Elektronische Struktur

von

Molekülen und Clustern

Einführung in die Molekülstruktur

- Gegenüber einem Atom hat ein Molekül weitere Freiheitsgrade
  - Keine sphärische Symmetrie
  - Schwingungen
  - Rotationen
- Aber auch die elektronischen Molekülzustände sind sehr viel komplizierter als in einem Atom

1. Quantenmechanische Behandlung im Rahmen der Schrödingergleichung
2. Numerische Methoden zur Berechnung molekularer Strukturen und von Clustern

Elektronische Molekül-Zustände

- Schrödinger Gleichung eines beliebigen molekularen Systems mit K Kernen und N Elektronen

$$H\Psi = E\Psi \tag{46}$$

und dem Hamilton Operator

$$\begin{aligned} H &= T + V = -\frac{\hbar}{2m}\sum_{i=1}^{N}\nabla_i^2 - \frac{\hbar^2}{2}\sum_{k=1}^{K}\frac{1}{M_k}\nabla_k^2 + V(r,R) \\ V(r,R) &= V_{KK} + V_{Ke} + V_{ee} \\ &= \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}\left(\sum_{k>k'}\sum_{k=1}^{K}\frac{Z_k Z_{k'}}{R_{k,k'}} - \sum_{k=1}^{K}\sum_{i=1}^{N}\frac{Z_k}{r_{i,k'}} + \sum_{i>i'}\sum_{i=1}^{N}\frac{1}{r_{i,i'}}\right) \end{aligned}$$

Elektronische Molekül-Zustände

- Keine geschlossene Lösung dieser Schrödinger Gleichung
- Wellenfunktionen $\Psi(r, R_k)$ hängen von den Eektronen r und Kernkoordinaten R_k ab
- Die Elektronendynamik ist aufgrund des Massenunterschiedes immer sehr viel schneller als die Dynamik der Kerne
- Ziel: Separation der Elektronen- und Kernkoordinaten

$$\Psi(r, R_k) = \psi(r; R_k) \cdot \chi(R_k) \tag{47}$$

mit

$\chi(R_k)$	Wellenfunktion der Kerne
$\psi(r; R_k)$	Wellenfunktion der Elektronen, wobei die R_k Parameter sind

Born-Oppenheimer Näherung

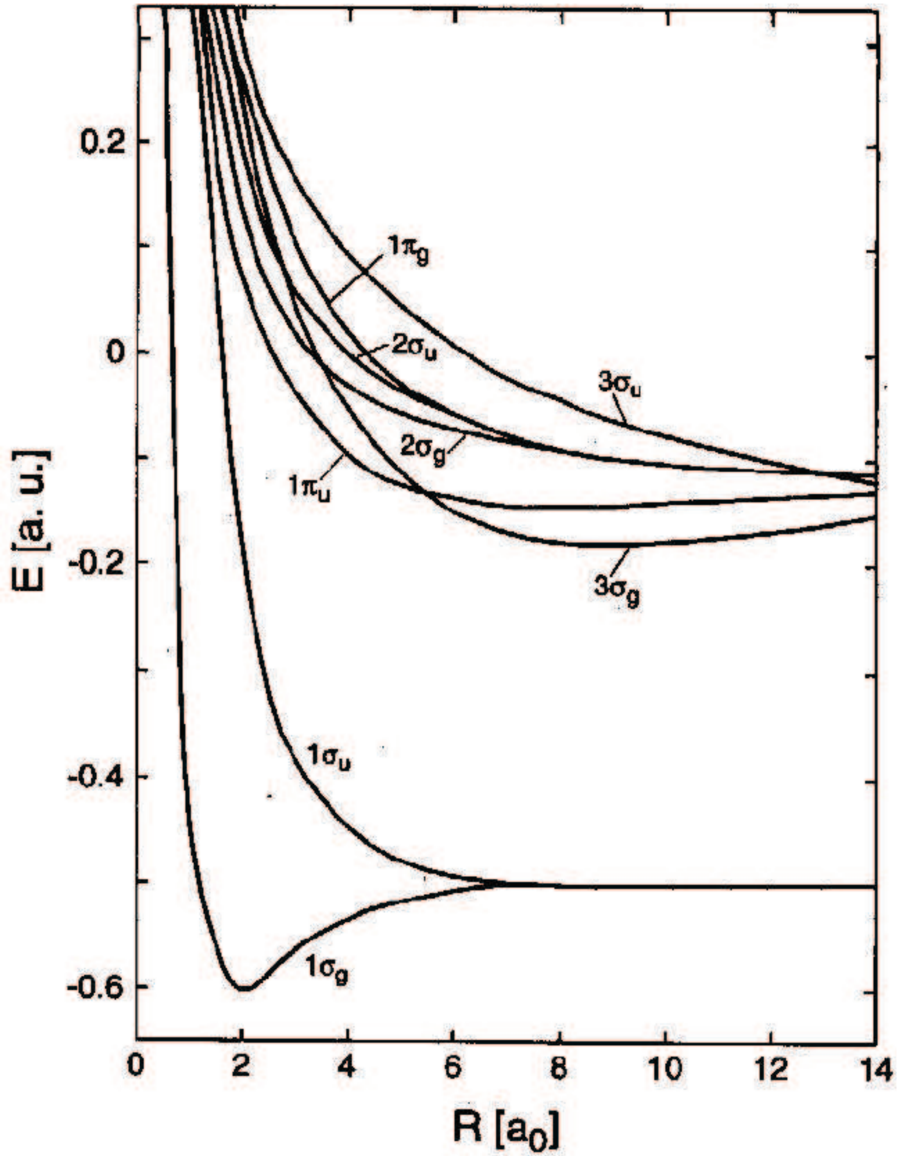
- Trennung der Kern- und Elektronenbewegung

$\Rightarrow$ **Born-Oppenheimer (BO) Näherung**

- Löse die elektronische Schrödinger Gleichung für die $\psi(r; R_k)$ in einem festen Kernpotential $V(R_k)$
- Zwei-atomiges Molekül: Potentialkurve $V(R)$
- Mehr-atomiges Molekül: Hyperpotentialfläche $V(R_1, R_2, ..., R_K)$
- Elektronische und geometrische Struktur sind “unabhängig”
- Rotation- und Vibration ändern nicht elekronische Struktur

Born-Oppenheimer Näherung

- Beispiel:
  H_2^+ Potentialkurven
- Zusammenbruch der BO Näherung, wenn sich zwei (Hyper-)Potentialflächen kreuzen
- Energetische Entartung der Potentialfläche führt zu einer Mischung verschiedene geometrischer Zustände

