



# Berechnung von Molekül-Grundzustandsenergien mit Ab-Initio-Methoden

Fachbereich Informatik

Bachelorarbeit

Deniz Güven

Betreuer:

24. Oktober 2021

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>2</b>
1.1	Chemischer Hintergrund . . . . .	2
1.1.1	Atommodelle . . . . .	2
1.2	Ziele dieser Bachelorarbeit . . . . .	2
1.3	Relevanz für die Chemie . . . . .	2
<b>2</b>	<b>Theorie und Methoden</b>	<b>3</b>
2.1	Allgemeine Theorie . . . . .	3
2.1.1	Grundlegende Definitionen . . . . .	3
2.1.2	Postulate der Quantenmechanik . . . . .	3
2.1.3	Hamilton-Operator . . . . .	4
2.1.4	Born-Oppenheimer-Näherung . . . . .	4
2.1.5	Variationsformulierung . . . . .	5
2.1.6	Beschreibung von Elektronen . . . . .	5
2.2	Hartree-Fock . . . . .	6
2.2.1	Energie . . . . .	6
2.2.2	2-Elektronen-Integrale . . . . .	6
2.2.3	Herleitung der Hartree-Fock-Gleichungen . . . . .	8
2.3	Roothaan-Hall . . . . .	8
<b>3</b>	<b>Ergebnisse/ Numerische Experimente</b>	<b>9</b>
3.1	Erklärung der Experimente . . . . .	9
3.2	Experimente(HF, DFT, FULL-CI(exakt) über NWCHEM oder Literatur) . . . . .	9
3.3	Vergleich der Methoden/Deutung der Ergebnisse (HF vs. DFT) . . . . .	9
<b>4</b>	<b>Diskussion/Ausblick</b>	<b>10</b>
4.1	Einordnung von HF und DFT in der Chemie . . . . .	10
4.2	Wie könnte man von diesem Punkt aus weitermachen? . . . . .	10

# Kapitel 1

## Einleitung

### 1.1 Chemischer Hintergrund

TODO Definition von Chemie

#### 1.1.1 Atommodelle

In der Chemie wurden immer präzisere und umfangreichere Beschreibungen des Atoms entwickelt, zu diesen gehören unter anderen: TODO

1. Demokrit
2. Dalton
3. Rutherford
4. Bohr
5. Quantenmechanische Modell

### 1.2 Ziele dieser Bachelorarbeit

Eine wichtige Eigenschaft von Atomen und Molekülen ist die Grundzustandsenergie, mit dieser können viele Prozesse in der Chemie, wie Reaktionsabläufe und Molekülstrukturen, erklärt werden. Diese Bachelorarbeit befasst sich mit der Berechnung dieser Energie von einfachen Atomen und Molekülen innerhalb einer quantenmechanischen Beschreibung. Dafür wird ein theoretisches Verständnis entwickelt und diese Theorie dann in einem Programm implementiert.

### 1.3 Relevanz für die Chemie

TODO Genaue Verwendung von GZs erklären.

# Kapitel 2

## Theorie und Methoden

### 2.1 Allgemeine Theorie

#### 2.1.1 Grundlegende Definitionen

#### 2.1.2 Postulate der Quantenmechanik

TODO:  $\psi$  als immer normiert annehmen?, Mehr infos + umschreiben?

#### Wellenfunktionen

Die sogenannte Wellenfunktion  $\Psi(x_1, x_2, \dots, t)$  beschreibt den Zustand eines quantenmechanischen Systems vollständig.[1, S. 20-21]

Durch ein  $\psi$  wird nur der räumliche Anteil dargestellt.

#### Operatoren

Beobachtbare Eigenschaften eines quantenmechanischen Systems werden durch sogenannte Operatoren repräsentiert. Diese Operatoren müssen hermitisch sein und folgende Gleichungen erfüllen:

$$\begin{aligned}\hat{q}\hat{p}_{q'} - \hat{p}_{q'}\hat{q} &= i\hbar\delta_{qq'} \\ \hat{q}\hat{q}' - \hat{q}'\hat{q} &= 0 \\ \hat{p}_q\hat{p}_{q'} - \hat{p}_{q'}\hat{p}_q &= 0\end{aligned}$$

Wobei  $\hat{q}, \hat{q}' \in \{\hat{x}, \hat{y}, \hat{z}\}$  die Orts-Operatoren stellen und  $\hat{p}_q, \hat{p}_{q'}$  die zugehörigen Impuls-Operatoren sind.[1, S. 21]

#### Messungen

Der Mittelwert von wiederholten Messungen entspricht dem Erwartungswert des korrespondierenden Operators auf der Wellenfunktion.

