

# Quantenchemische Grundlagen (I)

Wieso, weshalb, warum?

## Beschreibung von Molekülen

Die geometrische Anordnung ihrer Kerne

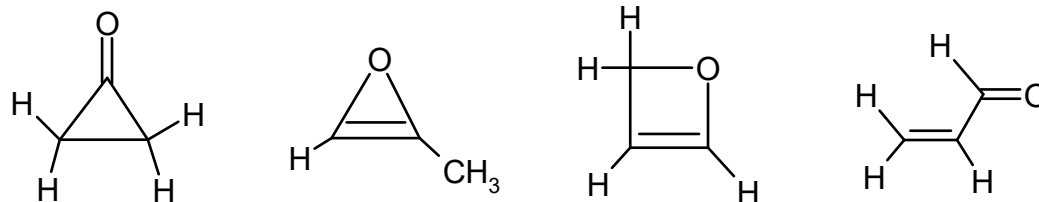
→ **Struktur**

Bindungsordnung zwischen den Atomen

Bindungslängen, Bindungswinkel, Torsionswinkel

## Ihre relativen und absoluten Energien

Energieunterschiede zwischen Isomeren Bsp.  $C_3H_4O$



# Quantenchemische Grundlagen (II)

Beschreibung und Vorhersage von Moleküleigenschaften

## Ihre physikalischen Eigenschaften

Dipolmoment

Polarisierbarkeit

Elektrostatisches Potential

Optische Spektren (UV, VIS, IR)

Kern- und Elektronenresonanz Spektren (NMR, EPR)

...

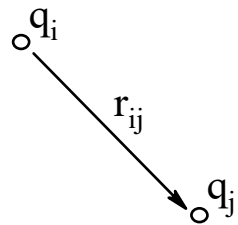
→ abgeleitet von der **Wellenfunktion**  $\Psi$

# Born-Oppenheimer Näherung (I)

Separierung von Kern- und Elektronenbewegung

Atomkerne sind  $> 1000$  mal so schwer wie Elektronen  
→ sehen die Elektronen nur als gemittelttes Feld

Die Wechselwirkung zwischen geladen Teilchen (Elektronen, Kerne) lässt sich durch das Coulombsche Gesetz ausdrücken

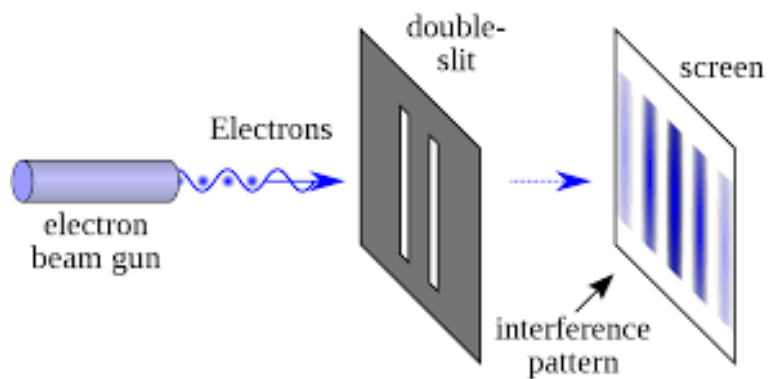


$$V_{ij} = \frac{q_i \cdot q_j}{r_{ij}}$$

# Born-Oppenheimer Näherung (II)

Die zeitliche Bewegung gemäß der klassischen Mechanik ist entsprechend des 2. Newtonschen Gesetzes gegeben, auch wenn die Elektronen und Kerne sehr klein sind. Aber:

Elektronen sind sehr kleine Partikel die sowohl Teilchen- als auch Wellencharakteristiken aufweisen:



$$F = m \cdot a$$

$$-\frac{dV}{dr} = m \frac{\partial^2 r}{\partial t^2}$$

Teilchen

Welle

Galvanische  
Abscheidung

Beugung am Spalt

# Schrödinger Gleichung

Elektronen können als Wellenfunktion durch die zeitabhängige Schrödinger Gleichung beschrieben werden

$$\mathbf{H} \Psi = i \hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t}$$

Falls der Hamiltonoperator  $\mathbf{H}$  zeitunabhängig ist, kann die Zeitabhängigkeit der Wellenfunktion als Phasenfaktor ausgeklammert werden, was zur zeitunabhängigen Schrödinger Gleichung führt

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = \Psi(\mathbf{r}) e^{-iEt/\hbar}$$

$$\mathbf{H} \Psi(\mathbf{r}) = \mathbf{E} \Psi(\mathbf{r})$$

# Die Wellenfunktion

Die Wellenfunktion ist ein mathematischer Ausdruck der die räumliche Anordnung der (fluktuierenden) Elektronen beschreibt.

Das Quadrat der Wellenfunktion gibt die Wahrscheinlichkeit **P** an, das Teilchen (Elektron) an einer bestimmten Stelle im Raum anzutreffen:

$$P = \Psi \cdot \Psi^*$$

Genau genommen multipliziert man mit dem konjugiert komplexen der Wellenfunktion).

P ist eine Observable während die Wellenfunktion  $\Psi$  selbst keine physikalische beobachtbare Größe ist.

Integration über den gesamten Raum  $\tau$  muß 1 ergeben. (Gesamtwahrscheinlichkeit)

$$\int \Psi \cdot \Psi^* d\tau = 1$$

# Der Hamiltonoperator

Der Hamiltonoperator enthält die kinetische (T) und die potentielle (V) Energie aller betrachteten Partikel  $i$  im System

$$\mathbf{H} = \mathbf{T} + \mathbf{V} \qquad \mathbf{T} = \sum_{i=1}^N \mathbf{T}_i = - \sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2m_i} \nabla_i^2$$

mit dem Quadrat des Nabla Operators

$$\nabla_i^2 = \left( \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2} \right)$$

$$\mathbf{V} = \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \mathbf{V}_{ij} \qquad \text{mit} \qquad \mathbf{V}_{ij} = \frac{q_i \cdot q_j}{r_{ij}}$$

Als Folge der Born-Oppenheimer Näherung kann auch der Hamilton Operator in Kern- und elektronischen Anteil separiert werden.

# Die Wellenfunktion (II)

Jeglicher mathematischer Ausdruck für die Wellenfunktion muß bestimmte Kriterien erfüllen, um die physikalische Natur der Elektronen korrekt wiedergeben zu können.

Zur Vereinfachung nimmt man die Wellenfunktion aller Elektronen im Molekül als Produkt von Einelektronenfunktionen an, die jeweils ein Elektron beschreiben

$$\Psi = \psi_1 \cdot \psi_2 \cdot \dots \cdot \psi_N$$

Diese Funktionen müssen folgende Kriterien erfüllen:

- Elektronen sind nicht voneinander zu unterscheiden
- Sie stoßen sich gegenseitig ab
- Es gilt das Pauliprinzip (zwei Elektronen mit unterschiedlichem Spin können sich einen Zustand (Orbital) teilen)



# Die Wellenfunktion (III)

Da Elektronen zur Gruppe der Fermionen gehören muß die Wellenfunktion außerdem antisymmetrisch sein. Dies ermöglicht die Darstellung in der Form der sog. Slater-Determinante

$$\Psi = \sqrt{\frac{1}{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(1) & \psi_2(1) & \cdots & \psi_N(1) \\ \psi_1(2) & \psi_2(2) & \cdots & \psi_N(2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_1(N) & \psi_2(N) & \cdots & \psi_N(N) \end{vmatrix}$$

Diese Determinante erfüllt (aufgrund der mathematischen Eigenschaften einer Determinante) alle obigen Anforderungen. Allerdings wächst der Speicherbedarf somit quadratisch mit der Anzahl an Elektronen.

