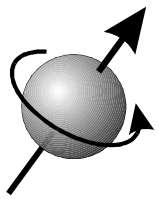


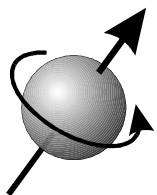
Waar zit het
ongepaarde elektron
in Co / Rh / Ir diiminaten ?

Een illustratie van
"computational chemistry"
(toegepast rekenen)



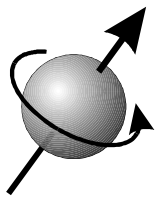
Computational Chemistry: wat is dat?

- Gebruik van theoretische methoden om experimenten te begrijpen en te sturen.
- Nadruk op chemie, niet op methode(ontwikkeling).
- Gebruik van programmatuur en methoden als "black box", maar met begrip van de principes!



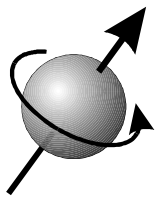
Computational Chemistry: doelstellingen

- Begrijpen en rationaliseren van chemie
 - Berekeningen aan 1 structuur**
 - * Waar zit de negatieve lading? Waar zal een proton aanvallen?
 - * Hoe polariseerbaar is mijn molecuul?
 - * Klopt een gemeten spektrum met deze structuur?
 - Voorspellen van reactiviteit
 - Berekeningen aan een reactiepad**
 - * Hoe hoog is de barriere voor mijn Diels-Alder reactie?
 - * Kan ik het beste een Zr of een Hf katalysator gebruiken?



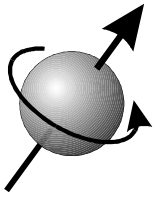
Computational Chemistry: aanpak

- Gebruik van "standaard" pakketten
Je wilt rekenen, niet debuggen of het wiel uitvinden.
- Gebruik van "standaard" methoden
Je wilt je resultaten kunnen vergelijken met die van anderen.
- Pragmatisme
Je gebruikt methoden die anderen in hetzelfde gebied ook gebruiken, die "kennelijk werken".
Je probeert de nauwkeurigheid te bereiken die je nodig hebt, niet veel meer (maar ook niet veel minder).



Energie-schalen

Interactie	kcal/mol	kJ/mol
C-C covalente binding	80	330
Cu-amine coordinatiebinding	20	85
O-H...O waterstofbrug	8	34
CH ₄ ...CH ₄ van der Waals interactie	2	8
<i>kT</i>	0.6	2.5
<i>E_a</i> , vlotte reactie bij 20°C	<20	<85
1 a.u.	627	2633
geel licht (6000 Å)	45	190

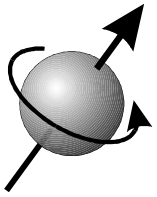


Methoden

$$\hat{H} \Psi = E \Psi$$

Basis: Hartree-Fock (HF)

- Redelijk efficient, zelfs voor vrij grote molekulen
 - * Schaling $N^4 \rightarrow N^2 \text{ á } 3$
- Geen correlatie \Rightarrow systematische fouten voor:
 - * Maken/breken bindingen
 - * Gedelocaliseerde systemen
 - * Polaire bindingen
 - * Van der Waals interacties
 - * Overgangsmetalen
- Je wilt beter (kunnen) dan Hartree-Fock !



Methoden

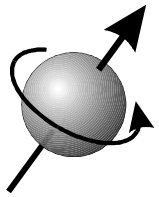
$$\hat{H} \Psi = E \Psi$$

Post-Hartree-Fock

- Multiconfiguratie methoden

Meer flexibele en gecompliceerde Ψ , "exacte" H

- * MCSCF (multiconfiguratie SCF)
- * MP2, MP3, ... (Raleigh-Schrödinger storingsrekening)
- * SDCI (singles and doubles CI)
- * MR-SDCI (multireference SDCI)
- * CC (coupled cluster)
- ...
- * Full CI ("exact" mits basis volledig)

