

HOOFDSTUK VIII DIVERSE ASPECTEN VAN QUANTUM CHEMIE

Inleiding

Nu we de meer methodologische behandelingen gehad hebben, blijft nog over een vergaarbak van diverse zaken, die van belang kunnen zijn bij het begrijpen van de literatuur. Dit hoofdstuk is een niet uitputtende keuze hieruit.

Basis sets

Omdat we zowel in de Hartree-Fock als in de CI methode de LCAO-MO benadering gebruiken moeten we bij het opzetten van zo'n berekening beginnen met het kiezen van een basis set van AO's $\{\phi_s\}$. Hiervoor worden meestal geen waterstofachtige orbitals gebruikt omdat de orbitals in meer-elektron atomen een dicht bij de kern teveel daarvan afwijkende r-afhankelijkheid hebben. Men neemt daarom AO's van de vorm

$$\phi_{nlm}(r, \theta, \phi) = R_n(r) Y_{lm}(\theta, \phi)^* \quad (1)$$

met

- a. $R_n(r) = r^{n-1} e^{-\zeta r}$ voor Slater Type Orbitalen (STO's)
- b. $R_n(r) = r^{n-1} e^{-\alpha r^2}$ voor Gaussian Type Orbitalen (GTO's)

De bolfuncties $Y_{lm}(\theta, \phi)$ hebben dezelfde gedaante als bij het H-atoom; $l=0, 1, 2, \dots$ geeft s, p, d, ...

Van deze twee functie-typen lenen de STO's zich het beste voor de beschrijving van moleculaire golf functies, maar ze hebben het bezwaar dat 3- en 4-center 2-elektron integralen (bijv. $(\phi_A \phi_B | \phi_C \phi_D)$) voor STO's moeilijk te berekenen zijn. Bij GTO's levert de integraalberekening geen problemen op, maar er zijn meer GTO's nodig dan STO's om een zelfde precisie te bereiken (ca. 2 maal zoveel).

Voor de parameters ζ en α (de orbital exponenten) zijn in de literatuur uitvoerige tabellen voorhanden.

In principe zouden we om de exacte HF of volledige CI functie te berekenen met een oneindig grote basis (volledige stelsel) moeten werken. In de praktijk kan dat natuurlijk niet. De nauwkeurigheid van de gevonden resultaten zal dan afhangen van de gemaakte keuze.

We kunnen vaak al goede resultaten bereiken met de kleinste basis die nodig is om een HF functie te kunnen opstellen. Dit is de zogenaamde minimale basis (MB). Een dergelijke basis bevat alleen de AO's die corresponderen met de in de grondtoestand van ieder atoom bezette subshillen (n.1. 1s, 2s, 2p, 3s, ...) Als de valentieschil van een atoom gedeeltelijk gevuld is, dan moeten ook de lege AO's voor die subshil meegenomen worden. Minimale basis sets

* Het argument ϕ is hier de poolcoördinaat ϕ , niet te verwarren met de functieaanduiding ϕ_{nlm} , etc.

zijn b.v. geschikt voor het berekenen van evenwichtsgeometrieën van neutrale organische moleculen (elementen C,N,O,F,H).

<1>

Welke STO's bevatten de minimale Slater bases voor BeH_2 , F_2 en Fe_2O_3 ?

(Atoomnummer Fe = 26).

<2>

Wanneer men de HF energie van H_2 wil berekenen voor een minimale basis set, is dan een iteratief proces nodig?

Bij ionen hebben we echter te maken met ladingsverdelingen die sterk afwijken van die in de atomen. Zo zitten de elektronen in een kation gemiddeld dichter bij de kernen dan bij neutrale atomen het geval is (dit vergt hogere ζ en α -waarden), terwijl in anionen de ladingsverdeling juist diffuser is. Om dergelijke situaties (denk b.v. ook aan polaire moleculen) te kunnen beschrijven hebben we een zogenaamde Double Zeta (DZ) basis nodig. Zo'n basis krijgen we uit een minimale basis door elke AO te vervangen door twee AO's van hetzelfde type met verschillende exponentiële parameters ζ . Door de betreffende AO-coëfficiënten te variëren wordt de ruimtelijke uitgebreidheid van de lineaire combinatie aangepast aan de situatie in het molecuul.

Een tussenliggende mogelijkheid is om enkel de valentieschil door twee functies te beschrijven. Dit is immers, naar we verwachten het belangrijkste voor de chemische activiteit. Een dergelijke basis wordt Split Valence (SV) genoemd.

In gevallen waarin MB en DZ sets tekort schieten (o.a. geometrieberekeningen aan moleculen met Si, P, S en berekeningen aan intermoleculaire krachten) kunnen we nog zogenaamde polarisatiefuncties toevoegen (DZP basis). Dit zijn functies met hoger nevenquantumgetal l dan degene die voorkomen in de minimale basis, dus p-functies voor H, He ... en d-functies voor Li,C,N,... en Si, P,... Deze functies zijn nodig omdat de symmetrie rondom een atoom in een molecuul lager is dan in een vrij atoom. Vooral de beschrijving van overlapdichtheden tussen atomen wordt beter als men polarisatiefuncties gebruikt. Ook voor een goede beschrijving van correlatie, wat altijd grotere eisen aan de basis stelt, zijn polarisatie-functies nodig.

