



Institut für Physikalische Chemie

**Methodenkurs „Anwendungen von Mathematica und Matlab in der Physikalischen Chemie“
im WS 2016/2017**

Prof. Dr. Stefan Weber, Dr. Till Biskup

— Aufgabenblatt zum Mathematica-Teil vom 01.03.2018 —

Aufgabe 1 (Differentiation)

Berechnen Sie die dritte Ableitung der Funktion $f(x) = x^n \cdot \sin(nx)$ nach x und stellen Sie das Resultat möglichst einfach dar. Zeichnen Sie den Verlauf von $f(x)$ für $n = 2$ und $n = 3$ im Bereich $0 \leq x \leq 2\pi$. Achten Sie auf korrekte Achsenbeschriftungen.

Aufgabe 2 (Integration)

Integrieren Sie die Funktion $f(x) = (1 - bx^2)^{-1}$ unbestimmt. Wie sieht die Stammfunktion für $b = 1$ aus (Abbildung!)? Integrieren Sie die Funktion $f(x)$ mit $b = 1$ numerisch im Bereich $0 \leq x \leq \sqrt{1/2}$.

Aufgabe 3 (Integration und Reihenentwicklung)

Integrieren Sie die Funktion $f(x) = \sqrt{x + \sqrt{x}}$ unbestimmt: $F(x) = \int f(x) dx$. Führen Sie für $f(x)$ und $x \rightarrow 0$ eine Reihenentwicklung bis zur Ordnung x^2 durch. Integrieren Sie die erhaltene Reihe und vergleichen Sie das Ergebnis mit $F(x)$ in einer Abbildung im Bereich $0 \leq x \leq 4$. Achten Sie auf korrekte Achsenbeschriftungen. Erstellen Sie ferner eine Legende, die $F(x)$ bzw. die integrierte Reihe von $f(x)$ eindeutig kennzeichnet.

Aufgabe 4 (Differentialgleichungen)

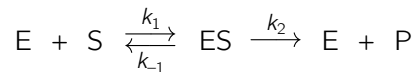
Gegeben ist die Differentialgleichung

$$(x^2 + 1) \cdot y''(x) - 6y(x) = 0.$$

- Lösen Sie die Differentialgleichung unter Verwendung der Mathematica-Funktion `DSolve`.
- Geben Sie die Lösung der Differentialgleichung für den Spezialfall $y(0) = 0$ an. Überprüfen Sie das Ergebnis durch Einsetzen in die Differentialgleichung.

Aufgabe 5 (Differentialgleichungen, Enzymkinetik)

Die „Michaelis-Menten-Theorie“ ist ein mathematisches Modell zur näherungsweisen Beschreibung der Kinetik von Enzymen. Sie gilt für enzymatisch katalysierte Reaktionen mit dem folgenden Mechanismus: Ein Enzym (E) bindet zunächst reversibel an sein Substrat (S) unter Ausbildung eines Enzym-Substrat-Komplexes (ES). Das Substrat wird anschließend umgewandelt und der Enzym-Substrat-Komplex zerfällt in das freie Enzym und das Reaktionsprodukt (P):



Dieses System lässt sich allgemein durch ein System aus gewöhnlichen Differentialgleichungen beschreiben:

$$\frac{d[E]_t}{dt} = -k_1[E]_t[S]_t + k_{-1}[ES]_t + k_2[ES]_t \quad (5.1)$$

$$\frac{d[S]_t}{dt} = -k_1[E]_t[S]_t + k_{-1}[ES]_t \quad (5.2)$$

$$\frac{d[ES]_t}{dt} = k_1[E]_t[S]_t - k_{-1}[ES]_t - k_2[ES]_t \quad (5.3)$$

$$\frac{d[P]_t}{dt} = k_2[ES]_t \quad (5.4)$$

- (a) Lösen Sie dieses (gekoppelte) Differentialgleichungssystem zunächst numerisch (Mathematica-Funktion: `NDSolve`) unter der Annahme, dass die Anfangskonzentration (Konzentration zum Zeitpunkt $t = 0$) an Substrat $[S]_0 = 1$ ist¹, die an Enzym $[E]_0 = 0,01$, und dass sowohl Produkt als auch Enzym-Substrat-Komplex anfangs nicht vorhanden sind: $[P]_0 = [ES]_0 = 0$. Wählen Sie für den Satz an Reaktionsraten $k_1 = 1$, $k_{-1} = 0,1$ und $k_2 = 0,01$ einen geeigneten Zeitbereich zur Darstellung von $[E]_t$, $[S]_t$, $[ES]_t$ und $[P]_t$, als Funktion der Zeit t .
- (b) Stellen Sie in einer zweiten Abbildung die zeitliche Änderung der Produktkonzentration ($d[P]_t/dt$) parametrisch als Funktion der Substratkonzentration $[S]_t$ dar. Die hierzu geeignete Mathematica-Funktion ist `ParametricPlot`. In einer solchen Darstellung taucht die Zeit t nicht mehr als direkte Größe auf.
- (c) Nun wird die von Michaelis und Menten eingeführte Näherung betrachtet: Es wird angenommen, dass die Konzentration an Enzym-Substrat-Komplex quasi-stationär ist:

$$\frac{d[ES]_t}{dt} = k_1[E]_t[S]_t - k_{-1}[ES]_t - k_2[ES]_t = k_1[E]_t[S]_t - (k_{-1} + k_2)[ES]_t \stackrel{!}{=} 0.$$

Daraus folgt

$$[E]_t[S]_t = \frac{k_{-1} + k_2}{k_1} [ES]_t = K_M \cdot [ES]_t. \quad (5.5)$$

$[ES]_t$ ist unbekannt. K_M ist die Michaelis-Menten-Konstante

$$K_M = \frac{k_{-1} + k_2}{k_1}. \quad (5.6)$$

Mit der für die Kinetik üblichen Randbedingung $[E]_0 = [E]_t + [ES]_t$ folgt aus Gl. (5.5)

$$([E]_0 - [ES]_t)[S]_t = K_M \cdot [ES]_t,$$

¹Der Einfachheit halber soll hier ausnahmsweise dimensionslos gerechnet werden.

bzw. nach $[ES]_t$ aufgelöst

$$[ES]_t = \frac{[E]_0 \cdot [S]_t}{K_M + [S]_t} \quad (5.7)$$

Die Geschwindigkeit der Gesamtreaktion, also die Produktbildung, hängt vom Zerfall des Enzym-Substrat-Komplexes ES in Richtung auf die Produktbildung ab (siehe Gl. (5.4)):

$$v_0 \equiv \frac{d[P]_t}{dt} = k_2[ES]_t \stackrel{(5.7)}{=} \underbrace{k_2 \cdot [E]_0}_{\equiv v_{\max}} \cdot \frac{[S]_t}{K_M + [S]_t} \quad (5.8)$$

Der Ausdruck $k_2 \cdot [E]_0$ ist die Maximalgeschwindigkeit der Reaktion, v_{\max} . Das ist die Geschwindigkeit, die man erhält, wenn die gesamte Enzymmenge als Enzym-Substrat-Komplex vorliegt: $[ES]_t = [E]_0$. Damit erhält man die „Michaelis-Menten-Gleichung“:

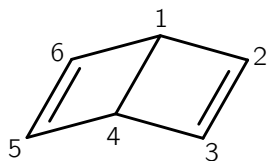
$$v_0 = v_{\max} \cdot \frac{[S]_t}{K_M + [S]_t} \quad (5.9)$$

Berechnen Sie zunächst $v_{\max} = k_2 \cdot [E]_0$ und K_M (siehe Gl. (5.6)) mit den jeweiligen Werten aus Aufgabenteil (a). Zeichnen Sie gemäß Gl. (5.9) die Reaktionsgeschwindigkeit $v_0([S]_t)$ als Funktion von $[S]_t$ in einem Bereich $0 \leq [S]_t \leq [S]_0$. Vergleichen Sie diese Abbildung mit der aus Aufgabenteil (b). Sind die gemachten Näherungen sinnvoll?

