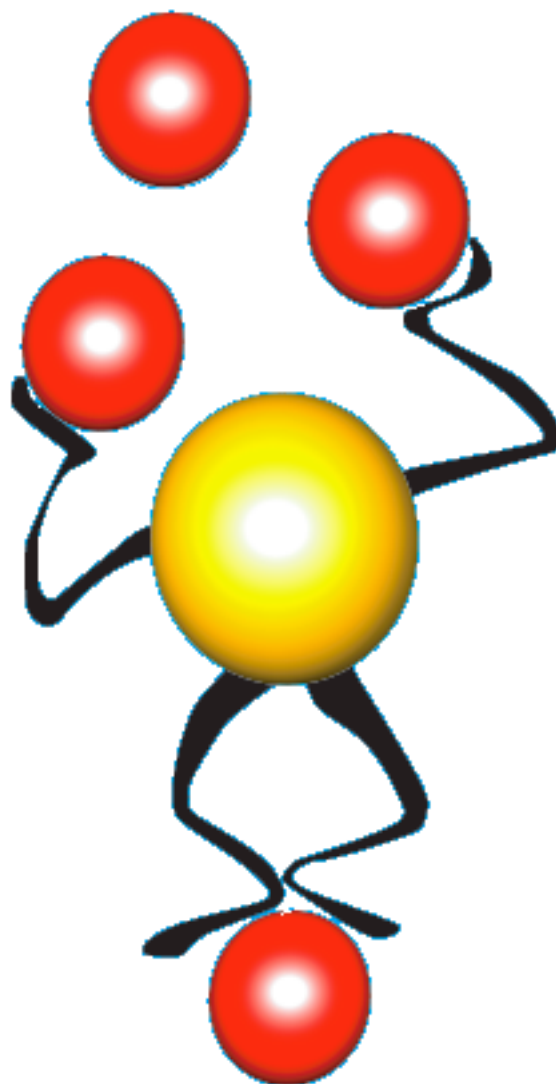


# Quantum Chemie II

2e/3e jaar



Universiteit Utrecht  
Faculteit Bèta Wetenschappen  
Departement Scheikunde  
Vakgroep Theoretische Chemie  
2008

Het college Quantumchemie wordt met wisselende omvang en naam, al sinds 1968 gegeven. Het is nu net weer uit de dood opgestaan, maar is in zijn laatste incarnatie niet wezenlijk veranderd.

Dit is het dictaat behorend bij het 2<sup>e</sup> of 3<sup>e</sup> jaars college, met ingang van 2008. Het doel van het college is om een min of meer afgerond beeld te geven van de concepten en de gebruiksmogelijkheden van de moderne quantumchemie.

Ter ere van de revival wordt het nu de 2.2<sup>e</sup> druk genoemd.

Het melden van type- en andere fouten wordt op prijs gesteld

Discussies over de inhoud, in samenhang met 1<sup>e</sup> jaars college en het master college worden op prijs gesteld.

Joop van Lenthe

Vakgroep Theoretische Chemie

Utrecht, april 2008

*Op de voorpagina staat een cartoon van een Vanadium atoom jonglerend met zuurstof atomen, wat een model voor een vanadium oxyde katalysator zou kunnen zijn.*

*J.N.J. van Lingen, Proefschrift, Utrecht, 2006.*

APPENDIX 1 : FYSISCHE CONSTANTEN

constante van Avogadro	$N = 6,0222 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
constante van Planck	$h = 6,6262 \cdot 10^{-34} \text{ Js}$
	$\hbar = \frac{h}{2\pi} = 1,0545 \cdot 10^{-34} \text{ Js}$
constante van Boltzmann	$k = 1,38066 \cdot 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$
lichtsnelheid in vacuüm	$c = 2,9979 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1}$
rustmassa van het elektron	$m = 9,10956 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$
rustmassa van het proton	$m_p = 1,6725 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$
lading van het proton	$e = 1,60219 \cdot 10^{-19} \text{ C}$
“straal van Bohr”	$a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{me^2} = 0,529177 \cdot 10^{-10} \text{ m}$

