

Computational Chemistry

Joachim Friedrich

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

14.10.14

Theoretische Grundlagen I

- Die Chemie kann mathematisch durch die Schrödingergleichung beschrieben werden

$$i\hbar \frac{\partial \psi(r, t)}{\partial t} = \hat{H} \psi(r, t)$$

- $\hat{H}$ ist der Hamilton-Operator
- ψ ist die Wellenfunktion des Systems
- Der Hamilton-Operator kann in Abstrakter Form als Summe aus Operatoren der kinetischen und der potentiellen Energie geschrieben werden

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}$$

- Wenn der Operator der potentiellen Energie $\hat{V}$ zeitunabhängig ist, dann reicht es wenn man die stationäre Schrödingergleichung löst:

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

Schrödingergleichung in einer Dimension I

- Das Potential V ist Zeitunabhängig

$$i\hbar \frac{\partial \Psi(x, t)}{\partial t} = \hat{H} \Psi(x, t) = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi(x, t)}{\partial x^2} + V(x) \Psi(x, t)$$

- Nun machen wir den Ansatz "Separation der Variablen":

$$\Psi(x, t) = \psi(x) \phi(t)$$

$$\hat{H} \Psi = -\frac{\hbar^2}{2m} \phi(t) \frac{\partial^2 \psi(x)}{\partial x^2} + V(x) \psi(x) \phi(t) = i\hbar \psi(x) \frac{\partial \phi(t)}{\partial t}$$

- Jetzt dividieren wir durch $\psi(x) \phi(t)$:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{\psi(x)} \frac{\partial^2 \psi(x)}{\partial x^2} + V(x) = i\hbar \frac{1}{\phi(t)} \frac{\partial \phi(t)}{\partial t}$$

Schrödingergleichung in einer Dimension II

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{\psi(x)} \frac{\partial^2 \psi(x)}{\partial x^2} + V(x) = i\hbar \frac{1}{\phi(t)} \frac{\partial \phi(t)}{\partial t}$$

- Auf der linken Seite stehen Funktionen die nur von x abhängen
- Auf der rechten Seite stehen Funktionen, die nur von t abhängen
- Wenn x und t unabhängige Variablen sind, dann müssen beide Seiten Konstant sein
- Die Einheit der Konstanten ist die einer Energie (Die potentielle Energie ist $V(x)$)
- Separation in zwei Gleichungen liefert zwei unabhängige Differentialgleichungen:

Schrödingergleichung in einer Dimension III

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{\psi(x)} \frac{\partial^2 \psi(x)}{\partial x^2} + V(x) = E$$

$$\Leftrightarrow -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi(x)}{\partial x^2} + V(x)\psi(x) = E\psi(x)$$

$$i\hbar \frac{1}{\phi(t)} \frac{\partial \phi(t)}{\partial t} = E \quad \Leftrightarrow \quad \frac{\partial \phi(t)}{\partial t} = \frac{E}{i\hbar} \phi(t)$$

- In der letzten Gleichung ist die Ableitung der Funktion gleich der Funktion multipliziert mit einer Konstanten
- Daher ist es Naheliegend $\phi(t)$ als Exponentialfunktionen an zu setzen:

$$\phi(t) = e^{\frac{Et}{i\hbar}} = e^{\frac{i^2(-1)Et}{i\hbar}} = e^{-\frac{iEt}{\hbar}}$$

- Die Zeitabhängige Wellenfunktion des Systems lautet also:

$$\Psi(x, t) = \psi(x)e^{-\frac{iEt}{\hbar}}$$

Schrödingergleichung in einer Dimension IV

- Die Wahrscheinlichkeitsdichte dieser Wellenfunktion ist jedoch nicht Zeitabhängig:

$$\begin{aligned} |\Psi(x, t)|^2 &= \left(\psi(x) e^{-\frac{iEt}{\hbar}} \right)^* \psi(x) e^{-\frac{iEt}{\hbar}} \\ &= \psi^*(x) \psi(x) e^{\frac{iEt}{\hbar}} e^{-\frac{iEt}{\hbar}} = \psi^*(x) \psi(x) \end{aligned}$$

- Da (viele) für die Chemie wichtigen Potentiale V zeitunabhängig sind, reicht es aus wenn wir in diesen Fällen die zeitunabhängige Schrödingergleichung lösen.

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

- Die Gleichung wird auch als stationäre Schrödingergleichung bezeichnet
- Die Schrödingergleichung hat die Form einer Eigenwertgleichung

Theoretische Grundlagen II

- Der Hamilton Operator für Moleküle 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!

Ab initio Quantenchemie

- Die Grundlage der *ab initio* Quantenchemie ist die stationäre Schrödingergleichung

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

- Der Operator enthält alle relevanten Systeminformationen



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

- Die Wellenfunktion ist eine Funktion von $4(N+M)$ Koordinaten

$$\psi = \psi(x_1, y_1, z_1, \sigma_1, \dots, x_N, y_N, z_N, \sigma_N, X_1, Y_1, Z_1, \omega_1, \dots, X_M, Y_M, Z_M, \omega_M)$$

- Die Lösung der Schrödingergleichung ist kompliziert

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 $V(R)$



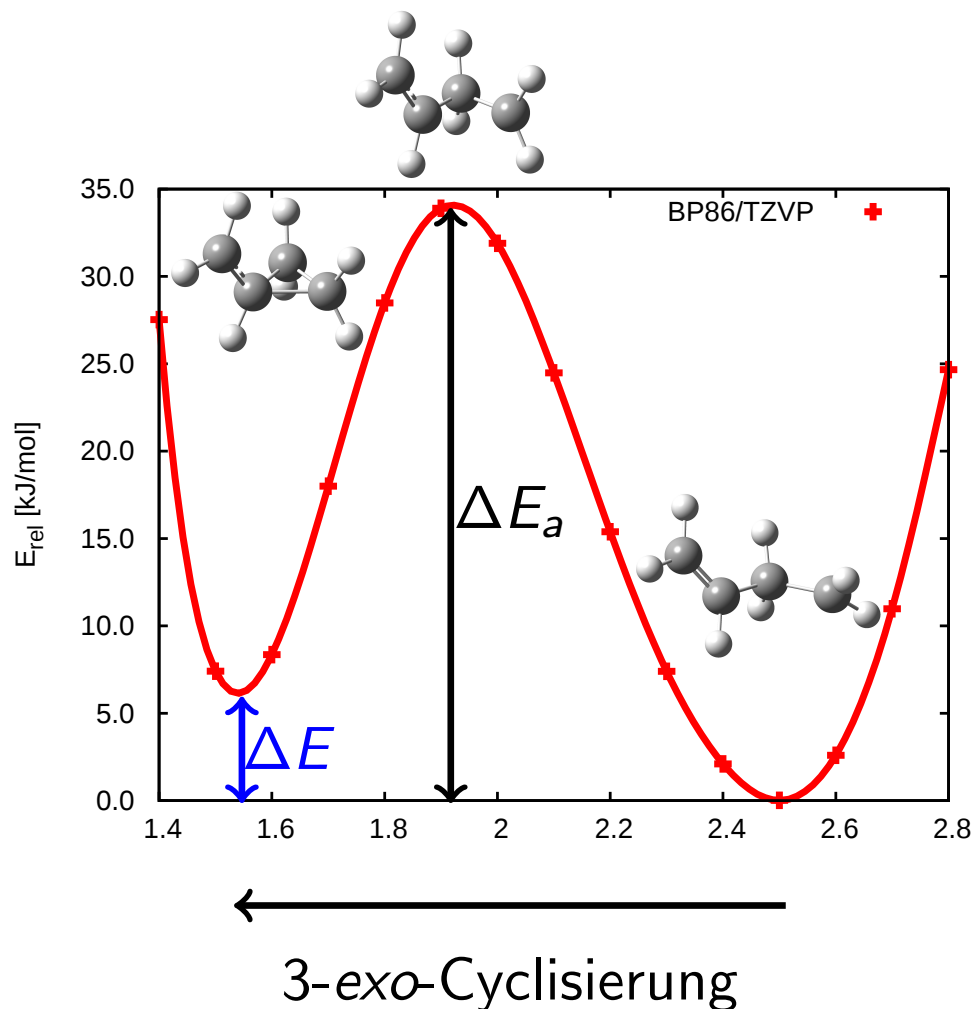
$$\left(\hat{T}_K + V(R) \right) \chi^K(R) = E \chi^K(R)$$

- 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 Potentialfläche
- Nun stellt sich die Frage:

Wie erhält man die Wellenfunktion des Systems?

Quantenchemische Methoden

- 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 I

- Eine geeignete Wellenfunktion muss das Pauli-Prinzip (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

Die Wellenfunktion II

Sei $\{\chi_i\}$ ein Satz orthonormaler Orbitale
(Einelektronenwellenfunktionen).

- Eine Vielteilchenwellenfunktion kann man als Hartree-Produkt der Orbitale ansetzen

$$\Psi = \chi_i(\mathbf{x}_1)\chi_j(\mathbf{x}_2)$$

- Hier sind die Elektronen aber unterscheidbar und die Wellenfunktion ändert das Vorzeichen nicht, wenn man $\mathbf{x}_1$ mit $\mathbf{x}_2$ vertauscht
- Die Ununterscheidbarkeit kann man über eine Summe über alle Teilchen-Permutationen $(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, ..)$ auf die Orbitale $\phi_i, \phi_j, ...$ erhalten
- Die Antisymmetrie erhält man über eine geschickte Wahl der Vorzeichen der Summanden

$$\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = \chi_i(\mathbf{x}_1)\chi_j(\mathbf{x}_2) - \chi_i(\mathbf{x}_2)\chi_j(\mathbf{x}_1)$$

Die Wellenfunktion III

$$\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = \chi_i(\mathbf{x}_1)\chi_j(\mathbf{x}_2) - \chi_i(\mathbf{x}_2)\chi_j(\mathbf{x}_1)$$

- Normierung der Wellenfunktion liefert:

$$\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\chi_i(\mathbf{x}_1)\chi_j(\mathbf{x}_2) - \chi_i(\mathbf{x}_2)\chi_j(\mathbf{x}_1)]$$

- Die Verallgemeinerung dieses Vorgehens liefert:

$$\psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{n=1}^{N!} (-1)^{P_n} \hat{P}_n \{ \chi_i(1)\chi_j(2) \cdots \chi_k(N) \}$$

- Der Operator $\hat{P}_n$ macht alle Permutationen der Teilchen auf die Orbitale

Slater-Determinante

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

- $\frac{1}{\sqrt{N!}}$ 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

Die Komplexität des Energieerwartungswerts einer Slater-Determinante

- Bei Verwendung einer Slater-Determinante als Wellenfunktion, wird die Berechnung des Erwartungswertes rechentechnisch sehr Aufwendig:

$$|\chi_i \chi_j \cdots \chi_k\rangle = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{n=1}^{N!} (-1)^{P_n} \hat{P}_n \{\chi_i(1) \chi_j(2) \cdots \chi_k(N)\}$$

- Der Operator $\hat{P}_n$ macht alle Vertauschungen der N Elektronen
- An dieser Formel erkennt man sehr schön die Komplexität der Determinante – sie hat $N!$ Terme
- Der Erwartungswert $\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle$ hat dann $(N!)^2$ Terme
- Dies ist natürlich keine Form mit der man explizit rechnen kann

Der Energieerwartungswert einer Slater-Determinante

- Mit Hilfe der Slater-Condon Regeln erhält man für den Erwartungswert eine besser geeignete Form:

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

- Mit den Eielektronenintegralen:

$$\langle \chi_a | h | \chi_a \rangle = \int d\mathbf{x}_1 \chi_a^*(\mathbf{x}_1) \hat{h}(1) \chi_a(\mathbf{x}_1)$$

- und den Zweielektronenintegralen:

$$\langle \chi_a \chi_b | \chi_a \chi_b \rangle = \int d\mathbf{x}_1 \int d\mathbf{x}_2 \chi_a^*(\mathbf{x}_1) \chi_b^*(\mathbf{x}_2) \frac{1}{r_{12}} \chi_a(\mathbf{x}_1) \chi_b(\mathbf{x}_2)$$

SCF I

Woher bekommt man die Orbitale für die Slater-Determinante?

- 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 Slater-Determinante 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 II

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

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

$$\hat{h}(\mathbf{x}_1) = \hat{h}(1) = -\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \sum_A \frac{Z_A}{r_{1A}}$$

- $h(\mathbf{x}_1) :=$ 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 III

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

- 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 ($\mathbf{x}_1$) in Orbital χ_a mit der Ladungswolke aller anderen Elektronen
- Die zweite Summe über b ist eine Konsequenz der Antisymmetrisierung der Wellenfunktion (1-Det WF).

SCF IV

- 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 V

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

- 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 VI

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

$$\chi_i(\mathbf{x}) = \chi_i(\mathbf{r}, \omega) = \begin{cases} \psi_j(\mathbf{r})\alpha(\omega) \\ \psi_j(\mathbf{r})\beta(\omega) \end{cases}$$

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

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

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)
- Die Energie wird in Abhängigkeit der MO-Koeffizienten minimiert

Die Roothaan-Gleichung I

$$\hat{f}(1)\psi_a(\mathbf{r}_1) = \epsilon_a\psi_a(\mathbf{r}_1) \quad \psi_i(\mathbf{r}) = \sum_{\mu=1}^L c_{i\mu}\phi_{\mu}(\mathbf{r})$$

- Wir Setzen den Ansatz für die Orbitale in die Hartree-Fock Gleichung ein:

$$\hat{f}(1)\sum_{\nu=1}^L c_{\nu j}\phi_{\nu}(\mathbf{r}_1) = \epsilon_j\sum_{\nu=1}^L c_{\nu j}\phi_{\nu}(\mathbf{r}_1)$$

- Nun kann man von links mit $\phi_{\mu}^*(\mathbf{r}_1)$ multiplizieren und über $\mathbf{r}_1$ integrieren:

$$\sum_{\nu=1}^L c_{\nu j} \int d\mathbf{r}_1 \phi_{\mu}^*(\mathbf{r}_1)\hat{f}(1)\phi_{\nu}(\mathbf{r}_1) = \epsilon_j \sum_{\nu=1}^L c_{\nu j} \int d\mathbf{r}_1 \phi_{\mu}^*(\mathbf{r}_1)\phi_{\nu}(\mathbf{r}_1)$$

Die Roothaan-Gleichung II

$$\sum_{\nu=1}^L c_{\nu j} \underbrace{\int d\mathbf{r}_1 \phi_{\mu}^*(\mathbf{r}_1) \hat{f}(1) \phi_{\nu}(\mathbf{r}_1)}_{F_{\mu\nu}} = \epsilon_j \sum_{\nu=1}^L c_{\nu j} \underbrace{\int d\mathbf{r}_1 \phi_{\mu}^*(\mathbf{r}_1) \phi_{\nu}(\mathbf{r}_1)}_{=S_{\mu\nu}}$$

- $F_{\mu\nu} :=$ Element der Fockmatrix
- $S_{\mu\nu} :=$ Element der Überlappmatrix
- Nun schreiben wir die Gleichung um (Matrixmultiplikation in Komponentenschreibweise):

$$\sum_{\nu=1}^L F_{\mu\nu} c_{\nu j} = \sum_{\nu=1}^L S_{\mu\nu} c_{\nu j} \epsilon_j = \sum_{\nu=1}^L \sum_{j=1}^L S_{\mu\nu} c_{\nu j} \epsilon_{ji} \delta_{ij}$$

Die Roothaan-Gleichung III

$$\sum_{\nu=1}^L F_{\mu\nu} c_{\nu j} = \sum_{\nu=1}^L S_{\mu\nu} c_{\nu j} \epsilon_j = \sum_{\nu=1}^L \sum_{j=1}^L S_{\mu\nu} c_{\nu j} \epsilon_{ji} \delta_{ij}$$

- In Matrixschreibweise ergibt das:

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

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

Die Elemente der Fockmatrix I

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

$$F_{\mu\nu} = \int d\mathbf{r}_1 \phi_{\mu}^*(1) \hat{f}(1) \phi_{\nu}(1)$$

$$= \underbrace{\int d\mathbf{r}_1 \phi_{\mu}^*(1) \hat{h}(1) \phi_{\nu}(1)}_{=H_{\mu\nu}^{\text{core}}} + \int d\mathbf{r}_1 \phi_{\mu}^*(1) \sum_a^{N/2} (2\hat{J}_a(1) - \hat{K}_a(1)) \phi_{\nu}(1)$$

$$= H_{\mu\nu}^{\text{core}} + \sum_a^{N/2} (2\langle \mu a | \nu a \rangle - \langle \mu a | a \nu \rangle)$$

Die Elemente der Fockmatrix II

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

- Das Orbital a ist noch in MO-Basis
- Daher müssen wir die Entwicklung der MOs auch für diese Orbital einsetzen

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

Roothaan-Gleichung IV

- Typischerweise verwendet man atomzentrierte Gauß-Funktionen 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 Roothaan-Gleichung 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 V

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

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

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

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

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

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

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

Roothaan-Gleichung VI

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

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

↑

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

- $F_{\mu\nu}$ Fockmatrixelement
- $H_{\mu\nu}^{core}$ Element der core Hamilton-Matrix, 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 VII

- Die Fockmatrix hängt von den MO-Koeffizienten ab
- Man muss also die Lösung der Roothaan-Gleichung 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 VIII

- 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-Indizes
- 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.

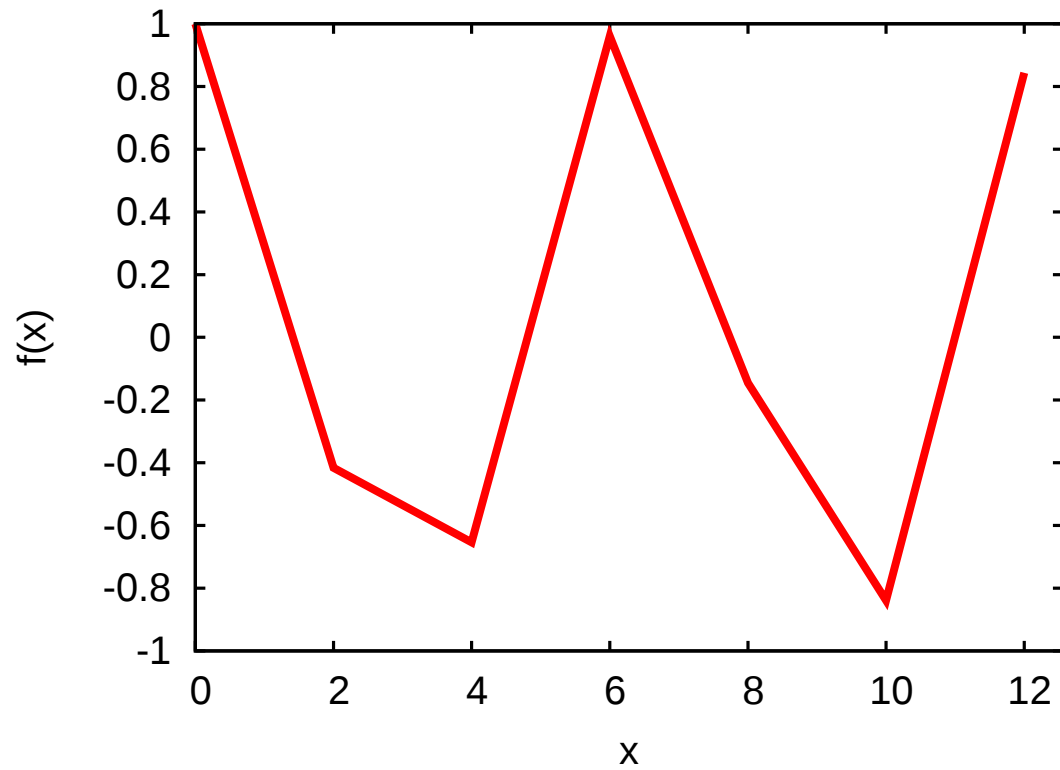
Atomzentrierte Basisfunktionen I

- Mathematisch kann man die Orbitale in jeder Basis entwickeln, die den Raum aufspannt (Vorstellung analog zu einem Vektorraum)

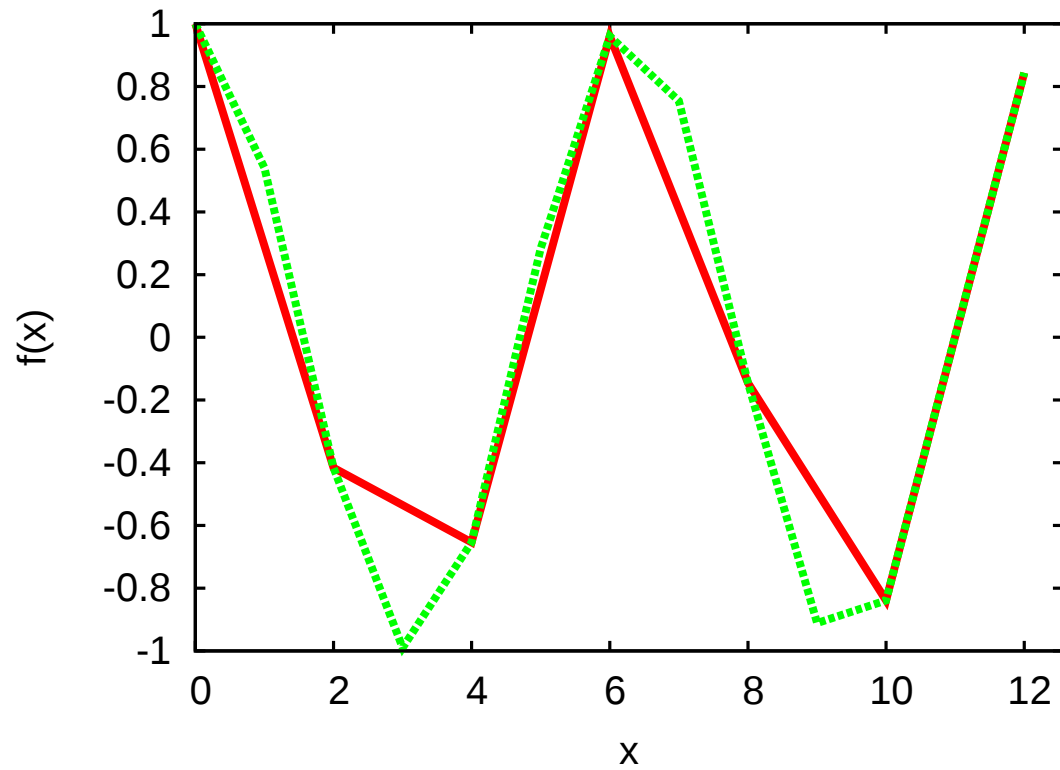
$$\psi_i = \sum_{\mu=1}^L c_{\mu i} \phi_{\mu}$$

- Wir verwenden KEINE vollständige Basis. An dieser Stelle machen wir eine Näherung.
- Da die Rechenzeit entscheidend von der Dimension der Basis abhängt, muss die Basis möglichst klein sein.
- Intuitiv ist es einleuchtend, wenn sich die Form des Problems in den Basisfunktionen widerspiegelt.

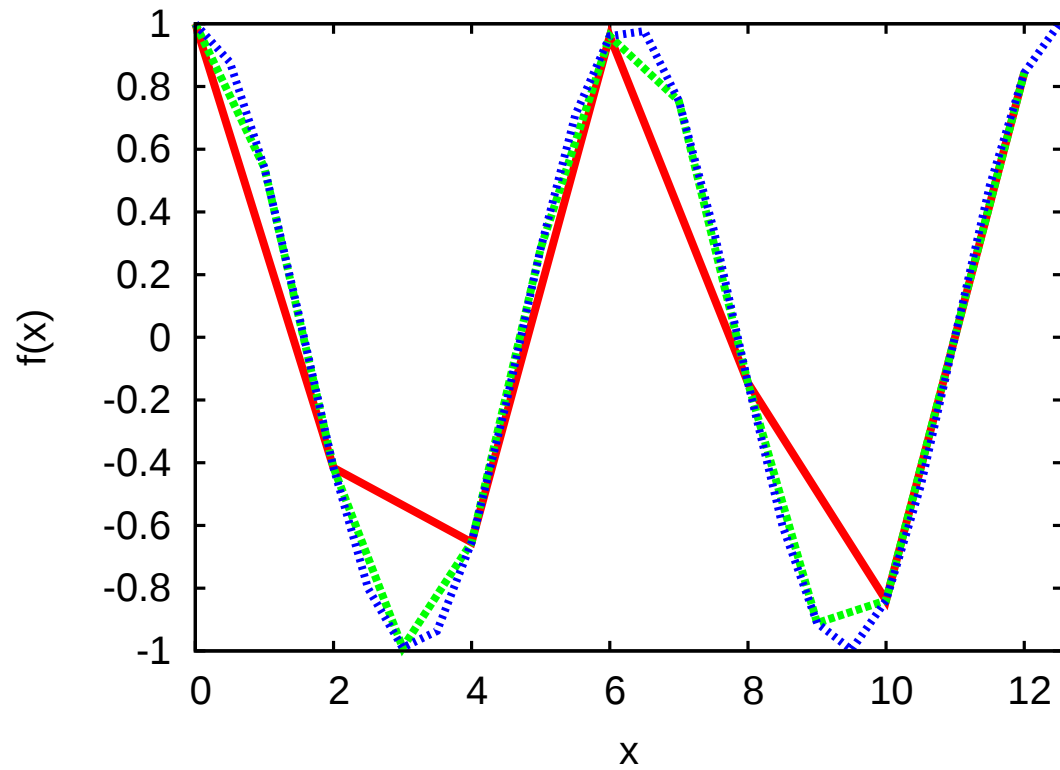
Die Basis – Eine Näherung I



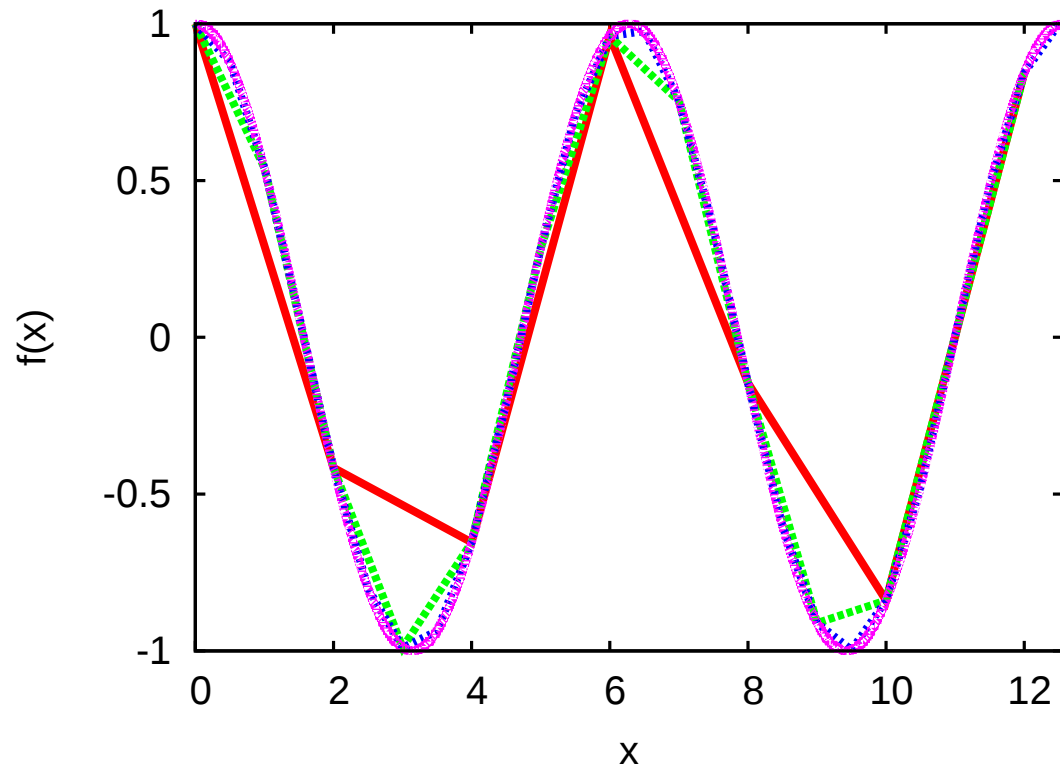
Die Basis – Eine Näherung II



Die Basis – Eine Näherung III



Die Basis – Eine Näherung IV



Atomzentrierte Basisfunktionen II

- In quantenchemischen Programmen werden typischerweise zwei Typen von Funktionen eingesetzt:

Slater Type Orbitals (STO): $\phi_{\zeta,n,l,m}(r, \Theta, \varphi) = NY_{l,m}(\Theta, \varphi)r^{n-1}e^{-\zeta r}$

Gaussian Type Orbitals (GTO): $\phi_{\zeta,n,l,m}(r, \Theta, \varphi) = NY_{l,m}(\Theta, \varphi)r^{2n-2-l}e^{-\zeta r^2}$

- Häufig wird auch mit Kartesischen Gauß-Funktionen gerechnet:

$$\phi_{\zeta,l_x,l_y,l_z}(x, y, z) = Nx^{l_x}y^{l_y}z^{l_z}e^{-\zeta r^2}$$

- Damit die Rechenzeit optimal ist, ist es günstig, wenn man wenig 4-Zentren-2-Elektronen Integrale berechnen muss.
- Es wäre auch in Ordnung wenn man zwar mehr Integrale berechnen muss, dafür aber die Rechenzeit pro Integral niedriger ist → GTO.

