

Tentamen Computational Chemistry 2004

Naam:

Jaar van eerste inschrijving:

Studentnummer:

Informatie o.b.v. dit tentamen:

1. Tijd: vrijdag, 30 januari 2004, van 9.30 tot 12.30 uur.
2. Beantwoord elke vraag op een apart antwoordvel.
3. Lever de antwoordvellen in samen met de vragen voorzien van naam, jaar van eerste inschrijving en studentnummer.
4. Dit tentamen omvat vier vragen (op vier bladzijden), waarvoor in totaal 100 punten behaald kunnen worden. Het aantal punten, dat voor een bepaalde vraag verkregen kan worden, staat achter het kopje van die vraag aangegeven. Het tentamencijfer is gelijk aan het aantal behaalde punten gedeeld door 10.

Vraag 1 (10 punten)

De tijdsafhankelijke Schrödinger-vergelijking wordt gegeven door $\hat{H} \Psi_t = E_t \Psi_t$, waarbij \hat{H} de Hamiltoniaan voorstelt van het systeem, dat door deze vergelijking beschreven wordt.

- (a) Met welke observabele is de Hamiltoniaan geassocieerd of, met andere woorden, welke fysische grootte representeert deze operator?
- (b) Wat stellen Ψ_t en E_t in bovenstaande Schrödinger-vergelijking voor?
- (c) Met name in zware atomen kunnen elektronen extreem hoge snelheden bereiken. Welke, bij extreem hoge snelheden optredende effecten worden in de Hamiltoniaan \hat{H} van de Schrödinger-vergelijking verwaarloosd?
- (d) Leg uit, wat het uitgangspunt van de Born-Oppenheimer-benadering is, en tot welke vereenvoudiging deze benadering leidt.
- (e) Schrijf de elektronische Hamiltoniaan \hat{H}_e van het lithium-kation (Li^+) op in termen van de positie- en impuls-operatoren van de beide elektronen ($r_1, -i\nabla_1$ respectievelijk $r_2, -i\nabla_2$) en de coördinaten van de kern (\mathbf{R}_1). Maak gebruik van atomaire eenheden.

Vraag 2 (30 punten)

De Hartree-Fock-methode speelt een centrale rol in de theoretische chemie. Het is een uitgangspunt voor verder gaande benaderingen, maar ook voor nauwkeurigere methoden.

- (a) Welke benaderingen zijn er in de Hartree-Fock-methode zelf gemaakt? Leg dit uit door de in de Hartree-Fock-theorie gebruikte Hamiltoniaan en golf functie te vergelijken met die van de *exacte* (niet-relativistische) elektronische Schrödinger-vergelijking $\hat{H}_e \Psi_t = E_t \Psi_t$.
- (b) Wat is de fysische betekenis van de verwachtingswaarde van \hat{H}_e voor de grondtoestands-golf functie Ψ_0 .

De Hartree-Fock-energie voor de elektronische grondtoestand, E_{HF} , wordt verkregen als de verwachtingswaarde van een Hamiltoniaan voor een golf functie.

- (c) Welke Hamiltoniaan wordt in de Hartree-Fock-methode gebruikt? Leg uit wat de overeenkomsten en/of verschillen zijn met boven genoemde exacte \hat{H}_e ?
- (d) Wat voor type golf functie wordt in de Hartree-Fock-methode gebruikt voor het beschrijven van de elektronische grondtoestand? Leg uit wat de overeenkomsten en/of verschillen zijn met boven genoemde exacte Ψ_0 ?

Door het verwaarlozen van de Coulomb-correlatie in de Hartree-Fock-methode zit er in de met deze methode berekende totale elektronische energie een fout van ca 1%.

- (e) Leg uit, wat Coulomb-correlatie is.
- (f) Hoe komt het, dat een fout van slechts 1% in de totale elektronische energie toch vaak tot grote problemen kan leiden in theoretisch chemisch onderzoek.

Møller-Plesset-storingsrekening is een methode om het effect van de in Hartree-Fock ontbrekende Coulomb-correlatie te berekenen.

- (g) Hoe zijn de nulde-orde en de eerste-orde storingsoperator voor de energie gedefinieerd in de Møller-Plesset-methode?
- (h) Hoe is de nulde-orde golf functie gedefinieerd in de Møller-Plesset-methode?
- (i) Schrijf de nulde-orde energie, E^0 , en de eerste-orde correctie hierop, E^1 , op in termen van de in vraag g en h bedoelde operatoren en golf functie. Laat zien, dat men tenminste tot tweede-orde Møller-Plesset-storingsrekening moet gaan om een verbetering ten opzichte van de Hartree-Fock-energie te bereiken.

