

Computational Chemistry

Joachim Friedrich

Institut für Chemie
Technische Universität Chemnitz
Straße der Nationen 62, 09111 Chemnitz

23.04.14

Theoretische Grundlagen I

- Die Chemie kann mathematisch durch die Schrödingergleichung beschrieben werden

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

- Die Schrödingergleichung hat die Form einer Eigenwertgleichung
- $\hat{H}$ ist der Hamiltonoperator
- Ψ ist die Wellenfunktion des Systems
- Wenn man Ψ bestimmt hat kann man über den Erwartungswert die Energie des Systems ausrechnen

$$\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle = E$$

Theoretische Grundlagen II

- Der Hamilton Operator in atomaren Einheiten

$$\hat{H} = - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{r_{AB}}$$

- $M_A = \frac{m_A}{m_e}$
- m_e Masse des Elektrons
- m_A Masse des Kerns
- A, B Kernindizes
- i, j Elektronenindizes
- Z_A Kernladung des A-ten Kerns
- ∇_i^2 Zweite Ableitung nach den Koordinaten des i-ten Elektrons

$$\nabla_i^2 = \Delta_i = \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2}$$

- ∇_A^2 Zweite Ableitung nach den Koordinaten des A-ten Kerns

Variationsprinzip I

Der Erwartungswert jeder normierten Testwellenfunktion $|\tilde{\Phi}\rangle$ ist größer oder gleich der Energie des Grundzustandes E_0 .

Normiert:

$$\langle \tilde{\Phi} | \tilde{\Phi} \rangle = 1$$

Für den Erwartungswert gilt:

$$\langle \tilde{\Phi} | \hat{H} | \tilde{\Phi} \rangle \geq E_0$$

$$|a\rangle = \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ \vdots \\ a_n \end{pmatrix} \quad (|a\rangle)^\dagger = \langle a| = (a_1^* \quad a_2^* \quad \cdots \quad a_n^*)$$

Eine Komponente im "Bra" ist gleich dem Komplex konjugierten der entsprechenden Komponente im "Ket"

$$\langle j|a\rangle = \langle a|j\rangle^*$$

Variationsprinzip II

$$\hat{H}|\Phi_\alpha\rangle = E_\alpha|\Phi_\alpha\rangle \quad (1)$$

Weil $\hat{H}$ hermitesch ist, gilt $\langle\Phi_\beta|\Phi_\alpha\rangle = \delta_{\beta\alpha}$ und $E_\alpha \in \mathbb{R}$

$$\langle\Phi_\beta|\hat{H}|\Phi_\alpha\rangle = \langle\Phi_\beta|E_\alpha|\Phi_\alpha\rangle = \delta_{\beta\alpha}E_\alpha \quad (2)$$

$$|\tilde{\Phi}\rangle = \sum_i c_i |\Phi_i\rangle = \sum_i |\Phi_i\rangle \langle\Phi_i|\tilde{\Phi}\rangle \quad (3)$$

$$\langle\tilde{\Phi}| = \sum_i c_i^* \langle\Phi_i| = \sum_i \langle\tilde{\Phi}|\Phi_i\rangle \langle\Phi_i| \quad (4)$$

$$\begin{aligned} \langle\tilde{\Phi}|\tilde{\Phi}\rangle &= \langle\tilde{\Phi}|\mathbb{1}|\mathbb{1}\tilde{\Phi}\rangle = \sum_\alpha \langle\tilde{\Phi}|\Phi_\alpha\rangle \langle\Phi_\alpha|\sum_\beta |\Phi_\beta\rangle \langle\Phi_\beta|\tilde{\Phi}\rangle \\ &= \sum_\alpha \sum_\beta \langle\tilde{\Phi}|\Phi_\alpha\rangle \langle\Phi_\alpha|\Phi_\beta\rangle \langle\Phi_\beta|\tilde{\Phi}\rangle \end{aligned}$$

Variationsprinzip III

$$\hat{H}|\Phi_\alpha\rangle = E_\alpha|\Phi_\alpha\rangle \quad (5)$$

Weil $\hat{H}$ hermitesch ist, gilt $\langle\Phi_\beta|\Phi_\alpha\rangle = \delta_{\beta\alpha}$ und $E_\alpha \in \mathbb{R}$

$$\langle\Phi_\beta|\hat{H}|\Phi_\alpha\rangle = \langle\Phi_\beta|E_\alpha|\Phi_\alpha\rangle = \delta_{\beta\alpha}E_\alpha \quad (6)$$

$$\begin{aligned} \langle\tilde{\Phi}|\tilde{\Phi}\rangle &= \langle\tilde{\Phi}|\mathbb{1}|\mathbb{1}|\tilde{\Phi}\rangle = \sum_\alpha \langle\tilde{\Phi}|\Phi_\alpha\rangle \langle\Phi_\alpha| \sum_\beta |\Phi_\beta\rangle \langle\Phi_\beta|\tilde{\Phi}\rangle \\ &= \sum_\alpha \sum_\beta \langle\tilde{\Phi}|\Phi_\alpha\rangle \langle\Phi_\alpha|\Phi_\beta\rangle \langle\Phi_\beta|\tilde{\Phi}\rangle \\ &= \sum_\alpha \sum_{\beta} \langle\tilde{\Phi}|\Phi_\alpha\rangle \delta_{\alpha\beta} \langle\Phi_\beta|\tilde{\Phi}\rangle = \sum_\alpha \langle\tilde{\Phi}|\Phi_\alpha\rangle \langle\Phi_\alpha|\tilde{\Phi}\rangle \\ &= \sum_\alpha \langle\Phi_\alpha|\tilde{\Phi}\rangle^* \langle\Phi_\alpha|\tilde{\Phi}\rangle = \sum_\alpha |\langle\Phi_\alpha|\tilde{\Phi}\rangle|^2 \end{aligned}$$

Variationsprinzip IV

$$\hat{H}|\Phi_\alpha\rangle = E_\alpha|\Phi_\alpha\rangle \quad (7)$$

Weil $\hat{H}$ hermitesch ist, gilt $\langle\Phi_\beta|\Phi_\alpha\rangle = \delta_{\beta\alpha}$ und $E_\alpha \in \mathbb{R}$

$$\langle\Phi_\beta|\hat{H}|\Phi_\alpha\rangle = \langle\Phi_\beta|E_\alpha|\Phi_\alpha\rangle = \delta_{\beta\alpha}E_\alpha \quad (8)$$

$$|\tilde{\Phi}\rangle = \sum_i c_i |\Phi_i\rangle = \sum_i |\Phi_i\rangle \langle\Phi_i|\tilde{\Phi}\rangle \quad (9)$$

$$\langle\tilde{\Phi}| = \sum_i c_i^* \langle\Phi_i| = \sum_i \langle\tilde{\Phi}|\Phi_i\rangle \langle\Phi_i| \quad (10)$$

$$\langle\tilde{\Phi}|\hat{H}|\tilde{\Phi}\rangle = \sum_\alpha \sum_\beta \langle\tilde{\Phi}|\Phi_\alpha\rangle \langle\Phi_\alpha|\hat{H}|\Phi_\beta\rangle \langle\Phi_\beta|\tilde{\Phi}\rangle$$

Variationsprinzip V

$$\hat{H}|\Phi_\alpha\rangle = E_\alpha|\Phi_\alpha\rangle \quad (11)$$

Weil $\hat{H}$ hermitesch ist, gilt $\langle\Phi_\beta|\Phi_\alpha\rangle = \delta_{\beta\alpha}$ und $E_\alpha \in \mathbb{R}$

$$\langle\Phi_\beta|\hat{H}|\Phi_\alpha\rangle = \langle\Phi_\beta|E_\alpha|\Phi_\alpha\rangle = \delta_{\beta\alpha}E_\alpha \quad (12)$$

$$\begin{aligned} \langle\tilde{\Phi}|\hat{H}|\tilde{\Phi}\rangle &= \sum_\alpha \sum_\beta \langle\tilde{\Phi}|\Phi_\alpha\rangle \langle\Phi_\alpha|\hat{H}|\Phi_\beta\rangle \langle\Phi_\beta|\tilde{\Phi}\rangle \\ &= \sum_\alpha \sum_{\beta} \langle\tilde{\Phi}|\Phi_\alpha\rangle E_\beta \delta_{\alpha\beta} \langle\Phi_\beta|\tilde{\Phi}\rangle \\ &= \sum_\alpha \langle\tilde{\Phi}|\Phi_\alpha\rangle E_\alpha \langle\Phi_\alpha|\tilde{\Phi}\rangle = \sum_\alpha E_\alpha |\langle\Phi_\alpha|\tilde{\Phi}\rangle|^2 \end{aligned}$$

Variationsprinzip VI

$$\hat{H}|\Phi_\alpha\rangle = E_\alpha|\Phi_\alpha\rangle \quad (13)$$

Wenn die Eigenwerte nicht entartet sind und der gröÙe nach sortiert dann gilt

$$E_0 < E_1 < E_2 < \dots$$

$$\begin{aligned} \langle \tilde{\Phi} | \hat{H} | \tilde{\Phi} \rangle &= \sum_{\alpha} E_{\alpha} |\langle \Phi_{\alpha} | \tilde{\Phi} \rangle|^2 \\ &\geq E_0 \underbrace{\sum_{\alpha} |\langle \Phi_{\alpha} | \tilde{\Phi} \rangle|^2}_{1 \text{ aus der Normierung}} = E_0 \end{aligned}$$

Wenn man in jedem Summand die E_{α} mit dem kleineren E_0 ersetzt, dann wird die gesamte Summe kleiner

Zusammenfassung Variationsprinzip

- Der Erwartungswert jeder normierten Testwellenfunktion $|\tilde{\Phi}\rangle$ ist größer oder gleich der Energie des Grundzustandes E_0 .

$$\langle \tilde{\Phi} | \hat{H} | \tilde{\Phi} \rangle \geq E_0$$

- Dies ist ein wichtiges Prinzip und dient als Ausgangspunkt für viele Quantenchemische Rechenverfahren
- Das Variationsprinzip verknüpft die Güte der Wellenfunktion mit der Energie
- Somit kann man die Qualität zweier Rechnungen einordnen: Die Rechnung mit der tieferen Absolutenergie ist besser
- Kann man die Aussage auch auf Reaktionsenergien übertragen?

Variationsprinzip und Reaktionsenergie

- Die Reaktionsenergie ist Typischerweise die Differenz zwischen der Energie der Produkte und der Energie der Edukte

$$\Delta E = E_2 - E_1$$

- Wenn wir nun eine zweite Rechnung für das selbe System haben

$$\Delta E = E'_2 - E'_1 = E_2 + \epsilon_2 - (E_1 + \epsilon_1) = \underbrace{E_2 - E_1}_{=\Delta E} + \epsilon_2 - \epsilon_1$$

- Die Änderung in der Reaktionsenergie wird also durch $\epsilon_2 - \epsilon_1$ beschrieben
- Über den Betrag dieser Differenz können wir keine Aussage machen
- Also lautet die Antwort: Nein man kann für Reaktionsenergien keine Aussage machen!

Die Born Oppenheimer-Näherung

- Die Masse der Kerne ist viel größer als die Masse der Elektronen
 $\Rightarrow$ Ein Separationsansatz ist möglich
- Die Bewegung der Kerne erfolgt auf der Potentialfläche $V(R)$



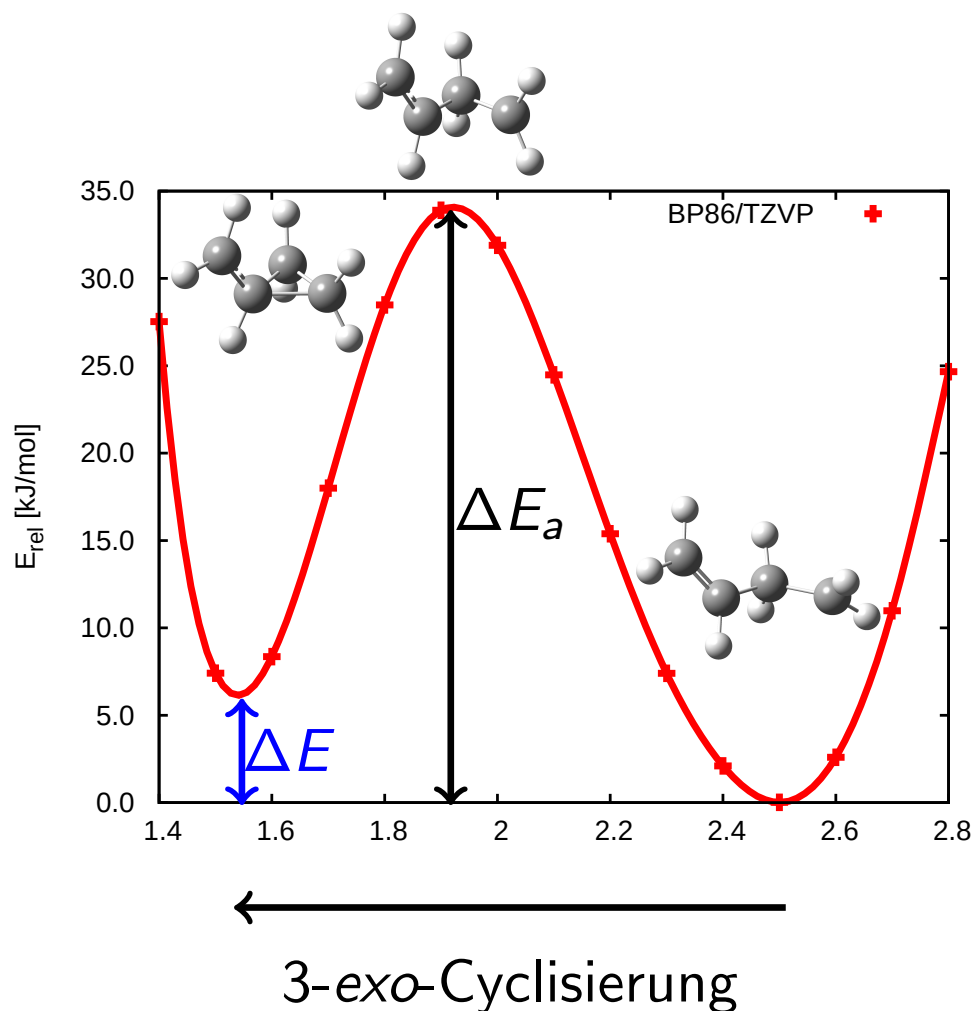
$$\left(\hat{T}_K + V(R) \right) \chi^K(R) = E \chi^K(R)$$