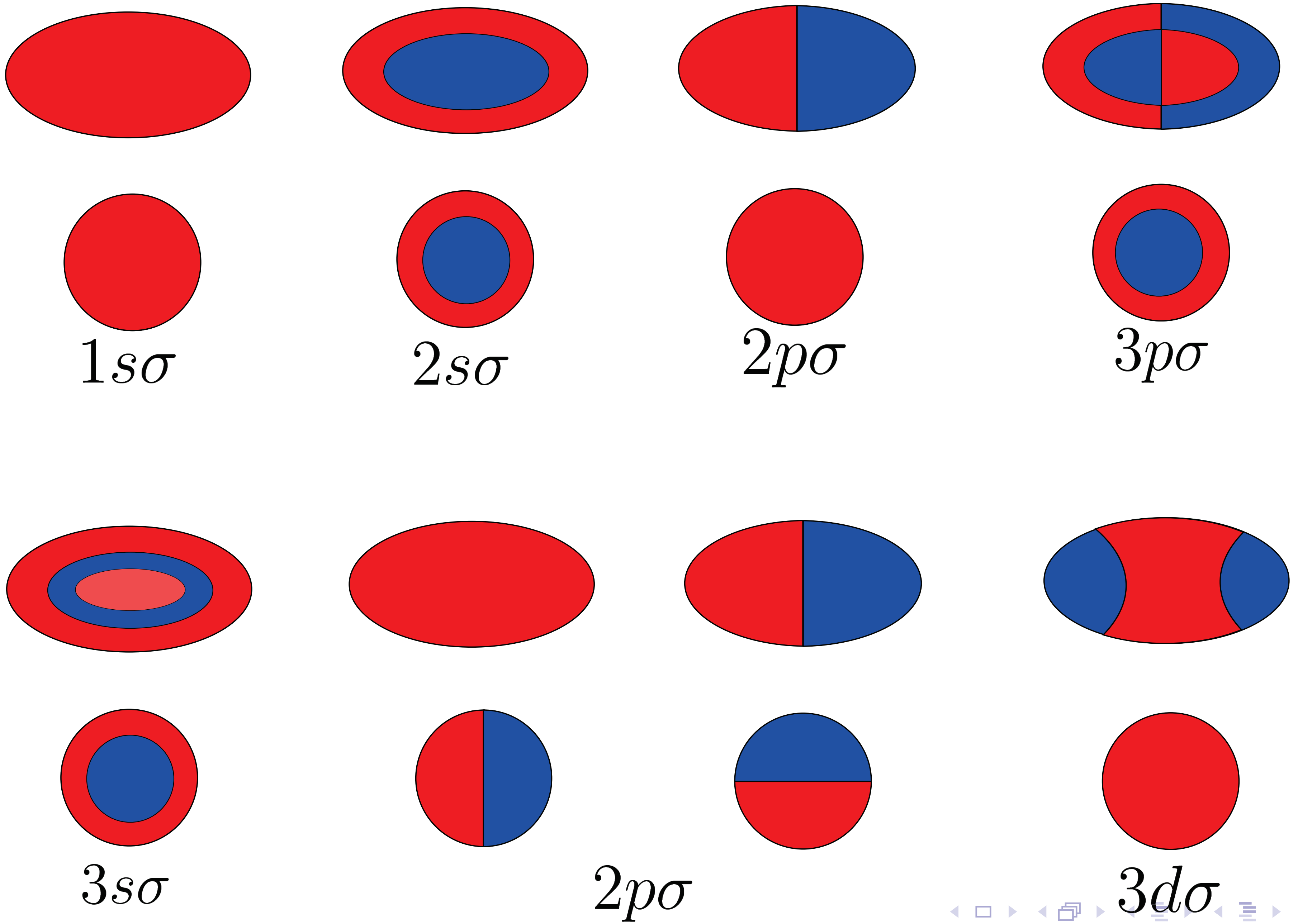


Drehimpuls von Molekülen

- Atom: Zentralfeldpotential $\rightarrow \vec{\ell}$ ist eine Konstante der Bewegung
- Molekül: keine Zentralfeldpontential mehr und somit ist auch $\vec{\ell}$ zeitlich nicht mehr konstant
- Bei festem Kernabstand R eines zweiatomigen Moleküls sind jedoch $|\ell|$ und ℓ_z (Projektion des Drehimpulses auf die Kernachse)

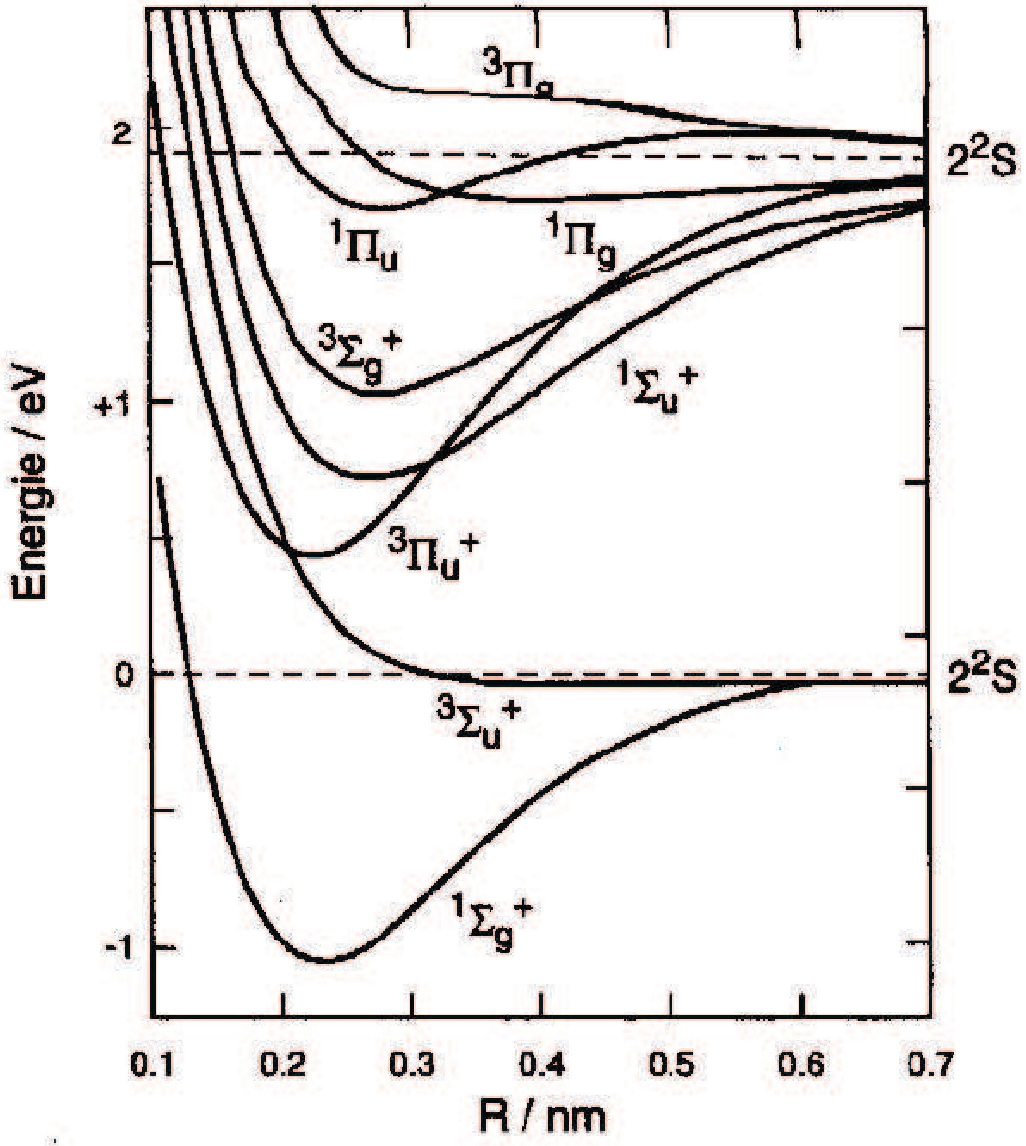
$$\langle \ell_z \rangle = \pm \lambda \hbar \tag{48}$$

Drehimpuls von Molekülen



Bezeichnung Molekül-Zustände

- Bezeichnung der Zustände analog wie in Atomen, jedoch Nutzung griechisches Symbole
- $S \rightarrow \Sigma$, $P \rightarrow \Pi$, $D \rightarrow \Delta$ ...
- Angabe der Symmetrie der Wellenfunktion über *u* und *g*
- Potentialkurven von Li_2 mit Angabe der Zustände



H_2^+ Potentialkurven

Gruppentheorie

- Zur Klassifizierung und um Eigenschaften (z.B. Übergangswahrscheinlichkeiten) von Molekülen und Clustern zu beschreiben, ist die Angabe der Symmetriegruppe sinnvoll
- Definition:
  Abbildungen, bei denen das starre Kerngerüst des Moleküls als Ganzes wieder in sich übergeht, heißen Symmetrieoperationen an dem betreffenden Molekül

Gruppentheorie

- Symmetrieachsen C_n
  Ein Molekül besitzt eine n-fache Rotationsachse C_n, wenn sein Kerngerüst bei einer Drehung um den Winkel $\alpha = 2\pi/n$ wieder in sich übergeht.
- Symmetrieebenen σ
  Ein Molekül besitzt eine Symmetrieebenen, wenn sein Kerngerüst bei einer Spiegelung aller Kernkoordinaten an dieser Ebene in sich übergeht.
  - vertikale Ebene σ_v, wenn die Symmetrieachse C_n höchster Zähligkeit n in dieser Ebene liegt (höchste C_n liegt immer in z-Richtung)
  - horizontale Ebene σ_h, wenn die Symmetrieachse C_n senkrecht zu dieser Ebene, also in der xy-Ebene liegt
- Drehspiegelsymmetrieachsen S_n
  Ein Molekül besitzt eine n-fache Drehspiegelachse S_n, wenn sein Kerngerüst bei einer Drehung um den Winkel $\alpha = 2\pi/n$ mit nachfolgender Spiegelung aller Kerne an einer Ebene senkrecht

Gruppentheorie

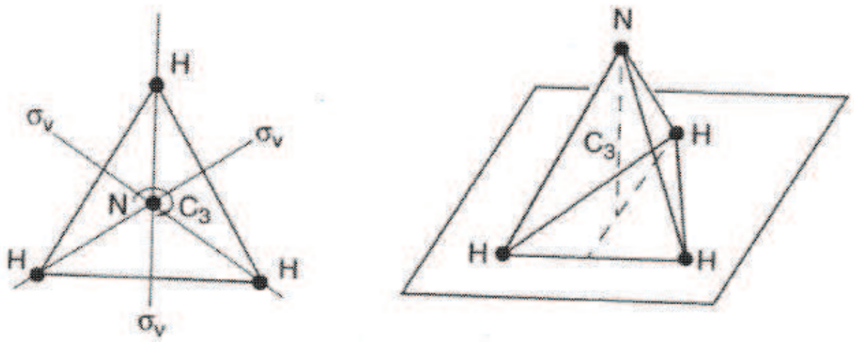
- Schönfliess-Notation

C_n	1 C_n Achse
C_{nv}	1 C_n Achse + n Symmetrieebenen, die die Achse enthalten
C_{nh}	1 C_n Achse + n Symmetrieebenen, senkrecht zur C_n Achse
D_n	1 C_n Achse + n C_2 Achsen senkrecht zur C_n-Achse
D_{nd}	wie D_n, aber zusätzlich n Symmetrieebenen ...
D_{nh}	wie D_n plus 1 Symmetrieebene senkrecht zu C_n
S_n	1 S_n Achse
T_d	alle Symmetrieoperationen eines regulären Tetraeders
O_h	alle Symmetrieoperationen eines Oktaeders bzw. Würfels
I_h	alle Symmetrieoperationen eines Ikosaeders

