


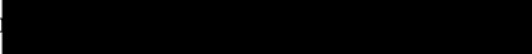
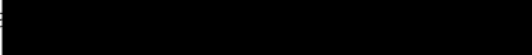

Universität Duisburg-Essen

Lehrstuhl für Software-Engineering,  
insb. mobile Anwendungen

# Bachelorprojekt

## SS 2024

Proposal zur Thematik  
„Automatisierte Umwandlung  
gruppentheoretischer Young-Tableaus  
zu quantenchemischen Gleichungen“

Name:   
Studien-   
Ort, Datum:   
Betreuer: 

# Inhaltsverzeichnis

<b>Inhaltsverzeichnis</b>	<b>1</b>
<b>1 Einleitung</b>	<b>2</b>
1.1 Chemischer Hintergrund . . . . .	2
1.1.1 Aufbau von Materie . . . . .	2
1.1.2 Quantenchemie: Berechnung von Molekülen . . . . .	3
1.2 Motivation . . . . .	3
1.3 Problem . . . . .	3
1.4 Ziel . . . . .	4
<b>2 Aufgabenstellung der Arbeit</b>	<b>5</b>
<b>3 Verwandte Ansätze</b>	<b>6</b>
3.1 Gruppentheorie . . . . .	6
3.2 Basis quantenchemischer Berechnungen . . . . .	7
<b>4 Lösungsansatz</b>	<b>8</b>
4.1 Schritt 1: Young-Tableaus bilden . . . . .	8
4.2 Schritt 2: Basisfunktionen konstruieren . . . . .	8
4.3 Schritt 3: Überlappungsintegrale berechnen . . . . .	10
4.4 Schritt 4: Hamiltonmatrixelemente berechnen . . . . .	11
<b>5 Geplante Struktur der Arbeit</b>	<b>12</b>
<b>6 Geplantes Vorgehen</b>	<b>13</b>
<b>Literaturliste</b>	<b>14</b>
<b>Anhang</b>	<b>15</b>

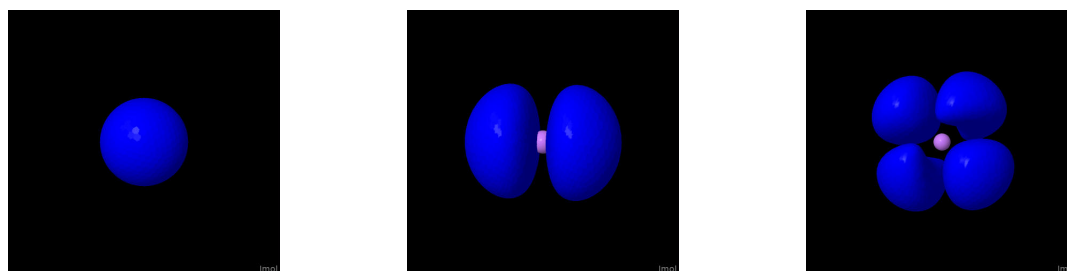
# 1 Einleitung

## 1.1 Chemischer Hintergrund

### 1.1.1 Aufbau von Materie

In der Chemie ist die Wechselwirkung zwischen Molekülen eines der bedeutsamsten Phänomene. Es ist zum Verständnis der Struktur, der Reaktivität und den Eigenschaften von chemischen Verbindungen essentiell.

Die Chemie beschäftigt sich mit den Eigenschaften, der Struktur und den Reaktionen von Stoffen auf molekularer und atomarer Ebene. Moleküle sind die kleinste Einheit chemischer Verbindungen und bestehen aus zwei oder mehr Atomen, die durch chemische Bindungen miteinander verbunden sind. Atome wiederum, sind die kleinsten Bausteine der Materie und bestehen aus einem Atomkern sowie Elektronen, die sich wahnsinnig schnell um den Kern herum bewegen (s. Abb. 1.1). Da sich die Elektronen so schnell bewegen, ist es oft einfacher, den räumlichen Bereich zu beschreiben, in dem ein Elektron „hin und her fliegt“ als dessen genaue Position festzulegen.



**Abbildung 1.1:** Drei Darstellungen eines Atoms mit unterschiedlichen Aufenthaltsbereichen von einem Elektron (blau) um den Atomkern herum. Der Atomkern ist immer in rosa dargestellt.

In Wahrheit existieren unendlich viele solcher Aufenthaltsbereiche zugleich für jedes Atom. Sie sind hier der Erkennbarkeit halber nebeneinander dargestellt.

Die Bereiche, in denen sich Elektronen aufhalten (s. Abb. 1.1, später notiert per  $\Phi$ ), sind unterschiedlich günstig. Mathematisch lassen sich solche Effekte über die Messgröße Energie ( $E$ ) beschreiben. Die Aufenthaltsbereiche von Elektronen in Atomen oder auch in Molekülen werden daher u.a. auch als Energieniveaus bezeichnet. Wenn ein Elektron einen dieser Räume verlässt und in einen anderen wechselt, also das Energieniveau ändert, wird dieser Übergang elektronische Anregung genannt. Dieser Prozess kann beispielsweise durch Bestrahlung mit Licht angestoßen werden. Das ist der Einfluss des Lichtes bei der Stromerzeugung in Solarzellen.[1, 2]

### 1.1.2 Quantenchemie: Berechnung von Molekülen

Im Gegensatz zu Laborexperimenten, bei denen Störgrößen nie vollständig ausschließbar sind, versucht sich die Quantenchemie der Thematik möglichst genau und detailliert zu nähern, indem sie einzelne oder wenige Moleküle im leeren Raum berechnet.

Dazu werden Atome sowie deren Bestandteile berücksichtigt. Aufgrund der geringen Größe dieser Teilchen ist die klassische Mechanik nicht ausreichend, sondern es müssen nicht-klassische Effekte berücksichtigt werden, wie dass Elektronen sowohl Teilchen- als auch Wellen-Eigenschaften besitzen. Wenn mehrere solche Quanten-Teilchen beschrieben werden sollen, wechselwirken sie. Daher handelt es sich bei quantenchemischen Molekülen in den allermeisten Fällen um mathematisch nicht-lösbare Probleme. Berechnungen sind lediglich über Annäherungen möglich, wie etwa über iterative Gradientenabstiegsverfahren.

