

Molekylfysikk

TUSL for molekyl: $H\Psi = E\Psi$

Energiegenverdier: E_α

Tilhørende mangepartikkeltilstander: $\Psi_\alpha(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_A\}, \{m_s\})$

Elektronkoordinater: $\{\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots\}$

Kjernekoord.: $\{\vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots\}$

Spinnkoord.: $\{m_{s1}, m_{s2}, \dots\}$

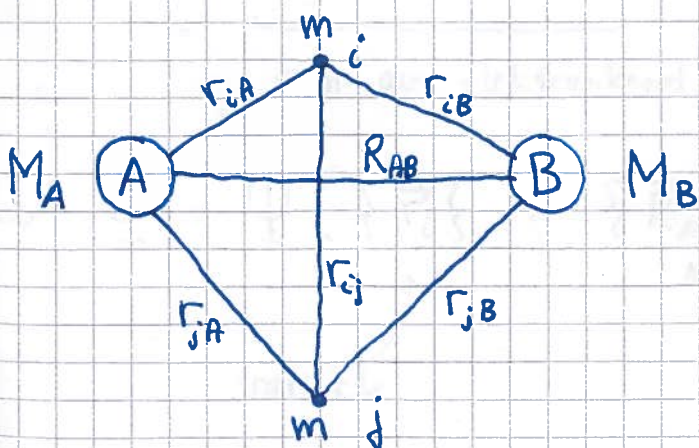
Hamiltonoperator: $H = K + V$

$$K = \sum_i K_i + \sum_A K_A = \sum_i -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + \sum_A -\frac{\hbar^2}{2M_A} \nabla_A^2$$

$$V = \sum_{i < j} V_{ij} + \sum_{A < B} V_{AB} + \sum_{iA} V_{iA} + V_{\text{ext}}$$

$$V_{ij} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}}, \quad V_{AB} = \frac{Z_A Z_B e^2}{4\pi\epsilon_0 R_{AB}}, \quad V_{iA} = -\frac{Z_A e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{iA}}$$

V_{ext} = eventuelt eksternt potensial (pga ytre felt \vec{E} eller \vec{B})



Molekylets grunntilstand: (GS: ground state)

Den bølgefunksjonen Ψ som minimerer total energi E

$$\Rightarrow E_{GS} = \min_{\{\Psi\}} E = \min_{\{\Psi\}} \int \Psi^* H \Psi d\tau$$

Kan i prinsipp bestemmes med et variasjonsprinsipp:

$$\frac{\delta}{\delta \Psi} \left\{ \int \Psi^* H \Psi d\tau \right\} = 0$$

Funksjonal-derivert

En funksjonal av Ψ ; Ψ er videre funksjon av koordinatene.

En formidabel utfordring; approximasjoner må til!

Born-Oppenheimer - tilnærmelsen

$M_A \gg m \Rightarrow v_A \ll v_e \Rightarrow$ anta kjernene i ro

$$\Rightarrow K = \sum_i K_i ; \sum_A K_A = 0$$

$$V = \underbrace{\sum_{i < j} V_{ij} + \sum_{iA} V_{iA}}_{\text{avh. av elektronkoord. } \vec{r}_i} + \underbrace{\sum_{A < B} V_{AB} + V_{ext}}_{= \tilde{V}_{ext} ; \text{avh. av } \vec{r}_i}$$

$$\Rightarrow \Psi = \Psi(\underbrace{\{\vec{r}_i\}}_{\text{variable}} ; \underbrace{\{\vec{R}_A\}}_{\text{parametre}})$$

Ikke - vekselvirkende elektroner

$$V_{ij} = 0 ; \quad H = \sum_i h_i + \tilde{V}_{\text{ext}} ; \quad h_i = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + \sum_A V_{iA}$$

$$\Rightarrow \sum_i h_i \Psi = (E - \tilde{V}_{\text{ext}}) \Psi = \tilde{E} \Psi$$

Dvs: Et separabelt problem, med løsninger på produktform

$$\Psi(\{\vec{r}_i\}) = \psi_1(\vec{r}_1) \cdot \psi_2(\vec{r}_2) \cdot \dots \cdot \psi_N(\vec{r}_N)$$

$$h_i \psi_i = \epsilon_i \psi_i ; \quad i = 1, 2, \dots, N$$

Vi antar at H ikke avhenger av elektronenes spinn.

