Institutt for fysikk, NTNU
FY1006/TFY4215 Innføring i kvantefysikk
Vår 2016

Forelesningsnotater i molekylfysikk

April 2016

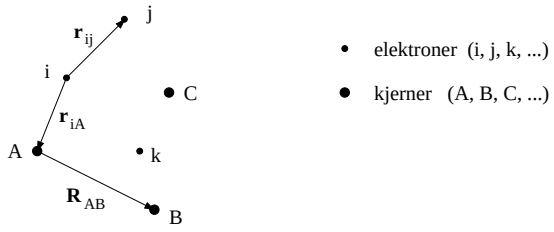
Dette er et sammendrag av forelesningene i molekylfysikk:

Kvantemekaniske beregninger på molekyler

- Born-Oppenheimer-tilnærmelsen
- Hartree- og Hartree-Fock-tilnærmelsene
- Hartree-metoden
- Hartree-Fock-metoden
- LCAO: Linear Combination of Atomic Orbitals
- Geometrioptimering, energiminimering
- Vibrasjonsfrekvenser
- Kjemiske reaksjoner og likevekter
- Kvantemekanisk modellering av kjemiske reaksjoner

Sist oppdatert: 15. april 2016.

Kvantemekaniske beregninger på molekyler



I *prinsipp* har vi et enkelt og veldefinert problem. Vi har et antall atomkjerner (A, B, ...) og et antall elektroner (i, j, ...) i posisjoner $\boldsymbol{R}_A$, $\boldsymbol{R}_B$, ..., $\boldsymbol{r}_i$, $\boldsymbol{r}_j$, ... Hele *mangepartikkelsystemets* mulige *tilstander* Ψ og tilhørende *energiegenverdier* E er bestemt av Schrödingerligningen

$$H\Psi = E\Psi$$

Her er

$$H = K + V$$

med kvantemekanisk operator for kinetisk energi,

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

og potensiell energi,

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

der de ulike vekselvirkningsleddene er

$$\begin{aligned} V_{ij} &= \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_{ij}} \\ V_{AB} &= \frac{Z_A Z_B e^2}{4\pi\varepsilon_0 R_{AB}} \\ V_{iA} &= \frac{-Z_A e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_{iA}} \end{aligned}$$

mens V_{ext} er et eventuelt eksternt potensial, f.eks. på grunn av et ytre elektromagnetisk felt. I disse uttrykkene er m = elektronmassen, M_A = massen til kjerne nr A, og Z_A = atomnummeret til atom nr A.
Det å løse Schrödingerligningen for mangepartikkelsystemet innebærer å finne egenfunksjoner Ψ_n og tilhørende energiegenverdier E_n. *Grunntilstanden* er da den Ψ som gir lavest energi E:

$$E_{\text{GS}} = \min E = \min \int \Psi^* H \Psi \, d\tau$$

Her betyr $\int \ldots d\tau$ integral over alle partiklenes romlige koordinater og summasjon over variable som beskriver partiklenes spinn, og det er Ψ som varieres inntil minste mulige energi E er funnet.

Når det gjelder elektronenes spinn: Elektroner er fermioner med spinn 1/2, og med to mulige retninger, "opp" eller "ned" (evt "+" eller "-"). Vi skal i dette kurset utelukkende studere atomer, ioner og molekyler som er såkalt "closed shell"-systemer, dvs systemet inneholder et partall med elektroner der to og to elektroner beskrives av samme romlige tilstand, det ene med spinn opp og det andre med spinn ned. Dermed blir systemets totale spinn lik null. Og ettersom vår hamiltonfunksjon ikke inneholder noen bidrag som avhenger av elektronenes spinn, kan vi ganske enkelt se bort fra spinnet i det følgende. Det eneste vi må huske på er at hver romlige enpartikkeltilstand kan kombineres med to spinntilstander (opp og ned), slik at det er plass til to elektroner i hver romlige enpartikkeltilstand (Pauliprinsippet, mer om det nedenfor).
Som kjent innebærer det å finne minimum til en ordinær funksjon $f(x)$ å lokalisere et såkalt *stasjonært* punkt der den deriverte av f er lik null. På samme måte vil det å bestemme grunntilstanden til et kvantemekanisk mangepartikkelsystem innebære å lokalisere en tilstand Ψ som gjør verdien av E stasjonær. Med andre ord, i systemets grunntilstand er

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

Dette er et eksempel på et *variasjonsprinsipp*. Et annet kjent eksempel er Fermats prinsipp fra geometrisk optikk: lyset går den veien som tar kortest mulig tid. Derivasjonen $\delta/\delta\Psi$ er ikke en ordinær derivert men en såkalt *funksjonalderivert*, fordi energien E ikke er en ordinær funksjon av Ψ, men en *funksjonal* av Ψ.
Bølgefunksjonene Ψ er mangepartikkeltilstander som avhenger både av elektronenes koordinater $\boldsymbol{r}_i$ og kjernekoordinatene $\boldsymbol{R}_A$:

$$\Psi = \Psi(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2, \ldots, \boldsymbol{R}_1, \boldsymbol{R}_2, \ldots)$$

Eksakte løsninger er generelt ikke mulig. Det er nødvendig med ulike typer *approksimasjoner*.

