

I. WIEDERHOLUNG

A. Kapitel 2: Theorie der chemischen Bindung, H_2^+

1. Bestimme den Hamiltonian

$$\hat{H} = \hat{T} + V.$$

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta - \frac{1}{4\pi\epsilon} \frac{e^2}{r_a} - \frac{1}{4\pi\epsilon} \frac{e^2}{r_b} + \frac{1}{4\pi\epsilon} \frac{e^2}{R_{ab}} \quad (1)$$

2. Berechne die Energie:

$$\begin{aligned} E &= \langle \hat{H} \rangle = \int \Psi^* \hat{H} \Psi d^3r + E_{KK} = \\ &= \int \Psi^* \left(-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta - \frac{1}{4\pi\epsilon} \frac{e^2}{r_a} - \frac{1}{4\pi\epsilon} \frac{e^2}{r_b} \right) \Psi d^3r + E_{KK} \end{aligned} \quad (2)$$

3. LCAO Ansatz für die Wellenfunktion:

$$\Psi = c_1\phi_a + c_2\phi_b.$$

Normierung:

$$\int \Psi^* \Psi d^3x = 1$$

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{N}}(c_a\phi_a + c_b\phi_b) \quad (3)$$

4. Berechne die **Matrixelemente H und S**, d.h. stelle die Matrix auf

$$H_{ab} = \int \phi_a^* \hat{H} \phi_b d^3r, \quad S_{ab} = \int \phi_a^* \phi_b d^3r.$$

Einsetzen des Hamiltonian in Matrixelemente

H_{ab} : Interpretation der Integrale C und D: Coulomb und Austauschwechselwirkung.

5. Variationsprinzip: Suche Ψ , für das E minimal wird.

D.h., suche Minimum von E: Ableitung von E nach MO Koeffizienten c_a und c_b :

$$E = \frac{1}{N} (c_a^2 H_{aa} + c_b^2 H_{bb} + 2c_a c_b H_{ab})$$

Führt auf lineares Gleichungssystem: Lösung gibt die Eigenwerte (Energien) und Eigenvektoren (c_i), d.h. die MO Koeffizienten.

6. Lösung: Bindendes und anti-bindendes Orbital:

$$\Psi_+ = c_a^+ \phi_a + c_b^+ \phi_b,$$

$$(c_a^+ = 1, c_b^+ = 1)$$

$$\Psi_- = c_a^- \phi_a + c_b^- \phi_b,$$

$$(c_a^- = 1, c_b^- = -1)$$

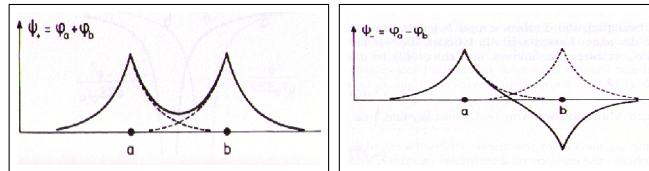
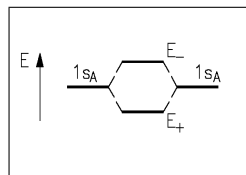


Abbildung 1: MO in H_2^+

$$E_{\pm} = \frac{H_{aa} \pm H_{ab}}{1 \pm S_{ab}} \quad (4)$$

($H_{aa} = H_{bb}$) Aufspaltung der AO's in bindende und anti-bindende Orbitale.



Bindungsenergiekurve:

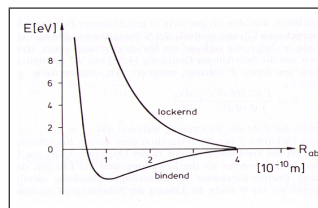


Abbildung 2: Energie vs. R_{ab} des symmetrischen und antisymmetrischen Zustands

B. MO Theorie: Hartree und HF

1. Wellenfunktion und Erwartungswerte

1. Aufstellen des Hamiltonoperators für das Molekül: $\hat{H} = \hat{T} + V_{eK}(r) + V_{ee}(r) + E_{KK}$

2. Man beginnt mit einem Ansatz für die N-Teilchenwellenfunktion $\Psi(r_1 \dots r_N)$. Diese wird durch die Molekülorbitale (MOs) $\phi_i(r)$ dargestellt. Die MOs sind sogenannte 'Einteilchenzustände, in ihnen befindet sich jeweils ein Elektron pro Spinzustand.

a) Hartree, Vernachlässigung jeglicher Elektronenkorrelation:

$$\Psi^H(r_1 \dots r_N) = \phi_1(r_1)\phi_2(r_2)\dots\phi_N(r_N)$$

b) Hartree-Fock, antisymmetrische Wellenfunktion, Pauli-Verbot wird damit berücksichtigt:

$$\Psi^{HF}(r_1 \dots r_N) = \frac{1}{N!} \det(\phi_1(r_1)\phi_2(r_2)\dots\phi_N(r_N))$$

c) CI: Summe über Slater-Determinanten.

$$\Phi^{CI}(r_1 \dots r_N) = C_0\Psi_0 + C_1\Psi_1 + C_2\Psi_2 + \dots$$

(Ψ_0 ist die Grundzustandsdeterminante, Ψ_1 eine Linearkombination von einfach angeregten Determinanten usw.)