- Die Funktion für die potentielle Energie erhält man aus der Lösung der elektronischen Schrödingergleichung und der Kern-Kern-Abstoßung

$$\hat{H}^{El} \psi^{El}(r; R) = E^{El}(R) \psi^{El}(r; R) \quad \hat{H}^{El} = - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}}$$

$$V(R) = E^{El}(R) + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{r_{AB}}$$

Potentialflächen in der Chemie



- Stabile Moleküle sind Minima auf der PES
- Sattelpunkte (1. Ordnung) entsprechen Übergangszuständen
 $\Rightarrow$ Anhand der Potentialfläche kann man die Reaktivität eines Moleküls verstehen

$$V(R) = E^{EI}(R) + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{r_{AB}}$$

Born-Oppenheimer Näherung formal I

- Mathematisch setzt man die Wellenfunktion als Produkt an:

$$\psi_{El}(\{\mathbf{r}_a\}, \{\mathbf{R}_a\}) \psi_K(\{\mathbf{R}_a\})$$

$$\hat{H} = - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{r_{AB}}$$

Born-Oppenheimer Näherung formal II

- Mathematisch setzt man die Wellenfunktion als Produkt an:

$$\Psi_{El}(\{\mathbf{r}_a\}, \{\mathbf{R}_a\}) \Psi_K(\{\mathbf{R}_a\})$$

$$\hat{H} = - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{r_{AB}}$$

- Der Term in rot koppelt die elektronische Wellenfunktion $\Psi_{El}(\{\mathbf{r}_a\}, \{\mathbf{R}_a\})$ mit der Kernwellenfunktion $\Psi_K(\{\mathbf{R}_a\})$
- Hier steht aber die Masse des A -ten Kernels im Nenner
- Dies ist das wesentliche Argument warum es ein gutes Modell ist, nur die elektronische Schrödingergleichung zu lösen
- Die Bewegung der Kerne erfolgt dann auf der "Potential Energy Surface" (PES)
- Es kann aber vorkommen, dass die vernachlässigten Terme groß sind!

PES II

Die Berechnung der PES erfolgt durch:

- Lösung der elektronischen Schrödingergleichung mit einem Satz Kernkoordinaten $\{\mathbf{R}_a\}$
- Berechnung von E_{tot} durch Addition der Kern-Kern Abstoßung zur elektronischen Energie

$$E_{tot} = E_{El} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{r_{AB}}$$

- E_{El} hängt parametrisch von den Kernkoordinaten ab durch die Elektron-Kernanziehung

$$- \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}}$$

Zusammenfassung:

- Die Schrödingergleichung ist die theoretische Basis für die Chemie
- Für Zeitunabhängige Potentiale ist es ausreichend die Zeitunabhängige Schrödingergleichung zu lösen
- Für Molekulare Systeme haben wir mit der Born-Oppenheimer Näherung den Hamilton-Operator soweit vereinfacht, wie es in Standardrechnungen üblich ist
- Die Born-Oppenheimer Näherung führt automatisch auf das Konzept der Potenzialfläche
- Nun stellt sich die Frage:

Wie erhält man die Wellenfunktion des Systems?

SCF I

- Die Hartree-Fock Methode ist der Ausgangspunkt vieler moderner Rechenverfahren

$$E = E_{HF} + E_{corr}$$

- Møller-Plesset Störungstheorie 2-ter Ordnung (MP2)
 - Configuration Interaction (CI)
 - Coupled Cluster (CC)
- Kohn-Sham DFT-Verfahren sind konzeptionell sehr ähnlich
- Mit einer Hartree-Fock Rechnung löst man die nichtrelativistische elektronische Schrödingergleichung in Born-Oppenheimer Näherung
 - Mit einer Wellenfunktion aus einer Slater-Determinante
 - Mit einer endlichen Einteilchenbasis
- Man erhält einen optimalen Satz an Orbitalen für das untersuchte System

Die Wellenfunktion

- Eine geeignete Wellenfunktion muss das Pauliprinzip (auch Antisymmetrieprinzip genannt) erfüllen:

$$\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_m, \dots, \mathbf{x}_l, \dots, \mathbf{x}_N) = -\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_l, \dots, \mathbf{x}_m, \dots, \mathbf{x}_N)$$

- Sie muss das Vorzeichen wechseln, wenn zwei Teilchen vertauscht werden
- Eine geeignete Wellenfunktion muss für jedes Elektron zusätzlich zu den Ortskoordinaten (x,y,z) eine Spinkoordinate besitzen

$$\mathbf{x} = x, y, z, \omega$$

- $\mathbf{x} :=$ Sammelindex für die Koordinaten eines Elektrons
- $\omega :=$ Spinkoordinate des Elektrons α oder β

Slater-Determinante

$$\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \chi_i(\mathbf{x}_1) & \chi_j(\mathbf{x}_1) & \dots & \chi_k(\mathbf{x}_1) \\ \chi_i(\mathbf{x}_2) & \chi_j(\mathbf{x}_2) & \dots & \chi_k(\mathbf{x}_2) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \chi_i(\mathbf{x}_N) & \chi_j(\mathbf{x}_N) & \dots & \chi_k(\mathbf{x}_N) \end{vmatrix}$$

- $\frac{1}{\sqrt{N!}}$ Normierungskonstante
- χ_i, χ_j, χ_k Orbitale
- $\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N$ Elektronen
- Die Determinante hat die Eigenschaft, dass Sie das Vorzeichen tauscht, wenn man zwei Zeilen vertauscht
- Die Vertauschung zweier Elektronen entspricht genau der Vertauschung zweier Zeilen

SCF II

Woher bekommt man die Orbitale für die Slaterdeterminante?

- Aus der Hartree-Fock Rechnung
- Nach dem Variationsprinzip ist der Erwartungswert einer beliebigen Testwellenfunktion immer größer oder gleich der exakten Energie des Grundzustandes
- Nun sei Ψ_0 eine Slaterdeterminante konstruiert aus einem Satz an orthonormierten Orbitalen $\{\chi_i(\mathbf{x}), \chi_j(\mathbf{x}), \dots\}$ mit $\langle \chi_i | \chi_j \rangle = \int d\mathbf{x} \chi_i^*(\mathbf{x}) \chi_j(\mathbf{x}) = \delta_{ij}$

$$\min \langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_0 \rangle = \min \left(\sum_a^N \langle \chi_a | h | \chi_a \rangle + \frac{1}{2} \sum_a^N \sum_b^N \langle \chi_a \chi_b | \chi_a \chi_b \rangle - \langle \chi_a \chi_b | \chi_b \chi_a \rangle \right)$$

- Die rechte Seite der Gleichung kann mit den Slater-Condon Regeln hergeleitet werden. Hier wird allerdings die Orthogonalität der Orbitale benutzt, daher muss man dies als Nebenbedingung bei der Minimierung der Energie berücksichtigen

SCF III

- Wenn man dies formal ausrechnet, dann erhält man die Hartree-Fock Gleichung

$$\hat{h}(\mathbf{x}_1)\chi_a(\mathbf{x}_1) + \sum_{b \neq a} \left[\int d\mathbf{x}_2 \chi_b^*(\mathbf{x}_2) \chi_b(\mathbf{x}_2) \frac{1}{r_{12}} \right] \chi_a(\mathbf{x}_1) - \sum_{b \neq a} \left[\int d\mathbf{x}_2 \chi_b^*(\mathbf{x}_2) \chi_a(\mathbf{x}_2) \frac{1}{r_{12}} \right] \chi_b(\mathbf{x}_1) = \epsilon_a \chi_a(\mathbf{x}_1)$$

$$\hat{h}(\mathbf{x}_1) = \hat{h}(1) = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_A \frac{Z_A}{r_{1A}}$$

- $h(\mathbf{x}_1) :=$ Die kinetische Energie von einem Elektron und die Anziehung der Kerne zu einem einzelnen Elektron (in diesem Fall Elektron 1)
- $\epsilon_a :=$ Orbitalenergie des Spinorbitals χ_a

SCF IV

$$\hat{h}(\mathbf{x}_1)\chi_a(\mathbf{x}_1) + \sum_{b \neq a} \left[\int d\mathbf{x}_2 \chi_b^*(\mathbf{x}_2) \chi_b(\mathbf{x}_2) \frac{1}{r_{12}} \right] \chi_a(\mathbf{x}_1) - \sum_{b \neq a} \left[\int d\mathbf{x}_2 \chi_b^*(\mathbf{x}_2) \chi_a(\mathbf{x}_2) \frac{1}{r_{12}} \right] \chi_b(\mathbf{x}_1) = \epsilon_a \chi_a(\mathbf{x}_1)$$

- Die erste Summe über b taucht auch in der Hartree-Theorie auf.
- Sie entspricht der Coulombabstoßung eines Elektrons ($\mathbf{x}_1$) in Orbital χ_a mit der Ladungswolke von Elektron 2 in χ_b
- Weil man über alle b summiert entspricht es der Coulombabstoßung von Elektron 1 bei ($\mathbf{x}_1$) in Orbital χ_a mit der Ladungswolke aller anderen Elektronen
- Die zweite Summe über b ist eine Konsequenz der Antisymmetrisierung der Wellenfunktion (Eine Determinante).

SCF V

- Man möchte die Hartree-Fock Gleichung in eine "Eigenwertgleichung" umwandeln

$$\hat{f}(1)\chi_a(\mathbf{x}_1) = \epsilon_a\chi_a(\mathbf{x}_1)$$

- Das Problem ist die **zweite Summe**, da hier durch die Antisymmetrisierung der Wellenfunktion **die Elektronen in den letzten beiden Orbitalen vertauscht sind**

$$\begin{aligned} \hat{h}(\mathbf{x}_1)\chi_a(\mathbf{x}_1) + \sum_{b \neq a} \left[\int d\mathbf{x}_2 \chi_b^*(\mathbf{x}_2)\chi_b(\mathbf{x}_2) \frac{1}{r_{12}} \right] \chi_a(\mathbf{x}_1) \\ - \sum_{b \neq a} \left[\int d\mathbf{x}_2 \chi_b^*(\mathbf{x}_2)\chi_a(\mathbf{x}_2) \frac{1}{r_{12}} \right] \chi_b(\mathbf{x}_1) = \epsilon_a\chi_a(\mathbf{x}_1) \end{aligned}$$

$$\text{Coulomboperator} := \hat{J}_b(1)\chi_a(1) = \left[\int d\mathbf{x}_2 \chi_b^*(2)\chi_b(2) \frac{1}{r_{12}} \right] \chi_a(1)$$

$$\text{Austauschoperator} := \hat{K}_b(1)\chi_a(1) = \left[\int d\mathbf{x}_2 \chi_b^*(2)\chi_a(2) \frac{1}{r_{12}} \right] \chi_b(1)$$

SCF VI

$$\begin{aligned} \hat{h}(\mathbf{x}_1)\chi_a(\mathbf{x}_1) + \sum_{b \neq a} \left[\int d\mathbf{x}_2 \chi_b^*(\mathbf{x}_2)\chi_b(\mathbf{x}_2) \frac{1}{r_{12}} \right] \chi_a(\mathbf{x}_1) \\ - \sum_{b \neq a} \left[\int d\mathbf{x}_2 \chi_b^*(\mathbf{x}_2)\chi_a(\mathbf{x}_2) \frac{1}{r_{12}} \right] \chi_b(\mathbf{x}_1) = \epsilon_a \chi_a(\mathbf{x}_1) \end{aligned}$$

