

F41 - Dissoziationsgleichgewicht $N_2O_4 \rightleftharpoons 2NO_2$ und dessen
Temperaturabhängigkeit

Praktischer Teil

Man befasse sich zur Wiederholung mit den Grundzügen der Thermodynamik und der Reaktionskinetik! Welchen Moleküleigenschaften kommt hierbei besondere Bedeutung zu und wie sind diese experimentell oder theoretisch zugänglich? Was erwarten Sie für die und Temperatur- und Druckabhängigkeit von chemischen Reaktionen und Gleichgewichten?

Frage: Wie lässt sich der Mechanismus der untersuchten chemischen Reaktion auf molekularer Ebene kinetisch beschreiben? (Dissoziation, Assoziation)

1 Grundlagen und Problemstellung

In diesem Versuch soll das Gleichgewicht einer Gasreaktion untersucht werden. Als Beispiel betrachten wir zunächst die Reaktion der Edukte A und B zu den Produkten C und D



Dabei möge es sich um eine Mischung *idealer* Gase handeln. Die Partialdrücke p_i der Komponenten i im Volumen V bei der Temperatur T sind nach Dalton

$$p_i = \frac{n_i RT}{V} \quad (2)$$

Der Ablauf der Reaktion 1 wird durch die Reaktionslaufzahl ζ beschrieben. Ändert sich diese um $d\zeta$, dann ändern sich Edukte und Produkte i jeweils um folgende Molzahlen dn_i

$$dn_i = \nu_i d\zeta \quad (3)$$

Die stöchiometrischen Koeffizienten ν der Edukte sind negativ, diejenigen der Produkte sind positiv definiert. Bei konstanter Temperatur und konstantem Druck ist die Änderung der freien Enthalpie

$$dG = \mu_A dn_A + \mu_B dn_B + \mu_C dn_C + \mu_D dn_D, \quad dT = 0, \quad dp = 0. \quad (4)$$

Das chemische Potential μ_i eines idealen Gases i ist durch den folgenden Ausdruck gegeben

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln \frac{p_i}{p^0} \quad (5)$$

μ_i^0 ist das chemische Potential des idealen Gases i bei dem Standarddruck $p^0 = 1$ bar. Die freie Reaktionsenthalpie $\Delta_r G$ ist

$$\Delta_r G = \left(\frac{\partial G}{\partial \zeta} \right)_{T,p} = \sum_i \nu_i \mu_i \quad (6)$$

Mit Gleichung 5 kann man auch schreiben

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\ominus + RT \sum_i \nu_i \ln \frac{p_i}{p^0} \quad (7)$$

Im Gleichgewicht ist $(\frac{\partial G}{\partial \zeta})_{T,p} = \Delta_r G = 0$; damit ist

$$RT \ln K_p = -\Delta_r G^\ominus \quad (8)$$

mit der thermodynamischen Gleichgewichtskonstanten

$$K_p = \prod_i \left(\frac{p_i}{p^0} \right)^{\nu_i} = \frac{(p_C/p^0)^{\nu_C} (p_D/p^0)^{\nu_D}}{(p_A/p^0)^{\nu_A} (p_B/p^0)^{\nu_B}} \quad (9)$$

Das Symbol Π („Pi“) steht für die mathematische Operation „Produktbildung“. $\Delta_r G$ und K_p hängen nur von der Temperatur und nicht vom Druck ab. $\Delta_r G^\ominus(T = 298 \text{ K})$ kann aus den Standardenthalpien

H_i^0 und den Standardentropien S_i^0 der Edukte und Produkte berechnet werden. (Der Standardzustand ist durch $T = 298,15\text{ K}$ (kurz $T = 298\text{ K}$) und durch $p = 1\text{ bar}$ bzw. $c = 1\text{ mol/l}$ definiert.) Man erhält dann

$$-RT \ln K_p = \sum_{\text{Produkte}} (H_i^0 - TS_i^0) - \sum_{\text{Edukte}} (H_i^0 - TS_i^0) \quad \text{mit } T = 298\text{ K} \quad (10)$$

Um K_p für eine andere Temperatur ($T \neq 298\text{ K}$) zu bestimmen, müssen für alle Komponenten die spezifischen Wärmen $c_p = 1\text{ bar}(T)$ als Funktion der Temperatur bekannt sein:

$$H_i^0(T) = H_i^0(298) + \int_{298\text{ K}}^T c_{p,i} dT \quad T > 298\text{ K} \quad (11)$$

$$S_i^0(T) = S_i^0(298) + \int_{298\text{ K}}^T \frac{c_{p,i}}{T} dT \quad T > 298\text{ K} \quad (12)$$

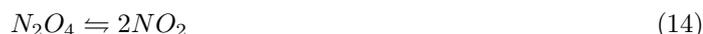
Hinweis: Die Integrale in Gleichung 11 und 12 können graphisch gelöst werden. Wie machen Sie das praktisch? Im Prinzip kann man auch entsprechende Mittelwerte c_p^0 und c_p^0/T für diese Berechnung verwenden. Die mit Partialdrücken formulierte Gleichgewichtskonstante K_p kann auch in Konzentrationen (K_c) und Molenbrüchen (K_x) ausgedrückt werden:

$$K_c = \prod_i \left(\frac{c_i}{\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}} \right)^{\nu_i} \quad \text{bzw.} \quad K_x = \prod_i (x_i)^{\nu_i} \quad (13)$$

Stellen Sie den Zusammenhang zwischen K_c , K_x und K_p her. Wann ist $K_c = K_x = K_p$?

2 Die Dissoziation von N_2O_4

Im Fall des Dissoziationsgleichgewichts



ist $\Delta\nu = 0$. Es gilt:

$$K_x = K_p \left(\frac{p}{p^0} \right)^{-1} \quad \text{mit dem Gesamtgasdruck } p = \sum_i p_i \quad (15)$$

Führt man den Dissoziationsgrad α ein, d.h. verwendet man die Molenzahlen

$$n_0 = \text{Einwaagemolzahl } N_2O_4,$$

$$n(N_2O_4) = n_0(1 - \alpha),$$

$$n(NO_2) = 2n_0\alpha,$$

dann berechnet man damit

$$K_x = \frac{4\alpha^2}{1 - \alpha^2} \quad (16)$$

und schließlich

$$K_p = K_x \left(\frac{p}{p^0} \right) = \frac{4\alpha^2}{1 - \alpha^2} \left(\frac{p}{p^0} \right) \quad (17)$$

Machen Sie sich mit der Herleitung dieses Zusammenhangs vertraut!

Bestimmt man den Dissoziationsgrad $\alpha(T)$ bei vorgegebenem Gesamtdruck p , dann kann nach Gleichung 17 K_p berechnet werden. Gehen wir davon aus, dass sich die Gase im Gleichgewicht 14 ideal verhalten, dann ist der Gesamtdruck p im Volumen V

$$p = n_0(1 + \alpha) \frac{RT}{V} \quad (18)$$

Unter *isochoren* Verhältnissen ($dV = 0$) erhält man bei zwei Temperaturen T_1 und T_2

$$\frac{p(T_1)}{p(T_2)} = \frac{(1 + \alpha(T_1)) T_1}{(1 + \alpha(T_2)) T_2}. \quad (19)$$

Wählt man für T_2 eine Temperatur, bei der N_2O_4 vollständig dissoziiert ist ($T_2 \approx 150^\circ C; \alpha(T_2) = 1$), dann kann Gleichung 19 vereinfacht werden zu

$$\frac{p(T_1)}{p(T_2)} = \frac{(1 + \alpha(T_1)) T_1}{2 T_2}. \quad (20)$$

In Abbildung 2 findet man eine Darstellung, die eine einfache graphische Auswertung und Bestimmung von α gestattet. Nach Gleichung 18 ist der Gesamtdruck

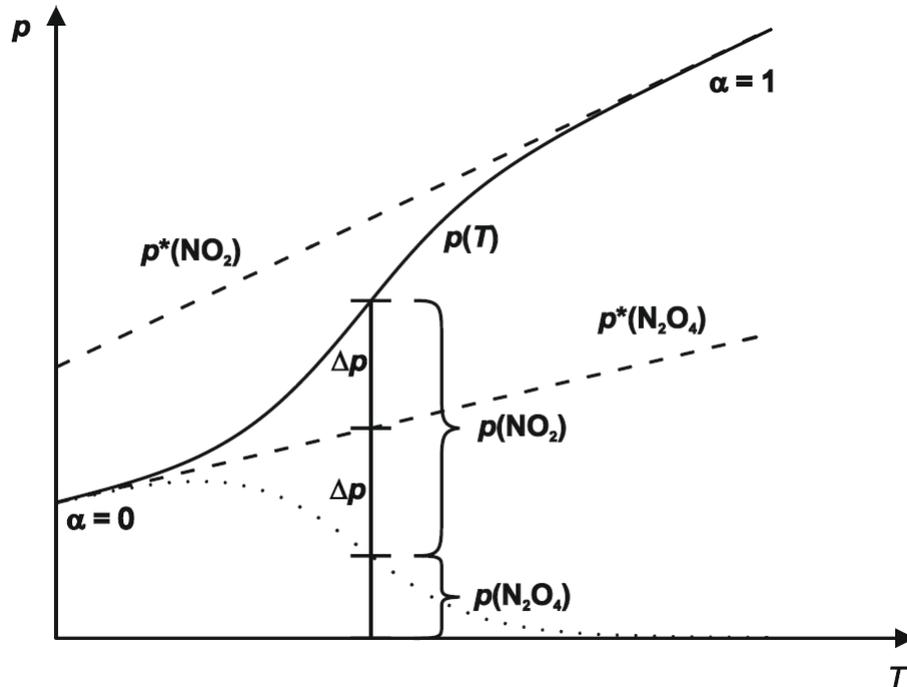


Abbildung 2.1: Isochore Druckverläufe des Gleichgewichts 14 in Abhängigkeit von der Temperatur.

$$p = (1 + \alpha)p^*(N_2O_4) \quad (21)$$

und damit

$$\Delta p = p - p^*(N_2O_4) = \alpha p^*(N_2O_4) \quad (22)$$

Dabei ist $p^*(N_2O_4)$ der Gasdruck des reinen nicht dissoziierten N_2O_4 bei gleicher Temperatur. Aus Gleichung 22 erhält man schließlich

$$\alpha = \frac{\Delta p}{p^*(N_2O_4)}. \quad (23)$$

Δp ist der zusätzlich entstehende Überdruck, wenn N_2O_4 in $2 NO_2$ zerfällt. Die Isochore für $p^*(N_2O_4)$ erhält man aus der für $p^*(NO_2)$ (bei völliger Dissoziation von N_2O_4), wenn man die Steigung in dem $p^*(NO_2)$ T -Diagramm halbiert. Es gilt nämlich

$$p^*(N_2O_4) = \frac{n_0 R}{V} T = \frac{n(NO_2) R}{V} T. \quad (24)$$

Einer Auftragung wie in Abbildung 2 kann man auch unmittelbar die Partialdrücke $p(N_2O_4)$ und $p(NO_2)$ entnehmen und damit K_p berechnen (s. Gl. 9).

3 Beschreibung der Versuchsanordnung

Bitte Eis-Wasser Referenz für Thermoelemente verwenden!

SICHERHEITSHINWEIS

1. Sie arbeiten mit Glasapparaturen unter Vakuum.
Wegen möglicher Implosionsgefahr ist stets eine Schutzbrille zu tragen!
2. Apparatur nie unbeaufsichtigt lassen!
3. Stickoxide sind ätzende, giftige Gase.
Bei Bruch sofort den Raum verlassen!
4. Hähne an der Apparatur langsam und vorsichtig öffnen.

Die Hauptmenge des N_2O_4 befindet sich in einem zylindrischen Glasgefäß D (Volumen ca. 250 cm^3), das in einem elektrischen Ofen E eingebaut ist. Dieses Gefäß D ist über eine Kapillare mit einem Spiralmanometer M_G verbunden. Das Spiralmanometer wird als Differenzmanometer verwendet. Es wird auf eine Eichmarke eingereguliert, indem der Druck im Kolben G , der durch das elektronische Druckmessgerät gemessen wird, entsprechend variiert wird. Die durch Druckdifferenz am Spiralmanometer auftretende Torsion wird mit einem Lichtzeiger sichtbar gemacht und bestimmt. Dazu wird der Faden einer Glühlampe auf einem Schirm beobachtet. Man beachte: Der ‚Nullpunkt‘ des Spiralmanometers ist nicht durch den Leuchtfleck festgelegt, der am Anfang erscheint. Während der Messreihe den Druck immer erst dann ablesen, nachdem der Lichtpunkt durch Variation des Druckes im Kolben G auf den Ausgangspunkt zurückgeführt wurde. Temperaturmessung in Gefäß D : Die warme Lötstelle des Thermoelementes (Th) befindet sich in einem engen, in das Gefäß D eingeschmolzenen Glasrohr. Die Referenzlötstelle taucht in eine Eis/Wasser-Mischung in einem Dewargefäß ($p = 1\text{ bar}$, $\Theta = 0^\circ\text{C}$). Die auf ΔT bezogene Thermospannungsdifferenz $\Delta U_{th}/\Delta T$ beträgt dann $4,1\text{ mV}/100\text{ K}$ (Wie kann man diesen Zahlenwert bestimmen?).