Atomzentrierte Basisfunktionen III

- Die Zahl der mindestens notwendigen Basisfunktionen ist gleich der Zahl der besetzten Schalen
- Für Wasserstoff wäre das eine $1s$ -Funktion
- Für Ne $1s, 2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z$ oder kurz $1s, 2s, 2p$
- Für C wäre die minimale Basis auch $1s, 2s, 2p$, da man immer den kompletten Satz an Funktionen eines Drehimpulses verwendet (es sind typischerweise nicht die gleichen Funktionen, nur die gleichen Typen)
- Eine Minimale Basis ist weit von einer vollständigen Basis entfernt. Daher verwendet man für jeden Funktionstyp mehrere Funktionen.
- In einer Double- ζ Basis verwendet man für jede Funktion 2 Funktionen.

n-tuple ζ -Basissätze

- Beispiele:
- Double- ζ für Wasserstoff $1s$ und $1s'$
- Double- ζ für C $1s$, $1s'$, $2s$, $2s'$, $2p'$, $2p'$
- In einer Double- ζ -Basis hat man die Zahl der Basisfunktionen verdoppelt
- In einer Triple- ζ Basis verwendet man für jede Funktion 3 Funktionen.
- Für Wasserstoff würde man also $1s$, $1s'$ und $1s''$ verwenden
- Etc.
- In großen Basissätzen ist die Dimension deutlich größer als in kleinen Basissätzen.
→ Die Rechenzeit wird größer

Polarisationsfunktionen

- Die mathematische Flexibilität einer n -tuple ζ -Basis ist in der Regel nicht ausreichend um ein System gut zu beschreiben
- Daher verwendet man zusätzlich Funktionen mit höheren Drehimpulsen
- Eine polarisierte Double- ζ Basis für Wasserstoff besteht aus $2s$ Funktionen und einer p Funktion
- Ein wichtiger Punkt ist an dieser Stelle noch, dass die Basis balanciert ist
→ Die Zahl der Polarisationsfunktionen sollte zu den gewählten ζ -Level in einem ordentlichen Verhältnis stehen
- Double- ζ H $2s1p$
- Triple- ζ H $3s2p1d$

Kontrahierte Gauß-Funktionen I

- Chemische Reaktionen werden typischerweise durch die Valenzelektronen kontrolliert
- Die Rumpfelektronen sind nur Zuschauer.
- Physikalisch heißt das, dass sich die Wellenfunktion in der Nähe der Kerne nur wenig ändert
- In der Eindeterminanten Wellenfunktion im Hartree-Fock ändern sich die entsprechenden MO-Koeffizienten nur wenig
⇒ Sie können fixiert werden.
- Mehrere primitive GTOs (PGTOs) werden typischerweise zu kontrahierten Gauß-Funktionen (CGTO) linear kombiniert.

$$\phi(CGTO) = \sum_{i=1}^k c_i \phi_i(PGTO)$$

Kontrahierte Gauß-Funktionen II

- Die Basissätze werden typischerweise nach ihrem Kontraktionsmuster klassifiziert:
 - ① Segmentiert kontrahierte Basissätze
 - ② Generell kontrahierte Basissätze
- Beispiel: 10 PGTOs die auf 3 CGTOs kontrahiert werden
- Segmentierte Kontraktion
- Generelle Kontraktion

$$\phi_1^{CGTO} = \sum_{i=1}^6 c_{i1} \phi_i^{PGTO}$$

$$\phi_2^{CGTO} = \sum_{i=7}^9 c_{i2} \phi_i^{PGTO}$$

$$\phi_3^{CGTO} = \phi_{10}^{PGTO}$$

$$\phi_1^{CGTO} = \sum_{i=1}^{10} c_{i1} \phi_i^{PGTO}$$

$$\phi_2^{CGTO} = \sum_{i=1}^{10} c_{i2} \phi_i^{PGTO}$$

$$\phi_3^{CGTO} = \sum_{i=1}^{10} c_{i3} \phi_i^{PGTO}$$

Kontraktionsmuster

- Die Art wie eine Menge von primitive Gauß-Funktionen zu einer Menge aus kontrahierten Gauß-Funktionen zusammen gesetzt wird bezeichnet man als Kontraktionsmuster
- Für die TZVP Basis auf C findet man in TURBOMOLE dieses Schema:

$$(11s6p1d)/[5s3p1d] \quad \{62111/411/1\}$$

- Die Basis besteht aus 11 primitiven *s*-Funktionen 6 primitiven *p* Funktionen und 1 primitiven *d* Funktion
- Die Basis ist kontrahiert auf 5 *s* Funktionen, 3 *p* Funktionen und 1 *d* Funktion
- Die Dimension der freien Parameter im SCF ist:
 $5+3*3+1*5=19$
- Am Ende steht die Art wie die Basis kontrahiert ist.

Split-Valence Basissätze

- Wenn wir eine chemische Reaktion modellieren, dann ist es wichtig, die Valenzelektronen gut zu beschreiben.
- Da die Rumpfelektronen nicht besonders stark durch eine chemische Reaktion beeinflusst werden, kann man die Rumpfelektronen mit weniger flexiblen Basisfunktionen beschreiben.
- Dies ist die Begründung für die Verwendung einer Split-Valence Basis – Hier werden die Rumpfelektronen mit weniger Funktionen als das angegebene ζ -Level beschrieben (weniger variationelle Parameter).
- Beispiel 6-31G** für H:
 - Die 6 bedeutet eine kontrahierte s -Funktion, die aus 6 primitiven Gauß-Funktionen konstruiert ist (Rumpf)
 - Die Valenz wird mit 2 s Funktionen beschrieben. Die erste ist eine Linearkombination aus 3 primitiven Gauß-Funktionen, die zweite ist unkontrahiert
 - Das G steht für Gauß-Funktionen
 - Die Sterne bedeuten, dass p Funktionen zur Polarisation verwendet werden

Übersicht häufig verwendeter Basissätze

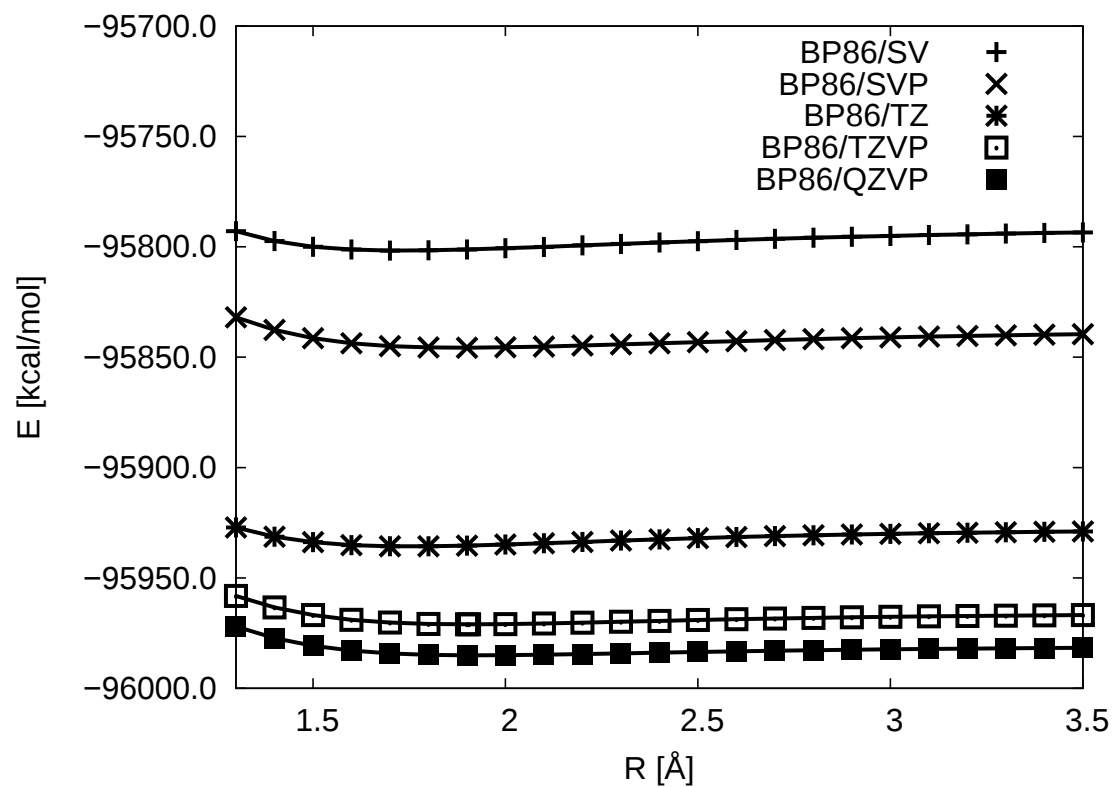
- Pople Basissätze 6-31+G*, 6-311G(2df,2pd)
- Ahlrichs Basissätze SV(P), SVP, TZVP, QZVP
- Korrelationskonsistente Basissätze, cc-pVDZ, cc-pVTZ, cc-pVQZ, ...
cc-pVXZ → correlation consistent polarized valence x-tuple ζ basis sets
- Korrelationskonsistente Basissätze mit diffusen Funktionen
aug-cc-pVDZ, aug-cc-pVTZ, aug-cc-pVQZ, ... aug-cc-pVXZ
→ augmented correlation consistent polarized valence x-tuple ζ basis sets

Die Potentialkurve der Dissoziation des Wasser-Dimers

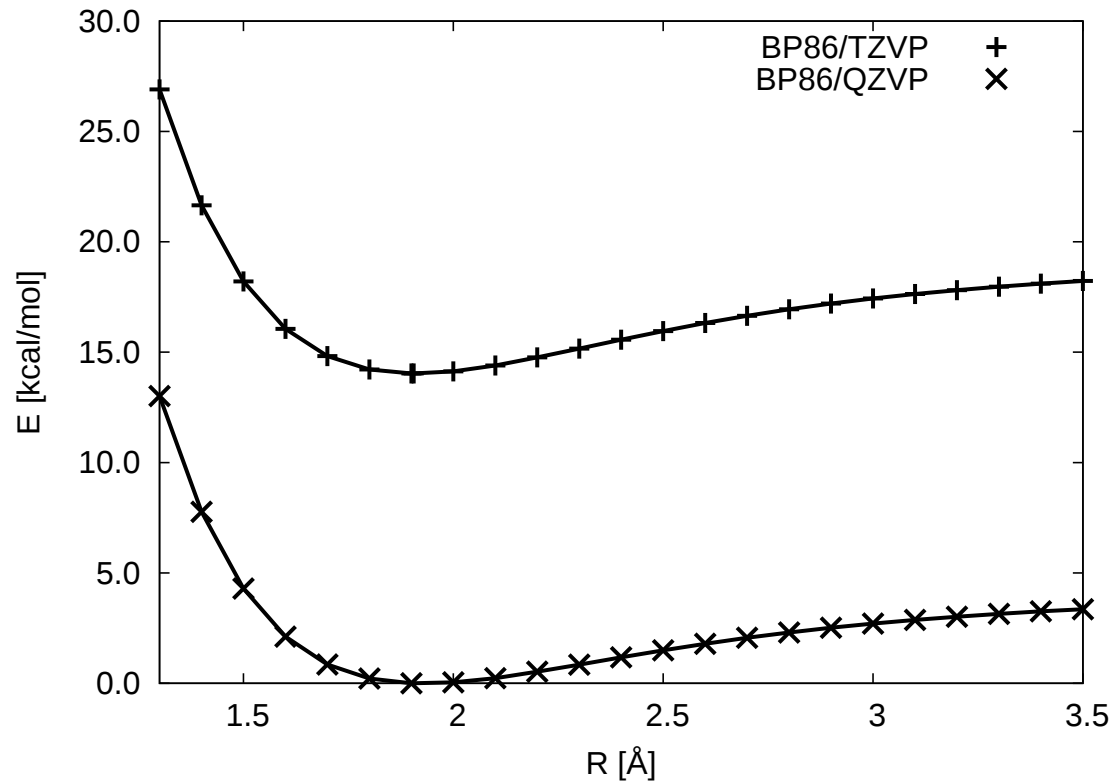
Technische Details:

- BP86/TZVP optimierte Geometrie (DFT ist nicht optimal für diese Fragestellung!)
- Die Reaktionskoordinate ist der O-H Abstand
- Die Geometrien der Potentialkurve wurden durch einen relaxed scan erhalten
- Die verschiedenen Kurven wurden mit Singlepoint Rechnungen an der BP86/TZVP Geometrie erhalten
- Die Basissatzgröße ist:
 $SV < TZ < SVP < TZVP < QZVP$
 $26 < 42 < 48 < 62 < 234$

Die Gesamtenergie in Abhängigkeit der Basis I

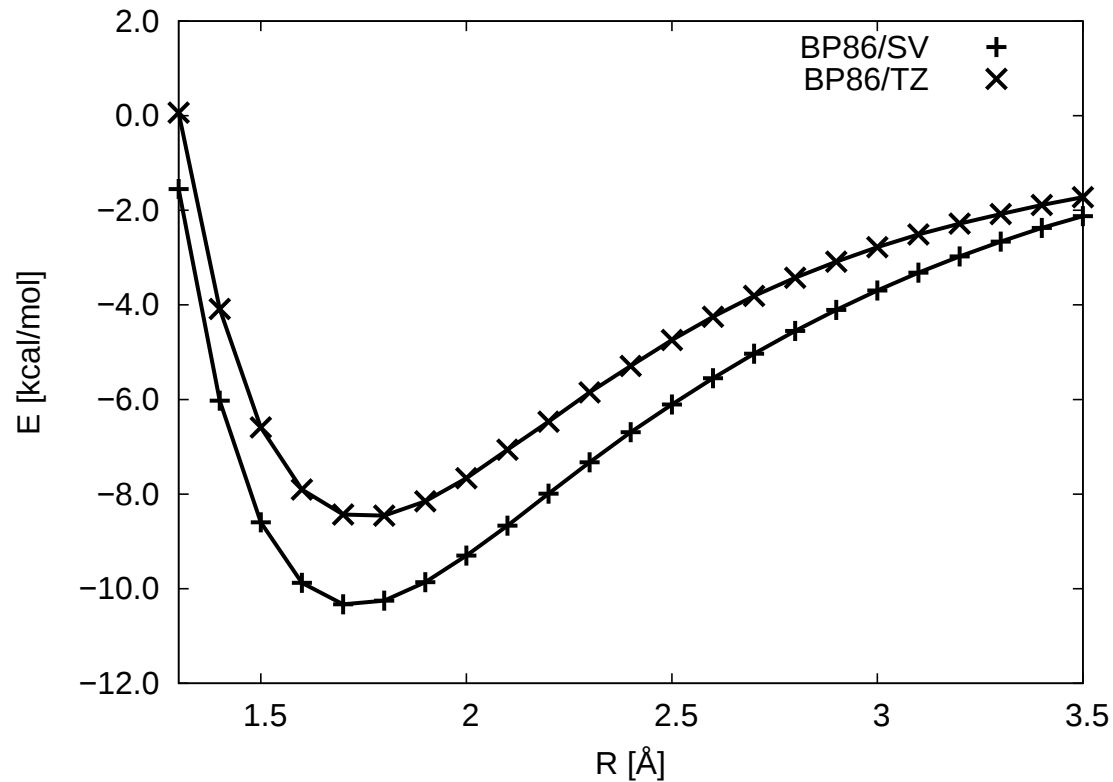


Die Gesamtenergie in Abhängigkeit der Basis II



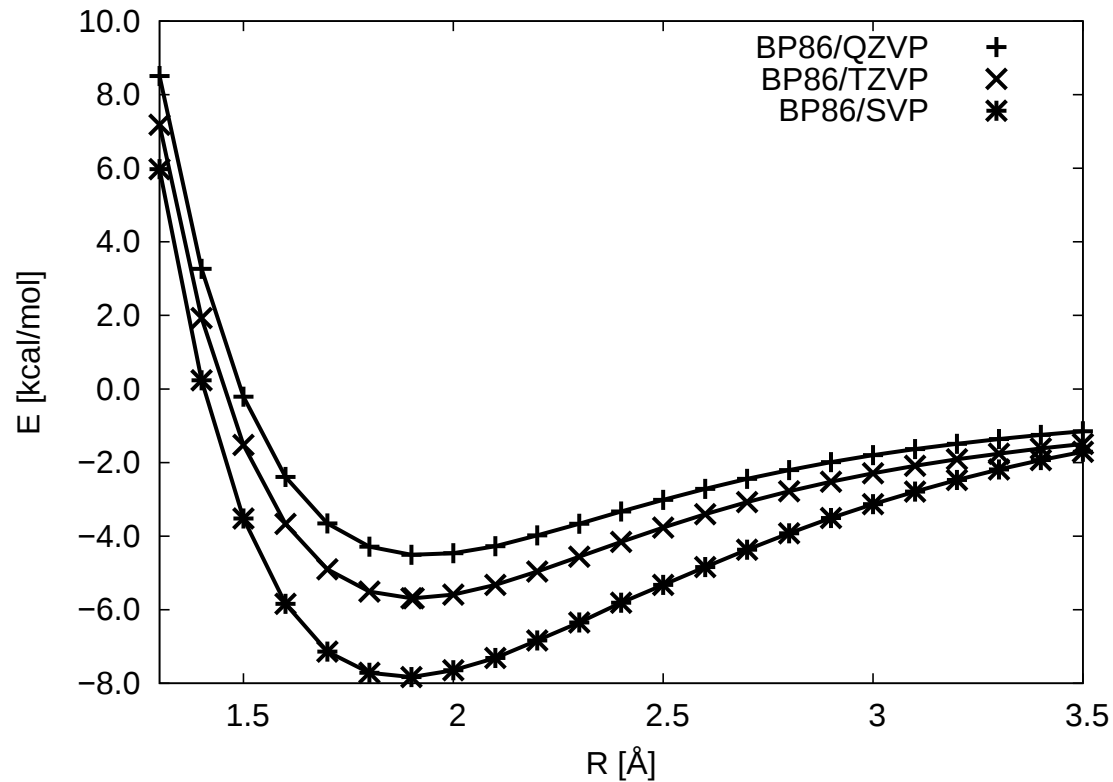
- Nullpunkt am Minimum der QZVP-Kurve

Die Basissatzabhängigkeit der Potentialkurve I



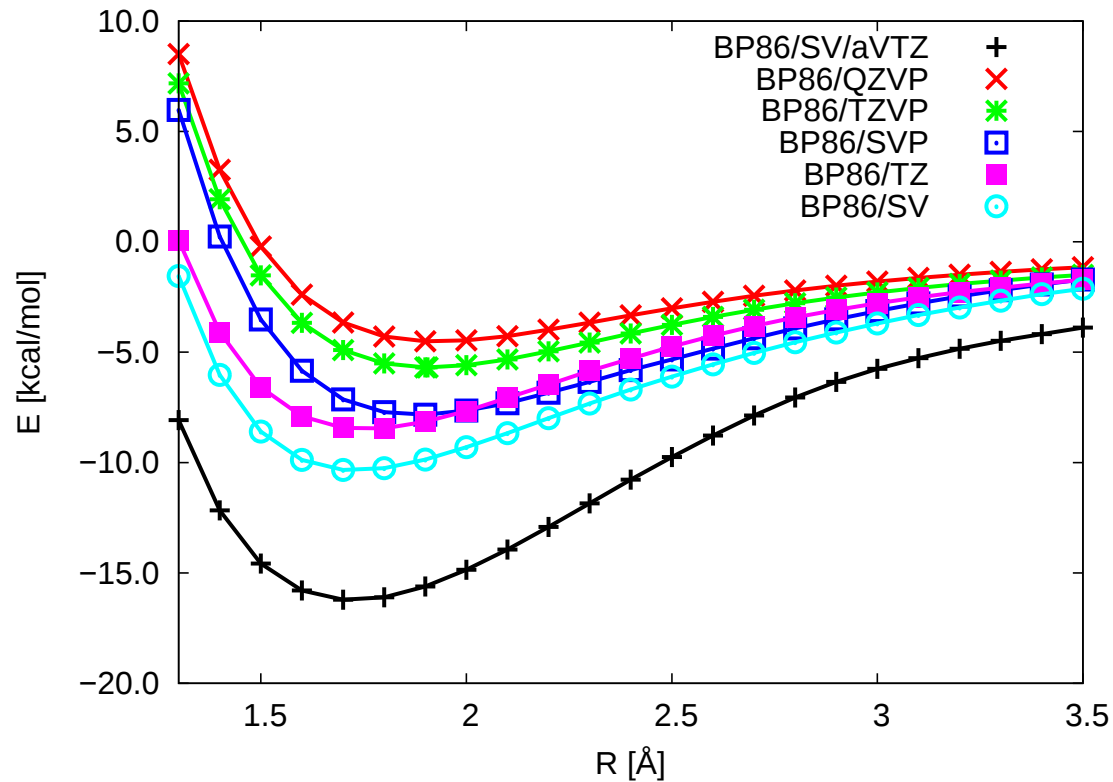
- Nullpunkt bei zwei getrennten Molekülen

Die Basissatzabhängigkeit der Potentialkurve II



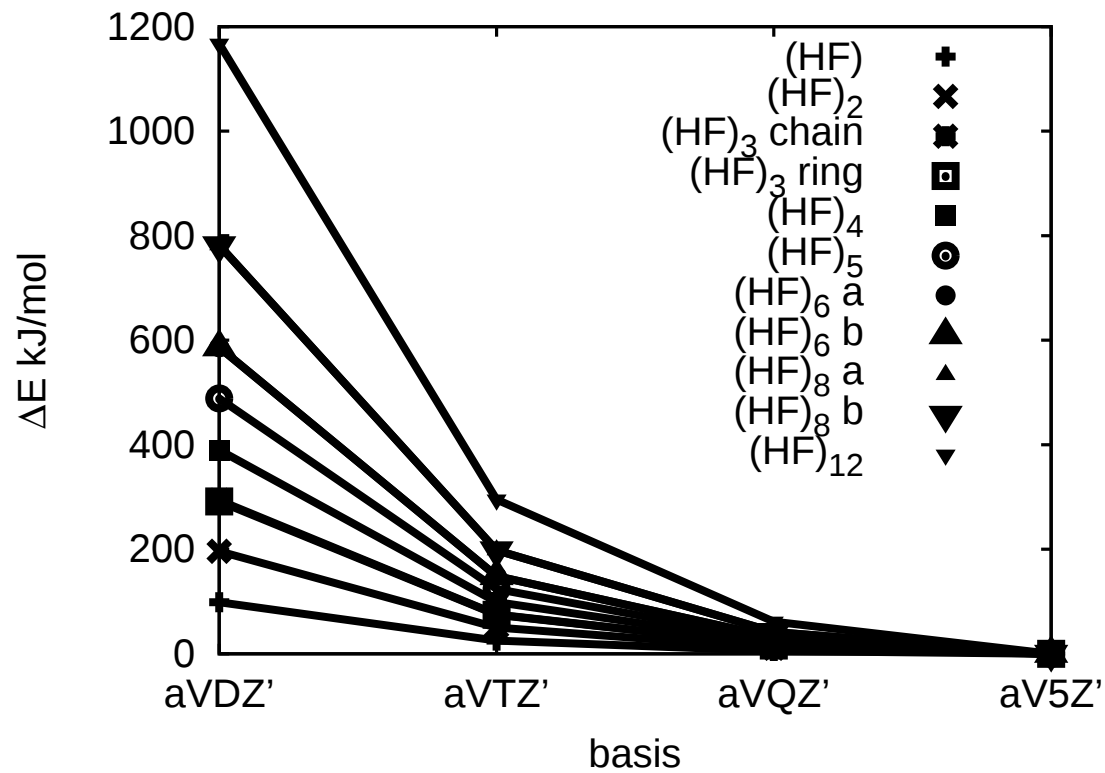
- Nullpunkt bei zwei getrennten Molekülen

