



## Theoretische Modellierung und Simulation

### Übungsblatt Nr. 9, 19.06.2015

Die Übungsblätter können heruntergeladen werden von

<http://www.uni-ulm.de/theochem/>

Die Aufgaben werden besprochen in den Übungen im Chemie-Computer-Labor, O26/198, am Freitag, dem 26.06.2015.

#### Aufgabe 17: Quantenchemische Rechnungen zu H<sub>2</sub>

Verschiedene quantenchemische Verfahren können zu verschiedenen Ergebnissen führen, da nicht alle Verfahren gleich exakt sind bzw. nicht für alle Anwendungen gleich gut geeignet sind.

Berechnen Sie mit Gaussian die Eigenschaften von H<sub>2</sub> mit folgenden Methoden, die in der Vorlesung besprochen werden: Hartree-Fock, MP2, und DFT (Dichtefunktionaltheorie) mit dem B3LYP-Funktional. Berechnen Sie zunächst die Grundzustandseigenschaften des H<sub>2</sub> Moleküls, indem Sie die Struktur von H<sub>2</sub> optimieren. Wählen Sie als Basissatz 3-21G und 6-311G. Bestimmen Sie den H-H Gleichgewichtsabstand und die H<sub>2</sub> Gesamtenergie für die drei Methoden und die zwei Basissätze.

Berechnen Sie nun mit allen Methoden die H<sub>2</sub> Bindungsenergie  $E_{\text{H}_2}^{\text{bind}}$ , die gegeben ist durch

$$E_{\text{H}_2}^{\text{bind}} = E_{\text{H}_2}^{\text{gesamt}} - 2E_{\text{H}}^{\text{gesamt}}, \quad (1)$$

wobei  $E_{\text{H}_2}^{\text{gesamt}}$  und  $E_{\text{H}}^{\text{gesamt}}$  die Gesamtenergien des H<sub>2</sub>-Moleküls bzw. des isolierten H-Atoms sind. Beachten Sie, dass Sie beim isolierten H-Atom wegen des einen ungepaarten Atoms den Spin "unrestricted" wählen müssen.

#### Aufgabe 18: H-H Potentialenergiekurve

Benutzen Sie die in Aufgabe 15 angegebenen quantenchemischen Verfahren, um die H-H Potentialenergiekurve  $U(r)$  zu berechnen, indem Sie für verschiedene H-H Abstände von  $r_{\text{H-H}} = 0.6 \text{ \AA}$  bis  $r_{\text{H-H}} = 5 \text{ \AA}$  die Gesamtenergie berechnen. Tragen Sie die Werte so auf, dass der Energienullpunkt bei  $2E_{\text{H}}^{\text{gesamt}}$  liegt. Solche Daten lassen sich gut in einem Spreadsheet z.B. mit Excel bearbeiten. Aus der Krümmung der Potentialenergiekurve am Minimum lässt sich die Schwingungsfrequenz in der harmonischen Näherung abschätzen durch

$$\omega = \sqrt{\frac{1}{\mu} \frac{d^2U(r)}{dr^2}}, \quad (2)$$

wobei  $\mu$  die reduzierte Masse der H<sub>2</sub> Moleküls ist. Wie können Sie die zweite Ableitung aus Ihren Daten bestimmen? Vergleichen Sie Ihren Wert auch mit der H<sub>2</sub> Schwingungsfrequenz, wie sie von Gaussian für die verschiedenen Methoden berechnet wird.