

TC1 – Grundlagen der Theoretischen Chemie

Irene Burghardt (burghardt@chemie.uni-frankfurt.de)

Praktikumsbetreuung:

Robert Binder (rbinder@theochem.uni-frankfurt.de)

Madhava Niraghatam (niraghatam@chemie.uni-frankfurt.de)

Wjatscheslaw Popp (wpopp@theochem.uni-frankfurt.de)

Vorlesung: Di 10h-12h, Fr 9h-10h

Übungen: Fr 10h-11h

Web site: <http://www.theochem.uni-frankfurt.de/TC1>

Inhalte

1. **Grundlagen der Quantentheorie:** Wellenfunktion, Operatoren, zeitunabhängige und zeitabhängige Schrödingergleichung, Eigenwerte, Erwartungswerte, Superpositionsprinzip, Messprozess
2. **Einfache Eigenwertprobleme:** Teilchen im Kasten, harmonischer Oszillator, starrer Rotator, Wasserstoffatom
3. **Grundlagen der chemischen Bindung:** Born-Oppenheimer-Näherung, elektronische Schrödingergleichung, Potentialflächen
4. **Zweiatomige Moleküle:** H_2^+ -Molekül-Ion, H_2 -Molekül, LCAO-MO-Verfahren (Linear Combination of Atomic Orbitals / Molecular Orbitals), Slater-Determinanten, Pauli-Prinzip, Variationstheorem

5. **π -Elektronensysteme:** Hückel-Verfahren, Aromatizität, Woodward-Hoffmann-Regeln
6. **Elektrische Dipolübergänge:** zeitabhängige Störungstheorie, Übergangsmomente und -intensitäten
7. **Molekülsymmetrie:** Symmetriepunktgruppen

Literatur

1. **P. W. Atkins and R. Friedman, Molecular Quantum Mechanics, 5th Edition, Oxford University Press (2011).**
2. **J. Reinhold, Quantentheorie der Moleküle – Eine Einführung, 3. Auflage, Vieweg + Teubner (2006).**
3. **W. Kutzelnigg, Einführung in die Theoretische Chemie, Wiley-VCH, Weinheim (2001).**
4. **I. N. Levine, Quantum Chemistry, 7th Ed., Prentice Hall (2013).**

Grundlagen der Theoretischen Chemie –

Chemie “bottom-up”

Elektronen + Kerne



chemische Reaktionen
biologische Prozesse

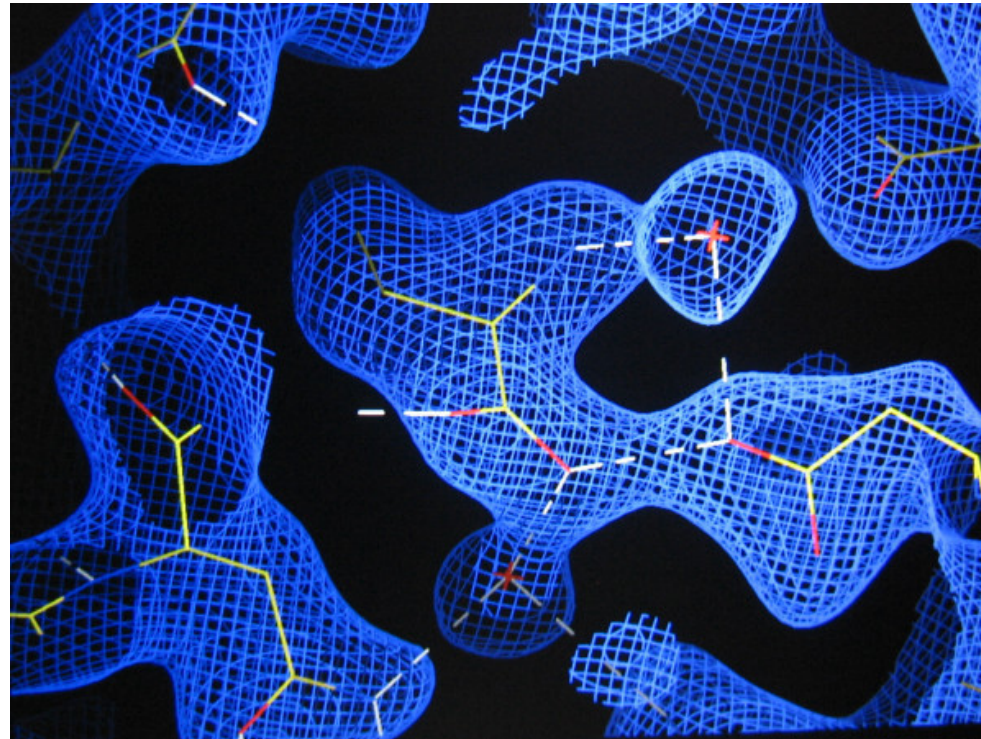
Glossar:

Quantenchemie = elektronische Struktur

Quantendynamik = quantenmechanische Bewegung (Kerne, Elektronen)

Molekulardynamik (MD): klassische Dynamik der Kerne

Elektronendichte



$$\rho^{\text{charge}}(r) = -e\rho(r)$$

= elektronische Ladungsdichte im Raum

= Elementarladung x Wahrscheinlichkeitsverteilung $\rho(r)$

Wellenfunktion & Wahrscheinlichkeitsverteilung

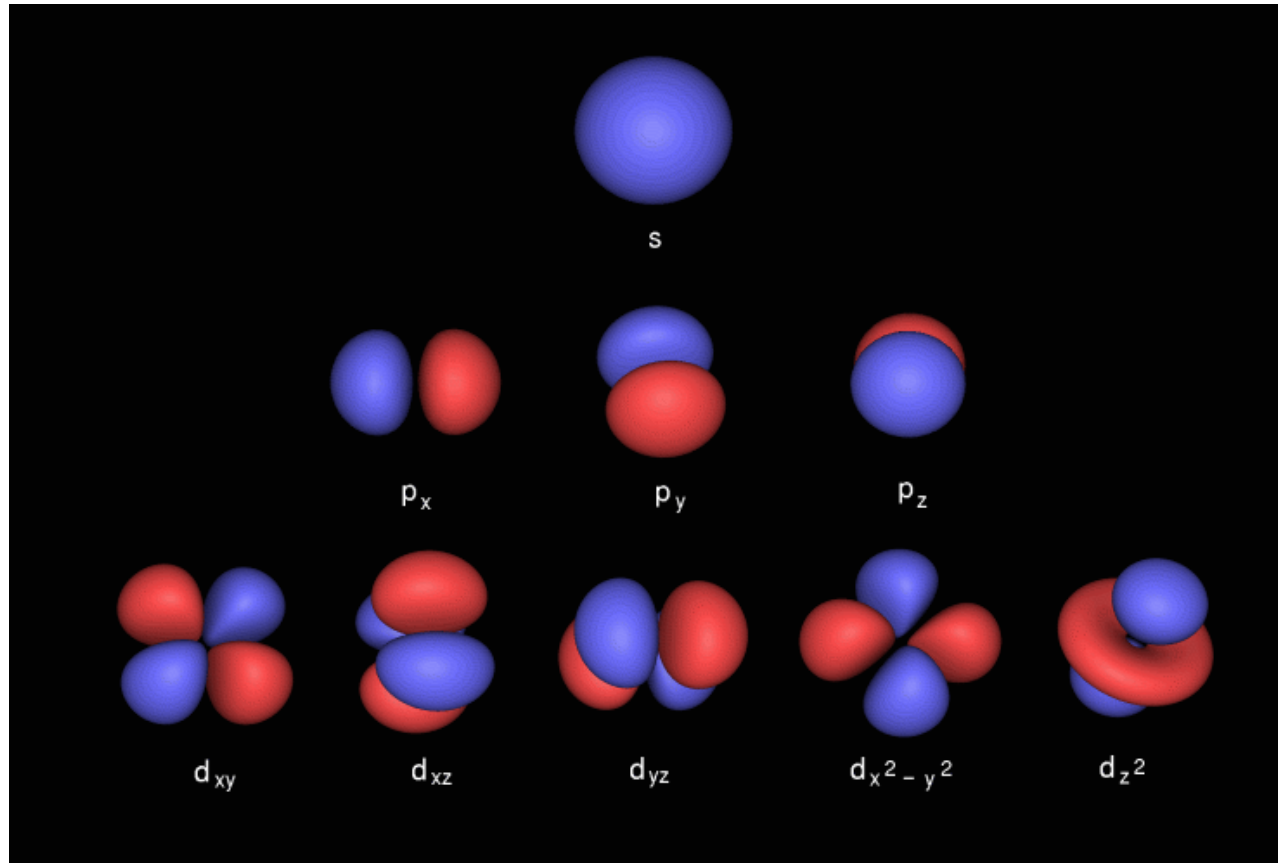
$$\begin{aligned}\rho(r) &= |\Psi(r)|^2 \\ &= \Psi^*(r)\Psi(r)\end{aligned}$$

