

# Literatur

- Atomic and Molecular Clusters (Master's Series in Physics and Astronomy)  
Roy Johnston

# **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

$$H\Psi = E\Psi \quad (5)$$

und dem Hamilton Operator

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

# Elektronische Molekül-Zustände

- Keine geschlossene Lösung dieser Schrödinger Gleichung
- Wellenfunktionen  $\Psi(r, R_k)$  hängen von den Elektronen  $r$  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

$$\Psi(r, R_k) = \psi(r; R_k) \cdot \chi(R_k) \quad (6)$$

mit

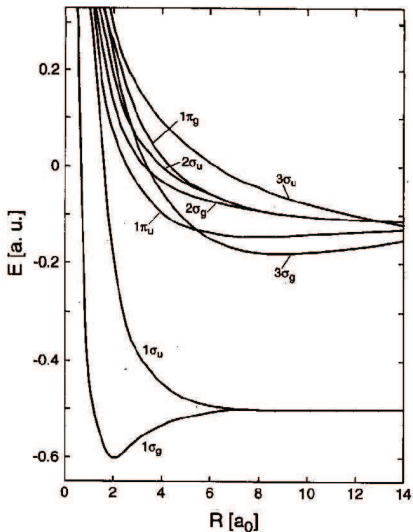
$\chi(R_k)$	Wellenfunktion der Kerne
$\psi(r; R_k)$	Wellenfunktion der Elektronen, wobei die $R_k$ Parameter sind

# Born-Oppenheimer Näherung

- Trennung der Kern- und Elektronenbewegung
- ⇒ **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  $V(R_1, R_2, \dots, R_K)$
- Elektronische und geometrische Struktur sind “unabhängig”
- Rotation- und Vibration ändern nicht elektronische Struktur
  
- Keine Berücksichtigung relativistischer Effekte  
→ keine Spin-Bahn Wechselwirkung

# Born-Oppenheimer Näherung

- Beispiel:  
 $\text{H}_2^+$  Potentialkurven
- Zusammenbruch der BO Näherung, wenn sich zwei (Hyper-)Potentialflächen kreuzen
- Energetische Entartung der Potentialfläche führt zu einer Mischung verschiedene geometrischer Zustände
- Für mehr als 2 Atome wird aus der Kreuzung eine "conical intersection"



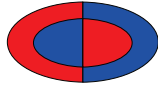
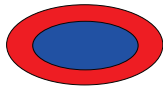
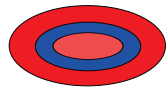
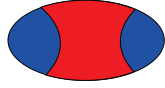
# Drehimpuls von Molekülen

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

$$\langle \ell_z \rangle = \pm \lambda \hbar \quad (7)$$

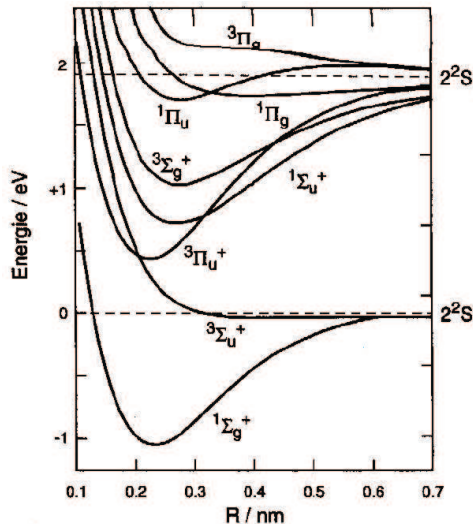


## Drehimpuls von Molekülen

 $1s\sigma$  $2s\sigma$  $2p\sigma$  $3p\sigma$  $3s\sigma$  $2p\pi$  $3d\sigma$

# 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  $\text{Li}_2$  mit Angabe der Zustände



$\text{H}_2^+$  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  $\sigma$

Ein Molekül besitzt eine Symmetrieebenen, wenn sein Kerngerüst bei einer Spiegelung aller Kernkoordinaten an dieser Ebene in sich übergeht.

