



Berechnung von Molekül-Grundzustandsenergien mit Ab-Initio-Methoden

Fachbereich Informatik

Bachelorarbeit

Deniz Güven

Betreuer:

19. November 2021

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	2
1.1	Chemischer Hintergrund	2
1.1.1	Atommodelle	2
1.2	Ziele dieser Bachelorarbeit	2
1.3	Relevanz für die Chemie	2
2	Theorie und Methoden	3
2.1	Allgemeine Theorie	3
2.1.1	Grundlegende Defininitionen	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	7
2.2.1	Energie	7
2.2.2	2-Elektronen-Integrale	8
2.2.3	Herleitung der Hartree-Fock-Gleichungen	9
2.2.4	Entfernen des Spins	11
2.3	Roothaan-Hall	12
3	Ergebnisse/ Numerische Experimente	13
3.1	Erklärung der Experimente	13
3.2	Experimente(HF, DFT, FULL-CI(exakt) über NWCHEM oder Literatur)	13
3.3	Vergleich der Methoden/Deutung der Ergebnisse (HF vs. DFT)	13
4	Diskussion/Ausblick	14
4.1	Einordnung von HF und DFT in der Chemie	14
4.2	Wie könnte man von diesem Punkt aus weitermachen?	14

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: ψ 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 ψ wird nur der räumliche Anteil dargestellt.

Operatoren

Beobachtbare Eigenschaften eines quantenmechanischen Systems werden durch sogenannte Operatoren repräsentiert. Diese Operatoren müssen hermitesch 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 ψ 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 ψ 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 ψ 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:

$$\begin{aligned} \hat{H} &= - \sum_i^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_A^M \frac{1}{2m_A} \nabla_A^2 - \sum_i^N \sum_A^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{r_{ij}} + \frac{1}{2} \sum_{A \neq B} \frac{Z_A Z_B}{r_{AB}} \\ &= \hat{T}_e + \hat{T}_a + \hat{V}_{ea} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{aa} \end{aligned} \quad (2.4)$$

Dabei steht Z_A für die Ladung des Atomkerns A 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 Massenunterschieds 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:

$$\begin{aligned} \hat{H} &= \hat{T}_e + \hat{T}_a + \hat{V}_{ea} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{aa} \\ &= \hat{T}_a + \hat{V}_{aa} + \hat{H}_{\text{el}} \\ \hat{H}_{\text{el}} &= \hat{T}_e + \hat{V}_{ea} + \hat{V}_{ee} \end{aligned} \quad (2.5)$$

Wir lösen nun die Schrödingergleichung mit dem elektronischen Hamilton-Operator \hat{H}_{el} . Bei der Lösung dieser wird eine feste Kerngeometrie angenommen, die wir bei dem Operator \hat{V}_{eA}

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

1. Der Hamiltonian \hat{H} hat die Eigenfunktionen ψ_i mit Eigenwerten E_i .
2. Es existiert eine Eigenfunktion ψ_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 $E_{test} - E_0 \geq 0$

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

[1, S. 187]

TODO Warum Voraussetzungen erfüllt sind, erklären.

2.1.6 Beschreibung von Elektronen

Die Form der Wellenfunktion für Elektronen ist in diesem Modell nicht nur durch die Schrödingergleichung (2.3) gegeben. Um ein realitätsnahes Bild von Elektronen zu schaffen, muss die Wellenfunktionen zusätzliche Forderungen erfüllen. Diese unerfassten Eigenschaften sind das intrinsische Drehmoment des Elektrons, auch Spin genannt, und die Antisymmetrie der Wellenfunktion im Bezug auf den Austausch zweier Elektronen.