$\rho(r)$ = Wahrscheinlichkeitsverteilung

$\Psi(r)$ = “Wahrscheinlichkeitsamplitude” oder **Wellenfunktion**

$$\text{z.B.: } \Psi(r) = N \exp(-ar^2 + ikr) \longrightarrow \rho(r) = |N|^2 \exp(-2ar^2)$$

Wasserstoffatom – Atomorbitale



$$s : m_l = 0; \quad p : m_l = \pm 1, 0; \quad d : m_l = \pm 2, \pm 1, 0$$

Atomorbitale = Eigenfunktionen des Wasserstoffatoms

$$\psi_{nlm}(r, \theta, \phi) = R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta, \phi) \quad \text{“Atomorbitale”}$$

3 Quantenzahlen (Haupt-QZ, Neben-QZ, magnetische QZ): n, l, m :

$$n = 1, 2, 3, \dots \quad ; \quad l = 0, 1, 2, \dots, n-1 \quad ; \quad m_l = l, l-1, l-2, \dots, -l$$

Energie:

$$E_n = -\frac{m_e Z^2 e^4}{32\pi^2 \epsilon_0^2 \hbar^2} \frac{1}{n^2}$$

Entartung: Energie hängt nur von n ab!

Die Schrödingergleichung



Erwin Schrödinger, Nobelpreis 1933

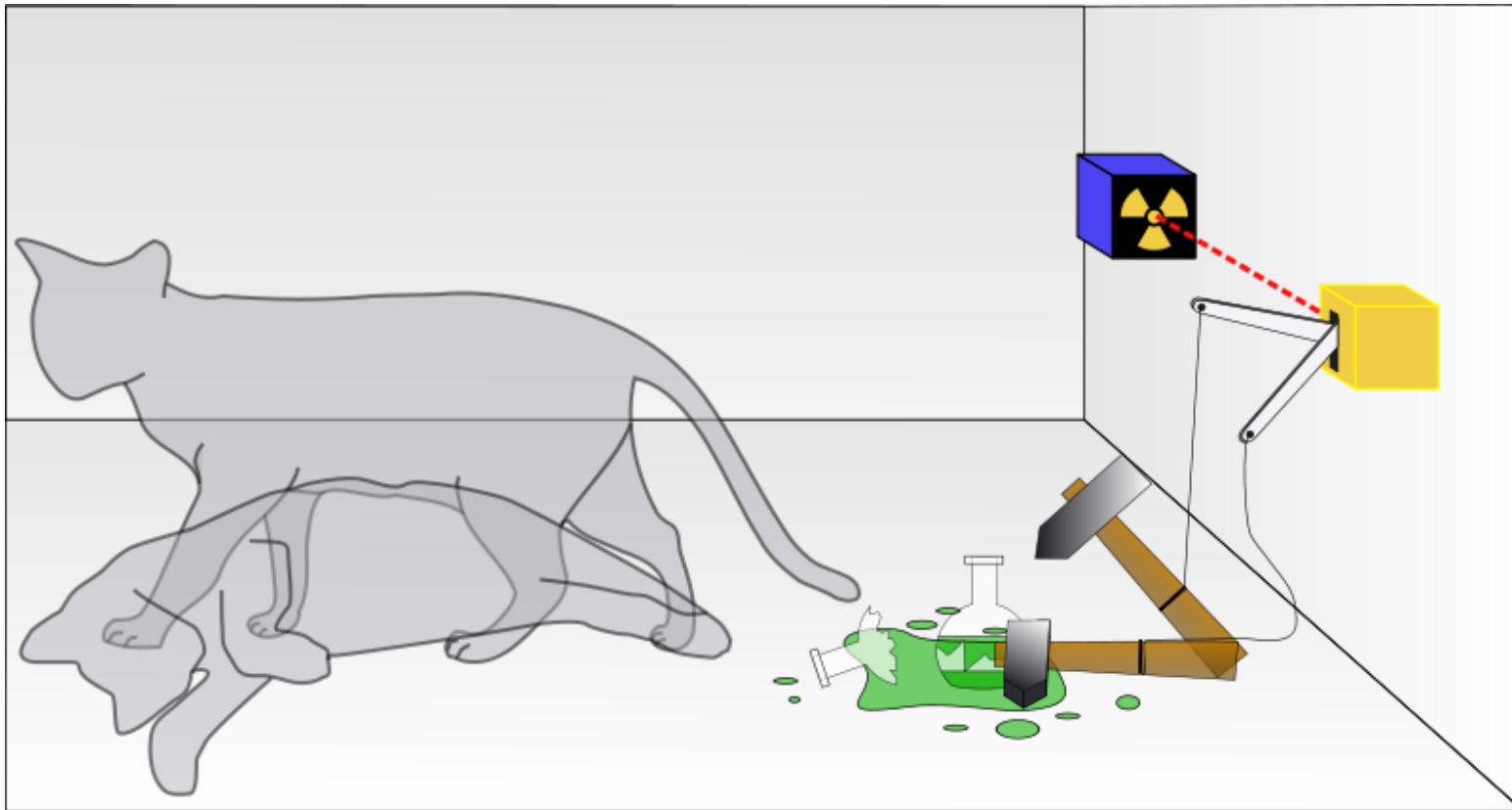
$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \hat{H} \Psi$$

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

Schrödinger-Gleichung (1926)

- die Energie ist quantisiert, nicht kontinuierlich
- $\hat{H}$ = **Hamilton-Operator**
- E = **Eigenwert**
- Ψ = **Wellenfunktion**

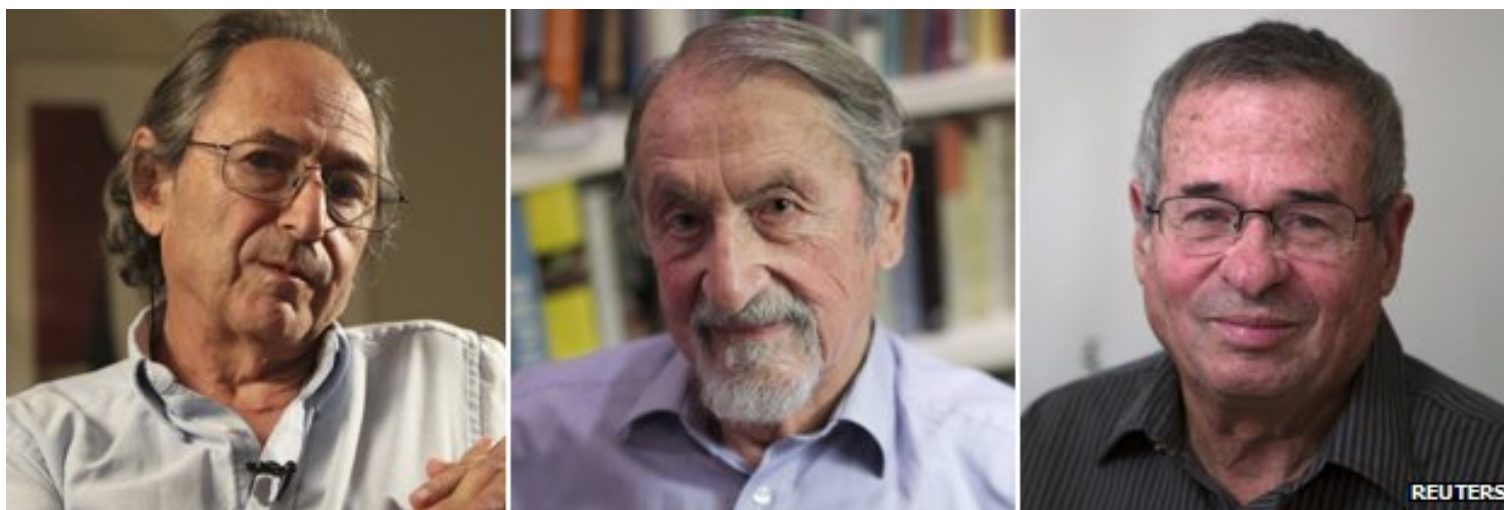
Kohärente Superpositionen: Schrödinger's Katze