In de literatuur worden vaak de zgn. Pople basis sets gebruikt, welke zijn ontwikkeld door J.A. Pople (*Nobel prijs 1998*) en zijn medewerkers[†] en standaard in diverse

[†] Zie bijvoorbeeld W.J. Hehre, L. Radom, Paul v. R. Schleyer, J.A. Pople, "Ab Initio Molecular Orbital Theory", Wiley, New York (1986).

Quantumchemische pakketten zijn ingebouwd. Hun minimale basis set is de STO3G basis (Slater Type Orbital *gefit aan* 3 Gaussians). Voor de Split Valence basis set zijn er de 3-21G en 6-31G basis sets (3 resp. 6 Gaussians voor de binnen-schillen, terwijl de valentie-schillen door 2 resp. 3 en 1 Gaussian beschreven worden). Polarisatie functies worden aangegeven met 1 ster (*) voor zwaardere atomen en 2 sterren (**) om ook op waterstof p functies toe te voegen. Zo krijgen we bijvoorbeeld grotere basis sets als 6-311G**, wat iets als een TZVP (Triple Zeta Valence + Polarisation) basis is.

Voor speciale gevallen (anionen, rydberg toestanden) zijn nog grotere basis sets nodig, terwijl correlatie over het algemeen ook grote basis sets vereist voor een geconvergeerde energie. Zo is voor He₂¹ bij voorbeeld wel een basis gebruikt die bestond uit 8s4p4d2f1g1h + extra functies tussen de kernen.

Zoals al opgemerkt heb je meer Gaussians nodig dan Slaters voor het goed beschrijven van de atomen. De onderlinge verhouding tussen de Gaussians zal, vooral voor de binnenste Gaussians, niet veel verschillen tussen atoom en molecule. Derhalve is het zinvol om sets Gaussians samen te nemen, te contraheren. Dan werken de Hartree-Fock en de CI effectief met veel kleinere aantallen orbitals, wat tijd en ruimte bespaart (zie hieronder). In de 6-31G Pople basis bijvoorbeeld, zijn de zes binnenste Gaussians (die met de hoogste exponenten) als vaste combinatie genomen.

<3>

De STO3G 1s basisfunctie voor waterstof is als volgt opgebouwd :

$$\varphi_G = 0.276934e^{-3.42525r^2} + 0.267839e^{-0.623914r^2} + 0.083474e^{-0.168855r^2}$$

Probeer te laten zien (door tekenen of anderszins), dat deze functie redelijk de Slater orbital

$$\varphi_S = (1.24)^{3/2} \pi^{-1/2} e^{-1.24r} \text{ benadert.}$$

Merk op dat niet een Slater met exponent 1.0 zoals in het waterstof-atoom gebruikt wordt, omdat waterstof in een moleculaire omgeving wat krimpt.

Ladingsverdeling - Mulliken populatie analyse

Met behulp van een Hartree-Fock functie kan de ladingsverdeling in een molecule berekend worden (vergelijk de π -elektron ladingen uit hoofdstuk IV). Als men wil weten hoeveel lading zich op de afzonderlijke atomen bevindt, kan hiervoor de volgende procedure gebruikt worden. Voor een closed shell één-determinant functie kan men bewijzen dat de totale elektronen-ladingsdichtheid ρ in een punt A gelijk is aan de som van de ladingsdichtheden per bezette orbital:

¹T. van Mourik, J.H. van Lenthe, J. Chem. Phys. **102**, 7479 (1995)

$$\rho(A) = 2 \sum_i \psi_i^2(A) = 2 \sum_{isr} c_{ir} c_{is} \phi_r(A) \phi_s(A) \quad (2)$$

De sommatie over i kan onafhankelijk van de orbital produkten $\phi_r \phi_s$ uitgevoerd worden, omdat deze niet van i afhangen. We krijgen dan

$$\rho(A) = \sum_{rs} p_{rs} \phi_r(A) \phi_s(A) \quad (3)$$

met

$$p_{rs} = 2 \sum_i c_{ir} c_{is} \quad (4)$$

De getallen p_{rs} vormen samen een matrix P. Omdat P_{rs} aangeeft in welke mate de ladingsdichtheid $\phi_r \phi_s$ bijdraagt tot de totale ladingsdichtheid, wordt P de dichtheidsmatrix genoemd. Ook voor gecompliceerdere golf functie, zoals MCSCF of CI, kunnen dichtheidsmatrices bepaald worden.

<4>

Laat zien dat de ladingsdichtheid (2) aan de "normeringseis"

$$\int \rho d\tau = N \quad (5)$$

voldoet (N is het totaal aantal elektronen).