APPENDIX 2 : ATOMAIRE EENHEDEN ( a.e. )<sup>1,2</sup>

eenheid van massa	massa van een elektron: $m_e$
eenheid van lading	lading van een proton; $e$
eenheid van impulsmoment	$\hbar$
eenheid van lengte	$a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{me^2}$ (een Bohr)
eenheid van energie	Coulomb repulsie tussen twee eenheidsladingen op eenheidsafstand : $E_h = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 a_0} = 1 \text{ Hartree}$
eenheid van tijd	$\hbar E_h^{-1}$ <sup>(3)</sup> $\hat{=} 2,4189 \cdot 10^{-17} \text{ sec}$
eenheid van dipoolmoment	$e a_0 \hat{=} 2,542 \text{ Debije} \hat{=} 8,4784 \cdot 10^{-30} \text{ Cm}$

<sup>1</sup>In het engels atomic units (a.u). In a.e. is de Hamiltoniaan simpel van vorm; Bijv. voor het waterstof atoom

vinden we  $\hat{H} = -\frac{1}{2}\square^2 - \frac{1}{r}$  en is de energie - 0.5 Hartree.

<sup>2</sup>In a.e.is de lichtsnelheid  $c = 137.036$  a.e. van snelheid.

<sup>3</sup>Het symbool  $\hat{=}$  betekent "komt overeen met"

APPENDIX 3 : OMREKENINGSFAKTOREN VOOR DE ENERGIE

	Joule	eV	cm <sup>-1</sup>	kcal/mol	hartree
1 erg =	10 <sup>-7</sup>	6,2415 · 10 <sup>-11</sup>	5,0340 · 10 <sup>15</sup>	1,4393 · 10 <sup>13</sup>	2,2937 · 10 <sup>10</sup>
1 eV =	1,6022 · 10 <sup>-19</sup>	1	8065,5	23,061	3,6749 · 10 <sup>-2</sup>
1 cm <sup>-1</sup> =	1,9865 · 10 <sup>-23</sup>	1,2398 · 10 <sup>-4</sup>	1	2,8592 · 10 <sup>-3</sup>	4,55634 · 10 <sup>-6</sup>
1 kcal/mol =	6,9477 · 10 <sup>-21</sup>	4,3363 · 10 <sup>-2</sup>	349,75	1	1,5936 · 10 <sup>-3</sup>
1 hartree =	4,3598 · 10 <sup>-18</sup>	27,212	219474,6	627,52	1

APPENDIX 4 : INTEGRALLEN

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-ax^2} dx = \left(\frac{\pi}{a}\right)^{\frac{1}{2}}$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} x^2 e^{-ax^2} dx = \frac{1}{2} \left(\frac{\pi}{a^3}\right)^{\frac{1}{2}}$$

$$\int_0^{\infty} x e^{-ax^2} dx = (2a)^{-1}$$

$$\int_0^{\infty} x^{2n} e^{-ax^2} dx = \frac{1 \cdot 3 \cdot 5 \cdot \dots \cdot (2n-1)}{2^{n+1} \cdot a^n} \left(\frac{\pi}{a}\right)^{\frac{1}{2}}$$

$$\int_0^{\infty} x^n e^{-ax} dx = \frac{n!}{a^{n+1}}$$

$$\int_0^{\infty} \int_0^{\infty} \int_0^{\pi} \int_0^{\pi} \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} e^{-a(r_1+r_2)} \frac{1}{r_{12}} r_1^2 r_2^2 \sin \theta_1 \sin \theta_2 d\phi_1 d\phi_2 d\theta_1 d\theta_2 dr_1 dr_2 = \frac{20 \pi^2}{a^5}$$