- vertikale Ebene  $\sigma_v$ , wenn die Symmetrieachse  $C_n$  höchster Zähligkeit  $n$  in dieser Ebene liegt (höchste  $C_n$  liegt immer in z-Richtung)

- horizontale Ebene  $\sigma_h$ , 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

---

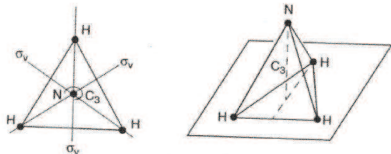
$C_n$	1 $C_n$ Achse
$C_{nv}$	1 $C_n$ Achse + n Symmetrieebenen, die die Achse enthalten
$C_{nh}$	1 $C_n$ Achse + n Symmetrieebenen, senkrecht zur $C_n$ Achse
$D_n$	1 $C_n$ Achse + n $C_2$ Achsen senkrecht zur $C_n$ -Achse
$D_{nd}$	wie $D_n$ , aber zusätzlich n Symmetrieebenen ...
$D_{nh}$	wie $D_n$ plus 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

---

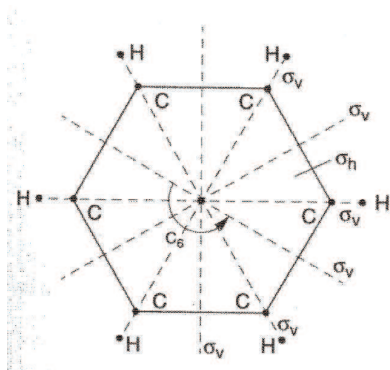
# Gruppentheorie

- Wie findet man die Punktgruppe eines Moleküls
  - 1 Wenn das Molekül linear ist, 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  $\sigma$  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

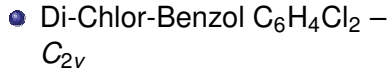
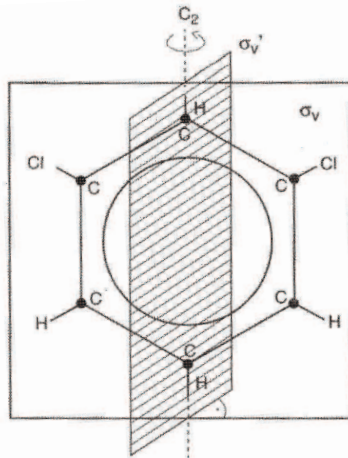
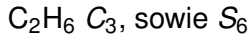
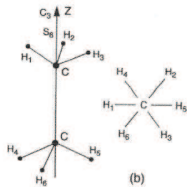
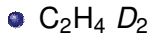
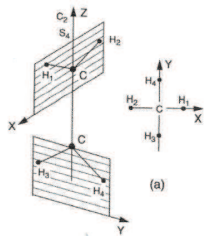


•  $\text{NH}_3$  Molekül –  $C_{3v}$



• Benzol  $\text{C}_6\text{H}_6$  –  $C_6$

# Gruppentheorie





# 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
- David B. Cook  
*Handbook of Computational Quantum Chemistry*  
Dover Publications

# LCAO Ansatz

- LCAO – Linear Combination of Atomic Orbitals
- Beispiel  $\text{H}_2^+$
- Schrödingergleichung (atomare Einheiten)

$$H\psi = E\psi = -\frac{1}{2}\Delta - \frac{1}{R_1} - \frac{1}{R_2} - \frac{1}{R} \quad (8)$$

- LCAO Ansatz mit Basis  $\chi_i$

$$\varphi_i = c_{1i}\chi_1 + c_{2i}\chi_2 \quad (9)$$

- Atomare Funktionen (H Atom)

$$\chi_j = \sqrt{\frac{\zeta^3}{\pi}} \exp(-\zeta \cdot R_j) \quad (10)$$

- Einsetzen in die Schrödingergleichung liefert das Gleichungssystem

$$\langle \chi_1 | H | \chi_1 \rangle c_1 + \langle \chi_1 | H | \chi_2 \rangle c_2 = E \cdot (\langle \chi_1 | \chi_1 \rangle c_1 + \langle \chi_1 | \chi_2 \rangle c_2) \quad (11)$$

$$\langle \chi_2 | H | \chi_1 \rangle c_1 + \langle \chi_2 | H | \chi_2 \rangle c_2 = E \cdot (\langle \chi_2 | \chi_1 \rangle c_1 + \langle \chi_2 | \chi_2 \rangle c_2) \quad (12)$$

