

Kvantekjemi—fremtidens virtuelle laboratorium

- Gruppen for teoretisk kjemi:
 - Knut Fægri, Trygve Helgaker
 - Peter Macak
 - Vebjørn Bakken, Alf Hennung, Torgeir Ruden
 - Kjetil Jacobsen, Ola Lutnæs, Seema Singh
- Arbeidsfelt:
 - utviklingen av kvantekjemiske beregningsmetoder
 - anvendelse av kvantekjemiske beregningsmetoder
- Kvantekjemien er spennende fordi:
 - den befinner seg i krysningspunktet mellom kjemi, fysikk, matematikk og databehandling;
 - den er en generell metode til studier av alle aspekter av molekyler og faste stoffer;
 - den er en metode i kraftig vekst!

Eksperimentell kontra teoretisk kjemi

- Kjemi er en eksperimentell vitenskap!
- En teoretisk beregning (dvs. teoretisk kjemi) gir bare tall, ingen forståelse!

“Every attempt to employ mathematical methods in the study of chemical questions must be considered **profoundly irrational**. If mathematical analysis should ever hold a prominent place in chemistry—an aberration which is happily impossible—it would occasion a rapid and widespread degradation of that science.”

August Comte, 1748–1857

- Kvantekjemi er tuftet på en dyp forståelse av kjemiske systemer!

“The more progress sciences make, the more they tend to enter the domain of mathematics, which is a kind of center to which they all converge. We may even judge the **degree of perfection** to which a science has arrived by the facility with which it may be submitted to calculation.”

Adolphe Quetelet, 1796–1874

Litt historikk

- partikler: atomteori (Dalton, 1808)
molekyler (Avogadro, 1811)
elektronet (Thomson, 1897)
fotoner (Einstein, 1905)
atomkjerner (Rutherford, 1911)
- kvantemekanikk: kvantisering (Planck, 1900)
Bohrs atommodell (1913)
partikkelbølger (de Broglie, 1924)
eksklusjonsprinsippet (Pauli, 1925)
bølgemekanikk: Schrödinger-ligningen (1926)
Heisenbergs usikkerhetsrelasjon (1927)
elektronspinn (Pauli, 1927)
relativistisk kvantemekanikk: Dirac-ligningen (1928)
- kvantekjemi: Lewis' valensbindingsteori (1916)
kjerneseparasjon (Born–Oppenheimer, 1927)
hydrogenmolekylet (Heitler–London, 1927)
molekylorbitaler (Hund–Mulliken, 1927)
heliumatomet (Hylleraas, 1929)
Slater-determinanter (Slater, 1929)

Molekyler og kvantemekanikk

- Et molekyl er en samling N partikler med ulik masse og ladning holdt sammen av elektrostatiske krefter.
- Partiklenes oppførsel (deres tilstand) er beskrevet av **bølgefunksjonen**—en en matematisk funksjon av $4N$ romkoordinater og tiden:

$$\Psi = \Psi(x_1, y_1, z_1, s_1, x_2, y_2, z_2, s_2, \dots, x_N, y_N, z_N, s_N, t)$$

- Bølgefunksjonen er en løsning av en differensialligning: **Schrödinger-ligningen**. I det stasjonære tilfellet kan denne ligningen skrives på formen

$$\hat{H}\Psi = E\Psi$$

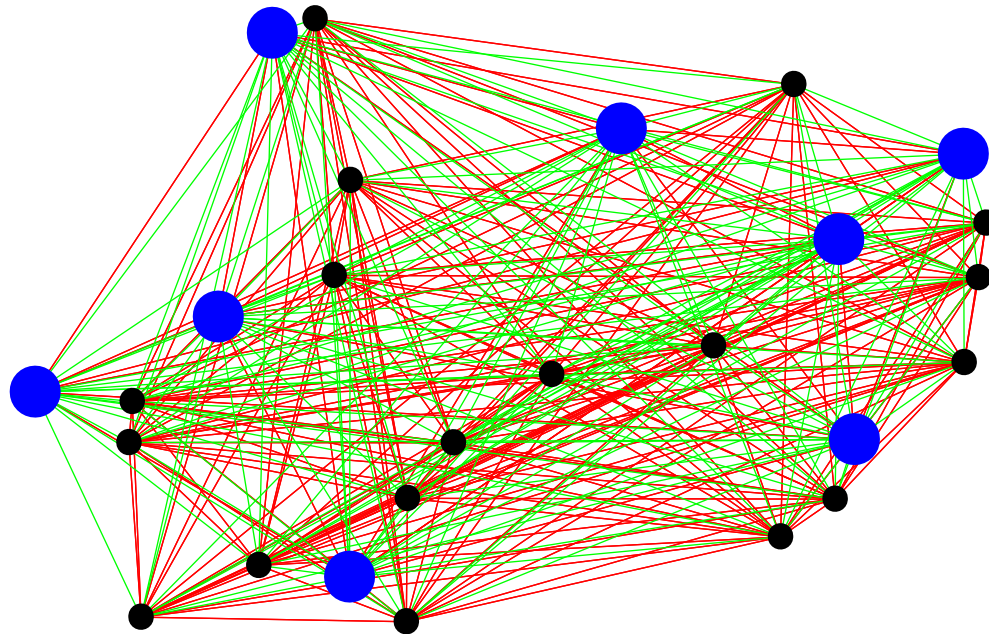
der den spinn- og feltfrie **Hamilton-operatoren** er gitt ved

$$\hat{H} = - \sum_i \frac{\hbar^2}{2m_i} \left(\frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2} \right) + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i>j} \frac{Z_i Z_j}{r_{ij}}$$

- **Kvantisering**: grensebetingelser (Ψ er kontinuerlig og går mot null uendelig langt borte) gir generelt kun løsninger for visse energier.
- Bølgefunksjonen inneholder **all informasjon om systemet!**

Mangepartikkelproblemet

- Rundt 1930 var det matematiske grunnlaget for kjemien således forstått.
- Dirac uttrykte det på denne måten (1929): “The underlying physical laws necessary for the mathematical theory of a large part of physics and **the whole of chemistry** are thus completely known, and the difficulty is only that the exact application of these laws leads to equations much too complicated to be soluble.”
- Komplikasjonen ligger i det store antall partikler i et molekyl:



Kjemikerne var også med på notene...

“There can be no question that in the Schrödinger equation we very nearly have the mathematical foundation for the solution of the whole problem of atomic and molecular structure, but there are **two reasons why we cannot immediately deduce from this equation all the desired facts**, and these two reasons are of very different character. In the first place, the equation is incomplete in that it ignores the phenomenon of **spin**, which is of such vital importance both to the chemist and to the spectroscopist. In the second place, even with a complete mathematical foundation, the **intricacy of the problem** usually prevents a satisfactory solution. When we remember the difficulty in Newtonian mechanics of solving the three body problem, and in relativistic mechanics even the two-body problem, we see that the problem of the many bodies contained in the atom and the molecule **cannot be completely solved without a great deal of further development in the mathematical technique**. It is for this reason that the chemist and the spectroscopist must long be content with results that are **qualitative, or only half quantitative**.”

