

Einführung in die Computerchemie

(MNF-chem0503)

*2. Fassung vom 19. November 2013,
mit Erweiterungen/Verbesserungen vom 15. November 2016*

Prof. Dr. Bernd Hartke

Theoretische Chemie

Christian-Albrechts-Universität Kiel

Institut für Physikalische Chemie

Max-Eyth-Straße 2

Erdgeschoß, Raum 29

Tel.: 0431/880-2753

hartke@pctc.uni-kiel.de

<http://ravel.pctc.uni-kiel.de>

Sprechstunde: nach Vereinbarung jederzeit!

Inhalt

- Einführung
- klassisch-mechanische Moleküldynamik, Kraftfelder
- elektronische Struktur
 - quantenmechanische Grundlagen
 - effektives Einteilchenmodell (Hartree-Fock)
 - Molekülstrukturen und -eigenschaften
 - Dichtefunktionaltheorie
 - Elektronenkorrelation
 - angeregte Zustände
 - semiempirische Methoden
- ab-initio-MD und Wellenpaketdynamik
- Ausblick

Ziele

- Überblick, was gerechnet werden kann
- Grundverständnis der dahinterstehenden Modelle
- erster Einblick in Standardprogramme

erwünschte Voraussetzungen

- Mathematik für Chemiker 1,2 (MNF-chem0102/0202):
 - Darstellung von Vektoren/Operatoren/Funktionen in einer Basis
 - Matrixeigenwerte/-eigenvektoren
 - (numerische) Lösung von Integralen und Differentialgleichungen
- Physikalische Chemie 2, Struktur der Materie (MNF-chem0304):
 - Grundlagen der Quantenmechanik (Schrödinger-Gleichung, Operatoren)
 - Anwendung der Quantenmechanik auf einfache Modellsysteme (Teilchen im Kasten, starrer Rotator, harmonischer Oszillator, Wasserstoffatom)
 - Mehrelektronenatome, Aufbau des Periodensystems
 - Grundzüge der chemischen Bindung

spätere ergänzende Veranstaltungen

- Wahlmodul MNF-chem5014: “Numerische Mathematik für die Chemie”
numerische Lösung von Integralen, Differentialgleichungen, linearen Gleichungssystemen, Matrix-Eigenwertproblemen, etc.

- Mastermodul MNF-chem1004D:

Vorlesung:

- Vertiefung der Elektronenstrukturtheorie,
mit (etwas mehr) mathematischem Hintergrund
- Lösung der zeitabhängigen Schrödinger-Gleichung (Wellenpakete)

Praktikum:

- wichtige Grundlagen aus der numerischen Mathematik
- Entwicklung eigener kleiner Programme zu: klassischer Mechanik, Lösung der zeitunabhängigen Schrödinger-Gleichung durch Basisentwicklung, Wellenpaketpropagation

- Mastermodul MNF-chem3005D:

- eigener Umgang mit großen Programmpaketen
- Einführung in Forschungsaspekte

Literaturempfehlungen:

Moleküldynamik

- A. R. Leach: “Molecular Modelling: Principles and Applications”, 2nd edition, Pearson/Prentice-Hall, 2001:
Überblick über “alles”, vieles davon etwas kurz oder oberflächlich
- J. M. Haile: “Molecular Dynamics Simulation – Elementary Methods”, Wiley, 1997: einfache Einführung in klassisch-mech. Moleküldynamik
- D. Frenkel und B. Smit: “Understanding Molecular Simulation”, 2nd edition, Academic Press, 2002:
fortgeschrittene Einführung in die klassisch-mechanische Moleküldynamik

Quantenchemie

- P. W. Atkins und R. S. Friedman: „Molecular Quantum Mechanics“, 4th edition, Oxford University Press, 2004:
Standardlehrbuch zur Quantenmechanik in der Chemie; nur sehr kurze Darstellung der Methoden der Elektronenstrukturrechnung für Moleküle
- J. Simons and J. Nichols: „Quantum Mechanics in Chemistry“, Oxford University Press, New York, 1997:
weiteres Lehrbuch zur Quantenmechanik in der Chemie; etwas ausführlichere Darstellung der Elektronenstrukturmethoden
- F. Jensen: “Introduction to Computational Chemistry”, 2nd edition, Wiley, 2007:
fortgeschrittenes Lehrbuch mit Fokus auf einer ausführlicheren Darstellung der Elektronenstrukturmethoden; auch Kapitel zu Kraftfeldern und klassischer Moleküldynamik
- A. Szabo und N. S. Ostlund: „Modern Quantum Chemistry“, revidierte 1. Auflage, McGraw-Hill, 1989:
immer noch unschlagbar bei Herleitung von Hartree-Fock und bei den Grundideen einiger Korrelationsmethoden; ansonsten veraltet.
- W. Koch und M. C. Holthausen: „A Chemist’s Guide to Density Functional Theory“, Wiley, 2001:
gutes, leichter zugängliches Werk für DFT-Anwender, auch mit allgemeineren Grundlagen

- T. Heine, J.-O. Joswig und A. Gelessus: “Computational Chemistry Workbook — Learning Through Examples”, Wiley, 2009:
guter Einstieg in viele elementare Themen, mit Erklärungen und einfachen Rechnungen zum Selbermachen (mit Papier und Bleistift bzw. mit der mitgelieferten Programm-CD)
- E. G. Lewars: “Computational Chemistry”, Springer, 2011:
sehr zu empfehlen!, gut passend zu dieser Vorlesung, umfassend aber trotzdem detailliert, anfänger-verständlich aber trotzdem genau, einige Rechnungen kleinschrittig vorgeführt, viele Beispiele, viele Praxistips.
- J. H. Jensen: “Molecular Modeling Basics”, CRC Press / Taylor&Francis, 2010:
relativ dünnes (160 S.) aber empfehlenswertes Buch; guter Spagat zwischen Erläuterung von Grundlagen (inkl. Formeln) und praktischen Tips für reale Rechnungen (bis hin zu konkretem input/output, für GAMESS)
- L. Piela: “Ideas of Quantum Chemistry”, Elsevier, 2007:
sehr dickes Buch (1087 Seiten), das einen bemerkenswerten Spagat zwischen prinzipiellen Grundlagen der Quantenmechanik (inkl. deren historischer Entstehung, Relativistik, usw.), vielen Details und Beispielen sowie Grundlagen der wichtigsten Quantenchemiemethoden schafft; sehr empfehlenswert, auch wenn der Stil etwas unkonventionell ist und die (englische) Sprache stellenweise etwas holprig.
- C. Trindle und D. Shillady: “Electronic structure modeling — connection between theory and software”, CRC Press / Taylor&Francis, 2008:
behandelt alles von QM-Grundlagen bis CCSD(T); Illustration vieler Dinge mit output-listings von realen Rechnungen, von simplen SCF-Demo-Programmen (herunterladbar) bis zu Gaussian und ADF.
- J. J. W. McDouall: “Computational Quantum Chemistry”, RSC Publishing, 2013:
trotz mittleren Umfangs (270 Seiten) ein sehr umfassender und detaillierter Einblick in alle wichtigen Themen; sehr klare Darstellung, die sich (zumindest anfangs) dezidiert an Einsteiger wendet.
- D. B. Cook: “Quantum Chemistry – a unified approach”, Imperial College Press, 2008:
ein Theoriebuch der ganz anderen Art: interessanter und z.T. gelungener Versuch, in anschaulicher Weise die Konzepte der Organik und Anorganik (Bindungsstriche usw.) mit denen der Theorie (Orbitale, Elektronenverteilungen) zu verbinden.

Quantendynamik

- D. J. Tannor: „Introduction to quantum mechanics: a time-dependent perspective“, University Science Books, Sausalito (CA), 2007:
weltweit erstes Lehrbuch zur Wellenpaketdynamik; für Anfänger leider zu mathematisch-formalistisch
- R. Schinke: “Photodissociation dynamics“, Cambridge University Press, Cambridge, 1993 (Taschenbuchausgabe von 1995 noch erhältlich):
einfache Einführung in die Quantendynamik, inkl. Wechselwirkung mit elektromagnetischen Feldern
- J. Z. H. Zhang: “Theory and application of quantum molecular dynamics“, World Scientific, Singapore, 1999:
gute und umfassende, aber z.T. recht schwierige und zu knappe Darstellung, inkl. WW mit Licht, Streutheorie, Semiklassik, Berechnung von Geschwindigkeitskonstanten, usw.
- G. C. Schatz und M. A. Ratner: „Quantum mechanics in chemistry“, Dover, Mineola, 1993/2002:
neben kurzen Kapiteln zur Quantenchemie auch Kapitel zu zeitabhängiger Störungstheorie, WW mit Licht, Streutheorie, Korrelationsfunktionen, zeitabhängige Spektrensimulation, Berechnung von Geschwindigkeitskonstanten

Status der Theoretischen Chemie

- grundlegende Theorie bekannt: Quantenmechanik (plus spezielle Relativitätstheorie “unten im Periodensystem”, für Kerndynamik gelegentlich auch klassische Mechanik möglich)
- Gültigkeit der Theorie(n) wird nicht angezweifelt;
- für alle chemisch interessanten Grundgrößen kennt man Berechnungsmethoden.

⇒ eigentliche Probleme der Theoretischen Chemie:
praktische Anwendung dieser Theorie(n):

- exakte analytische Lösungen nur für sehr wenige Systeme bekannt (siehe PC-2); ⇒ numerische Näherungslösungen nötig; dabei problematisch: extreme Genauigkeitsanforderungen:
 - Quantenchemie: chemische Bindung (1–200 kJ/mol) ist nur kleine Störung der Kerne-Elektronen-Bindung (100000-1000000 kJ/mol) ⇒ max. Fehler ca. $1:10^5$, sonst Fehler \gg Chemie.
 - Reaktionsdynamik: exponentielle Abhängigkeit von der Energie
- je nach Methode und Zielgrößen ggf. extremer Rechenaufwand:
 - Quantenchemie: extremer Anstieg des Rechenaufwands mit der Systemgröße bei traditionellen Verfahren ($n^3 - e^n$)
 - Reaktionsdynamik: Berechnung thermodynamischer Größen, Überbrückung extremer Zeitskalenunterschiede
 - Vielteilchensysteme → “Fluch der Dimensionalität”, (exponentielle oder faktorielle Skalierung)

trotzdem: Die “H+H₂-Ära” ist vorbei!

Quantenchemie: Rechnungen mit “chemischer Genauigkeit” heute Routine für chemisch relevante Systeme (wenige Dutzend bis wenige Hundert Atome); linear skalierende Verfahren in Entwicklung

Moleküldynamik: Simulation kleiner biochemischer Systeme (einige 100.000 Atome) über Millisekunden (Billionen Zeitschritte)

Skalenprobleme:

Länge: typische molekulare Größenordnung: $1 \text{ \AA} = 100 \text{ pm} = 10^{-7} \text{ mm}$

$$\frac{1 \text{ \AA}}{1 \text{ mm}} \approx \frac{1 \text{ mm}}{10 \text{ km}} \quad (1)$$

Mit einer Geschwindigkeit von $1 \frac{\text{mm}}{\text{s}}$ braucht man für 10 km ca. 4 Monate.
oder: 1 Jahr lang den Sekundenzeiger beobachten...

Zeit: Größenordnung schnellster Molekülbewegungen: $1 \text{ fs} = 10^{-15} \text{ s}$
langsame chemische Prozesse (Proteinfaltung): Millisekunden–Sekunden

$$\frac{1 \text{ fs}}{1 \text{ s}} \approx \frac{1 \text{ s}}{32 \text{ Millionen Jahre}} \quad (2)$$

= mit dem Sekundenzeiger von jetzt zurück zur Auffaltung der Alpen.
Licht legt pro 1 fs nur 300 nm zurück bzw. braucht 3333 fs für 1 mm.

Molekülanzahl: Simulation: an Einzelmolekülen;
makroskopische Mengen: $1 \text{ Mol} \approx 6 \cdot 10^{23} \text{ Moleküle}$

$$\frac{1 \text{ Molekül}}{1 \text{ Mol}} \approx \frac{1 \text{ s}}{32 \text{ Billionen Jahre}} \approx \frac{1 \text{ Mikrosekunde}}{32 \text{ Milliarden Jahre}} \quad (3)$$

= zähle zweimal die Mikrosekunden bis zurück zum Urknall (13.7 Milliarden Jahre)

andere Größen:

$$\text{(Ruhe)Masse eines Elektrons: } m_e \approx 10^{-30} \text{ kg} \quad (4)$$

$$\text{Wirkungsquantum: } \hbar = \frac{h}{2\pi} \approx 10^{-34} \text{ J s} \quad (5)$$

Folgerungen:

- Quantenmechanik
- alle Skalenprobleme = schwer überwindbare Berechnungslücken
- wenn 1 Mol nicht-identische Moleküle nicht dasselbe tun, ist "Komplexität" nicht nur ein Schlagwort...

Größenskalierung des Rechenaufwands:

(Achtung: die Annahme von 1 Sekunde CPU-Zeit für 5 Teilchen ist reine Phantasie. Die Skalierungen sind jedoch real!)

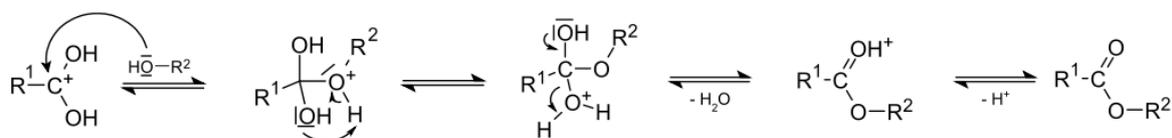
Skalierung →	linear	kubisch	exponentiell
Teilchenanzahl			
5	1 s	1 s	1 s
10	2 s	8 s	2.5 min
20	4 s	1 min	1 Monat
40	8 s	8.5 min	50 Mio Jahre
80	16 s	1 h 8 min	—
160	32 s	9 h	—
320	1 min	3 Tage	—

⇒ die Größenskalierung eines Algorithmus ist sehr praxisrelevant!

- kann den Unterschied ausmachen zwischen einer möglichen und einer undurchführbaren Rechnung;
- selbst scheinbar kleine Verbesserungen der Größenskalierung können sehr wichtig sein.

Das Reaktionsbild der Theoretischen Chemie

Typische Reaktionsmechanismen in der Organischen Chemie:



Was ist daran “falsch”?

Animation: K + Br₂

(Regisseur und Produzent: Prof. Dr. Arne Lüchow, RWTH Aachen)

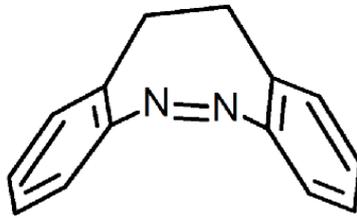
- es gibt keine „umklappenden Elektronenpaare“; es gibt auch nichts, das näherungsweise den Bindungsstrichen entspricht (jedoch: speziell dafür konstruierte Orbitale *können* ähnlich aussehen, siehe Knizia/Klein, Angew.Chem. 127 (2015) 5609)
- molekulare Elektronenverteilungen werden dominiert von den atomaren
- Valenzzustände sind keine Atomeigenschaft, sondern entstehen in Abhängigkeit von der aktuellen Umgebung ¹
- „Mechanismus“-Begriff der OC ist sehr stark verkürzt

Mehr dazu später!

¹ siehe: David B. Cook: “Quantum Chemistry – a unified approach”, Imperial College Press, 2008.

Das Molekülbild der Molekülmechanik

typisches Molekülbild der Chemie:



Was ist daran “falsch”?

Animation: brAB-Isomerisierung

(aus der Diplomarbeit von Ole Carstensen, AK Hartke)

- Moleküle bewegen sich dauernd (außer $T = 0$ K)
- viele Molekülteile sind weniger starr als angenommen
- es gibt keine Einteilung in stabile Moleküle / instabile Intermediate; alles eine Frage der Zeitskala
- typische Zeitskala von Molekülschwingungen/-frequenzen:
IR-Spektrum: $30\text{--}3500\text{ cm}^{-1} \Rightarrow 1\text{ ps} \text{ — } 10\text{ fs}$
- Ausblick: viele Reaktionen sind auf dieser Zeitskala *seltene Ereignisse* (rare events)

Einfache Darstellung molekularer Bewegung

nicht-mathematische Modellbildung:

- Molekül = Ansammlung von Atomen
- Atome „schwer genug“: klassische Mechanik
- zwischen den Atomen
 - anziehende Kräfte (Bindungsbildung, Vorzugskonformationen, etc.)
 - abstoßende Kräfte (Pauliprinzip, nicht-Durchdringung abgeschlossener Elektronenschalen, keine „kalte Fusion“, etc.)

und etwas Mathematik (siehe Fußnote: „Von Newton zu Verlet“) liefern das Grundbild der klassisch-mechanischen Moleküldynamik (MD):

- mechanische Grundgrößen: Orte (und Impulse) aller Atome
- Zeit verläuft in diskreten Zeitschritten (Größenordnung 1 fs)
- Atomorte zum nächsten Zeitschritt werden erzeugt aus
 - Atomorten zum jetzigen (und zu früheren) Zeitschritten
 - Kräfte zwischen Atomen zum jetzigen Zeitpunkt

Alles, was MD liefert, ist zunächst nur *eine Trajektorie*:

- Orte und Impulse aller Atome zu späteren Zeiten $t > 0$,
- ausgehend von *vorgegebenen Anfangsbedingungen* (Orte und Impulse aller Atome zur Zeit $t = 0$),
- für ein vorgegebenes molekulares System (Massen aller Atome).

Was bringt das? siehe unten...

Mathematische Fußnote: Von Newton zu Verlet...

Uns interessiert die zeitliche Bewegung eines Teilchens der Masse m in einer Raumdimension x , d.h. wir suchen die Funktion $x(t)$ (die Trajektorie). Zur numerischen Behandlung diskretisieren wir die Zeitachse in gleiche Intervalle der Länge Δt und versuchen, die unbekannte Funktion $x(t)$ an den Punkten $x_n = x(t_0 + n \times \Delta t)$ zu bestimmen, wenn einer dieser Punkte x_0 gegeben ist (oder weitere: x_{-1}, x_{-2}). In der Umgebung jedes Punkts können wir $x(t)$ in eine Taylorreihe entwickeln:

$$x_{i+1} = x_i + \Delta t x'_i + \frac{(\Delta t)^2}{2} x''_i + \dots \quad (6)$$

Mit einem Fehler 2. Ordnung in Δt können wir daher die 1. Ableitung, also die Geschwindigkeit $v(t) = dx/dt$, allein durch Funktionswerte ausdrücken:

$$v_i = x'_i = \frac{x_{i+1} - x_i}{\Delta t} + \mathcal{O}((\Delta t)^2) \quad (7)$$

Um die 2. Ableitung, also die Beschleunigung $a(t) = dv/dt = d^2x/dt^2$, ebenso nur durch Funktionswerte ausdrücken zu können, betrachten wir zusätzlich die Taylorreihe für einen Schritt „rückwärts“:

$$x_{i-1} = x_i - \Delta t x'_i + \frac{(\Delta t)^2}{2} x''_i - + \dots \quad (8)$$

Nach Addition der Gln. 6 und 8 ergibt sich mit einem Fehler 3. Ordnung in Δt :

$$a_i = x''_i = \frac{x_{i+1} - 2x_i + x_{i-1}}{(\Delta t)^2} + \mathcal{O}((\Delta t)^3) \quad (9)$$

Eine einfache Umstellung von Gl. 9 liefert eine Bestimmungsgleichung für x_{i+1} , wenn x_i und x_{i-1} bekannt sind:

$$x_{i+1} = 2x_i - x_{i-1} + (\Delta t)^2 a_i \quad (10)$$

Nach Newton gilt $F = ma$, also erhalten wir:

$$x_{i+1} = 2x_i - x_{i-1} + \frac{(\Delta t)^2}{m} F_i \quad (11)$$

Die Kraft F_i am Punkt x_i (das „Kraftfeld“) ergibt sich aus dem Gradienten des Potentials zu:

$$F_i = - \left. \frac{dV}{dx} \right|_{x=x_i} \quad (12)$$

Gl. 10 bzw. 11 ist der sog. *einfache Verlet-Algorithmus*, einer der Standard-Algorithmen in der klassisch-mechanischen Moleküldynamik (MD).

Wie gut ist MD? (Teil 1.1)

MD = numerische Approximation an die analytische Lösung einer Differentialgleichung.

Für eine (einfachere) Differentialgleichung

$$x' = \frac{dx}{dt} = f(t, x) \quad (13)$$

machen wir die *Approximation* (umso besser, je kleiner Δt)

$$\frac{dx}{dt} \approx \frac{\Delta x}{\Delta t} \quad (14)$$

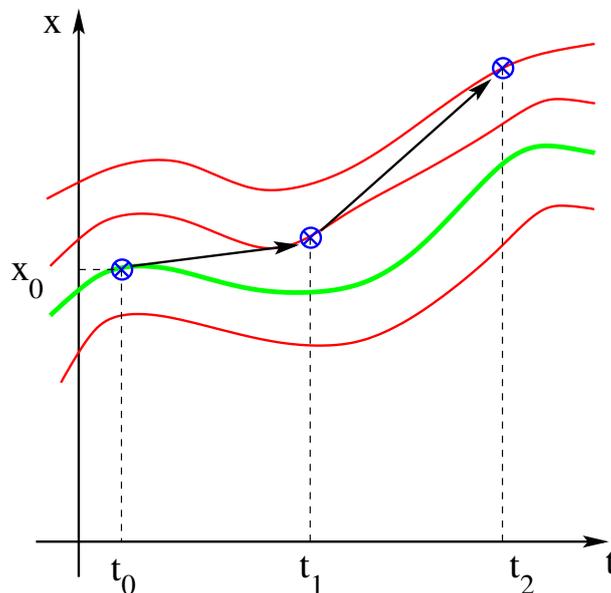
woraus sich ergibt

$$\Delta x = x_{i+1} - x_i = f(t_i, x_i) \Delta t \quad (15)$$

oder minimal umgestellt:

$$x_{i+1} = x_i + f(t_i, x_i) \Delta t \quad (16)$$

Dies bedeutet graphisch:



- alle Steigungen $f(t_i, x_i)$ werden “*exakt*” verwendet,
- aber bereits der erste errechnete Punkt (t_1, x_1) ist *falsch*;
- *jeder* weitere Zeitschritt akkumuliert weitere Fehler.

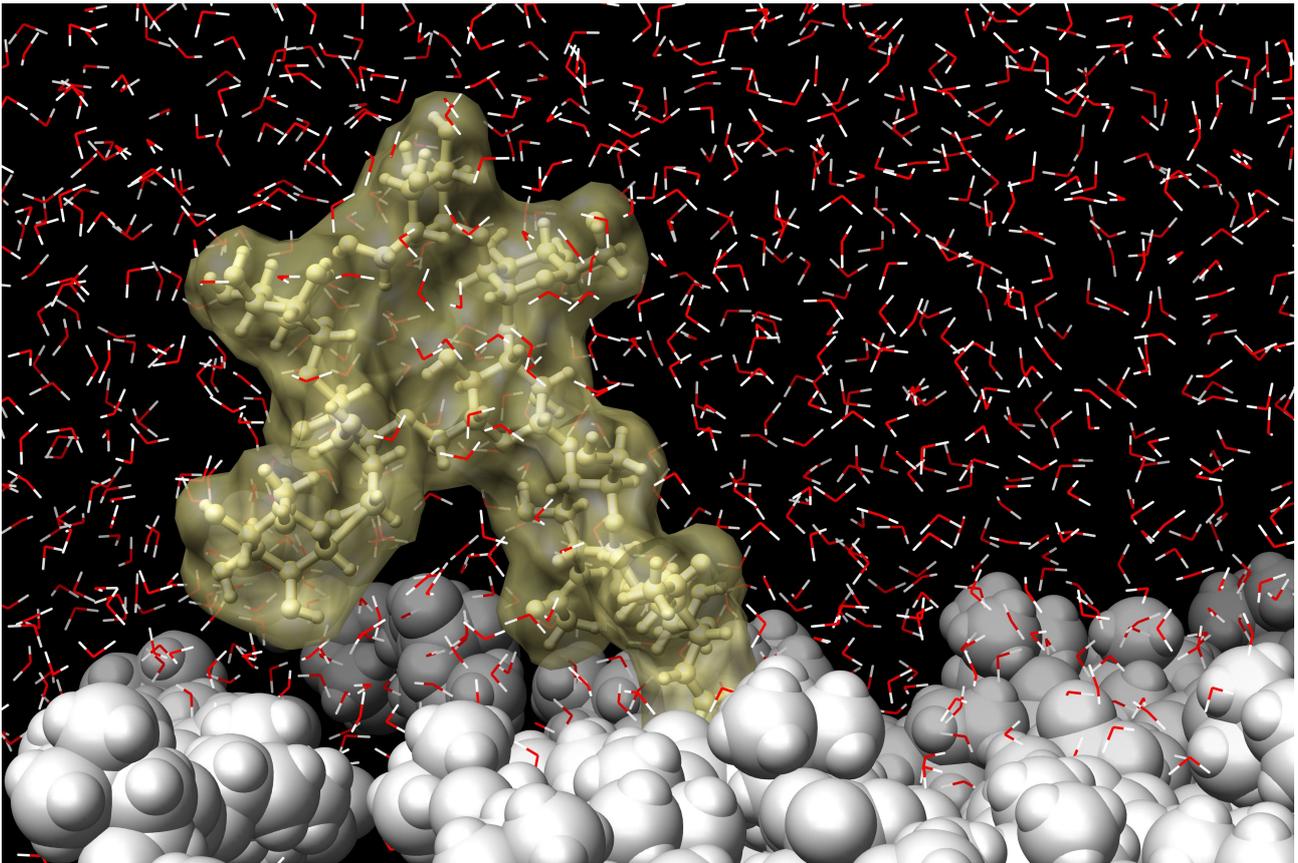
Wie gut ist MD? (Teil 1.2)

Folgerungen:

- Genauigkeit abhängig von Größe des Zeitschritts;
- Zahlendarstellung auf Computer hat limitierte Genauigkeit;
- \Rightarrow Zeitschritt kann sowohl zu groß als auch zu klein sein.
- Kraftfeld diktiert Größe des Zeitschritts ($\Delta t \approx 1fs$).
- Trajektorie hinreichend genau für *begrenzte* Anzahl an Zeitschritten (ps-Bereich),
- aber definitiv falsch für große Anzahl von Zeitschritten ($> ns$).
- in der Praxis aufwendigster Teil: Berechnung der Kräfte;
nötig N mal pro Zeitschritt (mit $N=1,2,3,\dots$)
 \Rightarrow Abwägung Genauigkeit–Aufwand.

Demos: siehe Übungen!

MD in der Praxis



Kraftfelder: funktionale Form

Einfachste funktionale Form eines „class-I“-Kraftfelds (genauer: Potentials):

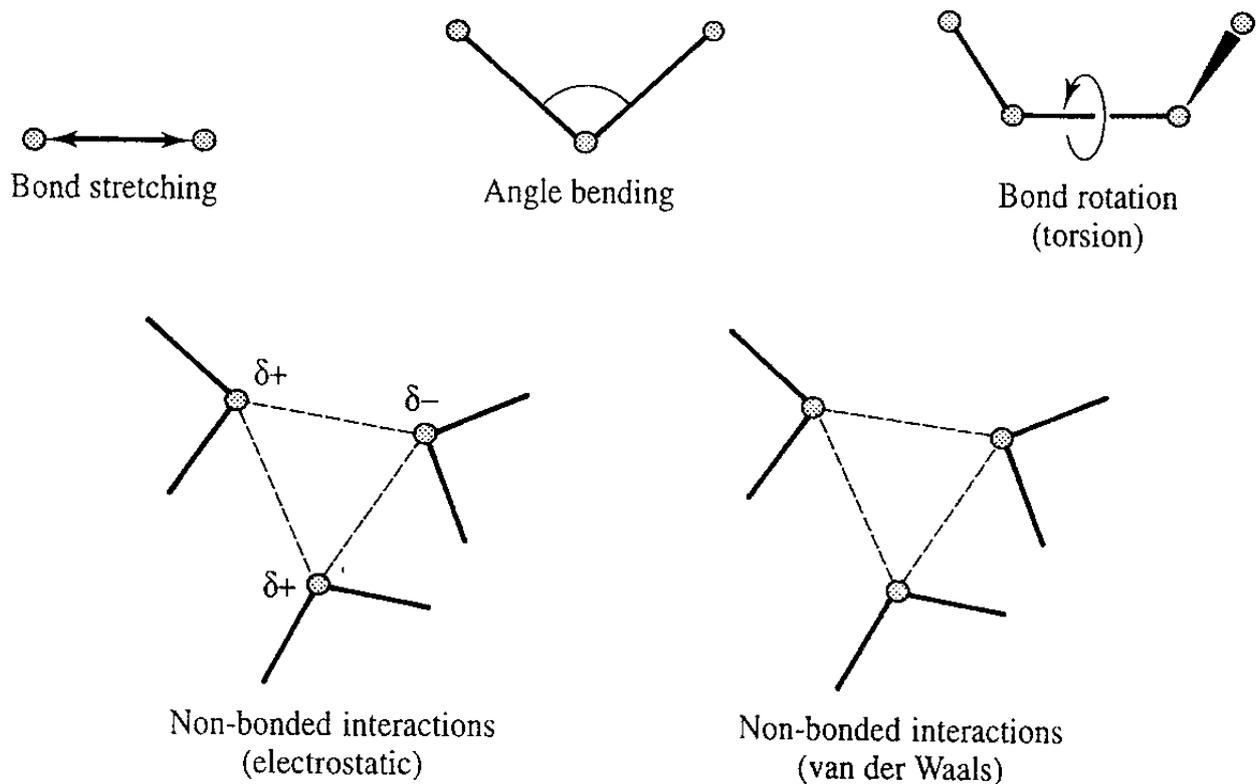
$$V(\vec{r}) = \sum_{\text{Bindungen}} \frac{k_i}{2} (\ell_i - \ell_{i,0})^2 \quad (17)$$

$$+ \sum_{\text{Winkel}} \frac{k_i}{2} (\vartheta_i - \vartheta_{i,0})^2 \quad (18)$$

$$+ \sum_{\text{Torsionen}} \frac{k_n}{2} (1 + \cos(n\omega - \gamma)) \quad (19)$$

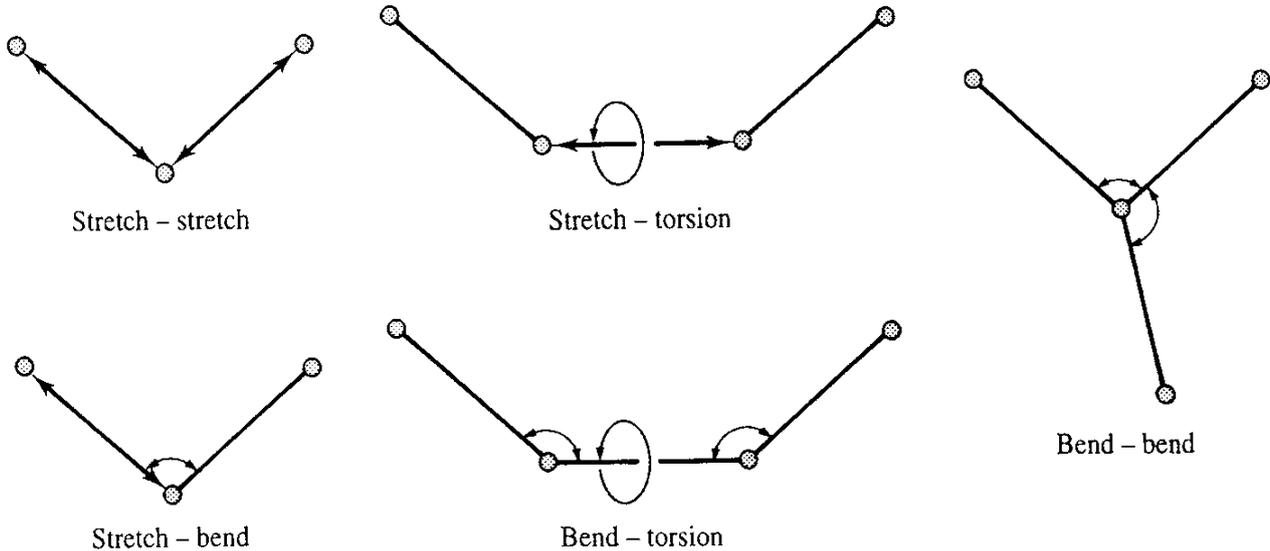
$$+ \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \quad (20)$$

$$+ \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N 4\epsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (21)$$



Kraftfelder: funktionale Form

„class II“: Kopplungsterme („Kreuzterme“), z.B. stretch–torsion.



Weitere Verbesserungsmöglichkeiten:

- Anharmonizität
- Polarisierbarkeit
- Ladungen punktförmig → verschmiert
- reaktive Kraftfelder

Kraftfelder: Parameter

Parameter ← Anpassung von MD-Resultaten an Referenzdaten
(Experimente und/oder ab-initio-Rechnungen)

Design-Entscheidung: universell ↔ spezifisch
(Abwägung: Minimierung des Aufwands ↔ Maximierung der Genauigkeit)

(irreale) Grenzfälle:

„beliebiges Atom in beliebiger Umgebung“ ↔ „C-Atom Nr.X in Molekül Y
in Konformation Z und Umgebung U...“

Kompromiß: **Atomtypen** in Standardkraftfeldern;

Vorteile: ziemlich genau, bei noch bewältigbarem Aufwand;

Nachteil: Atomtypen unveränderlich ↔ chemische Reaktionen?!

Beispiel: OPLS-AA-Kraftfeld, ca. 170 Atomtypen alleine für H,C,N,O;
mit folgenden Atomtypen für Sauerstoff:

atom	16	7	OH	OH Alcohol	8	15.999	2
atom	24	10	OH	OH Trifluoroethanol	8	15.999	2
atom	29	10	OH	OH Phenol	8	15.999	2
atom	31	10	OH	OH Diols	8	15.999	2
atom	33	12	OS	O Ether	8	15.999	2
atom	39	13	OS	O Acetal	8	15.999	2
atom	40	10	OH	OH Hemiacetal	8	15.999	2
atom	83	22	O	NC=O Amide	8	15.999	1
atom	95	22	O	O Urea	8	15.999	1
atom	99	22	O	O=CNHC=O Imide	8	15.999	1
atom	108	26	OH	OH Carboxylic Acid	8	15.999	2
atom	109	22	O	C=O Carboxylic Acid	8	15.999	1
atom	112	28	O2	COO- Carboxylate	8	15.999	1
atom	118	22	O	HC=O Aldehyde	8	15.999	1
atom	121	22	O	C=O Ketone	8	15.999	1
atom	164	43	OW	O Water (TIP3P)	8	15.999	2
atom	166	45	OW	O Water (SPC)	8	15.999	2
atom	170	47	O-	O- Hydroxide Ion	8	15.999	1

Kraftfelder

typische Universalkraftfelder: MM2, MM3, MM4, OPLS, UFF, ...

protein-lastig: AMBER, CHARMM

Oligosaccharide: GLYCAM

Wasser: SPC/E, TIP3P, TIP4P, ...

VORSICHT: Kraftfelder sind nicht frei kombinierbar!

Keine MD-Simulation ist besser als das zugrundeliegende Kraftfeld.

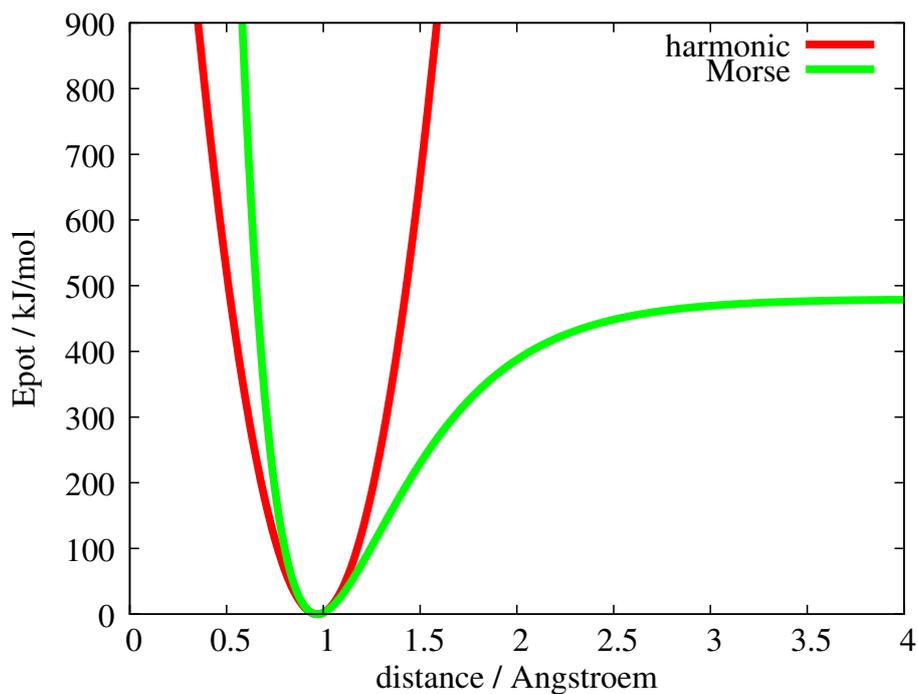
Reaktive Kraftfelder

Falsches Vorurteil 1:

Bindungsbildung/-dissoziation ist unmöglich bei Kraftfeldern.

