

# A55: Rechnungen an Molekülen mit Kraftfeldern und quantenmechanischen Methoden

Der Versuch findet im Rechnerraum 406, Geb. 30.44 statt!

## 1 Aufgabe

Führen Sie im ersten Teil der Aufgabe mit Hilfe von Kraftfeldmethoden eine Strukturoptimierung der drei Konformationen Sessel-, Twist- und Wannenform des Cyclohexans  $C_6H_{12}$  durch. Vergleichen und diskutieren Sie ausgewählte Bindungsparameter und relative Energieunterschiede.

Untersuchen Sie im zweiten Teil die Hydrierung des Buckminster-Fullerens  $C_{60}$ . Optimieren sie dazu mit Hilfe eines Kraftfeldes die Strukturen der zwei  $C_{60}H_2$ -Isomere der 1,2-Addition sowie des Isomers der 1,4-Addition. Berechnen Sie anschließend in einer EHT-Rechnung die energetische Lage dieser drei Isomere.

## 2 Theoretische Grundlagen

### 2.1 Kraftfeldmethoden

Die Molekülmechanik behandelt Atome und Moleküle im Rahmen der klassischen Physik. Atome werden als klassische Teilchen beschrieben, zwischen denen mechanische Federkräfte entlang von Bindungen sowie elektrostatische Kräfte wirken. Die Summe aller wirkenden Kräfte bilden das Kraftfeld. Mit Hilfe des Kraftfeldes lässt sich die potentielle Energie einer bestimmten molekularen Konformation berechnen. Die Minimierung der Kraftfeldenergie erlaubt die Geometrieoptimierung einer gegebenen Struktur und somit die theoretische Voraussage stabiler Konformationen einer Verbindung.

Ausgehend von Referenzwerten werden alle Abweichungen von Bindungslängen und -winkeln, von Torsionswinkeln und von Wechselwirkungen nicht kovalent gebundener Atome des Moleküls erfasst und die damit verbundenen Energieänderungen addiert, so dass sich die Kraftfeldenergie schreiben lässt als

$$E_{\text{FF}} = E_{\text{cov}} + E_{\text{nb}} = E_{\text{str}} + E_{\text{bend}} + E_{\text{tors}} + E_{\text{vdW}} + E_{\text{el}} + E_{\text{cross}} \quad (1)$$

Dabei lassen sich die einzelnen Energierterme in kovalente Beiträge  $E_{\text{cov}}$  sowie Beiträge aus ungebundenen Atom-Atom-Wechselwirkungen  $E_{\text{nb}}$  einteilen. Bei den kovalenten Beiträgen stellen  $E_{\text{str}}$  und  $E_{\text{bend}}$  die Energie dar, die aufgewendet werden muss um eine Bindung bzw.

einen Bindungswinkel zu strecken oder zu stauchen,  $E_{\text{tors}}$  die Torsionsenergie für die Rotation um eine Bindung.  $E_{\text{cross}}$  beinhaltet alle Kreuzterme aus Kopplungen der drei kovalenten Energiebeiträge untereinander. Unter  $E_{\text{nb}}$  fallen van der Waals- sowie elektrostatische Wechselwirkungen. Die Wahl der Funktionen für die Modellierung der einzelnen Energiebeiträge, sowie die in die Funktionen eingehenden Referenzwerte definieren das Kraftfeld. Auf die Wahl der Funktionsform soll anhand von  $E_{\text{str}}$  exemplarisch näher eingegangen werden. Die Funktion  $E_{\text{str}}$  für die Streckung (Stauchung) einer Bindung zwischen zwei Atomen A und B lässt sich als Taylor-Reihe um den Gleichgewichtsabstand  $R_0$  entwickeln

$$E_{\text{str}}(\Delta R) = E(0) + \left. \frac{dE}{dR} \right|_{R=R_0} \Delta R + \frac{1}{2!} \left. \frac{d^2E}{dR^2} \right|_{R=R_0} \Delta R^2 + \frac{1}{3!} \left. \frac{d^3E}{dR^3} \right|_{R=R_0} \Delta R^3 + \dots \quad (2)$$

wobei  $\Delta R = R - R_0$  die Auslenkung aus der Gleichgewichtslage ist. Der erste Term  $E(0)$  wird per Definition auf Null gesetzt, der zweite Term ist Null. Bricht man die Reihenentwicklung nach dem Term zweiter Ordnung ab, so erhält man das Potential des harmonischen Oszillators als die einfachste Funktionsform für  $E_{\text{str}}$