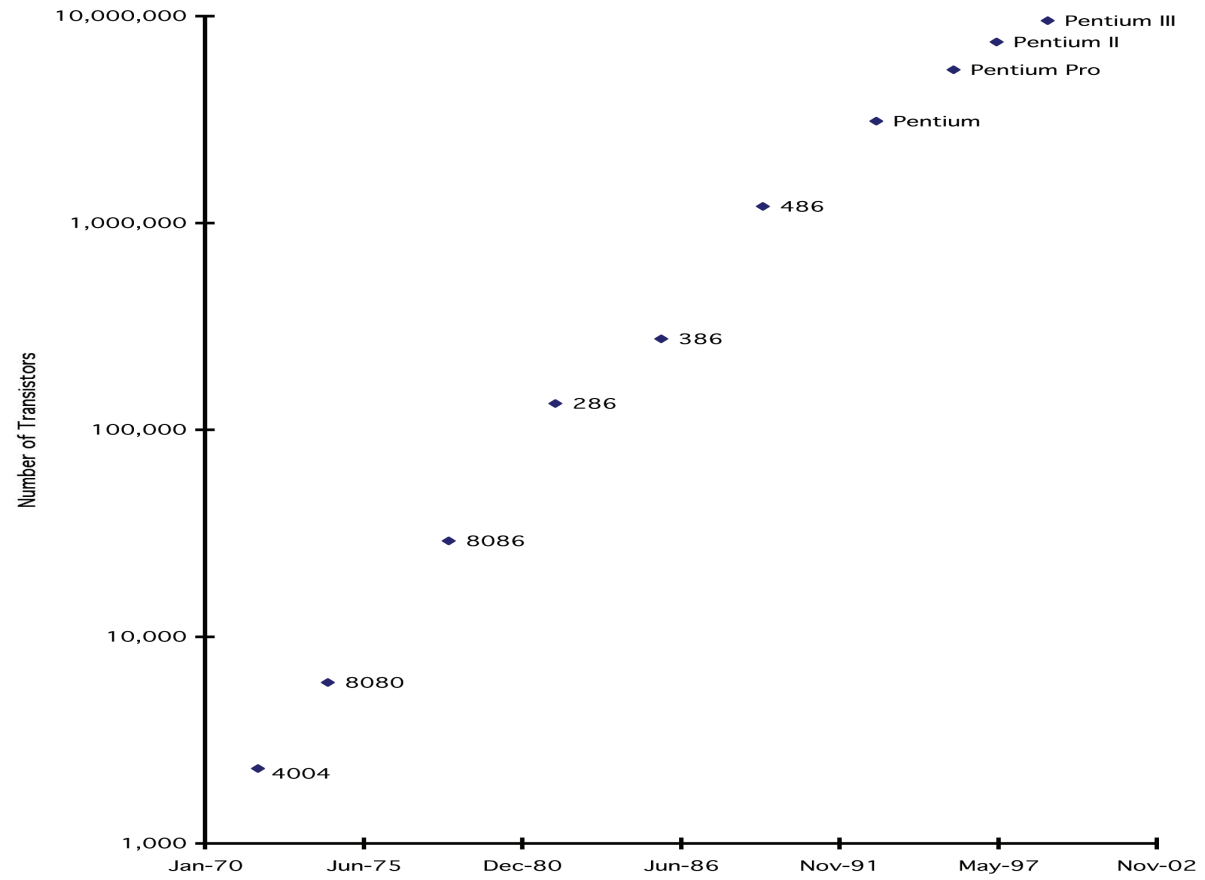
G. N. Lewis, “The Chemical Bond”, *Journal of Chemical Physics*, **1** (1933) 17.

Regnemaskinen—kvantekjemiens verktøy

- Hjelpen kom fra uventet hold, med utviklingen av den elektroniske regnemaskinen etter annen verdenskrig:
[ENIAC](#) (Electronic Numerical Integrator and Computer) (1946)
- De siste 50 årene har datamaskinen gjennomgått en eventyrlig utvikling, uttrykt i [Gordon Moore's lov](#) (1964):
Datamaskinens kapasitet dobles hver attende måned uten kostnadsøkning.
- En regnemaskin er i dag 10000 ganger raskere enn for 25 år siden!
- Dette er en utvikling som ingen kunne forutse på 30-tallet, og som har ført til at kvantekjemiske beregninger i dag er blitt rutine.
- Mer generelt er [Computational Science](#) blitt et viktig fagfelt.
- I 1995 utgjorde beregninger ca. 15% av all kjemisk forskning. Denne andelen vokser med ca. 1% i året (H. Schaefer).
- Denne utviklingen skyldes at flere og flere ikke-teoretikere gjør teoretiske beregninger.
- Veksten vil sannsynligvis stagnere rundt 2035, når halvparten av all kjemi vil være eksperimentell og halvparten beregninger.

Moore's lov

Figure 1: Moore's Law



Eksakte og approksimative beregninger

- Selv om datamaskinene er blitt meget raske, kan vi i praksis **ikke løse Schrödinger-ligningen eksakt**.
 - Vi må isteden gjøre forenklinger—dvs. lage gode **beregningsmodeller** som tar hensyn til de viktigste effektene.
 - Dette må fortrinnsvis gjøres på en **ordnet måte**, slik at beregningene kan forbedres systematisk mot den eksakte løsningen.
- Slik etableres et **hierarki av approksimasjoner**—dvs. et system av stadig mer nøyaktige og kostbare beregningsmodeller.
 - Selv om vi således **i prinsippet** kan løse Schrödinger-ligningen eksakt, løser vi den **i praksis** approksimativt, men på en kontrollert måte.
 - Da studentene er vant til eksakte (dvs. riktige eller gale) løsninger fra skolen og studiene, finner de ofte denne bruken av modeller og tilnærmede løsninger vanskelig i begynnelsen.

To sentrale approksimasjoner

- **Born–Oppenheimer-approksimasjonen:**
 - separasjon av kjernenes og elektronenes bevegelser
 - gir opphav til begreper som **struktur**, **reaksjonsbarriere**, ...
 - vanligvis en meget god approksimasjon
- **Hartree–Fock-approksimasjonen:**
 - for hvert elektron tar vi kun hensyn til den **midlere effekten** av alle andre elektroner
 - et elektron påvirkes således ikke av hvor de andre elektronene faktisk er, men hvor de pleier å være
 - gir opphav til begrepet **molekylorbitaler**
 - typisk feil på 0.5% i totalenergien, 1% i struktur og 5% i andre egenskaper som kraftkonstanter, skjermingskonstanter og dipolmomenter.
 - kan anvendes på store systemer (mange hundre atomer)

Elektronkorrelasjon og virtuelle eksitasjoner

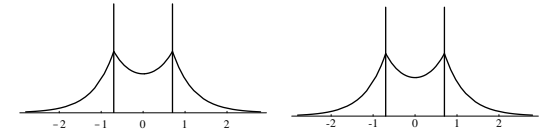
- For å korrigere HF-modellen må vi ta hensyn til de øyeblikkelige vekselvirkningene mellom elektronene—**elektronkorrelasjon**:
 - I rommet kan vi forestille oss at elektronene stadig kolliderer med hverandre og spres.
 - I orbitalbildet manifesterer disse kollisjonene seg som **eksitasjoner** fra okkuperte til virtuelle (ikke-okkuperte) spinnorbitaler.
- **Dobbel-eksitasjoner**:
 - Den viktigste prosessen er kollisjoner mellom to elektroner.
 - I orbitalbildet skjer dette ved at elektronene eksiteres fra to okkuperte til to virtuelle spinnorbitaler. Dette kalles en **par-eksitasjon** eller **dobbel-eksitasjon**.
 - Med hver slik eksitasjon assosierer vi en **amplitude**, som uttrykker sannsynligheten for prosessen.
 - Vi sier at beskrivelsen er **korrelert**.
- **CCSD-modellen**:
 - Ved å la alle mulige enkel- og dobbel-eksitasjoner foregå i alle mulige kombinasjoner får vi **coupled-cluster singles-and-doubles (CCSD)** modellen.
 - I CCSD-modellen er HF-feilen redusert typisk med en faktor tre eller fire.
 - For høyere nøyaktighet må trippel-eksitasjoner (CCSDT) tas med.