Der Erwartungswert eines Operators  $\hat{o}$  ist gegeben durch:

$$\langle \hat{o} \rangle = \frac{\int \psi^* \hat{o} \psi d\tau}{\int \psi^* \psi d\tau} = \frac{\langle \psi^* | \hat{o} | \psi \rangle}{\langle \psi^* | \psi \rangle} \quad (2.1)$$

Wenn  $\psi$  eine Eigenfunktion eines Operators  $\hat{o}$  ist, erhält man den Eigenwert als Erwartungswert. [1, S. 22-23]

## Bornsche Wahrscheinlichkeitsinterpretation

Die Wahrscheinlichkeit ein Teilchen in einem Volumenelement  $d\tau$  zu finden ist gleich  $|\psi(x)|^2$ , wenn  $\psi$  normiert ist. [1, S. 24]

## Die Schrödingergleichung

Die zeitliche Änderung dieser Wellenfunktion  $\Psi(x_1, x_2, \dots, t)$  wird durch die Schrödingergleichung beschrieben:

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \hat{H} \Psi \quad (2.2)$$

Sollte die Zeitabhängigkeit der Wellenfunktion trivial sein (TODO erklären?), kann diese in 2 Funktionen zerlegt werden:

$$\Psi(x_1, x_2, \dots, t) = \psi(x_1, x_2, \dots) \exp\left(\frac{-iEt}{\hbar}\right)$$

Dabei ist  $\psi$  die Lösung für die zeitunabhängige Schrödingergleichung:

$$\hat{H}\psi = E\psi \quad (2.3)$$

[1, S. 24-25]

### 2.1.3 Hamilton-Operator

Der allgemeine Hamilton-Operator für Moleküle mit  $N$  Elektronen und  $M$  Atomkernen lautet:

$$\begin{aligned} \hat{H} &= -\sum_i^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_\mu^M \frac{1}{2m_\mu} \nabla_\mu^2 - \sum_i^N \sum_\mu^M \frac{Z_\mu}{r_{i\mu}} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{r_{ij}} + \frac{1}{2} \sum_{\mu \neq \nu} \frac{Z_\mu Z_\nu}{r_{\mu\nu}} \\ &= \hat{T}_e + \hat{T}_A + \hat{V}_{eA} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{AA} \end{aligned} \quad (2.4)$$

Dabei steht  $Z_\mu$  für die Ladung des Atomkerns  $\mu$  und  $r$  für den Abstand zwischen Elektronen und/oder Atomkernen. [2, S. 6]

TODO: erkläre alle Terme.

### 2.1.4 Born-Oppenheimer-Näherung

Aufgrund des hohen Masseunterschiedes zwischen Elektronen und Atomkernen ist der Einfluss der Elektronen auf die Bewegung der trägeren Atomkerne vernachlässigbar. Deshalb können bei der Berechnung der Elektronen-Wellenfunktion die Atomkerne approximativ als statisch betrachtet werden.

Dafür wird der Allgemeine Hamilton-Operator (2.4) aufgeteilt:

$$\begin{aligned} \hat{H} &= \hat{T}_e + \hat{T}_A + \hat{V}_{eA} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{AA} \\ &= \hat{T}_A + \hat{V}_{AA} + \hat{H}_{\text{el}} \end{aligned}$$

Wir lösen nun die Schrödingergleichung mit dem elektronischen Hamilton-Operator  $\hat{H}_{\text{el}}$ . Bei der Lösung dieser wird eine feste Kerngeometrie angenommen, die wir bei dem Operator  $\hat{V}_{eA}$  verwenden werden. Mit der resultierenden Elektronen-Wellenfunktionen lässt sich dann eine Gesamte Wellenfunktion unter Einbezug der Atomkerne konstruieren. [2, S. 11-14]

### 2.1.5 Variationsformulierung

Da eine analytische Lösung zur Schrödingergleichung nur in speziellen Fällen existiert [3, S. 195], wird die exakte Wellenfunktion durch eine Test-Wellenfunktion approximiert. Es lässt sich zeigen, dass die Energie dieser Test-Wellenfunktion  $E_{test}$  immer über der tatsächlichen Grundzustandsenergie  $E_0$  liegt.