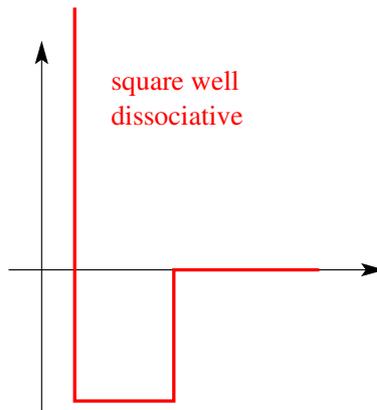
Richtig ist:

- für viele Kraftfelder stimmt das (s. vorige Seite):
harmonische Streckpotentiale, unveränderliche Atomtypen
- aber es gibt auch andere!: ReaxFF, COMB, EVB-QMDFF, ...
anharmonische Streckpotentiale, keine Atomtypen

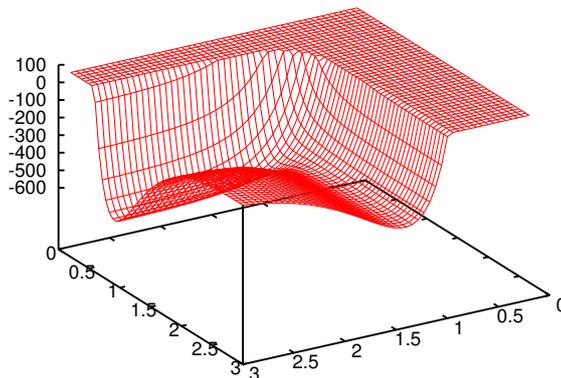


Historisch gesehen waren reaktive Kraftfelder ganz normal:

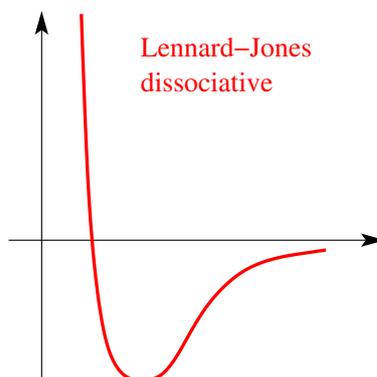
- erste MD-Studie der Geschichte:
B. J. Alder und T. E. Wainwright, J. Chem. Phys. 31 (1959) 459.



- einer der meistzitierten MD-Artikel überhaupt, zu $\text{H} + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2 + \text{H}$:
M. Karplus, R. N. Porter und R. D. Sharma, J. Chem. Phys. 43 (1965) 3259.

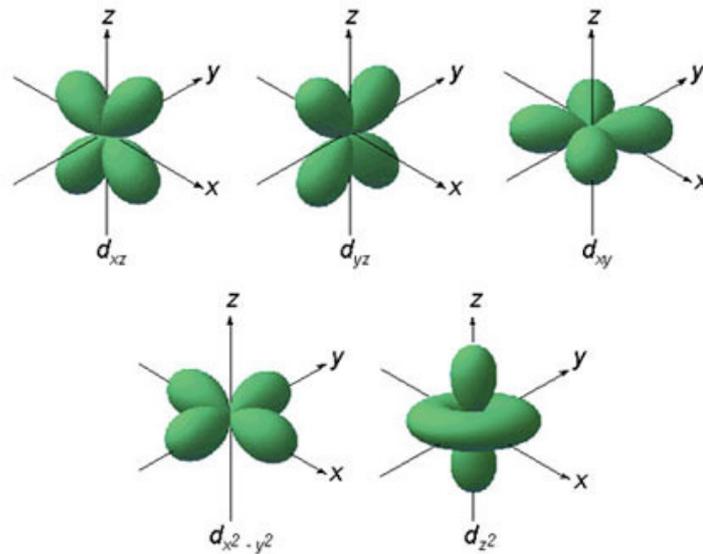


- Erfindung des Verlet-Algorithmus:
L. Verlet, Phys. Rev. 159 (1967) 98.



Falsches Vorurteil 2: (zu finden in vielen wissenschaftlichen Artikeln)
Trotzdem:

1. Bindungsbildung und -dissoziation wird von Elektronen bestimmt
2. Elektronen muß man quantenmechanisch beschreiben (z.B. mit Orbitalen)



3. und das kann letztlich kein klassisch-mechanisches Kraftfeld!

Richtig ist:

Punkte 1 und 2 sind richtig, Punkt 3 ist **UNSINN!**

- *kein* Kraftfeld soll Elektronen beschreiben
- Kraftfelder interpolieren/approximieren Lösungen der *elektronischen Schrödingergleichung*
- es gibt **KEINE Verbindung** zwischen **Kraftfeldern** und **klassischer Mechanik**

Vermischte technische Details

- Periodizität: Simulation von Festkörpern, aber auch Flüssigkeiten; Vermeidung von Oberflächeneffekten; quasi unendlich große Systeme bei endlicher Simulationsbox
- langreichweitige Kräfte: cutoffs, Nachbarschaftslisten, Ewald-Summation
- Parallelisierung des rechenzeitintensivsten Teils: Kraftberechnung
- Qualitätschecks: Erhaltung von Energie, linearem Impuls, Drehimpuls
- Ensembles:
 - mikrokanonisch: NVE konstant
 - kanonisch: NVT, NPT
- Phasen einer typischen MD-Rechnung:
 - System-setup: Atomtypen, Koordinaten
 - Energieminimierung → Beseitigung der schlimmsten “Packungsfehler”
 - Äquilibrierung/Temperierung: realistischere Energieverteilung und Einstellung der gewünschten Temperatur
 - Produktionsphase; Speicherung von “Schnappschüssen” des Systems alle n Zeitschritte
 - Analyse: Berechnung gewünschter Größen aus den Trajektorienendaten

Programmpakete: Amber, Charmm, NAMD/VMD, Gromacs, Hyperchem,...

reale Computerzeiten: siehe Übungen.

MD in der Praxis

Einzelne Trajektorie sinnlos weil:

- (deterministisch-)chaotische Dynamik
- Anfangsbedingungen sind realiter ohnehin Verteilungen:
 - Skalenprobleme Längen/Zeiten:
⇒ praktisch limitierte Präparations-/Meßgenauigkeit
 - Quantenmechanik:
⇒ prinzipiell limitierte Präparations-/Meßgenauigkeit
 - Skalenproblem Molekülanzahl: Einzelmolekül uninteressant, molare Mengen nicht einheitlich präparierbar.

⇒ Schar von Trajektorien mit Verteilung der Anfangsbedingungen, Resultate darüber mitteln (mit Gewichtung, wie Boltzmann o.ä.).

Trajektorienanzahl abhängig von gewünschten Resultaten:

- quantitative Reaktionsdetails: Tausende–Millionen
- qualitative Mechanismushypothesen: Dutzende–Hunderte

Konvergenztest bzgl. Trajektorienanzahl nötig!

MD in der Praxis

Andere Sichtweise: Ergodentheorem:

$$\text{Ensemblemittelwert} = \text{Zeitmittelwert}$$

beinhaltet auch: diese Mittelwerte sind *unabhängig* von den Anfangsbedingungen!

Voraussetzung: alle zugänglichen Punkte im Phasenraum müssen erreicht werden, in endlicher Anzahl von Schritten.

In der Praxis unmöglich: Fluch der Dimensionalität, s.u.

Erreichbar nur approximativ; dann gilt:

- eine lange Trajektorie ersetzt viele kürzere,
- Abdriften der langen Trajektorie von der wahren Lösung ist „egal“(!)
(lange Trajektorie driftet von einer wahren Lösung zur nächsten, s.o.)
- Konvergenztest der Resultate bzgl. Trajektorienlänge
(in der Praxis erforderlich: ps–ns = Tausende–Millionen Zeitschritte)

Von Trajektorien zu molekularer Physik/Chemie

typische berechnete Größen:

- (Paar)Verteilungsfunktionen
- Temperatur, Druck, Wärmekapazität
- Spektren (z.B. IR aus Gesamt-Dipol-Autokorrelationsfunktion)
- Transporteigenschaften (z.B. Diffusionskoeffizient, aus dem Quadrat des im Mittel zurückgelegten Wegs oder aus der Geschwindigkeitsautokorrelation)
- Entropie, freie Energien, $k(T)$

unterscheide:

statische Gleichgewichtseigenschaften:

streng zeitunabhängige Mittelwerte

dynamische Gleichgewichtseigenschaften: zeitabhängige Größen, die aber nur kleinen Auslenkungen entsprechen; berechenbar aus Gleichgewichtseigenschaften; Bsp.: Transporteigenschaften

Von Trajektorien zu molekularer Physik/Chemie

zwei Klassen von Größen/Eigenschaften:

mechanische (oder strukturelle): abhängig von Ableitungen der Zustandssumme, bzw. (Boltzmann-gewichtete) Mittelwerte einfacher Funktionen der Orte und Positionen aller Teilchen;

Bsp.: Paarverteilungsfunktionen, Druck, Wärmekapazität

thermische: abhängig von der Zustandssumme selber (bzw. vom Volumen des zugänglichen Phasenraums);

Bsp.: Entropien, freie Energien, $k(T)$

⇔ massiver Unterschied für Berechenbarkeit:

- mechanische Größen: Boltzmann-gewichtete Mittelwerte ergeben sich quasi automatisch beim MD-Lauf; unproblematisch!
- für thermische Größen müßten alle zugänglichen Stellen im Phasenraum wenigstens einmal besucht werden (Ergodizität), aber das ist für hoch-energetische Bereiche sehr problematisch: Kombination von Fluch der Dimensionen und $\exp(E)$ -Wichtung!

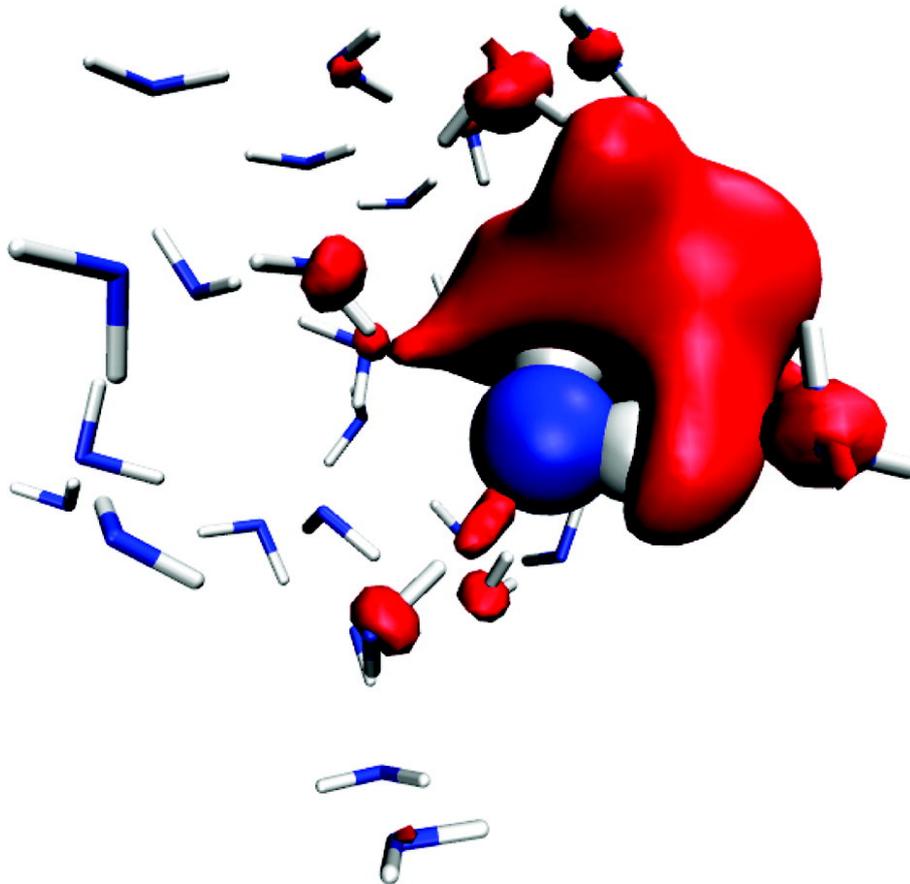
Warum Kraftfelder?

Alternative: ab-initio-MD

- Kräfte zwischen Atomen aus Gradient $\frac{\partial E}{\partial \mathbf{R}}$, mit elektronischer Energie E aus quantenchemischer Berechnung der elektronischen Wellenfunktion
- klassisch-mechanische Dynamik der Atomkerne

Damit **heute machbar** (J. Hutter, WIREs Comput. Mol. Sci. 2 (2012) 604.) auf massiv-parallelen Höchstleistungscomputern:

- 100–1000 Atome
- 2–200 ps simulierte Zeit in 1 Woche Rechenzeit
- Zeitschritt ≈ 0.2 fs; $\Rightarrow 10^4$ – 10^6 Zeitschritte in 1 Woche Rechenzeit
- für 10^{12} Zeitschritte wären 19230 Jahre nötig!



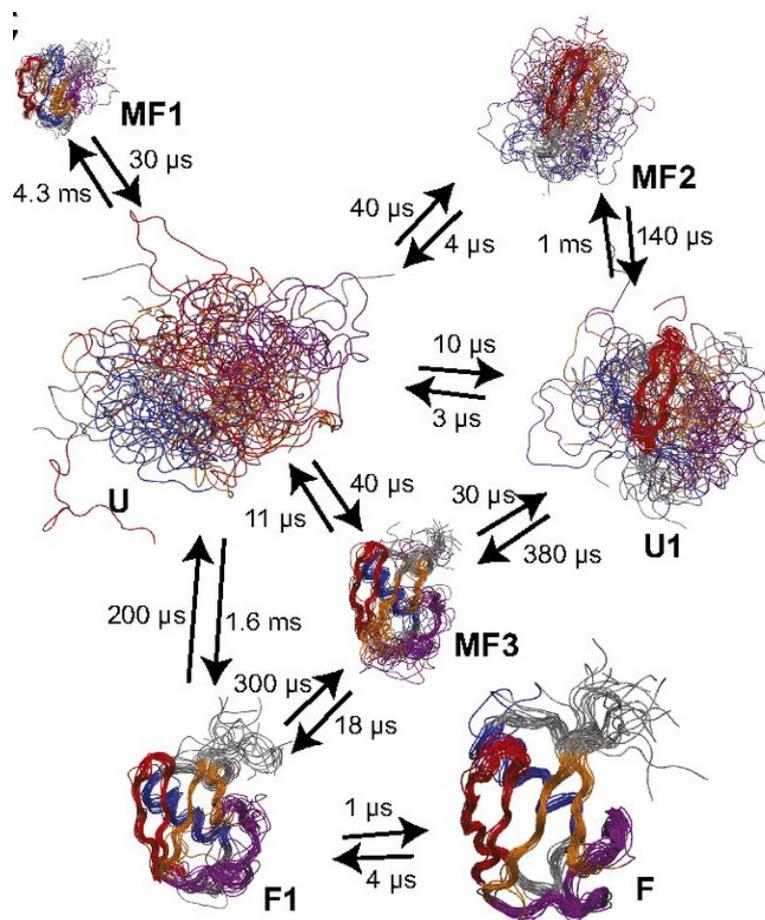
Warum Kraftfelder?

Kraftfeld-MD:

- Kräfte zwischen Atomen aus Gradient $\frac{\partial E}{\partial \mathbf{R}}$, mit Approximation der elektronischen Energie E durch ein “Kraftfeld” (Potentialfunktion)
- klassisch-mechanische Dynamik der Atomkerne

Damit **heute machbar** (D. E. Shaw *et al.*, Proc. Natl. Acad. Sci. USA 110 (2013) 5915; A. Nakano *et al.*, Int. J. High Perf. Comput. Appl. 22 (2008) 113.) auf massiv-parallelen Höchstleistungsrechnern:

- extrem lange Zeiten, z.B. Faltung von Ubiquitin: Gesamtzeit 8 ms (Zeitschritt 5 fs $\Rightarrow 1.6 \times 10^{12}$ Zeitschritte!, aber Gesamtrechnenzeit vermutlich $\lesssim 1$ Jahr)
- riesige Systeme: 1.34×10^{11} Atome in Simulation der Materialverformung bei Überschalleinschlag eines Projektils



Seltene Ereignisse (rare events)

Überquerungen eines TS mit einer Barriere von $0.5 \text{ eV} \approx 50 \text{ kJ/mol}$ und einem typischen Wert des Arrhenius-Vorfaktors passieren 1000 Mal pro Sekunde. Eine direkte MD-Simulation davon würde 10^{12} Schritte (eine Kraftberechnung pro Schritt!) und damit mehrere 1000 CPU-Jahre benötigen, nur um die Zeit zwischen zwei solchen TS-Überquerungen zu überbrücken.

siehe “movies”: rare event

Für eine “gute Statistik” (akzeptabler Fehler bei der Mittelung über die verschiedenen möglichen Anfangsbedingungen) braucht man aber mindestens mehrere 100–1000 Trajektorien, die den TS überqueren ...

mögliche Abhilfen:

- kombiniere RRKM/TST-artige Statistik für den „Weg“ vom Reaktanden-Minimum zum TS mit Trajektorien, die direkt am TS gestartet werden, zur Ermittlung eines Korrekturfaktors (Transmissionskoeffizient)
- „steered MD“, etc.: Einführung von Zusatzkräften, die das System über den TS zwingen, kombiniert mit freier MD in allen anderen Freiheitsgraden; danach Korrekturen zur Elimination dieser Zusatzkräfte, oder Integration der Zusatzkräfte zur Berechnung freier Energien.

Ausblick: jenseits von MD

Monte-Carlo (MC): anderer Zugang zu statistisch-thermodynamischen Größen, via zufallsgesteuerte „Sprünge“ (keine echte Dynamik)

Kontinuum-Lösungsmittelmodelle:

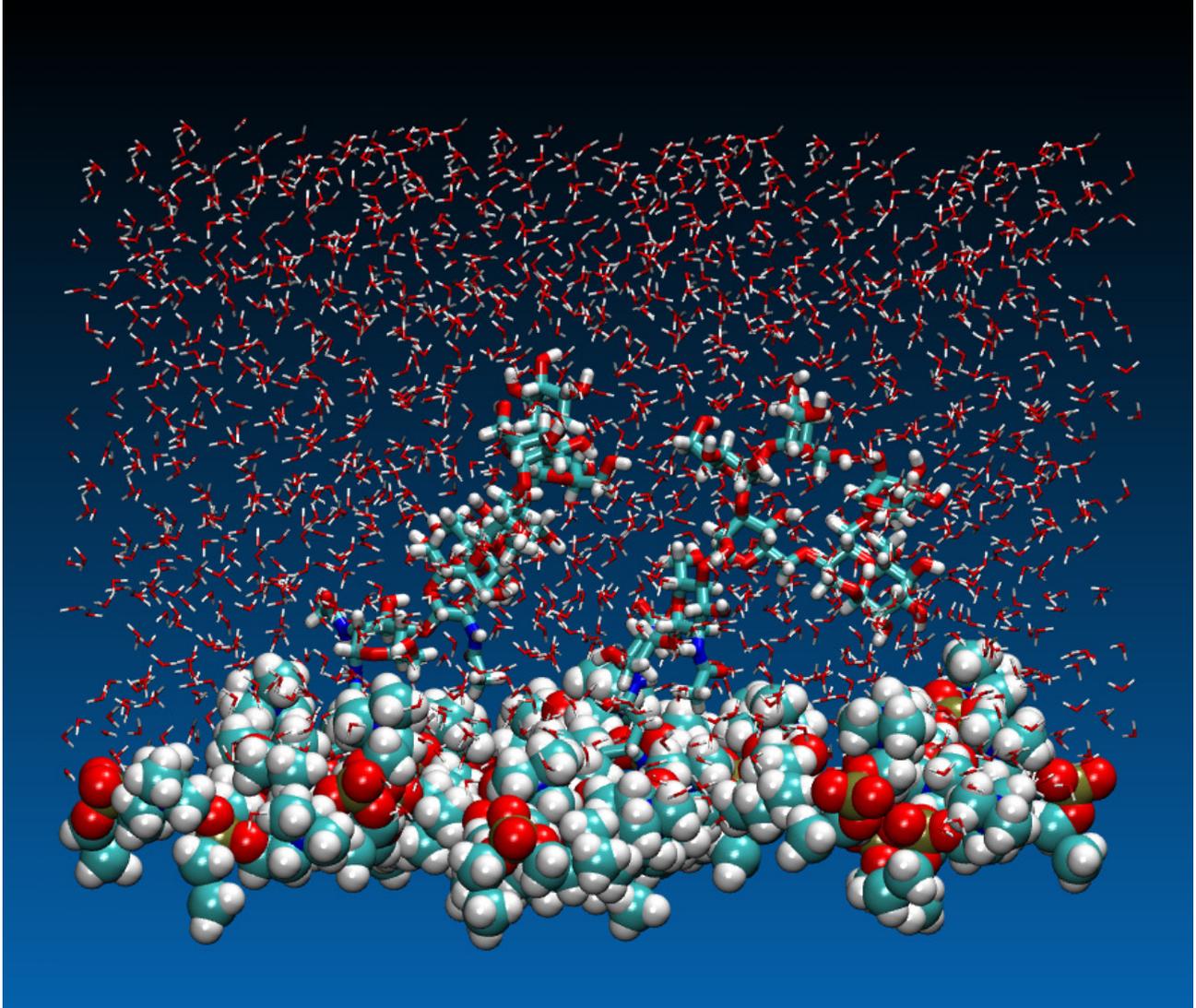
explizite LM-Moleküle → LM als Dielektrikum

„vergrößerte“ *Kraftfelder (coarse graining)*: obiges Kraftfeldkonzept: „all atom“ = jedes Atom wird explizit dargestellt; Vergrößerung: fasse mehrere/viele Atome zu Pseudoatomen/Wechselwirkungszentren zusammen.

dissipative Teilchendynamik (DPD): Einfluß der in einem vergrößerten Kraftfeld „verschwundenen“ Freiheitsgrade wird durch Zusatzkräfte berücksichtigt: Reibung und Zufallsstöße.

Vorteile von Vergrößerung und DPD:

- schnelle aber uninteressante Bewegungen (CH-/OH-Streckschwingungen) können in der Vergrößerung „versteckt“ werden ⇒ größere Zeitschritte, längere Propagationszeiten
- weniger „Teilchen“ ⇒ größere Systeme und/oder kleinere Konfigurationsräume (Fluch der Dimensionen, Ergodizität)



MD vs. Quantum, Teil 1: pro-MD

Vorurteile gegen klassische Mechanik/Kraftfelder:

- *Vorurteil:* „Quantenmechanik ist so anders als klassische Mechanik, daß letztere prinzipiell immer falsch sein muß“

Realität: Die energetisch niedrigste Lösung der elektronischen Schrödingergleichung ist eine glatte, einfache Funktion, muß kraftfeldmäßig modellierbar sein (höhere Lösungen im Prinzip genauso)

- *Vorurteil:* „Mit MD kann man grundsätzlich keine chemischen Reaktionen darstellen, denn (a) Kraftfelder sind nicht dissoziativ, (b) Oxidationszahl-/Valenzzustandsänderungen ($sp^2 \rightarrow sp^3$ o.ä.) sind nicht darstellbar.“

Realität: Statt eines harmonischen Oszillators kann man genauso gut einen Morseoszillator als Streckschwingungsmodell verwenden. Und schon seit längerer Zeit gibt es Modelle wie „empirical valence bond“ (EVB; matrixgestützte Verkopplung mehrerer Potentialflächen) oder reaktive Kraftfelder wie reaxFF (enthält keine „Atomtypen“, Valenzzustand wird durch aktuelle Umgebung bestimmt).

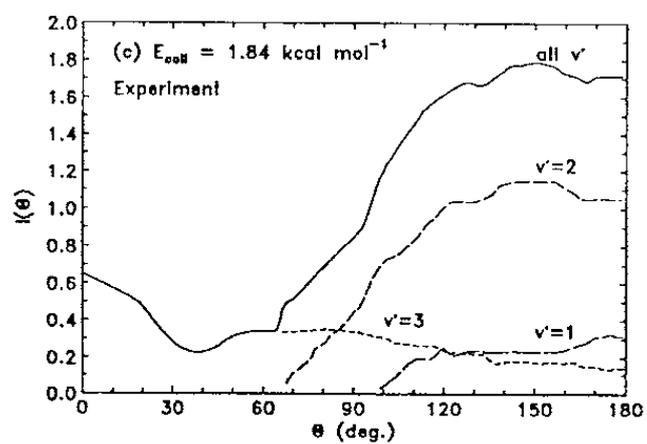
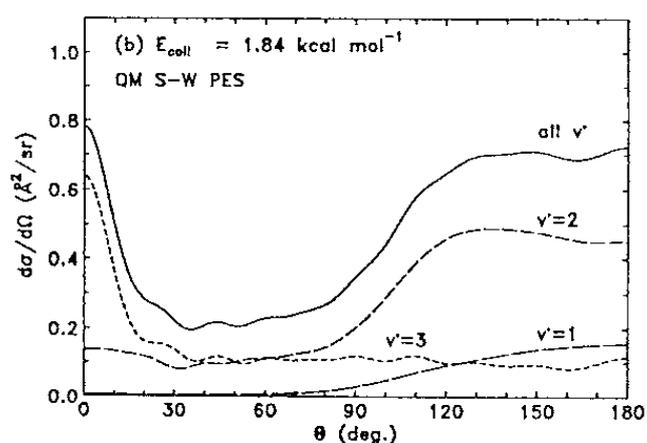
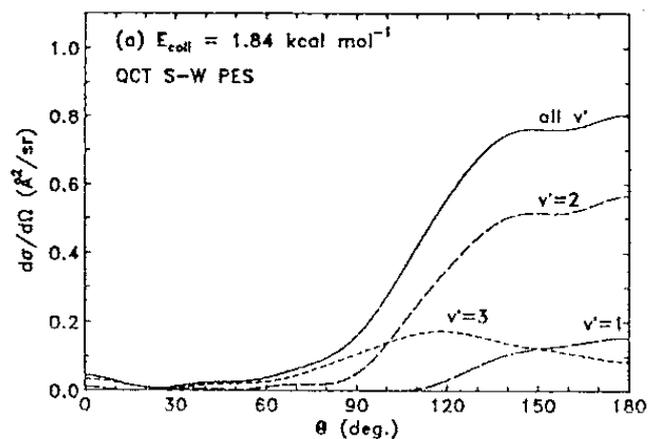
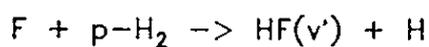
- *Vorurteil:* „Bei Quantenmechanik passiert trotzdem auf „magische“ Weise etwas qualitativ anderes.“

Realität: in chemisch relevanten Situationen liefert die Quantenmechanik hier und da kleinere oder etwas größere quantitative Korrekturen zu den klassischen Resultaten, aber i.d.R. kein qualitativ anderes Verhalten.

Streurechnung F+H2 klassisch vs. QMech

Die echten MD-Probleme sind die genannten Skalen-/Dimensionalitätsprobleme:

- Schrittweite, max.Prop.dauer vs. tatsächlich interessierende Zeiten; → Vergrößerung (coarse-graining)
- Entropie/freie Energie: sampling-Problem
- Reaktionen = rare events → Spezialtechniken



QCT: Aoiz et al., Chem. Phys. Lett. 223 (1994) 215.

QM: Castillo et al., J. Chem. Phys. 104 (1996) 6531.

exp: Neumark et al., J. Chem. Phys. 82 (1985) 3045.

MD vs. Quantum, Teil 2: pro-Quantum

prinzipielle Fehler klassischer Mechanik:

- **kein Tunneln:**
 - Potentialtöpfe etwas zu schmal
 - Potentialbarrieren etwas zu hoch
- **Teilchen & Impulse punktförmig anstatt „verschmiert“:**
 - Barrierenüberquerung alles-oder-nichts
(quantenmechanisch: tunnelling & above-barrier reflection)
- **keine Nullpunktsenergie:** falsche Energieverteilung
 - sowohl statisch
 - als auch dynamisch
(vibrational energy redistribution, spectator modes);
 - und: nochmals andere Barrierenhöhe (höher oder tiefer)
- **keine Interferenzen**
 - zwischen mehreren Trajektorien auf demselben Reaktionsweg,
 - zwischen unterschiedlichen Reaktionswegen.

⇒ quantenmechanische Dynamik der Atombewegungen: siehe letzte Kapitel!

Elektronen sind definitiv rein quantenmechanische Objekte!

⇒ Quantenmechanische Behandlung der Elektronen: „Quantenchemie“

= nächste Kapitel...

Born-Oppenheimer-Separation/-Näherung:

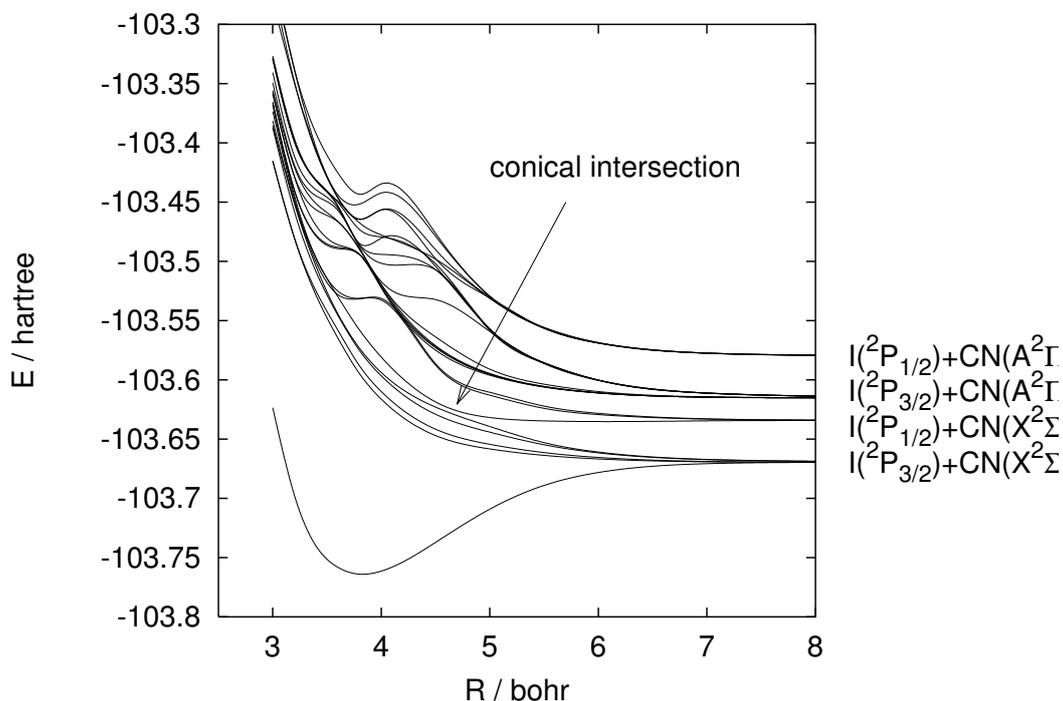
Faktum: Elektronen sind 2000–20000mal leichter als Atomkerne und bewegen sich daher entsprechend schneller.

Elektronen und Atomkerne bewegen sich auf unterschiedlichen Zeitskalen.

Folgerung: es ist physikalisch sinnvoll und rechnerisch hilfreich, zu einer Darstellung überzugehen, die besteht aus:

1. einer separaten Beschreibung der Elektronen, bei *räumlich festgehaltenen* Atomkernen → elektronische Zustände;
d.h. das elektronische Problem wird abgetrennt und zuerst gelöst.
Lösungen = elektronische Energien als Funktionen aller Kernkoordinaten
= *Potentialflächen*
2. Lösung des Gesamtproblems reduziert sich auf Berechnung der Dynamik der Kerne auf diesen (gekoppelten) Potentialflächen.

Diese *Born-Oppenheimer-Separation* ist prinzipiell noch exakt!



Born-Oppenheimer-Näherung:

Vernachlässigung der Kopplung zwischen den Potentialflächen

⇒ Kerndynamik auf einer einzigen Potentialfläche.

Einführung Quantenmechanik: Schrödingergleichung

zeitabhängig, eine Raumdimension x :

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(x, t) = \hat{H} \Psi(x, t) \quad (22)$$

mit Hamiltonoperator

$$\hat{H} := \hat{T} + \hat{V} := -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x) \quad (23)$$

- *klassische Mechanik*: $x(t)$ ist Grundgröße (x abhängig von t);
Quantenmechanik: $\Psi(x, t)$ ist Grundgröße
(x und t un(!)abhängige Variablen)
- $\Psi(x, t)$ hat “keine direkte” Interpretation, alle Meßgrößen werden als Operatorerwartungswerte aus Ψ berechnet:

$$a = \frac{\langle \Psi | \hat{A} | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} \quad (24)$$

Spezialfall: stationäre Zustände

ad-hoc-Separationsansatz

$$\Psi(x, t) = \psi(x) f(t) \quad (25)$$

liefert zeitunabhängige Schrödingergleichung:

$$\hat{H} \psi(x) = E \psi(x) \quad (26)$$

- der Separationsansatz funktioniert, ist aber *nicht* allgemein!
- stationärer Zustand = alle Meßwerte sind zeitunabhängig.
- Behandlung elektronischer Zustände als stationär ist gerechtfertigt z.B. im elektronischen Grundzustand nahe der Gleichgewichtsgeometrie in Abwesenheit äußerer Felder (Laser).

Einführung Quantenmechanik: Hamiltonoperator

Für *jedes beliebige* molekulare System mit Elektronen $i, j = 1, 2, 3, \dots, n$ und Atomkernen $A, B = 1, 2, 3, \dots, M$ gilt dieser Hamiltonoperator:

$$\hat{H} = - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 \quad \text{kinetische Energie der Kerne} = \hat{T}_N \quad (27)$$

$$- \sum_{i=1}^n \frac{1}{2} \nabla_i^2 \quad \text{kinetische Energie der Elektronen} \quad (28)$$

$$+ \sum_{i=1}^n \sum_{j>i}^n \frac{1}{r_{ij}} \quad \text{Coulomb-Abstoßung zwischen Elektronen} \quad (29)$$

$$- \sum_{i=1}^n \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} \quad \text{Coulomb-Anziehung Elektronen-Kerne} \quad (30)$$

$$+ \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad \text{Coulomb-Abstoßung zwischen Kernen} \quad (31)$$

$$= \hat{T}_N + \hat{H}_{el} + V_{NN} \quad (32)$$

In B.-O.-Separation, Schritt 1, Lösung des elektronischen Problems:

$$\hat{H}_{el} = \left(- \sum_{i=1}^n \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^n \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} \right) + \sum_{i=1}^n \sum_{j>i}^n \frac{1}{r_{ij}} \quad (33)$$

$$= \sum_i \hat{h}_i + \sum_{ij} \hat{h}_{ij} \quad (34)$$

- ab-initio-Quantenchemieprogramme verwenden diesen allgemeinen \hat{H}_{el} ; daher für *beliebige* chemische Systeme verwendbar;
- V_{NN} ist nach B.-O.-Separation eine triviale Konstante innerhalb des elektronischen Problems;
- sehr wichtig: sowohl Ein-Elektronen-Operatoren \hat{h}_i als auch Zwei-Elektronen-Operatoren \hat{h}_{ij}

Exkurs: andere Kräfte in der Chemie

“Chemie = quantenmechanische Elektrostatik”

Andere physikalische Grundkräfte sind *unwichtig!*

z.B.: Gravitation:

Ein Cluster aus 100 Goldatomen hat auf der Erdoberfläche eine Gewichtskraft von ca. $3.2 \cdot 10^{-10}$ pN (pico-Newton).

Typische chemische Kräfte:

- theoretisch ermittelte Umschaltkräfte bei der Photoisomerisierung von AB bzw. brAB: ca. 300–600 pN
- experimentell (AFM) ermittelte Zugkräfte für Isomerisierungen und Bindungsdissoziationen: pN bis nN
- maximale Steigung (=Kraft) in einem Standard-Lennard-Jones-Potential für das Ar-Dimer: ca. 5 pN

⇒ (irdische) Gravitationskräfte sind etwa 10 Größenordnungen(!) kleiner als die schwächsten relevanten chemischen Kräfte.

Quantenchemie: Übersicht

Lösung der zeitunabhängigen Schrödingergleichung für n Elektronen (bei festen, vorgegebenen Kernpositionen (B.O.-Separation)):

$$\hat{H}_{el}\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n) = E_{el}\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n) \quad (35)$$

Antisymmetrischer Produktansatz (*Slaterdeterminante*) für Wellenfunktion, mit *Molekülorbitalen* ψ_i :

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \psi_1(\vec{r}_1) & \psi_2(\vec{r}_1) \\ \psi_1(\vec{r}_2) & \psi_2(\vec{r}_2) \end{vmatrix} \quad (36)$$

\Rightarrow effektive 1-Teilchen-Gleichungen (*Fock-Gleichungen*):

$$\hat{f}\psi_i = \left(\hat{h}_1 + \sum_{j=1}^n \hat{h}_{12,j}^{\text{eff},1} \right) \psi_i = \epsilon_i \psi_i \quad (37)$$

mit gemittelter Coulomb-Abstoßung zwischen Elektron i und Elektron j in $\hat{h}_{12,j}$. Berechnung der noch unbekanntenen Molekülorbitale ψ_i als Eigenfunktionen des Fockoperators entspricht Minimierung der elektronischen Gesamtenergie E_{el} bzw. der Orbitalenergien ϵ_i .

Numerische Lösung: Entwicklung der Orbitale ψ_i in *Basisfunktionen* χ_ν :

$$|\psi_i\rangle = \sum_{\nu=1}^K C_{\nu i} |\chi_\nu\rangle \quad (38)$$

Die Elemente der daraus resultierende Fockmatrix enthalten viele *1e- und 2e-Integrale* über Basisfunktionen und Operatoren:

$$F_{\mu\nu} = h_{\mu\nu} + G_{\mu\nu} = h_{\mu\nu} + \sum_k \sum_{\rho\sigma} C_{\rho k} C_{\sigma k} \{2(\mu\nu|\rho\sigma) - (\mu\sigma|\rho\nu)\} \quad (39)$$

$$\text{mit } h_{\mu\nu} = \int_{-\infty}^{\infty} \chi_\mu(\mathbf{r}_1) \left(-\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \sum_A \frac{Z_A}{r_{1A}} \right) \chi_\nu(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1 \quad (40)$$

$$\text{und } (\mu\nu|\rho\sigma) = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \chi_\mu^*(\mathbf{r}_1) \chi_\rho^*(\mathbf{r}_2) \frac{1}{r_{12}} \chi_\nu(\mathbf{r}_1) \chi_\sigma(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (41)$$

die alle einmal vorausberechnet werden können, sobald das molekular System und die Basisfunktionen χ_ν ausgewählt wurden. Der Bestimmung des Molekülorbitals ψ_i entspricht jetzt die Berechnung der MO-Entwicklungskoeffizienten $C_{\nu i}$, durch "Diagonalisierung" der Fockmatrix. Weil $\hat{h}_{12,j}$ bzw. $G_{\mu\nu}$ von allen anderen Molekülorbitalen ψ_j abhängt, muß diese Berechnung iterativ erfolgen (*SCF-Zyklus*).