Eksempel: Elektronkorrelasjon i H₂

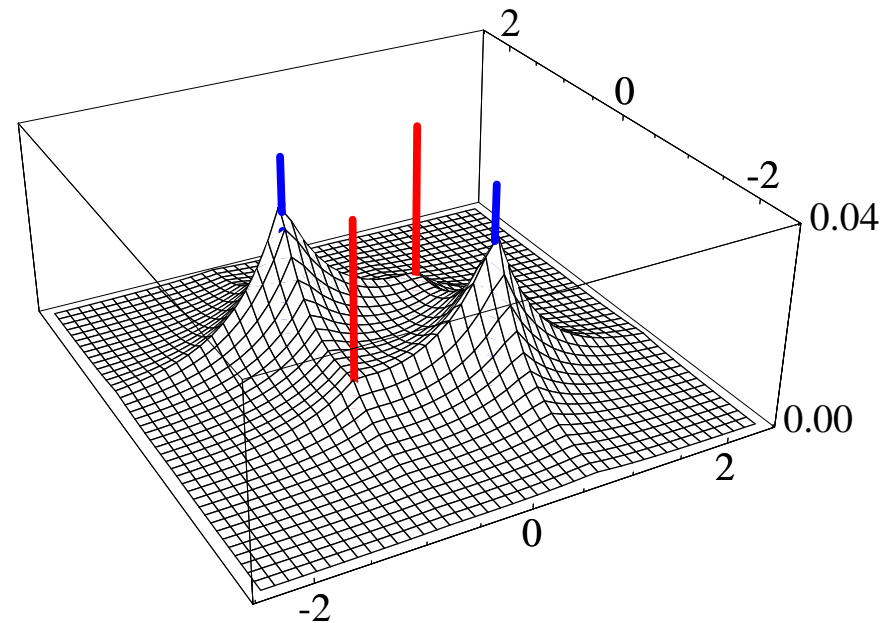
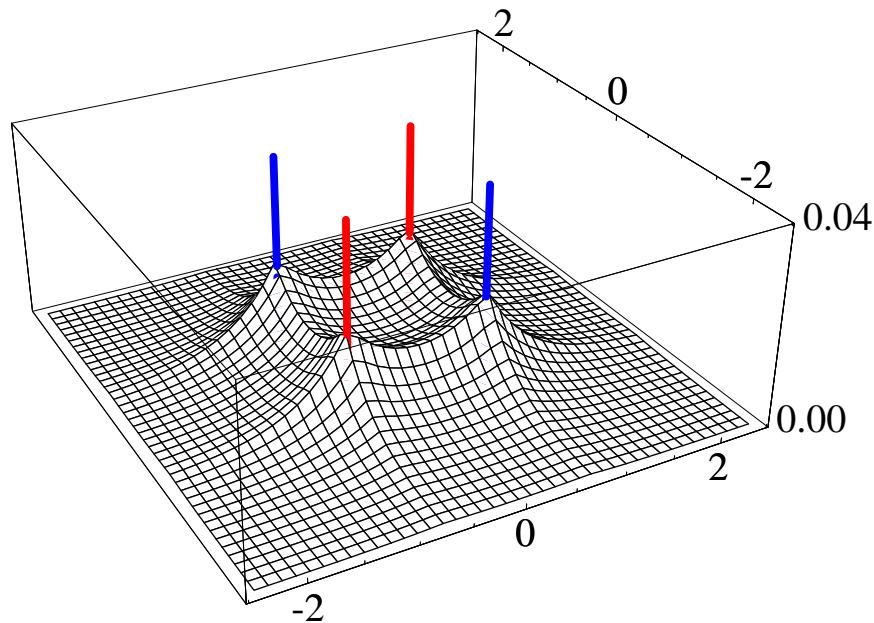
- Betrakt effekten av en dobbel-eksitasjon i H₂:

$$|1\sigma_g^2\rangle \rightarrow (1 + \hat{X}_{gg}^{uu})|1\sigma_g^2\rangle = |1\sigma_g^2\rangle - 0.11|1\sigma_u^2\rangle$$

- En-elektrontettheten $\rho(z)$ er knapt påvirket:



- To-elektrontettheten $\rho(z_1, z_2)$ endres dramatisk:



coupled-cluster-hierarkiet anvendt på H₂O

H ₂ O	HF	CCSD	CCSD(T)	eksperiment
AE (kJ/mol)	652	960	976	975
R _{OH} (pm)	94.0	95.4	95.7	95.8
Θ _{HOH} (°)	106.3	104.5	104.2	104.4
μ _e (D)	1.96	1.87	1.85	1.85
ω ₁ (cm ⁻¹)	4231	3998	3958	3942
ω ₂ (cm ⁻¹)	4131	3893	3851	3832
ω ₃ (cm ⁻¹)	1748	1670	1658	1649
σ _O (ppm)	337	337	338	344(17)
σ _H (ppm)	31.1	30.9	30.9	30.1

Basis-sett av gaussfunksjoner

- I våre beregninger ekspanderer vi molekylorbitalene i gaussfunksjoner (Gaussian-type functions eller GTOer) av formen

$$G_{ijk}(\mathbf{r}_A, \alpha) = x_A^i y_A^j z_A^k \exp(-\alpha r_A^2)$$

- minimal eller single-zeta (SZ) basis-sett:
 - et sett av GTOer for hvert okkuperte atomskall ($2s1p$)
 - rudimentær beskrivelse av elektronstrukturen
- dobbel-zeta (DZ) basis-sett:
 - to sett av GTOer for hvert okkuperte atomskall ($3s2p1d$)
 - tilstrekkelig for en kvalitativ beskrivelse
- trippel-zeta (TZ), kvadrupel-zeta (QZ) og større basis-sett:
 - nødvendig for en kvantitativ beskrivelse

- Antall funksjoner pr. atom vokser hurtig:

	SZ	DZ	TZ	QZ	5Z	6Z
	5	14	30	55	91	140

Kvantekjemiens to hierarkier

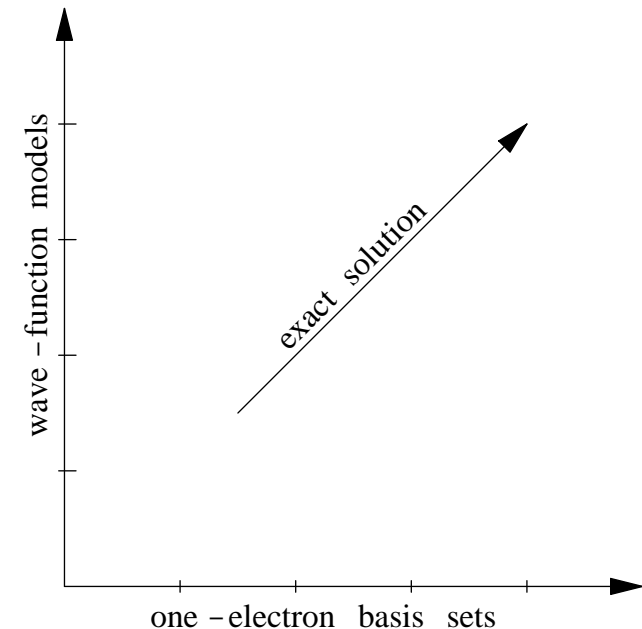
- Kvaliteten av en *ab-initio* beregning er bestemt av:
 1. bølgefunksjonsmodellen i N -elektronrommet—dvs. høyeste eksitasjonsprosess
 2. basissettet i en-elektronrommet—dvs. størrelsen av det virtuelle rommet
- I hvert av disse to rommene har vi et hierarki av nivåer:

1. N -elektronhierarkiet:
coupled-cluster-eksitasjonsnivåer:

HF, CCSD, CCSDT, CCSDTQ, ...