APPENDIX 5 : GENORMEERDE EIGENFUNCTIES VOOR 1-ELEKTRON ATOMEN  
MET KERNLADING  $Z^*$

quantumgetallen		orbitals in reële vorm
$n \quad l \quad  m_l $		
1 0 0	$1s = Z^{3/2} \pi^{-1/2} e^{-Zr}$	
2 0 0	$2s = Z^{3/2} (32\pi)^{-1/2} (2-Zr) e^{-Zr/2}$	
2 1 0	$2p_z =$	$\left. \begin{array}{l} \cos \theta \\ \sin \theta \cos \phi \\ \sin \theta \sin \phi \end{array} \right\}$
2 1 1	$\left\{ \begin{array}{l} 2p_x \\ 2p_y \end{array} \right\} =$	
	$=$	
3 0 0	$3s = Z^{3/2} (972\pi)^{-1/2} (6-4Zr + \frac{4}{9} Z^2 r^2) e^{-Zr/3}$	
3 1 0	$3p_z =$	$\left. \begin{array}{l} \cos \theta \\ \sin \theta \cos \phi \\ \sin \theta \sin \phi \end{array} \right\}$
3 1 1	$\left\{ \begin{array}{l} 3p_x \\ 3p_y \end{array} \right\} =$	
	$=$	
3 2 0	$3d_z^2 =$	$\left. \begin{array}{l} \frac{1}{3} (3 \cos^2 \theta - 1) \\ \sin 2\theta \cos \phi \\ \sin 2\theta \sin \phi \\ \sin^2 \theta \cos 2\phi \\ \sin^2 \theta \sin 2\phi \end{array} \right\}$
3 2 1	$\left\{ \begin{array}{l} 3d_{xz} \\ 3d_{yz} \end{array} \right\} =$	
3 2 2	$\left\{ \begin{array}{l} 3d_{x^2-y^2} \\ 3d_{xy} \end{array} \right\} =$	
	$=$	
	$=$	

---

\* De bijbehorende eigenwaarden worden gegeven door  $E_n = -\frac{1}{2} \frac{Z^2}{n^2}$

## *Een volledige quantumchemische berekening aan een molecule:*

### 1) Berekening van potentieel energie oppervlak (Born-Oppenheimer)

Voer voor een aantal kernposities HF en CI berekeningen uit

Kies Atomaire Orbitals {basis}, bijv. een minimale of Double Zeta basis

Hartree-Fock

Bepaal start orbitals voor de HF berekening met bijvoorbeeld een 1-elektron model  $\Rightarrow$  secular probleem  $\Rightarrow$  orbitals; Gebruik de orbitals met de laagste orbital energie

Bepaal de beste HF orbitals via een iteratieve procedure : orbitals  $\Rightarrow$  F; secular probleem voor F oplossen  $\Rightarrow$  orbitals  $\Rightarrow$  F .....etc.

Configuratie Interactie

De MO's zijn nu bekend. Kies een set Configuraties, bijv. de Hartree-Fock determinant + alle enkel en dubbel aangeslagen determinanten

Met deze set N-elektron functies kunnen we nu met variatie rekening de lineaire combinatie van determinanten vinden die de exacte N-elektron golffunctie het best benadert.

Bepaal de beste benadering van de i-de stationaire toestand door het secular probleem op te lossen  $\Rightarrow$  N-elektron golffunctie  $\Psi_i(X)$  en energie  $E_i(X)$ .

Herhaal bovenstaande procedure voor een aantal kernposities  $\Rightarrow U(X) = E_i(X) + V_{kk}$ . (het minimum geeft de evenwichtspositie)

### 2) Vibratie / Rotatie

Los de Schrödinger Vergelijking op voor de kernen, bijv. via variatie-rekening, waarbij de basis-functies nu vibratie-rotatie functies zijn  $\Rightarrow \Phi_k(q)$  en energie  $E_{ki}$ .

