



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

Fachbereich Informatik

Bachelorarbeit

Deniz Güven

Betreuer:

15. Dezember 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	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
2.3.1	Aufstellung der Gleichungen	12
2.3.2	Lösung der Matrix-Gleichung	13
2.3.3	Berechnung der Molekül-Orbitale und Orbital-Energien	14
2.3.4	Darstellung des Fock-Operators in der Atomorbital-Basis	14
2.3.5	Berechnung der Gesamtenergie des Moleküls	15
2.4	Implementierung	15
2.4.1	Überblick	16
2.4.2	Atomorbitale und Basis-funktionen	16
2.4.3	Berechnung der Repulsions-Integrale	16
2.4.4	Schätzung der Start-Orbitale	16
<b>3</b>	<b>Ergebnisse/ Numerische Experimente</b>	<b>17</b>
3.1	Erklärung der Experimente	17
3.2	Experimente(HF, DFT, FULL-CI(exakt) über NWCHEM oder Literatur)	17
3.3	Vergleich der Methoden/Deutung der Ergebnisse (HF vs. DFT)	17
<b>4</b>	<b>Diskussion/Ausblick</b>	<b>18</b>
4.1	Einordnung von HF und DFT in der Chemie	18
4.2	Wie könnte man von diesem Punkt aus weitermachen?	18

# 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 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  $\psi$  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:

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

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  $\hat{H}_{\text{el}}$ . 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  $\psi_i$  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  $E_{test} - E_0 \geq 0$

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

[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  $\alpha$  und  $\beta$  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  $\omega$  existiert separat von den räumlichen Koordinaten  $x, y, z$ . Deshalb hängt die Wellenfunktion  $\varphi$  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  $\Psi$  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):

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

[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  $\varphi_i$  und  $\varphi_j$  dar:

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

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  $\lambda_{ij}$  bilden eine hermitesche Matrix. [5, 3.40]

Eine Extremstelle in  $\mathcal{L}$  bedeutet auch eine Extremstelle in  $E_{\text{HF}}$  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  $\Theta$ , dabei gleicht das  $\Theta^*$  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  $\lambda_{ij}$  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  $\alpha$  und  $\beta$  Elektron. Wir müssen nur für ein beliebiges  $\varphi_i$  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  $\alpha^*$ , über die Spinkoordinate  $\omega$ . Wir multiplizieren mit  $\langle\alpha|$ :

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

$\hat{H}_{\text{core}}, \psi_i$  und  $\lambda_i$  sind von den Spinkoordinaten unabhängig und können außerhalb der Spin-Integrale stehen:

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

Wir definieren spinunabhängige Versionen des Coulomb- und Austausch-Operators aus (2.15) und (2.17), die im nächsten Schritt verwendet werden:

$$\hat{J}'_j\psi_i(1) := \int \psi_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} \psi_j(2) \psi_i(1) d\nu_2\tag{2.29}$$

$$\hat{K}'_j\psi_i(1) := \int \psi_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} \psi_j(1) \psi_i(2) d\nu_2\tag{2.30}$$

Man merke:

$$\hat{J}_j = \begin{cases} \langle\alpha|\hat{J}'_j|\alpha\rangle \\ \langle\beta|\hat{J}'_j|\beta\rangle \end{cases} \quad \hat{K}_j = \begin{cases} \langle\alpha|\hat{K}'_j|\alpha\rangle \\ \langle\beta|\hat{K}'_j|\beta\rangle \end{cases}\tag{2.31}$$

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, siehe ?? für die Definition der Operatoren. Also hängen die modifizierten Operatoren  $\hat{J}'_j$  und  $\hat{K}'_j$  nicht von  $\omega_1$  oder  $\omega_2$  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:

$$\underbrace{\left( \hat{H}_{\text{core}} + \sum_j^n (2\hat{J}'_j - \hat{K}'_j) \right)}_{\hat{F}'} \psi_i = \lambda_i \psi_i \quad (2.32)$$

Dies gilt analog zu einem  $\varphi_i$  mit  $\beta$  Spin und damit auch für alle  $i$ :

$$\hat{F}' \psi_i = \lambda_i \psi_i \quad \forall i \quad (2.33)$$

Das ist die Hartree-Fock-Gleichung unter der Bedingung, dass jedes Orbital doppelt besetzt ist. Diesen Fall (2.33) 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

