



Theoretische Chemie II – Tutorium 5. Termin

Christoph Teufl (Christoph.Teufl@student.uibk.ac.at)

Lukas Meinschad (Lukas.Meinschad@student.uibk.ac.at)

Themen des Tutoriums

Kapitel 1

- Einführung in die Quantenmechanik
- Eigenwertproblem der Schrödingergleichung



Kapitel 2

- Einfache quantenmechanische Systeme
- Harmonischer Oszillator
- Wasserstoffatom



Kapitel 3

- Quantenmechanische Beschreibung von Molekülen
- Hamiltonoperator für Mehrelektronensysteme
- Born-Oppenheimer Näherung

Kapitel 4

- Schwingungsanalyse
- Kern-Schrödingergleichung
- Schwingungsanalyse in Normalmoden



Kapitel 5

- Approximation von Mehrelektronenfunktionen
- Atomorbitale und Molekülorbitale als Eielektronenfunktionen



Kapitel 6

- Full-CI Verfahren
- Lösung der Schrödingergleichung
- Beispiel Berechnung des H₂

Kapitel 7

- Basisfunktionen und Basissätze
- STOs und GTOs
- Beispiele anhand verschiedener Moleküle



Heute am Start:

Kapitel 8 und 9

- Hartree Fock Methode (HF)
- Roothaan-Gleichung
- Limits und Verbesserungen



Kapitel 10

- Post HF-Methoden
- Störungstheorie
- Dichtefunktionaltheorie

Wiederholung

Hamiltonoperator für Mehrelektronensysteme:

$$\hat{H} = -\sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{\hbar^2}{2m_A} \nabla_A^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A \cdot e^2}{4\pi\epsilon_0 \cdot r_{ij}} + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>i}^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \cdot r_{ij}} + \sum_{A=1}^{M-1} \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B \cdot e^2}{4\pi\epsilon_0 \cdot r_{AB}}$$



Born-Oppenheimer Näherung

Elektronischer Hamiltonian:

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

Elektronische-SG: $\hat{H}_{elec} \Psi = E_{elec} \Psi$

Kern-Hamiltonian:

$$\hat{H}_{nuc} = -\sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 + \sum_{A=1}^{M-1} \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} + E_{elec}(R)$$

Kern-SG: $\hat{H}_{nuc} \Psi = E_{nuc} \Psi$

Wiederholung Schwingungsanalyse in Normalmoden

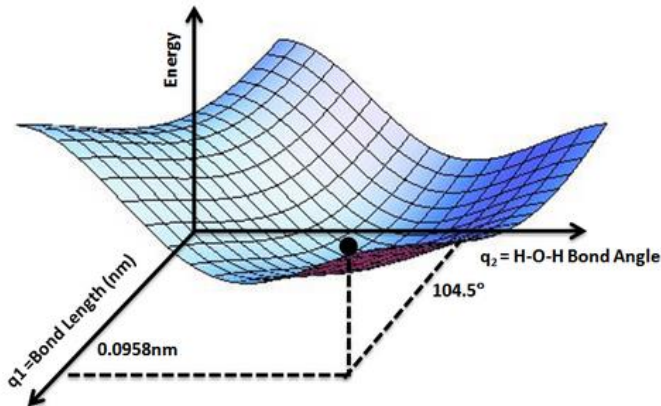
Kern-Hamiltonian:

$$\hat{H}_{nuc} = - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 + \sum_{A=1}^{M-1} \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} + E_{elec}(R)$$

Zusammenfassung in potentieller Energie,
diese ist abhängig von den Kern-Koordinaten!!

$V(\mathbf{R})$

Problem: Molekül mit M Atomen hat $3M$ Freiheitsgrade \rightarrow Komplizierte Potentialhyperfläche



Schwingungsanalyse in Normalmoden

$$V(R) \approx V(R_0) + \sum_{A=1}^M \frac{\partial V(R)}{\partial R_A} (R_A - R_0) + \frac{1}{2} \sum_{B=1}^M \sum_{A=1}^M \frac{\partial^2 V(R)}{\partial R_A \partial R_B} (R_A - R_0)(R_B - R_0)$$

Wiederholung Approximation von Mehrelektronenfunktionen

Grundidee: Aufbau von Mehrelektronenfunktionen durch einfache "Bausteine"

Analytische Lösungen fürs Wasserstofforbital gibt:

- *Räumliches Orbital mit Quantenzahlen (n, l, m)*

Pauli Prinzip: Zwei Elektronen dürfen nicht in allen Quantenzahlen übereinstimmen → Spinfunktionen

$$\langle \alpha | \alpha \rangle = \langle \beta | \beta \rangle = 1$$

$$\langle \alpha | \beta \rangle = \langle \beta | \alpha \rangle = 0$$

Antisymmetrie-Bedingung:

"Mehrelektronenfunktion ist antisymmetrisch bezüglich Paar-Vertauschung"

$$\Psi(x_1, x_2) = -\Psi(x_2, x_1)$$

Mehrelektronenfunktion Ψ ist Produkt aus Einelektronenfunktionen (**aka Hartree-Produkt**)

$$\Psi(x_1, x_2, \dots, x_N) = \psi(x_1) \cdot \psi(x_2) \dots \cdot \psi(x_n)$$

Symmetrie berücksichtigt man durch Determinante

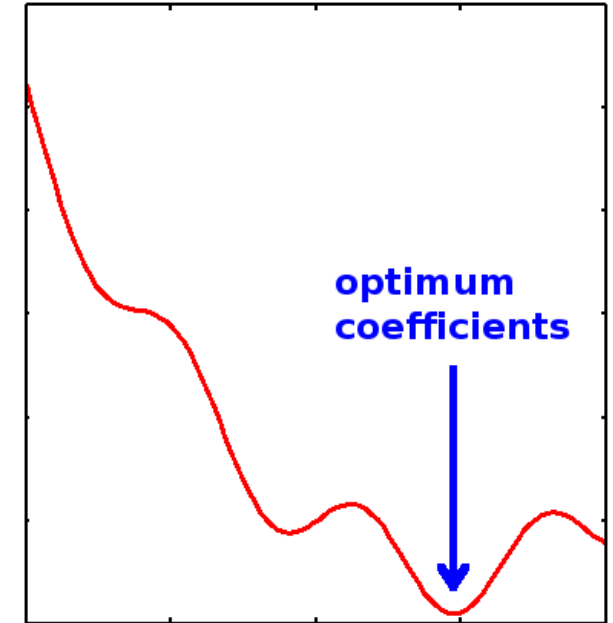
$$\Psi = \begin{vmatrix} \psi_1(x_1) & \psi_2(x_2) \\ \psi_1(x_2) & \psi_2(x_2) \end{vmatrix}$$

Wiederholung: Finden des Grundzustands mit Variationsprinzip

Algorithmus:

1. Wahl von Atomorbitale (Aos)
2. Konstruktion von **orthonormalen** Molekülorbitalen (MOs)
3. Konstruktion aller möglichen Determinanten $\binom{K}{N} = \frac{K!}{(K-N)!N!}$
4. Suche Ψ_0 durch Minimierung des Energieerwartungswerts einer Linearkombination aus M_i

$$\langle \chi(k_i) | \hat{H} | \chi(k_j) \rangle = \sum_i \sum_j k_i k_j \langle M_i | \hat{H} | M_j \rangle \rightarrow \min$$



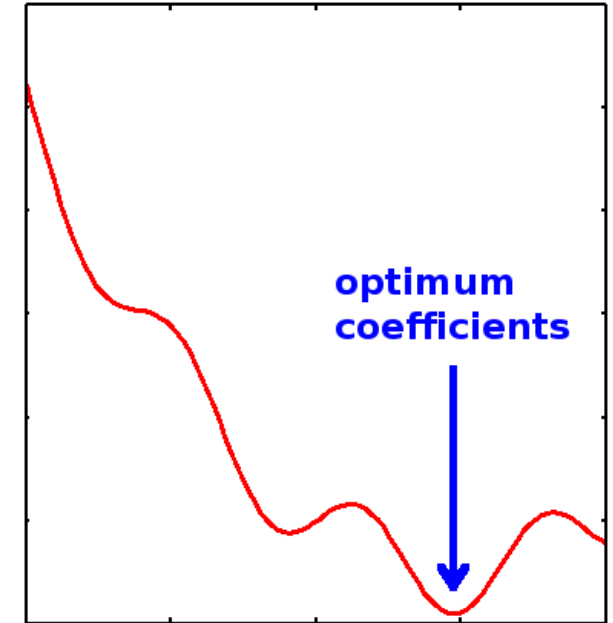
Optimierung im Raum der Koeffizienten
Auch hier sucht man **Minimum!**

Wiederholung: Finden des Grundzustands mit Variationsprinzip

Algorithmus:

1. Wahl von Atomorbitale (Aos)
2. Konstruktion von **orthonormalen** Molekülorbitalen (MOs)
3. Konstruktion aller möglichen Determinanten $\binom{K}{N} = \frac{K!}{(K-N)!N!}$
4. Suche Ψ_0 durch Minimierung des Energieerwartungswerts einer Linearkombination aus M_i

$$\langle \chi(k_i) | \hat{H} | \chi(k_j) \rangle = \sum_i \sum_j k_i k_j \langle M_i | \hat{H} | M_j \rangle \rightarrow \min$$



Optimierung im Raum der Koeffizienten
Auch hier sucht man **Minimum!**

Wiederholung: Full CI

Grundidee von FULL-CI:

- Verwendung von allen Slater Determinanten
- Problem → Wir haben schon gesehen das die Anzahl der Determinanten faktoriell wächst!

Am Beispiel H_2 mit zwei Elektronen $N = 2$ und zwei Kernen $M = 2$

$$\hat{H}_{elec} = \left(-\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \sum_{A=1}^2 \frac{1}{r_{1A}} \right) + \left(-\frac{1}{2} \nabla_2^2 - \sum_{A=1}^2 \frac{1}{r_{2A}} \right) + \frac{1}{r_{12}} = \hat{h}(1) + \hat{h}(2) + \frac{1}{r_{12}}$$

Einelektronenoperator

Zweielektronenoperator

Die Hartree Fock Methode

Idee der Hartree Fock Methode:

Approximation des elektronischen Grundzustandes mittels der Verwendung von einer Determinante

Fassen wir zuerst zusammen was wir alles schon so wissen:

- *Mehrelektronen-WF ist Produkt aus Eielektronen-WF*

$$\Psi_{HP}(x_1, \dots, x_N) = \chi_i(x_1) \chi_j(x_2) \cdots \chi_k(x_N)$$

- *Wir wollen Pauli-Prinzip erfüllen sprich Antisymmetrisch mit Vertauschung*

$$\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, x_N) = -\Psi(\mathbf{x}_2, \mathbf{x}_1, \dots, x_N)$$