Med "standard" molekyler og kjemiske reaksjoner

har vi som regel systemer med fulle skall og

totalspinn $S = 0$. Har da ikke spinn-degenerasjon,

$g_s = 1$, og tilstanden kalles en singlett.

\Rightarrow Med N elektroner er det nå 2 elektroner i hver av de $N/2$ orbitalene ψ_i med lavest energi ϵ_i , i systemets grunntilstand.

Hartree - tilnærmelsen

Midlere - felt - teori ("mean field theory") der et gitt elektron i posisjon \vec{r}_j vekselvirker med de andre $N-1$ elektronene.

Ladningskøtthet for elektron som okkuperer $\psi_i(\vec{r}_i)$: $-e|\psi_i(\vec{r}_i)|^2$
 Tilsvarer ladning $dq_i = -e|\psi_i(\vec{r}_i)|^2 d^3r_i$ i volumelement d^3r_i

Bidrag til pot. energi:

$$dV_H^{ij} = \frac{e^2 |\psi_i(\vec{r}_i)|^2 d^3r_i}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \quad ; \quad r_{ij} = |\vec{r}_i - \vec{r}_j|$$

Totalt Hartreepotensial for elektron nr j :

$$V_H(\vec{r}_j) = \sum_{i \neq j} \int \frac{e^2 |\psi_i(\vec{r}_i)|^2 d^3r_i}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} - \sum_A \frac{Z_A e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{jA}} = V_H^j$$

TUSL for elektron nr j :

$$h_j \psi_j = \epsilon_j \psi_j \quad ; \quad h_j = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_j^2 + V_H^j$$

Disse Hartree-ligningene danner et sett med koblede ikke-lineære integro-differensial-ligninger. Løses iterativt:

1. Velg startpotensial $V_H^{(1)}$
2. Løs TUSL. Gir $\{\epsilon_j\}^{(1)}$ og $\{\psi_j\}^{(1)}$
3. Beregn $V_H^{(2)}$ med okkuperte orbitaler $\{\psi_j\}^{(1)}$ i grunntilstanden; dvs N elektroner i $N/2$ orbitaler som gir lavest mulig totalenergi

Gjenta 2 og 3 inntil selvkonsistens, $\{\psi_j\}^{(n)} \approx \{\psi_j\}^{(n-1)}$

("Method of self consistent field", SCF)

Hartree - Fock - tilnærmelsen

Grunntilstanden beregnes ved å minimere energien med hensyn på Slater - determinanter:

$$E_{GS}^{HF} = \min_{\{\Psi_{HF}\}} \int \Psi_{HF}^* H \Psi_{HF} d\tau ; \Psi_{HF} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(1) & \dots & \phi_1(N) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_N(1) & \dots & \phi_N(N) \end{vmatrix}$$

Gir automatisk antisymmetrisk bølgefunksjon Ψ_{HF} .
Enpartikkeltilstandene $\phi_i(\vec{r}, m_s)$ beregnes iterativt, som i Hartreemetoden

Tetthetsfunksjonalteori (DFT)

Hohenberg og Kohn (1964): E_{GS} er en unik funksjonal av elektron tettheten $n(\vec{r})$, og $E_{GS} = E[n_{GS}]$ med $n_{GS}(\vec{r}) = 2 \sum_{i=1}^{N/2} |\psi_i(\vec{r})|^2 =$ elektron tettheten som tilsværer den eksakte løsningen av TUSL.

