

Laboratorieoppgave 3

Introduksjon til kvantekjemiske beregninger

KJM1060 – Struktur og spektroskopi

Høst 2004

Introduksjon

Hensikten med denne oppgaven er å visualisere grunnleggende kvantekjemiske egenskaper som molekylorbitaler, vibrasjonsmoder osv. Videre gis en kort introduksjon til viktige og nyttige UNIX/Linux-kommandoer, samt kjøring av kvantekjemiske beregninger i et UNIX-miljø.

Det forutsettes at studenten har gjort og er kjent med laboratorieoppgave 1 *Enkel Hückel-teori*. Vi skal i denne oppgaven benytte mer avanserte kvantemekaniske beregningsmetoder enn Hückel-teori. Vi vil få både bedre resultater, samt vise mangler ved Hückel-teori. Når det er sagt, er det verdt å nevne at det finnes mye mer nøyaktige metoder enn de som brukes i denne oppgaven.

1 UNIX-introduksjon

For de som allerede kjenner UNIX/Linux vil første del av oppgaven være nokså banal og man kan gå hurtig gjennom den. Her vil vi gå grundig gjennom kommandoer som er nødvendige for denne oppgaven, og som dere selv må bruke senere i oppgaven.

Vi antar at man har logget inn på en Linux-maskin og har et terminalvindu tilgjengelig (og aktivt) på skjermen.

1.1 Filer og kataloger

Vis aktiv katalog pwd
Lag ny katalog mkdir <i>katalog</i>
Slett katalog rmdir <i>katalog</i>
Skift katalog cd <i>katalog</i>

Som de aller fleste andre operativsystemer, skiller man også i Linux mellom filer og kataloger (mapper). Katalogene brukes til å samle og organisere filer, mens filene på sin side kan være tekst, bilder, programmer e.l. For å finne ut hvilken katalog man står i benyttes kommandoen `pwd`. Har man akkurat logget inn på maskinen skal man befinne seg på hjemmeområdet sitt¹. Ved å gi kommandoen `cd` hopper man forøvrig tilbake til hjemmeområdet, uansett hvor man måtte befinne seg.

Det er fornuftig å opprette en egen katalog for denne laboppgaven. Gi derfor f.eks. følgende kommandoer

```
> cd
> mkdir lab3
> cd lab3
```

Her oppretter man en ny katalog med navn `lab3` og hopper inn i denne katalogen.

Vis filer ls
Kopier fil cp <i>filnavn1 filnavn2</i>
Flytt fil (gi nytt navn) mv <i>filnavn1 filnavn2</i>
Slett fil rm <i>filnavn</i>

¹Skal man finne dette området fra Windows, og dermed få tilgang til filene som lages i denne oppgaven, må man gå inn under `M:\` (fra Windows).

Fortsett med kommandoene

```
> ls
```

Katalogen lab3 inneholder ikke noen filer ennå.

NB! Det er verdt å merke seg at UNIX skiller mellom små og store bokstaver i navn på filer og kataloger, med andre ord er f. eks. `minfil.txt`, `Minfil.txt` og `MINFIL.TXT` tre forskjellige filer!

2 Kvantekjemiske beregninger av pyrrol og furan

I laboratorieoppgaven *Enkel Hückel-teori* utførte vi ganske store approksimasjoner av både bølgefunksjonen, og likningene vi skulle løse. Bla. så vi kun på π -elektronene, og så bort fra overlapp mellom orbitaler som ikke tilhører naboatomer. Vi skal her bruke en metode som heter *Hartree-Fock* (HF). Denne metoden tar hensyn til alle elektronene (og alle hydrogenatomene), men interaksjonen mellom elektronene behandles kun tilnærmedesvis. Vi foretar ingen tilnærming av likningsystemet slik vi gjorde i Hückel-teori, vi approksimerer ikke overlappene mellom orbitaler og vi tilnærmer heller ikke bindingsavstandene.