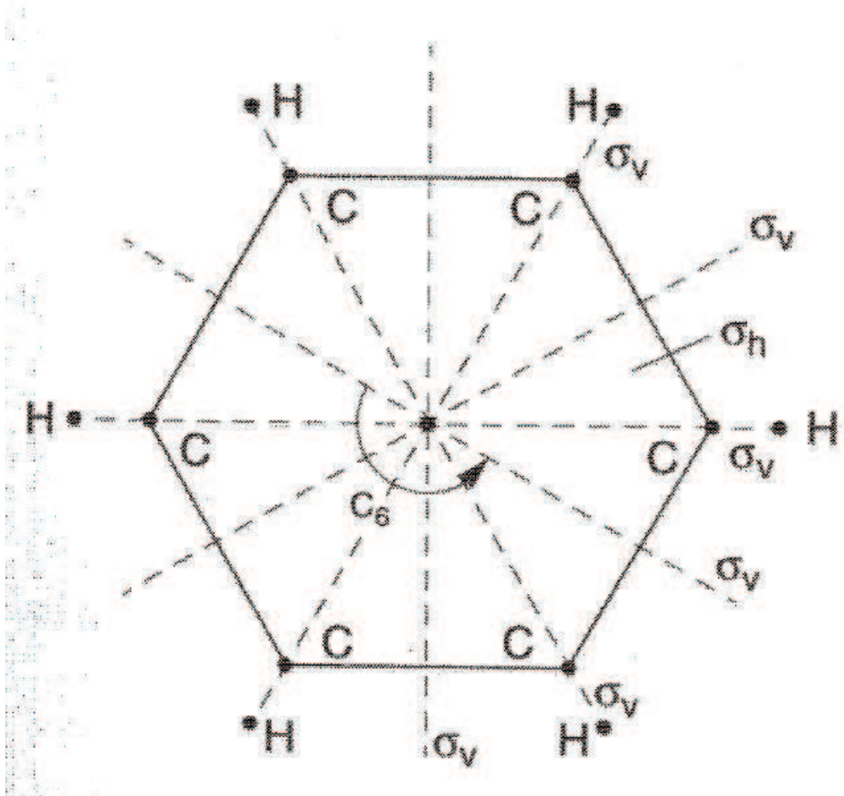
Gruppentheorie

- Wie findet man die Punktgruppe eines Moleküls
  1. Wenn das Molekül linear istm kann es nur zu den Gruppen $C_{\infty v}$ oder $D_{\infty h}$ gehören. Mit Inversionszentrum i $D_{\infty h}$, sonst $C_{\infty v}$
  2. Tetraeder $\rightarrow$ T_d Gruppe
  3. Oktaeder (z.B. SF_6) gehört es zur O_h Gruppe
  4. Wenn es keine C_n Achse mit $n > 1$ gibt, so gehört es zu C_S, wenn eine Symmetrieebene σ vorliegt, zu $C_i = S_2$, wenn ein Inversionszentrum i vorliegt und zu C_1, wenn es gar keine Symmetrieelemente gibt
  5. Bei C_n Achse mit $n > 1$ und ist die Achse gleichzeitig eine S_{2n} Drehspiegelachse, so gehört das Molekül zur Gruppe S_n
  6. Gibt es weitere Symmetrieelemente gehört das Molekül zu den Gruppen D_n, D_{nh}, D_{nd}, C_n, C_{nv} oder C_{nh}

Gruppentheorie

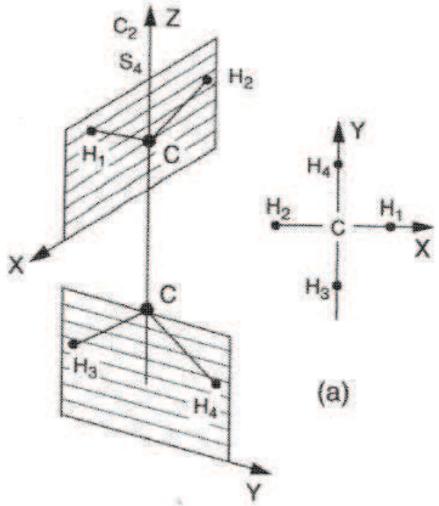


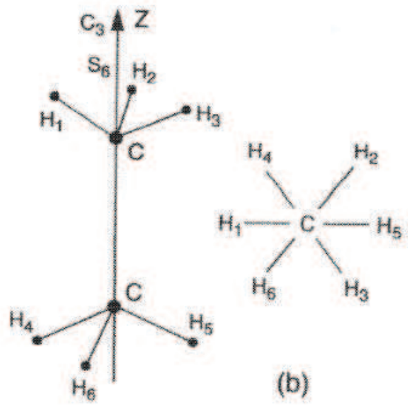
- NH_3 Molekül – C_{3v}

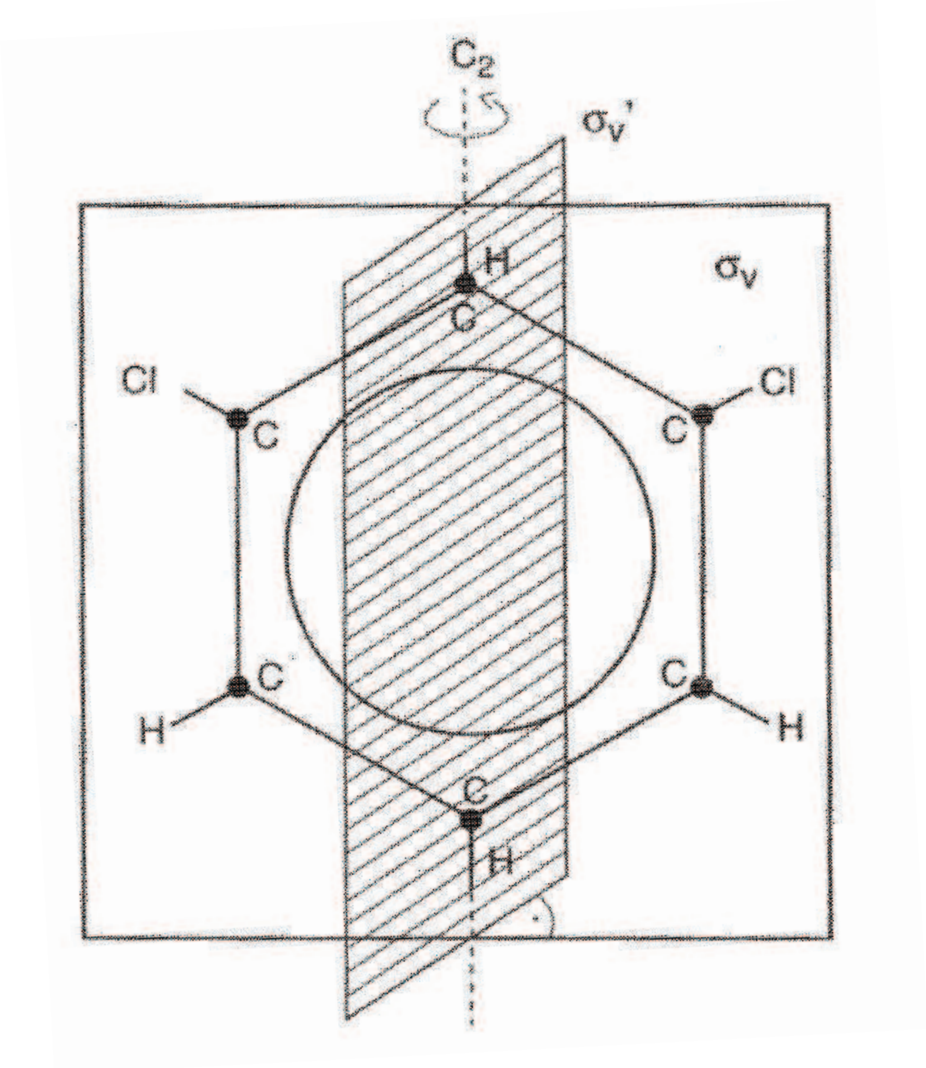


- Benzol C_6H_6 – C_6

Gruppentheorie







- C_2H_4 D_2

C_2H_6 C_3, sowie S_6

- Di-Chlor-Benzol $C_6H_4Cl_2$ – C_{2v}

Literatur

- A. Szabo, N.S. Ostlund,
  Modern Quantum Chemistry,
  Dover Publications
- P.W. Atkins, R.S. Friedman,
  Molecular Quantum Mechanics,
  Oxford University Press
- W. Demtröder,
  Molekülphysik,
  Oldenbourg
- W. Koch, M.C. Holthausen
  A Chemist's Guide to Density Functional Theory
  Wiley-VCH 2001

LCAO Ansatz

- LCAO – Linear Combination of Atomic Orbitals
- Beispiel H_2^+
- Schrödingergleichung

$$H\psi = E\psi = -\frac{1}{2}\Delta - \frac{1}{R_1} - \frac{1}{R_2} - \frac{1}{R} \tag{49}$$