De totale golffunctie  $\Psi_{i,k} = \Psi_i(X) \cdot \Phi_k(q)$  en energie  $E_{ki}$  is de oplossing voor de volledige stationaire toestand (binnen de B-O benadering)

Herhaal 1) en 2) voor zoveel elektronen en rotatie-vibratie toestanden als gewenst is.

### 3) Tijdsafhankelijkheid

Gebruik de gevonden oplossingen voor stationaire toestanden, als uitgangsfuncties om de overgangen tussen deze toestanden te beschrijven  $\Rightarrow$  spectra etc.

**Variatie-rekening voor elektronen-structuurberekeningen**

Methode	$H_e$	Variatie-parameters	Seculair Probleem	Eigenwaarden	$\Psi_e$	$E_e$
Hückel	$\sum_i h(i)$	$c_{js}$ in $\phi_j = \sum_s c_{js} \chi_s$	$\sum_s c_{js} (h_{rs} - \epsilon S_{rs}) = 0$	$\epsilon_j$ orbital energie	$(\phi_1 \phi_2 \dots)$ produkt	$\sum_j v_j \epsilon_j$
Hartree-Fock	volledig	$c_{js}$ in $\phi_j = \sum_s c_{js} \chi_s$	$\sum_s c_{js} (F_{rs} - \epsilon S_{rs}) = 0$	$\epsilon_j$ orbital energie	$\Delta_{HF} =  \phi_1 \phi_2 \dots $ determinant	$\sum_I h_{II} + [(IIIJ) - (IJJI)] / 2$
CI	volledig	$C_K$ in $\Psi_i = \sum_K C_K \Delta_K$	$\sum_K c_{iK} (H_{KL} - \epsilon S_{KL}) = 0$	$E_i$ N-elektron energie	$\Psi_i$	verwachtings-waarde

**Vergelijking methoden voor elektronen-structuurberekeningen**

Methode	Elektronen-toestand	kenmerk	kwaliteit
Hückel Onafhankelijk deeltjes model	Keuze van $v_j \Rightarrow$ elektronentoestand	Géén elektron- repulsie	Alleen kwalitatief bruikbaar
Hartree-Fock (SCF)	$E_{HF}$ (vaak) voor de grondtoestand	Gemiddelde elektronen-repulsie	OK voor evenwichts- conformaties
Configuratie Interactie (CI)	$E_i$ voor diverse elektronentoestanden	Momentane elektronen-repulsie (correlatie)	OK binnen Born- Oppenheimer

Methode-overzicht

Tijds-afhankelijk  $\left\{ \begin{array}{l} \text{Schrodinger vergelijking} \\ \text{Golffunctie} \end{array} \right. \quad \hat{H}(q,t) \Psi(q,t) = -\frac{\hbar}{i} \frac{\delta \Psi(q,t)}{\delta t}$

$$\Psi(q,t) = \sum_k c_k(t) \psi_k(q,t)$$

Stationaire toestand

$\psi(q,t)$  als  $\hat{H}(q,t) \rightarrow \hat{H}(q)$

$\phi(t) = e^{-iEt}$

$\times \Phi(q)$

met  $\hat{H}(q) \Phi(q) = E_{\text{mol}} \Phi(q)$

*Born-Oppenheimer benadering*

$\psi_k$  uit

$(\hat{H}_k + E_e) \psi_k = E_{\text{mol}} \psi_k$

$\psi_e$  uit

$\hat{H}_e \psi_e = E_e \psi_e$

$\psi_{\text{vibr}}$

$\times$

$\psi_{\text{rot}}$

$\times$

$\psi_{\text{transl.}}$

*Configuratie Interactie*

$$\psi_e = \sum_k C_k \Delta_k$$

*Hartree-Fock (SCF)*

$$\psi_e = \Delta_{\text{HF}} = \left| \phi_1 \phi_2 \dots \phi_N \right|$$

$$F \phi_i = \epsilon_i \phi_i \quad \phi_i = \phi_i \times \begin{cases} \alpha \\ \beta \end{cases}$$