

Programmet Spartan bruker Gauss-orbitaler :

(120)

$$\phi(\vec{r}) = G x^a y^b z^c e^{-\alpha r^2} \quad (r^2 = x^2 + y^2 + z^2)$$

(sentret i kjernen til det aktuelle atomet)

s-orbitaler ($l=0$) : $a = b = c = 0$

p-orbitaler ($l=1$) : $a + b + c = 1$

($a=1$: p_x , $b=1$: p_y , $c=1$: p_z)

d-orbitaler ($l=2$) : $a + b + c = 2$

($a=b=1$: d_{xy} , $c=2$: d_{z^2} osv.)

Degenerasjon: $m_l = -l, \dots, l \Rightarrow 2l+1$ tilstander for gitt l

$\Rightarrow 1$ s-tilst., 3 p-tilst., 5 d-tilst. osv

(for gitt hovedkvantetall n)

Spartan bruker 6 ~~tilstander~~ ^{basisfunksjoner} som tilsvører $a+b+c=2$:

$x^2, y^2, z^2, xy, xz, yz$. Bare 5 av disse er uavhengige

d-orbitaler, da lineærkombinasjonen $\phi_{r^2} \sim (x^2 + y^2 + z^2) e^{-\alpha r^2} = r^2 e^{-\alpha r^2}$

er kulesymmetrisk, og dermed en s-orbital !

Eks: Basissettet 3-21G(*)

H 1s, 2s ($\Rightarrow 2$ stk)

C 1s, 2s, 2p (dvs: $2p_x, 2p_y, 2p_z$), 3s, 3p ($\Rightarrow 9$ stk)

Cl 1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 3d, 4s, 4p ($\Rightarrow 19$ stk)

Eks: $C_4 H_7 Cl$

basisfunksjoner : $4 \cdot 9 + 7 \cdot 2 + 19 = 69$

elektroner : $4 \cdot 6 + 7 \cdot 1 + 17 = 48$

GS i molekylet har dermed MO ψ_1, \dots, ψ_{24} okkupert med 2

elektroner i hver, mens MO $\psi_{25}, \dots, \psi_{69}$ er ubesatt. Her er

$E_1 < E_2 < \dots < E_{24} < \dots < E_{69}$. Det er i alt 69^2 MO-koeff. $C_{\mu i}$ (hvorav mange typisk lik null).

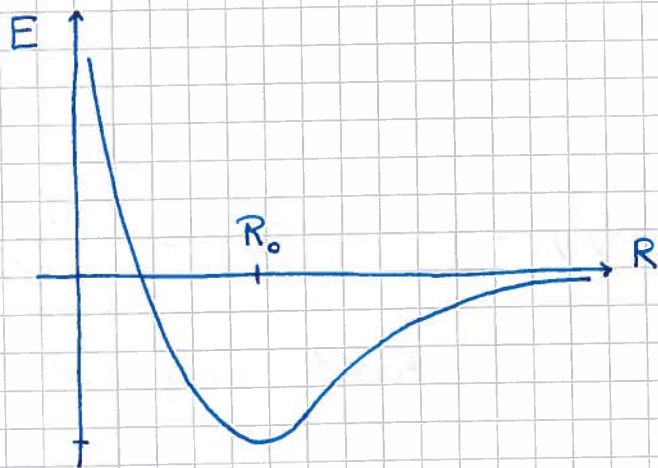
Vi har nå funnet $\{\psi_i\}$ (dvs alle $\{c_{\mu i}\}$) med tilhørende $\{E_i\}$ for molekylet, med faste kjernekoordin. $\{\vec{R}_j\}$, f.eks. med Hartree-Fock-metoden, og et "passende" basissett. (121)

Vi ser i neste omgang på:

- Hvordan bestemme molekylets likevektsgeometri?
- Hvordan bestemme molekylets vibrasjonsfrekvenser?
- Hvordan studere kjemiske reaksjoner og likevekter?

Geometrioptimering

Illustreres enkelt med et 2-atomig molekyl.