- Definitionen

$$H_{11} = \langle \chi_1 | H | \chi_1 \rangle = \langle \chi_2 | H | \chi_2 \rangle \quad (\text{Symmetrie}) \quad (13)$$

$$H_{12} = \langle \chi_1 | H | \chi_2 \rangle = \langle \chi_2 | H | \chi_1 \rangle \quad (H \text{ ist hermitsch}) \quad (14)$$

$$1 = \langle \chi_1 | \chi_1 \rangle = \langle \chi_2 | \chi_2 \rangle \quad (\text{Normierung}) \quad (15)$$

$$S = \langle \chi_1 | \chi_2 \rangle = \langle \chi_2 | \chi_1 \rangle \quad (\text{Überlappmatrix}) \quad (16)$$

- Matrix Gleichung

$$H \cdot c = E \cdot S \cdot c \quad (17)$$

$$\begin{pmatrix} H_{11} & H_{12} \\ H_{21} & H_{22} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix} = E \cdot \begin{pmatrix} 1 & S \\ S & 1 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix} \quad (18)$$

- Eigenwerte und Eigenfunktionen

$$E_{1/2} = \frac{H_{11} \pm H_{12}}{1 \pm S} \quad (19)$$

$$\varphi_{1/2} = \frac{1}{\sqrt{2(1 \pm S)}} (\chi_1 \pm \chi_2) \quad (20)$$

- 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 Lösung

$$H\phi_e = E_e\phi_e \quad (21)$$

Variationsverfahren – Näherungslösung

$$E = \frac{\langle\phi|H|\phi\rangle}{\langle\phi|\phi\rangle} \quad (22)$$

Differenz zwischen exakter und Näherung

$$E - E_e = \frac{\langle\phi|H|\phi\rangle}{\langle\phi|\phi\rangle} - E_e = \frac{\langle\phi|H - E_e|\phi\rangle}{\langle\phi|\phi\rangle} \quad (23)$$

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

$$E - E_e = \frac{\langle \delta\phi | H - E_e | \delta\phi \rangle}{\langle \phi | \phi \rangle} \quad (24)$$

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

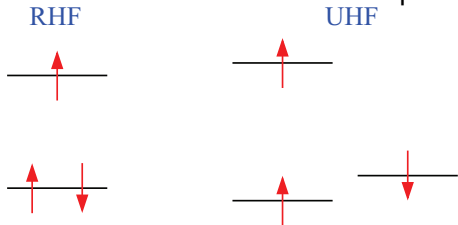
- Berücksichtigung des Spin

$$|\Psi\rangle = |\chi_1\chi_2 \cdots \chi_a\chi_b \cdots \chi_N\rangle \quad (25)$$

mit

$$\chi_k^\uparrow(x) = \psi_k(r) \cdot \alpha(\omega), \chi_k^\downarrow(x) = \psi_k(r) \cdot \beta(\omega) \quad (26)$$

- Unterschiedliche Orbitale für Spin up und Spin down Zustände



- Pauli-Prinzip: Austausch der Elektronen muß berücksichtigt werden

## Austauschintegral

$$K_{ab} = \langle ab|ba \rangle = \int dr_1 dr_2 \psi_a^*(r_1) \psi_b(r_1) \frac{1}{r_{12}} \psi_b^*(r_2) \psi_a(r_2) \quad (27)$$

## Coulombintegral

$$J_{ab} = \langle aa|bb \rangle = \int dr_1 dr_2 |\psi_a(r_1)|^2 \frac{1}{r_{12}} |\psi_b(r_2)|^2 \quad (28)$$

