



## Theoretische Chemie II – Tutorium 5. Termin

Christoph Teufl ([Christoph.Teufl@student.uibk.ac.at](mailto:Christoph.Teufl@student.uibk.ac.at))

Lukas Meinschad ([Lukas.Meinschad@student.uibk.ac.at](mailto: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

### Heute am Start:

## Kapitel 6

- Full-CI Verfahren
- Lösung der Schrödingergleichung
- Beispiel Berechnung des H<sub>2</sub>

## Kapitel 4

- Schwingungsanalyse
- Kern-Schrödingergleichung
- Schwingungsanalyse in Normalmoden



## Kapitel 5

- Approximation von Mehrelektronenfunktionen
- Atomorbitale und Molekülorbitale als Eielektronenfunktionen



## Kapitel 7

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



## Kapitel 8 und 9

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



## Kapitel 10

- Post HF-Methoden
- Störungstheorie
- Dichtefunktionaltheorie

# Quizfragen:

- Welche Terme hat der Hamiltonoperator für Mehrelektronensysteme?
- Was besagt die Born-Oppenheimer Näherung?
- Was versteht man unter Schwingungsanalyse in Normalmoden

Level 1:



# Quizfragen:

- Welche Terme hat der Hamiltonoperator für Mehrelektronensysteme?
- Was besagt die Born-Oppenheimer Näherung?
- Was versteht man unter Schwingungsanalyse in Normalmoden
- Nenne typische Fermionen und Bosonen, was zeichnet diese Teilchen aus?
- Was versteht man unter einer Slater Determinante?

Level 1:



Level 2:



# Quizfragen:

- Welche Terme hat der Hamiltonoperator für Mehrelektronensysteme?
- Was besagt die Born-Oppenheimer Näherung?
- Was versteht man unter Schwingungsanalyse in Normalmoden

Level 1:



- Nenne typische Fermionen und Bosonen, was zeichnet diese Teilchen aus?
- Was versteht man unter einer Slater Determinante warum braucht man die?

Level 2:



- Warum sind Atomorbitale zur Beschreibung von Molekülen nicht ideal?
- Wie viele Determinanten braucht man zur Beschreibung von  $H_2$  mit Einelektronenfunktionen

Level 3:



Quantum Master

# 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

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

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

# 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  $\Psi$  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 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  $\Psi$  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

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



# Atomorbitale als Eielektronenfunktionen

$$\Psi_{nlm}(r, \theta, \varphi) = \underbrace{\sqrt{\frac{2}{na_0}}^3}_{\text{Normierungsfaktor}} \underbrace{\frac{[n-l-1]!}{2n[n+l]!}}_{\text{Exponentialfunktion}} e^{-\frac{r}{na_0}} \underbrace{\left[\frac{2r}{na_0}\right]^l}_{\text{Laguerre-Polynome}} \underbrace{L_{n-l-1}^{2l+1}\left(\frac{2r}{na_0}\right)}_{\text{Laguerre-Polynome}} \underbrace{Y_l^m(\theta, \varphi)}_{\text{Kugelflächenfunktionen}}$$

Beispielsweise können wir zur Approximation das 1s-Orbital des H-Atoms nehmen  $\mathbf{h_{1\alpha} = e^{-\xi|r|}\alpha}$

# Atomorbitale als Einelektronenfunktionen

$$\Psi_{nlm}(r, \theta, \varphi) = \underbrace{\left[ \frac{2}{na_0} \right]^3 \frac{[n-l-1]!}{2n[n+l]!}}_{\text{Normierungsfaktor}} \underbrace{e^{-\frac{r}{na_0}}}_{\text{Exponentialfunktion}} \underbrace{\left[ \frac{2r}{na_0} \right]^l L_{n-l-1}^{2l+1} \left( \frac{2r}{na_0} \right)}_{\text{Laguerre-Polynome}} \underbrace{Y_l^m(\theta, \varphi)}_{\text{Kugelflächenfunktionen}}$$