W. Kohn, nobelpriis i kjemi i 1998 "for his development of DFT".

Minimering av E mhp n gir Kohn-Sham-ligningene

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_H + V_{xc} \right) \psi_i = \epsilon_i \psi_i$$

der det såkalte "exchange - correlation" - potensialet V_{xc} representerer differansen mellom Hartree-tilnærmelsen og den eksakte løsningen av TUSL. V_{xc} er ikke eksakt kjent, men gode approksimasjoner finnes.

DFT er en effektiv metode: $\tau_{DFT} \sim N^3$ mens $\tau_{HF} \sim N^4$

\Rightarrow Mye brukt i fysikk, kjemi, materialteknologi etc.

Basissett og LCAO

(Linear Combination of Atomic Orbitals)

Rimelig å anta at molekylorbitaler (MO), dvs enpartikkeltilstander Ψ_i i et molekyl, kan konstrueres som en sum (lineærkombinasjon) av atomære orbitaler som ligner på kjente bølgefunksjoner for H-atomet:

$$\Psi_i = \sum_{\mu=1}^M c_{\mu i} \Phi_{\mu} \quad (i=1,2,3,\dots)$$

Ψ_i = MO nr i

Φ_{μ} = atomær orbital (basisfunksjon) nr μ

$c_{\mu i}$ = MO-koeffisient som angir i hvor stor grad basisfunksjon Φ_{μ} bidrar til MO Ψ_i

For hvert element, H, He, Li, ..., konstrueres et basissett $\{\Phi_{\mu}\}$ bestående av et passende antall K ortonormerte basisfunksjoner $\Phi_1, \Phi_2, \dots, \Phi_K$; selvsagt med større K for økende atomnummer Z .

Grunntilstanden til et molekyl med N elektroner er da gitt ved det settet av $M \cdot N/2$ MO-koeffisienter $\{c_{\mu i}\}$ som gir lavest totalenergi med 2 elektroner i hver MO $\Psi_1, \Psi_2, \dots, \Psi_{N/2}$. (Der vi antar at GS er en singlett med totalspinn $S=0$.)

Slater-orbitaler (STO): $R_{nl} \sim r^l e^{-r/na} L_{nl}(r)$,
 dvs essensielt som "hydrogen-orbitaler".

Gauss-orbitaler (GTO): $\Phi \sim x^a y^b z^c \cdot e^{-\alpha r^2}$ ($a, b, c = 0, 1, 2, \dots$)

s-orbitaler, $l=0$: $a=b=c=0$; $\Phi \sim e^{-\alpha r^2}$

p-orbitaler, $l=1$: $a+b+c=1$; $\Phi = p_x \sim x e^{-\alpha r^2}$ osv

d-orbitaler, $l=2$: $a+b+c=2$; $\Phi = d_{xy} \sim xy e^{-\alpha r^2}$ osv

En GTO har "feil form" når $r \rightarrow 0$, og går for raskt mot null for store r . En GTO basisfunksjon er derfor i praksis en sum av flere såkalte primitive gaussfunksjoner, og blir dermed en brukbar erstatning for en STO basisfunksjon.

En fordel med GTO er at integraler over produkter av to eller flere bølgefunksjoner sentrert på ulike atomer blir mye enklere enn med STO. Det skyldes essensielt at et produkt av to GTO med "sentrum" to ulike steder er en GTO ~~med~~ sentrert på forbindelseslinjen:

$$\exp[-\alpha_a (\vec{r} - \vec{R}_a)^2] \cdot \exp[-\alpha_b (\vec{r} - \vec{R}_b)^2]$$

$$= \exp[-(\alpha_a + \alpha_b) (\vec{r} - \vec{R}')^2] \cdot \exp[-\alpha' (\vec{R}_a - \vec{R}_b)^2]$$

med $\vec{R}' = \frac{\alpha_a \vec{R}_a + \alpha_b \vec{R}_b}{\alpha_a + \alpha_b}$ og $\alpha' = \frac{\alpha_a \alpha_b}{\alpha_a + \alpha_b}$

Standard GTO basissett kalles $i-jkG$, der

i = antall primitive gaussfunkt. pr. indre kjerneorbital

j = _____ " _____ pr. indre valensorbital

k = _____ " _____ pr. ytre valensorbital

Dvs, to sett med basisfunksjoner brukes for å beskrive valenselektronene; rimelig, siden det er disse som danner bindingene i et molekyl.