- *Dazu bauen wir Determinanten auf*

$$\Psi(x_1, x_2 \dots x_N) = (N!)^{-1/2} \det \begin{bmatrix} \chi_i(x_1) & \cdots & \chi_k(x_1) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \chi_i(x_N) & \cdots & \chi_k(x_N) \end{bmatrix}$$

Notation eines Zustandes:

$$|\chi_i(x_n) \chi_j(x_m)\rangle = 2^{-1/2} \begin{vmatrix} \chi_i(x_n) & \chi_j(x_n) \\ \chi_i(x_m) & \chi_j(x_m) \end{vmatrix}$$

Die Hartree Fock Methode

Idee der Hartree Fock Methode:

Approximation des elektronischen Grundzustandes mittels der Verwendung von einer Determinante

Fassen wir zuerst zusammen was wir alles schon so wissen:

- *Mehrelektronen-WF ist Produkt aus Eielektronen-WF*

$$\Psi_{HP}(x_1, \dots, x_N) = \chi_i(x_1) \chi_j(x_2) \cdots \chi_k(x_N)$$

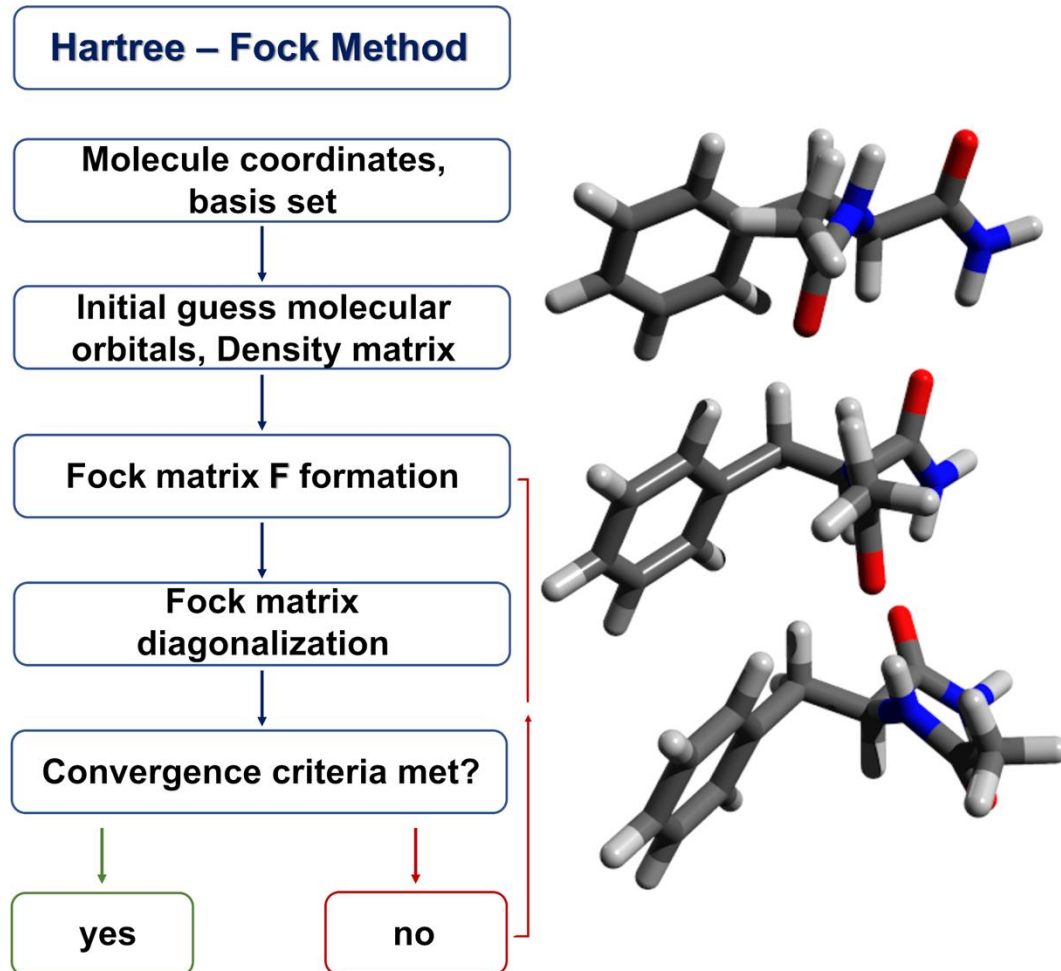
- *Wir wollen Pauli-Prinzip erfüllen sprich Antisymmetrisch mit Vertauschung*

$$\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, x_N) = -\Psi(\mathbf{x}_2, \mathbf{x}_1, \dots, x_N)$$