# Schrödinger Gleichung (II)

Gemäß der Schrödingergleichung muß es verschiedene Energieniveaus für die Elektronen im Molekül geben. Diese Energien erhalten wir durch Integration und umformen.

$$\int \psi \mathbf{H} \psi^* d\tau = \mathbf{E} \int \psi^2 d\tau$$

$$\mathbf{E} = \frac{\int \psi \mathbf{H} \psi^* d\tau}{\int \psi^2 d\tau}$$

Die zu erhaltenden Energien sind allerdings abhängig von der Güte der verwendeten Wellenfunktion und deshalb immer größer oder gleich der tatsächlichen Energie.

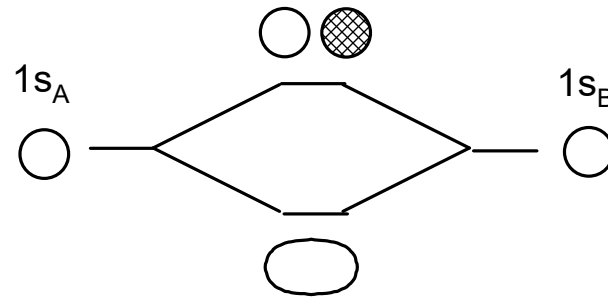
Im einfachsten Fall wählen wir zur Beschreibung der Ein-elektronenfunktionen ausschließlich (kugelsymmetrische) 1s-Orbitale als Basissatz, z.B. der Form  $a \cdot \exp(-\zeta r)$ .

# Molekül Orbital Theorie (I)

Molekülorbitale lassen sich als **L**inear **C**ombination of **A**tomic **O**rbitals (LCAO-Ansatz) oder Linearkombination von anderen (beliebigen) Basisfunktionen darstellen

$$\Psi = c_A \psi_A + c_B \psi_B + \dots + c_N \psi_N$$

z.B. für  $H_2$   $\Psi = c_A 1s_A + c_B 1s_B$



allgemeiner Ausdruck für ein MO  $\psi_i = \sum_{\mu=1}^K c_{\mu i} \phi_{\mu}$   
mit dem Atomorbital  $\phi_{\mu}$

# Molekül Orbital Theorie (II)

Benutzt man den LCAO Ansatz für die Wellenfunktion so erhält man für  $H_2$

$$\begin{aligned}\int \psi^2 d\tau &= \int (c_A \psi_A + c_B \psi_B)(c_A \psi_A + c_B \psi_B) d\tau \\ &= \int (c_A^2 \psi_A^2 + c_B^2 \psi_B^2 + 2c_A c_B \psi_A \psi_B) d\tau \\ &= c_A^2 \underbrace{\int \psi_A^2 d\tau}_{=1} + c_B^2 \underbrace{\int \psi_B^2 d\tau}_{=1} + 2c_A c_B \underbrace{\int \psi_A \psi_B d\tau}_{\text{Überlappungsintegral } \mathbf{S}}\end{aligned}$$

Wegen der Normierung der Wellenfunktion über den gesamten Raum. Folgt:

$$\int \psi^2 d\tau = c_A^2 + c_B^2 + 2c_A c_B \mathbf{S}$$

# Molekül Orbital Theorie (III)

Analog erhält man für die Integration über den Hamiltonian

$$\begin{aligned}\int \psi \mathbf{H} \psi^* d\tau &= \int (c_A \psi_A + c_B \psi_B) \mathbf{H} (c_A \psi_A + c_B \psi_B) d\tau \\ &= \int (c_A^2 \psi_A \mathbf{H} \psi_A + c_B^2 \psi_B \mathbf{H} \psi_B + 2c_A c_B \psi_A \mathbf{H} \psi_B) d\tau\end{aligned}$$

Mit  $\alpha_A = \int \psi_A \mathbf{H} \psi_A d\tau$ ,  $\alpha_B = \int \psi_B \mathbf{H} \psi_B d\tau$  und  $\beta = \int \psi_A \mathbf{H} \psi_B d\tau$

ergibt sich 
$$\int \psi \mathbf{H} \psi^* d\tau = \alpha_A c_A^2 + \alpha_B c_B^2 + 2\beta c_A c_B$$

$\alpha_A$  und  $\alpha_B$  sind die Coulomb Integrale die die Energie eines Elektrons im Orbital A bzw. B angeben ( $E < 0$ ).

Für  $H_2$  ist  $\alpha_A = \alpha_B$ .

Das Resonanz Integral  $\beta$  ist neben dem Überlappungsintegral  $S$  ein Maß für die Überlappung der Orbitale A und B.

# Molekül Orbital Theorie (IV)

Durch Einsetzen in  $\mathbf{E} = \frac{\int \psi \mathbf{H} \psi^* d\tau}{\int \psi^2 d\tau}$  erhält man die Energiewerte als

$$\mathbf{E} = \frac{\alpha_A c_A^2 + \alpha_B c_B^2 + 2\beta c_A c_B}{c_A^2 + c_B^2 + 2c_A c_B S}$$

Durch Umformen erhält man die Säkulargleichungen

$$(\alpha_A - E)c_A + (\beta - ES)c_B = 0$$

$$(\beta - ES)c_A + (\alpha_B - E)c_B = 0$$

Diese lassen sich auch als Säkular determinante schreiben

$$\begin{vmatrix} \alpha_A - E & \beta - ES \\ \beta - ES & \alpha_B - E \end{vmatrix} = 0$$

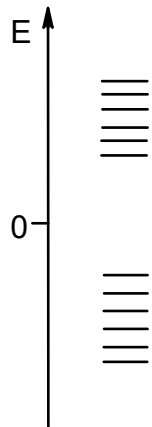
D.h. die Energiewerte ergeben sich hier in Abhängigkeit von  $\alpha$ ,  $\beta$  und des Überlappungsintegrals  $S$ .

# Molekül Orbital Theorie (V)

Allgemeine Form in Matrix-Schreibweise:

$$\mathbf{H} - \mathbf{E}\mathbf{S} = \mathbf{0}$$

Die Lösungen der Säkulargleichungen für  $\mathbf{E}$  ergeben die Energien der bindenden und antibindenden MOs



Der hauptsächliche numerische Aufwand besteht in der Suche nach geeigneten Koeffizienten ( $c_A, c_B, \dots$ ) die vernünftige Orbital Energien ergeben.

→ Variationsprinzip

→ Hartree-Fock-Gleichungen

→ Self Consistent Field (SCF) Verfahren

# Hückel Theorie (I)

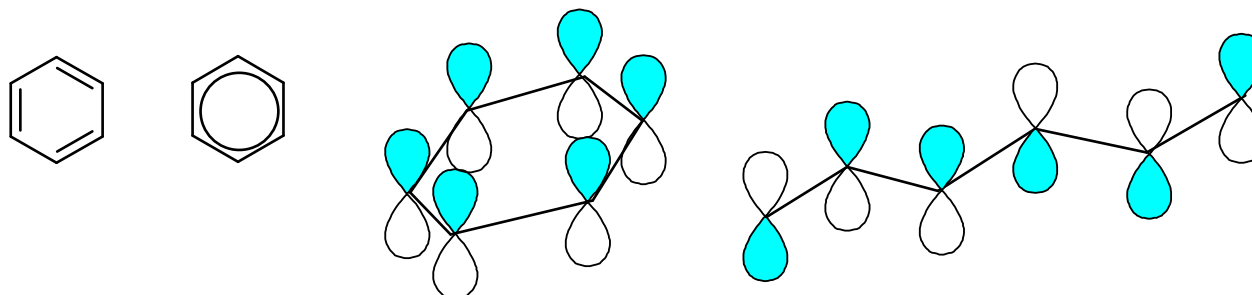
(1931) limitiert auf planare, konjugierte  $\pi$ -Systeme,  $\sigma$ -Orbitale werden vernachlässigt.