[4, S. 265, 270]

1. Spin

Jedes Elektron verfügt, neben einer räumlichen Ausdehnung, auch über einen intrinsischen Spin. Ein Elektron kann lediglich zwei Spin-Zustände annehmen. Diese Zustände werden mit den Spinfunktionen α und β dargestellt und sind gegeben durch:

$$\begin{aligned}\alpha(\omega) &:= \delta(\omega - 1/2) \\ \beta(\omega) &:= \delta(\omega + 1/2)\end{aligned}\tag{2.6}$$

mit den Eigenschaften:

$$\begin{aligned}\langle \alpha | \alpha \rangle &= \langle \beta | \beta \rangle = 1 \\ \langle \alpha | \beta \rangle &= \langle \beta | \alpha \rangle = 0\end{aligned}\tag{2.7}$$

Die Spinkoordinate ω existiert separat von den räumlichen Koordinaten x, y, z . Deshalb hängt die Wellenfunktion φ eines Elektrons von insgesamt vier Parametern ab und wird als Produkt eines Raum- und Spin-Orbitals dargestellt:

$$\varphi(1) = \varphi(x_1, y_1, z_1, \omega_1) = \begin{cases} \psi(x_1, y_1, z_1) \alpha(\omega_1) = \psi(1) \alpha(1) \\ \psi(x_1, y_1, z_1) \beta(\omega_1) = \psi(1) \beta(1) \end{cases}\tag{2.8}$$

Zu beachten ist, dass Elektronen nur für die Werte $\omega = \pm 1/2$ existieren können ($|\varphi|^2 > 0$).

[5, S. 45]

2. Antisymmetrie

Diese Forderung besagt, dass eine Elektronen-Wellenfunktion im Bezug auf den Austausch zweier beliebiger Elektronen-Koordinaten antisymmetrisch sein muss:

$$\Psi(1, \dots, i, \dots, j, \dots, N) = -\Psi(1, \dots, j, \dots, i, \dots, N), \quad \forall i, j\tag{2.9}$$

[5, S. 45, 46]

Pauli-Ausschluss-Prinzip

Aus (2.7), (2.8) und (2.9) folgt, dass zwei Elektronen mit identischem Spin sich nicht an den gleichen Raumkoordinaten aufhalten können. Dies ist leicht zu zeigen:

Nehmen wir an, dass zwei Elektronen i, j die selben Raum- und Spin-Koordinaten ($i = j$) haben:

$$\Psi(1, \dots, i, \dots, j, \dots, N) = \Psi(1, \dots, i, \dots, i, \dots, N)$$

Wir fordern aber auch Antisymmetrie:

$$\Psi(1, \dots, i, \dots, j, \dots, N) = -\Psi(1, \dots, j, \dots, i, \dots, N)$$

Es folgt aber:

$$\begin{aligned}\Psi(1, \dots, i, \dots, i, \dots, N) &= -\Psi(1, \dots, i, \dots, i, \dots, N) \\ 2\Psi(1, \dots, i, \dots, i, \dots, N) &= 0\end{aligned}$$

\Rightarrow Die Wahrscheinlichkeit, dass zwei Elektronen mit gleichem Spin sich am selben Ort befinden ist null.

Dieses Phenomen auf Spinorbitalen angewandt bedeutet, dass zwei Elektronen nicht das selbe Spinorbital besetzen können, dies nennt man das Pauli-Ausschluss-Prinzip. Das resultierende Meiden der Elektronen wird Pauli-Repulsion genannt.

[4, S. 271, 276]

Slater-Determinante

Um sowohl Spin als auch die Antisymmetrie in unsere Wellenfunktion einzubinden, wird diese als Determinante von Spinorbitalen ausgedrückt. Dabei wird pro Elektron ein Spinorbital verwendet.

$$\Psi(1, \dots, N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(1) & \varphi_2(1) & \cdots & \varphi_{N-1}(1) & \varphi_N(1) \\ \varphi_1(2) & \varphi_2(2) & \cdots & \varphi_{N-1}(2) & \varphi_N(2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots \\ \varphi_1(N) & \varphi_2(N) & \cdots & \varphi_{N-1}(N) & \varphi_N(N) \end{vmatrix} \quad (2.10)$$

Vertauschen wir zwei Elektronen, gleicht das einem Tausch zweier Zeilen und das Vorzeichen der Determinante ändert sich. Die Antisymmetrie unserer Wellenfunktion ist gegeben.

