

Datalab KJ1041 H2024

Innhold

1	Oppgave og programvare	1
2	Teoretisk bakgrunn	3
3	Velg et molekyl	5
4	Kjør en Hartree-Fock-beregning	5
5	Skriv rapport	6
A	Kort oppsumert dokumentasjon for bruk av Avogadro og PySCF	7
A.1	Avogadro	7
A.2	PySCF	8

1 Oppgave og programvare

I denne oppgaven skal du gjennomføre en kvantekjemisk beregning for et molekyl innen Born-Oppenheimer-, orbital- og basissettapproksimasjonen.

Resultatet skal presenteres i en skriftlig rapport som skal leveres innen **tirsdag 22. oktober**.

Vi skal bruke to forskjellige programmer, **Avogadro** og **PySCF**.

Avogadro er et program for å bygge og visualisere molekyler i 3D. Det kan du installere ved å gå til <https://sourceforge.net/projects/avogadro/files/latest/download> og følge installasjonsinstruksene.

For å gjøre de kvantekjemiske beregningene skal vi bruke en Python-pakke som heter **PySCF**. Denne kan installeres fra terminalen som andre Python-pakker med pip:

```
pip install pyscf
```

Installasjon på Windows

PySCF virker ikke på Windows! Hvis du har en maskin med Windows 10/11 kan du installere Windows Subsystem for Linux (WSL). Dette gjøres fra en Windows-terminal ved å skrive:

```
wsl —install
```

Dette gir deg tilgang på en Linux terminal som du kan åpne ved å skrive wsl i terminalen. Etter installasjon bør du skrive

```
sudo apt update  
sudo apt upgrade  
sudo apt install python3-pip
```

fra Linux-terminalen. Etter det kan du installere PySCF som beskrevet over. Det kan hende at man må skrive pip3 i stedet for pip, og python3 i stedet for python når man kjører fra Linux.

Dersom du ikke får til å installere PySCF på egen maskin vil det være mulig å bruke maskinene som står på datarommet, men det er anbefalt at dere får det til å virke på deres egne maskiner.

2 Teoretisk bakgrunn

Innen orbitalapproksimasjonen skriver vi den totale bølgefunksjonen til molekylet som en Slater-determinant,

$$\Psi(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(\mathbf{x}_1) & \cdots & \phi_1(\mathbf{x}_N) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_N(\mathbf{x}_1) & \cdots & \phi_N(\mathbf{x}_N) \end{vmatrix} \quad (1)$$

hvor

$$\phi_i(\mathbf{x}_j) = \psi_i(\mathbf{r}_j)\sigma, \quad \sigma \in \{\alpha, \beta\}. \quad (2)$$

Her er ψ_i en molekylorbital (MO), en romlig 1-elektron bølgefunksjon, og σ er en spinn funksjon (α eller β). Dersom molekylet har lukketskall konfigurasjon er alle MO okkupert av to elektroner med motsatt spinn:

$$\Psi(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\mathbf{r}_1)\alpha & \cdots & \psi_1(\mathbf{r}_N)\alpha \\ \psi_1(\mathbf{r}_1)\beta & \cdots & \psi_1(\mathbf{r}_N)\beta \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_{\frac{N}{2}}(\mathbf{r}_1)\alpha & \cdots & \psi_{\frac{N}{2}}(\mathbf{r}_N)\alpha \\ \psi_{\frac{N}{2}}(\mathbf{r}_1)\beta & \cdots & \psi_{\frac{N}{2}}(\mathbf{r}_N)\beta \end{vmatrix}$$

Molekylorbitalene er egenfunksjonene til en effektiv Hamilton-operator,

$$\hat{H}_i^{\text{eff}}\psi_i = \epsilon_i\psi_i, \quad (3)$$

og egenverdien ϵ_i er orbitalenergien. Vi skal nå bestemme MOene til et lite molekyl ved hjelp av Hartree-Fock-approksimasjonen. I Hartree-Fock approksimasjonen er $\hat{H}_i^{\text{eff}}$ Fock-operatoren, og ligningene i (3) blir Hartree-Fock-ligningene. Hartree-Fock-ligningene utledes ved å bruke variasjonsteoremet.

Variasjonsteoremet sier, at for en hver approksimativ bølgefunksjon, så vil forventningsverdien av Hamilton-operatoren alltid være større en den sanne grunntilstandsenergien til systemet, E_0 :

$$\langle \hat{H} \rangle = \frac{\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} \geq E_0.$$

Likhetstegnet oppnås kun dersom Ψ er den faktiske egenfunksjonen som tilsvarer energien E_0 . Variasjonsteoremet kan brukes til å optimere en approksimativ bølgefunksjon ved at man endrer på parametrene i funksjonen slik at forventningsverdien minimeres.

Siden forventningsverdien alltid er større en den sanne grunntilstandsenergien, tilsvarer minimumet av forventningsverdien den beste approksimerte bølgefunksjonen.

I Hartree–Fock-modellen velger vi at bølgefunksjonen skal være en Slater-determinant, og “parametrene” vi endrer under optimering er spinnorbitalene. Dette gjøres under kravet om at spinnorbitalene skal være ortonormale, for da er også bølgefunksjonen normalisert.