Beispielsweise können wir zur Approximation das 1s-Orbital des H-Atoms nehmen  $h_{1\alpha} = e^{-\xi|r|}\alpha$



$$\begin{array}{cc} \text{---} \quad \text{---} & \text{---} \quad \text{---} \\ \text{H}_1 \quad \text{H}_2 & \text{H}_1 \quad \text{H}_2 \\ h_{1\alpha} = e^{-\zeta|r-r_1|}\alpha & h_{2\alpha} = e^{-\zeta|r-r_2|}\alpha \end{array}$$

- 4 Möglichkeiten Einelektronen Funktionen zu definieren
- Für Mehrelektronenfunktionen verwendet man Determinanten

Kombinationsmöglichkeiten  $\binom{K}{N} = \frac{K!}{(K-N)!N!}$

$$\begin{array}{cc} \text{---} \quad \text{---} & \text{---} \quad \text{---} \\ \text{H}_1 \quad \text{H}_2 & \text{H}_1 \quad \text{H}_2 \\ h_{1\beta} = e^{-\zeta|r-r_1|}\beta & h_{2\beta} = e^{-\zeta|r-r_2|}\beta \end{array}$$

# Atomorbitale als Einelektronenfunktionen

$$\Psi_{nlm}(r, \theta, \varphi) = \underbrace{\left[ \frac{2}{na_0} \right]^3 \frac{[n-l-1]!}{2n[n+l]!}}_{\text{Normierungsfaktor}} \underbrace{e^{-\frac{r}{na_0}}}_{\text{Exponentialfunktion}} \underbrace{\left[ \frac{2r}{na_0} \right]^l L_{n-l-1}^{2l+1} \left( \frac{2r}{na_0} \right)}_{\text{Laguerre-Polynome}} \underbrace{Y_l^m(\theta, \varphi)}_{\text{Kugelflächenfunktionen}}$$

Beispielsweise können wir zur Approximation das 1s-Orbital des H-Atoms nehmen  $h_{1\alpha} = e^{-\xi|r|}\alpha$



$$\begin{array}{cc} \text{---} \quad \text{---} & \text{---} \quad \text{---} \\ \text{H}_1 \quad \text{H}_2 & \text{H}_1 \quad \text{H}_2 \\ h_{1\alpha} = e^{-\zeta|r-r_1|}\alpha & h_{2\alpha} = e^{-\zeta|r-r_2|}\alpha \end{array}$$

- 4 Möglichkeiten Einelektronen-Funktionen zu definieren
- Für Mehrelektronenfunktionen verwendet man Determinanten

$$\begin{array}{cc} \text{---} \quad \text{---} & \text{---} \quad \text{---} \\ \text{H}_1 \quad \text{H}_2 & \text{H}_1 \quad \text{H}_2 \\ h_{1\beta} = e^{-\zeta|r-r_1|}\beta & h_{2\beta} = e^{-\zeta|r-r_2|}\beta \end{array}$$

Kombinationsmöglichkeiten  $\binom{K}{N} = \frac{K!}{(K-N)!N!}$

# Atomorbitale als Einelektronenfunktionen

Am Beispiel von  $H_2$  hätte man  $K=4$  mögliche Einelektronenfunktionen und  $N=2$  Elektronen

$$\binom{4}{2} = \frac{4!}{(4-2)! 2!} = 6$$

$$D_1 = \begin{array}{c} \uparrow\downarrow \quad \text{---} \\ \left| \begin{array}{cc} h_{1\alpha}(1) & h_{1\alpha}(2) \\ h_{1\beta}(1) & h_{1\beta}(2) \end{array} \right| \end{array}$$

$$D_4 = \begin{array}{c} \text{---} \quad \uparrow\downarrow \\ \left| \begin{array}{cc} h_{2\alpha}(1) & h_{2\alpha}(2) \\ h_{2\beta}(1) & h_{2\beta}(2) \end{array} \right| \end{array}$$