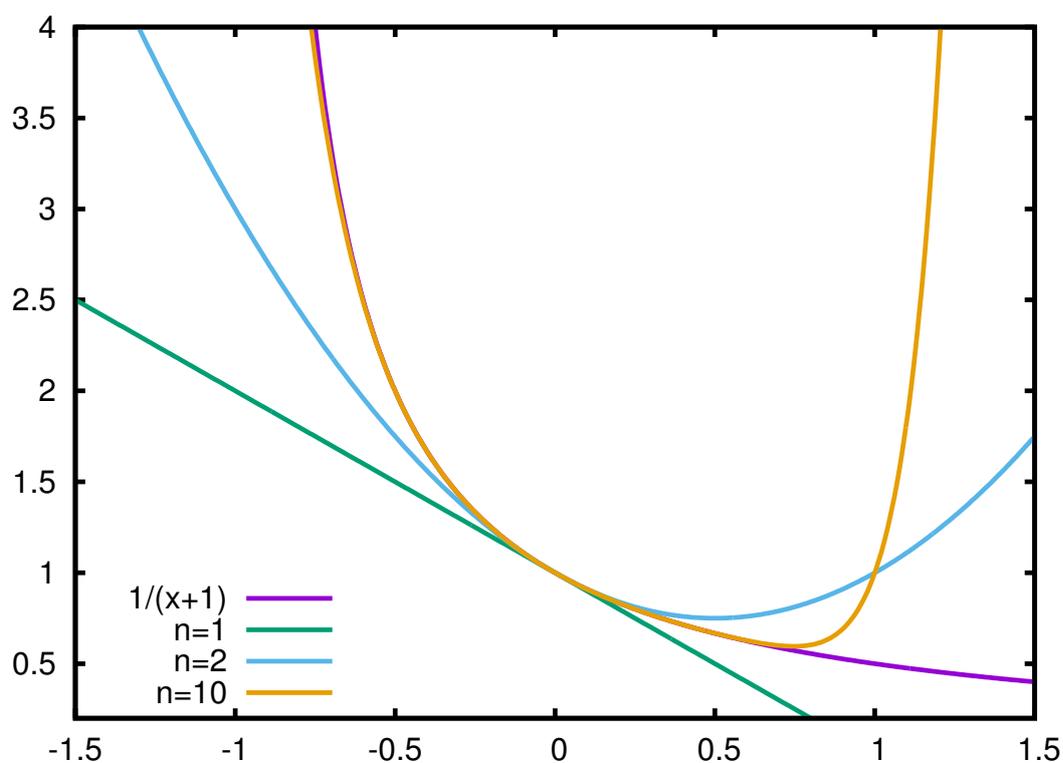
Basisfunktionsentwicklung: Grundlagen

Entwickle $\psi(x)$ in Satz bekannter Basisfunktionen $\{\phi_i(x)\}$ (*Basissatz*):

$$\psi(x) = \sum_i c_i \phi_i(x) \quad (42)$$

Erinnerung: Taylorreihe

$$\frac{1}{1+x} = 1 - x + x^2 - x^3 + x^4 - x^5 \pm \dots \approx \sum_{i=1}^n (-1)^i x^i \quad (43)$$

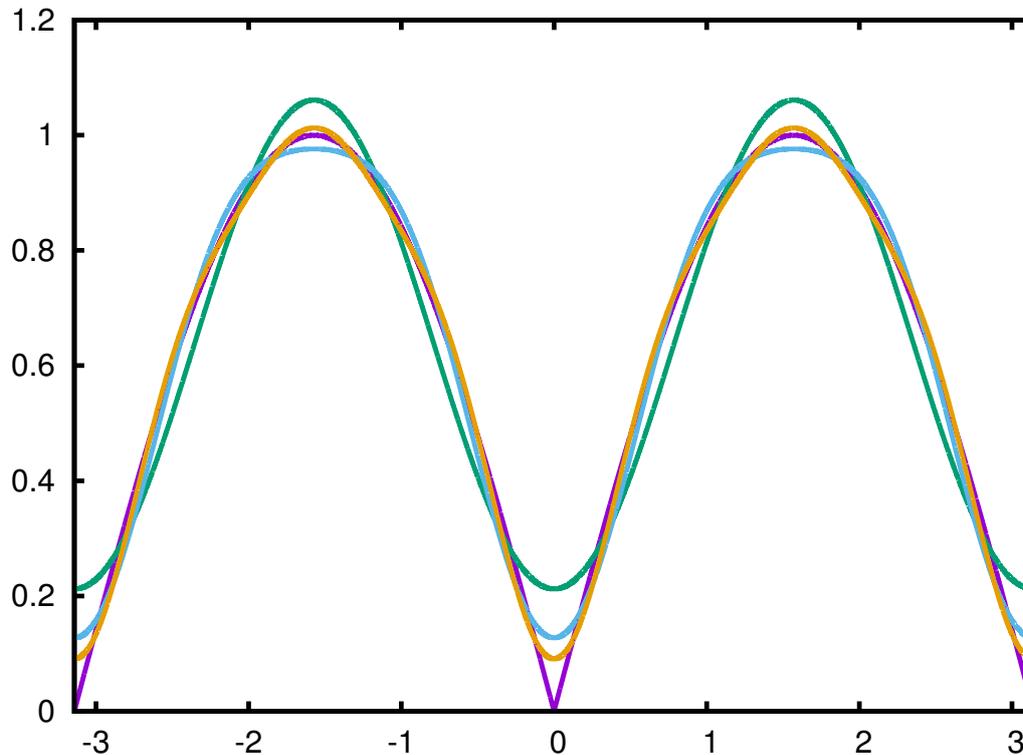


Demo bis n=20

Basisfunktionsentwicklung: Grundlagen

Erinnerung: Fourierreihe

$$|\sin(x)| \approx \frac{2}{\pi} - \frac{4}{\pi} \left(\frac{1}{2^2 - 1} \cos(2x) + \frac{1}{4^2 - 1} \cos(4x) + \frac{1}{6^2 - 1} \cos(6x) \right) \quad (44)$$



Qualität einer Basisfunktionsentwicklung:

- einige/alle Basisfunktionen müssen alle (notwendigen) Eigenschaften der Zielfunktion ebenfalls haben;
- bei gegebener Anzahl von Basisfunktionen gilt:
Approximation umso besser, je ähnlicher die Basisfunktionen der Zielfunktion sind.
- unendlich große Basis i.d.R. nicht möglich, aber:
- “größere Basis = bessere Approximation”
(sofern Basisfunktionen linear unabhängig)
- *Basissatzfehler* = verbleibender Restfehler in endlicher Basis;
muß i.d.R. durch systematische Basissatzvergrößerung ermittelt und dann klein genug gemacht werden.

Lösung der Schrödingergleichung durch Basisfunktionsentwicklung:

Die Schrödingergleichung in Operator/Funktionen-Form

$$\hat{H}\psi = E\psi \quad (45)$$

kann durch Entwicklung von ψ in eine Funktionen-Basis $\{\phi_i\}$ endlicher Größe

$$\psi = \sum_{i=1}^n c_i \phi_i \quad (46)$$

in eine Matrix-Vektor-Eigenwertgleichung überführt werden:

Einsetzen der Entwicklung Gl. 46 in Gl. 45 liefert:

$$\sum_i c_i \hat{H} \phi_i = E \sum_i c_i \phi_i \quad (47)$$

Multiplikation von links mit $\langle \phi_j |$ ergibt:

$$\sum_i c_i \langle \phi_j | \hat{H} | \phi_i \rangle = E \sum_i c_i \langle \phi_j | \phi_i \rangle \quad (48)$$

Wenn die Basis $\{\phi_i\}$ orthonormal ist, gilt für die Überlappungsmatrix

$$S_{ji} = \langle \phi_j | \phi_i \rangle = \delta_{ij} \quad (49)$$

und die Summe auf der rechten Seite kollabiert daher zu einem einzigen Term:

$$\sum_i c_i \langle \phi_j | \hat{H} | \phi_i \rangle = \sum_i c_i H_{ji} = E c_j \quad (50)$$

Für jeden Wert von j gibt es eine solche Gleichung; diese können zusammengefaßt werden zu der Matrix-Vektor-Gleichung

$$\mathbf{H}\vec{c} = E\vec{c} \quad (51)$$

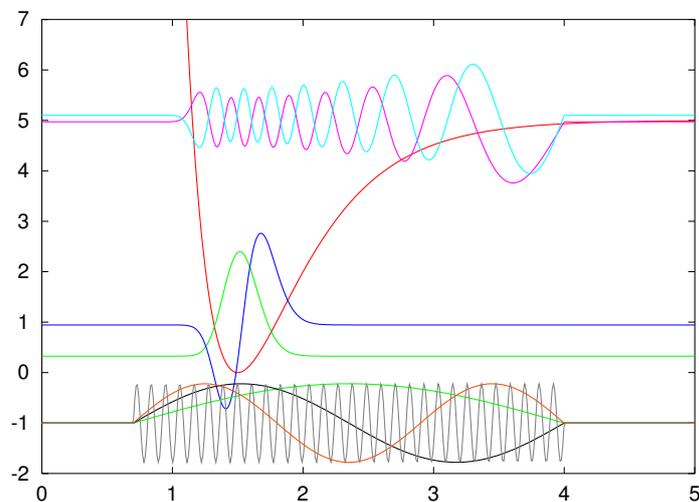
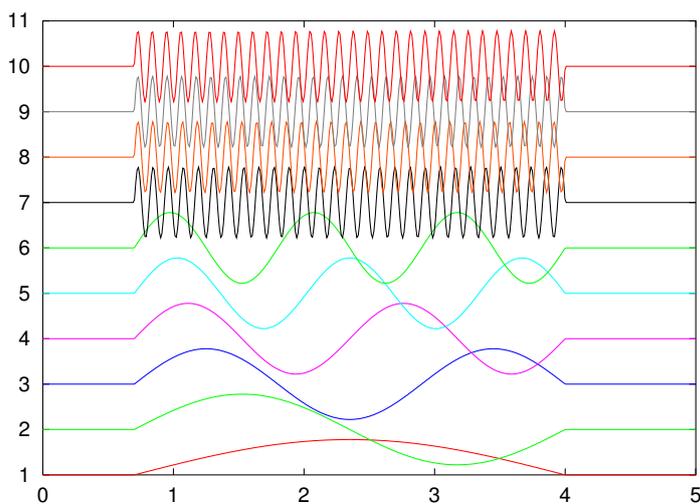
wobei die H_{ij} die Elemente der Matrix \mathbf{H} sind und die c_i die Elemente des Vektors \vec{c} .

Beispiel: Sinus-Basis für 1D-Morse-Oszillator

$$\hat{H} = \hat{p}^2/2\mu + V(x), \text{ mit } V(x) = D_e\{1 - \exp[-\beta(x - x_e)]\}^2;$$

Parameter in atomaren Einheiten: $D_e = 5.0$, $\beta = 2.0$, $x_e = 1.5$, $\mu = 0.05$ amu ≈ 91.144

n	numerisch	analytisch
1	0.3257483257557883	0.3257483303645043
2	0.9443301620270594	0.9443301758532030
3	1.519025577977924	1.519025601021488
4	2.049834573608373	2.049834605869361
5	2.536757148918450	2.536757190396820
6	2.979793303908249	2.979793354603866
7	3.378943038577837	3.378943098490498
8	3.734206352927147	3.734206422056718
9	4.045583246955985	4.045583325302524
10	4.313073720748337	4.313073808227917
11	4.536677851722307	4.536677870832897
12	4.716420262499438	4.716395513117464
13	4.854119814635596	4.852226735081617
14	4.970424726778137	4.944171536725356
15	5.102696896182915	4.992229918048683

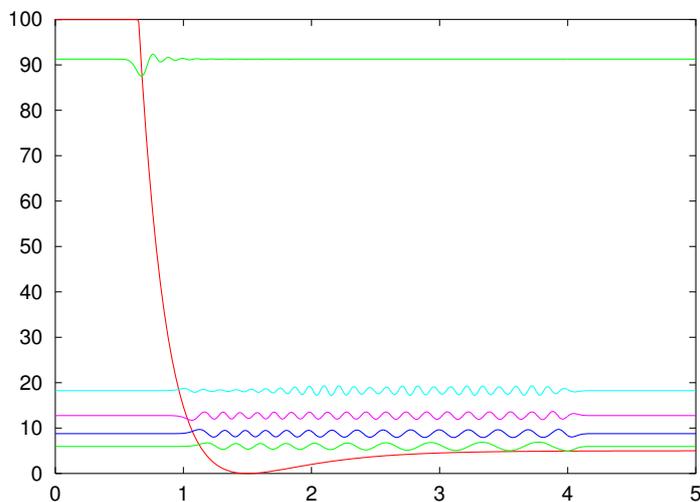
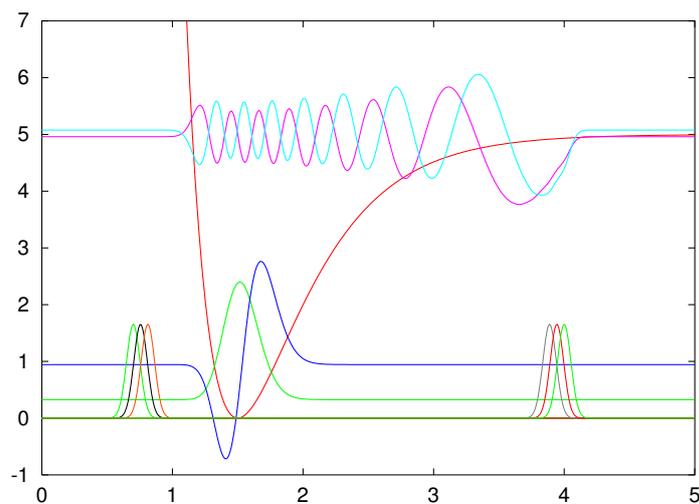


Beispiel: Verteilte Gaußbasis für 1D-Morse-Oszillator

$$\hat{H} = \hat{p}^2/2\mu + V(x), \text{ mit } V(x) = D_e\{1 - \exp[-\beta(x - x_e)]\}^2;$$

Parameter in atomaren Einheiten: $D_e = 5.0$, $\beta = 2.0$, $x_e = 1.5$, $\mu = 0.05$ amu ≈ 91.144

n	numerisch	analytisch
1	0.3257483281296143	0.3257483303645043
2	0.9443301695380278	0.9443301758532030
3	1.519025592324165	1.519025601021488
4	2.049834599285713	2.049834605869361
5	2.536757195227862	2.536757190396820
6	2.979793386442639	2.979793354603866
7	3.378943178632529	3.378943098490498
8	3.734206573395122	3.734206422056718
9	4.045583564466534	4.045583325302524
10	4.313074135778425	4.313073808227917
11	4.536678273982599	4.536677870832897
12	4.716401680901365	4.716395513117464
13	4.852983810524478	4.852226735081617
14	4.960405968478248	4.944171536725356
15	5.076871557803291	4.992229918048683



alternative Sichtweise: lineares Variationsproblem

Die Energie

$$E = \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle \quad (52)$$

soll durch lineare Variation der approximativen Wellenfunktion ψ minimiert werden, also durch Veränderung der Entwicklungskoeffizienten c_i in Gl. 46. Als Nebenbedingung soll ψ normiert bleiben:

$$\langle \psi | \psi \rangle = \sum_{ij} c_i c_j \langle \phi_i | \phi_j \rangle = \sum_i c_i^2 = 1 \quad (53)$$

wobei eine orthonormale Basis $\langle \phi_i | \phi_j \rangle = \delta_{ij}$ angenommen wurde.

Diese Minimierung mit Nebenbedingung kann mit der Methode der Lagrangeschen Multiplikatoren durchgeführt werden. Minimiert wird daher die Lagrangefunktion

$$\mathcal{L}(c_i, E) = \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle - E(\langle \psi | \psi \rangle - 1) \quad (54)$$

$$= \sum_{ij} c_i c_j H_{ij} - E \left(\sum_i c_i^2 - 1 \right) \quad (55)$$

Nullsetzen der ersten Ableitung liefert:

$$\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial c_k} = 0 = \sum_j c_j H_{kj} + \sum_i c_i H_{ik} - 2E c_k \quad k = 1, 2, \dots, n \quad (56)$$

Weil \hat{H} hermitesch ist, ist \mathbf{H} symmetrisch ($H_{ki} = H_{ik}$), also folgt:

$$2 \sum_j c_j H_{kj} - 2E c_k = 0 \quad (57)$$

was nach Kürzen von 2 dasselbe ist wie Gl. 50. Lösung des Matrixeigenwertproblems Gl. 51 optimiert also die Basisfunktionsdarstellung von ψ in dem Sinn, daß dadurch die Energie E von ψ minimiert wird.

Man kann zusätzlich zeigen (Szabo/Ostlund, Kap.1.3; bzw. nächste Seite), daß E eine obere Schranke für die wahre Energie ist.

Fußnote: Variationsprinzip

Für die exakten Eigenfunktionen ψ_i von \hat{H} gilt

$$\hat{H}\psi_i = E_i\psi_i \quad (58)$$

und die Funktionen ψ_i bilden eine vollständige Basis im von ihnen aufgespannten Raum (weil \hat{H} ein hermitescher Operator ist). Daher läßt sich eine beliebige Funktion ϕ in diesem Raum in dieser Basis darstellen:

$$\phi = \sum_i c_i\psi_i \quad (59)$$

Aus dem Energie-Erwartungswert

$$E = \frac{\langle\phi|\hat{H}|\phi\rangle}{\langle\phi|\phi\rangle} \quad (60)$$

für die Funktion ϕ wird daher

$$E = \frac{\sum_{ij} c_i^* c_j \langle\psi_i|\hat{H}|\psi_j\rangle}{\sum_{ij} c_i^* c_j \langle\psi_i|\psi_j\rangle} \quad (61)$$

Ausnutzen von Gl. 58 und der Tatsache, daß die Funktionen ψ_i orthonormal sind oder so gewählt werden können (wiederum weil \hat{H} ein hermitescher Operator ist), liefert:

$$E = \frac{\sum_{ij} c_i^* c_j E_j \langle\psi_i|\psi_j\rangle}{\sum_{ij} c_i^* c_j \langle\psi_i|\psi_j\rangle} \quad (62)$$

$$= \frac{\sum_{ij} c_i^* c_j E_j \delta_{ij}}{\sum_{ij} c_i^* c_j \delta_{ij}} \quad (63)$$

$$= \frac{\sum_i |c_i|^2 E_i}{\sum_i |c_i|^2} \quad (64)$$

$$\geq E_0 \frac{\sum_i |c_i|^2}{\sum_i |c_i|^2} = E_0 \quad (65)$$

wobei die letzte Zeile aus der simplen Tatsache folgt, daß die Eigenenergien in der Größe aufsteigend angeordnet werden können: $E_0 \leq E_1 \leq E_2 \dots$

Die Energie einer beliebigen Wellenfunktion ϕ ist daher immer größer als die exakte Grundzustandsenergie E_0 . Die Gleichheit gilt nur dann, wenn ϕ die exakte Grundzustandswellenfunktion ist; dann sind alle Entwicklungskoeffizienten c_i in Gl. 59 Null bis auf $c_0 = 1$.

wichtige Beobachtungen/Folgerungen:

- Das Operator/Funktionen-Problem wurde in ein rein numerisches Problem überführt.
- Dieses wird in zwei Schritten gelöst:
 1. Berechnung der Matrixelemente $H_{ij} = \langle \phi_i | \hat{H} | \phi_j \rangle$ (bestimmte Integrale \rightarrow (reelle oder komplexe) Zahlen);
 2. Lösung des Matrixeigenwertproblems.
- die beiden Berechnungsschritte sind aufwendig und unterschiedlich:
 1. numerische Integrationen
 2. Matrixeigenwertproblem skaliert kubisch mit n .
- Für eine Basis aus n Funktionen erhält man zwangsläufig eine $n \times n$ -Matrix \mathbf{H} und damit genau n Eigenwerte (die nicht alle verschieden sein müssen). Diese Eigenwerte sind obere Schranken für die wahren Eigenwerte.
- Die n zugehörigen (approximativen) Eigenfunktionen ergeben sich via Gl. 46 aus den n Elementen jedes Eigenvektors \vec{c} .
- Die Basisfunktionsdarstellung der Wellenfunktion ψ wird durch die Lösung des linearen Variationsproblems so optimiert, daß ihre Energie minimal ist. Daraus folgt nicht, daß diese Darstellung optimal ist, um aus ψ andere Systemeigenschaften zu berechnen.

Wellenfunktionen für Elektron(en)

Eine Wellenfunktion für ein einzelnes (spinfreies) Elektron heiße *Orbital*.

Wie ein solches Orbital ψ aussieht, lässt sich berechnen, sobald ein geeigneter Ein-Elektronen-Hamiltonoperator \hat{h}_1 vorliegt:

$$\hat{h}_1\psi = \epsilon\psi \quad (66)$$

Die Eigenenergie ist die *Orbitalenergie*.

Zunächst etwas unklarer: Wellenfunktion für mehrere Elektronen.

Einfachster Ansatz: *Hartree-Produkt* aus Orbitalen.

Elektron Nr. 1 habe die Koordinaten $\vec{r}_1 = (x_1, y_1, z_1)$, Elektron Nr. 2 die Koordinaten \vec{r}_2 ; wir haben zwei Orbitale ψ_1 und ψ_2 . Dann lautet ein möglicher Hartree-Produktansatz:

$$\Psi_I^{HP}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \psi_1(\vec{r}_1)\psi_2(\vec{r}_2) \quad (67)$$

Der andere mögliche ist:

$$\Psi_{II}^{HP}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \psi_2(\vec{r}_1)\psi_1(\vec{r}_2) \quad (68)$$

Wenn wir in Ψ_{II}^{HP} die Elektronennumerierung vertauschen, erhalten wir:

$$\Psi_{II}^{HP}(\vec{r}_2, \vec{r}_1) = \psi_2(\vec{r}_2)\psi_1(\vec{r}_1) \quad (69)$$

Wenn wir die Konvention verwenden, wo immer möglich alles in aufsteigender Numerierung zu notieren, wird daraus:

$$\Psi_{II}^{HP}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \psi_1(\vec{r}_1)\psi_2(\vec{r}_2) = \Psi_I^{HP}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \quad (70)$$

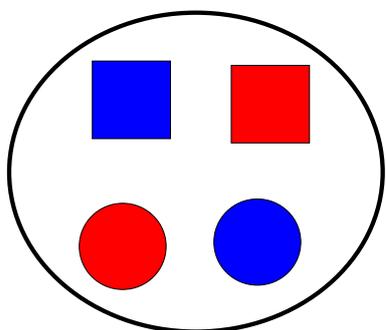
Fehler des Hartree-Produktansatzes

- zu einfach! Summe von Produkten wäre besser.
(s.u.: wird realisiert im CI-Ansatz, S. 102 ff.)
- physikalisch zweifelhaft!: Elektronen *unkorreliert* (unabhängig voneinander), denn die Gesamt-Wahrscheinlichkeitsdichte ist ein einfaches Produkt der Einzel-Wahrscheinlichkeitsdichten:

$$|\Psi^{HP}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)|^2 = |\psi_1(\vec{r}_1)|^2 |\psi_1(\vec{r}_2)|^2 \quad (71)$$

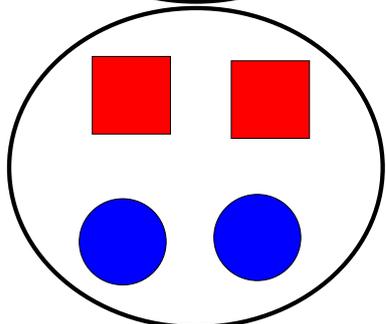
naive Veranschaulichung:

Wahrscheinlichkeit $P(rQ)$, ein rotes Quadrat zu ziehen:



unkorreliert:

$$P(rQ) = P(r)P(Q) = \frac{1}{2} \frac{1}{2} = \frac{1}{4}$$



korreliert:

$$P(rQ) = \frac{1}{2} \neq P(r)P(Q) = \frac{1}{2} \frac{1}{2}$$

- ...und um die Numerierung müssen wir uns auch noch kümmern ...

“Exotische” Aspekte von Elektronen

- Jedes Elektron hat einen “Spin” von $1/2$. Diese Eigenschaft ist nicht anschaulich verständlich; entspricht zwei möglichen Ausrichtungen: up, down.
- Diese beiden Einstellungen entsprechen zwei Spinfunktionen α bzw. β . Diese sind mit dem Ortsorbital ψ zu einem Spinorbital zu multiplizieren: $\psi\alpha$ bzw. $\psi\beta$
- Das Elektron ist ein Elementarteilchen \Rightarrow Numerierung verboten! Elementarteilchen sind ununterscheidbar.
- \hat{H}_{el} ist *invariant* bzgl. Vertauschung der Teilchennumerierung.
- Daraus folgt *direkt* (s.u.), daß gelten muß:

$$\Psi(\vec{r}_2, \vec{r}_1) = \pm \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \quad (72)$$

Dies ändert sich auch nicht mit der Zeit, sondern ist eine Teilcheneigenschaft (+ : Bosonen, - : Fermionen). Weil das Elektron ein Fermion ist (Spin $1/2$), gilt letztlich:

$$\Psi(\vec{r}_2, \vec{r}_1) = -\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \quad (73)$$

(allgemein: “-” bei ungerader Anzahl von Permutationen, “+” bei gerader).

Die elektronische Gesamtwellenfunktion ist *antisymmetrisch* bzgl. Numerierungsvertauschung der Elektronen.

Permutation und Symmetrie/Antisymmetrie

Der Operator \hat{P} vertausche die Numerierung zweier Teilchen.

Die Aussage, daß der Hamiltonoperator \hat{H} invariant bzgl. einer solchen Vertauschung ist, ist äquivalent zur Aussage, daß \hat{H} und \hat{P} kommutieren:

$$[\hat{H}, \hat{P}] := \hat{H}\hat{P} - \hat{P}\hat{H} = 0 \quad (74)$$

Kommutierende Operatoren haben einen gemeinsamen Satz von Eigenfunktionen; insbesondere muß jede Eigenfunktion Ψ von \hat{H} auch Eigenfunktion von \hat{P} sein, mit Eigenwert c :

$$\hat{P}\Psi = c\Psi \quad (75)$$

Wegen elementarer Grundeigenschaften von \hat{P} (s.u.) muß gelten: $c = \pm 1$. Damit ist Gl. 75 identisch zu Gl. 72.

Operieren mit \hat{P} von links auf Gl. 75 liefert:

$$\hat{P}\hat{P}\Psi = \hat{P}c\Psi = c\hat{P}\Psi \quad (76)$$

(wobei ausgenutzt wurde, daß c als skalare Konstante von \hat{P} nicht verändert werden kann). Offensichtlich gilt aber:

$$\hat{P}\hat{P} = \hat{1} \quad (77)$$

(Zweimal Vertauschen ist dasselbe wie nichts tun.) Dies wenden wir auf der linken Seite von Gl. 76 an. Gleichzeitig ersetzen wir auf der rechten Seite von Gl. 76 den Ausdruck $\hat{P}\Psi$ durch $c\Psi$ (was wiederum nichts anderes als Gl. 75 ist). Wir erhalten dann:

$$\Psi = c^2\Psi \quad (78)$$

was nur richtig sein kann, wenn gilt:

$$c^2 = 1 \quad (79)$$

Wir akzeptieren ohne Beweis, daß \hat{P} hermitesch ist; damit sind seine Eigenwerte reell. Dann folgt:

$$c = \pm 1 \quad (80)$$

Slaterdeterminante

Verbessere das Hartree-Produkt:

- repariere Numerierung (Ununterscheidbarkeit): Konstruiere “Mittelwert” aus allen möglichen Numerierungen:

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_1(\vec{r}_1)\psi_2(\vec{r}_2) + \psi_2(\vec{r}_1)\psi_1(\vec{r}_2)) \quad (81)$$

- repariere zusätzlich das Permutationsverhalten (Fermionencharakter, Antisymmetrie):

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_1(\vec{r}_1)\psi_2(\vec{r}_2) - \psi_2(\vec{r}_1)\psi_1(\vec{r}_2)) \quad (82)$$

Gl. 82 läßt sich in Determinantenform schreiben:

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \psi_1(\vec{r}_1) & \psi_2(\vec{r}_1) \\ \psi_1(\vec{r}_2) & \psi_2(\vec{r}_2) \end{vmatrix} \quad (83)$$

und heißt daher *Slaterdeterminante*.

Zusätzlich müssen aber noch die Ortsorbitale zu Spinorbitalen erweitert werden.

ACHTUNG:

Die Grundform “Produkte aus Orbitalen” ist erhalten geblieben.

⇒ auch in der Slaterdeterminante sind die Elektronen *unkorreliert*!

Folgerungen:

- eine Slaterdeterminante für 3 Elektronen *inkl.* Spin lautet:

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3) = \frac{1}{\sqrt{3!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\vec{r}_1)\alpha & \psi_1(\vec{r}_1)\beta & \psi_2(\vec{r}_1)\alpha \\ \psi_1(\vec{r}_2)\alpha & \psi_1(\vec{r}_2)\beta & \psi_2(\vec{r}_2)\alpha \\ \psi_1(\vec{r}_3)\alpha & \psi_1(\vec{r}_3)\beta & \psi_2(\vec{r}_3)\alpha \end{vmatrix} \quad (84)$$

Es wäre *nicht* möglich gewesen

- auch in der letzten Spalte ψ_1 zu verwenden,
- oder in der zweiten Spalte α statt β .

In beiden Fällen wäre die Determinante Null! (zwei gleiche Spalten)

- daraus folgt *sehr viel*:
 - *Pauli-Prinzip*: Ein Spinorbital kann nur von einem Elektron besetzt werden (bzw. ein Ortsorbital von maximal zwei Elektronen, dann zwingend Spin-gepaart: up, down) ²
 - *Aufbauprinzip* zur Auffüllung von Energieniveaus mit Elektronen
 - Periodensystem der Elemente
 - und damit die ganze Vielfalt der Chemie...
 - *Fermi-Loch*: zwei Elektronen mit gleichem Spin gehen sich dynamisch aus dem Weg (Graphik s.u.)
 - führt zu negativen (energie-erniedrigenden) Zusatztermen für Elektronen mit *parallelen* Spins im Ausdruck für die Gesamtenergie: “Austauschterme”

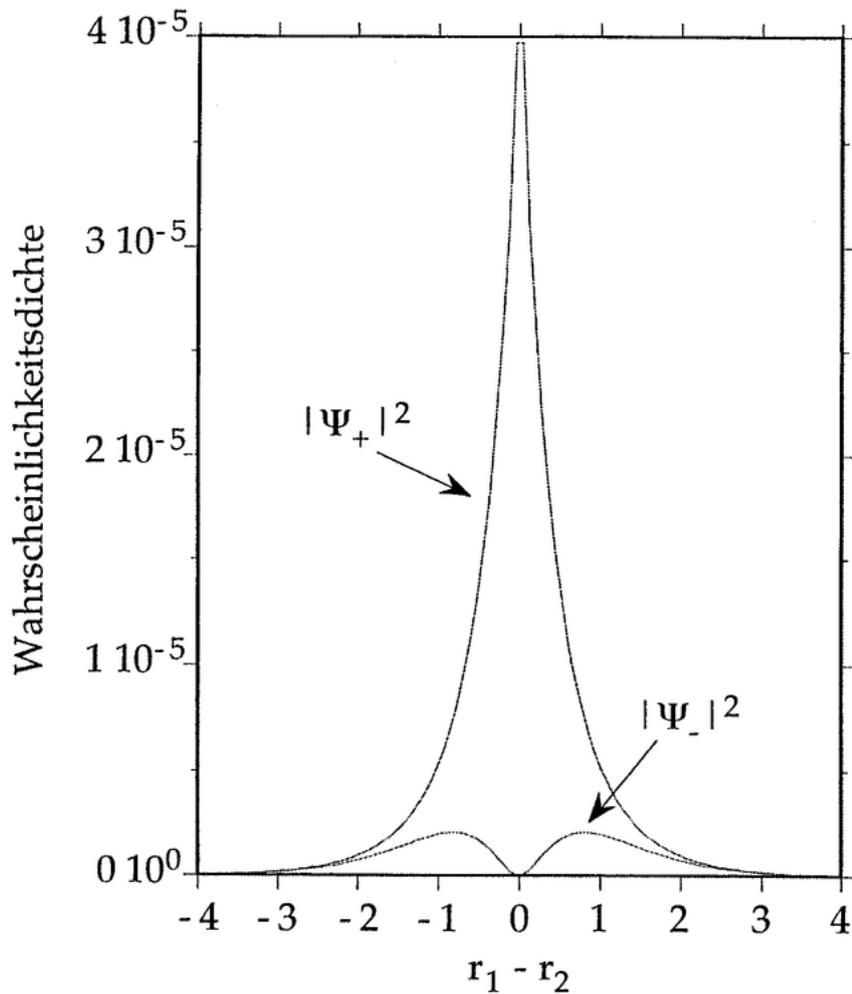
wichtig: Weder Fermiloch noch Austauschsterme haben etwas mit der Coulomb-Abstoßung der Elektronen zu tun! Es gibt keine Austausch-Kraft oder Austausch-Wechselwirkung im eigentlichen Sinn (kein Term in \hat{H} !). Diese Effekte sind eher eine intrinsische Elektroneneigenschaft (oder ein Artefakt unserer Numerierung der Elektronen)

² Entgegen der Meinung vieler Lehrbücher ist das Pauliverbot keine “mysteriöse Zusatzforderung”!

Wahrscheinlichkeitsdichte $|\Psi_{\pm}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_1)|^2$ als Funktion des Elektronenabstands r_{12} , für die Funktionen

$$\Psi_{\pm}(1, 2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \{1s(1)2s(2) \pm 2s(1)1s(2)\} \quad (85)$$

(entspricht im wesentlichen dem Ortsanteil der Singulettfunktion (Ψ_+) bzw. der Triplettfunktionen (Ψ_-) des angeregten Helium-Atoms).



Das Fermiloch sorgt für größeren Abstand der Elektronen im Triplettzustand
 \Rightarrow energetisch tiefer!

Der "Fermihaufen" der spin-gepaarten Elektronen im Singulettzustand erzwingt
höhere Coulombabstoßung
 \Rightarrow energetisch höher!

Hartree-Fock: Grundlagen

- Ansatz für Vielelektronenwellenfunktion: eine Slaterdeterminante
- durch darin enthaltene Orbitalprodukte entstehen prinzipiell folgende Terme in der Hamiltonmatrix:

Ein-Elektronen-Operatoren:

$$\langle \psi_i(\vec{r}_1)\psi_j(\vec{r}_2) | \hat{h}_1 | \psi_i(\vec{r}_1)\psi_j(\vec{r}_2) \rangle = \underbrace{\langle \psi_j(\vec{r}_2) | \psi_j(\vec{r}_2) \rangle}_{=1} \langle \psi_i(\vec{r}_1) | \hat{h}_1 | \psi_i(\vec{r}_1) \rangle \quad (86)$$

Zwei-Elektronen-Operatoren:

$$\begin{aligned} \langle \psi_i(\vec{r}_1)\psi_j(\vec{r}_2) | \hat{h}_{12} | \psi_i(\vec{r}_1)\psi_j(\vec{r}_2) \rangle &= \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \psi_i^*(\vec{r}_1)\psi_j^*(\vec{r}_2)\hat{h}_{12}\psi_i(\vec{r}_1)\psi_j(\vec{r}_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} \psi_i^* \left(\underbrace{\int_{-\infty}^{\infty} \psi_j^* \hat{h}_{12} \psi_j d\vec{r}_2}_{\hat{h}_{12,j}^{\text{eff},1}} \right) \psi_i d\vec{r}_1 \quad (87) \end{aligned}$$

Dabei ist $\hat{h}_{12}^{\text{eff},1}$ ein *effektiver* Eielektronenoperator, gemittelt über die Aufenthaltswahrscheinlichkeitsverteilung von Elektron 2 (hier: in Orbital j) (*mean-field*-Näherung)

- dadurch Orbitale aus effektiven Ein-Elektronen-Gleichungen bestimmbar, als Eigenfunktionen des *Fock-Operators* \hat{f} :

$$\underbrace{\left(\hat{h}_1 + \sum_{j=1}^n \hat{h}_{12,j}^{\text{eff},1} \right)}_{\hat{f}} \psi_i = \epsilon_i \psi_i \quad (88)$$

s.o.: dies entspricht einer Optimierung der Orbitale unter Energieminimierung; die erhaltenen Orbitalenergien (und damit auch die Gesamtenergie) sind obere Schranken zu den wahren Werten.