#### Beweis

TODO Auf Rayleigh-ritz erweitern und auf  $\det|\hat{H}_{ij} - ES_{ij}| = 0$  kommen

TODO test funktion normiert annahme  $\rightarrow E_0$  kann dann locker ins integral. Voraussetzungen:

1. Der Hamiltonian  $\hat{H}$  hat die Eigenfunktionen  $\psi_i$  mit Eigenwerten  $E_i$ .
2. Es existiert eine Eigenfunktion  $\psi_0$  mit dem niedrigsten Eigenwert  $E_0$ .
3. Alle Eigenfunktion von  $\hat{H}$  sind orthonormal zueinander:  
 $\langle \psi_i | \psi_j \rangle = \delta_{ij}, \quad \forall i, j$
4. Die Test-Wellenfunktion lässt sich als Linearkombination der Eigenfunktionen darstellen:  
 $\psi_{test} = \sum_n c_n \psi_n$

Zu zeigen:  $E_{test} \geq E_0$  oder  $E_{test} - E_0 \geq 0$

$$\begin{aligned} E_{test} - E_0 &= \langle \psi_{test} | \hat{H} - E_0 | \psi_{test} \rangle \\ &= \int \psi_{test}^* (\hat{H} - E_0) \psi_{test} dx && | \text{4. Voraussetzung} \\ &= \sum_n \sum_m c_n^* c_m \int \psi_n^* (\hat{H} - E_0) \psi_m dx && | \text{1. Voraussetzung} \\ &= \sum_n \sum_m c_n^* c_m \int \psi_n^* (E_m - E_0) \psi_m dx && | \text{3. Voraussetzung} \\ &= \sum_n |c_n|^2 (E_n - E_0) \int \psi_n^* \psi_n dx && | \text{3. Voraussetzung} \\ &= \sum_n |c_n|^2 (E_n - E_0) && | \text{2. Voraussetzung} \\ &\geq 0 \end{aligned}$$

□

[1, S. 187]

TODO Warum Voraussetzungen erfüllt sind, erklären.

### 2.1.6 Beschreibung von Elektronen

Die gesamte Wellenfunktion  $\Psi$  muss noch einige Eigenschaften erfüllen, um die Elektronen des Moleküls zu beschreiben:

1. Jedes Elektron verfügt, neben der räumlichen Ausdehnung (TODO: Formulierung), auch über einen intrinsischen Spin. Dieser Spin kann zwei Zustände annehmen, diese werden über die Spinfunktionen  $\alpha$  und  $\beta$  dargestellt.
2. Die Gesamt-Wellenfunktion muss antisymmetrisch sein bezüglich dem Austausch von zwei beliebigen Elektronen z.B.  $\Psi(1, 2) = -\Psi(2, 1)$

TODO cite

Deshalb stellen wir die Gesamt-Wellenfunktion mit  $2n, n \in \mathbb{N}$  Elektronen als eine Determinante von Spin-Orbitalfunktionen dar:

$$\Psi(1, \dots, 2n) = \frac{1}{\sqrt{(2n)!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(1) & \varphi_2(1) & \cdots & \varphi_{2n-1}(1) & \varphi_{2n}(1) \\ \varphi_1(2) & \varphi_2(2) & \cdots & \varphi_{2n-1}(2) & \varphi_{2n}(2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots \\ \varphi_1(2n) & \varphi_2(2n) & \cdots & \varphi_{2n-1}(2n) & \varphi_{2n}(2n) \end{vmatrix} \quad (2.5)$$

In unserem Fall ist jedes Raumorbital doppelt besetzt, weshalb  $\Psi$  sich auch wie folgt darstellen lässt:

$$\Psi(1, \dots, 2n) = \frac{1}{\sqrt{(2n)!}} \begin{vmatrix} \psi_1(1)\alpha(1) & \psi_1(1)\beta(1) & \cdots & \psi_n(1)\alpha(1) & \psi_n(1)\beta(1) \\ \psi_1(2)\alpha(2) & \psi_1(2)\beta(2) & \cdots & \psi_n(2)\alpha(2) & \psi_n(2)\beta(2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots \\ \psi_1(2n)\alpha(2n) & \psi_1(2n)\beta(2n) & \cdots & \psi_n(2n)\alpha(2n) & \psi_n(2n)\beta(2n) \end{vmatrix} \quad (2.6)$$

Dabei besteht jedes Spinorbital aus einer Spin- und Raum-Funktion:  $\varphi = \psi\alpha$  oder  $\varphi = \psi\beta$

