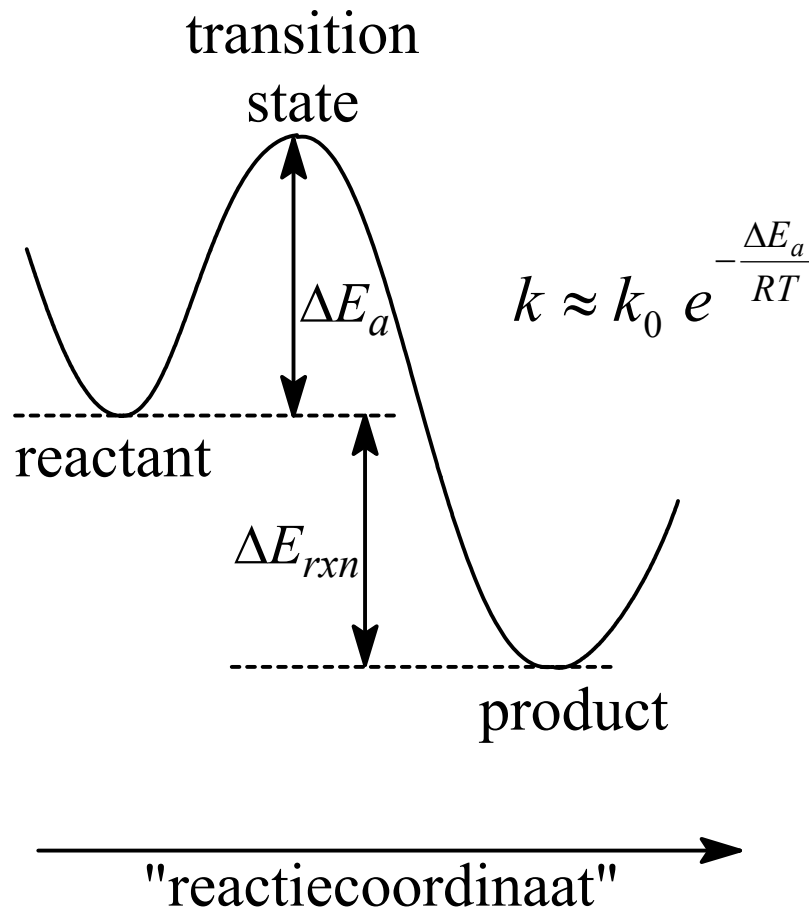


# Insertie van etheen in $\text{BH}_3$ en $\text{NH}_3$

Doorrekenen van een reactiepad

# Rekenen aan reactiepaden: het simpele plaatje



- 1-Dimensionaal
  - $\Delta E$  vs  $\Delta G$
  - Meestal "goed genoeg"
  - Nodig: structuren van alle "stationaire punten"
- Transition states kun je niet "zien"

# Geometrie-optimalisatie in één dimensie

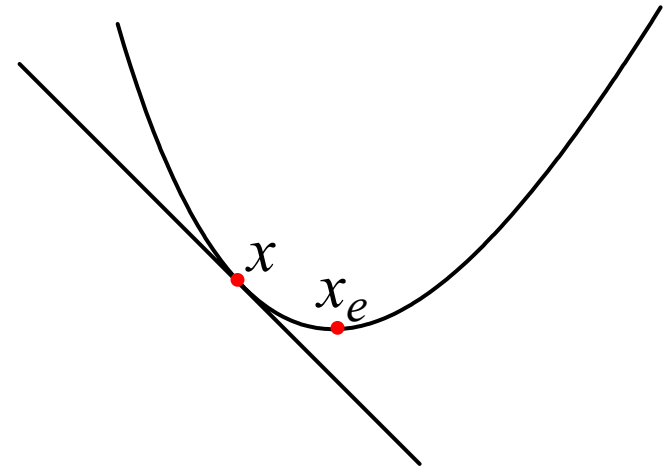
Definitie: een extreem  
(minimum of maximum)  
heeft  $f'(x_e) = 0$