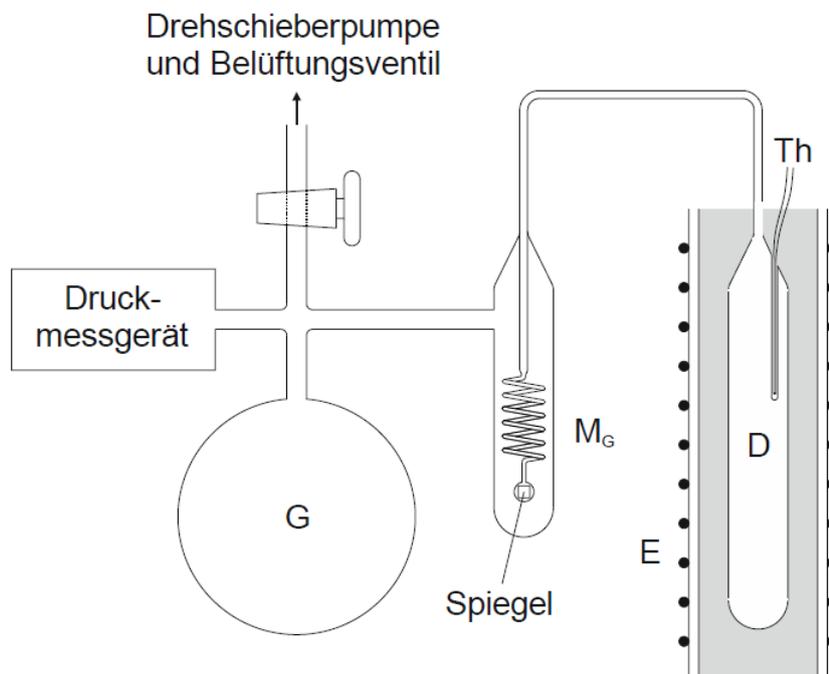


Abbildung 3.1: Versuchsanordnung

4 Aufgabenstellung

1. Für das Dissoziationsgleichgewicht ist unter isochoren Verhältnissen der Druckverlauf als Funktion der Temperatur in Kelvin wie in Abbildung 2 zu bestimmen.
2. Für zehn Temperaturen zwischen Zimmertemperatur und 150°C soll die Gleichgewichtskonstante K_p ermittelt werden. Man trage dann $\ln(K_p)$ gegen $1/T$ auf (van't Hoff), um daraus die Dissoziationsenthalpie ΔH_{Dis} zu bestimmen.
3. Es wird eine ausführliche Fehlerrechnung verlangt.
4. Man stelle Überlegungen über den Verlauf der Wärmeleitfähigkeit des Gasgemisches als Funktion der Temperatur an.

5 Versuchsdurchführung

Die Substanz N_2O_4 befindet sich bereits im Gefäß D . Druckänderungen in D erzeugen Auslenkungen des Lichtzeigers. Diese Auslenkungen können durch Evakuierung (mittels Drehschieberpumpe) des Gefäßes G bzw. durch Lufteinlass über das Feinventil an der Drehschieberpumpe in das Gefäß G kompensiert werden. Vor Versuchsbeginn wird der Nullpunkt des Spiralmanometers festgelegt. Dazu dienen die folgenden Angaben:

$$p(293\text{K}) = 345,30 \text{ mbar}$$

$$p(303\text{K}) = 377,30 \text{ mbar}$$

Bei Anfangstemperaturen T_A zwischen 20°C und 30°C ist dann der Druck in D mit ausreichender Genauigkeit zu interpolieren. Hat man den zu T_A gehörigen Druck im Kolben G eingestellt, so wird der reflektierte Lichtfleck des Spiralmanometers auf dem Schirm als Nullpunkt markiert. Man heize das System langsam bis auf 423K auf und lasse durch Reduktion der Stromstärke eine langsame Abkühlung zu, nämlich 2K pro Minute. Während dieser Abkühlungsphase werden mindestens 12 Druckbestimmungen durchgeführt. Am Ende der Messungen (Zimmertemperatur) wird die Apparatur (im Wesentlichen Kolben G) evakuiert.

6 Zusatzaufgabe

Man berechne für zwei Temperaturen K_p und $\Delta_r H_{Dis}$ aus den unten angeführten thermodynamischen Daten und vergleiche sie mit den experimentellen Ergebnissen. Die beiden Temperaturen werden vom Betreuer ausgewählt! Die benötigten thermodynamischen Daten sind [3]:

	$H_0(298\text{ K})$ [kJ/mol]	$S_0(298\text{ K})$ [J/(mol*K)]	$c_p(298\text{ K})$ [J/(mol*K)]	$c_p(400\text{ K})$ [J/(mol*K)]	$c_p(500\text{ K})$ [J/(mol*K)]
N_2O_4	9,08	304,4	77,26	88,52	97,20
NO_2	33,10	240,0	36,97	40,17	43,21

7 Literatur

- [1] W. J. Moore und D. O. Hummel, *Physikalische Chemie*, W. de Gruyter, Berlin New York, 4. Auflage (1986)
- [2] A. Eucken und R. Suhrmann, *Physikalisch-Chemische Praktikumsaufgaben*, Leipzig, Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig.(1960)
- [3] M.W. Chase, Jr., C.A. Davies, J.R. Downey, Jr., D.J. Frurip, R.A. McDonald, and A.N. Syverud, *JANAF Thermochemical Tables, Third Edition, Part II*, American Chemical Society (1985)

Quantenchemischer Teil

Es sollen thermodynamische Größen im Zusammenhang mit der Dissoziation von Distickstofftetroxid zu Stickstoffdioxid auf Grundlage von quantenmechanischen Berechnungen abgeleitet werden. Dabei wird das Programmpaket TURBOMOLE verwendet, mit dem quantenmechanische Berechnungen auf Grundlage verschiedener Methoden an Molekülen durchgeführt werden können. Der Versuch umfasst die folgenden Punkte:

1. Berechnung der Schwingungsfrequenzen unter Verwendung der Dichtefunktionaltheorie (DFT)
2. Optimierung der Grundzustandsenergie mit Coupled-Cluster (CC) Methoden
3. Ableitung thermodynamischer Größen auf Grundlage der durchgeführten Berechnungen

Es soll hierbei der Umgang mit den molekularen kanonischen Zustandssummen und damit verbundene Größen geübt werden und vorhandene Kenntnisse ggfs. vertieft werden. Dabei wird die Problemstellung aus Sicht der theoretischen Chemie betrachtet werden. Ein Fokus wird hierbei auf das Konzept der Elektronenkorrelation gelegt und wie diese im Rahmen der theoretischen Chemie behandelt wird.

8 Grundlagen

Die Theoretische Chemie befasst sich mit der Beschreibung von quantenmechanischen Systemen wie Molekülen oder Festkörpern auf Basis von verschiedenen Modellvorstellungen. Unter Vernachlässigung relativistischer Effekte wie Spin-Bahn-Kopplungen wird hier von der Schrödinger-Gleichung (SG) ausgegangen. Für stationäre Systeme besitzt diese die Form eines Energieeigenwertproblems.

$$\hat{H} |\Psi\rangle = E |\Psi\rangle \quad (25)$$

Hierbei handelt es sich bei \hat{H} um den Hamilton-Operator, bei $|\Psi\rangle$ um die Wellenfunktion und bei E um die Energie. \hat{H} lässt sich hierbei als Summe der Operatoren der kinetischen Energie \hat{T} und potentiellen Energie \hat{V} verstehen. Für konservative Systeme können diese Operatoren unter Zuhilfenahme des Korrespondenzprinzips aus ihrem klassischen Analogon konstruiert werden. Für Moleküle gliedert sich der Hamilton-Operator unter Abwesenheit externer Felder in folgende Terme:

$$\hat{H} = \hat{T}_N + \hat{T}_e + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{NN} + \hat{V}_{ee} \quad (26)$$

Die Terme stehen nach obiger Reihenfolge für die kinetische Energie der Kerne, die kinetische Energie der Elektronen, die Coulomb-Anziehung zwischen Kernen und Elektronen, die Coulomb-Abstoßung zwischen Kernen, sowie die Elektron-Elektron-Wechselwirkung. Im Rahmen der Born-Oppenheimer-Näherung werden die Kerne als fest im Raum betrachtet, wodurch sich aus Gleichung 25 ein vereinfachtes Problem ableiten lässt.

$$\hat{H}_e |\Psi_e\rangle = E_e |\Psi_e\rangle \quad \text{mit} \quad \hat{H}_e = \hat{T}_e + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{NN} + \hat{V}_{ee} \quad (27)$$

Da die Kerne im Rahmen der Born-Oppenheimer-Näherung eine stationäre Ladungsverteilung darstellen, entspricht die Kern-Kern-Wechselwirkung \hat{V}_{NN} einem konstanten Betrag, welcher als klassische Coulomb-Wechselwirkung zwischen Punktladungen berechnet werden kann. Die Wellenfunktion wird häufig als Produkt von Einelektronenfunktionen $\{\phi_i\}$ angesetzt. Diese Einelektronenfunktionen nennt man "Orbitale". Elektronen sind Fermionen, und im Sinne des Pauli-Prinzips muss das Produkt antisymmetrisch bezüglich dem Vertauschen zweier Elektronen gemacht werden. Die entsprechende Antisymmetrisierung führt zur sogenannten Slater-Determinante (SD):

$$\Psi_{SD} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(\mathbf{r}_1) & \phi_2(\mathbf{r}_1) & \dots & \phi_N(\mathbf{r}_1) \\ \phi_1(\mathbf{r}_2) & \phi_2(\mathbf{r}_2) & \dots & \phi_N(\mathbf{r}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_1(\mathbf{r}_N) & \phi_2(\mathbf{r}_N) & \dots & \phi_N(\mathbf{r}_N) \end{vmatrix} \quad \text{mit} \quad \langle \phi_i | \phi_j \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \phi_i^*(\mathbf{r}) \phi_j(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \delta_{ij} \quad (28)$$

Hierbei entspricht ϕ_i dem i ten Orbital. Da eine SD invariant bezüglich einer linearer Transformation ist, wird ein orthonomierter Satz von Einteilchenfunktionen gewählt.

Frage: Wie lässt sich aus einem Satz von Funktionen $\{\tilde{\phi}_i\}$ durch eine lineare Abbildung ein orthonormaler Satz $\{\phi_i\}$ erhalten?

Das Variationsprinzip besagt, dass die exakte Wellenfunktion die Energie E_e des Grundzustandes minimiert:

$$E_{\text{SD}} = \langle \Psi_{\text{SD}} | \hat{H}_e | \Psi_{\text{SD}} \rangle \geq \langle \Psi_e | \hat{H}_e | \Psi_e \rangle = E_e \quad (29)$$

Die Orbitale der Slater-Determinante werden variiert bis bezüglich der Energie ein stationärer Punkt erreicht wird. Die Variation erfolgt durch die Substitution $\phi_i \rightarrow \phi_i + \delta$. Stationäre Punkte können dann über den über $\delta E = 0$ erhalten werden. Hieraus folgen die sogenannten kanonischen Hartree-Fock-Gleichungen.

$$\hat{F} |\phi_i\rangle = \epsilon_i |\phi_i\rangle \quad \text{mit} \quad \hat{F} = -\frac{1}{2}\Delta + v_{\text{Ne}} + \hat{J} - \hat{K} \quad (30)$$

Der Fock-Operator \hat{F} enthält die Einelektronenoperatoren für kinetische Energie ($-\frac{1}{2}\Delta$) und für das Kern-Elektron-Potential (v_{Ne}) sowie den Coulomb- (J) und Austauschoperator (K).