- LCAO Ansatz mit Basis χ_i

$$\varphi_i = c_{1i}\chi_1 + c_{2i}\chi_2 \tag{50}$$

- Atomare Funktionen (H Atom)

$$\chi_j = \sqrt{\frac{\zeta^3}{\pi}}\exp(-\zeta \cdot R_j) \tag{51}$$

LCAO Ansatz (2)

- Einsetzen in die Schrödingergleichung liefert das Gleichungssystem

$$\langle\chi_1|H|\chi_1\rangle c_1 + \langle\chi_1|H|\chi_2\rangle c_2 = E\cdot(\langle\chi_1|\chi_1\rangle c_1 + \langle\chi_1|\chi_2\rangle c_2) \quad (52)$$
$$\langle\chi_2|H|\chi_1\rangle c_1 + \langle\chi_2|H|\chi_2\rangle c_2 = E\cdot(\langle\chi_2|\chi_1\rangle c_1 + \langle\chi_2|\chi_2\rangle c_2) \quad (53)$$

- Definitionen

$$H_{11} = \langle\chi_1|H|\chi_1\rangle = \langle\chi_2|H|\chi_2\rangle \qquad \text{(Symmetrie)} \quad (54)$$
$$H_{12} = \langle\chi_1|H|\chi_2\rangle = \langle\chi_2|H|\chi_1\rangle \qquad \text{(H ist hermitsch)} \quad (55)$$
$$1 = \langle\chi_1|\chi_1\rangle = \langle\chi_2|\chi_2\rangle \qquad \text{(Normierung)} \quad (56)$$
$$S = \langle\chi_1|\chi_2\rangle = \langle\chi_2|\chi_1\rangle \qquad \text{(Überlappmatrix)} \quad (57)$$

LCAO Ansatz (3)

- Matrix Gleichung

$$H \cdot c = E \cdot S \cdot c \tag{58}$$

$$\begin{pmatrix} H_{11} & H_{12} \\ H_{21} & H_{22} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix} = E \cdot \begin{pmatrix} 1 & S \\ S & 1 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix} \tag{59}$$

- Eigenwerte und Eigenfunktionen

$$E_{1/2} = \frac{H_{11} \pm H_{12}}{1 \pm S} \tag{60}$$

$$\varphi_{1/2} = \frac{1}{\sqrt{2(1 \pm S)}}(\chi_1 \pm \chi_2) \tag{61}$$

- Lösung für das H_2^+ Molekül ist somit möglich
- Lösung für beliebige Moleküle oder Cluster ist nur numerisch möglich
- Hartree Fock Näherung

Hartree Fock

- Self Consistent Field (SCF) Methode
- Einfach für Atome – Trennung von Radial und Winkelanteil
- Exakte Berechnung des Winkelanteils – Kugelflächenfunktionen
- Cluster und Moleküle – Keine Radialsymmetrie
- Exakte Loesung

$$H\phi_e = E_e\phi_e \tag{62}$$

Variationsverfahren – Näherungsloesung

$$E = \frac{\langle\phi|H|\phi\rangle}{\langle\phi|\phi\rangle} \tag{63}$$

Differenz zwischen exakter und Näherung

$$E - E_e = \frac{\langle\phi|H|\phi\rangle}{\langle\phi|\phi\rangle} - E_e = \frac{\langle\phi|H - E_e|\phi\rangle}{\langle\phi|\phi\rangle} \tag{64}$$

Hartree Fock (2)

- Näherungsfunktion $\phi = \phi_e + \delta\phi$

$$E - E_e = \frac{\langle \delta\phi | H - E_e | \delta\phi \rangle}{\langle \phi | \phi \rangle} \tag{65}$$

  Differenz $E - E_e$ hängt somit quadratisch von der Abweichung $\delta\phi$ ab
- Minimum für $\delta\phi = 0 \Rightarrow E - E_e \geq 0 \Rightarrow E \geq E_e$

(Un)Restricted Hartree Fock

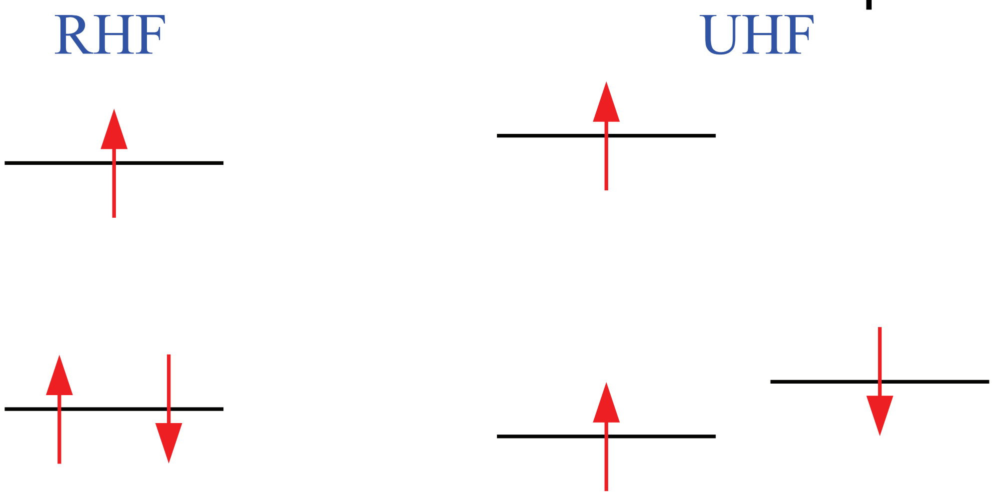
- Berücksichtigung des Spin

$$|\Psi\rangle = |\chi_1\chi_2 \cdots \chi_a\chi_b \cdots \chi_N\rangle \tag{66}$$

mit

$$\chi_k^{\uparrow}(x) = \psi_k(r) \cdot \alpha(\omega), \chi_k^{\downarrow}(x) = \psi_k(r) \cdot \beta(\omega) \tag{67}$$

- Unterschiedliche Orbitale für Spin up und Spin down Zustände



- Pauli-Prinzip: Austausch der Elektronen muß berücksichtigt werden

Hartree Fock (3)

Austauschintegral

$$K_{ab} = \langle ab|ba\rangle = \int dr_1 dr_2 \psi_a^*(r_1)\psi_b(r_1)\frac{1}{r_{12}}\psi_b^*(r_2)\psi_a(r_2) \tag{68}$$

Coulombintegral

$$J_{ab} = \langle aa|bb\rangle = \int dr_1 dr_2 |\psi_a(r_1)|^2 \frac{1}{r_{12}}|\psi_b(r_2)|^2 \tag{69}$$

Mittlere Energie

$$H_{aa} = \langle a|H|a\rangle = \int dr_1 \psi_a^*(r_1)\left(-\frac{1}{2}\Delta_1 - \sum_A \frac{Z_A}{r_{1A}}\right)\psi_a(r_1) \tag{70}$$

Überlappmatrix

$$S_{ab} = \langle a|b\rangle = \int dr_1 \cdot \psi_a^*(r_1) \cdot \psi_b(r_1) \tag{71}$$

Hartree Fock (4)

- Fock Operator **F**

$$F_a = H_{aa} + \sum_b (2J_{ab} - K_{ab}) \tag{72}$$

- Roothaan Gleichung

$$\mathbf{F} \cdot \mathbf{c} = E \cdot \mathbf{S} \cdot \mathbf{c} \tag{73}$$

- Energie des Moleküls

$$E_0 = \langle \Psi_0 | H | \Psi_0 \rangle = \sum_a H_{aa} + \sum_a \sum_b 2J_{ab} - K_{ab} \tag{74}$$

- Problem:
  Berechnung all dieser Integrale wird für Cluster und Moleküle sehr aufwendig

Hartree Fock (5)

- Ladungsdichte

$$\rho(r) = \sum_a |\Psi_a(r)|^2 \tag{75}$$

$$= \sum_a \sum_\nu \sum_\mu c^*_{a\nu} \cdot \phi^*_v \cdot c_{a\mu} \cdot \phi_\mu \tag{76}$$