Alternative zu CI: MP Störungstheorie

Vergegenwärtigen Sie sich hier nochmals die Spinfunktionen χ , die einfach die MO's ϕ , multipliziert mit dem Spinindikator, darstellen.

Wiederholen Sie, wie man damit die Wellenfunktionen für den H_2 Grundzustand Ψ_1 und die angeregten Zustände $\Psi_2 \dots \Psi_4$ konstruiert. Dazu betrachtet man zunächst das Hartree-Produkt, und bildet daraus die Slater-Determinante, allgemein:

$$\Psi(r_1, \dots, r_N)^{HF} = \det \begin{pmatrix} \chi_1(r_1) & \chi_2(r_1) & \dots & \chi_N(r_1) \\ \dots & \chi_2(r_2) & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \chi_1(r_N) & \chi_2(r_N) & \dots & \chi_N(r_N) \end{pmatrix}$$

3. Integrale berechnen: Der jeweilige Ansatz für die Wellenfunktion wird nun eingesetzt, um die Energieerwartungswerte zu berechnen.

$$E = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle$$

4. Anwendung des Variationsprinzips: Suche Wellenfunktion, die die Energie minimiert, d.h. am Ende wird eine Ableitung der Energie nach der Wellenfunktion gebildet. Praktisch machen wir das aber wie am Beispiel H_2^+ : wir führen Basisfunktionen ein (LCAO Ansatz) und leiten dann die Energie nach den LCAO Koeffizienten c_μ^i ab.

2. Hartree Theorie

Die Energie wird mit der Hartree Wellenfunktion berechnet:

$$E^H = \langle \Psi^H | \hat{H} | \Psi^H \rangle + E_{KK}$$

Mit der Definition der Elektronendichte erhält man:

$$\begin{aligned} E^H &= - \sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2m} \int \phi_i^*(r) \Delta_i \phi_i(r) d^3r - \sum_{i=1}^N \sum_{a=1}^M \frac{eZ_a}{4\pi\epsilon} \int \frac{\rho_i}{r_{ai}} d^3r_i \\ &+ \sum_{i \leq j}^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon} \int \frac{\rho_i(r_i) \rho_j(r_j)}{r_{ij}} d^3r_i d^3r_j + E_{KK} \\ &= \sum_{i=1}^N T_i - \sum_{i=1}^N V_{eN}^i + \frac{1}{2} \sum_{ij}^N J_{ij} + E_{KK} \end{aligned} \quad (5)$$

Bedeutung der Terme, anschauliche Interpretation: rein klassische Coulomb-Wechselwirkung zwischen den Elektronendichten.

3. Hartree-Fock (HF) Theorie

Die Energie wird mit der Hartree-Fock Wellenfunktion berechnet:

$$\begin{aligned} E^{HF} &= \langle \Psi^{HF} | \hat{H} | \Psi^{HF} \rangle = E^H - \frac{1}{2} \sum_{ij}^N K_{ij} \\ E^{HF} &= \sum_{i=1}^N T_i - \sum_{i=1}^N V_{eN}^i + \frac{1}{2} \sum_{ij}^N (J_{ij} - K_{ij}) + E_{KK} \end{aligned}$$

K_{ij} : Austauschintegrale, haben keine einfache anschauliche Bedeutung, nicht-klassische Terme. Siehe auch: Austauschloch.

oder:

$$E^{HF} = \sum_i h_{ii} + \frac{1}{2} \sum_{ij}^N (J_{ij} - K_{ij}) + E_{KK}$$

Damit kann man leicht die Energie eines Moleküls aus dem Besetzungsschema ausrechnen.

Coulomb-Korrelationen: erst mit CI oder MP Störungstheorie. Vergewärtigen Sie sich am Beispiel H_2 , wie CI die Coulombkorrelationen einbezieht.

Siehe auch: Coulomb-Loch.

4. Basissetentwicklung

$$\phi_i = \sum_{\mu} c_{\mu}^i \eta_{\mu}$$

Dies muss man nun in die Integrale h, J und K einsetzen. Mit den Basisfunktionen lassen sich die Integrale leicht berechnen.

Nun hängt, wie beim H_2^+ Beispiel, die Gesamtenergie von den MO Koeffizienten c_{μ}^i ab. Daher kann man die Energie nach diesen ableiten, bekommt ein lineares Gleichungssystem, das analog gelöst werden muss.

