

HOOFDSTUK VII AB INITIO METHODEN

Inleiding

In dit hoofdstuk houden we ons bezig met het zo exact mogelijk bepalen van de elektronenstructuur van n-elektronensystemen. Het woord Ab Initio (vanaf den beginne) staat over het algemeen voor het gebruik van de volledige, niet benaderde Hamiltoniaan.

In dit hoofdstuk combineren we de resultaten van hoofdstuk III (variatierekening), V (storingsrekening) als methoden om de oplossing van de Schrödinger vergelijking te vinden, en de determinanten/spinfuncties uit hoofdstuk VI als basis om de oplossing in uit te drukken.

Bij gefixeerde kernen (Born-Oppenheimer benadering) luidt de SV als volgt :

$$\hat{H}(1,\dots,n) \Psi(1\dots n) = E \Psi(1,\dots,n) \quad (1)$$

waarin $\Psi(1,\dots,n)$ de n elektronen beschrijft, E is de totale moleculaire energie bij gefixeerde kernen (dit is de U uit II-(10)).

De n-elektronen Hamiltoniaan luidt (in a.e.)¹:

$$\hat{H}(1,\dots,n) = V_{kk} + \sum_i \hat{h}(i) + \sum_{i<j} \frac{1}{r_{ij}} \quad (2)$$

waarin

$$V_{kk} = \sum_{\alpha<\beta} \frac{Z_\alpha Z_\beta}{R_{\alpha\beta}} \quad (3a)$$

en

$$\hat{h}(i) = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_\alpha \frac{Z_\alpha}{r_{i\alpha}} \quad (3b)$$

De termen in (2) zijn gerangschikt naar het aantal elektronen dat er gelijktijdig in voorkomt: V_{kk} is een constante, elke $\hat{h}(i)$ werkt op de coördinaten van één elektron (n.l. elektron i) en elke r_{ij} hangt af van de coördinaten van twee elektronen (nl. i en j).

<1>

Identificeer de verschillende termen in (2/3). Wat is de elektron-elektron repulsie? Hoort V_{kk} in een elektronen-Hamiltoniaan ?

¹In atomaire eenheden (zie appendix 2) zijn \hbar , de massa van het elektron m en de lading van het elektron e alle 1, terwijl de afstand in bohr's (de straal van de Bohrse baan) wordt gemeten en de energie in Hartree's. Hierdoor vervalt ook de term $4\pi\epsilon_0$ in de kern-elektron, kern-kern en elektron-elektron interacties.

Wanneer de twee-elektron operatoren er niet waren, dan zou (1) exact oplosbaar zijn (zie hoofdstuk IV)) en de betreffende oplossing zou een situatie beschrijven waarin de elektronen volkomen onafhankelijk van elkaar zich bewegen in het veld van de kale kernen (vandaar dat $\hat{h}(i)$ wel de "core Hamiltoniaan" wordt genoemd). De repulsie-operatoren $\frac{1}{r_{ij}}$ maken echter het gedrag van i afhankelijk van die van j , en door deze koppeling is (1) niet exact oplosbaar. Om veel-elektron golffuncties te bepalen gebruiken we daarom probeerfuncties die opgebouwd worden uit geantisymmetriseerde orbitalprodukten (Slater-determinanten, hoofdstuk VI). De resulterende $\Psi(1, \dots, n)$ zijn dus benaderd, maar de gebruikte \hat{H} is exact (binnen de Born-Oppenheimer benadering).

Configuratie Interactie (CI)

In de CI methode probeert men een in principe "exacte" oplossing van de Schrödinger-vergelijking te vinden met behulp van variatie-rekening. Waar voor een 1-elektron operator zoals $\hat{h}(i)$ de beste benadering van de eigenfunctie gevonden kan worden door een lineaire combinatie te nemen van 1-elektron functies (orbitals, v.g. de Hückel-methode), gebruikt men analoog bij een n -elektron operator, dus \hat{H} , een lineaire combinatie van n -elektron functies (determinanten of configuratie's).

Het uitgangspunt is een set Moleculaire Spin Orbitals (MSO's), $\{\psi_I\}$. Elke MSO is een produkt van een ruimte-orbital ψ_k en een spinfunctie, α of β :

$$\psi_I = \psi_k \alpha \text{ of } \psi_k \beta \quad (4)$$

We gebruiken voortaan steeds hoofdletters in de indices om MSO's aan te duiden, terwijl kleine letters in de indices van ψ gebruikt worden om de ruimte-orbitals (MO's) aan te geven. Hoe we aan bruikbare orbitals kunnen komen wordt later besproken (Hartree-Fock methode). Met n verschillende MSO's gekozen uit de set $\{\psi_I\}$ kan een n -elektronfunctie (Slater determinant) Δ_R gevormd worden:

$$\Delta_R = |\psi_A(1)\psi_B(2)\dots\psi_N(n)| \quad (5)$$

Zo'n determinant beschrijft een bepaalde configuratie, d.w.z. een bepaalde keuze van bezette MSO's uit alle MSO's. Als de set $\{\psi_I\}$ opgebouwd is m.b.v. m ruimte-orbitals (MO's) dan hebben we $2m$ MSO's. Hiermee kunnen dan

$$\binom{2m}{n} = \frac{(2m)!}{n!(2m-n)!} \quad (6)$$

verschillende configuraties gevormd worden.