2.1 Startoppsett

```
Start GaussView
gv &

Kjøre beregning med GAUSSIAN
rung98 com-fil log-fil &

Behandling av grafikkfiler
gimp &
```

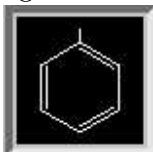
Start opp molekylbyggeren GaussView med kommandoen:

```
> gv &
```

Du skal nå få opp tre vinduer *gv*, *GaussView* og *Builder*, hvorav *GaussView* vil forsvinne etter noen få sekunder. I *Builder* trykker du først på knappen



og deretter



Du får så opp et vindu *Ring Fragments*. Trykk på



og trykk deretter omtrent midt på det blå i vinduet *gv*. Hvis alt har gått som det skal, har du nå et pyrrol-molekyl i vinduet. Dersom man får problemer, kan man forøvrig starte på nytt ved å velge *File* → *New* fra menylinjen. Man kan vri og vende på molekylet man har bygget ved å holde inne venstre musknapp og bevege musen. Holder man midterste musknapp (hjulet) nede, kan man flytte molekylet i skjermplanet, og holder man inne høyre musknapp kan man zoome ut og inn. Lek deg litt med dette til du føler deg komfortabel med brukergrensesnittet. For å få molekylet midt i bildet igjen kan du gå inn under menyen *View* → *Center*.

Lagre molekylet som *pyrrol.com*. Dette gjøres ved å gå inn under *File* → *Save*, og i slutten av mini-vinduet nedenfor *Save the Following File* legger man til *pyrrol.com*.

Gå til terminalvinduet, og skriv kommandoen

```
> ls
```

Dersom alt er gjort riktig, skal det nå ligge en fil der som heter nettopp *pyrrol.com*.

Bildet av molekylet skal inn i rapporten. Dette kan gjøres ved å bruke programmet *gimp*:

```
> gimp &
```

Sørg for at hele vinduet du vil ta bilde av er helt synlig, og velg *File* → *Acquire* → *Screen Shot* i *gimp*, trykk på *OK* i vinduet som dukker opp, og trykk deretter på vinduet du vil ta bildet av. Bildet kommer da opp i et nytt vindu. Høyreklikk i dette vinduet, velg *File* → *Save As*, og lagre bildet f.eks. som *pyrrol.jpg*. Du vil da kunne behandle dette bildet vha. Windows ved rapportskrivning.

2.2 Beregning

Før vi skal kjøre selve beregningen, må vi forandre fila vi lagde over, slik at vi beregner de tingene vi er ute etter.

Rediger tekstfil <code>emacs filnavn &</code>

Start med å åpne fila i *emacs*, med kommandoen

```
> emacs pyrrol.com &
```

Bortsett fra de seks første linjene forteller denne fila hvordan molekylet er bygget opp; hvilke atomer som inngår, avstandene og vinklene mellom dem, samt bindingsforhold. Avstandene og vinklene i denne fila er basert på typiske avstander og vinkler. De fungerer derfor kun som initialverdier, og må geometrioptimeres. Vi skal ikke forandre på hverken avstander eller vinkler, men derimot skal tredje og fjerde linje forandres.

- Rediger linjen som begynner med “%mem=”, slik at det står “%mem=150MB”. Dette justerer opp hvor mye minne programmet får lov til å benytte.
- Endre linjen som begynner med “#” til “# HF/6-31G** Opt Freq”. Vi angir da bølgefunksjon, basissett, og at det skal kjøres en geometrioptimering og til slutt en frekvensanalyse.

Det finnes mange forskjellige typer basissett, avhengig av hvor nøyaktige kjøring vi ønsker, og hvilke kjemiske egenskaper vi er interessert i. Vi skal her benytte et basissett som heter 6-31G**, men ønsker ikke å gå inn på detaljene ved de ulike basissettene i denne oppgaven. Lagre endringene, *File* → *Save (current buffer)*, og avslutt *emacs*. Start så beregningen med kommandoen

```
> rung98 pyrrol.com pyrrol.log &
```

Når jobben er ferdig (tar fra 4-8 minutter), vil resultatet av kjøringen befinne seg i de to filene *pyrrol.log* og *pyrrol.chk*.

Benytt tilsvarende fremgangsmåte for å lage furan. Du må nå riktignok bytte ut nitrogenatomet (det blå) med oksygen. Dette gjøres ved først å trykke på *Element*-knappen i vinduet *Builder*, velg deretter oksygen, og venstreklikk på nitrogenatomet. Du skal nå ha byttet ut det blå atomet med et rødt, og samtidig ha fjernet et hydrogen. Lagre fila som en *com*-fil, f.eks. *pyrrol.com*, foreta nødvendige endringer av fila, og kjør *rung98*. **Merk:** Ikke start kjøringen av furan før kjøringen av pyrrol er ferdig. Hvis to programmer kjøres samtidig vil begge bli ødelagt, og må startes på nytt². Det er ikke nødvendig å vente til kjøringen av furan er ferdig før du starter på neste oppgave.