$$|\Psi_{\text{cat}}\rangle = 1/\sqrt{2} \left(|\text{alive}\rangle + |\text{dead}\rangle \right)$$

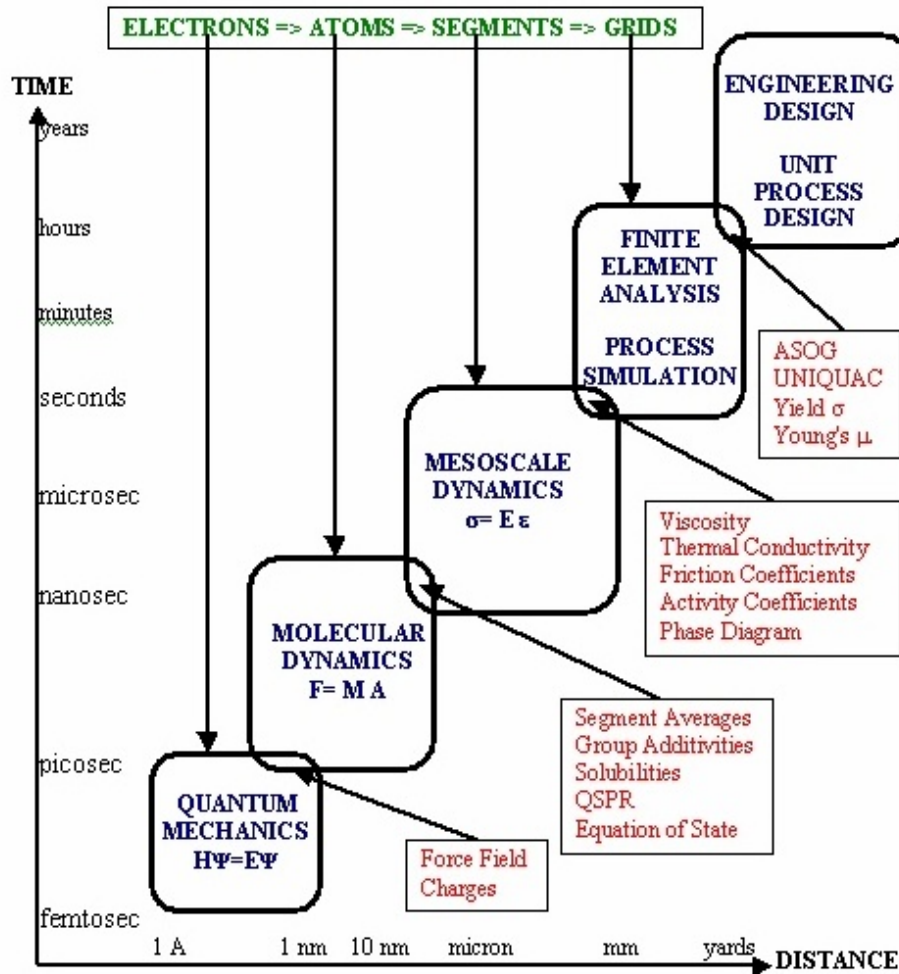
**“Wer von der Quantentheorie nicht schockiert ist,
der hat sie nicht verstanden” (Niels Bohr)**