$$D_2 = \begin{array}{c} \uparrow \quad \uparrow\downarrow \\ \left| \begin{array}{cc} h_{1\alpha}(1) & h_{1\alpha}(2) \\ h_{2\beta}(1) & h_{2\beta}(2) \end{array} \right| \end{array}$$

$$D_5 = \begin{array}{c} \uparrow \quad \uparrow \\ \left| \begin{array}{cc} h_{1\alpha}(1) & h_{1\alpha}(2) \\ h_{2\alpha}(1) & h_{2\alpha}(2) \end{array} \right| \end{array}$$

$$D_3 = \begin{array}{c} \uparrow\downarrow \quad \uparrow \\ \left| \begin{array}{cc} h_{1\beta}(1) & h_{1\beta}(2) \\ h_{2\alpha}(1) & h_{2\alpha}(2) \end{array} \right| \end{array}$$

$$D_6 = \begin{array}{c} \uparrow\downarrow \quad \uparrow\downarrow \\ \left| \begin{array}{cc} h_{1\beta}(1) & h_{1\beta}(2) \\ h_{2\beta}(1) & h_{2\beta}(2) \end{array} \right| \end{array}$$

# Atomorbitale als Einelektronenfunktionen

Am Beispiel von  $H_2$  hätte man  $K=4$  mögliche Einelektronenfunktionen und  $N=2$  Elektronen

$$\binom{4}{2} = \frac{4!}{(4-2)! 2!} = 6$$

$$D_1 = \begin{array}{c} \uparrow\downarrow \quad \text{---} \\ \left| \begin{array}{cc} h_{1\alpha}(1) & h_{1\alpha}(2) \\ h_{1\beta}(1) & h_{1\beta}(2) \end{array} \right| \end{array}$$

$$D_4 = \begin{array}{c} \text{---} \quad \uparrow\downarrow \\ \left| \begin{array}{cc} h_{2\alpha}(1) & h_{2\alpha}(2) \\ h_{2\beta}(1) & h_{2\beta}(2) \end{array} \right| \end{array}$$

- 6 Determinanten sind Basis des “2-Elektronen Raums”
- $D_1 - D_4$  sind Singulett Zustände
- $D_5, D_6$  sind Triplett Zustände

$$D_2 = \begin{array}{c} \uparrow \quad \uparrow\downarrow \\ \left| \begin{array}{cc} h_{1\alpha}(1) & h_{1\alpha}(2) \\ h_{2\beta}(1) & h_{2\beta}(2) \end{array} \right| \end{array}$$

$$D_5 = \begin{array}{c} \uparrow \quad \uparrow \\ \left| \begin{array}{cc} h_{1\alpha}(1) & h_{1\alpha}(2) \\ h_{2\alpha}(1) & h_{2\alpha}(2) \end{array} \right| \end{array}$$

Remember: Eine Basis ist ein minimales Erzeugendensystem, sprich die Basisvektoren:

$$D_3 = \begin{array}{c} \uparrow\downarrow \quad \uparrow \\ \left| \begin{array}{cc} h_{1\beta}(1) & h_{1\beta}(2) \\ h_{2\alpha}(1) & h_{2\alpha}(2) \end{array} \right| \end{array}$$

$$D_6 = \begin{array}{c} \uparrow\downarrow \quad \uparrow \\ \left| \begin{array}{cc} h_{1\beta}(1) & h_{1\beta}(2) \\ h_{2\beta}(1) & h_{2\beta}(2) \end{array} \right| \end{array}$$

- Spannen den Raum auf
- Jeder Punkt kann als eindeutige Linearkombination dargestellt werden