²Kontakt veileder hvis du mot formodning skulle starte to kjøring.

2.3 Analyse

Vi har nå gått grundig gjennom hvordan man konstruerer et molekyl, og foretar enkle³ kvantekjemiske beregninger. Vi har dessverre måtte utelate teorien bak metoden, og er i denne oppgaven kun interessert i hva vi kan få ut av selve beregningen. Før vi fortsetter kan du starte med kommandoen

```
> ls
```

Det skal nå være fire filer i din *lab3* katalog; *furan.com*, *pyrrol.com*, *pyrrol.log* og *pyrrol.chk*. Når vi foretar en geometrioptimering, leter vi etter den kjernegeometrien som gir energi-minimum. Det betyr altså at vi foretar flere beregninger, hvor vi oppdaterer atom-konfigurasjonen (altså flytter på atomkjernene) mellom hver kjøring gang. Programmet gir seg først når det er fornøyd med energien⁴. Resultatet av alle disse kjøringene finner man i *log*-fila, som er en ren tekst fil. Åpne fila i *emacs*, og ta en titt på den (*Page Down* og *Page Up* knappene kan være svært nyttige her).

Det finnes utrolig mye informasjon i en slik *log*-fil, og for et øvet øye kan stort sett alt være av interesse. Ved første møte vil den derimot sannsynligvis virke ganske så gresk.

Vi skal nå ta en rask titt på ladningsfordelingen vha. *GaussView*. Det første vi vil se på er de beregnede partielle ladningen. Åpne fila i *gv*⁵, og gå under menyen *Results* → *Charges*. Velg *Color Atoms by* → *Atomic Charge*, og aktiver *Show Charge Numbers*. Du vil nå kunne se på ladningsfordelingen til molekylet. Lagre denne figuren (vha. f.eks. *gimp*) og ta den med i rapporten. Hvordan stemmer denne ladningsfordelingen med det du fikk i øvelsen *Enkel Hückel-teori*, og hvordan stemmer dette overens med atomenes elektronegativiteter? Forklar eventuelle forskjeller.

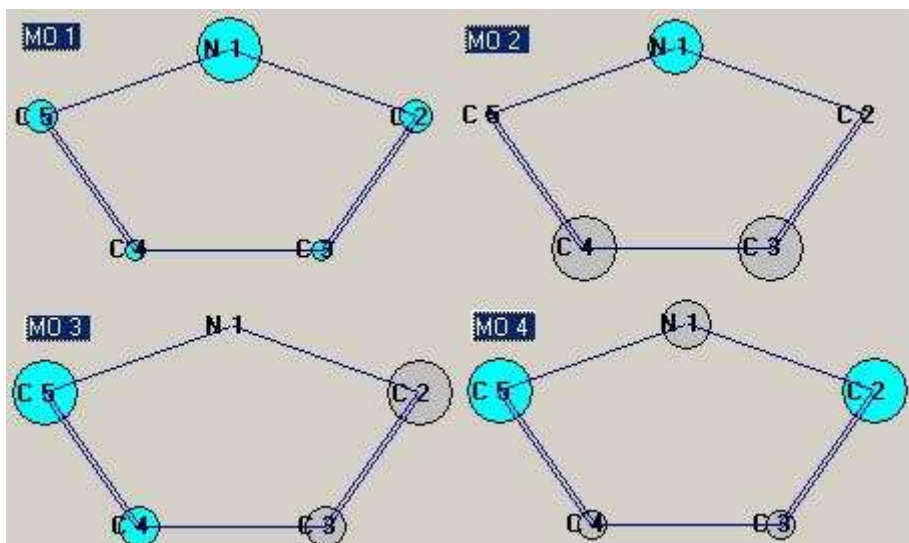
Vidre vil vi se på vibrasjonsmodene til pyrrol. Under menyen *Results* → *Vibrations* kan du velge ulike frekvenser. Dette gjøres ved først å trykke på en av dem og deretter på *Start*. Du må her snu på molekylet for å se hvordan det egentlig vibrerer, og det kan være lurt og variere *Frames/Cycle* og *Displacement*. Hva kjennetegner vibrasjonene med lav frekvens og hva kjennetegner de med høy frekvens? Gi en kort forklaring på denne forskjellen.

Det neste vi skal se på er isotetthetsflatene til de ulike molekylorbitalene (MO'ene). En isotetthetsflate er en tredimensjonal flate hvor det over hele flaten er like sannsynlig å finne et elektron. Ulike farger indikerer ulik fase (fortegn) på bølgefunksjonen

³Dog mye mer komplisert enn Hückel-teori.