Je nach Komplexität der Berechnungsmethoden bergen quantenmechanische Verfahren die Gefahr unzuverlässiger Ergebnisse durch ungünstig gewählter Konvergenzgrenzen oder verwendeter Näherungen, wie zum Beispiel die Born-Oppenheimer-Näherung.[3, 4]

## 1.2 Motivation

Dieses Projekt ist unmittelbar mit einer laufenden Promotionsarbeit in der theoretischen Chemie verbunden, die sich auf das Fachgebiet der Quantenchemie konzentriert. Als Teil aktueller Forschung liegt die Motivation dieses Projektes daher im Beitrag zum wissenschaftlichen Fortschritt und der Erkenntnisgewinnung.

Die Grundlage dieses Projektes war eine quantenchemische Berechnung der Wechselwirkung zwischen zwei aromatischen Molekülen. Aromatisch ist eine besondere Eigenschaft in der Chemie, bei der sich die Elektronen im Molekül besonders frei bewegen können. Daher besitzen Aromaten auch besondere Eigenschaften und finden als chemische Substanzen in vielen verschiedenen Bereichen Anwendung.[5, 6] Als Beispiel seien hier organische Solarzellen genannt, in denen Schichten von großen aromatischen Molekülen aufeinander liegen. Weil die Elektronen in Aromaten so verhältnismäßig beweglich sind, kann damit durch Licht Strom<sup>a</sup> erzeugt werden.[1]

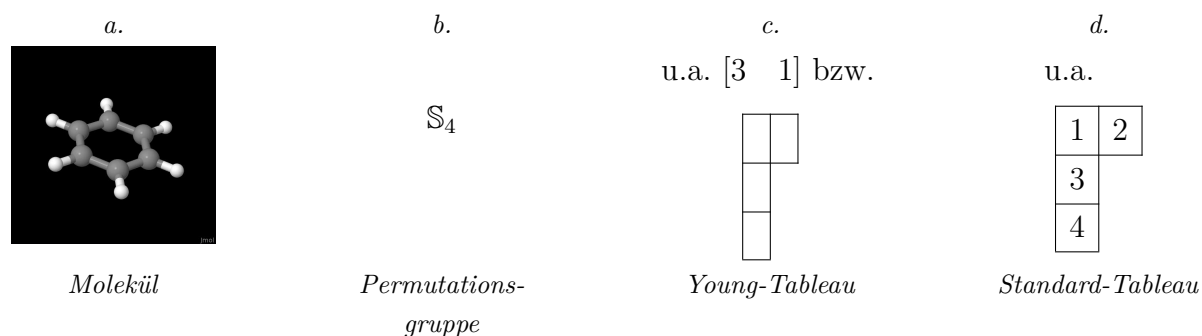
## 1.3 Problem

Bei der quantenchemischen Berechnung dieser verschiedenen Anregungszustände in zwei wechselwirkenden Molekülen kam es zu Inkonsistenzen. Zur Validierung der Ergebnisse wurde daher ein gruppentheoretischer Ansatz verfolgt. Dieses Vorgehen soll im Rahmen dieser Arbeit automatisiert werden.

Es werden verschiedene mathematische und gruppentheoretische Rechenoperationen auf die Problemsituation angewandt. Hierbei sind Umformungen zwischen verschiedenen Darstellungsweisen des Molekülsystems nötig (s. Abb. 1.2).

---

<sup>a</sup> Elektrischer Strom besteht aus Elektronen, die gezielt bewegt werden.



**Abbildung 1.2:** Verschiedene Darstellungen der zugrundeliegenden Problemsituation.

Ausgangspunkt der Arbeit sind sogenannte Young-Tableaus (s. Abb. 1.2 c). Diese sind ein geometrisches Konstrukt zur Veranschaulichung von Zusammenhängen wie Permutationen (s. Abb. 1.2 b). Im Fall der beschriebenen Quantenchemierechnung wurde ein Molekül durch vier unterschiedliche Aufenthaltsräume von Elektronen darin beschrieben. Da diese Aufenthaltsräume zu einem Molekül (s. Abb. 1.2 a) gehören, hängen sie auf bestimmte Weise zusammen. Aber dennoch unterscheiden sie sich. Die Eigenschaften der Aufenthaltsbereiche lassen sich daher als Komponenten eines Young-Tableaus auffassen (s. Abb. 1.2 d).[7]

## 1.4 Ziel

Das Projekt dient dazu, eine gruppentheoretische Übersicht der quantenmechanischen Problemsituation zu erschaffen.

Dazu muss die Umwandlung der verschiedenen Darstellungen einer Permutationsgruppe  $S_i$  automatisiert werden. Die enthaltenen Gruppenelemente, wie  $\boxed{1}$ , sollen dabei quantenchemisch interpretiert werden. Daraus ergeben sich quantenmechanische Variablen wie  $\Phi, \sigma, H, E, S$ , die an dieser Stelle vorerst als suspekt Größen auftauchen, denen aber im Laufe der Umwandlung nach und nach Eigenschaften zugeschrieben werden. Durch das Projekt soll die Bedeutung und der Einfluss dieser Variablen deutlicher werden.

Das Verfahren startet mit dem Young-Tableau und soll schrittweise bis zur Erstellung einer Säkulargleichung (s. Gl. (1))[3] mit den entsprechenden Hamilton- ( $H$ ) und Überlappungsintegralen ( $S$ ) erfolgen<sup>b</sup>.

$$\det \begin{pmatrix} H_{11} - S_{11} \cdot E & H_{12} - S_{12} \cdot E & \dots \\ H_{21} - S_{21} \cdot E & H_{22} - S_{22} \cdot E & \dots \\ \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix} \stackrel{!}{=} 0 \quad (1)$$

Auch wenn die Gleichung (1) nicht analytisch lösbar sein wird, sind Aussagen über die darin enthaltenen Terme eine große Hilfe für das Verständnis der chemischen Grundlage.

---

<sup>b</sup>Die Begrifflichkeiten werden u.a. in Kap. 3.2 genauer erläutert werden.