Hint: Gebruik VII-<8> en merk op dat (2) voor closed shells bedoeld is.

Wanneer (2) in (5) gesubstitueerd wordt, dan krijgen we

$$N = \sum_{rs} p_{rs} s_{rs} = \sum_r p_{rr} + 2 \sum_{r<s} p_{rs} s_{rs} \quad (6)$$

Aan de hand van (6) kan de totale lading N in bijdragen per atoom verdeeld worden. Als ϕ_r bij atoom X hoort, dan nemen we aan dat p_{rr} alleen een bijdrage tot de lading op atoom X levert. Als ϕ_r en ϕ_s beide bij atoom X horen, dan geldt hetzelfde voor de bijbehorende bijdrage $2p_{rs}s_{rs}$. Als ϕ_r en ϕ_s bij verschillende atomen X en Y horen, dan verdelen we de bijdrage $2p_{rs}s_{rs}$ gelijkelijk over X en Y. We krijgen zo voor de lading op atoom X

$$q_x = \sum_{r \text{ op } X} p_{rr} + 2 \sum_{r<s \text{ op } X} p_{rs} s_{rs} + \sum_{r \text{ op } X} \sum_{s \text{ niet op } X} p_{rs} s_{rs} \quad (7)$$

In de derde term is de faktor 2 verdwenen omdat deze term maar voor de helft meedoet voor atoom X. We kunnen dit resultaat ook schrijven als

$$q_X = \sum_{r \text{ op } X} \left[p_{rr} + \sum_{s \neq r} p_{rs} s_{rs} \right] = \sum_{r \text{ op } X} \sum_s p_{rs} s_{rs} \quad (8)$$

waarin de sommatie over s over de AO's op alle atomen loopt. De op deze manier gedefinieerde ladingen voldoen aan de eis dat de totale lading het aantal elektronen geeft :

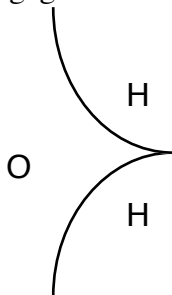
$$\sum_X q_X = N \quad (= \text{totaal aantal elektronen}) \quad (9)$$

zodat (8) inderdaad een manier is om de totale elektronenlading over de atomen te verdelen. Deze methode is door Mulliken bedacht en de q_X heten daarom de Mulliken populaties. Een nadeel van deze methode is, dat de resultaten nogal van de gebruikte basis set blijken af te hangen.

Ladingen

Een realistischer manier om de lading van de atomen in een molecule te bepalen is om direct uit te gaan van de 1-elektronen dichtheid of door het energetisch effect van de ladingsverdeling te modelleren. De elektronen verdeling in een molecule wordt gegeven door de dichtheidsmatrix (3).

We kunnen nu eenvoudig het totale volume rond/in een molecule opdelen in die stukken die bij de diverse atomen behoren, zoals hieronder als voorbeeld voor het watermolecule wordt weergegeven.



De lading in een volume behorend bij een atoom vormt nu een (niet noodzakelijk erg symmetrische) ladingsverdeling, die geëxpandeerd kan worden in monopolen (ladingen), dipolen, quadrupolen, octupolen, etc. Aangezien de interactie van een lading met een octupole al met $1/R^4$ gaat is voor interacties op grotere afstand het meenemen van de eerste paar termen in de expansie al voldoende. Deze aanpak wordt gevolgd in de Distributed Multipole Analyse (DMA) van A.J. Stone. (*A.J. Stone, M. Alderton, Mol.Phys. 56 (1985) 1047*) De verdeling van het volume wordt gebaseerd op de relatieve "stralen" van de betrokken atomen.

Een misschien meer rigoureuze manier om het moleculair volume in atomaire volumes te verdelen is Bader's "Atoms in Molecules" methode (*R.F.W. Bader, Atoms in Molecules, Clarendon Press, Oxford (1990)*). Hierbij wordt de grens tussen de atomen gevormd door de plaats waar de gradiënt (1e afgeleide) van de 1-elektron dichtheid nul is. Een atomaire dichtheid kan dan gevonden worden door de lading over het atomaire volume te integreren. Verder kan men ook na de Moleculaire Potentialiaal (zie verder) in een aantal punten om het molecuul berekend te hebben, atomaire ladingen fitten die deze potentialiaal zo goed mogelijk reproduceren.

In onderstaande tabellen zijn de "ladingen" en diverse andere "eigenschappen" gegeven die met behulp van verschillende methoden en twee verschillende sets atomaire orbitals (basis sets; zie het volgende hoofdstuk) bepaald zijn voor het water molecuul.