Born-Oppenheimer-tilnærmelsen (Hemmer kap 7.4)
Atomkjernene er mye tyngre enn elektronene: $M_A \gg m$. Kjernene vil da typisk bevege seg mye langsommere enn elektronene: $v_A \ll v_e$. Det vil da være en brukbar tilnærmelse å anta at kjernene ligger i ro når elektronenes bevegelse skal bestemmes. Born-Oppenheimer-tilnærmelsen innebærer at vi løser Schrödingerligningen med faste verdier for kjernekoordinatene $\boldsymbol{R}_A$. Da har vi

$$K = \sum_i -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_i^2$$

og

$$V = \left[\sum_{i<j} V_{ij} + \sum_{i,A} V_{iA}\right] + \left[\sum_{A<B} V_{AB} + V_{\text{ext}}\right].$$

Her er leddene i den første klammeparentesen avhengig av elektronkoordinatene, mens leddene i den andre klammeparentesen ikke avhenger av elektronkoordinatene.
Etter at "elektron-problemet" er løst, kan kjernenes bevegelser studeres nærmere. Energien E, dvs grunntilstandsløsningen av $H\Psi = E\Psi$, representerer nå *potensialet* som kjernene beveger seg i. Eksempelvis vil atomene i et molekyl som befinner seg i (eller i nærheten av) en likevektskonfigurasjon "føle" et potensial som er tilnærmet det samme som en *harmonisk oscillator*.

Atomene i molekylet vil da kunne svinge fram og tilbake omkring sine likevektsposisjoner, med bestemte *vibrasjonsfrekvenser*. Mer om dette senere.

Aller enkleste beskrivelse av elektron-elektron-vekselvirkningene: $V_{ij} = 0$
Det som først og fremst vanskeliggjør løsning av mangepartikkelproblemer er vekselvirkningen mellom partiklene, i vårt tilfelle V_{ij}, dvs elektron-elektron-frastøtningen. Den enkleste måten å angripe dette problemet på er å sette $V_{ij} = 0$. Et slik drastisk tiltak gir ikke mye interessant i form av beskrivelse av reelle systemer som molekyler, men det kan tjene som en illustrasjon av hvordan *formen* på mangepartikkeltilstandene Ψ blir, *uten* vekselvirkning mellom elektronene, men også *med* vekselvirkning i noen tilfeller.
Med $V_{ij} = 0$ blir hamiltonoperatoren

$$H = \sum_i h_i + \sum_{A<B} V_{AB}.$$

Her er

$$h_i = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_i^2 + \sum_A V_{iA}$$

en enpartikkeloperator som kun angår elektron nr i, og som dermed kun "virker på" koordinaten $\boldsymbol{r}_i$. Da blir Schrödingerligningen separabel, og mangepartikkeltilstanden Ψ kan skrives som et produkt av enpartikkeltilstander ψ:

$$\Psi(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2, \cdots, \boldsymbol{r}_N) = \psi_1(\boldsymbol{r}_1)\psi_2(\boldsymbol{r}_2)\cdots\psi_N(\boldsymbol{r}_N).$$

At dette er en løsning, sees ved innsetting i

$$\sum_i h_i\Psi = \left(E - \sum_{A<B} V_{AB}\right)\Psi = \tilde{E}\Psi,$$

som bare er en lett omskriving av $H\Psi = E\Psi$. Innsetting av produktformen for Ψ gir da N enpartikkelligninger,

$$h_i\psi_i = \varepsilon_i\psi_i \quad ; \quad i = 1, 2, \cdots, N$$

der ψ_i er egenfunksjon til h_i, med egenverdi ε_i.
Grunntilstanden er da

$$\Psi_{\mathrm{GS}} = \psi_1(\boldsymbol{r}_1)\psi_2(\boldsymbol{r}_2)\cdots\psi_N(\boldsymbol{r}_N),$$

med energi

$$E_{\mathrm{GS}} = \tilde{E} + \sum_{A<B} V_{AB} = \sum_{i=1}^{N}\varepsilon_i + \sum_{A<B} V_{AB}$$

Neste spørsmål blir da: Hvordan ta hensyn til elektron-elektron-vekselvirkningen V_{ij}?

Hartree- og Hartree-Fock-tilnærmelsene (Hemmer kap 9.3)
Disse tilnærmelsene baserer seg på følgende ide: Beskriv mangepartikkelsystemet som et system av *uavhengige* elektroner som beveger seg i et *effektivt potensial* $V(\boldsymbol{r})$, der $V(\boldsymbol{r})$ inneholder både tiltrekningen fra kjernene og frastøtningen fra alle de andre elektronene.

Hartree-metoden
(D. R. Hartree, 1897-1958, UK)

Anta at elektronene befinner seg i *enpartikkeltilstander* (evt *orbitaler*) $\psi(\boldsymbol{r})$. Da er $|\psi_i(\boldsymbol{r}_i)|^2$ sannsynligheten for å finne elektron nr i i posisjonen $\boldsymbol{r}_i$, og $-e|\psi_i(\boldsymbol{r}_i)|^2$ representerer ladningstettheten i posisjon $\boldsymbol{r}_i$ på grunn av elektron nr i.
Potensialet som føles av elektron nr j blir da

$$V(\boldsymbol{r}_j) = -\sum_A \frac{Z_A e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_{jA}} + \sum_{i\neq j} \int \frac{e^2|\psi_i(\boldsymbol{r}_i)|^2}{4\pi\varepsilon_0 r_{ij}}\, d^3r_i$$

og Schrödingerligningen for elektron nr j blir

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_j^2 + V(\boldsymbol{r}_j)\right]\psi_j(\boldsymbol{r}_j) = E_j\psi_j(\boldsymbol{r}_j)$$