## 2 Aufgabenstellung der Arbeit

Dieses Projekt soll die verschiedenen Schritte beim Umwandeln von Young-Tableaus zu quantenchemischen Termen automatisieren. Die Einzelschritte werden im Kap. 4 detaillierter erläutert. Ziel ist eine automatisch erstellbare Übersicht der verschiedenen Darstellungsarten und Umformungen.

Dabei sollen folgende Anforderungen erfüllt werden:

- funktional
  - Die Eingabe soll per Kommandozeilenargument erfolgen.
  - Die Eingabe soll der Ganzzahl-Angabe der Permutationsgruppe  $S$  entsprechen.
  - Die Anwendung muss aus der Angabe der Permutationsgruppe  $S$  alle möglichen Young-Tablaux konstruieren können.
  - Die Anwendung muss Young-Tableaux darstellen können.
  - Die Ausgabe soll in Form einer PDF erfolgen.
  - Für mögliche spätere Anpassungen soll es möglich sein, jeden Einzelschritt in der Konsole auszugeben.
- qualitativ
  - Die Anwendung muss mit der Rechenkapazität eines Laptops auskommen.
  - Das Erstellen einer Übersicht zu einer Permutationsgruppe  $S$  soll nicht länger dauern als eine halbe Stunde.
  - Die Ausgabe soll einfach zu lesen und übersichtlich sein.
  - Variablennamen müssen eindeutig sein.
  - Variablennamen (in Code und PDF-Übersicht) sollen naheliegend zu den quantenchemisch typischen Variablen bzw. Abkürzungen sein.
  - Im Code und in der erstellten Übersicht soll eine klare Gliederung der Einzelschritte erkennbar sein.
  - Hinweise zu den Einzelschritten sollen in deutscher Sprache erfolgen.
  - Programmstruktur und -zusammenhänge sollen durch In-Code-Dokumentation (Docstrings) unterstützt werden.
- Einschränkungen
  - Die Anwendung soll kompatibel zu anderem quantenchemischen, bereits existierendem, in python verfasstem Auswertungs-Code sein.
  - Der Erstellungsprozess der Anwendung soll die Dauer eines Semesters nicht überschreiten.

### 3 Verwandte Ansätze

Um die Ergebnisse dieses Projekts mit anderen üblichen Methoden vergleichen zu können und eine Aussagekraft zu erreichen, die von einem rein mathematischen Abarbeiten von Regeln abweicht, muss ansatzweise das Vokabular der chemischen Methoden verstanden werden. Das Vorgehen dieses Projektes startet mit einer gruppentheoretischen Betrachtung und wandelt diese in einen quantenchemischen Ausdruck um.

Aber was ist überhaupt Gruppentheorie? Und wie rechnet Quantenchemie mit Molekülen?

#### 3.1 Gruppentheorie

Um Objekte im Raum zu beschreiben, ist es oftmals hilfreich, Symmetrien zu finden. Dies kürzt Berechnungen räumlicher Gestalt ab, weil sich Teile des Objektes analog verhalten. Es geht darum, inwiefern ein Objekt im Raum verändert werden kann, sodass es jedoch optisch unverändert scheint.



**Abbildung 3.1:** Darstellung von Symmetrien anhand des Wassermoleküls: Links eine Drehachse ( $C_2$  Drehung an dieser Achse führt zum gleichen Bild), rechts zwei verschiedene Spiegelebenen.<sup>[8]</sup>

Wenn solche Symmetrieeoperationen - wie das Drehen oder Spiegeln - gesammelt werden, können Objekte mit gleichen Eigenschaften in Gruppen zusammengefasst werden. Daher der Name „Gruppentheorie“.

Die zugrundeliegenden Operationen solcher Symmetriegruppen verhalten sich analog zu der geometrischen Konstruktion „Young-Tableau“, was im Zuge dieser Arbeit ausgenutzt wird.

## 3.2 Basis quantenchemischer Berechnungen

Um Moleküle berechnen zu können, muss ein genauerer Blick auf die Eigenschaften von Elektronen geworfen werden. Zum einen wird das Elektron durch einen Aufenthaltsraum  $\Phi$  beschrieben, in dem sich das Elektron befindet und der in Abb. 1.1 bereits erklärt wurde. Neben diesem örtlichen Raum  $\Phi$  besitzt das Elektron eine weitere wichtige Eigenschaft, den sogenannten Spin  $\sigma$ . Der Name stammt aus dem englischen „to spin“. Denn diese Eigenschaft ist der Eigendrehimpuls des Elektrons. Dies kann sich derart vorgestellt werden, dass das Elektron sich um sich selbst dreht, während es sich um den Atomkern herum bewegt<sup>c</sup>.

Sozusagen kann sich das Elektron linksherum oder rechtsherum drehen. Daher mag es einleuchtend sein, dass es für die Spineigenschaft nur zwei mögliche Fälle gibt. Diese Möglichkeiten werden in der Quantenchemie mit den allgemeinen, aber unterscheidbaren Zeichen  $\alpha$  und  $\beta$  beschrieben.[9]

Um ein quantenmechanisches Objekt, wie ein Molekül, zu beschreiben, wird oft eine Funktion eingeführt, die alle Eigenschaften des Systems beinhaltet. Diese Funktion wird Wellenfunktion  $\Psi$  genannt. Leider hat  $\Psi$  keine anschauliche Bedeutung, aber das Quadrat dieser Funktion stellt eine Wahrscheinlichkeit für einen Raum dar. Grob gesehen, gibt  $\Psi^2$  an der Stelle  $x$  an, mit welcher Wahrscheinlichkeit sich ein Elektron zu einem gegebenen Zeitpunkt am Ort  $x$  befindet.

Um mehr Aussagen aus dieser Wellenfunktion  $\Psi$  herauszuholen, gibt es einen mathematischen Operator  $\hat{H}$ , der nach W. Hamilton benannt ist. Sollte der Leser vom Ausdruck „Schrödinger-Gleichung“ gehört haben, so sei erwähnt, dass diese die geschickte Kombination von Operator  $\hat{H}$  und Funktion  $\Psi$  ist.[3, 10]

Allerdings wird das genaue Verständnis dieser Begrifflichkeiten in dieser Arbeit nicht benötigt. Diese stellen lediglich die Ursache einiger nachfolgend erwähnter Regeln dar.