Frage: Welche physikalische Bedeutung wird mit den Eigenwerten des Fock-Operators in kanonischer Basis verbunden? (Koopmans Theorem)

Die kanonischen Eigenfunktionen entsprechen den Molekülorbitalen im Rahmen der Hartree-Fock-Theorie. Diese sind zu Beginn unbekannt und werden über die MO-LCAO-Methode in einem Satz von Atomorbitalen χ_μ entwickelt.

$$|\phi_i\rangle = \sum_{\mu} c_{\mu}^i |\chi_{\mu}\rangle \quad (31)$$

Die Atomorbitale sind fest vorgegebene Funktionen. Es müssen lediglich die Entwicklungskoeffizienten c_{μ}^i bestimmt werden. Aus den Hartree-Fock-Gleichungen folgt hiermit

$$\begin{aligned} \hat{F} \sum_{\mu} c_{\mu}^i |\chi_{\mu}\rangle &= \epsilon_i \sum_{\mu} c_{\mu}^i |\chi_{\mu}\rangle && | \langle \chi_{\nu} | \cdot \\ \sum_{\mu} c_{\mu}^i \underbrace{\langle \chi_{\nu} | \hat{F} | \chi_{\mu} \rangle}_{F_{\nu\mu}} &= \sum_{\mu} c_{\mu}^i \epsilon_i \underbrace{\langle \chi_{\nu} | \chi_{\mu} \rangle}_{S_{\nu\mu}} && (32) \\ \sum_{\mu} c_{\mu}^i F_{\nu\mu} &= \sum_{\mu} c_{\mu}^i \epsilon_i S_{\nu\mu} \end{aligned}$$

Die obige Gleichung lässt sich in Matrixform schreiben:

$$\mathbf{FC} = \mathbf{SC}\epsilon \quad (33)$$

\mathbf{F} ist dabei die Fock-Matrix, \mathbf{C} enthält die Koeffizienten, \mathbf{S} enthält das Überlappungsintegral zweier Atomorbitale und ϵ ist eine Diagonalmatrix mit den Energieeigenwerten. Die Roothaan-Hall-Gleichungen entsprechen einem generalisierten Matrixeigenwertproblem und können über Standardverfahren gelöst werden. Die Gleichungen werden in der Praxis iterativ gelöst. Dabei wird ausgehend von einem Satz von Startorbitalen, die zumeist über semiempirische Methoden wie z.B. der *extended* Hückel-Theorie generiert werden, das obige Matrixeigenwertproblem gelöst. Anschließend wird ein neuer Satz von MOs erhalten, aus denen sich eine neue Fock-Matrix berechnen lässt. Dieses Verfahren wird fortgesetzt, bis die Energie einen stationären Wert annimmt. Dieses Verfahren wird auch *Self-Consistent-Field*-Verfahren (SCF) genannt. Im Rahmen der Hartree-Fock-Theorie wird die Bewegung der Elektronen lediglich im gemittelten Felder aller anderen Elektronen beschrieben. Die Bewegung ist somit unkorreliert! Die Elektronen halten sich hierbei im Mittel zu nahe beieinander auf, wodurch die Coulomb-Repulsion zumeist zu groß ist. Dieser Zusammenhang geht auf die Verwendung einer einzigen (Slater-)Determinante zur Konstruktion der Wellenfunktion zurück. Post-Hartree-Fock Methoden, sowie die CCSD(T)-Coupled-Cluster-Theorie versuchen diesen Korrelationsbeitrag auf unterschiedliche Arten zu beschreiben. Eine genauere Beschreibung des Phänomens der Elektronenkorrelation ist im Anhang beigefügt.

8.1 Dichtefunktionaltheorie

Die Dichtefunktionaltheorie stellt eine der verbreitetsten Methoden der modernen Quantenchemie dar. Die Idee hierbei ist, statt der Wellenfunktion die Elektronendichte ρ zur Beschreibung des Systems zu verwenden. Formell reduziert sich die Zahl der zur Beschreibung des Systems nötigen Variablen von $3N$ auf lediglich 3 (plus einer Spin-Koordinate). Der zu Grunde liegende Beweis geht auf Hohenberg und Kohn zurück. Dabei wurde gezeigt, dass eine *eins-zu-eins* Korrespondenz zwischen dem Potential und der Dichte existiert, die Dichte also den Grundzustand eindeutig beschreibt. Die Energie lässt sich dann als Funktional der Dichte schreiben $E[\rho]$. Weiter kann die Energie aus der Dichte nach dem Variationsverfahren bestimmt werden. Im Gegensatz zu den wellenfunktionsbasierten Methoden wird so versucht Korrelationsenergien direkt aus der Dichte zu erhalten. Es wird allerdings keine Aussage über die exakte Form des Funktionals gegeben. Ein häufig genutzter Ansatz ist die Ableitung der Form auf Basis des Modells eines homogenen Elektronengases. Dabei existieren für diesen Fall analytische Ausdrücke für auftretende Terme nach Thomas, Fermi und Dirac. Für Moleküle wurde bisher jedoch kein Funktional für die Beschreibung der kinetischen Energie gefunden. Genäherte Formen basierend auf dem Modell des freien Elektronengases weisen häufig hohe Diskrepanzen und unphysikalisches Verhalten auf. So sagt dieses Modell etwa die Abwesenheit von chemischen Bindungen voraus. Eine der wichtigsten Entwicklungen geht dabei auf die Formulierung der DFT nach Kohn und Sham zurück. Dabei wurde gezeigt, dass sich ein wechselwirkendes System durch ein Modellsystem nicht-wechselwirkender Teilchen in einem äußeren Potential v_{eff} ausdrücken lässt. Dies führt zur sogenannten Kohn-Sham-Gleichung:

$$\left(-\frac{\Delta}{2} + v_{\text{eff}}\right) \phi_i = \epsilon_i \phi_i \quad \text{mit} \quad v_{\text{eff}} = v_{\text{Ne}} + \hat{J} + v_{\text{xc}} \quad (34)$$

Die zentrale Problematik der Kohn-Sham-Formulierung der DFT liegt in der Beschreibung der Austausch- und Korrelationsenergie die häufig in einem Term als Funktional der Dichte E_{XC} beschrieben werden. Dieses besitzt keine bekannte analytische Form und wird vielmehr aus einer Reihe von Randbedingungen im Zusammenhang mit Testsätzen empirisch bestimmt. Als Ausgangspunkt wird hier häufig die sogenannte *Local-Density Approximation* (LDA) verwendet, die sich aus dem freien Elektronengas ergibt. Ausgehend haben sich eine Reihe von Funktional-Typen wie die *Generalized-Gradient Approximation* (GGA), *meta*-GGAs, sowie Hybrid-Funktionale, die einen fixen oder variablen Anteil des aus der Hartree-Fock-Theorie bekannten Austauschterms beinhalten, etabliert. Ein zentrales Problem stellt allerdings die sogenannte Selbstwechselwirkung dar. Empirische Formen des Austauschkorrelationsfunktionals weisen zumeist eine unphysikalische Wechselwirkung eines Elektrons mit sich selbst auf. Im Beispiel eines Wasserstoffatoms wird häufig ein Beitrag zur Energie erhalten, der im Rahmen der Hartree-Fock-Theorie einer Wechselwirkung eines Elektrons mit sich selbst entsprechen würde! Diese Eigenschaft kann besonders bei der Ableitung von Eigenschaften problematisch sein. Trotzdem zeichnet sich die DFT durch eine hohe Flexibilität in der Beschreibung von quantenmechanischen Systemen aus. Durch Einsatz von geringen Kosten können dabei eine Vielzahl von Eigenschaften beschrieben werden.

8.2 Schwingungsfrequenzen in der Näherung des harmonischen Oszillators

Die den vorangehenden Kapiteln beschriebenen Methoden dienen in obiger Form zunächst der Berechnung von elektronischen Grundzustandsenergien durch Lösen der stationären elektronischen SG. Viele Eigenschaften lassen sich ausgehend hiervon als Ableitungen der Energie im Bezug auf die erhaltene Energie beschreiben. Als Beispiel sei hier die Grundzustandsgeometrie gegeben. Im Rahmen der Born-Oppenheimer-Näherung bildet die Struktur eines molekularen Systems einen Punkt auf einer Potentialhyperfläche aller möglichen Geometrien. Die Gleichgewichtsstruktur entspricht dabei dem globalen Minimum der Fläche. An einem Extrema verschwindet der Gradient der elektronischen Energie im Bezug auf die Kernkoordinaten aller Atome ($\vec{\nabla}_A E_e = \vec{0}$). Es soll ein einfaches System aus zwei Atomen betrachtet werden. Diese soll auf Grundlage eines Harmonischen Oszillators beschrieben werden. Dabei wird das Potential wie folgt geschrieben:

$$V(x_A, x_B) = \frac{1}{2}k(x_A - x_B)^2 = \frac{1}{2}k(\Delta x)^2 \quad (35)$$

Das Koordinatensystem wird so gelegt, dass die Gleichgewichtsstruktur um den Ursprung zentriert liegt und die Bindung sich entlang der x -Achse befindet. x_A und x_B entsprechen dann den Positionen der

Kerne in x -Richtung. Für die Kraftkonstante k gilt dann

$$k = \frac{d^2V(x_A, x_B)}{d^2x_A} = -\frac{d^2V(x_A, x_B)}{d^2x_B} \quad (36)$$

Die Hesse-Matrix enthält alle zweiten Ableitungen im Bezug auf die Kern-Verschiebungen:

$$\mathcal{H} = \begin{pmatrix} k & 0 \\ 0 & -k \end{pmatrix} \quad (37)$$

Die Schwingungsfrequenzen ω können dann aus den Kraftkonstanten extrahiert werden. Für Zweiatomige Systeme ist dieser Zusammenhang wie folgt definiert:

$$\omega = \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad \text{mit} \quad \mu = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B} \quad (38)$$

Dabei ist μ die reduzierte Masse. Für größere Moleküle besitzt die Hesse-Matrix eine deutlich komplexere Struktur, die in der Regel nicht diagonal ist. Da diese allerdings regulär ist, kann Sie über eine geeignete Unitäre Transformation immer in Diagonalgestalt gebracht werden. Die Eigenwerte entsprechen dann den natürlichen Schwingungsfrequenzen und die zugehörigen Eigenvektoren entsprechen den sogenannten Normalmoden. Letztere sind eine Basis in der die Kernbewegung verstanden werden kann.

Frage: Wie viele Schwingungsfreiheitsgrade besitzt ein Molekül im Allgemeinen? Warum müssen lineare Moleküle gesondert betrachtet werden?

8.3 Basissätze

Im Rahmen der LCAO-Methode werden Molekülorbitale ϕ^{MO} in einer Reihe von Atomorbitalen χ^{AO} entwickelt. Siehe Gleichung (31). Bildet die Menge der AOs eine vollständige Basis, so ist der obige Zusammenhang exakt. In der Praxis können allerdings nur eine endliche Zahl von Funktionen verwendet werden. Da es sich hierbei um eine Basissatzentwicklung handelt, wird der Satz an Funktionen in denen die MOs entwickelt werden auch Basissatz genannt. Diese werden häufig für bestimmte Eigenschaften an Testsätzen optimiert. Dabei muss ein Kompromiss aus der Zahl, Art und Flexibilität dieser Funktionen eingegangen werden. In den meisten modernen Quantenchemiepaketen werden Basen aus sogenannten *Gaussian Type Orbitals* (GTOs) verwendet.

$$\chi_{l_x, l_y, l_z, \alpha}^{\text{GTO}}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = N(x - X)^{l_x} (y - Y)^{l_y} (z - Z)^{l_z} e^{-\alpha(\mathbf{r} - \mathbf{R})^2} \quad (39)$$

Diese ist am Punkt \mathbf{R} zentriert. N dient der Normierung der Funktion, während $l_{x,y,z}$ mit $l = l_x + l_y + l_z$ die Art der Funktion ($l = 0$ s-artig, $l = 1$ p-artig etc.) bestimmen. Die Verwendung von GTOs liegt hierbei in der Ableitung von effizienten Algorithmen zur Berechnung von zentralen Größen wie z.B. der Coulomb-WW zweier Elektronen. Eine Alternative bilden die sogenannten *Slater Type Orbitals* (STOs), welche aus den exakten Lösungen des Wasserstoffatoms abgeleitet werden können. Diese weisen besonders in Kernnähe eine bessere Beschreibung der Orbitale gegenüber GTOs auf, können allerdings weniger effizient berechnet werden. So können mehrere GTOs zum Preis einer einzigen STO verarbeitet werden, weshalb diese eine besonders attraktiv erscheinen. Da viele chemische Phänomene durch die Valenzorbitale geprägt sind, wird zumeist zwischen Valenz- und den Rumpforbitalen unterschieden. Die Rumpffregion wird dann mit einer geringeren Zahl von Funktionen beschrieben, als die an chemischen Bindungen beteiligten Valenzorbitale. Basissätze nach diesem Konzept werden dem *Split-Valence* Typ zugeordnet. Weiter können durch Polarisierungsfunktionen Effekte die zu einer asymmetrischen Ladungsverteilung führen, wie etwa durch hohe Elektronegativitätsunterschiede bedingt, besser beschrieben werden.