### 2.3.1 Aufstellung der Gleichungen

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

$$\psi_i = \sum_s^m C_{si} \chi_s \quad \forall i \quad (2.34)$$

Wir setzen diese Darstellung in die RHF-Gleichung (2.33) ein und erhalten die Roothaan-Hall-Gleichungen:

$$\sum_s^m \hat{F}' C_{si} \chi_s = \lambda_i \sum_s^m C_{si} \chi_s \quad (2.35)$$

Wir haben nun  $n$  dieser Gleichungen, je eine für jedes besetzte Raum-Orbital  $\psi_i$ . 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:

$$\begin{aligned} F_{rs} &:= \langle \chi_r | \hat{F}' | \chi_s \rangle \\ S_{rs} &:= \langle \chi_r | \chi_s \rangle \end{aligned} \quad (2.36)$$

Es lässt sich zeigen, dass man (2.35) in diese Matrix-Form bringen kann:

$$FC = SC\lambda \quad (2.37)$$

### 2.3.2 Lösung der Matrix-Gleichung

Die Matrizen  $F$  und  $S$  können nun über (2.36) berechnet werden, sodass wir nur noch die Koeffizienten-Matrix und diagonale Energie-Matrix als die Unbekannten haben.

Mit der genauen Evaluierung der Matrizen  $F$  und  $S$  befassen wir uns in Abschnitt 2.3.4. Wir nehmen deshalb zunächst an, dass wir immer konkrete Werte für die beiden Matrizen berechnen können.

Bei näherer Betrachtung fällt auf, dass wir eine simple Eingewertsgleichung erhalten, wenn die Überlappmatrix  $S$  aus (2.37) verschwindet:

$$\begin{aligned} FC &= C\lambda \quad | \cdot C^{-1} \\ F &= C\lambda C^{-1} \end{aligned}$$

Da  $S$  hermitesch ist, existiert eine unitäre Matrix  $U$ , welche  $S$  diagonalisieren kann:

$$S = U s U^\dagger \quad (2.38)$$

Wir konstruieren nun mit Hilfe der Matrizen  $U$  und  $s$  eine Transformations-Matrix  $S^{-1/2}$ :

$$S^{-1/2} = U s^{-1/2} U^\dagger \quad (2.39)$$

Wir erhalten  $s^{-1/2}$ , indem die inverse Wurzel für jeden Diagonal-Eintrag in  $s$  gezogen wird.

Es gilt nun:

$$S^{-1/2} S S^{-1/2} = S^{-1/2} S^{1/2} = S^0 = \mathbf{1} \quad (2.40)$$

Man kann mit  $S^{-1/2}$  die Koeffizienten transformieren:

$$C = S^{-1/2} C' \quad (2.41)$$

Setzen wir (2.41) in (2.37) ein und multiplizieren  $S^{-1/2}$  von links, können wir unsere Gleichung aus (2.37) umschreiben zu:

$$\begin{aligned} \underbrace{S^{-1/2} F S^{-1/2}}_{F'} C' &= \underbrace{S^{-1/2} S S^{-1/2}}_{\mathbf{1}} C' \lambda \\ F' C' &= C' \lambda \\ F' &= C' \lambda C'^{-1} \end{aligned} \quad (2.42)$$

Man muss nur noch die transformierte Fock-Matrix  $F'$  diagonalisieren und die erhaltenen Koeffizienten über (2.41) in die ursprüngliche Basis transformieren.

Die erhaltenen Eigenwerte  $\lambda$  entsprechen den Energien der Orbitale, welche durch die Koeffizienten in  $C$  beschrieben werden.