Deze configuraties vormen een basis voor n-elektron golffuncties. Een zo goed mogelijke golffunctie voor de i-de toestand kan dan verkregen worden door een lineaire combinatie van configuraties te nemen:

$$\Psi_i(1, \dots, n) = \sum_R^M C_{iR} \Delta_R \quad (7)$$

Hier is $M = \binom{2m}{n}$ als alle mogelijke determinanten meegenomen worden (volledige CI berekening). Een golffunctie van vorm (7) wordt een CI functie genoemd. De volledige CI functie correspondeert met de zogenaamde basis set limiet, dit is de beste golffunctie die met de gegeven set MSO's $\{\psi_I\}$ gemaakt kan worden.

<2>

Is de Ψ van (7) antisymmetrisch t.o.v. het verwisselen van 2 elektronen?

De onbekenden in (7) zijn de coëfficiënten C_R . Deze kunnen worden bepaald met de lineaire variatierekening uit III. Meestal kiest men de orbitals orthogonaal. Dan zijn de determinanten ook orthogonaal, dus

$$\langle \Delta_R | \Delta_S \rangle = \delta_{RS} \text{ als } \langle \psi_I | \psi_J \rangle = \delta_{IJ} \quad (8)$$

We krijgen dan de volgende secular vergelijkingen (vergelijk hoofdstuk III)

$$\sum_S C_{iS} (H_{RS} - E_i \delta_{RS}) = 0 \quad (1 \leq R \leq M) \quad (9)$$

en de eigenwaarden E_i volgen weer uit

$$|H_{RS} - E_i \delta_{RS}| = 0 \quad (10)$$

Hierin is H_{RS} het matrixelement : $H_{RS} = \langle \Delta_R | H | \Delta_S \rangle$

Als de expliciete vorm voor de Hamiltoniaan gegeven is, dan kunnen de H_{RS} uitgedrukt worden in 1- en 2 elektron integralen. Hiervoor bestaan standaard regels, de zogenaamde Slater-Condon regels, die hier niet besproken worden.

De secular vergelijkingen kunnen geschreven worden als een op de Schrödinger vergelijking lijkend matrix eigenwaarde probleem (III-(14))

$$\mathbf{HC} = \mathbf{EC} \quad (11)$$

De eigenwaarden E_i van (9) zijn benaderingen voor de energieën van de grondtoestand en van de diverse aangeslagen n -elektron toestanden. Met een generalisatie van het variatie-principe (hoofdstuk III) kan men aantonen dat voor elke toestand geldt

$$E_i \geq E_i(\text{exact}) \quad (12)$$

Substitutie van één van de eigenwaarden E_i in de secular vergelijkingen (9) levert de CI coëfficiënten voor de betreffende toestand.

We hebben gezien dat het aantal n -elektron determinanten dat met een basis van m MO's gemaakt kan worden gegeven wordt door $\binom{2m}{n}$. Dit aantal is in het algemeen zo groot dat het in de praktijk ondoenlijk is alle determinanten mee te nemen. Het weglaten van determinanten hoeft niet tot grote fouten te leiden, mits men uitgaat van een geschikt stel MO's. In de praktijk blijken veel determinanten Δ_R in (7) dan coëfficiënten te hebben die zo klein zijn dat ze wel gemist kunnen worden.

<3>

Als voor het beschrijven van een 6-elektron systeem een MSO set van 20 spinorbitals beschikbaar is, hoeveel determinanten bevat dan de volledige CI functie?

De Hartree-Fock methode

In veel gevallen kunnen we een goede golffunctie krijgen door maar één determinant te gebruiken, mits de orbitals in deze determinant geoptimaliseerd worden. Ook hier gebruiken we variatierekening om de verwachtingswaarde van de energie van onze golffunctie zo laag mogelijk te maken. De onbekenden zijn nu de parameters die de vorm van de orbitals bepalen. Dit is de Hartree-Fock methode. De orbitals die de Hartree-Fock energie E_{HF} opleveren, worden de Hartree-Fock (HF) orbitals genoemd en de bijbehorende determinant functie Δ_{HF} is de HF golffunctie. Als de orbitals alle denkbare parameters (variatiemogelijkheden) bevatten, dan is de bijbehorende HF energie de Hartree-Fock limiet. Het bereiken van de HF limiet vereist echter een oneindig aantal parameters. Het verschil tussen de HF limiet en de exacte CI energie (d.w.z. de laagste eigenwaarde van (9) als alle mogelijke determinanten meegenomen worden) wordt de correlatie energie genoemd.

<4>

Een HF berekening met een grote basis set levert voor het H_2 molecule $E_{HF} = -1.13$ au. De experimentele dissociatie energie van H_2 is $4.7 \text{ eV} = .17$ au. Hoe groot is de correlatie energie in H_2 ? (Hint: de energie van het H-atoom is -0.5 hartree)

De manier waarop het principe van het minimaliseren van E_{HF} omgewerkt kan worden tot een bruikbaar stelsel vergelijkingen, wordt hier niet in detail besproken, omdat E_{HF} op een ingewikkelde (niet kwadratische) manier van de parameters in de orbitals afhangt. We volstaan hier met de opmerking dat we uitgaan van de uitdrukking voor E_{HF} in termen van 1- en 2-elektron integralen over de orbitals (zie VII-(18))

Het minimaliseren van E_{HF} blijkt als resultaat te geven, dat de Hartree-Fock orbitals eigenfuncties moeten zijn van de zogenaamde Fock operator:

$$\hat{f} \psi_I = \epsilon_I \psi_I \quad (13)$$

De eigenwaarde ϵ_I wordt de orbital energie genoemd .