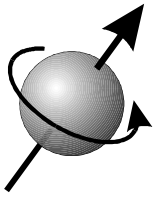


Methoden

$$\hat{H} \Psi = E \Psi$$

Post-Hartree-Fock

- Systematische verbetering van de beschrijving
- Zeer reken-intensief (N^5 , N^7 of nog hoger)
- Gebruik voor "benchmarks", voor tests en voor kleine molekulen waarvoor je heel nauwkeurige getallen nodig hebt
- Veel methoden gaan uit van Ψ_{HF} als 0^e-orde benadering
 - ⇒ probleem als Ψ_{HF} erg slecht is

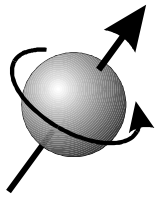


Methoden

$$\hat{H} \Psi = E \Psi$$

Density-functional (DFT)

- Gebruik HF type golffunctie maar wijzig H
 - zodat die een betere energie geeft door er een correlatie-term in te verstoppen.
 - * Verandert betekenis van Ψ .
 - * Geeft nog steeds correcte dichtheid maar beschrijft niet de gecorreleerde beweging van elektronen.



Methoden

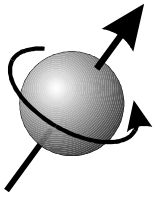
$$\hat{H} \Psi = E \Psi$$

Density-functional (DFT)

- We weten dat dit exact kan, maar we weten niet hoe.

Vele modificaties van H ("functionalen") worden gebruikt:

- * Local density (LDA)
- * Non-local density (NLDA of GGA; voorbeeld: BP86)
- * HF/DFT "mengsels" (voorbeeld: B3LYP)

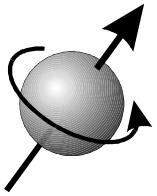


Methoden

$$\hat{H} \Psi = E \Psi$$

Density-functional (DFT)

- Rekentijd vergelijkbaar met HF
- Geen "systematische verbetering"
- Nog steeds fouten in specifieke gevallen:
 - * Gedelocaliseerde systemen
 - * H transfer reacties
 - * Van der Waals interacties
- Werkt heel aardig voor overgangsmetalen



Basissets

Meest gebruikte basissets: Gaussians (e^{-r^2})

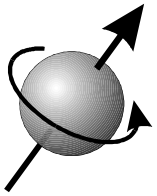
Benader echte AO's door (vaste) lineaire combinatie van Gaussians

Standaard basissets

Voor eerste paar rijen

Voor hele periodiek systeem

Het is belangrijk een *gebalanceerde* moleculaire basis te gebruiken



Basissets

Flexibiliteit (en kwaliteit) van basissets

Minimaal: 1 set functies per "schil": 1s 2sp 3sp 3d ...

Voorbeeld: sto-3g

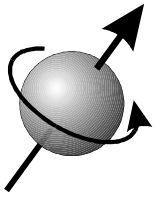
Split-valence: minimaal voor "core", 2 sets functies voor de valentieschil

Voorbeeld: 3-21G

Double-zeta: 2 sets functies voor elke schil

Triple-zeta: 3 sets functies voor elke schil

...etc...



Basissets

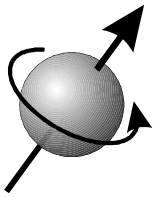
Flexibiliteit (en kwaliteit) van basissets

Extra polarisatie ($l+1$) functies geven meer hoekflexibiliteit. Voorbeeld: d voor een sp schil. Nodig voor gespannen ringen en vreemde bindingshoeken.

Voorbeeld: 6-31G*

Extra diffuse functies (zelfde l , kleinere exponent) geven meer radiële flexibiliteit. Nodig voor b.v. anionen.