- Mit der Definition der Operatoren kann man $\chi_a(\mathbf{x}_1)$ ausklammern und erhält eine "Eigenwertgleichung"

$$\underbrace{\left(\hat{h}(\mathbf{x}_1) + \sum_b \left[\hat{J}_b(1) - \hat{K}_b(1) \right] \right)}_{=\hat{f}(1) := \text{Fockoperator}} \chi_a(\mathbf{x}_1) = \epsilon_a \chi_a(\mathbf{x}_1)$$

$$\hat{f}(1)\chi_a(\mathbf{x}_1) = \epsilon_a \chi_a(\mathbf{x}_1)$$

SCF VII

- Typischerweise verwendet man einen Ansatz bei dem die Spinorbitale aus einem Satz Raumfunktionen folgendermaßen konstruiert werden:

$$\chi_i = \begin{cases} \psi_j\alpha \\ \psi_j\beta \end{cases}$$

- Wenn man dies im Fockoperator berücksichtigt, sowie den Spin ausintegriert erhält man den restricted closed-shell Fockoperator (RHF) für eine gerade Anzahl an Elektronen:

$$\hat{f}(1) = \hat{h}(1) + \sum_{b=1}^{N/2} (2\hat{J}_b - \hat{K}_b)$$

Einführung der Basis

- Wie kann man die Orbitale explizit optimieren?
- Durch Einführung einer Einteilchenbasis

$$\psi_i = \sum_{\mu=1}^L c_{i\mu} \phi_{\mu}$$

- Die Entwicklungskoeffizienten sind die $c_{i\mu}$ (LCAO: linear combination of atomic orbitals)
- Mit dem Ansatz erhält man die Roothaan Gleichungen in Matrixform:

$$\underline{\mathbf{F}} \underline{\mathbf{C}} = \underline{\mathbf{S}} \underline{\mathbf{C}} \underline{\epsilon}$$

- $\underline{\mathbf{F}}$:= Fockmatrix
- $\underline{\mathbf{C}}$:= Koeffizientenmatrix
- $\underline{\mathbf{S}}$:= Überlappmatrix
- $\underline{\epsilon}$:= Diagonalmatrix mit den Orbitaleigenwerten

Roothaan Gleichung I

- Typischerweise verwendet man atomzentrierte Gaussfunktionen als Basis
- Daher ist die **Überlappmatrix** nicht die Einheitsmatrix

$$\underline{\mathbf{F}} \underline{\mathbf{C}} = \underline{\mathbf{S}} \underline{\mathbf{C}} \epsilon$$

- Damit man die Roothaangleichung dennoch durch Diagonalisierung der Fockmatrix lösen kann, muss man die Koeffizienten Matrix modifizieren:

$$\underline{\mathbf{X}}^\dagger \underline{\mathbf{S}} \underline{\mathbf{X}} = \mathbb{1}$$

$$\underline{\mathbf{X}} \underline{\mathbf{X}}^{-1} \underline{\mathbf{C}} = \underline{\mathbf{X}} \underline{\mathbf{C}}'$$

Roothaan Gleichung II

- Nun setzt man $\underline{X} \underline{C}'$ für $\underline{C}$ ein

$$\underline{F} \underline{C} = \underline{S} \underline{C} \epsilon$$

$$\underline{F} \underline{X} \underline{C}' = \underline{S} \underline{X} \underline{C}' \epsilon$$

- Die Multiplikation mit $\underline{X}^\dagger$ von links ergibt:

$$\underbrace{\underline{X}^\dagger \underline{F} \underline{X}}_{=\underline{F}'} \underline{C}' = \underbrace{\underline{X}^\dagger \underline{S} \underline{X}}_{=\mathbb{1}} \underline{C}' \epsilon$$

$$\underline{X}^\dagger \underline{S} \underline{X} = \mathbb{1}$$

$$\underline{F}' \underline{C}' = \underline{C}' \epsilon$$

Roothaan Gleichung III

- Ein wichtiger Punkt ist die Anhängigkeit der Fockmatrix von den Koeffizienten

$$\underline{\mathbf{X}}^\dagger \underline{\mathbf{F}} \underline{\mathbf{X}} \underline{\mathbf{C}} = \underline{\mathbf{F}}' \underline{\mathbf{C}}' = \underline{\mathbf{C}}' \underline{\epsilon}$$

↑

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu}^{core} + \sum_a^{N/2} \sum_{\lambda\sigma} c_{\lambda a} c_{\sigma a}^* (2\langle\mu\sigma|\nu\lambda\rangle - \langle\mu\sigma|\lambda\nu\rangle)$$

- $F_{\mu\nu}$ Fockmatrixelement
- $H_{\mu\nu}^{core}$ Element der core Hamiltonmatrix, kinetische Energie der Elektronen, sowie die Wechselwirkung der Kerne mit den Elektronen
- $\langle\mu\sigma|\nu\lambda\rangle$ 2 Elektronen 4 Zentrenintegral
- $c_{\lambda a} c_{\sigma a}^*$ Matrixelemente der Koeffizientenmatrix

Roothaan Gleichung III

- Die Fockmatrix hängt von den MO-Koeffizienten ab
- Man muss also die Lösung der Roothaangleichung schon kennen, damit man die Fockmatrix konstruieren kann
- Die Lösung dieses Dilemmas ist: Man rät die Koeffizienten
 - ① Berechnung der Fockmatrix mit den vorhandenen Koeffizienten
 - ② Diagonalisierung der Fockmatrix
 - ③ Ändert sich die Energie? Ja weiter bei 1. Nein Fertig.
- Das Verfahren ist also iterativ.
- Den Start macht man in TURBOMOLE mit EHT (extended Hückel)

Roothaan Gleichung IV

- Der rechentechnische Aufwand:

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu}^{core} + \sum_a \sum_{\lambda\sigma}^{N/2} c_{\lambda a} c_{\sigma a}^* (2\langle\mu\sigma|\nu\lambda\rangle - \langle\mu\sigma|\lambda\nu\rangle)$$

- $\langle\mu\sigma|\nu\lambda\rangle$ 2 Elektronen 4 Zentrenintegral
- Die 2 Elektronen 4 Zentrenintegrale haben 4-Indices
- Jeder Index läuft bis L ($L :=$ die Dimension der Atomorbitalbasis)
- $\Rightarrow$ Die Skalierung der HF-Methode ist L^4
- Die Berechnung der Integrale muss möglichst Effizient gestaltet werden, damit die Berechnung schneller wird!
- Die gröÙe der Basis ist entscheidend für die Rechenzeit!
- Die gröÙe der Basis ist entscheidend für die Genauigkeit der Rechnung.

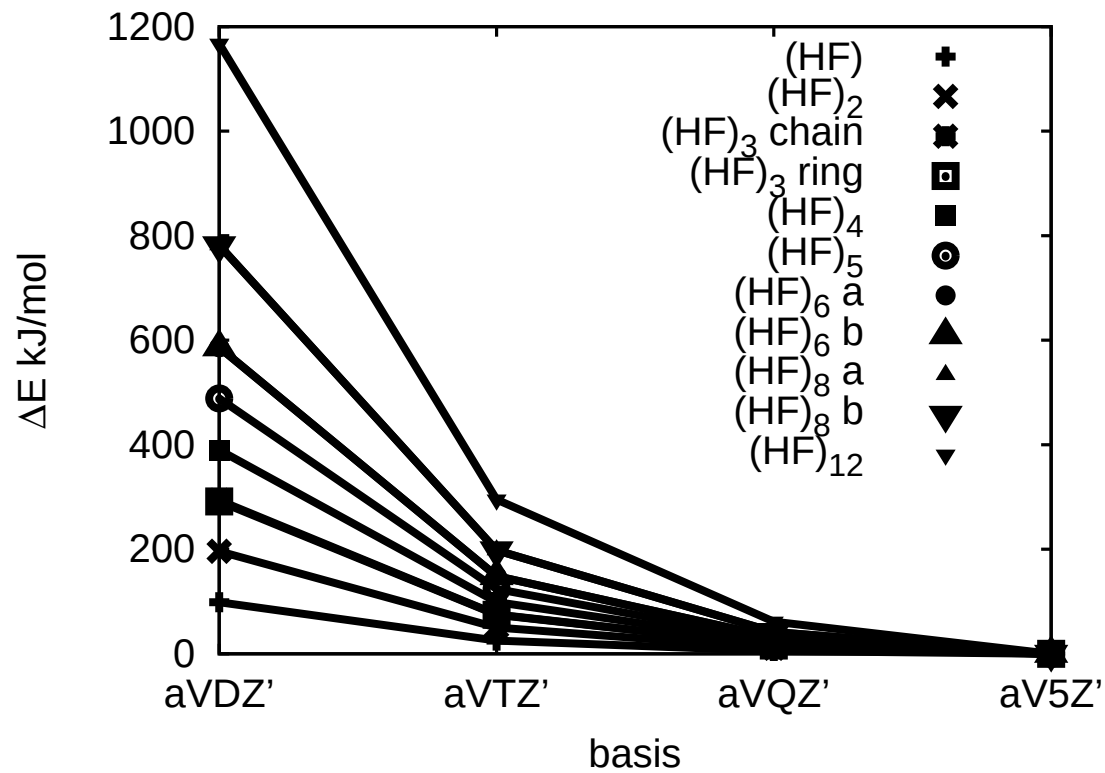
Basissätze

- In den meisten Standardprogrammen werden Atomzentrierte Gaussfunktionen als AO Basis verwendet
Gaussian Type Orbital (PGTO)
- Mehrere PGTOs werden typischerweise zu kontrahierten Gaussfunktionen (CGTO) linear kombiniert.

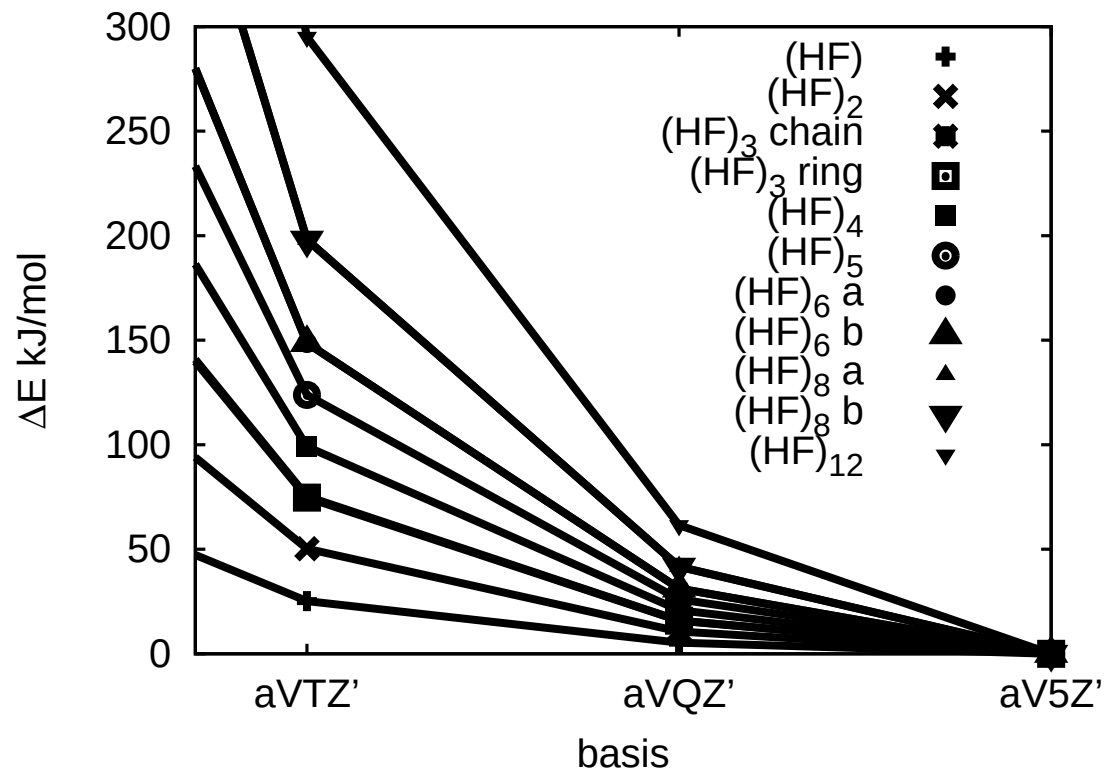
$$\psi(CGTO) = \sum_{i=1}^k c_i \psi_i(PGTO)$$

- Durch diesen Trick wird die Dimension der Basis in den Quantenchemischen Verfahren reduziert, da im z.B. Hartree-Fock nur die MO Koeffizienten der CGTOs optimiert werden.
- Die eigentlichen AO Basisfunktionen werden also aus primitiven GTOs zusammen gesetzt