Ursprüngliches Ziel war die Deutung der nicht-additiven Eigenschaften von aromatischen Verbindungen (z.B. Benzol gegenüber "Cyclohexatrien")

Die  $\pi$ -Orbitale werden als Linearkombination aus Atomorbitalen ( $p_z$ -Orbitale) erhalten (LCAO).

Die  $\pi$ -Elektronen bewegen sich in einem Feld, das von den  $\sigma$ -Elektronen und den Atomkernen erzeugt wird.

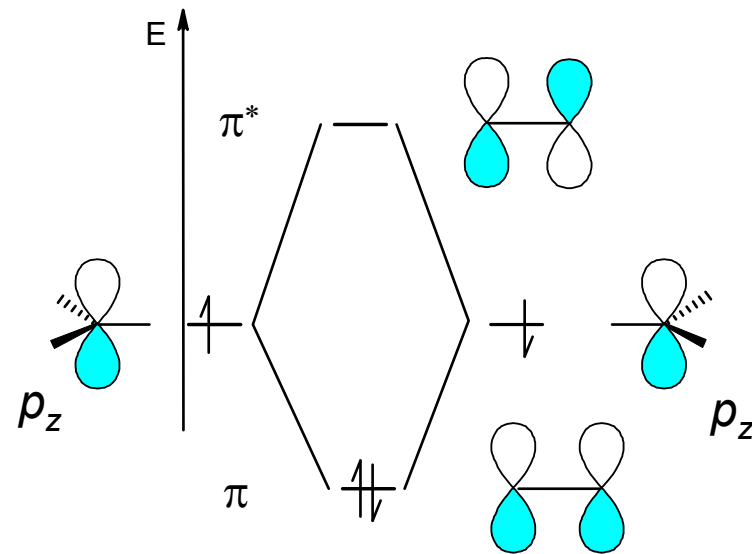
Man muß also nur die  $\pi$ -Elektronen berechnen.





# Hückel Theorie (II)

Beispiel Ethen  $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$



# Hückel Theorie (III)

Die Energien der Orbitale erhält man durch Lösen der Säkulargleichungen

$$\mathbf{H} - \mathbf{E}\mathbf{S} = \mathbf{0}$$

In der Hückel-Approximation wird nun die Überlappungsmatrix  $\mathbf{S}$  zur Einheitsmatrix  $\mathbf{1}$  vereinfacht. Das bedeutet die Vernachlässigung wechselseitiger Orbitalüberlappung an unterschiedlichen Atomen (*zero differential overlap*, = ZDO). Folgt:

$$\mathbf{H} - \mathbf{E} = \mathbf{0}$$

Oder unter Verwendung der Fockmatrix  $\mathbf{F}$  entsprechend der Roothaan-Hall Gleichung

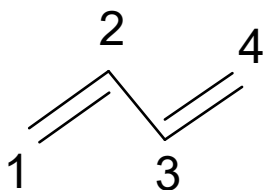
$$\mathbf{F}\mathbf{C} = \mathbf{S}\mathbf{C}\mathbf{E} \rightarrow \mathbf{F}\mathbf{C} = \mathbf{C}\mathbf{E}$$

wobei die Elemente von  $\mathbf{C}$  die Koeffizienten der Molekülorbitale enthalten.

# Hückel Theorie (IV)

Innerhalb der Hückeltheorie enthält die Fockmatrix genau soviele Spalten und Zeilen, wie Atome in Molekül vorhanden sind. Alle Diagonalelemente entsprechen einem Atom  $i$  und werden auf den Wert  $\alpha$  ( $\approx -11.4$  eV) gesetzt. Nichtdiagonalelemente sind nur dann nicht Null, wenn zwischen den Atomen  $i$  und  $j$  eine Bindung existiert. Dieser Resonanzparameter wird auf den Wert  $\beta$  ( $<0$ ) gesetzt. Werte für  $\beta$  kann man aus UV/VIS-Spektren erhalten ( $\beta \approx -4.62$  eV)

Beispiel Butadien:



$$\begin{array}{c} 1 \quad 2 \quad 3 \quad 4 \\ \begin{array}{c} 1 \\ 2 \\ 3 \\ 4 \end{array} \left( \begin{array}{cccc} \alpha & \beta & 0 & 0 \\ \beta & \alpha & \beta & 0 \\ 0 & \beta & \alpha & \beta \\ 0 & 0 & \beta & \alpha \end{array} \right) \end{array}$$

# Hückel Theorie (V)

Die aus der Säkulargleichung zu lösende Determinante ergibt sich dann zu

$$\begin{vmatrix} \alpha - \varepsilon_1 & \beta & 0 & 0 \\ \beta & \alpha - \varepsilon_2 & \beta & 0 \\ 0 & \beta & \alpha - \varepsilon_3 & \beta \\ 0 & 0 & \beta & \alpha - \varepsilon_4 \end{vmatrix} = 0$$

Für konjugierte Polyene (abwechselnd Einfach- und Doppelbindungen) aus  $N$  Kohlenstoffatomen ergeben sich die Orbitalenergien  $\varepsilon_i$  zu

$$\varepsilon_i = \alpha + 2\beta \cos\left(\frac{i\pi}{N+1}\right) \quad ; \text{ mit } i = 1, 2, \dots, N$$

Und die Orbitalkoeffizienten  $c_i$  zu

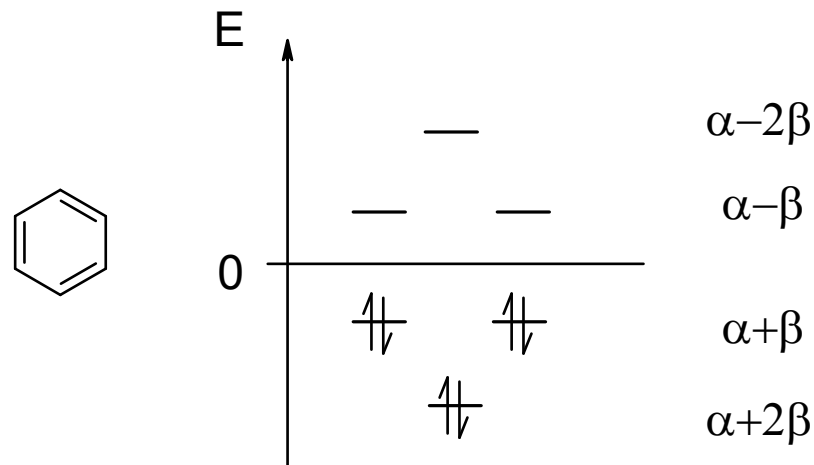
$$c_i = \sqrt{\frac{2}{N+1}} \sin\left(\frac{i\pi}{N+1}\right) \quad ; \text{ mit } i = 1, 2, \dots, N$$

# Hückel Theorie (VI)

Für ein zyklisches  $\pi$ -System, wie etwa Benzol ergeben sich die Orbitalenergien und Orbitalkoeffizienten zu

$$\varepsilon_i = \alpha + 2\beta \cos\left(\frac{2k\pi}{N}\right) \quad ; \text{ mit } k = 0, 1, \dots, N-1$$