Her er det som står i klammeparentesen på venstre side hamiltonfunksjonen H_j for elektron nr j. Ettersom H_j avhenger av alle de andre elektronenes bølgefunksjoner ψ_i ($i \neq j$), må problemet løses *iterativt*:

- gjett på et startpotensial $V^{(0)}(\boldsymbol{r})$
- løs SL og bestem bølgefunksjoner $\{\psi_i\}^{(0)}$
- beregn nytt potensial $V^{(1)}(\boldsymbol{r})$ ved å la systemets elektroner okkupere de av bølgefunksjonene $\{\psi_i\}^{(0)}$ som har lavest energi
- løs SL og bestem bølgefunksjoner $\{\psi_i\}^{(1)}$
- beregn nytt potensial $V^{(2)}(\boldsymbol{r})$ ...

osv osv inntil såkalt *selvkonsistens*, som er oppnådd når

$$\{\psi_i\}^{(n)} \simeq \{\psi_i\}^{(n-1)}$$

med den ønskede nøyaktighet. En slik løsningsmetode kalles gjerne SCF ("Self Consistent Field").
Merk at hartree-ligningene er på samme matematiske form som dem vi hadde helt uten vekselvirkninger i det hele tatt. Hartree-metoden gir derfor også den enkle produktformen på mangepartikkeltilstandene Ψ.

Hartree-Fock-metoden
(V. A. Fock, 1898-1974, USSR)
I Hartree-metoden er det greit å ivareta *Pauliprinsippet* (Hemmer kap 8.5), dvs maksimalt ett elektron i hver enpartikkeltilstand, simpelthen ved å konstruere potensialet slik at bølgefunksjonene med lavest energi fylles opp med ett elektron i hver. (*To* elektroner i hver, ett med spinn opp og ett med spinn ned, dersom det kun er den romlige delen av bølgefunksjonen det er snakk om.)

I *Hartree-Fock-metoden* sørger man også for at mangepartikkeltilstanden Ψ er *antisymmetrisk* med hensyn på ombytte av koordinatene til to elektroner. Siden verdien av spinnet er halvtallig, mer presist 1/2, er elektroner en type partikler som kalles *fermioner*, og en tilstand som beskriver to eller flere fermioner, skal skifte fortegn dersom to av dem bytter koordinater.
Vi husker fra matematikken at en *determinant* skifter fortegn hvis vi lar to rader (eller kolonner) bytte plass. Vi husker kanskje også at en determinant er lik null dersom to rader (eller kolonner) er lineært avhengige. For eksempel er determinanten null dersom to rader er identiske.
John C. Slater innså nytten av determinantegenskapene i forbindelse med nettopp mangeelektrontilstander og foreslo å uttrykke disse som en determinant, der element (i, j) er lik $\psi_i(\boldsymbol{r}_j, s_j)$, dvs enpartikkeltilstand nr i for elektron nr j – med stedskoordinat $\boldsymbol{r}_j$ og spinnkoordinat s_j. Vi forenkler notasjonen ved å skrive

$$\psi_i(\boldsymbol{r}_j, s_j) = \psi_i(j).$$

Da er *Slater–determinanten* som beskriver N-elektrontilstanden $\Psi(1, 2, \cdots, N)$:

$$\Psi(1, 2, \cdots, N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(1) & \psi_1(2) & \cdots & \psi_1(N) \\ \psi_2(1) & \psi_2(2) & \cdots & \psi_2(N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_N(1) & \psi_N(2) & \cdots & \psi_N(N) \end{vmatrix}.$$

La oss se at en slik determinant oppfyller de ulike kravene til en mangeelektrontilstand:

- Ψ er antisymmetrisk (vi bruker $N = 2$ som eksempel):

$$\begin{aligned} \Psi(1, 2) &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\psi_1(1)\psi_2(2) - \psi_1(2)\psi_2(1)\right] \\ \Psi(2, 1) &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\psi_1(2)\psi_2(1) - \psi_1(1)\psi_2(2)\right] = -\Psi(1, 2) \end{aligned}$$

- Pauli–prinsippet er innebygd: Hvis to enpartikkeltilstander ψ_i og ψ_j er identiske, innebærer det at rad i og rad j er like, og da er determinanten lik null, dvs $\Psi = 0$. Med andre ord: To elektroner kan ikke være i samme enpartikkeltilstand. Merk: Her har vi inkludert elektronets spinnvariabel i framstillingen, og dermed kan det maksimalt være ett elektron i hver enpartikkeltilstand ψ. Men det er altså ingenting i veien for at ψ_i og ψ_j har identisk *romlig del*, bare de to har ulik *spinndel*, den ene spinn opp og den andre spinn ned. I såfall vil ψ_i og ψ_j tilsvare en og samme *molekylorbital* (MO), som vi skal snakke mer om etter hvert.

- Ψ er riktig *normert* dersom den er bygget opp av ortogonale og normerte ("ortonormerte") enpartikkeltilstander ψ_i. Vi viser ikke dette i detalj her, men det ser jo fornuftig ut med faktoren $1/\sqrt{N!}$ siden Ψ inneholder i alt $N!$ ledd.

Noen flere kommentarer:

- Hvorfor er ikke Hartree–Fock–løsningen den eksakte løsningen av et slik mangefermionproblem? Fordi en enkelt Slater–determinant ikke er den mest generelle mangepartikkelfunksjon $\Psi(1, 2, \cdots, N)$. Man kunne for eksempel tenke seg å lage en lineær kombinasjon av mange Slater–determinanter. Dersom en slik tilstand gir lavere total energi for systemet, er det pr definisjon en bedre tilnærming til den eksakte grunntilstanden.