---

<sup>c</sup>In Wahrheit ist der Spin allerdings eine quantenmechanische Eigenschaft, die nicht dem klassischen Bild eines Kreisens ums die eigene Achse entspricht.



## 4 Lösungsansatz

Die verschiedenen mathematischen, logischen Umformungen sollen in einer zu programmierenden Anwendung automatisch durchgeführt werden. Das Vorgehen für die Umformungen orientiert sich zu großen Teilen an der Beschreibung in „Atoms and molecules“.[7] Im Folgenden werden die benötigten Schritte am Beispiel der Gruppe  $\mathbb{S}_3$  durchgeführt.

### 4.1 Schritt 1: Young-Tableaus bilden

Die Gruppe  $\mathbb{S}_3$  bedeutet, dass drei Komponenten enthalten sind. Young stellt diese als Kästchen dar.

Um die Kästchen bzw. Komponenten zu unterscheiden, werden sie mit Nummern versehen. Damit keine Dopplungen entstehen, dürfen die Nummern innerhalb einer Spalte und innerhalb einer Zeile nur ansteigen. Die möglichen Anordnungen in diesem Fall sind demnach:

$$\begin{array}{|c|c|c|} \hline 1 & 2 & 3 \\ \hline \end{array} \quad
 \begin{array}{|c|c|} \hline 1 & 2 \\ \hline 3 & \\ \hline \end{array} \quad
 \begin{array}{|c|c|} \hline 1 & 3 \\ \hline 2 & \\ \hline \end{array} \quad
 \begin{array}{|c|} \hline 1 \\ \hline 2 \\ \hline 3 \\ \hline \end{array} \quad (1)$$

Die Young-Tableaus mit Nummern werden auch Standard-Tableaus genannt.

### 4.2 Schritt 2: Basisfunktionen konstruieren

Der Trick von Young-Tableaus liegt in der Bedeutung der Anordnung zwischen den Komponenten. Kästchen in der gleichen Zeile verhalten sich symmetrisch zueinander, Kästchen in einer Spalte antisymmetrisch. Mathematisch bedeutet eine symmetrische Kombination eine additive Linearkombination. Das mathematische Zeichen hierfür ist der Operator  $\hat{S}$ , der Inhalte rechts von ihm symmetrisiert.

$$\begin{array}{|c|} \hline 1 \\ \hline 2 \\ \hline \end{array} = \hat{S}(a_1 a_2) = a_1 a_2 + a_2 a_1 \quad (2)$$

Antisymmetrisches Verhalten - mathematisch formulierbar als Operator  $\hat{A}$  - hingegen kann durch eine negative Kombination der betreffenden Komponenten ausgedrückt werden:

$$\begin{array}{|c|c|} \hline 1 & 2 \\ \hline \end{array} = \hat{A}(a_1 a_2) = a_1 a_2 - a_2 a_1 \quad (3)$$

Wenn ein Tableau mehrere Spalten und Zeilen enthält, hängt das Ergebnis von Symmetrisieren (s. Gl. (4a)  $\rightarrow$  (4b)) und Antisymmetrisieren (s. Gl. (4c)) ab.

Zum Beispiel gilt:

$$\begin{array}{|c|c|} \hline 1 & 2 \\ \hline 3 & \\ \hline \end{array} = \hat{A} \left( \left( \hat{S}(a_1 a_2) \right) a_3 \right) \quad (4a)$$

$$= \hat{A} \left( (a_1 a_2 + a_2 a_1) a_3 \right) \quad (4b)$$

$$= \hat{A} \left( (a_1 a_2) a_3 \right) + \hat{A} \left( (a_2 a_1) a_3 \right) = (a_1 b_2 c_3 - c_1 b_2 a_3) + (b_1 a_2 c_3 - c_1 a_2 b_3) \quad (4c)$$

### Raum- und Spinfunktionen bilden

Die ausgeklammerten Young-Tableaus (s. Gl. (4)) sollen nun derart interpretiert werden, dass die Komponenten  $a, b, c \dots$  darin Elektronen repräsentieren. Wie in Kap. 3.2 beschrieben, bedeutet dies, dass die Komponenten einen Raum- ( $\Phi$ ) und einen Spin-Anteil ( $\sigma$ ) besitzen.

Über den Raumanteil  $\Phi$  kann an dieser Stelle keine allgemeine Aussage getroffen werden, da verschiedene Aufenthaltsbereiche (s. Abb. 1.1) einsetzbar bleiben sollen. Daher bleibt Gleichung (4) bestehen:

$$\begin{array}{|c|c|} \hline 1 & 2 \\ \hline 3 & \\ \hline \end{array}_{\Phi} = a_1 b_2 c_3 - c_1 b_2 a_3 + b_1 a_2 c_3 - c_1 a_2 b_3 = \begin{vmatrix} a_1 & c_1 \\ a_3 & c_3 \end{vmatrix} \cdot b_2 + \begin{vmatrix} b_1 & c_1 \\ b_3 & c_3 \end{vmatrix} \cdot a_2 \quad (5)$$

Der Spin  $\sigma$  hingegen ist immer auf die Möglichkeiten  $\alpha$  und  $\beta$  beschränkt. Daher lohnt es sich an dieser Stelle, die denkbaren Kombinationen hiervon in die Gleichung (4) einzusetzen.

Beispielsweise kann  $a = \alpha$  gewählt werden. Da sich  $\begin{array}{|c|} \hline 1 \\ \hline \end{array}$  umgekehrt verhalten muss wie  $\begin{array}{|c|} \hline 3 \\ \hline \end{array}$  bzw.  $a$  umgekehrt sein muss zu  $c$ , folgt daraus, dass  $c = \beta$  sein muss. Die Funktion  $b$  verhält sich analog zu  $a$  und erhält somit den Wert  $\alpha$ .