Basis	Energy (E_h)	R(OH) (Å)	HOH (°)	ϵ_{HOMO} (E_h)	ϵ_{LUMO} (E_h)	μ (Debye)
[2s1p/1s]	-74.965901	0.99	100.03	-0.392615	0.581788	1.709
[4s3p2d1f/3s2p1d]	-76.057769	0.94	106.00	-0.505396	0.144227	1.988

Basis	Mulliken		DMA		Fitted		NBO	
	O	H	O	H	O	H	O	H
[2s1p/1s]	-0.331	0.166	-0.381	0.190	-0.644	0.322	-0.366	0.183
[4s3p2d1f/3s2p1d]	-0.475	0.238	-0.422	0.211	**	**	-0.864	0.451

Alle berekeningen zijn gedaan met het GAMESS-UK programma (M.F. Guest et al). Merk op, dat diverse keuzen (zoals het oppervlak waar de potentialen berekend zijn bij de gefitte potentialen) nog aanzienlijke invloed op de uitkomsten kunnen hebben. De DMA ladingen zijn natuurlijk slechts de eerste termen van de reeks lading, dipool, etc.

<5>

Probeer na te gaan in hoeverre de ladingen het dipool-moment (een waarneembare grootte) inderdaad reproduceren.

De HF methode/praktische uitwerking

Voor het berekenen van HF orbitals in termen van de basis AO's moeten in elke iteratie de secularvergelijkingen (VII-26) opgelost worden. Hiervoor zijn goede methoden beschikbaar (diagonalisatie-programma's). In de praktijk convergeren de meeste HF berekeningen in 10-20 iteraties tot een nauwkeurigheid van 5-6 cijfers in de MO-coëfficiënten. De bijbehorende energie is dan geconvergeerd tot 10-12 cijfers. Een dergelijke nauwkeurigheid is vaak nodig om konklusies te kunnen trekken over energieverschillen (b.v. bij de berekening van krachtsconstanten).

Het belangrijkste probleem bij het toepassen van de HF methode ligt in het grote aantal repulsie integralen dat berekend en verwerkt moet worden. We hebben gezien dat de F-matrix repulsie-integralen van de vorm (ii|jj) bevat, waarin i en j de MO's ψ_i en ψ_j voorstellen. Om zo'n integraal te berekenen moet hij uitgeschreven worden in de basis orbitals ϕ_s . Dit wordt gedaan door de uitdrukking

$$\psi_i = \sum_r c_{ir} \phi_r \quad (10)$$

in te vullen in de uitdrukking voor de repulsie integraal

$$(ii | jj) = \int \psi_i^*(1) \psi_i(1) \frac{1}{r_{12}} \psi_j^*(2) \psi_j(2) d\tau_1 d\tau_2 \quad (11)$$

We vinden dan

$$(ii | jj) = \sum_{rs \atop tu} c_{ir} c_{is} c_{jt} c_{ju} (rs | tu) \quad (12)$$

waarin (rs | tu) een repulsie integraal over de AO's ϕ_r , ϕ_s , ϕ_t en ϕ_u voorstelt.

Als we een basis van m ruimte-orbitals hebben dan zijn in principe m^4 integralen nodig. Het aantal benodigde integralen stijgt dus snel als de basis set groter gemaakt wordt. Dit wordt het m^4 probleem in HF berekeningen genoemd*.

<6>

Geef een schatting van het aantal elektronrepulsie-integralen dat berekend moet worden voor een Hartree-Fock-berekening aan HCOOH in een minimale Slater basis. Houd er rekening mee dat (voor reële AO's)

$$(rs | tu) = (rs | ut) = (ut | rs) = (tu | rs) = (sr | tu) = (sr | ut) = (ut | sr) = (tu | sr)$$

zodat ruwweg van elke 8 integralen er maar 1 hoeft te worden berekend.

* In praktijk blijken bij Hartree Fock berekeningen, vooral bij grotere moleculen, veel 2-electron integralen verwaarloosbaar klein te zijn. De benodigde rekentijd zal dan ook minder snel dan met m^4 stijgen (zie verderop).

In de praktijk kunnen, afhankelijk van de beschikbare rekenmachine, HF berekeningen uitgevoerd worden aan moleculen met maximaal 100-2000 elektronen en basis sets met maximaal 200-6000 AO's.

De CI methode/praktische uitwerking

In gevallen waarin de HF methode kwalitatief verkeerde antwoorden levert (b.v. fout dissociatiegedrag) kan men met een klein aantal configuraties (10-100 determinanten) meestal een kwalitatief correct resultaat verkrijgen. Om kwantitatief goede resultaten te krijgen, blijken we echter veel configuraties te moeten meenemen. Het totaal aantal mogelijke configuraties is enorm groot. Voor de meeste moleculen zijn we daardoor gedwongen een selectie van determinanten te gebruiken. Het meest gebruikelijk is de zgn. SDCI methode. Hierbij bestaat de configuratieset uit de HF determinant, samen met alle enkele en dubbele excitaties die daaruit gemaakt kunnen worden. Met een enkele excitatie bedoelen we een determinant waarin één elektron uit een bezette orbital in een aanvankelijk onbezette orbital is geplaatst; bij een dubbele excitatie zijn twee elektronen uit (een) bezette orbital(s) verwijderd.

