

# Einführung und Vorlesungs-Programm

## Quantenchemische Rechenmethoden: Grundlagen und Anwendungen



[http://ruby.chemie.uni-freiburg.de/Vorlesung/Seminare/m+k\\_bs\\_0.pdf](http://ruby.chemie.uni-freiburg.de/Vorlesung/Seminare/m+k_bs_0.pdf)  
[http://ruby.chemie.uni-freiburg.de/Vorlesung/m+k\\_theorie.html](http://ruby.chemie.uni-freiburg.de/Vorlesung/m+k_theorie.html) (Web-Seite)

Thorsten Koslowski<sup>1</sup>, Ingo Krossing<sup>2</sup>, Caroline Röhr<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Institut für Physikalische Chemie, <sup>2</sup> Institut für Anorganische und Analytische Chemie

Universität Freiburg, Sommersemester 2025

① Problem, 'Lösungen', Anwendungen

② Vorlesungs-Programm

③ Literatur, Programme

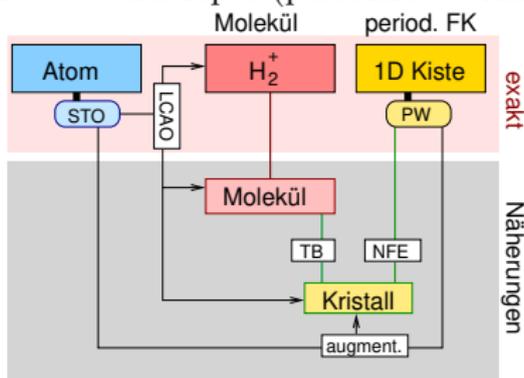
④ Einleitung zum Festkörper-Teil

- ▶ 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)
- ▶  **$\Psi$** : Wellenfunktionen  $\mapsto$  (Spin)Dichte  $\rho$ 
  - ▶ 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

## 24./28.04.2025: 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

## 05./08.04.2025: Mehrelektronensysteme

- ▶ Variationsprinzip, Variationsverfahren für  $\text{H}_2^+$
- ▶ Störungsrechnung
- ▶ Mehrelektronensysteme
- ▶ HARTREE-, HARTREE-FOCK-Methode, SLATER-Determinante

## 12./15.05.2025: Einführung, Basissätze

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

## 19./22.05.2025: Näherungsmethoden I: HF

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

## 26.05.2025: Näherungsmethoden II: DFT

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

---

\*N.N.

## 02./05.06.2025: Praxis und Anwendungen

- ▶ Ablauf von QM-Rechnungen, PES-Gradienten, Übergangszustände
- ▶ Nomenklatur, Struktur, Schwingung, NMR
- ▶ Thermodynamik, Solvatation, 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
- ▶ Übung: Fragen, ausgewählte Übungen (AK Krossing\*)

---

\*N.N.

23./26.06.2025: (BS-I) LCAO/TB-Ansatz ('Der FK als unendlich grosses Molekül')

- ▶ Generelle Bedeutung (t/p)-Zustandsdichten, Bandstrukturen, FERMI-Flächen
- ▶ 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.)

30.6./03.07.2025: (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)

07./10.07.2025: (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-(L)APW-Methode
- ▶ Gang einer Rechnung (Programmübersicht WIEN2K)
- ▶ Übung: Bandstrukturen und tDOS/pDOS einfacher Metalle (AK Röhr<sup>1</sup>)

---

<sup>1</sup>Markus Otteny, Inga Junker; <sup>2</sup> Stream: <https://bbb.uni-freiburg.de/b/car-jjf-71i-osj>

14./17.07.2025: (BS-IV) Bandstrukturen und chemische Bindung

- ▶ Bandstrukturen, DOS, usw. und Bindungstyp (einfache Beispiele)
- ▶ Elektronendichten, ELF & Co., WANNIER-Funktionen (Realraum-Analysen)
- ▶ Bandtopologien und Bindungstyp (Analysen im  $k$ -Raum)
- ▶ Übung: kovalente FK, Elektronendichten, FERMI-Flächen, AIM (AK Röhr<sup>1</sup>)