## Mittlere Energie

$$H_{aa} = \langle a|H|a \rangle = \int dr_1 \psi_a^*(r_1) \left( -\frac{1}{2} \Delta_1 - \sum_A \frac{Z_A}{r_{1A}} \right) \psi_a(r_1) \quad (29)$$

## Überlappmatrix

$$S_{ab} = \langle a|b \rangle = \int dr_1 \cdot \psi_a^*(r_1) \cdot \psi_b(r_1) \quad (30)$$



- Fock Operator **F**

$$F_a = H_{aa} + \sum_b (2J_{ab} - K_{ab}) \quad (31)$$

- Roothaan Gleichung

$$\mathbf{F} \cdot \mathbf{c} = E \cdot \mathbf{S} \cdot \mathbf{c} \quad (32)$$

- Energie des Moleküls

$$E_0 = \langle \Psi_0 | H | \Psi_0 \rangle = \sum_a H_{aa} + \sum_a \sum_b 2J_{ab} - K_{ab} \quad (33)$$

- Problem:

Berechnung all dieser Integrale wird für Cluster und Moleküle sehr aufwendig

- Ladungsdichte

$$\rho(r) = \sum_a |\Psi_a(r)|^2 \quad (34)$$

$$= \sum_a \sum_\nu \sum_\mu c_{a\nu}^* \cdot \phi_\nu^* \cdot c_{a\mu} \cdot \phi_\mu \quad (35)$$

$$= \sum_{\nu\mu} P_{\nu\mu} \cdot \phi_\nu^* \cdot \phi_\mu \quad (36)$$

- Dichtematrix

$$P_{\nu\mu} = \sum_a c_{a\nu}^* \cdot c_{a\mu} \quad (37)$$

- Zahl der Elektronen  $N$

$$N = \sum_a \int dr |\Psi_a(r)|^2 \quad (38)$$

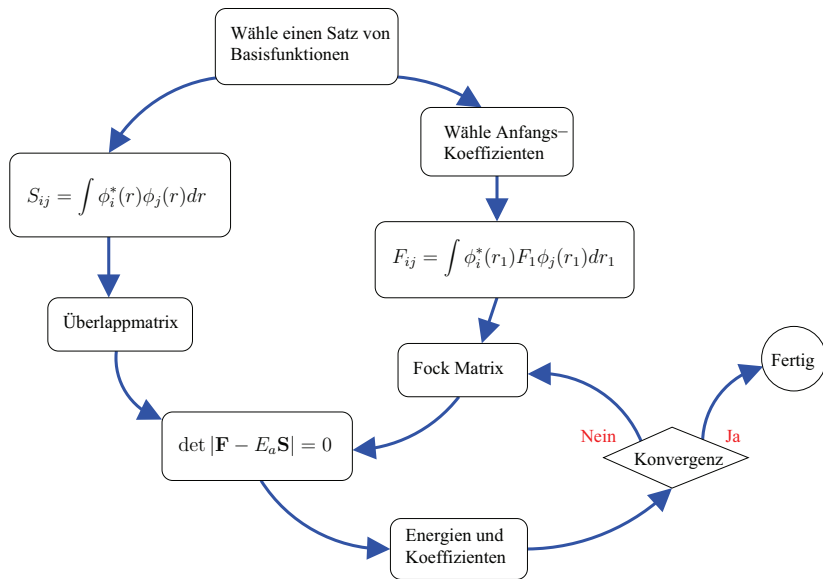
- Besetzung von Orbitalen

$$N = \sum_{\nu\mu} P_{\mu\nu} \cdot \int d\mathbf{r} \cdot \phi_{\nu}^* \cdot \phi_{\mu} \quad (39)$$

$$= \sum_{\nu\mu} P_{\mu\nu} \cdot S_{\mu\nu} \quad (40)$$

$$= \sum_{\mu} (\mathbf{P} \cdot \mathbf{S})_{\mu\mu} = \text{tr} \mathbf{P} \cdot \mathbf{S} \quad (41)$$

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



# Gauss Orbitale

- Slater Orbitale

$$\phi_{1s}^{\text{SF}}(\zeta, r - R_A) = \sqrt{\zeta^3/\pi} \exp(-\zeta|r - R_A|) \quad (42)$$