- Det finnes alternative metoder å angripe mangepartikkelproblemer med. En metode som brukes svært mye i praksis er såkalt *tetthetsfunksjonalteori* (DFT, Density Functional Theory). Utgangspunktet for DFT er at man uttrykker systemets totale energi som en funksjonal av partikkeltettheten n, dvs

  $$E = E[n]$$

  For mange konkrete problemer gir DFT en bedre beskrivelse av eksperimentelle data enn det Hartree–Fock–metoden gjør, og samtidig er DFT en numerisk raskere metode enn Hartree–Fock.

- I Spartan–øvingene i dette kurset benyttes Hartree–Fock–metoden.

LCAO: Linear Combination of Atomic Orbitals
Anta nå at vår ambisjon er å løse SL for et eller annet molekyl. Følgende ide virker da ikke åpenbart urimelig: Anta at enpartikkeltilstandene ψ_i i molekylet har visse likehetstrekk med (de velkjente) bølgefunksjonene i hydrogenatomet.
Når alt kommer til alt, så er jo

$$\text{et molekyl} = \text{atom} + \text{atom} + \text{atom} + \ldots$$

så hvorfor skulle vi ikke kunne skrive

$$\text{en molekyltilstand} = \text{atomær tilstand} + \text{atomær tilstand} + \text{atomær tilstand} + \ldots?$$

Med andre ord, vi prøver å skrive molekyltilstandene, eller *molekylorbitalene* (MO) som vi skal kalle dem, som lineærkombinasjoner av atomtilstander kjent fra H-atomet, eller i hvert fall funksjoner som "ligner fælt" på disse:

$$\psi_i = \sum_{\mu=1}^{M} c_{\mu i}\phi_\mu \quad , \quad i = 1, 2, \ldots$$

Her er

- ψ_i = molekylorbital nr i
- ϕ_μ = atomtilstand, eller *basisfunksjon* nr μ
- $c_{\mu i}$ = molekylorbitalkoeffisienter, som angir i hvor stor grad basisfunksjonen ϕ_μ bidrar til MO ψ_i

For hver atomtype (dvs H, He, Li, ...) velges (evt konstrueres, evt beregnes) et *basissett* $\{\phi_\mu\}$, dvs (ortogonale) basisfunksjoner $\phi_1, \phi_2, \ldots, \phi_M$.
Her kan vi, som en tommelfingerregel, gå ut fra at jo større M (dvs jo flere basisfunksjoner i basissettet), desto bedre nøyaktighet i våre beregninger. Men flere basisfunksjoner betyr selvsagt en tyngre numerisk jobb.
Anta at molekylet har $2N$ elektroner. *Grunntilstanden* er da gitt ved de MO-koeffisientene $\{c_{\mu i}\}$ ($\mu = 1, 2, \ldots, M$; $i = 1, 2, \ldots, N$) som gir N molekylorbitaler $\psi_1, \psi_2, \ldots, \psi_N$ slik at energien blir minst mulig.

Hvorfor N molekylorbitaler for $2N$ elektroner? Jo, Pauliprinsippet begrenser antall elektroner til 1 pr elektrontilstand. Hver elektrontilstand består av en romlig del (her: molekylorbitalen) og en spinndel. Et gitt elektron kan ha spinn opp eller spinn ned, altså to muligheter. Dermed er det plass til 2 elektroner i en gitt MO, et med spinn opp og et med spinn ned. Følgelig vil $2N$ elektroner okkupere N molekylorbitaler.
I molekylmodelleringsprogrammer som Spartan er det vanlig å bruke såkalte *gaussfunksjoner* som basisfunksjoner:

$$\phi(\boldsymbol{r}) = \phi(x, y, z) = Cx^a y^b z^c e^{-\alpha r^2}$$

Her er C en normeringskonstant. Fra H-atomet kjenner vi de ulike bølgefunksjonene, klassifisert etter verdien av kvantetallet l for (bane-)dreieimpulsen: $s-$, $p-$ og $d-$orbitaler tilsvarer $l = 0, 1, 2$ osv. De heltallige eksponentene a, b, c gir tilsvarende:

- s-orbitaler: $a = b = c = 0$
- p-orbitaler: $a = 1$ eller $b = 1$ eller $c = 1$ (hhv p_x, p_y, p_z), de to andre lik null
- d-orbitaler: $a + b + c = 2$

osv. For en gitt verdi av l har vi $2l+1$ mulige tilstander, en tilstand for hver verdi av kvantetallet $m = -l, \ldots, l$ (Hemmer kap 5.4). Det gir 1 s-tilstand og 3 p-tilstander. For d-tilstander er $l = 2$, dvs degenerasjonsgrad lik 5. Med gaussfunksjonene

$$\phi(x, y, z) = Cx^a y^b z^c e^{-\alpha r^2}$$

har man tilsynelatende 6 muligheter ($a = 2$, $b = 2$, $c = 2$, $a = b = 1$, $a = c = 1$, $b = c = 1$). De 5 "riktige" d-orbitalene, dvs de 5 som vi kjenner fra f.eks. hydrogenatomet, får vi ved å bruke

$$\begin{aligned} \phi_{xy} &= xye^{-\alpha r^2} \\ \phi_{xz} &= xze^{-\alpha r^2} \\ \phi_{yz} &= yze^{-\alpha r^2} \end{aligned}$$

samt to lineærkombinasjoner av de tre øvrige:

$$\begin{aligned} \phi_{x^2-y^2} &= \sqrt{\frac{3}{4}}\left(\phi_{xx} - \phi_{yy}\right) \\ \phi_{3z^2-r^2} &= \frac{1}{2}\left(2\phi_{zz} - \phi_{xx} - \phi_{yy}\right) \end{aligned}$$