2. en-elektronhierarkiet:
korrelasjonskonsistente basis-sett

SZ, DZ, TZ, QZ, ...



- Kvaliteten av beregningene øker systematisk når vi beveger oss oppover i hierarkiene.

Eksitasjonsnivåkonvergens

- Eksempel: atomiseringsenergien av CO (eksperiment 1071.8 kJ/mol)

	E_C	+	E_O	−	E_{CO}	=	D_{CO}	err.
HF	−98964.9	−	196437.1	+	296132.2	=	730.1	−341.7
CCSD	−388.4	−	639.6	+	1350.2	=	322.1	−19.6
CCSD(T)*	−7.7	−	11.9	+	54.2	=	34.6	15.0
vib. korr.	0.0	+	0.0	−	12.9	=	−12.9	2.1
rel. korr.	−40.1	−	139.0	+	177.1	=	−2.0	−0.1
total	−99401.1	−	197227.6	+	297700.8	=	1071.9	

- Atomiseringsenergien utgjør mindre enn 1% av totalenergien.

- Bindinger brytes—korrelasjon er viktig:

	HF	SD	(T)
% av E	99.5	0.5	0.01
% av AE	67	30	3

- CC-konvergensen er likevel hurtig:

Feilen reduseres med en størrelsesorden hver gang et nytt eksitasjonsnivå innføres.

- Nullpunktsvibrasjonsenergien er av samme størrelsesorden som trippel-energien, men motsatt rettet.

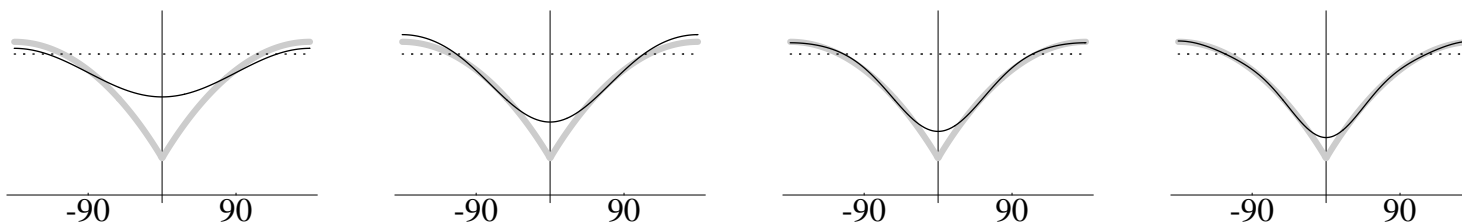
*CCSD(T) er en noe forenklet (billigere) utgave av CCSDT.

Basissetkonvergens

- Konvergensen av bidragene til atomiseringsenergien av CO (kJ/mol):

	N_{bas}	HF		SD		(T)		CCSD(T)	feil
cc-pCVDZ	36	710.2	+	277.4	+	24.5	=	1012.1	-74.8
cc-pCVTZ	86	727.1	+	297.3	+	32.6	=	1057.0	-29.9
cc-pCVQZ	168	730.3	+	311.0	+	33.8	=	1075.1	-11.8
cc-pCV5Z	290	730.1	+	316.4	+	34.2	=	1080.7	-6.2
cc-pcV6Z	460	730.1	+	318.8	+	34.4	=	1083.3	-3.6
limit	∞	730.1	+	322.1	+	34.6	=	1086.9	0.0

- Bidraget fra **dobbel-eksitasjonene** konvergerer meget langsomt.
- “Kjemisk nøyaktighet” nås først med 460 AOs (6Z)!
- HF- og trippelbidragene konvergerer derimot hurtig.
- Den sene konvergens skyldes en dårlig beskrivelse av hva som skjer når to elektroner er i nærheten av hverandre:



Basissett-ekstrapolasjon

- Selv om konvergensten er sen, så er den meget systematisk.
- Hvis basissettene er konstruert på en optimal måte, så er feilen i energien gitt ved

$$E_{\infty} - E_X = AX^{-3} + BX^{-4} + \dots$$

der **kardinaltallet** X er 2 for DZ, 3 for TZ, 4 for QZ, etc.

- Dette betyr blant annet at feilen er proporsjonal med $T^{-1/4}$, der T er CPU-tiden.
- Hvert nye siffer i svaret krever derfor 10000 ganger mer CPU tid!

$$1 \text{ minutt} \rightarrow 1 \text{ uke} \rightarrow 200 \text{ år}$$

- Imidlertid: fra to ulike energier E_X og E_Y kan vi estimere basissettgrensen:

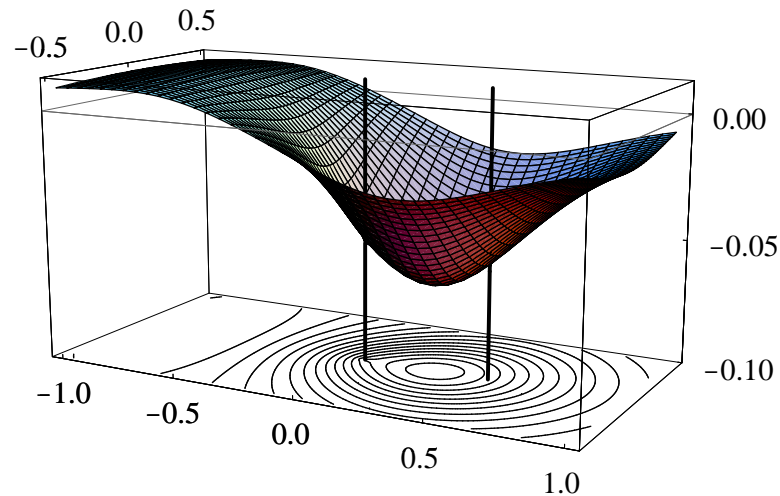
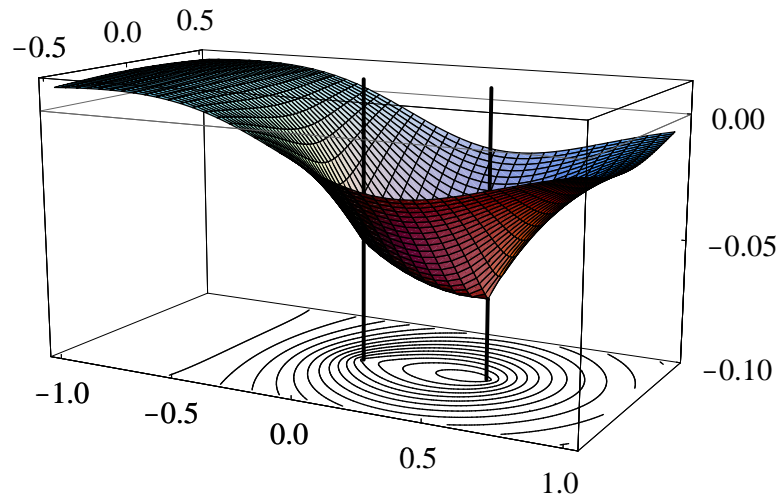
$$\left. \begin{array}{l} E_{\infty} \approx E_X + AX^{-3} \\ E_{\infty} \approx E_Y + AY^{-3} \end{array} \right\} \Rightarrow E_{\infty} \approx \frac{X^3 E_X - Y^3 E_Y}{X^3 - Y^3}$$

- Feilen i AE av CO reduseres kraftig ved ekstrapolasjon, og QZ gir kjemisk nøyaktighet:

kJ/mol	DZ	TZ	QZ	5Z	6Z
uten ekstrapolasjon	-73.5	-28.3	-11.4	-6.0	-3.5
med ekstrapolasjon		-18.5	-0.7	0.0	0.0

Coulomb-hullet

- Coulomb-hullet i grunntilstanden av heliumatomet, med kjernen i origo og med ett elektron fastholdt i rommet $0.5a_0$ fra kjernen.
- Til venstre har vi plottet den eksakte bølgefunksjonen minus HF-funksjonen; til høyre har vi laget et tilsvarende plott av CCSD/cc-pV5Z bølgefunksjonen.