Minimal E når
 $R = R_0 =$ bindingslengden

Vi ser at $E'(R_0) = \left(\frac{dE}{dR}\right)_{R=R_0} = 0$ og $E''(R_0) > 0$

R_0 fastlages iterativt ved å minimere energien E mhp R :

1. Gjøtt $R^{(1)}$.

2. Beregn $E(R^{(1)})$, $E'(R^{(1)})$ og $E''(R^{(1)})$ ("Analytisk" eller numerisk)

3. $R^{(2)} = R^{(1)} - E'(R^{(1)}) / E''(R^{(1)})$

2'. Beregn $E(R^{(2)})$, $E'(R^{(2)})$ og $E''(R^{(2)})$

3'. $R^{(3)} = R^{(2)} - E'(R^{(2)}) / E''(R^{(2)})$... osv...

Inntil konvergens, dvs
 $R^{(n)} \approx R^{(n-1)}$

Punkt 3: Nær R_0 kan vi anta tilnærmet kvadratisk $E(R)$ (122)

$$\Rightarrow E(R) \approx E(R_0) + (R-R_0)E'(R_0) + \frac{1}{2}(R-R_0)^2 E''(R_0)$$

Dermed: $E'(R) \approx E'(R_0) + (R-R_0)E''(R_0) = (R-R_0)E''(R_0)$

$$E''(R) \approx E''(R_0)$$

$$\Rightarrow R_0 \approx R - E'(R)/E''(R_0) \approx R - E'(R)/E''(R)$$

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

Generalisering til molekyl med A atomer (dvs $3A$ koord.):

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

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

$$E'' \rightarrow \mathcal{H} = \begin{pmatrix} \frac{\partial^2 E}{\partial x_1^2} & \frac{\partial^2 E}{\partial x_1 \partial y_1} & \dots & \frac{\partial^2 E}{\partial x_1 \partial z_A} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{\partial^2 E}{\partial z_A \partial x_1} & \dots & \dots & \frac{\partial^2 E}{\partial z_A^2} \end{pmatrix} = \text{Hessian-} \\ \text{matrisen}$$

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

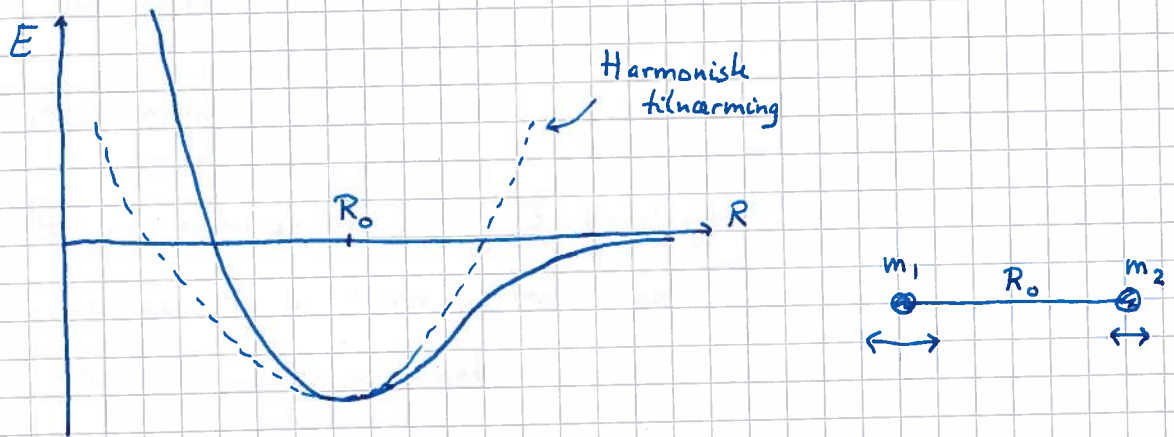
Kalles gjerne Newton-Raphsons metode.

∇E beregnes typisk analytisk i ulike program

\mathcal{H} ————— " ————— analytisk eller numersk ————— " —————

Vibrasjonsfrekvenser

Illustreres med 2-atomig molekyl.



$E(R)$ representerer potensialet som de to atomene beveger seg i.