Het is een *minimum* als  $f''(x_e) > 0$ ,  
een *maximum* als  $f''(x_e) < 0$

$$f'(x_e) \approx f'(x) + (x_e - x)f''(x) = 0$$

$$\Rightarrow x_e \approx x - f'(x)/f''(x)$$

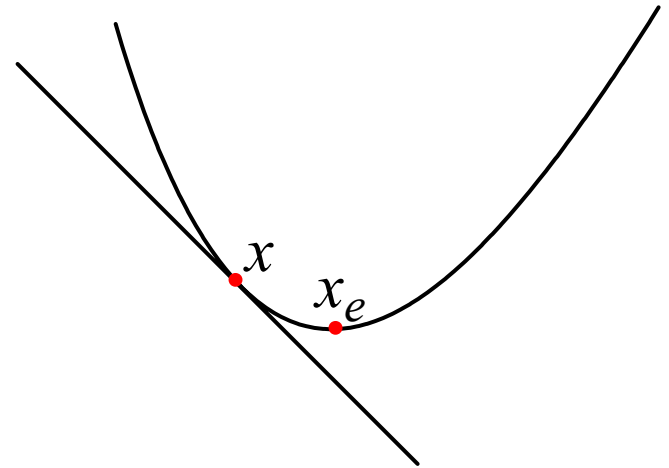
$f''$  uitrekenen is vaak duur. Je kunt  $f''$  ook "gokken"  
en na elke stap opnieuw schatten.



## Relatie tussen $f''$ en vibraties

De tweede afgeleide op de evenwichtsafstand,  $f''(x_e)$ , is een maat voor de "stijfheid" van de binding. Je kunt de vibratiefrequentie van het molecuul eruit berekenen via

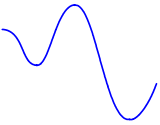
$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{f''(x_e)}{\mu}} \quad \mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$$





# Minimalisatie is gemakkelijk

- Je stapt altijd in de richting van  $-f'(x)$ , zelfs als  $f''(x) < 0$
- Neemt de energie toe na een stap, dan neem je een kleinere stap
- Stopcriteria:
  - \* Stapgrootte
  - \* Grootte gradient
  - \* Verandering van energie



# Geometrie-optimalisatie van grotere molekulen

$N$  atomen      3 translaties  
                          3 rotaties  
                           $3N-6$  interne vrijheidsgraden

Een extreem heeft *alle*  $\frac{\partial E}{\partial x_i} = 0$

Verschillende keuzes van coördinaten  $x_i$  mogelijk

Efficiëntie van optimalisatie afhankelijk van  
 coördinaat-keuze

Beste keuze: eigenvectoren van "Hessian"  $\left( \frac{\partial^2 E}{\partial x_i \partial x_j} \right)$

Eigenwaarden  $\Rightarrow$  2e afgeleiden langs zoekrichtingen



# Relatie tussen Hessian en vibraties

Als je de Hessian uitrekent in "mass-weighted coordinates" (dwz  $x_i/\sqrt{m_i}$  ipv  $x_i$ ) levert diagonalisatie de normaalvibraties en hun frequenties (IR en Raman frequenties).

In een transition state heb je 1 negatieve krachtsconstante en dus 1 imaginaire frequentie. Die correspondeert met de reactiecoördinaat, en langs die richting heb je dus geen echte, waarneembare vibratie.



# Minimalisatie in meer dimensies

Uitrekenen Hessian is duur

- Begin met echte of geschatte Hessian
- Doe na elke stap een "update"
- Reken aan het eind Hessian opnieuw (exact) uit  
*moet alleen positieve eigenwaarden hebben*

Minimalisatie in meer dimensies kan tijd kosten,  
maar lukt "altijd".



# Zoeken naar transition states

Een "transition state" (TS) heeft (naast alle  $\frac{\partial E}{\partial x_i} = 0$ )  
precies één negatieve eigenwaarde  
van de Hessian.

Een TS search heeft een *goede* schatting  
van *geometrie en Hessian* nodig.

