

Einführung und Vorlesungs-Programm

Quantenchemische Rechenmethoden: Grundlagen und Anwendungen



http://ruby.chemie.uni-freiburg.de/Vorlesung/Seminare/m+k_bs_0.pdf

Thorsten Koslowski¹, Ingo Krossing², Caroline Röhr²

¹ Institut für Physikalische Chemie, ² Institut für Anorganische und Analytische Chemie

Universität Freiburg, Sommersemester 2024

① Problem, 'Lösungen', Anwendungen

② Vorlesungs-Programm

③ Literatur, Programme

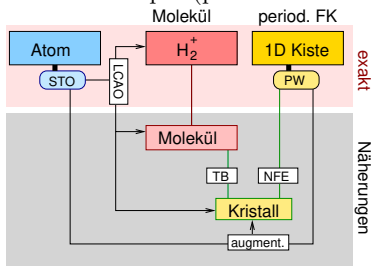
④ Einleitung zum Festkörper-Teil

- ▶ Energie-Eigenwertproblem, zeitunabhängige SCHRÖDINGER-Gleichung (in der BORN-OPPENHEIMER-Näherung)

$$\left[\underbrace{-\frac{\hbar^2}{2} \sum_{i=1}^N \frac{\nabla_{\vec{r}_i}^2}{m_e}}_{\hat{T}_e} + \underbrace{\frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j=1}^N \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}}_{\hat{V}_{ee}} - \underbrace{\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i=1}^N \sum_{n=1}^M \frac{Z_n e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_n|}}_{\hat{V}_{en}} \right] \psi_i = \epsilon_i \psi_i$$

- ▶ für mehr als ein Elektron keine exakte Lösung
- ▶ nichtklassische Wechselwirkungen der Spins (Austausch/Korrelation)
- ▶ Relativistik

- ▶ exakte Lösungen für ein Elektron in verschiedenen Potentialen:
- ▶ für mehrere e^- \mapsto numerische Näherungsverfahren (SCF, Variationsprinzip, LCAO)
- ▶ verschiedene 'Basissätze': atomar (STO/GTO) + PW
- ▶ Unterscheidung nach Ansatz zur Behandlung von Austausch/Korrelation:
 - 1 auf Wellenfunktionen basierende Verfahren (H, HF, MP2, CC, CI, ...)
 - 2 Dichtefunktionaltheorie (DFT, mit verschiedenen Funktionalen)
- ▶ Implementierung in verschiedenen Rechenprogrammen
- ▶ Atome \longleftrightarrow Moleküle \longleftrightarrow Festkörper (periodische Randbedingungen)



▶ Gesamtenergie

- ▶ Stabilitäten bestimmter Verbindungen/Strukturen, Strukturoptimierung
- ▶ thermodynamische Daten
- ▶ Reaktionspfade, Energielandschaften

▶ E : Eigenenergien aller e^-

- ▶ HOMO-LUMO-Abstand, Bandlücke
- ▶ elektronische Strukturen (MO-Schema; totale/partielle DOS)

▶ Ψ : Wellenfunktionen \mapsto (Spin)Dichte ρ

- ▶ Wo sind die Elektronen? Die Bindungen? Welcher Bindungstyp?
- ▶ Bindungs/Populations/Topologie-Analysen (BADER-AIM, $\nabla^2\rho$, ELF etc, ...)

▶ $E(\vec{k}, \vec{p})$: Bandstruktur, FERMI-Flächen

▶ spektroskopische Daten (Voraussage und Verifizierung von Observablen)

- ▶ elektronische Anregung (UV/vis, XPS/UPS, ARPES, IPS, EELS, ...)
- ▶ intramolekulare Schwingungen (IR/RAMAN), Phononenspektren
- ▶ NMR- und MÖSSBAUER-Parameter

▶ weitere Eigenschaften

- ▶ elektronische Transporteigenschaften [(Supra/Halb)leiter, Thermoelektrika]
- ▶ Magnetismus, ...