# Atomorbitale als Einelektronenfunktionen

Am Beispiel von  $H_2$  hätte man  $K=4$  mögliche Einelektronenfunktionen und  $N=2$  Elektronen

$$\binom{4}{2} = \frac{4!}{(4-2)! 2!} = 6$$

$$D_1 = \begin{array}{c} \uparrow\downarrow \quad \text{---} \\ \left| \begin{array}{cc} h_{1\alpha}(1) & h_{1\alpha}(2) \\ h_{1\beta}(1) & h_{1\beta}(2) \end{array} \right| \end{array}$$

$$D_4 = \begin{array}{c} \text{---} \quad \uparrow\downarrow \\ \left| \begin{array}{cc} h_{2\alpha}(1) & h_{2\alpha}(2) \\ h_{2\beta}(1) & h_{2\beta}(2) \end{array} \right| \end{array}$$

- 6 Determinanten sind Basis des “2-Elektronen Raums”
- $D_1 - D_4$  sind Singulett Zustände
- $D_5, D_6$  sind Triplett Zustände

$$D_2 = \begin{array}{c} \uparrow \quad \uparrow\downarrow \\ \left| \begin{array}{cc} h_{1\alpha}(1) & h_{1\alpha}(2) \\ h_{2\beta}(1) & h_{2\beta}(2) \end{array} \right| \end{array}$$

$$D_5 = \begin{array}{c} \uparrow \quad \uparrow \\ \left| \begin{array}{cc} h_{1\alpha}(1) & h_{1\alpha}(2) \\ h_{2\alpha}(1) & h_{2\alpha}(2) \end{array} \right| \end{array}$$

Remember: Eine Basis ist ein minimales Erzeugendensystem, sprich die Basisvektoren:

$$D_3 = \begin{array}{c} \uparrow\downarrow \quad \uparrow \\ \left| \begin{array}{cc} h_{1\beta}(1) & h_{1\beta}(2) \\ h_{2\alpha}(1) & h_{2\alpha}(2) \end{array} \right| \end{array}$$

$$D_6 = \begin{array}{c} \uparrow\downarrow \quad \uparrow\downarrow \\ \left| \begin{array}{cc} h_{1\beta}(1) & h_{1\beta}(2) \\ h_{2\beta}(1) & h_{2\beta}(2) \end{array} \right| \end{array}$$

- Spannen den Raum auf
- Jeder Punkt kann als eindeutige Linearkombination dargestellt werden

# Molekülorbitale als Einelektronenfunktionen

- Leider sind Atomorbitale nicht optimal, da sie nicht orthogonal sind.
- Man bildet geschickte Linearkombinationen der Atomorbitale orthogonale Molekülorbitale.

**Wichtig:** Auch Molekülorbitale sind Einelektronenfunktionen, MO's und AO's spannen den gleichen Vektorraum auf.

**Nur Basis der Molekülorbitale ist im Gegensatz zu Atomorbitalbasis Orthogonal**

Mathematisch sei  $\mathcal{M}$  die Basis aufgespannt durch die Molekülorbitale so gilt für je zwei Basisvektoren  $o_i, o_j$  mit

$$\langle o_i | o_j \rangle = \begin{cases} 1 & \text{wenn } i = j \\ 0 & \text{wenn } i \neq j \end{cases} = \delta_{ij}$$

