

Computerchemie

Gliederung

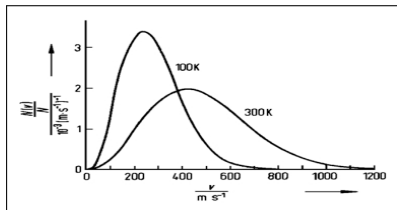
- 1 Thermochemie
 - Maxwell und Boltzmann
 - Innere Energie, freie Energie etc. und die Zustandssumme
 - Freie Energie eines Moleküls
 - Elektronische Energie
 - Translations und Rotationsbeiträge
 - Schwingungsbeiträge
 - pV-Term

Thermochemie

Bisher haben wir Temperatureffekte immer vernachlässigt, wir haben die Gesamtenergie eines Moleküls berechnet für $T=0\text{K}$. Für $T \geq 0\text{K}$ jedoch haben die Teilchen eine kinetische Energie, die durch die [Maxwellverteilung](#) bestimmt ist (siehe PCI Vorlesung), wie in Abb. 2 dargestellt.

Maxwellverteilung

$$p(v_{xj}) = \frac{m}{2\pi kT} \exp\left(\frac{-mv_{xj}^2}{kT}\right) \quad (1)$$



p ist die Wahrscheinlichkeit, ein Teilchen im System aufzufinden, dessen Geschwindigkeitskomponente im Intervall $[v_{xj}, v_{xj} + dv_j]$ liegt.

Maxwellverteilung

Die Verteilung ist eine Exponentialverteilung, mit dem Exponenten

$$\frac{E_{kin}}{kT}.$$

Nach dem **Gleichverteilungssatz** hat jeder Freiheitsgrad j die kinetische Energie

$$\frac{1}{2}kT = \frac{1}{2}m_j \langle v_{xj}^2 \rangle \quad (2)$$

($\langle v \rangle$ bezeichnet den Mittelwert der Geschwindigkeit) und damit ist die gesamte kinetische Energie des Systems gegeben durch (dies werden wir im Kapitel MD weiter verwenden):

$$\sum_j \frac{1}{2}m_j \langle v_{xj}^2 \rangle = \langle E_{kin} \rangle = \frac{3}{2}NkT \quad (3)$$

Maxwellverteilung

Betrachten wir ein System mit diskreten Energiezuständen, wie es in der Quantenmechanik oft vorzufinden ist, z.B. die Energiezustände des H-Atoms oder die diskreten Energiezustände im harmonischen Oszillator, wie in Abb. 1 dargestellt.

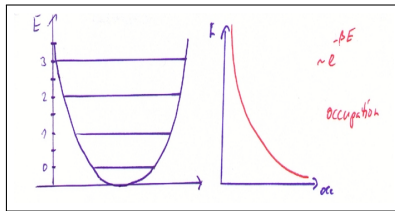


Abbildung: Energiezustände im Harmonischen Oszillator. Die Besetzung der Zustände ist durch eine Verteilungsfunktion bestimmt.

Boltzmannverteilung

Man kann sich nun vorstellen, dass die Teilchen durch die kinetische Energie auch bei $T > 0\text{K}$ in höher angeregte Zustände mit $E_i > E_0$ gelangen können, vorausgesetzt dass die Anregungsenergie in etwa kT entspricht. Boltzmann hat eine Verteilungsfunktion abgeleitet, die -wie die Maxwellverteilung- angibt, mit welcher Wahrscheinlichkeit ein Teilchen in einem der Energiezustände E_i anzutreffen ist. Und wie zu vermuten ist, ist dies wieder eine Exponentialfunktion.

Boltzmannverteilung

p_n ist die Wahrscheinlichkeit, ein Teilchen im Zustand n mit der Energie E_n vorzufinden, und es gilt:

$$p_n \sim e^{-\frac{E_n}{kT}} \quad (4)$$

Eine Besetzung der Zustände gemäß dieser Verteilung ist in Abb. 1 dargestellt.

Nun müssen wir die p_n normieren, dazu verwenden wir den Umstand, dass

$$\sum_n p_n = 1$$

gilt.