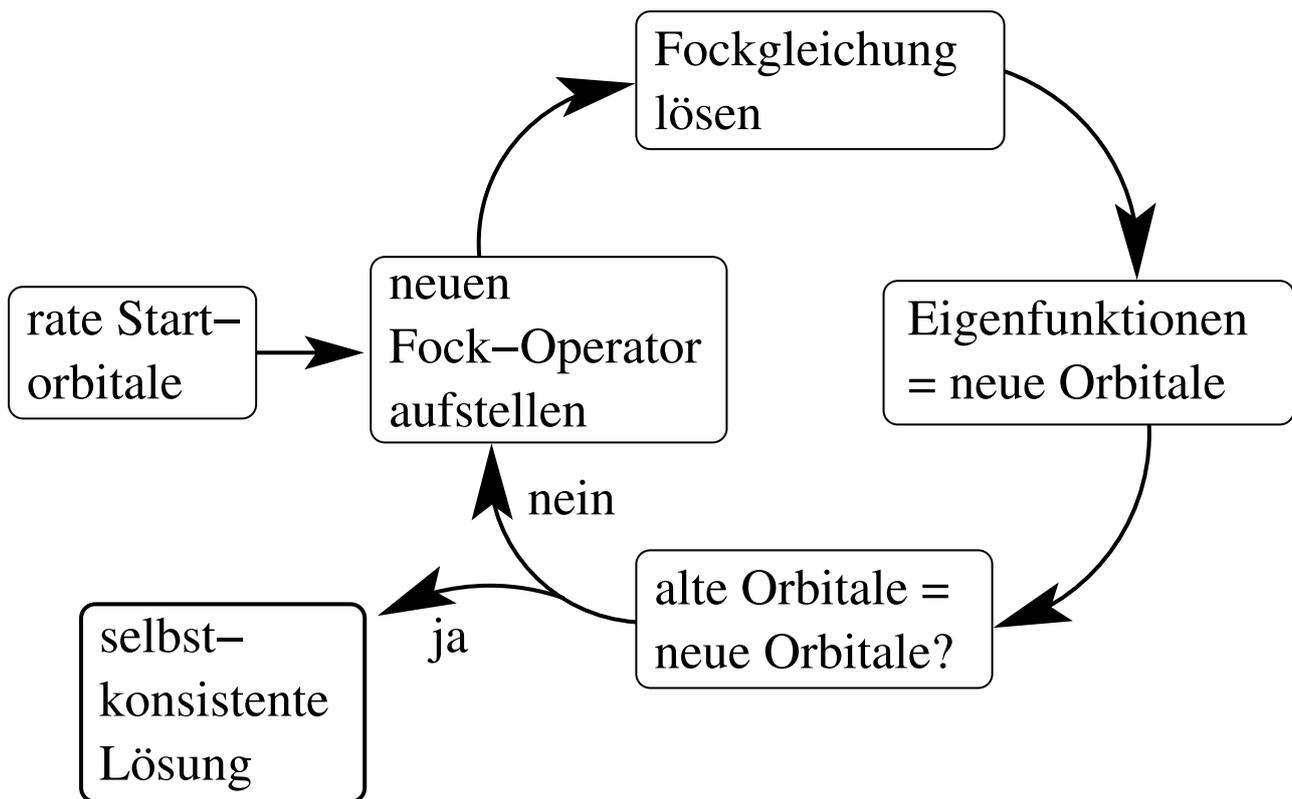
- *Unabhängigkeit* der Elektronen:

Wenn Aufenthaltswahrscheinlichkeit von Elektron 2 bereits bekannt ist, kann danach in einer separaten Rechnung die für Elektron 1 bestimmt werden (nach Gl. 88).

kleiner Pferdefuß:

Um ψ_i berechnen zu können, muß ψ_j bekannt sein (genauer: sogar *alle* anderen Orbitale außer ψ_i), und umgekehrt.

Ausweg: SCF-Prozedur



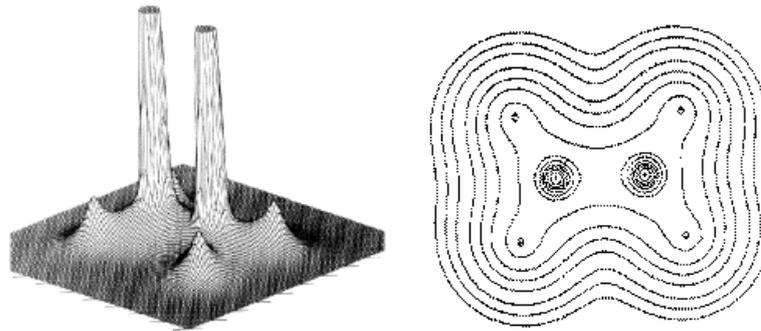
- zusätzliches Konvergenzkriterium: beobachtete Energie; sollte zuerst absinken (Minimierung!), dann nahezu gleich bleiben (Konvergenz)
- Konvergenz zu sinnvoller Lösung *nicht* garantiert; Oszillation zwischen sinnlosen Werten auch möglich!
- Vom (geratenen!) Startpunkt hängt ab:
 - Konvergenzverhalten (Anzahl der Iterationen);
 - welche von ggf. mehreren möglichen Lösungen gefunden wird.
- verschiedene Möglichkeiten fürs Startorbitale-”Raten”:
 - Vernachlässigung von $\hat{h}_{12,j}^{eff,1}$ im ersten Schritt;
 - Resultate einer einfacheren Methode (z.B. Semiempirie, s.u.);
 - Resultate einer vorherigen Rechnung mit derselben Methode, aber z.B. mit kleinerer Basis.

Lösung der Fock-Gleichungen durch Basisfunktionsentwicklung: ...

Basisfunktionen für Quantenchemie:

Grundüberlegungen:

- molekulare Elektronenverteilung \approx Überlagerung der atomaren;
- Elektronen-Kern-Anziehung \Rightarrow Elektronendichte maximal in Kernnähe.
Beispiel: Elektronendichteverteilung in Ethen:



\Rightarrow verwende Basisfunktionen, die

- gar nicht erst versuchen, den ganzen Raum abzudecken, sondern
- räumlich relativ kompakt sind,
- von einem hohen Zentralwert nach außen rasch abfallen,
- und an den Atomkernen zentriert sind (deren Koordinaten wir festlegen!).

In grober Näherung sieht ein Elektron nur den Atomkern, dessen Ladung von den anderen Elektronen abgeschirmt wird.

Situation analog zum Wasserstoffatom

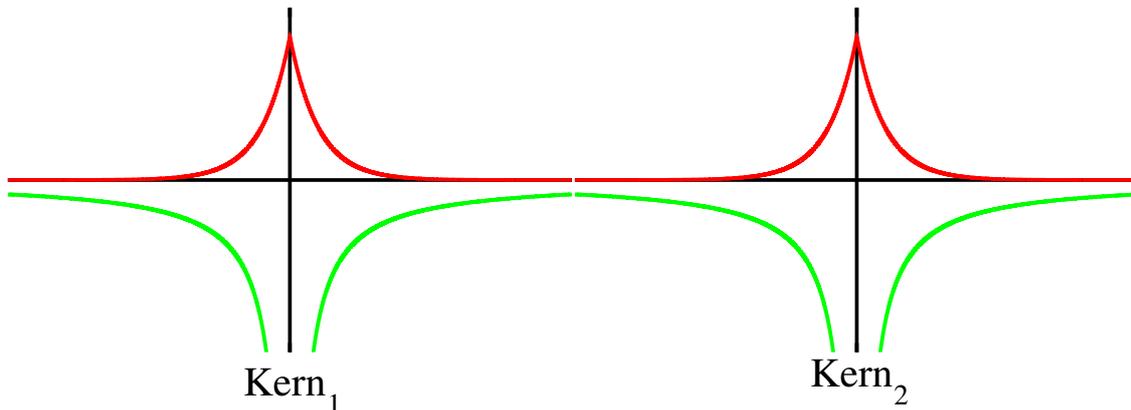
\Rightarrow verwende Basisfunktionen, die Wasserstoffeigenfunktionen ähnlich sind.

Basisfunktionen für Quantenchemie:

Slater-Funktionen (Slater-type orbitals, STOs) ähneln vereinfachten Wasserstoffeigenfunktionen:

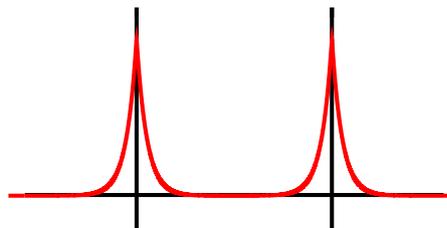
$$\chi(r, \theta, \phi) = r^{n-1} e^{-\zeta r} Y_{lm}(\theta, \phi) \quad (89)$$

Radialteil, für $n = 1$, bei zwei *weit* voneinander entfernten Atomrümpfen:



Zwei wesentliche Änderungen bei Bindungsbildung (Annäherung der Kerne!) (*Achtung*: beide Effekte graphisch sehr übertrieben dargestellt!):

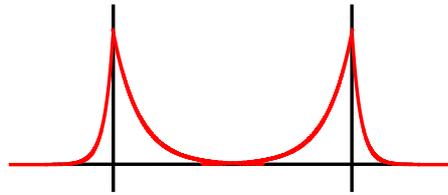
1. Änderung der Breite der STOs:



dazu eigentlich nötig: Optimierung von ζ (schwierig weil nicht-linear!); wird ersetzt durch Optimierung einer Linearkombination von STOs mit festen ζ -Werten (*“double zeta”, “triple zeta”, etc.*):

$$\chi(\zeta_{opt}) = c_1 \chi(\zeta_1) + c_2 \chi(\zeta_2) + c_3 \chi(\zeta_3) + \dots \quad (90)$$

2. STOs werden unsymmetrisch (“Polarisierung”):



wird dargestellt durch Linearkombination unterschiedlicher Winkelkomponenten (“Polarisationsfunktionen” = χ -Funktionen mit höheren l -Quantenzahlen):

$$\chi_{1s,pol} = c_1\chi_{1s} + c_2\chi_{2p\sigma} \quad (91)$$

Basisfunktionen für Quantenchemie:

Rechnerischer Trick: verwende kartesische Gaußfunktionen (Gauß-type orbitals, GTOs) statt STOs:

$$\chi_{GTO}(x, y, z) = x^i y^j z^k e^{-\alpha r^2} \quad (92)$$

(x -Vorfaktoren mit Exponenten i, j, k "simulieren" Winkelanteil Y_{lm}).

GTOs sind physikalisch schlechter:

	Slater	Gauß
$r = 0$	<i>cusp</i>	Steigung Null
$r \rightarrow \infty$	theoret. korrekt	klingt zu schnell ab

aber:

- Fehler groß in Absolutenergien, kleiner in Relativenergien;
- Kontraktion von GTOs als "STO-Simulation":

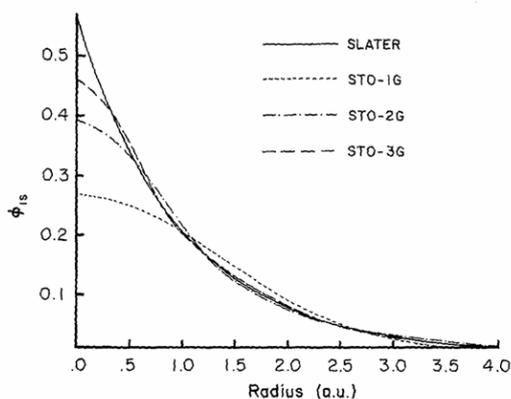


Figure 3.3 Comparison of the quality of the least-squares fit of a 1s Slater function ($\zeta = 1.0$) obtained at the STO-1G, STO-2G, and STO-3G levels.

- Integralberechnung sehr viel einfacher.

⇒ fast alle Quantenchemieprogramme verwenden GTO-Basissätze.

Basisfunktionen im richtigen Leben:

Automatisierte Zuteilung von Basisfunktionen zu Atomen durch Angabe von Kürzeln aus Basissatz-Bibliotheken. Beispiele:

Pople-Basen: z.B. **6-31G** fürs C-Atom; entspricht einer valence-double-zeta-Basis (VDZ); für heutige Praxis immer zu klein (s.u.: Polarisation!)

Table 8.4 The 6-31G carbon basis set. For molecular applications, the outer valence exponents should be uniformly scaled by a factor of $1.04^2 = 1.0816$

Exponents	1s	2s	2p
3047.52	0.00183474		
457.37	0.0140373		
103.949	0.0688426		
29.2102	0.232184		
9.28666	0.467941		
3.16393	0.362312		
7.86827		-0.119332	0.0689991
1.88129		-0.160854	0.316424
0.544249		<u>1.14346</u>	<u>0.744308</u>
0.168714		1.0000	1.0000

korrelationskonsistente Basen: **cc-pVnZ**, mit $n=D,T,Q,5,6,\dots$

systematische Hinzufügung ganzer Gruppen gleichwichtiger Basisfunktionen

⇒ systematische Verbesserung der Ergebnisqualität.

Table 8.16 The basis-set convergence in Hartree–Fock calculations on Ne, N₂ and H₂O. For the electronic energy, the errors relative to the Hartree–Fock limit at the experimental equilibrium geometry are listed (in mE_h). For the molecular structures of N₂ and H₂O, the calculated bond distances (in pm) and bond angle (in degrees) are listed

Basis set	ΔE_{HF}			Geometrical parameters		
	Ne ^a	N ₂ ^b	H ₂ O ^c	R_{NN}	R_{OH}	θ_{HOH}
STO-3G	1942.57	1497.29	1104.47	146.82	98.94	100.03
6-31G	73.22	125.43	83.40	108.91	94.96	111.55
6-311G	24.54	99.02	58.01	108.60	94.54	111.88
6-31G*	73.22	51.32	58.27	107.81	94.76	105.58
6-31G**	73.22	51.32	44.75	107.81	94.27	106.05
6-311G**	24.54	23.76	20.95	107.03	94.10	105.46
cc-pVDZ	58.32	39.06	40.60	107.73	94.63	104.61
cc-pVTZ	15.23	9.72	10.23	106.71	94.06	106.00
cc-pVQZ	3.62	2.11	2.57	106.56	93.96	106.22
cc-pV5Z	0.32	0.43	0.31	106.54	93.96	106.33
cc-pCVDZ	58.17	38.27	40.20	107.65	94.60	104.64
cc-pCVTZ	15.14	8.79	10.04	106.60	94.05	106.00
cc-pCVQZ	3.52	1.88	2.45	106.55	93.96	106.22
cc-pCV5Z	0.32	0.36	0.30	106.54	93.96	106.33

^aNumerical Hartree–Fock energy: $-128.547094 E_h$.

^bNumerical Hartree–Fock energy: $-108.9931881 E_h$.

^ccc-pV6Z Hartree–Fock energy: $-76.067401 E_h$.

Basisfunktionen im richtigen Leben:

Basissatzregeln:

- mehr ζ -Werte (VDZ, VTZ, VQZ, ...) erhöhen die radiale Flexibilität, aber das reicht nicht: z.B. ist NH_3 im Limit vieler s- und p-Funktionen planar!
 \Rightarrow höhere Winkelfunktionen (d,f,g,...; **Polarisationsfunktionen**) erhöhen die Winkel-Flexibilität:
 z.B. **DZP**, **pVDZ**, **6-31G(d) = 6-31G***, **6-31G(d,p) = 6-31G****, ...
- **Basissatz-Balance:** Artefakte können sowohl durch zu wenige als auch durch zu viele Polarisationsfunktionen entstehen;
 Faustregel: $n \lesssim m - 1$, wenn m Funktionen eines Typs und n nächsthöhere Winkelfunktionen vorhanden sind.
- Anionen und angeregte Zustände sind diffuser \Rightarrow Erweiterung um räumlich diffusere Funktionen nötig:
augmented, **aug**, **6-31+G**, **6-31++G**, ...
- **Achtung:** *alle* hier erwähnten Basissätze sind eigentlich *sehr klein!*
 z.B.: Anzahl Basisfunktionen für H_2O :

Basisname	Anzahl Basisfunktionen
3-21G	13
6-31G*	19
cc-pVDZ	24
cc-pVTZ	58
cc-pVQZ	115
cc-pV5Z	201
cc-pV6Z	322
⋮	⋮

Typische Dichtefunktionalrechnungen mit ebenen Wellen e^{ikx} als Basisfunktionen benötigen ca. 25000-100000 Basisfunktionen!

\Rightarrow Sorgfältige Tests auf Basissatzkonvergenz nötig!

Nomenklaturwarnung:

LCAO = linear combination of atomic orbitals

mißverständlich!:

- die STO-Basisfunktionen entsprechen nur *ungefähr* atomaren Eigenfunktionen (Atomorbitalen);
- GTOs sind sogar qualitativ anders;
- aus schlechter Gewohnheit benutzt man beim Winkelanteil Y_{lm} für die “Quantenzahlen” l, m dieselben Bezeichnungen wie für Atomorbitale: 1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 3d, ...

Dies hat jedoch *nichts* mit dem Valenz- oder Hybridisierungszustand des Atoms im Molekül zu tun!! z.B. braucht ein C-Atom praktisch immer “höhere Winkelfunktionen” (d,f,g-Funktionen) in der Basis als es möglichen Hybridisierungen (nur s und p) entspricht.

Basisfunktionen: Ausblick

CBS: *complete basis set extrapolation*;

Extrapolation zum praktisch nicht erreichbaren Limit einer vollständigen (unendlich großen) Basis; hinreichend verlässlich möglich mit cc-pVnZ-Basen.

BSSE: *basis set superposition error*;

Basisfunktionen an Kern A beeinflussen Elektronendarstellung an Kern B;

Fehler kann bei kleinen Basissätzen so groß werden wie schwache, nicht-bindende Wechselwirkungen (van-der-Waals);

Fehler verschwindet im Limit einer vollständigen Basis.

ECP: *effective core potential*;

Darstellung von Rumpfelektronen durch einen potentialartigen Zusatzterm im Hamiltonoperator; nur noch Valenzelektronen müssen explizit (mit dann erheblich weniger Basisfunktionen) dargestellt werden; wichtig insbes. bei Übergangsmetallen und zur vereinfachten Berücksichtigung relativistischer Effekte.

Die LCAO-Fockmatrix

Die (Molekül-)Orbitale ψ_i werden in Basisfunktionen entwickelt:

$$|\psi_i\rangle = \sum_{\nu=1}^K C_{\nu i} |\chi_\nu\rangle \quad (93)$$

$$|\psi_i\rangle = \sum_{\nu=1}^K C_{\nu i} |\chi_\nu\rangle \quad (94)$$

Die Basisfunktionen sind typischerweise nicht orthogonal:

$$S_{\mu\nu} = \langle \chi_\mu | \chi_\nu \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \chi_\mu(\mathbf{r}_1) \chi_\nu(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1 \neq \delta_{\mu\nu} \quad (95)$$

Einsetzen der Basisentwicklung in Gl. 88 liefert:

$$\hat{f} \sum_{\nu} C_{\nu i} |\chi_\nu\rangle = \epsilon_i \sum_{\nu} C_{\nu i} |\chi_\nu\rangle \quad (96)$$

Nach Multiplikation von links mit $\langle \chi_\mu |$ ergibt sich:

$$\sum_{\nu} C_{\nu i} \langle \chi_\mu | \hat{f} | \chi_\nu \rangle = \epsilon_i \sum_{\nu} C_{\nu i} \langle \chi_\mu | \chi_\nu \rangle \quad (97)$$

was zu folgender Matrix-Gleichung äquivalent ist:

$$\mathbf{FC} = \mathbf{SC}\epsilon \quad (98)$$

Die Matrix ϵ ist eine Diagonalmatrix der Orbitalenergien.

Die Fock-Matrix \mathbf{F} ist gemäß Definition des Fock-Operators:

$$F_{\mu\nu} = h_{\mu\nu} + \sum_k \{2(\mu\nu|kk) - (\mu k|k\nu)\} \quad (99)$$

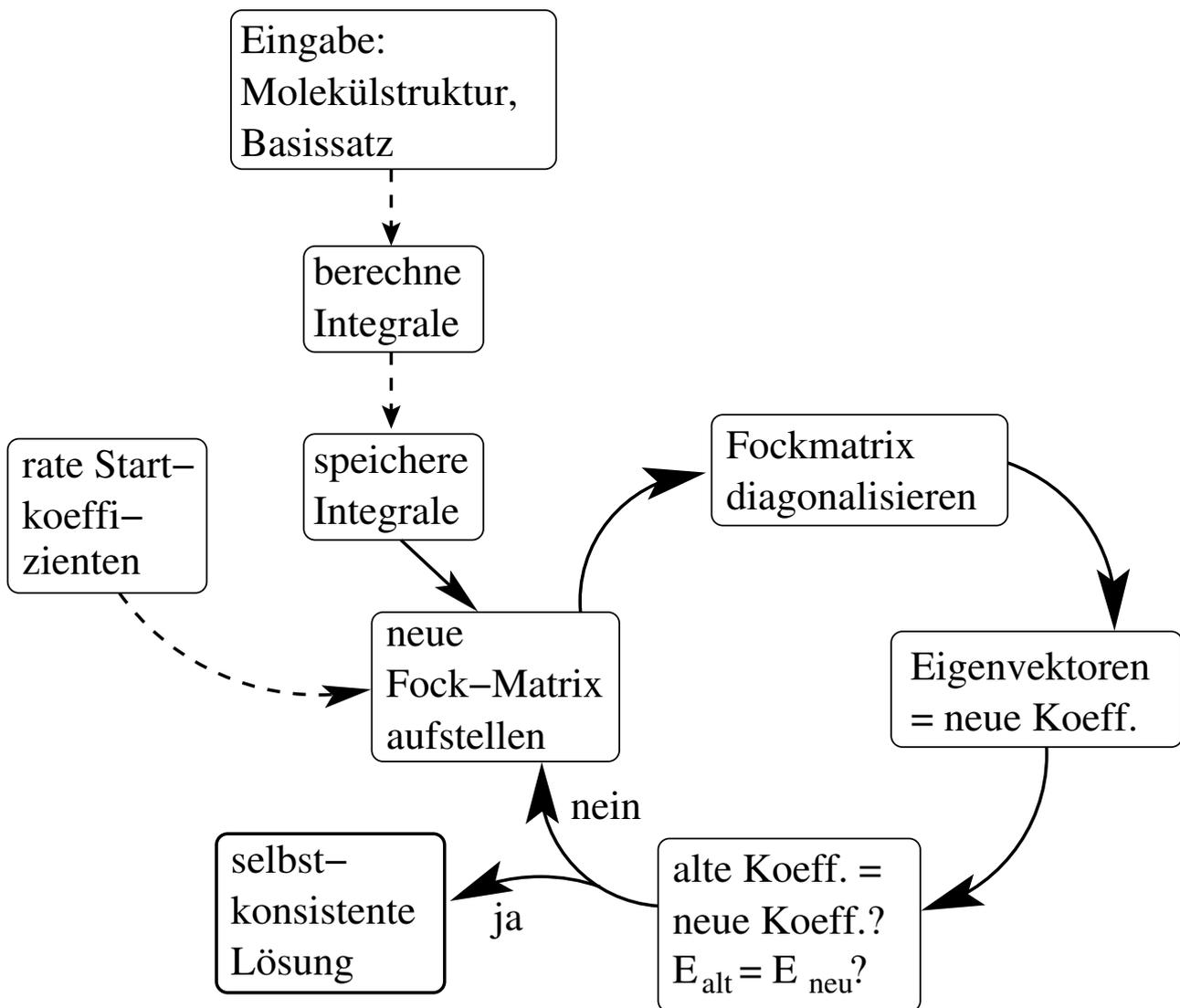
$$\text{mit } h_{\mu\nu} = \int_{-\infty}^{\infty} \chi_\mu(\mathbf{r}_1) \left(-\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \sum_A \frac{Z_A}{r_{1A}} \right) \chi_\nu(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1 \quad (100)$$

Durch erneutes Einsetzen der Basisentwicklung für ψ_k erhalten wir einen Ausdruck für die Fock-Matrix in der AO-Basis:

$$F_{\mu\nu} = h_{\mu\nu} + G_{\mu\nu} = h_{\mu\nu} + \sum_k \sum_{\rho\sigma} C_{\rho k} C_{\sigma k} \{2(\mu\nu|\rho\sigma) - (\mu\sigma|\rho\nu)\} \quad (101)$$

$$\text{mit } (\mu\nu|\rho\sigma) = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \chi_\mu^*(\mathbf{r}_1) \chi_\rho^*(\mathbf{r}_2) \frac{1}{r_{12}} \chi_\nu(\mathbf{r}_1) \chi_\sigma(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (102)$$

Ablauf einer LCAO-HF-SCF-Rechnung:

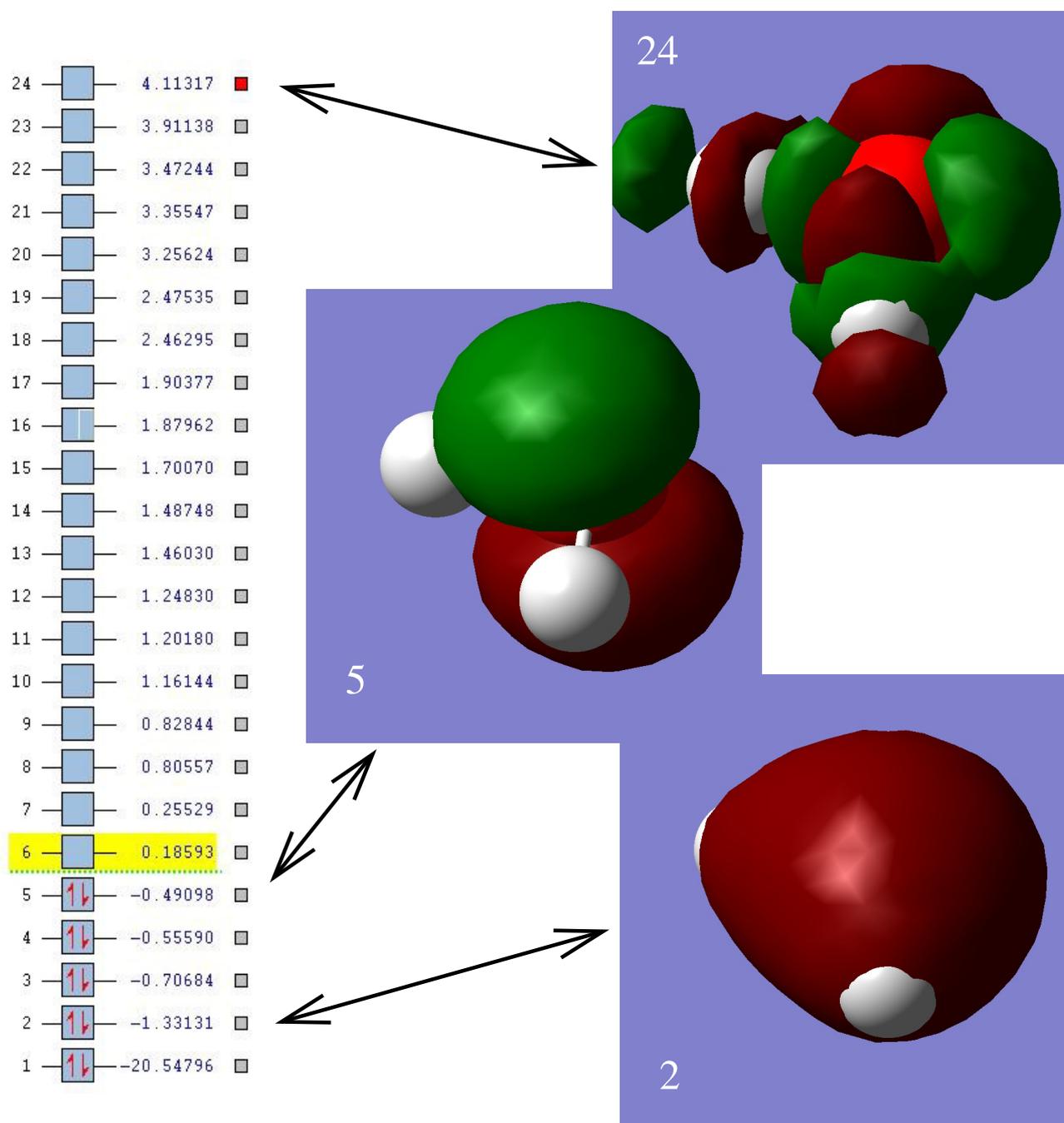


typische hardware-Anforderungen:

- bei *jedem* Zyklus muß die Fockmatrix aus Koeffizienten und Integralen neu aufgebaut werden:
 - riesiges Integralfile wird 1-mal geschrieben und n -mal gelesen;
 - nach der Rechnung ist das Integralfile (fast) wertlos.
 ⇒ schneller (lokaler!), großer, temporärer Plattenplatz.
- Permanentspeicherplatzbedarf fast Null.
- Parallelisierbarkeit begrenzt ⇒ wenige Prozessoren/-kerne.
- viele Integrale und Matrixdiagonalisierung im Speicher
⇒ großer Hauptspeicher.

Resultate von HF: Orbitale

Beispiel: kanonische HF-Orbitale für H₂O:



Warnungen:

- Orbitale haben (fast) nie irgendeine konkrete, physikalische Bedeutung! Physikalisch relevant ist eigentlich nur die Gesamtwellenfunktion aller Elektronen.
- Orbitale können durch Linearkombination zu ganz anders aussehenden Orbitalen transformiert werden, ohne die HF-Energie (oder andere Eigenschaften) zu ändern; z.B. Lokalisation:

Beispielgraphiken lokalisierter Orbitale

Ergebnisse/Zuverlässigkeit von HF:

Fehler in der Theoretischen Chemie:

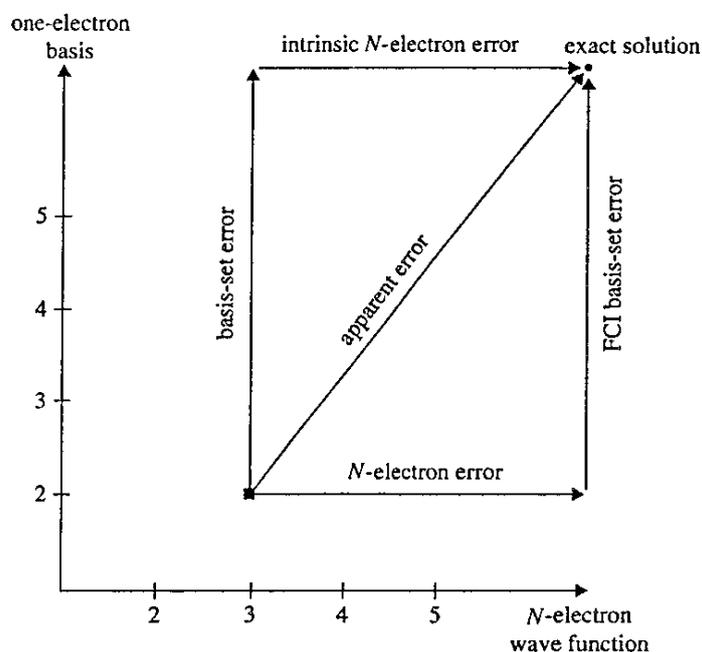


Fig. 15.1. The errors in quantum-chemical calculations.

Für gegebenes Niveau der Elektronenkorrelationsbehandlung, unterscheide Basissatzfehler \leftrightarrow Methodenfehler (intrinsischer Fehler)

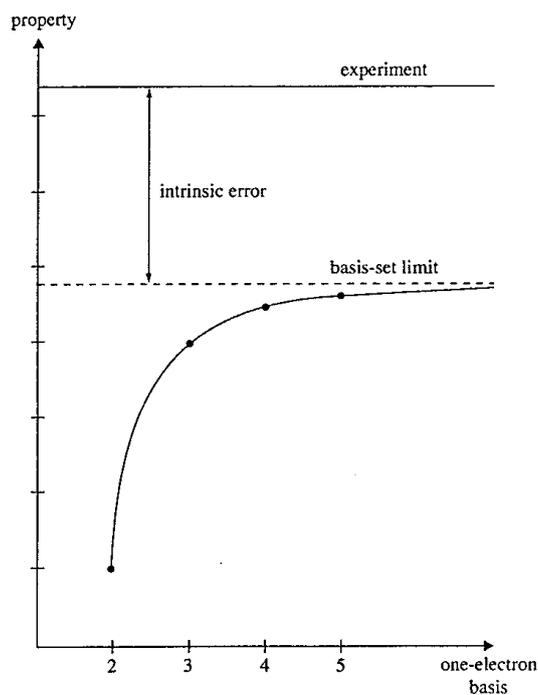


Fig. 15.2. The dependence of the calculated property on the quality of the basis.

intrinsische Fehler bei HF:

intrinsische HF-Fehler: bei Bindungslängen: ca. 3 pm (0.03 Å)
 bei Bindungswinkeln: ca. 1.6 Grad

Zum Vergleich, experimentelle Fehler: bei Bindungslängen: ca. 0.3 pm (0.003 Å)
 bei Bindungswinkeln: ca. 0.2–0.5 Grad

(beachte: Methoden wie CCSD(T) (s.u.) haben intrinsische Fehler im Bereich der experimentellen Fehler ...)

typische HF-Resultate für H₂O:

Energie als Funktion des Bindungswinkels (ohne Bindungsbruch) relativ gut in HF:

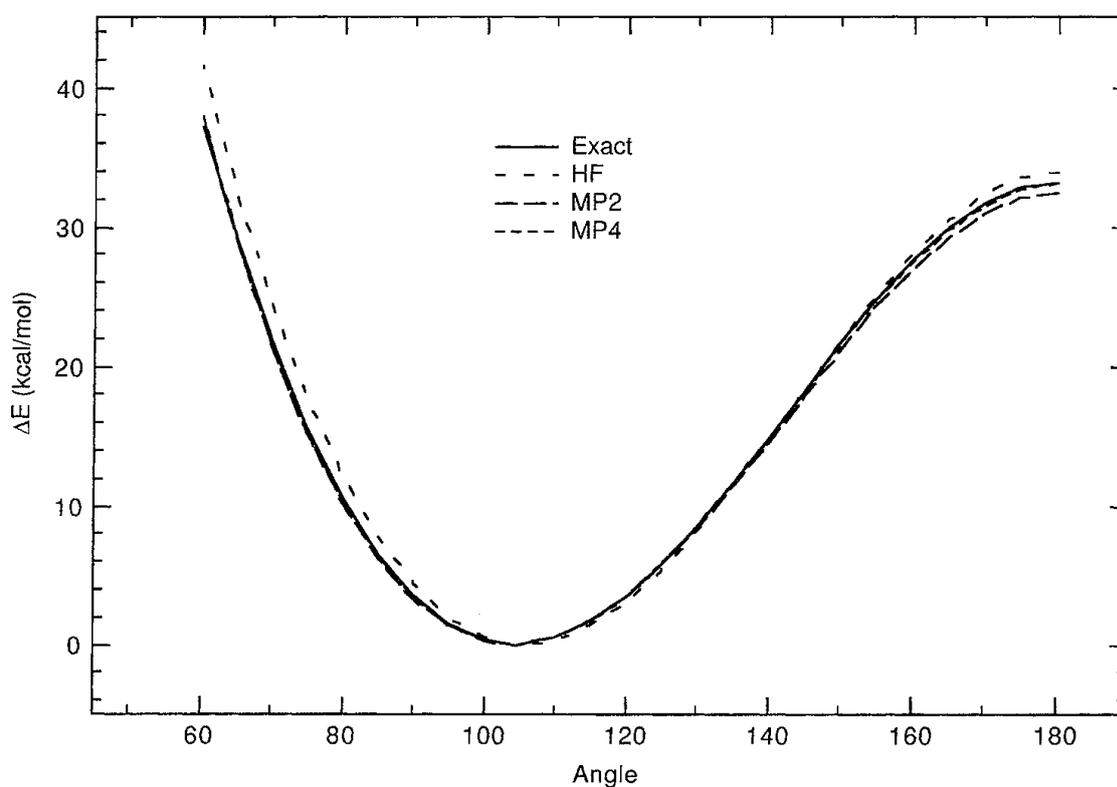


Figure 11.14 Angle bending curves for H₂O

typische HF-Resultate für H₂O:

Energie als Funktion des Bindungsabstands wird für closed-shell-HF im Dissoziationslimit notwendigerweise falsch (genauere Analyse: s.u.).

Experimenteller Wert: 125.9 kcal/mol

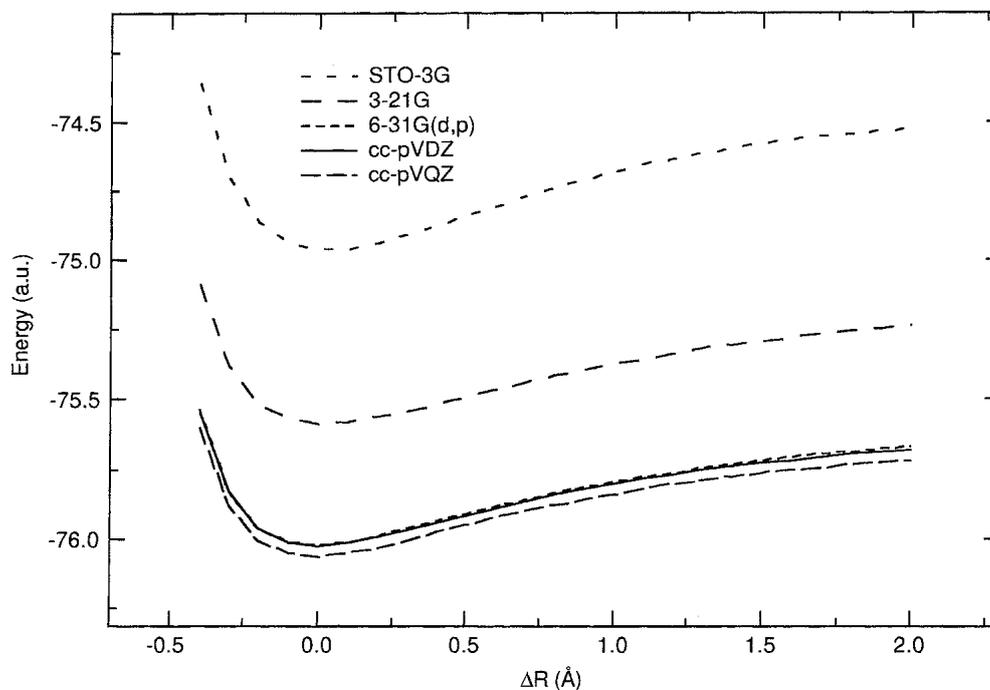


Figure 11.1 Bond dissociation curves for H₂O at the HF level, absolute energies

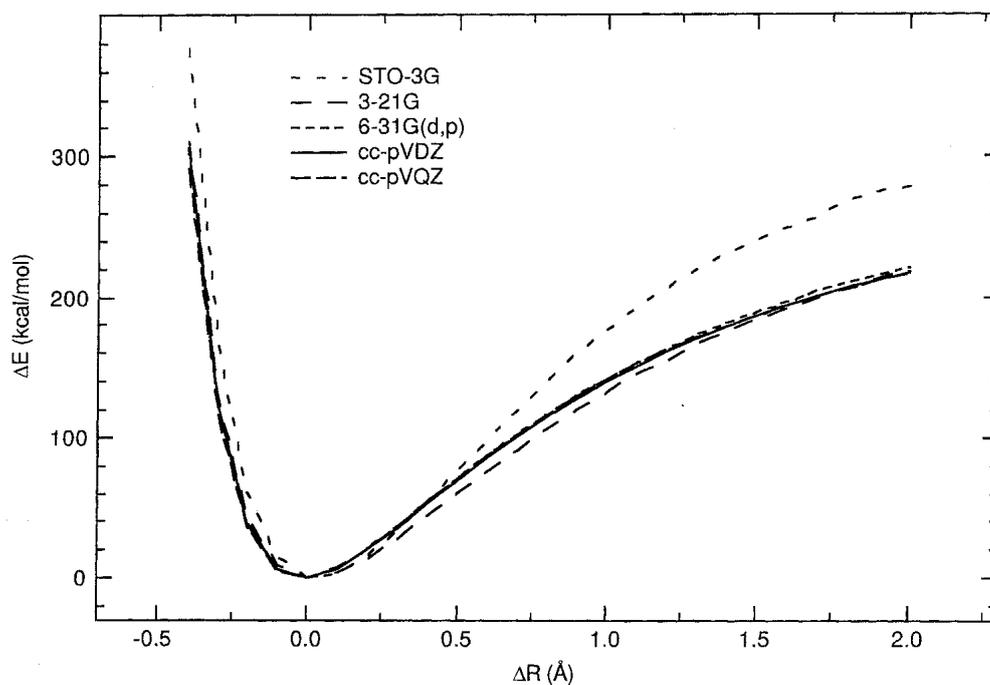


Figure 11.2 Bond dissociation curves for H₂O at the HF level, relative energies

Fehlerkompensation

Achtung Praxisfalle:

Methoden- und Basissatzfehler können sich kompensieren!

typisches Beispiel: Geometrie von H₂O.