- Gauss Orbitale

$$\phi_{1s}^{\text{GF}}(\alpha, r - R_A) = (2\alpha/\pi)^{3/4} \exp(-\zeta|r - R_A|^2) \quad (43)$$

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

$$(\mu_A \nu_B | \lambda_C \sigma_D) = \int dr_1 dr_2 \cdot \phi_{\mu}^{A*}(r_1) \cdot \phi_{\nu}^B(r_1) \frac{1}{r_{12}} \phi_{\lambda}^{C*}(r_2) \cdot \phi_{\sigma}^D(r_2) \quad (44)$$

berechnet werden.

$K$  ist die Anzahl der Basisfunktionen

## 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)  
Summe über (primitive)  $\phi^{\text{GF}}$  mit festen (Kontraktions-) Koeffizienten  $d_{p\mu}$

$$\phi_\mu^{\text{CGF}}(r - R_A) = \sum_{p=1}^L d_{p\mu} \phi_p^{\text{GF}}(\alpha_{p\mu}, r - R_A) \quad (45)$$

# STO-LG Basissätze

- STO-LG Basissätze:

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

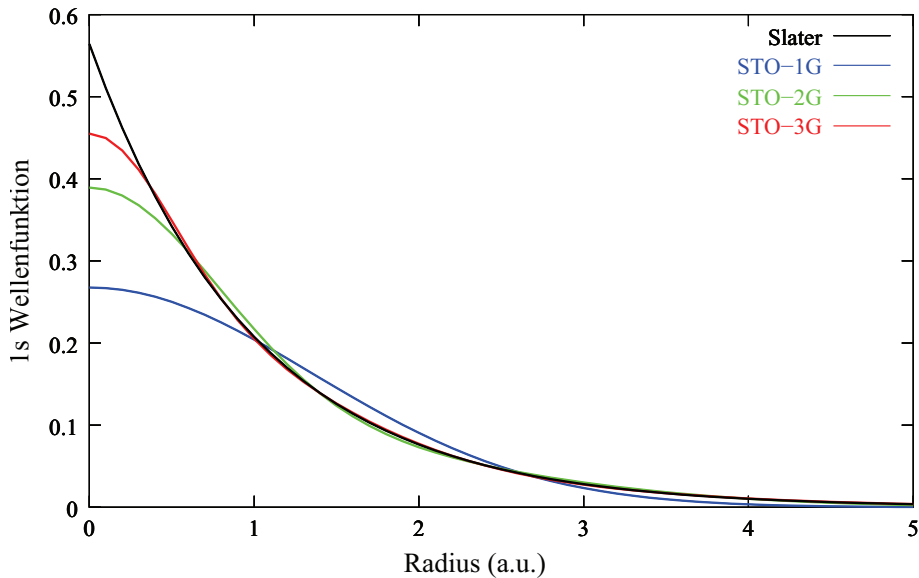
$$\phi_{1s}^{\text{CGF}}(\zeta = 1.0, \text{STO-1G}) = \phi_{1s}^{\text{GF}}(\alpha_{11})$$

$$\phi_{1s}^{\text{CGF}}(\zeta = 1.0, \text{STO-2G}) = d_{12} \cdot \phi_{1s}^{\text{GF}}(\alpha_{12}) + d_{22} \cdot \phi_{1s}^{\text{GF}}(\alpha_{22})$$

$$\phi_{1s}^{\text{CGF}}(\zeta = 1.0, \text{STO-3G}) = d_{13} \cdot \phi_{1s}^{\text{GF}}(\alpha_{13}) + d_{23} \cdot \phi_{1s}^{\text{GF}}(\alpha_{23}) \\ + d_{33} \cdot \phi_{1s}^{\text{GF}}(\alpha_{33})$$

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

## STO-LG





## STO-LG Basissätze (2)

- Die Parameter  $d_{ik}$  und  $\alpha_{1k}$  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 sein
- Bestimmung von  $\zeta$  auch aus einem Fit an viele unterschiedliche Moleküle