- (d) Wiederholen Sie die Mathematica-Berechnungen aus den Aufgabenteilen (a) bis (c) mit anderen Werten für die Reaktionsraten bzw. die initiale Enzymkonzentration.

Aufgabe 6 (Vektoren, Matrizen, Lineare Gleichungssysteme)

Für organische Moleküle mit konjugierten Doppelbindungen führte Erich Hückel Näherungen in quantenchemische Berechnungen von Molekülorbitalen ein („Hückel-Molekülorbital-Methode“, HMO), die damit mit geringem Rechenaufwand erstaunlich gute Resultate für die π -Bindungsenergien dieser Systeme liefern. Als Beispiel wird das Dewar-Benzol mit seinen sechs Kohlenstoffatomen betrachtet (siehe Abbildung).



Die Hückelmatrix für das Dewar-Benzol lautet

$$\mathbf{M} = \begin{pmatrix} \alpha - \varepsilon & \beta & 0 & \beta & 0 & \beta \\ \beta & \alpha - \varepsilon & \beta & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \beta & \alpha - \varepsilon & \beta & 0 & 0 \\ \beta & 0 & \beta & \alpha - \varepsilon & \beta & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \beta & \alpha - \varepsilon & \beta \\ \beta & 0 & 0 & 0 & \beta & \alpha - \varepsilon \end{pmatrix}.$$

Darin sind α so genannte Coulomb-Matrixelemente, β Resonanzmatrixelemente, die nur für benachbarte Atome einen von 0 verschiedenen Wert haben (sie sind also für Paare von Atomen ohne direkte chemische Bindung 0), und ε sind π -Bindungsenergien.

- (a) Zur Ermittlung der π -Bindungsenergien muss die Determinante der Hückelmatrix den Wert 0 annehmen. Dies liefert ein Polynom sechsten Grades für ε , das nur für sechs bestimmte ε -Werte 0 ergibt. Ermitteln Sie diese sechs Werte für ε unter Verwendung der Mathematica-Funktion `Solve`. Sortieren Sie die ε -Werte unter Berücksichtigung von $\beta < 0$. Verteilen Sie die sechs π -Elektronen des Dewarbenzols auf die π -Elektronenniveaus so, dass sich eine minimale π -Gesamtbindungsenergie ergibt. Beachten Sie aber, dass jeder Zustand mit maximal zwei Elektronen (mit unterschiedlicher Spinprojektion) besetzt werden darf.
- (b) Wiederholen Sie die Berechnungen aus dem Aufgabenteil (a) für das (planare) Benzol-Molekül. Dessen Hückelmatrix hat im Gegensatz zu der des Dewar-Benzols auf den Positionen (1,4) bzw. (4,1) die Einträge 0: $(\mathbf{M})_{1,4} = (\mathbf{M})_{4,1} = 0$. Vergleichen Sie die Ergebnisse für das Benzol mit denen des Dewar-Benzols. Welches Molekül ist energetisch stabiler?
- (c) Ermitteln Sie für das Dewar-Benzol für die sechs mit der HMO-Theorie erhaltenen Energien ε_i (mit $i \in \{1, 2, 3, 4, 5, 6\}$) die Koeffizienten $c_{j,i}$ (mit $j \in \{1, 2, 3, 4, 5, 6\}$) zur Berechnung der sechs (zu den Energien ε_i) gehörigen Wellenfunktionen

$$\phi_i = c_{1,i} \phi(2p_{z,1}) + c_{2,i} \phi(2p_{z,2}) + c_{3,i} \phi(2p_{z,3}) + c_{4,i} \phi(2p_{z,4}) + c_{5,i} \phi(2p_{z,5}) + c_{6,i} \phi(2p_{z,6}) .$$

Die Koeffizienten $c_{j,i}$ erhält man, indem man den Energiewert ε_i in die Hückelmatrix einsetzt und das Gleichungssystem

$$\mathbf{M}(\varepsilon = \varepsilon_i) \cdot \mathbf{c}_i = 0$$

mit $\mathbf{c}_i = (c_{1,i}, c_{2,i}, c_{3,i}, c_{4,i}, c_{5,i}, c_{6,i})$ löst. Informieren Sie sich unter