Eksempel: 3-21G

H, He: "Valensskall" tilsvarer $n=1$. Dermed en indre basisfunksjon $1s$ (kortest utstrekning, størst α) konstruert med $j=2$ primitive gaussfunkt., pluss en ytre basisfunksjon $1s'$ (større utstrekning, mindre α) konstruert med $k=1$ primitiv gaussf. I alt: 2 basisfunksjoner (3 prim. gaussf.)

Li, ..., Ne: "Indre kjerne" tilsvarer $n=1$. Dermed en basisfunksjon $1s$ konstruert med $i=3$ primitive gaussf. "Valensskall" har nå $n=2$, og dermed $l=0$ (s) eller $l=1$ (p_x, p_y, p_z). Dermed indre valensorbitaler $2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z$ (størst α) hver konstr. med $j=2$ prim. gaussf., pluss ytre valensorb. $2s', 2p'_x, 2p'_y, 2p'_z$ (minst α) hver konstr. med $k=1$ prim. gaussf. I alt: 9 basisfunksjoner (15 prim. gaussf.)

Na, ..., Ar: Kjerneorb. er $n=1$ og $n=2$, dvs $1s, 2s,$
 $2p_x, 2p_y, 2p_z$, hver konstr. med $i=3$ prim. gaussf.
 Valensskallet tilsvarer nå $n=3$, og bare $3s$ og
 $3p$ er okkupert av elektroner i grunntilstanden.
 Dermed $3s, 3p_x, 3p_y, 3p_z$ med $j=2$ prim. gaussf. for hver,
 og $3s', 3p'_x, 3p'_y, 3p'_z$ med $k=1$ prim. gaussf. for hver.
 I alt: 13 basisfunkt. (27 prim. gaussf.)

Polariseringsfunksjoner: Basisfunksjoner med større l -verdi enn det som er okkupert av elektroner i grunntilstanden.

Eks: 3-21G*

For Na, ..., Ar inkluderes et "3d-skall", dvs 6 basisfunkt. av typen $x^a y^b z^c \exp(-\alpha r^2)$ med $a+b+c=2$. Dermed 19 basisfunkt. for Na, ..., Ar.

Eks: 3-21G* for CH_3Cl , klorometan

$$\text{Basisfunkt.} : 9 + 3 \cdot 2 + 19 = 34$$

$$\text{Elektroner} : 6 + 3 + 17 = 26$$

Hver MO er lin.komb. av (inntil) 34 basisfunkt.

Med 34 basisfunkt. får vi 34 lin. uavh. MO.

Av disse er 13 okkupert med 2 elektroner i hver i GS, de resterende 21 er tomme.

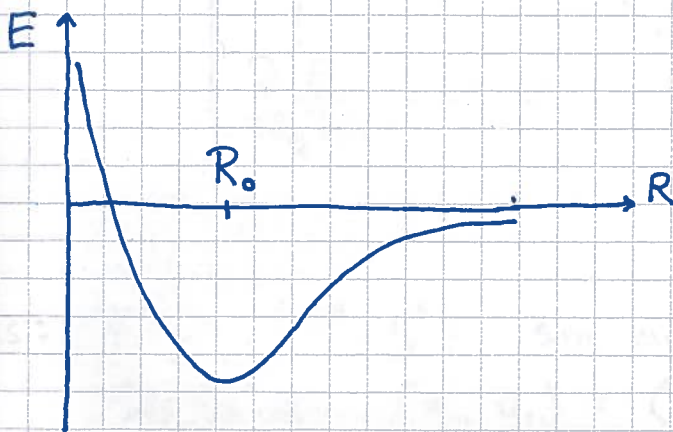
Antall MO-koeff. er i utg.punktet 34^2 , men mange er her lik null, av symmetrigrunner.