Analog ist der umgekehrte Fall möglich, bei dem  $a = \beta$  gewählt wurde. Die beiden Möglichkeiten werden in Gleichung (6) gegenübergestellt.

$$\begin{array}{|c|c|} \hline 1 & 2 \\ \hline 3 & \\ \hline \end{array}_{\sigma} = a_1 b_2 c_3 - c_1 b_2 a_3 + b_1 a_2 c_3 - c_1 a_2 b_3 \quad (6)$$

*Variante  $\sigma 1$  :*

$$a = \alpha, b = \alpha, c = \beta$$

$$\Rightarrow \alpha_1 \alpha_2 \beta_3 - \beta_1 \alpha_2 \alpha_3 + \alpha_1 \alpha_2 \beta_3 - \beta_1 \alpha_2 \alpha_3$$

$$\Leftrightarrow 2\alpha_1 \alpha_2 \beta_3 - 2\beta_1 \alpha_2 \alpha_3$$

*Variante  $\sigma 2$  :*

$$a = \beta, b = \beta, c = \alpha$$

$$\beta_1 \beta_2 \alpha_3 - \alpha_1 \beta_2 \beta_3 + \beta_1 \beta_2 \alpha_3 - \alpha_1 \beta_2 \beta_3$$

$$\Leftrightarrow 2\beta_1 \beta_2 \alpha_3 - 2\alpha_1 \beta_2 \beta_3$$

oder

### 4.3 Schritt 3: Überlappungsintegrale berechnen

Die zuvor berechneten Komponenten (Spinanteile  $\sigma$  und Raumanteile  $\Phi$ ) sind Teile der Wellenfunktion  $\Psi$  und damit hat nur ihr Quadrat eine physikalische Bedeutung (s. Kap. 3.2). Deshalb ist es notwendig, die multiplikativen Kombinationen aller Komponenten zu berechnen. Diese Multiplikation schreibt man in der Quantenmechanik als  $\langle | \rangle$ .

Zum Beispiel für das linke Ergebnis aus Gleichung (6) ergibt sich:

$$\left\langle \begin{array}{|c|c|} \hline 1 & 2 \\ \hline 3 & \\ \hline \end{array} \quad \begin{array}{|c|c|} \hline 1 & 2 \\ \hline 3 & \\ \hline \end{array} \right\rangle_{\sigma_1 \quad \sigma_1} \quad (7a)$$

$$= \frac{1}{\sqrt{4}} \cdot \frac{1}{\sqrt{4}} \cdot \langle 2\alpha_1\alpha_2\beta_3 - 2\beta_1\alpha_2\alpha_3 | 2\alpha_1\alpha_2\beta_3 - 2\beta_1\alpha_2\alpha_3 \rangle \quad (7b)$$

$$= \frac{1}{\sqrt{4}} \cdot \langle \alpha_1\alpha_2\beta_3 - \beta_1\alpha_2\alpha_3 | \alpha_1\alpha_2\beta_3 - \beta_1\alpha_2\alpha_3 \rangle \quad (7c)$$

Hierbei wurde ein Normierungsfaktor verwendet, der sicherstellt, dass Terme mit vielen Summanden später keinen übermäßig starken Einfluss haben.

Raum  $\Phi$  und Spin  $\sigma$  wurden bisher als zwei unabhängige Eigenschaften eines Elektrons betrachtet. Um ein Elektron kompakt mit einem mathematischen Ausdruck zu beschreiben, lassen sich Spin  $\sigma$  und Raum-Tableaus  $\Phi$  zum gesamten Überlappungsintegral  $S$  kombinieren.

$$S_{ij} = \langle i|j \rangle = \langle i|j \rangle_{\Phi} \cdot \langle i|j \rangle_{\sigma} \quad \text{mit z.B.} \quad i = \begin{array}{|c|c|} \hline 1 & 2 \\ \hline 3 & \\ \hline \end{array} \quad \text{und} \quad j = \begin{array}{|c|c|} \hline 1 & 3 \\ \hline 2 & \\ \hline \end{array} \quad (8)$$

Zur Vereinfachung der in diesem Schritt entstehenden Gleichungen können folgende Regeln angewandt werden.[10]

1. Alle Funktionen  $a, b, c \dots$  sind orthogonal, daher bleiben nur Terme übrig, die in beiden Multiplikatoren identisch sind:

$$\langle i|j \rangle = \begin{cases} 0 & \text{wenn } i \neq j \\ 1 & \text{wenn } i = j \end{cases} \quad (9)$$

2. Spinfunktionen  $\alpha$  und  $\beta$  sind orthogonal und normiert:

$$\langle \alpha|\beta \rangle = \langle \beta|\alpha \rangle = 0 \quad \text{und} \quad \langle \alpha|\alpha \rangle = \langle \beta|\beta \rangle = 1 \quad (10)$$

#### 4.4 Schritt 4: Hamiltonmatrixelemente berechnen

Neben den Überlappungsintegralen werden zudem auch Kombinationen von Spin- ( $\sigma$ ) und Raumanteilen ( $\Phi$ ) benötigt, bei denen der Operator  $\hat{H}$  auf den zweiten Multiplikator angewandt wird (s. Kap. 3.2).

$$\left\langle \begin{array}{|c|c|} \hline 1 & 2 \\ \hline 3 & \\ \hline \end{array} \middle| \hat{H} \middle| \begin{array}{|c|c|} \hline 1 & 2 \\ \hline 3 & \\ \hline \end{array} \right\rangle \quad (11a)$$

$$= \left\langle \begin{array}{|c|c|} \hline 1 & 2 \\ \hline 3 & \\ \hline \end{array} \middle| \cdot \begin{array}{|c|c|} \hline 1 & 2 \\ \hline 3 & \\ \hline \end{array} \middle| \hat{H} \middle| \begin{array}{|c|c|} \hline 1 & 2 \\ \hline 3 & \\ \hline \end{array} \cdot \begin{array}{|c|c|} \hline 1 & 2 \\ \hline 3 & \\ \hline \end{array} \right\rangle \quad (11b)$$

$$\text{da } \hat{H} \text{ unabhängig von } \sigma : \quad \hat{H} \left| \begin{array}{|c|c|} \hline 1 & 2 \\ \hline 3 & \\ \hline \end{array} \right\rangle_{\sigma} = \left| \begin{array}{|c|c|} \hline 1 & 2 \\ \hline 3 & \\ \hline \end{array} \right\rangle_{\sigma} \quad (11c)$$