① Problem, 'Lösungen', Anwendungen

② Vorlesungs-Programm

③ Literatur, Programme

④ Einleitung zum Festkörper-Teil

15./22.04.2024: Einführung, Mathematische Grundlagen

- ▶ Grundlagen der Quantenmechanik, SCHRÖDINGER-Gleichung
- ▶ Einelektronenfall, quantenchemische Postulate
- ▶ HAMILTON-Operator, Erwartungswerte
- ▶ 1D Teilchen im Kasten
- ▶ H-Atom, SLATER/GAUSS-Funktionen
- ▶ Matrizen und Determinanten, Eigenwerte

24./29.04.2024: Mehrelektronensysteme

- ▶ Variationsprinzip, Variationsverfahren für H_2^+
- ▶ Störungsrechnung
- ▶ Mehrelektronensysteme
- ▶ HARTREE-, HARTREE-FOCK-Methode, SLATER-Determinante

06./08.05.2024: Einführung, Basissätze

- ▶ Einführung
- ▶ Grundlagen Basissätze für Moleküle
- ▶ Vergleich Basissätze, STO \leftrightarrow GTO

13./15.05.2024: Näherungsmethoden I: HF

- ▶ Basissätze X-Tuple, ECP
- ▶ Ab-initio HF-Methode
- ▶ Post-HF-Methoden

27./29.05.2024: Näherungsmethoden II: DFT

- ▶ Ab-initio Methoden: Überblick und Performance
- ▶ DFT (LDA-, GGA- und Hybrid-Funktionale)
- ▶ DFT Performance
- ▶ Übung: Allgemeine Einführung, selbständige Übungen (AK Krossing*)

*Manuel Schmitt, Jan Kuhlenkampff, Regina Stroh

03./05.06.2024: Praxis und Anwendungen

- ▶ Ablauf von QM-Rechnungen, PES-Gradienten, Übergangszustände
- ▶ Nomenklatur, Struktur, Schwingung, NMR
- ▶ Thermodynamik, Solvation, Isodesmik
- ▶ Übung: Übergangszustände und Surface-Scans (AK Krossing*)

10./12.06.2024: Analysen der chemischen Bindung

- ▶ Problemfälle, Compound-Methoden
- ▶ Chemische Bindung, Elektrostatische Potentiale, Populationsanalysen
- ▶ Bindungstheorie, AIM
- ▶ abschliessende Bemerkungen
- ▶ Übung: Fragen, ausgewählte Übungen (AK Krossing*)

*Manuel Schmitt, Jan Kuhlenkampff, Regina Stroh

17./19.06.2024: (BS-I) LCAO/TB-Ansatz ('Der FK als unendlich grosses Molekül')

- ▶ Generelle Bedeutung von Zustandsdichten, Bandstrukturen, Fermiflächen
- ▶ Erweiterung des LCAO-Ansatzes auf unendlich ausgedehnte Systeme
- ▶ DOS, Bandstruktur, Bandtopologien, COOP, 'Falten' von Bändern
- ▶ Modellsysteme in 1D, 2D und 3D
- ▶ Beispiele: kovalente Verbindungen (Graphit, As, Se etc.)

24./26.06.2024: (BS-II) NFE/PW-Ansatz ('Teilchen im Kasten')

- ▶ Teilchen im Kasten in 1D, 2D und 3D
- ▶ Rumpfpotentiale, reziprokes Gitter, BRILLOUIN-Zone, FERMI-Flächen
- ▶ Beispiele: einfache Metalle (Na, Mg, Al, Cu)

01./03.07.2024: (BS-III) Berechnung elektronischer Strukturen von FK

- ▶ Wdh. DFT, wichtige Funktionale für FK (L(S)DA, GGA, LDA(+U), ...)
- ▶ PW und augmentierende Methoden (LMTO/ASA, APW, LAPW)
- ▶ FP-LAPW-Methode
- ▶ Gang einer Rechnung (Programmübersicht WIEN2K)
- ▶ **Übung:** Bandstrukturen und tDOS/pDOS einfacher Metalle (AK Röhr*)

*Markus Otteny, Anthea Weinbrenner

08./10.07.2024: (BS-IV) Bandstrukturen und chemische Bindung

- ▶ Bandstrukturen, DOS, usw. und Bindungstyp (einfache Beispiele)
- ▶ Elektronendichten, ELF, Wannier-Funktionen (Realraum-Analysen)
- ▶ Bandtopologien und Bindungstyp (Analysen im k -Raum)
- ▶ Übung: kovalente FK, Elektronendichten, FERMI-Flächen, AIM (AK Röhr*)

15./17.07.2024: (BS-V) Bandstrukturen und Eigenschaften

- ▶ klassische Halbleiter, Schmalbandhalbleiter und Thermoelektrika
- ▶ Metalle und Legierungen, Supraleiter
- ▶ Systeme mit offenen d/f -Schalen, HUBBARD-Modell
- ▶ magnetische Ordnung

