

TC1 – Grundlagen der Theoretischen Chemie

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

Praktikumsbetreuung:

Konstantin Falahati (k.falahati@yahoo.com)

Jan von Cosel (jvcosel@theochem.uni-frankfurt.de)

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

Tianji Ma (beiai@hotmail.de)

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

Übungen: Fr 10h-11h

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

Überblick: H, H_2^+ , He, H_2

- H: 1 Elektron, 1 Kern – analytische Lösung
- H_2^+ : 1 Elektron, 2 Kerne – analytische Lösung
daneben: LCAO-MO Näherungslösung
- He: 2 Elektronen, 1 Kern – keine analytische Lösung
wg. Elektron-Elektron Wechselwirkung
- H_2 : 2 Elektronen, 2 Kerne

Wasserstoffmolekül (H_2)

$$\begin{aligned}
 \hat{H} &= -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_1^2 + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left\{ -\frac{1}{r_{A1}} - \frac{1}{r_{B1}} \right\} \\
 &\quad -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_2^2 + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left\{ -\frac{1}{r_{A2}} - \frac{1}{r_{B2}} \right\} \\
 &\quad + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r_{AB}} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r_{12}} \\
 &\equiv \hat{T}_{e1} + \hat{V}_{e1A} + \hat{V}_{e1B} + \hat{T}_{e2} + \hat{V}_{e2A} + \hat{V}_{e2B} + \hat{V}_{AB} + \hat{V}_{12}
 \end{aligned}$$

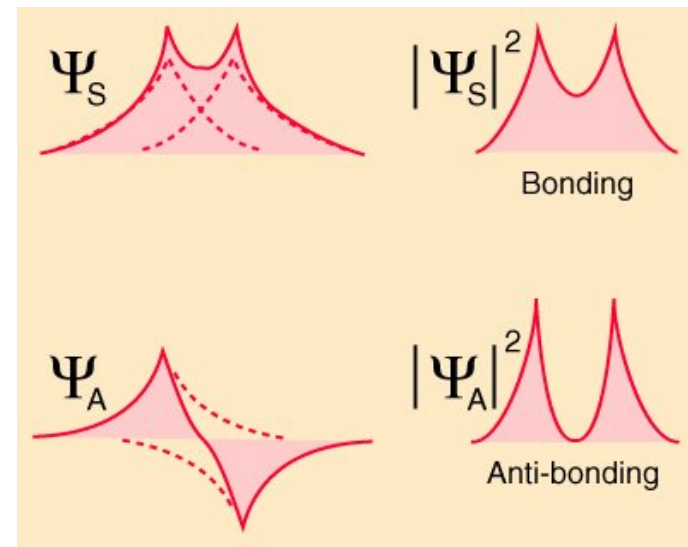
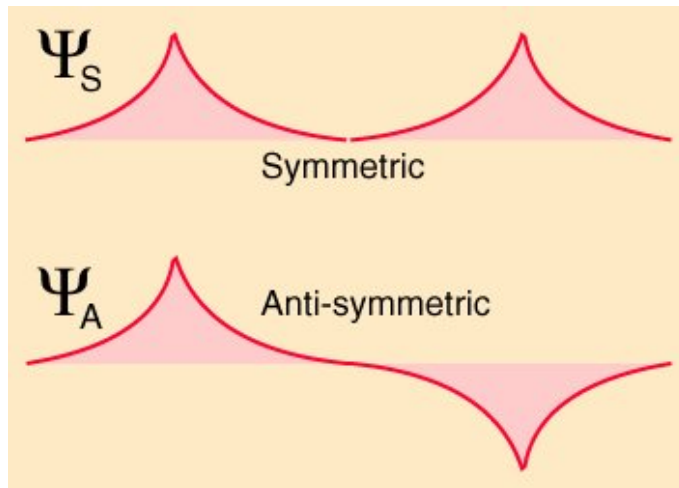
- die kinetische Energie der Kerne wurde vernachlässigt $\longrightarrow$ Born-Oppenheimer-Bild: Elektronische Schrödingergleichung mit parametrischer Abhängigkeit von der Kerngeometrie
- $\hat{H}$ ist wegen der Elektron-Elektron-WW $\hat{V}_{12}$ nicht-separabel

