

Computeranwendung in der Chemie Informatik für Chemiker(innen)

11. Quantenchemische Methoden

Grundlagen

Moleküle können als System aus Atomkernen und Elektronen physikalisch exakt beschrieben werden

- Mikroskopische Teilchen haben nichtklassisches Verhalten
- Für korrekte Beschreibung quantenmechanische Behandlung notwendig

Schrödinger-Gleichung

Quantenmechanische Effekte werden durch die Schrödingergleichung beschrieben

$$\hat{H} \Psi = E \Psi$$

Stationäre (zeitunabhängige) Schrödingergleichung

\hat{H} : Hamilton Operator (potentielle und kinetische Energie)

Ψ : Wellenfunktion

Schrödinger Gleichung

Exakte Lösung nur für Wasserstoffatom möglich

⇒ Näherungen

Born-Oppenheimer-Näherung:

- Elektronenmasse viel kleiner als Kernmasse
- Abtrennung (Separation) der elektronischen Schrödingergleichung

Elektronische Schrödingergleichung

$$\left(\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{i>j}^N \frac{1}{r_{ij}} \right) \Psi = E \Psi$$

- Term für Elektron-Elektron-Wechselwirkung $1/r$ führt zu nicht lösbarer Gleichung
- Term fällt bei H-Atom weg, da nur ein Elektron

Hartree-Fock Methode

- Näherung für Elektron-Elektron-Wechselwirkung
- Jeweils Wechselwirkung von Elektron mit durchschnittlicher Elektronendichte der restlichen Elektronen
- Term $1/r$ wird durch „Hartree-Fock Potential“ ersetzt
- Gleichung ist iterativ lösbar
 - SCF Methode („self consistent field“)

Wellenfunktion

- Wellenfunktion wird als Kombination von Molekülorbitalen dargestellt
 - „Slater-Determinante“
 - Pauli-Prinzip
- Molekülorbitale werden als Linearkombinationen von Atomorbitalen berechnet
 - LCAO Ansatz (linear combination of atomic orbitals)
 - Darstellung als lineares Gleichungssystem

Orbitalbasis

- Atomorbitale bilden Basis für Molekülorbitale
- Exakte Berechnung möglich für Wasserstoffatom
- Übertragung auf andere Atome
 - „Slater type orbitals“ (STO), Radialteil $\sim e^{-x}$
- STO für Computerberechnungen ungünstig
 - Gaussfunktionen als Basis
 - GTO (Gaussian type orbitals)
 - Radialteil $\sim e^{-x^2}$

Roothan-Hall Gleichungen

Formulierung der Näherung für Schrödingergleichung
als lineares Gleichungssystem

$$FC = SC \epsilon$$

F : Fock-Matrix

C : Molekülorbital-Koeffizienten (LCAO)

S : Overlap-Matrix

ϵ : Molekülorbitalenergien

Fock Matrix

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu} + \sum_{\lambda} \sum_{\sigma} \left[P_{\lambda\sigma} \langle \mu\nu | \sigma\lambda \rangle - \frac{1}{2} P_{\lambda\sigma} \langle \mu\lambda | \sigma\nu \rangle \right]$$

$\langle \mu\nu | \sigma\lambda \rangle$: Zwei-Elektronen-Integrale

$$\langle \mu\nu | \sigma\lambda \rangle = \int_0^{\infty} \int_0^{\infty} \phi_{\mu}(1) \phi_{\nu}(1) \frac{1}{r_{12}} \phi_{\lambda}(2) \phi_{\sigma}(2) d\tau_1 d\tau_2$$

Berechnung der Zwei-Elektronen-Integrale sehr rechenzeitintensiv

Semiempirische Methoden

- Elemente der Fock-Matrix werden nicht berechnet sondern durch Parameter angepaßt
- Beispiel: NDO Methoden (Neglect of differential Overlap)
 - Nur Berechnung von Valenzelektronen
 - Drei- und Vierzentrenintegrale werden gleich Null gesetzt
 - Restliche Integrale werden durch Parameter behandelt

Semiempirische Methoden

Anpassung von Parametern an experimentelle Daten

- Spektroskopische Daten für Atome (Einzentren Integrale)
- Moleküleigenschaften z.B.
 - Bildungswärmen
 - Strukturen
 - Schwingungsspektren

Semiempirische Methoden

Beispiele:

- MNDO
- AM1 (Austin Model 1)
- PM3 (Parametric Model 3)

Hohe Genauigkeit nur für Moleküle, die denen aus
Parameteranpassung entsprechen

Vorteile quantenchemischer Methoden

- Berechnung von Wellenfunktion
- Elektronische Eigenschaften werden beschrieben, z. B.
 - Reaktionen
 - Konjugierte Doppelbindungen
- Moleküleigenschaften können als Erwartungswerte quantenmechanisch berechnet werden, z.B.
 - Schwingungsanalyse (IR-Spektrum)
 - Dipol- bzw. Multipolmoment

Zusammenfassung

Drei Klassen von Berechnungsmethoden:

- Empirische Methoden (Kraftfeld)
 - Wechselwirkungen zwischen Atomen empirisch
- Semiempirische Methoden
 - Wechselwirkungen zwischen Atomen quantenmechanisch
 - Empirische Parameter für Integrale
- Ab initio Methoden
 - Keine Verwendung von empirischen Daten