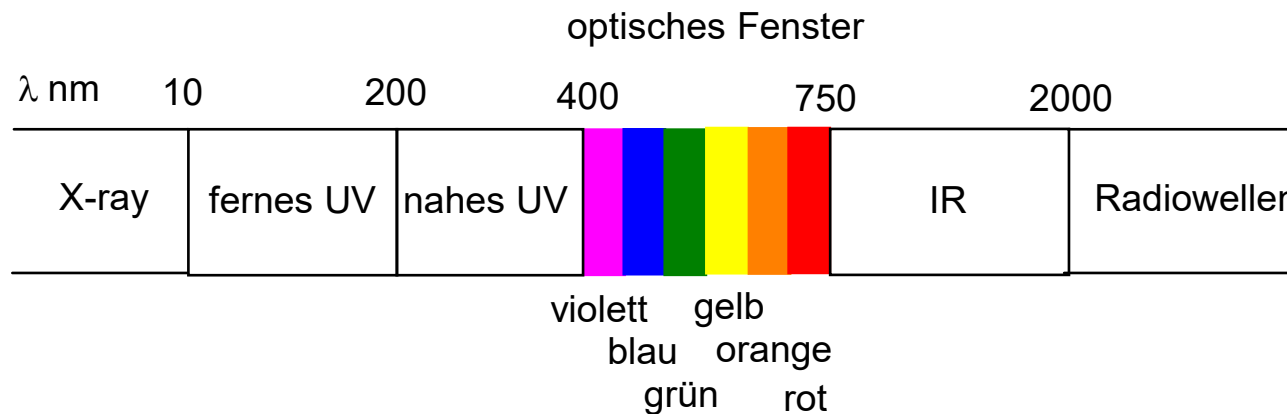
$$c_i = \frac{1}{\sqrt{N}} \exp\left(\frac{2\sqrt{-1}k\pi}{N}\right)$$



Daraus ergibt sich auch die Hückelregel, die besagt, daß ein System mit  $[4n+2]$   $\pi$ -Elektronen aromatisch ist

# Hückel Theorie (VII)

- Anwendungen der Hückelmethode zur Vorhersage und Interpretation von UV/VIS-Spektren
- Unterschiedliche  $\alpha$  Parameter für unterschiedliche Atome (C,N,O) erweitern die Anwendbarkeit der Hückeltheorie
- Experimentell können Orbitalenergien direkt durch Photoelektronenspektroskopie (PES) bestimmt werden, und damit auch  $\alpha$  (Ionisationspotential) und  $\beta$



# Hartree-Fock-Gleichungen (I)

Der Hamiltonoperator lautet vollständig:

$$H = \underbrace{T_k + T_e}_{\text{kinetische}} + \underbrace{V_{ke} + V_{ee} + V_{kk}}_{\text{potentielle Energie}}$$

$$T_k = \sum_a^K \left( \frac{-1}{2M_a} \right) \nabla_a^2$$

kinetische      potentielle Energie

$E_{\text{kin}}$  Kerne

$$T_e = \sum_i^N \left( \frac{-1}{2} \right) \nabla_i^2$$

$E_{\text{kin}}$  Elektronen

$$V_{ke} = \sum_i^N \sum_a^K \frac{Z_a}{|\mathbf{R}_a - \mathbf{r}_i|}$$

$E_{\text{pot}}$  Kern-Elektronen

$$V_{ee} = \sum_i^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}$$

$E_{\text{pot}}$  Elektron-Elektron

$$V_{kk} = \sum_a^K \sum_{b>a}^K \frac{Z_a}{|\mathbf{R}_a - \mathbf{R}_b|}$$

$E_{\text{pot}}$  Kern-Kern bleibt konstant, da unabhängig von den Elektronenkoordinaten (Born-Oppenheimer Näherung)

# Hartree-Fock-Gleichungen (II)

Umschreiben nach Elektronenindices ergibt:

$$h_i = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_a^K \frac{Z_a}{|\mathbf{R}_a - \mathbf{r}_i|} \quad \text{Ein-Elektronenoperator}$$

Bewegung von Elektron  $i$  im Feld aller Kerne

$$g_{ij} = \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \quad \begin{array}{l} \text{Zwei-Elektronenoperator} \\ \text{Elektron-Elektron Abstoßung} \end{array}$$

Elektronischer Teil des Hamiltonoperators:

$$H_e = \sum_{i=1}^N h_i + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N g_{ij} + V_{kk}$$

$V_{kk}$  (Abstoßung der Kerne untereinander) bleibt konstant für eine vorgegebene Anordnung der Kerne (Molekülgeometrie)



# Hartree-Fock-Gleichungen (III)

Integration der Schrödinger-Gleichung liefert

$$E = \frac{\int \psi \mathbf{H} \psi^* d\tau}{\int \psi^2 d\tau} \quad \text{bzw.} \quad E \geq \frac{\langle \Psi^* | H | \Psi \rangle}{\langle \Psi^* | \Psi \rangle}$$

da jede angenäherte Wellenfunktion eine Energie hat, die größer oder gleich der tatsächlichen Energie ist.

Durch systematisches Verbessern der Wellenfunktion kann man sich der exakten Energie annähern (**Variationsprinzip**)

Da  $\langle \Psi^* | \Psi \rangle = 1$  erhält man für die Energiewerte

$$E = \langle \Psi | H | \Psi \rangle = \langle \Psi | h_i | \Psi \rangle + \langle \Psi | g_{ij} | \Psi \rangle + \langle \Psi | V_{kk} | \Psi \rangle$$

unter Verwendung der Ein- und Zweielektronenoperatoren.

# Hartree-Fock-Gleichungen (IV)

Integration am Beispiel der Elektronenkoordinaten 1 und 2 ergibt

$$\langle \Psi | h_i | \Psi \rangle = \langle \phi_1(1) | h_i | \phi_1(1) \rangle = h_1$$

da alle MOs  $\phi_j$  normalisiert sind (alle Austauschoperationen resultieren im Verschwinden der Slaterdeterminante). Überlappung zweier verschiedener MOs die orthogonal zueinander sind ergibt Null

$$\langle \Psi | g_{ij} | \Psi \rangle = \langle \phi_1(1)\phi_2(2) | g_{ij} | \phi_1(1)\phi_2(2) \rangle = J_{12} \quad \text{Coulomb Integral}$$

klassische Abstoßung (destabilisierend) zwischen zwei Ladungen

$$\langle \Psi | g_{ij} | \Psi \rangle = \langle \phi_1(1)\phi_2(2) | g_{ij} | \phi_2(1)\phi_1(2) \rangle = K_{12} \quad \text{Austausch Integral}$$

stabilisierend. Es gibt kein klassisches-mechanisches Equivalent hierzu.

Somit:

$$E = \sum_{i=1}^N h_i + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N (J_{ij} - K_{ij}) + V_{kk}$$

# Hartree-Fock-Gleichungen (V)

Es muß nun ein Satz von MOs bestimmt werden mit dem man eine minimale Energie erhält. Bedingung ist, daß die einzelnen MOs orthogonal zueinander bleiben (im mathematischen Sinn). Diese eingeschränkte Optimierung erfolgt mit Hilfe von Lagrange-Multiplikatoren:

$$L = E - \sum_{ij}^N \lambda_{ij} (\langle \phi_i | \phi_j \rangle - \delta_{ij})$$
$$\partial L = \partial E - \sum_{ij}^N \lambda_{ij} (\langle \partial \phi_i | \phi_j \rangle + \langle \phi_i | \partial \phi_j \rangle) = 0$$

# Hartree-Fock-Gleichungen (VI)

Die Ableitung der Energie  $\partial E = \sum_i^N \left( \langle \partial \phi_i | F_i | \phi_i \rangle + \langle \phi_i | F_i | \partial \phi_i \rangle \right)$

läßt sich umschreiben mit Hilfe des Fockoperators  $F = h_i + \sum_j^N (J_j - K_j)$

Eigenschaften des Fockoperators:

Effektiver Ein-Elektronenoperator beschreibt die kinetische Energie eines Elektrons, die Anziehung durch alle Kerne, und die Abstoßung von allen anderen Elektronen ( $j$ ).

Hängt von allen besetzten MOs ab.