Die Basissatzabhängigkeit der Potentialkurve III

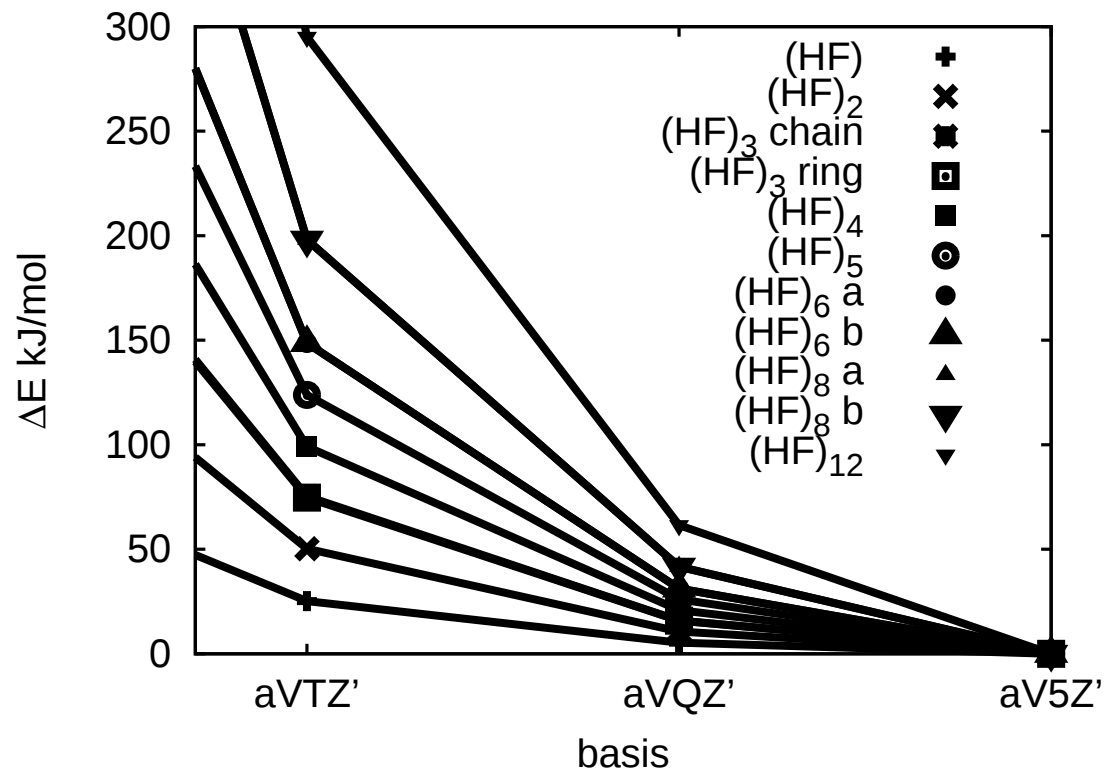


- Nullpunkt bei zwei getrennten Molekülen

Konvergenz der Absolutenergie



Konvergenz der Absolutenergie



Relative Energien

- Reaktionsenergie ΔE

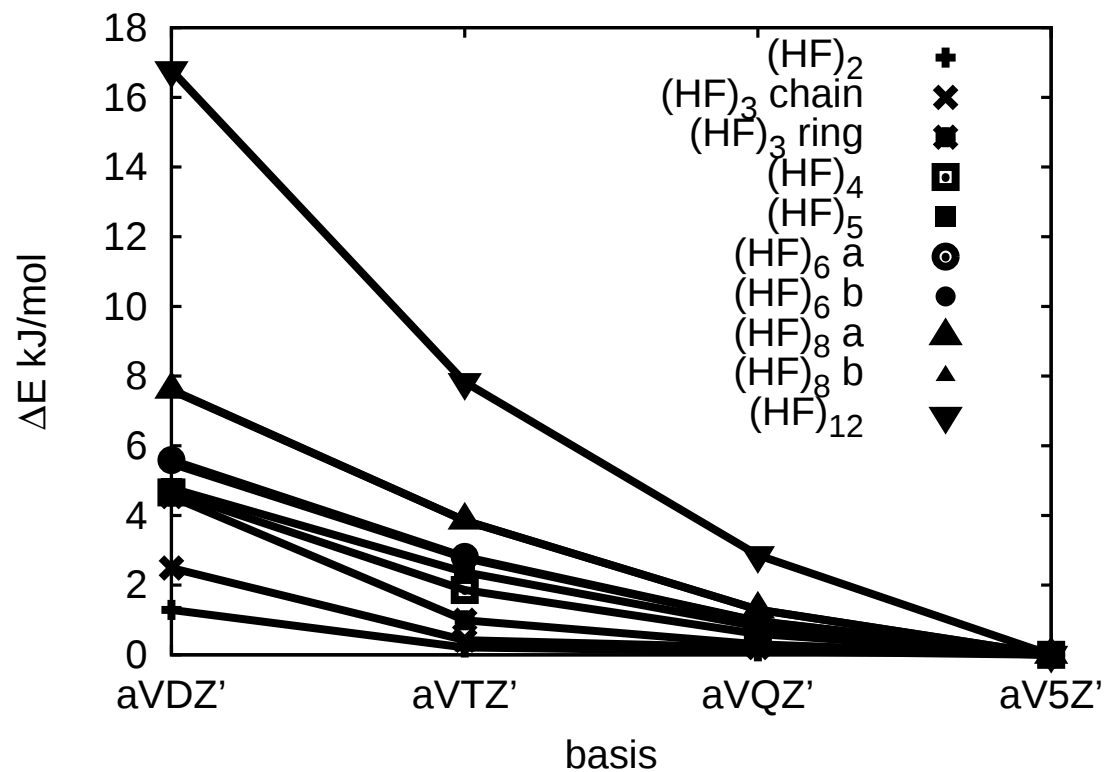
$$\Delta E = E(HF)_n - n \cdot E(HF)$$

- $E(HF)_n$ ist die Energie des Gesamtclusters (optimierte Geometrie)
- $E(HF)$ ist die Energie eines HF Moleküls (optimierte Geometrie)
- 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



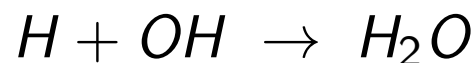
Fehler

- 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

Reaktionsenergie I

$$\Delta E = \sum_i E_i(\text{Produkte}) - \sum_j E_j(\text{Edukte})$$

- Addition eines Protons an OH



- Mit BP86/TZVP ist das:

$$\Delta E = -76,4652 \text{ a.u.} - (-75,7669 \text{ a.u.} - 0,4998 \text{ a.u.})$$

- 1 a.u.=627,51 kcal/mol

$$\begin{aligned} \Delta E &= -47982,7 \text{ kcal/mol} - (-47544,5 \text{ kcal/mol} - 313,7 \text{ kcal/mol}) \\ &= -124,5 \text{ kcal/mol} \end{aligned}$$

BDE	[kcal/mol]
Holleman Wiberg	119,4
Wikipedia	117,9

Reaktionsenergie II

- Die Energie die man in einer quantenchemischen Rechnung erhält ist die Bindungsenergie der Elektronen zum Kernpotential
- Die größten Energiebeiträge kommen von der "Bildung der Atome"
- Das ist der Grund warum die Absolutenergien so groß sind
- Wenn wir chemische Reaktionsenergien aus diesen Zahlen berechnen, dann ist das eine kleine Differenz aus großen Zahlen

Reaktionsenergie III



=

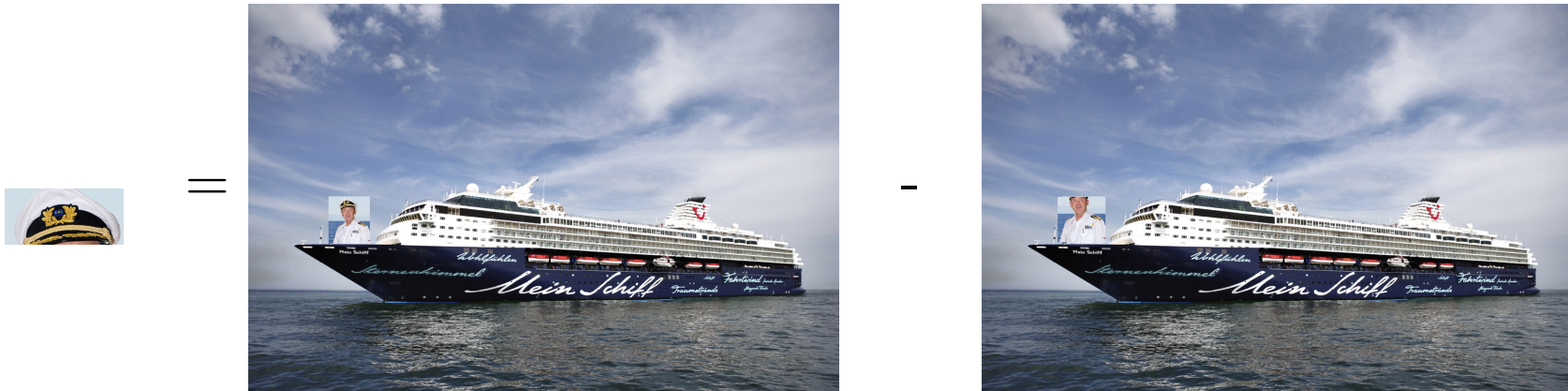


-



- Die Reaktionsenergie aus Differenzen von Absolutenergien zu berechnen ist wie das Gewicht des Kapitäns zu bestimmen, durch die Differenz des Gewichtes des Schiffes mit Kapitän an Bord und ohne Kapitän an Bord.
"Charles Alfred Coulson"

Reaktionsenergie IV – Intermolekulare Wechselwirkungen



- Intermolekulare Wechselwirkungen sind typischerweise relativ klein.
- Der analoge Vergleich für intermolekulare Wechselwirkungen wäre die Bestimmung des Gewichtes der Kapitänsmütze durch die gleiche Prozedur.

W. Kutzelnigg, *Faraday Discussions Chem. Soc.* **62**, 185 (1977)

Basissatzartefakte I

- Bei jeder Rechnung mit Atomzentrierten Basisfunktionen tritt der Basissatz-Superpositions-Fehler auf (basis set superposition error, BSSE)
- Die Ursache des BSSE ist eine verbesserte Beschreibung eines Atoms durch Basisfunktionen eines anderen Atoms
- Im HF ist die Wellenfunktion eine Slaterdeterminante

$$\psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{n=1}^{N!} (-1)^{P_n} \hat{P}_n \{ \chi_i(\mathbf{x}_1) \chi_j(\mathbf{x}_2) \cdots \chi_k(\mathbf{x}_N) \}$$

Die Orbitale in der Determinante sind Linearkombinationen aus Atomfunktionen multipliziert mit einer Spinfunktion:

$$\chi_i(\mathbf{x}_1) = \begin{cases} \psi_{i'}(\mathbf{r})\alpha(\omega) = \sum_j c_{i'j}\phi_j(\mathbf{r})\alpha(\omega) \\ \psi_{i'}(\mathbf{r})\beta(\omega) = \sum_j c_{i'j}\phi_j(\mathbf{r})\beta(\omega) \end{cases}$$

- Dem Variationsprinzip ist es egal, an welchem Atom die AO-Basisfunktionen sitzen. Man minimiert die Energie in Abhängigkeit der MO-Koeffizienten

Basissatzartefakte II

- Beispiel: Ein Modellsystem aus 2 He Atomen
- Die Bindungsenergie ist:

$$\Delta E = E(\text{He}_2) - 2E(\text{He})$$

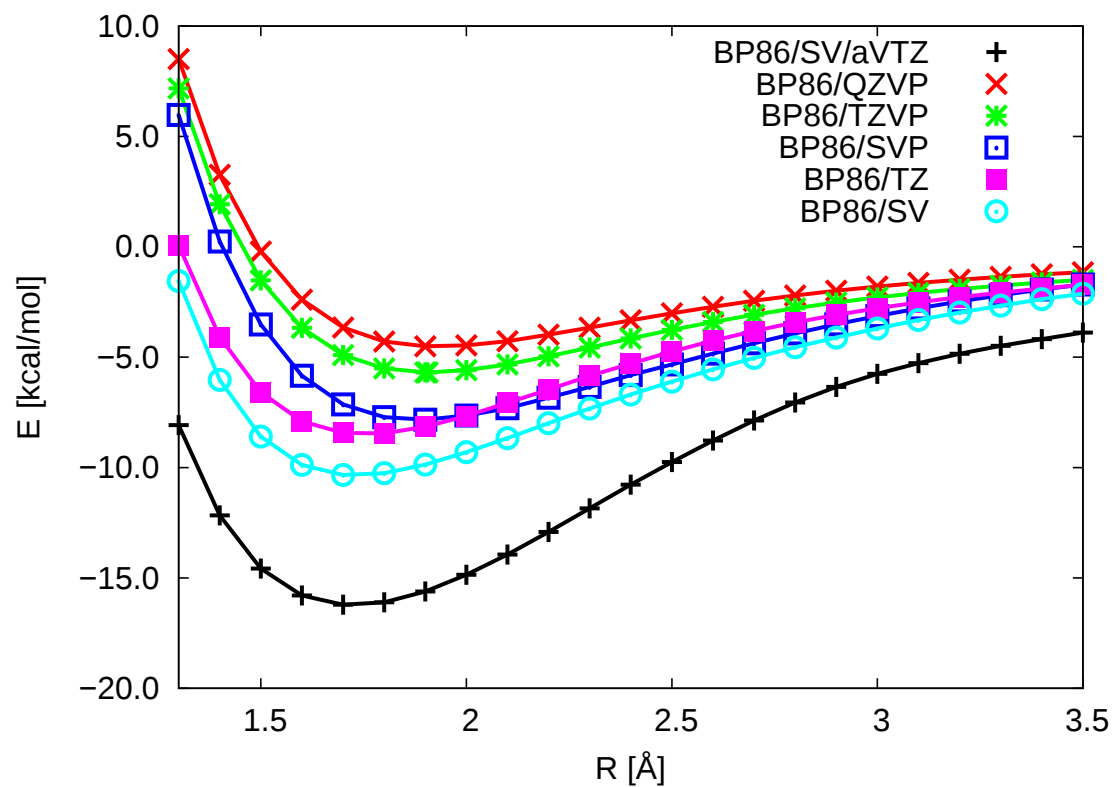
- Die Orbitale (Raumanteile) der Monomere sind:

$$\psi_{i'}(\mathbf{r}) = \sum_{j \in \mathbb{B}(\text{He1})} c_{ji'} \phi_j(\mathbf{r}) \quad \psi_{i'}(\mathbf{r}) = \sum_{j \in \mathbb{B}(\text{He2})} c_{ji'} \phi_j(\mathbf{r})$$

- Die Orbitale im Dimer:

$$\psi_i(\mathbf{r}) = \sum_{j \in \mathbb{B}(\text{He1}) \cup \mathbb{B}(\text{He2})} c_{ji} \phi_j(\mathbf{r})$$

Basissatzartefakte III – Die unbalancierte Basis



Die CP-Korrektur

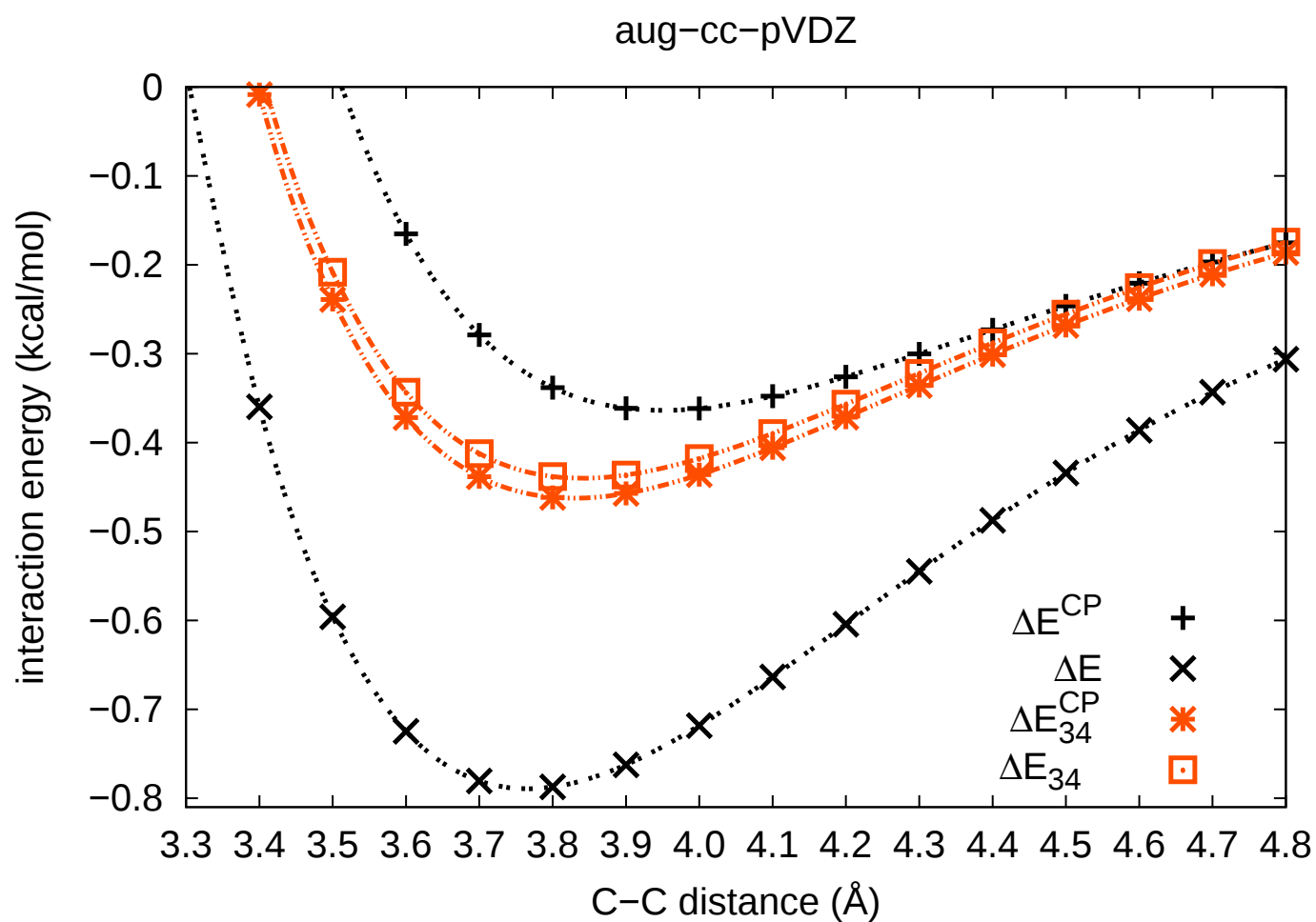
- Die Ursache des BSSE ist eine unbalancierte Beschreibung des Dimers und der Monomere, wegen der größeren Flexibilität der Wellenfunktion im Dimer
- Eine Möglichkeit die Flexibilität in einer Monomerrechnung einzuführen, ist die Basis des Dimers zu verwenden
- Eine Abschätzung des BSSE kann man über die Differenz der Monomerenergie in der Monomerbasis und der Monomerenergie in der Dimerbasis machen

$$\delta E^{CP}(\text{He1}) = E^{\mathbb{B}(\text{He1})}(\text{He1}) - E^{\mathbb{B}(\text{He1}) \cup \mathbb{B}(\text{He2})}(\text{He1})$$

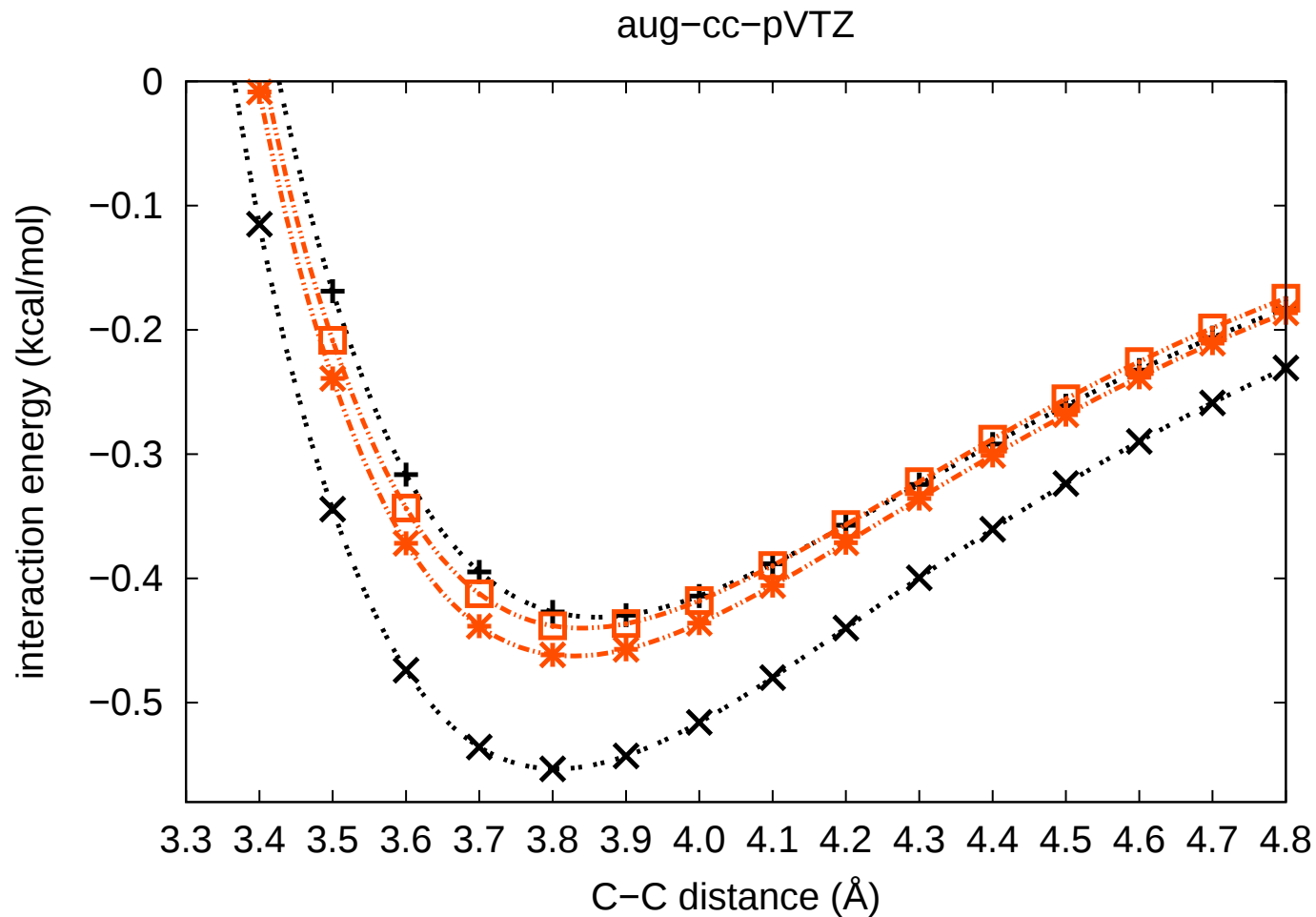
- Für das zweite He gilt das Gleiche. Die Reaktionsenergie mit CP-Korrektur ist dann:

$$\Delta E + 2\delta E^{CP} = E_{\text{He}_2} - 2E_{\text{He}}^1 + 2(E_{\text{He}}^1 - E_{\text{He}}^{12}) = E_{\text{He}_2} - 2E_{\text{He}}^{12}$$

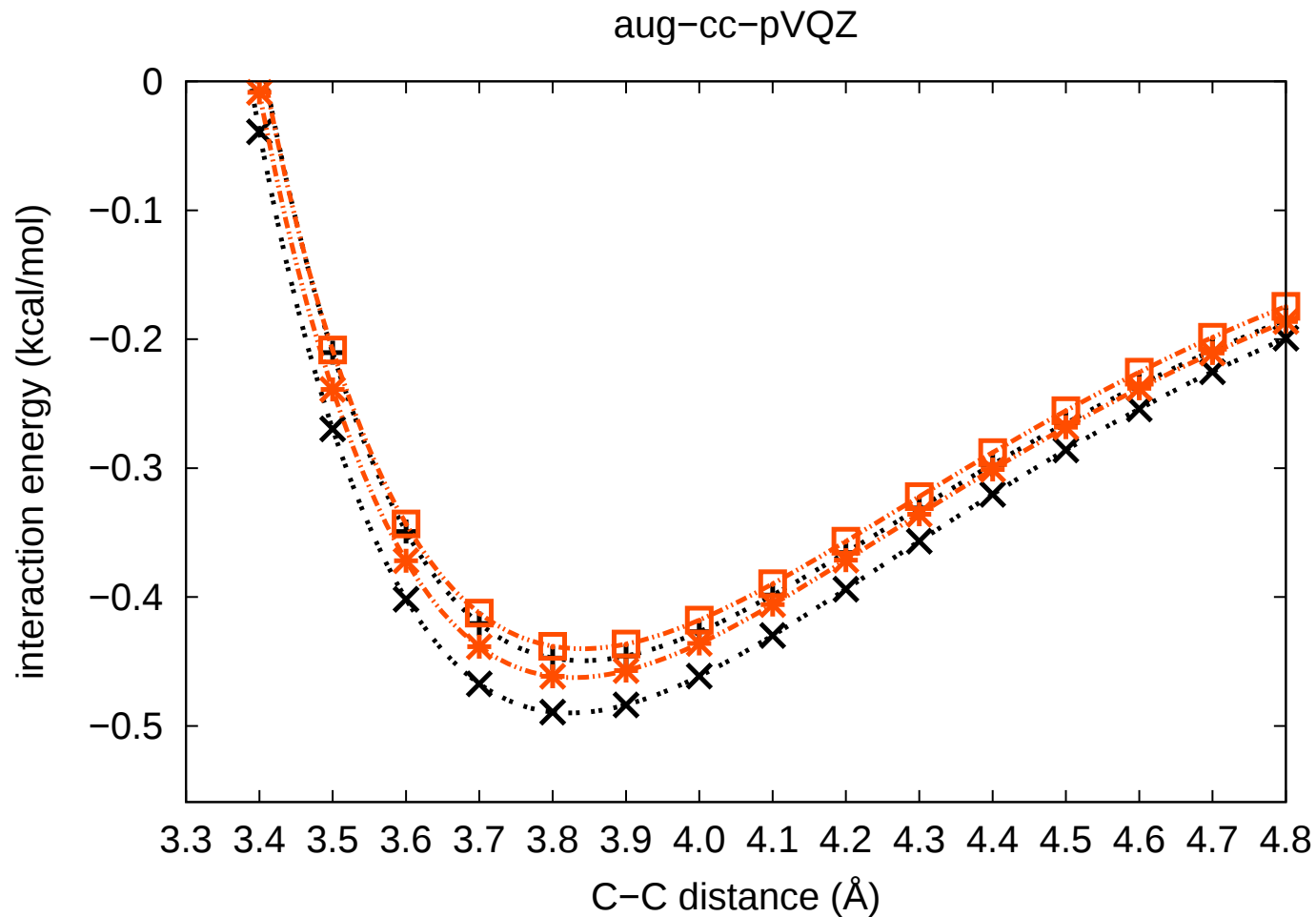
CP-Korrigierte Bindungsenergien I (Methan-Dimer)



CP-Korrigierte Bindungsenergien II (Methan-Dimer)



CP-Korrigierte Bindungsenergien III (Methan-Dimer)



Die CP-Korrektur

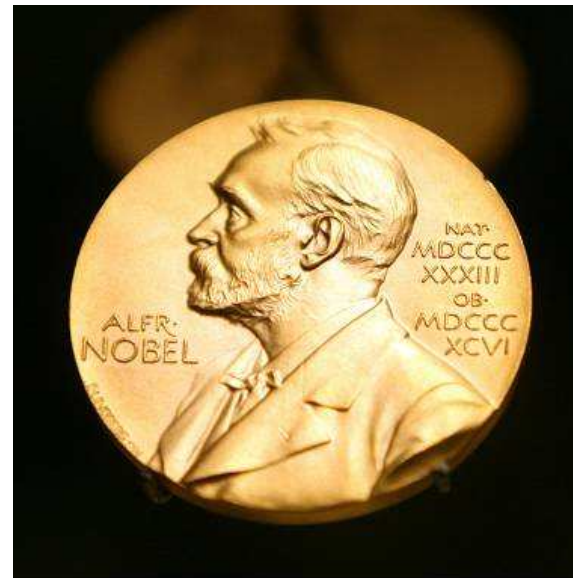
- Wenn man eine endliche Basis verwendet, dann ist die Bindungsenergie zu groß, durch den BSSE. Wenn die Wellenfunktion flexibler ist, dann erhält man bei der variationellen Optimierung eine tiefere Energie für das Dimer.

$$\Delta E = E(Dimer) - E(MonomerA) - E(MonomerB)$$

- Wenn man die BSSE korrigierte Bindungsenergie berechnet, dann ist die Bindungsenergie zu klein, da die Monomere jetzt eine Flexiblere Wellenfunktion haben.
- Die BSSE-Korrektur ist also nicht exakt (auch nicht ganz unumstritten in der Literatur)
- Man kann die BSSE-Korrektur als Maß für den Fehler einer Rechnung interpretieren. Ist der BSSE groß, dann ist die Basis schlecht.
- Immer eine gute Basis verwenden!