Konvergenz der Absolutenergie



Konvergenz der Absolutenergie



Relative Energien

- Reaktionsenergie ΔE

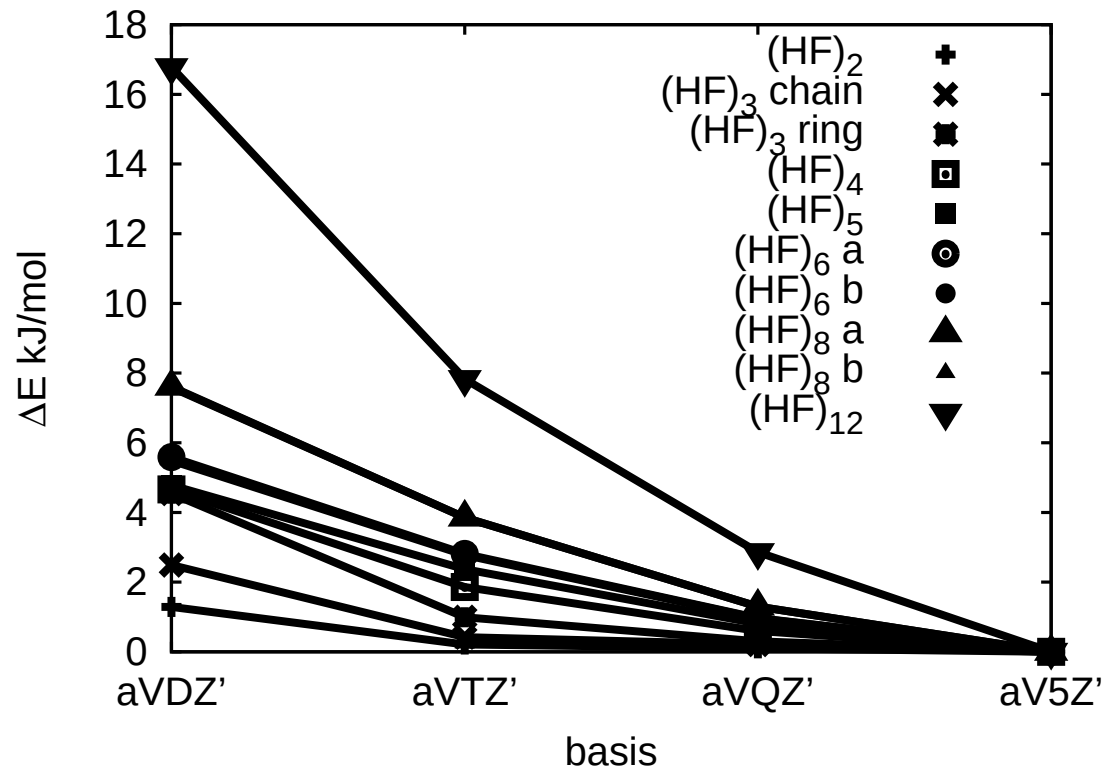
$$\Delta E = E(HF)_n - n \cdot E(HF)$$

- $E(HF)_n$ ist die geometrieoptimierte Energie des Gesamtclusters
- $E(HF)$ ist die geometrieoptimierte Energie eines HF Moleküls
- Allgemein lautet die Reaktionsenergie:

$$\Delta E = \sum E_{\text{Produkte}} - \sum E_{\text{Edukte}}$$

- Ein Positives Vorzeichen bedeutet dass die Reaktion endotherm ist
- Ein Negatives Vorzeichen bedeutet dass die Reaktion exotherm ist
- Vorsicht es sind prinzipiell noch mehr Näherungen zu berücksichtigen!

Konvergenz der relativen Energie



Fehler

- Die Einführung der Einteilchenbasis ist eine große Näherung
- Absolutenergien sind schwierig zu berechnen
- Die relativen Energien können gut berechnet werden (Fehlerkompensation)
- Man muss die Energie der Edukte und der Produkte mit der selben Basis (und Methode) berechnen!
- STO-3G, 6-31G, 6-31G*, 6-31+G*, SV, SV(P) Basissätze sind zu klein, um gute Ergebnisse zu erhalten
- Für Trainingszwecke sind die Basissätze OK, damit man schnell lernen kann wie eine Funktion in einem Quantenchemieprogramm zu bedienen ist

DFT

- Die meisten standardmäßig eingesetzten DFT-Verfahren sind Kohn-Sham Methoden
- Konzeptionell sind diese sehr ähnlich zum Hartree-Fock Verfahren
- Man löst in diesem Fall die Kohn-Sham Gleichung

$$\hat{h}_{KS}(1)\chi_a(\mathbf{x}_1) = \epsilon_a\chi_a(\mathbf{x}_1)$$

- Sie ist wie die HF-Gleichung eine effektive Einteilchengleichung, die iterativ gelöst werden muss
- DFT ist die Methode der Wahl um Chemie qualitativ zu verstehen!

Molekulare Schwingungen I

- Der einfachste Fall ist ein 2-Atomiges Molekül
- Man behandelt die Kernbewegung → man muss die Schrödingergleichung für die Kerne lösen
- In Born-Oppenheimer Näherung kann man durch die Lösung der elektronischen Schrödingergleichung für verschiedene Kern-Kernabstände eine Potentialkurve erzeugen
- Das Potential kann man durch eine Taylorreihe nähern:

$$V(R) = V(R_e) + \underbrace{\frac{\partial V(R)}{\partial R}}_{=0, \text{ wegen } R_e = \min} \bigg|_{R=R_e} (R - R_e) + \frac{\partial^2 V(R)}{\partial R^2} \bigg|_{R=R_e} (R - R_e)^2 + \dots$$

$$V(R) \approx V(R_e) + \frac{\partial^2 V(R)}{\partial R^2} \bigg|_{R=R_e} (R - R_e)^2$$

Molekulare Schwingungen II

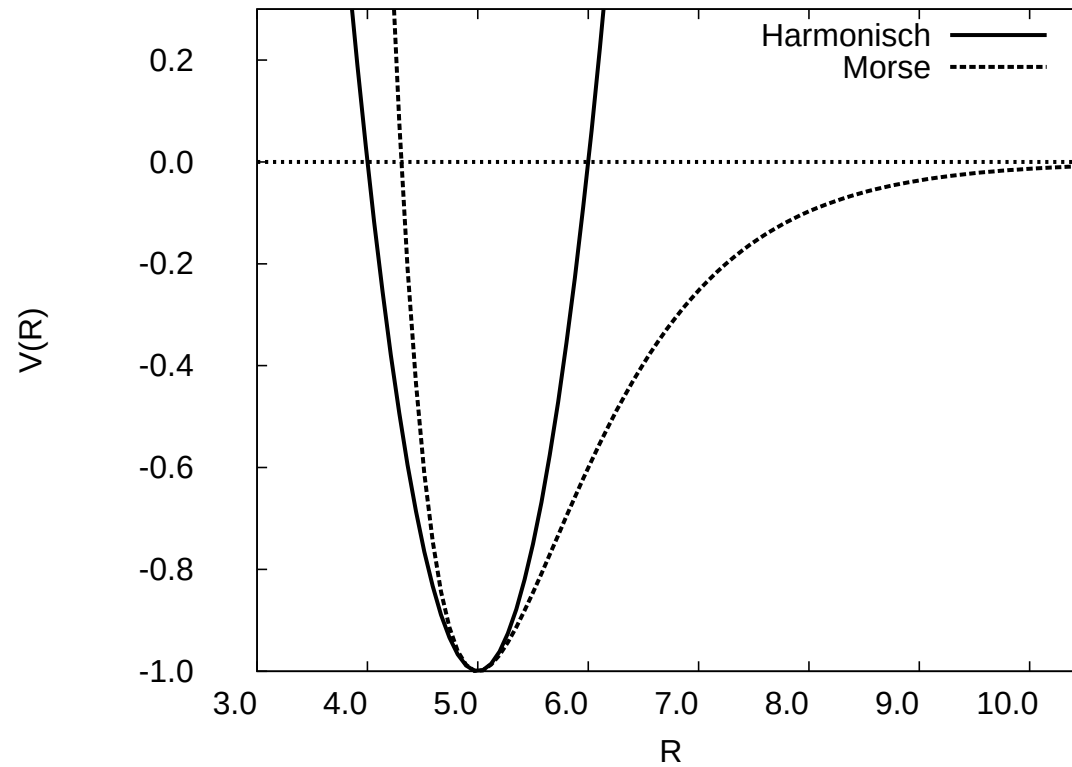
$$V(R) \approx V(R_e) + \left. \frac{\partial^2 V(R)}{\partial R^2} \right|_{R=R_e} (R - R_e)^2$$

- Die Physik ändert sich nicht durch die Addition einer Konstanten

$$V(R) - V(R_e) \approx \left. \frac{\partial^2 V(R)}{\partial R^2} \right|_{R=R_e} (R - R_e)^2$$

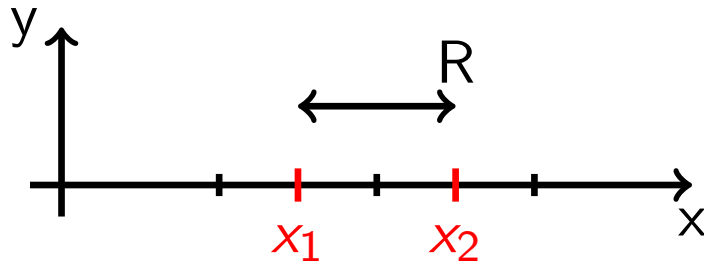
$$V_{harm}(R) = \left. \frac{\partial^2 V(R)}{\partial R^2} \right|_{R=R_e} (R - R_e)^2$$

Harmonisches Potential



Molekulare Schwingungen III

- Damit wir die Schwingungsfrequenz berechnen können, müssen wir die Bewegungsgleichungen für das Problem aufstellen
- Eine geschickte Wahl der Koordinaten vereinfacht das Problem



- Wir legen die beiden Atome auf die X-Achse
- Wir definieren den Abstand der Atome als $R = x_2 - x_1$

Molekulare Schwingungen IV

- Aus der Physik benötigen wir $F = ma$ und $F = -kx$
- Die Kraft die auf jedes Atom wirkt ist betragsmäßig gleich groß
- Eine Kraft muss aber entgegengesetzt zur anderen wirken

$$F = F_2 = -F_1$$

$$F_1 = m_1 \frac{\partial^2 X_1}{\partial t^2} \quad F = F_2 = m_2 \frac{\partial^2 X_2}{\partial t^2}$$

$$-m_1 \frac{\partial^2 X_1}{\partial t^2} = m_2 \frac{\partial^2 X_2}{\partial t^2} \quad \Leftrightarrow \quad \frac{\partial^2 X_1}{\partial t^2} = -\frac{m_2}{m_1} \frac{\partial^2 X_2}{\partial t^2}$$

- Wenn die Massen unterschiedlich sind, muss die kleinere stärker beschleunigt werden, damit die Gleichheit gilt

Molekulare Schwingungen V

$$\frac{\partial^2 X_1}{\partial t^2} = -\frac{m_2}{m_1} \frac{\partial^2 X_2}{\partial t^2} \quad F = m_2 \frac{\partial^2 X_2}{\partial t^2}$$

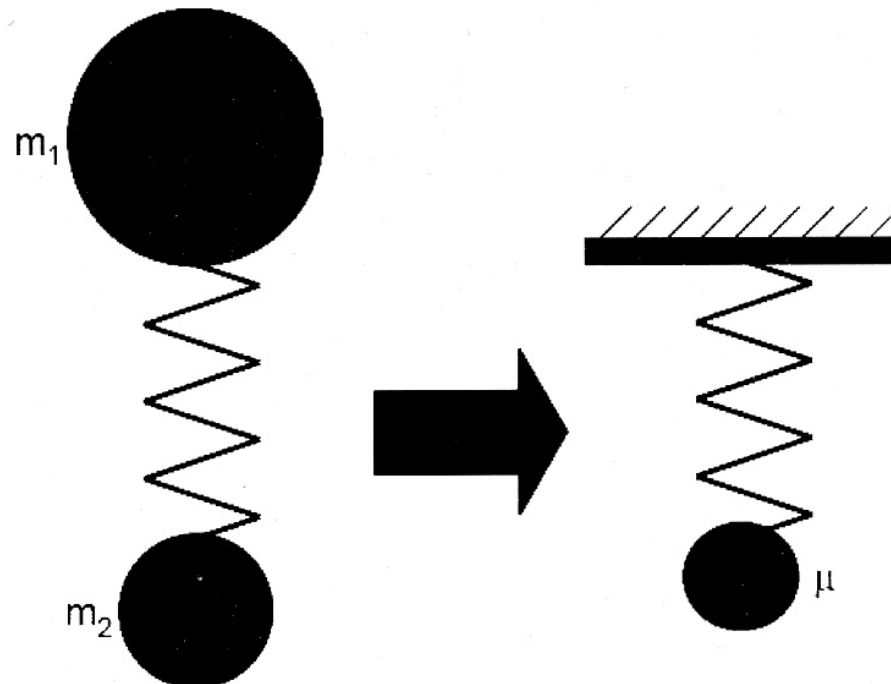
- Der Abstand $R = x_2 - x_1$ ist unsere neue Koordinate
- Die Beschleunigung ist dann

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 R}{\partial t^2} &= \frac{\partial^2 X_2}{\partial t^2} - \frac{\partial^2 X_1}{\partial t^2} = \frac{m_2}{m_1} \frac{\partial^2 X_2}{\partial t^2} + \frac{\partial^2 X_2}{\partial t^2} \\ &= \left(1 + \frac{m_2}{m_1}\right) \frac{\partial^2 X_2}{\partial t^2} = \left(\frac{m_1}{m_1} + \frac{m_2}{m_1}\right) \frac{\partial^2 X_2}{\partial t^2} = \frac{m_1 + m_2}{m_1} \frac{\partial^2 X_2}{\partial t^2} \end{aligned}$$

$$m = \frac{F}{a} \Rightarrow \mu = \frac{F}{\frac{\partial^2 R}{\partial t^2}} = \frac{m_2 \frac{\partial^2 X_2}{\partial t^2}}{\frac{m_1 + m_2}{m_1} \frac{\partial^2 X_2}{\partial t^2}} = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$$