Somit erhält man die Hartree-Fock-Gleichungen:

$$F_i \phi_i = \sum_j^N \lambda_{ij} \phi_j$$

# Hartree-Fock-Gleichungen (VII)

Durch eine unitäre Transformation wird die Matrix der Lagrange Multiplikatoren diagonalisiert; alle Nichtdiagonal Elemente werden Null

$$\lambda_{ij} = 0; \lambda_{ii} = \varepsilon_i$$

Die erhaltenen MOs ( $\phi'$ ) werden als kanonische MOs bezeichnet, die ein Set von Pseudo-Eigenwertgleichungen liefern

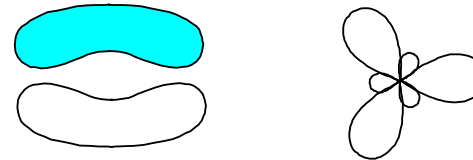
$$F_i \phi'_i = \varepsilon_i \phi'_i$$

# Hartree-Fock-Gleichungen (VIII)

Diese kanonischen MOs dienen als Startset für variationelle Rechnungen (Linearkombinationen liefern lokalisierte oder hybridisierte MOs)

$$E = \sum_i^N \varepsilon_i - \frac{1}{2} \sum_{ij}^N (J_{ij} - K_{ij}) + V_{kk}$$

$$\varepsilon_i = \langle \phi_i | F_i | \phi_i \rangle = h_i + \sum_j^N (J_j - K_j)$$



Prinzipieller Nachteil der Hartree-Fock Gleichungen:

Elektron-Elektron-Abstoßung ist immer nur bezogen auf das gemittelte Feld aller anderen Elektronen, und deshalb größer als die tatsächliche Abstoßung, da sich Elektronen korreliert bewegen.

→ Korrelationsenergie (Differenz der Hartree-Fock Energie zur tatsächlichen Energie, die niedriger ist)

# Roothaan-Hall-Gleichungen (I)

Die Güte der Hartree-Fock Energie(n) ist abhängig von der Art und Wahl der MOs bzw. deren Basisfunktionen. MOs sollten folgende Eigenschaften besitzen:

- Funktion sollte die physikalische Realität der Elektronenverteilung wiedergeben → exponential Funktion  $e^{-\zeta r}$ , Gaussfunktion  $e^{-\zeta r^* r}$
- Integral über die Funktion sollte einfach zu berechnen sein → Produkt zweier Gaussfunktionen ist wiederum eine Gaussfunktion

Atomorbitale werden linear zu Molekülorbitalen kombiniert:

$$\text{MO} = \text{LCAO} \quad \phi_i = \sum_{\alpha} c_{\alpha i} \chi_{\alpha}$$

Wobei  $\chi$  ein Atomorbital oder eine Basisfunktion darstellt

# Roothaan-Hall-Gleichungen (II)

Ergibt die Hartree-Fock Gl. als 
$$F_i \sum_{\alpha}^M c_{\alpha i} \chi_{\alpha} = \varepsilon_i \sum_{\alpha}^M c_{\alpha i} \chi_{\alpha}$$

oder als Matrix Darstellung nach Integration die Roothaan-Hall Gleichungen

$$\mathbf{F} \mathbf{C} = \mathbf{S} \mathbf{C} \varepsilon \equiv \sum_{\alpha}^N (F_{i\alpha} - \varepsilon_i S_{i\alpha}) c_{i\alpha} = 0$$

mit den Matrixelementen  $F_{\alpha\beta} = \langle \chi_{\alpha} | \mathbf{F} | \chi_{\beta} \rangle$  und  $S_{\alpha\beta} = \langle \chi_{\alpha} | \chi_{\beta} \rangle$

Die Fockmatrixelemente bestehen somit aus den Ein-Elektronen-integralen über zwei Basisfunktionen und den Zwei-Elektronenintegralen über vier Basisfunktionen. Dementsprechend viele sind mit der Anzahl von Basisfunktionen zu berechnen.



# Roothaan-Hall-Gleichungen (III)

$$\langle \chi_\alpha | \mathbf{F} | \chi_\beta \rangle = \langle \chi_\alpha | \mathbf{h} | \chi_\beta \rangle + \sum_j^{\text{besetzte MOs} = N/2} \langle \chi_\alpha | \mathbf{J}_j - \mathbf{K}_j | \chi_\beta \rangle$$

Die  $c_{\gamma j}$  Koeffizienten beschreiben den Anteil des  $\gamma$ -ten AOs am  $j$ -ten MO

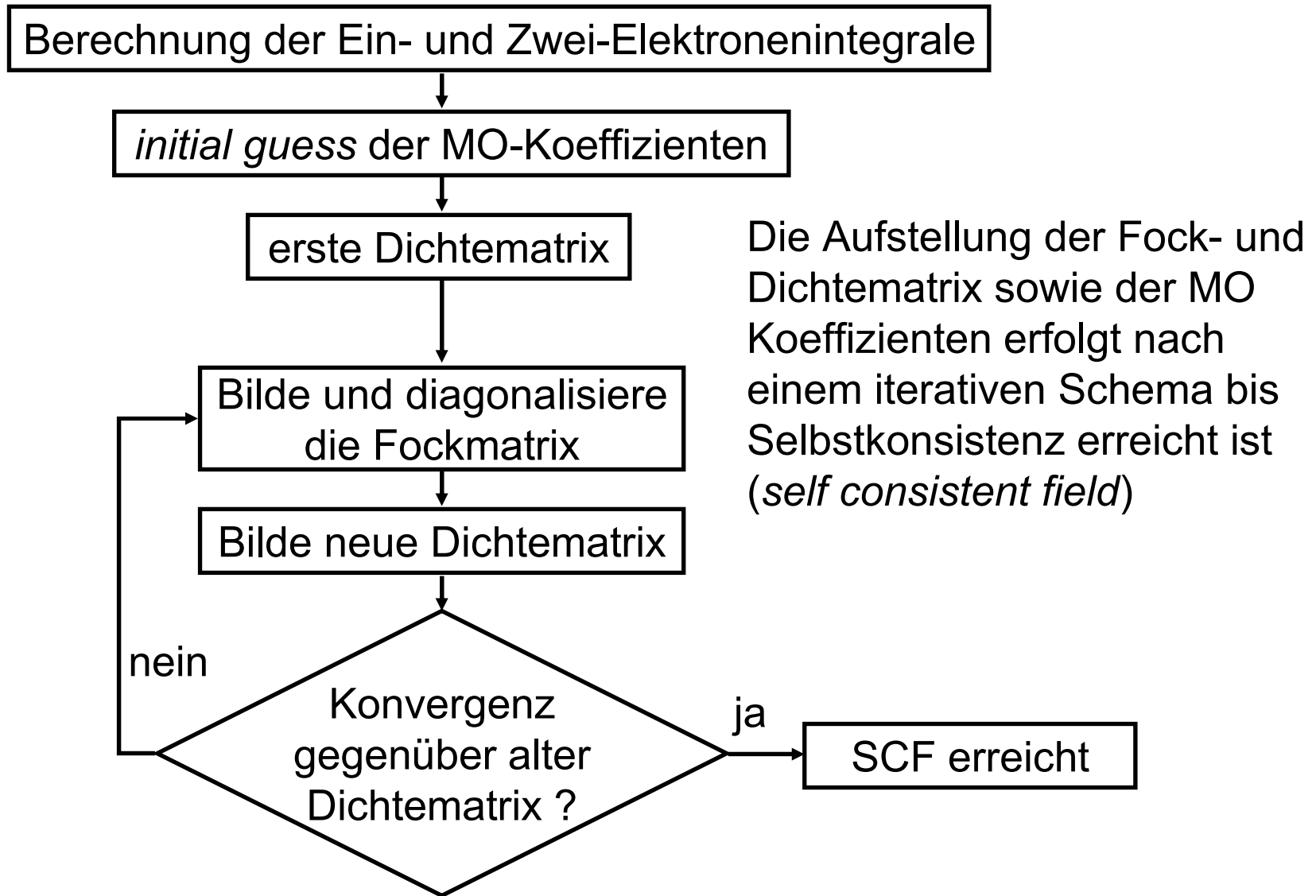
Umschreiben unter  
Zuhilfenahme der Dichtematrix  $\mathbf{D}_{\gamma\delta} = \sum_j^{\text{besetzte MOs}} c_{\gamma j} c_{\delta j}$  ergibt

$$F_{\alpha\beta} = h_{\alpha\beta} + \sum_{\gamma\delta} G_{\alpha\beta\gamma\delta} D_{\gamma\delta} \quad \text{bzw.} \quad \mathbf{F} = \mathbf{h} + \mathbf{G} \cdot \mathbf{D}$$

wobei  $\mathbf{G}$  ein vierdimensionaler Tensor ist. Die Energie ergibt sich nun zu

$$E = \frac{1}{2} \sum_{\mu=1}^{N/2} \sum_{\nu=1}^{N/2} D_{\mu\nu} \left( H_{\mu\nu}^{\text{Kern}} + F_{\mu\nu} \right) + V_{\text{kk}}$$