21./24.07.2025: (BS-V) Bandstrukturen und Eigenschaften

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

---

<sup>1</sup>Markus Otteny, Inga Junker; <sup>2</sup> Stream: <https://bbb.uni-freiburg.de/b/car-jjf-71i-osj>

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, 2001.
- ▶ 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: Basic Theory and Practical Methods, Cambridge University Press, 2020.
- ▶ David J. Singh, L. Nordstrom: Planewaves, Pseudopotentials, and the LAPW Method, Springer, 2006.

## Literatur

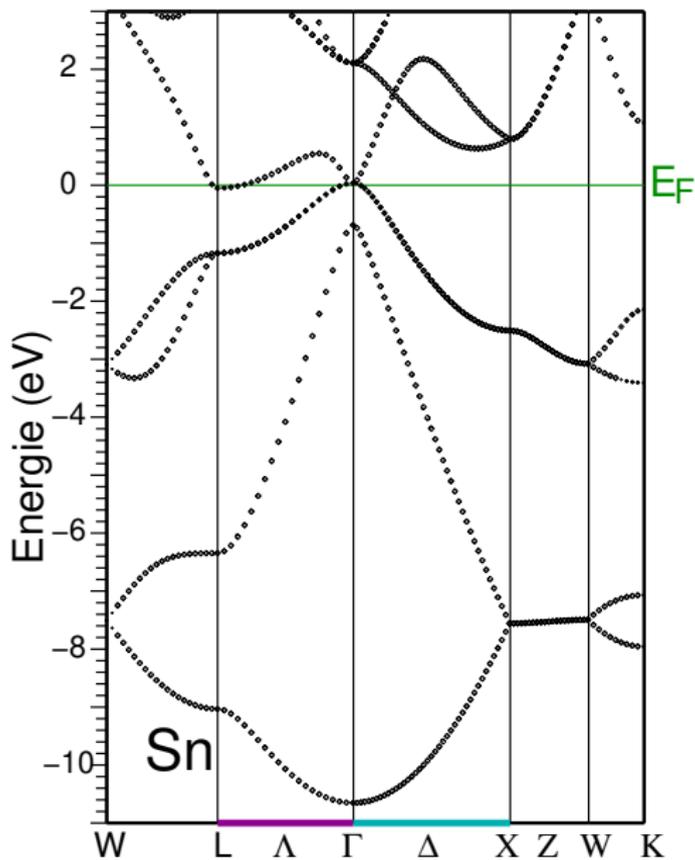
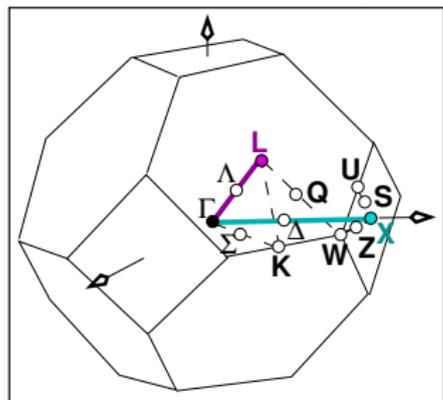
- ▶ Werner Kutzelnigg: Einführung in die Theoretische Chemie, Bd. I, Verlag Chemie, 2001.
- ▶ Frank Jensen: Introduction to Computational Chemistry, Wiley, 2011.
- ▶ Wolfram Koch, Max C. Holthausen: A Chemist's Guide to Density Functional Theory, Wiley, 2001.
- ▶ Christopher J. Cramer: Essentials of 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: Basic Theory and Practical Methods, Cambridge University Press, 2020.
- ▶ David J. Singh, L. Nordstrom: Planewaves, Pseudopotentials, and the LAPW Method, Springer, 2006.

