



Theoretische Modellierung und Simulation

Übungsblatt Nr. 9, 21.06.2017

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 23.06.2017

Aufgabe 18: Quantenchemische Rechnungen zu H₂

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 H₂ 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 H₂ Moleküls, indem Sie die Struktur von H₂ optimieren. Wählen Sie als Basissatz 3-21G und 6-311G. Bestimmen Sie den H-H Gleichgewichtsabstand und die H₂ Gesamtenergie für die drei Methoden und die zwei Basissätze.

Berechnen Sie nun mit allen Methoden die H₂ 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 H₂-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 19: 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 μ die reduzierte Masse der H₂ Moleküls ist. Wie können Sie die zweite Ableitung aus Ihren Daten bestimmen? Vergleichen Sie Ihren Wert auch mit der H₂ Schwingungsfrequenz, wie sie von Gaussian für die verschiedenen Methoden berechnet wird.