.032.

Endelig lager vi en flate med konstant elektrontetthet lik 0.08 (Surface – density(bond)). I feltet Property velger vi potential. Dette vil gi oss et bilde av hvordan verdien av det elektrostatiske potensialet varierer i ulike deler av molekylet, fra mest negativt (rødt) til mest positivt (blått). Vi skal se litt på hva slags informasjon dette kan gi oss senere.

Da har vi spesifisert seks ulike flater og kan lukke Surfaces-boksen.

5. Sett i gang beregningen ved å velge Setup – Submit. Jobben blir ferdig i løpet av noen sekunder. Klikk OK i boksene som kommer opp med beskjed om at jobben har startet og at den er ferdig.

6. Beregnet likevektsgeometri:

En slik Hartree-Fock-beregning er, som nevnt i forelesningene, basert på diverse approksimasjoner, så det er liten grunn til å forvente at den beregnede likevektsgeometrien vil stemme helt overens med det som måles eksperimentelt. Mål C-H og C=C bindingslengder samt HCH og HCC bindingsvinkler og sammenlign med følgende [eksperimentelle verdier](#): C-H = 1.086Å, C=C = 1.339Å, HCH = 117.6°, HCC = 121.2°.

7. Åpne fila ethylene.spartan ved hjelp av Display – Output. Ved å besvare spørsmålene nedenfor vil du se eksempler på hva slags informasjon som kan ekstraheres fra en slik beregning.

a) Regn ut hvor mange basisfunksjoner som bidrar til hver enkelt molekylorbital i eten når vi bruker basissettet 3-21G (se punkt 4 ovenfor). Kontroller at svaret stemmer med det som oppgis under "Number of basis functions". Regn også ut antall elektroner totalt og sammenlign med "Number of electrons".

b) Hvor mange iterasjoner brukte programmet på å optimere geometrien? Lukk output-fila, klikk på "<?>" i menyen, klikk deretter på C=C dobbeltbindingen og endre denne avstanden til for eksempel 1.815 Å før du lagrer molekylet og kjører beregningen på nytt. Du har nå brukt en dårligere startgeometri enn i den første beregningen, noe som fører til en større verdi på gradienten til energien (∇E) i utgangspunktet ("Max Grad" i Cycle 1) og flere iterasjoner i geometrioptimeringen før likevektsgeometrien er oppnådd. Lek deg med å lage dårlige startgeometrier ved å endre på bindingslengder, bindingsvinkler og torsjonsvinkler før du reoptimerer geometrien og sjekker hvor mange iterasjoner som var nødvendig for å finne likevektsgeometrien. Med tilstrekkelig gal startgeometri klarer du kanskje å få beregningen til å konvergere mot en likevektsgeometri som ikke tilsvarer eten!

c) Programmet har analytiske uttrykk for ∇E men beregner alle andrederiverte av energien (dvs [Hessian-matrisen](#) H) *numerisk* ved å regne ut ∇E i de 36 (= 6 ganget med antall atomer) geometriene som oppnås ved å flytte ett og ett av de 6 atomene litegrann i positiv og negativ x-, y- og z-retning i forhold til den beregnede likevektsgeometrien. ("Estimating Force Constant Matrix by central-differences".) Det er nettopp *her* vibrasjonsspektret beregnes. Hvor lang CPU-tid brukte programmet på å optimere geometrien og beregne vibrasjonsspektret? ("HF Program CPU Time")

d) Under "PC Spartan'14 Properties Program" rapporteres atomenes kartesiske koordinater, samt energi og molekylorbitalkoeffisienter for samtlige molekylorbitaler (MO). I hvilket plan ligger molekylet? Langs hvilken akse ligger C=C dobbeltbindingen?

e) Hvor mange MO er okkupert av elektroner? (Husk [Pauliprinsippet](#)!) Hvilke MO tilsvarer dermed HOMO, LUMO og de tre resterende som vi genererte ekvi-orbital-flater for (HOMO-5, HOMO-6, HOMO-7)? (Vi nummererer MO-ene slik at nr 1 er den som har lavest energi, nr 2 har nest lavest energi osv.)

f) Minimer output-vinduet og velg Display – Surface. Kryss av for HOMO. Dette er en såkalt π -orbital. (Blått: positiv fase. Rødt: negativ fase.) Med utgangspunkt i det du fant ut i punkt d), hvilke atomære p-orbitaler bidrar til denne π -orbitalen? (Dvs: p_x , p_y eller p_z ?) Kontroller at svaret stemmer overens med MO-koeffisientene i output-fila.