Anvendelser :

- Molekyls likevektsgeometri
- — " — vibrasjonsfrekvenser
- Kjemiske reaksjoner og likevekter

Geometrioptimering

Enkleste eksempel : Toatomig molekyl



Energien E er minimal
når $R = R_0 =$ bindingslengden.

Vi ser at

$$E'(R_0) = 0 ; E''(R_0) > 0$$

Vi antar at vi har et program som kan beregne energien E og de deriverte $E' = dE/dR$ og $E'' = d^2E/dR^2$ i molekyls grunntilstand for gitte kjerneposisjoner $\{\vec{R}_j\}$, med f.eks. Hartree-Fock-metoden og et passende basissett.

Likevektslengden R_0 og energien $E(R_0)$ beregnes typisk med en iterativ metode, f.eks. Newtons metode.

Minimum i E tilsvareer nullpunkt i dE/dR , så det iterative skjema blir :

$$R^{(n+1)} = R^{(n)} - E'(R^{(n)}) / E''(R^{(n)})$$

For system med A atomer og $3A$ koordinater:

144

$$\vec{R}^{(n+1)} = \vec{R}^{(n)} - (\nabla E)^{(n)} \cdot (\mathcal{H}^{(n)})^{-1}$$

med

$$\vec{R} = (x_1, y_1, z_1, \dots, x_A, y_A, z_A)$$

$$\nabla E = \left(\frac{\partial E}{\partial x_1}, \frac{\partial E}{\partial y_1}, \frac{\partial E}{\partial z_1}, \dots, \frac{\partial E}{\partial z_A} \right)$$

$$\mathcal{H} = \begin{pmatrix} \frac{\partial^2 E}{\partial x_1^2} & \frac{\partial^2 E}{\partial x_1 \partial y_1} & \dots & \frac{\partial^2 E}{\partial x_1 \partial z_A} \\ \frac{\partial^2 E}{\partial y_1 \partial x_1} & \frac{\partial^2 E}{\partial y_1^2} & \dots & \frac{\partial^2 E}{\partial y_1 \partial z_A} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{\partial^2 E}{\partial z_A \partial x_1} & \dots & \dots & \frac{\partial^2 E}{\partial z_A^2} \end{pmatrix}$$

Hessian-matrisen

Eks: Finn (x^*, y^*) som minimerer $f(x, y) = 3x^2 + 2y^2$

Startverdi: $(x_1, y_1) = (1, 2)$

Løsn: $\frac{\partial f}{\partial x} = 6x, \frac{\partial f}{\partial y} = 4y \Rightarrow \nabla f = (6x, 4y)$

$$\frac{\partial^2 f}{\partial x^2} = 6, \frac{\partial^2 f}{\partial y^2} = 4, \frac{\partial^2 f}{\partial x \partial y} = \frac{\partial^2 f}{\partial y \partial x} = 0$$

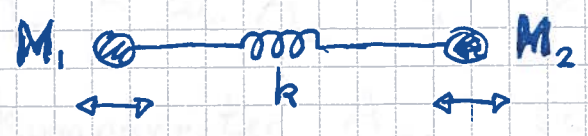
$$\Rightarrow \mathcal{H} = \begin{pmatrix} 6 & 0 \\ 0 & 4 \end{pmatrix} \Rightarrow \mathcal{H}^{-1} = \begin{pmatrix} 1/6 & 0 \\ 0 & 1/4 \end{pmatrix}$$

$$\Rightarrow (x_2, y_2) = (1, 2) - (6, 8) \cdot \begin{pmatrix} 1/6 & 0 \\ 0 & 1/4 \end{pmatrix} = (1, 2) - (1, 2)$$