Wasserstoffmolekül mit minimaler LCAO-MO-Basis

$$\psi_S = \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{1}{(1+s)^{1/2}} (\chi_A + \chi_B)$$

$$\psi_A = \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{1}{(1-s)^{1/2}} (\chi_A - \chi_B)$$

$$s = \langle \chi_A | \chi_B \rangle$$



Produktwellenfunktionen und Antisymmetrisierung

$$\Psi_{SS}(1, 2) = \psi_S(1)\psi_S(2) \quad \text{Grundzustand}$$

$$\Psi_{SA}(1, 2) = \psi_S(1)\psi_A(2)$$

$$\Psi_{AS}(1, 2) = \psi_A(1)\psi_S(2)$$

$$\Psi_{AA}(1, 2) = \psi_A(1)\psi_A(2)$$

Antisymmetrisierte Wellenfunktionen mit Singulett / Triplett Spinanteil:

$$\Psi_1(1, 2) = \psi_S(1)\psi_S(2)\Phi_{\text{Singulett}}^{\text{spin}}(1, 2)$$

$$\Psi_2(1, 2) = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_S(1)\psi_A(2) + \psi_S(2)\psi_A(1))\Phi_{\text{Singulett}}^{\text{spin}}(1, 2)$$

$$\Psi_3(1, 2) = \psi_A(1)\psi_A(2)\Phi_{\text{Singulett}}^{\text{spin}}(1, 2)$$

$$\Psi_4(1, 2) = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_S(1)\psi_A(2) - \psi_S(2)\psi_A(1))\Phi_{\text{Triplett}}^{\text{spin}}(1, 2)$$

Singulett- und Tripletzustände



4 Kombinationen für zwei Spins $1/2$:

Gesamtspin $S = 1$: Triplet)

$$\begin{aligned}
 &|\alpha_1\rangle|\alpha_2\rangle \\
 &(1/\sqrt{2})(|\alpha_1\rangle|\beta_2\rangle + |\beta_1\rangle|\alpha_2\rangle) \\
 &|\beta_1\rangle|\beta_2\rangle
 \end{aligned}$$

Gesamtspin $S = 0$: Singulett)

$$(1/\sqrt{2})(|\alpha_1\rangle|\beta_2\rangle - |\beta_1\rangle|\alpha_2\rangle)$$

NB: Multiplizität = $2S + 1$

Wasserstoffmolekül mit “Minimalbasis”

$$\psi_S^\alpha(x_1, \omega_1) = \psi_S(x_1)\alpha(\omega_1) \quad \text{wobei} \quad \psi_S = [2(1 + s)]^{-1/2}(\chi_A + \chi_B)$$

$$\psi_S^\beta(x_1, \omega_1) = \psi_S(x_1)\beta(\omega_1)$$

$$\psi(1, 2) = \psi_S(1)\psi_S(2)\Phi_{\text{Singulett}}^{\text{spin}}(1, 2) = 2^{-1/2}|\psi_S^\alpha(1)\psi_S^\beta(2)| \quad \text{Grundzustand}$$

- “Spinorbitale” $\psi_S^\alpha, \psi_S^\beta$
- LCAO-Funktion $\psi_S = c_1\chi_A + c_2\chi_B$
- Koeffizienten durch **Symmetrie und Normierung** komplett bestimmt

“Minimalbasis” – virtuelle Orbitale

$$\psi_A^\alpha(x_1, \omega_1) = \psi_A(x_1)\alpha(\omega_1) \quad \text{wobei} \quad \psi_A = [2(1 - s)]^{-1/2}(\chi_A - \chi_B)$$

$$\psi_A^\beta(x_1, \omega_1) = \psi_A(x_1)\beta(\omega_1)$$

- die **virtuellen** Orbitale $(\psi_A^\alpha, \psi_A^\beta)$ sind **unbesetzt**
- durch Besetzung der virtuellen Orbitale lassen sich **angeregte Slaterdeterminanten** erzeugen
- diese werden im **Configuration Interaction (CI)-Verfahren** benutzt, um eine verbesserte Darstellung der Wellenfunktion zu erhalten:

$$\psi = c_0\psi_{\text{GZ}} + \sum_i c_i\psi_i^{\text{excited}}$$

“Angeregte Determinanten”