$$E_{\text{str}}(\Delta R) = k_2^{AB} \Delta R^2 \quad (3)$$

wobei  $k_2^{AB}$  die Kraftkonstante der Bindung A–B ist. Die harmonische Näherung ist nur über einen kleinen Bereich um  $R_0$  gültig und zeigt für  $R \rightarrow +\infty$  das falsche Verhalten, da sie gegen  $+\infty$  statt asymptotisch gegen die Dissoziationsenergie läuft (Abb. 1). Eine Funktion, die das richtige asymptotische Verhalten zeigt und über einen weiten Bereich das reale Verhalten richtig wiedergibt ist die Morse-Funktion

$$E_{\text{Morse}}(\Delta R) = D_e(1 - e^{-\alpha\Delta R})^2 \quad (4)$$

wobei  $D_e$  die Dissoziationsenergie darstellt und  $\alpha$  über  $\alpha = \sqrt{k^{AB}/2D_e}$  mit der Kraftkonstanten verknüpft ist. Dennoch findet das Morse-Potential in nur wenigen Kraftfeldern Verwendung. Statt dessen werden Polynome höherer Ordnung mit Termen dritter bis sechster Ordnung verwendet, deren Auswertung mit dem Computer deutlich effizienter ist und die den Kurvenverlauf über einen ausreichend großen Bereich exakt wiedergeben.

$$E_{\text{str}}(\Delta R) = k_2^{AB} \Delta R^2 + k_3^{AB} \Delta R^3 + k_4^{AB} \Delta R^4 + \dots \quad (5)$$

Vorsicht ist geboten mit Kraftfeldern, die mit Polynomen ungerader Ordnung arbeiten, wenn die Startstruktur der Optimierung weit vom Minimum entfernt liegt. Für  $R \rightarrow +\infty$  geht  $E_{\text{str}}$  gegen  $-\infty$  und das Energieminimum des Moleküls wäre durch Dissoziation aller Bindungen zu erreichen, was zu Problemen im automatisierten Optimierungsprozess führen kann. Es ist zu beachten, dass  $R_0$  in der Funktion  $E_{\text{str}}$  nur im diatomaren Fall dem Gleichgewichtsabstand entspricht. Im polyatomaren Fall (Molekül) wird der Gleichgewichtsabstand  $R_e$  zwischen A und B vom Abstand  $R_0$  abweichen. Man bezeichnet deshalb  $R_0$  treffender als natürlichen Bindungsabstand.

Analog zur Bindungsstreckung lässt sich auch die Energieänderung  $E_{\text{bend}}$  bei Deformation

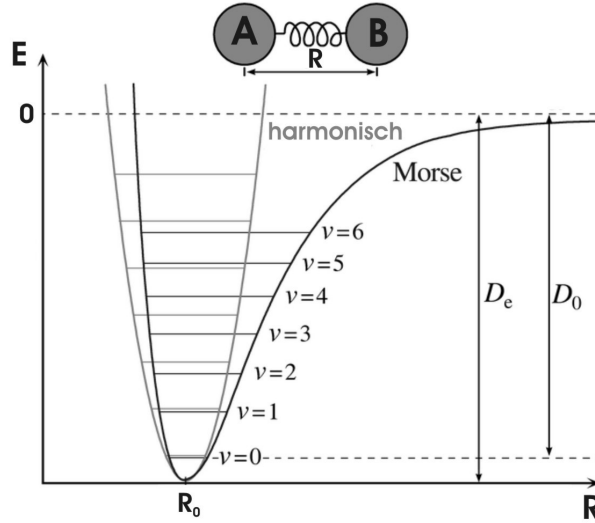


Abbildung 1: Vergleich Morse–Potential mit harmonischer Näherung. Gute Übereinstimmung ist nur für kleine Auslenkungen aus der Gleichgewichtslage gegeben.  $D_e$  Dissoziationsenergie,  $D_0$  um Nullpunktsschwingungsenergie korrigierte Dissoziationsenergie.

eines Winkels zwischen drei Atomen A, B und C als Taylor–Reihe um einen natürlichen Bindungswinkel  $\theta_0$  entwickeln

$$E_{\text{bend}}(\Delta\theta) = [k_2^{ABC} + k_3^{ABC} \Delta\theta + k_4^{ABC} \Delta\theta^2 + \dots] \Delta\theta^2 \quad (6)$$

wobei  $\Delta\theta = \theta - \theta_0$  die Abweichung des tatsächlichen Bindungswinkels vom natürlichen Bindungswinkel ist. Auch hier finden je nach Kraftfeld Terme der Ordnung zwei (harmonisch) bis sechs Verwendung.

