



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

Fachbereich Informatik  
Bachelorarbeit  
Deniz Güven

Betreuer:  
18. Juli 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 . . . . .	3
<b>2</b>	<b>Theorie und Methoden</b>	<b>4</b>
2.1	Allgemeine Theorie . . . . .	4
2.1.1	Grundlegende Definitionen . . . . .	4
2.1.2	Postulate der Quantenmechanik . . . . .	4
2.1.3	Approximationen . . . . .	5
2.1.4	Variationsformulierung . . . . .	6
2.2	Hartree-Fock . . . . .	6
2.3	DFT . . . . .	7
<b>3</b>	<b>Ergebnisse/ Numerische Experimente</b>	<b>8</b>
3.1	Erklärung der Experimente . . . . .	8
3.2	Experimente(HF, DFT, FULL-CI(exakt) über NWCHEM oder Literatur) . . . . .	8
3.3	Vergleich der Methoden/Deutung der Ergebnisse (HF vs. DFT)	8
<b>4</b>	<b>Diskussion/Ausblick</b>	<b>9</b>
4.1	Einordnung von HF und DFT in der Chemie . . . . .	9
4.2	Wie könnte man von diesem Punkt aus weitermachen? . . . .	9

# 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.[?, 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.[?, 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. [?, 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. [?, 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:

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

[?, S. 24-25]

### 2.1.3 Approximationen

- Verwendete Approximationen/Annahmen (Born-Oppenheimer-Näherung, ...)

### 2.1.4 Variationsformulierung

Da eine analytische Lösung zur Schrödingergleichung nur in speziellen Fällen existiert (TODO cite), 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 das N korrekt?

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:  
 $\forall i, j \in \mathbb{N}_0 : \langle \psi_i | \psi_j \rangle = \delta_{ij}$
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  $E_{test} - E_0 \geq 0$

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

□

## 2.2 Hartree-Fock

- Herleitung (Variations-Prinzip: Minimierung der Energie, Schrödingergleichung u Operatoren)

- Lösungsweg über das SCF-Verfahren (Matrix-Darstellung, ...)
- Verwendung von Basisfunktionen (Konstruktion der Wellenfunktion)
- Implementierung (größten Probleme: Integral-Evaluierung und Matrix-Diagonalisierung)

## 2.3 DFT

- Herleitung (Nur die Idee/Ergebnisse, da wahrscheinlich über meinem Niveau)
  - Konkrete Umsetzung durch die Kohn-Sham-Gleichung (Terme in der Schrödinger-Glg. + XC-Funktionale)
  - Lösung durch FEM + PINVIT (+ LDA)
  - Implementierung über UG4 LUA



# 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, ...