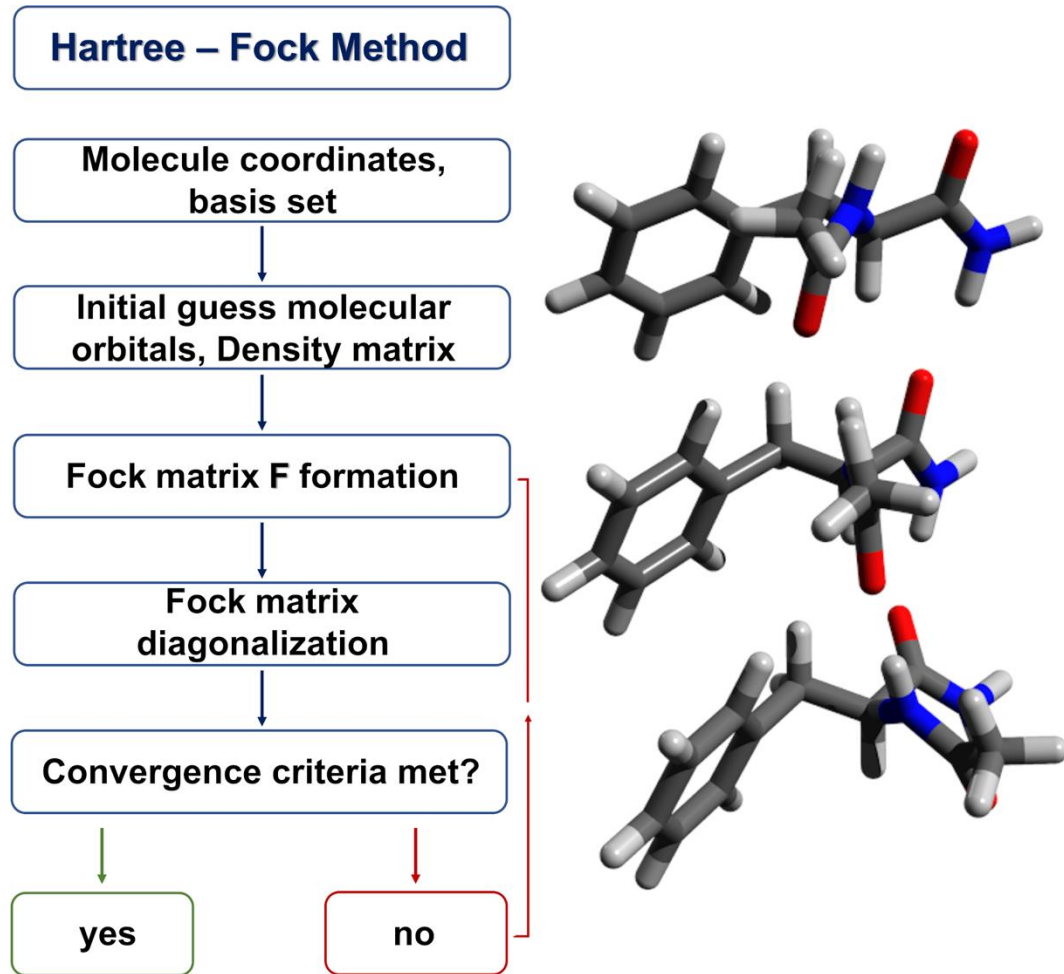
- *Dazu bauen wir Determinanten auf*

$$\Psi(x_1, x_2 \dots x_N) = (N!)^{-1/2} \det \begin{bmatrix} \chi_i(x_1) & \cdots & \chi_k(x_1) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \chi_i(x_N) & \cdots & \chi_k(x_N) \end{bmatrix}$$

Die Hartree Fock Algorithmus



Die Hartree Fock Algorithmus



Wir merken uns:

- Bauen ein Grundzustands Slater Determinante
- Berechnen den Energieerwartungswert
- Wenden das Variationsprinzip an um den Grundzustand zu finden

Optimierung mit Nebenbedingungen → Lagrange Multiplikatoren

- Wenn wir die Variation der MOs durchführen muss die **Orthonormalität** erhalten bleiben
- Dies ist eine Nebenbedingung im Variationsprinzip

Lagrange Multiplier:

Man stellt hierzu die Lagrange Funktion auf:

$$\mathcal{L}(x, \lambda) = f(x) + \langle \lambda, g(x) \rangle$$

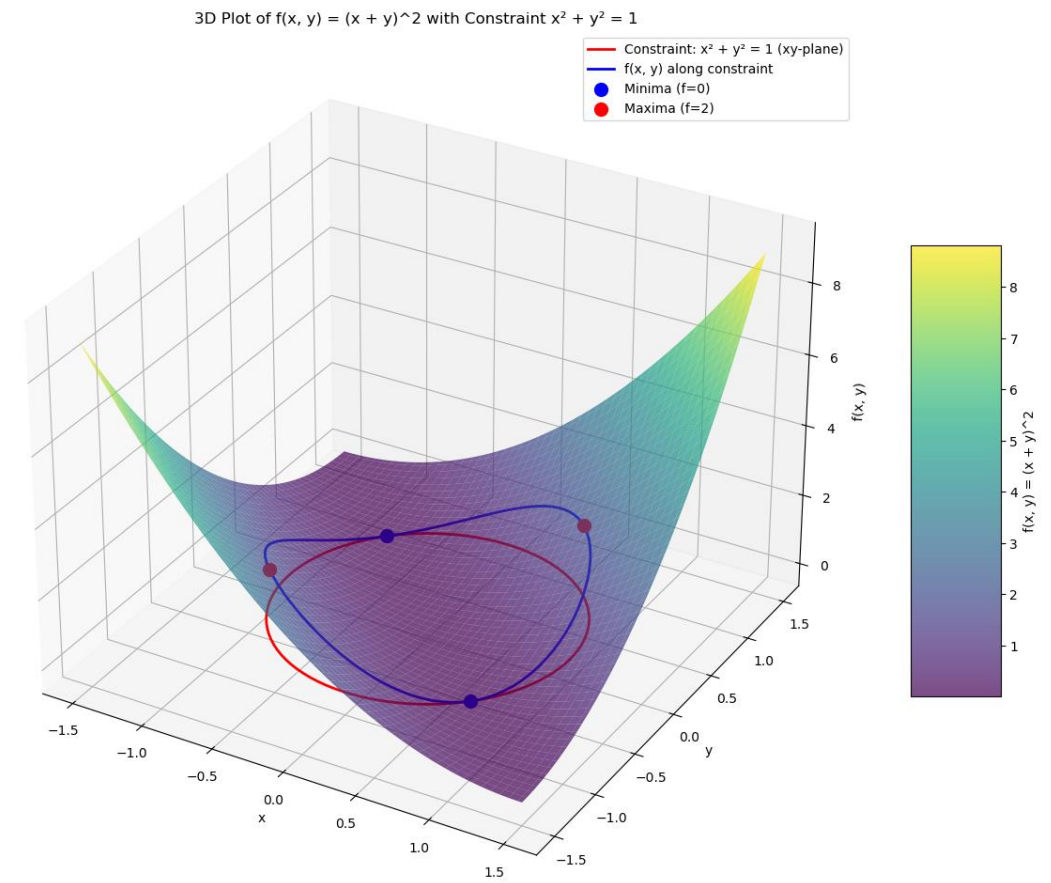
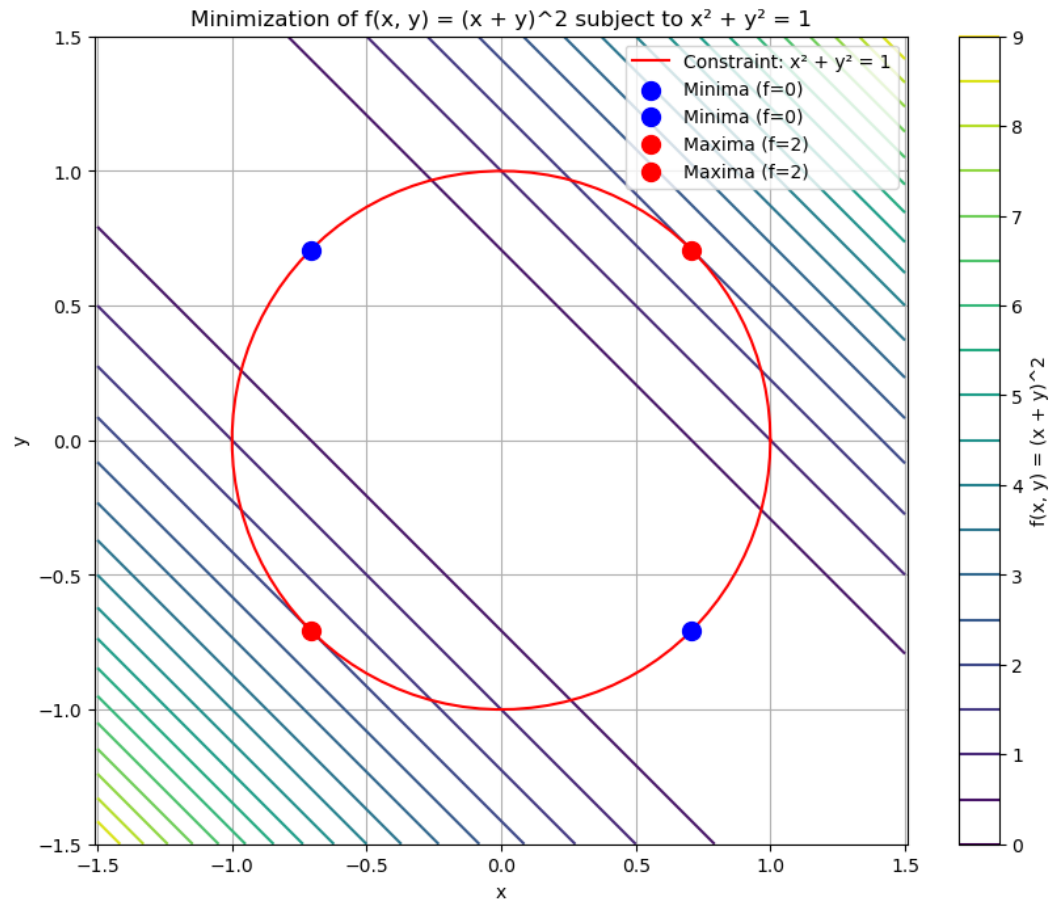
Um nun das **Minimum/Maximum** von f mit **Nebenbedingung** g zu finden suchen wir zuerst die Stationären Punkte unserer Lagrange Funktion:

$$\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial x} = 0 \wedge \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \lambda} = 0$$

Das ergibt dann $\frac{\partial f(x)}{\partial x} + \lambda \frac{\partial g(x)}{\partial x} = 0$ und $g(x) = 0 \rightarrow$ Man findet dann als Sattelpunkte der Lagrange Funktion die Lösung des Optimierungsproblems

Optimierung mit Nebenbedingungen → Beispiel

Betrachten wir die Funktion $f(x, y) = (x + y)^2$ mit Nebenbedingung $g(x, y) = x^2$



Der Energieerwartungswert in Hartree Fock

Nun wollen wir ja die elektronische Schrödingergleichung lösen

$$\hat{H}_{elec}|\Psi_{elec}\rangle = E_{elec}|\Psi_{elec}\rangle \Leftrightarrow E_{elec}(\{\chi_a\}) = \langle \Psi_{elec} | \hat{H}_{elec} | \Psi_{elec} \rangle$$