Die Funktion für die Energieänderung  $E_{\text{tors}}$  bei Rotation um die Bindung B–C in einer Bindungssequenz ABCD unterscheidet sich in zweierlei Hinsicht von den bereits beschriebenen Termen. Zum einen muss die Funktion periodisch sein, da Torsionswinkel innerhalb des Intervalls  $[-180^\circ, 180^\circ]$  liegen und damit eine Periode von  $2\pi$  aufweisen. Zum anderen handelt es sich bei Torsionswinkel um weiche Bindungsparameter, d.h. es können große Abweichungen von der Minimumsstruktur auftreten.  $E_{\text{tors}}$  wird deshalb allgemein als Fourier–Reihe entwickelt

$$E_{\text{tors}}(\omega) = \frac{1}{2} \sum_j V_j^{ABCD} [1 + (-1)^{j+1} \cos(j\omega)] \quad (7)$$

Die Amplituden  $V_j$  bestimmen die Höhe der Torsionsbarriere, der Faktor  $(-1)^{j+1}$  trägt der empirischen Beobachtung Rechnung, dass Torsionsenergien meist minimal werden bei anti-periplanarer Anordnung. Der Ausdruck in eckigen Klammern wird dann für alle  $j$  Null, wenn  $\omega = \pi$ . Der Term für  $j = 1$  beschreibt eine Rotation mit einer Periode von  $2\pi$ , der Term für  $j = 2$  eine Rotation mit Periode  $\pi$  usw.

Unter dem Begriff der van der Waals–Kräfte werden nichtkovalente Wechselwirkungen zwischen Atomen und ungeladenen Molekülen zusammengefasst. Hierzu gehören z.B. induzierte

Dipol-Dipol Wechselwirkungen. Van der Waals-Wechselwirkungen zeigen ein asymptotisches  $R^{-6}$  Verhalten für große Abstände. Das Lennard-Jones (LJ) Potential ist ein häufig verwendetes Potential zur Beschreibung von van der Waals-Wechselwirkungen.

$$E_{\text{LJ}}(R) = 4\epsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{R} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{R} \right)^6 \right] \quad (8)$$

Dabei wird für den repulsiven Term ein  $R^{-12}$  Ansatz verwendet,  $\epsilon$  gibt die Topftiefe des Potentials an. Neben dem (12,6)-Potential, das für kurze Abstände tendenziell zu hart ist, findet das für kurze Abstände weichere Buckingham-(exp,6)-Potential Verwendung

$$E_{\text{vdW}}(R) = ae^{-bR} - \left( \frac{c}{R} \right)^6 \quad (9)$$

wobei  $a$ ,  $b$  und  $c$  Konstanten sind. Vorsicht bei Verwendung des (exp,6)-Potentials ist jedoch geboten, wenn die Startstruktur unnatürlich kurze ungebundene Atomabstände aufweist, da das Potential für  $R \rightarrow 0$  gegen  $-\infty$  strebt.

Der zweite Beitrag zu  $E_{\text{nb}}$  ist elektrostatischer Natur und kann auf zwei unterschiedliche Arten modelliert werden. In einem Fall werden den Atomen Ladungen aufgrund der unterschiedlichen Elektronegativität zugeordnet und die elektrostatische Wechselwirkung als Wechselwirkung zwischen Punktladungen mit dem Coulomb-Potential beschrieben.

$$E_{\text{el}}(R^{AB}) = \frac{Q^A Q^B}{\epsilon' R^{AB}} \quad (10)$$

Alternativ werden in einigen Kraftfeldern den Bindungen Dipolmomente zugeordnet und  $E_{\text{el}}$  als Wechselwirkung zweier Dipolmomente entlang der Bindungen A-B und C-D beschrieben.

$$E_{\text{el}}(R^{AB/CD}) = \frac{\mu^{AB} \mu^{CD}}{\epsilon' R^{AB/CD}} (\cos \chi_{AB/CD} - 3 \cos \alpha_{AB} \cos \beta_{AB}) \quad (11)$$