Frage: Wo sind asymmetrische Ladungsverteilungen in Molekülen zu erwarten? (Beispiel)

Als Polarisierungsfunktionen dienen Funktionen höherer l -Quantenzahl, so werden Wasserstoffatomen etwa p-artige Funktionen hinzugefügt. Spielen langreichweitige Wechselwirkungen eine Rolle, so ist es

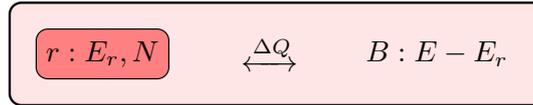


Abbildung 9.1: System 1 eingebettet in System 2 (B). Die beiden Systeme stehen im thermischen Kontakt wodurch ein Energieaustausch erfolgen kann.

nötig langsam abfallende diffuse Funktionen hinzufügen. Dies wird zum Beispiel bei der Beschreibung von VdW-Wechselwirkungen oder schwach gebundener Elektronen (z.B. in Anionen) benötigt. Zuletzt werden hier kurz die Korrelationskonsistenten (cc- oder Dunning-)Basen angesprochen. Hierbei wird eine Reihe von Basissätzen optimiert, welche in deren Reihe sukzessiv kleiner werdende Korrekturen zur (Korrelations-)Energie mit sich bringen.

8.4 Basissatz-Extrapolation

Da das Basissatzlimit im Allgemeinen selbst für kleine Systeme nicht erreicht wird, existieren Strategien dieses auf Grundlage einer Reihe von Ergebnissen unter Verwendung von Basen verschiedener Größe zu extrapolieren. Die Dunning-Basen (cc-pVXZ mit $X = D, T, Q, 5$ etc.) sind nach der sogenannten Kardinalzahl X geordnet. Diese lassen sich in einer Reihe anordnen, welche häufig systematisch zum Limit einer vollständigen Basis konvergiert. Es existieren eine Reihe von Ansätzen aus denen das Basissatzlimit unter Verwendung von zwei oder mehr Basen extrapoliert werden kann. Schwenke schlug dabei basierend auf Beobachtungen bezüglich des Basissatzverhaltens kleiner Moleküle mit explizit korrelierten Methoden die folgende Form einer Zwei-Punkt-Extrapolation vor:

$$E(\infty) = [E(X_2) - E(X_1)] F_{X_2} + E(X_1) \quad (40)$$

Dabei entspricht $E(\infty)$ dem extrapolierten Basissatzlimit, während $E(X_1)$ und $E(X_2)$ aus den jeweiligen Ergebnissen unter Verwendung der Kardinalzahl X_1 bzw. X_2 entsprechen. F_{X_2} ist dann ein Parameter, welcher durch Vergleich mit hoch genauen Werten für einen Satz von Molekülen erhalten wird. Schwenke schlug hierbei für CCSD(T) unter Verwendung von $X_1 := \text{cc-pVTZ}$ und $X_2 := \text{cc-pVQZ}$ den Wert $F_{X_2} = 1.6951347$ vor.

9 Kanonische Zustandssumme und statistische Gesamtheiten

Für die Behandlung eines Systems im thermodynamischen Gleichgewicht kann es im Rahmen eines statistischen Ensembles betrachtet werden. Dieses beschreibt eine Menge gleichartiger Systeme unter Definition von wenigen Parametern. Hierzu dienen makroskopische Observablen. Zu den gängigen Ensembles gehören die mikrokanonischen, kanonischen und großkanonischen Gesamtheiten. Dabei wird ein mikrokanonisches Ensemble eindeutig durch Energie E_r , Volumen V und Teilchenzahl N bzw. deren Laplace transformierten definiert. Mikrokanonische Ensemble stehen in keinem Kontakt zum Umfeld. Betrachtet man dagegen das kanonische Ensemble wird statt der Energie E_r eine intensive Größe, die Temperatur T eingeführt.

Frage: Worin besteht der Unterschied zwischen intensiven und extensiven Größen?

Das System steht im thermischen Kontakt mit einem zweiten (Bad-)System B . Dabei stellt dieses ein Wärmebad mit fester Temperatur dar. Treten die beiden Systeme in thermischen Kontakt, wie in Abb. (9.1) dargestellt, ist ein Wärmeaustausch möglich. Gesucht wird nun die Wahrscheinlichkeit P_r System 1 im Zustand r mit Energie E_r zu finden. Entspricht die Gesamtenergie beider Systeme E , gilt für das zweite System aufgrund der Energieerhaltung $E_B = E - E_r$. Die im Bad enthaltene Energie ist im Vergleich zum ersten System als deutlich größer anzunehmen $E \gg E_r$. Damit lässt sich die Wahrscheinlichkeit als Verhältnis aus den mikrokanonischen Zustandssummen, bei der das Bad die Energie $E - E_r$ enthält $\Omega_B(E - E_r)$ und der Zahl aller möglichen Energieverteilungen $\Omega_{\text{Tot}}(E)$, schreiben.

$$P_r = \frac{\Omega_B(E - E_r)}{\Omega_{\text{Tot}}(E)} \Leftrightarrow \ln P_r = \ln \Omega_B(E - E_r) - \ln \Omega_{\text{Tot}}(E) \quad (41)$$

$\ln\Omega_{\text{B}}(E - E_r)$ lässt sich nun in Form einer Taylor-Reihe entwickeln.

$$\ln\Omega_{\text{B}}(E - E_r) = \ln\Omega_{\text{B}}(E) + \left. \frac{\partial \ln\Omega_{\text{B}}(E - E_r)}{\partial E_r} \right|_{E_r=0} E_r + \dots \quad (42)$$

Nach der Boltzmann-Formel und unter Verwendung der thermodynamischen Definition der Temperatur $1/T = \partial S/\partial E$, erhält man für den zweiten Term

$$\left. \frac{\partial \ln\Omega_{\text{B}}(E - E_r)}{\partial E_r} \right|_{E_r=0} = -\frac{1}{k_{\text{B}}T} \quad (43)$$

Dabei entspricht k_{B} der Boltzmann-Konstante. In erster Ordnung gilt dann für die Wahrscheinlichkeit

$$P_r = \frac{1}{Q} \exp\left(-\frac{E_r}{k_{\text{B}}T}\right) \quad (44)$$

wobei sich Q aus der Normierungsbedingung $\sum_r P_r = 1$ ergibt.

$$Q = \sum_r \exp\left(-\frac{E_r}{k_{\text{B}}T}\right) \quad (45)$$

Diese Größe entspricht der kanonischen Zustandssumme $Q(T, V, N)$. Es handelt sich um eine dimensionslose Größe, welche ein Maß für die Zahl der realisierbaren mikrokanonischen Zustände ist.

9.1 Molekulare Zustandssummen

Für Moleküle lassen sich für die Zustandssumme Q vereinfachte Ausdrücke ableiten, die in den nächsten Abschnitten motiviert werden. Die kanonische Zustandssumme wird in die Beiträge für Translation, Rotation, Schwingung sowie den elektronischen Anteil partitioniert. Dies ist zulässig, solange sich die Energie als Summe schreiben lässt.

$$E_r = \epsilon_{\text{trans},r} + \epsilon_{\text{rot},r} + \epsilon_{\text{vib},r} + \epsilon_{\text{el},r} \quad (46)$$

Für N identische Teilchen erhält man

$$Q = \frac{1}{N!} q^N \quad \text{mit} \quad q = q_{\text{trans}} \cdot q_{\text{rot}} \cdot q_{\text{vib}} \cdot q_{\text{el}} \quad \text{und} \quad q_m = \sum_{\epsilon_m} g_m \exp\left(-\frac{\epsilon_m}{k_{\text{B}}T}\right) \quad (47)$$

Dabei wird die Entartung des Energieniveaus ϵ_m mit dem Faktor g_m berücksichtigt. Ziel ist es nun geschlossene Ausdrücke für die Beiträge zu finden.

9.1.1 Translatorische Zustandssumme

Es wird ein Teilchen der Masse m in einem Kasten mit der Kantenlänge L betrachtet. Aus der SG erhält man die Energieeigenwerte ϵ_{n_x, n_y, n_z} .

$$\epsilon_{n_x, n_y, n_z} = \frac{h^2}{8mL^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) \quad \text{mit} \quad n_{x/y/z} = 1, 2, \dots \quad (48)$$

Dabei entsprechen $n_{x/y/z}$ Quantenzahlen. Für die Translationszustandssumme folgt

$$q_{\text{trans}} = \sum_{n_x, n_y, n_z} \exp\left(-\frac{\epsilon_{n_x, n_y, n_z}}{k_{\text{B}}T}\right) = \sum_n \exp\left(-\frac{\epsilon_n}{k_{\text{B}}T}\right)^3 \quad (49)$$

Im Hochtemperaturlimit lässt sich die Summe über ein Integral annähern.

$$q_{\text{trans}} \cong \left(\int_0^\infty \exp\left(-\frac{\epsilon_{n_x, n_y, n_z}}{k_{\text{B}}T}\right) dn \right)^3 = \left(\int_0^\infty \exp\left(-\frac{h^2 n^2}{8mL^2 k_{\text{B}}T}\right) dn \right)^3 = \left(\frac{2\pi m k_{\text{B}}T}{h^2} \right)^{3/2} V \quad (50)$$

Für N -Teilchensysteme kann im Rahmen des Modells eines idealen Gases die Wechselwirkung zwischen diesen vernachlässigt werden.

9.1.2 Rotationszustandssumme

Aus dem Modell des starren Rotators erhält man für die Energie eines linearen Moleküls

$$\epsilon_J = \frac{h^2}{8\pi^2 I} J(J+1) \quad \text{mit} \quad I = \mu r^2 \quad \text{und} \quad J = 0, 1, 2, \dots \quad (51)$$

Dabei entspricht J einer Quantenzahl, I dem Trägheitsmoment und μ der reduzierten Masse. Für die Zustandssumme folgt damit

$$q_{\text{rot}} = \sum_{J=0}^{\infty} (2J+1) e^{-J(J+1)\Theta_{\text{rot}}/T} \quad \text{mit} \quad \Theta_{\text{rot}} = \frac{h^2}{8\pi^2 k_B I} \quad (52)$$

Im Hochtemperaturlimit $\Theta_{\text{rot}} \ll T$ nähern sich die Terme der Reihe an und können durch eine Integration ausgedrückt werden.

$$q_{\text{rot}} \cong \frac{1}{\sigma} \int_0^{\infty} (2J+1) e^{-J(J+1)\Theta_{\text{rot}}/T} dJ \quad (53)$$

Dabei wurde der Symmetriefaktor σ eingeführt, mit dem äquivalente Orientierungen des Moleküls berücksichtigt werden. Dieser kann aus den Symmetrieelementen des Moleküls erhalten werden und ist innerhalb einer Punktgruppe identisch.

Frage: Welche Symmetriefaktoren erwarten Sie für die beiden Moleküle NO_2 und N_2O_4 ?

Durch geschickte Substitution wird aus dem obigen Integral der folgende Ausdruck erhalten.

$$q_{\text{rot}}^{\text{Diatomic}} = \frac{T}{\sigma \Theta_{\text{rot}}} \quad (54)$$

Für nicht-lineare Moleküle müssen die Trägheitsmomente $\mathbf{I} = (I_x \ I_y \ I_z)^T$ in allen drei Raumrichtungen beachtet werden. Hieraus wird durch ein analoges Vorgehen ein Ausdruck für die Zustandssumme erhalten.

$$q_{\text{rot}} = \frac{\sqrt{\pi}}{\sigma} \left[\frac{T}{\Theta_{\text{rot}, I_x}} \frac{T}{\Theta_{\text{rot}, I_y}} \frac{T}{\Theta_{\text{rot}, I_z}} \right]^{1/2} \quad (55)$$

Für niedrige Temperaturen kann diese Form mithilfe der Euler-MacLaurin Formel korrigiert werden.