Modelltransformation

- Durch die Wahl der Koordinaten haben wir aus zwei gegeneinander schwingenden Massen nun eine Masse die gegen eine feste Wand schwingt
- Die Lösung des letzten Systems ist äquivalent zur ersten, jedoch kann man das Problem leichter lösen



Lösung klassisch

- Durch das 2. Newtonsche Gesetz $F = ma$, sowie durch das Hooksche Gesetz $F = -kx$ haben wir zwei Ausdrücke für die Kraft

$$-k(R - R_e) = \mu \frac{d^2(R - R_e)}{dt^2} \Rightarrow \mu \frac{d^2 R'}{dt^2} + kR' = 0$$

$$R'(t) = A \cdot \sin\left(\sqrt{\frac{k}{\mu}}t\right) + B \cdot \cos\left(\sqrt{\frac{k}{\mu}}t\right)$$

- Man kann sich durch Einsetzen davon überzeugen, dass $R'(t)$ Lösung ist

$$\begin{aligned} \mu \frac{d^2 R'}{dt^2} + kR' &= -\mu \frac{k}{\mu} \left[A \cdot \sin\left(\sqrt{\frac{k}{\mu}}t\right) + B \cdot \cos\left(\sqrt{\frac{k}{\mu}}t\right) \right] \\ &+ k \left[A \cdot \sin\left(\sqrt{\frac{k}{\mu}}t\right) + B \cdot \cos\left(\sqrt{\frac{k}{\mu}}t\right) \right] = \left(-\mu \frac{k}{\mu} + k \right) R'(t) = 0 \end{aligned}$$

Lösung klassisch

- Die Anfangsbedingungen sind: Zum Zeitpunkt $t_0 = 0$ soll sich der Oszillator in Ruhelage befinden

$$R'(t) = A \cdot \sin\left(\sqrt{\frac{k}{\mu}}t\right) + B \cdot \cos\left(\sqrt{\frac{k}{\mu}}t\right)$$

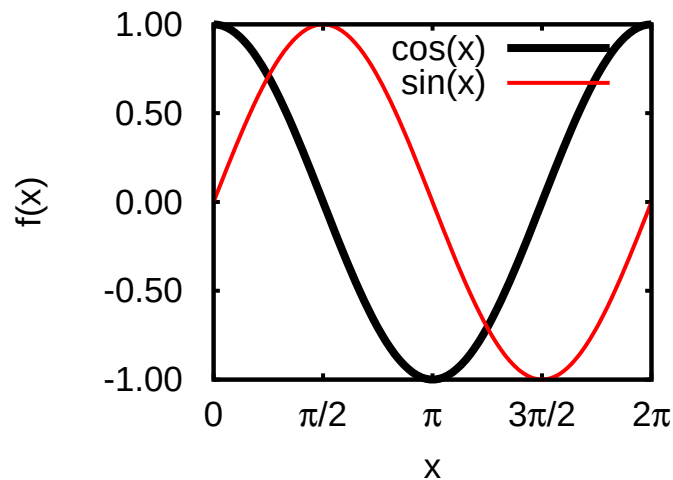
$$R'(t_0) = 0 \Rightarrow B = 0$$

- Nun berechnen wir die Zeit T die der Oszillator benötigt um eine komplette Schwingung durchzuführen

$$\sin\left(\sqrt{\frac{k}{\mu}}t_0\right) = \sin\left(\sqrt{\frac{k}{\mu}}t_1\right) = \sin\left(\sqrt{\frac{k}{\mu}}(t_0 + T)\right) = \sin\left(\sqrt{\frac{k}{\mu}}t_0 + \sqrt{\frac{k}{\mu}}T\right)$$

Berechnung der Schwingungsfrequenz

$$\sin\left(\sqrt{\frac{k}{\mu}}t_0\right) = \sin\left(\sqrt{\frac{k}{\mu}}t_1\right) = \sin\left(\sqrt{\frac{k}{\mu}}(t_0 + T)\right) = \sin\left(\sqrt{\frac{k}{\mu}}t_0 + \sqrt{\frac{k}{\mu}}T\right)$$



- $\sin(x)$ ist eine 2π periodische Funktion

$$\Rightarrow \sqrt{\frac{k}{\mu}}T = 2\pi$$

$$T = 2\pi\sqrt{\frac{\mu}{k}}$$

- Die Schwingungsfrequenz ν erhält man dann als:

$$\nu = \frac{1}{T} = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

Der harmonische Oszillator quantenmechanisch I

- Hierzu müssen wir die Schrödingergleichung des harmonischen Oszillators aufstellen
- Den Hamilton-Operator kann man aus der klassischen Mechanik erhalten, indem man die messbaren Größen, wie Impulse, Orte und Energie durch die entsprechenden quantenmechanischen Operatoren ersetzt
- Für den harmonischen Oszillator erhält man dann:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial R'^2} + \frac{1}{2} R'^2 k \right) \Psi(R') = E \Psi(R')$$

- Die Lösungen der Gleichung sind von der Form:

$$\psi_n^{harm} = N_n H_n e^{-\frac{\sqrt{\mu k}}{2\hbar} R'^2}$$

Der harmonische Oszillator quantenmechanisch II

- $\psi_n^{harm} = N_n H_n e^{-\frac{\sqrt{\mu k}}{2\hbar} R'^2} = N_n H_n e^{-\frac{1}{2} y^2}$
- $n :=$ Quantenzahl
- $N_n :=$ Normierungskonstante
- $H_n :=$ Hermitepolynom
- Für die Hermitepolynome gilt folgende Rekursionsbedingung:

$$H_{n+1}(y) = 2yH_n(y) - 2nH_{n-1}(y)$$

$$H_0(y) = 1$$

$$H_1(y) = 2y$$

$$H_2(y) = 4y^2 - 2$$

$$H_3(y) = 8y^3 - 12y$$

$\vdots$

- Für die Normierungskonstante gilt:

$$N_n = \frac{\left(\frac{1}{\hbar} \sqrt{\mu k}\right)^{1/4}}{\pi^{1/4} \sqrt{(2^n \cdot n!)}}$$

Der harmonische Oszillator quantenmechanisch III

- Die Energie des Grundzustandes E_0 kann man durch einsetzen von Ψ_0 in die Schrödingergleichung berechnen:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial R'^2} + \frac{1}{2} R'^2 k - E_0 \right) \Psi_0(R') = 0 \quad \Psi_0(R') = N_0 \cdot 1 \cdot e^{-\frac{\sqrt{\mu k}}{2\hbar} R'^2}$$

$$\frac{\partial^2}{\partial R'^2} \Psi_0 = N_0 \frac{\partial}{\partial R'} \left(-\frac{\sqrt{\mu k}}{2\hbar} 2R' e^{-\frac{\sqrt{\mu k}}{2\hbar} R'^2} \right) = N_0 \left(-2 \frac{\sqrt{\mu k}}{2\hbar} + \frac{\mu k}{4\hbar^2} 4R'^2 \right) e^{-\frac{\sqrt{\mu k}}{2\hbar} R'^2}$$

- Nun setzen wir das Ergebnis ein und dividieren durch Ψ_0 :

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \left(-\frac{\sqrt{\mu k}}{\hbar} + \frac{\mu k}{\hbar^2} R'^2 \right) + \frac{1}{2} k R'^2 - E = 0$$

- Ausmultiplizieren und umsortieren gibt:

$$\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\sqrt{\mu k}}{\hbar} - \frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\mu k}{\hbar^2} R'^2 + \frac{1}{2} k R'^2 = E_0 \quad \Leftrightarrow \quad E_0 = \frac{\hbar}{2} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

- Die Terme in rot heben sich auf. (Dies ist die Bedingung die Lösungen erfüllen müssen)

Der harmonische Oszillator quantenmechanisch IV

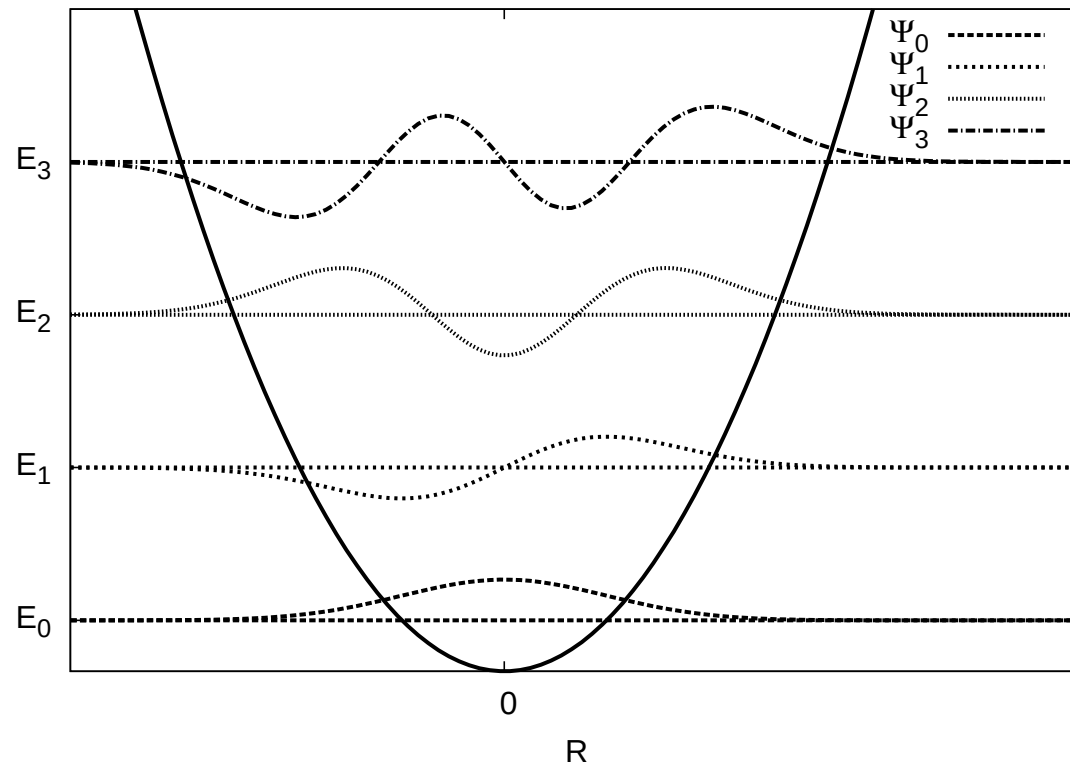
- Allgemein gilt für E_n :

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

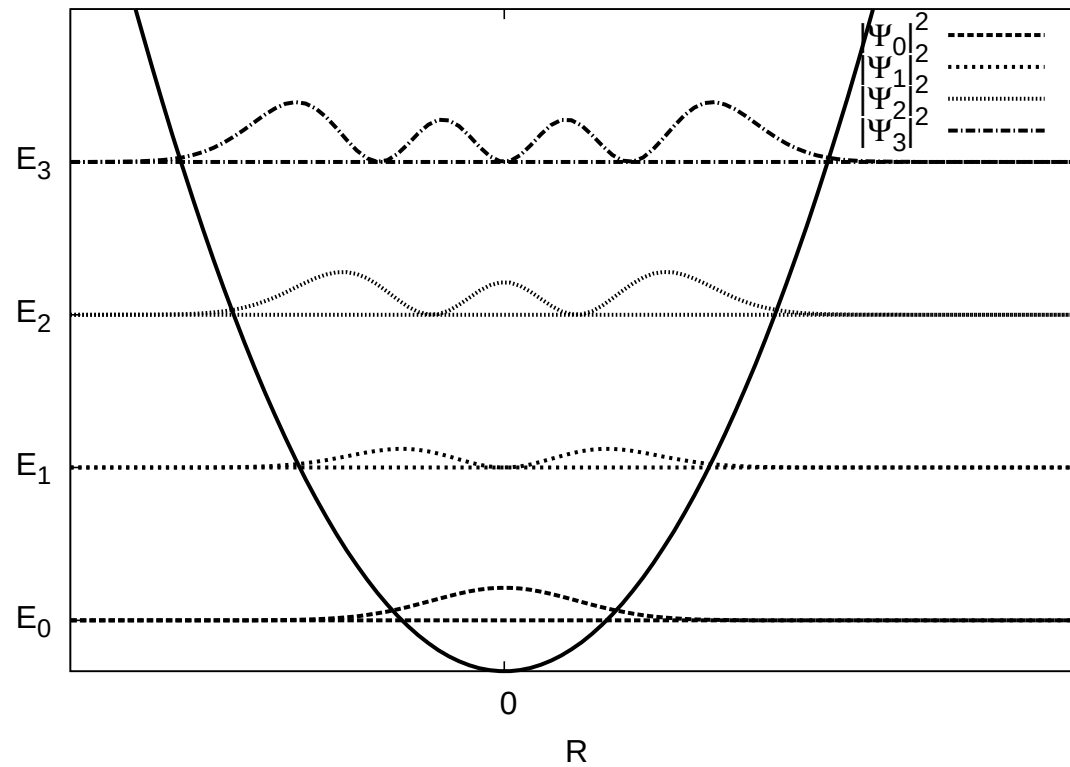
- Die Energie des tiefsten Zustandes E_0 ist immer größer als im Klassischen Fall!
- Dies ist die Nullpunktsschwingung
- Die Nullpunktsschwingungskorrektur ist ein wichtiger Energiebeitrag in einer quantenchemischen Rechnung
- In harmonsicher Näherung sind die Energieabstände zwischen den Energieniveaus alle gleich

$$\Delta E = E_1 - E_0 = \left(1 + \frac{1}{2} - 0 - \frac{1}{2}\right) \hbar \sqrt{\frac{k}{\mu}} = \hbar \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