Hierbei ist  $\chi_{AB/CD}$  der Winkel zwischen den beiden Dipolmomenten  $\mu^{AB}$  und  $\mu^{CD}$ ,  $\alpha_{AB}$  und  $\beta_{AB}$  die Winkel zwischen den Dipolvektoren und dem Abstandsvektor  $R^{AB/CD}$ . Die Dielektrizitätskonstante  $\epsilon'$  in Gl. (10) und Gl. (11) ist in den meisten Kraftfeldern nicht wie man erwarten würde die Permittivität des Vakuums, sondern ein Parameter des Modells und wird z.T. abstandsabhängig gewählt. Bei geeigneter Parametrisierung ist keiner der beiden Ansätze Gl. (10) oder Gl. (11) überlegen.

Die heute verfügbaren Kraftfelder unterscheiden sich zum einen in der Auswahl der Energierterme, die überhaupt Verwendung finden und in der Form der Funktionen für diese Energierterme. Einen exemplarischen Überblick darüber gibt Tabelle 2.3 (Seite 40) in Ref. [1]. Der zweite große Unterschied liegt in der Parametrisierung der Kraftfelder, d.h. auf welche Art Kraftkonstanten, natürliche Bindungslängen und -winkel usw. angepasst werden. Dabei werden die Parameter so optimiert, dass die globale Abweichung von experimentellen und/oder *ab initio* Daten eines Testsatzes minimal wird. Die chemische und strukturelle Ähnlichkeit zum Testsatz wird immer ein Hauptkriterium bei der Wahl eines geeigneten Kraftfeldes für eine gegebene Fragestellung sein. So sind z.B. Kraftfelder wie AMBER, GROMOS und

CHARMM hauptsächlich auf Biomoleküle und dort vor allem auf Proteine und Nukleinsäuren ausgelegt, MM4 hingegen ausschließlich auf Kohlenwasserstoffe [1, 2]. Auch die Größe des zu berechnenden Systems ist für die Wahl des Kraftfeldes ausschlaggebend. Kraftfelder, die auf die Optimierung von Systemen mit mehreren 10.000 Atomen abzielen, beschränken sich auf harmonische Funktionen, vernachlässigen Kreuzterme und müssen zum Teil weitere Näherungen wie 'united atoms' für Substituenten oder cut-off Kriterien für  $E_{\text{nb}}$ -Beiträge einführen.

## 2.2 Die EHT-Methode

Die EHT-Methode (*extended Hückel theory*) ist eine Erweiterung der Hückelschen  $\pi$ -Elektronen-MO-Methode auf den Valenzelektronenfall. Beiden Methoden ist gemeinsam, dass die Matrixelemente der Hamilton-Matrix nicht berechnet werden, sondern als empirische Parameter in die Rechnung eingehen. Sie zählen deshalb beide zu den semiempirischen Methoden der Quantenchemie. Im Vergleich zur Hückel-Theorie wird bei der EHT-Methode nun ein allgemeinerer LCAO-Ansatz (*linear combination of atomic orbitals*) für die Molekülorbitale (MOs)  $\psi_i$  verwendet, der neben den  $\pi$ -AOs auch das  $\sigma$ -Gerüst einbezieht.

$$\psi_i = \sum_{k=1}^n c_{ki} \chi_k \quad (12)$$

Die  $\chi_k$  ( $k = 1, \dots, n$ ) sind die Valenz-Atomorbitale der beteiligten Atome, d.h. ein  $s$ -, drei  $p$ - und gegebenenfalls fünf  $d$ -Orbitale pro Nicht-Wasserstoff-Atom und werden als Slater-Orbitale (STOs) der Form  $\chi = N r^{n-1} e^{-\zeta r} Y_{l,m_l}$  angesetzt ( $n$ ,  $l$  und  $m_l$  Quantenzahlen,  $Y_{l,m_l}$  Kugelfunktionen). Die MO-Koeffizienten  $c_{ki}$  in Gl. (12) erhält man durch Lösen des Säkulargleichungssystems Gl. (13), welches nur dann nichttriviale Lösungen besitzt, wenn die Säkulardeterminante Gl. (14) verschwindet.