Zustandssumme

Die Wahrscheinlichkeit, ein Teilchen in irgendeinem der Zustände zu finden ist gleich 1! Dies führt zu:

$$p_n = \frac{e^{-\frac{E_n}{kT}}}{\sum_n e^{-\frac{E_n}{kT}}} = \frac{e^{-\frac{E_n}{kT}}}{Z} \quad (5)$$

$Z = \sum_n e^{-\frac{E_n}{kT}}$ ist eine zentrale Größe in der **Statistischen Thermodynamik** und wird **Zustandssumme** genannt.

Harmonischer Oszillator

Beispiel:

Die Energieniveaus des Harmonischen Oszillators sind durch:

$$E_n = (n + 0.5)h\nu \quad (6)$$

gegeben. Die Energie im Grundzustand $n=0$ ist

$$E_0 = 0.5h\nu.$$

Dies wird **Nullpunktenergie** genannt, jedes System ist bei $T=0K$ nicht in Ruhe, sondern ist in Bewegung. Dies nennt man **Nullpunktsschwingungen**.

Harmonischer Oszillator

Für $T \geq 0\text{K}$ werden auch andere Zustände i besetzt sein, und zwar genau mit der Wahrscheinlichkeit

$$p_n = \frac{1}{Z} \exp(-E_n/kT) = \frac{1}{Z} \exp(-(n + 0.5)h\nu/kT) \quad (7)$$

Also ist der harmonische Oszillator mit der Wahrscheinlichkeit p_n im Zustand n und hat die Energie E_n , mit der Wahrscheinlichkeit p_m im Zustand m und hat die Energie E_m . Um die Energie zu ermitteln, müssen wir daher den Mittelwert bilden,

$$\langle E \rangle = \sum_n p_n E_n \quad (8)$$

Harmonischer Oszillator

Dazu muss man einmal die Zustandssumme Z ausrechnen,

$$Z = \sum_n e^{-(n+0.5)h\nu/kT} = e^{-0.5h\nu/kT} \sum_n e^{-nh\nu/kT} \quad (9)$$

Dies vereinfacht sich, wenn man die Formel für die **geometrische Reihe** verwendet,

$$\sum_{n=0}^{\infty} x^n = \frac{1}{1-x}$$

$$Z = e^{-0.5h\nu/kT} \frac{1}{1 - e^{-h\nu/kT}} = \frac{e^{-0.5h\nu/kT}}{1 - e^{-h\nu/kT}} \quad (10)$$

Innere Energie U

Mit der Boltzmann Verteilung (auch kanonische Verteilung genannt) ($\beta^{-1} = kT$):

$$p_i = \frac{1}{Z} \exp(-\beta E_i)$$

berechnen wir den Mittelwert der Energie:

$$\langle E \rangle = \frac{1}{Z} \sum_i E_i \exp(-\beta E_i) \quad (11)$$

Dazu verwenden wir einen netten mathematischen Trick:

$$-\frac{\partial}{\partial \beta} Z = - \sum_i \frac{\partial}{\partial \beta} \exp(-\beta E_i) = \sum_i E_i \exp(-\beta E_i).$$

$$\text{Daher : } \langle E \rangle = -\frac{1}{Z} \frac{\partial}{\partial \beta} Z = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \quad (12)$$

Innere Energie U

Um die freie Energie mit Z in Verbindung zu bringen, verwendet man die Relation:

$$F = U - TS.$$

Multiplikation mit β ,

$$\beta F = \beta U - S/k$$

und Differentiation

$$\frac{\partial(\beta F)}{\partial \beta} = U = \langle E \rangle$$

und Vergleich mit eq. 12 ergibt den Ausdruck für die **Freie Energie**:

$$F = -kT \ln Z \quad (13)$$

Innere Energie U

und für die Entropie $S = -F/T - U/T$:

$$S = k \ln Z + k\beta \langle E \rangle \quad (14)$$

Dies ist bemerkenswert. Wir müssen also nur die Zustandssumme Z ausrechnen, und erhalten daraus alle wichtigen **Thermodynamischen Potentiale**.