9.1.3 Vibronische Zustandssumme

Für ein zweiatomiges Molekül wird aus dem Modell des harmonischen Oszillators für die Energieeigenwerte der folgende Ausdruck erhalten.

$$\epsilon_v = \left(v + \frac{1}{2}\right) h\nu_0 \quad \text{mit} \quad \nu_0 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad \text{und} \quad v = 0, 1, 2, \dots \quad (56)$$

v ist hierbei die Schwingungsquantenzahl. Für die vibronische Zustandssumme ergibt sich hieraus

$$q_{\text{vib}} = e^{-\frac{1}{2} \frac{\Theta_{\text{vib}}}{T}} \sum_{v=0}^{\infty} e^{-\frac{\Theta_{\text{vib}}}{T} v} \quad \text{mit} \quad \Theta_{\text{vib}} = \frac{h\nu_0}{k_B} \quad (57)$$

Die Reihe konvergiert für $\Theta_{\text{vib}} > T$. Aus dem Grenzwert erhält man eine geschlossene Form für die Summe.

$$q_{\text{vib}}^{\text{Diatomic}} = \frac{1}{1 - e^{-\frac{\Theta_{\text{vib}}}{T}}} \quad (58)$$

Die Rotationszustandssummen komplexer Systeme werden als eine Reihe von n_{vib} harmonischen Oszillatoren dargestellt. Damit wird ein analoger Ausdruck erhalten.

$$q_{\text{vib}} = \prod_{\nu_j}^{n_{\text{vib}}} q_{\text{vib}, \nu_j} = \prod_{\nu_j}^{n_{\text{vib}}} \frac{1}{1 - e^{-\frac{\Theta_{\text{vib}, \nu_j}}{T}}} \quad \text{mit} \quad \Theta_{\text{vib}, \nu_j} = \frac{h\nu_j}{k_B} \quad (59)$$

9.1.4 Elektronische Zustandssumme

Die elektronische Zustandssumme kann in guter Näherung direkt aus dem Ausdruck für die kanonische Zustandssumme erhalten werden. Dabei wird ausgenutzt, dass die relative energetische Lage der elektronischen Niveaus groß gegenüber $k_B T$ ist. Damit reicht es häufig aus den Grundzustand über dessen Entartung zu betrachten.

$$q_{\text{el}} = \sum_{i=0}^{n_{\text{Zustände}}} g_i e^{-\frac{\Delta E_{e,i}}{k_B T}} \cong g_0 \quad \text{mit} \quad \Delta E_{e,i} = E_{e,i} - E_{e,0} \quad . \quad (60)$$

Die elektronische Zustandssumme ist damit durch die Entartung g_0 des Grundzustands gegeben.

Frage: Wie lautet der Entartungsgrad g_0 für den elektronischen Grundzustand von NO_2 bzw. N_2O_4 ?

9.2 Gleichgewichtskonstante

Betrachtet wird die folgende Reaktion der Spezies A und B im Gleichgewicht.



Im Gleichgewicht gilt:

$$n_a \mu_b - n_a \mu_b = 0 \quad \text{mit} \quad \mu_i = -RT \ln \frac{q_i}{N_i} \quad (62)$$

Dabei entspricht μ dem chemischen Potential, welches sich direkt aus der Zustandssumme q und Teilchenzahl N erhalten lässt. Damit lässt sich die Gleichgewichtskonstante wie folgt erhalten.

$$K_c = \frac{(q_B/V)^{n_b}}{(q_A/V)^{n_a}} (c^0)^{n_a - n_b} \exp\left(-\frac{\Delta E_e}{k_B T}\right) \quad \text{mit} \quad c^0 = 1000 N_A / m^3 \quad (63)$$

Dabei gilt es zu beachten, dass für unterschiedliche Grundzustandsenergien der Faktor $\exp\left(-\frac{\Delta E_e}{k_B T}\right)$ zu berücksichtigen ist, welcher aus der elektronischen Zustandssumme erhalten werden kann und unterschiedliche Grundzustandsenergien miteinbezieht. Aus der konzentrationsabhängigen Gleichgewichtskonstante K_c ist die druckabhängige Gleichgewichtskonstante K_p für das obige Beispiel wie folgt zu berechnen:

$$K_p = K_c \left(\frac{c^0 k_B T}{p^0} \right)^{n_b - n_a} \quad (64)$$

Hinweis: Bei einer Temperatur von 298,15 K wird für den Ausdruck in Klammern mit dem Standarddruck $p^0 = 10^5$ Pa der Wert $c^0 k_B T / p^0 \cong 24,79$ erhalten.

10 Bedienung von TmoleX

Im folgenden Abschnitt soll der Umgang mit dem Programm TMOLEX erläutert werden. Dieses Programm dient hierbei als grafische Bedienoberfläche um quantenchemische Rechnungen mit dem Programmpaket TURBOMOLE durchzuführen. Dabei können Rechnungen, im Folgenden auch als Jobs bezeichnet, vorbereitet und gestartet werden. Die grafische Oberfläche soll hierbei den Umgang erleichtern. Alternativ können Jobs auch über das Programm DEFINE vorbereitet werden, welches allerdings im Rahmen diesen Versuchs nicht verwendet werden soll.

Nach dem Starten des Clients muss zunächst ein Pfad ausgewählt werden, in dem das Projektverzeichnis und damit alle im Weiteren durchzuführenden Teilrechnungen gespeichert werden. Es muss ein gültiger Pfad ausgewählt werden. Als Standardpfad ist hierbei $C : \backslash Users \backslash uxxxx \backslash TmoleX_Project$ aufgeführt. Alle weiteren Schritte werden nun als eigene Jobs in diesem Ordner gespeichert. In den nachfolgenden Abschnitten soll nun erklärt werden, wie sich diese Jobs erstellen und durchführen lassen. Dabei gliedert sich dieser Vorgang in mehrere Teilschritte, im Speziellen sind diese Schritte grob in die folgenden Menüpunkte zu unterteilen:

1. Definition der Geometrie und Symmetrie des Moleküls bzw. Systems
2. Auswahl eines Basissatzes zur Definition der Atomorbitale (AOs)
3. Generierung von Start-Molekülorbitalen, die als Ausgangspunkt dienen und während der Rechnung optimiert werden
4. Bestimmung der Theorie bzw. Methode die Verwendet werden soll
5. Auswahl der zu bestimmenden Eigenschaften
6. Start Optionen

Es folgt eine kurze Erklärung aller Teilschritte.

10.1 Definition der Geometrie und Symmetrie des Moleküls

Unter diesem Punkt wird die Struktur des Moleküls definiert. Die Geometrie soll hier aus einer bereits vorhandenen coord-Datei importiert werden, welche die Positionen aller Atomkerne in kartesischen Koordinaten (x,y,z) beinhalten. In Abbildung (10.1) ist das Menü mit allen relevanten Operationen gezeigt.

- Wählen Sie die Schaltfläche **1 - IMPORT FILE** aus und lesen Sie die Struktur des Systems ein.

Nach erfolgreichen Import sollte die Struktur unten gelistet sein. Quantenmechanische Rechnungen lassen sich häufig durch geschicktes Ausnutzen der Symmetrie eines Systems erheblich Beschleunigen. Hierzu wird das Molekül in anhand der vorhandenen Symmetrieelemente einer Punktgruppe zugeordnet.

Frage: Welche Punktgruppe erwarten Sie für NO₂ bzw. N₂O₄ ?

Die Punktgruppe eines Moleküls lässt sich automatisch erkennen.

- Wählen Sie unter **2 - AUTODETECT SYMMETRY** aus um die Punktgruppe zu bestimmen.
- Mit CONTINUE verlassen Sie das GEOMETRY Menü.

10.2 Atomorbitale und Basissätze

Im Rahmen der LCAO-Methode (*Linear-Combination of Atomic Orbitals*) werden Molekülorbitale als Linearkombination von Atomorbitalen gebildet. Die Atomorbitale werden zumeist als konstant angenommen, sodass nur deren Koeffizienten optimiert werden müssen. Die Qualität der Atomorbitale und der aus diesen gebildeten Molekülorbitale werden häufig anhand der Art und Zahl an Funktionen charakterisiert, aus denen diese gebildet werden. Der Basissatz enthält einen Satz von Funktionen, die ein (Atom-)Orbital darstellen. Das Menü ist in Abbildung (10.2) gezeigt.

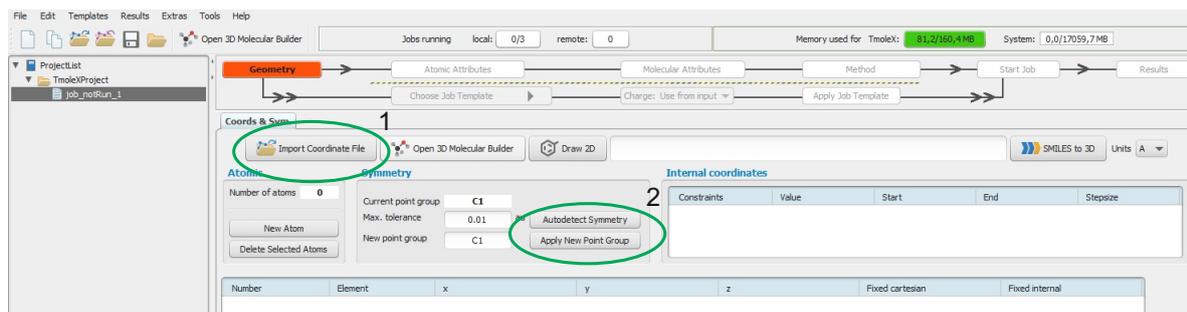


Abbildung 10.1: Menü 1 - (Molekül-)Geometrie: In diesem Menü werden die Strukturparameter des Systems gesetzt. Neben Molekülen besteht ebenfalls die Möglichkeit periodische Systeme zu definieren. Durch geschickte Ausnutzung der Symmetrie können eine Reihe von Eigenschaften mit geringerem Aufwand erhalten werden.

- Wählen Sie unter 4 - BASIS SET FOR ALL ATOMS bzw. 5 BASIS FOR ELEMENTS den Basissatz für den Job aus.

Achtung: Während die im Folgenden zu verwendenden def2-TZVP Basen unter 4 zu finden sind und simultan für alle Atome ausgewählt werden können, müssen die cc-pVXZ (mit X = T,Q) unter Punkt 5 für alle Elemente einzeln ausgewählt werden!

Die passenden Basissätze sind der Aufgabenstellung im weiteren Text zu entnehmen.

- Mit CONTINUE verlassen Sie das ATOMIC ATTRIBUTES Menü.

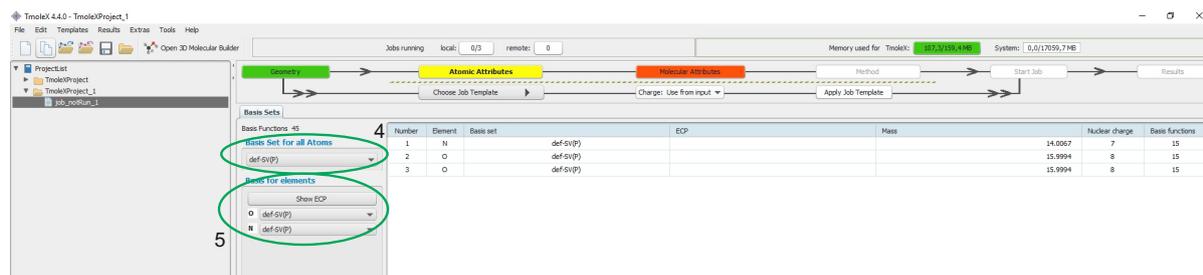


Abbildung 10.2: Menü 2 - Atomorbitale: Der Basissatz definiert einen Satz von Funktionen der zur Beschreibung der Atomorbitale verwendet wird. Im Rahmen der LCAO-Methode werden aus diesen durch Linearkombinationen die Molekülorbitale bestimmt.

10.3 Molekülorbitale

Die Berechnung des Grundzustands erfolgt bei vielen Methoden im Rahmen eines iterativen Verfahrens, bei dem ein Ausgangspunkt sukzessiv verbessert wird. Hierzu ist es nötig einen Startpunkt auszuwählen, der möglichst nahe am noch unbekanntem konvergierten (Ziel-)Wert liegt. Dabei hat sich die Hückel-Theorie bzw. deren Erweiterung, die *extended* Hückel-Theorie, in vielen Fällen als adäquat herausgestellt.

- Führen Sie durch Auswählen der Schaltfläche 7 - GENERATE MOS (Abb. (10.3)) eine *extended* Hückel-Rechnung zur Erzeugung von Startparametern durch.

Es werden nun Informationen zu den Start MO-Koeffizienten angezeigt.

- Fahren Sie mit CONTINUE fort.

Frage: Welche experimentell zugänglichen Parameter werden für die *extended* Hückel-Rechnung im Allgemeinen benötigt?