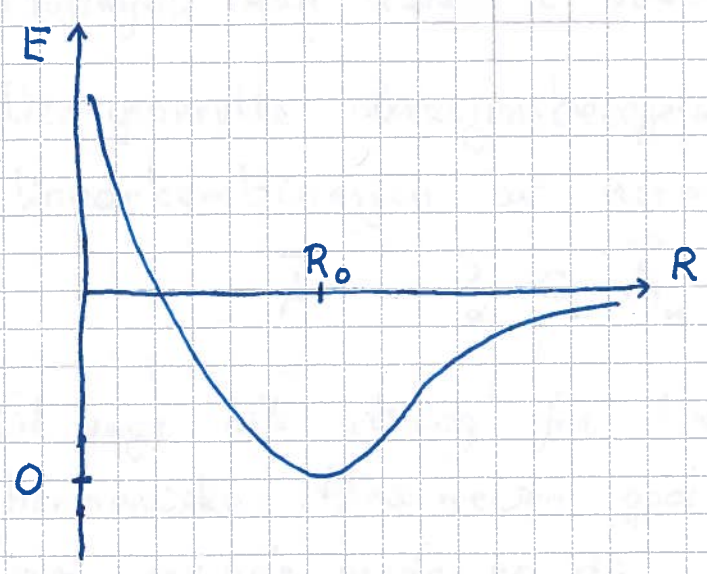
$$= \underline{\underline{(0, 0) = (x^*, y^*)}}$$

Vibrasjonsfrekvenser og normale moder

Ser først på toatomig molekyl:



Dvs, tilnærmet harmonisk oscillator for små utsving omkring likevekts lengden \$R_0\$:



$$E(R) \approx \frac{1}{2} m \omega^2 (R - R_0)^2$$

med

$$m = \left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right)^{-1}$$

$$\omega^2 = E''(R_0) / m$$

Dvs, egenfrekvens

$$f = \frac{\omega}{2\pi} = \sqrt{E''(R_0) / m} / 2\pi$$

Generalisering til molekyl med \$A\$ atomer:

$$E'' / m \rightarrow \mathbb{M}^{-1/2} \mathcal{H} \mathbb{M}^{-1/2} = \mathbb{F}$$

med

$$\mathbb{F} = \left\{ \frac{\partial^2 E}{\partial q_i \partial q_j} \right\}; \quad q_1 = \sqrt{M_1} x_1, \dots, q_{3A} = \sqrt{M_A} z_A$$

dvs en "masseveiet" matrise av 2.deriverte av \$E\$

Matrisen F har egenverdier $\lambda_\alpha = \omega_\alpha^2$ og tilhørende egenvektorer \vec{A}_α , dvs

$$F \vec{A}_\alpha = \omega_\alpha^2 \vec{A}_\alpha ; \quad \alpha = 1, 2, \dots, 3A$$

\vec{A}_α har komponenter $A_{\alpha i}$ ($i = 1, 2, \dots, 3A$) som angir (relative) utsvingsamplituder til koordinat q_i .

Molekylet kan vibrere i såkalte normale moder \vec{A}_α .

Den generelle vibrasjonsbevegelsen til molekylet er en lineærkombinasjon av normale moder,

$$\vec{A} = \sum_{\alpha} c_{\alpha} \vec{A}_{\alpha}$$

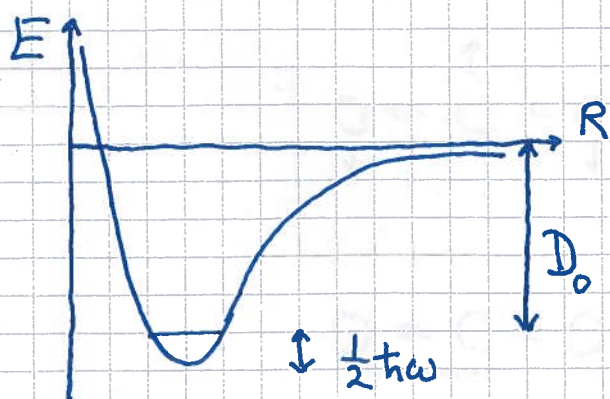
Så lenge alle utsving fra likevekt er små, er denne harmoniske tilnærmelsen god. Vibrasjonsenergien for hver normale mode er da

$$E_{\alpha} = (n_{\alpha} + \frac{1}{2}) \hbar \omega_{\alpha} ; \quad n_{\alpha} = n_{\alpha}(T) ; \quad n_{\alpha}(0) = 0$$