$$\Rightarrow \underbrace{\left\langle \begin{array}{|c|c|} \hline 1 & 2 \\ \hline 3 & \\ \hline \end{array} \middle| \hat{H} \middle| \begin{array}{|c|c|} \hline 1 & 2 \\ \hline 3 & \\ \hline \end{array} \right\rangle_{\Phi}}_{H_{ij}(\Phi)} \cdot \underbrace{\left\langle \begin{array}{|c|c|} \hline 1 & 2 \\ \hline 3 & \\ \hline \end{array} \middle| \begin{array}{|c|c|} \hline 1 & 2 \\ \hline 3 & \\ \hline \end{array} \right\rangle_{\sigma}}_{S_{ij}(\sigma) \text{ (s. Kap. 4.3)}} \quad (11d)$$

Neu in dieser Gleichung ist lediglich der Faktor  $H_{ij}$  für die Raumanteile  $\Phi$ . Hier treffen allerdings eine Vielzahl von Termen aufeinander, was beim händischen Berechnen eine leichte Fehlerquelle darstellt. Die geplante Automatisierung verspricht besonders für diesen Schritt eine verstärkte Sicherheit auf Korrektheit.

Nach dem Erstellen der Hamiltonmatrixelemente  $H_{ij}$  sind alle Variablen bekannt, die in der Säkulargleichung (1) vorkommen. Mit der Darstellung dieser wird das Verfahren beendet.

## 5 Geplante Struktur der Arbeit

Die Ausarbeitung am Ende der Projektarbeit soll analog zu dieser Arbeit kurz die chemischen Hintergründe beleuchten, um den Ursprung der Anwendung zu begründen. Danach soll sich aber auf den Implementationsteil fokussiert werden und verwendete Methoden evaluiert und das Ergebnis analysiert werden.

Denkbar wäre demnach eine Gliederung folgender Art:

- Motivation, Problembeschreibung
  - chemischer Hintergrund: Atommodell, Quantenmechanik
  - Verknüpfung mit Forschungsarbeiten in Theoretischer Chemie: Problem, Ziel
- Verwandte Arbeiten und Einordnung in die Literatur
  - Gruppentheorie
  - Quantenchemie
- Lösungsansatz (Überblick): Vorgehen nach Kap. 5.4 und 20.4 aus [7]
  - Schritt 0: Symmetriegruppe vorgeben (Eingabe)
  - Schritt 1: Young-Tableaus erstellen
  - Schritt 2: Tableaus ausklammern, um Raum- und Spinfunktionen zu bilden
  - Schritt 3: Überlappungsintegrale für Raum und Spin berechnen
  - Schritt 4: Hamiltonmatrixelement für Raum und Spin berechnen
  - Schritt 5: Aufbau der Matrix (Gesamtübersicht)
- Lösungsbeschreibung
  - Reflektion der Planung
    - Proposal: Konkretisierung des Projektumfangs, Entwicklung des Projektverständnisses, Herauskristallisieren der Projektvision
    - Anforderungsanalyse
    - angesetzter Zeitplan und Meilensteine
    - Anpassungen des geplanten Zeitplans, Änderungen des Vorgehens oder strukturelle Änderungen
  - Darstellung der Lösung: Beispielauszüge aus Nutzerinteraktion mit der Anwendung, Ausgaben und ggf. besonderem Code (Wahl einer Beispielgruppe  $S$ )
  - Dokumentation, ermöglichte Wartung
  - ggf. Testfälle
- Evaluation:
  - Fazit: zusammengefasste Ergebnisse
  - Diskussion: Rückblick
  - Ausblick: erreichte Unterstützung für weitere Quantenchemieforschung

## 6 Geplantes Vorgehen

In der Durchführung des Projektes gibt es einige markante Arbeitsschritte, die im Laufe des Prozesses erledigt werden sollen. Die folgende Tabelle zeigt den groben, geplanten Verlauf, nach der die Anwendungsentwicklung verlaufen könnte.

**Tabelle 6.1:** Angedachter Zeitplan des Projektes.

Frist	Meilenstein
02.04.24	Konkretisieren des Projektes (s. diese Arbeit), Strukturüberlegungen
11.04.24	Klasse eines Young-Tableaus anlegen (Schritt 1, s. 4.1) inklusive graphischer Ausgabemöglichkeit in der Konsole
16.04.24	Funktion zur Konstruktion aller möglichen Young-Tableaus einer Gruppe erstellen
22.04.24	grobe erste PDF-Ausgabe, in der die Young-Tableaus dargestellt werden
29.04.24	Young-Tableaus ausklammern (Schritt 2, s. 4.2); Kontrolle an Beispielen kleiner Gruppen
01.05.24	PDF-Ausgabe aktualisieren; Zwischenergebnisse für den Bericht notieren
13.04.24	Implementation von Unterklassen für Spin- und Raumanteile (Schritt 2a und 2b, s. 4.2)
27.05.24	Funktion zur Berechnung der Überlappung zwischen Spinanteilen erstellen (Schritt 3a, s. 4.3); Ausgabe des Ergebnisses in der Kommandozeile ermöglichen
29.05.24	PDF-Ausgabe aktualisieren; Zwischenergebnisse für den Bericht notieren
09.06.25	Funktion implementieren, die alle Terme zwischen Raumanteilen kombiniert (Schritt 3b, s. 4.3); Übersicht des Ergebnisses ausgeben (ggf. außerhalb Kommandozeile, wenn sie sonst zu groß werden sollte)
18.06.24	Hamiltonmatrixelemente für die Raumanteile (Schritt 4, s. 4.4) inkl. detaillierter Debug-Ausgabemöglichkeit mit Einzelrechenschritten (vor dem Wegkürzen von Termen)
20.06.24	PDF-Ausgabe aktualisieren; Zwischenergebnisse für den Bericht notieren
20.06.24	Kombination der verschiedenen berechneten Terme; Aufbau einer Matrixschreibweise in der PDF-Ausgabe (Schritt 5)
28.06.24	Überarbeitung der PDF mit Fokus auf Übersichtlichkeit und Struktur
28.06.24	Kontrolle der Berechnungen; Beispielergebnisse für Präsentation und/oder Bericht speichern
12.07.24	Bericht und Präsentation vervollständigen