Experimentelle Werte: $R_{OH} = 0.9578 \text{ \AA}$, $\alpha_{HOH} = 104.48^\circ$

Table 11.1. H₂O geometry as a function of basis set at the HF level of theory

Basis	$R_{OH} (\text{\AA})$	α_{HOH}
cc-pVDZ	0.9463	104.61
cc-pVTZ	0.9406	106.00
cc-pVQZ	0.9396	106.22
cc-pV5Z	0.9396	106.33
cc-pV6Z	0.9396	106.33

Diagnose:

- mehr/bessere Basisfunktionen \Rightarrow Elektronen können sich im selbem Raumgebiet besser aus dem Weg gehen \Rightarrow Bindung wird kürzer;
- mehr explizite Elektronenkorrelation \Rightarrow Elektronen “sehen sich” im selben Raumgebiet besser \Rightarrow Bindung wird länger.

\Rightarrow Schlechte Elektronenkorrelationsbehandlung (in HF) und eine zu kleine Basis können sich gegenseitig kompensieren...

Fehlerkompensation ist selten ausreichend systematisch!

\Rightarrow besser: richtige Resultate aus den richtigen Gründen!

Ist HF gut oder schlecht?

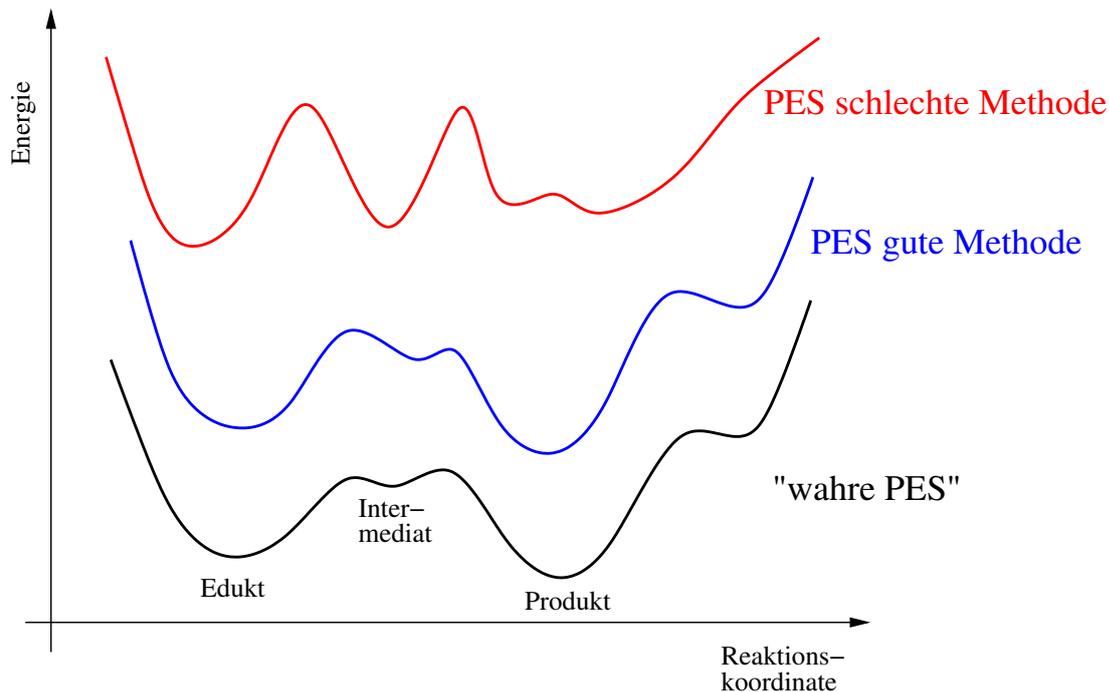
pro HF:

- erreicht bis zu 99% der molekularen Absolutenergie;
- findet die bestmögliche 1-Slaterdeterminanten-Wellenfunktion (im Rahmen der zur Verfügung gestellten Basis)
- in vielen Situationen hat die HF-Slaterdeterminante >90% Gewicht
- Fermioneneigenschaft (Ununterscheidbarkeit, Antisymmetrie, Spin 1/2) ist offenbar wichtiger als Korrelation.

contra HF:

- 1% auf der Skala absoluter Energien ist *nicht* klein gegenüber chemischen Effekten;
- Die Korrelationsenergie kann bis zu 25% der Dissoziationsenergie einer kovalenten Bindung ausmachen (z.B. im H₂-Molekül);
- HF macht systematische Fehler in einigen Situationen (s.u.), z.B. Bindungsdissoziation, Bindungslängen, Frequenzen,...

Die Potentialenergiefläche (PES)



- PES-Minimum = stabiles Molekül
- PES-Sattelpunkt (1.Ordnung) = Reaktionsbarriere
- auf gutem Theorieniveau qualitative PES-Form richtig
- auf noch besserem Niveau ändert sich die (Koordinaten-)Lage der stationären Punkte kaum noch, aber Relativenergien werden noch besser;
- auf schlechtem Niveau kann falsch sein:
 - Relativenergien der Minima,
 - Barrierenhöhen,
 - Anzahl/Art der stationären Punkte.

Offenbar auf jedem Theorieniveau fehlerträchtig:

Verwendung experimenteller Molekülgeometrien für Edukte/Produkte.

besser: die echten stationären Punkte bei diesem Theorieniveau finden!

Fußnote: eine eindimensionale "Reaktionskoordinate" ist eine problematische Approximation, s.u.!

Der Gradient

PES = $E(\vec{R})$, potentielle Energie E als Funktion der Kernkoordinaten \vec{R}

1. Ableitung (Gradient) $\frac{\partial E}{\partial \vec{R}}$ wichtig beim Aufsuchen stationärer Punkte, s.u.

numerischer Gradient: ersetze $\frac{\partial E}{\partial R}$ durch $\frac{\Delta E}{\Delta R}$

- braucht nur Energieberechnungen, daher
- immer möglich (für jede Berechnungsmethode von $E(\vec{R})$),
- aber teuer: mind. 1 (besser 2,3,...) Energieberechnungen pro Freiheitsgrad:

Beispiel: Anilin; eine HF-SCF-Energieberechnung dauere 5 min; bei $14 \cdot 3 = 42$ Freiheitsgraden und Zentraldifferenzen (2 Punkte pro Freiheitsgrad) braucht der komplette Gradientenvektor

$$42 \cdot 2 \cdot 5 \text{ min} = 420 \text{ min} = 7 \text{ h}$$

(\Rightarrow eine konvergierte Geometrieoptimierung braucht $\gg 1$ Tag!)

analytischer Gradient: $\frac{\partial E}{\partial \vec{R}}$ wird z.T. analytisch ausgeführt (der Rest numerisch)

- SCF-Zyklus wird vorher nur 1mal durchlaufen, danach der analytische Gradient berechnet (ohne SCF), daher:
- Berechnung des kompletten Gradientenvektors benötigt nur 1–3mal soviel Zeit wie die Energieberechnung;
- natürlich ist die eigentliche Geometrieoptimierung immer noch numerisch (und iterativ).

Praxisfolgerung: Geometrieoptimierungen nur mit Methoden, für die ein analytischer Gradient vorhanden ist! (ggf. Programmpaket wechseln)

Methoden zur Energieminimierung

steepest descent: jede Iteration = 1D-Minimierung (*line search*) in Richtung des negativen Gradienten.

Vorteil: garantierte Energieerniedrigung in jeder Iteration.

Nachteile: line search teuer; langsam durch zueinander senkrechte Schritte.

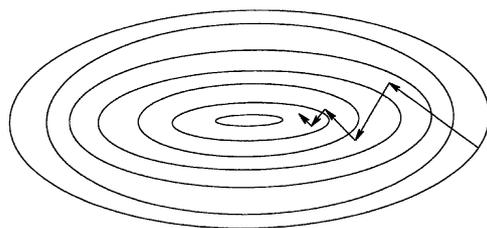
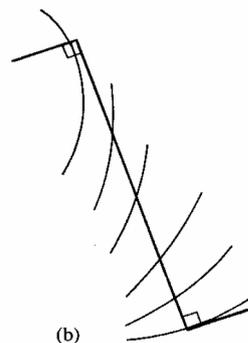


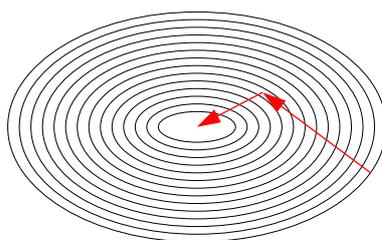
Figure 14.1 Steepest descent minimization



conjugate gradient: geschicktere Wahl der sukzessiven Richtungen

Vorteile: erreicht Minimum einer n -dimensionalen quadratischen Form in max. n Schritten, quadratische Konvergenz, Vermeidung von 2.Ableitungen (Hesse-Matrix)

Nachteil: keine Information aus 2.Ableitungen



quasi-Newton: wie conj.grad., aber mit iterativer Konstruktion einer Hesse-Matrix.

Warnung: all diese Methoden konvergieren auch gegen andere stationäre Punkte (z.B. Sattelpunkte) \Rightarrow Vorliegen eines Minimums muß durch Frequenzrechnung (s.u.) bestätigt werden!

Globale Geometrieoptimierung

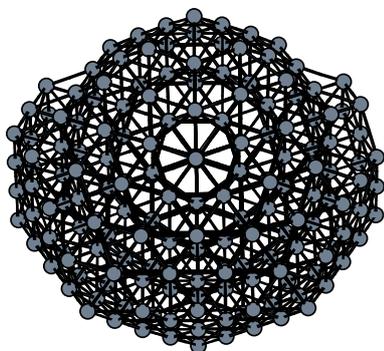
Alle obigen Geometrieoptimierungsverfahren sind *lokal*: Konvergenz immer zum Minimum, in dessen Einzugsbereich der Startpunkt liegt.

Unproblematisch bei traditionellen Molekülen der Organik und Anorganik:

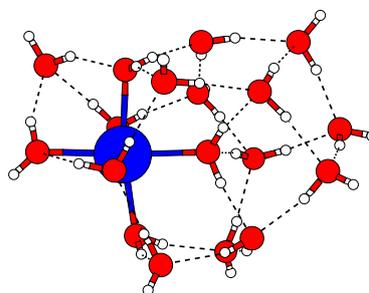
- rate wahrscheinliche Minimum-Geometrie („chemische Intuition“)
- ggf. Voroptimierung mit Kraftfeld- oder semiempirischen Methoden
- lokale Optimierung auf gewünschtem Theorieniveau
- wenn resultierende Geometrie falsch, wiederhole von vorn...

Vorgehen völlig unzureichend bei unkonventionellen Systemen, z.B. Clustern:

- chemische Intuition versagt;
- Anzahl lokaler Minima steigt exponentiell mit Systemgröße (Ar_n hat bei $n \approx 100$ ca. 10^{40} lokale Minima!)



Ar_{250}



$\text{Na}^+(\text{H}_2\text{O})_{18}$

⇒ Anwendung *globaler* Optimierungsmethoden nötig:

- *simulated annealing (SA)*
- *evolutionäre Algorithmen (EA)*
- ...

(verwandte Probleme:

Andocken von Wirkstoffmolekülen an Rezeptoren, Proteinfaltung)

Auffinden von Sattelpunkten (TS)

Strategie:

1. grobe Annäherung an TS
2. exakte Lokalisation der TS-Struktur
3. Bestätigung als Sattelpunkt (1.Ordnung) durch Frequenzrechnung (s.u.)

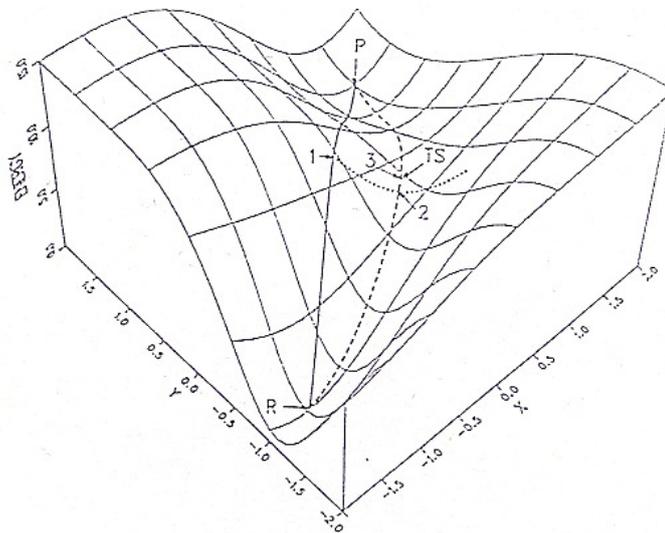
Annäherungsmethoden:

LST: (linear synchronous transit)

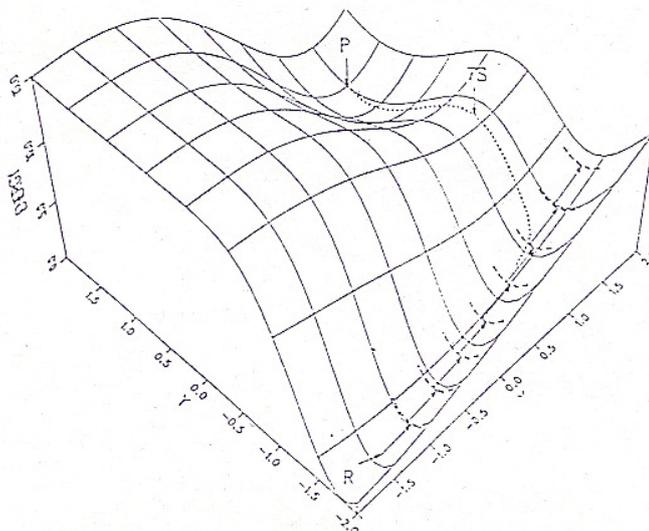
lineare Interpolation zwischen Edukt- und Produktstruktur,
suche maximale Energie auf dieser linearen Verbindung.

QST: (quadratic synchronous transit)

relaxiere LST-Struktur senkrecht zum LST-Pfad → Struktur X,
quadratische Interpolation zwischen Edukt, Struktur X und Produkt,
suche maximale Energie auf dieser gekrümmten Verbindung.



mode-following, Dimermethode, etc.: verschiedene Algorithmen zur Verfolgung eines “Wegs des schwächsten Anstiegs”, der aber nicht notwendigerweise zum gewünschten TS führt:



TS-Verfeinerung: mit normalen Geometrieoptimierungsverfahren, aber:

- am Anfang empfehlenswert, eine komplette Hesse-Matrix zu berechnen
- dann eine Algorithmusvariante verwenden, die sicherstellt, daß die korrekte Anzahl (1) negativer Eigenwerte erhalten bleibt.

Reaktionsweg

Methode zur Ermittlung eines Reaktionswegs:

1. starte an TS-Struktur
2. Auslenkung entlang der Schwingungsmode mit imaginärer Frequenz, um einen kleinen Schritt in positive und negative Richtung
3. verfolge beide Abstiegsrichtungen weiter (ähnlich einer Minimierung), bis zum jeweiligen Minimum.

Verwendungen:

- Ein ausgehend von bekannten Edukt- und/oder Produktstrukturen gefundener TS muß in der Praxis *nicht* tatsächlich diese beiden Minima verbinden! Eine Reaktionswegberechnung kann das testen.
- diverse Methoden erlauben Rückschlüsse vom 1D-Reaktionsweg auf die vieldimensionale (Kern-)Dynamik. *Achtung:* Das ist kein Ersatz für eine volldimensionale Dynamikrechnung!

Frequenzen

2. Ableitungen der Energie nach den Kernkoordinaten (Hessematrix)

numerische \leftrightarrow analytische 2. Ableitungen:

wie beim Gradienten, nur noch wichtiger, weil Gradient nur n Komponenten hat, Hessematrix aber $n \times n$.

Normalkoordinatenanalyse: für ein Molekül aus n Atomen

- nur an stationären Punkten (Minima, Sattelpunkte, Maxima)
(Gradient muß Null sein!)
- quadratische Approximation an das Potential
 \Rightarrow gute Näherung nur in kleiner Umgebung des stationären Punkts
 \Rightarrow nur für kleine Auslenkungen (niedrige Schwingungsenergien)
- Diagonalisierung der (massegewichteten) Hessematrix entspricht einem Modell von $3n$ *unabhängigen, harmonischen* Oszillatoren und liefert:
 - $3n$ Eigenwerte und zugehörige Eigenvektoren
 - Eigenvektor = Normalkoordinate = Linearkombination der kartesischen Koordinaten der Atome = Approximation an die realen Molekülschwingungen
 - Quadratwurzel eines Eigenwerts = (Kreis)Frequenz der Normalschwingung
- 6 (bei linearen Molekülen 5) Eigenwerte/-vektoren entsprechen Translationen bzw. Rotationen des Gesamtmoleküls;
 zugehörige Frequenzen sollten exakt Null sein; können durch numerische Fehler aber Werte bis zu 50 cm^{-1} annehmen \Rightarrow Verwechslungsgefahr mit echten, niederfrequenten Molekülschwingungen. Quantenchemieprogramme versuchen i.d.R., diese speziellen "Frequenzen" automatisch zu identifizieren.

Warnung: echte Molekülschwingungen sind mehr oder weniger anharmonisch und gekoppelt!

Verwendung von Frequenzen

- Charakterisierung von stationären Punkten:
 - Minimum:** alle Eigenwerte positiv (alle Frequenzen reell)
 - Sattelpunkt 1.Ordnung:** genau ein negativer Eigenwert (genau eine imaginäre Frequenz)
- Nullpunktsenergiekorrektur (Edukte, TS, Produkte)
- thermodynamische Eigenschaften, über die Schwingungs-Zustandssumme (nur innerhalb des jeweiligen Potentialtopfs! \leftrightarrow MD)

harmonische HF-Frequenzen

Table 11.13 H₂O HF harmonic frequencies (cm⁻¹) as a function of basis set; experimental values are 3943 cm⁻¹, 3832 cm⁻¹ and 1649 cm⁻¹

Basis	ω_1	ω_2	ω_3
cc-pVDZ	4212	4114	1776
cc-pVTZ	4227	4127	1753
cc-pVQZ	4229	4130	1751
cc-pV5Z	4231	4131	1748

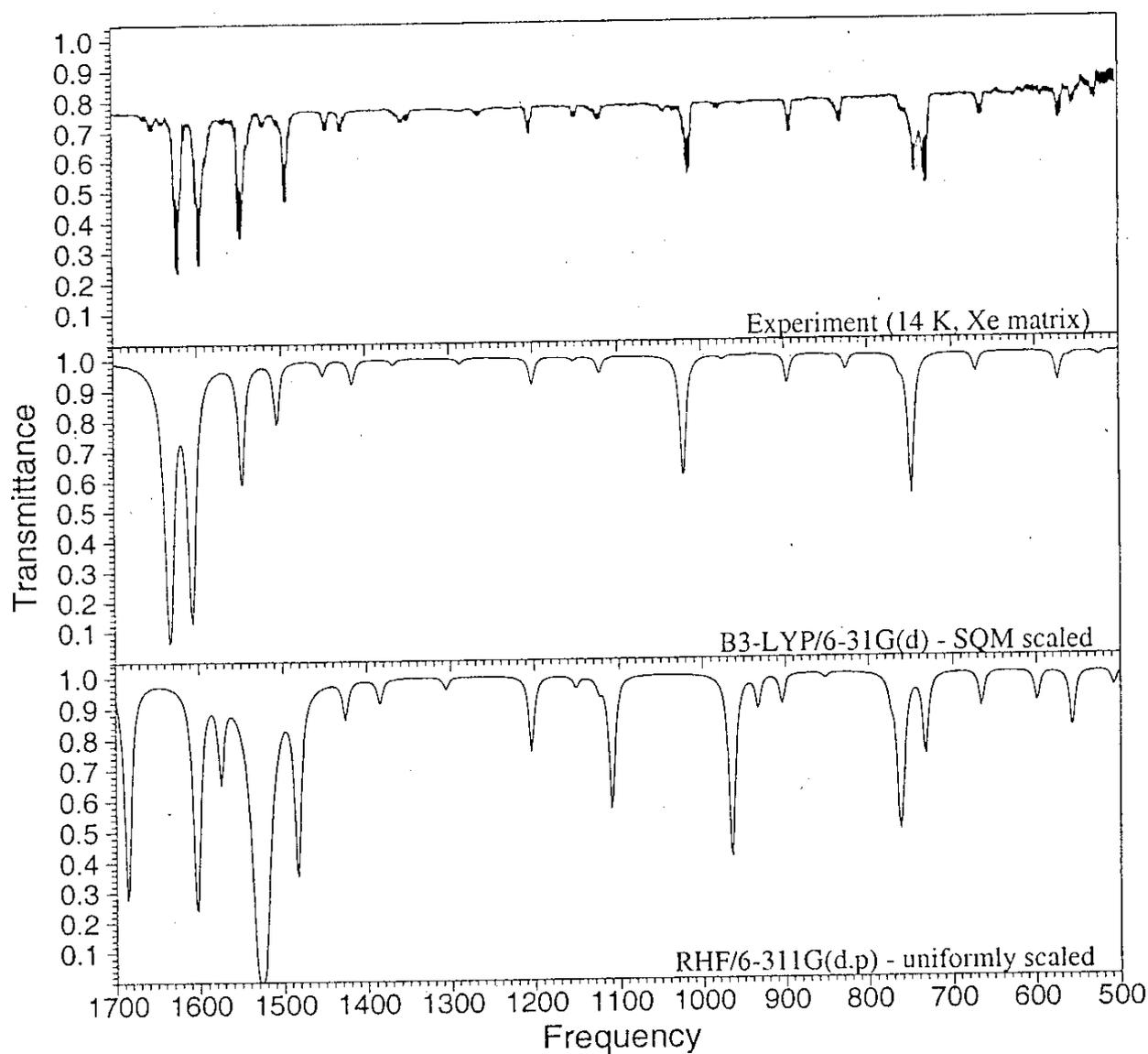
- HF-Frequenzen systematisch zu groß;
- mit Skalierungsfaktoren von etwa 0.9 bessere Übereinstimmung.

anharmonische Frequenzen: Berechnung mit mehreren Verfahren möglich, aber aufwendig (einigermaßen exakt nur für 4-6-atomige Moleküle)

Spektrensimulation

- Normalschwingungsfrequenzen = approx. Linienpositionen
- Intensitäten aus den Ableitungen des Dipolmoments nach den Kernkoordinaten
- ggf. Linienbreiten durch Faltung mit Auflösungsfunktion.

IR-Spektrum von Benzofuroxan:



Koopmans Theorem

nach üblicher Lehrbuchherleitung scheint zu gelten:

- negative Orbitalenergien besetzter Orbitale = Ionisierungspotentiale
- negative Orbitalenergien virtueller Orbitale = Elektronenaffinitäten

Für einige IPs aus manchen HF-Rechnungen scheint das zu stimmen, *aber* es sind mindestens zwei Fehler vorhanden:

- Herleitung verwendet identische Orbitale fürs neutrale und geladene System
- Elektronenkorrelation fehlt in HF.

⇒ Fehlerkompensation bei IPs, Fehlerverstärkung bei EAs.

besser: zwei getrennte HF-Rechnungen fürs neutrale und fürs geladene System, dann Energiedifferenzen bilden (Δ SCF) ⇒ unterschiedliche Orbitale, Fehlerkompensation entfällt.

Table 10.2 The vertical IPs of H₂O (in E_h) calculated using Koopmans' method and the Δ SCF method at the optimized geometries of the neutral molecule

		1a ₁	2a ₁	1b ₂	3a ₁	1b ₁
Koopmans' method	cc-pCVDZ	20.547	1.342	0.706	0.569	0.494
	cc-pCVTZ	20.550	1.352	0.722	0.578	0.505
	cc-pCVQZ	20.556	1.357	0.728	0.582	0.509
Δ SCF method	cc-pCVDZ	19.854	1.260	0.648	0.485	0.401
	cc-pCVTZ	19.815	1.265	0.656	0.489	0.409
	cc-pCVQZ	19.813	1.266	0.658	0.489	0.410
Experiment ^a		19.83	1.18	0.676	0.540	0.463

^aK. Siegbahn, C. Nordling, C. Johansson, J. Hedman, P. F. Heden, K. Hamrin, U. Gelius, T. Bergmark, L. O. Werme, R. Manne and Y. Baer, *ESCA Applied to Free Molecules*, North-Holland, 1969.

noch besser: zwei getrennte Korrelationsrechnungen...

weitere Moleküleigenschaften

Viele Eigenschaften können auf verschiedene Weisen berechnet werden, z.B. das Dipolmoment als Erwartungswert des Dipoloperators oder als erste Ableitung der Energie nach dem elektrischen Feld:

$$\boldsymbol{\mu} = \langle \Psi | \mathbf{r} | \Psi \rangle = - \frac{\partial E}{\partial \mathbf{F}} \quad (103)$$

Bei letzterer Möglichkeit kann man finite Differenzen verwenden, wenn keine analytischen Ableitungen vorliegen (“finite field”).

Table 15.10 Experimental and calculated dipole moments (in D) for the polar molecules in Table 15.1. The calculated dipole moments have been obtained at the CCSD(T) level in the aug-cc-pVQZ basis; the predicted dipole moments have been generated from the CCSD(T) values as explained in Section 15.5.3

	Experimental		Theoretical	
	μ_0	μ_e	Calculated μ_e	Predicted μ_e
CO	0.1097(1) ^a	0.123(2) ^a	0.12	0.13(1)
O ₃	0.5324(24) ^b	–	0.56	0.52(4)
NH ₃	1.471932(7) ^c	1.561(5) ^d	1.52	1.52(1)
HNO	–	–	1.69	1.69(2)
CH ₂	–	–	1.69	1.69(1)
H ₂ O ₂	2.2 ^e	–	1.75	1.74(2)
HF	1.826178(3) ^f	1.803(2) ^f	1.80	1.80(1)
H ₂ O	1.8546(6) ^g	1.8473(10) ^g	1.85	1.85(1)
HO _F	–	–	1.89	1.89(1)
CH ₂ O	2.3321(5) ^h	–	2.39	2.38(2)
HCN	2.985188(3) ⁱ	–	3.02	3.01(2)
HNC	3.05(1) ^j	–	3.11	3.11(1)

Weitere Eigenschaften können über verschiedene Ableitungen erhalten werden (**F**: elektrisches Feld, **B**: magnetisches Feld, **I**: Kernspin, **R**: Kernkoordinaten):

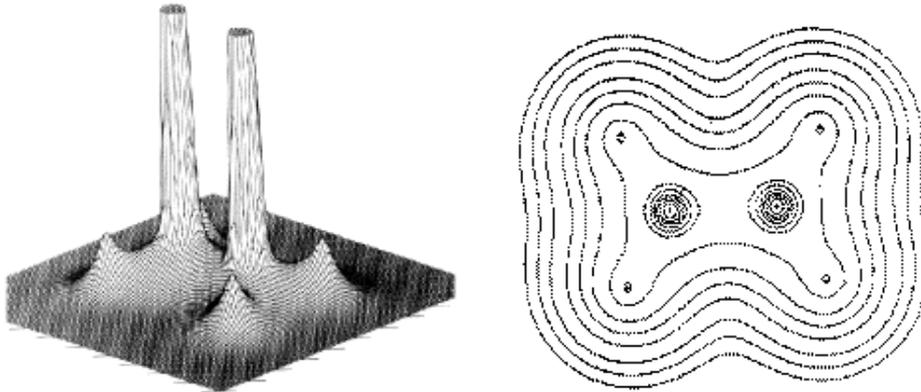
Table 10.1 Properties which may be calculated from derivatives of the energy

n_F	n_B	n_I	n_R	Property
0	0	0	0	Energy
1	0	0	0	Electric dipole moment
0	1	0	0	Magnetic dipole moment
0	0	1	0	Hyperfine coupling constant
0	0	0	1	Energy gradient
2	0	0	0	Electric polarizability
0	2	0	0	Magnetizability
0	0	2	0	Spin–spin coupling (for different nuclei)
0	0	0	2	Harmonic vibrational frequencies
1	0	0	1	Infra-red absorption intensities
1	1	0	0	Circular dichroism
0	1	1	0	Nuclear magnetic shielding
3	0	0	0	(first) Electric hyperpolarizability
0	3	0	0	(first) Hypermagnetizability
0	0	0	3	(cubic) Anharmonic corrections to vibrational frequencies
2	0	0	1	Raman intensities
2	1	0	0	Magnetic circular dichroism (Faraday effect)
1	0	0	2	Infra-red intensities for overtone and combination bands
4	0	0	0	(second) Electric hyperpolarizability
0	4	0	0	(second) Hypermagnetizability
0	0	0	4	(quartic) Anharmonic corrections to vibrational frequencies
2	0	0	2	Raman intensities for overtone and combination bands
2	2	0	0	Cotton–Mutton effect

Populationsanalyse

Atomare Partiaalladungen und (approximative) Bindungsordnungen sind räumliche Eigenschaften der molekularen Elektronenverteilung.

Hauptproblem: Die Aufteilung eines Moleküls in atomare Bereiche ist willkürlich!



historisch:

Mulliken: Aufteilung der Gesamtelektronendichte in Beiträge einzelner Basisfunktionen; Verteilung auf die Atome, an denen die Basisfunktionen zentriert sind.

Nachteile: Basisfunktionen zentriert an Atom A können räumlich mit Atom B überlappen (siehe BSSE!) \Rightarrow keine Konvergenz mit Basissatzvergrößerung.

Löwdin: Variante von Mulliken (für orthogonalisierte Basisfunktionen).

Andere Resultate, selbe Nachteile.

moderner:

ESP (electrostatic potential): Punktladungen auf Atomzentren werden so optimiert, daß sie das äußere elektrostatische Feld des Moleküls (berechnet aus der elektronischen Gesamtwellenfunktion) korrekt wiedergeben.

Nachteil: unterbestimmt (Ladungen auf inneren Atomen nicht eindeutig).

AIM (atoms in molecules, Bader): Bestimmung atomarer Bereiche durch “topologische Analyse” der Gesamtelektronendichte.

NAO/NBO (natural atomic orbitals, natural bond orbitals): iterative Blockdiagonalisierung einer nach Atomzentren geordneten Dichtematrix.

exemplarische Resultate:

Table 9.2 Atomic charges for oxygen in H₂O

Basis	Mulliken	Löwdin	ESP Fit	NAO	AIM
STO-3G	-0.39	-0.27	-0.65	-0.41	-0.89
3-21G	-0.74	-0.46	-0.90	-0.87	-0.93
6-31G(d,p)	-0.67	-0.44	-0.81	-0.97	-1.24
6-311G(2d,2p)	-0.52	-0.00	-0.74	-0.91	-1.24
6-311++G(2d,2p)	-0.47	-0.12	-0.76	-0.93	-1.25
cc-pVDZ	-0.29	-0.58	-0.76	-0.91	-1.27
cc-pVTZ	-0.48	-0.11	-0.75	-0.92	
cc-pVQZ	-0.51	+0.23	-0.75		
aug-cc-pVDZ	-0.26	-0.39	-0.74	-0.96	-1.26
aug-cc-pVTZ	-0.41	+0.12	-0.74	-0.93	

Praxistips:

- eine der moderneren Methoden verwenden;
- niemals Resultate unterschiedlicher Methoden mischen/vergleichen!

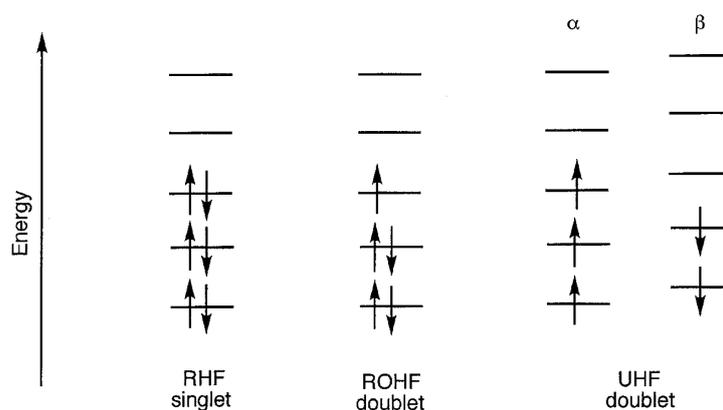
Offenschalige Systeme

RHF: restricted Hartree-Fock

ROHF: restricted open-shell Hartree-Fock

UHF: unrestricted Hartree-Fock

- Einstieg in Rechnungen für offenschalige Systeme. Zustände mit ungepaarten Elektronen können prinzipiell nicht durch RHF-Wellenfunktionen dargestellt werden:



- etwas bessere Darstellung der Dissoziation:

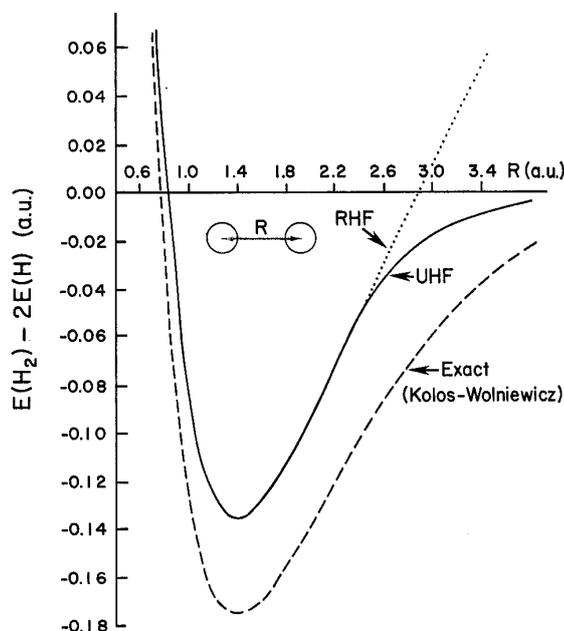


Figure 3.19 6-31G** potential energy curves for H₂.

UHF entspricht zwei (gekoppelten) HF-SCF-Rechnungen, eine für die α -Elektronen, eine für die β -Elektronen. ROHF ist etwas komplizierter.

Dichtefunktionaltheorie (DFT)

Funktional: kein neuer Aspekt! Bereits in HF ist die Energie ein Funktional der Wellenfunktion.

Der Unterschied ist “Dichte”: Hoffnung, daß es ein (Energie-)Funktional nicht der Wellenfunktion sondern der Dichte gibt; vermeidet “unnötige” Komplikationen durch Berechnung von “zuviel” Information:

Die Wellenfunktion ist sehr hochdimensional (und abhängig von der Molekülgröße):

$$\Psi(\mathbf{x}_1 \mathbf{x}_2 \dots \mathbf{x}_N) \quad (104)$$

die normale Elektronendichte ist aber nur 3-dimensional (unabhängig von der Molekülgröße):

$$\rho(\mathbf{r}_1) = N \int \dots \int |\Psi|^2 ds_1 d\mathbf{x}_2 \dots d\mathbf{x}_N \quad (105)$$

Weitere wichtige Erkenntnisse:

- Die elektronische Gesamtenergie in(!)klusive einer komplett/exakt berücksichtigten Elektronenkorrelation ist exakt als Funktional der Dichtematrix 2.Ordnung (6-dimensional) schreibbar.
- 1.Theorem von Hohenberg und Kohn: Ein Funktional der Dichte selber (3-dimensional) ist widerspruchsfrei möglich — aber niemand weiß, wie es aussieht.

⇒ Hoffnung: Wenn man das richtige Funktional der Dichte findet, werden quantenchemische Rechnungen (1.) sehr viel einfacher und (2.) beinhalten die volle Elektronenkorrelation.

Historische Versuche, eine reine Dichtefunktionaltheorie ganz ohne Wellenfunktion zu konstruieren, scheiterten. Problematisch dabei: Geratene Funktionale der kinetischen Energie zu schlecht.

Kohn-Sham-Dichtefunktionaltheorie

Erfolgreicher: Wiedereinführung der Wellenfunktion in Form einer Slaterdeterminante.

Vorteil: Darauf beruhendes Funktional der kinetischen Energie wäre für diese Wellenfunktion exakt, wenn die Elektronen unabhängige Teilchen wären (siehe HF);

Nachteil: Aufwand wird so groß wie bei einer HF-Rechnung.