Atom	$\zeta_{1s}$	$\zeta_{2p}$
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  $\zeta$  immer konstant
- Durch ein konstantes  $\zeta$  können häufig sehr diffuse Orbitale nicht gut beschrieben werden
- Polarisierungseffekte sind in den STO-LG Basissätzen nicht enthalten  
p-Orbitale sind z.B. immer symmetrisch
- $\zeta$  kann variiert werden:
- Double Zeta Basis Set: 4-31G  
Valenzorbitale haben zwei  $\zeta_j$ , Innere Schalen haben weiter nur ein  $\zeta$   
Vier primitive Gauss Orbitale  
Keine d-Orbitale
- Triple Zeta Basis Set: 6-31G  
d-Orbitale werden zusätzlich verwendet

# Beispiel 4-31G

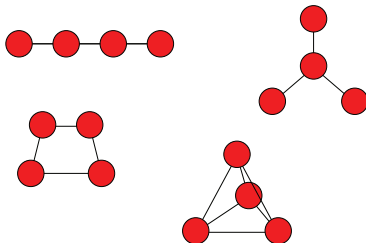
- Im Fall des 4-31G Double Zeta, split valence Basissatzes wird für die 1s Elektronen im Wasserstoff die folgende Kontraktion genutzt

$$\phi'_{1s}(r) = \sum_{i=1}^3 d'_{i,1s} g_{1s}(\alpha'_{i,1s}, r)$$
$$\phi''_{1s}(r) = g_{1s}(\alpha''_{i,1s}, r)$$

- In der Optimierung können dann diese beiden Funktionen zur Beschreibung eines Valenzorbitals relativ zueinander variiert werden. Die Core-Elektronen werden nicht “gesplittet”.

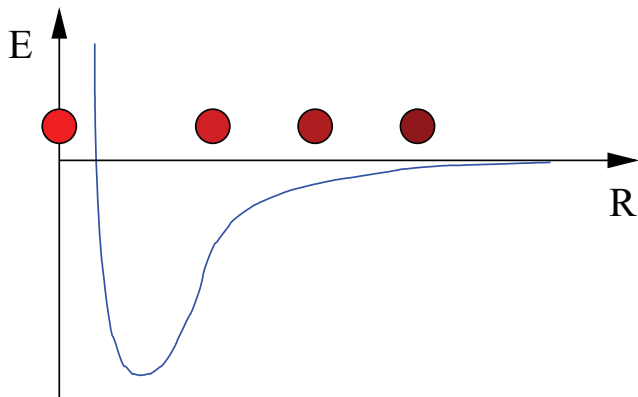
# Geometrie Optimierung

- Bis jetzt wurde *nur* die elektronische Struktur der Moleküle also die Wellenfunktionen und Energien bestimmt
- Wie berechnet sich die Geometrie eines 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 $H_2$