Voorbeeld: 3-21+G



Pseudopotentialen

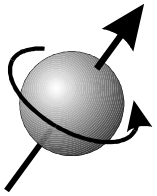
"Core" orbitalen veranderen weinig, en meestal ben je er niet in geïnteresseerd.

⇒ Vervang binnenelektronen door een "effektieve potentiaal" ("pseudopotentiaal").

zodanig dat die dezelfde valentieorbitals oplevert als het complete atoom.

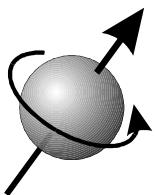
Bevat ook relativistische effecten.

Standaard pseudopotentialen voor het hele periodiek systeem (b.v. LANL).



Pseudopotentialen

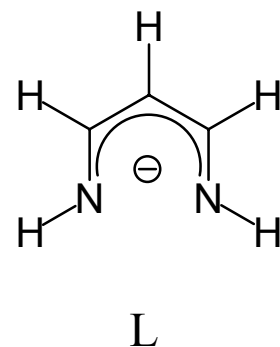
- Meestal moet je de buitenste "core" orbitals nog echt meenemen in de berekening
anders komen voor het atoom de valentie-orbitals wel goed uit, maar klopt hun flexibiliteit niet
- Pas echt nuttig vanaf K, en vooral belangrijk voor de 2^e en 3^e rij overgangsmetalen



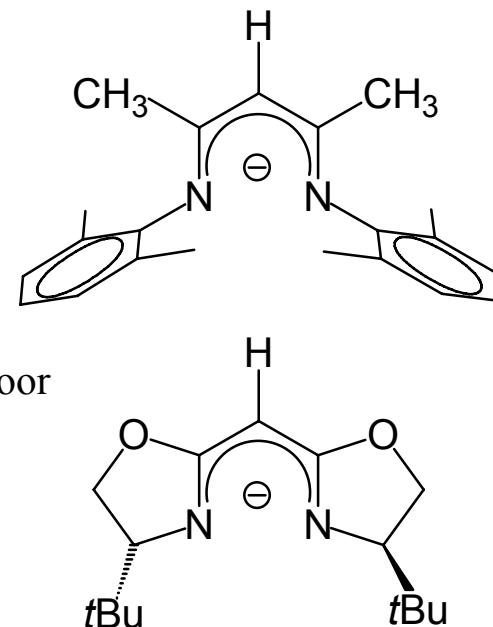
β -diiminaat complexen van Co, Rh, Ir

Rh en Ir zijn vrijwel
altijd 1-waardig (d^8)
of 3-waardig (d^6).

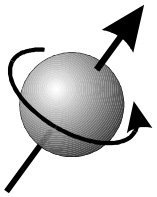
Rh^{II} (d^7) is zeldzaam,
 Ir^{II} zeer zeldzaam.



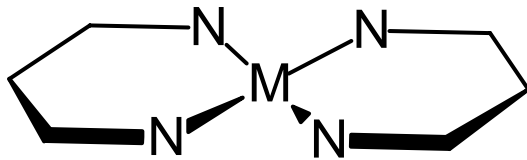
als model voor



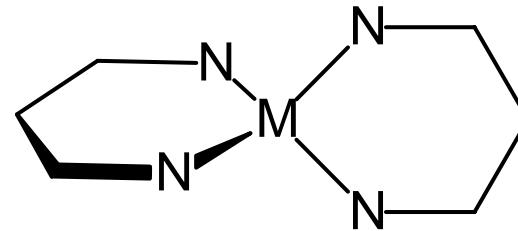
Maar complexen L_2Rh (Rh^{II}) zijn verrassend stabiel
en worden gemakkelijk gevormd.