Innere Energie U

Nun wollen wir diesen Formalismus verwenden, um Enthalpien und freie Energien von Molekülen zu berechnen.

$$U = \langle E \rangle = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta}$$

$$H = U + pV$$

$$S = k \ln Z + k\beta U$$

$$F = -kT \ln Z$$

$$G = F + pV$$

Molekül

Die Energie eines Moleküls bei $T > 0\text{K}$ besteht aus der elektronischen Energie, der Translations- und Rotationsenergie und der Schwingungsenergie:

$$E = E_{el} + E_{trans} + E_{rot} + E_{vib}$$

Die Zustandssumme $Z = \exp(-\beta E)$:

$$Z = \exp[-\beta(E_{el} + E_{trans} + E_{rot} + E_{vib})] =$$

$$\exp[-\beta E_{el}] \exp[-\beta E_{trans}] \exp[-\beta E_{rot}] \exp[-\beta E_{vib}] = Z_{el} Z_{trans} Z_{rot} Z_{vib}$$

Oft benötigen wir auch $\ln Z$:

$$\ln Z = \ln Z_{el} + \ln Z_{trans} + \ln Z_{rot} + \ln Z_{vib}$$

Elektronische Energie

Die elektronische E_{el} ist meist nicht temperaturabhängig, da kT meist für eine elektronische Anregung nicht ausreicht, d.h. das Molekül bleibt im Grundzustand:

$$U_{el} = -\frac{\partial \ln Z_{el}}{\partial \beta} = -\frac{\partial(-\beta E_{el})}{\partial \beta} = E_{el}$$

Translations und Rotationsbeiträge

Diese Beiträge sollen hier nicht im Detail diskutiert werden: sie sind berechenbar für das Modell des quantenmechanischen Teilchens im Kasten und des quantenmechanischen Rotators. Für ein Mol erhält man:

$$U_{trans} = \frac{3}{2}RT$$

und

$$U_{rot} = \frac{3}{2}RT$$

Man kann auch die Entropien berechnen, daraus erhält man dann die Beiträge zur freien Energie.

Schwingungsbeiträge

Um diese zu berechnen, muss die Geometrie des Moleküls optimiert werden und anschliessend müssen wie oben besprochen die Schwingungsfrequenzen ω_k berechnet werden. Die Schwingungsenergie wird dann mit Hilfe des Modells des harmonischen Oszillators berechnet. Dazu wird jede Schwingungsmode durch einen harmonischen Oszillator dargestellt, der sich durch die thermische Energie auch in angeregten Zuständen befinden kann.

Schwingungsbeiträge

Z.B. wird das Wassermolekül dann durch 3 harmonische Oszillatoren repräsentiert, $k=1..3$, die im Grundzustand ($T=0K$) die Nullpunktsschwingungen $E_k = 0.5\hbar\omega_k$ durchführen und in den angeregten Zuständen m die Energie

$$E_k^m = (m + 0.5)\hbar\omega_k$$

haben.

Schwingungsbeiträge

Nun berechnen wir die Zustandssumme für einen der k Oszillatoren:

$$Z_k = \exp \left(\sum_{m=0}^{\infty} -\beta(m + 0.5)\hbar\omega_k \right) =$$
$$e^{-0.5\beta\hbar\omega_k} \sum_{m=0}^{\infty} e^{-\beta m\hbar\omega_k} = \frac{e^{-0.5\beta\hbar\omega_k}}{1 - e^{-\beta\hbar\omega_k}}.$$

Schwingungsbeiträge

Mit der Formel für die geometrische Reihe ($\sum_{k=0}^{\infty} x^k = \frac{1}{1-x}$):

$$\ln Z_k = -0.5\beta\hbar\omega_k - \ln(1 - e^{-\beta\hbar\omega_k})$$

$$U_k = -\frac{\partial \ln Z_k}{\partial \beta} = 0.5\hbar\omega_k - \left(\frac{\hbar\omega_k e^{-\beta\hbar\omega_k}}{1 - e^{-\beta\hbar\omega_k}} \right) = \hbar\omega_k \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{e^{\beta\hbar\omega_k} - 1} \right)$$