Berechnung des Energieerwartungswertes

$$E_{elec} = \left\langle \chi_1 \cdots \chi_N \left| -\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \right| \chi_1 \cdots \chi_N \right\rangle$$

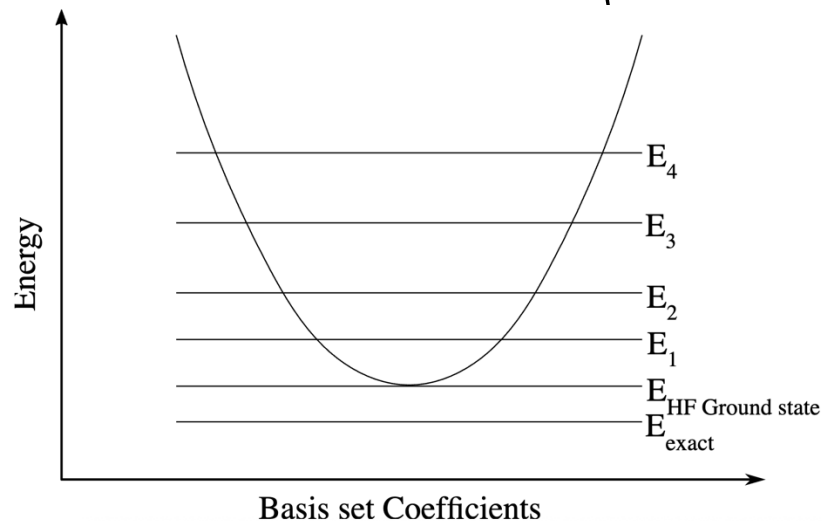
$$E_{elec} = \left\langle \chi_1 \cdots \chi_N \left| \sum_{i=1}^N h_{one} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \right| \chi_1 \cdots \chi_N \right\rangle$$

Der Energieerwartungswert in Hartree Fock

Berechnung des Energieerwartungswertes

$$E_{elec} = \left\langle \chi_1 \cdots \chi_N \left| -\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \right| \chi_1 \cdots \chi_N \right\rangle$$

$$E_{elec} = \left\langle \chi_1 \cdots \chi_N \left| \sum_{i=1}^N h_{one} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \right| \chi_1 \cdots \chi_N \right\rangle$$



Hier ist der Punkt wo die **Lagrange Multiplikatoren** ins Spiel kommen:

- Man dreht jetzt an den Koeffizienten im Basissatz
- Braucht aber die Orthonormalität als Nebenbedingung

Roothaan-Gleichung

Man erhält nach Berechnung der jeweiligen Integrale die Roothaan-Hall Gleichung

$$\mathbf{FC} = \mathbf{SC}\epsilon$$

Fock Matrix mit Matrixelementen

$$F_{\mu\nu} = \langle \phi_{\mu}(1) | \hat{f}(1) | \phi_{\nu}(1) \rangle$$

Überlapp Matrix mit Matrixelementen

$$S_{\mu\nu} = \langle \phi_{\mu}(1) | \phi_{\nu}(1) \rangle$$

Koeffizientenmatrix

$$C = \begin{pmatrix} c_{11} & \cdots & c_{1K} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ c_{K1} & \cdots & c_{KK} \end{pmatrix}$$

ϵ ...Energie Diagonalmatrix

$$\epsilon = \begin{pmatrix} \epsilon_1 & \cdots & 0 \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & \cdots & \epsilon_K \end{pmatrix}$$

Elemente der Fock Matrix

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

Einelektronenoperator $\hat{h}(1) \rightarrow$ separabel

Zweielektronenoperator \rightarrow Doppelsumme

Den Fock Operator bekommen wir durch

$$\hat{f}(1) = -\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \sum_A \frac{Z_A}{|r_1 - R_A|} + \sum_a^{N/2} 2\hat{J}_a(1) - \hat{K}_a(1)$$

- $\hat{J}_a \dots$ Coloumb-Wechselwirkung
- $\hat{K}_a \dots$ Austausch Wechselwirkung

Das Self-Consistent-Field Verfahren

Problem also → Fock-Operator beinhaltet die Koeffizienten welche auch in der Koeffizientenmatrix C stecken!

Schematisch:

- Gegeben eine Wellenfunktion ϕ_m und den Fock Operator \hat{f}

$$\hat{f}|\phi_m\rangle = \epsilon_m|\phi_m\rangle$$

- Fock-Operator hat hierbei die Form

$$\hat{f}_i = \hat{h}_i + \sum_{j=1}^{N_{elec}} (\hat{U}_j - \hat{K}_j)$$

Hier stecken die Koeffizienten drin!!!