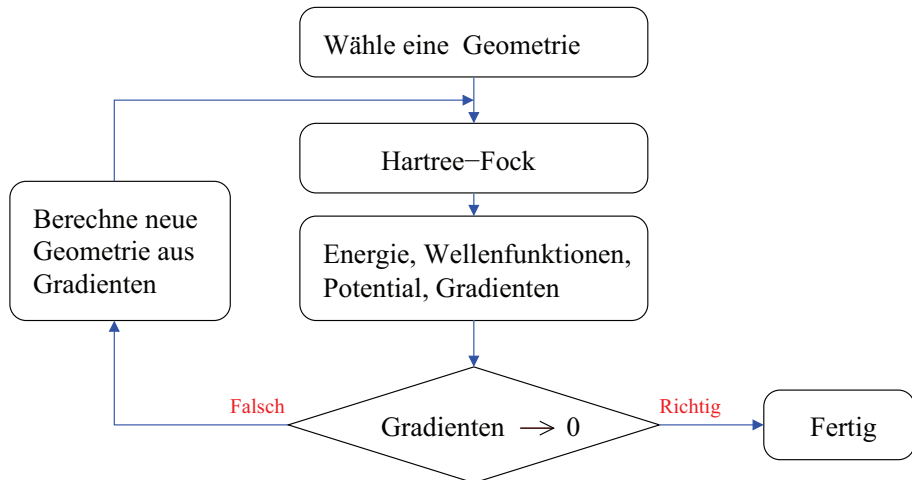


- Einfach, da nur 1D Potentialfläche (nur Abstand  $R$ )
- 3-atomige Moleküle (z.B.  $H_2O$ ): 2 Abstände, 1 Winkel (3D Potentialfläche)
- 4 Atome: 3 Abstände, 2 Winkel (5D) ...

# 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 Perturbation Theory)
- Eine andere Methode ist die Dichte-Funktional-Theorie (DFT).

# Geometrie Optimierung





# Dichtefunktionaltheorie

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

$$\rho = |\psi|^2 \quad (46)$$

ausreicht, um ein System vollständig zu beschreiben

- Ein erstes Modell, das 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

$$E_0[\rho_0] = T[\rho_0] + E_{ee}[\rho_0] + E_{Ne}[\rho_0] \quad (47)$$

beschrieben werden, wobei  $T$  (kinetische Energie),  $E_{ee}$  (Elektron-Elektron Wechselwirkung) und  $E_{Ne}$  (Elektron-Kern Wechselwirkung) Funktionale der Ladungsdichte  $\rho_0$  sind

- Das kann man auch schreiben als

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

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

# Kohn-Sham Ansatz

- Setzt man in  $F_{\text{HK}}[\rho_0]$  eine beliebige Ladungsdichte  $\rho_0$  ein, so erhält man daraus

$$\langle \psi | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \psi \rangle \quad (48)$$

- Wäre  $F_{\text{HK}}[\rho_0]$  bekannt, so könnte man damit für jedes beliebige System die Lösung angeben, da  $F_{\text{HK}}[\rho_0]$  vollkommen allgemein ist
- Da  $F_{\text{HK}}[\rho_0]$  aber nicht bekannt ist wird versucht diesen Term so weit wie möglich auf bekannte Terme zu reduzieren

- Den Term  $E_{ee}$  ist gegeben durch

$$E_{ee}[\rho] = \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(r_1) \cdot \rho(r_2)}{r_{12}} dr_1 \cdot dr_2 + E_{\text{ncl}}[\rho] = J[\rho] + E_{\text{ncl}}[\rho] \quad (49)$$

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

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

$$F_{\text{HK}}[\rho_0] = T[\rho(r)] + J[\rho(r)] + E_{\text{ncl}}[\rho] \quad (50)$$

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

- Aus der einfachen Thomas-Fermi Theorie folgt

$$T_{\text{TF}}[\rho(r)] = \frac{3}{10}(3\pi)^{2/3} \int \rho^{5/3}(r) dr \quad (51)$$

- Problem: Mit dem Funktional  $T_{\text{TF}}[\rho(r)]$  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

$$T_{\text{HF}} = -\frac{1}{2} \sum_i^N \langle \chi_i | \nabla^2 | \chi_i \rangle, \quad (52)$$

wobei die  $\chi_i$  die mit einander wechselwirkenden Einelektronen Spin-Orbitale sind, die man aus der Minimierung der Energie erhält

- Die Gesamtwellenfunktion ergibt sich dann als Slaterdeterminante
- Die  $\chi_i$  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 → Mean Field Approximation

$$H_S = -\frac{1}{2} \sum_i^N \nabla_i^2 + \sum_i^N V_s(r_i) \quad (53)$$

- Wir wählen jetzt einen Satz von Wellenfunktionen  $\varphi_i$  für die gilt

$$\hat{f}^{\text{KS}} \varphi_i = \epsilon_i \varphi_i \quad (54)$$

wobei

$$\hat{f}^{\text{KS}} = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 + V_s(r_i) \quad (55)$$

der Eielektronen Kohn-Sham Operator ist

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

$$\rho_S(r) = \sum_i^N \sum_s |\varphi_i(r, \mathbf{s})|^2 = \rho_0(r) \quad (56)$$