(Her tok vi det ikke så nøye med normeringen av de tre førstnevnte.) Den siste,

$$\phi_{r^2} = \sqrt{5}\left(\phi_{xx} + \phi_{yy} + \phi_{zz}\right),$$

er kulesymmetrisk, dvs den har symmetri som en s-orbital, og er derfor ikke en d-orbital. Altså: Programmet Spartan *bruker* alle 6 basisfunksjonene av d-type, som grunnlag for å danne de 5 riktige d-orbitalene. Den sistnevnte, ϕ_{r^2}, med s-symmetri brukes ikke.

Hvis du ser på H-atomets bølgefunksjoner, vil du se at disse inneholder eksponentialfunksjoner på formen (Hemmer kap 5.7)

$$e^{-\alpha r}$$

og ikke

$$e^{-\alpha r^2}$$

Hovedgrunnen til at den sistnevnte formen brukes, er at integraler av typen

$$\int \phi_\mu^* \phi_\mu \, d^3r$$

blir enklere å løse. En ulempe er imidlertid at de valgte funksjonene går for raskt mot null når r blir stor, og dessuten har de feil form når $r \to 0$. En må derfor bruke flere gaussfunksjoner enn funksjoner av typen $\exp(-\alpha r)$ (såkalte Slater-orbitaler) for å oppnå tilsvarende nøyaktighet i beregningene.

I Spartan-øvingene benyttes et såkalt 3-21G(*) basissett. Da inkluderes følgende basisfunksjoner for ulike atomer:

- H: 2 s-orbitaler: $1s$, $2s$
- C: 3 s- og 2×3 p-orbitaler: $1s$, $2s$, $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$, $3s$, $3p_x$, $3p_y$, $3p_z$
- Cl: 4 s-, 3×3 p- og 6 d-orbitaler: $1s$, $2s$, $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$, $3s$, $3p_x$, $3p_y$, $3p_z$, $3d_{xx}$, $3d_{yy}$, $3d_{zz}$, $3d_{xy}$, $3d_{xz}$, $3d_{yz}$, $4s$, $4p_x$, $4p_y$, $4p_z$

For N og O brukes like mange funksjoner som for C, dvs 3 s- og 2×3 p-orbitaler, i alt 9.

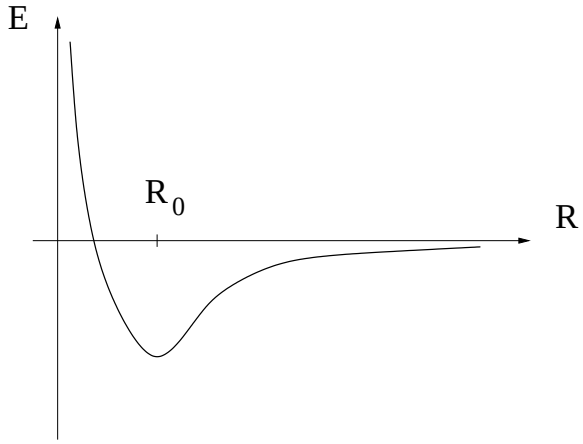
Eksempel: I molekylet C_4H_7Cl skrives de ulike molekylorbitalene som lineærkombinasjoner av $4 \cdot 9 + 7 \cdot 2 + 19 = 69$ basisfunksjoner. Antall elektroner i molekylet er $4 \cdot 6 + 7 \cdot 1 + 17 = 48$. Det betyr at MO $\Psi_1, \Psi_2, \ldots, \Psi_{24}$ er okkupert av elektroner (husk: 2 elektroner i hver MO), mens MO $\Psi_{25}, \ldots, \Psi_{69}$ er ubesatt (ledige, tomme).

Som nevnt tidligere, beregnes molekylorbitalene $\{\Psi_i\}$ (evt MO-koeffisientene $\{c_{\mu i}\}$) iterativt, for eksempel med Hartree-Fock-metoden.

Geometrioptimering, energiminimering

Anta nå at vi har utført en Hartree-Fock-beregning og funnet molekylorbitaler $\{\Psi_i\}$ med tilhørende energiegenverdier $\{E_i\}$ for et antall atomer A i *gitte* posisjoner $\{R_j\}$ ($j = 1, 2, \ldots, A$). Neste naturlige spørsmål kan da være: Hvilke posisjoner $\{R_{j0}\}$ vil atomene innta i det gitte molekylet (i likevekt)? Atomenes likevektsposisjoner, og dermed molekylets *geometri*, fastlegges ved at systemets energi E skal være så lav som mulig. Energien E avhenger parametrisk av atomposisjonene $\{R_j\}$.