# SCF Verfahren (I)



# SCF Verfahren (II)

Wahl des <i>initial guess</i> für die MO-Koeffizienten	Güte
a) $\mathbf{D} = 0$ Vernachlässigung der Elektron-Elektron-Abstoßung	–
b) MO-Koeffizienten aus semiempirischer Rechnung	
EHT (extended Hückel) nicht iterativ	+
CNDO, INDO beide iterativ	++
c) MO-Koeffizienten aus Rechnung mit kleinerem Basissatz interpolieren	++
d) Manuelle Angabe (für spezielle Elektronenkonfigurationen)	+

Konvergenzhilfen:

*levelshifting, damping, direct inversion of iterative subspace*

v.a. bei diffuser Elektronenverteilung und/oder vielen Basisfunktionen nötig, z.B. bei Übergangsmetallen und/oder großen Basissätzen.

# Density Functional Theory (I)

Hohenberg und Kohn (1964): Alle Eigenschaften eines Systems im Grundzustand lassen sich aus der Ladungsdichte  $\rho$  ableiten. Ergibt die elektronische Energie als

$$E(\rho) = E_{kin}(\rho) + E_{core-elec}(\rho) + E_{elec-elec}(\rho) + E_{exchange}(\rho)$$

Die Ladungsdichte erhält man über das Quadrat der Wellenfunktion durch Summation über die besetzten Orbitale

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^{N_{occ}} |\psi_i(r)|^2$$

Analog zum Hartree-Fock Formalismus lassen sich die jeweiligen Energieterme nun durch die Elektronendichte ausdrücken.

## DFT (II)

Zur Berechnung des Austausch-Korrelations-Term gibt es verschiedene Ansätze:

- a) *local density approximation* (LDA) basiert auf der Theorie des uniformen Elektronengases
- b) Austausch- und Korrelationsfunktional können auch getrennt betrachtet werden
- c) Hybridfunktionale die eine Mischung aus Hartree-Fock-Austausch und DFT-Austausch-Korrelation sind  
→ Optimierung der Parameter anhand von *benchmark sets*  
populäre Funktionale: B3LYP, B3PW91, PBE0  
neue Funktionale von D. Truhlar et al.: mPW91B95,...

In der Praxis werden die Basissätze und Orbitale aus einer Hartree-Fock-SCF Rechnung für die anschließende DFT Behandlung verwendet.

# DFT (III)

DFT-Rechnungen ergeben sehr gute Werte für

- Molekülgeometrien z.B. B3LYP/6-31G(d,p)
- IR-Schwingungsspektren z.B. B3PW91/6-311++G(d,p)

DFT-Funktionale sind (zumeist) an Molekülgeometrien im Grundzustand kalibriert. Deshalb prinzipielle Probleme bei der Reproduktion von Eigenschaften die nicht-ideale Elektronenverteilungen aufweisen, wie etwa

- Elektronisch angeregte Zustände und deren Übergänge
- Rotations- und Reaktionsbarrieren
- Dispersive Wechselwirkungen (van der Waals Kontakte)

Es gibt kein „one size fits all“ Funktional das für jede Eigenschaft und Molekülsystem die besten Werte liefert. Deshalb muß das „richtige“ für den jeweiligen Zweck benutzt werden (z.B. für angeregte Zustände).

# Kraftfeldparameter aus QM-Rechnungen

Zur Generierung von Kraftfeldparameter die jeweils „richtige“ Rechenmethode verwenden.

Beispiele:

„Optimale“ Molekülgeometrien (Bindungslängen, -winkel, usw.)  
DFT mit adäquatem Basissatz (z.B. B3LYP/6-31G\*, oder B3PW91/aug-cc-pVTZ)

Potentiale für Bindungsstreckung, Winkel und Torsionen  
MP2/cc-pVTZ (oder coupled cluster mit adäquatem Basissatz)

Partiellladungen (atomzentrierte Ladungen)

- Liganden für Docking: Gasteiger-Marsili Ladungen
- Proteine für Docking: Templatwerte für die einzelnen Aminosäuren aus AMBER oder anderen Kraftfeldern
- geladene Moleküle allgemein: RESP-Ladungen (HF/6-31G\* ist hier ausreichend)

# Basis-Sätze (I)

Die Linearkombination (LCAO) von Atomorbitalen ( $\chi$ ) zu Molekülorbitalen ( $\phi$ ) bringt eine formale Abhängigkeit mit  $N^4$  von der Anzahl der Basisfunktionen mit sich.

Basisfunktionen sind streng genommen keine AOs, da sie keine (exakte) Lösung der Schrödinger Gleichung für ein Atom darstellen.

In der Praxis kommen zwei Arten von Basisfunktionen vor:

Slater Type Orbital  $\chi(r, \theta, \varphi) = N \cdot Y_{l,m}(\theta, \varphi) r^{n-1} e^{-\zeta r}$

Gaussian Type Orbital  $\chi(r, \theta, \varphi) = N \cdot Y_{l,m}(\theta, \varphi) r^{(2n-2-l)} e^{-\zeta r^2}$

oder in kartesischen  
Koordinaten:

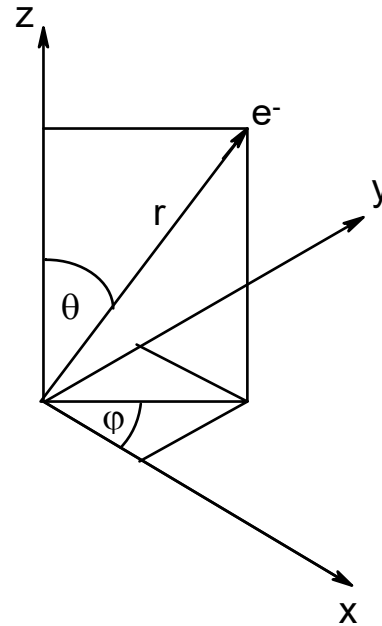
$$\chi(x, y, z) = N \cdot x^{l_x} \cdot y^{l_y} \cdot z^{l_z} \cdot e^{-\zeta r^2}$$

Die Summe  $l_x + l_y + l_z$  bestimmt den Typ des Orbitals  
(0 = s-Orbital, 1 = p-Orbital, ...)