β -diiminaat complexen van Co, Rh, Ir

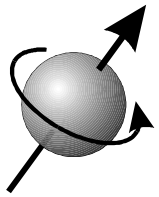


Vlak vierkant



Tetraëdrisch

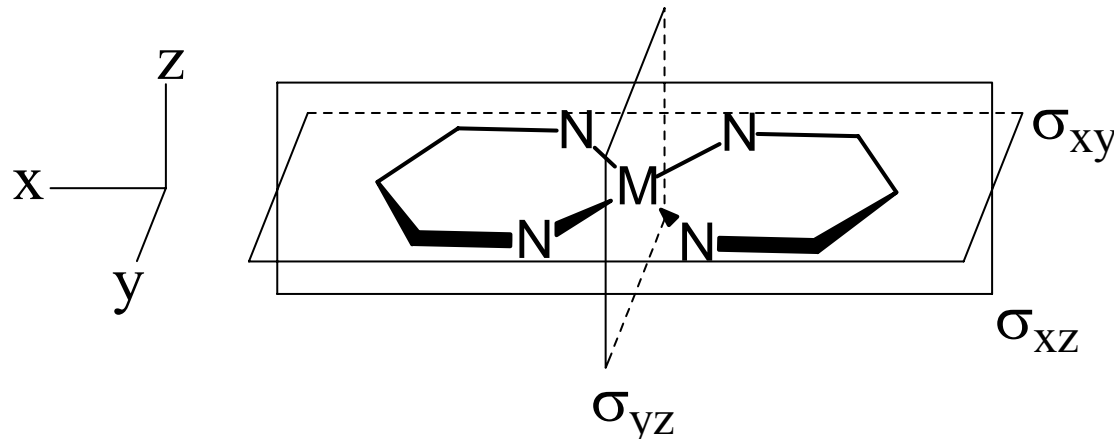
- Wat hebben ze voor structuur?
- Waarom zijn ze zo stabiel?
- Hoe kun je eraan "sturen" met het ligand?



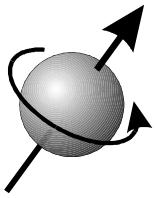
Orbital bezettingen

Voor het gemak kijken we hier naar symmetrische, vlak vierkante omringingen.

Let op, de symmetrie-assen liggen tussen de donoren!



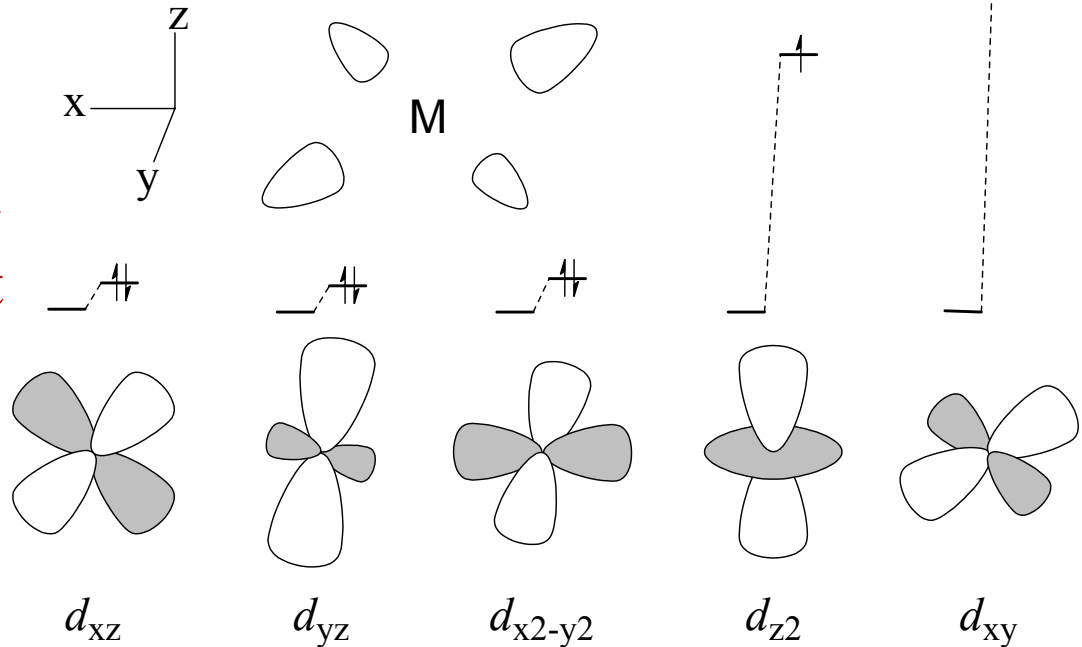
Hoe zullen de *d*-orbitals gevuld zijn?