De Fock operator is een één-elektron operator. Hij kan in twee stukken gesplitst worden. Voor elektron 1:

$$\hat{f}(1) = \hat{h}(1) + \hat{g}(1) \quad (14)$$

Hierin is $\hat{h}(1)$ de core Hamiltoniaan voor elektron 1 (vgl. (3b)) en $\hat{g}(1)$ is de operator voor de repulsie die elektron 1 ondervindt van alle andere elektronen, gemiddeld over alle plaatsen die die andere elektronen kunnen innemen en rekening houdend met de antisymmetrie-eis voor Δ_{HF} . De expliciete vorm voor de Fock operator geven we hier alleen voor een 2-elektron voorbeeld zoals het He-atoom ($\Delta_{\text{HF}} = |\psi(1)\bar{\psi}(2)|$)

$$\hat{f}(1) = -\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \frac{2}{r_{1\alpha}} + \int \psi^2(2) \frac{1}{r_{12}} d\tau_2 \quad (15)$$

De gemiddelde repulsie van elektron 1 met elektron 2 is hier berekend door de repulsie operator $\frac{1}{r_{12}}$ te vermenigvuldigen met de kansverdeling voor elektron 2, n.l. $\psi^2(2)$, en te integreren over $d\tau_2$. We houden dan een functie van de coördinaten van elektron 1 over, omdat deze in de $\frac{1}{r_{12}}$ operator voorkomen. In het algemene geval van n elektronen bevat \hat{F} nog extra termen met $\frac{1}{r_{12}}$ (exchange integralen) die uit de antisymmetrie van de golffunctie voortkomen.

Aan (15) kunnen we een bijzondere eigenschap van de Fock operator zien: om \hat{f} op te kunnen schrijven moeten de HF orbitals bekend zijn. Dit betekent dat we (13) niet in één stap kunnen oplossen. We hebben een iteratief proces nodig, omdat de orbitals die gebruikt zijn om \hat{f} te maken niet meteen gelijk zullen zijn aan de orbitals die (bij deze \hat{f}) uit (13) gevonden worden.

Dit iteratieve proces ziet er als volgt uit, uitgaande van de n^{de}-iteratie:

- kies probeer-orbitals $\psi^{(n)}$
- construeer $\hat{f}^{(n)}$
- bepaal de eigenfuncties $\psi^{(n+1)}$ van $\hat{f}^{(n)}$
- we hebben de HF orbitals gevonden als $\psi^{(n+1)} = \psi^{(n)}$
- zo niet, vervang $\psi^{(n)}$ door $\psi^{(n+1)}$,
- construeer $\hat{f}^{(n+1)}$, etc.

Als de orbitals niet meer veranderen, noemt men ze "self-consistent" d.w.z. de Fock operator is dan consistent met zijn eigenfuncties. Het bijbehorende gemiddelde veld waarin de elektronen zich bewegen is het "Self Consistent Field" ("SCF"). De HF methode wordt daarom ook wel de SCF methode genoemd.

De orbital energieën in de HF methode

De orbital energieën ϵ_I zijn de eigenwaarden van de Fock operator. Uit (14) volgt dat een uitdrukking voor ϵ_I in termen van de 1- en 2-elektron integralen gevonden kan worden uit de uitdrukking voor de verwachtingswaarde van de Fock operator:

$$\epsilon_I = \langle \psi_I | f | \psi_I \rangle \quad (16)$$

Wanneer we (16) uitwerken, vinden we (vgl. hoofdstuk VI voor de notatie van de 1- en 2-elektron integralen):

$$\epsilon_I = h_{II} + \sum_J [(II|JJ) - (IJ|JI)] \quad (17)$$

Wanneer we (17) vergelijken met de algemene energie-uitdrukking voor een HF determinant,

$$E_{HF} = V_{kk} + \sum_I h_{II} + \frac{1}{2} \sum_{I,J} [(II|JJ) - (IJ|JI)] \quad (18)$$

kunnen we zien dat het elektronengedeelte van de HF energie (d.w.z. $E_{HF} - V_{kk}$) niet gelijk is aan de som van de orbital-energieën:

$$E_{HF} - V_{kk} = \sum_I \epsilon_I - \frac{1}{2} \sum_{I,J} [(II|JJ) - (IJ|JI)] \quad (19)$$

Dit resultaat is anders dan bij echte 1-elektron methoden, zoals de Hückel-methode, gevonden wordt. In deze laatste methode worden de effecten van de kernrepulsies en van de elektronenrepulsies (impliciet) in de core-Hamiltoniaan verwerkt. Dit komt in (18) neer op de aanname dat de V_{kk} term even groot is als de som over de elektronenrepulsie-termen.

<5>

Laat zien dat (18) inderdaad voor een 2-elektron triplet de energie, gegeven in VI-30 geeft.

(bedenk dat de sommatie in (18) over spin orbitals is; welke zijn dit in dit geval?)