TODO zusatzinfos? Erklärung spin auf s.200 lewars

## 2.2 Hartree-Fock

### 2.2.1 Energie

Wir betrachten zuerst die Energie, die wir minimieren möchten. Diese kombinieren wir dann mit unserer Darstellung der Gesamt-Wellenfunktion (2.5):

$$\begin{aligned} E_{\text{HF}} &= \langle \Psi | \hat{H}_{\text{el}} | \Psi \rangle \\ &= \langle \Psi | \hat{H}_{\text{core}} + \hat{V}_{ee} | \Psi \rangle \\ &= \langle \Psi | \hat{H}_{\text{core}} | \Psi \rangle + \langle \Psi | \hat{V}_{ee} | \Psi \rangle \quad | \text{Slater-Condon-Regel} \\ &= \sum_i^{2n} \langle \varphi_i | \hat{H}_{\text{core}} | \varphi_i \rangle + \frac{1}{2} \sum_{i,j}^{2n} ([\varphi_i \varphi_i | \varphi_j \varphi_j] - [\varphi_i \varphi_j | \varphi_j \varphi_i]) \end{aligned} \quad (2.7)$$

[1, S. 235, S.253]

### 2.2.2 2-Elektronen-Integrale

Bei den Termen  $[\varphi_i \varphi_i | \varphi_j \varphi_j]$  und  $[\varphi_i \varphi_j | \varphi_j \varphi_i]$  handelt es sich um 2-Elektronen-Integrale, welche allgemein definiert sind als:

$$[\varphi_i \varphi_j | \varphi_k \varphi_l] := \int \varphi_i^*(1) \varphi_j(1) \frac{1}{r_{12}} \varphi_k^*(2) \varphi_l(2) d\tau_1 d\tau_2 \quad (2.8)$$

[4, S. 19]

## Coulomb-Integral

Das Coulomb-Integral  $[\varphi_i \varphi_i | \varphi_j \varphi_j]$  stellt die elektrostatische Abstoßung zwischen den Elektronen der Orbitale  $\varphi_i$  und  $\varphi_j$  dar:

$$\begin{aligned} [\varphi_i \varphi_i | \varphi_j \varphi_j] &= \int \varphi_i^*(1) \varphi_i(1) \frac{1}{r_{12}} \varphi_j^*(2) \varphi_j(2) d\tau_1 d\tau_2 \\ &= \int \varphi_i^*(1) \hat{J}_j \varphi_i(1) d\tau_1 \\ &= \langle \varphi_i | \hat{J}_j | \varphi_i \rangle \end{aligned}$$

Der zugehörige Coulomb-Operator  $\hat{J}_j$  ist definiert als:

$$\hat{J}_j \varphi_i(1) := \int \varphi_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} \varphi_j(2) \varphi_i(1) d\tau_2 \quad (2.9)$$

Das Coulomb-Integral alleine überschätzt die elektrostatische Abstoßung zweier Orbitale, weil im Integral-Bild Elektronen sich beliebig nahekommen können. Dies ignoriert jedoch das Pauli-Ausschluss-Prinzip, welches zwei Elektronen mit identischem quantenmechanischem Zustand ausschließt. Dieses verstärkte Meiden der Elektronen wird auch Pauli-Repulsion genannt.

[3, S. 206] [4, S. 23]

## Austausch-Integral

Aus der Slater-Determinante, welche das Pauli-Ausschluss-Prinzip erzwingt, geht das Austausch-Integral  $[\varphi_i \varphi_j | \varphi_j \varphi_i]$  hervor. Dieses Integral ist ein Korrektur-Term für die im Coulomb-Integral vernachlässigte Pauli-Repulsion. Es ist gegeben durch:

$$\begin{aligned} [\varphi_i \varphi_j | \varphi_j \varphi_i] &= \int \varphi_i^*(1) \varphi_j(1) \frac{1}{r_{12}} \varphi_j^*(2) \varphi_i(2) d\tau_1 d\tau_2 \\ &= \int \varphi_i^*(1) \hat{K}_j \varphi_i(1) d\tau_1 \\ &= \langle \varphi_i | \hat{K}_j | \varphi_i \rangle \end{aligned}$$

Der zugehörige Austausch-Operator  $\hat{K}_j$  ist definiert als:

$$\begin{aligned} \hat{K}_j \varphi_i(1) &:= \int \varphi_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} \hat{P}_{12} \varphi_j(2) \varphi_i(1) d\tau_2 \\ &= \int \varphi_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} \varphi_j(1) \varphi_i(2) d\tau_2 \end{aligned} \quad (2.10)$$

Der Permutations-Operator  $\hat{P}_{12}$  vertauscht die Elektronen der betroffenen Orbitale.