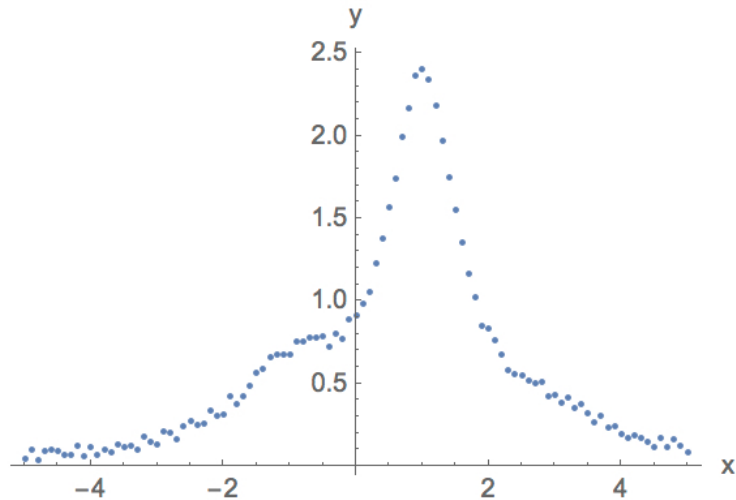
<https://reference.wolfram.com/language/tutorial/SolvingLinearSystems.html>

über die Lösung linearer Gleichungssysteme vom Typ $\mathbf{M} \cdot \mathbf{x} = \mathbf{b}$. Achten Sie dabei besonders auf den Spezialfall mit $\mathbf{b} = 0$ und einer Matrix \mathbf{M} , bei der die Determinante den Wert 0 aufweist.

- (d) Normieren Sie die sechs Koeffizientenvektoren so, dass $\mathbf{c}_i \cdot \mathbf{c}_i = 1$.
- (e) Welche Eigenschaft haben die Koeffizientenvektoren bezüglich der skalaren Vektormultiplikation $\mathbf{c}_n \cdot \mathbf{c}_m$ für $n \neq m$ (mit $n \in \{1, 2, 3, 4, 5, 6\}$ und $m \in \{1, 2, 3, 4, 5, 6\}$)?

Aufgabe 7 (Kurvenanpassungen)

Eine Messung habe die in der nachfolgenden Abbildung gezeigten Daten $y = f(x)$ ergeben. Die Originaldaten finden Sie in der Datei „sampledata01.xlsx“ (Excel-Format). Importieren Sie die Daten mit der Mathematica-Funktion `Import` und erstellen Sie mit der Funktion `ListPlot` eine möglichst übereinstimmende Abbildung.



- (a) Verwenden Sie die Mathematica-Funktion `Fit`, um die Messdaten als eine Überlagerung dreier Lorentz-Funktionen der Form

$$g(x, x_0) = \frac{1}{1 + (x - x_0)^2}$$

zu beschreiben. x_0 gibt dabei die Lage des Maximums der Lorentz-Funktion an. Wählen Sie für jede der drei Lorentz-Funktionen ein geeignetes x_0 und versuchen Sie, optimale Koeffizienten c_i (mit $i \in \{1, 2, 3\}$) zu ermitteln, die die drei Lorentz-Funktionen gewichten. Erstellen Sie eine Abbildung mit einer „Überlagerung“ der Messpunkte und der optimalen Modellfunktion

$$f_a(x) = c_1 \cdot \frac{1}{1 + (x - x_{0,1})^2} + c_2 \cdot \frac{1}{1 + (x - x_{0,2})^2} + c_3 \cdot \frac{1}{1 + (x - x_{0,3})^2}. \quad (7.1)$$