Toepassingen op closed shells

Omdat we tot nog toe MSO's gebruikt hebben, gaan de integraties in (17) over de ruimtelijke stukken ψ_k en over de spingedeelten α of β . Omdat de operatoren geen spin bevatten, kunnen de integraties over het spingedeelte onafhankelijk van de rest uitgevoerd worden, b.v.

$$\langle \psi_I | h | \psi_I \rangle = \langle \psi_k \alpha | h | \psi_k \alpha \rangle = \langle \psi_k | h | \psi_k \rangle_{xyz} \langle \alpha | \alpha \rangle_{\sigma} = \langle \psi_k | h | \psi_k \rangle_{xyz} = h_{kk} \quad (20)$$

Hierin stelt $\langle \rangle_{xyz}$ de integratie over de ruimte coördinaten voor en $\langle \rangle_{\sigma}$ geeft de spinintegratie weer. We houden in (19) dus alleen de ruimtelijke integratie over. De integraal $\langle \psi_k \beta | h | \psi_k \beta \rangle$ levert hetzelfde resultaat op.

Wanneer we weten hoe de spinfuncties α en β over der MSO's in Δ_{HF} verdeeld zijn, dan kunnen we de spin-integratie's uitvoeren en gelijke integralen samen nemen. Het meest voorkomende geval is dat van een closed shell determinant, d.w.z. een determinant waarin alle ruimte orbitals dubbel bezet zijn:

$$\Delta_{HF} = |\psi_1 \alpha(1) \psi_1 \beta(2) \psi_2 \alpha(3) \psi_2 \beta(4) \dots| \quad (21)$$

Wanneer de Hartree-Fock energie E_{HF} voor zo'n closed shell determinant verder uitgewerkt wordt, krijgen we

$$E_{HF} = V_{kk} + 2 \sum_i h_{ii} + \sum_i \sum_j [2(i|ij) - (ij|ji)] \quad (22)$$

Waarin de integraties en sommaties nu alleen nog op de ruimte orbitals slaan.

<6>

Bereken de verwachtings-waarde voor de energie voor de grondtoestand van het He-atoom. Gebruik hierbij $\Delta_{HF} = | \phi_1(1) \bar{\phi}_1(2) |$ en $\hat{H} = \hat{h}(1) + \hat{h}(2) + \frac{1}{r_{12}}$. Integreer eerst over de spincoördinaten. Verifieer dat (22) inderdaad hetzelfde antwoord oplevert.

Koopmans theorema

Voor closed shells blijkt dat de orbital energieën in verband gebracht kunnen worden met de ionisatiepotentialen (IP's). Voor de ionisatiepotentiaal van ψ_i geldt dan

$$IP_i = -\epsilon = -\left(h_{ii} + \sum_j [2(ii | jj) - (ij | ji)]\right) \quad (23)$$

Dit verband geldt alleen voor de ionisatie van één elektron. Dit komt doordat de orbital energie uitdrukking voor het tweede elektron de repulsie met het eerste elektron bevat, terwijl deze repulsie in feite afwezig is als het eerste elektron geïoniseerd is. Deze redenering kan ook dienen als verklaring voor (19) : de totale elektronen-energie (d.w.z. de som van alle ionisatiepotentialen) is niet gelijk aan de som van de orbital energieën omdat in de som van de orbital energieën de elektronenrepulsies dubbel geteld worden.

<7>

Geef een uitdrukking voor de tweede ionisatiepotentiaal van He in termen van de integralen h_{11} en $(11 | 11)$. Maak hiervoor gebruik van het resultaat van som <6> en van Koopmans' theorema voor de eerste ionisatiepotentiaal. Vergelijk de uitdrukkingen voor de eerste en tweede ionisatiepotentiaal.

De LCAO-MO benadering

We hebben ons tot nu toe niet uitgelaten over de manier waarop de HF orbitals gevarieerd worden om E_{HF} zo laag mogelijk te maken. Meestal worden de MO's ψ_k daartoe geschreven als Lineaire Combinaties van Atomic Orbitals(vergelijk de Hückel-methode). Dit is de LCAO-MO methode:

$$\psi_k = \sum_s c_{ks} \phi_s \quad (24)$$

De AO's $\{\phi_s\}$ vormen hierbij de basis set en de coëfficiënten c_{ks} zijn de te variëren parameters. Wanneer we (24) in (13) substitueren, dan krijgen we:

$$\hat{f} \sum_s c_{ks} \phi_s = \epsilon_k \sum_s c_{ks} \phi_s \quad (25)$$

vermenigvuldigen we van links met ϕ_r en integreren we dan komt er

$$\sum_s c_{ks} f_{rs} = \epsilon_k \sum_s c_{ks} s_{rs} \quad (26)$$

of

$$\sum_s c_{ks} (f_{rs} - \epsilon_k s_{rs}) = 0 \quad (1 \leq r \leq m) \quad (27)$$

We krijgen dus weer een stelsel secular vergelijkingen, die op de bekende manier opgelost kunnen worden. Maar omdat de Fock operator van de MO's afhangt, hangen de f_{rs} matrix elementen van de coëfficiënten c_{ks} af. We hebben dus nog steeds een iteratieve methode nodig om de HF orbitals te vinden.