[5, S. 142-145]

### 2.3.3 Berechnung der Molekül-Orbitale und Orbital-Energien

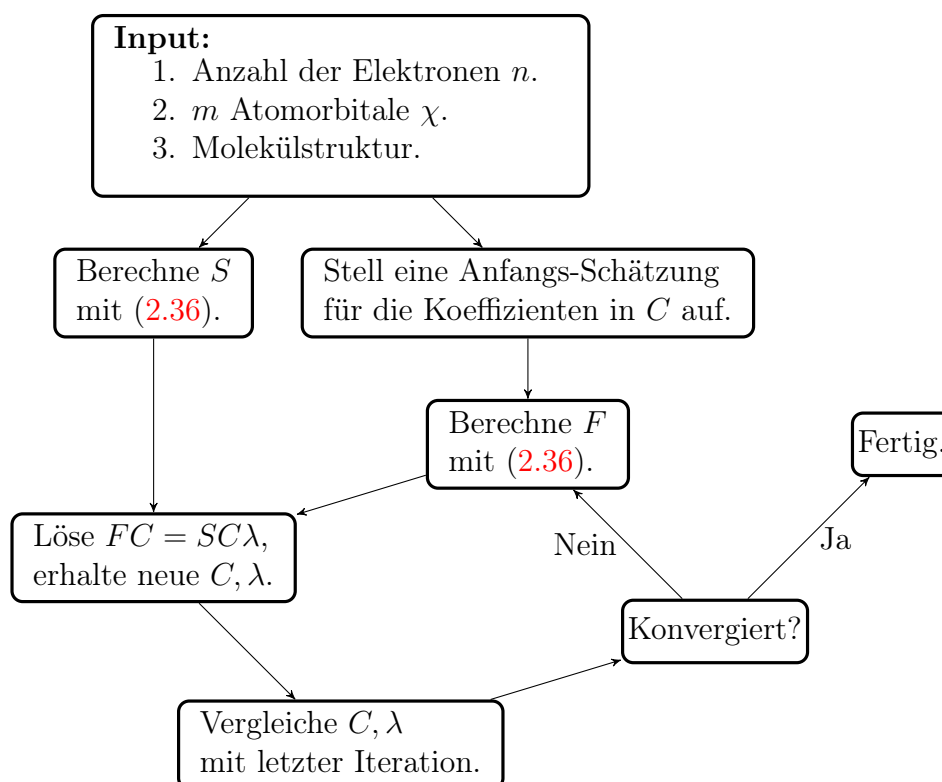
Wir können nun die Matrix-Gleichung (2.37) lösen, jedoch handelt es sich um eine nicht lineare Gleichung, weil die Fock-Matrix  $F$  von den Raumorbitalen  $\varphi_i$  und damit auch von den Koeffizienten in  $C$  abhängt.

Wir möchten also die Koeffizienten-Matrix  $C$  berechnen, benötigen aber dafür die Fock-Matrix  $F$ , die wir nur erhalten können, wenn wir  $C$  bereits berechnet haben.

Dieses Hindernis überwinden wir, indem wir diese Gleichung in einem iterativen Verfahren lösen:

1. Wir beginnen mit einer hoffentlich guten Schätzung für die Koeffizienten-Matrix  $C$  bzw. den Raumorbitalen  $\varphi_i$ .
2. Dann lösen wir die Gleichung (2.37) mit der neusten Schätzung für  $C$  und aktualisieren unsere Schätzung für die Koeffizienten-Matrix  $C$  mit der Lösung.
3. Wir wiederholen den 2. Schritt solange, bis die Koeffizienten-Matrix  $C$  keine signifikanten Veränderungen aufweist. Die Koeffizienten-Matrix  $C$  und die Energien  $\lambda$  aus der letzten Iteration stellen die Ergebnisse unseres Verfahrens.

Dieses Verfahren wird die Self-Consistent Field method (kurz SCF) genannt, da wir erst aufhören, wenn die Koeffizienten-Matrix  $C$  über mehrere Iterationen hinweg gleich bleibt, also mit sich selbst konsistent ist.



### 2.3.4 Darstellung des Fock-Operators in der Atomorbital-Basis

Wir müssen noch die Fock-Matrix  $F$  und Überlapp-Matrix  $S$  berechnen, um die Gleichung (2.37) zu lösen.