[3, S. 206] [4, S. 23]



### 2.2.3 Herleitung der Hartree-Fock-Gleichungen

Wir suchen nun nach einer Extremstelle für den Energie-Term  $E_{\text{HF}}$  unter der Bedingung, dass die Spinorbitale orthonormal bleiben. Dafür werden im Folgenden Lagrange-Multiplikatoren in einem Variations-Verfahren verwendet. Wir variieren bezüglich der  $\varphi^*$  und erhalten die Gleichung:

$$\sum_i^{2n} \langle \delta\varphi_i | \hat{H}_{\text{core}} | \varphi_i \rangle + \sum_{i,j}^{2n} ([\delta\varphi_i \varphi_i | \varphi_j \varphi_j] - [\delta\varphi_i \varphi_j | \varphi_j \varphi_i]) - \sum_{i,j}^{2n} \lambda_{ij} \langle \delta\varphi_i | \varphi_j \rangle = 0$$

Wir faktorisieren nun die Summe  $\sum_i^{2n}$  und das  $\langle \delta\varphi_i |$  aus:

$$\sum_i^{2n} \langle \delta\varphi_i | \left( \hat{H}_{\text{core}} | \varphi_i \rangle + \sum_j^{2n} (\hat{J}_j | \varphi_i \rangle - \hat{K}_j | \varphi_i \rangle) - \sum_j^{2n} \lambda_{ij} | \varphi_j \rangle \right) = 0$$

Da jedes  $\delta\varphi_i^*$  beliebig variiert werden kann, muss der Term in der Klammer für jedes  $i$  jeweils null sein. Wir erhalten die Hartree-Fock-Gleichungen:

$$\begin{aligned} \left( \hat{H}_{\text{core}} + \sum_j^{2n} (\hat{J}_j - \hat{K}_j) \right) \varphi_i &= \sum_j^{2n} \lambda_{ij} \varphi_j \\ \hat{F} \varphi_i &= \sum_j^{2n} \lambda_{ij} \varphi_j, \quad \forall i = 0 \dots 2n \end{aligned} \quad (2.11)$$

Durch Matrix-Diagonalisierung erhält man die kanonischen Hartree-Fock-Gleichungen:

$$\hat{F} \varphi'_i = \varepsilon_i \varphi'_i, \quad i = 0 \dots 2n \quad (2.12)$$

[1, S. 253]

TODO Spin ausintegrieren.

## 2.3 Roothaan-Hall

Die Matrix-Form der Roothaan-Hall-Gleichungen:

$$FC = SC\epsilon \quad (2.13)$$

# Kapitel 3

## Ergebnisse/ Numerische Experimente

### 3.1 Erklärung der Experimente

- Eigen-Energien als Benchmark + Moleküle zum Testen (Simple wie H<sub>2</sub>O, CH<sub>4</sub>, ... und Komplexe wie z.b. Benzol, das eine Elektronen-Delokalisation aufweist)

### 3.2 Experimente(HF, DFT, FULL-CI(exakt) über NWCHEM oder Literatur)

- Präsentation der Ergebnisse(Graphen, Tabellen, usw.) - Werden Effekte bei komplexen Molekülen korrekt erfasst?

### 3.3 Vergleich der Methoden/Deutung der Ergebnisse (HF vs. DFT)

- Genauigkeit, Kosten, Skalierbarkeit, ...

# Kapitel 4

## Diskussion/Ausblick

### 4.1 Einordnung von HF und DFT in der Chemie

-> Andere Klassen von Methoden (zb. semiempirische Methoden) -> Verbesserung dieser Methoden (Post-Hartree-Fock-Methoden) -> Eingliederung dieser Methoden in der Praxis (Was kann man mit diesen Eigenenergien/Funktionen eigentlich machen?).

### 4.2 Wie könnte man von diesem Punkt aus weitermachen?

-> Code-Optimierung, Anspruchsvoller Methoden implementieren (aufbauend auf HF), Geometrie-Optimierung, ...

# Literaturverzeichnis

- [1] P. W. Atkins and R. Friedman, *Molecular quantum mechanics*. Oxford University Press, 2011.
- [2] I. Burghardt. (2019) Theoretische chemie (tc ii) – computational chemistry. Abgerufen 18.10.2021. [Online]. Available: [https://www.theochem.uni-frankfurt.de/teaching/2019\\_ss\\_tc2/TC2\\_L1\\_2019.pdf](https://www.theochem.uni-frankfurt.de/teaching/2019_ss_tc2/TC2_L1_2019.pdf)
- [3] E. G. Lewars, *Computational chemistry: introduction to the theory and applications of molecular and quantum mechanics*. Springer, 2016.
- [4] I. Burghardt. (2019) Theoretische chemie (tc ii) – computational chemistry. Abgerufen 18.10.2021. [Online]. Available: [https://www.theochem.uni-frankfurt.de/teaching/2019\\_ss\\_tc2/TC2\\_L3\\_2019.pdf](https://www.theochem.uni-frankfurt.de/teaching/2019_ss_tc2/TC2_L3_2019.pdf)