C. Kapitel 3: Basissätze, Bindungsenergie, Geometrieoptimierung

1. Slater, Gauss oder ebene Wellen. Gaussfunktionen: der Radialteil wird durch eine Gaussfunktion beschrieben. Dies erleichtert die Berechnung der Integrale beträchtlich. Nachteile der Gaussfunktionen: Verhalten für kleine und grosse Abstände! Daher: Beschreibung eines AO durch 3 Gaussfunktionen.
2. Gaussbasis: fasse mehrere Gaussfunktionen zu einer Basisfunktion zusammen (k_i fest!):

$$\eta_{\mu}(\zeta) = \sum_{i=1}^3 k_i g(\alpha_i)$$

3. Double, triple ... zeta Basissätze
4. Polarisationsfunktionen
5. Diffuse Funktionen.

Die Bedeutung dieser Funktionen sollten Sie beschreiben können.

Berechnung der Bindungsenergie: BSSE

Geometrieoptimierung: folge den Energieableitungen (Kräften) bis in ein lokals Minimum.

Check: 2te Ableitungen= Hessematrix: Sattelpunkt oder Minimum.

D. Kapitel 4: Die Dichtefunktionaltheorie

1. Elektronendichte aus MOs:

$$\rho(r) = \sum_i |\phi_i(r)|^2$$

2. Funktionale: $E[\rho]$
3. Hohenberg-Kohn Theoreme: Elektronendichte ist durch Kernpotential eindeutig festgelegt, $E[\rho]$ wird für Grundzustandsdichte minimal.
4. Problem der kinetischen Energie \rightarrow Kohn-Sham Theorie: es werden doch wieder MOs und Slater-Determinanten eingeführt. Gesamtenergie:

$$E[\rho] = \sum_i \langle \phi_i | \frac{-\hbar^2}{2m} \Delta | \phi_i \rangle - \sum_\alpha \frac{eZ_\alpha}{4\pi\epsilon} \int \frac{\rho(r)}{|r - R_\alpha|} dr$$

$$+ \frac{e^2}{4\pi\epsilon} \int \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{r_{12}} dr_1 dr_2 + E_X[\rho] + E_C[\rho] + E_{KK}$$

Gemeinsamkeit mit und Unterschiede zu HF.

5. LDA, GGA und Hybrid Funktionale.
6. Performance: Atomisierungsenergien, Reaktionsenergien(barrieren), Geometrien und Schwingungsfrequenzen.
7. Problem der GGAs: Multi-Referenzprobleme, angeregte Zustände, VdW.

E. Kapitel 5: Schwingungen

1. Anzahl der Freiheitsgrade: $3N-6$ (linear: $N-1$)

2. Entwicklung des Potentials (harmonische Näherung):

$$E(x_1 \dots x_{3K}) = E(x_1^0 \dots x_{3K}^0) + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3K} \sum_{j=1}^{3K} \frac{\partial^2 E}{\partial x_i \partial x_j} \Delta x_i \Delta x_j$$

3. Kräftekonstantenmatrix (Hessische)

$$k_{ij} = \frac{\partial^2 V(x_1 \dots x_N)}{\partial x_i \partial x_j}$$

4. Newtonsche Bewegungsgleichungen für Atom i:

$$\ddot{x}_i = \frac{F_i}{m_i}$$

$$F_i = -\frac{\partial V(x_1 \dots x_N)}{\partial x_i} = -\sum_{j=1}^9 k_{ij} \Delta x_j$$

5. Massengewichtete Koordinaten u_i und Hessematrix ϕ_{ij} .

6. Einsetzen der Schwingungslösung

$$\Delta u_i(t) = A_i \sin(\omega t)$$

in

$$\Delta \ddot{u}_i = -\sum_{j=1}^9 \phi_{ij} \Delta u_j$$

ergibt ein lineares Gleichungssystem, welches durch Bestimmung der Eigenwerte gelöst werden kann.

7. **Normalmoden:** kollektive Schwingungen der Atome mit bestimmter Schwingungsenergie. Die $3N-6$ harmonischen Schwingungen können durch $3N-6$ harmonische Oszillatoren dargestellt werden.

8. Weitere Anwendung: Charakterisierung stationärer Zustände.

Anzahl der negativen Eigenwerte: Sattelpunkt 1. (2. ..) Ordnung.

F. Kapitel 6: IR und Raman

1. In einem elektrischen Feld (z.B. Laser) hängt die Energie auch von der Feldstärke F ab, Taylorentwicklung nach F ergibt:

$$E(\vec{F}) = E_0 + \sum_i \frac{\partial E}{\partial F_i} F_i + \frac{1}{2} \sum_{ij} \frac{\partial^2 E}{\partial F_i \partial F_j} F_i F_j \dots$$

Die erste Ableitung der Energie nach dem Feld ist das Dipolmoment, die zweite Ableitung die Polarisierbarkeit.

2. IR: Änderung des Dipolmoments entlang einer Schwingungsmode: Intensität durch Ableitung nach Feld und Koordinaten zu erhalten.
3. Raman: Änderung der Polarisierbarkeit mit der Geometrie (entlang der Normalmode): Dritte Ableitung, 2x nach Feld, einmal nach Koordinaten.