⁴Egentlig gir det seg først når endring av energien mellom to kjøring er liten nok.

⁵Dette kan gjøres ved å gå på menyen *File* → *Open*, trykk på *pyrrol.log*, og deretter *Open*.



Figur 1: Skjematiske fremstillinger av MO nummer 1-4 til pyrrol, beregnet ved Hückel-teori. MO nummer 3 er HOMO, og MO nummer 4 er LUMO.

Ψ_{MO} . Sannsynlighetstettheten, gitt ved kvadratet av MO'en (Ψ_{MO}^2), er større inni flaten enn utenfor.

Informasjon om flatene ligger ikke i *log*-fila, og vi må åpne *chk*-fila⁶. Før vi ser på flatene, vil vi spesifisere at flatene skal være gjennomsiktige. Velg først *View* → *Display Format*, og velg deretter *Surface Format* → *Translucent* og *Okay*.

Vi kan nå se på flatene ved å velge *Results* → *Surfaces*, trykke på *Generate*, og deretter skrive inn nummeret på molekylorbitalen vi skal se på og trykke *Okay*. Etter en liten stund vil en flate være tilgjengelig under *Surfaces Available*, velg ønsket flate, og trykk *Okay*.

Studer flatene til MO nummer 14-19. Hvilke fire av disse seks orbitalene likner på de orbitalene vi fant vha. Hückel-teori (se figur 1)? Hva med de to øvrige MO'ene, hva er de? Identifiser HOMO for pyrrol. Hvorfor får vi et annet MO nummer på HOMO nå enn vi fikk ved Hückel-teori?

Studer potensialflatene av HOMO til både pyrrol og furan. Hvor har disse molekylorbitalene høy tetthet? Hva forteller dette om reaktivitet?

Vi skal nå føre begrepet reaktivitet videre. HOMO inneholder de to elektronene som er løsest bundet i molekylet. Områder der denne orbitalen har høy tetthet vil derfor ofte (men ikke alltid) samsvare med de områdene av molekylet der et elektrofilt reaktantmolekyl vil angripe/sette seg fast. HOMO kan betraktes som en kvalitativ indikator, men heller ikke mer.

⁶ Dette gjøres ved først å velge *File* → *Open*, sette *File Type* → *.chk*, og deretter velge *pyrrol.chk* fra lista.

Et innkommende molekyl vil jo ikke se/føle de enkelte orbitalene, men derimot potensialet satt opp av den totale elektrontettheten og kjernene. Det vil derfor være mer korrekt å studere hvordan potensialet er rundt molekylet. En elektrofil reaktant vil fortrinnsvis reagere med et område der potensialet er negativt, mens en nukleofil reaktant ønsker et elektronfattig (positivt) område.

En isoelektrontetthetsflate er en tredimensjonal flate hvor elektrontettheten er uniform, dvs. lik tetthet. Ved å fargeplotte det elektriske potensialet et molekyl (ikke bare en orbital) setter opp på en isoelektrontetthetsflate får vi svært nyttig informasjon. Vi vil da kunne identifisere elektropositive (blå) og elektronegative (røde) områder, og dermed si hvilke områder som mest sannsynlig vil kunne reagere med elektrofile eller nukleofile reaktanter.

For å fargeplotte potensialet på en isoelektrontetthetsflate må vi først generere en isotetthetsflate for den totale elektrontettheten, ved å velge *Results* → *Surfaces*, velge *Generate* og sette *Kind* → *Total Density* og trykke *Okay*. For å lage potensialet trykker du igjen på *Generate*, setter *Kind* → *Potential* og trykker *Okay*. Du vil etter en liten stund få to tilgjengelige *Surfaces Available* ekstra, og begge vil hete *Total SCF Density (npts = 46)*. Den første er tettheten, og den andre er potensialet. Marker den første av disse, trykk på *Map values from a 2nd surface*, og velg *Total SCF Density (npts = 46)*. Trykk deretter *Okay*, og du vil få opp et nytt bilde, som viser det elektriske potensialet på en flate, hvor det over hele flaten er like sannsynlig å finne elektroner. Begge flatene skal med i rapporten, med oksygen og nitrogen pekende oppover. Hva forteller ulikhetene i potensialet om reaktiviteten til furan og pyrrol?

Tilslutt ønsker vi å finne ionisasjonsenergiene til de to molekylene.