Zelfs dan zijn TS searches niet eenvoudig,  
en mislukken ze vaak.



## Zoeken naar transition states (2)

- Begin altijd met exacte Hessian of goede schatting.
- Controleer dat er 1 negatieve eigenwaarde is.  
*anders geometrie aanpassen*
- Update na elke stap.
- Herstart berekening, met nieuwe Hessian, als het "nergens heen gaat".
- Controleer aan het eind dat je echt een TS hebt.
- Niet elke reactie die je kunt bedenken *heeft* een TS!

# Van energie naar Gibbs vrije energie

$$G = E + ZPE + H_{therm} + T S_{therm}$$

voor een niet-lineair molecule:

$$ZPE = \sum_{i=1}^{3n-6} \frac{1}{2} h\nu_i$$

$$H_{therm} = H_{trans} + H_{rot} + H_{vib} + RT$$

$$H_{trans} = \frac{3}{2} RT$$

$$H_{rot} = \frac{3}{2} RT$$

$$H_{vib} = R \sum_{i=1}^{3n-6} \frac{h\nu_i / k}{e^{h\nu_i / kT} - 1}$$

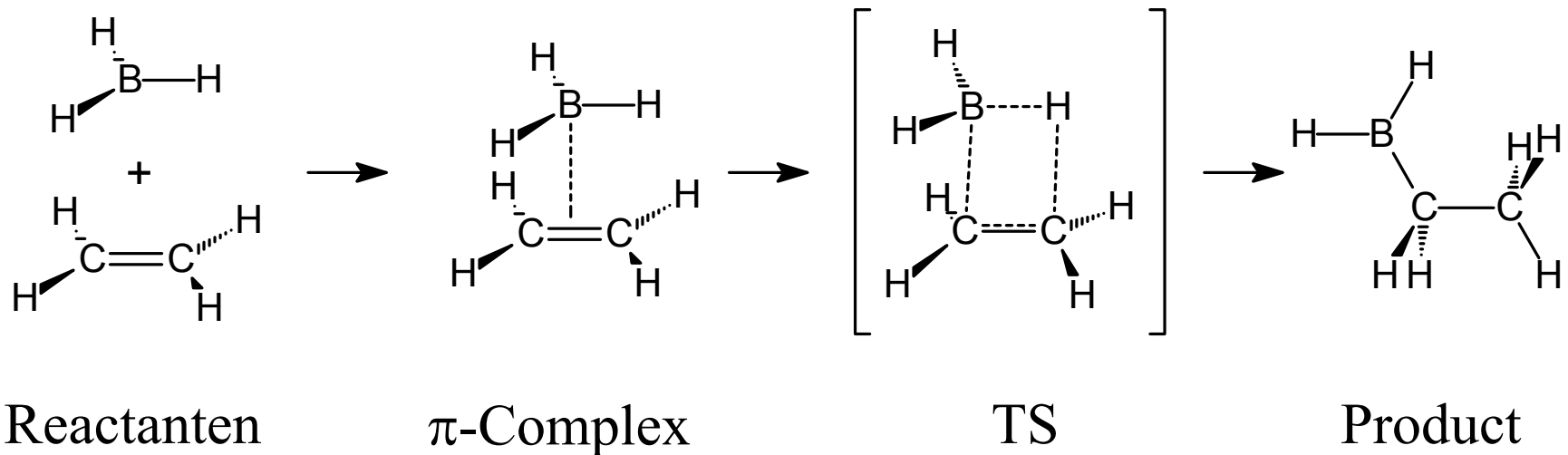
$$S_{therm} = S_{trans} + S_{rot} + S_{vib}$$

$$S_{trans} = \frac{5}{2} R + R \ln \frac{(2\pi m)^{3/2} (kT)^{5/2}}{h^3 P}$$

$$S_{rot} = \frac{3}{2} R + R \ln \frac{\pi^{1/2}}{\sigma} \left( \frac{2kT}{\hbar^2} \right)^{3/2} (I_a I_b I_c)^{1/2}$$

$$S_{vib} = R \sum_{i=1}^{3n-6} \frac{h\nu_i / kT}{e^{h\nu_i / kT} - 1} - \ln(1 - e^{-h\nu_i / kT})$$

# De oefening: insertie van etheen in $\text{BH}_3$



- Methode: HF/sto-3g
- Inputs maken en runnen vanuit GaussView
- Begin nooit met symmetrische structuren !