*Markus Otteny, Anthea Weinbrenner

① Problem, 'Lösungen', Anwendungen

② Vorlesungs-Programm

③ Literatur, Programme

④ Einleitung zum Festkörper-Teil

Literatur

- ▶ Werner Kutzelnigg: Einführung in die Theoretische Chemie, Bd. I, Verlag Chemie, 2001.
- ▶ Frank Jensen: Introduction to Computational Chemistry, Wiley, 2011.
- ▶ Wolfram Koch, Max C. Holthausen: A Chemist's Guide to Density Functional Theory, Wiley, 2000.
- ▶ Christopher J. Cramer: Essentials of Computational Chemistry: Theories and Models, Wiley, 2004.
- ▶ Roald Hoffmann, *Angew. Chem.* **99**, 871 (1987).
- ▶ P. A. Cox: The Electronic Structure and Chemistry of Solids, Oxford Science Publications, 1986, 2005.
- ▶ Richard M. Martin: Electronic Structure, Cambridge University Press, 2004.
- ▶ David J. Singh, L. Nordstrom: Planewaves, Pseudopotentials, and the LAPW Method, Springer, 2006.

Literatur

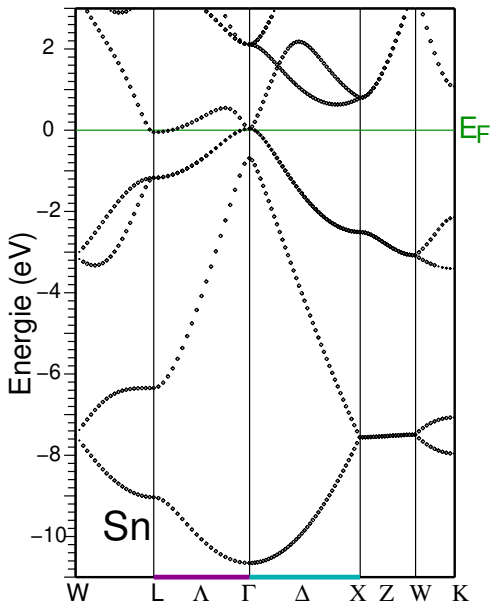
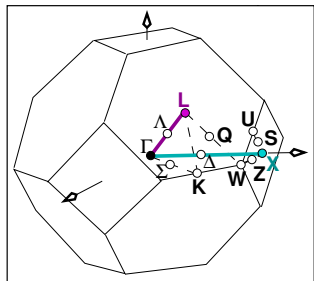
- ▶ Werner Kutzelnigg: Einführung in die Theoretische Chemie, Bd. I, Verlag Chemie, 2001.
- ▶ Frank Jensen: Introduction to Computational Chemistry, Wiley, 2011.
- ▶ Wolfram Koch, Max C. Holthausen: A Chemist's Guide to Density Functional Theory, Wiley, 2000.
- ▶ Christopher J. Cramer: Essentials of Computational Chemistry: Theories and Models, Wiley, 2004.
- ▶ Roald Hoffmann, *Angew. Chem.* **99**, 871 (1987).
- ▶ P. A. Cox: The Electronic Structure and Chemistry of Solids, Oxford Science Publications, 1986, 2005.
- ▶ Richard M. Martin: Electronic Structure, Cambridge University Press, 2004.
- ▶ David J. Singh, L. Nordstrom: Planewaves, Pseudopotentials, and the LAPW Method, Springer, 2006.

Programme

- ▶ ORCA (Alternativen: GAUSSIAN, TURBOMOL)
- ▶ WIEN2K (Alternativen: ELK, QUANTUMESPRESSO)

Einleitung zum FK-Teil

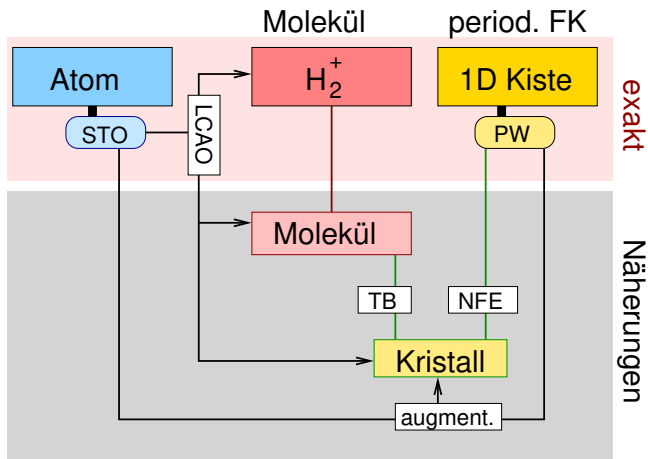
???