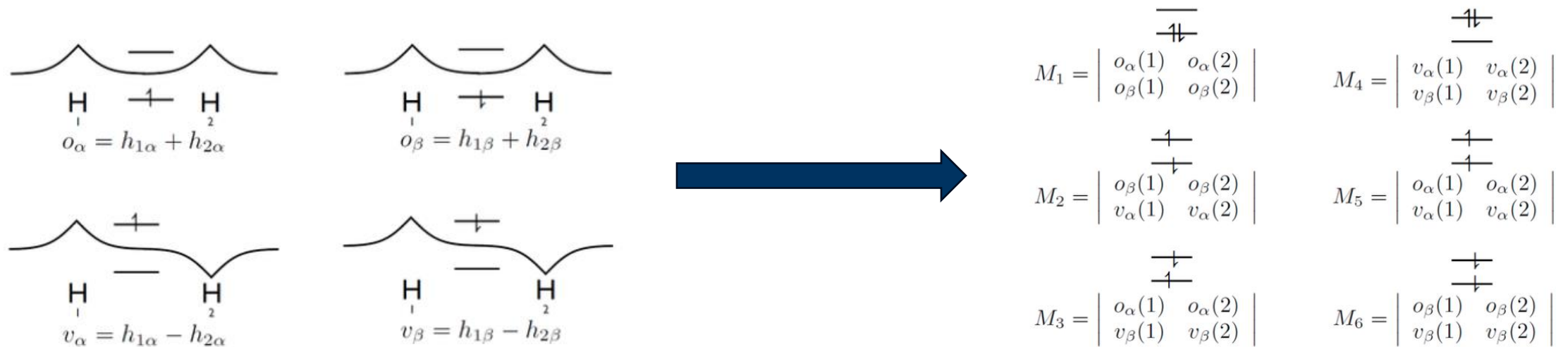


# Molekülorbitale als Einelektronenfunktionen

- Leider sind Atomorbitale nicht optimal, da sie nicht orthogonal sind.
- Man bildet geschickte Linearkombinationen der Atomorbitale orthogonale Molekülorbitale.

**Wichtig:** Auch Molekülorbitale sind Einelektronenfunktionen, MO's und AO's spannen den gleichen Vektorraum auf.

**Nur Basis der Molekülorbitale ist im Gegensatz zu Atomorbitalbasis Orthogonal**



# Das Full-CI Verfahren

Bevor wir mit dem Full-CI Verfahren starten wiederholen wir nochmals einige Facts zu den Lösungen der SG

Für zwei Eigenfunktionen  $\Psi_i, \Psi_j$  des Hamiltonoperators gilt:

$$\hat{H}\Psi_i = E_i\Psi_i$$

$$\hat{H}\Psi_j = E_j\Psi_j$$

Eigenfunktionen sind zueinander **orthogonal**

$$\int \Psi_j^* \Psi_j dx = \langle \Psi_i | \Psi_j \rangle = \delta_{ij}$$

Hamiltonoperator  $\hat{H}$  ist **hermite**  
(selbstadjungiert) damit bilden Eigenfunktionen  
ein **Orthonormalsystem**

Der **Erwartungswert** eines Operators  $A$  im  
Zustand  $\psi$  ist

$$\langle A \rangle_\psi = \langle \psi | A | \psi \rangle$$

# Das Variationsprinzip

Das Variationsprinzip basiert auf folgenden Fact:

*“Es gibt keine Funktion  $\chi$  im Hilbertraum, die eine niedrigere Energie als die zum Eigenwert  $E_0$  zugehörige Eigenfunktion  $\Psi_0$ ”*

Sprich wir bekommen eine untere Schranke des Erwartungswert:

$$\langle E \rangle = \langle \chi | \hat{H} | \chi \rangle \geq E_0$$

## Algorithmus:

1. Wähle eine Test-Wellenfunktion  $\chi$
2. Berechne  $\langle E \rangle = \langle \chi | \hat{H} | \chi \rangle$
3. Veränderung von  $\chi$  und erneute Berechnung  $\langle E \rangle \rightarrow$  Minimierung

# Das Full-CI am Beispiel $H_2$

Bildung von Test Wellenfunktion als  
Linearkombination der Molekülorbitale

$$\chi(k_i) = \sum_i k_i M_i$$

Berechnung des Energieerwartungswertes:

$$\langle \chi(k_i) | \hat{H} | \chi(k_j) \rangle$$

Aufstellen des elektronischen Hamiltonoperators

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

Man bekommt im Fall von  $H_2$  dann  $\hat{H}_{elec} = \hat{h}(1) + \hat{h}(2) + \frac{1}{r_{12}}$

# Sanity Check

Zusammenfassend haben wir jetzt:

- Ein Set an MO-Basisfunktionen  $\{M_1, \dots, M_6\}$
- Einen Operator des  $H_2$  Moleküls  $\hat{H}_{elec} = \hat{h}(1) + \hat{h}(2) + \frac{1}{r_{12}}$