Die Lösungen



Die Aufenthaltswahrscheinlichkeiten



Zusammenfassung 2-Atomige Moleküle

- Man kann das Potential am Minimum in einer Taylorreihe entwickeln und nach dem quadratischen Term abbrechen
⇒ harmonische Näherung
- Nun kann man die Schrödingergleichung der Kerne mit dem harmonischen Potential lösen
- Man erhält die möglichen Energieniveaus (Zustände) auf denen Schwingungen im Molekül möglich sind
- Anregungen können nur durch Photonen mit geeigneter Energie stattfinden

Mehratomige Moleküle I

- In der Realität untersucht man eher selten 2-Atomige Moleküle
- Die Vorgehensweise ist hier ähnlich zum vorher untersuchten Fall:
- Man macht eine Taylorentwicklung am Minimum (in mehreren Dimensionen)

$$V(\mathbf{x}) \approx V(\mathbf{x}_0) + \underbrace{\left(\frac{dV}{d\mathbf{x}} \right)^t (\mathbf{x} - \mathbf{x}_0)}_{=0, \text{ da min}} + \frac{1}{2} (\mathbf{x} - \mathbf{x}_0)^t \left(\frac{d^2 V}{d\mathbf{x}^2} \right) (\mathbf{x} - \mathbf{x}_0)$$

- $V(\mathbf{x}_0)$ ist nur eine Konstante und ändert das Verhalten der Funktion nicht

$$V(\Delta\mathbf{x}) = \frac{1}{2} \Delta\mathbf{x}^t \mathbf{F} \Delta\mathbf{x}$$

Mehratomige Moleküle II

- Die Matrix **F** heißt Kraftkonstantenmatrix

$$V(\Delta \mathbf{x}) = \frac{1}{2} \Delta \mathbf{x}^t \mathbf{F} \Delta \mathbf{x}$$

- **F** enthält die zweiten Ableitungen des Potentials nach den kartesischen Koordinaten aller Atome
- Die Matrix wird häufig auch als Hessematrix bezeichnet
- Die zu lösende Gleichung ist die Schrödingergleichung der Kerne (atomare Einheiten)

$$\left[- \sum_{i=1}^{3N_{\text{Atome}}} \left(\frac{1}{2m_i} \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} \right) + \frac{1}{2} \Delta \mathbf{x}^t \mathbf{F} \Delta \mathbf{x} \right] \psi^K = E^K \psi^K$$

- Die Variablen x_i sind die kartesischen Koordinaten aller Atome, also X, Y, Z von Atom 1 X, Y, Z von Atom 2, etc.

Mehratomige Moleküle III

- Durch eine geschickte Wahl der Koordinaten kann man die gekoppelten harmonischen Oszillatoren entkoppeln

$$\left[- \sum_{i=1}^{3N_{\text{Atome}}} \left(\frac{1}{2m_i} \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} \right) + \frac{1}{2} \Delta \mathbf{x}^t \mathbf{F} \Delta \mathbf{x} \right] \psi^K = E^K \psi^K$$

- Dazu führt man als erstes Masse gewichtete Koordinaten ein
 $y_i = \sqrt{m_i} \Delta x_i$
- Diese eliminieren die Masse aus dem Term für die kinetische Energie

$$\frac{\partial^2}{\partial y_i^2} = \frac{1}{m_i} \frac{\partial^2}{\partial x_i^2}$$

Mehratomige Moleküle IV

$$\left[-\frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N_{\text{Atome}}} \left(\frac{\partial^2}{\partial y_i^2} \right) + \frac{1}{2} \Delta \mathbf{x}^t \mathbf{F} \Delta \mathbf{x} \right] \psi^K = E^K \psi^K$$

- Wir müssen natürlich auch das Potential in die neuen Koordinaten transformieren $y_i = \sqrt{m_i} \Delta x_i$
- Die Einträge der Kraftkonstantenmatrix lauten

$$G_{ij} = \frac{\partial^2 V}{\partial y_i \partial y_j} = \frac{\partial^2 V}{\partial x_i \sqrt{m_i} \partial x_j \sqrt{m_j}} = \frac{1}{\sqrt{m_i m_j}} F_{ij}$$

$$\left[-\frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N_{\text{Atome}}} \left(\frac{\partial^2}{\partial y_i^2} \right) + \frac{1}{2} \mathbf{y}^t \mathbf{G} \mathbf{y} \right] \psi^K = E^K \psi^K$$

Mehratomige Moleküle V

- Jetzt diagonalisiert man **G** und wählt neue Koordianten

$$\mathbf{UGU}^T = \epsilon \quad \mathbf{q} = \mathbf{Uy}$$

- **G** ist eine symmetrische reelle Matrix, daher ist **U** unitär (orthogonal ist hier ausreichend) $\mathbf{UU}^T = \mathbb{1}$
- In den neuen Koordinaten lautet die Schrödingergleichung der Kerne:

$$\left[-\frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N_{\text{Atome}}} \left(\frac{\partial^2}{\partial q_i^2} \right) + \frac{1}{2} \mathbf{q}^T \mathbf{UGU}^T \mathbf{q} \right] \psi^K = E^K \psi^K$$

$$\left[-\frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N_{\text{Atome}}} \left(\frac{\partial^2}{\partial q_i^2} \right) + \frac{1}{2} \mathbf{y}^T \mathbf{U}^T \mathbf{UGU}^T \mathbf{Uy} \right] \psi^K = E^K \psi^K$$

Mehratomige Moleküle VI

$$\left[-\frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N_{\text{Atome}}} \left(\frac{\partial^2}{\partial q_i^2} \right) + \frac{1}{2} \mathbf{q}^T \mathbf{UGU}^T \mathbf{q} \right] \psi^K = E^K \psi^K$$

- Die kinetische Energie bleibt unter der orthogonalen Koordinatentransformation diagonal
- Beim Potential ersetzen wir $\mathbf{UGU}^T$ durch die Matrix der Eigenwerte ϵ

$$\left[-\frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N_{\text{Atome}}} \left(\frac{\partial^2}{\partial q_i^2} \right) + \frac{1}{2} \mathbf{q}^T \epsilon \mathbf{q} \right] \psi^K = E^K \psi^K$$

Exkurs: Matrix-Matrix Multiplikation

- Wir wollen $\mathbf{q}^T \epsilon \mathbf{q}$ multiplizieren
- $\mathbf{q}^T$ ist eine Zeilenmatrix und $\mathbf{q}$ eine Spaltenmatrix

$$\mathbf{q}^T \epsilon \mathbf{q} = (q_{11} \quad q_{12} \quad q_{13} \quad \dots) \begin{pmatrix} \epsilon_{11} & 0 & 0 & \dots \\ 0 & \epsilon_{22} & 0 & \dots \\ 0 & 0 & \epsilon_{33} & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix} \begin{pmatrix} q_{11} \\ q_{21} \\ q_{31} \\ \vdots \end{pmatrix}$$

- Allgemein gilt für die Komponenten des Produktes zweier Matrizen:

$$(AB)_{il} = \sum_k A_{ik} B_{kl}$$

- Damit erhält man für die Komponenten des Produktes ABC

$$(ABC)_{ij} = \sum_l (AB)_{il} C_{lj} = \sum_{kl} A_{ik} B_{kl} C_{lj}$$

Exkurs: Matrix-Matrix Multiplikation

$$(ABC)_{ij} = \sum_l (AB)_{il} C_{lj} = \sum_{kl} A_{ik} B_{kl} C_{lj}$$

$$\mathbf{q}^T \epsilon \mathbf{q} = (q_{11} \quad q_{12} \quad q_{13} \quad \dots) \begin{pmatrix} \epsilon_{11} & 0 & 0 & \dots \\ 0 & \epsilon_{22} & 0 & \dots \\ 0 & 0 & \epsilon_{33} & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix} \begin{pmatrix} q_{11} \\ q_{21} \\ q_{31} \\ \vdots \end{pmatrix}$$

- Da $\mathbf{q}^T$ nur 1 Zeile hat ist der Zeilenindex $i = 1$
- Da $\mathbf{q}$ nur 1 Spalte hat ist der Spaltenindex $j = 1$
- ϵ ist eine Diagonalmatrix $\Rightarrow \delta_{kl}$

$$(\mathbf{q}^T \epsilon \mathbf{q})_{ij} = (\mathbf{q}^T \epsilon \mathbf{q})_{11} = \sum_{kl} q_{1k}^T \epsilon_{kl} \delta_{kl} q_{l1} = \sum_k q_{k1} \epsilon_{kk} q_{k1} = \sum_k \epsilon_{kk} q_{k1}^2$$

Mehratomige Moleküle VII

$$\left[-\frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N_{\text{Atome}}} \left(\frac{\partial^2}{\partial q_i^2} \right) + \frac{1}{2} \mathbf{q}^T \boldsymbol{\epsilon} \mathbf{q} \right] \psi^K = E^K \psi^K$$

$$\mathbf{q}^T \boldsymbol{\epsilon} \mathbf{q} = \sum_i \epsilon_{ii} q_i^2$$

- Damit ergibt sich für den Hamiltonoperator (Kerne)

$$\left[\frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N_{\text{Atome}}} \left(-\frac{\partial^2}{\partial q_i^2} + \epsilon_{ii} q_i^2 \right) \right] \psi^K = E^K \psi^K$$

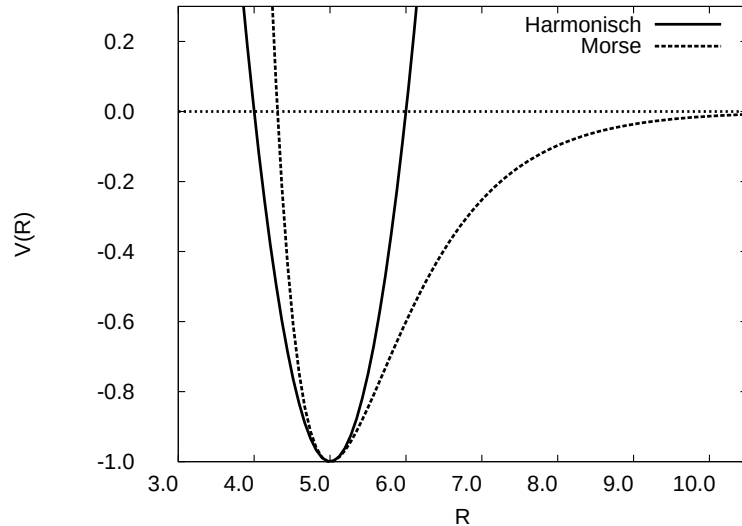
- Da beide Summen über die gleichen Grenzen laufen, kann man die Summe vorziehen
- Dies ist auch das wesentliche Resultat: Der Term in rot ist identisch mit der Gleichung des harmonischen Oszillators
- Da in der Summe keine Kopplungsterme mehr auftreten, können wir die Gleichungen für die $3N_{\text{Atome}}$ separat lösen!

Mehratomige Moleküle VIII

- Die Koordinaten q_i sind die Normalschwingungen des Moleküls
- In einem Molekül aus N Atomen gibt es $3N$ kartesische Koordinaten. Für jedes Atom 3, (X,Y,Z).
- Die Zahl der Schwingungsfreiheitsgrade reduziert sich aber durch die Translations und Rotationsfreiheitsgrade
- Für die Schwingungsfreiheitsgrade ergibt sich dann:
 - $3N - 5$ für lineare Moleküle
 - $3N - 6$ für nichtlineare Moleküle
- Bei diesem Ansatz ergeben sich die Schwingungsfrequenzen der harmonischen Oszillatoren zu:

$$\nu_i = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\epsilon_i}$$

Güte der harmonischen Näherung

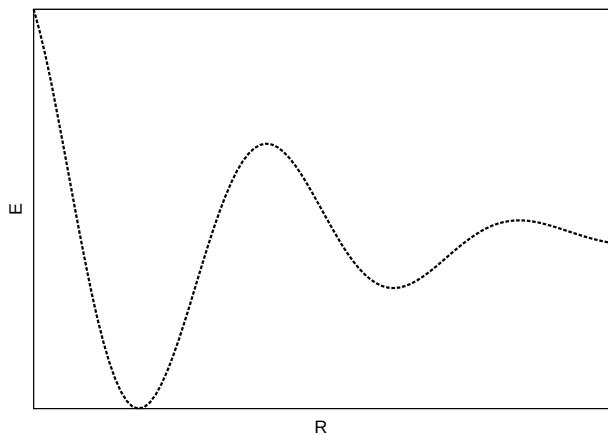


- Die Parabel beschreibt die echte Kurve nur unten gut
- Im unteren Bereich kann man gute Fehlerkompensation erwarten
⇒ Nur niedrige Energieniveaus werden in harmonischer Näherung gut beschrieben
⇒ Zero Point Energy (ZPE) OK.