Dergelijke berekeningen kunnen in de praktijk gemakkelijk uitgevoerd worden als een minimale basis gebruikt wordt. Bij grotere basis sets loopt het aantal determinanten in een SDCI berekening toch ook al gauw flink op. Dit aantal wordt bij benadering gegeven door $\frac{1}{4} n^2 (2m-n)^2$. Het is duidelijk dat het probleem van het aanmaken en verwerken van grote aantallen tussenresultaten (b.v. H-matrix elementen $\langle \Delta_R | H | \Delta_S \rangle$) hier groter is dan bij de HF methode*. Toch is het tegenwoordig mogelijk berekeningen uit te voeren met 10.000 - 10.000.000 configuraties.

<7>

- Hoeveel MO's levert de minimale basis voor H₂O? Hoeveel determinanten zijn nodig om een volledige CI berekening met deze basis te doen?
- Hoeveel MO's levert de DZ basis voor H₂O? Hoeveel determinanten zijn nodig om een SDCI berekening met deze basis te doen? Geef ook een schatting voor het aantal determinanten dat nodig is voor een volledige CI berekening met deze basis.
- Hoeveel integralen van het type (rs ltu) moeten voor de minimale basis en voor de DZ basis voor H₂O berekend worden?

* Voor SDCI berekeningen blijkt de benodigde rekentijd bij benadering op te lopen met de 6^e macht van het aantal MO's (m^6).

Dichtheids-Functionaal theorie[†]

Dichtheids functionaal theorie berust op het feit, dat, als de exacte 1-elektron dichtheid bekend is, in principe alles over een molecule bekend is. De redenering is als volgt. Als je de exacte dichtheid kent, weet je de positie van de kernen omdat daar pieken in de dichtheid zitten. De lading op de kernen is uit de steilheid van de piek af te leiden. Derhalve is de volledige hamiltoniaan bekend.

Een vroege pionier van de methode was Slater¹, die suggereerde om de exchange term in Hartree-Fock te vervangen door een (theoretisch voor een homogeen electronengas gerechtvaardigde) $\rho^{\frac{1}{3}}$ term, waarmee zowel exchange als correlatie beschreven zouden worden.

Uiteindelijk wordt er naar de electronen dichtheid gezocht, waarbij de energie een (onbekende) functionaal (functie) van deze dichtheid is. Door orbitals in een determinant te plaatsen wordt voor antisymmetrie gezorgd en het uiteindelijk algoritme lijkt behoorlijk op een Hartree-Fock procedure. De optimalisatie van de dichtheid is formeel enkel geldig voor grondtoestanden en aangezien er geen golf functie is, is spin niet relevant. De methode heeft een grote vlucht genomen sinds de exchange-correlatie functionalen afgeleiden van de dichtheid gingen bevatten, hetgeen niet onredelijk is omdat de dichtheid van moleculen juist niet homogeen is in tegenstelling tot het electron-gas waarvoor de $\rho^{\frac{1}{3}}$ afgeleid was.

De nu gebruikte functionalen bevatten één of meer fit-parameters, die of op exacte berekeningen (volledige CI berekeningen aan kleine moleculen bijvoorbeeld) of op een set experimentele data gefit zijn. Er zijn ook methoden die een mengvorm van de exacte exchange (als in Hartree-Fock) en een correlatie-functionaal gebruiken. Een bekend voorbeeld hiervan is de zgn. B3LYP functionaal. Dichtheidsfunctionaal theorie kan zo als de beste semi-empirische methode worden beschouwd. Er zijn diverse functionalen, waarvan de meeste zeer redelijk presteren.

Relativiteit

Tot nu toe hebben we steeds aangenomen dat relativiteit geen invloed heeft op de scheikunde. Dit is aantoonbaar onjuist. Door Einstein¹ is aangetoond dat de massa van een bewegend deeltje gegeven wordt door

$$m = \frac{m_0}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}} \quad (13)$$

waarbij m_0 de rustmassa is en v en c de snelheden van het deeltje en het licht (~ 137 a.e.). Men kan aantonen dat de snelheid van een 1s electron van een atoom met kernlading Z

[†] Dit stukje rust zwaar op bijdragen van N.C. Handy aan de European Summerschool in Quantum Chemistry 1997 en eerder.

¹J.C. Slater, Phys. Rev. **81**,385 (1951)

binnen het Bohr model (niet relativistisch) gelijk is aan $0.0073cZ$. Voor een zwaar atoom is deze snelheid dus een substantieel deel van de lichtsnelheid zodat relativistische effecten een rol gaan spelen.