$$\sum_{l=1}^n (H_{kl} - \epsilon S_{kl}) c_{li} = 0 \quad \forall i, k \quad (13)$$

$$|H_{kl} - \epsilon S_{kl}| = 0 \quad (14)$$

$S_{kl}$  sind die Matrixelemente der Überlappungsmatrix,  $H_{kl}$  die Matrixelemente der Hamilton-Matrix. Im EHT-Verfahren werden die Überlappungsintegrale

$$S_{kl} = \int \chi_k \chi_l d\tau \quad (15)$$

exakt berechnet, wohingegen die Diagonalelemente  $H_{kk}$  der Hamilton-Matrix als Parameter angesehen und über Ionisierungsenergien  $I_k$  experimentell abgeleitet werden.

$$H_{kk} = \int \chi_k \hat{H} \chi_k d\tau \approx \epsilon_k = -I_k \quad (16)$$

Hintergrund hierfür ist, dass in MO-Verfahren ohne explizite Elektronenkorrelation die Ionisierungsenergie  $I_k$  dem negativen Wert der Orbitalenergie  $\epsilon_k$  entspricht. Die Nichtdiagonalelemente  $H_{kl}$  werden in der Wolfsberg-Helmholtz-Formel über die Diagonalelemente sowie die Überlappungsintegrale genähert als

$$H_{kl} = \kappa \frac{H_{kk} + H_{ll}}{2} S_{kl} \quad (17)$$

wobei  $\kappa$  ein empirisch justierbarer Parameter ist, der in Standardrechnungen auf  $\kappa = 1.75$  gesetzt wird. Eine alternative Näherung für die Nichtdiagonalelemente ist die des gewichteten Mittels Gl. (18) und trägt polare Bindungen Rechnung.

$$H_{kl} = [\kappa - (\kappa - 1)\Delta^2] \frac{(1 + \Delta)H_{kk} + (1 - \Delta)H_{ll}}{2} S_{kl} \quad \text{mit } \Delta = \frac{H_{kk} - H_{ll}}{H_{kk} + H_{ll}} \quad (18)$$

Die EHT-Methode als das einfachste und schnellste semiempirische Verfahren führt z.T. drastische Näherungen ein. Elektron-Elektron Wechselwirkungen werden explizit gar nicht berücksichtigt und gehen nur über die Parametrisierung ein. Deshalb eignet sich die EHT-Methode ausschließlich für halbquantitative Aussagen und kann z.B. näherungsweise Orbitalabfolgen und -formen aber auch relative Energien von unterschiedlichen geometrischen Konfigurationen vorhersagen. Viele quantenchemische Programme nutzen die EHT-Methode um Startorbitale für genauere Rechnungen zu erzeugen.

## 3 Durchführung

### 3.1 Teil I – Konformationen des Cyclohexans

- Starten Sie eine Protokollierungsdatei über *File*→*Start Log...* mit dem Dateinamen *Gruppennummer\_teil1.log*.
- Wählen Sie nach Vorgabe des Assistenten in HYPERCHEM das AMBER2 oder MM+ Kraftfeld aus und nehmen Sie die Einstellungen wie in der Vorbesprechung erklärt vor (*Setup*→*Molecular Mechanics...*).
- Zeichnen Sie eine 2D-Darstellung von Cyclohexan.
- Benutzen Sie den HYPERCHEM *Model Builder* um aus der 2D-Darstellung eine 3D-Struktur des Moleküls in der Sesselkonformation unter Verwendung von Standardparametern zu erzeugen (*Build*→*Add H & Model Build*).
- Messen Sie Bindungslängen, -winkel und Torsionswinkel dieser 3D-Struktur und notieren Sie die Werte im Versuchsprotokoll.
- Führen Sie eine Energieberechnung für diese Geometrie mit dem gewählten Kraftfeld durch. Wählen Sie dazu im Menü *Compute* den Menüpunkt *Single Point*. Notieren Sie die berechnete Energie sowie den RMS-Gradienten.