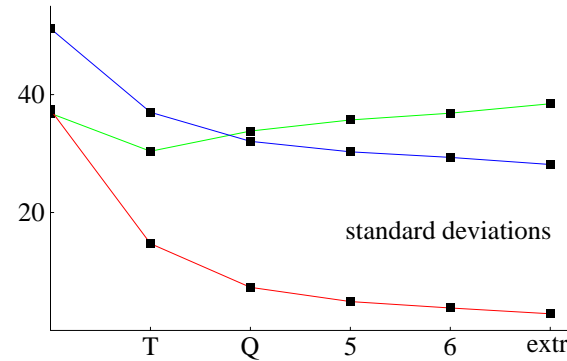
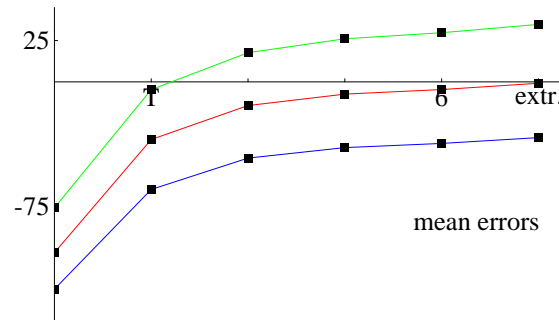


- Selv CCSD/cc-pV5Z-bølgefunksjonen gir en dårlig beskrivelse av Coulomb-hullet.
- For å gjøre det beste ut av situasjonen, må vi velge orbitalene med stor omhu.

Dalton

- Alle beregningene vi presenterer er gjort med vårt eget program DALTON.
- Arbeidet med DALTON begynte for snart 20 år siden, som et samarbeidsprosjekt med Aarhus og Uppsala, senere også med Odense, Stockholm og Tromsø.
- DALTON er gratis lisensiert til mer enn 800 grupper over hele verden (12% site-lisenser).
- DALTONS kildekode består av ca. 600 000 linjer.
- Funksjonalitet:
 - Hartree–Fock, MCSCF, CC, CI, DFT
 - energier
 - strukturer
 - eksitasjonsenergier og intensiteter
 - vibrasjonsfrekvenser og intensiteter
 - elektriske egenskaper (dipolmoment, polarisabiliteter, hyperpolarisabiliteter, osv)
 - magnetiske egenskaper (skjermingskonstanter, spinn–spinnkoblingskonstanter osv.)
 - dynamikk
- Hjemmeside: <http://www.kjemi.uio.no/software/dalton/dalton.html>

Atomiseringsenergier



- En vanskelig egenskap—elektronpar brytes; HF underestimerer typisk med 40%.
- Atomiseringsenergien øker med kardinaltallet.
- Atomiseringsenergien øker med eksitasjonsnivået:

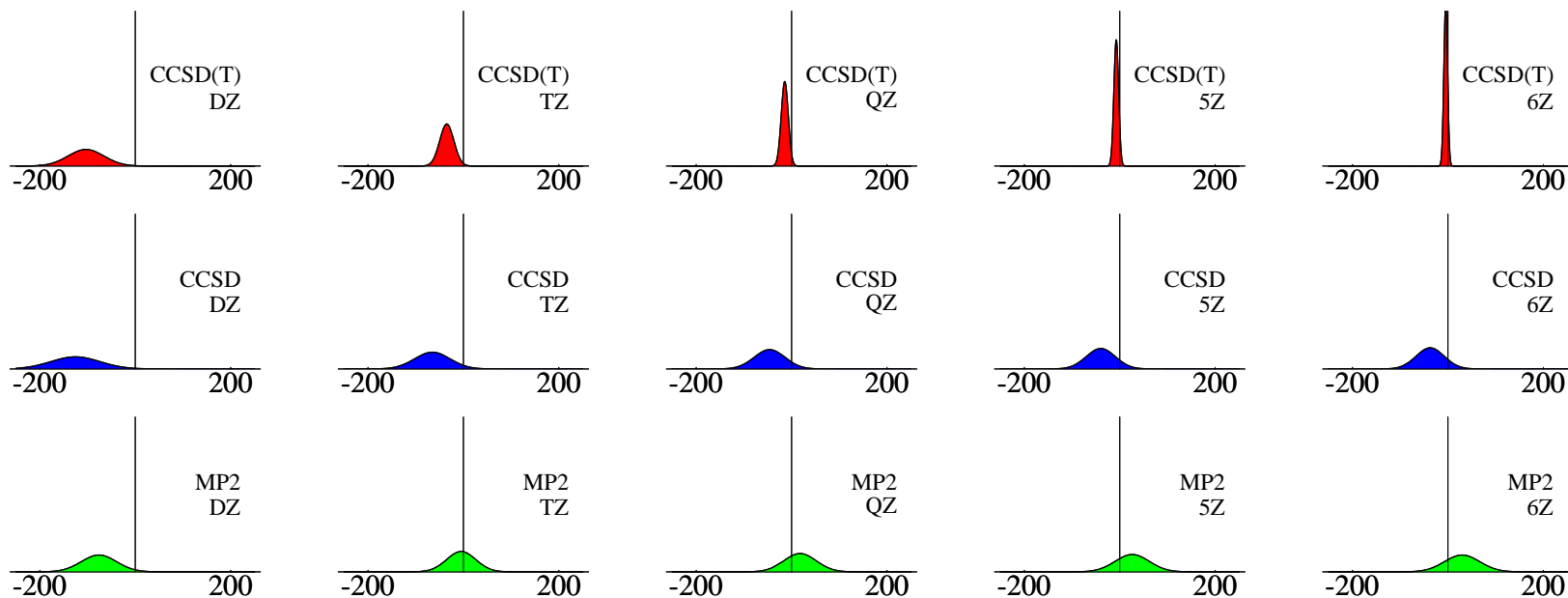
$$\text{HF} < \text{CCSD} < \text{CCSD(T)} < \text{MP2}$$

- Midlere absolutt feil (6Z, kJ/mol): 423 (HF), 37 (MP2), 30 (CCSD), 4 (CCSD(T))
- Kun CCSD(T) gir kjemisk nøyaktighet, men DZ og TZ er for små (kJ/mol):