Een effect hiervan is dat de massa van het electron toeneemt en dus de 1s orbital krimpt. Uiteindelijk betekent dit voor de valentie orbitals dat de s en p orbitals krimpen, waardoor bindingsafstanden kleiner worden en d en f orbitals groter worden. Zo zijn bindingsafstanden in platina en goud verbindingen zo'n 0.2 \AA korter dan zonder relativiteit en zelfs voor koper is het effect nog groter dan 0.02 \AA , wat groter is dan de onzekerheid in de berekende bindingsafstanden. Het krimpen van de valentie orbitals heeft een significant effect op de reactiviteit en andere eigenschappen van verbindingen die zware atomen bevatten.

Het tweede belangrijke relativistische effect is spin-baan interactie. Omdat het electron een spin, een magnetisch moment, heeft, zal dit interactie hebben met het magnetisch moment van het draaien van het electron (een geladen deeltje) rond de kern. Ook dit effect is waarneembaar in zwaardere elementen en uit zich in het splitsen van p en d orbitals in subnivo's met verschillende energie met bijbehorend effect op de reactiviteit.

De spectaculairste manifestatie van relativiteit is in de eigenschappen van kwik. Zonder relativiteit, zou het een element met eigenschappen als zink of cadmium zijn. De chemie van kwik lijkt echter niet op die van deze elementen; het lage smeltpunt is slechts één van de verschijnselen.

Benaderingsmethoden

Voor grote moleculen zijn HF berekeningen erg tijdrovend. In dit geval kunnen redelijk betrouwbare resultaten verkregen worden m.b.v. methoden, waarin een aantal repulsie integralen verwaarloosd wordt. Om het effect van deze benadering te compenseren, worden de overblijvende integralen meestal vervangen door parameters die aan de hand van experimentele resultaten bepaald worden. Deze benaderingsmethoden kunnen ook op CI niveau gebruikt worden.

De meeste benaderingsmethoden gaan uit van het Neglect of Differential Overlap (NDO) principe. Dit houdt in dat een aantal integralen (rs | tu) waarvoor $r \neq s$ of $t \neq u$ is, verwaarloosd worden. Het hangt van de gebruikte methode af, voor welke combinaties van r en s de benadering gebruikt wordt. Wanneer we de benadering voor alle r, s combinaties gebruiken (CNDO), dan houden we alleen de integralen (rr | tt) over. We hoeven dan slechts $\frac{1}{2} m^2$ integralen in plaats van $\frac{1}{8} m^4$ integralen te berekenen. Het is duidelijk dat dan berekeningen uitgevoerd kunnen worden aan veel grotere moleculen dan bij de ab initio HF methode het geval is. Enkele gebruikelijke benaderingsmethoden zijn CNDO (Complete Neglect of

¹A. Einstein, Ann. Physik **17**, 891 (1905)

Differential Overlap), INDO (Intermediate NDO), MINDO (Modified INDO) en MNDO (Modified NDO).

De meest vergaande benaderingsmethode is de Hückel methode, waarin de elektronrepulsies en de kernrepulsies impliciet in de Hückel-Hamiltoniaan worden verwerkt. Dit vereenvoudigt de berekening enorm; op deze manier gaat echter ook veel informatie verloren. Een extensie van de Huckel methode waarbij ook niet- π -elektron systemen aangepakt kunnen worden is de Extended Hückel Methode (EHM)

Toepassingen

Om een indruk te geven van de bruikbaarheid van ab initio methoden volgt hier een selectie van enkele recente toepassingen. Hieruit zal blijken dat de HF methode goede resultaten geeft voor closed shell moleculen in de grondtoestand, met geometrie nabij de evenwichtsgeometrie. Wil men aan deze beperkingen ontkomen dan is het gebruik van CI meestal noodzakelijk.

Geometrie en krachtveld

Pople en medewerkers (J. Chem. Phys, 52 4064 (1970) hebben geometrie optimalisatie's uitgevoerd aan een groot aantal (meest organische) moleculen. Zij deden dit met de HF methode in een minimale basis van STO's. Enkele resultaten, in de vorm van gemiddelde afwijkingen t.o.v. experimentele gegevens zijn vermeld in tabel 1. Interkernafstanden blijken goed berekend te kunnen worden, behalve bij een paar uitschieters. Voor bindingshoeken geldt hetzelfde. De berekende krachtsconstanten zijn steeds te groot, maar de trends in een serie vergelijkbare moleculen blijken wel goed weergegeven te worden. Berekeningen met grotere basis sets leveren kleinere afwijkingen (b.v. 0.005 Å in interkern-afstanden als men DZP sets gebruikt) en vooral minder spreiding in de afwijkingen, maar de krachtsconstanten blijven steeds te groot.

