

Tentamen Computacionele Chemie voor 2021

Naam:.....

Jaar van eerste inschrijving:.....

Studentnummer:.....

Informatie m.b.t. dit tentamen:

1. Tijd: donderdag, 27 mei 2021.
2. **begin: 12.15 uur, eind: 14.30 uur.**
3. Maak elke vraag op een apart blad.
4. **Upload** de antwoordvellen, voorzien van naam, jaar van eerste inschrijving en studentnummer (UvA).
5. Dit tentamen omvat vier vragen (op vier bladzijden), waarvoor in totaal 90 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 plus 10 en dat totaal gedeeld door 10.
6. Het gebruik van hulpmiddelen bij de beantwoording van de vragen is niet toegestaan

Vraag 1 (25 punten)

De tijdsafhankelijke Schrödinger-vergelijking wordt gegeven door $\mathbf{H} \Psi_i = E_i \Psi_i$, waarbij \mathbf{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 grootheid representeert deze operator?
- (b) Wat stellen Ψ_i en E_i in bovenstaande Schrödinger-vergelijking voor?
- (c) Leg uit, wat het uitgangspunt van de Born-Oppenheimer-benadering is, en tot welke vereenvoudiging deze benadering leidt.

De elektronische Hamiltoniaan \mathbf{H}_e van het waterstofatoom kan in termen van de positie- en impulsoperatoren van het elektron (in atomaire eenheden: \mathbf{r}_1 en $-i\nabla_1$) en de coördinaat van de kern (\mathbf{R}_1) geschreven worden als:

$$\mathbf{H}_e = -(1/2)(\nabla_1)^2 - (1/|\mathbf{r}_1 - \mathbf{R}_1|)$$

- (d) Leg uit, wat de fysische betekenis is van deze twee termen, waaruit \mathbf{H}_e bestaat.
- (e) Schrijf op overeenkomstige wijze de elektronische Hamiltoniaan \mathbf{H}_e van lithium waterstof ion (LiH^{2+}) in termen van de positie- en impulsoperatoren van de beide elektronen (\mathbf{r}_1 , $-i\nabla_1$ respectievelijk \mathbf{r}_2 , $-i\nabla_2$) en de coördinaten van de kernen (\mathbf{R}_{Li} en \mathbf{R}_{H}). Maak gebruik van atomaire eenheden.

Vraag 2 (25 punten)

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

(a) Laat $\mathbf{H}_e \Psi_i = E_i \Psi_i$ de *exacte* (niet-relativistische) elektronische Schrödinger-vergelijking zijn. Wat is de fysische betekenis van de verwachtingswaarde van \mathbf{H}_e voor de exacte grondtoestandsgolffunctie Ψ_0 .

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

(b) Welke Hamiltoniaan wordt in de Hartree-Fock-methode gebruikt? Licht dit toe.

(c) Wat voor type golffunctie wordt in de Hartree-Fock-methode gebruikt voor het beschrijven van de elektronische grondtoestand? Licht dit toe.

(d) Uitgaande van de Hartree-Fock-golffunctie, wat is de kans dat twee elektronen van gelijke spin op dezelfde positie in de ruimte voorkomen? Geef een bewijs aan de hand van de Hartree-Fock-golffunctie voor een twee-elektronen-systeem.

(e) Uitgaande van de Hartree-Fock-golffunctie, welke van de volgende stellingen is correct:

- Stelling A: de kans dat twee elektronen van tegenovergestelde spin op dezelfde positie in de ruimte voorkomen is kleiner dan nul ($P < 0$).
- Stelling B: de kans P dat twee elektronen van tegenovergestelde spin op dezelfde positie in de ruimte voorkomen is gelijk aan nul ($P = 0$).
- Stelling C: de kans P dat twee elektronen van tegenovergestelde spin op dezelfde positie in de ruimte voorkomen is groter dan nul ($P > 0$).
- Stelling D: de kans P dat twee elektronen van tegenovergestelde spin op dezelfde positie in de ruimte voorkomen is groter dan één ($P > 1$).