Die Berechnung der Überlapp-Matrix  $S$  ist durch (2.36) bereits vollständig als Integrale über

Atomorbitale gegeben. Die Elemente der Fock-Matrix  $F$  hingegen benötigen den Fock-Operator  $\hat{F}'$ , welcher selber von den Molekülorbitalen abhängt. Der UHF Fock-Operator  $\hat{F}'$  wurde bereits definiert als:

$$\hat{F}' = \hat{H}_{\text{core}} + \sum_j^n \left( 2\hat{J}'_j - \hat{K}'_j \right) \quad (2.43)$$

Dabei hängen die Coulomb- und Austausch-Operatoren  $\hat{J}'_j$ ,  $\hat{K}'_j$  von Molekül-Raumorbitalen  $\psi_j$  ab. Setzt man die Atomorbitale  $\chi_s$  aus (2.34) in die Definitionen von  $\hat{J}'_j$  (2.29) und  $\hat{K}'_j$  (2.30) ein, lässt sich  $F_{rs}$  schreiben als:

$$F_{rs} = \langle \chi_r | \hat{F}' | \chi_s \rangle = \langle \chi_r | \hat{H}_{\text{core}} | \chi_s \rangle + \sum_{tu}^m \sum_j^n C_{tj}^* C_{uj} (2[rs|tu] - [ru|ts]) \quad (2.44)$$

Die 2-Elektronen-Integrale  $[rs|tu]$  und  $[ru|ts]$  sind analog zu (2.13) definiert, wobei es sich um Atomorbitale handelt ohne Spin.

In dieser Form müssen die 2-Elektronen-Integrale nur einmal zu Beginn für einen Satz Atomorbitale berechnet werden und können dann in jeder Iteration wieder verwendet werden, da sich nur noch die Koeffizienten-Matrix  $C$  in jeder Iteration ändern kann.

Zur Berechnung der Fock-Matrix  $F$  und Überlapp-Matrix  $S$  fehlen uns nur noch explizite Terme für die Atomorbitale  $\chi$ . Diese sind Implementierungsabhängig und werden deshalb im nächsten Kapitel unter Abschnitt 2.4.2 behandelt.

### 2.3.5 Berechnung der Gesamtenergie des Moleküls

Ab diesem Punkt sind wir in der Lage die Molekülorbitale und deren Eigen-Energien zu Berechnen. Um die Gesamtenergie des Moleküls zu erhalten, müssen die Orbitalenergien kombiniert werden:

$$E_{\text{HF}} = 2 \sum_i^n \lambda_i - \sum_i^n \sum_j^n 2 \langle \psi_i | \hat{J}_j | \psi_i \rangle - \langle \psi_i | \hat{K}_j | \psi_i \rangle \quad (2.45)$$

Wir zählen alle Orbital-Energien doppelt, da wir insgesamt  $2n$  Elektronen haben. Durch die Summe der Orbital-Energien werden die Elektron-Repulsions-Terme jedoch zu oft gezählt, weil ein Repulsions-Term immer zwischen zwei Orbitalen wirkt. Also wir würden die Repulsion zb. des Orbitals  $\psi_i$  mit  $\psi_j$  und umgekehrt zählen, was zu oft ist. Deshalb werden einmal zur Korrektur die Repulsion von den Orbitalenergien abgezogen. Die Gleichung kann man weiter umformen zu:

$$E_{\text{HF}} = \sum_i^n \lambda_i + \sum_i^n \langle \psi_i | \hat{H}_{\text{core}} | \psi_i \rangle = \sum_i^n \lambda_i + \sum_{rs}^m \sum_i^n C_{ri}^* C_{si} \langle \chi_r | \hat{H}_{\text{core}} | \chi_s \rangle \quad (2.46)$$

[3, S. 229-230]

## 2.4 Implementierung

In diesem Abschnitt befassen wir uns mit den wesentliche Implementierungs-Details der zu dieser Arbeit begleitenden Software.



### **2.4.1 Überblick**

### **2.4.2 Atomorbitale und Basis-funktionen**

Wir befassen uns nun genauer mit den verwendeten Atomorbitalen. Wie am Anfang des letzten Kapitels beschrieben, werden Atomorbitale verwendet, um die Molekülorbitale darzustellen. In diesem Kontext werden die verwendeten Atomorbitale Basisfunktionen genannt und die Menge dieser Basisfunktionen ist der so genannte Basis-Satz.

### **2.4.3 Berechnung der Repulsions-Integrale**

### **2.4.4 Schätzung der Start-Orbitale**

# 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. 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](https://www.theochem.uni-frankfurt.de/teaching/2019_ss_tc2/TC2_L3_2019.pdf)