Damit KS-DFT-Rechnung fast identisch zu einer HF-Rechnung, bis auf:

- HF-Austauschsterme entfallen
- werden ersetzt durch sog. Austausch-Korrelations-Funktional E_{xc} , mit 3 Aufgaben:
 1. Austausch
 2. Korrelation
 3. korrigiere Fehler im Funktional der kinetischen Energie (Elektronen sind nicht unabhängig sondern korreliert)

Dichtefunktionalhierarchie

- 1.Stufe: LDA = SVWN** (local density approximation, Slater-Vosko/Wilk/Nusair): Austausch- und Korrelations-Dichtefunktionale für das homogene Elektronengas in infinitesimalen Volumenelementen werden mit der tatsächlichen (inhomogenen) Dichte gewichtet und aufaddiert.
- 2.Stufe: GGA** (generalized gradient approximation): Dichte und Gradient der Dichte gehen in das Funktional ein (Anfang einer Art Taylorreihe); typische Vertreter: BLYP (Austauschfunktional von Becke, Korrelationsfunktional von Lee, Yang und Parr), BP86 (Austauschfunktional von Becke, Korrelationsfunktional von Perdew)
- 3.Stufe: meta-GGA** meta-GGA (höhere Ableitungen = Laplace-Operator der Dichte, oder orbital kinetic energy density τ); typische Vertreter: VSXC (Van Voorhis/Scuseria Austausch und Korrelation), TPSS (Tao/Perdew/Staroverov/Scuseria)
- 4.Stufe: hybrid** (oder hyper-GGA): Beimischung von “exaktem” HF-Austausch; typischer Vertreter: B3LYP (mit 3 empirischen Parametern gewichtete Mischung aus LDA, BLYP und HF-Austausch)
- 5.Stufe: double hybrid** auch virtuelle Orbitale im Funktional, oder Kombination mit MP2-Rechnungen mit den DFT-Orbitalen: B2PLYP or mPW2-PLYP (Grimme)

Grob betrachtet steigt in dieser Hierarchie die Qualität der Resultate aber auch der Aufwand der Rechnung an. *Achtung:* Das gilt nicht generell, sondern ist stark systemabhängig!

Table 6.1 Perdew classification of exchange–correlation functionals

Level	Name	Variables	Examples
1	Local density	ρ	LDA, LSDA, X_α
2	GGA	$\rho, \nabla\rho$	BLYP, OPTX, OLYP, PW86, PW91, PBE, HCTH
3	Meta-GGA	$\rho, \nabla\rho, \nabla^2\rho$ or τ	BR, B95, VSXC, PKZB, TPSS, τ -HCTH
4	Hyper-GGA	$\rho, \nabla\rho, \nabla^2\rho$ or τ <i>HF exchange</i>	H+H, ACM, B3LYP, B3PW91, O3LYP, PBE0, TPSSh, τ -HCTH-hybrid
5	Generalized RPA	$\rho, \nabla\rho, \nabla^2\rho$ or τ <i>HF exchange</i> <i>Virtual orbitals</i>	OEP2

DFT-Resultate

- LDA:
 - Bindungslängen ca. 2 pm falsch (meist zu kurz, aber X-H und C≡C zu lang)
 - Bindungswinkel ca. 1.9° falsch
 - Bindungsenergien systematisch deutlich zu groß (*overbinding*)
- GGA:
 - Geometrien kaum besser als LDA (Fehler oft überkompensiert)
 - aber Energetik erheblich verbessert
- meta-GGA, Hybridfunktionale:
 - Geometrien oft auf CCSD(T)-Niveau
 - Energetik mit $\gtrsim 2$ kcal/mol fast bei „chemischer Genauigkeit“

Table 6.2 Comparison of the performance of DFT methods

Functional	RMS (gradient)	RMS (kJ/mol)	MAD (kJ/mol)
HF	35	649	885
LSDA	16	439	510
PW91	15	80	99
PBE	16	87	93
PKBZ	21	75	29
BLYP	19	41	40
PBE0	11	50	28
OLYP	14	40	25
B3LYP	11	40	21
VSXC	11	39	14
HTCT	11	33	30
τ -HCTH	11	31	
τ -HCTH-hybrid	10	26	
TPSS			24
TPSSh			16

DFT im Vergleich zu anderen Methoden

Table 8-4. Compilation of mean absolute deviations for bond lengths [\AA] / bond angles [degrees] for small main group molecules from different sources.

32 1 st row species, 6-31G(d) basis, Johnson, Gill, and Pople, 1993			
HF	0.020 / 2.0	SVWN	0.021 / 1.9
MP2	0.014 / 1.8	BLYP	0.020 / 2.3
QCISD	0.013 / 1.8		
13 species, Martin, El-Yazal, and François, 1995a			
CCSD(T)/cc-pVDZ	0.018 / 2.2	B3LYP/cc-pVDZ	0.009 / 1.7
CCSD(T)/cc-pVTZ	0.014 / 0.6	B3LYP/cc-pVTZ	0.004 / 0.3
CCSD(T)/cc-pVQZ	0.002 / 0.4	B3LYP/cc-pVQZ	0.004 / 0.3

Table 9-5. Compilation of mean absolute and maximum absolute deviations (in parentheses) for atomization energies [kcal/mol] of small main group molecules from different sources.

32 1 st row species, 6-31G(d) basis set, Johnson, Gill, and Pople, 1993				
HF	85.9		SVWN	35.7
MP2	22.4		BVWN	4.4
QCISD	28.8		BLYP	5.6
G2 (first 2 cols.) and ext. G2 set, 6-311+G(3df,2p) basis, Ernzerhof and Scuseria, 1999a				
SVWN	36.4	(84)	83.7	(216)
PBE	8.6	(26)	17.1	(52)
BLYP	4.7	(15)	7.1	(28)
B3LYP	2.4	(10)	3.1	(20)
PBE1PBE	3.5	(10)	4.8	(24)
VSXC	2.5	(10)	2.7	(8)

Table 15.28 Calculated and experimental electronic atomization energies (kJ/mol).

	HF	MP2		CCSD		CCSD(T)		Experiment
	pV6Z	pcV6Z	pcV(56)Z	pcV6Z	pcV(56)Z	pcV6Z	pcV(56)Z	
F ₂	-155.3	182.8	185.4	126.1	128.0	158.8	161.1	163.4(06)
H ₂	350.8	439.8	440.7	457.7	458.1	457.7	458.1	458.0(00)
HF	405.7	611.6	613.8	582.5	583.9	591.6	593.3	593.2(07)
O ₃	-238.2	718.8	726.6	490.5	496.1	599.2	605.5	616.2(17)
HOF	230.4	690.3	695.0	624.2	627.5	659.1	662.9	674.9(42)
CH ₂ (¹ A ₁)	531.1	738.1	740.8	747.7	749.4	756.2	757.9	757.1(22)
HNO	331.6	890.7	897.2	812.2	816.8	855.4	860.4	861.5(03)
N ₂	482.9	1003.6	1010.6	908.9	913.9	949.6	954.9	956.3(02)
H ₂ O	652.3	992.2	996.1	957.6	960.2	972.7	975.5	975.3(02)
CO	730.1	1141.2	1145.8	1048.8	1052.3	1083.2	1086.9	1086.7(05)
H ₂ O ₂	562.9	1159.5	1166.0	1082.6	1087.2	1121.1	1126.1	-
N ₂ H ₂	631.8	1253.4	1261.6	1191.6	1197.2	1234.2	1240.2	-
HNC	793.1	1282.2	1288.8	1205.2	1209.9	1242.8	1247.8	-
NH ₃	841.2	1243.4	1248.6	1227.3	1230.7	1243.8	1247.4	1247.9(04)
HCN	833.5	1356.8	1363.5	1266.5	1271.3	1305.9	1311.0	1312.8(26)
CH ₂ O	1078.2	1605.4	1611.5	1529.4	1533.8	1563.4	1568.0	1566.6(07)
CO ₂	1033.4	1736.9	1745.2	1567.2	1573.6	1626.5	1633.2	1632.5(05)
C ₂ H ₂	1229.1	1736.1	1742.5	1656.5	1661.0	1692.2	1697.1	1697.8(10)
CH ₄	1374.1	1749.0	1753.1	1744.3	1747.0	1756.6	1759.4	1759.3(06)
C ₂ H ₄	1793.9	2372.4	2379.3	2324.0	2328.9	2355.7	2360.8	2359.8(07)

Table 15.21 Errors relative to experiment in atomization energies (kJ/mol), calculated with all electrons correlated. The cc-pcV6Z energies have been obtained as described in Section 15.6.1

		HF	MP2	CCSD	CCSD(T)
$\bar{\Delta}$	cc-pCVDZ	-450.1	-76.2	-125.4	-103.3
	cc-pCVTZ	-426.1	-4.7	-65.1	-34.9
	cc-pCVQZ	-423.7	17.7	-46.1	-14.3
	cc-pCV5Z	-423.2	26.1	-39.8	-7.4
	cc-pcV6Z ^a	-423.1	29.7	-37.3	-4.7
Δ_{std}	cc-pCVDZ	187.3	36.8	51.2	37.4
	cc-pCVTZ	179.6	30.4	37.0	14.7
	cc-pCVQZ	179.1	33.8	32.1	7.3
	cc-pCV5Z	179.3	35.7	30.3	4.9
	cc-pcV6Z ^a	179.3	36.8	29.4	3.8
$\bar{\Delta}_{\text{abs}}$	cc-pCVDZ	450.1	76.2	125.4	103.3
	cc-pCVTZ	426.1	23.3	65.1	34.9
	cc-pCVQZ	423.7	28.6	46.1	14.3
	cc-pCV5Z	423.2	33.7	39.8	7.4
	cc-pcV6Z ^a	423.1	36.2	37.3	4.7
Δ_{max}	cc-pCVDZ	901.9	144.7	223.3	155.7
	cc-pCVTZ	857.8	55.2	161.4	58.8
	cc-pCVQZ	855.1	87.7	139.0	32.6
	cc-pCV5Z	854.8	99.3	129.9	21.9
	cc-pcV6Z ^a	854.4	104.5	125.7	17.0

^acc-pV6Z for the Hartree-Fock model.

DFT in der Praxis

- Funktionalwahl alles andere als klar
- Unterschied HF \leftrightarrow DFT: numerische Integration über E_{xc} ;
automatisch gewählte Genauigkeit dabei manchmal nicht ausreichend
bei Geometrieoptimierungen und/oder Frequenzrechnungen in flachen
Potentialmulden!
- Basissatzanforderungen ähnlich wie bei HF, also viel geringer als bei
expliziten Korrelationsmethoden! (s.u.): (aug)-cc-pVTZ empfohlen für
quantitative Resultate, mit größeren Basen kaum Verbesserungen
- für Übergangsmetallkomplexe ist DFT z.Z. die einzig vernünftige Wahl
(CC-Methoden zu teuer, HF und MP2 oft krass falsch)
- alle traditionellen Funktionale haben eine falsche Asymptotik \Rightarrow van-
der-Waals-Wechselwirkungen macht DFT systematisch falsch!
mögliche Abhilfe: DFT-D (DFT mit empirischem Dispersions-Zusatzterm)
- Elektron-Selbstwechselwirkung: ist in HF exakt Null durch geeignete
Austauschterme, kann in DFT in Einzelfällen zu Fehlern bis zu 17
kcal/mol in Relativenergien führen; kann approximativ korrigiert werden.
- DFT-Orbitale sind anders als HF-Orbitale, aber nicht grundsätzlich
besser oder schlechter.
- DFT-Dissoziation mit real existierenden Funktionalen genauso grund-
sätzlich problematisch wie bei HF.

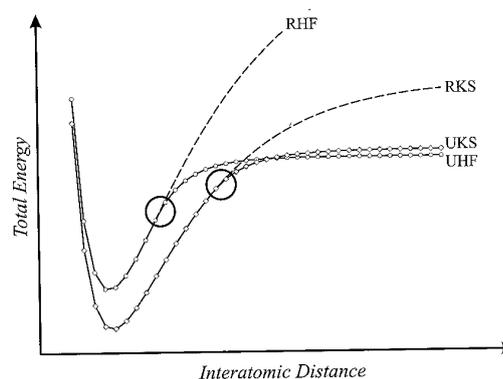


Figure 5-1. H_2 potential curves computed within the restricted and unrestricted Hartree-Fock (RHF and UHF) and Kohn-Sham (RKS and UKS) formalisms.

- restricted closed-shell, restricted open-shell, unrestricted: wie bei HF
- Ist DFT ab-initio oder semiempirisch?

1D-Basisfunktionen in 2D:

Gegeben sei ein *vollständiger* Satz $\{\phi_i(x)\}$ von Basisfunktionen einer einzigen Variablen x . Dann kann jede beliebige Funktion $\Psi(x_1)$ von einer Variablen exakt in eine Reihe entwickelt werden:

$$\Psi(x_1) = \sum_i a_i \phi_i(x_1), \quad (106)$$

wobei die Koeffizienten a_i einfache Zahlen sind. Eine beliebige Funktion $\Psi(x_1, x_2)$ von zwei Variablen können wir ganz analog entwickeln:

$$\Psi(x_1, x_2) = \sum_i a_i(x_2) \phi_i(x_1), \quad (107)$$

mit dem Unterschied, daß die Koeffizienten $a_i(x_2)$ jetzt Funktionen der zweiten Variablen x_2 sind. Als Funktionen einer einzigen Variablen können wir jedoch auch diese $a_i(x_2)$ gemäß Gl. 106 entwickeln:

$$a_i(x_2) = \sum_j b_{ij} \phi_j(x_2) \quad (108)$$

Einsetzen dieser Entwicklung in Gl. 107 liefert:

$$\Psi(x_1, x_2) = \sum_{ij} b_{ij} \phi_i(x_1) \phi_j(x_2) \quad (109)$$

Soll $\Psi(x_1, x_2)$ antisymmetrisch sein,

$$\Psi(x_1, x_2) = -\Psi(x_2, x_1) \quad (110)$$

müssen wir $b_{ij} = -b_{ji}$ und $b_{ii} = 0$ fordern, oder wir schreiben:

$$\Psi(x_1, x_2) = \sum_{i<j} b_{ij} [\phi_i(x_1) \phi_j(x_2) - \phi_j(x_1) \phi_i(x_2)] \quad (111)$$

$$= \sum_{i<j} \sqrt{2} b_{ij} |\phi_i \phi_j\rangle \quad (112)$$

Folgerungen:

- eine einzige Slaterdeterminante (HF-Wellenfunktion) reicht nicht,
- aber Summe aus allen möglichen Slaterdeterminanten “kann alles”, inklusive exakte Behandlung der Elektronenkorrelation.

Fluch der Dimensionalität

Anzahl Freiheitsgrade eines Systems aus n Teilchen:

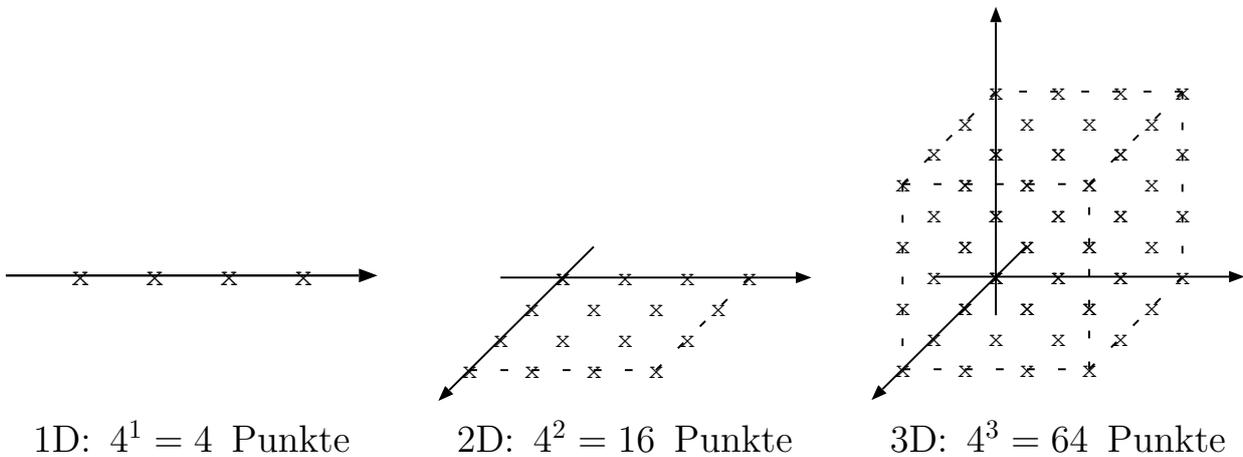
allg.: $3n$, intern: $3n - 6$ (linear: $3n - 5$)

lineare Skalierung = harmlos!

aber: sobald

- mehr als 1 Punkt pro Freiheitsgrad nötig ist (nicht-starr),
- und gekoppelte Freiheitsgrade (nicht unabhängig voneinander),

dann: *exponentielle Skalierung!* :



Beispiel: 10–100 Punkte pro Freiheitsgrad;

1 Teilchen mehr bedeutet Erhöhung des Rechenaufwands um Faktor 10^3 – 10^6

Das RHF-Dissoziationsproblem

Die minimale Basis für H_2 besteht aus zwei 1s-STOs, zentriert an den beiden Kernen $i = 1, 2$:

$$\phi_i(\mathbf{r}) = (\zeta^3/\pi)^{1/2} e^{-\zeta|\mathbf{r}-\mathbf{R}_i|} \quad , \quad \zeta = 1.24 \quad (113)$$

Bereits aus Symmetriegründen (ohne HF-Rechnung) ist klar, daß es nur zwei MOs gibt:

$$\psi_1 = [2(1 + S_{12})]^{-1/2}(\phi_1 + \phi_2) \quad , \quad \psi_2 = [2(1 + S_{12})]^{-1/2}(\phi_1 - \phi_2) \quad (114)$$

und daß der HF-Grundzustand folgende Wellenfunktion hat:

$$|\Psi_0\rangle = |\psi_1\bar{\psi}_1\rangle = |1\bar{1}\rangle = \psi_1(1)\psi_1(2)\{\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)\} \quad (115)$$

Der Ortsanteil dieser Funktion ist also (ohne Normierungsfaktoren):

$$\psi_1(1)\psi_1(2) \sim [\phi_1(1) + \phi_2(1)][\phi_1(2) + \phi_2(2)] \quad (116)$$

oder nach Ausmultiplizieren:

$$\phi_1(1)\phi_1(2) + \phi_2(1)\phi_2(2) + \phi_2(1)\phi_1(2) + \phi_1(1)\phi_2(2) \quad (117)$$

Der 3. und 4. Term entsprechen kovalenten Strukturen $H-H$; der 1. und 2. Term ionischen Strukturen H^+H^- bzw. H^-H^+ ; kovalente und ionische Strukturen sind in einer RHF-Wellenfunktion also 50:50 gewichtet.

Im Limit großen Kernabstands $R \rightarrow \infty$ ist der Grundzustand jedoch zwei neutrale H-Atome, also 0% ionischer Anteil. \Rightarrow RHF liefert *per Konstruktion* die falsche Dissoziationsasymptote!

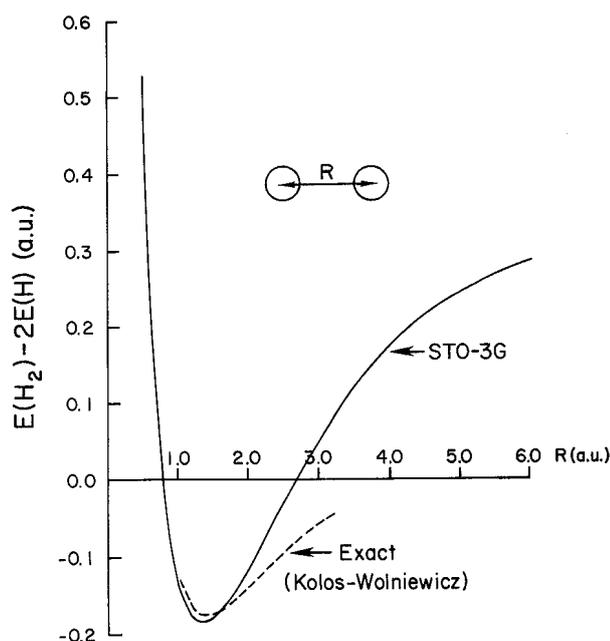


Figure 3.5 Restricted Hartree-Fock potential curve for STO-3G ($\zeta = 1.24$) H_2 compared with the accurate results of Kolos and Wolniewicz.

Weglassen der ionischen Anteile liefert die historisch wichtige *valence-bond*-*(VB)*-Funktion

$$\phi_2(1)\phi_1(2) + \phi_1(1)\phi_2(2) \quad (118)$$

Naheliegender ist ein variabler Mix aus kovalenten und ionischen Termen:

$$\phi_2(1)\phi_1(2) + \phi_1(1)\phi_2(2) + \delta[\phi_1(1)\phi_1(2) + \phi_2(1)\phi_2(2)] \quad (119)$$

mit $\delta = \delta(R)$ als abstandsabhängigem Variationsparameter. Offenbar ist $\delta(\infty) = 0$ optimal. Eine Variationsrechnung bei $R = R_e$ liefert $\delta(R_e) = 0.26$, also deutlich mehr kovalente als ionische Anteile am Gl.gew.abstand,

Mit etwas Umordnung und der Definition eines neuen Parameters $\gamma = (\delta - 1)/(\delta + 1)$ kann diese verbesserte Funktion umgeschrieben werden zu:

$$[\phi_1(1) + \phi_2(1)][\phi_1(2) + \phi_2(2)] + \gamma\{[\phi_1(1) - \phi_2(1)][\phi_1(2) - \phi_2(2)]\} \quad (120)$$

Dies entspricht dem Ortsanteil von

$$|\psi_1\bar{\psi}_1\rangle + \gamma|\psi_2\bar{\psi}_2\rangle \quad (121)$$

also der Linearkombination zweier Slaterdeterminanten (s.u.: CI)!

full CI

(full configuration interaction, FCI)

- mache eine HF-Rechnung → Optimierung der *MO-Koeffizienten* (Koeffizienten der “LCAO”-Entwicklung der MOs in STO/GTO-Basisfunktionen = Einteilchenbasis) ⇒ besetzte und virtuelle Molekülorbitale; (*wichtig*: im folgenden werden die MO-Koeffizienten *nicht* mehr verändert!); HF-Wellenfunktion = Slaterdeterminante aus den besetzten Orbitalen:

$$|\Phi_0\rangle = |\psi_1\psi_2\cdots\psi_i\psi_j\cdots\psi_N\rangle_{\mathcal{A}} \quad (122)$$

Traditionell haben besetzte Spinorbitale die Indices i, j, k, ℓ, \dots , virtuelle Orbitale die Indices a, b, c, \dots .

- erzeuge weitere (“angeregte”) Slaterdeterminanten aus der HF-Determinante (= der Referenzkonfiguration), durch Ersatz besetzter Orbitale durch virtuelle. Z.B. wäre eine einfach substituierte Determinante (*einfach angeregte Konfiguration, single*):

$$|\Phi_i^a\rangle = |\psi_1\psi_2\cdots\psi_a\psi_j\cdots\psi_N\rangle_{\mathcal{A}} \quad (123)$$

Analog gibt es zweifach substituierte Determinanten (*doubles*), usw.:

$$|\Phi_{ij}^{ab}\rangle = |\psi_1\psi_2\cdots\psi_a\psi_b\cdots\psi_N\rangle_{\mathcal{A}} \quad (124)$$

- In der Basis aller dieser Determinanten (Vielteilchenbasis) kann dann die exakte Wellenfunktion (inkl. Elektronenkorrelation!) geschrieben werden als:

$$|\Psi\rangle = c_0|\Phi_0\rangle + \sum_{ia} c_i^a |\Phi_i^a\rangle + \sum_{\substack{i<j \\ a<b}} c_{ij}^{ab} |\Phi_{ij}^{ab}\rangle + \sum_{\substack{i<j<k \\ a<b<c}} c_{ijk}^{abc} |\Phi_{ijk}^{abc}\rangle + \cdots \quad (125)$$

Die Entwicklungskoeffizienten sind die *CI-Koeffizienten*.

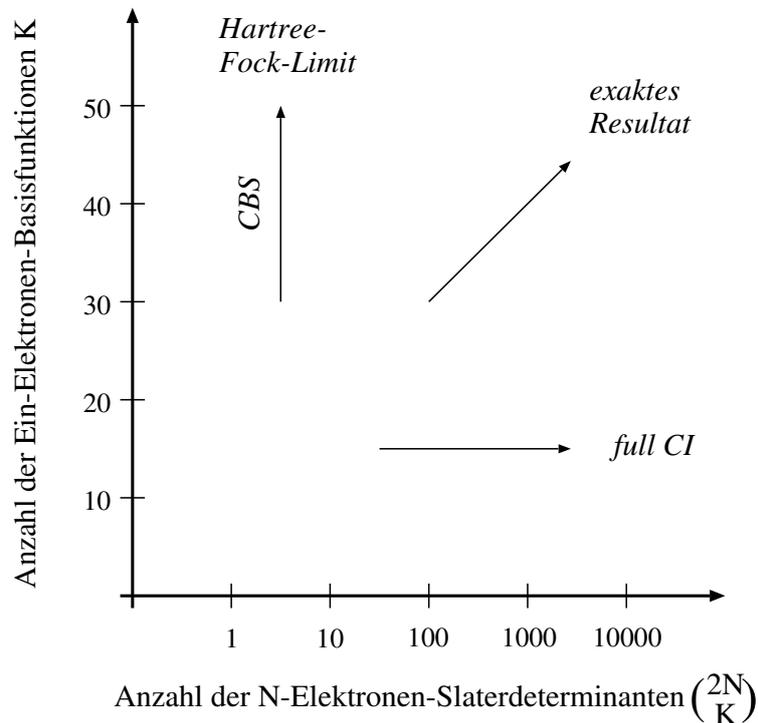
- bestimme die CI-Koeffizienten durch lineare Variationsrechnung (Energie-minimierung) = Lösung der Schrödingergleichung $\hat{H}_{el}\Psi = E\Psi$ in dieser Vielteilchenbasis (Matrixdiagonalisierung, s.S. 44).
- Die resultierenden CI-Eigenenergien sind obere Schranken zu den Energien des elektronischen Grundzustands und der elektronisch angeregten Zustände.

wichtig: wir erhalten *zwei* neue Sachen:

- elektronisch angeregte Zustände
- aber auch eine voll korrelierte Beschreibung des Grundzustands!

In diesem Sinne sind also die “angeregten” Determinanten nicht nur für die Anregung zuständig, sondern insbes. auch für die Korrelation.

FCI im CBS-Limit liefert im Prinzip das “exakte” Resultat:



Aber: full CI ist NICHT praktikabel!:

- die Anzahl möglicher Determinanten steigt faktoriell mit der Anzahl der Orbitale;
- die Anzahl an Orbitalen ist festgelegt durch die Größe der Einteilchenbasis; aber: explizite Elektronenkorrelationsmethoden in einer kleinen Basis sind sinnlos! (s.u.)
- auch mit kleinen Basissätzen ist die Größe der CI-Matrix bereits bei kleinen Molekülen auch für heutige Computer nicht mehr behandelbar:

Molekül	Basis	Anzahl Determinanten
H ₂ O	6-31G(d)	$30 \cdot 10^6$
H ₂ O	6-311G(2d,2p)	$106 \cdot 10^9$
H ₂ C=CH ₂	6-31G(d)	$334 \cdot 10^{12}$

Zum Vergleich: Speicherplatz für eine symmetrische, vollbesetzte Matrix:
 10^4 Zeilen: 382 MByte, 10^5 Zeilen: 38 GByte, 10^6 Zeilen: 3.8 TByte.
 Mit Spezialtechniken (sparse matrix, iterativ) bis zu 10^9 – 10^{12} (?) realisierbar.

CISD

Abbruch der FCI-Entwicklung nach den singles und doubles liefert CISD. Formale Aufwandskalierung N^6 , mit Tricks lediglich ca. N^4

Vorteile:

- konzeptuell und rechnerisch einfach

Nachteile:

- Konvergenz mit Anregungstyp langsam:

Table 4.2 Weights of excited configurations for the Neon atom

Excitation level	Weight
0	0.9644945073
1	0.0009804929
2	0.0336865893
3	0.0003662339
4	0.0004517826
5	0.0000185090
6	0.0000017447
7	0.0000001393
8	0.0000000011

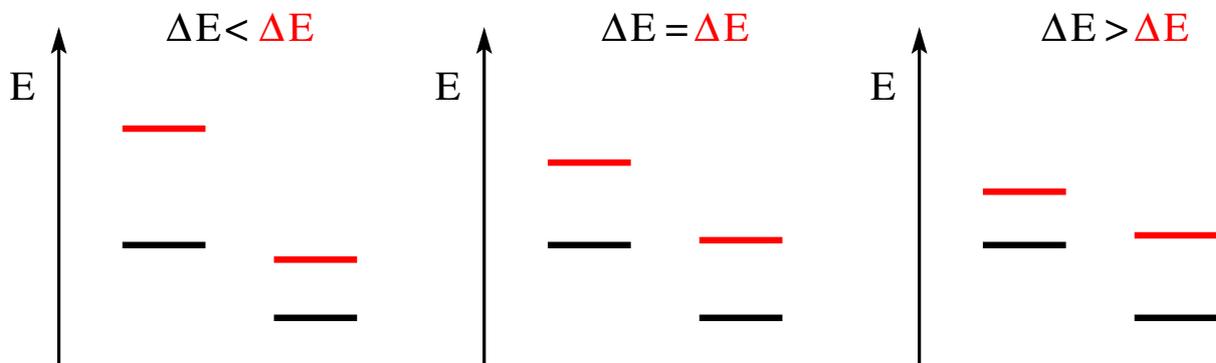
aber Mitnahme höherer Anregungen (CISDT, CISDTQ) für Praxis zu teuer.

- intrinsische Fehler von CISD relativ groß: z.B. 1.7 pm in R_e
- nicht größenkonsistent (eine Rechnung für zwei nicht-wechselwirkende Systeme A und B liefert nicht dasselbe Resultat wie die Summe zweier Rechnungen für A und B getrennt)
- nicht größenextensiv (in einem System A_n ist die Korrelationsenergie nicht proportional zu n ; in einigen Beispielen verschwindet sie sogar im Limit $n \rightarrow \infty$)

Die letzten beiden Punkte sind gerade bei Energien chemischer Reaktionen problematisch, weil dort i.d.R. Energien von chemischen Systemen unterschiedlicher Größe miteinander verglichen werden.

coupled cluster (CC)

- Abbruch der FCI-Entwicklung nicht auf “normale” Weise, sondern: z.B. bei CCSD werden höhere Anregungstypen durch Produkte der singles- und doubles-Koeffizienten approximiert \Rightarrow FCI-Entwicklung läuft bis unendlich in singles- und doubles-Kombinationen, hat aber keine “reine” triples-Anregung (oder quadruples etc.)
- Produkte von Koeffizienten \Rightarrow nichtlineare Bestimmungsgleichungen \Rightarrow
 - iterative Lösung nötig;
 - nicht variationell \Rightarrow erhaltene Energien sind keine oberen Schranken zu den exakten Energien.
- aber: Variationalität ist in der Praxis nicht so wichtig:
 - Fehler in absoluten Energien noch so groß, daß diese nicht interessant;
 - Relativenergien $\Delta E = E_1 - E_2$ wichtiger; beachte: selbst wenn E_1 und E_2 Obergrenzen zu den wahren Energien sind, ist ΔE *nicht* notwendigerweise eine Obergrenze zur wahren Energiedifferenz!



- größenkonsistent und -extensiv
- formal aufwendig: N^6-N^7
- kann durch störungstheoretische Korrekturen für höhere Ordnungen effektiv ergänzt werden: CCSD(T) = CCSD mit störungstheoretischer Korrektur für triples;
- sehr genau: intrinsische Fehler:
 - Bindungsabstände: 0.8 pm für CCSD, 0.2 pm für CCSD(T)
 - Bindungswinkel: 0.4° für CCSD, $0.1-0.2^\circ$ für CCSD(T)
 - Ausnahmen:* Multireferenzfälle (s.u.)

Störungstheoret. Behandlung der Elektronenkorrelation

- Møller-Plesset-Störungstheorie:
 - ungestörtes System: Summe der effektiven 1-Teilchen-Fock-Operatoren (enthält die orbital-gemittelte WW mit den anderen Elektronen!)
 - Störung: Differenz zum exakten 2-Elektronen-WW-Operator $1/r_{12}$
- 1.Ordnung ist im HF-Resultat bereits enthalten;
 \Rightarrow eine erste Korrektur zu HF liefert 2.Ordnung: **MP2**
- MP2-Energiekorrekturformel enthält neben der HF-Determinante nur die doubles und HF-Orbitalenergien
- MP-Resultate n-ter Ordnung erhält man bei der n-ten CC-Iteration;
 “MP ist eine nicht-iterative Variante von CC”
- MP ist nicht variationell, aber größenkonsistent und -extensiv
- MP2 skaliert formal wie N^5 , ist aber bis ca. 100–200 Basisfunktionen nicht teurer als HF!
- MP2 liefert 80–90% der Korrelationsenergie
- höhere Ordnungen und höhere Anregungen werden schnell teurer:
 MP4(SDQ) skaliert wie N^6 , MP4(SDTQ) wie N^7 , etc.
 MP4(SDTQ) liefert 95–98% der Korrelationsenergie
- Güte der MP-Resultate ist gekoppelt an Güte der ungestörten Resultate
 \Rightarrow schlecht z.B. bei Bindungsdissoziation!
- typisches Verhalten von MPn-Resultaten bei $n=2,3,4,\dots$:

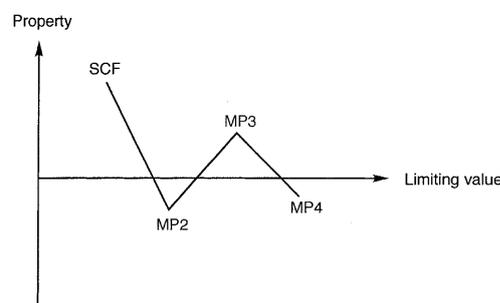


Figure 4.12 Typical oscillating behaviour of results obtained with the MP method

- vermutlich divergiert die MPn-Reihe in den meisten Situationen, aber das interessiert kaum, weil bereits MP2 sehr gut und MP4 oft zu teuer.
- intrinsische MP2-Fehler: Bindungslängen: 0.5 pm; Bindungswinkel: 0.2°

Warnung!

Elektronenkorrelationsmethoden mit kleiner Basis sind sinnlos!

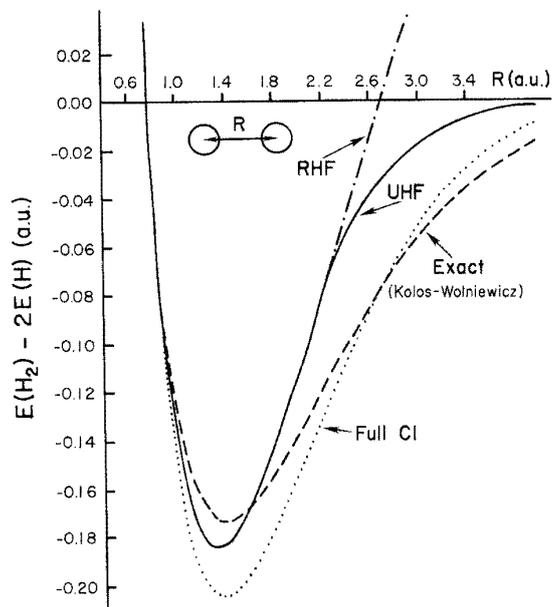


Figure 4.2 STO-3G potential energy curves for H_2 .

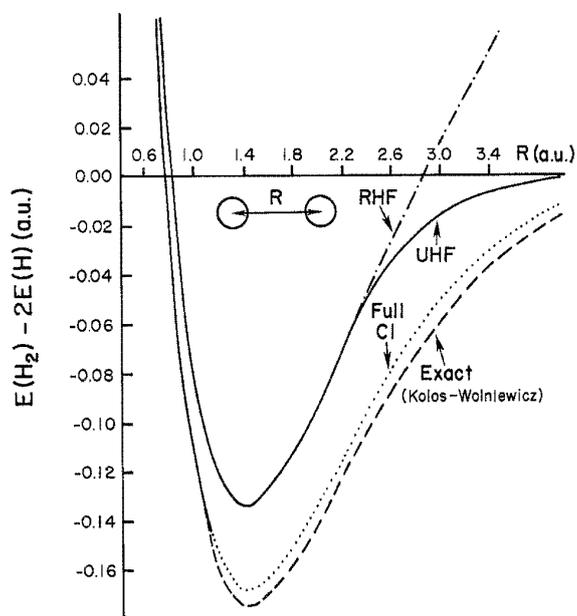


Figure 4.3 6-31G** potential energy curves for H_2 .

Table 15.28 Calculated and experimental electronic atomization energies (kJ/mol).