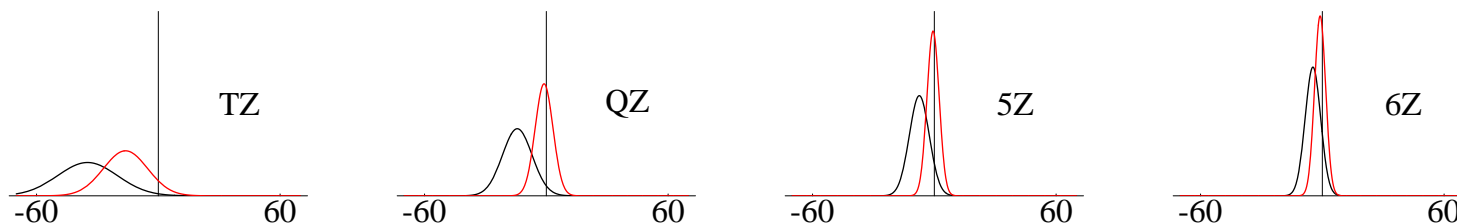
	DZ	TZ	QZ	5Z	6Z	
E_X	-103.3	-34.9	-14.3	-7.4	-4.7	$E_X^\infty = \frac{X^3 E_X - (X-1)^3 E_{X-1}}{X^3 - (X-1)^3}$
E_X^∞		-16.2	-1.1	-0.6	-0.9	

Normalfordeling av feil i atomiseringsenergier (kJ/mol)

- Normalfordelinger CCSD(T), CCSD og MP2 uten ekstrapolasjon



- Normalfordelinger for CCSD(T) med ekstrapolasjon



Sammenligning av CCSD(T) og eksperimentelle atomiseringsenergier

	cc-pCVQZ		cc-pCV(TQ)Z		cc-pCV(56)Z		eks.
F ₂	153.4	-9.9	159.5	-3.9	161.1	-2.2	163.4(06)
H ₂	456.6	-1.5	458.4	0.4	458.1	0.1	458.0(00)
HF	586.1	-7.0	592.8	-0.3	593.3	0.1	593.2(09)
O ₃	583.6	-32.6	600.8	-15.4	605.5	-10.7	616.2(17)
HOF	649.5	-25.4	661.7	-13.2	662.9	-12.0	674.9(42)
CH ₂	751.3	-5.7	758.7	1.6	757.9	0.9	757.1(22)
HNO	842.7	-18.8	858.5	-3.0	860.4	-1.1	861.5(03)
N ₂	936.3	-19.9	952.3	-4.0	954.9	-1.3	956.3(02)
H ₂ O	963.5	-11.8	974.7	-0.5	975.5	0.2	975.3(01)
CO	1075.5	-11.2	1086.6	-0.1	1086.9	0.2	1086.7(05)
H ₂ O ₂	1108.0	-18.6	1125.5	-1.1	1126.1	-0.5	1126.6
NH ₃	1232.7	-15.1	1247.3	-0.6	1247.4	-0.5	1247.9(04)
HCN	1294.1	-18.6	1311.3	-1.4	1311.0	-1.7	1312.8(26)
CH ₂ O	1552.4	-14.2	1568.3	1.7	1568.0	1.4	1566.6(07)
CO ₂	1612.3	-20.1	1633.3	0.8	1633.2	0.7	1632.5(05)
C ₂ H ₂	1681.0	-16.8	1698.8	1.0	1697.1	-0.8	1697.8(10)
CH ₄	1749.9	-9.4	1762.0	2.7	1759.4	0.1	1759.3(06)
C ₂ H ₄	2343.6	-16.2	2363.2	3.4	2360.8	1.0	2359.8(10)

Kun O₃ og HOF har en feil større enn 2.2 kJ/mol!

Reaksjonsentalpier

- Eksoterme reaksjoner mellom molekyler med lukket skallstruktur.
- Konvergensten er noe hurtigere enn for atomiseringsenergien, men den er fortsatt dominert av nærkorrelasjonen:

CCSD(T)		DZ	TZ	QZ	5Z	6Z
RE	uten ekstrapolasjon	36.9	12.0	2.7	-0.3	-0.7
	med ekstrapolasjon		-2.0	-2.1	-1.7	-1.2
AE	uten ekstrapolasjon	-103.3	-34.9	-14.3	-7.4	-4.7
	med ekstrapolasjon		-16.2	-1.1	-0.6	-0.9

- Feil i forhold til eksperiment (vibrasjonelle og relativistiske korreksjoner inkludert):

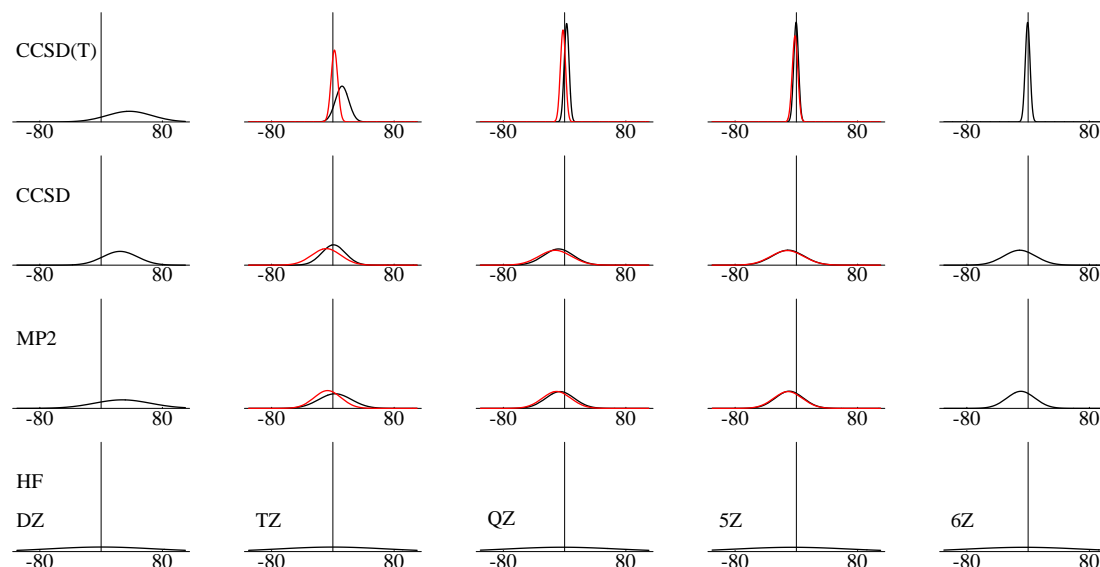
Midlere absolutte feil:

CCSD(T): 1.8 kJ/mol

CCSD: 14.5 kJ/mol

MP2: 13.5 kJ/mol

HF: 43.0 kJ/mol

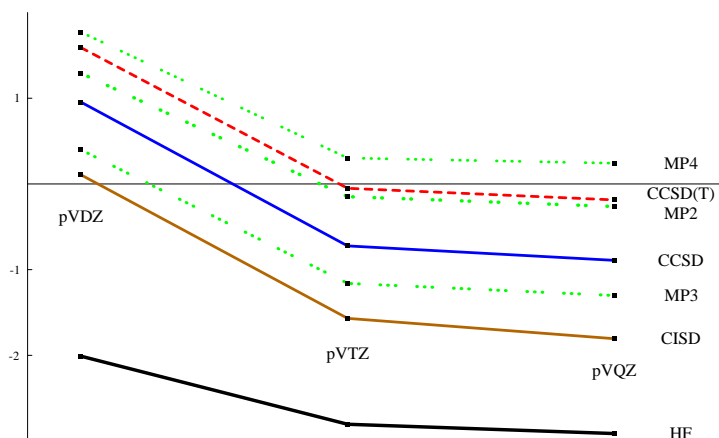


Entalpier for noen utvalgte reaksjoner (kJ/mol)