Onderbouw je antwoord aan de hand van de Hartree-Fock-golffunctie voor een twee-elektronen-systeem.

(f) Wat houdt het variatietheorema in en hoe wordt dit theorema gebruikt bij het verkrijgen van de Hartree-Fock-golffunctie en de Hartree-Fock-energie.

(g) Is E_{HF} hoger dan, gelijk aan of lager dan de verwachtingswaarde van \mathbf{H}_e voor de exacte grondtoestandsgolffunctie Ψ_0 . Licht uw antwoord toe.

(h) Wanneer je in de Hartree-Fock-methode een zeer grote (complete) basisset gebruikt, zal de berekening toch nog steeds een fout bevatten. Welke fout?

Vraag 3 (25 punten)

Deze vraag gaat over quantumchemische programma's.

- (a) Beschrijf wat het voordeel is van het gebruik van een parallelle computer voor een quantumchemische berekening.
- (b) Leg uit welke criteria het algoritme van een quantumchemisch programma gebruikt om tijdens de minimalisatieprocedure het minimum te bepalen.
- (c) Is een quantumchemisch programma in staat om altijd het globale minimum te vinden? Leg uit.
- (d) Hoe kun je bewijzen dat je een overgangstoestand hebt gevonden met je berekening?
- (e) Heeft een Slater Type Orbital (STO's) de vorm $e^{-\zeta r}$ of $e^{-\zeta r^2}$?
- (g) Wat is het voordeel van Slater Type Orbitals (STO's) en wat is het voordeel van Gaussian Type Orbitals (GTO's)?
- (f) Waarom worden er bij een berekening polarisatiefuncties en/of diffuse functies gebruikt?

Dichtheidsfunctionaal-theorie (DFT) is een andere aanpak om de elektronische structuur op te lossen.

- (h) Bij Kohn-Sham DFT bepaalt de exchange-correlatie functionaal, V_{XC} , de kwaliteit van de berekening. Hoe kunnen gebruikers van een quantumchemisch programma te weten komen welke V_{XC} ze moet kiezen voor hun berekening en hoe kunnen ze de kwaliteit van hun keuze nagaan?
- (i) Wat is het verschil tussen een GGA en een hybride exchange-correlatie functionaal?

Vraag 4 (15 punten)

(a) Wat is een single point berekening?

(b) Wat betekent DZ basisset? Duurt eenzelfde berekening op een computer aan hetzelfde molecuul langer met een DZ of TZ basisset?

(c) Noem drie computationele keuzes waardoor de nauwkeurigheid van een DFT berekening wordt beïnvloed.

(d) Om de bindingsenergie van het watermolecuul met ammeline te bepalen wordt het complex met een BP86 functionaal uitgerekend, en de twee individuele moleculen worden beiden met de BLYP functionaal uitgerekend. Is dit de correcte wijze om een bindingsenergie uit te rekenen? Motiveer je antwoord.

(e) Welk van de onderstaande antwoorden geeft de correcte definitie van de waterstofbrugenergie ΔE_{HB} in het H₂O dimeer, waarbij een stabilisatie een negatief getal moet opleveren?

[A]. $\Delta E_{\text{HB}} = E_{\text{monomer}} - E_{\text{dimer}}$

[B]. $\Delta E_{\text{HB}} = 2 * E_{\text{monomer}} - E_{\text{dimer}}$

[C]. $\Delta E_{\text{HB}} = E_{\text{dimer}} - E_{\text{monomer}}$

[D]. $\Delta E_{\text{HB}} = E_{\text{dimer}} - 2 * E_{\text{monomer}}$

(f) Beschouw onderstaande twee stellingen. Welke stelling(en) is/zijn juist?

Stelling I: DFT is een relatief goedkope methode met goede nauwkeurigheid voor het berekenen van kleine en grote moleculen

Stelling II: CI (Configuratie Interactie) is een zeer goedkope maar onnauwkeurige methode

[A]. Stelling A en B zijn beiden juist

[B]. Stelling A en B zijn beiden onjuist

[C]. Stelling A is juist; stelling B is onjuist

[D]. Stelling A is onjuist; stelling B is juist