- Wenn man gute Spektren berechnen will muss man über die harmonische Näherung hinaus gehen
- Eine Möglichkeit wäre die PES auf einem Grid berechnen, und dann die Schrödingergleichung der Kerne zu lösen
- Eine andere Möglichkeit wäre die Taylor-Entwicklung nicht nach dem quadratischen Glied abubrechen

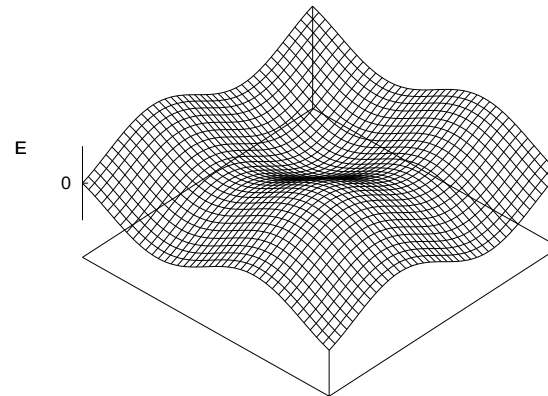
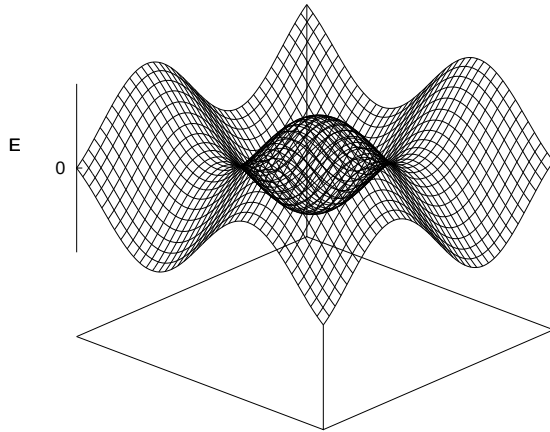
Geometrieoptimierung

- Thermodynamische Größen wie z.B. die Reaktionsenergie kann man mit der Energiedifferenz zweier lokaler Minima auf der Potentialenergiefläche identifizieren
- Daher muss man typischerweise eine Strukturoptimierung durchführen, da man das Minimum normalerweise nicht vor der Rechnung kennt

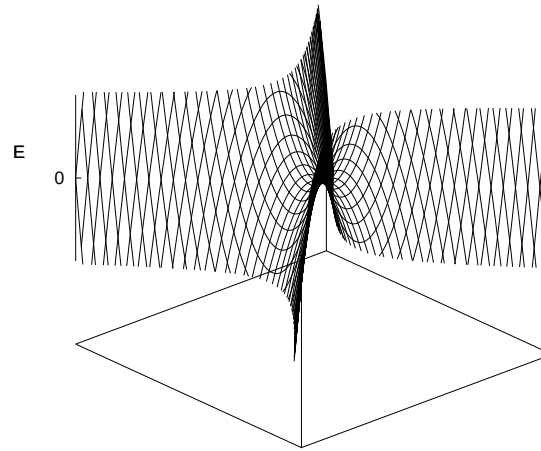
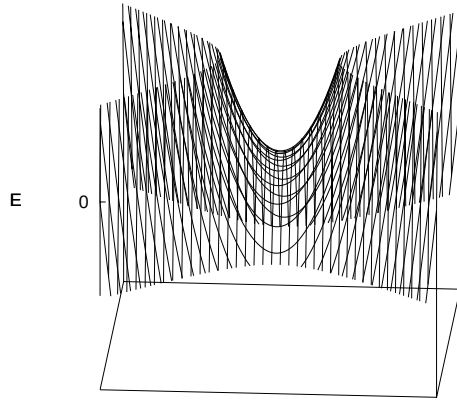


- Schematische PES
- 2 Minima (Lokal und Global)
- 2 Maxima (Übergangszustand, Transition State)

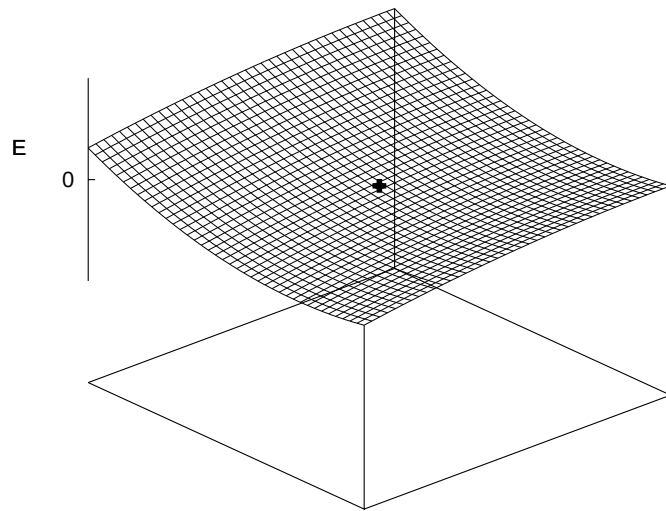
PES



Sattelpunkte



Geometrieoptimierung II



- Mit einem Punkt kann man wenig anfangen, wenn man die Geometrie optimieren möchte
- Man kennt die Funktion aber nicht analytisch
- Daher benötigt man noch einen kleinen Bereich um den Punkt herum
- Eine Möglichkeit ist die Taylor-Entwicklung
- Wenn man nicht zu viele Dimensionen hat, dann könnte man auch einen Grid nehmen

Optimierung in einer Dimension

- Unser Problem ist folgendes:
 - Wir haben keinen analytischen Ausdruck unserer Funktion
 - Wir haben den Funktionswert (Energie)
 - Wir haben die Ableitung in einem Punkt (N-Dim. Gradient)
 - Wir haben die zweite Ableitung in einem Punkt (N-Dim. Hessematrix)
- Damit können wir die Funktion in einer Taylorreihe um einen bekannten Punkt entwickeln

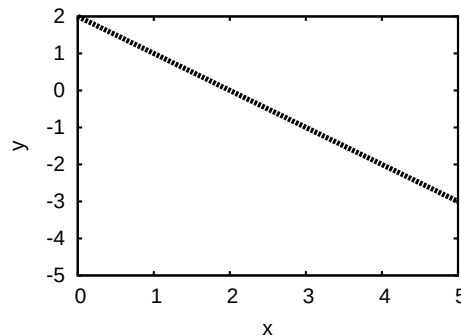
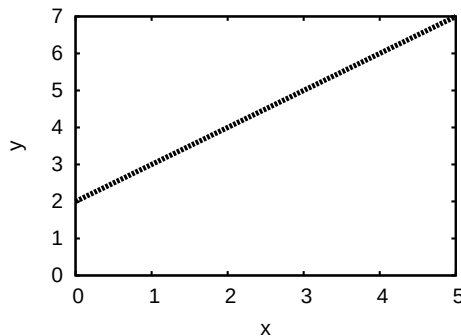
$$T(x) = \sum_{n=0}^i \frac{f^{(n)}(x_0)}{n!} (x - x_0)^n$$

Einfache Methode erster Ordnung I

- Wir machen eine Taylor-Entwicklung um den Punkt a bis zur ersten Ordnung

$$T(x) = \sum_{i=0}^n \frac{f^{(i)}(x_0)}{i!} (x - x_0)^i$$

$$T(x) = f(a) + f'(a)(x - a) = \underbrace{f'(a)x}_{mx} + \underbrace{f(a) - a \cdot f'(a)}_b$$



Einfache Methode erster Ordnung II

- Wir machen eine Taylorentwicklung um den Punkt a bis zur ersten Ordnung

$$T(x) = \sum_{i=0}^n \frac{f^{(i)}(x_0)}{i!} (x - x_0)^i$$

$$T(x) = f(a) + f'(a)(x - a) = \underbrace{f'(a)x}_{mx} + \underbrace{f(a) - a \cdot f'(a)}_b$$

- Wenn wir ein Minimum finden wollen, dann müssen wir in umgekehrter Richtung der Steigung gehen

$$\min T(x) \Rightarrow (-m) = -f'(a)$$

Einfache Methode erster Ordnung III

- Mit diesem Ansatz kann man eine Funktion in einer Dimension folgendermaßen (schlicht) optimieren, wenn man eine Schrittgröße s hat und einen Startpunkt x_0
 - Berechne den Funktionswert an der Stelle x_0 , $f(x_0)$
 - Berechne die Steigung an der Stelle x_0 , $f'(x_0)$ und die neue x -Koordinate

$$x_1 = x_0 + \frac{f'(x_0)}{|f'(x_0)|} s$$

- Berechne den Funktionswert an der Stelle x_1 , $f(x_1)$
 - Wenn $f(x_1) > f(x_0)$ Schrittweite halbieren
 - Sonst wieder oben anfangen
- Man führt die Schritte so lange durch, bis die benötigte Genauigkeit erreicht ist

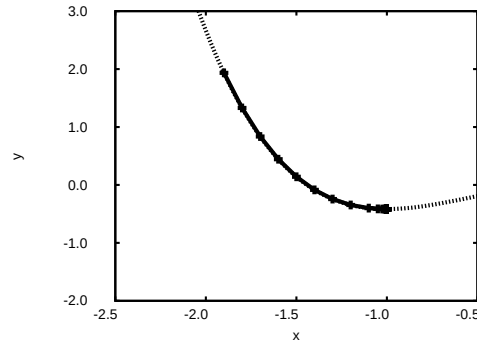
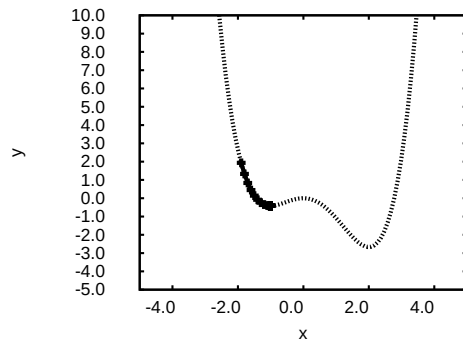
Ein Griff in die Werkzeugkiste

- Das eben beschriebene interative Verfahren kann natürlich auch von Hand durchgeführt werden
- Das kann aber für 100 Iterationen etwas Schmerzhaft werden
- Der Computer hat keine Konzentrationsprobleme
⇒ man schreibt sich ein kleines Programm, das den job erledigt

Beispiel a

$$f(x) = \frac{1}{4}x^4 - \frac{1}{3}x^3 - x^2$$

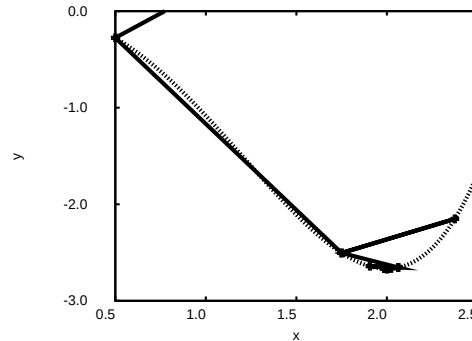
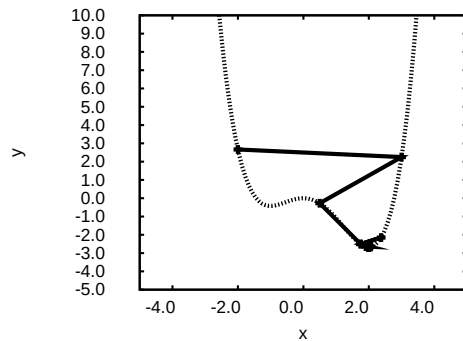
- Anfangswert $x_0 = -2$
- Schrittgröße 0.1
- Threshold für $\Delta f = 10^{-12}$



Beispiel b

$$f(x) = \frac{1}{4}x^4 - \frac{1}{3}x^3 - x^2$$

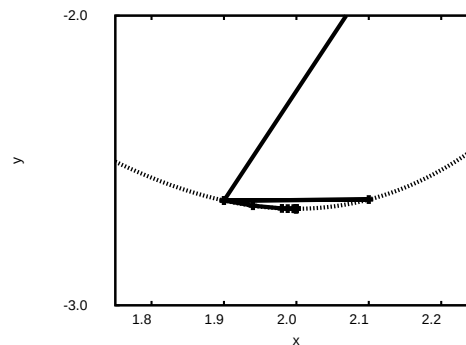
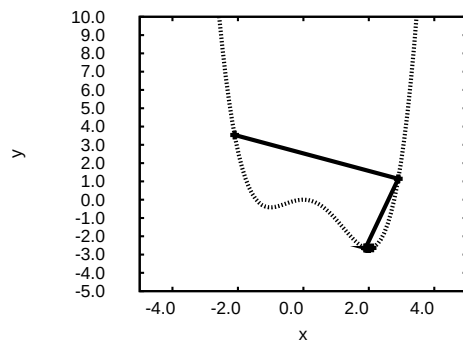
- Anfangswert $x_0 = 2$
- Schrittgröße 5
- Threshold für $\Delta f = 10^{-12}$



Beispiel c

$$f(x) = \frac{1}{4}x^4 - \frac{1}{3}x^3 - x^2$$

- Anfangswert $x_0 = 2.1$
- Schrittgröße 5
- Threshold für $\Delta f = 10^{-12}$
- Die Schrittgröße wird mit 0.1 multipliziert, wenn $f(x_1) > f(x_0)$