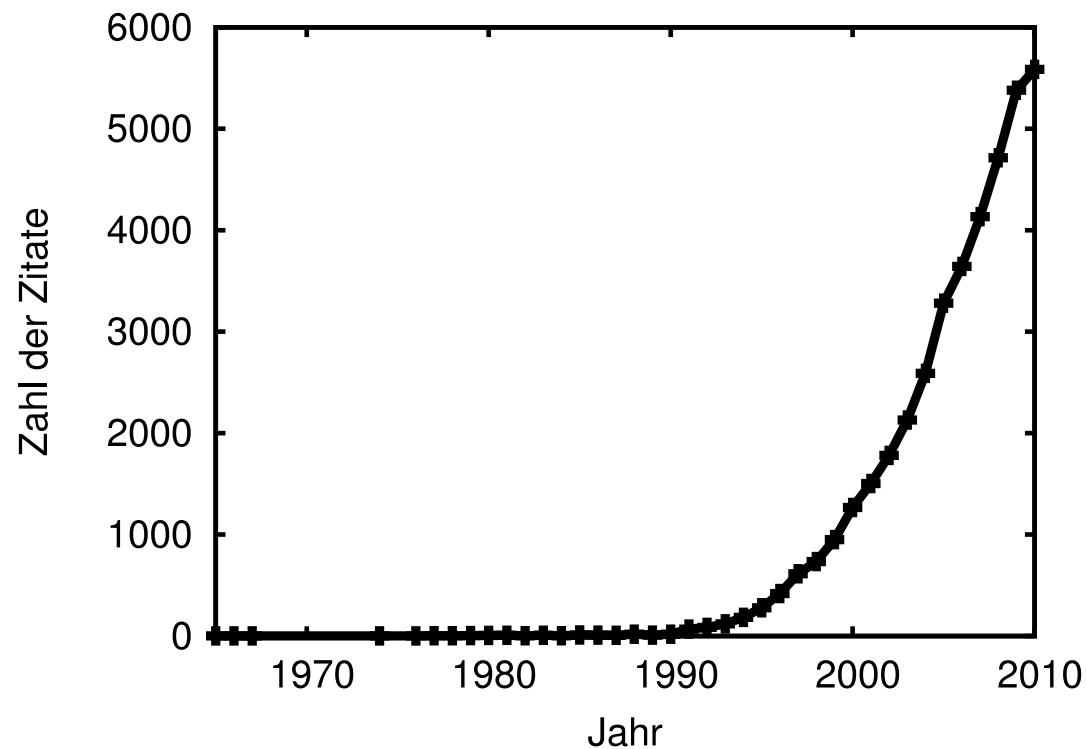
Dichtefunktionaltheorie (DFT) I

- DFT ist eine der wichtigsten quantenchemischen Methoden
- Für seine Errungenschaften in der Dichtefunktionaltheorie wurde Walter Kohn 1998 mit dem Nobelpreis für Chemie ausgezeichnet.



Dichtefunktionaltheorie (DFT) II

- Die Bedeutung der Dichtefunktionaltheorie wächst rasant
- <http://apps.webofknowledge.com/> suche nach DFT



Wellenfunktion vs. Dichte

- Die elektronische Wellenfunktion hat $4N$ Variablen

$$\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) = \Psi(x_1, y_1, z_1, \omega_1, x_2, y_2, z_2, \omega_2, \dots, x_N, y_N, z_N, \omega_N)$$

- Mit wachsender Systemgröße wächst die Komplexität der Wellenfunktion (jedes weitere Elektron benötigt 4 Variablen)
- Die Elektronendichte hat nur 3 Variablen

$$\rho(\mathbf{r}) = \rho(x, y, z)$$

- Die Dichte bleibt ein 3-Dimensionales Objekt

Die Elektronendichte I

- Aus der Wahrscheinlichkeitsinterpretation der Wellenfunktion erhält man automatisch die Dichte des Systems:

$$\rho(\mathbf{r}) = N \int d\omega_1 \int d\mathbf{x}_2 \int d\mathbf{x}_3 \dots \int d\mathbf{x}_N |\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N)|^2$$

- Wenn man die Wahrscheinlichkeitsdichte von Elektron 1 in Abhängigkeit der Raumkoordinaten $\mathbf{r}_1$ untersuchen möchte, dann muss man über die Spinkoordinate von Elektron 1 und die Koordinaten der anderen Elektronen integrieren.
- Die Wahrscheinlichkeitsdichte aller Elektronen ist dann N mal der Wahrscheinlichkeitsdichte von Elektron 1, da die Elektronen ununterscheidbar sind – das gilt natürlich nur dann wenn der Ansatz für Ψ das auch her gibt!

Die Elektronendichte II

- Wenn man die Dichte über $\mathbf{r}$ integriert, dann erhält man die Zahl der Elektronen:

$$\int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) = N$$

- Das sollte auch so sein, da:

$$\int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) = N \int d\mathbf{r} \int d\omega_1 \int d\mathbf{x}_2 \int d\mathbf{x}_3 \dots \int d\mathbf{x}_N |\Psi(\mathbf{r}, \omega_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N)|^2 = N$$

$$\int d\mathbf{r}_1 \int d\omega_1 \int d\mathbf{x}_2 \int d\mathbf{x}_3 \dots \int d\mathbf{x}_N |\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N)|^2 = 1$$

Die Elektronendichte III

- Die Elektronendichte verschwindet für große Entfernungen:

$$\rho(\mathbf{r} \rightarrow \infty) = 0$$

- Das kann man sich leicht über die Definition von $\rho(\mathbf{r})$ klar machen:

$$\rho(\mathbf{r}) = N \int d\omega_1 \int d\mathbf{x}_2 \int d\mathbf{x}_3 \dots \int d\mathbf{x}_N |\Psi(\mathbf{r}, \omega_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N)|^2$$

- Die Wellenfunktion muss quadratintegabel sein, d.h. sie muss im unendlichen gegen Null gehen, für alle Variablen – also auch für $\mathbf{r}$ ($\mathbf{r}_1$)
- Im Gegensatz zur Wellenfunktion kann man die Elektronendichte experimentell beobachten
z.B. Röntgenbeugung

Die Elektronendichte und Hamilton-Operator I

- Aus der Quantenmechanik wissen wir, dass mit dem Hamilton-Operator $\hat{H}$ ein mikroskopisches System komplett bestimmt ist.
- Wenn man $\hat{H}$ hat, dann kann man die Schrödingergleichung aufstellen, die man dann nur noch lösen muss.
- Der elektronische Hamilton-Operator eines Systems ist komplett bestimmt wenn man:

$$\hat{H}_{el} = - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}}$$

- 1 Die Kernkoordinaten kennt
- 2 Die Kernladungen kennt
- 3 Die Zahl der Elektronen kennt

Die Elektronendichte und Hamilton-Operator II

- Die Zahl der Elektronen erhält man wenn man über die Dichte integriert

$$N = \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r})$$

- Die Elektronendichte hat Maxima an den Positionen der Kerne
- Man kann zeigen, dass die Elektronendichte auch die Information über die Kernladungen enthält

⇒ Die Elektronendichte enthält alle Informationen, die man benötigt um $\hat{H}$ zu konstruieren. Somit ist es plausibel die Dichte als zentrale Größe für die Beschreibung eines mikroskopischen Systems zu verwenden.

Einführung in die Begriffe I

- Funktion vs. Funktional

- Eine Funktion ordnet einer Zahl eine andere Zahl zu

$$x \xrightarrow{f(x)} y$$

- Ein Funktional ordnet einer Funktion eine Zahl zu

$$f(x) \xrightarrow{F[f(x)]} y$$

- Ein Funktional erhält als Input eine Funktion, während eine Funktion eine Zahl als Input erhält.
- Ein Beispiel eines Funktionals ist der beim Variationsprinzip verwendete Erwartungswert:

$$E[\tilde{\Phi}] = \langle \tilde{\Phi} | \hat{H} | \tilde{\Phi} \rangle$$

Einführung in die Begriffe II

- Um die Notation zu verkürzen, schreibt man den elektronischen Hamilton-Operator typischerweise folgendermaßen auf:

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

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee}$$

- In unserem Fall ist das externe Potential die Elektron-Kernanziehung

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ext}$$

Das erste Hohenberg-Kohn-Theorem I

- Das externe Potential $\hat{V}_{\text{ext}}$ ist (bis auf eine Konstante) eindeutig durch die Elektronendichte $\rho_0(\mathbf{r})$ fest gelegt.
- Annahme: Es gibt zwei Potentiale, die mit der Dichte kompatibel sind:

$$\hat{V} \Rightarrow \hat{H} \Rightarrow \psi_0 \Rightarrow \rho_0(\mathbf{r})$$

$$\hat{V}' \Rightarrow \hat{H}' \Rightarrow \psi'_0 \Rightarrow \rho_0(\mathbf{r})$$

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{\text{ext}}$$

$$\hat{H}' = \hat{T} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}'_{\text{ext}}$$

$$\hat{H}\psi_0 = E_0\psi_0$$

$$\hat{H}'\psi'_0 = E'_0\psi'_0$$

Das erste Hohenberg-Kohn-Theorem II

- Nach dem Variationsprinzip gilt:

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

- Daher gilt:

$$\begin{aligned} E_0 &< \langle \psi' | \hat{H} | \psi' \rangle = \langle \psi' | \hat{H}' | \psi' \rangle + \langle \psi' | \hat{H} - \hat{H}' | \psi' \rangle \\ &= E'_0 + \langle \psi' | \hat{V}_{\text{ext}} - \hat{V}'_{\text{ext}} | \psi' \rangle \\ &= E'_0 + \int d\mathbf{r} \rho_0(\mathbf{r}) (V_{\text{ext}} - V'_{\text{ext}}) \end{aligned}$$

- Für $\hat{H}'$ und ψ_0 kann man dies analog ausrechnen:

$$E'_0 < E_0 + \int d\mathbf{r} \rho_0(\mathbf{r}) (V'_{\text{ext}} - V_{\text{ext}})$$

Das erste Hohenberg-Kohn-Theorem III

$$E_0 < E'_0 + \int d\mathbf{r} \rho_0(\mathbf{r}) (V_{\text{ext}} - V'_{\text{ext}})$$

$$E'_0 < E_0 + \int d\mathbf{r} \rho_0(\mathbf{r}) (V'_{\text{ext}} - V_{\text{ext}})$$

- Wenn man diese beiden Gleichungen addiert erhält man

$$E_0 + E'_0 < E'_0 + E_0$$

- Dies ist offensichtlich ein Widerspruch!
- Es gibt also keine zwei verschiedenen externe Potentiale, die die gleiche Grundzustandselektronendichte besitzen.

$$\rho_0 \Rightarrow [N, Z_A, R_A] \Rightarrow \hat{H} \Rightarrow \psi_0 \Rightarrow E_0$$

Das Hohenberg-Kohn-Funktional I

- Nun kann man die Energie als Funktional der Dichte schreiben:

$$E[\rho_0] = T[\rho_0] + E_{ee}[\rho_0] + E_{Ne}[\rho_0]$$

- In einem Molekül ist das externe Potential durch die Elektron-Kern Wechselwirkung bestimmt

$$E[\rho_0] = \underbrace{\int d\mathbf{r} \rho_0 V_{Ne}}_{\text{System abhängig}} + \underbrace{T[\rho_0] + E_{ee}[\rho_0]}_{\text{universell gültig}} = \int d\mathbf{r} \rho_0 V_{Ne} + F_{HK}[\rho_0]$$

Das Hohenberg-Kohn-Funktional II

$$F_{HK}[\rho] = T[\rho] + E_{ee}[\rho] = \langle \psi | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \psi \rangle$$

- Dieser universell gültige Teil wird Hohenberg-Kohn-Funktional genannt und ist der "heilige Gral" der Dichtefunktional Theorie
- $F_{HK}[\rho]$ ist unbekannt und es gibt kein Schema zur systematischen Konstruktion von $F_{HK}[\rho]$
⇒ Man kann DFT-Rechnungen nicht systematisch verbessern!

Das zweite Hohenberg-Kohn-Theorem

- Das Hohenberg-Kohn Funktional liefert die tiefste Energie, nur mit der Dichte des Grundzustandes ρ_0 . Die Testdichten $\tilde{\rho}$ müssen allerdings folgende Randbedingungen erfüllen:

$$\int d\mathbf{r} \tilde{\rho} = N \quad \tilde{\rho} \geq 0$$

und die Testdichte muss zu einem externen Potential V'_{ext} gehören

- Wenn die Testdichte zu einem externen Potential V'_{ext} gehört, dann ist mit der Testdichte die Wellenfunktion $\tilde{\psi}$ assoziiert. Nach dem Variationsprinzip gilt dann:

$$E[\tilde{\rho}] = \langle \tilde{\psi} | \hat{H} | \tilde{\psi} \rangle \geq \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle = E[\rho]$$

Zusammenfassung Dichtefunktionaltheorie

- Es reicht aus, wenn man Moleküle mit der Dichte $\rho(\mathbf{r})$ als Variable beschreibt
- Dies ist durch die Hohenberg-Kohn-Theoreme legitimiert
- Die Hohenberg-Kohn-Theoreme machen keine Aussage darüber, wie der universell gültige Teil des Hohenberg-Kohn-Funktional aussieht!

Kohn-Sham DFT I

- Es reicht zwar aus, die Dichte als Variable zu verwenden, allerdings ist es schwierig die kinetische Energie über ein Funktional der Dichte zu berechnen
- In wellenfunktionsbasierten Verfahren kann die kinetische Energie aber leicht bestimmt werden
- Im Kohn-Sham DFT verwendet man daher eine 1-Determinanten Wellenfunktion zur Berechnung der kinetischen Energie

$$T_S = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \langle \phi_i | \nabla^2 | \phi_i \rangle$$

- Die Dichte dieser Wellenfunktion ist

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\phi_i(\mathbf{r})|^2 = \rho_0$$

Kohn-Sham DFT II

- Wenn man kinetische Energie über die Eindeterminanten WF berechnet, dann ist die kinetische Energie nicht exakt

$$F_{HK}[\rho] = T[\rho] + E_{ee}[\rho] = T[\rho] + \underbrace{J[\rho]}_{\text{Coulomb Beitrag}} + \underbrace{E_{ncl}[\rho]}_{\text{Nicht klassischer Beitrag}}$$

$$F_{HK}[\rho] = T_S[\rho] + J[\rho] + \underbrace{(T[\rho] - T_S[\rho]) + E_{ncl}[\rho]}_{\text{"Exchange correlation" Teil}} = T_S[\rho] + J[\rho] + E_{xc}[\rho]$$

- $E_{xc}[\rho]$ ist eine unbekannte Größe. Der Energiebeitrag von $E_{xc}[\rho]$ ist jedoch deutlich kleiner als der von F_{HK} , so dass man die Form von $E_{xc}[\rho]$ nicht so genau kennen muss

Kohn-Sham DFT III

- Nun stellt sich noch die Frage wie kommt man an die Orbitale? – Über die Kohn-Sham-Gleichung:

$$\hat{f}_{KS}\phi_i = \varepsilon_i\phi_i$$

- Der Kohn-Sham-Operator ist

$$\hat{f}_{KS} = -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_S(\mathbf{r})$$

$$V_S(\mathbf{r}) = \int \frac{\rho(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_2 + V_{xc}(\mathbf{r}) - \sum_A^M \frac{Z_A}{r_{1A}}$$

$$V_{xc} = \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho}$$

Die Einführung der Basis

- In den meisten Quantenchemie-Programmen wird im DFT eine Basis eingeführt wie im Hartree-Fock
- Die Kohn-Sham Gleichung in Matrix Form lautet dann:

$$\underline{\mathbf{F}}^{\text{KS}} \underline{\mathbf{C}} = \underline{\mathbf{S}} \underline{\mathbf{C}} \underline{\epsilon}$$

$$\underline{\mathbf{F}}^{\text{HF}} \underline{\mathbf{C}} = \underline{\mathbf{S}} \underline{\mathbf{C}} \underline{\epsilon}$$

- $\underline{\mathbf{F}}^{\text{KS}}$:= Kohn-Sham-Matrix
- $\underline{\mathbf{F}}^{\text{HF}}$:= Fock-Matrix
- $\underline{\mathbf{C}}$:= Koeffizientenmatrix
- $\underline{\mathbf{S}}$:= Überlappmatrix
- $\underline{\epsilon}$:= Diagonalmatrix mit den Orbitaleigenwerten

Klassifikation der Funktionale

- Austauschkorrelations-Funktionale, die nur von der Dichte abhängen, bezeichnet man als LDA-Funktionale (Local Density Approximation) z.B. VWN
- Austauschkorrelations-Funktionale, die auch den Gradienten der Dichte, verwenden nennt man GGA-Funktionale (Generalized Gradient Approximation) z.B. BP86, PBE
- Austauschkorrelations-Funktionale, die einen Teil HF-Austausch enthalten, bezeichnet man als Hybridfunktionale
z.B. B3LYP, PBE0, TPSS-H
- Funktionale, die sowohl HF-Austausch als auch Störungstheorie enthalten, werden als Doppelhybrid bezeichnet
B2-PLYP

Zusammenfassung Kohn-Sham DFT

- Die meisten standardmäßig eingesetzten DFT-Verfahren sind Kohn-Sham Methoden
- Kohn-Sham DFT ist konzeptionell ähnlich zum Hartree-Fock (Einführung der Basis, "Initial Guess", iterativ)
- Das exakte Austauschkorrelationspotential ist unbekannt. Es gibt sehr viele verschiedene Näherungen dazu
- Für eine spezifische Anwendung kann ein Funktional besser sein als das andere, bei einer anderen Anwendung kann das auch anders herum sein
- Bei einem guten Funktional sind die mittleren Fehler OK, aber meistens gibt es Ausreißer, deren Fehler groß sind.
DFT-Rechnungen sollten nach Möglichkeit mit einer besseren Methode überprüft werden.

Technische Details – RI I

- Die Berechnung der Zwei-Elektronen-4-Zentren Integrale ist auch im Kohn-Sham DFT ein rechenintensiver Schritt
- Die Coulomb-Integrale werden typischerweise mit der Dichtematrix kontrahiert:

$$\begin{aligned} J_{\mu\nu} &= \sum_{\lambda}^L \sum_{\sigma}^L P_{\lambda\sigma} \int d\mathbf{r}_1 \int d\mathbf{r}_2 \phi_{\mu}^*(\mathbf{r}_1) \phi_{\nu}(\mathbf{r}_1) \frac{1}{r_{12}} \phi_{\lambda}^*(\mathbf{r}_2) \phi_{\sigma}(\mathbf{r}_2) \\ &= \sum_{\lambda}^L \sum_{\sigma}^L P_{\lambda\sigma} (\mu\nu|\lambda\sigma) = (\mu\nu|\rho) \end{aligned}$$

- Nun entwickelt man ρ in einer Hilfsbasis – auxilliary basis set

$$\rho = \sum_a^K c_a \omega_a$$

$$J_{\mu\nu} \approx \tilde{J}_{\mu\nu} = \sum_a c_a (\mu\nu|\omega_a)$$

Technische Details – RI II

$$J_{\mu\nu} \approx \tilde{J}_{\mu\nu} = \sum_a c_a(\mu\nu|\omega_a)$$

- Die Entwicklungskoeffizienten werden durch Minimieren von F bestimmt:

$$F = \int \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \frac{[\rho(\mathbf{r}_1) - \tilde{\rho}(\mathbf{r}_1)] [\rho(\mathbf{r}_2) - \tilde{\rho}(\mathbf{r}_2)]}{r_{12}}$$

- Mit der Nebenbedingung:

$$\int d\mathbf{r} \tilde{\rho}(\mathbf{r}) = N$$

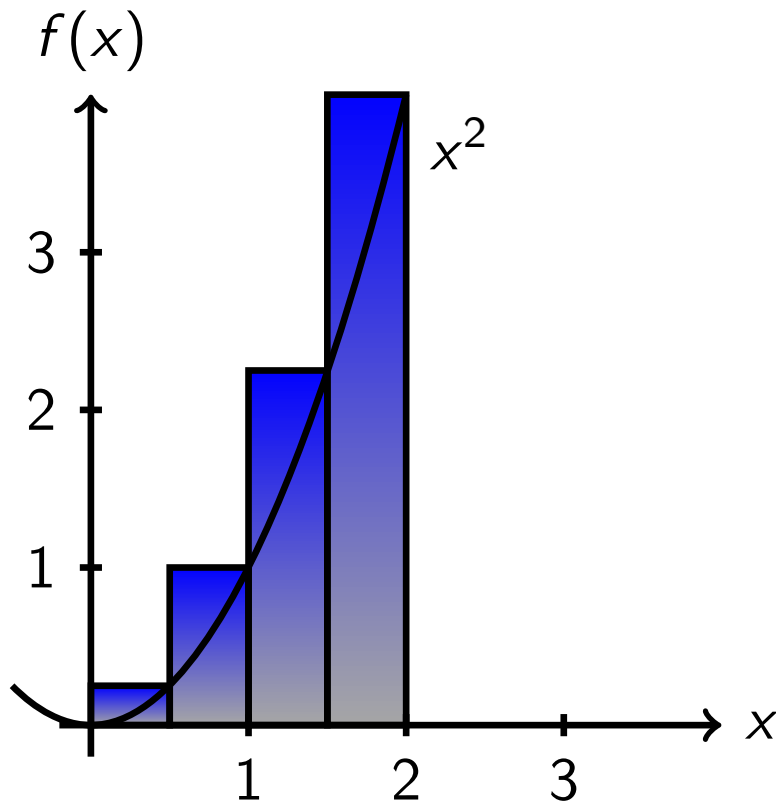
Technische Details – Numerische Integration

- In der Kohn-Sham Matrix sind Ausdrücke dieser Art zu berechnen (reelle Orbitale):

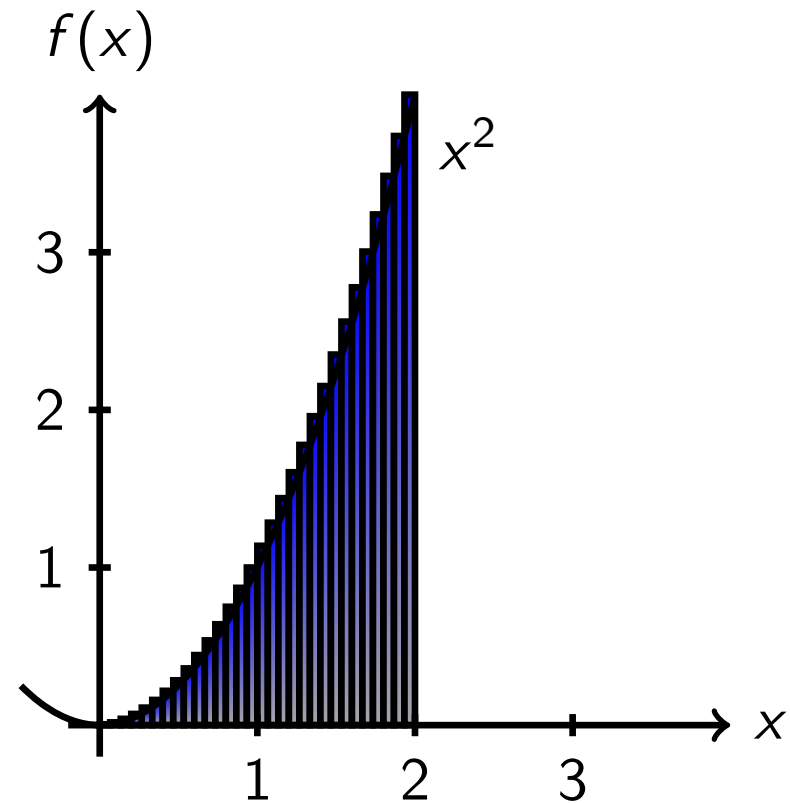
$$V_{\mu\nu}^{xc} = \int d\mathbf{r} \phi_{\mu}^*(\mathbf{r}) V_{xc}(\mathbf{r}) \phi_{\nu}(\mathbf{r})$$

- Da $V_{xc}(\mathbf{r})$ sehr kompliziert ist, kann man die Integrale nicht analytisch berechnen
- Die Integration erfolgt in TURBOMOLE oder GAUSSIAN auf einem Grid
- In einer Dimension kann man sich das so vorstellen, wie die Berechnung des Integrals als Summe aus Rechtecken (Ober- und Untersummen)
- In einigen Fällen ist es notwendig den Integrationsgrid etwas feiner zu machen, damit die Genauigkeit stimmt

Numerische Integration in einer Dimension



$$\frac{8}{3} = \int_0^2 x^2 dx \approx \sum_{i=1}^4 w_i f(x_i) = 3,75$$



$$\frac{8}{3} = \int_0^2 x^2 dx \approx \sum_{i=1}^{30} w_i f(x_i) = 2,8$$

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

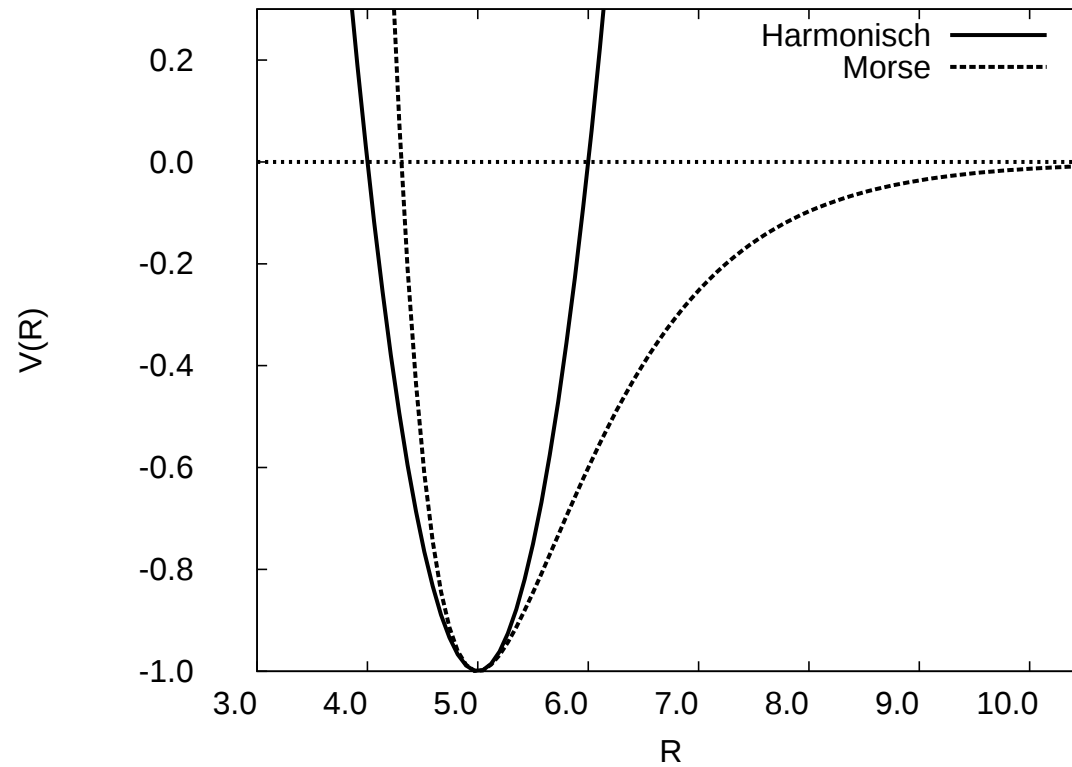
$$V(R) \approx V(R_e) + \left. \frac{\partial^2 V(R)}{\partial R^2} \right|_{R=R_e} (R - R_e)^2$$

- Die Physik ändert sich nicht durch die Addition einer Konstanten

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

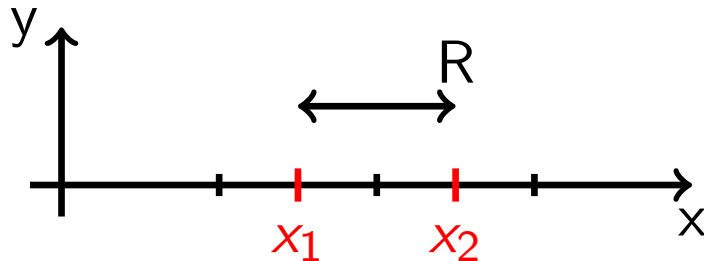
$$V_{harm}(R) = \left. \frac{\partial^2 V(R)}{\partial R^2} \right|_{R=R_e} (R - R_e)^2$$