Nobel Prize in Chemistry 2013



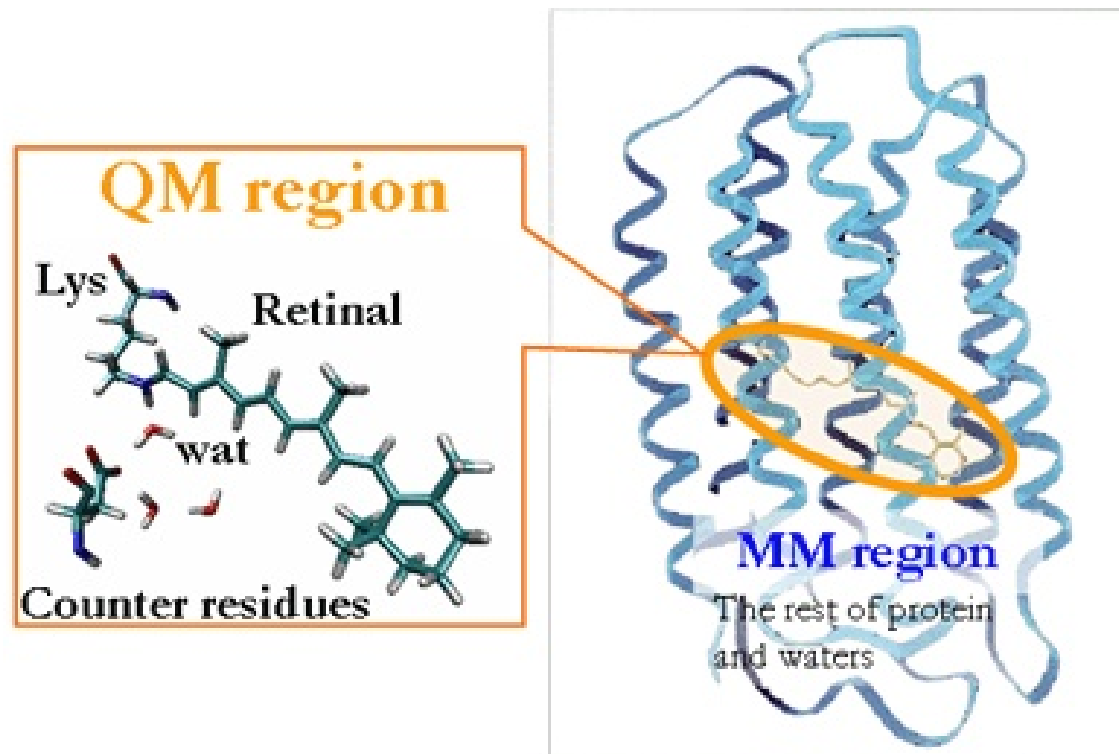
Theoretical chemistry doesn't always get the respect it deserves. This is not one of those times, as the **Royal Swedish Academy of Sciences** has awarded the 2013 Nobel Prize in Chemistry to three theoretical chemists—**Martin Karplus** of the University of Strasbourg, in France, and Harvard University; **Michael Levitt** of Stanford University School of Medicine; and **Arieh Warshel** of the University of Southern California. The trio is being recognized “for the development of multiscale models for complex chemical systems.”

Multiskalen-Methoden



- Kernbewegung in Molekülen: **MM** (Molecular Mechanics) und **MD** (Molecular Dynamics) oft ausreichend
- Elektronen: Quantenmechanik (**QM**) notwendig
- Hybridmethode: **QM/MM**
(Levitt/Warshel/Karplus)

Warshel/Levitt/Karplus: QM/MM-Methode



- QM-Region: Chromophor (hier Retinal)
- MM-Region: umgebendes Protein + Solvens
- Theoretische Herausforderung: Schnittstelle QM vs. MM
- QM/MM brachte Durchbruch in der Berechnung von Reaktionen in Biosystemen