Zusammenfassung

- Das Ergebnis der Optimierung hängt vom Start x_0 ab
- Die Schrittgröße beeinflusst das Ergebnis der Optimierung
- Dies ist auch in mehreren Dimensionen so
- Die Ableitung ist in diesem Fall der Gradient
- Konzeptionell ist das aber das selbe:
 - Wir nähern die PES um einen Punkt in einer Taylorentwicklung
 - Wir benutzen den Gradienten um die Richtung der Auslenkung zu bestimmen

Verfahren 2-ter Ordnung

- Man kann die Taylorentwicklung auch bis zur 2. Ordnung durchführen:

$$T(x) = \sum_{i=0}^n \frac{f^{(i)}(x_0)}{i!} (x - x_0)^i$$

$$T(x) = f(a) + f'(a)(x - a) + \frac{1}{2}f''(a)(x - a)^2$$

- Die Taylorentwicklung ist die Darstellung der Funktion (am Punkt a)
- Nun wollen wir ein Minimum suchen
- Die notwendige Bedingung ist $f'(x) = 0$

Verfahren 2-ter Ordnung

$$T(x) = f(a) + f'(a)(x - a) + \frac{1}{2}f''(a)(x - a)^2$$

- Wir leiten jetzt die Funktion in der Darstellung als Polynom ab

$$\frac{d}{dx} T(x) = f'(a) + \frac{1}{2}f''(a)(x - a) \cdot 2 = f'(a) - af''(a) + f''(a)x$$

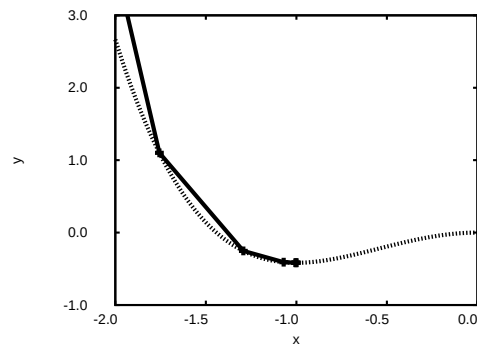
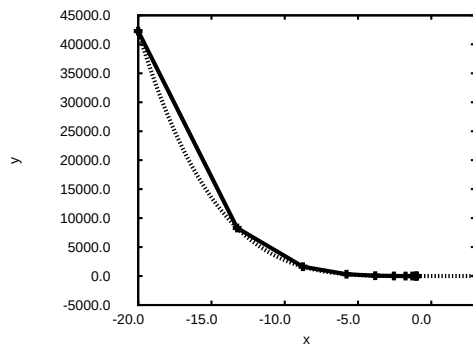
- Mit der notwendigen Bedingung ist $f'(x) = 0$

$$f'(a) - af''(a) + f''(a)x = 0 \quad \Leftrightarrow \quad x = \frac{af''(a) - f'(a)}{f''(a)}$$

- Das so erhaltene x ist näherungsweise eine Nullstelle der Ableitung, da es aus der genäherten Darstellung ($T(x)$) ausgerechnet wurde

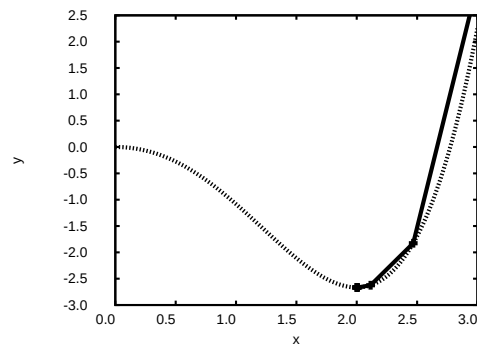
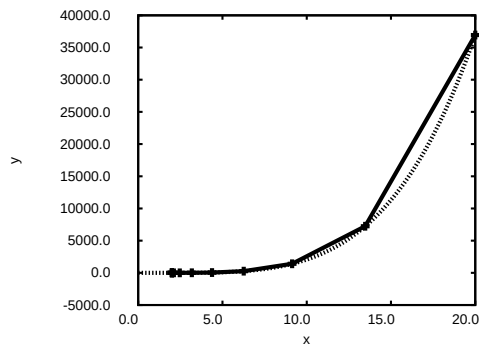
Beispiel 1

- Das Newton-Verfahren benötigt keine Stepsize
- Der optimale Schritt kommt aus der Theorie
- Start bei -20



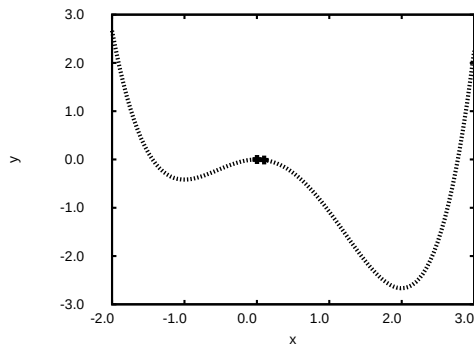
Beispiel 2

- Das Newton-Verfahren benötigt keine Stepsize
- Der optimale Schritt kommt aus der Theorie
- Start bei 20



Beispiel 2

- Das Newton-Verfahren benötigt keine Stepsize
- Der optimale Schritt kommt aus der Theorie
- Start bei 0.1
- Man kann mit dem Newton-Verfahren auch auf einem Maximum landen



Zusammenfassung

- Das Ergebnis der Optimierung hängt vom Start x_0 ab
- Es wird keine Schrittgröße benötigt
- Konzeptionell geht man so vor:
 - Man entwickelt die PES um einen Punkt in einer Taylorentwicklung bis zur zweiten Ordnung
 - Man setzt die erste Ableitung Null
 - Dann löst man die Gl. nach x auf und erhält:

$$x = \frac{af''(a) - f'(a)}{f''(a)}$$

- Im Eingeschränkten Modell zweiter Ordnung gibt noch einen "Trustradius", um zu verhindern, dass man einen Schritt in einen Bereich macht, in der die Taylorentwicklung zweiter Ordnung nicht mehr gültig ist

Verfahren 2-ter Ordnung in N-Dimensionen

- Wenn man die Energie an einem Punkt ausgewertet hat benötigt man noch mehr Information über die PES, damit man die Richtung kennt in die man gehen muss
- Man kann eine Taylorentwicklung machen

$$E(\mathbf{x}) = E(\mathbf{x}_0) + \left(\frac{\partial E_{\mathbf{x}_0}}{\partial \mathbf{x}} \right)^t (\mathbf{x} - \mathbf{x}_0) + \frac{1}{2} (\mathbf{x} - \mathbf{x}_0)^t \mathbf{H}_{\mathbf{x}_0} (\mathbf{x} - \mathbf{x}_0) + \dots$$

$$\mathbf{H} = \begin{pmatrix} \frac{\partial^2 E}{\partial x_1 \partial x_1} & \frac{\partial^2 E}{\partial x_1 \partial x_2} & \frac{\partial^2 E}{\partial x_1 \partial x_3} & \cdots \\ \frac{\partial^2 E}{\partial x_2 \partial x_1} & \frac{\partial^2 E}{\partial x_2 \partial x_2} & \frac{\partial^2 E}{\partial x_2 \partial x_3} & \cdots \\ \frac{\partial^2 E}{\partial x_3 \partial x_1} & \frac{\partial^2 E}{\partial x_3 \partial x_2} & \frac{\partial^2 E}{\partial x_3 \partial x_3} & \cdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix} \quad \mathbf{g}_{\mathbf{x}_0} = \left(\frac{\partial E_{\mathbf{x}_0}}{\partial \mathbf{x}} \right)$$

Verfahren 2-ter Ordnung in N-Dimensionen

- Analog zum eindimensionalen Fall bricht man die Taylorentwicklung nach der 2-ten Ordnung ab

$$E(\mathbf{x}) = E(\mathbf{x}_0) + \mathbf{g}_{\mathbf{x}_0}^t (\mathbf{x} - \mathbf{x}_0) + \frac{1}{2} (\mathbf{x} - \mathbf{x}_0)^t \mathbf{H}_{\mathbf{x}_0} (\mathbf{x} - \mathbf{x}_0)$$

- Dann differenziert man nach $\mathbf{x}$

$$\frac{d}{d\mathbf{x}} E(\mathbf{x}) = \mathbf{g}_{\mathbf{x}_0} + \mathbf{H}_{\mathbf{x}_0} (\mathbf{x} - \mathbf{x}_0)$$

- Eine notwendige Bedingung für ein Extremum im mehrdimensionalen Fall ist $\frac{d}{d\mathbf{x}} E(\mathbf{x}) = 0$

$$-\mathbf{H}_{\mathbf{x}_0}^{-1} \mathbf{g}_{\mathbf{x}_0} + \mathbf{x}_0 = \mathbf{x}$$

- Das ist ein Newtonschritt, man wiederholt die Schritte, bis man konvergiert ist

Charakterisierung der stationären Punkte

- Analog zum eindimensionalen Fall ist es nur notwendig, dass der Gradient an einem Minimum Null ist
- Hinreichend ist wenn die Hessematrix positiv definit ist
- Man kann eine Matrix auf ihre Definitheit überprüfen, indem man sie diagonalisiert
 - Eine Matrix ist positiv definit, wenn alle Eigenwerte größer als Null sind
 - Falls ein Eigenwert kleiner als Null ist liegt entlang dieser Koordinate ein Maximum vor $\Rightarrow$ Sattelpunkt
- Wir haben bei der Berechnung der Nullpunktsschwingungskorrektur die Massegewichteten Hessematrix diagonalisiert
- Die Gewichtung mit der Masse ändert nichts an der Definitheit der Matrix
- Daher ist eine Analyse der Schwingungsfrequenzen äquivalent zu einer Diagonalisierung der Hessematrix

Charakterisierung der stationären Punkte II

- Die Schwingungsfrequenz einer Normalmode ist:

$$\nu_i = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\epsilon_i}$$

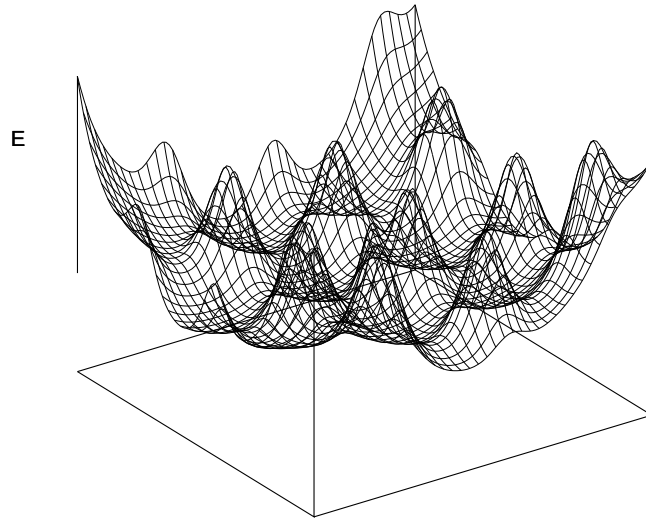
- Wenn die massegewichtete Hessematrix positiv definit ist sind die Eigenwerte alle positiv
 $\Rightarrow$ Die Frequenzen sind reell $\Rightarrow$ Minimum
- Hat die massegewichtete Hessematrix einen negativen Eigenwert
 $\Rightarrow$ Man hat eine imaginäre Frequenz $\Rightarrow$ Sattelpunkt
- Wenn man einen Übergangszustand berechnen will, ist dieser als Sattelpunkt zu charakterisieren

Rechenzeit

- Die guten Optimierungsverfahren zweiter Ordnung sind typischerweise sehr teuer (hoher rechentechnischer Aufwand)
- Die Berechnung der Hessematrix ist häufig der aufwendigste Schritt in einer quantenchemischen Rechnung
- Aus Zeitgründen ist es häufig nicht möglich eine Optimierung mit einer exakten Hessematrix durchzuführen
 - Es gibt Verfahren, die auf einer genäherten Hessematrix beruhen (Quasi-Newtonmethoden)

Lokale Minima

- Ein weiteres Problem sind die verschiedenen lokalen Minima die das zu untersuchende System haben kann
- Die von uns untersuchten Optimierungsverfahren konvergieren nur auf ein lokales Minimum



Lokale Minima II

- Es gibt allerdings sehr viele lokale Minima
- Wenn man sich nur die Diederwinkel einer linearen Alkankette anschaut:
 - Für jede C-C-Bindung hat man 3 Diederwinkel
 - Für Propan hat man für die erste Bindung 3 und für die zweite Bindung 3

$$3 \cdot 3 = 9$$

- In n-Butan hat man eine Bindung mehr und somit für jeder der vorherigen Realisierungsmöglichkeiten noch einmal 3

$$3 \cdot 3 \cdot 3 = 3^3 = 27$$

- Allgemein hat man für ein n-Alkan:

$$3^{(n-1)}$$

- Für große Systeme ist es unmöglich alle auszuprobieren

Lokale Minima III

- Selbst wenn unser Optimierer in der Lage wäre das globale Minimum zu finden
- Wir wollen gar nicht immer in das Globale Minimum konvergieren
- Wenn man eine Reaktionsenergie berechnen möchte, dann ist das die Differenz zweier Lokaler Minima
- Es wäre uns wenig geholfen, wenn wir immer im Globalen Minimum landen würden