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

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

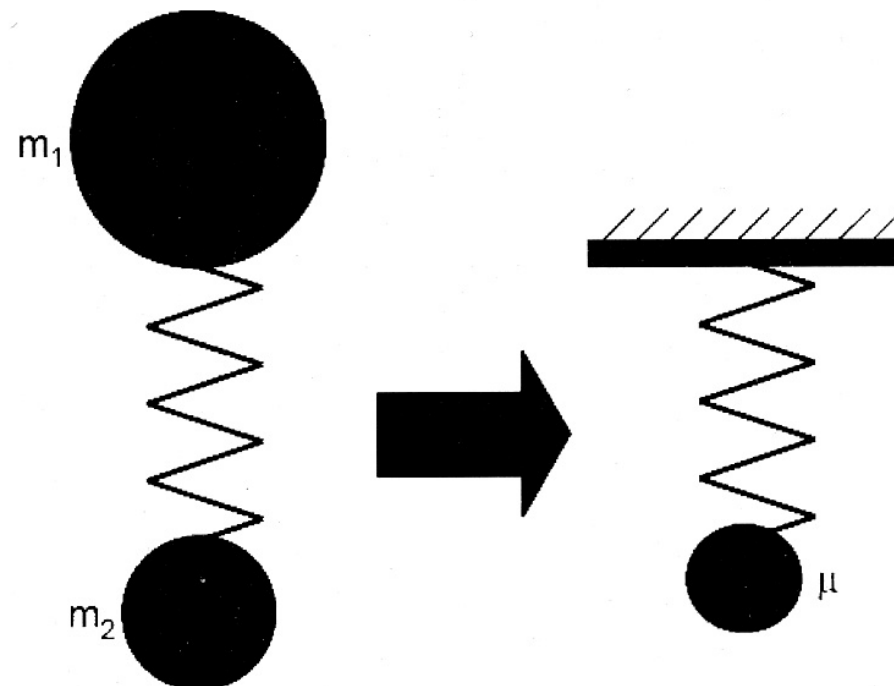
- Der Abstand $R = x_2 - x_1$ ist unsere neue Koordinate
- Die Beschleunigung ist dann

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

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

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

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

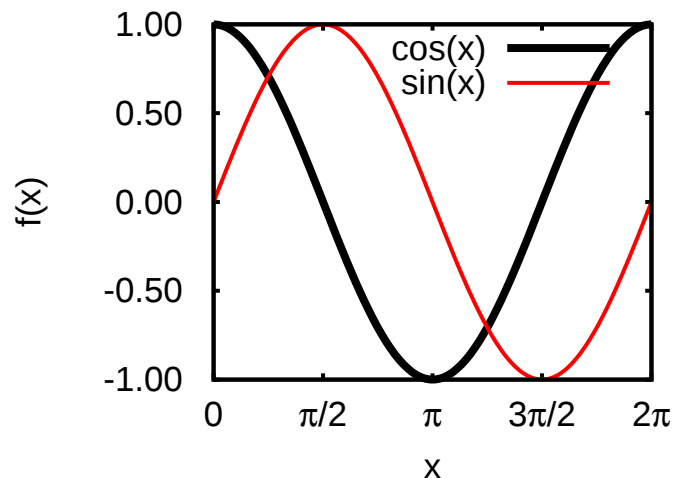
$$R'(t_0) = 0 \Rightarrow B = 0$$

- 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:

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

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

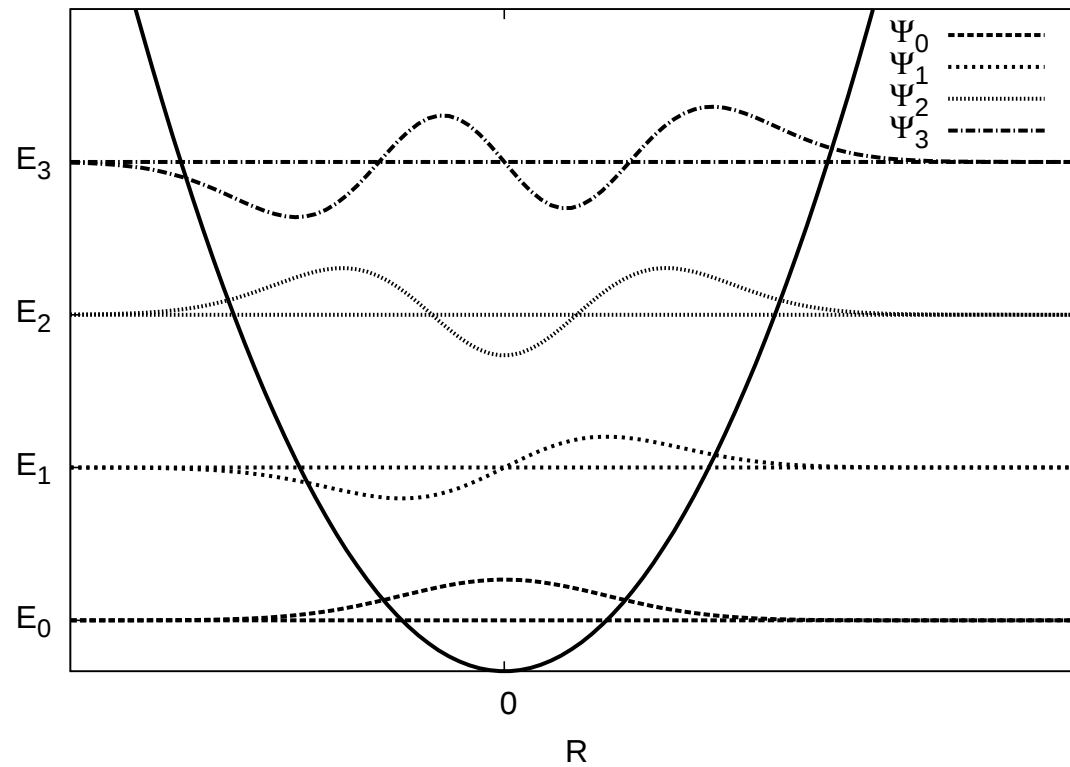
- Allgemein gilt für E_n :

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

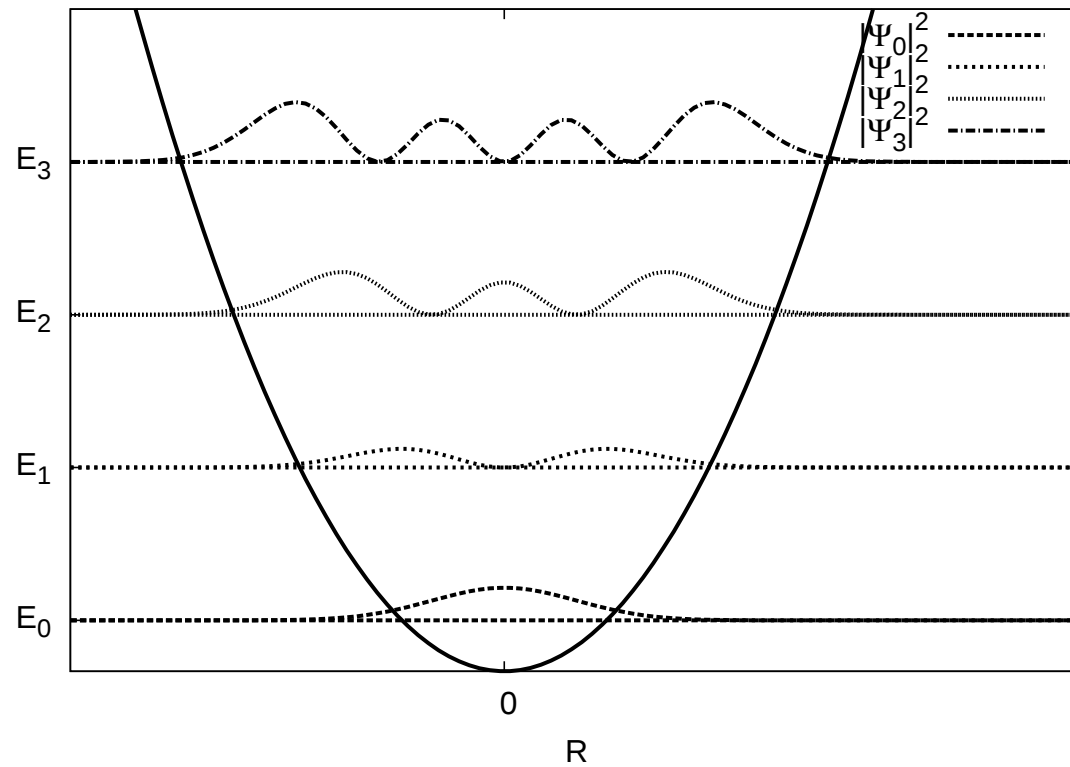
- Die Energie des tiefsten Zustandes E_0 ist immer größer als im Klassischen Fall!
- Dies ist die Nullpunktsschwingung
- Die Nullpunktsschwingungskorrektur ist ein wichtiger Energiebeitrag in einer quantenchemischen Rechnung
- In harmonischer Näherung sind die Energieabstände zwischen den Energieniveaus 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 Taylor-Entwicklung 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 Hesse-Matrix 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 III

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

- 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 IV

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

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

- **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 V

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

- 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 VI

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

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

- Damit ergibt sich für den Hamiltonoperator (Kerne)

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

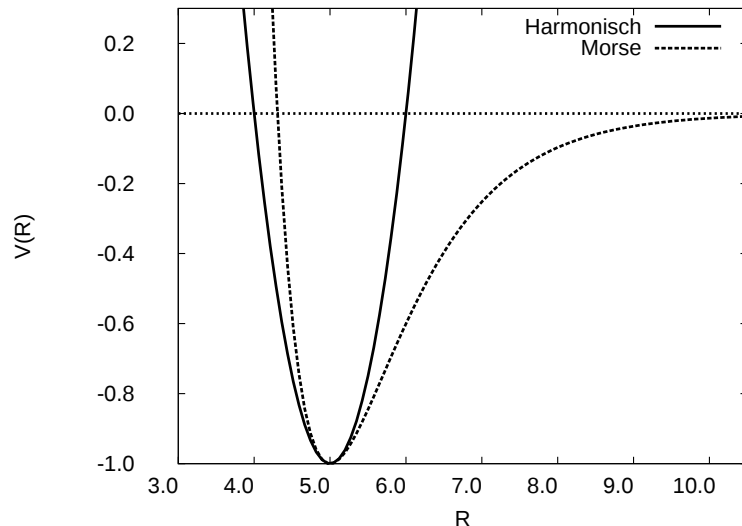
- Da beide Summen über die gleichen Grenzen laufen, kann man die Summe vorziehen
- Dies ist auch das wesentliche Resultat: Der Term in rot ist identisch mit der Gleichung des harmonischen Oszillators
- Da in der Summe keine Kopplungsterme mehr auftreten, können wir die Gleichungen für die $3N_{\text{Atome}}$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

Mehratomige Moleküle VII

- 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

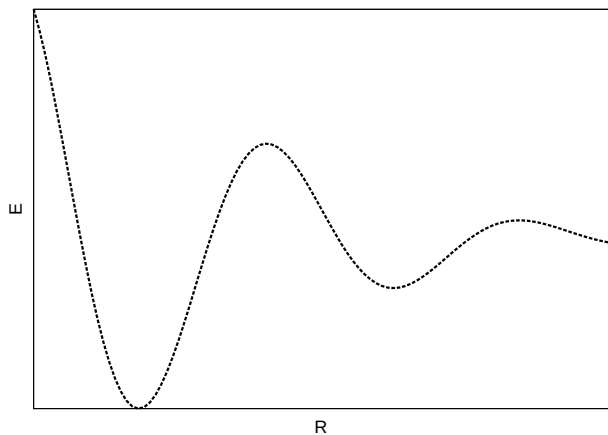


- Die Parabel beschreibt die echte Kurve nur unten gut
- Im unteren Bereich kann man gute Fehlerkompensation erwarten
⇒ Nur niedrige Energieniveaus werden in harmonischer Näherung gut beschrieben
⇒ Zero Point Energy (ZPE) OK.

- 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

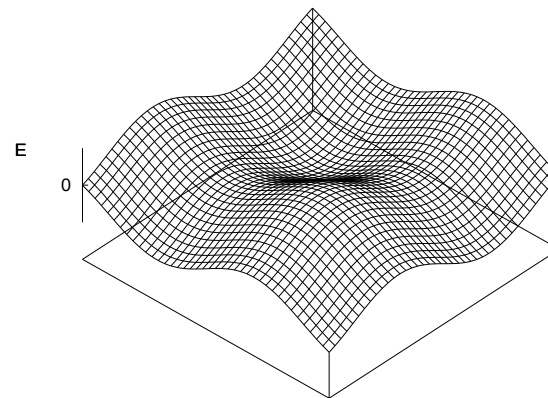
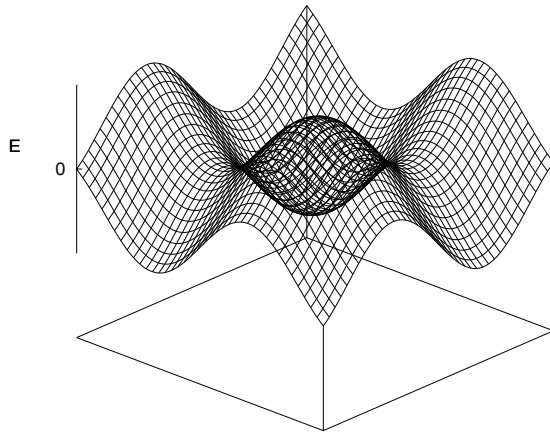
Geometrieoptimierung

- 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

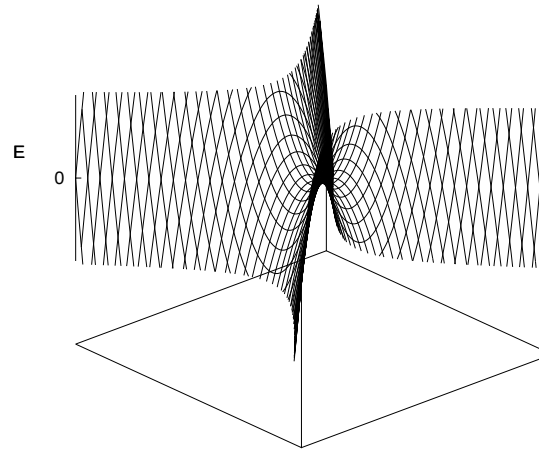
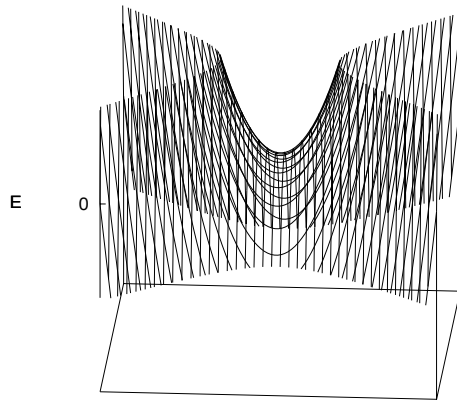


- Schematische PES
- 2 Minima (Lokal und Global)
- 2 Maxima (Übergangszustand, Transition State)

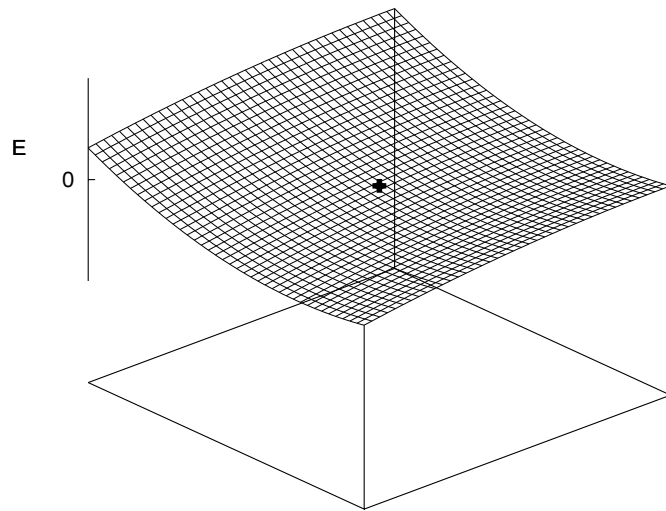
PES



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

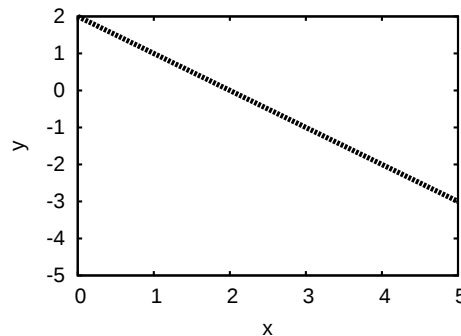
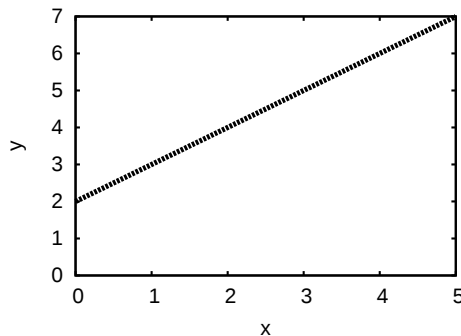
$$T(x) = \sum_{i=0}^n \frac{f^{(i)}(x_0)}{i!} (x - x_0)^i$$

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 Taylor-Entwicklung um den Punkt a bis zur ersten Ordnung

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

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

- 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

$$x_1 = x_0 + \frac{f'(x_0)}{|f'(x_0)|} s \text{ für } f'(x_0) \neq 0$$

- 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

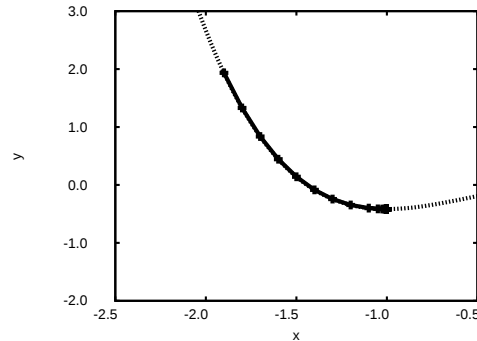
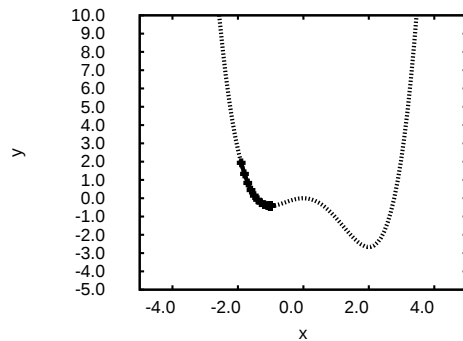
Ein Griff in die Werkzeugkiste

- Das eben beschriebene iterative 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

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

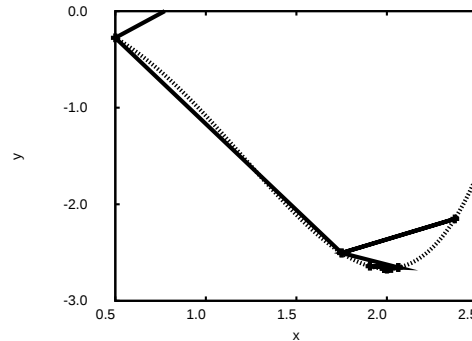
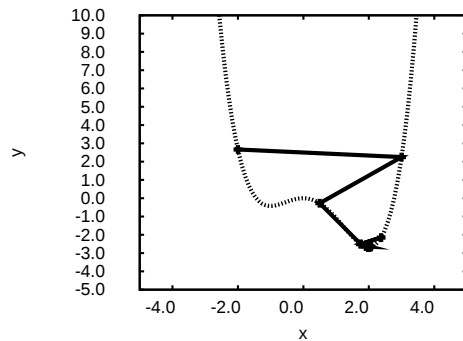
- Anfangswert $x_0 = -2$
- Schrittgröße 0.1
- Threshold für $\Delta f = 10^{-12}$



Beispiel b

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

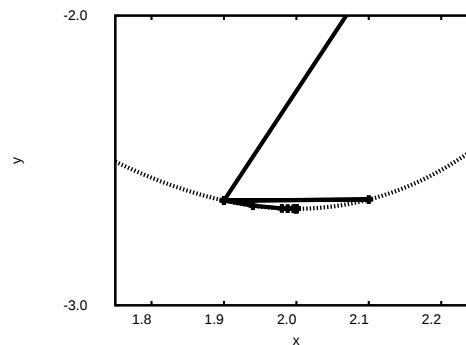
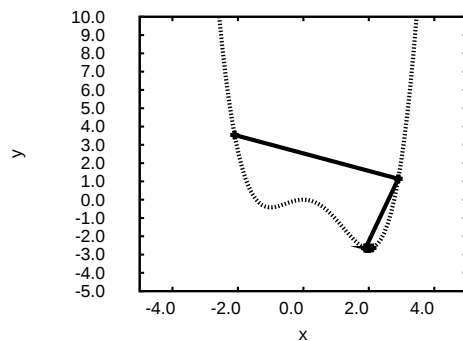
- Anfangswert $x_0 = 2$
- Schrittgröße 5
- Threshold für $\Delta f = 10^{-12}$



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 Taylor-Entwicklung
 - Wir benutzen den Gradienten um die Richtung der Auslenkung zu bestimmen

Verfahren 2-ter Ordnung

- Man kann die Taylor-Entwicklung 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 Taylor-Entwicklung 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

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

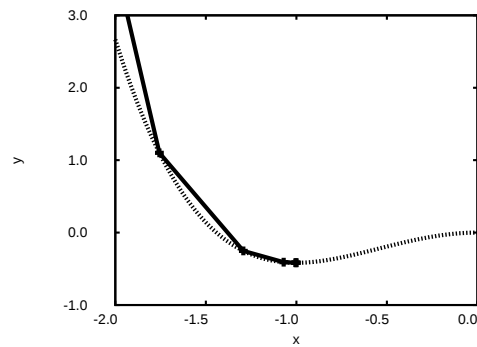
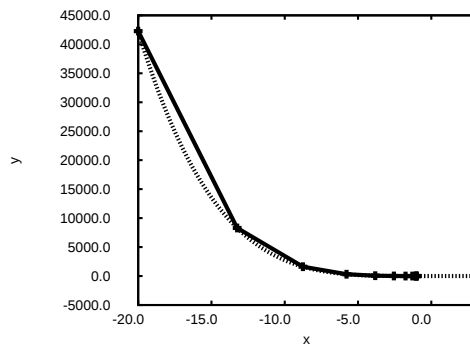
- Mit der notwendigen Bedingung ist $T'(x) = 0$

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

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

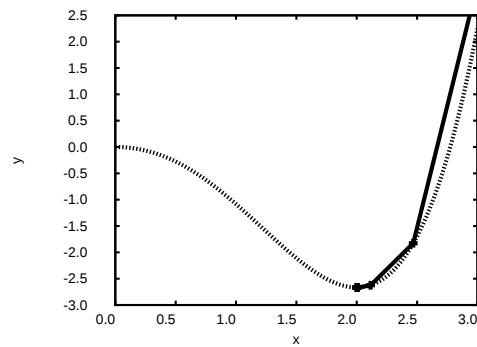
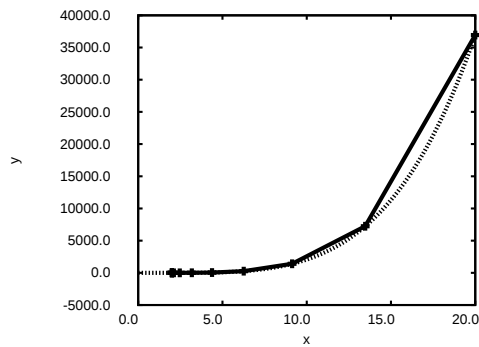
Beispiel 1

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



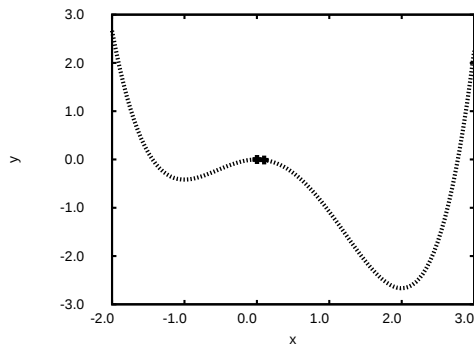
Beispiel 2

- 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 Taylor-Entwicklung 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 Taylor-Entwicklung 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 Taylor-Entwicklung machen

$$E(\mathbf{x}) = E(\mathbf{x}_0) + \left(\frac{\partial E_{x_0}}{\partial \mathbf{x}} \right)^t (\mathbf{x} - \mathbf{x}_0) + \frac{1}{2} (\mathbf{x} - \mathbf{x}_0)^t \mathbf{H}_{x_0} (\mathbf{x} - \mathbf{x}_0) + \dots$$

$$\mathbf{H}_{x_0} = \begin{pmatrix} \frac{\partial^2 E_{x_0}}{\partial x_1 \partial x_1} & \frac{\partial^2 E_{x_0}}{\partial x_1 \partial x_2} & \frac{\partial^2 E_{x_0}}{\partial x_1 \partial x_3} & \cdots \\ \frac{\partial^2 E_{x_0}}{\partial x_2 \partial x_1} & \frac{\partial^2 E_{x_0}}{\partial x_2 \partial x_2} & \frac{\partial^2 E_{x_0}}{\partial x_2 \partial x_3} & \cdots \\ \frac{\partial^2 E_{x_0}}{\partial x_3 \partial x_1} & \frac{\partial^2 E_{x_0}}{\partial x_3 \partial x_2} & \frac{\partial^2 E_{x_0}}{\partial x_3 \partial x_3} & \cdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix} \quad \mathbf{g}_{x_0} = \left(\frac{\partial E_{x_0}}{\partial \mathbf{x}} \right)$$

Verfahren 2-ter Ordnung in N-Dimensionen

- Analog zum eindimensionalen Fall bricht man die Taylor-Entwicklung 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 Massegewichtete 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:

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

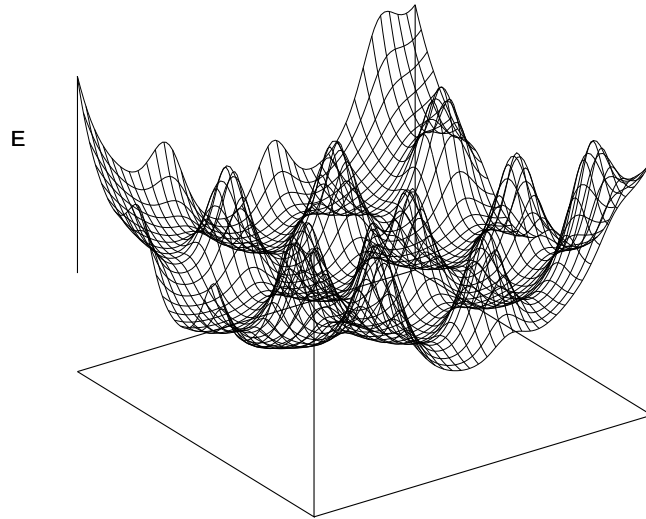
- Wenn die massegewichtete Hessematrix positiv definit ist sind die Eigenwerte alle positiv
⇒ Die Frequenzen sind reell ⇒ Minimum
- Hat die massegewichtete Hessematrix einen negativen Eigenwert
⇒ Man hat eine imaginäre Frequenz ⇒ Sattelpunkt
- Wenn man einen Übergangszustand berechnen will, ist dieser 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 lokale Minima
 - 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 jede der vorherigen Realisierungsmöglichkeiten noch einmal 3

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

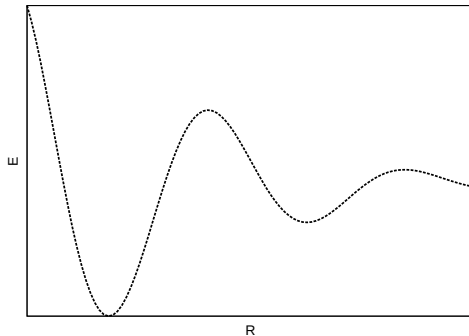
- Allgemein hat man für ein n-Alkan:

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

- 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



Theorie der Populationsanalyse I

- Mulliken-Populationsanalyse

$$q_A = Z_A - \sum_{\mu \in A} (\mathbf{P}\mathbf{S})_{\mu\mu}$$

- Löwdin-Populationsanalyse

$$q_A = Z_A - \sum_{\mu \in A} (\mathbf{S}^{1/2} \mathbf{P} \mathbf{S}^{1/2})_{\mu\mu} = Z_A - \sum_{\mu \in A} (\mathbf{P}')_{\mu\mu}$$

- NBO-Ladungen

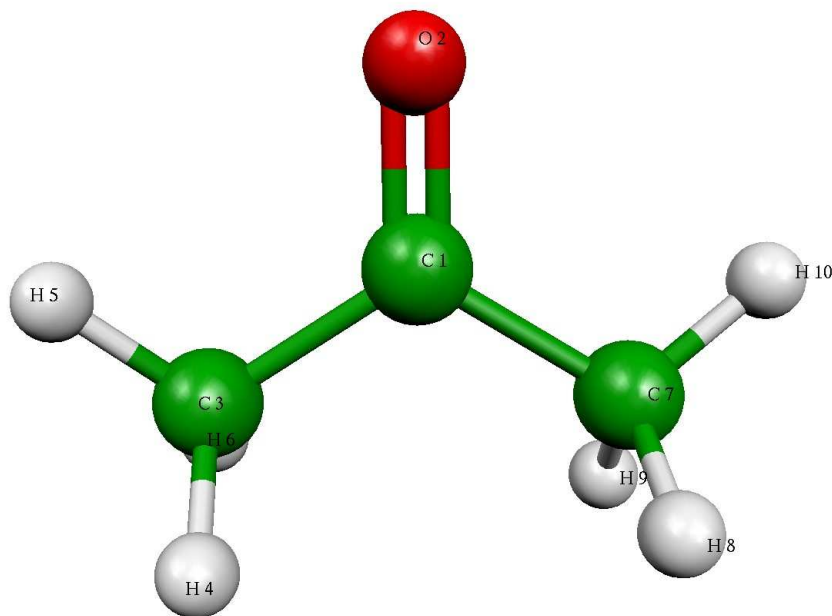
$$q_A = Z_A - \sum_{\mu \in A} (\tilde{\mathbf{P}})_{\mu\mu}$$

- $\tilde{\mathbf{P}}$ ist die Dichtematrix in der "NBO Basis" (Die Transformation ist etwas länglich)
A. E. Reed, R.B.Weinstock, F, Weinhold, *JCP*, **83**, 735 (1985).