$$= \sum_{\nu\mu} P_{\nu\mu} \cdot \phi^*_v \cdot \phi_\mu \tag{77}$$

- Dichtematrix

$$P_{\nu\mu} = \sum_a c^*_{a\nu} \cdot c_{a\mu} \tag{78}$$

- Zahl der Elektronen N

$$N = \sum_a \int dr |\Psi_a(r)|^2 \tag{79}$$

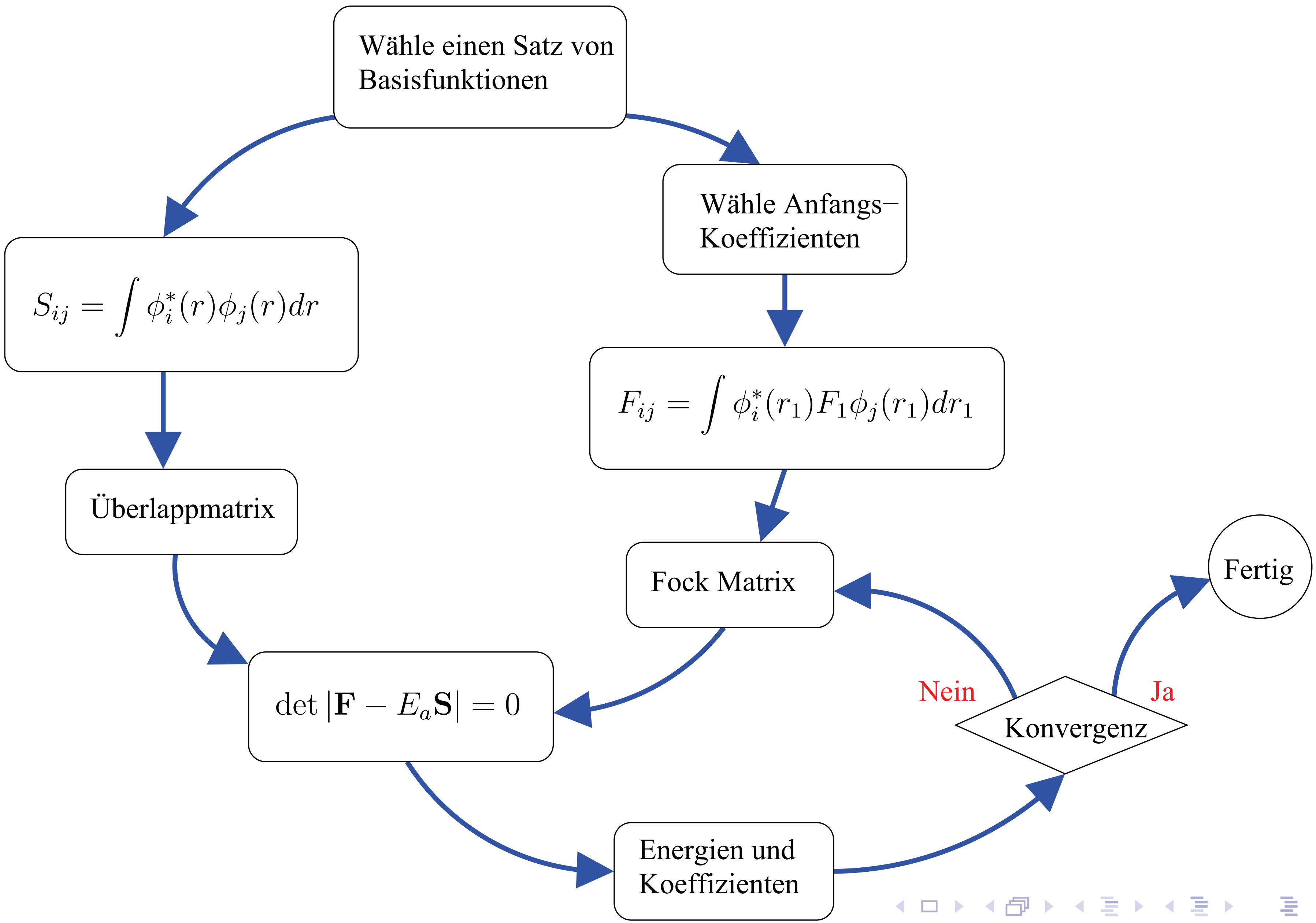
Hartree Fock (6)

- Besetzung von Orbitalen

$$
\begin{aligned}
N &= \sum_{\nu\mu} P_{\mu\nu} \cdot \int dr \cdot \phi_v^* \cdot \phi_\mu && (80)\\
&= \sum_{\nu\mu} P_{\mu\nu} \cdot S_{\mu\nu} && (81)\\
&= \sum_{\mu} (\mathbf{P} \cdot \mathbf{S})_{\mu\mu} = \mathrm{tr}\mathbf{P} \cdot \mathbf{S} && (82)
\end{aligned}
$$

- $(\mathbf{P} \cdot \mathbf{S})_{\mu\mu}$ ist die Zahl der Elektronen im Orbital ϕ_μ
- Mullikan Population Analysis

Hartree Fock (7)



Gauss Orbitale

- Slater Orbitale

$$\phi_{1s}^{SF}(\zeta, r - R_A) = \sqrt{\zeta^3/\pi}\, \exp(-\zeta|r - R_A|) \tag{83}$$

- Gauss Orbitale

$$\phi_{1s}^{GF}(\alpha, r - R_A) = (2\alpha/\pi)^{3/4} \exp(-\zeta|r - R_A|^2) \tag{84}$$

- Typisch müssen bei Molekülberechnungen $K^4/8$ Zwei-Elektronenintegrale der Form

$$(\mu_A \nu_B|\lambda_C \sigma_D) = \int dr_1 dr_2 \cdot \phi_\mu^{A*}(r_1) \cdot \phi_\nu^B(r_1) \frac{1}{r_{12}} \phi_\lambda^{C*}(r_2) \cdot \phi_\sigma^D(r_2) \tag{85}$$

berechnet werden.

Gauss Orbitale (2)

- Produkt zweier Gaussfunktionen ist wieder eine Gaussfunktion
- Einfache Berechnung dieser Integrale, wenn die $\phi_\mu^A(r)$ durch Gaussfunktionen dargestellt werden
- Gauss Orbitale haben aber nicht die richtige Form, aber sind viel leichter zu berechnen!
- Kontrahierte Gauss Funktionen (CGF)

$$\phi_\mu^{\mathrm{CGF}}(r - R_A) = \sum_{p=1}^{L} d_{p\mu}\phi_p^{\mathrm{GF}}(\alpha_{p\mu}, r - R_A) \tag{86}$$

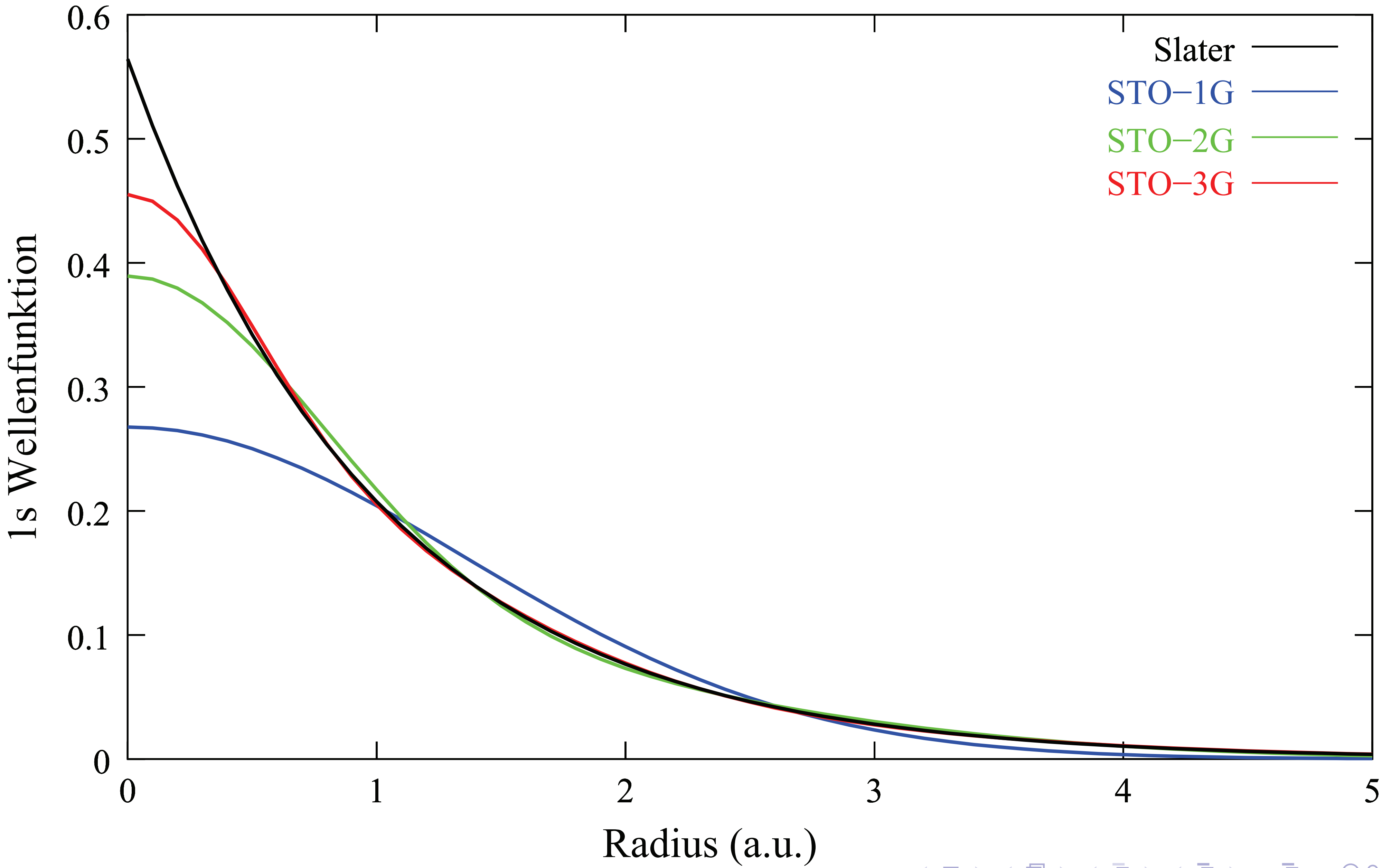
STO-LG Basissätze

- STO-LG Basissätze:
  Beschreibe ein Slater Type Orbital (STO) mit $\zeta = 1.0$ durch L Gauss Orbitale

$$
\begin{aligned}
\phi_{1s}^{\mathrm{CGF}}(\zeta = 1.0, \text{STO-1G}) &= \phi_{1s}^{\mathrm{GF}}(\alpha_{11}) \\
\phi_{1s}^{\mathrm{CGF}}(\zeta = 1.0, \text{STO-2G}) &= d_{12} \cdot \phi_{1s}^{\mathrm{GF}}(\alpha_{12}) + d_{22} \cdot \phi_{1s}^{\mathrm{GF}}(\alpha_{22}) \\
\phi_{1s}^{\mathrm{CGF}}(\zeta = 1.0, \text{STO-3G}) &= d_{13} \cdot \phi_{1s}^{\mathrm{GF}}(\alpha_{13}) + d_{23} \cdot \phi_{1s}^{\mathrm{GF}}(\alpha_{23}) \\
&\quad + d_{33} \cdot \phi_{1s}^{\mathrm{GF}}(\alpha_{33})
\end{aligned}
$$