Den vanligste måten å løse Hartree-Fock-ligningene på er å introdusere et sett med basisfunksjoner. Disse basisfunksjonene kalles atomorbitaler (AOer) fordi de er sentrert på atomkjernene i molekylet og har form som ligner på løsningene til Schrödinger-ligningen for Hydrogeniske atomer (s-, p-, d-orbitaler osv.). MOene uttrykkes som lineærkombinasjoner av AOene,

$$\psi_i = \sum_{\mu} C_{\mu i} \chi_{\mu}, \quad (4)$$

og denne *begrensningen* gjør at vi løser Hartree–Fock ligningene approksimativt. Kvaliteten på løsningen avhenger av hvor godt basissettet er.

Fra gruppeteorien vet vi at en MO som utspenner en bestemt irreduisibel representasjon (irrep) av punktgruppen til molekylet kun har bidrag fra AOer som utspenner den samme irrepen.

Hartree–Fock-energien er gitt ved forventningsverdien til Hamilton-operatoren i den optimerte Hartree–Fock-determinanten,

$$E_{\text{HF}} = \langle \hat{H} \rangle = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle = 2 \sum_{i=1}^{N_e/2} h_i + \sum_{i=1}^{N_e/2} \sum_{j=1}^{N_e/2} (2J_{ij} - K_{ij}) + V_{nn} \quad (5)$$

hvor energibidraget h_i inneholder den kinetiske energien til et elektron i MO ψ_i , samt interaksjonen med kjernene, V_{nn} er kjernerepulsjonen, J_{ij} og K_{ij} beskriver interaksjon mellom elektronene i orbitaler ψ_i og ψ_j . Vi skal se nærmere på disse bidragene:

- J_{ij} beskriver Coulomb-repulsjonen mellom elektroene, det er alltid positivt og bidrar derfor til å heve energien.
- K_{ij} er et rent kvantemekanisk energibidrag som kalles *exchange*-energien. Exchange-energien følger av at bevegelsen mellom elektroner av samme spinn er korrelert, siden bølgefunksjonen tilfredsstiller Paulis eksklusjonsprinsipp. K_{ij} er alltid positiv, og siden det opptrer med negativt fortegn i energiuttrykket, bidrar exchange-leddet til å senke energien.

Vi merker oss at Hartree–Fock-energien ikke er summen av orbitalenergiene, $E_{\text{HF}} \neq \sum_i \epsilon_i$!

3 Velg et molekyl

Velg et molekyl fra listen under. Bygg molekylet i **Avogadro** og bruk en kraftfeltmetode for å finne en realistisk geometri. Lagre geometrien som en **.xyz**-fil. Bruk flytskjemaet i læreboken til å bestemme punktgruppen til molekylet i den optimerte geometrien. **Sett opp den minimale basisen til systemet. Del inn i ekvivalente sett og bestem hvilke irrep'er funksjonene utspenner.**

Velg mellom:

- Formaldehyd
- Acetonitril
- Glycolaldehyd
- CO₂
- Etyn
- Eten
- Metan

4 Kjør en Hartree-Fock-beregning

Installer **PySCF** og sett opp molekylgeometren, spesifiser basissett og kjør en Hartree-Fock-beregning.

1. Hva er Hartree-Fock-energien til molekylet? De fleste kvantekjemiprogram jobber i atomiske enheter (https://en.wikipedia.org/wiki/Hartree_atomic_units). F.eks., energier er gitt i Hartree ($1E_h = 27.2114$ eV).
2. Skriv ut orbitalenergiene til molekylet, og tegn MO-diagrammet. **MO-diagrammet skal kun inkludere MOene, med energi og symmetri, samt elektroner i de passende orbitalene. Det kan være nødvendig å finne noen SALC'er fra basissettet for å bestemme symmetrien til MOene.**
3. Skriv ut MO-koeffisientene til HOMO og LUMO ($C_{\mu i}$). Hvilke AO'er bidrar til HOMO og LUMO?
4. Plot HOMO og LUMO og sammenlign med symmetrianalysen du har gjort.
5. Approksimer ioniseringspotensialet og elektronaffiniteten med Koopmanns teorem. Hvilken region av det elektromagnetiske spektrumet korresponderer ioniseringspotensialet/elektronaffiniteten til?
6. Gjenta energiberegningen (1.) med basissettet 6-31G* og 6-311+G*. Sammenlign Hartree-Fock energien for de tre forskjellige basissettene.

5 Skriv rapport

Resultatene skal oppsummeres i en rapport som skal innleveres på Blackboard 22. oktober. Rapporten skal inneholde en teoriseksjon, i tillegg til resultatene fra analyse og beregninger.

Teori

Teoriseksjonen skal gi en kort introduksjon til den molekylære Schrödinger-ligningen, og de tre approksimasjonene som brukes i beregningene (Born–Oppenheimer-approksimasjonen, orbitalapproksimasjonen og basissettapproksimasjonen). Gi en **kort** beskrivelse av Hartree–Fock-modellen.