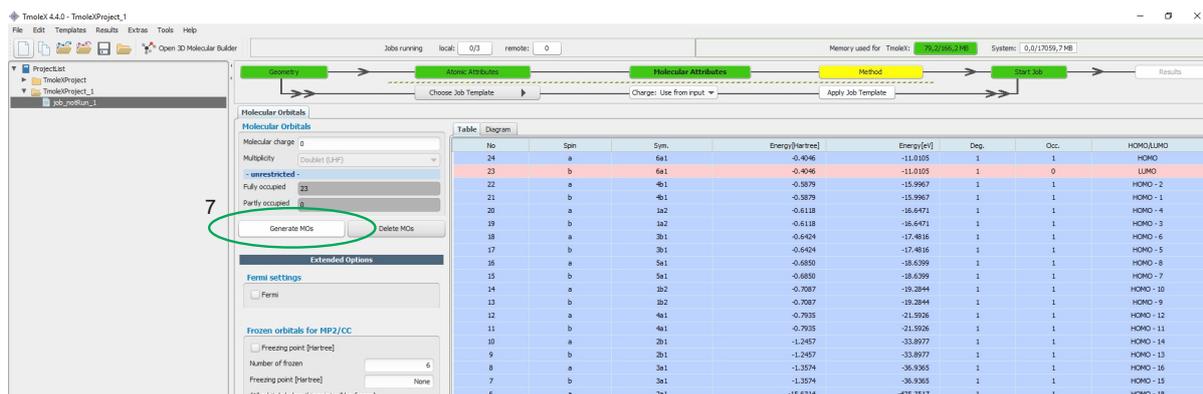


Abbildung 10.3: Menü 3 - Molekülorbitale: Aus den zuvor definierten Atomorbitalen wird nur ein erster Satz von Molekülorbitalen erzeugt. Dies kann mithilfe der *extended* Hückel-Theorie erfolgen, welche auf einer Reihe von empirischen Parametern basiert. Mithilfe dieses Ansatzes erfolgt die iterative Verbesserung bzw. Optimierung dieser. Dabei wird eine Kombination gesucht, für welche die Energie minimiert ist, während die Orthogonalität der MOs gewährleistet bleibt.

10.4 Wahl der Methode

Im Menüpunkt *Method* kann unter *Level of Theory* eine Methode zur Berechnung von Eigenschaften ausgewählt werden. Im Rahmen diesen Versuchs werden Berechnungen mit **DFT** sowie Coupled-Cluster-Theorie durchgeführt. Erstere zeichnet sich dabei durch die geringe Kosten in Verbindung mit vergleichsweise guten Ergebnissen von Systemen von bis zu mehreren tausend Atomen aus. Dagegen zeichnen sich Methoden aus der Familie der Coupled-Cluster Theorie durch eine hohe Präzision aus, wie diese etwa für die Bestimmung von thermodynamischen Größen benötigt werden.

Frage: Warum wird bei der Bestimmung der Gesamtenergien von Systemen eine besonders hohe Präzision verlangt, wenn damit etwa die Gleichgewichtskonstante K_p berechnet werden soll?

Aufgrund der hohen Kosten dieser Methode lässt sich diese jedoch lediglich auf Systeme geringerer Größe (meist wenige Atome) anwenden.

- Wählen Sie für Rechnungen unter Verwendung der **DFT** unter **9 - LEVEL** den Eintrag **DFT** aus **9 - LEVEL** Abb. (10.4).
 - Zur Beschreibung des Austausch-Korrelationspotentials ist das B3LYP Funktional auszuwählen **10 - DFT FUNCTIONAL**.
 - Die Numerische Integration soll mit einer moderaten Gittergröße (engl. *gridsize*) von "4" durchgeführt werden.

Es existieren eine Vielzahl von **DFT**, welche durch verschiedene Methoden an unterschiedlichen Testfällen optimiert wurden, da die Form des exakten Funktional nicht bekannt ist.

- Für Rechnungen unter Verwendung der **CCSD(T)** Methode (Coupled-Cluster Singles Doubles perturbative Triples) ist unter **11 - LEVEL** Abb. (10.4) der Eintrag **CCSD(T)** auszuwählen.
 - Dabei sollten durch drücken der Schaltfläche FREEZE Elektronen in Kern-Nähe nicht betrachtet werden, da diese zumeist nur geringen Einfluss auf chemische Bindungen aufweisen.

Durch die Funktion FREEZE werden Anregungen von Kern-nahen Elektronen nicht mehr berücksichtigt. Dies reduziert je nach System den Rechenaufwand erheblich.

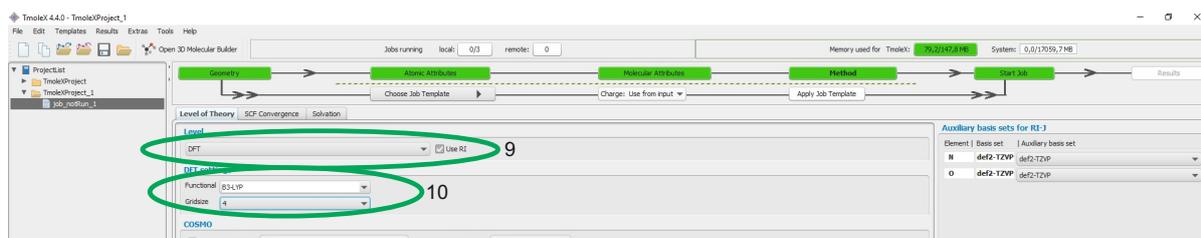


Abbildung 10.4: Menü 4a - Ansicht nach Auswahl **DFT** im Methodenmenü.



Abbildung 10.5: Menü 4b - Ansicht nach Auswahl **CCSD(T)** im Methodenmenü.

10.5 Jobs

Zuletzt muss nun ausgewählt werden, welche Punkte vom Programm durchzuführen sind. Für die Berechnung von thermodynamischen Größen ist die Kenntnis der Grundzustandsenergien und der vibronischen Schwingungsniveaus nötig.

- Berechnung der Schwingungsmoden und Nullpunktsschwingungsenergie unter Verwendung der **DFT**
 - Wählen Sie wie in Abb. (10.5) gezeigt, **13** - SPECTRA & EXCITED STATES den Punkt IR & VIBRATIONAL FREQUENCIES aus.
- Berechnung der Grundzustandsenergie unter Verwendung von **CCSD(T)**
 - Wählen unter **14** - SINGLE POINT den Unterpunkt ENERGY (GROUND STATE) aus.
 - Tragen Sie dabei unter **15** - USE RESOURCES im Feld NO. OF CPUs die Zahl **3** ein.
- Der Job wird durch drücken der Schaltfläche RUN (LOCAL) gestartet.

Achtung: Aufgrund des hohen Rechenaufwands von Coupled-Cluster-Methoden sollte die Berechnung auf mehrere Kerne verteilt werden. Dabei können die einzelnen Rechenschritte parallel von mehreren Kernen bearbeitet werden. Bei den im Praktikumssaal zu Verfügung gestellten PCs kann die Last auf 3 CPUs verteilt werden.

11 Durchführung der Rechnungen

Dieser Abschnitt dient als kurze Zusammenfassung der durchzuführenden Schritte. Für eine detailliertere Erklärung der einzelnen Schritte wird auf den vorangehenden Abschnitt verwiesen.

11.1 Berechnen der vibronischen Zustände unter Verwendung der DFT

Zur Berechnung der vibronischen Zustandssumme werden die Energien der Normalmoden benötigt. Außerdem wird hierbei die Nullpunktsschwingungsenergie erhalten, die als Korrektur zur Energie benötigt wird. Die Schwingungen werden häufig bereits unter Verwendung der **DFT** ausreichend gut beschrieben.

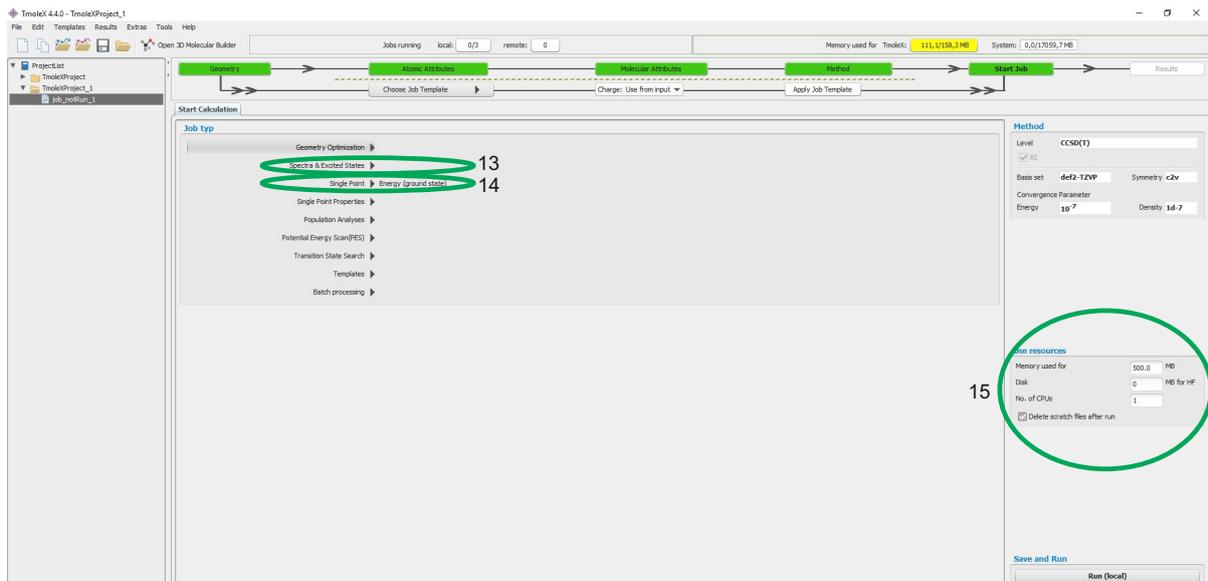
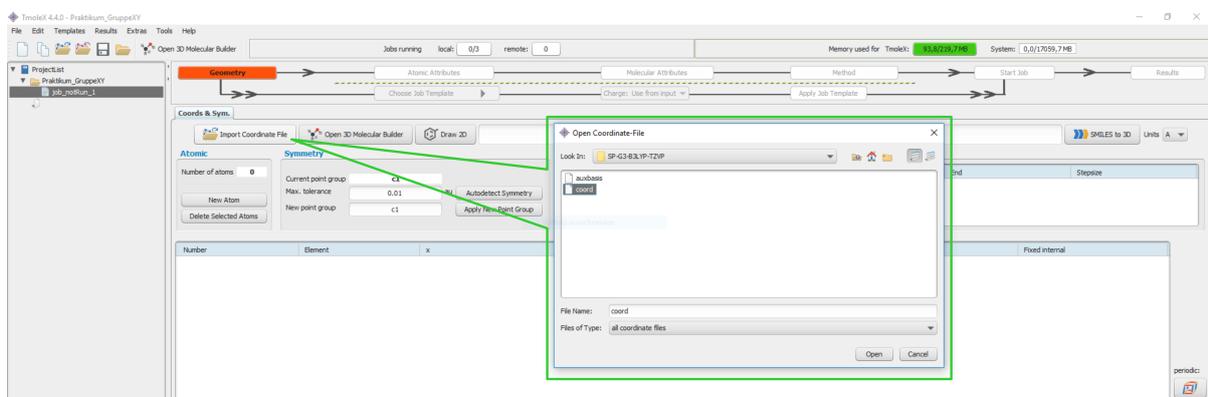


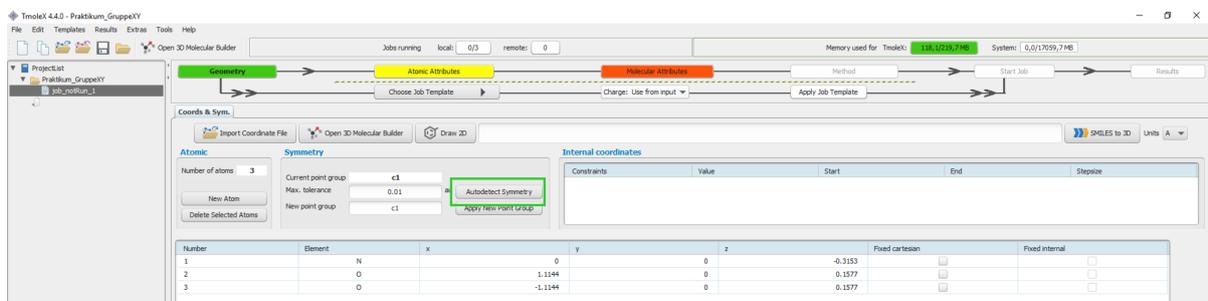
Abbildung 10.6: Menü 5 - Starten eines Jobs.