Eksempel: To-atomig molekyl. Da er molekylets geometri bestemt ved *en* koordinat, nemlig R = avstanden mellom de to atomene. Energien vil, som funksjon av avstanden R, typisk se omtrent slik ut:



Med andre ord, en sterk frastøtning hvis avstanden mellom atomene blir veldig liten, og en svak tiltrekning når avstanden blir stor. Minimal energi tilsvarer at $R = R_0 =$ likevektsavstanden mellom de to atomene, dvs *bindingslengden*. Vi ser av figuren at likevektsgeometrien er karakterisert ved at

$$\begin{aligned} E'(R_0) &= \left(\frac{dE}{dR}\right)_{R=R_0} = 0 \\ E''(R_0) &= \left(\frac{d^2E}{dR^2}\right)_{R=R_0} > 0 \end{aligned}$$

Bindingslengden R_0 kan bestemmes iterativt. Anta at $E(R)$ kan tilnærmes med et 2. ordens Taylorpolynom i nærheten av $R = R_0$:

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

Derivasjon en og to ganger gir da henholdsvis

$$E'(R) \simeq E'(R_0) + (R - R_0)E''(R_0) = (R - R_0)E''(R_0)$$

og

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

Løsning med hensyn på R_0 gir

$$R_0 \simeq R - \frac{E'(R)}{E''(R_0} \simeq R - \frac{E'(R)}{E''(R)}$$

Følgende iterasjonsskjema skulle da fungere fint, under forutsetning av at vi starter med en lengde R som ikke ligger altfor langt unna R_0:

- gjett på en startlengde $R^{(1)}$
- beregn tilhørende energi $E(R^{(1)})$ og dens deriverte, $E'(R^{(1)})$, og andrederiverte, $E''(R^{(1)})$
- beregn ny lengde

$$R^{(2)} = R^{(1)} - \frac{E'(R^{(1)})}{E''(R^{(1)})}$$

- beregn tilhørende energi $E(R^{(2)})$ og dens deriverte, $E'(R^{(2)})$, og andrederiverte, $E''(R^{(2)})$
- beregn ny lengde

$$R^{(3)} = R^{(2)} - \frac{E'(R^{(2)})}{E''(R^{(2)})}$$

osv osv, inntil konvergens er oppnådd. Sammenhengen mellom gammel og ny lengde i iterasjonstrinn nr n blir

$$R^{(n+1)} = R^{(n)} - \frac{E'(R^{(n)})}{E''(R^{(n)})},$$

og et *konvergenskriterium* må spesifiseres, f.eks.

$$|R^{(n+1)} - R^{(n)}| < \delta,$$

der δ er en passende valgt (liten) lengde, f.eks. 0.001 Å.

I et molekyl med A atomer vil geometrien være bestemt ved $3A$ koordinater, f.eks. x_j, y_j og z_j for atom nr j ($j = 1, 2, \ldots, A$). En generalisering av metoden skissert ovenfor blir da som følger:
Molekylets geometri er gitt ved vektoren

$$\boldsymbol{R} = (x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2, \ldots, x_A, y_A, z_A)$$

Sammenhengen mellom gammel og ny geometri i iterasjonstrinn nr n blir

$$\boldsymbol{R}^{(n+1)} = \boldsymbol{R}^{(n)} - (\nabla E)^{(n)} \cdot \left(\boldsymbol{H}^{(n)}\right)^{-1}$$

med

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

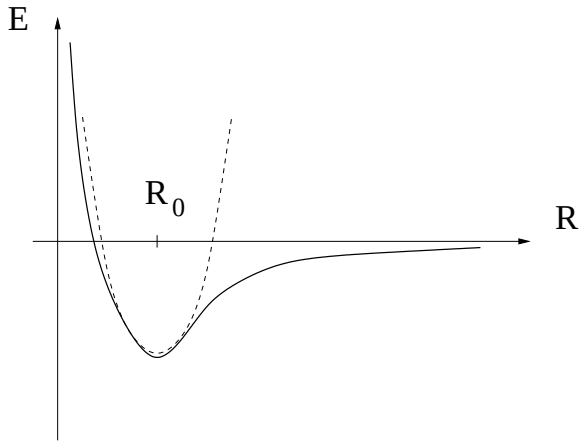
og *hessian-matrisen*

$$\boldsymbol{H} = \begin{bmatrix} \frac{\partial^2 E}{\partial x_1^2} & \frac{\partial^2 E}{\partial x_1 \partial y_1} & \cdots & \frac{\partial^2 E}{\partial x_1 \partial z_A} \\ \vdots & & & \vdots \\ \frac{\partial^2 E}{\partial z_A \partial x_1} & \cdots & \cdots & \frac{\partial^2 E}{\partial z_A^2} \end{bmatrix}$$

dvs matrisen med matriseelementer lik de andrederiverte av energien mhp alle mulige kombinasjoner av to koordinater.

Vibrasjonsfrekvenser

Som nevnt tidligere, vil atomene i et molekyl svinge fram og tilbake omkring sine likevektsposisjoner. Igjen er det illustrativt å ta utgangspunkt i det enklest tenkelige eksemplet, et toatomig molekyl:



Vi ser at molekylets to atomer beveger seg i et potensial $E(R)$ som i nærheten av likevekt med god tilnærmelse kan oppfattes som *harmonisk* (dvs *kvadratisk*) (den stiplede kurven i figuren):

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

(m = oscillatorens masse = redusert masse = $m_1 m_2/(m_1 + m_2)$ for toatomig molekyl dersom vi har atomer med masse m_1 og m_2) Da vet vi at systemet vil utføre oscillasjoner omkring likevektsavstanden R_0, med frekvens $f = \omega/2\pi$. Vibrasjonsfrekvensen er bestemt av (kvadratroten av) *krumningen* til potensialet:

$$f = \frac{\omega}{2\pi} = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{E''(R_0)}{m}}$$