<8>

Laat zien dat de normeringsvoorwaarde voor LCAO-MO's als volgt luidt:

$$\sum_r \sum_s c_{ir}^* c_{is} s_{rs} = 1$$

met $s_{rs} \equiv \int \phi_r^*(1) \phi_s(1) d\tau_1$ de overlapintegraal tussen de niet-orthogonale AO's ϕ_r en ϕ_s .

Storingsrekening

Bij storingsrekening is de eerste voorwaarde dat er een 0-orde Hamiltoniaan \hat{H}^0 is met bijbehorende eigenfunctie Ψ_0 . Hiervoor is de Hartree-Fock golf functie uitermate geschikt aangezien hij meestal een zeer acceptabele beschrijving van een molecule kan geven. Hier geven we twee belangrijke toepassingen van storingsrekening, waarbij de Hartree-Fock golf functie in beide gevallen de 0-orde golf functie is.

Møller Plesset storingsrekening

Een alternatief voor CI om correlatie energie te berekenen is door voor \hat{H}^0 de som der 1-elektron Fock operatoren te nemen en het verschil tussen deze Hartree-Fock Hamiltoniaan en de echte Hamiltoniaan als storing te beschouwen:

$$\hat{V} = \hat{H} - \sum_i \hat{f}_i \quad (28)$$

Aangezien elke Hartree-Fock orbital een eigenfunctie van \hat{f}_i is, is de HF determinant een eigenfunctie van deze \hat{H}^0 .

<9>

Toon aan dat bij Møller-Plesset storingsrekening inderdaad geldt

$$H^0 \Psi^0 = E^0 \Psi^0$$

<10>

Laat zien dat in dit geval E^0 de som der orbital energieën is en $E^0+E^{(1)}$ de Hartree-Fock energie is :

$$E^0 = \sum \epsilon_i$$

$$E^0+E^{(1)} = \langle \Delta_{HF} | H | \Delta_{HF} \rangle$$

Deze storingsrekening is het meest populair in de 2^e orde vorm die dan MP2 genoemd wordt. De correlatie-energie wordt berekend uit 2-elektron integralen over bezette (occupied) en lege (virtuele) orbitals en de orbital-energieën ϵ .

$$E^{(2)} = - \sum_{i < j}^{occ} \sum_{a < b}^{virt} \frac{|(ia|jb) - (ib|ja)|^2}{\epsilon_a + \epsilon_b - \epsilon_i - \epsilon_j} \quad (29)$$

Bij deze 2^e-orde Møller Plesset storingsrekening (MP2), worden alleen dubbel aangeslagen configuraties meegenomen[†] (vergelijk SDCl). Bij hogere ordes worden ook hoger aangeslagen toestanden meegenomen. MP2 storingsrekening is een veel snellere methode om de correlatie-energie te benaderen, dan CI. De evaluatie van (37) kost niet meer tijd dan een paar iteraties van een Hartree-Fock berekening. Het is echter alleen bruikbaar als de Hartree-Fock golffunctie, waarvan uitgegaan wordt, al een goede beschrijving van het systeem geeft.

In onderstaande tabel¹ tonen we de convergentie van een berekening met MP theorie voor de energie van etheen, en de reactie warmte berekend voor de reactie $C_2H_4 + H_2 \rightarrow C_2H_6$.

Een 6-31G** basis en "frozen core" is gebruikt bij HF/6-31G* geometrieën. De experimentele reactie-warmte (gecorrigeerd voor 0-punts vibraties) is -57.2 kcal/mol.

Methode	Totale energie (Hartree)	Reactie-warmte (kcal/mol)
Hartree-Fock	-78.03884	-64.0
MP2	-78.31682	-60.9
MP3	-78.33998	-62.4
MP4	-78.35306	-59.7

[†] Men kan bewijzen dat enkel aangeslagen toestanden in MP2 geen bijdrage leveren.

¹Uit W.J.Hehre, L.Radom, P.v.R. Schleyer en J.A.Pople, Ab Initio Molecular Orbital Theory, (Wiley, New York) (1986) pagina 91.

<11>

We gaan nu storingsrekening toepassen op de berekening van de grondtoestands-energie van He, waarbij de elektronen repulsie als storing wordt gebruikt en deze dus bij \hat{H}^0 geheel wordt weggelaten.

- Geef de Hamiltoniaan voor de elektronen in het He-atoom (atomaire eenheden)
- Geef de uitdrukkingen voor \hat{H}^0 en \hat{V} ;
- \hat{H}^0 kan geschreven worden als een som van 1-elektron operatoren $\hat{h}(1)$ en $\hat{h}(2)$.

Welk systeem wordt beschreven door $\hat{h}(1)$? Verifieer dat de 1s-orbital

$$\psi_{1s} = \sqrt{\frac{8}{\pi}} e^{-2r}$$

een eigenfunctie is, en bepaal de eigenwaarde. Wat is dus E^0 ? (Zie Appendix III)

- Bepaal nu de 1^e orde correctie op de energie: $E^{(1)}$. De benodigde integraal kan in appendix 4 gevonden worden.
- Voor He^+ is de energie in de grondtoestand exact bekend. (hoe groot is die?). Met behulp van de in c en d berekende energie $E^0 + E^{(1)}$ kan de 1^e ionisatie-potentiaal voor He bepaald worden. Vergelijk deze met de experimenteel bekende waarde van 24.58 eV