Populationsanalyse I

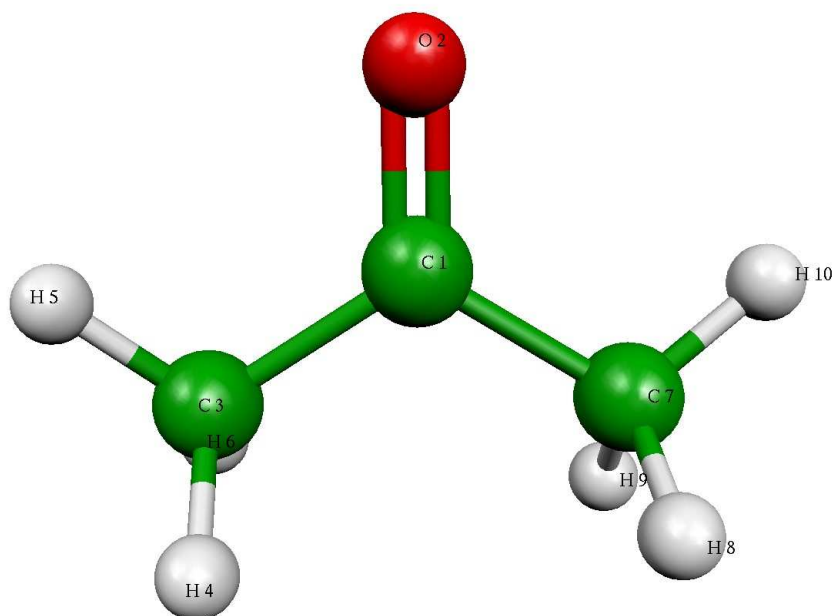
- In der Chemie wird die Reaktivität eines Moleküls häufig durch partielle Ladungen von Atomen in einem Molekül erklärt.
- Solche Ladungen können aus einer Populationsanalyse erhalten werden
- Die Ladung eines Atoms in einem Molekül ist allerdings keine observable Größe
- Daher sollten die Atomladungen als ein grobes Maß verwendet werden
- Bei der Interpretation der Ladungen sollte man vorsichtig sein

Populationsanalyse II



Atom	def-SV(P)	AVQZ/STO-3G
1c	0.01316	0.34322
2o	-0.17309	-0.20581
3c	-0.30550	-0.44237
4h	0.12438	0.12231
5h	0.12874	0.12525
6h	0.13262	0.12596
7c	-0.30676	-0.44195
8h	0.13225	0.12558
9h	0.12530	0.12272
10h	0.12890	0.12509

Populationsanalyse III



Atom	def-SV(P)	
	BP86	HF
1c	0.01316	0.20470
2o	-0.17309	-0.37104
3c	-0.30550	-0.39346
4h	0.12438	0.15056
5h	0.12874	0.16840
6h	0.13262	0.15766
7c	-0.30676	-0.39338
8h	0.13225	0.15724
9h	0.12530	0.15097
10h	0.12890	0.16835

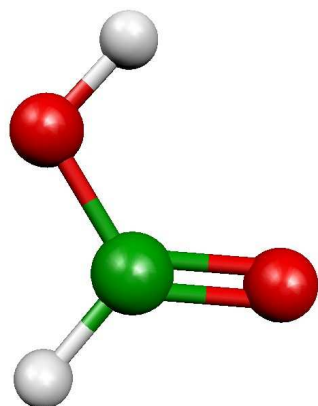
Populationsanalyse IV

Mulliken				NBO			
Atom	Toluol	Atom	Nitrobenzol	Atom	Toluol	Atom	Nitrobenzol
C	-0.2742	N	0.1858	C	-0.6388	N	0.4742
H1	0.1136	O1	-0.2123	H1	0.2248	O1	-0.3573
H2	0.1269	O2	-0.2110	H2	0.2314	O2	-0.3590
H3	0.1132			H3	0.2246		
Σ	0.0795	Σ	-0.2374	Σ	0.0420	Σ	-0.2421

- BP86/def-SV(P)
- Toluol ist ein elektronenreicher Aromat
- Nitrobenzol ist ein elektronenarmer Aromat

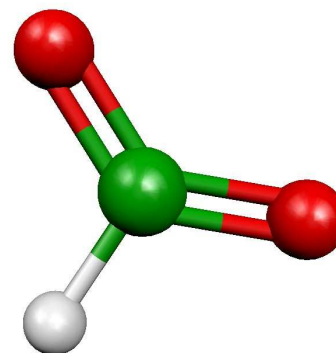
Populationsanalyse V

HCOOH



1c	0.10158
2o	-0.20304
3o	-0.31002
4h	0.09640
5h	0.31507

HCOO⁻



1c	-0.00100
2o	-0.40630
3o	-0.40601
4h	-0.18669

Offenschalige Systeme

- Für offenschalige Systeme verwendet man typischerweise eine unrestricted Wellenfunktion, wenn man mit einer Determinante auskommen möchte
⇒ Man gibt die Beschränkung der Raumanteile für α und β Elektronen auf (UHF)

$$\chi_i = \psi_a \alpha \quad \chi_{i'} = \psi_{a'} \beta$$

- Im Vergleich zum RHF

$$\chi_i = \psi_a \alpha \quad \chi_{i'} = \psi_a \beta$$

- Da in offenschaligen Systemen mindestens 1 Orbital einfach besetzt ist, gibt es einen inhärenten Unterschied zwischen α - und β -Orbitalen
- Man kann aber dennoch einen "beschränkten" Ansatz für die Wellenfunktion wählen *restricted open shell SCF* ROHF

Die Spindichte I

- Die Spindichte ist als Differenz der α und β Dichten definiert

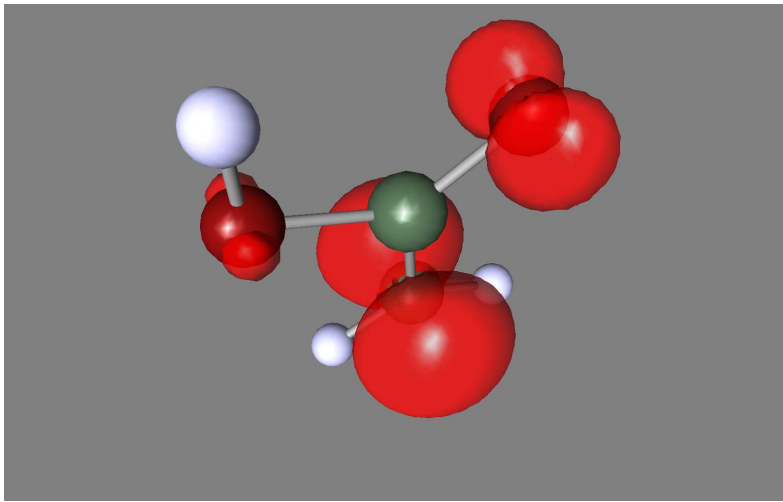
$$\rho^S(r) = \rho^\alpha(r) - \rho^\beta(r)$$

$$\rho^\alpha(r) = \sum_a^{N^\alpha} |\psi_a^\alpha|^2 \quad \rho^\beta(r) = \sum_a^{N^\beta} |\psi_a^\beta|^2$$

- Mit Hilfe der Spindichte kann man analysieren, wo sich das ungepaarte Elektron in einem Radikal befindet.
- Im ROHF ist die Spindichte immer positiv, da die negativen Beiträge immer durch einen exakt gleichen positiven Beitrag ausgeglichen werden
- Im UHF gilt das nicht, da die Raumanteile der Orbitale nicht gleich sind

Die Spindichte II

- Man sieht das ungepaarte Elektron ist in einem "p-Orbital"
(Man sieht nicht das Orbital!!!!!!)
- Das Radikal ist Resonanz stabilisiert durch die Säurefunktion



Die Dissoziation einer Bindung – Ein einfaches Beispiel I

- Hartree-Fock – Die Wellenfunktion ist eine einzige Slaterdeterminante
- Kleinstes Beispiel H_2 in einer minimalen Basis
- Die Orbitale sind Zusammengebaut aus Atomorbitalen (LCAO-Ansatz), N ist die Normierungskonstante

$$\sigma_g = N(1s_{H_1} + 1s_{H_2}) \quad \sigma_u = N(1s_{H_1} - 1s_{H_2})$$

- In einem closed-shell-Ansatz ist das Bindende Orbital doppelt besetzt. Die Slaterdeterminante lautet dann:

$$\begin{aligned} \Psi &= \frac{1}{\sqrt{2}} [\sigma_g(1)\alpha(1)\sigma_g(2)\beta(2) - \sigma_g(2)\alpha(2)\sigma_g(1)\beta(1)] \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} \sigma_g(1)\sigma_g(2) [\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)] \end{aligned}$$

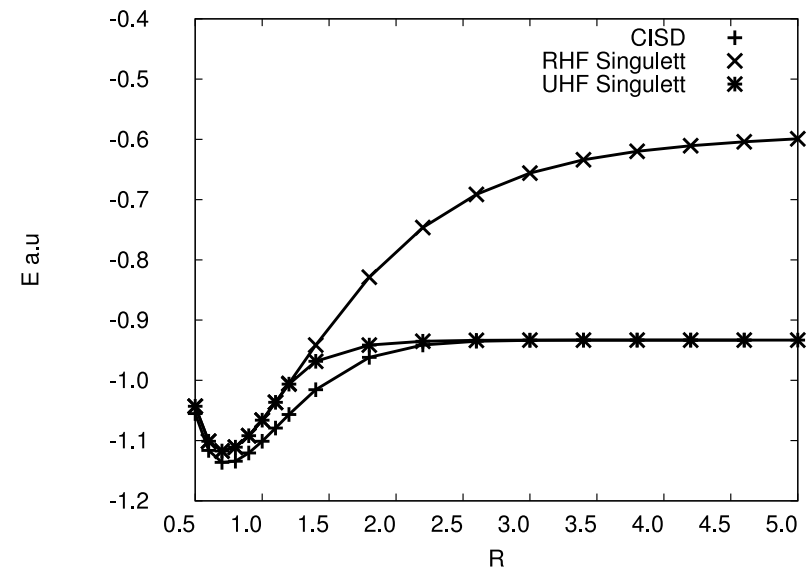
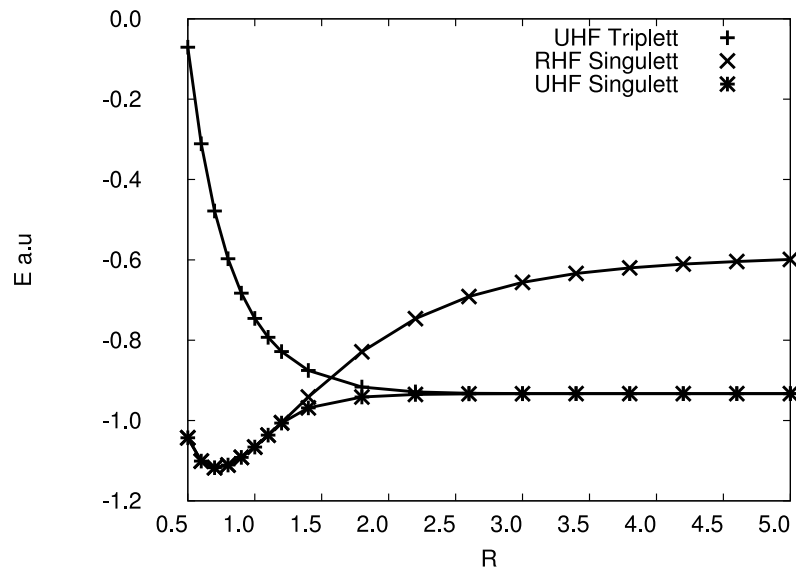
Die Dissoziation einer Bindung – Ein einfaches Beispiel II

- Nun analysiert man den Raumanteil der Wellenfunktion; Man setzt den LCAO-Ansatz für σ_g ein

$$\begin{aligned}\sigma_g(1)\sigma_g(2) &= N^2 (1s_{H_1} + 1s_{H_2})(1)(1s_{H_1} + 1s_{H_2})(2) \\ &= N^2 \left(\underbrace{\underbrace{1s_{H_1}}_1 \underbrace{1s_{H_1}}_2}_{H_1^- H_2^+} + \underbrace{\underbrace{1s_{H_1}}_1 \underbrace{1s_{H_2}}_2}_{H_1 \cdot H_2} + \underbrace{\underbrace{1s_{H_2}}_1 \underbrace{1s_{H_1}}_2}_{H_1 \cdot H_2} + \underbrace{\underbrace{1s_{H_2}}_1 \underbrace{1s_{H_2}}_2}_{H_1^+ H_2^-} \right)\end{aligned}$$

- Die Wellenfunktion ist eine Linearkombination von ionischen und radikalischen Termen!
- Wenn der Abstand zwischen den H-Atomen groß wird sind die ionischen Terme immer noch da!
 $\Rightarrow$ Die Dissoziation wird nicht richtig beschrieben.

Die Dissoziation von H₂ STO-3G Basis

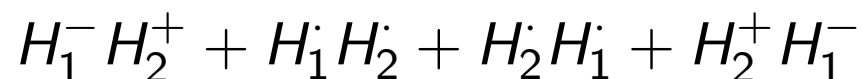


Die Populationsanalyse – Ein Tool zur Analyse der WF

- Am Beispiel an H_2 $R=4,6 \text{ \AA}$
- Bei der homolytischen Dissoziation zerlegt man H_2 in zwei H-Radikale
- Man hat zwei ungepaarte Elektronen – auf jedem Atom eines
- Die Spindichte auf einem H-Atom muss daher von Null verschieden sein

Atom	UHF-Singulett	UHF-Triplett	RHF
H1	1.00	1.00	0.00
H2	-1.00	1.00	0.00

- Die Ladung ist in allen Fällen Null!



Die exakte Wellenfunktion des Vielteilchenproblems

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

- Man kann beweisen, dass die Lösung der Schrödingergleichung existiert
- Man kann aber auch zeigen, dass die Lösung keine geschlossene Form hat
- Eine Determinante ist keine exakte Lösung der Schrödingergleichung
- Man kann den Funktionenraum aber so erweitern, dass man die exakte Lösung prinzipiell konstruieren kann

$$\Psi = \sum c_0 \Phi_0 + \sum_i \sum_a c_i^a \Phi_i^a + \sum_i \sum_{j>i} \sum_a \sum_{b>a} c_{ij}^{ab} \Phi_{ij}^{ab} + \dots$$

- Die Φ_i^a sind angeregte Determinanten. Hier wird das i-te besetzte Orbital durch das a-te unbesetzte Orbital ersetzt

Die Dissoziation von H_2 mit CISD I

- In einer minimalen Basis hat man für jedes H-Atom ein Atomorbital
- In der HF-Rechnung werden die AOs so zu den MOs linear kombiniert, dass die Energie der Slaterdeterminante minimal wird.
- Das besetzte Orbital ist σ_g und das unbesetzte (virtuelle) Orbital ist σ_u

$$\sigma_g = N(1s_{H_1} + 1s_{H_2}) \quad \sigma_u = N(1s_{H_1} - 1s_{H_2})$$

- Die CISD-Wellenfunktion ist in diesem Fall eine Linearkombination aus zwei Determinanten

$$\begin{aligned}\psi^{CI} &= c_g |\sigma_g \alpha \sigma_g \beta\rangle + c_u |\sigma_u \alpha \sigma_u \beta\rangle \\ &= c_g |\sigma_g \bar{\sigma}_g\rangle + c_u |\sigma_u \bar{\sigma}_u\rangle\end{aligned}$$

Die Dissoziation von H₂ mit CISD II

- Nun setzt man für σ_g und σ_u die LCAO-Entwicklung ein:

$$\begin{aligned}\sigma_{g/u}(1)\sigma_{g/u}(2) &= N_{g/u}^2 (1s_{H_1} \pm 1s_{H_2})(1)(1s_{H_1} \pm 1s_{H_2})(2) \\ &= N_{g/u}^2 \left(\underbrace{1s_{H_1}}_1 \underbrace{1s_{H_1}}_2 \pm \underbrace{1s_{H_1}}_1 \underbrace{1s_{H_2}}_2 \pm \underbrace{1s_{H_2}}_1 \underbrace{1s_{H_1}}_2 + \underbrace{1s_{H_2}}_1 \underbrace{1s_{H_2}}_2 \right)\end{aligned}$$

- In beiden Determinanten kann man den Raumanteil ausklammern:

$$\begin{aligned}|\sigma_{g/u}\bar{\sigma}_{g/u}\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} [\sigma_{g/u}(1)\alpha(1)\sigma_{g/u}(2)\beta(2) - \sigma_{g/u}(2)\alpha(2)\sigma_{g/u}(1)\beta(1)] \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} \sigma_{g/u}(1)\sigma_{g/u}(2) [\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)]\end{aligned}$$

Die Dissoziation von H₂ mit CISD III

$$\sigma_{g/u}(1)\sigma_{g/u}(2) = N_{g/u}^2 (1s_{H_1}1s_{H_1} \pm 1s_{H_1}1s_{H_2} \pm 1s_{H_2}1s_{H_1} + 1s_{H_2}1s_{H_2})$$

$$\psi^{CI} = c_g |\sigma_g \bar{\sigma}_g\rangle + c_u |\sigma_u \bar{\sigma}_u\rangle$$

$$|\sigma_{g/u} \bar{\sigma}_{g/u}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \sigma_{g/u}(1) \sigma_{g/u}(2) [\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)]$$

$$\psi^{CI} = \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)] (c_g \sigma_g \sigma_g + c_u \sigma_u \sigma_u)$$

$$\begin{aligned} \psi^{CI} = & \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)] \\ & \times [c_g N_g^2 (1s_{H_1}1s_{H_1} + 1s_{H_1}1s_{H_2} + 1s_{H_2}1s_{H_1} + 1s_{H_2}1s_{H_2}) \\ & + c_u N_u^2 (1s_{H_1}1s_{H_1} - 1s_{H_1}1s_{H_2} - 1s_{H_2}1s_{H_1} + 1s_{H_2}1s_{H_2})] \end{aligned}$$

Die CI-Wellenfunktion von H_2

$$\begin{aligned}\psi^{CI} = & \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)] \\ & \times \left[c_g N_g^2 (1s_{H_1} 1s_{H_1} + 1s_{H_1} 1s_{H_2} + 1s_{H_2} 1s_{H_1} + 1s_{H_2} 1s_{H_2}) \right. \\ & \left. + c_u N_u^2 (1s_{H_1} 1s_{H_1} - 1s_{H_1} 1s_{H_2} - 1s_{H_2} 1s_{H_1} + 1s_{H_2} 1s_{H_2}) \right]\end{aligned}$$

- Die CI-Koeffizienten (c_g , c_u) bringen die Notwendige Flexibilität für die Dissoziation in die Wellenfunktion
- Die ionischen (rot) Terme können verschwinden, wenn der Abstand der Atome unendlich wird $c_g N_g^2 = -c_u N_u^2$

Zusammenfassung Dissoziation

- RHF kann eine Bindungsdissoziation nicht richtig beschreiben
- Die Ursache ist die Fehlende Flexibilität der Wellenfunktion
- Eine RHF-Determinante reicht nicht
- Eine Alternative ist einen UHF-Ansatz zu verwenden (nur qualitativ OK)
- Zur Beschreibung der Dissoziation benötigt man typischerweise Multireferenz-Verfahren
 - CASSCF complete active space selfconsistent field
 - MC-SCF multiconfiguration space selfconsistent field
 - MRCISD multireference configuration interaction with singles and doubles excitations
 - CASPT2 complete active space selfconsistent field
Wellenfunktion mit Störungstheorie zweiter Ordnung

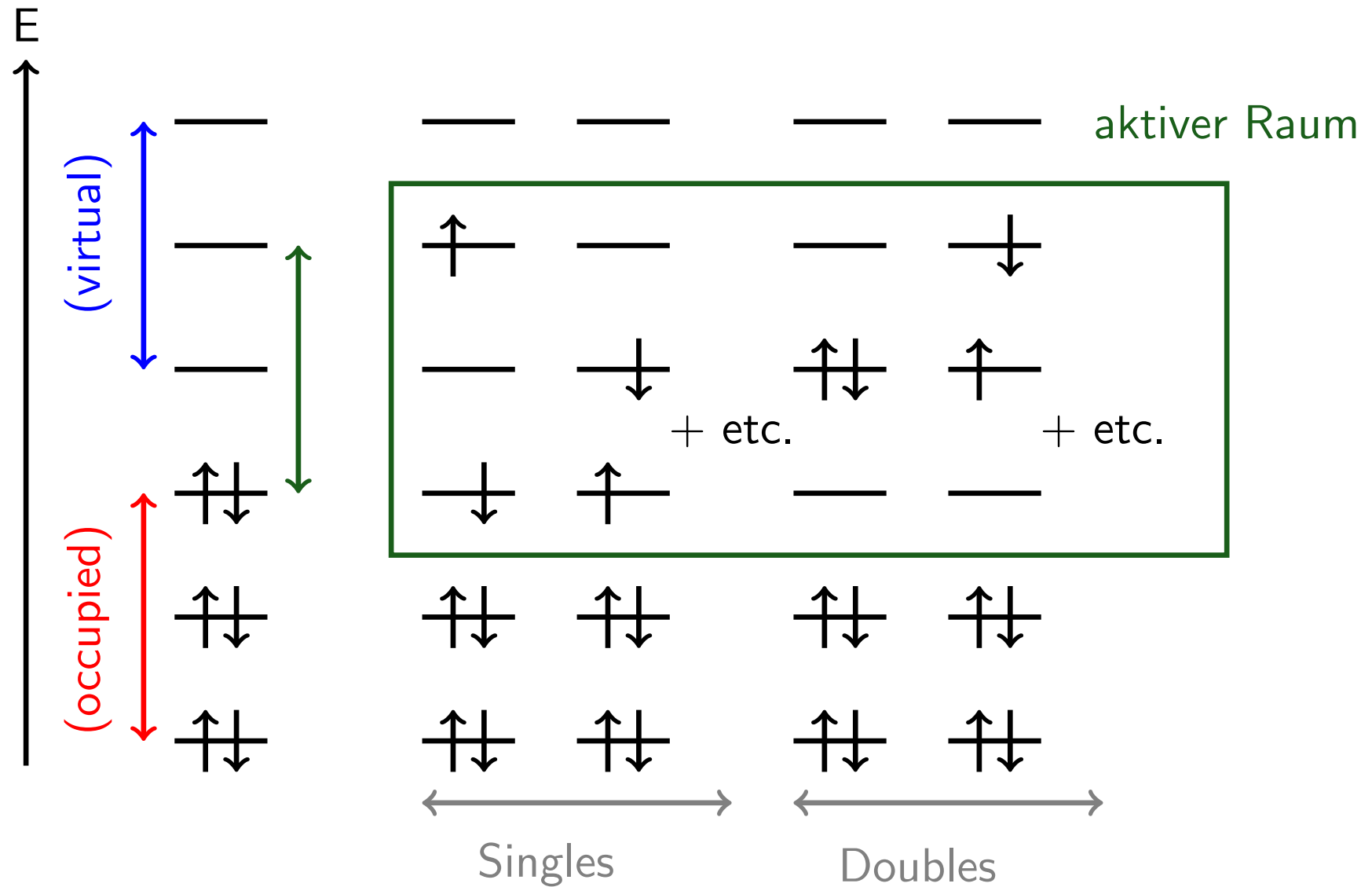
MC-SCF/CASSCF

- Im MC-SCF optimiert man die Wellenfunktion in Abhängigkeit der MO- und der CI-Koeffizienten

$$E = \min_{\{c_i, C_i\}} \frac{\langle \Psi^{MCSCF} | \hat{H} | \Psi^{MCSCF} \rangle}{\langle \Psi^{MCSCF} | \Psi^{MCSCF} \rangle}$$