Sollten zwei Elektronen das selbe Spinorbital besetzen, so wären zwei Spalten identisch, wodurch die Determinante verschwindet. Das Pauli-Ausschluss-Prinzip ist ebenfalls erfüllt.

[5, S. 50]

In unserem Fall ist jedes Raumorbital doppelt besetzt, weshalb wir Ψ mit nur n Raumorbitalen ($2n = N$) darstellen können:

$$\Psi(1, \dots, 2n) = \frac{1}{\sqrt{(2n)!}} \begin{vmatrix} \psi_1(1)\alpha(1) & \psi_1(1)\beta(1) & \cdots & \psi_n(1)\alpha(1) & \psi_n(1)\beta(1) \\ \psi_1(2)\alpha(2) & \psi_1(2)\beta(2) & \cdots & \psi_n(2)\alpha(2) & \psi_n(2)\beta(2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots \\ \psi_1(2n)\alpha(2n) & \psi_1(2n)\beta(2n) & \cdots & \psi_n(2n)\alpha(2n) & \psi_n(2n)\beta(2n) \end{vmatrix} \quad (2.11)$$

[3, S. 202]

Wir haben nun eine Beschreibung für die Elektronen-Wellenfunktion erhalten, welche in der Hartree-Fock-Theorie verwendet wird.

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 (2.10):

$$\begin{aligned} E_{\text{HF}}[\Psi] &= \langle \Psi | \hat{H}_{\text{el}} | \Psi \rangle \\ &= \langle \Psi | \hat{H}_{\text{core}} + \hat{V}_{ee} | \Psi \rangle \\ &= \langle \Psi | \hat{H}_{\text{core}} | \Psi \rangle + \langle \Psi | \hat{V}_{ee} | \Psi \rangle && | \text{Slater-Condon-Regel} \\ &= \sum_i^{2n} \langle \varphi_i | \hat{H}_{\text{core}} | \varphi_i \rangle + \frac{1}{2} \sum_{i,j}^{2n} ([\varphi_i \varphi_i | \varphi_j \varphi_j] - [\varphi_i \varphi_j | \varphi_j \varphi_i]) \end{aligned} \quad (2.12)$$

[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:

$$[\varphi_i \varphi_j | \varphi_k \varphi_l] := \int \varphi_i^*(1) \varphi_j(1) \frac{1}{r_{12}} \varphi_k^*(2) \varphi_l(2) d\tau_1 d\tau_2 \quad (2.13)$$

[6, S. 19]

Coulomb-Integral

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

$$\begin{aligned} [\varphi_i \varphi_i | \varphi_j \varphi_j] &= \int \varphi_i^*(1) \varphi_i(1) \frac{1}{r_{12}} \varphi_j^*(2) \varphi_j(2) d\tau_1 d\tau_2 \\ &= \int \varphi_i^*(1) \hat{J}_j \varphi_i(1) d\tau_1 \\ &= \langle \varphi_i | \hat{J}_j | \varphi_i \rangle \end{aligned} \quad (2.14)$$

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

$$\hat{J}_j \varphi_i(1) := \int \varphi_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} \varphi_j(2) \varphi_i(1) d\tau_2 \quad (2.15)$$

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 identischen quantenmechanischen Zuständen ausschließt. Dieses verstärkte Meiden der Elektronen wird auch Pauli-Repulsion genannt.

[3, S. 206] [6, 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:

$$\begin{aligned} [\varphi_i \varphi_j | \varphi_j \varphi_i] &= \int \varphi_i^*(1) \varphi_j(1) \frac{1}{r_{12}} \varphi_j^*(2) \varphi_i(2) d\tau_1 d\tau_2 \\ &= \int \varphi_i^*(1) \hat{K}_j \varphi_i(1) d\tau_1 \\ &= \langle \varphi_i | \hat{K}_j | \varphi_i \rangle \end{aligned} \quad (2.16)$$

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

$$\hat{K}_j \varphi_i(1) := \int \varphi_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} \varphi_j(1) \varphi_i(2) d\tau_2 \quad (2.17)$$