Med lav nok temperatur, $T \approx 0$:

$$E_{\text{vib}} = \sum_{\alpha} \frac{1}{2} \hbar \omega_{\alpha} = \text{nullpunktsenergien (ZPVE)}$$

Gir redusert dissosiasjonsenergi:



$$\Delta E = D_0$$

Lineære molekyler: 3 translasjons- og 2 rotasjonsfrihetsgrader med egenverdi $\omega_\alpha^2 = 0$; $3A - 5$ vibrasjonsfrihetsgrader med $\omega_\alpha^2 > 0$.

Ikke-lineære molekyler: 3 rotasjonsfrihetsgrader, dermed 6 normale moder med $\omega_\alpha^2 = 0$; $3A - 6$ vibrasjonsfrihetsgrader med $\omega_\alpha^2 > 0$.

Eks: CO_2 er lineært, med 4 vibrasjonsmoder
 H_2O er ikke-lineært, med 3 — " —

IR-aktive moder:

E.M. bølge med oscillerende \vec{E} -felt gir oscillerende kraft \vec{F} på molekylets ladninger. Resultatet er en vibrasjonsbevegelse som tilsvarer en oscillerende dipol med dipolmoment $\vec{p}_\alpha(t) = p_0 \cos \omega_\alpha t$. Svingemoder med $\vec{p} = 0$ eksiteres ikke av det oscillerende \vec{E} -feltet.

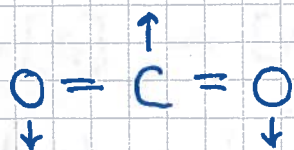
Kalles hhv IR-aktive og -inaktive moder.

Analogt til utvalgsregler for elektroniske overganger.

Eks:



"Symmetrisk strekk"
 $p = 0$; IR-inaktiv



"Bøyg"
 $p \neq 0$; IR-aktiv

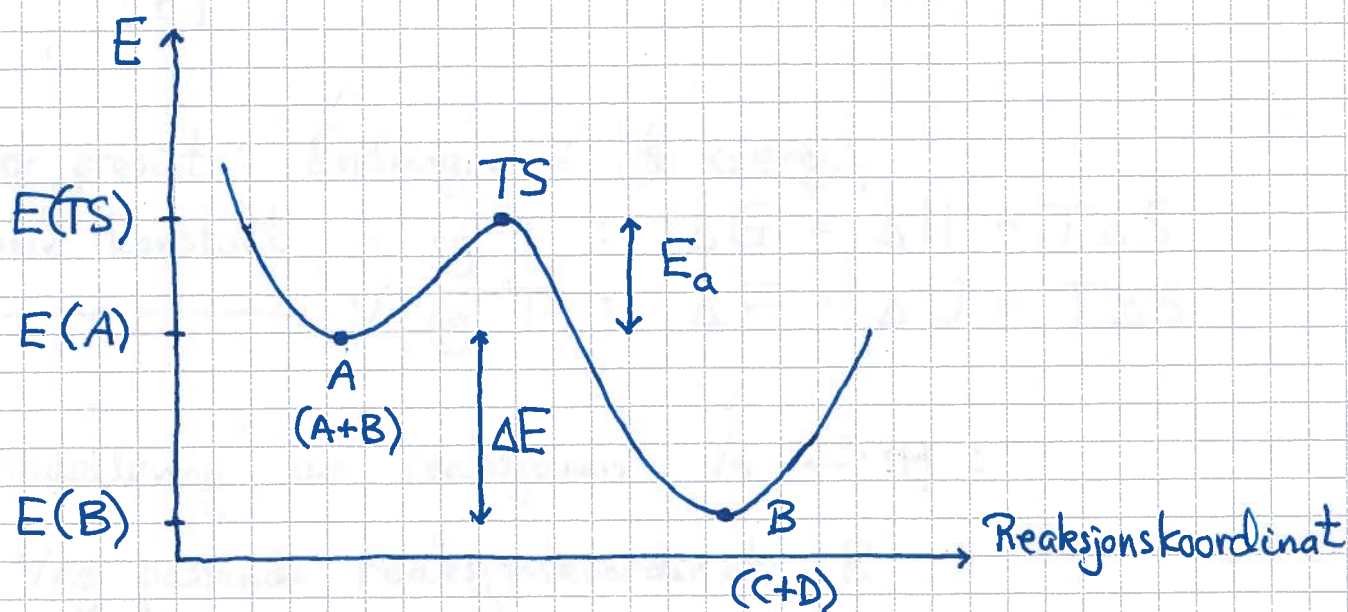


"Antisymm. strekk"
 $p \neq 0$; IR-aktiv

Kjemiske reaksjoner og likevekter



Typisk energidiagram:



TS = transition state (transisjonstilstand) ;
et lokalt energimaksimum (saddelpunkt)
for reaksjonen

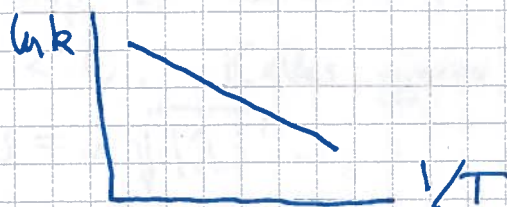
Kinetikk : Reaksjonens hastighet bestemmes av
aktiveringsenergien $E_a = E(TS) - E(A)$.

Første ordens reaksjon:

$$-\frac{d[A]}{dt} = k \cdot [A] \Rightarrow [A](t) = [A](0) e^{-kt}$$

Hastighetskonstant : $k = G \cdot \exp(-E_a/k_B T)$

$$\Rightarrow \ln k = \ln G - E_a/k_B T$$



Termodynamisk likevekt:

Likevektskonsentrasjonene $[A]$ og $[B]$ bestemmes av reaksjonsenergien $\Delta E = E(A) - E(B)$:

$$\frac{[A]}{[B]} = e^{-\Delta E/k_B T}$$

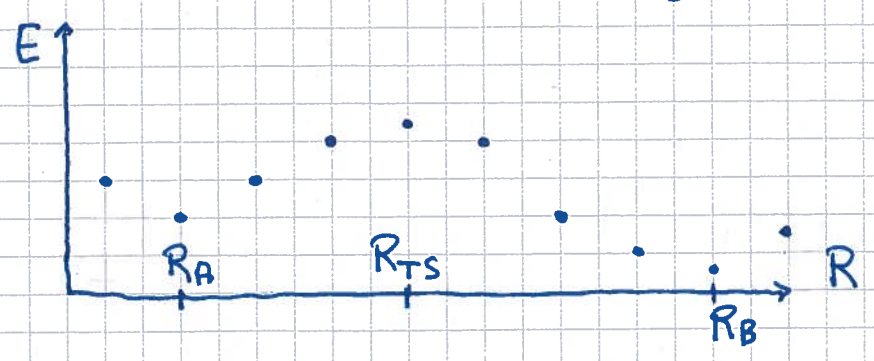
Mer presist: Endringen i fri energi,

med konstant p og T : $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$

————— " ————— V og T : $\Delta F = \Delta U - T\Delta S$

Modellering av reaksjonen $A \rightleftharpoons B$:

- Velg passende reaksjonskoordinat R
- Beregn $E(R)$ med serie av geometrioptimeringer, der R holdes konstant i hver beregning; $R_n = R_A + n \cdot \Delta R$ ($n=0,1,2,\dots$)
- Les av $E_a = E(TS) - E(A)$ og $\Delta E = E(A) - E(B)$



- Energiminima: Positiv krumning mhp alle koordinater; $3A-5$ ($3A-6$) positive egenverdier $\lambda_\alpha = \omega_\alpha^2$.
- TS: Negativ krumning mhp en koordinat; en negativ egenverdi $\lambda = \omega^2 < 0$. Kalles gjerne en imaginer egenfrekvens, $\omega = i\sqrt{|\lambda|}$.