- (b) Die von Ihnen erstellte Abbildung aus Aufgabenteil (a) zeigt, dass die Übereinstimmung der Modellfunktion mit den Messdaten nicht sehr gut ist. Anscheinend ist die Annahme einer Modellfunktion (7.1), die aus drei Lorentz-Funktionen mit derselben Breite besteht, nicht optimal. Verwenden Sie die Mathematica-Funktion `NonlinearModelFit`, um die Messpunkte an eine Modellfunktion anzupassen, die aus einer Überlagerung dreier Lorentz-Kurven mit unterschiedlicher Breite b besteht:

$$g(x, x_0, b) = \frac{1}{b + (x - x_0)^2}.$$

Erstellen Sie eine weitere Abbildung, die die Messdaten sowie die optimale Modellfunktion

$$f_b(x) = c_1 \cdot \frac{1}{b_1 + (x - x_{0,1})^2} + c_2 \cdot \frac{1}{b_2 + (x - x_{0,2})^2} + c_3 \cdot \frac{1}{b_3 + (x - x_{0,3})^2} \quad (7.2)$$

enthält.

Aufgabe 8 (Visualisierung, Kurvenanpassung, Numerische Integration)

In der einfachen LCAO-Näherung wird der elektronische Grundzustand des H_2^+ -Molekülions durch die Potentialkurve

$$E_{\text{H}_2^+}(R) = \frac{H_{\text{AA}}(R) + H_{\text{AB}}(R)}{1 + S_{\text{AB}}(R)}$$

beschrieben, wobei R der Abstand der beiden Protonen (A bzw. B) im H_2^+ ist. Das Coulomb-Matrixelement $H_{\text{AA}}(R)$ ist

$$H_{\text{AA}}(R) = E_{1,\text{H}} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 a_0} \left(1 + \frac{a_0}{R}\right) e^{-2R/a_0},$$

das Resonanz-Matrixelement $H_{\text{AB}}(R)$ ist

$$H_{\text{AB}}(R) = E_{1,\text{H}} \cdot S_{\text{AB}}(R) + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 a_0} \cdot \frac{S_{\text{AB}}(R) \cdot a_0}{R} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 a_0} \left(1 + \frac{R}{a_0}\right) e^{-R/a_0},$$

und das Überlappungsintegral $S_{\text{AB}}(R)$

$$S_{\text{AB}}(R) = \left(1 + \frac{R}{a_0} + \frac{R^2}{3a_0^2}\right) e^{-R/a_0}.$$

a_0 ist der Bohrsche Radius und $E_{1,\text{H}}$ die Grundzustandsenergie des H-Atoms in der Schrödinger-Näherung (Hauptquantenzahl $n = 1$). Die abstandsabhängige Grundzustandsenergie des H_2^+ stellt in der Born-Oppenheimer-Näherung das Potential dar, in dem die beiden Kerne A und B schwingen können.

Vom amerikanischen Physiker Philip M. Morse wurde im Jahr 1929 die Potentialfunktion

$$V(R) = D_{\text{eq}} \cdot \left(1 - e^{-a(R-R_{\text{eq}})}\right)^2$$

vorgeschlagen, die den Vorteil hat, dass sich damit die Schrödinger-Gleichung (mit quadratischer Näherung des Morsepotentials) analytisch lösen lässt, um Schwingungsenergien zu berechnen. (Letzteres soll an dieser Stelle jedoch gar nicht erst versucht werden!)

Renormieren Sie die LCAO-Potentialkurve $E_{\text{H}_2^+}(R)$ in geeigneter Weise² und ermitteln Sie für das Morse-Potential die Parameter D_{eq} (die spektroskopische Dissoziationsenergie), R_{eq} (den Kernabstand mit der geringsten potentiellen Energie) und a (eine Konstante, die häufig als die „Steifigkeit des Potentials“ bezeichnet wird), so dass das renormierte $E_{\text{H}_2^+}(R)$ -Potential möglichst ideal durch $V(R)$ angenähert wird.³ Zeichnen Sie beide Potentialkurven in ein gemeinsames Diagramm und diskutieren Sie Abweichungen bzw. Übereinstimmungen.

²Nach der Renormierung soll das Minimum der LCAO-Potentialkurve denselben Funktionswert wie das Minimum des Morsepotentials aufweisen.

³Hinweis: Dies soll *nicht* durch Gleichsetzen der Funktionen für LCAO-Potential und Morsepotential und analytischer Lösung erfolgen, sondern durch (manuelle oder automatische) Minimierung der Quadrate der R -abhängigen Differenzen beider Funktionen.