Algorithmus (iterativ):

- Wahl einer initialen Koeffizientenmatrix C
- Berechnung der Ein-Zweielektronenintegrale
- Bilden von Density Matrix und Fock Matrix
- Diagonalisierung der Fock Matrix
- Ergebnis → Neue Koeffizienten

Iteration bis Verfahren konvergiert

Grenzen von Hartree Fock

Befassen wir uns zuerst mit den Grenzen von **Full-CI**

- Nicht Relativistische Rechnung
- Born Oppenheimer-Näherung

Unterschied zwischen HF und Full-CI

bezeichnen wir als Korrelationsenergie

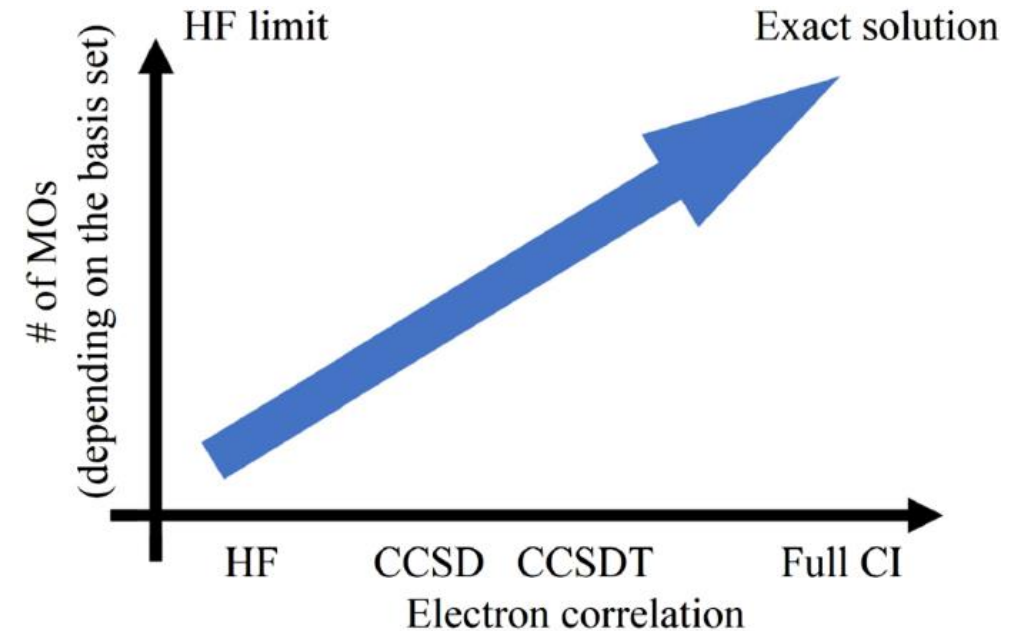


Abbildung zeigt: Das es zwei Limits an die exakte Lösung gibt → HF Limit & Born-Oppenheimer Limit

Grenzen von Hartree Fock

Statische Elektronenkorrelation:

- Fehler durch Beschreiben des Systems durch nur eine Determinante
- Scheitert bei Bindungsdissoziation, Beinahe Entartung...

Dynamische Elektronenkorrelation:

- Fehler durch Vernachlässigen der Coloumb Korrelation mit Elektronen mit unterschiedlichen Spin
- Kovalente Bindungen zu kurz
- **Dispersion** wird nicht gefunden
- Wasserstoffbrücken zu schwach

Fragerunde

1. Wie sieht der Hamiltonoperator für Moleküle aus (atomare Einheiten). Wie kann man diese in zwei separate Gleichungen für Elektronen und Kerne aufteilen

Fragerunde

1. Wie sieht der Hamiltonoperator für Moleküle aus (atomare Einheiten). Wie kann man diese in zwei separate Gleichungen für Elektronen und Kerne aufteilen

Hamiltonoperator für Mehrelektronensysteme:

$$\hat{H} = -\sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{\hbar^2}{2m_A} \nabla_A^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A \cdot e^2}{4\pi\epsilon_0 \cdot r_{ij}} + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>i}^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \cdot r_{ij}} + \sum_{A=1}^{M-1} \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B \cdot e^2}{4\pi\epsilon_0 \cdot r_{AB}}$$



Born Oppenheimer Approximation

Elektronischer Hamiltonian:

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

Kern-Hamiltonian:

$$\hat{H}_{nuc} = -\sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 + \sum_{A=1}^{M-1} \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} + E_{elec}(R)$$

Fragerunde

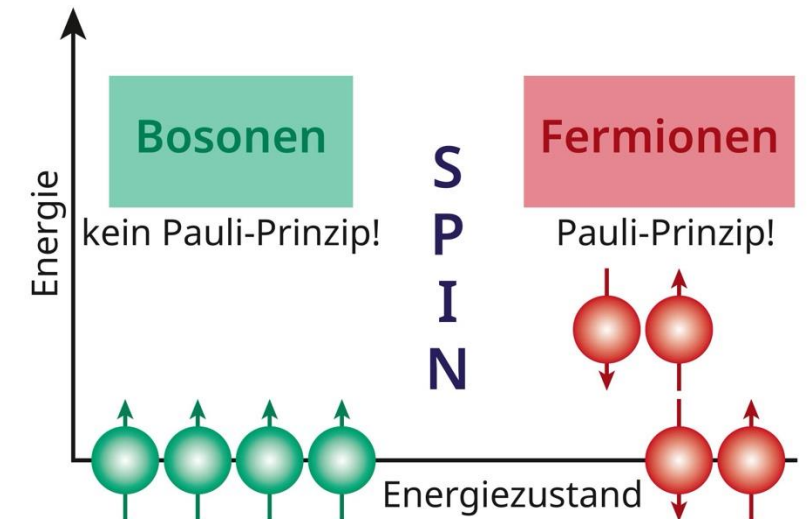
2. Nenne Fermionen und Bosonen, was ist der Unterschied? Welche Symmetrie Eigenschaft muss die Wellenfunktion für diese Teilchen haben? Wie kommt man nun zu Mehrelektronenwellenfunktionen