	eks.	G2	B3LYP	(56)
$\text{CH}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4$	-544(2)	-534	-543	-543
$\text{C}_2\text{H}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4$	-203(2)	-202	-208	-206
$\text{C}_2\text{H}_2 + 3\text{H}_2 \rightarrow 2\text{CH}_4$	-446(2)	-440	-450	-447
$\text{N}_2\text{H}_2 \rightarrow \text{N}_2 + \text{H}_2$		-177	-162	-173
$\text{CO} + \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_2\text{O}$	-21(1)	-17	-34	-23
$\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightarrow 2\text{NH}_2$	-164(1)	-147	-166	-165
$\text{F}_2 + \text{H}_2 \rightarrow 2\text{HF}$	-563(1)	-564	-540	-564
$\text{O}_3 + 3\text{H}_2 \rightarrow 3\text{H}_2\text{O}$	-933(2)	-912	-909	-946
$\text{CH}_2\text{O} + 2\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$	-251(1)	-235	-234	-250
$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	-365(2)	-360	-346	-362
$\text{CO} + 3\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$	-272(1)	-251	-268	-273
$\text{HCN} + 3\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{NH}_2$	-320(3)	-305	-320	-321
$\text{HNO} + 2\text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{NH}_2$	-444(1)	-426	-429	-446
$\text{HNC} \rightarrow \text{HCN}$		-63	-58	-63
$\text{H}_2\text{O} + \text{F}_2 \rightarrow \text{HOF} + \text{HF}$	-129(4)	-123	-119	-118
$\text{CO}_2 + 4\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	-244(1)	-216	-211	-244
$2\text{CH}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4$	-844(3)	-829	-845	-845
midlere feil		12	8	-1
standardavvik		8	13	5
midlere absolutt feil		12	11	3
maksimum absolutt feil		28	33	13

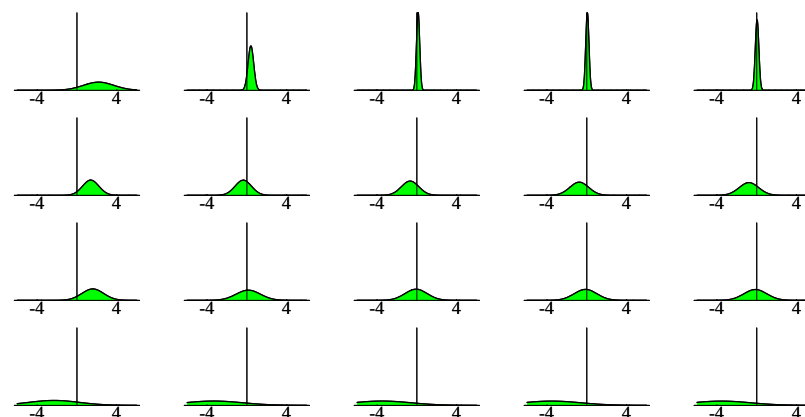
Bindingsavstander I

- Midlere og midlere absolutte feil for 28 bindingsavstander (pm):



$ \bar{\Delta} $	DZ	TZ	QZ
CCSD(T)	1.68	0.20	0.16
CCSD	1.19	0.64	0.80
MP2	1.35	0.56	0.51
HF	1.94	2.63	2.74

- Bindingene blir kortere når vi øker basis-settet:
 - DZ \rightarrow TZ \approx 1 pm
 - TZ \rightarrow QZ \approx 0.1 pm
- Bindingene blir lengre når vi forbedrer N -elektronmodellen:
 - enkel < dobbel < trippel < ...



Bindingsavstander II

		HF	MP2	CCSD	CCSD(T)	emp.	eks.
H ₂	<i>R</i> _{HH}	73.4	73.6	74.2	74.2	74.1	74.1
HF	<i>R</i> _{FH}	89.7	91.7	91.3	91.6	91.7	91.7
H ₂ O	<i>R</i> _{OH}	94.0	95.7	95.4	95.7	95.8	95.7
HOF	<i>R</i> _{OH}	94.5	96.6	96.2	96.6	96.9	96.6
HNC	<i>R</i> _{NH}	98.2	99.5	99.3	99.5	99.5	99.4
NH ₃	<i>R</i> _{NH}	99.8	100.8	100.9	101.1	101.1	101.1
N ₂ H ₂	<i>R</i> _{NH}	101.1	102.6	102.5	102.8	102.9	102.9
C ₂ H ₂	<i>R</i> _{CH}	105.4	106.0	106.0	106.2	106.2	106.2
HCN	<i>R</i> _{CH}	105.7	106.3	106.3	106.6	106.5	106.5
C ₂ H ₄	<i>R</i> _{CH}	107.4	107.8	107.9	108.1	108.1	108.1
CH ₄	<i>R</i> _{CH}	108.2	108.3	108.5	108.6	108.6	108.6
N ₂	<i>R</i> _{NN}	106.6	110.8	109.1	109.8	109.8	109.8
CH ₂ O	<i>R</i> _{CH}	109.3	109.8	109.9	110.1	110.1	110.1
CH ₂	<i>R</i> _{CH}	109.5	110.1	110.5	110.7	110.6	110.7
CO	<i>R</i> _{CO}	110.2	113.2	112.2	112.9	112.8	112.8
HCN	<i>R</i> _{CN}	112.3	116.0	114.6	115.4	115.3	115.3
CO ₂	<i>R</i> _{CO}	113.4	116.4	115.3	116.0	116.0	116.0
HNC	<i>R</i> _{CN}	114.4	117.0	116.2	116.9	116.9	116.9
C ₂ H ₂	<i>R</i> _{CC}	117.9	120.5	119.7	120.4	120.4	120.3
CH ₂ O	<i>R</i> _{CO}	117.6	120.6	119.7	120.4	120.5	120.3
N ₂ H ₂	<i>R</i> _{NN}	120.8	124.9	123.6	124.7	124.6	124.7
C ₂ H ₄	<i>R</i> _{CC}	131.3	132.6	132.5	133.1	133.1	133.1
F ₂	<i>R</i> _{FF}	132.7	139.5	138.8	141.1	141.3	141.2
HOF	<i>R</i> _{OF}	136.2	142.0	141.2	143.3	143.4	143.4

Dynamikk

- Vi har til nå snakket om molekylers struktur og deres energetiske forhold.
- Kvantekjemiske metoder kan også benyttes til studier av dynamikk og reaksjonsmekanikk.
- Vi har utviklet metoder til å beregne atomenes bevegelser i reaksjoner (deres trajektorier).
- Dette gjøres ved å beregne de kvantemekaniske krefter som beveger kjernene.
- Dynamikken fremkommer ved å integrere Newtons ligninger:

$$m_i \frac{d^2 \mathbf{x}_i}{dt^2} = - \frac{dV(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N)}{d\mathbf{x}_i}$$

- Vi trenger ikke å konstruere potensialflaten $V(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N)$ på forhånd!
- På denne måten kan vi følge en kjemisk reaksjon i stor detalj i løpet av noen femtosekunder.

Tetthetsfunksjonalteori

- I alle de metodene som vi har diskutert til nå, beregner vi bølgefunksjonen—en meget komplisert funksjon i $4N$ koordinater $\Phi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N)$.
- For bestemmelsen av en bølgefunksjon benyttes ofte flere hundre millioner parameter, noe som gjøre beregningene svært tunge.
- Imidlertid kan energien i prinsippet bestemmes som en funksjonal av tettheten $E[\rho]$.
- Det er derfor mulig å omgå bølgefunksjonen fullstendig og isteden beregne elektrontettheten $\rho(\mathbf{r})$ —en enkel funksjon i kun tre romlige koordinater \mathbf{r} .
- Dette er grunnlaget for tetthetsfunksjonalteori: **density functional theory (DFT)**.
- Problemet er at den eksplisitte formen av $E[\rho]$ er ikke kjent—ikke en gang i prinsippet.
- En rekke **approksimative tetthetsfunksjonaler** er utviklet og gir gode resultater.
- Dessverre er disse funksjonalene konstruert på et empirisk grunnlag og kan ikke forbedres på en systematisk måte.
- Det finnes derfor ikke i dag noe hierarki av nivåer i DFT.
- DFT beregningene kan derfor **ikke forfines mot den eksakte grensen!**
- DFT er likevel av **umåtelig stor praktisk nytte**, da den lettere kan anvendes på store systemer.