Nun müssen wir die einzelnen Terme ermitteln dazu haben wir folgende Möglichkeiten:

- $\langle M_i | \hat{H} | M_i \rangle$
- $\langle M_i | \hat{H} | M_j \rangle$  mit  $i \neq j$

**DISCLAIMER:** Die genaue Herleitung der Terme ist nicht Prüfungsrelevant man sollte sich nur de wichtigsten Beobachtungen bewusst sein. Also sprich wie man den Operator anwenden natürlich nicht der genaue mathematische Formalismus 😊

## Ein Beispiel Auswertung der Terme:

### $\langle M_1 | \hat{H} | M_1 \rangle$ Term

- Eielektronenoperator  $\langle M_1 | \hat{h}(1) | M_1 \rangle = 2 \langle o(1) | \hat{h}(1) | o(1) \rangle$
- Eielektronenoperator  $\langle M_1 | \hat{h}(2) | M_1 \rangle = 2 \langle o(2) | \hat{h}(2) | o(2) \rangle$
- Zweielektronenoperator (Coulomb)  $\langle M_1 | \frac{1}{r_{12}} | M_1 \rangle = 2 \langle o(1)o(2) | \frac{1}{r_{12}} | o(1)o(2) \rangle$

**Gesamtbeitrag**  $= \langle M_1 | \hat{H} | M_1 \rangle = 4h_{oo} + 2J_{00}$

$$\hat{H}_{elec} = \hat{h}(1) + \hat{h}(2) + \frac{1}{r_{12}}$$

$M_1 = \begin{array}{c} \overline{\uparrow\downarrow} \\ \left  \begin{array}{cc} o_\alpha(1) & o_\alpha(2) \\ o_\beta(1) & o_\beta(2) \end{array} \right  \end{array}$	$M_4 = \begin{array}{c} \overline{\uparrow\downarrow} \\ \left  \begin{array}{cc} v_\alpha(1) & v_\alpha(2) \\ v_\beta(1) & v_\beta(2) \end{array} \right  \end{array}$
$M_2 = \begin{array}{c} \uparrow\downarrow \\ \left  \begin{array}{cc} o_\beta(1) & o_\beta(2) \\ v_\alpha(1) & v_\alpha(2) \end{array} \right  \end{array}$	$M_5 = \begin{array}{c} \uparrow\downarrow \\ \left  \begin{array}{cc} o_\alpha(1) & o_\alpha(2) \\ v_\alpha(1) & v_\alpha(2) \end{array} \right  \end{array}$
$M_3 = \begin{array}{c} \uparrow\downarrow \\ \left  \begin{array}{cc} o_\alpha(1) & o_\alpha(2) \\ v_\beta(1) & v_\beta(2) \end{array} \right  \end{array}$	$M_6 = \begin{array}{c} \uparrow\downarrow \\ \left  \begin{array}{cc} o_\beta(1) & o_\beta(2) \\ v_\beta(1) & v_\beta(2) \end{array} \right  \end{array}$

## Ein Beispiel Auswertung der Terme:

### $\langle M_1 | \hat{H} | M_1 \rangle$ Term

- Eielektronenoperator  $\langle M_1 | \hat{h}(1) | M_1 \rangle = 2 \langle o(1) | \hat{h}(1) | o(1) \rangle$
- Eielektronenoperator  $\langle M_1 | \hat{h}(2) | M_1 \rangle = 2 \langle o(2) | \hat{h}(2) | o(2) \rangle$
- Zweielektronenoperator (Coulomb)  $\langle M_1 | \frac{1}{r_{12}} | M_1 \rangle = 2 \langle o(1)o(2) | \frac{1}{r_{12}} | o(1)o(2) \rangle$