g) Inspiser de andre orbitalene på samme måte og finn ut hvilke atomære orbitaler som (i hovedsak) bidrar til de ulike MO. Sammenlign formen på orbitalene HOMO og LUMO. Basert på orbitalenes utseende, er det rimelig at LUMO har høyere energi enn HOMO? Foreta en tilsvarende sammenligning av orbitalene HOMO-7 og HOMO-6.

h) Du ser i output-fila at for hver MO er det angitt en "symmetribetegnelse", for eksempel Ag, B1u osv. Her står g for "gerade" og u for "ungerade", som er tysk for henholdsvis "like" og "odde" (dvs: paritet). Inspiser et par MO (med Display – Surface) og kontroller at pariteten stemmer overens med betegnelsen (g eller u) som er angitt i output-fila. (Lik paritet betyr at bølgefunksjonen har samme verdi i posisjon r og $-r$, mens odde paritet betyr at bølgefunksjonen har motsatt verdi i posisjon r og $-r$.)

i) Inspiser flaten med konstant elektrontetthet og fargekodet verdi for det elektrostatiske potensialet. Røde områder representerer *lavt* potensial, med andre ord områder som vil tiltrekkes av "elektrofile" ("elektronelskende") områder i eventuelle "reaksjionspartnere". Er plasseringen av røde områder i samsvar med hvor du ville forvente å finne et overskudd av negativ ladning i eten?

j) Etenmolekylet har en *symmetri* som gjør at det tilhører den såkalte [punktgruppen](#) D_{2h} . Her betyr D_n at molekylet har en n -tallig rotasjonsakse og n 2-tallige rotasjonsakser vinkelrett på den n -tallige rotasjonsaksen. (Her: I alt tre 2-tallige rotasjonsakser vinkelrett på hverandre.) Subscript h betyr at molekylet også har et horisontalt speilplan, der horisontalt betyr at speilplanet står vinkelrett på den n -tallige rotasjonsaksen.

For et molekyl som eten, dvs med 6 atomer og D_{2h} -symmetri, hvor mange, og hvilke koordinater må spesifiseres for å fastlegge hele molekylets geometri? Er det flere mulige valg her? (Med "molekylets geometri" mener vi her molekylets "indre struktur", ikke hvorvidt det befinner seg i Trondheim eller Bergen, eller om C=C akse peker hit eller dit.) Hvilke lengder og/eller vinkler målt under punkt 6 representerer *ikke uavhengige* koordinater?

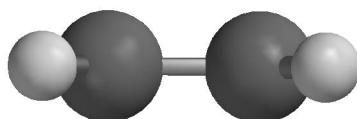
8. Vibrasjonsfrekvenser:

Velg Display – Spectra. Ved å klikke på «+» og deretter «IR Calculated», plottes et beregnet absorpsjonsspektrum for eten for bølgetall k i området mellom 4000 og 500 cm^{-1} . Velger du «i», får du opp en tabell med beregnede vibrasjonsfrekvenser.

a) Beregn det tilsvarende området for bølgelengden, frekvensen og energien til det absorberte «lyset». Hvor er vi, på denne skalaen, i forhold til synlig lys?

b) [Eksperimentelt](#) finner man at en gass med eten absorberer mest lys ved "frekvensen" (egentlig: bølgetallet) 949 cm^{-1} . Hvordan stemmer dette overens med det "sterkeste båndet" i vår Hartree-Fock-beregning? (Kommentar: Det er velkjent blant kvantekjemikere at Hartree-Fock-beregnete vibrasjonsfrekvenser typisk må skaleres med en faktor av størrelsesorden 0.9 i forhold til eksperimentelle verdier.)

c) Studer vibrasjonsbevegelsen til frekvensen 1115 cm^{-1} ved å klikke på den lille boksen. Se på vibrasjonsbevegelsen når molekylet ses "fra siden":



Figur 3. Eten sett "fra siden".

Hvis du tenker klassisk, og forestiller deg at atomene er punktladninger, henholdsvis positive for H og negative for C, virker det da rimelig at denne frekvensen er såkalt [IR-aktiv](#)? En IR-aktiv frekvens innebærer at vibrasjonsbevegelsen tilsvarer en oscillerende elektrisk dipol. Sammenlign med frekvensen 1522 cm^{-1} som er IR-*inaktiv*. En IR-inaktiv "mode" innebærer at molekylets elektriske dipolmoment er lik null under hele vibrasjonsbevegelsen. (Dette tilsvarer utvalgsreglene for *elektroniske* overganger, som vi har snakket om i forelesningene.)

Oppgitt:

$1\text{ au} = 627.51\text{ kcal/mol} = 27.21\text{ eV}$ (= 2 Ry, der $1\text{ Ry} = 13.606\text{ eV}$)