NMR spinn–spinnkoblingskonstanter

- Som et eksempel på anvendelse av DFT skal vi se på beregningen av NMR spinn–spinnkoblingskonstanter.
- Disse konstantene bestemmer oppsplittingen av linjene i et NMR-spektrum.
- Teoretisk kan de beregnes som den annenderiverte av den elektroniske energien med hensyn på de kjernemagnetiske momentene.
- Beregningene er meget kostbare og kompliserte av følgende grunner:
 - store krav til en fleksibel beskrivelse av bølgefunksjonen eller tettheten, særlig nær kjernene;
 - et stort antall mekanismer bidrar til koblingen.
- Tidligere bølgefunksjonsberegninger har vært nøyaktige, men begrenset til små systemer.
- Vi har utviklet en metode slik at disse konstantene kan beregnes fra DFT.
- DFT-beregningene er nesten like gode som bølgefunksjonsberegningene, men kan anvendes på store systemer.

NMR spinn–spinnkoblingskonstanter

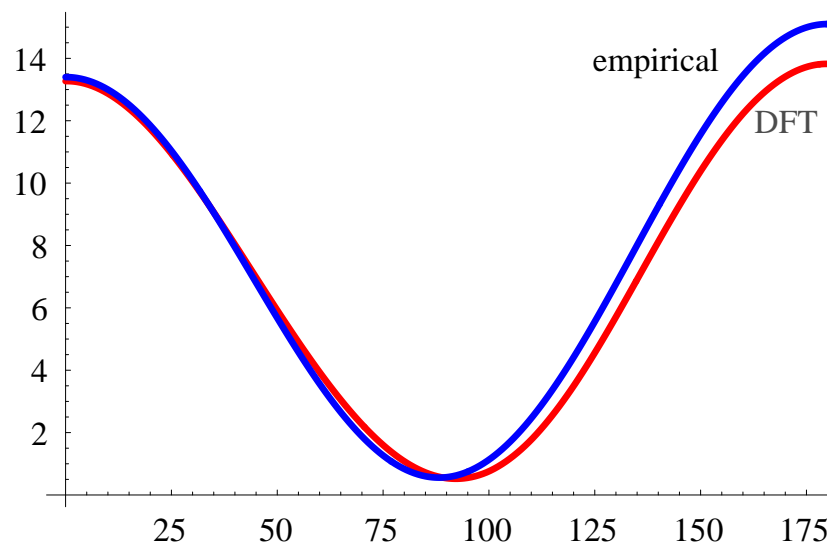
		J_{eq}^{RAS}	J_{eq}^{B3LYP}	J_{eq}^{emp}	J_{vib}^{B3LYP}	J_{tot}^{exp}
HF	$^1J_{HF}$	544.2	416.6	538	-38	500
CO	$^1J_{CO}$	16.1	18.4	15.7	0.7	16.4
N ₂	$^1J_{NN}$	0.8	1.4	1.7	0.1	1.8
H ₂ O	$^1J_{OH}$	-76.7	-76.6	-86.0	5.4	-80.6
	$^1J_{HH}$	-7.8	-7.1	-8.2	0.9	-7.3
HCN	$^1J_{CN}$	-19.7	-19.2	-20.5	2.0	-18.5
	$^1J_{CH}$	269.9	283.5	262.2	5.1	267.3
	$^2J_{NH}$	-6.9	-7.8	-8.2	0.8	-7.4
NH ₃	$^1J_{NH}$	43.6	45.7	44.1	-0.3	43.8
	$^2J_{HH}$	-11.3	-10.1	-10.4	0.7	-9.7
CH ₄	$^1J_{CH}$	120.6	132.6	120.0	5.3	125.3
	$^2J_{HH}$	-13.2	-13.3	-12.1	-0.7	-12.8
C ₂ H ₂	$^1J_{CC}$	184.7	205.1	184.8	-10.0	174.8
	$^1J_{CH}$	244.3	271.9	242.9	4.7	247.6
	$^2J_{CH}$	53.1	56.0	53.0	-2.9	50.1
	$^3J_{HH}$	10.9	10.6	9.7	-0.1	9.6
C ₂ H ₄	$^1J_{CC}$	68.8	74.7	66.7	0.9	67.6
	$^1J_{CH}$	151.6	165.3	151.2	5.1	156.3
	$^2J_{CH}$	-1.6	-1.3	-1.2	-1.2	-2.4
	$^2J_{HH}$	1.1	2.9	2.0	0.3	2.3
	$^3J_{cis}$	11.5	13.5	10.5	1.2	11.7
	$^3J_{trans}$	17.8	20.7	16.7	2.3	19.0

NMR spinn–spinnkoblingskonstanter i C₆₀

- Vi har beregnet spinn–spinnkoblingskonstantene i C₆₀, med følgende resultater:
 - ¹J-koblingene i en pentagon og mellom to pentagoner er henholdsvis 62 og 77 Hz.
 - ²J-koblingene i en pentagon og mellom to pentagoner er henholdsvis 7 og 1 Hz.
 - ³J-koblingene er 4 Hz.
 - ⁴J-koblingene og alle andre koblinger er mindre enn 1 Hz.

Karplus-kurven

- Spinn–spinnkoblingskonstantene avhenger sterkt av molekylets geometri.
 - Som eksempel har vi beregnet ³J_{HH} i etan som en funksjon av diedervinkelen.
 - Resultatet stemmer meget godt med den empiriske Karplus-kurven.



Vibrasjonsfrekvenser (cm^{-1})

		DFT	CCSD(T)	eksp.
H ₂	ω	4409	4404	4401
HF	ω	4074	4162	4138
CO	ω	2210	2164	2170
N ₂	ω	2445	2356	2359
H ₂ O	ω_1	3900	3952	3942
	ω_2	3798	3845	3832
	ω_3	1625	1659	1648
HCN	ω_1	3440	3436	3443
	ω_2	2200	2123	2127
	ω_3	760	722	727
NH ₃	ω_1	3583	3609	3624
	ω_2	3463	3481	3485
	ω_3	1660	1680	1678
	ω_4	1024	1084	≈ 1030
CH ₄	ω_1	3126	3157	3157
	ω_2	3023	3036	3026
	ω_3	1555	1570	1583
	ω_4	1339	1345	1367
C ₂ H ₂	ω_1	3510	3502	3495
	ω_2	3411	3410	3415
	ω_3	2067	2006	2008
	ω_4	766	746	747
	ω_5	667	595	624

Oppsummering

- Kvantekjemien er et meget allsidig verktøy.
- Vi sitter med nøkkelen til molekylene: bølgefunksjonen. Fra denne kan vi i prinsippet trekke ut all informasjon om kjemiske systemer.
- Vi har demonstrert dette for en del viktige molekylære egenskaper.
- Vi har lagt vekt på presisjon og nøyaktighet for å belyse de ulike modellene.
- I praktiske anvendelser av kvantekjemiske metoder gjøres beregningene på en mer pragmatisk måte, da interessen er knyttet mer til det kjemiske problemet enn til metoden.
- Det finnes mange kjemiske problemer der de kvantekjemiske metoder fortsatt ikke strekker til!