# De oefening: insertie van etheen in $\text{BH}_3$

Bereken eerst:  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{BH}_3$ ,  $\pi$ -complex, product.

- Bouw beginstructuren in Gaussview
- Start berekening:
  - Job type: "optimization"
  - Basis set: STO-3G
- Controleer na afloop frequenties:
  - Job type: "frequency"



# De oefening: insertie van etheen in $\text{BH}_3$

Zoek nu de TS

- Construeer in GaussView een benaderde structuur  
Neem b.v.  $\text{B-C} \approx 2.05 \text{ \AA}$ ,  $\text{B-H} \approx 1.6 \text{ \AA}$ ,  $\text{C-H} \approx 1.47 \text{ \AA}$
- Controleer dat de Hessian precies  
1 negatieve eigenwaarde heeft  
Job type: frequency



# De oefening: insertie van etheen in $\text{BH}_3$

- Doe de TS search
  - Job type: optimization.
  - ✓ Calculate force constants initially
  - ✓ Locate transition state
  - Additional keywords: `OPT=NOEIGENTEST`
- Controleer na afloop weer de frequenties
  - Job type: frequency

Teken het complete energieprofiel op schaal

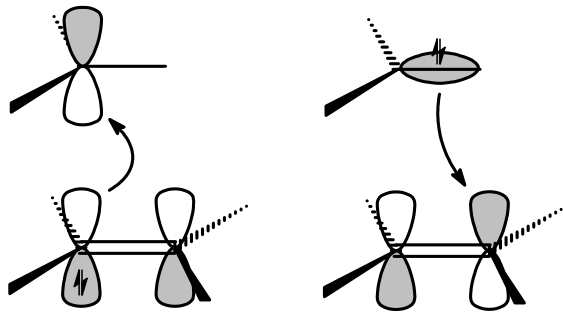


# Uitbreiding oefening

- Gebruik frequentie-analyse om van  $\Delta E$  naar  $\Delta G$  te gaan
- Betere basisset en methode: B3LYP/3-21G
- Doe dezelfde berekening aan insertie in  $\text{NH}_3$
- Inzicht: wat verhuist er,  $\text{H}^+$ ,  $\text{H}^-$  of  $\text{H}\cdot$  ?  
kijk naar orbitals en ladingen

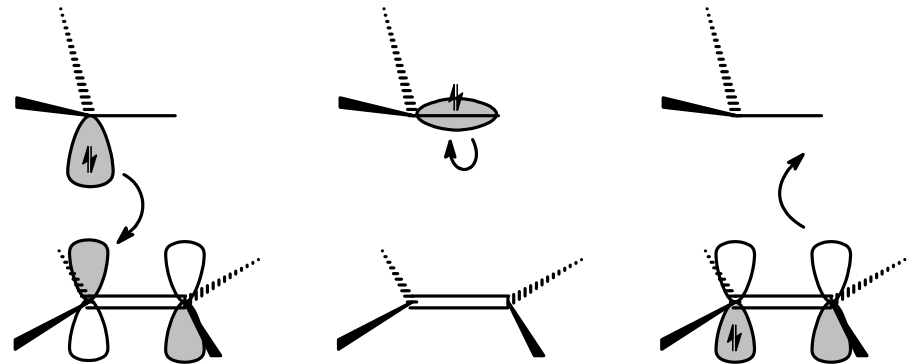
# Uitbreiding oefening

Insertie in  $\text{BH}_3$



Verhuizing van "H<sup>-</sup>"

Insertie in  $\text{NH}_3$



Verhuizing van "H<sup>+</sup>"

Kun je het verschil zien aan:

- Vorm orbitals ?
- Lading op H in TS ?