Lete etter spesifikke ord/fraser i en fil med GREP <code>grep -i 'ord' filnavn</code>

Man bruker unix-kommandoen *grep* for å lete etter spesifikke ord eller lengre uttrykk i tekst filer⁷. Alle linjer som har matchende fraser blir skrevet ut til skjerm. Man finner f.eks de okkuperte molekylorbitalenergiene til pyrrol ved kommandoen

```
> grep -i 'occ.' pyrrol.log
```

Det er kun resultatene av den geometrioptimerte kjøringen som her er av interesse for oss, dvs. de siste energiene som blir skrevet til skjerm. Alle MO energiene er gitt i atomære enheter, 1 a.u. = $4.35975 \cdot 10^{-18}$ J (a.u. = Atomic Units). For å ionisere et molekyl må vi tilføre tilstrekkelig energi til å løsribe et elektron.

⁷Med opsjonene *-B* eller *-A* etterfulgt av et tall (plasseres etter *-i* og før *ord*), kan man spesifisere hvor mange ekstra linjer, hhv. før eller etter matchende linje, som skal bli skrevet ut til skjerm. Disse opsjonene kan brukes samtidig.

Vi må altså tilføre energi tilsvarende HOMO energien (eller mer) for å få gjennomført en ionisering. Identifiser HOMO energiene til de to molekylene, og beregn ionisasjonsenergiene i J. Vil synlig lys kunne ionisere noen av molekylene?

3 IR spektre

Avfallsgassene fra en industriell kjemisk prosess undersøkes ved hjelp av IR spektroskopi. Man finner en klart dominerende absorpsjonstopp ved en frekvens på 1822 cm^{-1} . Denne frekvensen ligger litt i utkanten av det området som er typisk for karbonylgrupper. På bakgrunn av de kjemiske reaksjonene i prosessen, kommer man likevel frem til at de mest sannsynlige kandidatmolekylene er acetaldehyd (CH_3CHO) og acetylklorid (CH_3CClO).

Bygg acetaldehyd og acetylklorid vha. GaussView. Du må her generere molekylene selv, ved bruk av *Builder*⁸. Benytt “%mem=150MB” og “# BLYP/6-31++G** Opt Freq”, og generer *chk*-filer ved å kjøre *rung98*.

Kjøringene tar 15-25 minutter per molekyl. Hvis det er ledige maskiner er det mulig å utføre de to kjøringene på forskjellige maskiner. Dette kan gjøres ved bruk av *ssh*.

Logge seg på en annen maskin med SSH
ssh brukernavn@maskin.uio.no

Du må da åpne et nytt terminalvindu, og fortsette med kommandoen

```
> ssh brukernavn@kjemi?? .uio.no
```

for å logge deg på maskin *kjemi??*, hvor *??* er nummeret på en ledig maskin på datalaben (f.eks. *kjemi03*). Du vil da bli bedt om å oppgi passord, og vil deretter komme til hjemmeområdet ditt. Du kan da fortsette med kommandoen *cd lab3*, og deretter starte den andre kjøringen. **Merk:** Det er her viktig at man logger seg på en maskin som ikke brukes av noen andre. Dersom man starter to *rung98*-kjøringer på samme maskin, vil begge bli ødelagt.

Terminal-vinduet som er brukt til en ekstra kjøring skal brukes kun til dette. Dersom man f.eks. åpner vinduer (*gv*, *emacs* osv.) fra dette terminalvinduet, betyr det at man åpner vinduene via en annen maskin. Man sender da hele tiden signaler mellom de to maskinene, og alt vil gå ganske treigt.

Åpne *chk*-filene i GaussView, og bestem vibrasjonsfrekvensen for C-O strekk i henholdsvis acetaldehyd og acetylklorid ved å studere de ulike vibrasjonsfrekvensene.

⁸ *Element*-, *Group*-, *Bond*-, *Delete Atom*-, *Rebond*- og *Clean*-knappene burde være tilstrekkelig. **Bemerk:** Det hender at programmet krasjer, og det er da bare å begynne på nytt

Hvilken av de to molekylene er det sannsynlig at utgjør hovedbestanddelen i avfallsgassen? Hvordan stemmer beregnet frekvens overens med den eksperimentelle? Er det andre vibrasjonsfrekvenser som er IR aktive og som dermed kunne undersøkes eksperimentelt for å bekrefte at vi har funnet korrekt molekyl? (Hint: Let etter “IR Inten” i *log*-fila, størrelsen på “IR Inten” bestemmer hvor aktiv en frekvens er.)