[3, S. 206] [6, S. 23]

2.2.3 Herleitung der Hartree-Fock-Gleichungen

Wir suchen nun nach einer Extremstelle für das Energie-Funktional $E_{\text{HF}}[\Psi]$ unter der Bedingung, dass die Spinorbitale orthonormal bleiben. Dafür werden im Folgenden Lagrange-Multiplikatoren in einem Variations-Verfahren verwendet. Wir variieren beliebig im Bezug auf die Spinorbitale:

$$\Psi \rightarrow \Psi + \delta\Psi, \text{ sodass alle } \varphi_i \rightarrow \varphi_i + \delta\varphi_i \quad (2.18)$$

Energie

Die Energie für die variierte Wellenfunktion ist dann:

$$\begin{aligned} E_{\text{HF}}[\Psi + \delta\Psi] &= \langle \Psi + \delta\Psi | \hat{H}_{\text{el}} | \Psi + \delta\Psi \rangle \\ &= \langle \Psi | \hat{H}_{\text{el}} | \Psi \rangle + \underbrace{\langle \delta\Psi | \hat{H}_{\text{el}} | \Psi \rangle + \langle \Psi | \hat{H}_{\text{el}} | \delta\Psi \rangle}_{\text{Erste Variation } \delta E_{\text{HF}}} + \langle \delta\Psi | \hat{H}_{\text{el}} | \delta\Psi \rangle \end{aligned} \quad (2.19)$$

Mit

$$\begin{aligned} \delta E_{\text{HF}} &= \sum_i^{2n} \langle \delta\varphi_i | \hat{H}_{\text{core}} | \varphi_i \rangle + \frac{1}{2} \sum_{i,j}^{2n} ([\delta\varphi_i \varphi_i | \varphi_j \varphi_j] + [\varphi_i \delta\varphi_i | \varphi_j \varphi_j] - [\delta\varphi_i \varphi_j | \varphi_j \varphi_i] - [\varphi_i \delta\varphi_j | \varphi_j \varphi_i]) \\ &\quad + \sum_i^{2n} \langle \varphi_i | \hat{H}_{\text{core}} | \delta\varphi_i \rangle + \frac{1}{2} \sum_{i,j}^{2n} ([\varphi_i \varphi_i | \delta\varphi_j \varphi_j] + [\varphi_i \varphi_i | \varphi_j \delta\varphi_j] - [\varphi_i \varphi_j | \delta\varphi_j \varphi_i] - [\varphi_i \varphi_j | \varphi_j \delta\varphi_i]) \end{aligned} \quad (2.20)$$

Dies vereinfacht zu

$$\begin{aligned} \delta E_{\text{HF}} &= \sum_i^{2n} \langle \delta\varphi_i | \hat{H}_{\text{core}} | \varphi_i \rangle + \sum_{i,j}^{2n} ([\delta\varphi_i \varphi_i | \varphi_j \varphi_j] - [\delta\varphi_i \varphi_j | \varphi_j \varphi_i]) \\ &\quad + \underbrace{\left(\sum_i^{2n} \langle \delta\varphi_i | \hat{H}_{\text{core}} | \varphi_i \rangle + \sum_{i,j}^{2n} ([\delta\varphi_i \varphi_i | \varphi_j \varphi_j] - [\delta\varphi_i \varphi_j | \varphi_j \varphi_i]) \right)^*}_{\text{Komplexe Konjugation } \Theta_E} \\ &= \sum_i^{2n} \langle \delta\varphi_i | \hat{H}_{\text{core}} | \varphi_i \rangle + \sum_{i,j}^{2n} ([\delta\varphi_i \varphi_i | \varphi_j \varphi_j] - [\delta\varphi_i \varphi_j | \varphi_j \varphi_i]) + \Theta_E \end{aligned} \quad (2.21)$$