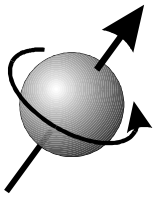


Orbital bezettingen

Beschouw de liganden als pure σ -donoren en gebruik ligandveld theorie:

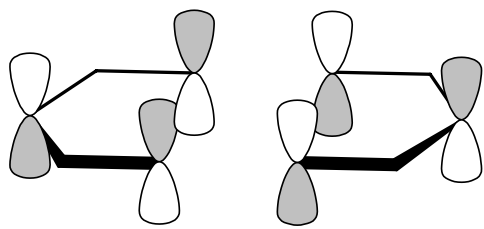
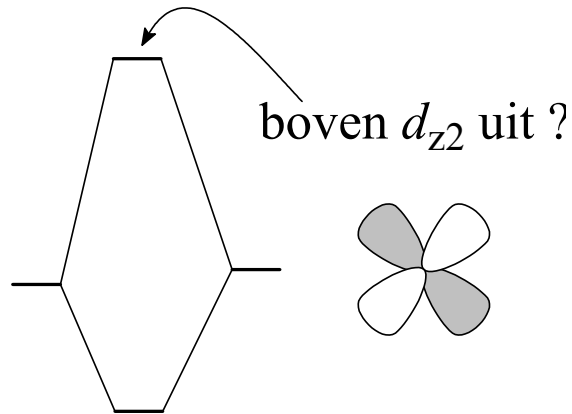
Probleem: de gemeten
ESR data kloppen niet
goed met zo'n
bezetting.



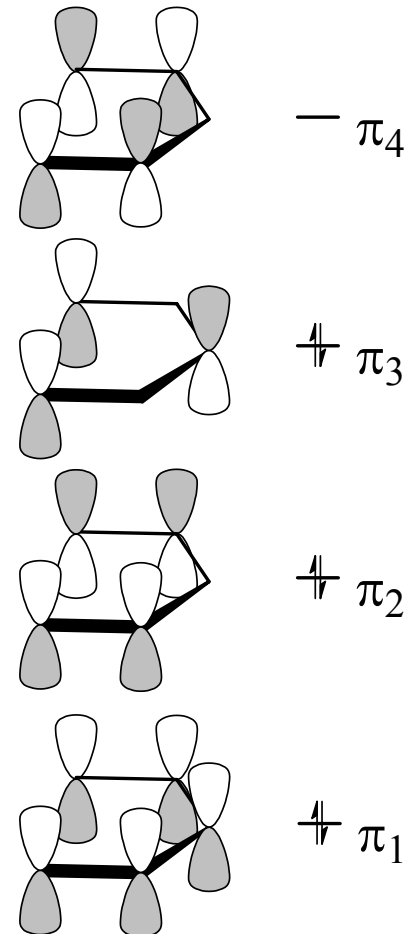


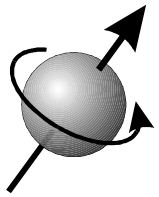
Orbital bezettingen

Misschien is π -donor
of acceptor karakter
van de liganden
belangrijk?

 $\pi_{3a}-\pi_{3b}$ 

boven d_{z2} uit ?

 d_{xz}  π_4 π_3 π_2 π_1

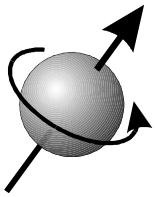


Rekenen aan partieel gevulde *d*-schillen

De *d*-orbitals hebben verschillende symmetrie tov de spiegelvlakken van het molekuul.