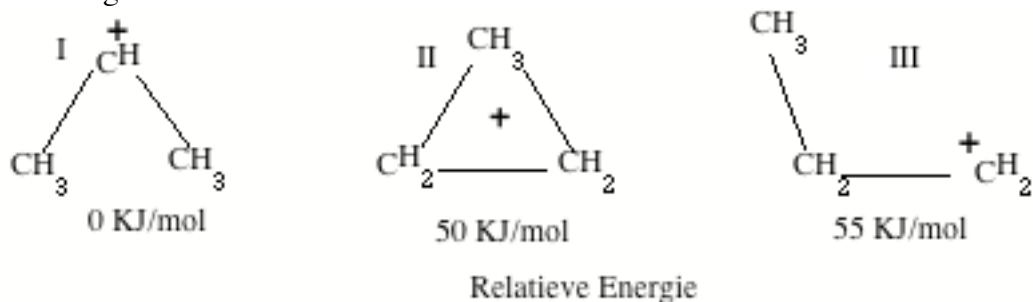
Tabel 1. Afwijkingen in minimale STO basis HF berekeningen

Variabele	Gemiddelde afwijking	range in de afwijking	range in de variabele
interkernafstand (Å)	0.04	0.001-0.22	1.0 - 1.5
valentiehoek (graden)	2.0	0.2 - 5.3	100 - 120
krachtsconstante (mdyne/Å)	3.3	2.0 - 9.6	5 - 20

Isomeren, conformatie-analyse

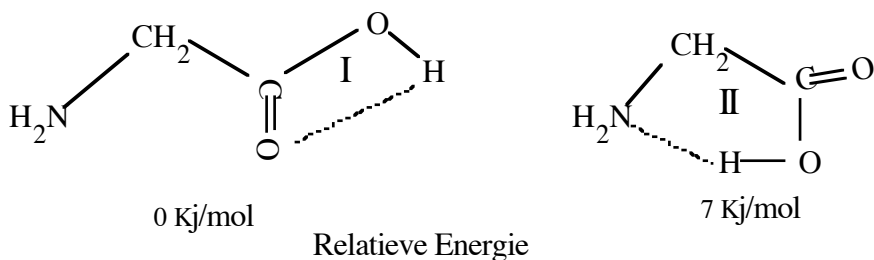
Een voordeel van quantumchemische geometrie-berekeningen is dat ze ook uitgevoerd kunnen worden aan experimenteel moeilijk toegankelijke (of niet bestaande) systemen, zoals ionen, radicalen, en metastabiele isomeren. Zo was het experimenteel bekend dat $C_3H_7^+$

(propylkation) de structuur I heeft: en ook dat er een isomeer bestond met een ca. 40 kJ/mol hogere energie.



Pople en medewerkers (J. Am. Chem. Soc., 96, 599 (1974) toonden met HF berekeningen in een DZP basis aan dat dit isomeer het geprotoneerde cyclopropan (II) moet zijn. Ook lieten zij zien dat dit isomeer slechts 5 kJ/mol extra energie nodig heeft om ringopening te geven.

Een ander recent voorbeeld van de combinatie van HF-berekeningen en experimenteel werk is het glycine. Hiervan is onlangs het microgolf-spektrum waargenomen, en men kon vaststellen dat dit afkomstig moest zijn van isomeer II.



Maar HF-berekeningen lieten zien dat er nog een isomeer bestaat, dat nog iets stabiel zou zijn. Door het bijbehorende traagheidsmoment en dipoolmoment te berekenen, kon men het microgolf-spektrum voorspellen. Door vervolgens naar de voorspelde lijnen te zoeken kon dit isomeer inderdaad worden aangetoond (Schäfer et al., J.Am.Chem.Soc., 102 , 6566 (1980)).

Ionisatiepotentialen

Ionisatiepotentialen (IP's) kunnen m.b.v. Koopmans' theorema berekend worden. Voor het ioniseren van elektronen uit valentie-orbitals worden dan afwijkingen van 1-2 eV gevonden, terwijl de ionisatiepotentialen zelf van de orde 10 -20 eV zijn. IP's voor binnenschillen kunnen op deze manier minder goed berekend worden.

Elektrische momenten

Het gedrag van moleculen tijdens botsingen en reacties wordt o.a. gestuurd door de elektrische momenten, zoals dipoolmoment, quadrupoolmoment, etc. HF-berekeningen in een minimale basis geven dipoolmomenten die gemiddeld tot op 0.5 Debye kloppen met het

experiment. De gemiddelde afwijking wordt 0.3 D in een DZP basis, en wil men nog nauwkeuriger uitkomsten (~ 0.1 D) dan is CI nodig.¹

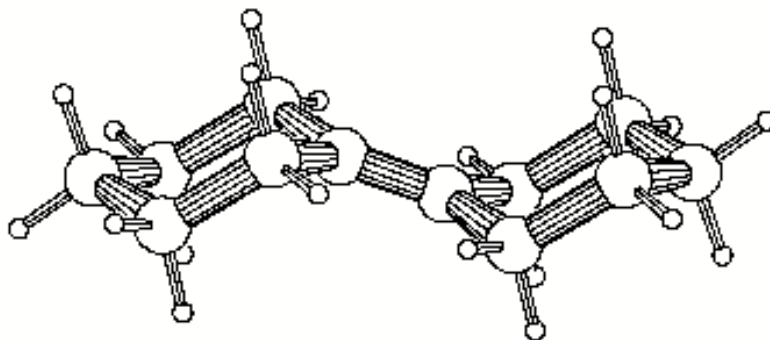
Bicyclohexylidene

Als voorbeeld van berekeningen, die je tegenwoordig standaard uit kunt voeren, een paar berekeningen aan het spectrum van bicyclohexylidene² in een 6-31G basis met diverse methoden.