- Die Parameter d_{ik} und α_{1k} bestimmt man mittels einer Fit Prozedur

STO-LG



Slater
STO−1G
STO−2G
STO−3G
1s Wellenfunktion
Radius (a.u.)
0
0.1
0.2
0.3
0.4
0.5
0.6
0
1
2
3
4
5

STO-LG Basissätze (2)

- Die Parameter d_{ik} und α_{1k} werden für verschiedene Atome und viele Orbitale (1s, 2s, 2p) bestimmt und sind fest
- $\zeta = 1.0$ für die Slaterfunktion ist richtig für ein Wasserstoffatom. Für Cluster/Moleküle wird ein $\zeta \neq 1$ im allgemeinen besser sind
- Bestimmung von ζ auch aus einem Fit an viele unterschiedliche Moleküle

Atom	ζ_{1s}	ζ_{2p}
H	1.24	-
Li	2.69	0.75
C	5.67	1.72
N	6.67	1.95

STO-LG Basissätze (3)

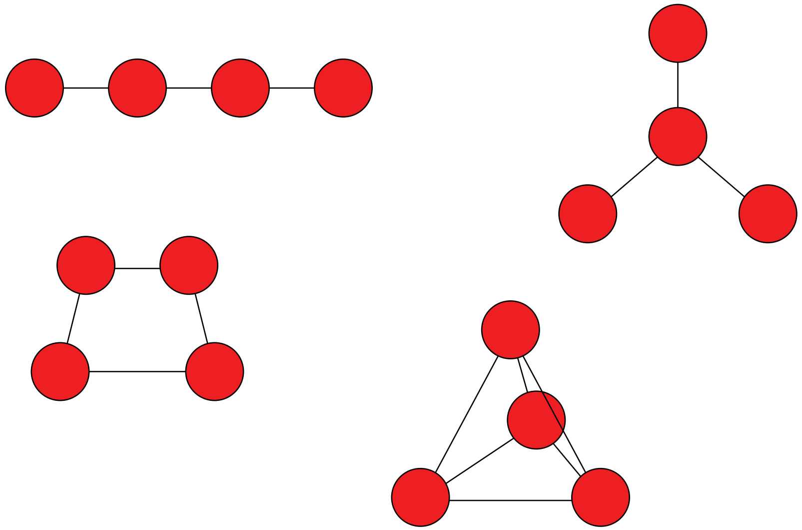
- Für 2s und 2p können die Parameter auch zusammen bestimmt werden: Numerisch effizienter
- STO-3G ist ein Standard für Rechnungen mit einer minimalen Basis
- d-Orbitale sind in den STO-LG Basissätzen nicht enthalten

Polarisierte Basissätze

- Bis jetzt war für eine Basisfunktion ζ immer konstant
- Durch ein konstantes ζ können häufig sehr diffuse Orbitale nicht gut beschrieben werden
- Polarisationseffekte sind in den STO-LG Basissätzen nicht enthalten
  p-Orbitale sind z.B. immer symmetrisch
- ζ kann variiert werden:
- Double Zeta Basis Set: 4-31G
  Valenzorbitale haben zwei ζ_j, Innere Schalen haben weiter nur ein ζ
  Vier primitive Gauss Orbitale
  Keine d-Orbitale
- Triple Zeta Basis Set: 6-31G
  d-Orbitale werden zusätzlich verwendet

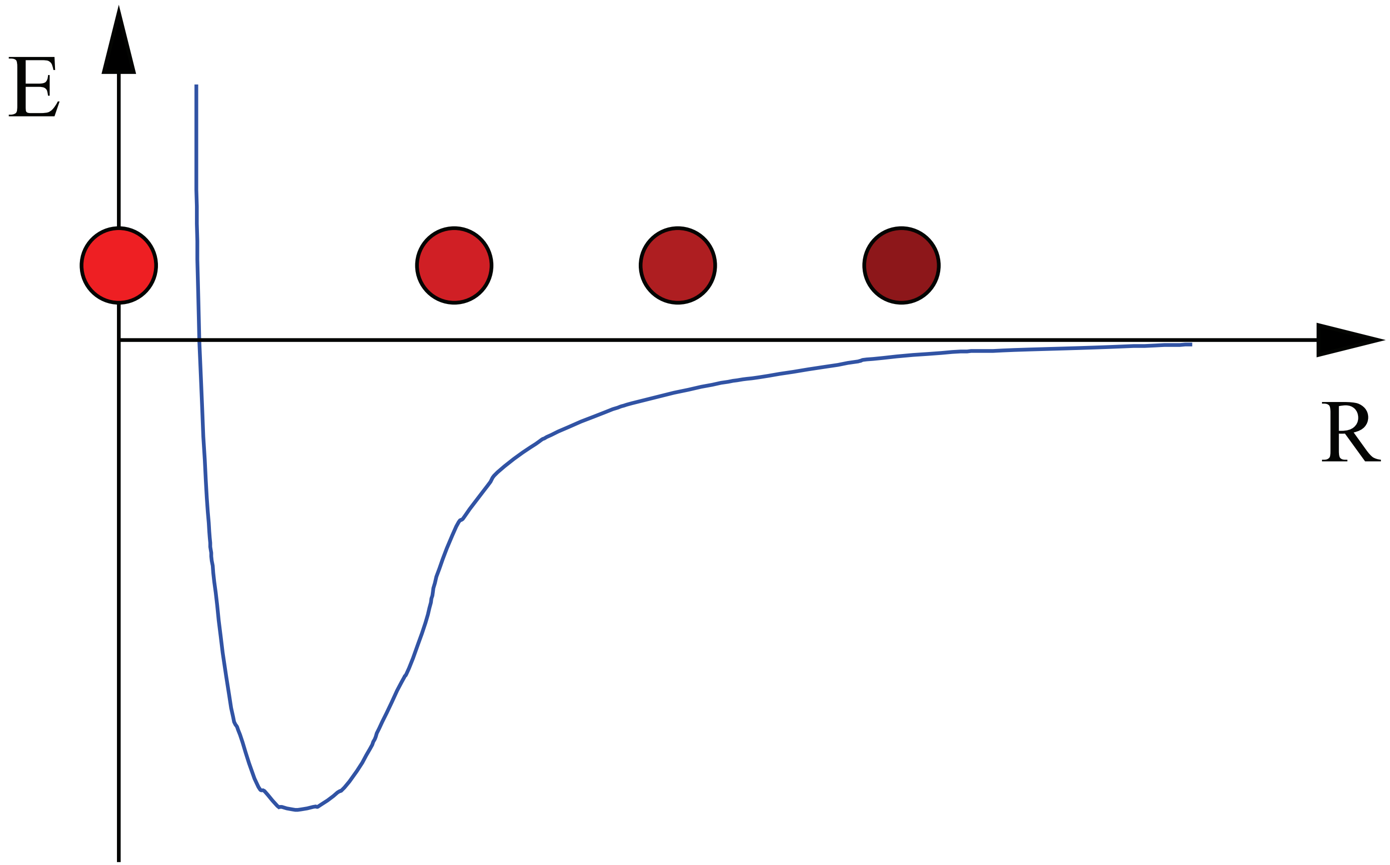
Geometrie Optimierung

- Bis jetzt wurde *nur* die elektronische Struktur der Moleküle also die Wellenfunktionen und Energien bestimmt
- Wie berechnet sich die Geometrie eine komplexen Moleküls ?



- Suche das globale Minimum in der Hyperpotentialfläche !
- Berechnung der Kraft, die zwischen den Atomen eines Moleküls wirkt
- Gradient des Potentials
- Globales Minimum ???