Tijdens de SCF procedure worden meestal geen bezette, half-bezette en lege orbitals (van verschillende symmetrie) verwisseld.

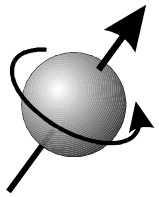
Je moet dus met de goede bezettingen starten!



Rekenen aan partieel gevulde d -schillen

Als *wij* al niet snel kunnen bedenken hoe de orbitals gevuld moeten worden, kan het programma dat ook niet.

- * Je moet een handje helpen.
- * Controleer hoe de orbitals eruit zien; zo nodig verwissel je ze er herhaal je de berekening.
- * De bezetting met de laagste energie is de "juiste".
Probeer bezettingen met het ongepaarde elektron in de d_{z^2} , d_{xz} en d_{yz} orbitals.

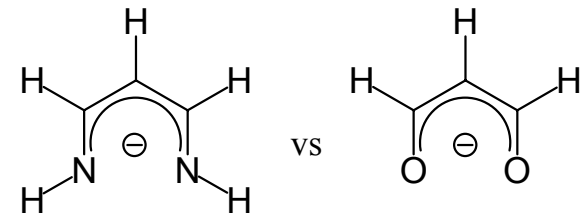


De opdracht: wat willen we weten?

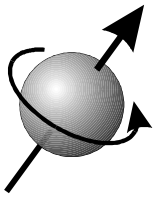
- Wat is voor elke verbinding de "beste" orbital-bezetting?
- Is het ongepaarde elektron ook over de liganden uitgesmeerd?
- Hoe hangen de stabiliteiten van de bezettingen af van

a) Metaal (Co / Rh / Ir)

b) Ligand (diiminaat / diketonaat)

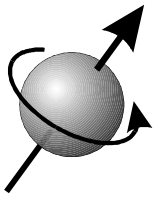


- We willen niet alleen de antwoorden maar ook de verklaringen.



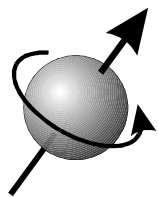
De opdracht: hoe doen we het?

- Je krijgt een geometrie en een voorbeeld-job
- Minimale basis op CHNO
- Pseudopotentiaal+SV basis op metaal
- Eerst ROHF, dan B3LYP
- Tussenresultaten worden bewaard op een "checkpoint file"
- Procedure:
 - * editen met notepad
 - * runnen met G98W
 - * orbitals bekijken met GaussView



Open-shell berekeningen

- Je geeft een lading en multipliciteit ($2S+1$)
- Meest beperkende formalisme: ROHF
 - * α en β orbitals allemaal gelijk
 - * altijd eigenfunctie van S^2 ("zuivere" toestand)
 - * niet beschikbaar voor DFT
- Meest losse formalisme: UHF
 - * alle α en β orbitals verschillend
 - * niet (altijd) eigenfunctie van S^2 ("spin-contaminatie")



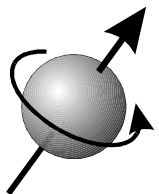
Open-shell berekeningen

We beginnen met ROHF omdat dat de minste orbitals heeft (α en β gelijk).

Als we dat goed hebben, gebruiken we die orbitals voor DFT, dat (hier) een betrouwbaarder energie geeft.

Bij elke stap controleren we of de *d*-orbitals er "goed uitzien". Pas als de bezettingen goed zijn kijken we naar de energieën.

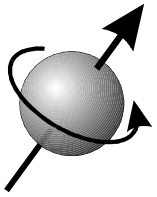
GaussView kan orbital-plots berekenen uit de checkpoint file. Die moet je dus beschikbaar houden!