—	⊥	⊥⊥
⊥⊥	⊥	—

$$\psi_{\text{GZ}}(1, 2) = 2^{-1/2} |\psi_1(1)\psi_2(2)|$$

Grundzustand (Minimalbasis)

$$\psi_1^3(1, 2) = 2^{-1/2} |\psi_3(1)\psi_2(2)|$$

Einfachanregungen

$$\psi_1^4(1, 2) = 2^{-1/2} |\psi_4(1)\psi_2(2)|$$

$$\psi_2^3(1, 2) = 2^{-1/2} |\psi_1(1)\psi_3(2)|$$

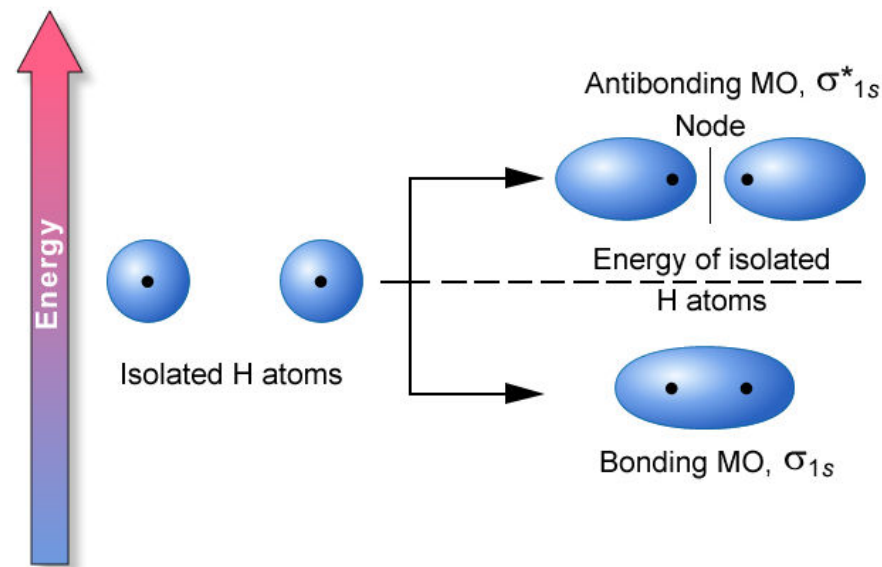
$$\psi_2^4(1, 2) = 2^{-1/2} |\psi_1(1)\psi_4(2)|$$

$$\psi_{12}^{34}(1, 2) = 2^{-1/2} |\psi_3(1)\psi_4(2)|$$

Doppelanregung

(wobei $\psi_1 = \psi_S^\alpha$, $\psi_2 = \psi_S^\beta$, $\psi_3 = \psi_A^\alpha$, $\psi_4 = \psi_A^\beta$)

Warum ist die GZ-Wellenfunktion in der Minimalbasis unzureichend?



©NCSSM 2003

$$\psi_{\text{GZ}}(1, 2) = 2^{-1/2} |\psi_1(1)\psi_2(2)|$$

Grundzustand

$$\psi_1(x_1, \omega_1) = \psi_S(x_1) \alpha(\omega_1)$$

$$\psi_2(x_1, \omega_1) = \psi_S(x_1) \beta(\omega_1)$$

wobei $\psi_S = [2(1 + s)]^{-1/2} (\chi_A + \chi_B)$

Problem: $\psi_{\text{GZ}}(1, 2)$ dissoziiert nicht homolytisch!