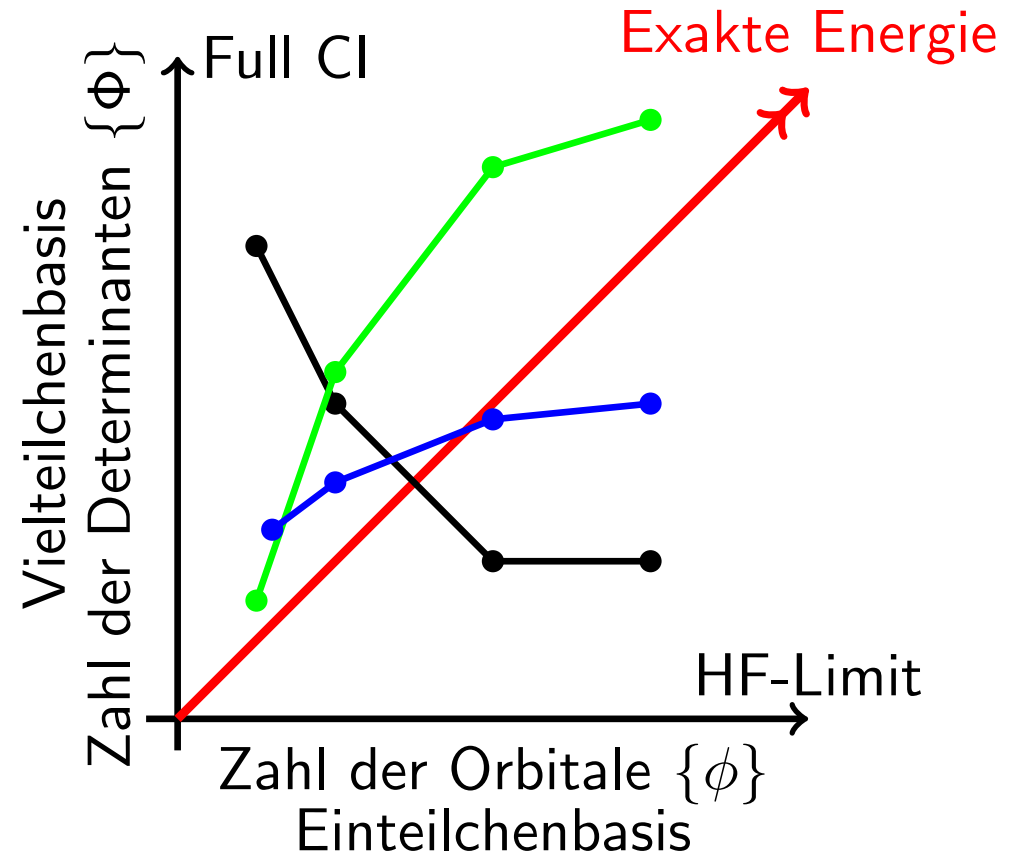
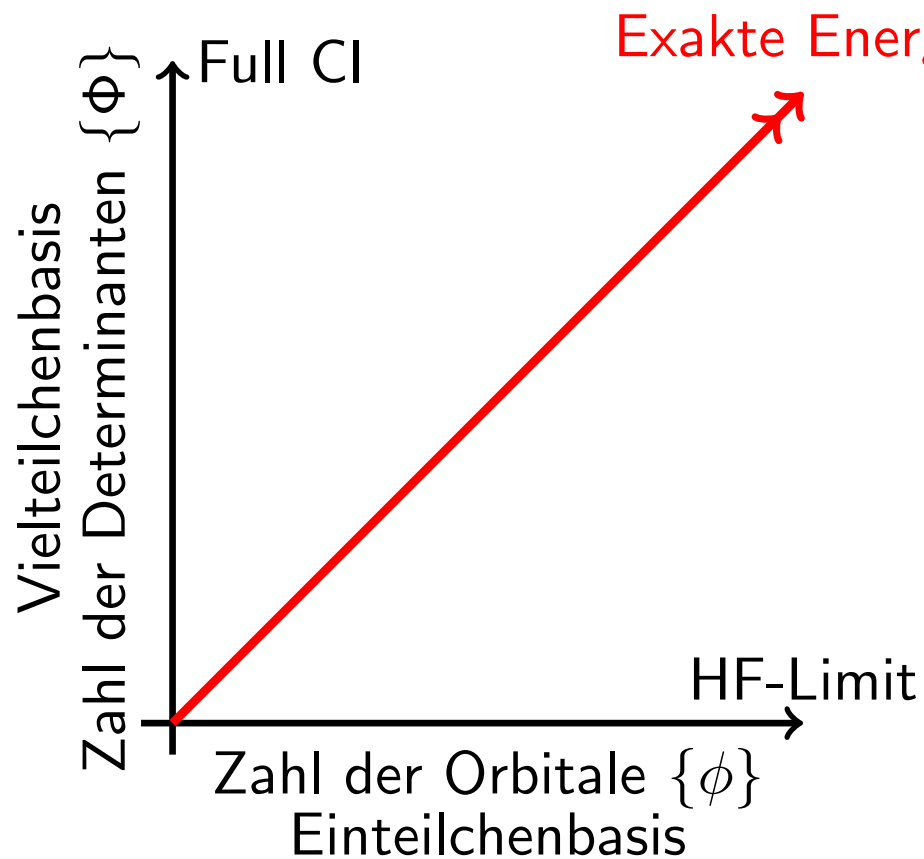
- Die Flexibilität der Wellenfunktion wird durch die Parameter fest gelegt
- MO-Koeffizienten → Einteilchenbasis
- CI-Koeffizienten → Auswahl der Konfigurationen (Determinanten)
- Die Wahl des aktiven Raumes ist entscheidend für die Genauigkeit der Rechnung
⇒ Die Methode ist keine Black-Box Methode

Der Aktive Raum



Die exakte Wellenfunktion des Vielteilchenproblems

WF vs. DFT

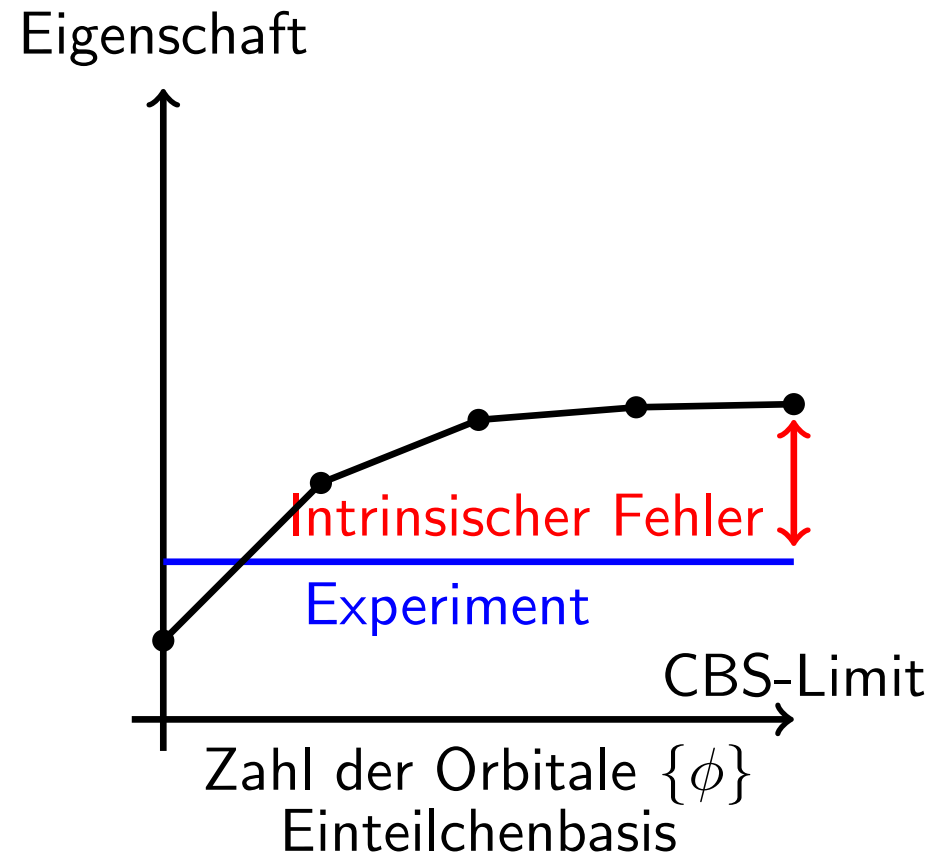
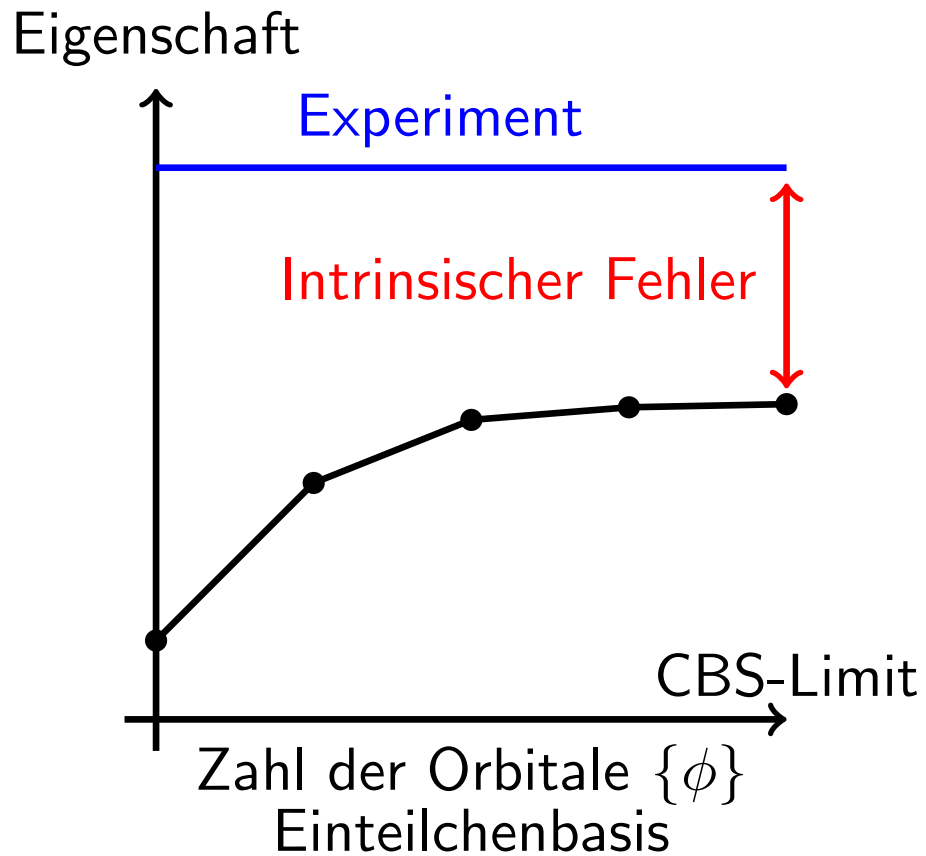


● Funk1/Sys1

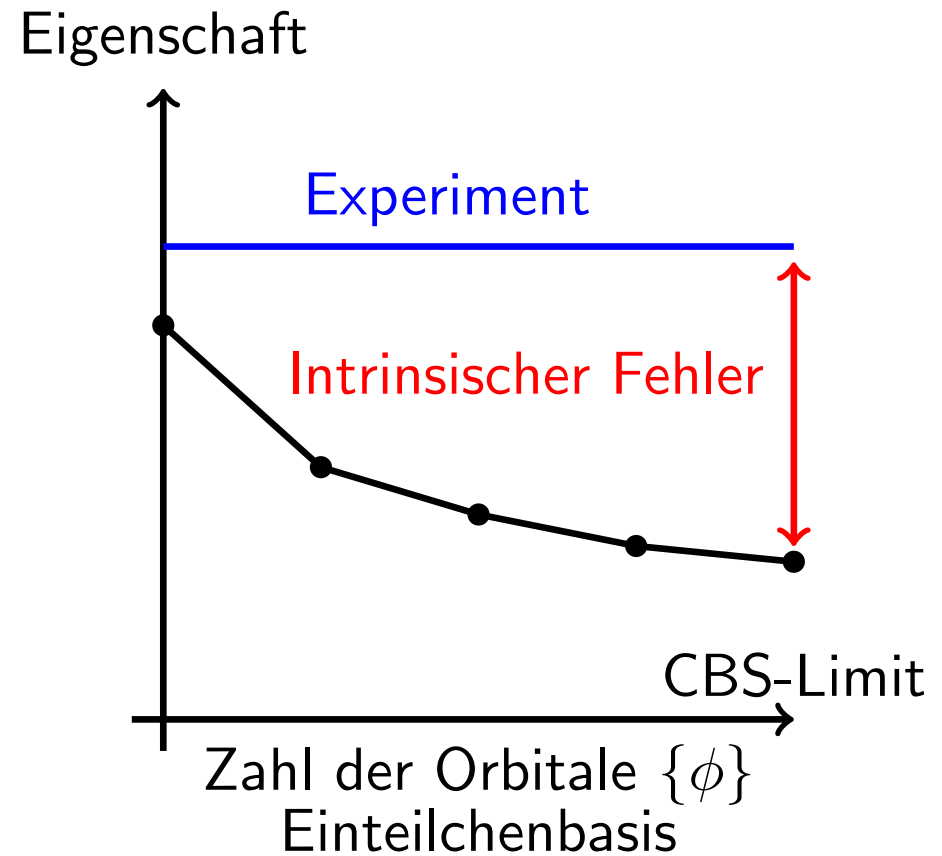
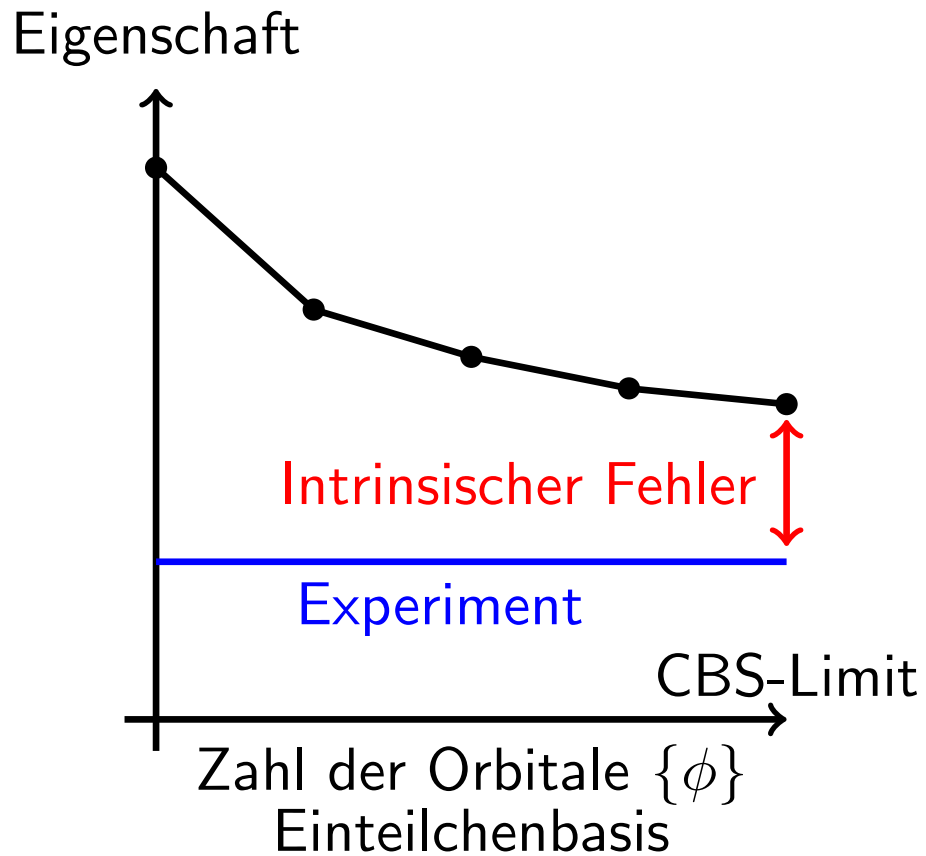
● Funk2/Sys1

● Funk1/Sys2

Fehler Quantenchemischer Verfahren I



Fehler Quantenchemischer Verfahren II

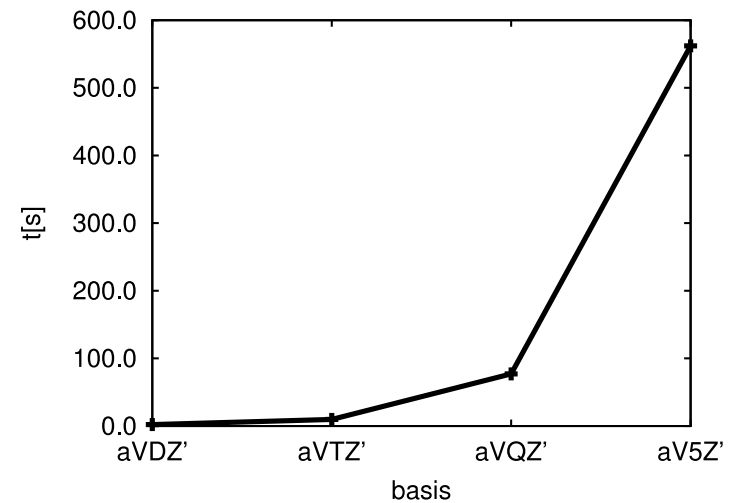
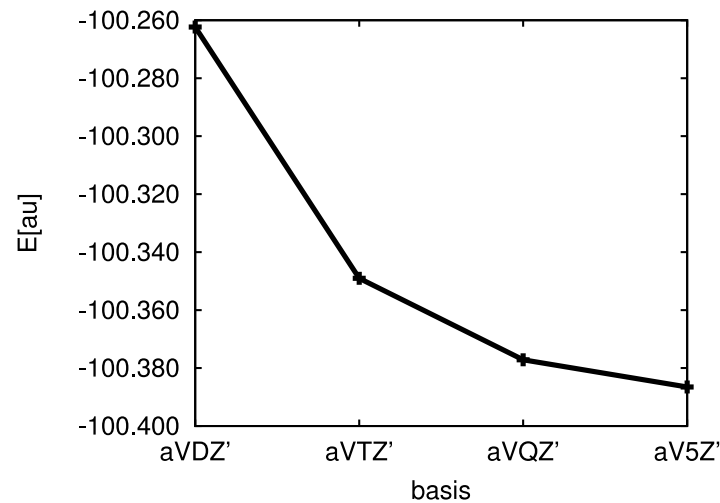


Ab initio Quantenchemie I

- Um chemische Genauigkeit zu erreichen, wählt man CCSD(T) in einer großen Basis (cc-pV6Z, nur Singlereferenz-Moleküle)
- CCSD(T) ist der Gold-Standard in der Quantenchemie
- In Kombination mit einer großen Basis kann man sehr hohe Genauigkeit erreichen
- Die Skalierung von CCSD(T) ist $\mathcal{N}^7$ ($\mathcal{N}$ ist die Dimension der Einteilchenbasis)
- In guten Basissätzen kann die Zahl der AOs für ein einziges Atom größer als 100 sein !!
- Diese Skalierung verhindert die Anwendung der Methode auf chemisch interessante Moleküle, da man in einer guten Basis nur sehr wenig Atome behandeln kann

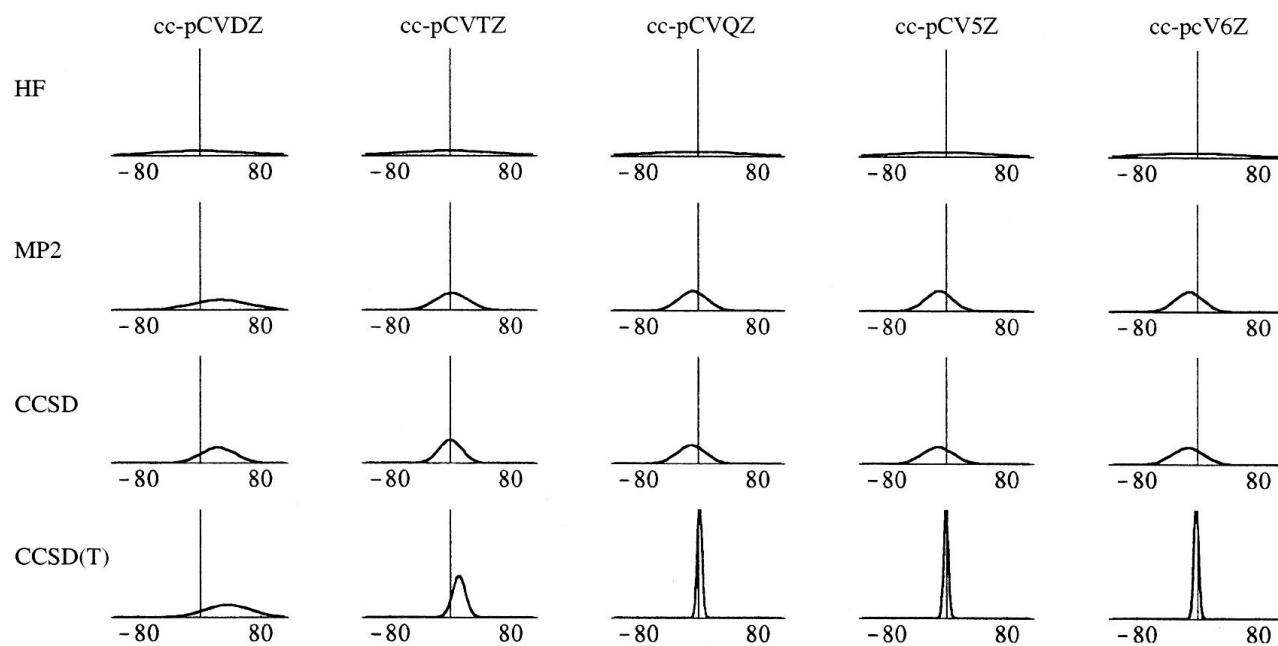
Ab initio Quantenchemie II

- CCSD(T) Energie/Timing in Abhängigkeit der Basis für HF



Ab initio Quantenchemie III

- Normalverteilungen der Fehler in Reaktionsenthalpien [kJ/mol]



Ab initio Quantenchemie IV

- Mit modernen explizit korrelierten F12-Methoden wie CCSD(F12)(T) kann man die Konvergenz der Energie bezüglich der Basissatzgröße beschleunigen
- Man kann bei gleicher Systemgröße die Dimension der Einteilchenbasis reduzieren und somit die Rechnung beschleunigen
- Die $\mathcal{N}^7$ -Skalierung bleibt erhalten
- Typischerweise verwendet man atomzentrierte Basisfunktionen und daher wächst die Zahl der Einteilchenbasisfunktionen mit der Systemgröße
- Die CCSD(F12)(T)-Methode ist nur auf kleine Moleküle anwendbar

Ab initio Quantenchemie V

- Wegen der langen Rechenzeiten sowie der hohen RAM und Festplatten Anforderungen wird CCSD(T) nicht für größere Systeme verwendet
- Für die Alltagsquantenchemie werden typischerweise DFT-Methoden und MP2 eingesetzt
- Diese Methoden sind durch die bessere Skalierung auch noch an großen Systemen anwendbar (100 Atome)
- Die Genauigkeit dieser Verfahren ist allerdings nicht so hoch wie bei CCSD(T)

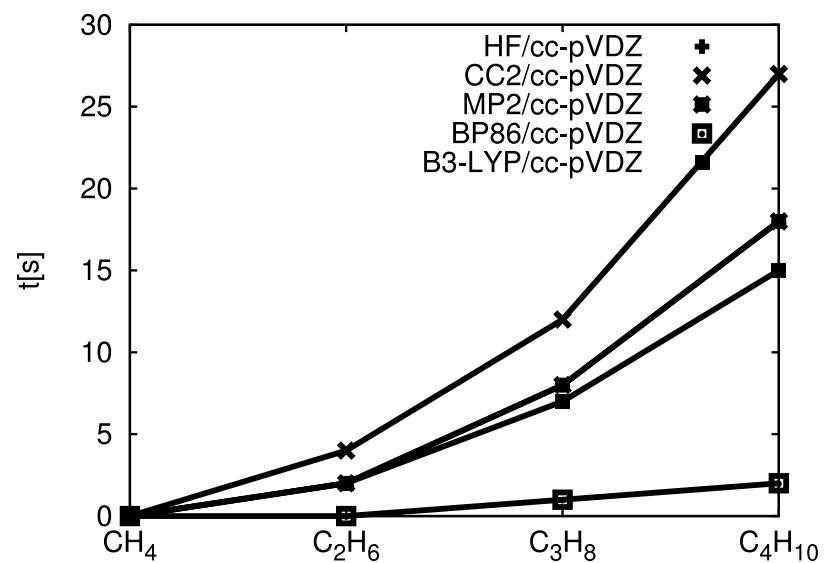
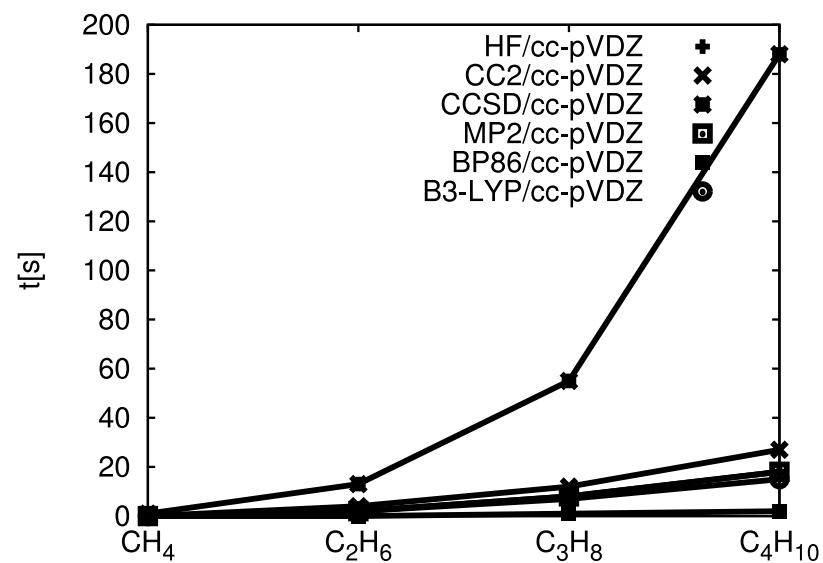
Genauigkeit quantenchemischer Verfahren I

J. Chem. Phys. **124**, 034108 (2006)

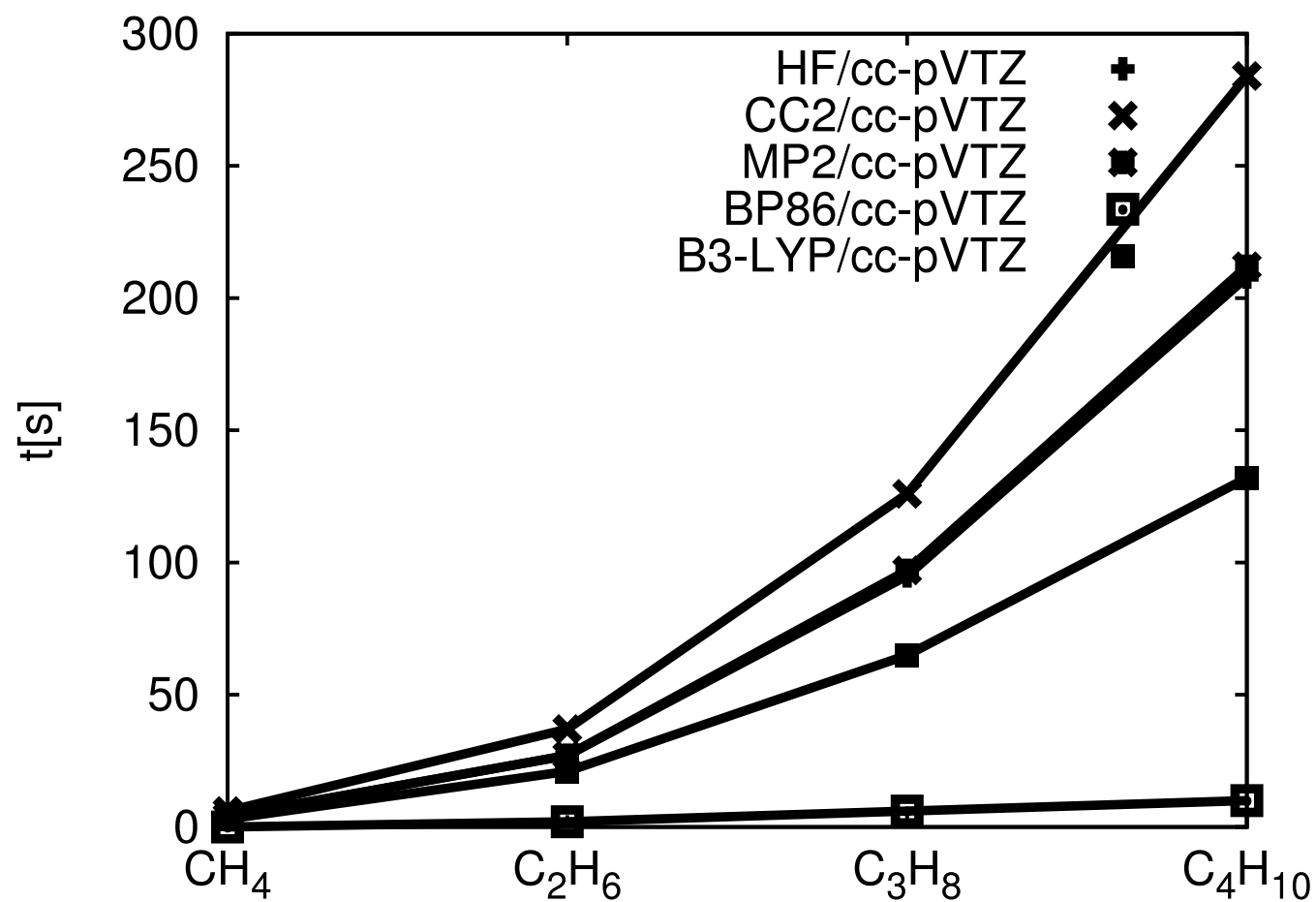
TABLE III. Mean absolute (MAD), maximum (max), and minimum (min) deviations (kcal/mol) from experiment for the heats of formations ΔH_f^0 (298 K) of the G2/97 neutral data set (148 entries) as obtained from different density functionals and Gn theory.