11.1.1 Das NO₂ Molekül

1. Erstellen Sie zunächst einen neuen Job und notieren Sie sich dessen Bezeichnung.
2. Definieren Sie die Geometrie und Symmetrie des Moleküls::
 - Importieren Sie die Koordinaten aus mit dem Assistenten generierten *coord*-Dateien



- Lassen sie die Symmetrie des Systems automatisch ermitteln



3. Wählen Sie den Basissatz def2-TZVP aus.

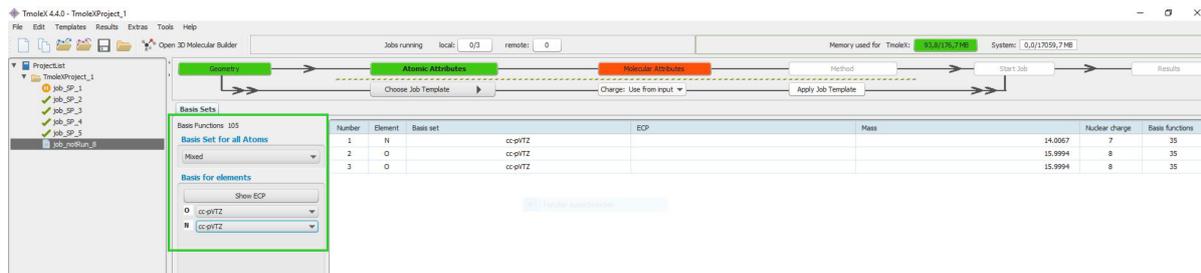
11.1.2 Das N₂O₄ Molekül

Gehen Sie hierzu analog zu den im Vorherigen Abschnitt (11.1.1) gelisteten Schritten vor.

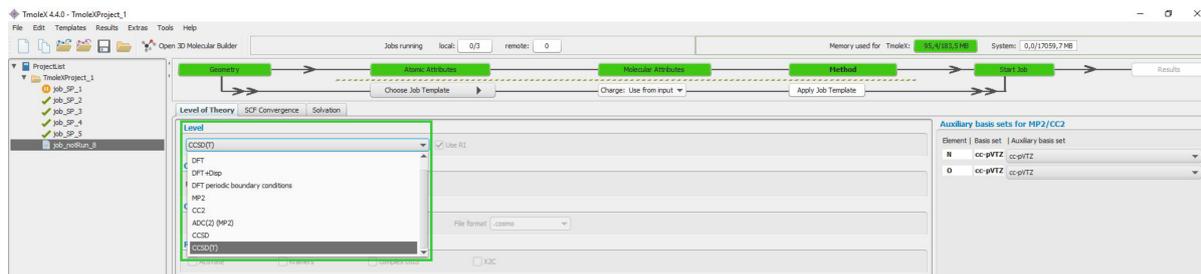
11.2 Berechnen der Grundzustandsenergien unter Verwendung von CCSD(T)

11.2.1 Das NO₂ Molekül

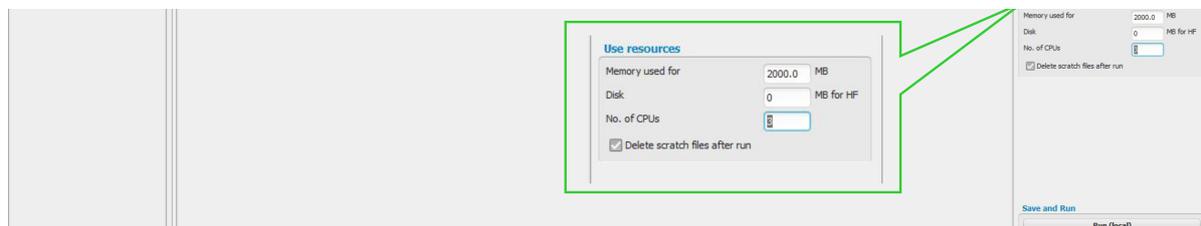
1. Erstellen Sie erneut einen separaten Job.
2. Definieren Sie die Geometrie wie zuvor inklusive der Symmetrie des Systems.
3. Wählen Sie den Basissatz **cc-pVTZ** aus. Beachten Sie, dass hierzu unter BASIS SET FOR ALL ATOMS der Punkt MIXED anzugeben ist und die Basissätze für die Elemente einzeln anzugeben sind.



4. Generieren Sie die Start-Molekülorbitale über eine *extended* Hückel Rechnung
5. Wählen Sie nun als Methode **CCSD(T)** (*Coupled-Cluster Singles/Doubles/perturbative Triples*) aus.



6. Frieren Sie über die Schaltfläche FREEZE die inneren Elektronen ein.
7. Wählen Sie unter SINGLE POINT den Punkt ENERGY (GROUND STATE) aus.
8. **Achtung:** Tragen Sie vor dem Starten des Jobs unbedingt unter NO. OF CPUs die Zahl **3** ein, da diese Methode bereits bei kleinen Systemen einige Zeit in Anspruch nehmen kann!



9. Notieren Sie sich die finale Energie. Es gilt darauf zu Achten, dass hier die Energie für **CCSD(T)** abzulesen ist, da Methoden wie CCSD und MP2 aufgrund des Aufbaus des Programms ebenfalls ausgegeben werden.
10. Wiederholen Sie die obigen Schritte unter Verwendung des Basissatzes **cc-pVQZ**.

11.2.2 Das N₂O₄ Molekül

Es sind die Schritte aus dem vorangehenden Absatzes zu wiederholen. Es sei darauf hingewiesen, dass die Rechnung für dieses System unter Verwendung der **cc-pVQZ** Basis bereits bis zu 20 Minuten in Anspruch nehmen kann, weshalb die Eingaben gründlich überprüft werden sollten. Weiter sollte darauf hingewiesen werden, dass diese Rechnungen von den Praktikanten auch auf zwei verschiedenen Computern durchgeführt werden können.

12 Auswertung

1. Führen Sie die in Abschnitt (11.1) genannten Schritte durch um die vibronischen Zustände von NO₂ sowie N₂O₄ unter Verwendung der **DFT** in der **def2-TZVP** Basis zu erhalten.
2. Bestimmen Sie die Grundzustandsenergie dieser Systeme unter Verwendung der **CCSD(T)**-Theorie für die zwei Basissätze **cc-pVTZ** und **cc-pVQZ**. Gehen Sie dabei wie in Abschnitt (11.2) beschrieben vor.
3. Schätzen Sie aus den zwei Basissätzen jeweils das Limit einer vollständigen Basis durch Anwenden einer Zweipunkt-Basissatzextrapolation nach Schenke, wie in Abschnitt (8.4) beschrieben, durch.
4. Berechnen Sie nun die translatorische, vibronische, rotatorische und elektronische Zustandssummen bei 298,15 K und für zehn weitere Temperaturen bis 423,15 K (150°C), für die Sie K_p im Experiment bestimmt haben, aus den von Ihnen erhaltenen Daten. Zur Berechnung der Rotationszustandssumme werden die Trägheitsmomente benötigt, welche in Tabelle 1 gelistet sind.
5. Berechnen Sie hieraus nun die Gleichgewichtskonstante K_p und die freie Enthalpie $\Delta_r G^\ominus$ für die verschiedenen Temperaturen. Beachten Sie für die Berechnung der Energiebarriere ΔE die Nullpunktsschwingungsenergie, welche zusammen mit den Schwingungsfrequenzen erhalten wird.
6. Vergleichen Sie ihre Ergebnisse mit den experimentell erhaltenen und nennen Sie mögliche Fehlerquellen und diskutieren Sie diese kurz.
7. Nehmen Sie an, dass bei einer Temperatur von 200 K der Druck im Versuchskolben 0,186 bar beträgt und dass das Stickstofftetroxid bei dieser Temperatur nicht dissoziiert ist. Skizzieren Sie den Verlauf des Druckes im Temperaturbereich von 298,15 K bis 423,15 K. Vergleichen Sie die Kurve mit den gemessenenen Drücken.
8. Zusatzaufgabe: Beantworten Sie die Fragen im Text.

	I_x in kg m ²	I_y in kg m ²	I_z in kg m ²
NO ₂	$0,34422 \cdot 10^{-46}$	$0,67492 \cdot 10^{-45}$	$0,64050 \cdot 10^{-45}$
N ₂ O ₄	$0,12712 \cdot 10^{-44}$	$0,23375 \cdot 10^{-44}$	$0,36087 \cdot 10^{-44}$

Tabelle 1: Trägheitsmomente von NO₂ und N₂O₄.

13 Anhang

13.1 Herleitung der Hartree-Fock-Gleichungen

Es wird zunächst wie zuvor vom Variationsprinzip ausgegangen:

$$E_{\text{SD}} = \langle \Psi_{\text{SD}} | \hat{H}_e | \Psi_{\text{SD}} \rangle \geq E_e \quad (65)$$

Die Suche nach dem Minimum erfolgt durch die Variation der Wellenfunktion. In der Hartree-Fock-Theorie erfolgt die Variation nun durch die Substitution $\phi_i \rightarrow \phi_i + \delta$. Dabei gilt $\langle \delta | \phi_i \rangle = \langle \phi_i | \delta \rangle = 0$.

Für den Erwartungswert eines Einteilchenoperators folgt damit

$$\begin{aligned} \langle \phi_i | \hat{h} | \phi_i \rangle &\xrightarrow{\phi_i \rightarrow \phi_i + \delta} \sum_{i=1}^N \langle \phi_i + \delta | \hat{h} | \phi_i + \delta \rangle \\ &= \langle \phi_i | \hat{h} | \phi_i \rangle + \langle \delta | \hat{h} | \phi_i \rangle + \langle \phi_i | \hat{h} | \delta \rangle + \langle \delta | \hat{h} | \delta \rangle \end{aligned} \quad (66)$$

Für die Gesamtenergie folgt bezüglich der Variation einer Funktion somit

$$\begin{aligned} \delta_{\phi_i \rightarrow \phi_i + \delta} E_{\text{SD}} &= \langle \delta | \hat{h} | \phi_i \rangle + \sum_{j=1}^N \left[\langle \delta \phi_j | \frac{1}{r_{12}} | \phi_i \phi_j \rangle - \langle \delta \phi_j | \frac{1}{r_{12}} | \phi_j \phi_i \rangle \right] + c.c. + \mathcal{O}(\delta^2) \\ &\text{mit } r_{12} = |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2| \end{aligned} \quad (67)$$

c.c. steht hierbei für die komplex konjugierten Terme. Die quadratischen Terme in δ sind in $\mathcal{O}(\delta^2)$ zusammengefasst. Es werden nur die linearen Variationen in δ berücksichtigt. Die Operatoren werden in einem Operator \hat{F} zusammengefasst.

$$\delta_{\phi_i \rightarrow \phi_i + \delta} E = \delta_{\langle \phi_i | \rightarrow \langle \phi_i + \delta |} E + c.c. = \langle \delta | \hat{F} | \phi_i \rangle + c.c. = 0 \quad (68)$$

Für reelle Orbitale genügt es jeweils $|\phi_i\rangle$ oder $\langle \phi_i|$ zu betrachten. \hat{F} ist ein effektiver Einteilchenoperator und heißt Fock-Operator. Dieser ist allerdings nicht direkt mit der Energie sondern deren Variation assoziiert. Die Elektronen werden hier im gemittelten Feld aller andern Elektronen beschrieben. Aus der Orthogonalität der Variation lässt sich leicht zeigen, dass der folgende Zusammenhang gelten muss.

$$\langle \delta | \hat{F} | \phi_i \rangle = \sum_{j=1}^N \lambda_{ij} \underbrace{\langle \delta | \phi_j \rangle}_{=0} = 0 \quad \text{mit } \lambda \in \mathbb{R} \quad (69)$$

Hieraus folgen die Hartree-Fock-Gleichungen.

13.2 Elektronenkorrelation

Der Begriff der Korrelation beschreibt im Rahmen der Statistik das gemeinsame Eintreten zweier Ereignisse oder Beobachtungen. Von unkorrelierten Ereignissen wird hier gesprochen, wenn die Wahrscheinlichkeiten nicht durch das Eintreten des anderen beeinflusst wird. Für diese lässt sich die Wahrscheinlichkeit für die Beobachtungen A und B durch das Produkt $P(A|B) = P(A)P(B)$ erhalten. Sind die Ereignisse korreliert, gilt dieser Zusammenhang nicht mehr. In der Kopenhagen-Interpretation der Wellenfunktion entspricht das Betragsquadrat von Ψ einer N-Teilchenverteilungsfunktion. Im Beispiel von H_2 also der Verteilung zweier Elektronen. Es werden zwei 1s-artige Einteilchenfunktionen betrachtet, die jeweils an einem H-Atom zentriert sind. Aus diesen werden durch Linearkombinationen zwei MOs $1\sigma_g$ und $1\sigma_u^*$ nach Gleichung (70) konstruiert.