Vergleich: Moleküle ↔ Festkörper

| | Moleküle (+ Cluster) | Festkörper |
|----------------------|---|---|
| Atome | N | ∞ |
| Koordinaten (D) | $N \times$ wenige AO | $\infty \times ?$ |
| Symmetrie (Str.) | Punktgruppe | Raumgruppe (3D periodisch) |
| Basis-Funktionen | GTO, STO (atomartig) | PW + atomartige |
| Methoden | HF, Post-HF, CC, CI, MP2, DFT, ... | DFT |
| | Geometrieoptimierung | meist nur 'Single-point' |
| Energien | Gesamtenergien und strukturelle Stabilität | |
| | - E-Lage der MOs ('MO-Schema') HOMO-LUMO-Abstand | Bandstruktur Zustandsdichte (tDOS, pDOS) Bandlücke, FERMI-Flächen |
| Symmetrie (ψ) | MOs: IR | 'stars' |
| ψ, ψ^2 | Elektronendichten, Topologieanalysen im Realraum, ELF, BADER .. | |
| weitere Ergebnisse | Schwingungs-Frequenzen, Thermochemie, Reaktions- pfade und -Mechanismen NMR-Parameter ... | Leitfähigkeit (e^- -Transport), Magnetismus, optische Eigenschaften, Feldgradienten (NMR- und MÖSSBAUER-Parameter) ... |

- ▶ **I: Tight-Binding (TB) Ansatz** ('Festkörper als Riesen-Molekül') (26.06.2024)
- ▶ **II: 'Nearly free electron' (NFE) Ansatz** (ebene Wellen, PW) (03.07.2024)
- ▶ **III: Berechnung elektronischer Strukturen von FK** (10.07.2024)
 - ▶ Wdh. DFT, wichtige Funktionale für FK (L(S)DA, GGA, LDA(+U), ...)
 - ▶ PW, Blochsummen, reziprokes Gitter
 - ▶ augmentierende Methoden (LMTO/ASA, APW, LAPW)
 - ▶ FP-LAPW-Methode (Programmübersicht, Wien2k)
 - ▶ **Übung:** Berechnung von BS, tDOS/pDOS einfacher Metalle
- ▶ **IV: Bandstrukturen und chemische Bindung** (17.07.2024)
 - ▶ Bandstrukturen, DOS, usw. und Bindungstyp (einfache Beispiele)
 - ▶ Analysen im Realraum: Elektronendichten, ELF, Wannier, ...
 - ▶ Analysen im reziproken Raum: Bandtopologien und Bindungstyp
 - ▶ **Übung:** tDOS/pDOS und BS kovalenter FK, Elektronendichten, AIM
- ▶ **V: Bandstrukturen und Eigenschaften** (24.07.2024)
 - ▶ klassische Halbleiter, Schmalbandhalbleiter und Thermoelektrika
 - ▶ optische Eigenschaften
 - ▶ Metalle und Supraleiter
 - ▶ Übergangsmetallverbindungen, Spinpolarisation, HUBBARD-MOTT-Modell



Literatur

- ▶ Werner Kutzelnigg: Einführung in die Theoretische Chemie, Bd. I, Verlag Chemie, 2001.
- ▶ Frank Jensen: Introduction to Computational Chemistry, Wiley, 2011.
- ▶ Wolfram Koch, Max C. Holthausen: A Chemist's Guide to Density Functional Theory, Wiley, 2000.
- ▶ Christopher J. Cramer: Essentials of Computational Chemistry: Theories and Models, Wiley, 2004.
- ▶ Roald Hoffmann, *Angew. Chem.* **99**, 871 (1987).
- ▶ Lehrbücher der Festkörperphysik (z.B. Ch. Kittel oder R. Gross/A. Marx)
- ▶ P. A. Cox: The Electronic Structure and Chemistry of Solids, Oxford Science Publications, 1986, 2005.
- ▶ Richard M. Martin: Electronic Structure, Cambridge University Press, 2004.
- ▶ David J. Singh, L. Nordstrom: Planewaves, Pseudopotentials, and the LAPW Method, Springer, 2006.

Programme für FK-Rechnungen

- ▶ WIEN2K (Alternativen: ELK, QUANTUMESPRESSO, ...)