## Programme

- ▶ ORCA 6.0.1 (Alternativen: GAUSSIAN, TURBOMOL)
- ▶ WIEN2K\_24 (Alternativen: ELK, QUANTUMESPRESSO)

# Einleitung zum FK-Teil

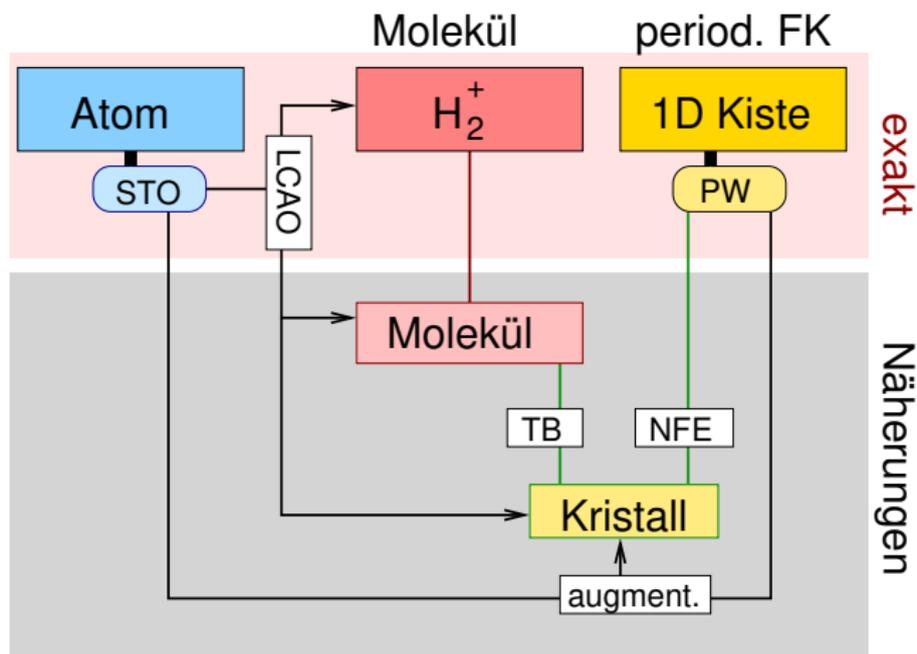
???



# Vergleich: Moleküle ↔ Festkörper

	Moleküle (+ Cluster)	Festkörper
Atome	$N$	$\infty$
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 ( $\psi$ )	MOs: IR	'stars'
$\psi, \psi^2$	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') (23./26.06.25)
- ▶ **II: 'Nearly free electron' (NFE) Ansatz** (ebene Wellen, PW) (30.6./03.07.25)
- ▶ **III: Berechnung elektronischer Strukturen von FK** (07./10.07.25)
  - ▶ 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** (14./17.07.25)
  - ▶ 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** (21./24.07.2025)
  - ▶ klassische Halbleiter, Schmalbandhalbleiter und Thermoelektrika
  - ▶ optische Eigenschaften
  - ▶ Metalle und Supraleiter
  - ▶ Übergangsmetallverbindungen, Spinpolarisation, HUBBARD-MOTT-Modell



## Literatur

- ▶ W. Kutzelnigg: Einführung in die Theoretische Chemie, Bd. I, Verlag Chemie, 2001.
- ▶ F. Jensen: Introduction to Computational Chemistry, Wiley, 2011.
- ▶ W. Koch, M. C. Holthausen: A Chemist's Guide to Density Functional Theory, Wiley, 2000.
- ▶ Ch. 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: Basic Theory and Practical Methods, Cambridge University Press, 2020.
- ▶ David J. Singh, L. Nordstrom: Planewaves, Pseudopotentials, and the LAPW Method, Springer, 2006.
- ▶ Uichiro Mizutani: Introduction to the Electron Theory of Metals, Cambridge University Press, 2001.
- ▶ Stefaan Cottenier: DFT and the family of (L)APW-methods: a step-by-step introduction, 2002, Wien-Homepage.

## Programme für FK-Rechnungen

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