Fragerunde

2. Nenne Fermionen und Bosonen, was ist der Unterschied? Welche Symmetrie Eigenschaft muss die Wellenfunktion für diese Teilchen haben? Wie kommt man nun zu Mehrelektronenwellenfunktionen

Fermionen: Elektron, Proton

Bosonen: Photon, Higgs-Boson, Gluon



Mehrelektronenfunktion ist antisymmetrisch bezüglich der Paar Vertauschung der Koordinaten zweier Elektronen

$x_k \neq x_l$ wobei x eine Spinkoordinate ist $\rightarrow \Psi(x_1, x_2) = -\Psi(x_2, x_1)$

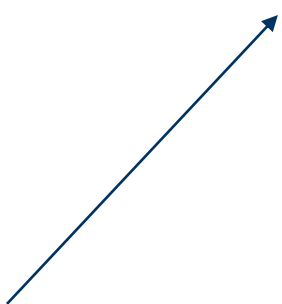
Fragerunde

3. Nennen Fälle wo man die Schrödingergleichung analytisch lösen kann

Fragerunde

3. Nennen Fälle wo man die Schrödingergleichung analytisch lösen kann

- The [two-state quantum system](#) (the simplest possible quantum system)
- The [free particle](#)
- The one-dimensional potentials
 - The [particle in a ring](#) or [ring wave guide](#)
 - The delta potential
 - The [single delta potential](#)
 - The [double-well delta potential](#)
 - The steps potentials
 - The [particle in a box](#) / [infinite potential well](#)
 - The [finite potential well](#)
 - The [step potential](#)
 - The [rectangular potential barrier](#)
 - The [triangular potential](#)
 - The quadratic potentials
 - The [quantum harmonic oscillator](#)
 - The quantum harmonic oscillator with an applied uniform field^[1]
 - The [inverse square root potential](#)^[2]
 - The periodic potential
 - The [particle in a lattice](#)
 - The [particle in a lattice of finite length](#)^[3]
 - The [Pöschl–Teller potential](#)
 - The [quantum pendulum](#)

- 
- Particle in a Box
 - Harmonischer Oszillator
 - Freies Teilchen
 - Wasserstoffatom

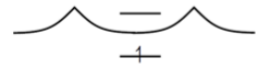
Fragerunde

4. Wie funktioniert das Variationsprinzip? Wie nähert man den Grundzustand in Full-Cl an?

1. Wahl der Atomorbitale (AOs)



2. Konstruktion der orthonormalen Molekülorbitale (MOs) aus den AOs

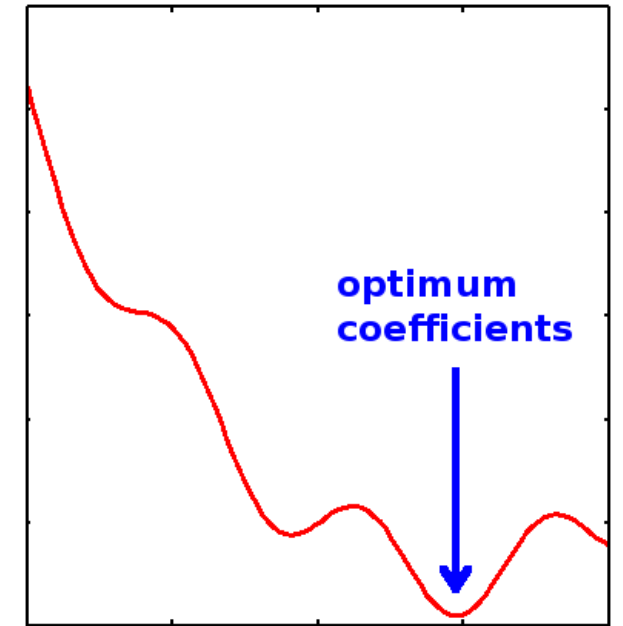


3. Konstruktion aller möglichen Determinanten M_i aus MOs



4. Suche Ψ_0 mittels Variationsprinzip durch Minimierung des Energieerwartungswertes einer Linearkombination aus M_i

$$\langle \chi(k_i) \hat{H} \chi(k_j) \rangle = \langle \sum k_i M_i \hat{H} \sum k_j M_j \rangle = \sum \sum k_i k_j \langle M_i \hat{H} M_j \rangle \rightarrow \min$$



Mache eine Optimierung der Koeffizienten!

Fragerunde

5. Angabe des Hamiltonoperators in in der Harmonischen Näherung, wie funktioniert die Schwingungsanalyse in Normalmoden?

Nach der Born-Oppenheimer Approx:

$$\hat{H}_{nucl.} = - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 + V(R)$$

$$\sum_{A=1}^M \left(-\frac{1}{2\tilde{M}_A} \tilde{\nabla}_A^2 + k_A (\tilde{R}_A - R_0)^2 \right) \chi(\tilde{R}) = E_{nucl.} \chi(\tilde{R})$$

$$V(R) = V(R_0) + \sum_{A=1}^M \frac{\partial V(R)}{\partial R_A} (R_A - R_0) + \frac{1}{2} \sum_{B=1}^M \sum_{A=1}^M \frac{\partial^2 V(R)}{\partial R_A \partial R_B} (R_A - R_0) (R_B - R_0) + \dots$$

Harmonische Näherung des Potentials

Man transformiert in massegewichteten Koordinaten und transformiert die Hesse Matrix