Hoe ziet een Gaussian job eruit?

```
%chk=e:\progra-1\g98\binding\Co_N4\co_n4.chk
↓
# ROHF/gen PSEUDO=READ pop=full
↓
Co (HNCHCHCHNH) 2
↓
0 2
co      0.000000    0.000000    0.000000
c       0.000000    0.000000    za
c       0.000000    0.000000   -za
c       0.000000    yp        zb
c       0.000000   -yp        zb
c       0.000000   -yp        -zb
c       0.000000    yp        -zb
h       0.000000    0.000000    zc
h       0.000000    0.000000   -zc
h       0.000000    yq        zd
h       0.000000   -yq        zd
h       0.000000   -yq        -zd
h       0.000000    yq        -zd
n       0.000000    yr        ze
n       0.000000   -yr        ze
n       0.000000   -yr        -ze
n       0.000000    yr        -ze
h       0.000000    ys        zf
h       0.000000   -ys        zf
h       0.000000   -ys        -zf
h       0.000000    ys        -zf

variables:
za  4.388147
zb  3.706336
zc  5.463312
zd  4.304862
ze  2.378248
zf  2.120575
yp  1.210607
yq  2.125429
yr  1.343179
ys  2.336774
↓
Co 0
LanL2DZ
****
H C N 0
STO-3G
****
↓
Co 0
LANL2DZ
↓
```



```
%chk=e:\progra~1\g98\binding\Co_N4\co_n4.chk↵
↵
# ROHF/gen PSEUDO=READ pop=full↵
↵
Co (HNCHCHCHNH) 2↵
↵
```

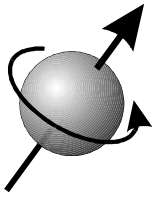
"Checkpoint file"

Opties: berekeningstype etc

Titel

Let op!

Lege regels scheiden secties
en zijn dus *heel belangrijk!!!*



```

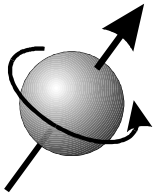
0 2↵
co      0.000000    0.000000    0.000000↵
c       0.000000    0.000000    za↵
c       0.000000    0.000000   -za↵
c       0.000000    yp        zb↵
c       0.000000   -yp        zb↵
c       0.000000   -yp        -zb↵
c       0.000000    yp        -zb↵
h       0.000000    0.000000    zc↵
h       0.000000    0.000000   -zc↵
h       0.000000    yq        zd↵
h       0.000000   -yq        zd↵
h       0.000000   -yq        -zd↵
h       0.000000    yq        -zd↵
n       0.000000    yr        ze↵
n       0.000000   -yr        ze↵
n       0.000000   -yr        -ze↵
n       0.000000    yr        -ze↵
h       0.000000    ys        zf↵
h       0.000000   -ys        zf↵
h       0.000000   -ys        -zf↵
h       0.000000    ys        -zf↵
variables:↵
za      4.388147↵
zb      3.706336↵
zc      5.463312↵
zd      4.304862↵
ze      2.378248↵
zf      2.120575↵
yp      1.210607↵
yq      2.125429↵
yr      1.343179↵
ys      2.336774↵

```

Lading, multipliciteit

Atomen, (symbolische) coordinaten

Waarden voor symbolische coordinaten



```

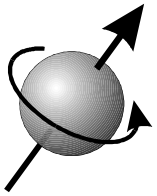
Co 0 ↵
LanL2DZ ↵
**** ↵
H C N 0 ↵
STO-3G ↵
**** ↵
↵
Co 0 ↵
LANL2DZ ↵
↵

```

Basis voor Co

Basis voor H C N,
afgesloten door 0 (*niet* 0!)

Pseudopotential voor Co



Na elke berekening...

Controleer of de output de woorden "error" en/of "warning" bevat.

Zo ja, probeer dan de melding daar in de buurt te begrijpen!

De foutmeldingen zijn vaak niet heel duidelijk, maar zelden totaal onbegrijpelijk.