Method	Max	Min	MAD
B-LYP ^a	24.8	−28.4	7.3
PBE0 ^b	16.2	−24.0	4.8
TPSSH ^c	16.2	−22.6	4.6
BMK ^c	13.0	−12.0	3.4
B3-LYP ^c	8.6	−20.4	3.6
B3-LYP ^a	8.2	−20.1	3.1
X3-LYP ^d	7.9	−18.5	2.8
B97-3 ^e	7.2	−22.4	2.3
B2-PLYP ^c	6.8	−9.4	1.8
G2 ^f	8.2	−7.1	1.6
G3 ^f	4.9	−4.8	0.9

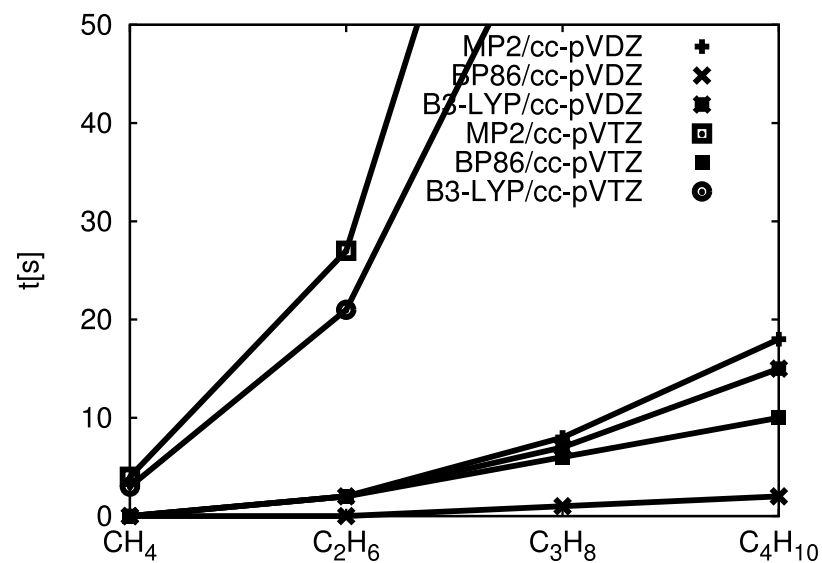
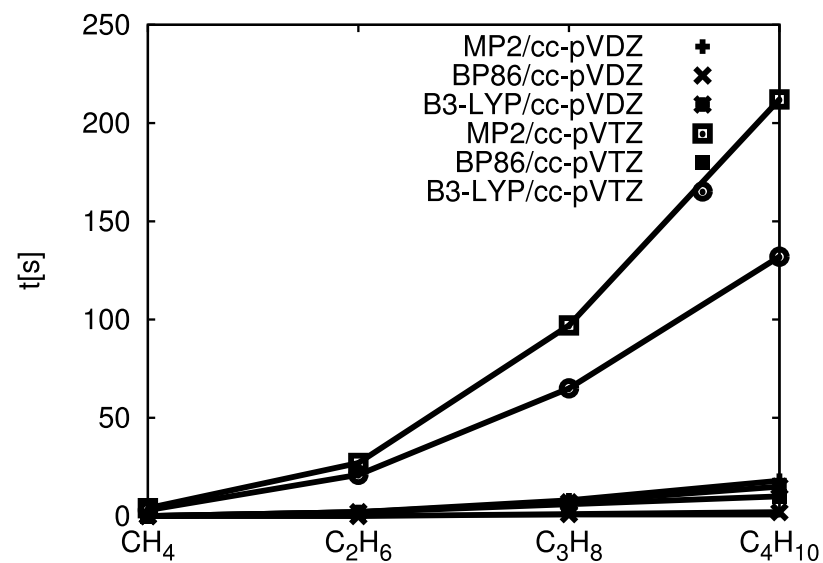
Rechenzeit quantenchemischer Verfahren II



Rechenzeit quantenchemischer Verfahren III



Rechenzeit quantenchemischer Verfahren IV



DFT-Methoden

- Im Bezug auf die Rechenzeit sind DFT-Methoden die erste Wahl zur Behandlung chemischer Fragestellungen
- Die Genauigkeit ist allerdings nicht immer gut, selbst wenn der mittlere Fehler akzeptabel ist, gibt es mit allen Funktionalen Ausnahmen mit zu großen Abweichungen
- Daher sollte man die Dichtefunktionale immer noch einmal an einem ähnlichen, kleinen Testsystem mit CCSD(T) überprüfen
- Dann kann man sicher sein kann, dass das zu untersuchende System nicht zu den kritischen Fällen gehört, an denen das verwendete Funktional versagt

Adiabatische Wechselwirkungsenergien für HF-Cluster

HF _n	CCSD(T)			MP2		BP	PBE
	QZ ^a	CBS(34)	CBS(34)	QZVP	TZVP	TZVP	TZVP
C2	−19.16	−19.48	−19.19	−17.81	−16.99	−17.94	−21.40
C3	−44.32	−45.13	−44.60	−41.49	−39.31	−43.12	−50.13
R3	−63.94	−65.12	−63.99	−59.14	−50.52	−64.40	−72.57
R4	−116.84	−119.01	−118.43	−109.77	−94.98	−124.50	−136.49
R6a	—	−198.72	−198.85	−184.28	−165.10	−212.36	−231.69
R6b	—	−199.05	−199.19	−184.58	−165.19	−212.92	−232.40
R8a	—	−268.81	−269.00	−248.98	−225.06	−288.93	−314.42
R8b	—	−269.11	−269.40	−249.95	−225.55	−290.31	−316.41
R₂6	—	−415.07	−412.41	—	−331.07	−421.55	−465.95

^a cc-pVQZ-F12, E[kJ/mol]

Strategie zur Modellierung einer chemischen Reaktion

- Welche Fragen der Experimentatoren kann man mit den zur Verfügung stehenden Mitteln beantworten?
- Formulierung eines kleinen Modellsystems für die Gas Phase
 - Welche stationären Punkte sind wichtig, wie sieht die Geometrie aus
 - In welcher Größenordnung liegen die Reaktionsenergien
- Für diese ersten Rechnungen ist BP86 in einer kleinen Basis recht gut geeignet
- Für genaue Rechnungen muss in jedem Fall eine gute Basis verwendet werden
- Die Ergebnisse müssen durch Benchmark Rechnungen überprüft werden, damit man den Ergebnissen vertrauen kann
- Anhand der Benchmark-Rechnungen kann man das beste Dichtefunktional auswählen
- Dann macht man die eigentlichen Rechnungen

Die Werkzeugkiste

- Die Kommandozeile
- Skripte in bash
- google
- gnuplot
- latex

Der Verzeichnisbaum

- Die Verzeichnisstruktur ist unter Linux in einem Baum organisiert
- Das Wurzelverzeichnis ist "/"

Shell

- Die Shell ist eine Benutzerschnittstelle – Sie ermöglicht die Interaktion zwischen Mensch und Maschine
- Die Befehle, sind die Sprache, die die Maschine versteht
- Es gibt viele verschiedene Shell-Typen, (bash, ksh, csh)
- Wir werden uns im folgenden auf die bash konzentrieren
Die Bourne-again shell

Die Kommandozeile

Linux Befehle – Eine Auswahl

- ls – listet den Inhalt eines Verzeichnisses auf
- cat – gibt den Inhalt einer Datei aus
- mkdir – legt ein Verzeichnis an
- cd – wechselt das Verzeichnis
- rm – löscht ein Verzeichnis
- cp – kopiert ein Verzeichnis
- nedit – Editor zum Bearbeiten von Dateien
- kate – Editor zum Bearbeiten von Dateien
- man – öffnet die Manpage eines Kommandos
- chmod – Änderung der Zugriffsrechte
- pwd – gibt den aktuellen Pfad an
- echo – gibt eine Zeichenkette aus

Anwendung von Linux Kommandos

ls – listet den Inhalt eines Verzeichnisses auf

```
1 ls -l
2 insgesamt 0
3 -rw-r--r-- 1 friedrich friedrich 0 2012-01-23 14:09 a
4 -rw-r--r-- 1 friedrich friedrich 0 2012-01-23 14:09 b
5 -rw-r--r-- 1 friedrich friedrich 0 2012-01-23 14:09 c
```

- -l ist eine Option, in diesem Fall die lange Ausgabe
- Die erste Spalte gibt die Zugriffsrechte an
 - r := Lesen
 - w := Schreiben
 - x := Ausführen
 - Die ersten 3 Buchstaben stehen für "User", die nächsten 3 für "Groups" und die letzten 3 für "Others"

Optionen für Kommandos

- Viele Shell-Befehle können mit Optionen beeinflusst werden
- Nützliche Informationen dazu findet man häufig bei Wikipedia, Google
- Häufig gibt es die Option "-h" oder "--help" um mehr Information über den Befehl anzuzeigen
- man kann auch nützlich sein
- Beispiele:

```
1 ls --help
2 man ls
3 man -h
```

Shell-Skripte

- Ein Shell-Skript ermöglicht die automatische Verarbeitung einer Reihe von Kommandos
- Skript bezeichnet typischerweise eine Datei mit einer Reihe von Linux-Kommandos, die beim Aufruf des Skriptes automatisch hintereinander ausgeführt werden.
- Beispiel:

- 1 Anlegen einer Datei mit dem Namen "Hallo_Welt.sh" und dem Inhalt:

```
1 #/bin/bash
2
3 echo "Hallo_Welt"
```

- 2 Wir machen die Datei ausführbar für den Benutzer:

```
1 chmod u+x Hallo_Welt.sh
```

- 3 Ausführen des Skriptes

```
1 ./Hallo_Welt.sh
2 -----
3 Hallo_Welt
```

Umleiten der Bildschirmausgabe in eine Datei

- Der Befehl

```
1 echo "Hallo_Welt"
```

gibt "Hallo Welt" auf dem Bildschirm aus

```
1 echo "Hallo_Welt" > out
```

- Schreibt "Hallo Welt" in die Datei out

```
1 echo "Hallo_Welt" >> out
```

- Hängt "Hallo Welt" an die Datei out an
- Wenn man also die obigen Befehle so hintereinander ausführt lautet der Inhalt von out:

```
1 Hallo_Welt
2 Hallo_Welt
```

Variablen

- Variablen werden folgendermaßen definiert:

```
1 V=Hallo_Welt
2 echo_$V
3 -----
4 Hallo_Welt
```

- Man kann auch die Ausgabe eines Befehls in eine Variable schreiben:

```
1 cd_/
2 P='pwd '
3 echo_$P
4 -----
5 /
```

- Die oben definierte Variable P ist nützlich, wenn man öfter auf einen definierten Pfad zurückgreifen will

Die for-Schleife

- Wenn man eine etwas in gleicher Form mehrfach hintereinander ausführen muss, dann bietet es sich an ein for-Schleife zu verwenden

```
1 P= ' pwd '  
2 for i in a b c d ;  
3 do  
4 cd $i  
5 MEHR CODE  
6 cd $P  
7 done
```

- In diesem Beispiel läuft for über die Verzeichnisse a,b,c,d
- Die Variable i wird überall eingesetzt wo \$i steht
- Ein typisches Problem in Computational Chemistry ist eine Rechnung mit verschiedenen Geometrien durch zu führen
- Mit \$P geht man wieder in das ursprüngliche Verzeichnis zurück

Zusammenbruch der Born-Oppenheimer Näherung I

- Unser Ziel ist die Lösung der Schrödinger-Gleichung

$$H\Psi_i(r, R) = E_i\Psi_i(r, R)$$

- Der Hamilton-Operator dieses Problems lautet:

$$H = T_K + T_E + V_{EE} + V_{EK} + V_{KK} = T_K + H_{EI}$$

- Die potentiellen Energieoperatoren und die kinetische Energie der Elektronen haben wir zu H_{EI} zusammengefasst
- Weiterhin wollen wir voraussetzen, dass wir die Eigenfunktionen von H_{EI} kennen:

$$H_{EI}\phi_I(r; R) = E_I^{EI}\phi_I(r; R) \quad \langle \phi_i | \phi_j \rangle = \delta_{ij}$$

- Da H_{EI} hermitesch ist, sind die Eigenfunktionen orthogonal.

Zusammenbruch der Born-Oppenheimer Näherung II

$$H_{El}\phi_I(r; R) = E_I^{El}\phi_I(r; R) \quad \langle \phi_i | \phi_j \rangle = \delta_{ij}$$

- Als Ansatz für die Wellenfunktion wählen wir:

$$\Psi(r, R) = \sum_i \phi_i(r; R) \chi_i(R) = \sum_i \phi_i \chi_i$$

- Einsetzen in die Schrödinger-Gleichung ergibt:

$$(T_K + H_{El}) \sum_i \phi_i \chi_i = \sum_i \left(T_K \phi_i \chi_i + E_i^{El} \phi_i \chi_i \right) = E \sum_i \phi_i \chi_i$$

Zusammenbruch der Born-Oppenheimer Näherung III

- Nun wollen wir die Wirkung von T_K auf $\phi_k \chi_k$ genauer untersuchen:

$$T_K = - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \left(\frac{\partial^2}{\partial X_A^2} + \frac{\partial^2}{\partial Y_A^2} + \frac{\partial^2}{\partial Z_A^2} \right)$$

$$\phi_i \chi_i = \phi_i(r; R_A) \chi_i(R_A) = \phi_i(x, y, z; X_A, Y_A, Z_A) \chi_i(X_A, Y_A, Z_A)$$

- Für eine Komponente lautet zweite Ableitung:

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2}{\partial X_A^2} \phi_i \chi_i &= \frac{\partial}{\partial X_A} \left(\phi_i \frac{\partial \chi_i}{\partial X_A} + \chi_i \frac{\partial \phi_i}{\partial X_A} \right) \\ &= \phi_i \frac{\partial^2 \chi_i}{\partial X_A^2} + 2 \frac{\partial \chi_i}{\partial X_A} \frac{\partial \phi_i}{\partial X_A} + \chi_i \frac{\partial^2 \phi_i}{\partial X_A^2} \end{aligned}$$

Zusammenbruch der Born-Oppenheimer Näherung IV

$$\begin{aligned}\frac{\partial^2}{\partial X_A^2} \phi_i \chi_i &= \frac{\partial}{\partial X_A} \left(\phi_i \frac{\partial \chi_i}{\partial X_A} + \chi_i \frac{\partial \phi_i}{\partial X_A} \right) \\ &= \phi_i \frac{\partial^2 \chi_i}{\partial X_A^2} + 2 \frac{\partial \chi_i}{\partial X_A} \frac{\partial \phi_i}{\partial X_A} + \chi_i \frac{\partial^2 \phi_i}{\partial X_A^2}\end{aligned}$$

- Für die anderen Komponenten gilt das gleiche. Insgesamt ergibt sich:

$$\sum_i \left(\phi_i T_K \chi_i + \chi_i T_K \phi_i - \sum_{A=1}^M \sum_{\alpha \in \{X, Y, Z\}} \frac{2}{2M_A} \frac{\partial \chi_i}{\partial \alpha_A} \frac{\partial \phi_i}{\partial \alpha_A} + E_i^{El} \phi_i \chi_i \right) = E \sum_k \phi_i \chi_i$$

Zusammenbruch der Born-Oppenheimer Näherung V

$$\sum_i \left(\phi_i T_K \chi_i + \chi_i T_K \phi_i - \sum_{A=1}^M \sum_{\alpha \in \{X, Y, Z\}} \frac{1}{M_A} \frac{\partial \chi_i}{\partial \alpha_A} \frac{\partial \phi_i}{\partial \alpha_A} + E_i^{EI} \phi_i \chi_i \right) = E \sum_k \phi_i \chi_i$$

- Die Eigenfunktionen von H_{EI} sind orthonormal $\langle \phi_i | \phi_j \rangle = \delta_{ij}$
- Durch Ausklammern von χ_i und Multiplikation von links mit $\langle \phi_j |$ ergibt sich:

$$\sum_i \left(\left[T_K + E_i^{EI} \right] \delta_{ji} + \langle \phi_j | T_K | \phi_i \rangle - \sum_{A=1}^M \sum_{\alpha \in \{X, Y, Z\}} \frac{1}{M_A} \langle \phi_j | \frac{\partial}{\partial \alpha_A} | \phi_i \rangle \frac{\partial}{\partial \alpha_A} \right) \chi_i = E \chi_j$$

Zusammenbruch der Born-Oppenheimer Näherung VI

$$M\vec{v} = \vec{v}'$$

$$\sum_i M_{ji} v_i = v'_j$$

$$\sum_i \left(\left[T_K + E_i^{El} \right] \delta_{ji} + \langle \phi_j | T_K | \phi_i \rangle - \sum_{A=1}^M \sum_{\alpha \in \{X, Y, Z\}} \frac{1}{M_A} \langle \phi_j | \frac{\partial}{\partial \alpha_A} | \phi_i \rangle \frac{\partial}{\partial \alpha_A} \right) \chi_i = E \chi_j$$

- Das ist eine Matrix-Vektor Multiplikation

$$d_{ji} = \langle \phi_j | T_K | \phi_i \rangle - \sum_{A=1}^M \sum_{\alpha \in \{X, Y, Z\}} \frac{1}{M_A} \langle \phi_j | \frac{\partial}{\partial \alpha_A} | \phi_i \rangle \frac{\partial}{\partial \alpha_A}$$

Zusammenbruch der Born-Oppenheimer Näherung VII

- Das ist eine Matrix-Gleichung der Form:

$$\begin{pmatrix} T_K + E_1^{El} + d_{11} & d_{12} & d_{13} & \dots \\ d_{21} & T_K + E_2^{El} + d_{22} & d_{23} & \dots \\ d_{31} & d_{32} & T_K + E_3^{El} + d_{33} & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \chi_1 \\ \chi_2 \\ \chi_3 \\ \vdots \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} \chi_1 \\ \chi_2 \\ \chi_3 \\ \vdots \end{pmatrix}$$

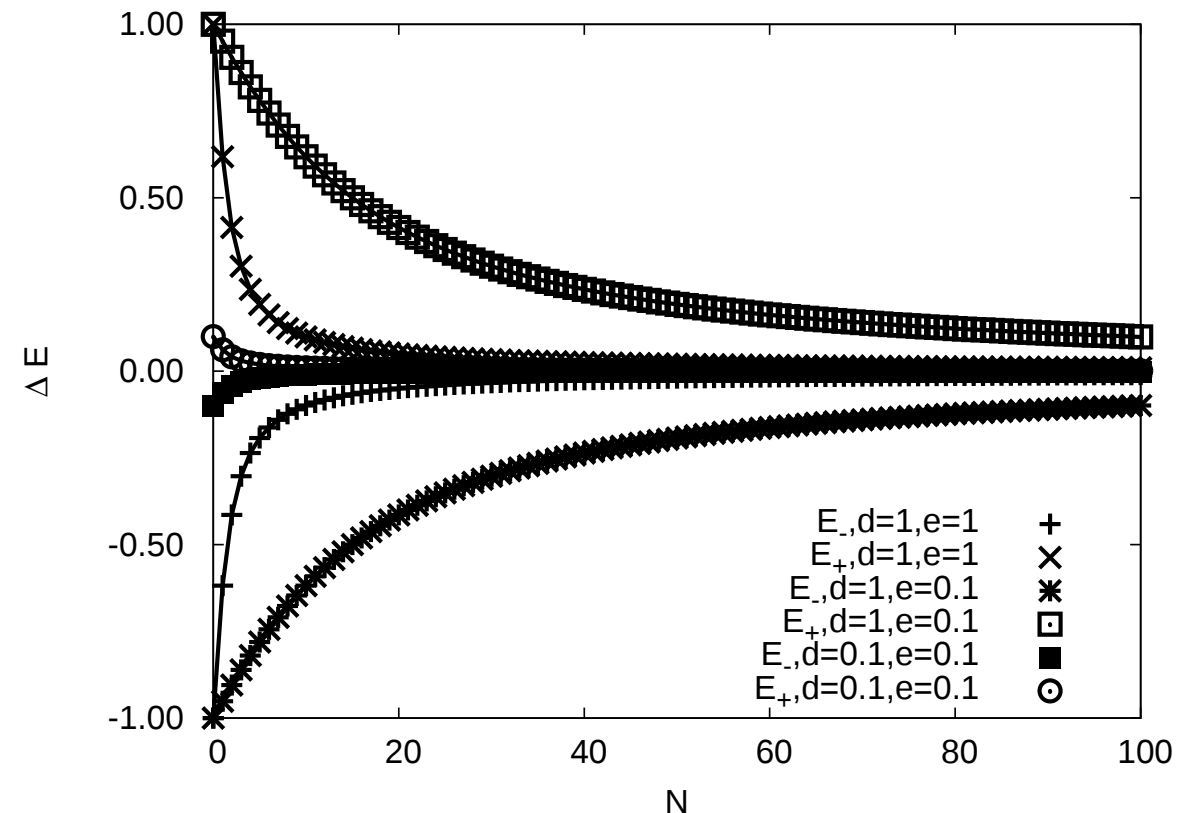
- Wenn die Kopplungen $d_{ij}; i \neq j$ vernachlässigt werden, dann erhält man die Born-Oppenheimer-Näherung mit Diagonalkorrektur
- Wenn man zusätzlich die d_{ii} vernachlässigt, dann ergibt sich die Born-Oppenheimer-Näherung

Zusammenbruch der Born-Oppenheimer Näherung VIII

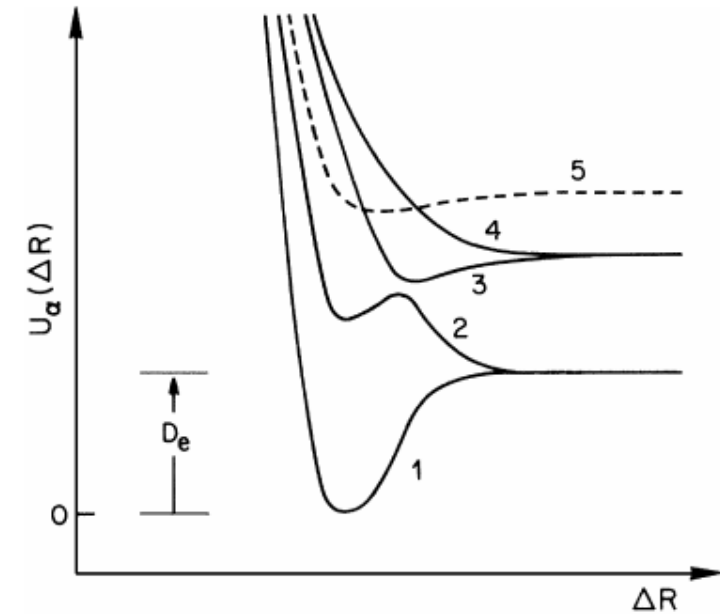
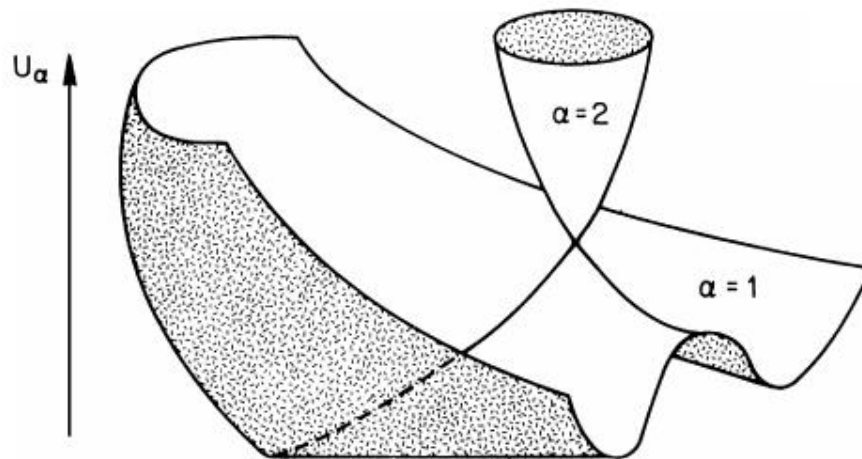
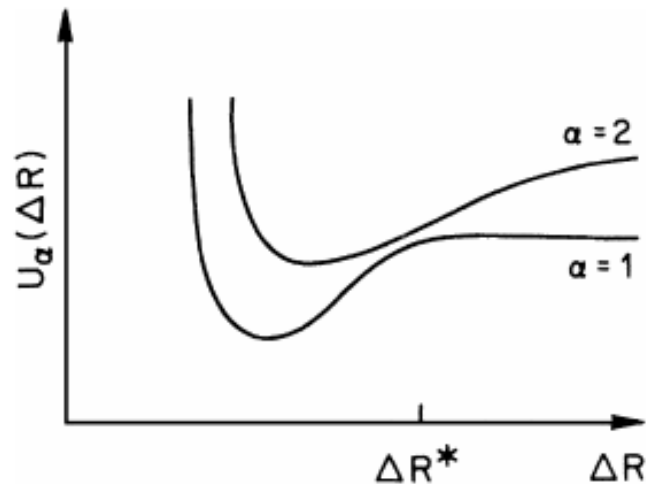
- Kopplungselemente von Null verschieden
- Der Effekt ist besonders groß bei gleichen Diagonalelementen
- Bsp.: Diagonalisiere 2×2 -Matrix

$$\begin{pmatrix} 100 & d_{12} \\ d_{12} & 100 + Ne \end{pmatrix}$$

- ΔE Änderung der Eigenwerte



Vermiedene Kreuzung



- Vermiedene Kreuzungen auf der PES
- Konische Durchschneidung