Nær R_0 : $E(R) \approx \frac{1}{2} m \omega^2 (R - R_0)^2$ (harmonisk approksimasjon)
 $m = (1/m_1 + 1/m_2)^{-1}$ (reduisert masse)

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

Generalisering til molekyl med A atomer:

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

der $\mathbb{M}^{-1/2} = \begin{pmatrix} 1/\sqrt{m_1} & & & 0 \\ & 1/\sqrt{m_1} & & \\ & & 1/\sqrt{m_1} & \\ & & & \dots & \\ & & & & & 1/\sqrt{m_A} \end{pmatrix}$

\mathcal{H} = Hessianmatrisen (s. 122)

der $F_{ij} = (\mathbb{M}^{-1/2})_{ii} \mathcal{H}_{ij} (\mathbb{M}^{-1/2})_{jj} = \frac{\mathcal{H}_{ij}}{\sqrt{m_i \cdot m_j}}$

Eigenverdiligningen $\mathbb{F} \vec{A} = \lambda \vec{A}$ gir

eigenverdier (eigenfrekvensene) $\omega_\alpha = \sqrt{\lambda_\alpha}$ ($\alpha = 1, 2, \dots, 3A$)

Egenvektorene \vec{A}_α :

$A_{\alpha i}$ ($i = 1, 2, \dots, 3A$) = (normerte) utsvingamplitudene i x, y, og z-retning til de A atomene i molekylet

Molekylet vibrerer i normale moder α . Molekylets generelle vibrasjonsbevegelse vil være en linearkombinasjon av de normale modene: $\vec{A} = \sum_{\alpha} c_{\alpha} \vec{A}_{\alpha}$

Antall normale moder:

Ikke-lineære molekylar har 3 translasjons- og 3 rotasjonsfrihetsgrader som tilsvarer 6 normale moder med egenverdi $\lambda_{\alpha} = 0$.

$\Rightarrow 3A - 6$ vibrasjonsfrihetsgrader som tilsvarer egenverdier $\lambda_{\alpha} > 0$.

Lineære molekylar har bare 2 rotasjonsfrihetsgrader, dvs 5 normale moder med $\lambda_{\alpha} = 0$.

$\Rightarrow 3A - 5$ vibrasjonsfrihetsgrader med $\lambda_{\alpha} > 0$.

Eks: CO_2 vs H_2O

$O=C=O$; lineært \Rightarrow 4 vibrasjonsmoder

"Bøyg": $O=C=O$ $k = 667 \text{ cm}^{-1}$ (deg.grad $g=2$)
↑
↓

"Symmetrisk strekk": $\leftarrow O=C=O \rightarrow$ $k = 1333 \text{ cm}^{-1}$

"Antisymm. strekk": $O=C=O$ $k = \frac{2349}{2} \text{ cm}^{-1}$
← → ←

$H-O-H$; ikke lineært \Rightarrow 3 vibrasjonsmoder

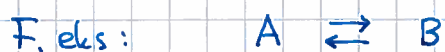
Bøyg: $H-O-H$ $k = 1595 \text{ cm}^{-1}$ $\left[\begin{matrix} c = \omega/k \\ \Rightarrow \lambda = \omega/2\pi = ck/2\pi \\ \lambda = 2\pi/k \end{matrix} \right]$