Schwingungsbeiträge

Wir haben die Zustandssumme erst für einen der $3N-6$ Oszillatoren berechnet, nun müssen wir noch über alle Schwingungsmoden im Molekül summieren:

$$U = \sum_{k=1}^{3N-6} U_k = \sum_{k=1}^{3N-6} \hbar\omega_k \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{e^{\beta\hbar\omega_k} - 1} \right)$$

Die **Nullpunktsschwingungen** sind nicht T-abhängig, werden daher üblicherweise mit der elektronischen Energie kombiniert, so dass der Vibrationsanteil zur internen Energie folgendermassen definiert ist:

$$U_{vib} = \sum_{k=1}^{3N-6} \left(\frac{\hbar\omega_k}{e^{\beta\hbar\omega_k} - 1} \right) \quad (15)$$

Entropie und freie Energie

Die Entropie ist damit:

$$S_{vib} = k \ln Z + k\beta U_{vib} = \sum_{k=1}^{3N-6} \left[\frac{\hbar\omega_k}{e^{\beta\hbar\omega_k} - 1} - \ln(1 - e^{-\beta\hbar\omega_k}) \right] \quad (16)$$

und die freie Energie (ebenfalls ohne Nullpunktsbeiträge):

$$F_{vib} = -kT \ln Z = \sum_{k=1}^{3N-6} kT \ln(1 - e^{-\beta\hbar\omega_k}) \quad (17)$$

pV Terme

Zur Berechnung der Enthalpie müssen wir den pV Term addieren.
Dies machen wir über den Umweg des idealen Gases:

$$pV = nRT.$$

Damit ist die Enthalpie:

$$H = U + pV = U + nRT.$$

ähnlich die freie Enthalpie:

$$G = F + nRT.$$

Thermochemie

Viele Quantenchemieprogramme (z.B. Gaussian) oder Kraftfeldprogramme (Charmm) berechnen die thermischen Korrekturen standardmässig, wenn eine Schwingungsberechnung gefordert ist. Die Berechnung der der Hessematrix ist der zeitaufwändige Schritt, die Berechnung der Zustandssumme ist dagegen fast gratis.

Thermochemie

In der harmonischen Näherung werden die Schwingungen der Moleküle durch einen Satz von harmonischen Oszillatoren dargestellt. Diese Oszillatoren schwingen unabhängig voneinander. Der Witz der **Normalmodenanalyse** besteht also darin, die **gekoppelten** Schwingungen der Atome mathematisch in einen **Satz von ungekoppelten harmonischen Oszillatoren** zu überführen. Jeder dieser Oszillatoren hat eine Nullpunktsenergie, schwingt also selbst bei $T=0$ K im Zustand $n=0$. Bei $T>0$ werden auch höhere Schwingungszustände thermisch angeregt. Die Wahrscheinlichkeit für solch eine Anregung ist durch die Boltzmannsche Verteilungsfunktion beschrieben.

Thermochemie

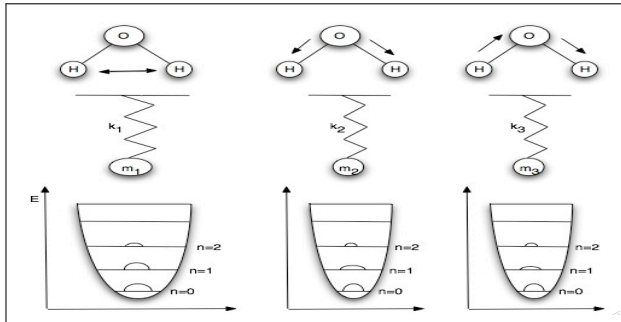


Abbildung: Schwingungen im Molekül dargestellt durch einen Satz von harmonischen Oszillatoren. Es sind bei jedem Oszillator auch angeregte Zustände thermisch besetzt.