Geometrie Optimierung H_2

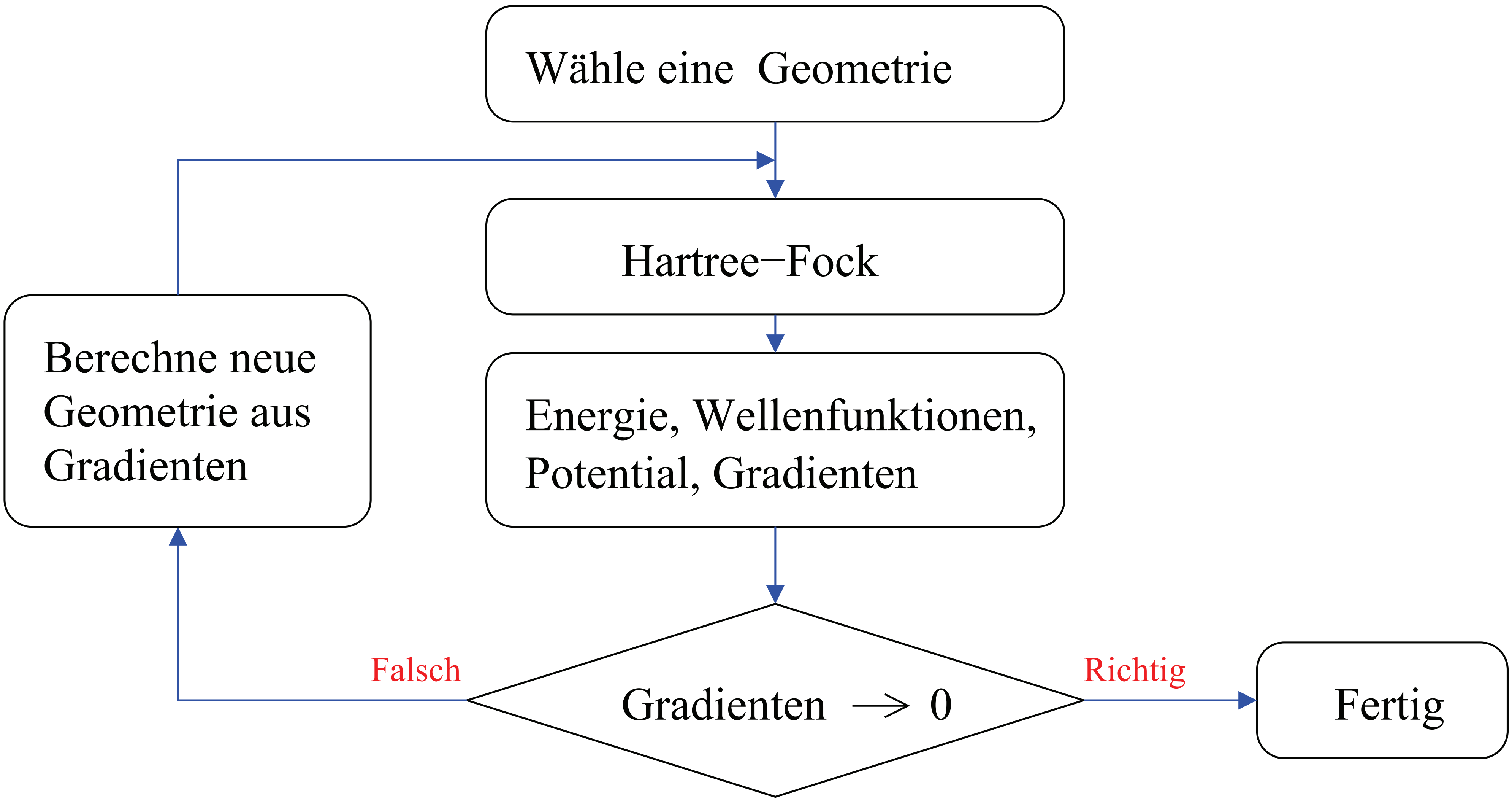


- Einfach, da nur 1D Potentialfläche (nur Abstand R)
- 3-atomige Moleküle (z.B. H_2O): 2 Abstände, 1 Winkel (3D Potentialfläche)
- 4 Atome: 3 Abstände, 2 Winkel (5D) . . .

Weitere Methoden

- Es existieren verschiedene Methoden, um die Genauigkeit von Molekülberechnungen noch weiter zu verbessern.
  Diese beruhen darauf, dass sie Korrelationen – Vielteilcheneffekte – besser berücksichtigen, die in der Hartree-Fock Methode als Mean-field Methode nicht enthalten sind.
  - Configuration Interaction
  - Vielteilchenstörungstheorie (Many Body Pertubation Theory)
- Eine andere Methode ist die Dichte-Funktional-Theorie (DFT).

Geometrie Optimierung



Dichtefunktionaltheorie

- Im Falle des Hartree-Fock Verfahrens sind die Wellenfunktionen ψ die die Eigenschaften bestimmende Größe
- Diese sind jedoch selber keine Observable
- Bereits sehr früh wurde die Frage aufgeworfen, ob nicht die Ladungsdichte

$$\rho = |\psi|^2 \tag{87}$$

  ausreicht, um ein System vollständig zu beschreiben
- Ein erstes Modell, dass diesen Ansatz verwendet ist das Thomas-Fermi Modell, welches aber z.B. die Austauschwechselwirkung nicht enthält

Kohn-Sham Ansatz

- Die Grundzustandsenergie E_0 eines Systems kann durch

$$E_0[\rho_0] = T[\rho_0] + E_{ee}[\rho_0] + E_{\mathrm{Ne}}[\rho_0] \tag{88}$$

  beschrieben werden, wobei T (kinetische Energie), E_{ee} (Elektron-Elektron Wechselwirkung) und E_{Ne} (Elektron-Kern Wechselwirkung) Funktionale der Ladungsdichte ρ_0 sind
- Das kann kann man auch schreiben als

$$\begin{aligned} E_0[\rho_0] &= \underbrace{\int \rho_0(r) V_{\mathrm{Ne}} dr}_{\text{Systemabhängig}} + \underbrace{T[\rho_0] + E_{ee}[\rho_0]}_{\text{Universeller Anteil}} \\ &= \int \rho_0(r) V_{\mathrm{Ne}} dr + F_{\mathrm{HK}}[\rho_0] \end{aligned}$$

  $F_{\mathrm{HK}}[\rho_0]$ ist das Hohenberg-Kohn Funktional

Kohn-Sham Ansatz

- Setzt man in $F_{\mathrm{HK}}[\rho_0]$ eine beliebige Ladungsdichte ρ_0 ein, so erhält man daraus
$$\langle\psi|\hat{T}+\hat{V}_{ee}|\psi\rangle \tag{89}$$
- Wäre $F_{\mathrm{HK}}[\rho_0]$ bekannt, so könnte man damit für jedes beliebige System die ösung angeben, da $F_{\mathrm{HK}}[\rho_0]$ vollkommen allgemein ist
- Da $F_{\mathrm{HK}}[\rho_0]$ aber nicht bekannt ist wird versucht diesen Term so weit wie möglich auf bekannte Terme zu reduzieren

- Den Term E_{ee} ist gegeben durch

$$E_{ee}[\rho] = \frac{1}{2}\int\int \frac{\rho(r_1)\cdot\rho(r_2)}{r_{12}} dr_1 \cdot dr_2 + E_{\mathrm{ncl}}[\rho] = J[\rho] + E_{\mathrm{ncl}}[\rho] \quad (90)$$

$J[\rho]$ ist die Coulomb Elektron-Elektron Wechselwirkung und $E_{\mathrm{ncl}}[\rho]$ enthält alle nicht klassischen Terme

- Damit läß t sich das Hohenberg-Kohn Funktional schreiben als

$$F_{\mathrm{HK}}[\rho_0] = T[\rho(r)] + J[\rho(r)] + E_{\mathrm{ncl}}[\rho] \quad (91)$$

- Neben dem nicht klassischen Term ist auch das Funktional der kinetischen Energie $T[\rho]$ nicht bekannt

- Aus der einfachen Thomas-Fermi Theorie folgt

$$T_{\mathrm{TF}}[\rho(r)] = \frac{3}{10}(3\pi)^{2/3} \int \rho^{5/3}(r) dr \tag{92}$$

- Problem: Mit dem Funktional $T_{\mathrm{TF}}[\rho(r)]$ für die kinetische Energie gibt es keine gebundenen Moleküle

- Wie kann man ein Funktional $T[\rho]$ für die kinetische Energie gewinnen ?
- Aus dem Hartree-Fock Verfahren weiss man, daß

$$T_{\mathrm{HF}} = -\frac{1}{2}\sum_{i}^{N}\langle\chi_i|\nabla^2|\chi_i\rangle, \tag{93}$$

  wobei die χ_i die mit einander wechselwirkenden Einelektronen Spin-Orbitale sind, die man aus der Minimierung der Energie erhält
- Die Gesamtwellenfunktion ergibt sich dann als Slaterdeterminate
- Die χ_i kann man aber genauso als Lösung eines fiktiven Systems betrachten, bei dem sich die Elektronen in einem effektiven Potential bewegen, in dem die Elektronen nicht wechselwirken $\rightarrow$ Mean Field Approximation

$$H_S = -\frac{1}{2}\sum_{i}^{N}\nabla_i^2 + \sum_{i}^{N} V_s(r_i) \tag{94}$$

- Wir wählen jetzt einen Satz von Wellenfunktionen φ_i für die gilt

$$\hat{f}^{\mathrm{KS}}\varphi_i = \epsilon_i\varphi_i \tag{95}$$

wobei

$$\hat{f}^{\mathrm{KS}} = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 + V_s(r_i) \tag{96}$$

der Einelektronen Kohn-Sham Operator ist

- Diese neuen, künstlichen Wellenfunktionen φ_i sind dadurch gegeben, daß das effektive Potential V_s so gewählt wird, das die φ_i die echte Ladungsdichte liefern

$$\rho_S(r) = \sum_i^N \sum_s |\varphi_i(r,s)|^2 = \rho_0(r) \tag{97}$$

- Aus den φ_i läßt sich dann zumindest ein Teil des Funktionals der kinetischen Energie bestimmen

$$T_S = -\frac{1}{2}\sum_i^N \langle \varphi_i | \nabla^2 | \varphi_i \rangle \tag{98}$$

