

## Quantenchemie (ThC1): Aufgabenblatt 1:

1. (2.5P) *Mit einer DFT Methode können Sie für ein Molekül mit 20 Atomen eine MD Simulation mit 100 Zeitschritten am Tag berechnen.*

(a) *Wieviele Zeitschritte kann man dann für ein Dimer dieses Moleküls berechnen?*

DFT skaliert  $O(N^3)$ : Bei Verdopplung der Systemgröße verachtfacht sich die Rechenzeit, d.h. in der gleichen Zeit kann man ein Achtel der Zeitschritte berechnen:

$$100:8 = 12.5 \text{ Zeitschritte}$$

(b) *Wieviele Zeitschritte erhalten Sie mit einer Semi-Empirischen Methode?*

Eine SE Methode ist um etwa einen Faktor 1000 schneller als DFT, bei gleichem  $O(N^3)$  Skalierungsverhalten:

$$1000 * 100 \text{ Zeitschritte} = 100.000 \text{ Zeitschritte.}$$

(c) *Mit DFT können Sie eine Energie für ein Molekül mit 100 Atomen am Tag berechnen. Für wieviele Atome kann dann eine Semi-empirische Methode am Tag eine Energie berechnen?*

DFT und SE skalieren beide in etwa  $O(N^3)$ . Faktor 10 in der Systemgröße bedeutet damit einen Faktor 1000 in der Rechenzeit. SE ist etwa Faktor 1000 schneller als DFT, d.h. es kann in der gleichen Zeit ein um den Faktor 10 größeres Molekül berechnet werden: 1000 Atome in diesem Fall

(d) *Eine Energieberechnung für ein sehr großes Molekül mit einer MM Methode dauert 2 Minuten. Wenn Sie die Molekülgröße verdoppeln, wie lange dauert es dann?*

MM skaliert  $O(N^2)$ . Anzahl der Atome  $N$ . Rechenzeit:

$$(2N)^2 = 4N^2$$

Die Rechenzeit vervierfacht sich bei Verdopplung der Atomzahl.

(e) *Die MP2 Methode 'skaliert' mit  $N^5$ . Was bedeutet das?*

Rechenzeit für  $N$  Atome ist proportional  $N^5$ . Bei Verdopplung der Atomzahl gilt:

$$(2N)^5 = 2^5 N^5$$

d.h. die Rechenzeit erhöht sich mit  $2^5=32$ .

Allgemein gilt für  $O(N^x)$ :

$$(2N)^x = 2^x N^x,$$

d.h. die Rechenzeit erhöht sich mit  $2^x$ .

2. (2P) Berechnen sie den Gradienten der Coulomb-Energie.

$$E_{Coul} = \frac{1}{4\pi\epsilon} \frac{qQ}{r}$$

$$r = |\vec{r}| = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$$

ist der Verbindungsvektor zwischen den Ladungen, die Ladung  $Q$  sei im Ursprung lokalisiert. Kraft auf die Ladung  $q$ :

$$\vec{F} = -\vec{\nabla}E = -\frac{qQ}{4\pi\epsilon} \vec{\nabla}(x^2 + y^2 + z^2)^{-1/2}$$

$$\vec{\nabla} = \frac{\partial}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial y} + \frac{\partial}{\partial z}$$

$$F_x = -\frac{\partial}{\partial x}E = -\frac{qQ}{4\pi\epsilon} (-1/2)(x^2 + y^2 + z^2)^{-3/2} 2x = \frac{qQ}{4\pi\epsilon} \frac{x}{r^3}$$

$$\vec{F} = \frac{qQ}{4\pi\epsilon} \frac{\vec{r}}{r^3}$$

3. (2 P ) Zeigen Sie durch Einsetzen, dass die Überlagerung von  $\sin(kx-wt)$  und  $\cos(kx-wt)$  eine Lösung der Wellengleichung ist.

Wellengleichung:

$$\frac{\partial^2 y(x, t)}{\partial t^2} = v^2 \frac{\partial^2 y(x, t)}{\partial x^2}$$

$$y(x, t) = a \sin(kx - wt) + b \cos(kx - wt)$$

$$\frac{\partial}{\partial x} y(x, t) = ak \cos(kx - wt) - bk \sin(kx - wt)$$

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2} y(x, t) = -ak^2 \sin(kx - wt) - bk^2 \cos(kx - wt) = -k^2 y(x, t)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} y(x, t) = -aw \cos(kx - wt) + bw \sin(kx - wt)$$

$$\frac{\partial^2}{\partial t^2} y(x, t) = -aw^2 \sin(kx - wt) - bw^2 \cos(kx - wt) = -w^2 y(x, t)$$

$$-w^2 y(x, t) = -v^2 k^2 y(x, t)$$

d.h.: mit  $v = w/k$  ist die Wellengleichung auch für die Superposition erfüllt.

4. (2P) Zeigen Sie, dass  $y(x, t) = A \exp[i(kx - \omega t)]$  eine Lösung der Schrödingergleichung (ohne Potential  $V$ ) ist. Welche Bedingung erhalten Sie für  $c, \omega$  und  $k$ ? Was bedeutet dies? ('googeln' Sie nach 'Wellen' und 'Dispersion')

Eindimensionale Schrödingergleichung ohne Potential:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(x, t) = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \Psi(x, t)$$

Erste Ableitung nach der Zeit und Zweite nach dem Ort:

$$\frac{\partial}{\partial t} y(x, t) = -i\omega y(x, t)$$

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2} y(x, t) = -k^2 y(x, t)$$

Man erhält somit:

$$i\hbar(-i\omega)y(x, t) = -\frac{\hbar^2}{2m}k^2y(x, t).$$

$y(x, t)$  ist also eine Lösung der SG, d.h. beide Seiten der letzten Gleichung sind identisch, wenn die Dispersionsrelation erfüllt ist, d.h. wenn gilt:

$$\hbar\omega = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$$

Eine Dispersionsrelation drückt ein Verhältnis der Kreisfrequenz  $\omega$  Wellenzahl  $k$  aus. Für Lichtwellen findet man  $\omega = kc$  ( $c$ : Lichtgeschwindigkeit).

(z.B. <http://de.wikipedia.org/wiki/Dispersionsrelation>)

Mit den Beziehungen  $p = \hbar k$  und  $E = \hbar\omega$  wird die Dispersionsrelation zur klassischen Energieformel:

$$E = \frac{p^2}{2m}$$

5. (1P) Schreiben Sie den Hamiltonoperator für Ethylen auf.

$C_2H_4$ , 6 Kerne, 16 Elektronen.

$$\hat{H} = -\sum_{i=1}^{16} \frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i - \sum_{i=1}^{16} \sum_{a=1}^6 \frac{1}{4\pi\epsilon} \frac{eZ_a}{r_{ia}} + \sum_{i=1}^{16} \sum_{j=1}^{16} \frac{1}{4\pi\epsilon} \frac{e^2}{r_{ij}} + \sum_{a=1}^6 \sum_{b=1}^6 \frac{1}{4\pi\epsilon} \frac{Z_a Z_b}{r_{ab}}$$