- Aus den  $\varphi_i$  läßt sich dann zumindest ein Teil des Funktionals der kinetischen Energie bestimmen

$$T_S = -\frac{1}{2} \sum_i^N \langle \varphi_i | \nabla^2 | \varphi_i \rangle \quad (57)$$

Dieser Anteil beschreibt den nicht wechselwirkenden Anteil der kinetischen Energie

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

$$F[\rho(r)] = T_S[\rho(r)] + J[\rho(r)] + E_{XC}[\rho(r)] \quad (58)$$

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

$$E_{XC}[\rho] = (T[\rho] - T_S[\rho]) + (E_{ee}[\rho] - J[\rho]) = T_C[\rho] + E_{ncl}[\rho] \quad (59)$$

definiert ist



# Khon-Sham Gleichungen

- Die Gesamtenergie als Funktional von  $\rho$  ist damit

$$E[\rho(r)] = T_s[\rho(r)] + J[\rho(r)] + E_{XC}[\rho(r)] + E_{Ne}[\rho(r)] \quad (60)$$

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

$$\frac{1}{2} \sum_i^N \sum_j^N \int \int |\varphi_i(r_1)|^2 \frac{1}{r_{12}} |\varphi_j(r_2)|^2 dr_1 \cdot dr_2 \quad (61)$$

$$+ E_{XC}[\rho(r)] - \sum_i^N \int \sum_A^M \frac{Z_A}{r_{1A}} |\varphi_i(r_1)|^2 dr_1$$

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

# Kohn-Sham Gleichungen

- Äquivalent zur Hartree-Fock Methode kann man schreiben

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

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

# DFT vs. Hartree-Fock

- Was ist das besondere an den Kohn-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-Determinante von Einteilchenwellenfunktionen darstellen läßt
  - Um diese Näherung dann zu verbessern muß man dann anschließend Summen von Slater-Determinanten verwenden, um die Ergebnisse zu verbessern  $\Rightarrow$  CI Methode
  - HF ist ein ab initio Verfahren
- DFT
  - Der Kohn-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

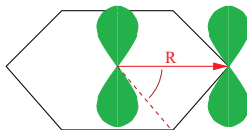
- Die Hückel Methode stellt ein einfaches Verfahren da, um die elektronische Struktur insbesondere von  $\pi$ -Elektronensystemen zu berechnen  
siehe auch Haken, Wolf *Molekülphysik und Quantenchemie*
- Dies soll am Beispiel des Benzol-Moleküls ( $C_6H_6$ ) gezeigt werden
- Betrachtet werden die Orbitale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

$$C_6\phi_j(r) = \phi_j(C_6r) = \phi(C_6r - R_j)$$

$C_6$  ist eine Drehung um  $60^\circ$

$r - R_j$  entspricht einer Verschiebung des Orbitals

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



# Hückel-Methode

- Dies kann jetzt in die Schrödingergleichung eingesetzt werden

$$H(r)\psi(r) = E\psi(r)$$

$$CH(r)\psi(r) = CE\psi(r)$$

$$H(r)C\psi(r) = CE\psi(r)$$

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  $\lambda$  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  $\phi_j$  müssen im LCAO Ansatz unabhängig sein, was zu dem Gleichungssystem

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

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

$$H_{\pi}^{\text{Hueckel}} = \sum_j -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_j^2 + V(r_j)$$

- 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

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

liefert

$$e^{i2\pi k/6}(A - E) + e^{i2\pi k^2/6}B + e^{i2\pi k6/6}B = 0$$

- Die Lösung ist damit

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

mit  $k = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3$

The diagram illustrates the energy levels for different values of k. On the left, the energy levels are labeled k=0, k=1, k=2, and k=3. For k=0, there is one energy level with two electrons (represented by red up and down arrows). For k=1, there are two energy levels, each with two electrons. For k=2, there are two energy levels, each with one electron. For k=3, there is one energy level with one electron. The energy levels are shown as horizontal lines, and the electrons are represented by red arrows pointing up and down.