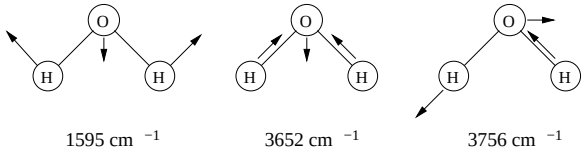
Vi generaliserer (uten mange detaljer!) til et A-atomig molekyl: Hessian-matrisen $\boldsymbol{H}$ inneholder da all informasjon om mulige vibrasjonsbevegelser (såkalte *normale moder*) og tilhørende vibrasjonsfrekvenser i molekylet. Mer presist: *Diagonalisering* av den *masse-veide* hessian-matrisen, $\boldsymbol{F} = \boldsymbol{M}^{-1/2}\boldsymbol{H}\boldsymbol{M}^{-1/2}$, dvs løsning av egenverdiproblemet

$$\boldsymbol{F}\boldsymbol{A} = \lambda \boldsymbol{A},$$

gir egenverdier $\lambda_\alpha = \omega_\alpha^2$ ($\alpha = 1, 2, \ldots, 3A$). Her er $\boldsymbol{M}$ en diagonal ($3A \times 3A$) matrise med elementer $M_{11} = M_{22} = M_{33} = m_1$, med m_1 lik massen til atom nr 1, $M_{44} = M_{55} = M_{66} = m_2$, med m_2 lik massen til atom nr 2, osv. De tilhørende egenvektorene $\boldsymbol{A}_\alpha$ har elementer $A_{\alpha i}$ ($i = 1, 2, \ldots, 3A$) som angir (den relative) amplituden til utsvinget av de ulike atomene (i $x-$, $y-$ og $z-$retning) i de ulike normale modene α.
For et ikke-lineært molekyl (dvs: atomene ligger ikke alle langs en rett linje) vil 6 av egenverdiene ω_α^2 være lik null. Disse tilsvarer ren translasjon (3 stykker) og ren rotasjon (3 stykker) av hele molekylet. Det er med andre ord $3A - 6$ vibrasjonsmoder for et molekyl med A atomer.

For et lineært molekyl (dvs alle to-atomige molekyler, men også f.eks. CO_2 og C_2H_2) vil bare 5 av egenverdiene ω_α^2 være lik null: Det er fortsatt 3 frihetsgrader assosiert med ren translasjon av molekylet, men bare 2 frihetsgrader assosiert med rotasjon. (Grunntilstanden til et lineært molekyl er sylindersymmetrisk omkring molekylets akse. Da gir det, i kvantemekanikken, like lite mening å snakke om rotasjon omkring denne aksen som å snakke om rotasjon av et kulesymmetrisk atom.)

Eksempel: Vannmolekylet, H_2O, har 3 atomer. Det er ikke lineært, vinkelen H-O-H er ca 105 grader. Antall frihetsgrader totalt er 9. Antall vibrasjonsmoder er 9 - 6 = 3. Figuren nedenfor angir bølgetallet k (dvs: bølgetallet til en elektromagnetisk bølge med frekvens $f = c/\lambda = ck/2\pi$) og, med piler, den tilhørende bevegelsen for molekylets tre atomer i hver normale mode:



Legg merke til at vibrasjonsbevegelsen hele tiden er slik at molekylets massesenter ligger i ro.

En liten advarsel før vi avslutter dette temaet: Begrepet *frihetsgrader* brukes ikke på samme måte i absolutt alle sammenhenger i fysikken og kjemien. Vi har her brukt det synonymt med antall romlige dimensjoner som hver byggekloss, dvs hvert atom, i systemet har til rådighet for sin bevegelse. Dermed har et molekyl med A atomer i 3 romlige dimensjoner ganske enkelt $3A$ frihetsgrader. I Termisk fysikk, i forbindelse med varmekapasitet til for eksempel ideelle gasser, brukes en litt annen definisjon. Her betyr "antall frihetsgrader" antall kvadratiske ledd i systemets energifunksjon, der både kinetisk og potensiell energi telles med (selvsagt). Da vil f.eks. et to-atomig molekyl ha *sju*, og ikke seks, frihetsgrader: Tre for translasjon av molekylet (kinetisk energi $mv_x^2/2+mv_y^2/2+mv_z^2/2$), to for rotasjon omkring de to aksene som står normalt på molekylets akse, og *to* for vibrasjonsbevegelsen langs molekylets akse, en for kinetisk energi og en for potensiell energi. I den generelle formuleringen av Mekanikken har hver partikkel i systemet to frihetsgrader for hver romlige dimensjon, en knyttet til partikkelens posisjon og en knyttet til partikkelens impuls. Dermed i alt tolv frihetsgrader for et to-atomig molekyl.

Kjemiske reaksjoner og likevekter

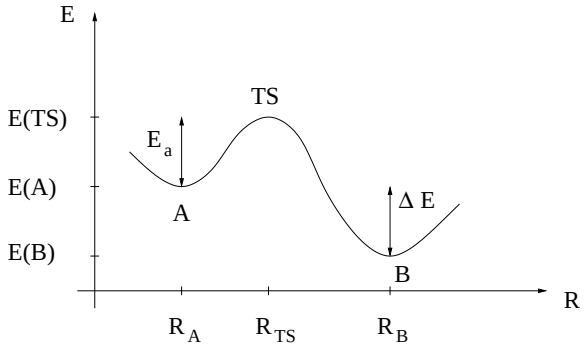
I forbindelse med kjemiske reaksjoner vil vi typisk være interessert i to forhold:

- Kinetikken: *Hvor raskt* går en kjemisk reaksjon?
- Termodynamikken: *I hvilken grad* går reaksjonen, fra reaktant(er) til produkt(er)? (Dvs, bare vi venter lenge nok...)