Vraag 3 (30 punten)

In het practicum heb je klassieke, semi-empirische en ab initio methoden gebruikt. Een van deze drie methoden leent zich NIET voor het onderzoek van reactiemechanismen.

(a) Geef aan, welk van de drie methoden dat is.

(b) Geef drie redenen hiervoor.

(c) Hoe kun je een evenwichtsstructuur onderscheiden van een overgangstoestand?

Je vindt in de literatuur een publicatie over een chemische vraagstelling, die met behulp van ab initio berekeningen is onderzocht. De auteurs geven aan een "split-valence" basisset van tripel-zeta (ζ) kwaliteit met polarisatiefuncties te hebben gebruikt.

(d) Geef een voorbeeld van een basisset, die aan deze beschrijving voldoet.

(e) Wat betekent de term "tripel-zeta"?

(f) Wat betekent de term "split-valence"?

(g) Waarvoor worden polarisatiefuncties gebruikt?

Hedendaagse semi-empirische methoden zijn gebaseerd op de Hartree-Fock (HF) methode, maar er wordt gebruik gemaakt van verdere benaderingen.

(h) Beschrijf in enkele zinnen de overeenkomsten tussen semi-empirische methoden en de HF-methode.

(i) Welke verdergaande benaderingen worden er in semi-empirische methoden gemaakt en wat zijn de achterliggende gedachten hiervan.

(j) Wat zijn de voornaamste beperkingen van een semi-empirische methode?

(k) Is het toegestaan de energie uit een semi-empirische berekening te vergelijken met een energie uit een ab initio berekening? Motiveer je antwoord.

Vraag 4 (30 punten)

(a) Welke potentiaalvorm kan de "angle bending" energieterm hebben in de moleculaire mechanica, en geef de formule?

(b) Wat betekenen de verschillende parameters in deze formule?

(c) Hoe wordt in een forceveld de torsie energieterm van ethaan ($\text{CH}_3\text{-CH}_3$) benaderd (A, B, C of D)?

A. $U(\phi) = 2 \sqrt{1 + \cos(3\phi - \psi)}$

B. $U(\phi) = 2 \sqrt{1 + \cos(6\phi - \psi)}$

→ C. $U(\phi) = (1/2) \sqrt{1 + \cos(3\phi - \psi)}$

D. $U(\phi) = (1/2) \sqrt{1 + \cos(6\phi - \psi)}$

(d) Geef twee goede redenen, waarom je tot deze keuze komt. Geef ook kort aan wat elk van de parameters in de formule betekenen.

(e) Hoe wordt in een forceveld de Lennard-Jones potentiaal beschreven (A, B, C of D)?

A. $E_{LJ}(r) = \epsilon [2 (\sigma/r)^{12} - (r/\sigma)^6]$

→ B. $E_{LJ}(r) = 4 \epsilon [(\sigma/r)^{12} - (r/\sigma)^6]$

C. $E_{LJ}(r) = 4 \epsilon [(r/\sigma)^{12} - (r/\sigma)^6]$

D. $E_{LJ}(r) = \epsilon [2 (\sigma/r)^{12} + (r/\sigma)^6]$

(f) Geef twee redenen waarom je tot deze keuze komt en schets de Lennard-Jones potentiaal. Geef daarbij duidelijk de belangrijkste kenmerken van de potentiaal aan, en de relatie daarvan met de parameters in de formule.

In een bepaald forceveld wordt gegeven dat voor atoom A (een koolstofatoom) het potentiaalminimum bij 4.20 Å ligt en de diepte van het minimum 0.12 kcal/mol is, en voor atoom B (een stikstofatoom) het potentiaalminimum bij 3.20 Å en de diepte op 0.238 kcal/mol.

(g) Wat is in dit forceveld de optimale Van der Waals-afstand R^{AB} tussen een zuurstof- en een zwavelatoom? En wat is voor de combinatie van zuurstof en zwavel het geometrische gemiddelde voor de diepte van de VDW-put? Bereken met deze gegevens de Lennard-Jones energieterm voor een zuurstof en een zwavelstofatoom, wanneer deze zich op een afstand van 3.5 Å van elkaar bevinden. Gebruik $R^{AB} = 2^{1/6} \sigma^{AB}$ en $R^{AB} = (R^A R^B)^{1/2}$.

(h) In de moleculaire mechanica wordt gebruik gemaakt van minimalisatie-technieken om de geometrie van een systeem (molecuul) te optimaliseren. Noem drie verschillende minimalisatie-methoden en beschrijf de belangrijkste karakteristieken.

(i) Leg kort (in woorden, geen formules) uit wat het SHAKE-algoritme doet bij moleculaire dynamica. Waarom past men het SHAKE-algoritme toe? Zijn er nog andere manieren om eenzelfde doel te bereiken?