Für eine Extremstelle muss diese erste Variation verschwinden, wir fordern:

$$\delta E_{\text{HF}} \stackrel{!}{=} 0 \quad (2.22)$$

Orthonormalität

Wir fordern ebenfalls, dass die Spinorbitale orthonormal bleiben:

$$\langle \varphi_i | \varphi_j \rangle \stackrel{!}{=} \delta_{ij} \quad \forall i, j \quad (2.23)$$

Lagrange Multiplikatoren

Kombiniert man beide Forderungen mit Lagrange Multiplikatoren erhält man das Funktional:

$$\mathcal{L}[\Phi] = E_{\text{HF}}[\Phi] - \sum_{i,j}^{2n} \lambda_{ij} (\langle \varphi_i | \varphi_j \rangle - \delta_{ij}) \quad (2.24)$$

Es gilt dabei $\lambda_{ij} = \lambda_{ji}^*$, also die λ_{ij} bilden eine hermitesche Matrix. [5, 3.40]

Eine Extremstelle in \mathcal{L} bedeutet auch eine Extremstelle in E_{HF} unter der Orthonormalitäts-Bedingung. Also setzen wir die Erste Variation in \mathcal{L} null:

$$\delta\mathcal{L} = \delta E_{\text{HF}} - \sum_{i,j}^{2n} \lambda_{ij} \delta \langle \varphi_i | \varphi_j \rangle = 0 \quad (2.25)$$

Wir packen im Folgenden alle komplex konjugierten Terme in Θ , dabei gleicht das Θ^* stets dem restlichen Term.

$$\begin{aligned} 0 &= \delta E_{\text{HF}} - \sum_{i,j}^{2n} \lambda_{ij} \delta \langle \varphi_i | \varphi_j \rangle \\ &= \delta E_{\text{HF}} - \sum_{i,j}^{2n} \lambda_{ij} \langle \delta \varphi_i | \varphi_j \rangle - \sum_{i,j}^{2n} \lambda_{ij} \langle \varphi_i | \delta \varphi_j \rangle \\ &= \delta E_{\text{HF}} - \sum_{i,j}^{2n} \lambda_{ij} \langle \delta \varphi_i | \varphi_j \rangle - \left(\sum_{i,j}^{2n} \lambda_{ji} \langle \delta \varphi_i | \varphi_j \rangle \right)^* \quad | \text{ (2.21)} \\ &= \sum_i^{2n} \langle \delta \varphi_i | \hat{H}_{\text{core}} | \varphi_i \rangle + \sum_{i,j}^{2n} ([\delta \varphi_i \varphi_i | \varphi_j \varphi_j] - [\delta \varphi_i \varphi_j | \varphi_j \varphi_i]) - \sum_{i,j}^{2n} \lambda_{ij} \langle \delta \varphi_i | \varphi_j \rangle + \Theta \quad | \text{ (2.14), (2.16)} \\ &= \sum_i^{2n} \langle \delta \varphi_i | \hat{H}_{\text{core}} | \varphi_i \rangle + \sum_{i,j}^{2n} \left(\langle \delta \varphi_i | \hat{J}_j | \varphi_i \rangle - \langle \delta \varphi_i | \hat{K}_j | \varphi_i \rangle \right) - \sum_{i,j}^{2n} \lambda_{ij} \langle \delta \varphi_i | \varphi_j \rangle + \Theta \end{aligned}$$

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

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

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

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

Kurz als:

$$\hat{F} \varphi_i = \sum_j^{2n} \lambda_{ij} \varphi_j, \quad \forall i = 0 \dots 2n \quad (2.26)$$

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

$$\hat{F} \varphi'_i = \lambda_i \varphi'_i, \quad i = 0 \dots 2n \quad (2.27)$$

Da die λ_{ij} hermitesch sind, ist immer eine Matrix-Diagonalisierung möglich. Dabei ist der Fock-Operator \hat{F} invariant bezüglich dieser Diagonalisierung [5, 3.64].