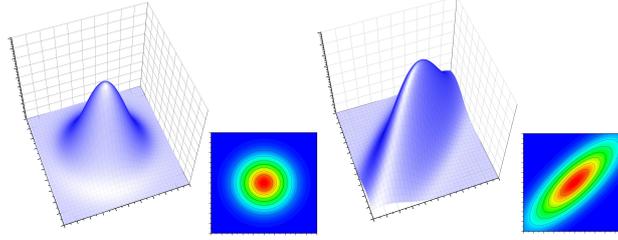
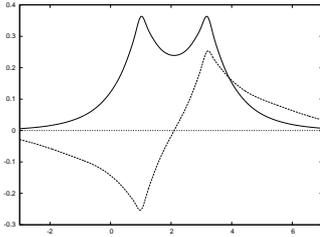


Abbildung 13.1: Verteilungsfunktion zweier Zufallsvariablen im unkorrelierten Fall (links) und korrelierten Fall (rechts) dargestellt über multivariate Gauß-Funktionen. Im korrelierten Fall ist eine deutlicher Einfluss der ersten Variable auf die das Zentrum und die Form der Verteilungsfunktion der zweiten Variable erkennbar und *vice versa*.



$$\begin{aligned} 1\sigma_g &= \frac{1}{\sqrt{2}} (1s_A + 1s_B) \\ 1\sigma_u^* &= \frac{1}{\sqrt{2}} (1s_A - 1s_B) \end{aligned} \quad (70)$$

Amplitude der zwei MOs $1\sigma_g$ (durchgezogen) und $1\sigma_u^*$ (gestrichelt) entlang der Bindung.

Der Grundzustand im Rahmen der HF-Theorie wird durch das zweifach besetzte $1\sigma_g$ -Orbital beschrieben. Dabei gilt es zu beachten, dass den beiden Elektronen die unterschiedlichen Spin-Funktionen $|\uparrow\rangle$ und $|\downarrow\rangle$ zugeordnet werden. Diese sind orthogonal. Die Hartree-Fock-Wellenfunktion des Grundzustands kann dann wie folgt als SD konstruiert werden.

$$\Psi_{\text{HF}} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} 1\sigma_g(\mathbf{r}_1) \otimes |\uparrow(\mathbf{r}_2)\rangle & 1\sigma_g(\mathbf{r}_1) \otimes |\downarrow(\mathbf{r}_1)\rangle \\ 1\sigma_g(\mathbf{r}_2) \otimes |\uparrow(\mathbf{r}_2)\rangle & 1\sigma_g(\mathbf{r}_2) \otimes |\downarrow(\mathbf{r}_2)\rangle \end{vmatrix} \quad \text{mit } \langle \uparrow | \uparrow \rangle = \langle \downarrow | \downarrow \rangle = 1 \\ \langle \downarrow | \uparrow \rangle = \langle \uparrow | \downarrow \rangle = 0 \quad (71)$$

Für die Zweiteilchenverteilungsfunktion $\varrho(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ wird nach Integration über die Spin-Funktion erhalten

$$|\Psi_{\text{HF}}|^2 = |1\sigma_g(\mathbf{r}_1)|^2 \cdot |1\sigma_g(\mathbf{r}_2)|^2 = \varrho(\mathbf{r}_1)\varrho(\mathbf{r}_2) = \varrho(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \quad (72)$$

Die Verteilung beider Elektronen lässt sich somit als Produkt der Einzelverteilungen darstellen. Damit ist die Verteilung der beiden Elektronen und damit auch deren Bewegung unkorreliert. Befindet sich etwa Elektron 1 in direkter Nähe von Kern A hat dieses keinen Einfluss auf die Wahrscheinlichkeit Elektron 2 ebenfalls dort zu finden. Aus physikalischer Betrachtung sollte die Wahrscheinlichkeit das zweite Elektron in direkter Nähe des Ersten zu finden jedoch aufgrund der Coulomb-Abstoßung reduziert werden. Dieser Fehler liegt in der **Näherung des Mittleren Feldes** aufgrund der Verwendung von Einteilchenfunktionen. Eine bessere Wahl wären Funktionen die direkt von mehreren Elektronen abhängig sind z.B. $\tilde{\phi}(x_i, x_j)$ dieser Ansatz führt in der Praxis zu den explizit-korrelierten Methoden wie R12 oder F12. Ein anderer Ansatz ist die Verwendung von mehr als einer einzigen Determinante. Diese können direkt aus den Lösungen der HF-Gleichungen generiert werden. Unter Verwendung einer vollständigen Basis sollte es Prinzipiell möglich sein die korrelierte Bewegung exakt zu beschreiben. Für das Wasserstoffmolekül unter Verwendung zweier Atomorbitale werden zwei MOs erhalten. Zur Beschreibung des Grundzustands wird dabei lediglich das bindende $1\sigma_g$ verwendet. Durch Promotion einer oder mehrerer Elektronen aus dem $1\sigma_g$ - in das $1\sigma_u^*$ -Orbital lassen sich neue Determinanten generieren, die angeregten Zuständen im Bezug zur HF-Referenz entsprechen. Die Wellenfunktion wird anschließend als Linearkombination von

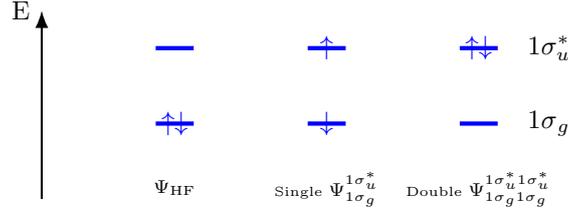


Abbildung 13.2: Mögliche Anregungen für H_2 in Basis von zwei MOs. Es existieren vier verschiedenen Einfachanregungen (*Single*) und eine Zweifachanregung (*Double*).

Determinanten $|\Psi\rangle = \sum_I^{N_{SD}} C_I |\Psi_I\rangle$ angesetzt. Dabei sind C_I die CI-Koeffizienten.

$$|\Psi\rangle_{H_2} = C_0 |\Psi_{HF}\rangle + \underbrace{C_1}_{=0, \text{ Brillouin Theorem}} \Psi_{1\sigma_g}^{1\sigma_u^*} + C_2 |\Psi_{1\sigma_g 1\sigma_g}^{1\sigma_u^* 1\sigma_u^*}\rangle \quad \text{mit} \quad |\Psi_{1\sigma_g 1\sigma_g}^{1\sigma_u^* 1\sigma_u^*}\rangle = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} |1\sigma_u\rangle \otimes |\uparrow\rangle(\mathbf{r}_1) & |1\sigma_u\rangle \otimes |\downarrow\rangle(\mathbf{r}_1) \\ |1\sigma_u\rangle \otimes |\uparrow\rangle(\mathbf{r}_2) & |1\sigma_u\rangle \otimes |\downarrow\rangle(\mathbf{r}_2) \end{vmatrix} \quad (73)$$

Ist die Basis der Einteilchenfunktionen im Rahmen der HF-Methode vollständig spricht man vom Hartree-Fock-Limit. Werden alle möglichen Determinanten, welche hieraus konstruiert werden können, berücksichtigt erhalten wir die exakte Energie. Der aus diesem Ansatz erhaltene Anteil zur Gesamtenergie wird auch Korrelationsenergie E_{corr} genannt und ist im Bezug auf das Hartree-Fock-Limit definiert.

$$E_{\text{corr}} = E_{\text{exakt}} - E_{\text{HF}}^{\text{Limit}} \quad (74)$$

Dieser Ansatz führt zur **Full Configuration Interaction**-Methode (**Full CI**) und ist formell exakt! Unter Verwendung der HF-Methode wird die beste Lösung von unkorrelierten Elektronen aus Einteilchenfunktionen erhalten, während **Full CI** ausgehend von Linearkombinationen aus Konfigurationen die korrelierte Bewegung beschreibt. Dabei wird unter Verwendung einer vollständigen Basis von Einteilchenfunktionen aus diesen eine vollständige Basis im Konfigurationsraum erhalten. Der Verwendung von **Full CI** beschränkt sich allerdings auf Systeme mit drei oder wenigen Atomen. Dies liegt in der enormen Zahl an Determinanten, die sich aus einem Satz von MOs generieren lässt. Der Rechenaufwand steigt mit der Systemgröße zur Fakultät.

13.3 Coupled-Cluster Theorie

Die **Coupled-Cluster** Theorie stellt einen Ansatz dar, aus dem sich eine Familie von Methoden ableiten lässt. Dabei wird versucht, einen möglichst großen Anteil der Korrelationsenergie ohne die Verwendung aller möglichen Determinanten zu erhalten. Die Wellenfunktion wird wie folgt angesetzt:

$$\Psi_{CC} = e^{\hat{T}} \Psi_0 \quad \text{mit} \quad \hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \dots \quad \text{und} \quad e^{\hat{T}} = \sum_{n=0} \frac{1}{n!} \hat{T}^n \quad (75)$$

\hat{T} wird hierbei auch Cluster-Operator genannt. Dieser besteht aus einer Hierarchie von Anregungsoperatoren, die durch Anwendung auf die Referenzwellenfunktion Ψ_0 (zumeist Ψ_{HF}) angeregte Determinanten in verschiedenen Ordnungen erzeugen.

$$\hat{T}_1 \Psi_{HF} = \sum_i^{n_{\text{occ}}} \sum_a^{n_{\text{virt}}} t_i^a \Psi_i^a \quad \hat{T}_2 \Psi_{HF} = \sum_{i,j}^{n_{\text{occ}}} \sum_{a,b}^{n_{\text{virt}}} t_{i,j}^{a,b} \Psi_{i,j}^{a,b} \quad (76)$$

Dabei verlaufen i und j über die Zahl der besetzten, a und b dagegen über alle unbesetzten MOs. Die Vorfaktoren $t_{\text{occ}}^{\text{virt}}$ werden als Amplituden bezeichnet und sind eng mit den Expansionskoeffizienten in der CI-Methode verwandt. Für das H_2 -Molekül erhalten wir dabei für die ersten zwei Operatoren die folgenden Ausdrücke.

$$\hat{T}_1 \Psi_{H_2, HF} = t_{1\sigma_g}^{1\sigma_u^*} \Psi_{1\sigma_g}^{1\sigma_u^*} \quad \hat{T}_2 \Psi_{H_2, HF} = t_{1\sigma_g 1\sigma_g}^{1\sigma_u^* 1\sigma_u^*} \Psi_{1\sigma_g 1\sigma_g}^{1\sigma_u^* 1\sigma_u^*} \quad (77)$$

Dabei gilt es zu beachten, dass es für die Einfachanregungen vier äquivalente Determinanten gibt, die sich lediglich in Ihrer Spin-Symmetrie unterscheiden. Es lässt sich leicht zeigen, dass dieser Ansatz bei Verwendung des vollständigen Cluster-Operators äquivalent zum **Full CI** Ansatz ist. Üblicherweise wird jedoch lediglich ein genäherter Cluster-Operator verwendet. Dabei wird z.B. nur der zweite Term oder die ersten beiden Terme in \hat{T} berücksichtigt. Typischerweise nehmen die Beiträge zur Korrelationsenergie in der Reihe der Cluster-Operatoren in der Gleichgewichtsgeometrie meist schnell ab. Aus der **Full**

Cluster-Operator	Methode		Skalierung (zeitbestimmender Schritt)
$\hat{T} = 0$	Hartree-Fock	HF	N^4
$\hat{T} = \hat{T}_1$	CC Singles	CCS	N^4
$\hat{T} = \hat{T}_2$	CC Doubles	CCD	N^6
$\hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2$	CC Singles Doubles	CCSD	N^6
$\hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \hat{T}_3$	CC Singles Doubles Triples	CCSDT	N^8
$\hat{T} = \sum_n \hat{T}^n$	Full Coupled-Cluster (Full CI)	FCC/Full CI	$N!$

CI Methode lässt sich in ähnlicher Weise eine Hierarchie von Methoden ableiten. Diese werden unter dem Namen **truncated-CI** zusammengefasst (z.B. **CIS**, **CID**, **CISD**, **CISDT**). Der Vorteil der CC-Methoden ist dabei die sogenannte Größenkonsistenz. Während **truncated-CI**-Methoden mit der Größe des Systems immer geringer werdende Anteile der Korrelationsenergie innerhalb der Expansion in angeregten Determinanten beschreiben, bleibt dieser Anteil im Rahmen der CC-Theorie formell gleich, weshalb diese häufig vorgezogen wird. Es bleibt darauf hinzuweisen, dass die Beschreibung der *Triples* oder Dreifachanregungen für eine quantitative Beschreibung häufig notwendig ist. Dabei skaliert CCSDT jedoch bereits mit N^8 , wobei N ein Maß für die Systemgröße ist. Dies ist für viele Systeme mit mehr als einer Hand voll Atomen unter Verwendung eines ausreichend flexiblen Basissatzes selbst auf Großrechnern bereits problematisch. Die Lösung ist die Beschreibung der *Triples* im Rahmen der Störungstheorie. Dabei wird die formelle Skalierung auf N^7 reduziert. Diese Methode wird mit **CCSD(T)** und in der Literatur zusätzlich auch als *Gold-Standard* bezeichnet. Trotzdem sollte klar sein, dass hier eine Reihe von Näherungen getroffen wurden. Die Lösung der CC-Gleichungen erfolgt zumeist nicht auf Grundlage des Variationsverfahrens und stellt im Gegensatz zu CI-Methoden **keine** obere Schranke der Energie da!