La oss se på en kjemisk reaksjon

$$A \rightleftharpoons B$$

Her kan A representere en eller flere reaktanter, og B kan tilsvarende representere en eller flere produkter. Systemets energi E vil typisk se ut som i figuren nedenfor, langs en eller annen *reaksjonskoordinat* R:



Her kan R eksempelvis være avstanden mellom to atomer, slik at en binding brytes når R økes fra R_A til R_B. Reaksjonen går via et (lokalt) energimaksimum, den såkalte *overgangstilstanden* ("Transition State") angitt med TS.
Reaksjonens hastighet (kinetikken) bestemmes av *aktiveringsenergien* (energibarrieren)

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

ved at *hastighetskonstanten* k vil avhenge eksponensielt av forholdet mellom E_a og den tilgjengelige termiske energi k_BT:

$$k \sim e^{-E_a/k_BT}$$

Venter vi lenge nok, vil det innstille seg en *termodynamisk likevekt* mellom reaktant(er) A og produkt(er) B. Likevekten bestemmes av energidifferansen

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

ved at forholdet mellom konsentrasjonene $[A]$ og $[B]$ vil avhenge eksponensielt av forholdet mellom ΔE og k_BT:

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

Kommentar: I det ovenstående refererer vi til "energien" nokså lettsindig. Vi sier f.eks. ingenting om hva slags eksperimentelle betingelser som ligger til grunn, om det er trykket eller volumet som holdes konstant osv. Slike detaljer vil jo avgjøre om det er entalpien, Helmholtz' fri energi eller Gibbs' fri energi som er den relevante energi-funksjonen i det enkelte tilfelle, jfr emner som Kjemi, Termisk fysikk og Statistisk fysikk. La oss her unngå alle slike detaljer og anta at $E(R)$ gjenspeiler de relevante energiforholdene, både i forhold til kinetikken og termodynamikken.

Kvantemekanisk modellering av kjemiske reaksjoner
Flere strategier er mulige hvis vi ønsker å modellere en kjemisk reaksjon med kvantemekaniske metoder. Her beskrives kun *en* metode. Den går ut på å identifisere en fornuftig reaksjonskoordinat R, og deretter endre denne skrittvis, med utgangspunkt i reaktantgeometrien A. La oss illustrere metoden med et konkret eksempel (se øving 2).

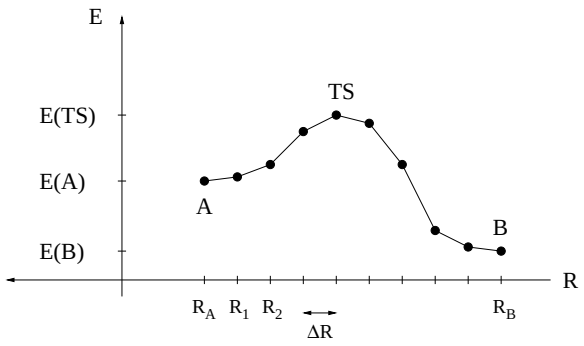
Kjemisk reaksjon som ønskes modellert:

$$ClCH_3 + Br^- \rightarrow BrCH_3 + Cl^-$$

Her vil anionet Br^- "angripe" C-atomet på "baksiden" av C-Cl-bindingen slik at bindingen mellom C og Cl brytes mens en ny binding mellom Br og C dannes.
Reaktanten A vil være et "kompleks" med Br^- "koordinert" til CH_3Cl-molekylet, med en bestemt likevektsavstand R_A mellom Br^- og C. Produktet B vil være et tilsvarende kompleks, men nå med Cl^- koordinert til CH_3Br-molekylet, og med en (kortere) avstand R_B mellom Br og C.
Vi velger Br-C-avstanden som reaksjonskoordinat og endrer denne skrittvis, fra startverdien R_A til sluttverdien R_B. La skrittlengden være ΔR.
Aller først foretas en geometrioptimering, uten føringer, av det koordinerte komplekset A. Det gir oss likevektsavstanden R_A og den tilhørende energien E_A.
Br-C-avstanden settes deretter lik $R_1 = R_A - \Delta R$ og *holdes fast*, mens resten av systemets geometri optimeres. Dette gir oss punktet (R_1, E_1) på energikurven $E(R)$.
Og slik fortsetter vi. I skritt nr n har vi $R_n = R_A - n \cdot \Delta R$, og når øvrige koordinater er optimert, får vi punktet (R_n, E_n) på energikurven. I skritt nr N, med

$$N = \frac{R_A - R_B}{\Delta R},$$

har vi $R_N = R_A - N \cdot \Delta R = R_B$, dvs vi har modellert oss gjennom reaksjonen fram til produktet B, som her er molekylet $BrCH_3$, med Cl^- koordinert til C-atomet.
Et plott av E som funksjon av R_j blir seende omtrent slik ut (avtagende R mot høyre i figuren):



Aktiveringsenergien er dermed beregnet å være

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

mens

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

Vi starter og ender her i energiminima A og B, karakterisert ved en *positiv krumning* på energikurven $E(R)$. Mer generelt vil et energiminimum være karakterisert ved at hessianmatrisen $\boldsymbol{H}$ har *bare positive egenverdier*.

Reaksjonen går via et lokalt energimaksimum TS, karakterisert ved en *negativ krumning* på energikurven $E(R)$. Mer generelt vil en slik overgangstilstand være karakterisert ved at hessianmatrisen $\boldsymbol{H}$ har *en negativ egenverdi* (mens de resterende er positive).