[1, S. 253] [5, S. 115-119]

2.2.4 Entfernen des Spins

Es ist möglich den Spin aus unserer Hatree-Fock-Gleichung zu entfernen, da wir lediglich Moleküle betrachten, deren Orbitale stets zweifach besetzt sind mit je einem α und β Elektron. Wir müssen nur für ein beliebiges φ_i aus (2.27) umformen:

$$\begin{aligned}\hat{F}\varphi_i &= \lambda_i\varphi_i \\ \hat{F}\psi_i\alpha &= \lambda_i\psi_i\alpha\end{aligned}$$

Wir integrieren nun beide Seiten der Gleichung, multipliziert mit α^* , über die Spinkoordinate ω . Wir multiplizieren mit $\langle\alpha|$:

$$\begin{aligned}\langle\alpha|\hat{F}\psi_i|\alpha\rangle &= \langle\alpha|\lambda_i\psi_i|\alpha\rangle \\ \langle\alpha|\left(\hat{H}_{\text{core}} + \sum_j^{2n}(\hat{J}_j - \hat{K}_j)\right)\psi_i|\alpha\rangle &= \langle\alpha|\lambda_i\psi_i|\alpha\rangle\end{aligned}$$

\hat{H}_{core} , ψ_i und λ_i sind von den Spinkoordinaten unabhängig und können außerhalb der Spin-Integrale stehen:

$$\begin{aligned}\hat{H}_{\text{core}}\psi_i \underbrace{\langle\alpha|\alpha\rangle}_{=1} + \langle\alpha|\sum_j^{2n}(\hat{J}_j - \hat{K}_j)|\alpha\rangle\psi_i &= \lambda_i\psi_i \underbrace{\langle\alpha|\alpha\rangle}_{=1} \\ \hat{H}_{\text{core}}\psi_i + \langle\alpha|\sum_j^{2n}(\hat{J}_j - \hat{K}_j)|\alpha\rangle\psi_i &= \lambda_i\psi_i\end{aligned}\tag{2.28}$$

Betrachten wir nun den Term für die Elektron-Elektron-Interaktionen. Da im Coulomb- und Austausch-Operator Spin-Orbital-Funktion vorkommen und jedes Orbital zwei Elektronen mit unterschiedlichem Spin enthält, lässt sich die Summe umschreiben zu:

$$\begin{aligned}\langle\alpha|\sum_j^{2n}(\hat{J}_j - \hat{K}_j)|\alpha\rangle &= \sum_j^{2n}\langle\alpha|\hat{J}_j|\alpha\rangle - \langle\alpha|\hat{K}_j|\alpha\rangle \\ &= \sum_j^n\langle\alpha(1)|\langle\alpha(2)|\hat{J}'_j|\alpha(2)\rangle|\alpha(1)\rangle + \langle\alpha(1)|\langle\beta(2)|\hat{J}'_j|\beta(2)\rangle|\alpha(1)\rangle \\ &\quad - \langle\alpha(1)|\langle\alpha(2)|\hat{K}'_j|\alpha(1)\rangle|\alpha(2)\rangle - \langle\alpha(1)|\langle\beta(2)|\hat{K}'_j|\beta(1)\rangle|\alpha(2)\rangle\end{aligned}$$

Wir haben die Terme der Summe mit gleichem Raumorbital kombiniert und das Spin-Integral der Operatoren aus diesen herausgezogen. Also hängen die modifizierten Operatoren \hat{J}'_j und \hat{K}'_j nicht von ω_1 oder ω_2 ab. Wir können die Operatoren aus den Spin-Integralen entfernen:

$$\begin{aligned}&= \sum_j^n \hat{J}'_j \langle\alpha(1)|\langle\alpha(2)|\alpha(2)\rangle|\alpha(1)\rangle + \hat{J}'_j \langle\alpha(1)|\langle\beta(2)|\beta(2)\rangle|\alpha(1)\rangle \\ &\quad - \hat{K}'_j \langle\alpha(1)|\langle\alpha(2)|\alpha(1)\rangle|\alpha(2)\rangle - \hat{K}'_j \langle\alpha(1)|\langle\beta(2)|\beta(1)\rangle|\alpha(2)\rangle \\ &= \sum_j^n \hat{J}'_j \underbrace{\langle\alpha(1)|\alpha(1)\rangle}_{=1} \underbrace{\langle\alpha(2)|\alpha(2)\rangle}_{=1} + \hat{J}'_j \underbrace{\langle\alpha(1)|\alpha(1)\rangle}_{=1} \underbrace{\langle\beta(2)|\beta(2)\rangle}_{=1} \\ &\quad - \hat{K}'_j \underbrace{\langle\alpha(1)|\alpha(1)\rangle}_{=1} \underbrace{\langle\alpha(2)|\alpha(2)\rangle}_{=1} - \hat{K}'_j \underbrace{\langle\alpha(1)|\beta(1)\rangle}_{=0} \underbrace{\langle\beta(2)|\alpha(2)\rangle}_{=0} \\ &= \sum_j^n 2\hat{J}'_j - \hat{K}'_j\end{aligned}$$

Setzen wir den letzten Term wieder in die ursprüngliche Gleichung ein, erhalten wir:

$$\underbrace{\left(\hat{H}_{\text{core}} + \sum_j^n \left(2\hat{J}'_j - \hat{K}'_j \right) \right)}_{\hat{F}'}} \psi_i = \lambda_i \psi_i$$

Dies gilt analog zu einem φ_i mit β Spin und damit auch für alle i :

$$\hat{F}' \psi_i = \lambda_i \psi_i \quad \forall i \quad (2.29)$$

Das ist die Hartree-Fock-Gleichung unter der Bedingung, dass jedes Orbital doppelt besetzt ist. Diesen Fall (2.29) nennt man Restricted Hartree-Fock (RHF) und den Fall mit Spin-Orbitalen aus (2.27) Unrestricted Hartree-Fock (UHF).

Wir beschränken uns nur auf Restricted Hartree-Fock, wie bereits festgelegt.

2.3 Roothaan-Hall

Um die RHF-Gleichungen zu lösen, benötigen wir nur noch einen klaren Ausdruck für die ψ_i . Da die ψ_i Molekül-Orbitale darstellen, welche sehr unterschiedlich aufgebaut sein können, werden diese als Linearkombination von m Atom-Orbitalen χ_ν repräsentiert:

$$\psi_i = \sum_\nu^m C_{\nu i} \chi_\nu \quad \forall i \quad (2.30)$$

Wir setzen diese Darstellung in die RHF-Gleichung (2.29) ein:

$$\sum_\nu^m \hat{F}' C_{\nu i} \chi_\nu = \sum_\nu^m C_{\nu i} \chi_\nu \quad (2.31)$$

Wir haben nun n dieser Gleichungen, je eine für jedes besetzte Raum-Orbital ψ_i . Wir stellen nun n' weitere Gleichungen auf, sodass $n + n' = m$ ist. Wir erhalten dann n' "virtuelle" Raum-Orbitale, welche keine Elektronen enthalten und nicht in der Slater-Determinante auftauchen. Durch diese Erweiterung bringen wir die Gleichungen in eine Form, die sich leicht in eine Matrix-Gleichung mit $m \times m$ Matrizen umformen lässt.

Wir definieren die $m \times m$ Matrizen F und S mit den Elementen:

$$F_{\mu\nu} := \langle \chi_\mu | \hat{F}' | \chi_\nu \rangle \quad (2.32)$$

$$S_{\mu\nu} := \langle \chi_\mu | \chi_\nu \rangle \quad (2.33)$$

Die Matrix-Form der Roothaan-Hall-Gleichungen:

$$FC = SC\epsilon \quad (2.34)$$

Kapitel 3

Ergebnisse/ Numerische Experimente

3.1 Erklärung der Experimente

- Eigen-Energien als Benchmark + Moleküle zum Testen (Simple wie H₂O, CH₄, ... 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
- [3] E. G. Lewars, *Computational chemistry: introduction to the theory and applications of molecular and quantum mechanics*. Springer, 2016.
- [4] I. N. Levine, *Quantum chemistry*. Pearson, 2019.
- [5] A. Szabo and N. S. Ostlund, *Modern quantum chemistry*. Dover Publications, 1996.
- [6] 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