- Optimieren Sie nun die Geometrie des Sesselkonformers. Wählen Sie dazu im Menü *Compute* den Menüpunkt *Geometry Optimization* und nehmen Sie in in der Registerkarte folgende Einstellungen vor. Algorithmus: Polak-Ribiere (Conjugate gradient), Abbruchbedingungen: RMS-Gradient  $0.01 \text{ kcal } \text{Å}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ .  
Notieren Sie nach erreichter Konvergenz die Energie, den RMS-Gradienten sowie die neuen Strukturdaten (Bindungslängen, -winkel und Torsionswinkel).
- Mit einer Ebenenspiegelung kann man von der Sessel- zur Wannenkongformation gelangen. Definieren Sie dazu über drei Kohlenstoffatome die Spiegelebene, indem Sie diese Atome markieren und im Anschluss im Menü *Select* den Menüpunkt *Name Selection* ausführen und in der Registerkarte *PLANE (of Selection)* wählen. Über *Display* → *Show POINT, LINE, PLANE* können Sie die definierte Ebene anzeigen lassen. Es liegen vier Kohlenstoffatome in dieser Ebene.
- Führen Sie die Spiegelung durch. Wählen Sie dazu alle zu spiegelnden Atome des Moleküls (H-Atome anzeigen über *Display* → *Show Hydrogen !!!*) und aktivieren Sie anschließend im Menü *Edit* den Menüpunkt *Reflect*.
- Messen Sie den H7-H13 Abstand sowie den von Null verschiedenen CCCC-Torsionswinkel der erzeugten Wannenkongformation (vgl. Abb. 2) und führen Sie eine Energieberechnung durch (Energie und RMS-Gradient notieren).

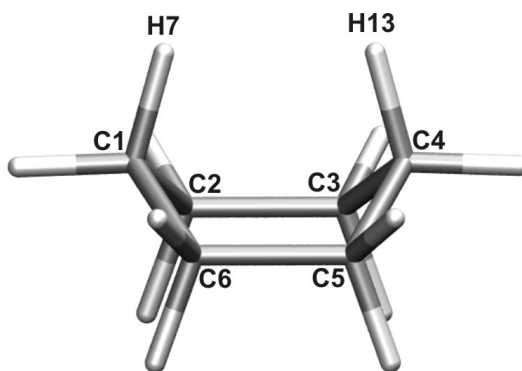


Abbildung 2: Wannenkongformation des Cyclohexans

- Optimieren Sie die Geometrie der Wannenfom und notieren Sie wiederum Energie und RMS-Gradient. Messen Sie die Änderungen im H7-H13 Abstand sowie dem CCCC-Torsionswinkel der relaxierten Struktur.
- Erzeugen Sie das Twistkongformer ausgehend von der Wannenfom, indem Sie von Hand den entsprechenden CCCC-Torsionswinkel von  $0^\circ$  auf  $30^\circ$  setzen. Markieren Sie dazu den Torsionswinkel und wählen sie im Menü *Build* den Menüpunkt *Constrain Bond Torsion...* aus und geben Sie in der erscheinenden Registerkarte im Feld *Other* den Winkel von  $30^\circ$  ein. Deselektieren Sie alle Atome und rufen Sie anschließend den *Model Builder* auf.

- Optimieren Sie nun die Geometrie der Twistkonformation und notieren Sie abschließend Energie und RMS-Gradienten.
- Beenden Sie die Protokollierung über *File*→*Stop Log*.
- **Achtung:** Achten Sie vor jeder Energieberechnung oder Geometrieoptimierung darauf, dass alle Atome der jeweiligen Struktur deselektiert sind!

### 3.2 Teil II – Isomere des Hydrierungsprodukts C<sub>60</sub>H<sub>2</sub>

- Laden Sie die Strukturdaten des Fulleren C<sub>60</sub> aus der Datei C60.hin (*File*→*Open...*).
- Starten Sie die Protokollierungsdatei *Gruppennummer\_teil2.log*.
- Erzeugen Sie mit den in Teil I erlernten Werkzeugen eines der zwei Isomere der 1,2-Addition von H<sub>2</sub> an C<sub>60</sub> (Valenzen beachten !!!).
- Führen Sie eine Geometrieoptimierung mit Hilfe des Kraftfeldes MM+ durch (Algorithmus: Polak-Ribiere (Conjugate gradient), Abbruchbedingungen: RMS-Gradient 0.07 kcal Å<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup>) und notieren Sie die Energie sowie den RMS-Gradient.
- Führen Sie eine EHT-Energieberechnung an der optimierten Struktur durch. Wählen Sie dazu aus dem Menü *Setup* den Menüpunkt *Semi-empirical...* und aus der erscheinenden Registerkarte *Extended Hückel*. Starten Sie die Rechnung über *Compute*→*Single Point*. Notieren sie den Wert für die Energie.
- Verfahren Sie analog für das zweite Isomer der 1,2-Addition sowie das Isomer der 1,4-Addition. Starten Sie bei der Erstellung der Strukturen jeweils neu von der C<sub>60</sub> Struktur. Notieren Sie auch hier in beiden Fällen die Energie und den RMS-Gradienten nach der Strukturoptimierung sowie die Energie aus der EHT-Rechnung.
- Beenden Sie nach der letzten Rechnung die Protokollierung.
- **Achtung:** Aktualisieren Sie nach jeder strukturellen Änderung vor dem Start der Kraftfeldoptimierung die Bindungstopologie über *Built*→*Calculate Types*, da sonst falsche Atomtypen und Konnektivitäten für das Kraftfeld verwendet werden!