	HF	MP2		CCSD		CCSD(T)		Experiment
	pV6Z	pcV6Z	pcV(56)Z	pcV6Z	pcV(56)Z	pcV6Z	pcV(56)Z	
F ₂	-155.3	182.8	185.4	126.1	128.0	158.8	161.1	163.4(06)
H ₂	350.8	439.8	440.7	457.7	458.1	457.7	458.1	458.0(00)
HF	405.7	611.6	613.8	582.5	583.9	591.6	593.3	593.2(07)
O ₃	-238.2	718.8	726.6	490.5	496.1	599.2	605.5	616.2(17)
HOF	230.4	690.3	695.0	624.2	627.5	659.1	662.9	674.9(42)
CH ₂ (¹ A ₁)	531.1	738.1	740.8	747.7	749.4	756.2	757.9	757.1(22)
HNO	331.6	890.7	897.2	812.2	816.8	855.4	860.4	861.5(03)
N ₂	482.9	1003.6	1010.6	908.9	913.9	949.6	954.9	956.3(02)
H ₂ O	652.3	992.2	996.1	957.6	960.2	972.7	975.5	975.3(02)
CO	730.1	1141.2	1145.8	1048.8	1052.3	1083.2	1086.9	1086.7(05)
H ₂ O ₂	562.9	1159.5	1166.0	1082.6	1087.2	1121.1	1126.1	-
N ₂ H ₂	631.8	1253.4	1261.6	1191.6	1197.2	1234.2	1240.2	-
HNC	793.1	1282.2	1288.8	1205.2	1209.9	1242.8	1247.8	-
NH ₃	841.2	1243.4	1248.6	1227.3	1230.7	1243.8	1247.4	1247.9(04)
HCN	833.5	1356.8	1363.5	1266.5	1271.3	1305.9	1311.0	1312.8(26)
CH ₂ O	1078.2	1605.4	1611.5	1529.4	1533.8	1563.4	1568.0	1566.6(07)
CO ₂	1033.4	1736.9	1745.2	1567.2	1573.6	1626.5	1633.2	1632.5(05)
C ₂ H ₂	1229.1	1736.1	1742.5	1656.5	1661.0	1692.2	1697.1	1697.8(10)
CH ₄	1374.1	1749.0	1753.1	1744.3	1747.0	1756.6	1759.4	1759.3(06)
C ₂ H ₄	1793.9	2372.4	2379.3	2324.0	2328.9	2355.7	2360.8	2359.8(07)

Table 15.21 Errors relative to experiment in atomization energies (kJ/mol), calculated with all electrons correlated. The cc-pcV6Z energies have been obtained as described in Section 15.6.1

		HF	MP2	CCSD	CCSD(T)
$\bar{\Delta}$	cc-pCVDZ	-450.1	-76.2	-125.4	-103.3
	cc-pCVTZ	-426.1	-4.7	-65.1	-34.9
	cc-pCVQZ	-423.7	17.7	-46.1	-14.3
	cc-pCV5Z	-423.2	26.1	-39.8	-7.4
	cc-pcV6Z ^a	-423.1	29.7	-37.3	-4.7
Δ_{std}	cc-pCVDZ	187.3	36.8	51.2	37.4
	cc-pCVTZ	179.6	30.4	37.0	14.7
	cc-pCVQZ	179.1	33.8	32.1	7.3
	cc-pCV5Z	179.3	35.7	30.3	4.9
	cc-pcV6Z ^a	179.3	36.8	29.4	3.8
$\bar{\Delta}_{\text{abs}}$	cc-pCVDZ	450.1	76.2	125.4	103.3
	cc-pCVTZ	426.1	23.3	65.1	34.9
	cc-pCVQZ	423.7	28.6	46.1	14.3
	cc-pCV5Z	423.2	33.7	39.8	7.4
	cc-pcV6Z ^a	423.1	36.2	37.3	4.7
Δ_{max}	cc-pCVDZ	901.9	144.7	223.3	155.7
	cc-pCVTZ	857.8	55.2	161.4	58.8
	cc-pCVQZ	855.1	87.7	139.0	32.6
	cc-pCV5Z	854.8	99.3	129.9	21.9
	cc-pcV6Z ^a	854.4	104.5	125.7	17.0

^acc-pV6Z for the Hartree-Fock model.

neuere Entwicklungen:

aber z.T. noch nicht ganz black-box-praxisreif:

r12 bzw. f12: Hinzufügen von Basisfunktionen, die nicht nur von den Koordinaten eines einzigen Elektrons abhängen, sondern von dem Abstand zwischen zwei Elektronen \Rightarrow gleiche Qualität der Resultate mit deutlich kleineren Basissätzen. Hintergrund: 2e-cusps (Spitzen der Vielelektronen-Wellenfunktion nicht nur an den Kernorten, sondern auch an Punkten, an denen sich zwei Elektronen "treffen")

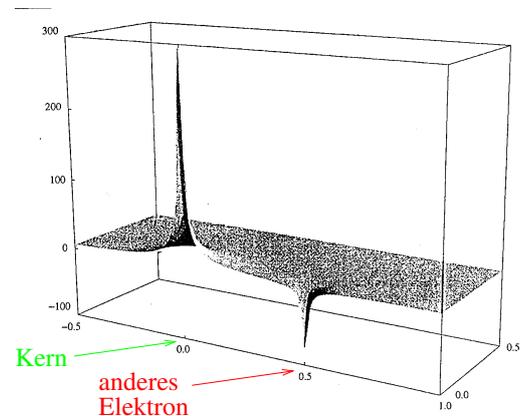
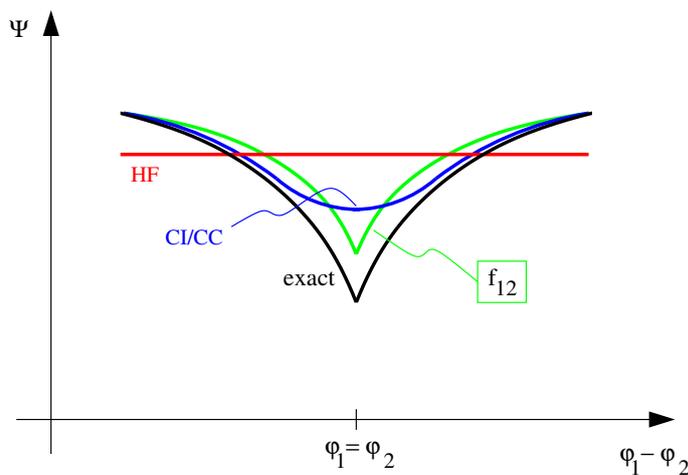


Fig. 7.4. The local kinetic energy (7.2.4) of an electron in the ground state of the helium atom. The local kinetic energy is plotted in a plane that contains the nucleus at the origin and the second electron fixed at a position $0.5a_0$ from the nucleus. Atomic units are used.

linear scaling: Elektronenkorrelation ist ein sehr *lokales* Phänomen (klingt ab mit r^{-6}) \Rightarrow die schlechten Skalierungen der expliziten Korrelationsmethoden (N^5 oder schlimmer) sind eigentlich ein Artefakt der Verwendung delocalisierter Molekülorbitale!

\Rightarrow es gibt formal linear skalierende Varianten von MPn und CC.

Einfache Berechnung angeregter Zustände?

HF- und DFT-Rechnungen erzeugen viele virtuelle (unbesetzte) Orbitale. Warum können wir keine Wellenfunktionen angeregter Zustände erzeugen, indem wir ein Elektron von einem besetzten in ein virtuelles Orbital anregen?

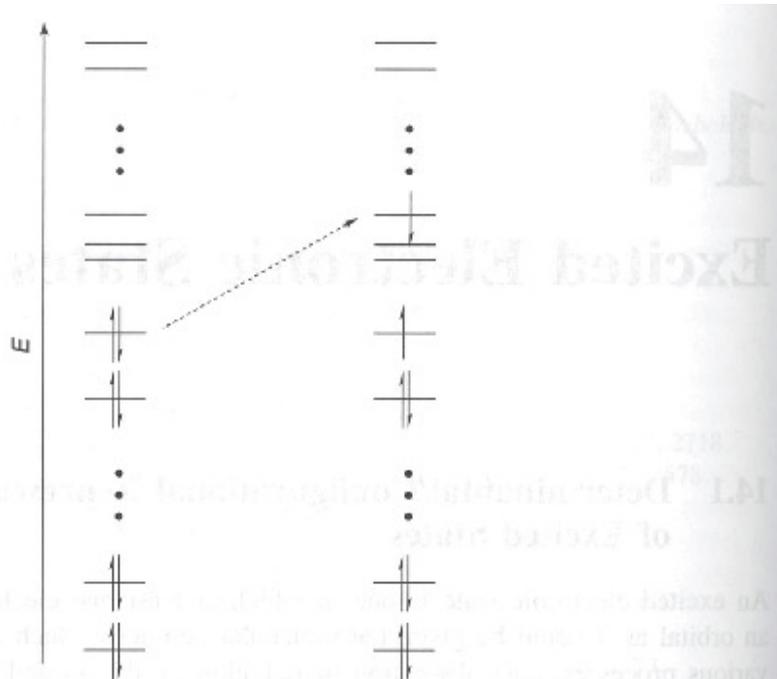


Figure 14.1 The singly excited state on the right may be qualitatively viewed as deriving from movement of an electron out of the ground-state HOMO into the indicated higher energy orbital (perhaps following absorption of a photon carrying the appropriate quantum of energy). Note, however, that the optimized orbitals of the ground state are at best approximations to those of the excited state

Große Probleme dabei:

- *direkte Erzeugung der Wellenfunktion ohne erneute SCF-Rechnung:*
keine Orbitalrelaxation; und Orbitale optimiert für Grundzustand, nicht für diesen angeregten Zustand
- *neue Wellenfunktion nur input für erneute SCF-Rechnung:*
 - SCF-Rechnung minimiert Energie durch Veränderung der Orbitale
⇒ dadurch meist Rückkehr in den Grundzustand
 - selbst wenn das nicht passiert: Wellenfunktion falsch, weil i.d.R. nicht orthogonal zu den unbekanntenen Wellenfunktionen aller anderen elektronischen Zustände (Grundzustand, angeregte Zustände)
- approximative 1-Determinanten-Form für angeregte Zustände deutlich schlechter als für Grundzustand

Etwas weniger schlechte Berechnung angeregter Zustände

configuration interaction singles (CIS)

CI-Rechnung nur mit der HF-Determinante und den daraus erzeugten “einfach angeregten” Slaterdeterminanten.

Vorteile: (gegenüber Banal-Strategie der vorigen Folie)

- Rechnung funktioniert (kein Kollaps in den Grundzustand)
- Wellenfunktionen der resultierenden Zustände sind orthogonal zueinander (und dadurch weniger schlecht)

Nachteile: Resultate nicht besonders gut / verlässlich, weil:

- größerer Rechenaufwand als bei Banalstrategie (s.o.)
- sehr starke Beschränkung des Vielteilchenbasisfunktionsatzes
- im Vgl. zu MCSCF (s.u.) wird das *nicht* kompensiert durch Nachoptimierung der Orbitale (immer noch die Grundzustandsorbitale)

Weitere Verbesserungen gegenüber CIS:

- verwende nicht HF-MOs im CIS, sondern Orbitale semiempirischer (s.u.) Methoden, *die spezielle für diesen Zweck angepaßt wurden* → **INDO/S**, **ZINDO**,...
- verwende nicht HF-MOs im CIS, sondern DFT-Orbitale und die üblichen Dichtefunktionale für die Integrale über MOs → (Tamm-Dancoff-Näherung an) “linear-response-time-dependent DFT” (LR-**TD-DFT**/TDA)

Bessere Berechnung angeregter Zustände

Single-reference CI bzw. CC, s.o.

und Multireferenzmethoden, s.u., am Ende von “Multireferenz” !

TD-DFT: nicht verwirren lassen...

- TD-DFT an sich ist *viel mehr* (und viel aufwendiger): DFT angewendet auf die zeitabhängige Schrödingergleichung
⇒ Simulation beliebiger zeitabhängiger Dynamik, in DFT-Näherung
- LR-TD-DFT/TDA ist eine *rechnerische Abkürzung* einer speziellen Anwendung von TD-DFT:
 - Term erster Ordnung (linear) einer Taylorentwicklung der “zeitlichen Antwort” einer Grundzustands-Elektronendichte auf eine oszillierende Störung
 - diese lineare Antwort soll die Schrödingergleichung in TD-DFT-Form erfüllen
 - es ergibt sich eine Eigenwertproblem-artige Gleichung zur Bestimmung der Polstellen dieser Antwortfunktion
 - diese Polstellen entsprechen den Energien der angeregten Zustände

Deshalb: “TD-DFT” in Quantenchemiepaketen meint normalerweise LR-TD-DFT/TDA

- inzwischen liefern solche LR-TD-DFT/TDA-Rechnungen auch Gradienten (Geometrieoptimierung in elektronisch angeregten Zuständen!), Frequenzen, viele weitere Moleküleigenschaften
- leider gibt es viele weitere, *merkwürdige* Abkürzungen in diesem Bereich (z.B. heißt LR-TD-HF häufig “random phase approximation (RPA)”)

Zeitabhängigkeit \Leftrightarrow angeregte Zustände

Die stationären Eigenzustände $\psi_n(x)$ eines durch den Hamiltonoperator \hat{H} beschriebenen Systemes ergeben sich aus

$$\hat{H}\psi_n(x) = E_n\psi_n(x) \quad , \quad (126)$$

Da \hat{H} hermitesch ist, bildet die Gesamtheit aller $\psi_n(x)$ eine vollständige Basis, in der wir zeitabhängige Wellenfunktionen desselben Systems exakt darstellen können: Die Lösung

$$\Psi(x, t) = e^{-i\hat{H}t/\hbar}\Psi(x, 0) \quad (127)$$

der zeitabhängigen Schrödingergleichung

$$i\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial t} = \hat{H}\Psi \quad (128)$$

lautet in der Basis der $\{\psi_n\}$:

$$\Psi(x, t) = \sum_n c_n e^{-iE_n t/\hbar} \psi_n(x) \quad (129)$$

Das zeigt:

- formal ist die gesamte Zeitentwicklung in den stationären Zuständen und ihren Energie-Eigenwerten enthalten
- umgekehrt enthält jede nicht-triviale Zeitentwicklung $\Psi(x, t)$ i.A. Informationen zu allen stationären Eigenzuständen, selbst wenn $\Psi(x, 0)$ (zu Beginn der Zeitentwicklung) der stationäre Grundzustand ist (*Achtung*: formal reicht es *nicht*, einfach nur eine Zeitentwicklung des Grundzustands zu erlauben! Daher ist oben genannte “Störung” nötig.)
- dieser formale Zusammenhang ist der *einzig*e Grund für das Kürzel “TD” im Namen LR-TD-DFT(TDA); insbesondere
- enthalten LR-TD-DFT/TDA-Rechnungen *keinerlei* Informationen über irgendwelche zeitlichen Entwicklungen angeregter Zustände
- und versuchen auch nicht, die eigentliche elektronische Anregung zu erfassen.

LR-TD-DFT/TDA in der Praxis

Elektronische LR-TD-DFT/TDA-Anregungsenergien sind

- weitgehend unabhängig vom Funktional (z.B. SVWN, BP86, B3LYP)
- und relativ genau (Fehler ca. 0.3 eV, i.Vgl. zu 0.9 eV und 1.65 eV für TD-HF = RPA bzw. CIS)

vorausgesetzt daß

- die Anregungsenergien klein sind (deutlich kleiner als die negative Orbitalenergie des höchsten besetzten Orbitals)
- keine Anregungen zu Orbitalen, die im vorliegenden Funktional nur schwach gebunden oder gar ungebunden sind.

Aufgrund der falschen Asymptotik (nicht $-1/r$) traditioneller Funktionale werden höhere Anregungsenergien deutlich schlechter, insbes. für

- Rydberg-Zustände;
- charge-transfer-Zustände;

(dabei qualitativ falsche Zustandsreihenfolge möglich!)

Beachte: LR-TD-DFT/TDA hat grundsätzliche Probleme mit:

- konischen Durchschneidungen (ggf. behandelbar mit erweiterten Methoden wie REKS)
- Zuständen mit Doppel-, Dreifach-, ...-Anregungscharakter (weil nur Einfachanregungen enthalten sind, wie bei CIS).

⇒ *erhebliche Verbesserung* möglich durch Verwendung *spezieller Funktionale*, die die Asymptotik korrigieren, z.B. HCTH(AC), PBE1PBE oder LC-BOP, sofern der Basissatz wenigstens triple-zeta-Qualität hat und zusätzliche diffuse Funktionen enthält.

Table 9-14. Electronic excitation energies for single electron excitations from the π (b_{3u}) orbital of C_2H_4 [eV] using an augmented POL basis set.

Transition	SVWN ^a	BLYP ^a	B3LYP ^a	HCTH(AC) ^a	PBE ^b	PBE1PBE ^b	PBE1PBE ^{b,c}	CASPT2 ^d	Exp ^a
$\pi \rightarrow \pi^*$ (${}^3B_{1u}$)	4.70	4.32	4.07	4.33	4.34	3.92	3.94	4.39	4.36
$\pi \rightarrow 3s$ (${}^3B_{3u}$)	6.51	6.13	6.50	7.10	6.48	6.79	6.85	7.05	6.98
$\pi \rightarrow 3s$ (${}^1B_{3u}$)	6.55	6.18	6.57	7.16	6.52	6.93	6.99	7.17	7.11
$\pi \rightarrow 3p\sigma$ (${}^3B_{1g}$)	7.03	6.63	7.05	7.76	7.06	7.36	7.42	7.80	7.79
$\pi \rightarrow 3p\sigma$ (${}^1B_{1g}$)	7.05	6.65	7.08	7.78	7.08	7.51	7.59	7.85	7.80
$\pi \rightarrow 3p\sigma$ (${}^1B_{2g}$)	7.04	6.63	7.09	7.77	7.03	7.52	7.62	7.95	7.90
$\pi \rightarrow \pi^*$ (${}^1B_{1u}$)	7.39	7.12	7.36	7.61	7.46	7.58	7.60	8.40	8.00
$\pi \rightarrow 3p\pi$ (3A_g)	7.27	6.90	7.33	8.15	8.04	8.08	8.34	8.26	8.15
$\pi \rightarrow 3p\pi$ (1A_g)	7.31	6.96	7.41	8.33	8.11	8.04	8.08	8.40	8.28
$\pi \rightarrow 3d\sigma$ (${}^3B_{3u}$)	7.10	6.66	7.34	8.64	8.65	8.55	8.66	8.57	8.57
$\pi \rightarrow 3d\sigma$ (${}^1B_{3u}$)	7.11	6.68	7.36	8.70	8.25	8.65	8.69	8.66	8.62
$\pi \rightarrow 3d\delta$ (${}^1B_{3u}$)	7.63	7.21	7.75	8.95	8.26	8.76	8.82	9.03	8.90
$\pi \rightarrow 3d\delta$ (${}^1B_{2u}$)	7.72	7.35	7.87	9.04	8.78	9.02	9.09	9.18	9.05
$\pi \rightarrow 3d\pi$ (${}^1B_{1u}$)	7.80	7.75	8.14	9.32	8.85	9.33	9.30	9.31	9.33
mean abs. error	0.94	1.26	0.85	0.07	0.43	0.21	0.19	0.09	

^a Taken from Tozer and Handy, 1998; ^b taken from Adamo, Scuseria and Barone, 1999; ^c with the 6-311++G(d,p) basis set; ^d taken from Serrano-Andrés, et al., 1993.

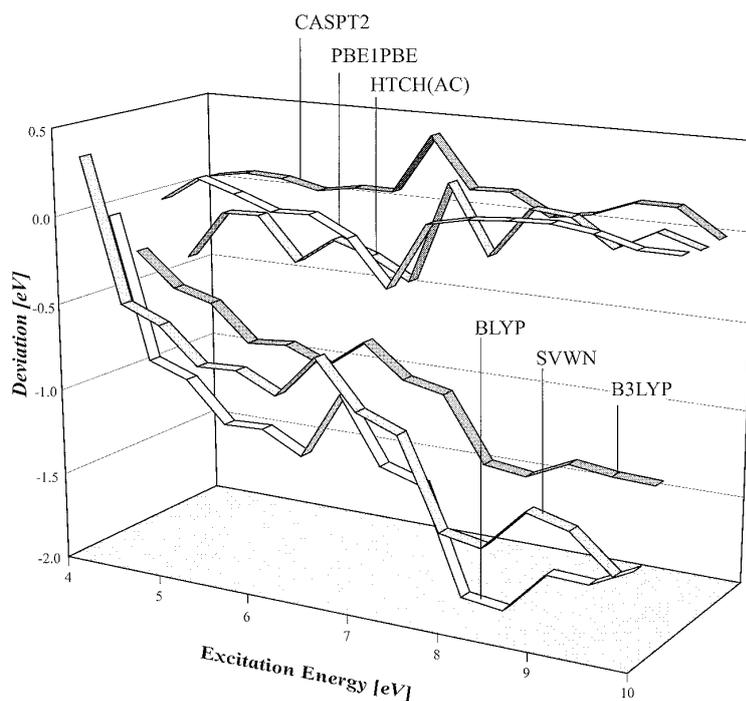


Figure 9-2. Performance of various functionals in the framework of time-dependent DFT for excitation energies of ethylene.

Multireferenz

Die traditionellen expliziten Korrelationsmethoden sind sog. *single-reference*-Methoden, d.h. sie setzen voraus:

- daß die Referenzdeterminante (i.d.R. die HF-Wellenfunktion) einen stark dominanten Beitrag zur exakten korrelierten Wellenfunktion liefert;
- daß unter den (sehr zahlreichen) “angeregten” Determinanten diejenigen die nächstwichtigen Beiträge liefern, die niedrige Anregungen (singles, doubles, ...) bezüglich der Referenzdeterminante darstellen.

In vielen Situationen sind diese Voraussetzungen erfüllt.

Sie sind typischerweise weniger gut oder gar nicht erfüllt bei

- elektronisch angeregten Zuständen,
- im elektronischen Grundzustand in der Nähe von Übergangszuständen,
- in seltenen Fällen bei Minima des Grundzustands, z.B.: O₃, (NO)₂, u.ä.

Verbesserung: Multireferenzbehandlung (MR):

- mehrere Determinanten werden als Referenz ausgewählt;
- single-, double-, ..., -Anregungen bezüglich all dieser Referenzdeterminanten werden mitgenommen.

Beachte: Daß FCI auch eine single-reference-Methode ist, ist egal — es ist trotzdem (formal) exakt, weil die Basis aller (angeregter) Determinanten vollständig ist (im Raum der Einteilchenbasis). Single- oder Multireferenz wird erst dann wichtig, wenn die FCI-Reihe (in irgendeiner Weise) abgebrochen wird (abgebrochenes CI oder CC) oder unvollständig behandelt wird (z.B. störungstheoretisch: MP2).

MCSCF

Hartree-Fock-SCF: Optimierung der Orbitale = der MO-Koeffizienten
(bei festen bzw. eigentlich gar nicht vorhandenen CI-Koeffizienten)

explizite Korrelationsverfahren: Optimierung der CI-Koeffizienten
(bei festen MO-Koeffizienten!)

MCSCF: gleichzeitige Optimierung von MO- und CI-Koeffizienten

MCSCF-Konvergenzverhalten problematisch durch viele, gekoppelte Parameter unterschiedlichen Charakters; daher:

- Lösung meist nicht als iteratives Eigenwertproblem, sondern mit (z.B. quasi-Newton-) Minimierungsverfahren;
- Mitnahme von genügend vielen Determinanten meist nicht praktikabel;
- typische Verwendung: Erzeugung einer Wellenfunktion, die die *statische Korrelation* (großer Beitrag der wenigen, wichtigsten Determinanten) qualitativ richtig beschreibt → Referenzfunktionen für nachfolgende Multireferenzbehandlung der *dynamischen Korrelation* (individuell kleine Beiträge sehr vieler weiterer Determinanten).

(auch hier gilt: Wenn FCI möglich wäre, müßten wir keine “Nachbesserung” der MO-Koeffizienten in der CI-Rechnung machen. Der MCSCF-Gedanke ist nur sinnvoll für eine abgebrochene CI-Entwicklung.)

CASSCF

derzeit populärste MCSCF-Variante:

Auswahl von der wichtigsten Determinanten indirekt, über Einteilung der (HF-)Orbitale in:

inaktive sind in allen Determinanten doppelt besetzt;

aktive sind zumindest in einigen Determinanten besetzt;

externe bleiben in allen Determinanten unbesetzt.

Im „complete active space MCSCF“ (CASSCF) macht man einen full-CI-Ansatz im Raum der aktiven Orbitale. Notation: $[n, m]$ -CASSCF = n Elektronen in allen möglichen Weisen verteilt auf m Orbitale.

Anzahl der Determinanten trotzdem problematisch hoch:

Table 4.3 Number of configurations generated in a $[n, n]$ -CASSCF wave function

n	Number of CSFs
2	3
4	20
6	175
8	1 764
10	19 404
12	226 512
14	2 760 615

Praktisches Limit auch heute noch im Bereich $n, m \leq 12 - 14$

⇒ Auswahl der “richtigen” aktiven Orbitale schwierig!

- *Faustregel*: σ - und σ^* - bzw. π - und π^* -Orbitale der an einer chemischen Reaktion beteiligten Einfach- bzw. Doppelbindungen
- aber: natürlich kann sich der Charakter der Orbitale im Verlauf der MCSCF-Rechnung ändern...

state-averaging

Vorsicht bei Photochemie:

Normales CASSCF optimiert die MOs für *einen* der elektronischen Zustände = für die anderen sind die MOs suboptimal.

⇒ dadurch große Fehler in der geometrischen Lage der konischen Durchschneidungen möglich.

Abhilfe: “state-averaged”-CASSCF (SA-CASSCF); erzeugt MOs, die für mehrere elektronische Zustände ähnlich gut (oder ähnlich schlecht) sind

⇒ viel bessere Chancen auf korrekte Position der konischen Durchschneidungen ⇒ viel kleinere Fehler in der Photodynamik.

explizite Multireferenz-Korrelationsverfahren

CASPT2: eine Art Multireferenz-Variante von MP2; populäre Methode zur einigermaßen genauen Berechnung elektronisch angeregter Zustände;

MR-CI: abgebrochene CI-Reihe mit mehreren Referenzdeterminanten; meist als MR-CISD; ältere Methode;

MR-CC: noch in der Entwicklung befindliche Multireferenz-Variante von coupled-cluster.

typisches Vorgehen: zunächst eine CASSCF-Rechnung, danach eine der obigen (CASPT2, MRCI, MRCC) mit den CASSCF-Orbitalen.

Vorteile dieser Verfahren gegenüber TD-DFT:

- keine systematischen Fehler bei Rydberg- oder charge-transfer-Zuständen.
- ab-initio: richtige Resultate aus den richtigen Gründen;

Nachteile:

- Rechnungen bereits durch die Methoden erheblich teurer,
- zusätzlich: Wie bei den single-reference-Korrelationsmethoden gilt auch hier: Multireferenz-Korrelation mit kleinen Basissätzen ist problematisch bis sinnlos.

Semiempirische Methoden: Grundgedanken

- behalte einige oder alle wichtigen Merkmale quantenchemischer Rechnungen (im Gegensatz z.B. zu Kraftfeldmethoden); salopp formuliert: in semiempirischen Methoden gibt es Elektronen, in Kraftfeldmethoden nicht.
- führe Vereinfachungen ein, die die Rechnung erheblich beschleunigen; typischerweise:
 - Vernachlässigung vieler Integrale (über Operatoren und Basisfunktionen), insbes. der meisten Zweielektronenintegrale;
 - Ersetzung von (verbleibenden) Integralen durch einfache Funktionsausdrücke mit adjustierbaren Parametern; (Achtung: dadurch oft gar keine Basisfunktionen mehr wählbar!)
 - bis hin zu Ersetzung ganzer Fockmatrixelemente durch Parameter.
- Anpassung aller Parameter durch Minimierung der Differenz zwischen Resultaten semiempirischer Rechnungen und
 - experimentellen Daten
 - und/oder hochgenauen ab-initio-Rechnungen.

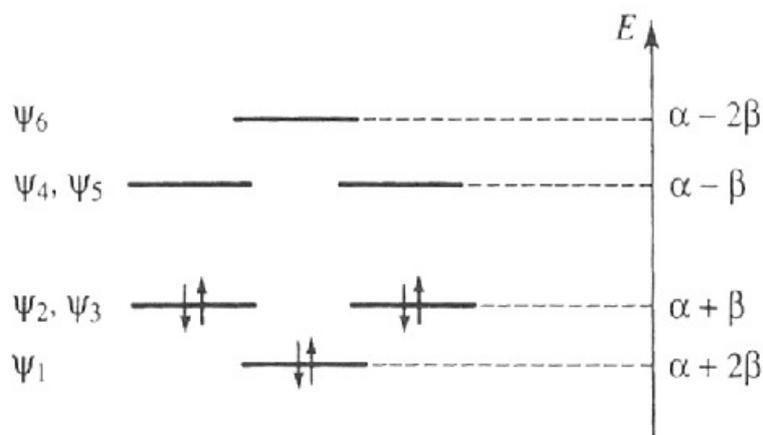
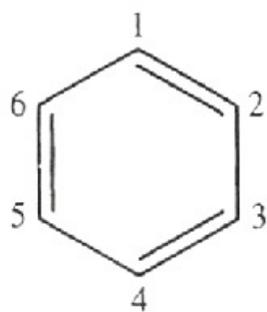
traditionelles Ziel: universeller Parametersatz pro Atom (ca. ein Dutzend)

- Hoffnung: durch diese Parameteranpassung können sogar Elektronenkorrelationseffekte implizit mitberücksichtigt werden.
- Preis: semiempirische Methoden sind i.Ggs. zu ab-initio-Methoden nicht universell, sondern können nur solche molekularen Systeme, für deren Atome bereits optimierte Parametersätze vorliegen.

Hückel-Theorie

- nur für planare, konjugierte π -Elektronensysteme (keine σ -Elektronen)
- direkte Aufstellung der Fock-Matrix (Zeilen/Spalten numeriert nach Atomen) mit nur 2 Parametern:
 - α : für die Diagonalelemente
 - β : für Außerdiagonalelemente direkt benachbarter (gebundener) Atome (alle anderen Fock-Matrixelemente werden Null gesetzt).
- daher: nicht iterativ (Diagonalisierung der Fock-Matrix, kein SCF-Zyklus nötig)
- liefert qualitativ korrekte Molekülorbitale und -energien für einige wenige, geeignete Systeme
- nur für Lehrzwecke brauchbar, keine praktische Anwendbarkeit.

$$\begin{pmatrix} \alpha & \beta & 0 & 0 & 0 & \beta \\ \beta & \alpha & \beta & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \beta & \alpha & \beta & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \beta & \alpha & \beta & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \beta & \alpha & \beta \\ \beta & 0 & 0 & 0 & \beta & \alpha \end{pmatrix}$$



extended-Hückel-Theorie (EHT)

- Erweiterung der einfachen Hückel-Theorie auf
 - nicht-planare Systeme
 - und Mitberücksichtigung der σ -Elektronen

- ähnliche, direkte Aufstellung der Fock-Matrix:

Diagonalelemente: negative atomare Ionisierungspotentiale (siehe Koopmans Theorem!);

Außerdiagonalelemente: Produkt aus dem Mittelwert der Diagonalelemente, einem Überlappungsintegral (von Slater-Basisfunktionen) und einem empirischen Faktor.

- daher ebenfalls nicht iterativ
- kann aber zu einer iterativen Methode erweitert werden (SCC, self-consistent charge iterations; berücksichtigt dann, daß ein Fockmatrix-Diagonalelement nicht nur vom Typ des Atoms abhängt, sondern auch von dessen molekularer Umgebung).
- Für quantitative Rechnungen unbrauchbar;
Hauptanwendung: Erzeugung qualitativ korrekter Molekülorbitale, als Startorbitale in ab-initio-SCF-Rechnungen.
- EHT ist praktisch identisch zum “tight-binding”-Modell der Physiker.

NDDO-Verfahren

- Minimale Basis aus Slaterfunktionen: eine s-Funktion am H-Atom, eine s- und ein Satz p-Funktionen (p_x, p_y, p_z) an Atomen der 2. Periode
- Aufstellung der Fockmatrix in dieser Basis, wie im HF-Verfahren, dabei aber
 - “zero differential overlap”(ZDO)-Approximation: Produkte aus Basisfunktionen an *verschiedenen* Atomen werden Null gesetzt
⇒ sehr viele Integrale in den Fockmatrixelementen verschwinden.
 - verbleibende Integrale werden z.T. modifiziert, vereinfacht und mit Parametern versehen.
- danach üblicher SCF-Zyklus (wie in HF), also iterativ!
- mindestens 12 Parameter pro Atom
(aber keine Atompaar-Parameter)

Weitere Varianten/Methodenklassen (CNDO/x, MINDO/x, SINDO, INDO/S, ZINDO, usw.) werden hier nicht näher behandelt.

MNDO, AM1, PM3, PM5,...

eng verwandte Vertreter der NDDO-Verfahrensklasse:

MNDO: (modified neglect of differential overlap; Dewar/Thiel, 1977)
einige Parameter aus Atomspektrendaten, andere aus per-Hand-Anpassung
an molekulare Daten

AM1: (Austin Model 1; Dewar/Stewart, 1985)
MNDO mit einer ad-hoc-erweiterten Beschreibung der core-core-Abstoßung
und einer Reparametrisierung

PM3: (parametric model 3; Stewart, 1989)
simultane, automatisierte Neubestimmung aller Parameter in AM1

PMx: (x=5,6,...; Stewart, 2004)
erneute Reparametrisierungen von AM1, mit erweiterten Moleküldaten-
sätzen

neuere semiempirische Verfahren: OMx

OM = Orthogonalisierungsmethode, x=1,2,3; Thiel et al. (2000+)

enthält prinzipielle Verbesserungen gegenüber dem MNDO/AM1/PM3-Stamm-
baum, die einige Fehler der ZDO-Approximation (Überlappungsmatrix=1)
reparieren.

Typische Ergebnisse/Zeiten semiempirischer Rechnungen

intrinsische Fehler/Å: HF/LDA-DFT: 0.02-0.03, MP2: 0.005, CCSD(T): 0.002

Table 3.2 Average errors in bond distances (Å)

Bond to:	MNDO	AM1	PM3
H	0.015	0.006	0.005
C	0.002	0.002	0.002
N	0.015	0.014	0.012
O	0.017	0.011	0.006
F	0.023	0.017	0.011
Si	0.030	0.019	0.045

TABLE 2: Mean Absolute Deviations for the Standard CHNO Test Set

property ^a	N ^b	MNDO	AM1	PM3	OM1	OM1	OM2	OM3	DFTB ^c
ΔH_f (kcal/mol)	140	6.3	5.5	4.2	3.5	3.1	2.9	7.7 ^c	
R (pm)	242	1.4	1.7	1.1	1.2	1.6	2.0	1.5	
θ (deg)	101	2.6	1.9	2.1	1.8	2.2	1.8	1.3	
IP (eV)	52	0.46	0.35	0.42	0.32	0.26	0.45	3.82	
μ (D)	63	0.35	0.26	0.27	0.25	0.28	0.27	0.37	
ν (cm ⁻¹)	112	241	172	151	189	155	120	90	

^a Heats of formation ΔH_f , bond lengths R , bond angles θ , vertical ionization potentials IP from Koopmans' theorem, dipole moments μ , harmonic vibrational wavenumbers ν . ^b N comparisons. ^c $N = 139$, triplet O₂ excluded.

TABLE 4: Mean Absolute Deviations for Heats of Formation (kcal/mol) (G2 and G3 Sets)^a

compounds	N ^b	G3	B3LYP	MNDO	AM1	PM3	OM1	OM2	OM3	DFTB ^c
G2 CHNO	81	0.69	2.35	7.72	7.37	6.77	4.39	3.36	3.82	9.19
G3 CHNO	47	0.94	7.12	7.13	6.27	4.43	4.36	3.15	3.62	4.50
G2 IPs	32	1.13	5.15	12.55	12.22	11.93	10.57	7.13	6.91	9.70
G2 EAs	29	0.97	3.57	15.44	11.80	9.22	13.70	8.60	8.39	12.30
alkanes C1–C16	16	0.49 ^d	15.44 ^e	1.81	10.94 ^e	2.24	1.54	2.03	0.44	5.99 ^e

^a Reference data, G3 results, and B3LYP results from references 22 and 23. ^b N comparisons. ^c $N = 78, 26$, and 22 in rows 1, 3, and 4, respectively, triplets excluded (see Supporting Information for details). ^d G3 data only up to C₈H₁₈. ^e Error increases with molecular size, e.g., up to 30 kcal/mol for C₁₆H₃₄ in B3LYP.

- diese semiempirischen Verfahren sind ca. 100mal schneller als ab-initio
- erheblich größere Systeme möglich, derzeit bis zu Geometrieoptimierung ganzer Proteine (Bakteriochlorophyll, Hämoglobin u.ä.; 900 Aminosäuren bzw. 14500 Atome in einigen Wochen CPU-Zeit)
- *aber*: Genauigkeit hängt davon ab, wie eng das untersuchte Molekül mit denen im "Trainingsatz" (Moleküle, die zur Parameteroptimierung verwendet wurden) verwandt ist! \Rightarrow unerwartete "Ausrutscher" möglich, immer mit ab-initio-Methoden vergleichen.

Semiempirie: Ausblick

- Anpassung der Parameter einer semiempirischen Methode an ein einziges Molekül / eine einzige Reaktion \Rightarrow erheblich bessere Resultate!
Problem: Berechnung ausreichend vieler Referenzdaten.
- Kombination von semiempirischen Methoden mit vereinfachten CI-Verfahren \Rightarrow sehr schnelle Berechnung angeregter elektronischer Zustände.
- beides zusammen kann Genauigkeit von CASSCF/CASPT2 erreichen.



St.Ab-Initio und seine Jünger

Semiempirische Methoden werden seit ca. 20 Jahren totgesagt, erleben aber immer wieder Auferstehungen. Können mit Bedacht verwendet sehr hilfreich sein!

Gn-“Theorien”

$n=1,2,3,4$; entwickelt 1990 (G1) bis 2007 (G4);
z.T. recht beliebt in der Gaussian-Gemeinde.

Empirische Konglomerate mehrerer Rechnungen mit mehreren Basissätzen, mit dem Versuch, daraus genauere Resultate zu extrapolieren.

Als abschreckendes Beispiel: G4-“Theorie”

1. Geometrieoptimierung mit B3LYP/6-31G(2df,p)
2. für konvergierte Struktur, berechne harmonische Frequenzen und skaliere sie mit dem Faktor 0.9854
3. ermittle die HF/CBS-Energie aus zwei HF-Rechnungen, mit einer aug-cc-pVQZ- und einer aug-cc-pV5Z-Basis, unter Verwendung einer ganz bestimmten Extrapolationsformel, die den empirischen Parameter 1.63 enthält
4. führe eine MP4/6-31G(d)-Rechnung durch, ermittle aus weiteren Rechnungen Korrekturen für
 - 4a) diffuse Basisfunktionen: MP4/6-31+G(d)
 - 4b) höhere Polarisationsfunktionen: MP4/6-31G(2df,p)
 - 4c) Korrelationseffekte jenseits von MP4: CCSD(T)/6-31G(d)
 - 4d) weitere “Nicht-Additivitäts”-effekte unterschiedlich großer Basissätze: vier MP2-Rechnungen
5. verrechne die MP4/6-31G(d)-Energie aus Schritt (4) mit den Korrekturen (4a)-(4d), mit der HF/CBS-Extrapolationskorrektur aus (3) und mit einer auf Atome heruntergebrochenen Spin-Bahn-Korrektur (aus Experimenten und Rechnungen)
6. addiere eine weitere “high-level-correction”, die mehrere empirische Parameter enthält, und die Nullpunktsenergie aus (2).