Resultater og analyse

1. Presenter molekylet du har valgt (med figur og xyz-geometri)
2. Presenter punktgruppen til molekylet og symmetrianalysen av det minimale basissettet (ekvivalente sett og utspente irreper).
3. Presenter MO-diagrammet (med orbitalenergier og symmetriarter).
4. Vis HOMO og LUMO, både uttrykt som en ekspansjon i AOene og plottet i en figur. Forklar hvilken symmetriart de utspenner, knytt dette opp mot plottet og ekspansjonsuttrykket.
5. Sammenligning av Hartree–Fock-energien for de forskjellige basissettene. Kommenter resultatene.

Det er ikke formelle krav til rapportens form, annet enn at den skal være tydelig, ryddig og inneholde teori og resultater som beskrevet over. Presenter framgangsmåte og analyse og knytt resultatene opp mot teorien der dette er naturlig.

A Kort oppsumert dokumentasjon for bruk av Avogadro og PySCF

I denne øvingen skal vi bare bruke en veldig liten del av funksjonene/metodene som Avogadro og PySCF tilbyr. Her er en kort oppsummering av den relevante dokumentasjonen som trengs. For mer detaljert dokumentasjon, se <https://avogadro.cc/docs/> og <https://pyscf.org/index.html>.

A.1 Avogadro

Dere skal her bruke Avogadro til å bygge et molekyl, optimalisere geometrien på det, og plote/illustrere MO-ene.

1. For å bygge molekyl finner du ulike atom på menyen som ser ut som en blyant.
2. For å finne optimalisert geometri, gå inn på menyen med en E med grønn pil under. Trykk på Start for å optimalisere. Her er det også lett å snu rundt på molekylet og dra rundt på atomene. **For Avogadro2:** velg Extensions → Open Babel → Optimize geometry
3. Det kan være lurt å prøve å orientere molekylet til å ligge langs aksene etter optimert geometri er funnet. Dette kan gjøres ved å gå til menyen helt til høyre (de to pilene). Her kan du velge to atomer (ved å trykke på de) og så legge de langs en akse. Typisk vil man prøve å få hovedrotasjonsaksen til molekylet til å ligge langs z-aksen. For mange molekyler vil det være vanskelig å få dette til bra.
4. Visualisering av MO-er i Avogadro kan gjøres på ulike måter. Den mest behagelige er å lage en **.molden** (molecular density) fil. **For Avogadro2** Quantum → Create surfaces. Velg så å plote molekylorbitaler, og så den molekylorbitalen du ønsker. Velg høy oppløsning. Isoverdi mellom 0.03 og 0.01 er passende. På grunn av en bug i Avogadro klarer den ikke å lese geometrien fra molden filen, så du må også ha en **.xyz** fil med samme navn rett ved siden av filen, f.eks. **mittmolekyl.xyz** og **mittmolekyl.molden**, i samme mappe. Du kan da åpne .xyz filen i avogadro, og så vil den lese .molden filen automatisk.
5. På Mac hender det at MOene er sorte, for å få ordentlige farger: **View** → **Reset display types**

A.2 PySCF

For å bruke PySCF må pakken importes som andre pakker:

```
import pyscf
```

Vi begynner med å definere molekylet vårt. Dette gjøres ved å lage et molekylobjekt i PySCF, For å lage et molekylobjekt bruker vi funksjonen `pyscf.M()`. Den tar inn en parameter, `atom`, som inneholder geometrien, for eksempel som filnavnet til `.xyz` filen deres, og en streng, `basis`, som spesifiserer hvilken AO-basis som skal brukes:

```
pyscf.M(atom=... , basis=...)
```

Vi kan lage et Hartree-Fock objekt fra molekylet vårt ved å kjøre `.HF()` funksjonen på molekylobjektet:

```
mitt_molekyl.HF()
```

For å kjøre HF beregningen må man kjøre `.run()` funksjonen på HF-objektet:

```
min_hf.run()
```

HF-objektet inneholder mye forskjellig informasjon, blant annen MO-koeffisientene og MO-energiene. En fin funksjon PySCF har for å gi en kort oppsummering av en HF beregning er `.analyze()` funksjonen til HF-objektet.

```
min_hf.analyze()
```

For å se på MO-koeffisientene kan de finnes som en numpy matrise i HF-objektet som `.mo_coeff`. Den kan være litt tungvind å lese rett av, så PySCF har en funksjon som printer disse litt penere sånn at det er lett å se hvilke AO-er som bidrar hvor mye til hvilke MO-er. Den ligger i `pyscf.tools.dump_mat` og heter `.dump_mo()`. Den tar inn et molekylobjekt og en MO-koeffisientmatrise:

```
pyscf.tools.dump_mat.dump_mo(molekyl , mo_koeffisientmatrise)
```

For å kunne visualisere MO-er kan man få PySCF til å lage en `.molden` fil. Den har en funksjon i `pyscf.tools.molden` som heter `.from_scf()` som tar inn et HF-objekt og et filnavn.

```
pyscf.tools.molden.from_scf(min_hf , filnavn)
```