De berekeningen betreffen de $\pi \rightarrow \pi^*$ overgang (voor de dubbele binding die de ringen verbindt). De 1e en 2e ionisatie potentiaal zijn.

	Berekend (Koopmans)	Experimenteel ¹
1e Ionisatie Potentiaal	8.48 eV	8.2 eV
2e Ionisatie Potentiaal	10.89 eV	9.8 eV

Bicyclohexylidene



Met verschillende methoden is de energie van de $\pi \rightarrow \pi^*$ overgang berekend. Het verschil van de gebruikte methoden, met de standaard methoden is dat in plaats van een enkele Hartree-Fock functie als uitgangspunt in de SDCI, meerdere determinanten hiervoor genomen zijn (Multi Reference CI).

MRDCI	MRCI	MR-MP2	MR-MP3	Exp.
9.47 eV	8.29 eV	7.14 eV	8.01 eV	5.95 eV

¹S. Green, Adv. Chem. Phys., **25**, 179 (1974)

²R.W.A. Havenith, J.H. van Lenthe, L.W. Jenneskens and F.J. Hoogesteger, Chem.Phys. **255**, 139 (1997)

De MRDCI methode gebruikt configuratie selectie, waardoor van de 10.000.000 de belangrijkste 60.000 configuraties meegenomen worden. De andere methoden gebruiken alle configuraties. Duidelijk is dat ondanks het feit dat er grote berekeningen gedaan zijn, zeker de excitatie energieën nog niet fantastisch uitkomen. De berekende ionisatie-potentialen zijn veel dichterbij de experimentele waarden, terwijl Koopmans ook nog eens een veel simpeler aanpak is.

Het grootste probleem van deze berekeningen is de basis set. Een aanzienlijk flexibeler basis met diffuse s en p functies en polarisatie functies zou nodig zijn om echt overeenstemming met het experiment te krijgen.

<8>

Hoeveel basis functies zijn er bij bovenstaande berekening gebruikt; Hoeveel Configuraties zou een SDCI bevatten. (de 1s MO's zijn bevroren, dus die worden in de CI niet meegenomen)

Kwaliteit en kosten van Quantumchemische berekeningen[†]

Het grootste probleem bij quantumchemische berekeningen lijkt de basis set te zijn. Algemeen kun je stellen dat in de praktijk de basis set altijd te klein zal zijn. De reden dat toch redelijke resultaten geboekt kunnen worden, is dat je berekeningen aan verschillende moleculen met dezelfde soort basis sets kunt vergelijken. Je hoopt dan dat de fouten voor alle moleculen even groot zullen zijn. Quantumchemie is over het algemeen de kunst om alles even slecht te doen.

Een schatting van de gemiddelde fout voor drie veel gebruikte methoden, voornamelijk uit berekeningen aan 2-atomigen staat hieronder gegeven

Gemiddelde fout bij verschillende methoden

Methode	Bindingslengte (Å)	Hoek (°)	Energie (kcal/mol)
Hartree Fock	0.15	1.1	80
MP2	0.1	0.7	10
DFT (BLYP)	0.1	0.8	8

Bovenstaande zijn slechts ruwe gemiddelden om een indruk te geven. Je kunt altijd de pech hebben dat de fout drie of meer keer zo groot uitvalt.

¹M. Allan P.A. Snyder and M.B. Robin, J.Phys.Chem. **89**, 4900 (1985)

[†] Vrij naar bijdragen van N.C. Handy en P.E.M. Siegbahn aan de European Summerschool in Quantum Chemistry 1997 en eerder.

De tijd benodigd voor een berekening hangt van de methode en de grootte van de basis set (N) af. Voor diverse methoden is hieronder weergegeven hoe de rekestijd afhangt van de basis. Algemeen geldt natuurlijk, hoe beter hoe duurder.

Methode	rekestijd ~
Hartree-Fock / MP2	N^4
CI	N^6
MP4	N^7
DFT	N^4-N^3

Het bovenstaande is een formele afhankelijkheid. In praktijk zullen voor grotere moleculen vele integralen 0 zijn, waardoor de berekening wordt gedomineerd door de paar (coulomb) interacties. In grote Hartree-Fock berekeningen is al experimenteel gevonden dat deze schalen als $N^{2.2}$. Dit mag dus ook voor DFT verwacht worden. In de quantumchemie wordt nu hard gewerkt aan het maken van Hartree-Fock achtige methoden, die schalen met N, zodat als het molecule twee keer zo groot wordt ook de rekestijd slechts met een factor twee toeneemt.