**Gesamtbeitrag**  $= \langle M_1 | \hat{H} | M_1 \rangle = 4h_{oo} + 2J_{00}$

$$\hat{H}_{elec} = \hat{h}(1) + \hat{h}(2) + \frac{1}{r_{12}}$$

$M_1 = \begin{array}{c} \overline{\uparrow\downarrow} \\ \left  \begin{array}{cc} o_\alpha(1) & o_\alpha(2) \\ o_\beta(1) & o_\beta(2) \end{array} \right  \end{array}$	$M_4 = \begin{array}{c} \overline{\uparrow\downarrow} \\ \left  \begin{array}{cc} v_\alpha(1) & v_\alpha(2) \\ v_\beta(1) & v_\beta(2) \end{array} \right  \end{array}$
$M_2 = \begin{array}{c} \uparrow\downarrow \\ \left  \begin{array}{cc} o_\beta(1) & o_\beta(2) \\ v_\alpha(1) & v_\alpha(2) \end{array} \right  \end{array}$	$M_5 = \begin{array}{c} \uparrow\downarrow \\ \left  \begin{array}{cc} o_\alpha(1) & o_\alpha(2) \\ v_\alpha(1) & v_\alpha(2) \end{array} \right  \end{array}$
$M_3 = \begin{array}{c} \uparrow\downarrow \\ \left  \begin{array}{cc} o_\alpha(1) & o_\alpha(2) \\ v_\beta(1) & v_\beta(2) \end{array} \right  \end{array}$	$M_6 = \begin{array}{c} \uparrow\downarrow \\ \left  \begin{array}{cc} o_\beta(1) & o_\beta(2) \\ v_\beta(1) & v_\beta(2) \end{array} \right  \end{array}$

### Wir merken uns:

Viele Terme kürzen sich aufgrund der Orthogonalität und den Spinfunktionen  $\alpha, \beta$



# Die Matrixdarstellung von $\hat{H}$

Wir bekommen für den Hamiltonoperator in der MO-Basis also folgende Form:

$$H_{ij} = \langle M_i H M_j \rangle =$$

$$= \begin{pmatrix} \langle M_1 H M_1 \rangle & 0 & 0 & \langle M_1 H M_4 \rangle & 0 & 0 \\ 0 & \langle M_2 H M_2 \rangle & \langle M_2 H M_3 \rangle & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \langle M_3 H M_2 \rangle & \langle M_3 H M_3 \rangle & 0 & 0 & 0 \\ \langle M_4 H M_1 \rangle & 0 & 0 & \langle M_4 H M_4 \rangle & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \langle M_5 H M_5 \rangle & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \langle M_6 H M_6 \rangle \end{pmatrix}$$

# Die Matrixdarstellung von $\hat{H}$

Wir bekommen für den Hamiltonoperator in der MO-Basis also folgende Form:

$$H_{ij} = \langle M_i | H | M_j \rangle =$$

$$= \begin{pmatrix} \langle M_1 | H | M_1 \rangle & 0 & 0 & \langle M_1 | H | M_4 \rangle & 0 & 0 \\ 0 & \langle M_2 | H | M_2 \rangle & \langle M_2 | H | M_3 \rangle & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \langle M_3 | H | M_2 \rangle & \langle M_3 | H | M_3 \rangle & 0 & 0 & 0 \\ \langle M_4 | H | M_1 \rangle & 0 & 0 & \langle M_4 | H | M_4 \rangle & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \langle M_5 | H | M_5 \rangle & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \langle M_6 | H | M_6 \rangle \end{pmatrix}$$