## 4 Auswertung

### 4.1 Teil I – Konformationen des Cyclohexans

- a) Tragen Sie für die Geometrieoptimierung des Sesselkonformers Energie und Gradient gegen die Zyklenzahl auf. Diese Werte finden Sie in Ihrer Protokollierungsdatei *Gruppennummer\_teil1.log*. Stellen Sie tabellarisch die Strukturdaten sowie Energie und RMS-Gradient des Sesselkonformers vor und nach der Optimierung gegenüber. Welche Bindungsparameter weichen von den Standardwerten ab? Was ist hier die Triebkraft?



- b) Vergleichen Sie tabellarisch den gemessenen H7-H13 Abstand, den CCCC-Torsionswinkel sowie Energie und RMS-Gradient der Startstruktur der Wannenform (entstanden durch Spiegelung) mit der optimierten Struktur. Was ist hier die Triebkraft der Optimierung? Nehmen Sie für Ihre Erklärung tabellierte van der Waals-Radien zur Hilfe.
- c) Tragen Sie in einem Energiediagramm die relativen Energien der drei Konformationen (Sessel-, Twist- und Wannenform) auf. Wählen Sie dabei die Energie des stabilsten Konformers als Ihren Nullpunkt.  
Vergleichen Sie Ihr berechnetes Ergebnis mit ihrem Wissen aus der organischen Chemie bzw. der Literatur.

## 4.2 Teil II – Isomere des Hydrierungsprodukts $C_{60}H_2$

- a) Stellen Sie in einem Energiediagramm die relativen energetischen Lagen der Isomere der 1,2-Addition und der 1,4-Addition aus der Kraftfeldrechnung der EHT-Rechnung gegenüber. Wählen Sie dabei für beide Darstellungen das energieniedrigste Isomer laut der EHT-Rechnung als Ihren Nullpunkt.
- b) Okamoto hat in einer Veröffentlichung 2001 (Ref. [3]) u.a. diese drei Isomere mit Dichtefunktionaltheorie untersucht. Berechnen Sie die relativen Energien der drei Isomere aus den Ergebnissen in Ref. [3] (Einheiten!!!) und fügen Sie diese als Referenzwerte ihrem Energiediagramm hinzu. Was fällt auf?
- c) Beschreiben Sie die strukturellen sowie elektronischen Veränderungen beim Hydrieren von  $C_{60}$  zu  $C_{60}H_2$ . Lassen sich damit die Befunde aus ihrem Energiediagramm hinsichtlich der verschiedenen Methoden erklären? Vergleichen Sie mit ihrem Befund aus Teil I.

## 5 Literaturhinweise

Empfehlenswerte Einführungen in die Molekülmechanik finden sich in den Lehrbüchern von Jensen F. [1] oder Cramer C. J. [2]. Eine knappe Übersicht findet sich auch bei Atkins P. und Friedman R. [4]. Wichtige Schlagwörter sind Konformer, Potentialkurve, Potentialhyperfläche, Gradient, Hookesches Gesetz, harmonischer Oszillator, Morse-Potential, Lennard-Jones-Potential, van der Waals-Kräfte, Coulomb-Potential.

Gute Darstellungen der Hückel-Theorie mit Beispielen finden sich u.a. bei Reinhold J. [5] sowie Atkins P. und Friedman R. [4]. Reinhold J. behandelt auch die Erweiterung der Hückel-Theorie auf Valenzelektronensysteme (extended Hückel theory).

## Literatur

- [1] Jensen, F. *Introduction to Computational Chemistry*; Wiley, 1999.
- [2] Cramer, C. J. *Essentials of Computational Chemistry*; Wiley, 2002.

- [3] Okamoto, Y. *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 7634–7637.
- [4] Atkins, P.; Friedman, R. *Molecular Quantum Mechanics*; Oxford University Press, 4. ed., 2005.
- [5] Reinhold, J. *Quantentheorie der Moleküle*; Teubner, 3. ed., 2006.