Dieses Vorgehen und die enthaltenen Parameter wurden mit einem Satz Testmoleküle entwickelt und dann an größeren Molekültestsätzen (mit ähnlichen Namen: G2, G3) überprüft.

Vorteil: Genauere Resultate aus weniger aufwendigen Rechnungen.

Nachteile: keine fundierte Theorie, sondern empirisches “Kochrezept”; selbes Problem wie Semiempirie: gut für Moleküle nahe am Trainingsatz, evtl. ganz schlecht weit außerhalb davon.

QM/MM

Behandlung des wichtigsten Teils eines Systems (z.B.: aktives Zentrum eines Proteins) mit Quantenchemiemethoden (QM=Quantenmechanik), Rest (z.B.: übriges Protein) mit Kraftfeldmethoden (MM=Molekülmechanik)

prinzipielle Probleme:

1. korrekte Trennung der beiden Teile:

- trivial, wenn sie ohnehin separiert sind, z.B. Molekül und umgebendes Lösungsmittel;
- schwierig, wenn dabei kovalente Bindungen gebrochen werden müssen: link-Atome zum sauberen Abschluß der elektronischen Wellenfunktion

2. korrekte Kopplung der beiden Teile

mechanische Einbettung: auf die QM-Atome wirken rein sterische Zusatzkräfte aus dem MM-Teil, und umgekehrt; keine Verbindung zwischen den QM-Elektronen und den MM-Partialladungen; i.d.R. nicht gut genug.

elektronische Einbettung: zusätzlich zur mechanischen Einbettung "sieht" die QM-Wellenfunktion auch die MM-Partialladungen.

polarisierbare Einbettung: zusätzlich beeinflußt die QM-Wellenfunktion auch die MM-Partialladungen; nur möglich mit polarisierbaren Kraftfeldern; erheblich aufwendiger weil Selbstkonsistenzzyklus der QM- und MM-Ladungen nötig.

ONIOM

Erweiterungen des QM/MM-Grundgedankens:

- Aufteilung in ggf. auch mehr als 2 Schichten,
- Verwendung unterschiedlich aufwendiger QM-Niveaus für einige Schichten,
- approximative Extrapolation auf die Behandlung des Gesamtsystems mit der teuersten Methode.

Kontinuum-Solvatationsmodelle

modellhafte Berücksichtigung eines Lösungsmittels ohne molekulare Details:

- Lösungsmittel = kontinuierliches, polarisierbares Material mit bestimmter Dielektrizitätskonstante
- gelöstes Molekül befindet sich in einem geeignet geformten Loch in diesem Material.

Modellhaft berechnet werden typischerweise 3 Beiträge:

1. (freie) Energie für die Erzeugung des Lochs,
2. Dispersions-/Repulsions-WW zwischen gelöstem Molekül und Umgebung,
3. elektrostatische WW zwischen Molekül und Umgebung.

Beitrag (3) erfordert strenggenommen einen Selbstkonsistenzzyklus (SCRf = self-consistent reaction field).

Typische Methoden wie

PCM (polarizable continuum model)

COSMO (conductor-like screening model; heißt in Gaussian CPCM)

unterscheiden sich in technischen Details der Bestimmung der Beiträge (1)-(3).

Quantenchemische Programmpakete

allgemeine Quantenchemie:

Gaussian: kommerziell (eigene Firma), Marktführer weltweit

Molpro: kommerziell (Uni Stuttgart, Uni Cardiff); ursprünglich spezialisiert auf MCSCF, MRCI (hochgenaue Resultate für kleine Moleküle)

Turbomole: kommerziell (Uni Karlsruhe); für schwach vernetzte PCs

Q-Chem: kommerziell (eigene Firma), modernerer Gaussian-Ableger

Gamess: populärstes freies Programmpaket (Mark Gordon, Iowa State Univ.) (Gamess-UK: britischer Ableger, fast kostenlos)

NWChem: freies Programmpaket (Pacific Northwest National Lab), speziell für Parallelisierung auf extrem vielen Prozessoren

Orca: freies Programmpaket (Frank Neese, MPI Mülheim), mit Schwerpunkt auf spektroskopischen Eigenschaften offenschaliger Systeme

Spartan, Jaguar, Hyperchem, ...

speziellere Pakete:

Mopac: frei für akademischen Gebrauch, semiempirische Rechnungen

Crystal: kommerziell, eins von vielen Festkörper-Programmen

CPMD/CP2K: freie ab-initio-Moleküldynamik im Car-Parrinello-Stil

Amber, CHARMM, Gromacs, NAMD, ...: unzählige kommerzielle und freie Programme für klassische Moleküldynamik: ...

verfügbar in Kiel (Campuslizenz): Gaussian, Molpro, Turbomole

verfügbar am HLRN (Berlin/Hannover): Gaussian, Molpro, Turbomole, Gamess-UK, NWChem, CPMD, NAMD, Gromacs.

Strategien und Tips für eigene Quantenchemierechnungen

- B3LYP/6-31G* ist *nicht* die einzige, letztgültige Antwort auf alle Fragen
- Gaussian ist nicht das einzige Quantenchemieprogramm.
- Für erste Schritte auch in Betracht ziehen:
 - nicht-Hybrid-Funktionale (BP86, VSXC, TPSS, o.ä.): schneller aber ähnlich gut
 - Vorversuche ggf. auch mit semiempirischen Methoden
- Verfeinerungen:
 - unbedingt Basissatz vergrößern; Konvergenz nicht vor triple-zeta
 - Vorsicht vor DFT-Fallen, insbes. van-der-Waals-Wechselwirkungen (mögliche Hilfe: DFT-D)
 - wenn möglich mit MP2/cc-pVTZ vergleichen:
 - * qualitativ ähnliche Resultate: DFT und MP2 vermutlich nahe der Wahrheit
 - * qualitative Abweichungen: vermutlich sowohl DFT als auch MP2 falsch!
 - single-point-Rechnungen mit CCSD(T) versuchen (sinnlos unterhalb von triple-zeta)
- *balancierte Rechnungen* machen! *Sinnlos* ist:
 - viel Korrelation mit kleinen Basissätzen (z.B.: CCSD(T)/6-31G*)
 - riesige Basissätze mit wenig/keiner Korrelation
- ganz generell Vorsicht bei Übergangszuständen! Im Gegensatz zu PES-Minima dort oft Multireferenzcharakter \Rightarrow fast alle Methoden haben Probleme!
- diverse diagnostische Größen für Multireferenzcharakter:
 - T_1 -*diagnostic*: Faustregel: Multireferenzfall bei $T_1 \geq 0.02$; ist nicht größenkonsistent \Rightarrow Probleme bei großen Molekülen, keine Vergleichbarkeit bei verschieden großen Molekülen; gilt daher als etwas veraltet
 - D_1 -*diagnostic*: o.k. wenn $D_1 \leq 0.015$ für MP2 bzw. ≤ 0.02 für CC; Vorsicht bei $D_1 \leq 0.04$ für MP2 bzw. ≤ 0.05 für CC; bei noch größeren Werten von D_1 sind MP2 bzw. CC *nicht* mehr gut genug!

- wenn die Festplatte zu klein wird: *integral-direkt* rechnen:
Integrale werden nicht abgespeichert, sondern bei Bedarf neu gerechnet
⇒ mehr CPU-Zeit für weniger Plattenplatz; ist wegen langsamem I/O bei großen Systemen irgendwann faktisch schneller als eine traditionelle Rechnung. (integral-direkt geht nicht in allen Paketen für alle Methoden)
- *RI / density/Poisson-fitting*: ändert nicht die Skalierung der Methoden, aber verkleinert den Vorfaktor stark (Faustregel: Faktor 10 schneller, ohne Genauigkeitsverlust) → z.Z. häufig noch besser als angeblich linear skalierende Methoden!
- Minima wann immer möglich mit Frequenzrechnungen als solche bestätigen; dabei notfalls erlaubt, Frequenzen auf niedrigerem Niveau zu rechnen (nach Nachoptimierung)
- aufgefundene Übergangszustände sowohl durch Frequenzrechnungen bestätigen als auch überprüfen, daß sie die gesuchten Minima verbinden.
- Gaussian auf lokalen Windows-Desktoprechnern reicht nicht für ernsthafte Produktionsrechnungen; Alternativen:
 - wenn vorhanden, arbeitskreis-/institutseigene Rechnercluster nützen (alt: dirac@phc; seit 2011 durch neuen Cluster pauli@phc ersetzt)
 - CAU-Rechenzentrum:
 - * NEC-SX9: “alter” Vektorrechner, aber hervorragend für Gaussian; neuerdings ergänzt durch skalaren Linux-Cluster mit 1088 cores
 - * rzcluster (Stand Feb 2012): 196 Knoten mit insges. 1558 cores, pro Knoten: 4–48 cores, 4–256 GB Speicher, Gigabit oder Infiniband, 34 TB globaler Plattenplatz
 - * einzige Nutzungsvoraussetzung: 2 einfache Formulare ausfüllen.
 - überregionale Höchstleistungsrechenzentren wie HLRN (Berlin/Hannover):
 - * ≫ 60000 cores, > 200 TB memory, > 7 PB Plattenplatz, Hochleistungskommunikation
 - * Nutzung nur mit bewilligtem wissenschaftlichem Antrag

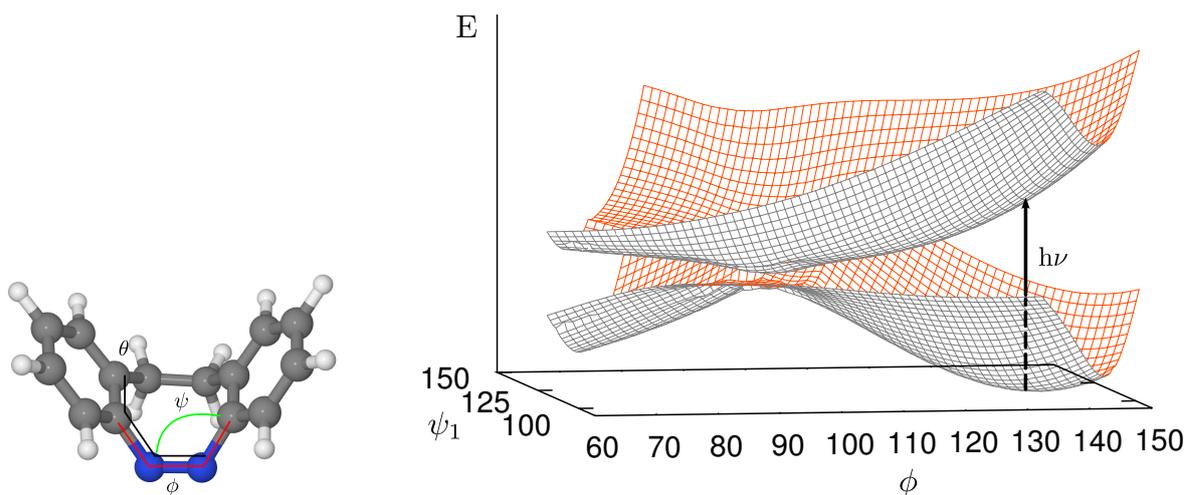
Direkte Dynamik

klassisch-mechanische MD für die Kernbewegung mit *on-the-fly*-Lösung des elektronischen Problems bei jedem MD-Zeitschritt, zur Berechnung der Kräfte auf die Kerne (auch genannt: Born-Oppenheimer-Dynamik (BOMD) oder ab-initio-MD (AIMD)).

Defizite der AIMD-Modellierung:

- viel zu aufwendig für große Systeme, lange Trajektorien, große Trajektorienscharen
- klassisch-mechanische Dynamik manchmal gute, manchmal nicht so gute Näherung an die wahren Kernbewegungen
- bei Übergängen zwischen elektronischen Flächen sind Kern- und Elektronenbewegung nicht mehr trennbar \Rightarrow Gesamtsystembewegung “noch weniger klassisch-mechanisch”

natürlich schneller: direkte Dynamik mit semiempirischen Methoden; derzeit en-vogue: Kombination mit surface-hopping (Tully) zur Berechnung photochemischer Dynamik auf elektronisch angeregten Potentialflächen.



Animation: brAB-Isomerisierung

(aus der Diplomarbeit von Ole Carstensen, AK Hartke)

CPMD

Spezialfall von AIMD, 1985 erfunden von Car und Parrinello:

- DFT für die Elektronen
- plane-wave-Basis; Vorteil: raumfest \rightarrow keine Änderung der Integrale über Basisfunktionen bei Kernbewegung; Nachteil: sehr große Basis \rightarrow riesige Fock-Matrix, Diagonalisierung sehr teuer
- Trick: Diagonalisiere nur einmal am Anfang; dann bekommen die MO-Koeffizienten eine fiktive Masse zugewiesen und werden gleichzeitig mit den Kernen propagiert = Nachführung der Wellenfunktion an die sich verändernde Molekülstruktur
- leider nicht übertragbar auf ab-initio-MD mit expliziter Korrelation und konventionellen atomzentrierten Basisfunktionen (Killer-1: Neuberechnung der Integrale bei jedem Schritt; Killer-2: Fock-Matrix viel kleiner, daher spart Nachführung der MO-Koeffizienten nur sehr wenig)

Vorteile:

- wg. plane waves gut angepaßt an Festkörperphysik
- vgl.weise schnell durch Ersparung vieler Diagonalisierungen
- allgemeine Programmpakete verfügbar: CPMD, CP2k

Nachteile:

- weitestgehend gebunden an GGA-DFT \Rightarrow alle GGA-DFT-Nachteile
- weitestgehend gebunden an plane-wave-Basis \Rightarrow Schwierigkeiten mit nicht-periodischen Systemen
- mehrere Größenordnungen teurer als Kraftfeld-MD \Rightarrow meist zu kleine Modellsysteme und viel zu kurze und/oder viel zu wenige Trajektorien; derzeitiges Leistungsvermögen: wenige Hundert Atome über wenige Pikosekunden in einigen Wochen Supercomputer-Rechenzeit
- trotz Erweiterungen in diese Richtung noch keine echte quantenmechanische Dynamik der Kerne möglich.

Quantenmechanische Kerndynamik

direkte Lösung der zeitabhängigen Schrödingergleichung für die Kernbewegung, unter Voraussetzung des Vorliegens von BO-Potentialfläche(n) V der Elektronen.

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\Psi = \hat{H}\Psi = (\hat{T} + V)\Psi \quad (130)$$

⇒ sich bewegende Wellenpakete (anstelle klassisch-mechanischer Trajektorien) mit allen Quanteneffekten (Nullpunktsenergie, Unschärfe, Tunneln, Interferenz)

bildhafter Einstieg in zeitabhängige Wellenfunktionen:

<http://www.quantum-physics.polytechnique.fr/en/>

- Zeitabhängigkeit durch Superposition stationärer Zustände
- sich bewegende Wellenpakete in verschiedenen Potentialen

Quantenmechanische Kerndynamik in der Praxis

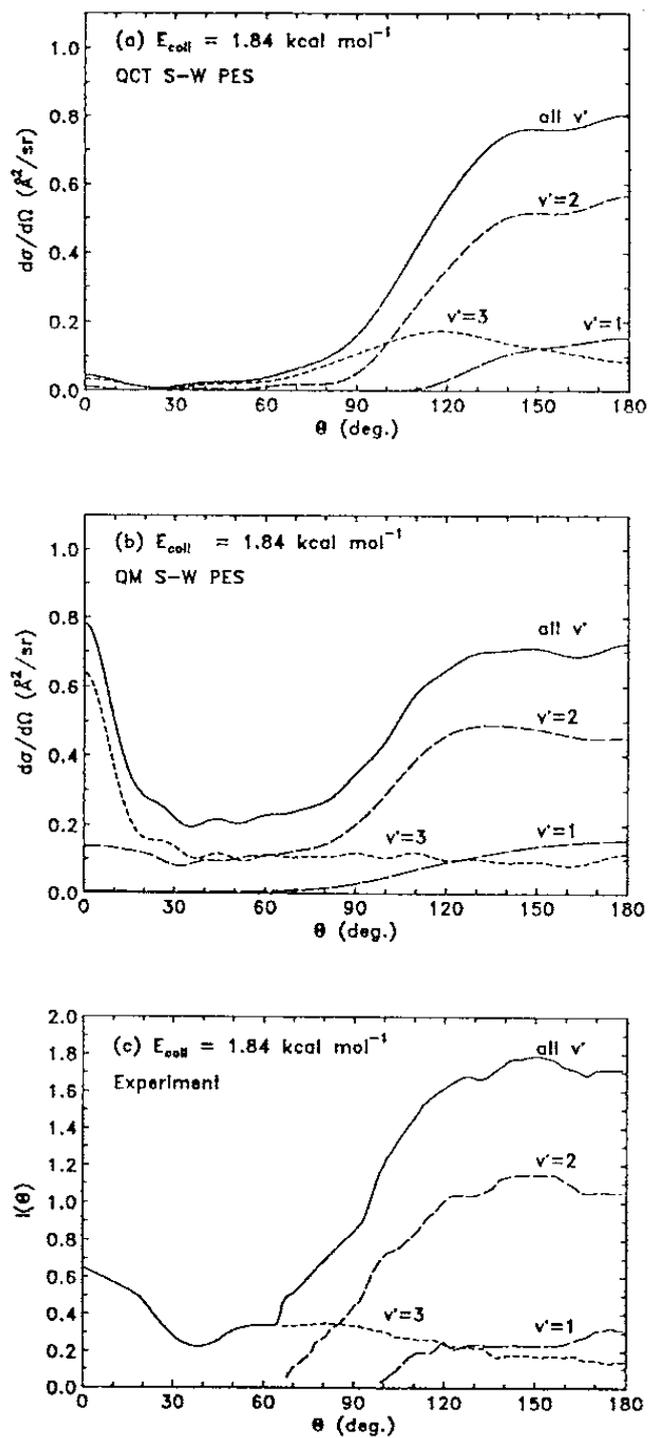
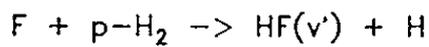
- Darstellung der Wellenfunktion (und Vorausberechnung der Potentialfläche(n)) skaliert exponentiell mit der Anzahl der Freiheitsgrade \Rightarrow 1990 waren 3-atomige Moleküle Routine, heute 4-atomige... (das dann aber exakt, ohne jegliche Näherungen)

Streurrechnung F+H₂ klassisch vs. QMech

- Berechnung von $k(T)$ mit Zusatztricks quasi-exakt möglich bis ca. 20 Freiheitsgrade; aber dann wird es schon sehr schwierig, die PES in einem hinreichend großen Gebiet hinreichend genau zu berechnen (0.5 kJ/mol Fehler in der Barriere bewirken ca. 50% Fehler in $k(T)$!)

Beispiele direkte $k(T)$ -Berechnung

- direkte Dynamik problematisch, da $x(t)$ keine QM-Grundgröße ist
- starke Entwicklungsbemühungen in Richtung “semiklassischer” Verfahren: teilweise/approximative Berücksichtigung von Quanteneffekten ohne den Preis der exponentiellen Skalierung.



QCT: Aoiz et al., Chem. Phys. Lett. 223 (1994) 215.

QM: Castillo et al., J. Chem. Phys. 104 (1996) 6531.

exp: Neumark et al., J. Chem. Phys. 82 (1985) 3045.

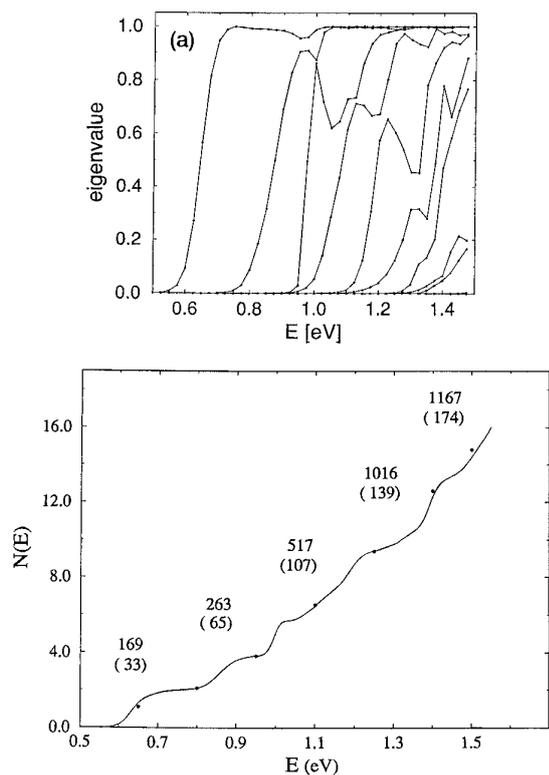


Figure 3. (a) Eigen reaction probabilities $\{p_k(E)\}$ for the three-dimensional $\text{H} + \text{H}_2$ reaction (for $J = 0$), as a function of total energy. (b) The cumulative reaction probability $N(E) = \sum_k p_k(E)$.

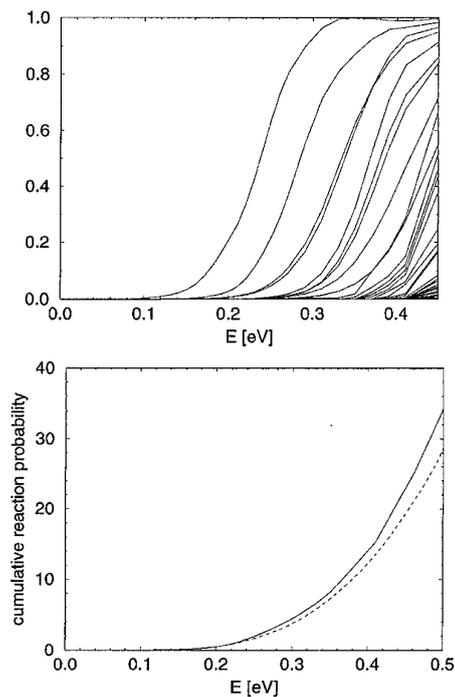


Figure 4. (a) Eigen reaction probabilities $\{p_k(E)\}$ for the three-dimensional $\text{H}_2 + \text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{H}$ reaction (for $J = 0$), as a function of energy. (b) The cumulative reaction probability $N(E) = \sum_k p_k(E)$ for this reaction.

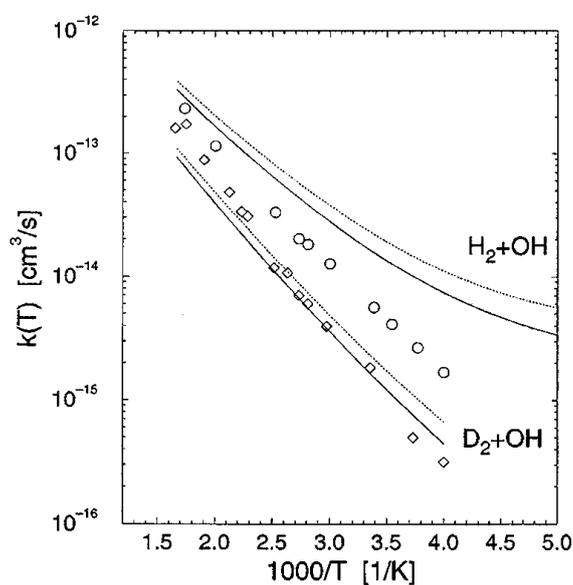


FIG. 5. Thermal rate constants for the $\text{H}_2 + \text{OH}$ and $\text{D}_2 + \text{OH}$ reaction: experimental data is shown with circles ($\text{H}_2 + \text{OH}$) and diamonds ($\text{D}_2 + \text{OH}$). The calculated data for both reactions is presented by full lines [the partition function of eq. (18)] and dotted lines [the partition function of eq. (17)].

12-dimensionale Rechnungen zu $\text{O} + \text{CH}_4 \rightarrow \text{OH} + \text{CH}_3$;
im Vergleich zum Experiment, zu TST und zu reduziert-dimensionalen Mo-
dellen:

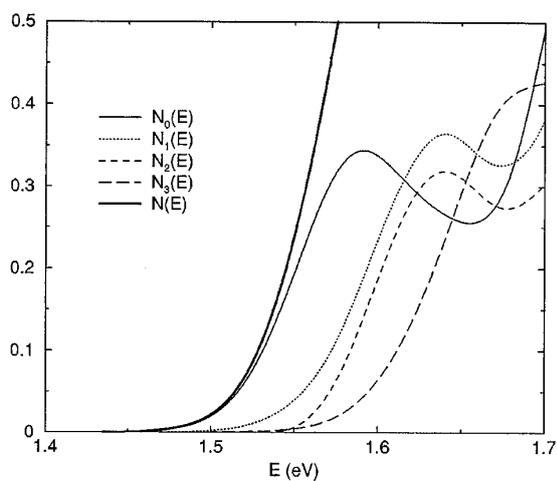


FIG. 1. Cumulative reaction probability, $N(E)$ and contribution of the different vibrational states of the activated complex.

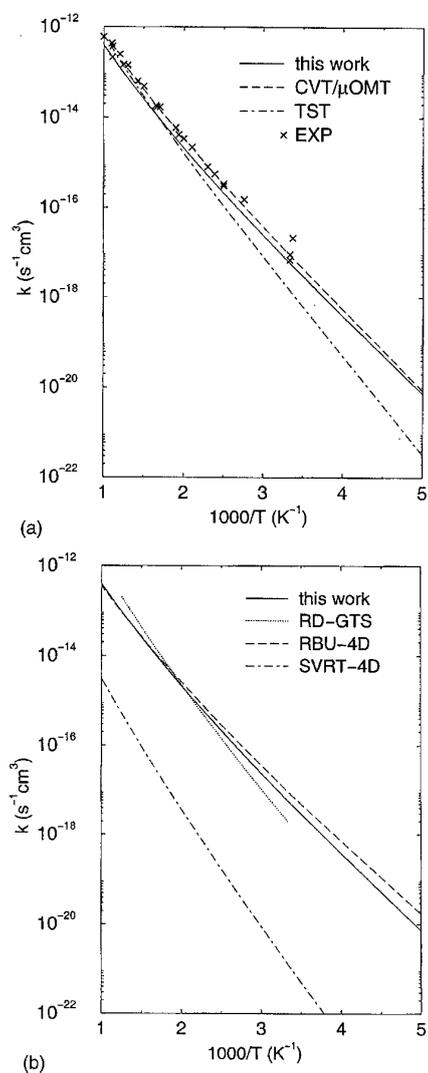


FIG. 2. Arrhenius plot of the thermal rate constant. (a) Full-dimensional QM results are shown together with experimental points and transition state theory models. (b) Full- D rate constant values and several reduced dimensionality (4D) calculations.

Ausblick: Zukunft der Theoretischen Chemie

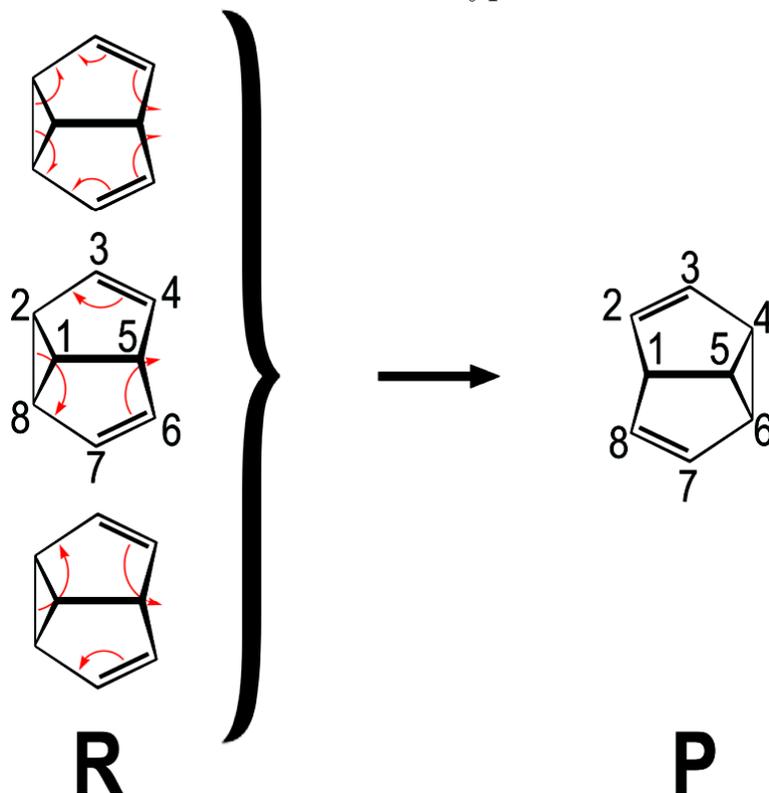
- funktionierende linear skalierende Quantenchemieverfahren
(Achtung: immer noch N^4 -Abhängigkeit von der Basissatzgröße)
- weitere Verbreitung von r12/f12-Methoden \Rightarrow kleinere Basissätze nötig für explizite Korrelationsmethoden
- weiter verbesserte DFT-Funktionale und DFT-Korrelations-Hybride: Selbstwechselwirkung, Dispersion, TD-DFT
- MR-CC als high-end-Verfahren für elektronische Anregungen; Entwicklung besserer low-end-Verfahren
- raffiniertere QM/MM-Methoden, sowohl für das elektronische Problem als auch für die Kernbewegung
- Überwindung der exponentiellen Skalierung für die quantenmechanische Behandlung der Kernbewegung
- Abbau der Skalenlücken in Zeit und Systemgröße durch systematische Vergrößerung
- Elektronen-Transportprozesse (nicht-stationäre Behandlung der Elektronen):
 - durch Einzelmoleküle: Einzelmolekülelektronik, Quantencomputer,...
 - Elektronendynamik auf der Attosekunden-Zeitskala

explizite Elektronendynamik

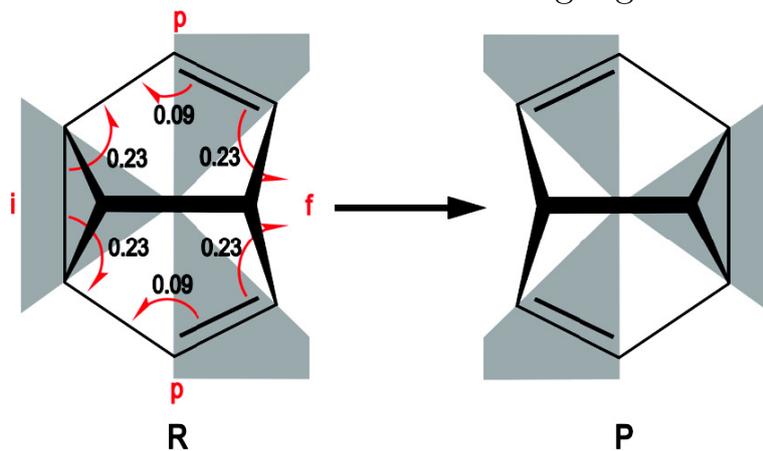
Die “Elektronenpaar-Verschiebungs-Pfeile” der Organik sind ein *Modell* — was passiert tatsächlich mit den Elektronen während einer chemischen Reaktion?

Beispiel: entartete Cope-Umlagerung von Semibullvalen ³

OC-Mechanismus-Hypothesen:



berechnete Elektronenbewegungen:



³ D. Andrae, I. Barth, T. Bredtmann, H.-C. Hege, J. Manz, F. Marquardt und B. Paulus, J. Phys. Chem. B 115 (2011) 5476.

Ausblick: Bachelorarbeit Formalia

- **Anmeldung** im Prüfungsamt nötig; **Zulassungsvoraussetzungen:**
 - mindestens **120 Leistungspunkte** bereits erreicht
 - passendes F-Praktikum abgeleistet (chem502/504/603);
alternativ TC: chem503
- **Dauer:**
 - 1-Fach-B.Sc. und Wirtschaftschemie: 3 Monate
(+ maximal 6 Wochen Verlängerung)
 - 2-Fach-Bachelor: 2 Monate (+ max. 3 Wochen)
- Das **Thema** kann einmal innerhalb von 3 Wochen zurückgegeben werden.
- 1-Fach-B.Sc. und Wirtschaftschemie: zusätzlich **Vortrag** zu den Ergebnissen im Arbeitsgruppenseminar halten; wird benotet.
- **Form:** 2-fache schriftliche Ausfertigung plus pdf-Datei; Deutsch oder Englisch, mit Zusammenfassung in der jeweils anderen Sprache.

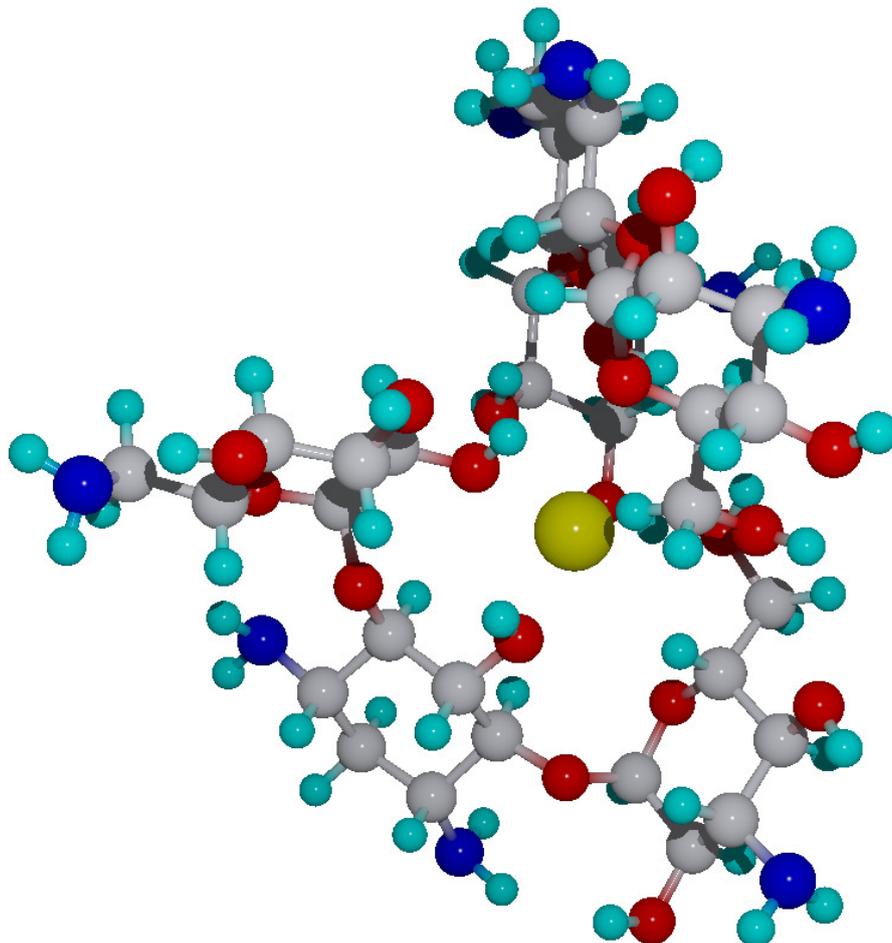
Ausblick: Theoretische Chemie in der Bachelorarbeit

kurze Anwendungsthemen für Einsteiger, mit aktuellem Forschungsbezug:

- molekulare Schalter (Sonderforschungsbereich 677: “Funktion durch Schalten”): semiempirische surface-hopping-Simulationen für substituierte Azobenzole/Fulgide, ohne/mit äußeren Kräften
- Design von Molekülen für bestimmte Aufgaben, mit Hilfe von MD und reaktiven Kraftfeldern:
 - künstliche Cilien für gerichteten Transport auf der Nanoskala
 - Simulation von Einzelmolekül-AFM-Experimenten

Fernziel: automatisiertes Design molekularer Maschinen

- globale Optimierung von Parametern reaktiver Kraftfelder
- globale Strukturoptimierung von Clustern, derzeit Cluster auf Oberflächen (Plasma-SFB)
- automatisches Design optimaler Katalysatoren für beliebige Reaktionen



Ausblick: Theoretische Chemie im Masterstudiengang

Modul MNF-chem1004D:

- Vorlesung Herges (1.M.Sc.-Semester = Wintersemester): klassisch-mechanische MD ausführlicher und mit Anwendungen (kleine Moleküle bis Proteine)
- Vorlesung Egorova (1.M.Sc.-Semester = Wintersemester): detaillierte Erweiterung der analytischen Grundlagen der Quantenmechanik
- Vorlesung Hartke (2.M.Sc.-Semester = Sommersemester):
 - Wiederholung Quantenchemie, mit Ergänzung einiger theoretisch-mathematischer Grundlagen und technischer Details
 - Ausführliche Einführung in die quantenmechanische Wellenpaketpropagation der Atomkerne
- Praktikum/Seminar (auf Wunsch irgendwann im 1./2./3.M.Sc.-Semester):
 - crash-Kurs Programmieren
 - crash-Kurs numerische Mathematik am Computer (Integration, Differentialgleichungen, Matrix-Eigenwertproblem, etc.)
 - eigene Arbeiten am Computer:
 - * selbstgeschriebene Programme für
 - klassisch-mechanische MD
 - Lösung der zeitunabhängigen Schrödingergleichung durch Basisfunktionsentwicklung (Integration, Matrixdiagonalisierung)
 - quantenmechanische Wellenpaketpropagation (Kernbewegung)
 - * Arbeit mit fertigen Programmpaketen:
 - Quantenchemie (Geometrieoptimierung, Frequenzen, Reaktionswege, etc.; DFT, Korrelationsmethoden)
 - semiklassische surface-hopping-MD-Simulation photochemischer Dynamik
 - mehrdimensionale quantenmechanische Wellenpaketpropagation für die Kernbewegung
 - globale Geometrieoptimierung atomarer/molekularer Cluster