$$H_{ij} = \langle \Psi_i | H | \Psi_j \rangle =$$

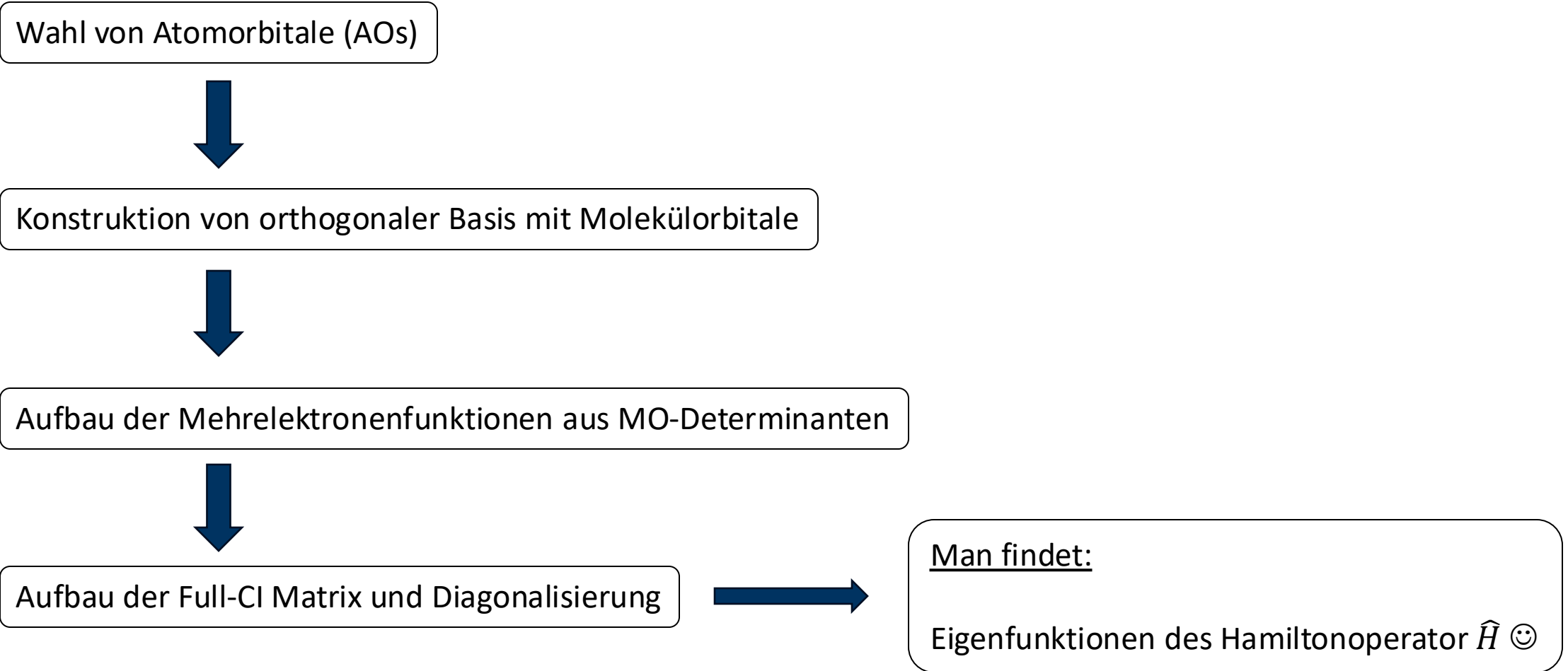
$$= \begin{pmatrix} \langle \Psi_0 | H | \Psi_0 \rangle & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \langle \Psi_1 | H | \Psi_1 \rangle & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \langle \Psi_2 | H | \Psi_2 \rangle & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \langle \Psi_3 | H | \Psi_3 \rangle & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \langle \Psi_4 | H | \Psi_4 \rangle & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \langle \Psi_5 | H | \Psi_5 \rangle \end{pmatrix} =$$



Man kann durch Wahl einer günstigen Basis diesen Operator auf Diagonalform bringen

$$= \begin{pmatrix} E_0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & E_1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & E_2 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & E_3 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & E_4 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & E_5 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -1.14 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -0.54 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -0.54 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -0.54 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -0.18 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0.46 \end{pmatrix}$$

# Zusammenfassung Full-CI



# 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 H<sub>2</sub>

## Nächstes-Mal

## Kapitel 7

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



## Kapitel 8 und 9

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



## Kapitel 10

- Post HF-Methoden
- Störungstheorie
- Dichtefunktionaltheorie