$$\psi_{\text{GZ}}(1, 2) = 2^{-1/2} |\psi_1(1)\psi_2(2)|$$

Grundzustand / Minimalbasis

$$\begin{aligned}\psi_1(x_1, \omega_1) &= \psi_S(x_1) \alpha(\omega_1) & \text{wobei} & \quad \psi_S = [2(1 + s)]^{-1/2} (\chi_A + \chi_B) \\ \psi_2(x_1, \omega_1) &= \psi_S(x_1) \beta(\omega_1)\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\psi_{\text{GZ}}(1, 2) &= N \psi_S(1) \psi_S(2) (\alpha_1 \beta_1 - \beta_1 \alpha_2) \\ &= N' (\chi_A(1) + \chi_B(1)) (\chi_A(2) + \chi_B(2)) (\alpha_1 \beta_1 - \beta_1 \alpha_2) \\ &= N' (\chi_A(1) \chi_A(2) + \chi_B(1) \chi_B(2) + \chi_A(1) \chi_B(2) + \chi_B(1) \chi_A(2)) \dots\end{aligned}$$

- gleiche Gewichtung von **ionischen** (H^+H^-) und **kovalenten** ($\text{H}-\text{H}$) Konfigurationen
- führt zu falschem Dissoziationsverhalten

Configuration Interaction (CI): Beimischung der Doppelanregung

$$\psi_{12}^{34}(1, 2) = 2^{-1/2} |\psi_3(1)\psi_4(2)| \quad \text{Doppelanregung}$$

$$\begin{aligned} \psi_3(x_1, \omega_1) &= \psi_A(x_1) \alpha(\omega_1) \\ \psi_4(x_1, \omega_1) &= \psi_A(x_1) \beta(\omega_1) \end{aligned} \quad \text{wobei} \quad \psi_A = [2(1 - s)]^{-1/2} (\chi_A - \chi_B)$$

$$\psi_{\text{GZ}}(1, 2) = N' (\chi_A(1)\chi_A(2) + \chi_B(1)\chi_B(2) + \chi_A(1)\chi_B(2) + \chi_B(1)\chi_A(2)) \dots$$

$$\psi_{12}^{34}(1, 2) = N' (\chi_A(1)\chi_A(2) + \chi_B(1)\chi_B(2) - \chi_A(1)\chi_B(2) - \chi_B(1)\chi_A(2)) \dots$$

- CI-Ansatz:

$$\psi_{\text{CI}} = a_0 \psi_{\text{GZ}} + a_1 \psi_{12}^{34}$$

CI-Ansatz

- CI-Wellenfunktion: GZ + Doppelanregung

$$\psi_{\text{CI}} = a_0 \psi_{\text{GZ}} + a_1 \psi_{12}^{34}$$

$$= (a_0 + a_1)(\chi_A(1)\chi_A(2) + \chi_B(1)\chi_B(2)) + (a_0 - a_1)(\chi_A(1)\chi_B(2) + \chi_B(1)\chi_A(2))$$

- “Tunen” von kovalentem/ionischen Charakter
- Beimischung von ψ_{12}^{34} führt dazu, dass die Elektronen einander “vermeiden” können (**Korrelation!**)

Konfigurationswechselwirkung in H_2

Wechselwirkung der GZ-Konfiguration Ψ_1 mit anderen Konfigurationen derselben Symmetrie, hier Ψ_3 :

$$\Psi_1(1, 2) = \psi_S(1)\psi_S(2)\Phi_{\text{Singulett}}^{\text{spin}}(1, 2)$$

$$\Psi_3(1, 2) = \psi_A(1)\psi_A(2)\Phi_{\text{Singulett}}^{\text{spin}}(1, 2)$$

Setze eine verbesserte Wellenfunktion wie folgt an:

$$\Psi_{CI}(1, 2) = c_1\Psi_1(1, 2) + c_2\Psi_3(1, 2)$$

RHF vs. UHF vs. CI . . .