Dieser Anteil beschreibt den nicht wechselwirkenden Anteil dert kinetischen Energie

- Damit läßt sich dann das Kohn-Sham Funktional $F[\rho]$ schreiben als

$$F[\rho(r)] = T_S[\rho(r)] + J[\rho(r)] + E_{XC}[\rho(r)] \tag{99}$$

- Dabei ist $E_{XC}[\rho(r)]$ die sogenannte Austausch-Korrelations Energie (exchange-correlation energy) die durch

$$E_{XC}[\rho] = (T[\rho] - T_S[\rho]) + (E_{ee}[\rho] - J[\rho]) = T_C[\rho] + E_{ncl}[\rho] \tag{100}$$

definiert ist

Khon-Sham Gleichungen

- Die Gesamtenergie als Funktional von ρ ist damit

$$
\begin{aligned}
E[\rho(r)] &= T_s[\rho(r)] + J[\rho(r)] + E_{\mathrm{XC}}[\rho(r)] + E_{\mathrm{Ne}}[\rho(r)] \quad (101)\\
&= -\frac{1}{2}\sum_i^N \langle\varphi_i|\nabla^2|\varphi_i\rangle + \\
&\quad \frac{1}{2}\sum_i^N\sum_j^N \int\int |\varphi_i(r_1)|^2 \frac{1}{r_{12}} |\varphi_i(r_2)|^2 dr_1 \cdot dr_2 \quad (102)\\
&\quad +E_{\mathrm{XC}}[\rho(r)] - \sum_i^N \int \sum_A^M \frac{Z_A}{r_{1A}} |\varphi_i(r_1)|^2 dr_1
\end{aligned}
$$

- Nur für $E_{\mathrm{XC}}[\rho(r)]$ kann kein expliziter Term angegeben werden

Khon-Sham Gleichungen

- Äquivalent zur Hartree-Fock Methode kann man schreiben

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + \left[\frac{\rho(r_2)}{r_{12}}dr_2 + V_{XC}(r_1) - \sum_{A}^{M}\frac{Z_A}{r_{1A}}\right]\right)\varphi_i$$
$$= \left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{\text{eff}}(r_1)\right)\varphi_i = \epsilon_i\varphi_i$$

- Diese Gleichungen werden als Kohn-Sham Gleichungen bezeichnet
- Sie müssen, wie auch die Hartree-Fock Gleichungen iterativ gelöst werden
- Die φ_i müssen die üblichen Bedingungen wie Orthonormalität erfüllen

DFT vs. Hartree-Fock

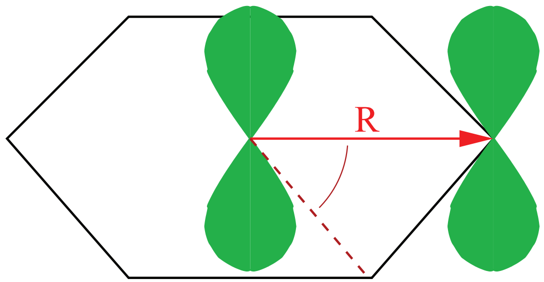
- Was ist das besondere an den Khon-Sham Gleichungen und der DFT im Vergleich zum Hartree-Fock Verfahren ?
- Hartree-Fock (HF)
  - Hier wurde gleich zu Anfang die Näherung gemacht, daß sich die Vielteilchenwellenfunktion als Slater-Determinate von Einteilchenwellenfunktionen darstellen läßt
  - Um diese Näherung dann zu verbessern muß man dann anschließend Summen von Slater-Determinanten verwenden, um die Ergebnisse zu verbessen $\Rightarrow$ CI Methode
  - HF ist ein ab initio Verfahren
- DFT
  - Der Khon-Sham Ansatz ist **exakt**! Es wurden bei der Herleitung keine Näherungen gemacht, sondern alle nicht zugänglichen Größen wurden in das Austausch-Korrelations-Potential V_{XC} gesteckt
  - Problem: Bestimmung/Wahl von V_{XC}

Hückel-Methode

- Die Hückel Metode stellt ein einfaches Verfahren da, um die elektronische Struktur insbesondere von π-Elektronensystemen zu berechnen
  siehe auch Haken, Wolf *Molekülphysik und Quantenchemie*
- Dies soll am Beispiel des Benzol-Moleküls (C_6H_6) gezeigt werden
- Betrachtet werden die Orbitale eines Kohlenstoffatoms
- Aufgrund der Benzolsymetrie kann man schreiben

$$C_6\phi_j(r) = \phi_j(C_6 r) = \phi(C_6 r - R_j)$$

  C_6 ist eine Drehung um 60°
  $r - R_j$ entspricht einer Verschiebung des Orbitals



- Man kann nun zeigen, daß für eine atomare p_z Wellenfunktion gilt

Hückel-Methode

- Dies kann jetzt in die Schrödingerglechung eingesetzt werden

$$\begin{aligned} H(r)\psi(r) &= E\psi(r) \\ CH(r)\psi(r) &= CE\psi(r) \\ H(r)C\psi(r) &= CE\psi(r) \end{aligned}$$

  da für den Hamiltonoperator $CH(r) = H(r') = H(r)$ gilt
- Für eine Drehsymmetrie läßt sich allgemein zeigen

$$C\psi(r) = \lambda\psi(r),$$

  d.h. die Wellenfunktionen dürfen sich nur durch einen konstanten Faktor λ unterscheiden
- Damit läßt sich dann folgern, daß gelten muß

$$C^M = 1$$

Hückel-Methode

- LCAO Ansatz

$$\psi(r) = \sum_{j=1}^{6} c_j \phi_j$$

- Einsetzen liefert

$$\sum_j c_j C \phi_j(r) = \lambda \sum_j c_j \phi_j$$

- Die einzelnen Funktionen ϕ_j müssen im LCAO Ansatz unabhängig sein, was zu dem Gleichungssystem

$$c_1 = \lambda c_6, c_2 = \lambda c_1, \ldots, c_6 = \lambda c_5$$

führt

- Lösungsansatz

$$c_j = \lambda^j c_0$$

Hückel-Methode

- Für Benzol ist $M = 6$ und somit
$$\lambda^6 = 1 \Rightarrow \lambda = e^{i2\pi k/6} \text{ mit } k = 0, 1, 2, \dots, 5$$
- Die Molekül-Wellenfunktion ist damit
$$\psi = c_0 \sum_j e^{i2\pi k/6} \phi_j(r)$$
- Mittels der Hückel-Methode lassen sich weiterhin auch Energieeigenwerte bestimmen. Der Hamiltonoperator hat die Form
$$H\pi^{\mathrm{Hueckel}} = \sum_j -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_j^2 + V(r_j)$$
- Die Wellenfunktionen lassen sich mittels eines Variationsverfahrens bestimmen
$$\frac{\int \psi^* H \psi dV}{\int \psi^* \psi dV} = E$$

Hückel-Methode – Energieeigenwerte

- Einsetzen des obigen LCAO Ansatzes führt dann zu

$$\sum_{jk} c_j^* c_k H_{jk} = E \sum_{jk} c_j^* c_k S_{jk}$$

- Ableitung nach c_j^* liefert

$$\sum_{k} c_k H_{kk} = E \sum_{k} c_k S_{kk}$$

- Man erhält insgesamt ein homogenes Gleichungssystem, welches durch Berechnen von

$$\begin{vmatrix} H_{11} - ES_{11} & H_{12} - ES_{12} & \dots & H_{1N} - ES_{1N} \\ \vdots & & & \vdots \\ H_{N1} - ES_{N1} & & \dots & H_{NN} - ES_{NN} \end{vmatrix} = 0$$

gelöst wird

Hückel-Methode – Energieeigenwerte

- Vereinfachung des System

$$S_{kk} = 1, S_{jk} = 0, H_{kk} = A, H_{k,k\pm 1} = B, \mathrm{sonst} = 0$$

liefert

$$e^{i2\pi k/6}(A - E) + e^{i2\pi k2/6} B + e^{i2\pi k6/6} B = 0$$

- Die Lösung ist damit

$$\begin{aligned} E &= (A + B)\left(e^{i2\pi k/6} + e^{-i2\pi k/6}\right) \\ &= A + 2B\cos\left(\frac{2\pi k}{6}\right) \end{aligned}$$

$$\mathrm{mit}\ k = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3$$