Symm. strekk: $\leftarrow H-O-H \rightarrow$ $k = 3657 \text{ cm}^{-1}$

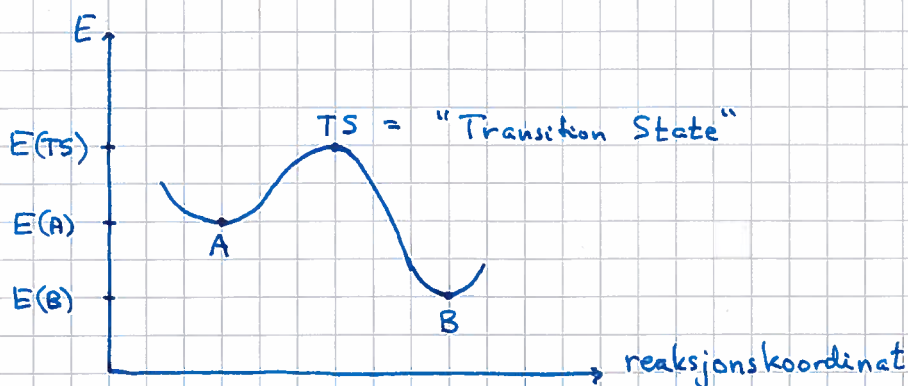
Antisymm. strekk: $\leftarrow H-O-H \rightarrow$ $k = 3756 \text{ cm}^{-1}$ ($\lambda = 16.7 \text{ } \mu\text{m}$; IR)

Kjemiske reaksjoner og likeveκτηr

(125)



Typisk energidiagram:



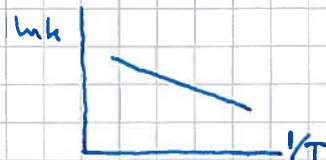
Kinetikk: Reaksjonens hastighet bestemmes av

aktiveringsenergien $E_a = E(TS) - E(A)$.

$$-\frac{d[A]}{dt} = k \cdot [A] \Rightarrow [A](t) = [A](0) e^{-kt} \quad (\text{for 1. ordens reaksjon})$$

Hastighetskonstant: $k = C \cdot e^{-E_a/k_B T}$

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



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, av endringen i en fri energi;

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

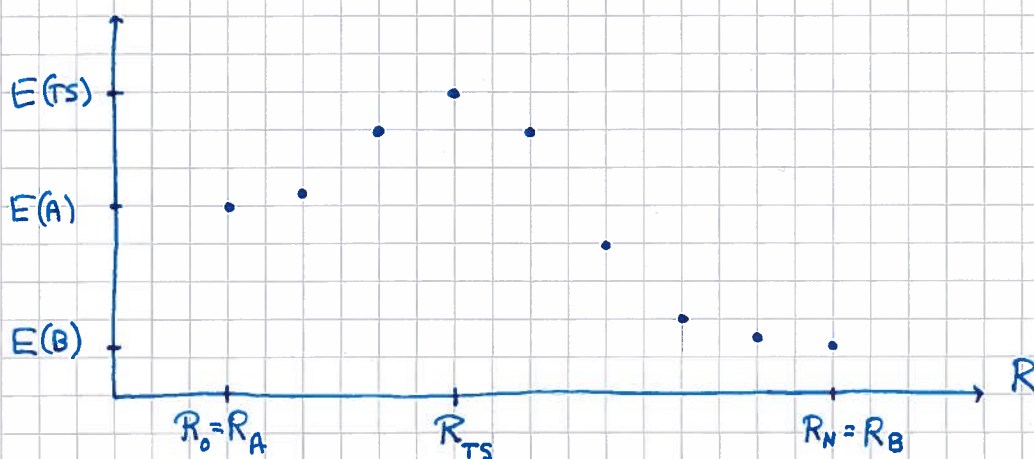
med konstant V og T : $\Delta F = \Delta U - T\Delta S$

QM modellering av kjemisk reaksjon $A \rightarrow B$:

(126)

Velg en passende reaksjonskoordinat R og endre denne i små steg fra R_A til R_B . Dvs, foreta en serie med $N+1$ geometrioptimeringer med $R_n = R_A + n \cdot \Delta R$ holdt fast i beregning nr n ($n=0, 1, 2, \dots, N$; $R_B = R_N$).

Typisk resultat:



Aktiveringsenergi: $E_a = E(TS) - E(A)$

Reaksjonsenergi: $\Delta E = E(A) - E(B)$

Energiminima, A og B: Positiv krumning på E mhp samtlige av systemets koordinater; dermed kun positive egenverdier λ for hessian-matrisen \mathbb{H} .

(Foruten 6 eller 5 stk $\lambda = 0$, tilsv. translasjon og rotasjon)

Transisjonstilstand, TS: Negativ krumning på E mhp en koordinat; dermed en negativ egenverdi for \mathbb{H} .