Berechnung von Molekül-Grundzustandsenergien mit Ab-Initio-Methoden

Fachbereich Informatik

Bachelorarbeit

Deniz Güven

Betreuer:

22. Oktober 2021

Inhaltsverzeichnis

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 Verständis 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 Defininitionen

2.1.2 Postulate der Quantenmechanik

TODO: ψ als immer normiert annehmen?, Mehr infos + umschreiben?

Wellenfunktionen

Die sogenannte Wellenfunktion $\Psi(x_1, x_2, \ldots, t)$ beschreibt den Zustand eines quantenmechanischen Systems vollständig.[**?**, 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 hermitisch sein und folgende Gleichungen erfüllen:

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

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:

$$\langle\hat{o}\rangle = \frac{\int \psi^* \hat{o} \psi \, d\tau}{\int \psi^* \psi \, d\tau} = \frac{\langle\psi^*|\hat{o}|\psi\rangle}{\langle\psi^*|\psi\rangle} \tag{2.1}$$

Wenn ψ 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 geich $|\psi(x)|^2$, wenn ψ normiert ist.[**?**, S. 24]

Die Schrödingergleichung

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

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \hat{H}\Psi \tag{2.2}$$

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

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

Dabei ist ψ die Lösung für die zeitunabhängige Schrödingergleichung:

$$\hat{H}\psi = E\psi \tag{2.3}$$

[**?**, S. 24-25]

2.1.3 Hamilton-Operator

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

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

Dabei steht Z_μ für die Ladung des Atomkerns μ und r für den Abstand zwischen Elektronen und/oder Atomkernen. [**?**, 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. [**?**, S. 11-14]

2.1.5 Variationsformulierung

Da eine analytische Lösung zur Schrödingergleichung nur in speziellen Fällen existiert [?, 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 -> 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 orthonomal zueinander:
   $\langle\psi_i|\psi_j\rangle = \delta_{ij}, \quad \forall i, j$
4. Die Test-Wellenfunktion lässt sich als Lineakombination der Eigenfunktionen darstellen:
   $\psi_{test} = \sum_n c_n \psi_n$

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

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

[?, S. 187]
TODO Warum Voraussetzungen erfüllt sind, erklären.

2.1.6 Beschreibung von Elektronen

Die gesamte Wellenfunktion Ψ 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 α und β 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:

$$\Psi(1,\dots,n) = \frac{1}{\sqrt{(2n)!}} \begin{vmatrix} \psi_1(1)\alpha(1) & \psi_1(1)\beta(1) & \cdots & \psi_n(1)\alpha(1) & \psi_n(1)\beta(1) \\ \psi_1(2)\alpha(2) & \psi_1(2)\beta(2) & \cdots & \psi_n(2)\alpha(2) & \psi_n(2)\beta(2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots \\ \psi_1(2n)\alpha(2n) & \psi_1(2n)\beta(2n) & \cdots & \psi_n(2n)\alpha(2n) & \psi_n(2n)\beta(2n) \end{vmatrix} \tag{2.5}$$

TODO zusatzinfos? Erklärung spin auf s.200 lewars
+ eine zeile mit $\varphi_1 = \psi_1\alpha$ und $\varphi_2 = \psi_1\beta$

2.2 Hartree-Fock

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

$$\begin{aligned} E_{\text{HF}} &= \langle\Psi|\hat{H}_{\text{el}}|\Psi\rangle \\ &= \langle\Psi|\hat{H}_{\text{core}} + \hat{V}_{ee}|\Psi\rangle \\ &= \langle\Psi|\hat{H}_{\text{core}}|\Psi\rangle + \langle\Psi|\hat{V}_{ee}|\Psi\rangle \qquad | \text{ Slater-Condon-Regel} \\ &= \sum_i^{2n}\langle\varphi_i|\hat{H}_{\text{core}}|\varphi_i\rangle + \frac{1}{2}\sum_{i,j}^{2n}\left([\varphi_i\varphi_i|\varphi_j\varphi_j] - [\varphi_i\varphi_j|\varphi_j\varphi_i]\right) \end{aligned} \tag{2.6}$$

[?, S. 235, S.253]

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:

$$[\varphi_i\varphi_j|\varphi_k\varphi_l] := \int \varphi_i^*(1)\varphi_j(1)\frac{1}{r_{12}}\varphi_k^*(2)\varphi_l(2)d\tau_1 d\tau_2 \tag{2.7}$$

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

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

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

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

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:

$$
\begin{aligned}
\left(\hat{H}_{\text{core}} + \sum_{j}^{2n} \left(\hat{J}_j - \hat{K}_j\right)\right) \varphi_i &= \sum_{j}^{2n} \lambda_{ij} \varphi_j \\
\hat{F} \varphi_i &= \sum_{j}^{2n} \lambda_{ij} \varphi_j, \quad \forall i = 0 \dots 2n
\end{aligned} \tag{2.8}
$$

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

$$
\hat{F}(1)\varphi_i'(1) = \epsilon_i \varphi_i'(1), \quad i = 0 \dots 2n \tag{2.9}
$$

[**?**, S. 253]

TODO zeigen was J und K sind + Spin ausintegrieren. bei Operatoren (1) weglassen?

2.3 Roothaan-Hall

Die Matrix-Form der Roothaan-Hall-Gleichungen:

$$
FC = SC\epsilon \tag{2.10}
$$

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, ...