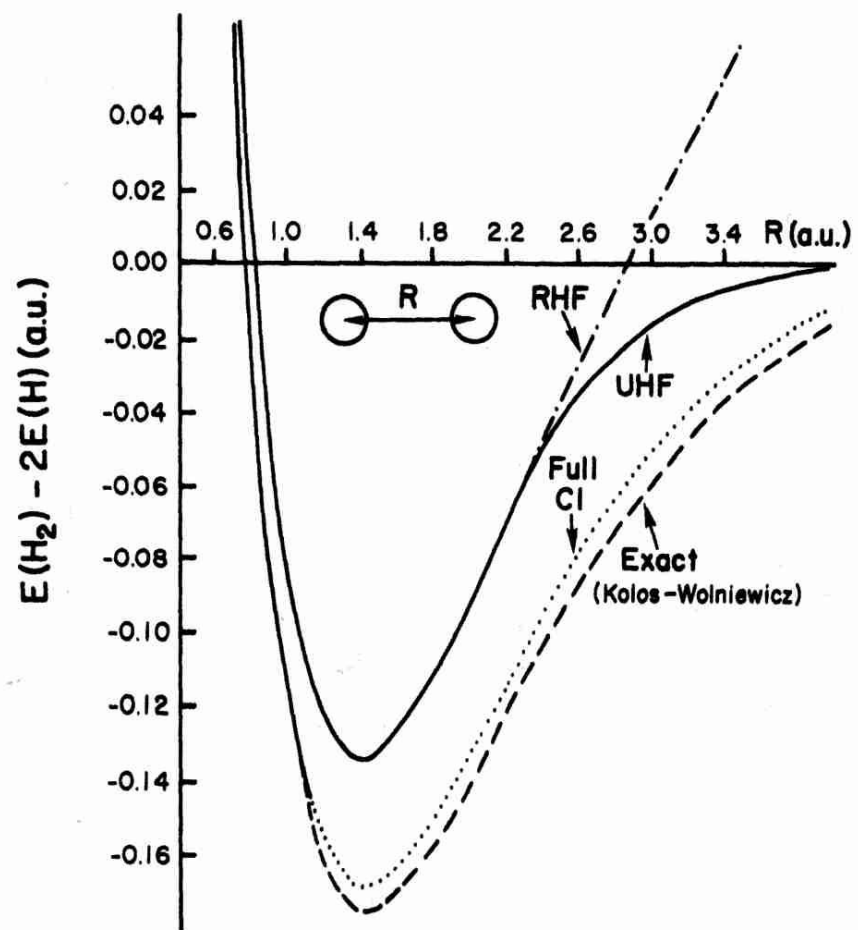


Figure 4.3 6-31G** potential energy curves for H_2 .

Atomic units $\hbar = m = e = 1$ (a.u) (The units in the electron's world.)

Length= a_0 = Bohr radius= **0.528×10^{-8} cm**

Velocity= v_0 =electron velocity in 1st Bohr orbit= **$\alpha c = 2.18 \times 10^8$ cm/s**

Energy= twice of ionization potential of H=**27.21 eV** (called Hartree by chemists)

Time= $a_0/v_0 = 2.42 \times 10^{-17}$ sec= **24.2 as** (1fs= 41 a.u)

units of frequency= $v_0/a_0 = 4.13 \times 10^{16}$ sec⁻¹

Electric field = $e/a_0^2 = 5.14 \times 10^9$ V/cm

Other units:

One atomic unit of magnetic field is defined for a Bohr magneton in a B field which has the energy of 13.6 eV. Or $\mu_B B = 13.6 \text{ eV}$ where $\mu_B = e\hbar/2mc = 5.788 \times 10^{-5} \text{ eV/Tesla}$

Thus 1 a.u. of magnetic field = **2.35×10^5 Tesla**

Laser intensity= $\frac{1}{2} \epsilon_0 c E^2 = 3.51 \times 10^{16} \text{ W/cm}^2$ for **peak** E field at 1 a.u.

Energy conversion factors

1 eV = 8065.54 **cm⁻¹**

1 a.u = 27.211396 eV = 219 474.63 05 **cm⁻¹** = 2 Ry

1 Ry = 13.6057 eV

1 degree **kelvin** = 0.0862 meV (energy units for cold atoms)
= 0.695 **cm⁻¹**

1 **Kcal/mol**= 0.0434 eV = 43.4 meV (energy units used by chemists)