Moleculaire Potentiaal

Als we bij een molecule een positieve test eenheidslading brengen, kunnen we met behulp van storingsrekening de 1^e orde interactie-energie berekenen. (hfdstk V-(10)). Met als operator de coulomb attractie tussen de eenheids-lading en de elektronen en kernen van het molecule krijgen we :

$$E^{(1)} = \langle \Psi^0 | \frac{1}{r} | \Psi^0 \rangle + \sum_A \frac{Z_A}{r_A} \quad (30)$$

waarbij Ψ^0 bijvoorbeeld de Hartree-Fock golffunctie voor het ongestoorde molecule is. Deze energie kan vrij snel uitgerekend worden, zodat het mogelijk is het voor een groot aantal posities van de test lading te doen¹. Dit geeft een Moleculair Potentiaal oppervlak (Engels Molecular Electrostatic Potential Surface (MEPS)), waaraan snel gezien kan worden op welke plaatsen een elektrofiel deeltje het liefst zou willen aanvallen. Het geeft zo een

¹Vaak wordt het integreren over de ladingsverdeling van het molecule nog te tijdrovend gevonden (dit houdt het evalueren van 1-electron integralen over de basis-functies met de $1/r$ operator in), en wordt een stel puntladingen, eventueel uitgebreid met dipolen, quadrupolen ... (Multipole expansie), aan de ladingsverdeling van het molecule gefit. De Moleculaire potentiaal wordt vervolgens daaruit op elk punt berekend.

goed eerste inzicht in de effecten van de ladingsverdeling in een molecule en is één van de instrumenten bij het met de computer ontwerpen van medicijnen (Computer Aided Drug Design (CADD)).

Dissociatie / MCSCF

Voor open shell systemen (b.v. bij een oneven aantal elektronen) en bij aangeslagen toestanden levert de HF methode meestal minder goede resultaten, zodat we dan de CI methode moeten gebruiken. Toch moeten we ook dan meestal eerst een HF berekening doen om orbitals te maken die voor zo'n CI berekening te gebruiken zijn.

Een belangrijke tekortkoming van de HF methode is dat de dissociatie van een closed shell molecule in open shell fragmenten niet goed beschreven kan worden. Dit betekent dat de HF methode meestal niet geschikt is voor het berekenen van dissociatie-energieën. Als voorbeeld nemen we het H₂ molecule.

De HF determinant voor H₂ bij interkernafstand R is

$$\Psi_{RHF} = |\sigma_g \bar{\sigma}_g| \quad (31)$$

met als bindende orbital

$$\sigma_g = N(s_A + s_B) \quad (32)$$

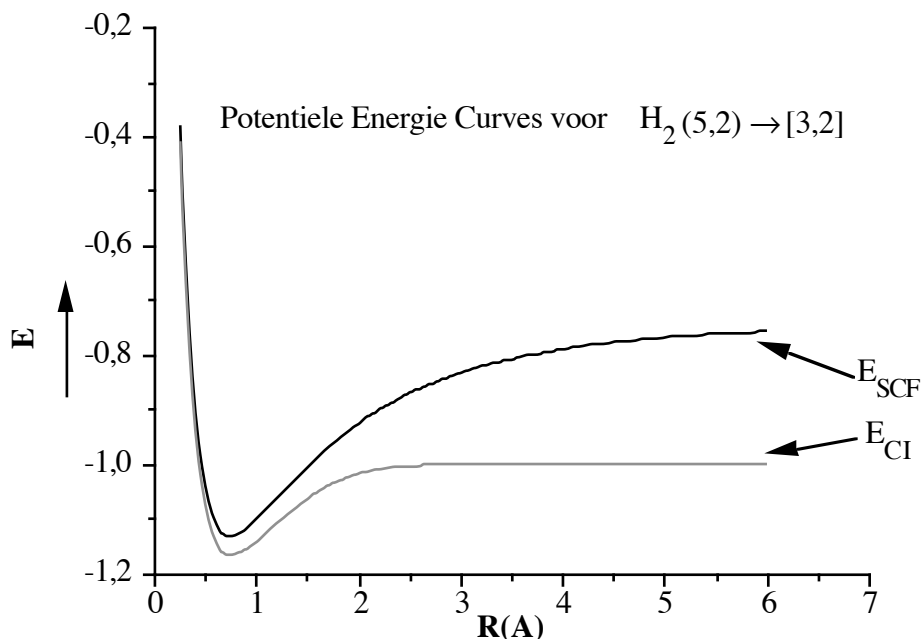
s_A en s_B zijn de 1s-AO's voor de twee H-atomen. Wanneer H₂ gedissocieerd is, hebben we in feite twee losse H-atomen. De golffunctie die bij deze situatie hoort is

$$\Psi(R = \infty) = \frac{1}{\sqrt{2}} (|s_A \bar{s}_B| - |\bar{s}_A s_B|) \quad (33)$$

<12>

Waarom is in formule (41) de - combinatie gebruikt en niet de + combinatie?

We zien dat bij R=∞ twee verschillende ruimte-orbitals nodig zijn, terwijl in de HF-functie de twee elektronen in dezelfde ruimte-orbital geplaatst zijn. Bij R=∞ hebben we dus met een open shell systeem te maken (twee enkel bezette orbitals), terwijl de HF functie bedoeld is voor een closed shell systeem (één dubbel bezette orbital). Het gevolg is dat Ψ_{HF} bij R=∞ niet voldoet. De corresponderende energie is bij grote R veel te hoog, zoals in onderstaande figuur te zien is.