# Basis-Sätze (II)

Kugelkoordinaten



$$x = r \sin \theta \cos \varphi$$

$$y = r \sin \theta \sin \varphi$$

$$z = r \cos \theta$$

# Basis-Sätze (III)

Kugelflächenfunktion

$$Y_{l,m}(\theta, \varphi) = \Theta_{lm}(\theta) \cdot \Phi_m(\varphi) = \sqrt{\frac{(2l+1)(l-|m|)!}{2(l+|m|)!}} P_l^{|m|}(\cos \theta) \cdot \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \cdot e^{im\varphi}$$

Atomare Schrödinger Gleichung  $\Psi_{nlm} = R_{nl}(r) \cdot Y_{l,m}(\theta, \varphi)$

Orbitalexponent  $\zeta = Z/n$  Ordnungszahl/Schale

Nebenquantenzahl  $l$  ( $= 0, 1, 2, 3$ )  $\rightarrow s, p, d, f$

magnetische Quantenzahl  $m$  ( $= -l, \dots, 0, \dots, l$ )

Bsp: 2s-Orbital  $R_{n=2,l=0}(r) = 2\zeta^{2/3} (1 - \zeta r) e^{-\zeta r}$

# Basis-Sätze (IV)

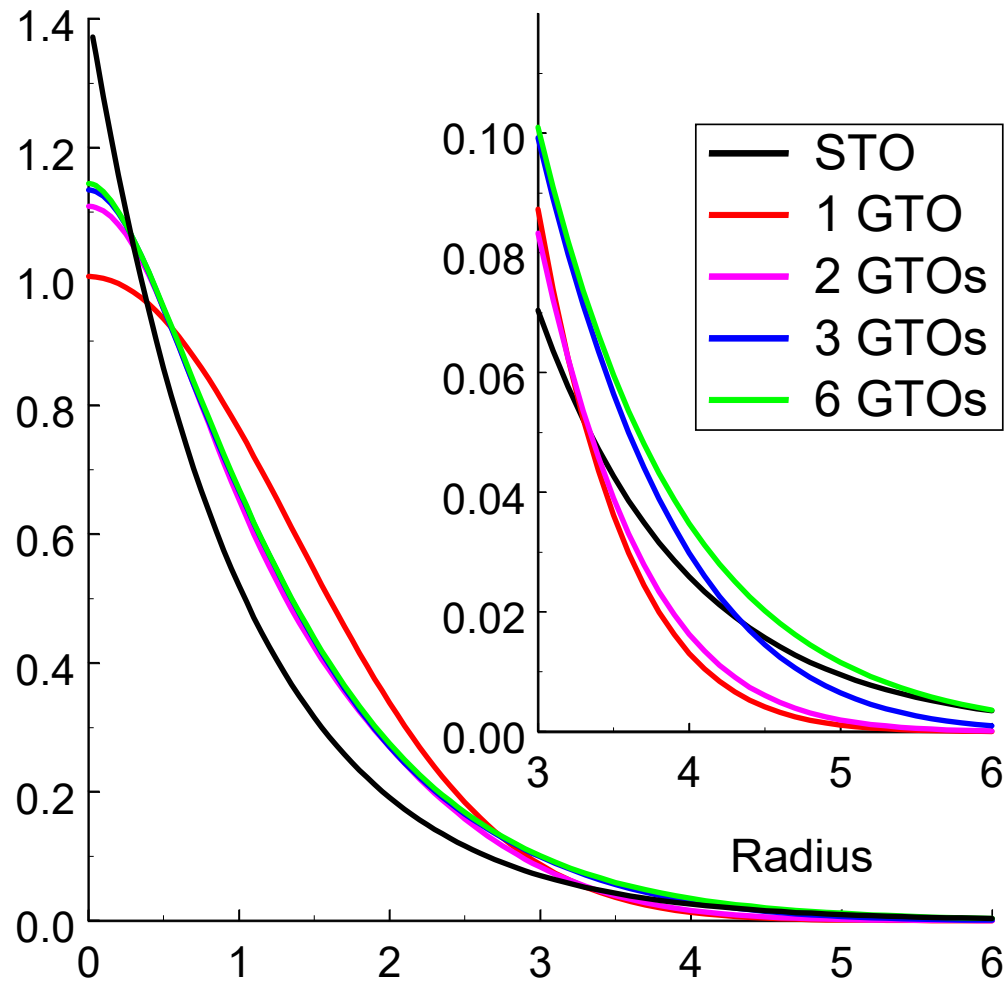
Beispiele für normierte Eigenfunktionen

n	l	m	Orbital	Funktion
1	0	0	1s	$\Psi_{100} = \sqrt{\frac{1}{\pi}} Z^{3/2} e^{-Zr}$
2	0	0	2s	$\Psi_{200} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} Z^{3/2} (2 - Zr) e^{-Zr/2}$
2	1	0	2p <sub>0</sub>	$\Psi_{210} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} Z^{5/2} r e^{-Zr/2} \cos \theta$
2	1	1	2p <sub>1</sub>	$\Psi_{211} = \frac{1}{8\sqrt{\pi}} Z^{5/2} r e^{-Zr/2} \sin \theta e^{i\varphi}$
2	1	-1	2p <sub>-1</sub>	$\Psi_{21-1} = \frac{1}{8\sqrt{\pi}} Z^{5/2} r e^{-Zr/2} \sin \theta e^{-i\varphi}$

Durch Addition werden die üblichen Orbitale (2p<sub>x</sub>, 2p<sub>y</sub>, usw.) erhalten, wobei sich die imaginären Anteile aufheben.

# Basis-Sätze (V)

STOs kontra GTOs



# Basis-Sätze (VI)

STO

GTO

Vorteile: physikalische Beschreibung  
am Kern gegen  $\infty$  (*cusp*)  
fällt langsam gegen Null ab

einfache Integralberechnung  
beliebig platzierbar im Raum  
(z.B. auf Bindungen)

Nachteile: keine radialen Knoten  
→ LCAO zwingend nötig  
keine analytischen 3- und 4-  
Zentren, 2-Elektronenintegrale

am Kern endlich  
falsche Form nah am Kern  
fällt zu schnell gegen Null ab  
→ LCAO zwingend nötig

# Basis-Sätze (VII)

In der Praxis ist die Wahl der/des Basissätze ein Kompromis zwischen machbarem Aufwand und erzielbarer Genauigkeit.

## minimal basisset

Im Extremfall 1 Basisfunktion bzw. Orbital pro (teilweise) besetztem Orbital

Bsp. Kohlenstoff:  $1s, 2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z$  = 5 *functions*

In der Praxis: STO-3G (mindestens 3 GTOs sind nötig um den Verlauf eines STO annähernd nachzubilden)

Nachteile:

- Atome mit mehr Elektronen pro verwendeter Basisfunktionen (O, F im Vergleich zu C) werden schlechter beschrieben.
- Radialanteil *contracted*, deshalb Anisotropie aufgrund derselben radialen Funktion für  $p_x, p_y, p_z$  schlecht (da nicht kugelsymmetrisch).

# Basis-Sätze (VIII)

double zeta (DZ) basisset (Orbitalexponent  $\zeta$ )

Linearkombination aus *contracted* und *diffuse function*

2 Basisfunktionen mit unterschiedlichem  $\zeta$  pro angefangenem Orbital

Bsp. Kohlenstoff  $2*(1s, 2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z) = 10$  functions

→ bessere Beschreibung der Anisotropie in Bindungsrichtung

split valence

Nur Valenzschale gesplittet

Bsp. 3-21G für Kohlenstoff = 6 functions

3 GTOs für Rumpfschale/-orbitale

2 GTOs für *contracted* Anteil der Valenzschale

1 GTO für *diffuse* Anteil

In der Praxis: 6-31G

Computational Chemistry

# Basis-Sätze (IX)

## triple zeta

3 Basisfunktionen mit unterschiedlichem  $\zeta$  pro angefangenem Orbital

Nachteile:

- Winkelabhängige Anteile in Bindungen nicht ausreichend berücksichtigt
- Hybridisierung (Mischung von  $s$  und  $p$ -Orbitalen) nicht vorhanden

In der Praxis: 6-311G

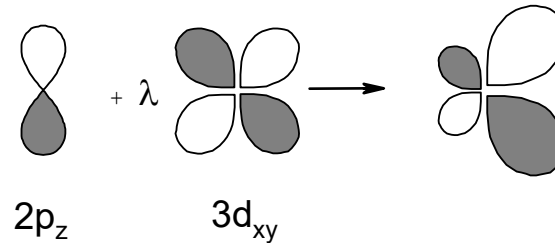


# Basis-Sätze (X)

## polarization functions

Beschreiben die Polarisierung/Hybridisierung eines Orbitals durch Mischen mit einem Orbital, das ein höheres Winkelmoment hat.