## Literaturliste

- [1] S. M. Menke und R. J. Holmes, “Exciton diffusion in organic photovoltaic cells”, *Energy and Environmental Science*, Band 7, S. 499–512, 2014.
- [2] M. Hiramoto und S. Izawa, *Organic Solar Cells*, 1. Auflage. Singapur: Springer, 2021.
- [3] P. Atkins und R. Friedman, *Molecular Quantum Mechanics*, 4. Auflage. New York, London: Oxford University Press, 2005.
- [4] F. Neese und F. Wennmohs, *ORCA - An ab initio, DFT and semiempirical SCF-MO package - Version 4.2.1*, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim an der Ruhr, 2019.
- [5] R. R. Knowles und E. N. Jacobsen, “Attractive noncovalent interactions in asymmetric catalysis: Links between enzymes and small molecule catalysts”, *Proceedings of the National Academy of Sciences*, Band 107, Nr. 48, S. 20 678–20 685, 2010.
- [6] K. Tanaka, *Electronic Structures of Organic Semiconductors*. John Wiley & Sons, Ltd., 2021, Kap. 1, S. 1–39.
- [7] M. Weissbluth, “Atoms and molecules”, S. 143–150 & 414 & 435–441, 1978, original von University of Michigan, digitalisiert am 11. Februar 2010.
- [8] D. L. et al, *Physical Chemistry*. LibreTexts, 2024.
- [9] L. Züllicke, *Molekulare Theoretische Chemie: Eine Einführung*, 1. Auflage, Ser. Studienbücher Chemie. Springer Spektrum Wiesbaden, 2015.
- [10] A. Szabo und N. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry - Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*, unveränderte Neuauflage der 1. Auflage. New York: Courier Corporation, 1996.

## Anhang

**Tabelle 6.2:** Tabelle zu den verschiedenen, vorgestellten Einzelschritten der geplanten Umwandlung aus Kap. 4.

<i>Teilschritt</i>	<i>Erläuterung/Regel</i>	<i>Beispiel</i>
0. Symmetriegruppe vorgeben		z.B. Größe 3
1. Young-Tableaus erstellen	Zahlen als Platzhalter zur Unterscheidung der Kästchen; Zahlen dürfen innerhalb einer Zeile/Spalte nur größer werden.	Kombinationen von 3 Kästchen: <div style="display: flex; align-items: center; justify-content: center;"> <div style="border: 1px solid black; padding: 2px 5px; margin: 2px;">1</div> <div style="border: 1px solid black; padding: 2px 5px; margin: 2px;">2</div> <div style="border: 1px solid black; padding: 2px 5px; margin: 2px;">3</div> <span style="margin: 0 10px;">,</span> <div style="border: 1px solid black; padding: 2px 5px; margin: 2px;">1</div> <div style="border: 1px solid black; padding: 2px 5px; margin: 2px;">2</div> <span style="margin: 0 10px;">,</span> <div style="border: 1px solid black; padding: 2px 5px; margin: 2px;">1</div> <div style="border: 1px solid black; padding: 2px 5px; margin: 2px;">3</div> <span style="margin: 0 10px;">,</span> <div style="border: 1px solid black; padding: 2px 5px; margin: 2px;">1</div> <div style="border: 1px solid black; padding: 2px 5px; margin: 2px;">2</div> <div style="border: 1px solid black; padding: 2px 5px; margin: 2px;">3</div> </div>
2. Tableau ausklammern	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Verwenden von allgemeinen Funktionen <math>a, b, c</math></li> <li>• Einträge in der gleichen Zeile verhalten sich symmetrisch zueinander („+“-Kombination).</li> <li>• Einträge in der gleichen Spalte verhalten sich antisymmetrisch zueinander („-“-Kombination).</li> </ul>	z.B. für <div style="display: inline-block; border: 1px solid black; padding: 2px 5px; vertical-align: middle;">12 3</div> (aus 1.): a) Beiträge identifizieren: $a_1 b_2 c_3$ b) Symmetrisieren ( $1 \leftrightarrow 2$ ): $a_1 b_2 c_3 + b_1 a_2 c_3$ c) Antisymmetrisieren ( $1 \leftrightarrow 3$ ): $(a_1 b_2 c_3 - c_1 b_2 a_3) + (b_1 a_2 c_3 - c_1 a_2 b_3)$
2.1 Raumfunktionen bilden ( $\Phi$ )	Es gibt keine weitere Aussage über die Funktionen $a, b, c$ , weshalb das ausgeklammerte Ergebnis bereits der Raumfunktion entspricht.	(s. 2.)
2.2 Spinfunktionen bilden ( $\sigma$ )	a) Die allg. Funktionen $a, b, c$ werden durch Spinfunktionen $\alpha$ oder $\beta$ ersetzt (*ergibt mehrere Fälle). b) Normieren	a) z.B. Funktion $c$ (aus 2.) wird durch Funktion $\beta$ ersetzt, die anderen Funktionen entsprechen $\alpha$ : $\alpha_1 \alpha_2 \beta_3 - \beta_1 \alpha_3 \alpha_2 + \alpha_1 \alpha_2 \beta_3 - \beta_1 \alpha_2 \alpha_3$ $= 2 \cdot \alpha_1 \alpha_2 \beta_3 - 2 \cdot \beta_1 \alpha_2 \alpha_3$ b) 4 Terme $\Rightarrow$ Faktor $\frac{1}{\sqrt{4}}$ : $\frac{1}{\sqrt{2}} (\alpha_1 \alpha_2 \beta_3 - \beta_1 \alpha_2 \alpha_3)$