De bovengeschetste problemen kunnen opgelost worden met behoud van gedelocaliseerde orbitals door meerdere determinanten te gebruiken (Multi Configuratie Self Consistent Field (MCSCF)). Zo kan men de functie in (33) ook verkrijgen met de volgende functie:

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\sigma_g \bar{\sigma}_g\rangle - |\sigma_u \bar{\sigma}_u\rangle) \quad (34)$$

waarbij $\sigma_u = N(s_A - s_B)$ de antibindende H_2 orbital is. Als je een continue beschrijving van het H_2 molecule bij dissociatie wilt, moet je de twee determinanten in (34) van coëfficiënten c_1 en c_2 voorzien. Met ($c_1 = \sqrt{2}$ en $c_2 = 0$) krijg je (31) terwijl je met ($c_1 = c_2 = 1$) (33) krijgt.

<13>

Laat zien dat (34) identiek is aan (33).

Voor dissociaties waarbij het aantal dubbel bezette orbitals niet verandert levert de HF methode wel kwalitatief betrouwbare resultaten. Dit komt doordat de correlatie-energie (de fout die gemaakt wordt doordat slechts één determinant gebruikt wordt als golf functie) ongeveer evenredig is met het aantal dubbel bezette orbitals: zo'n 1.0-1.5 eV per elektronenpaar. De potentiële energiecurve die met HF berekend wordt zal daardoor in zo'n geval wel de juiste vorm hebben, omdat de correlatie-energie niet erg van de interkernafstand afhangt (het aantal elektronenparen blijft behouden). Voor die gevallen waarin de HF methode onbetrouwbare resultaten levert, moet de CI methode gebruikt worden. Dit geldt vaak voor systemen met open shell karakter, d.w.z. systemen waarvoor de determinanten met enkel bezette orbitals een belangrijke rol spelen. Voorbeelden hiervan

zijn aangeslagen toestanden, de meeste atomen en overgangskomplexen in chemische reacties. Daardoor moet de CI methode gebruikt worden bij berekeningen aan UV spektra, dissociatie-energieën van closed shell moleculen en activeringsenergieën van chemische reacties. Ook bij grondtoestandsberekeningen kunnen we soms niet buiten een beschrijving die boven de HF methode uitgaat. Dit geldt b.v. voor verbindingen van overgangsmetalen met gedeeltelijk gevulde d-schillen (Cr, Ni) en bij van der Waals complexen (dispersie-energie). Om kwalitatief juiste antwoorden te vinden kan in deze gevallen soms genoeg informatie verkregen worden uit een CI berekening met een minimale basis. Voor nauwkeurige resultaten zijn echter CI berekeningen met grotere basis sets nodig.

Valence Bond

Een andere manier om een meer-elektron golffunctie op te bouwen is uitgaan van elektronparen die bindingen vormen. Atomaire orbitals van verschillende atomen worden met singlet spin gekoppeld in een binding. Dit vormt het uitgangspunt voor de Valence Bond (VB) theorie. De golffunctie voor het waterstof molecuul wordt nu:

$$\Psi = |1s_a(1)\overline{1s_b(2)}| \quad (35)$$

Deze golffunctie beschrijft twee elektronen in een binding, 1 elektron van atoom A en 1 elektron van atoom B. Om de golffunctie een eigenfunctie van S^2 te laten zijn voegen we nog een determinant toe en dit levert als golffunctie:

$$\Psi = |1s_a(1)\overline{1s_b(2)}| - |\overline{1s_a(1)}1s_b(2)| \quad (36)$$

<14>

Laat zien dat de golffunctie hierboven een eigenfunctie is van S^2 . Schrijf daarvoor het spingedeelte in golffunctie (36) uit.

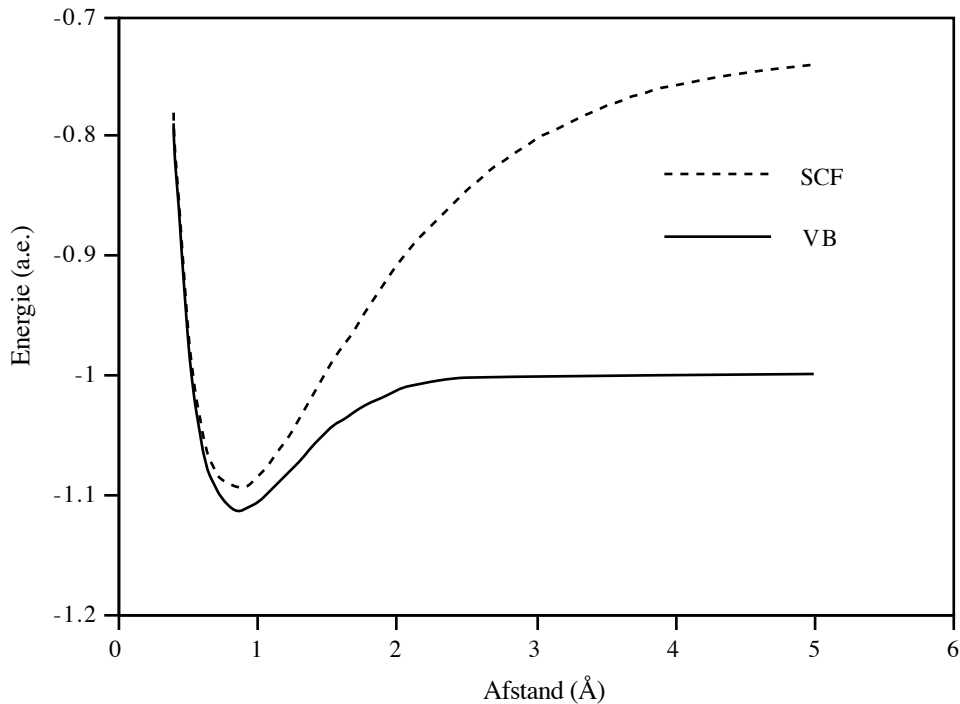
De golffunctie bij (36) is door Heitler en London in 1927 bedacht. In tegenstelling tot de Hartree-Fock golffunctie(31) geeft de VB golffunctie (36) wel een goed dissociatiegedrag. Dit kunnen we als volgt zien. Wanneer we golffunctie (31) uitwerken kunnen we haar ook opschrijven als:

$$\Psi = \frac{1}{2} (|1s_a\overline{1s_b}| + |1s_b\overline{1s_a}| + |1s_a\overline{1s_a}| + |1s_b\overline{1s_b}|) \quad (37)$$

<15>

Laat zien dat (37) uit (31) volgt.

We zien dat de golffunctie twee ionische termen bevat met beide electronen op 1 atoom. Op evenwichtsafstand is deze beschrijving niet zo slecht, maar wanneer het molecuul dissocieert is het vreemd ionisch karakter te veronderstellen. De VB golffunctie heeft hiervan geen last. Dit blijkt uit onderstaande figuur.



De VB golffunctie kan, uitgaande van de covalente structuur, eenvoudig verbeterd worden door toch ionische componenten toe te voegen. De golffunctie wordt dan:

$$\Psi = \underbrace{[1s_a \overline{1s_b}] + [1s_b \overline{1s_a}]}_{\text{Covalent } H-H} + \lambda_a \underbrace{[1s_a \overline{1s_a}]}_{\text{Ionisch } H_a^-} + \lambda_b \underbrace{[1s_b \overline{1s_b}]}_{\text{Ionisch } H_b^-} \quad (38)$$

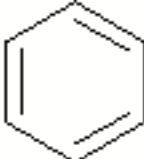
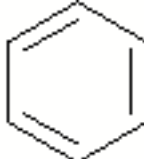
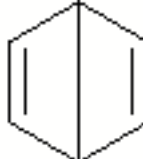
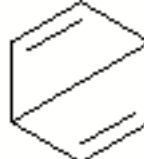
We zien hier een golffunctie met covalentie en ionische structuren, die naar willekeur (variatieprincipe) gemengd kunnen worden. Het “gewicht” λ^2 van een structuur zegt iets over het belang ervan. In dit geval zeggen de groottes van λ_a^2 en λ_b^2 iets over het ionisch karakter van de binding.

<16>

Waarom levert de golffunctie in (38) een ander resultaat dan (36) ? Wat is de functie van λ_a en λ_b ? Levert (38) een hogere of lagere energie op dan (36) ?

VB golffuncties bieden een grote mate van interpreteerbaarheid. De overlap tussen orbitals zegt iets over de mate van binding. Verder kunnen golffuncties uit verschillende structuren bestaan. Deze structuren kunnen ionische configuraties beschrijven zoals in (46). Daarnaast kunnen ook resonantiestructuren worden bekeken. Hierbij zegt het gewicht van de structuur iets over het belang van de resonantiestructuur, en daarmee ook iets over de chemie.

Een bekend voorbeeld van een molecuul dat beschouwd kan worden als een combinatie van een aantal resonantiestructuren is benzeen. Naast de twee Kekulé-structuren zijn er ook drie Dewar-structuren. Deze vijf structuren staan met gewichten en energieën in de volgende figuur. De “dubbele binding”-streepjes geven singlet koppeling tussen de π -orbitals aan.

					
Gewicht (%)	32.5	32.5	11.6	11.6	11.6
Energie (a.u.)	-230.4070	-230.4070	-230.3404	-230.3404	-230.3404

De totale energie voor de golffunctie is -230.455879 a.e. en de berekening is gedaan in een 6-31G basis set.

<17>

Wat is de delocalisatieenergie voor benzeen? *(wat is daarvan de definitie ??)*

Het gebruik van atomaire orbitals in VB betekent dat de orbitals in een VB berekening niet orthogonaal zijn, maar dit geeft meer interpretatiemogelijkheden. Een nadeel van de niet-orthogonaliteit is echter dat de berekeningen ook een stuk langer duren.

<18>

Wat wordt $\langle a(1)b(2) | a(1)b(2) \rangle$ wanneer geldt dat $\langle a|a \rangle = \langle b|b \rangle = 1$ en $\langle a|b \rangle = S$?

Het uitrekenen van matrix-elementen wordt nu een stuk moeizamer met als gevolg dat de rekentijd met een factor 100 tot 1000 toeneemt in vergelijking met MO methoden. Echter, algoritmen worden steeds beter en computers steeds sneller.