*d*-Funktion polarisiert *p*-Funktion



In der Praxis:

6-31G\* = 6-31G(d) d-Funktionen ab zweiter Reihe + 6 *functions* auf C

6-31G\*\* = 6-31G(d,p) und *p*-Funktionen auf Wasserstoff + 3 *functions* auf H

ergibt DZP (*Double Zeta plus Polarization*) *type basis*

Vorteile:

+ ermöglicht den Elektronen am selben Atom sich gegenseitig auszuweichen

→ Ein Teil der Korrelationseffekte wird berücksichtigt

# Basis-Sätze (XI)

## diffuse functions

Beschreiben Elektronendichte die weit weg vom Kern vorhanden ist, wie beispielsweise bei Anionen und *lone pairs* durch zusätzliche diffuse s- und p-Funktionen.

→ Rydberg Orbitale

Vorsicht: nicht verwechseln mit den *diffuse functions* bei split valence. Die Bezeichnung „diffuse“ ergibt sich aus Art, wie die Elektronen verteilt sind (sharp, principal, diffuse, fundamental)

In der Praxis:

6-31+G\*                      p-Funktion auf Schweratomen

6-31++G\*\*                    und s-Funktion auf Wasserstoff

Bzw. aug-pVDZ und aug-pVTZ (*augmented polarized...*)

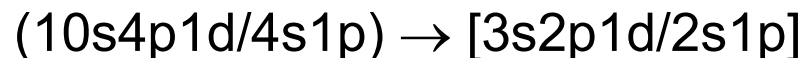
# Basis-Sätze (XII)

Bei sog. *uncontracted* Basisfunktionen wird auch der zugehörige Orbitalexponent während der Rechnung optimiert, was zusätzlichen Rechenaufwand bedeutet.

Deshalb hat man geeignete feste Exponenten für jedes Element innerhalb eines Basissatzes generiert.

Durch diese *contraction* reduziert sich die Anzahl der zu optimierenden Exponenten während die Zahl der Basisfunktionen gleich bleibt.

Beispiel:



  
Wasserstoff

reduziert auf 6/3 zu optimierende  
Exponenten

Schweratome

# Basis-Sätze (XIII)

## Pople Basis-Sätze

Weite Verbreitung durch das → Gaussian-Programm  
aber auch in praktisch allen gängigen Quantenchemie-  
Programmen implementiert.

minimal basis sets

STO- $n$ G

jedes STO durch  $n$  PGTOs gefittet

Praxis: STO-3G      (6s3p/3s) → [2s2p/1s]

# Basis-Sätze (XIV)

split valence basis sets

$K$ - $n$  $l$  $m$  $G$

$K$  PGTOs für Rumpfschale

$n$  $l$  Anzahl PGTOs für *split valence*

$n$  $l$  $m$  " *triple split valence*

Praxis: 3-21G (6s3p/3s) → [3s2p/2s]

2 PGTOs für inneren (*contracted*) Teil der Valenzschale

1 PGTO für äußeren (*diffuse*) Teil

Vorteil gegenüber STO-3G: zwei s anstatt einer s Funktion für den Valenzbereich

# Basis-Sätze (XV)

split valence basis sets (continued)

6-31G (10s4p/4s) → [3s2p/2s]

Vorteil gegenüber 3-21G: insgesamt mehr PGTOs verwendet

6-311G

Vorteil gegenüber 6-31G: zusätzliche PGTO im Valenzbereich

# Basis-Sätze (XVI)

## Polarisationsfunktionen und diffuse Funktionen

6-311++G(2df,2p)

= 6-311G plus diffuse  $s$  und  $p$  Funktionen,  
sowie zwei  $d$  und eine  $f$  Funktion auf den  
Schweratomen  
und zwei  $p$  und eine  $d$  Funktion auf Wasserstoff

3-21G\*

= 3-21G und zusätzliche  $d$  Funktion auf Elemente  
der zweiten Reihe (eigentlich unausgewogen)

# Basis-Sätze (XVII)

## Dunning-Huzinaga Basissätze

Kontraktion (9s5p/4s) → [4s2p/2s] "DZ (Dunning)"

(10s6p/5s) → [5s3p/3s] "TZ (Dunning)"

Vorteil gegenüber Pople Basissätzen, da  $s$  und  $p$  Funktionen nicht dieselben Exponenten haben müssen, aber dafür rechenaufwendiger.

Anzahl der Basisfunktionen ist aber der hauptsächliche Faktor, was den Rechenaufwand betrifft!

Praxis: pVDZ polarized valence double zeta (etwa wie 6-31G\*)

pVTZ polarized valence triple zeta (etwa wie 6-311G\*)

Vorteil gegenüber Basissätzen der Form  $Knlm$ : berechnete Eigenschaften konvergieren schnell mit größerem Basissatz.

pVDZ → pVTZ → pVQZ → pV5Z → pV6Z → „complete basisset“



## Basis-Sätze (XVIII)

Konvergenz der Hartree-Fock Energie in Abhängigkeit des gewählten Basis-Satzes. Einheit: 1 hartree = 627.51 kcal/mol

Mit unendlich großem Basis-Satz würde man an das Hartree-Fock Limit der Energie kommen. Unberücksichtigt bleibt allerdings die Korrelationsenergie (Differenz von der Hartree-Fock Energie zur tatsächlichen Energie)

Bsp: H <sub>2</sub> O Basis-Satz	HF-Energie	Basisfunktionen
STO-3G	-74.96590	7
3-21G	-75.58596	13
6-31G(d)	-76.01075	19
6-311++G(d,p)	-76.05345	37
cc-pVTZ	-76.05833	65
HF-Limit (theoretisch)	-76.065	unendlich

# Zusammenfassung (QM)

Mit Quantenmechanischen Methoden lassen sich sowohl relative Energieunterschiede zwischen Konformeren (Rotation um Einfachbindungen) als auch zwischen Strukturisomeren (gleiche Anzahl und Art von Atomen = gleiche Summenformel) berechnen.

Im Gegensatz zu Kraftfeldmethoden (Topologie, sprich Bindungsmuster zwischen den Atomen bleibt unverändert) können auch die Energien für chemische Reaktionen berechnet werden (Bruch- und Neuf ormation kovalenter Bindungen). Also Energieunterschiede zwischen Edukten und Produkten.

Die erhaltene Hartree-Fock Energie strebt mit zunehmend großem Basissatz an ihr HF-Limit. In diesem Ansatz werden Korrelationen zwischen den Elektronen nicht berücksichtigt, wodurch die tatsächliche Energie kleiner/günstiger/negativer ist.

Bei DFT versucht man durch Parameterisierung von Funktionalen diesen Elektronenkorrelationseffekten Rechnung zu tragen.

# Zusammenfassung (Basis-Sätze)

Basis-Sätze sind eine mathematische Beschreibung für die Elektronen bzw. die Wellenfunktion, welche eine physikalisch sinnvolle Beschreibung der Elektroneneigenschaften (Spin, Nicht-Unterscheidbarkeit, Aufenthaltswahrscheinlichkeit) sein sollte:

Eine Funktion/Orbital wird durch eine oder mehrere Exponentialterme entweder als Gaussian-Typ ( $e^{x^2}$ ) oder Slater-Typ ( $e^x$ ) approximiert.

Um die Nicht-Kugelsymmetrische Verteilung von Valenzelektronen (besser) zu beschreiben verwendet man entsprechende Funktionen oder Linearkombinationen die „Orbitalcharakter“ ( $p$ ,  $d$  und  $f$ ) haben; sog. Polarisations- und diffuse Funktionen.