<i>Teilschritt</i>	<i>Erläuterung/Regel</i>	<i>Beispiel</i>
3. Überlappungsintegrale $S$	<p>Überlappung gleicher sowie verschiedener Young-Tableaus:</p> <p>Alle Terme eines Tableaus (notiert in <math>\langle   \rangle</math>) werden mit allen Termen eines anderen Tableaus (notiert in <math>  \rangle</math>) kombiniert.</p>	<p>z.B. <math>\left\langle \begin{array}{ c c } \hline 1 &amp; 2 \\ \hline 3 &amp; \\ \hline \end{array} \middle  \begin{array}{ c c } \hline 1 &amp; 2 \\ \hline 3 &amp; \\ \hline \end{array} \right\rangle</math></p>
3.1 Überlappung der Raumfunktionen ( $\Phi$ )	<p>Alle Funktionen <math>a, b, c</math> sind orthogonal, daher bleiben nur Terme übrig, die „links“ und „rechts“ identisch sind:</p> $\langle i j \rangle = \begin{cases} 0 & \text{wenn } i \neq j \\ 1 & \text{wenn } i = j \end{cases}$	<p>z.B. in <math>\left\langle \begin{array}{ c c } \hline 1 &amp; 2 \\ \hline 3 &amp; \\ \hline \end{array} \middle  \begin{array}{ c c } \hline 1 &amp; 2 \\ \hline 3 &amp; \\ \hline \end{array} \right\rangle_{\Phi}</math> treffen laut 2.1 u.a. folgende Terme aufeinander:</p> $\begin{aligned} & \langle a_1 b_2 c_3   -c_1 b_2 a_3 \rangle_{\Phi} \\ &= - \underbrace{\langle a_1 c_3   c_1 a_3 \rangle_{\Phi}}_0 \cdot \langle b_2   b_2 \rangle_{\Phi} \end{aligned}$
3.2 Überlappung der Spinfunktionen ( $\sigma$ )	<p>Spinfunktionen <math>\alpha</math> und <math>\beta</math> sind orthogonal und normiert:</p> $\langle \alpha   \beta \rangle = \langle \beta   \alpha \rangle = 0,$ $\langle \alpha   \alpha \rangle = \langle \beta   \beta \rangle = 1$	<p>z.B. <math>\left\langle \begin{array}{ c c } \hline 1 &amp; 2 \\ \hline 3 &amp; \\ \hline \end{array} \middle  \begin{array}{ c c } \hline 1 &amp; 3 \\ \hline 2 &amp; \\ \hline \end{array} \right\rangle_{\sigma} = \frac{1}{2}</math></p> <p>durch enthaltene Summanden (s. 2.2) wie:</p> $\begin{aligned} & \langle \alpha_1 \alpha_2 \beta_3   \alpha_1 \beta_2 \alpha_3 \rangle \\ &= \underbrace{\langle \alpha_1   \alpha_1 \rangle}_1 \cdot \underbrace{\langle \alpha_2   \beta_2 \rangle}_0 \cdot \underbrace{\langle \beta_3   \alpha_3 \rangle}_0 = 0 \end{aligned}$
3.3 Kombination	<p>Das gesamte Überlappingsintegral <math>S</math> aus Spin- (<math>\sigma</math>, s. 3.2) und Raum-Anteilen (<math>\Phi</math>, s. 3.1) entspricht dem Produkt der Einzelkomponenten.</p>	<p><math>S_{ij} = \langle i j \rangle = \langle i j \rangle_{\Phi} \cdot \langle i j \rangle_{\sigma}</math></p> <p>mit z.B. <math>i = \begin{array}{ c c } \hline 1 &amp; 2 \\ \hline 3 &amp; \\ \hline \end{array}</math> und <math>j = \begin{array}{ c c } \hline 1 &amp; 3 \\ \hline 2 &amp; \\ \hline \end{array}</math></p>

<i>Teilschritt</i>	<i>Erläuterung/Regel</i>	<i>Beispiel</i>
4. Hamilton-matrixelemente $H$	Vorgehen analog zu 3., aber es wird ein Operator $\hat{H}$ zwischen den Tableaus eingeführt.	z.B. $\left\langle \begin{array}{ c c } \hline 1 & 2 \\ \hline 3 & \\ \hline \end{array} \middle  \hat{H} \middle  \begin{array}{ c c } \hline 1 & 2 \\ \hline 3 & \\ \hline \end{array} \right\rangle$
4.1 Hamilton-matrixelemente für die Ortsanteile ( $\Phi$ )	Da der Operator $\hat{H}$ nur auf zwei Elektronen wirkt, sind die Terme 0, wenn mehr als zwei Funktionen vertauscht sind; ansonsten bleiben die Terme der „vertauschten Funktionen“ übrig.	z.B. in $\left\langle \begin{array}{ c c } \hline 1 & 2 \\ \hline 3 & \\ \hline \end{array} \middle  \hat{H} \middle  \begin{array}{ c c } \hline 1 & 2 \\ \hline 3 & \\ \hline \end{array} \right\rangle_{\Phi}$ treffen laut 2.1 u.a. folgende Terme aufeinander: $\langle a_1 b_2 c_3   \hat{H}   -c_1 b_2 a_3 \rangle_{\Phi}$ $= - \langle a_1 c_3   \hat{H}   c_1 a_3 \rangle_{\Phi} \cdot \underbrace{\langle b_2   b_2 \rangle_{\Phi}}_{=1}$
4.2 Hamilton-matrixelemente für die Spinanteile ( $\sigma$ )	Der Operator $\hat{H}$ ist unabhängig vom Spin, daher entsprechen die Integrale denen der Überlappungsintegrale der Spinfunktionen (s. 3.2).	$\langle i   \hat{H}   j \rangle_{\sigma} = \langle i   j \rangle_{\sigma}$ mit z.B. $i = \begin{array}{ c c } \hline 1 & 2 \\ \hline 3 & \\ \hline \end{array}$ und $j = \begin{array}{ c c } \hline 1 & 3 \\ \hline 2 & \\ \hline \end{array}$
4.3 Kombination	Produkt der Terme aus 4.1 und 4.2 bilden	$H_{ij} = \langle i   \hat{H}   j \rangle$ $= \langle i   \hat{H}   j \rangle_{\Phi} \cdot \langle i   \hat{H}   j \rangle_{\sigma}$
5. Aufbau der Matrix	Gl. (1) mit Werten aus 4.3 aufbauen; dann Kontrolle, ob Terme wegfallen	