

### **Welche Energieterme werden in einer Ein-Elektronen-Methode vernachlässigt?**

Die Elektron-Elektron-Wechselwirkung wird völlig vernachlässigt.

### **Ein Orbital ist eine Funktion von wieviele Variablen? Anderer Name für Orbital?**

Das Orbital wird auch Einelektronen-Wellenfunktion genannt. Die 3 Koordinaten des Elektrons sind die Variablen.

### **Wodurch ist der Unterschied zwischen der experimentellen Energie und der SCF-Energie (mit kompletter Basis) bedingt?**

Durch die in der SCF-Rechnung fehlende Elektronen-Korrelation.

### **Was ist eine Konfiguration, was ein Zustand?**

Ein **Zustand** beschreibt ein Molekül mit seiner elektronischen Anordnung exakt durch eine exakte Wellenfunktion und die dazugehörige exakte Energie. Es ist das, was man misst und durch Rechnungen möglichst gut annähern will.

Eine **Konfiguration** verwendet für die Wellenfunktion einen antisymmetrisierten Produkt-Ansatz von Einelektronen-Wellenfunktionen (Orbitalen), worin die besetzten Orbitale vorkommen. Dieser Ansatz (Slater-Determinante) ist nicht der allgemeinst Mögliche, weshalb weder die resultierende Wellenfunktion noch die Energie exakt sind. Eine Konfiguration ist das Resultat einer SCF-Rechnung.

### **Was verstehen wir unter ionischen bzw. kovalenten Resonanzstrukturen (am Beispiel H<sub>2</sub>)?**

Nehmen wir der Einfachheit halber an, dass wir nur je eine Basisfunktion auf jedes H setzen und bezeichnen wir die linke mit  $\varphi_l$  und die rechte mit  $\varphi_r$ , so sind  $\varphi_l(1)\varphi_r(2)$  bzw.  $\varphi_l(2)\varphi_r(1)$  kovalente und  $\varphi_l(1)\varphi_l(2)$  bzw.  $\varphi_r(1)\varphi_r(2)$  ionische Resonanzstrukturen.

Darin steht die 1 für das 1. Elektron und die 2 für das 2. Der Ausdruck ganz links besagt also beispielsweise, dass Elektron 1 sich in der linken Basisfunktion befindet und Elektron 2 in der rechten. Obige Ausdrücke könnten auch folgendermassen repräsentiert werden, was eher an die Resonanzstrukturen in der organischen Chemie erinnert:

kovalent: H-H bzw. H-H und ionisch: H<sup>-</sup>-H<sup>+</sup> bzw. H<sup>+</sup>-H<sup>-</sup>.

## Stehen die ionischen und die kovalenten Resonanzstrukturen in SCF in einem ausgeglichenen Verhältnis (am Beispiel H<sub>2</sub>)?

Nein, die ionischen werden gleich stark gewichtet wie die kovalenten, sollten aber schwächer gewichtet werden. Nehmen wir der Einfachheit halber an, dass wir nur je eine Basisfunktion auf jedes H setzen und bezeichnen wir die linke mit  $\varphi_l$  und die rechte mit  $\varphi_r$ , so sind beide Elektronen im MO  $\phi = \varphi_l + \varphi_r$  anzutreffen. Wir lassen hier der Einfachheit halber die Normalisierung und die Antisymmetrisierung weg. Damit wird die Grundzustands-Wellenfunktion

$$\psi = \phi(1)\phi(2) = (\varphi_l(1) + \varphi_r(1))(\varphi_l(2) + \varphi_r(2)) = \varphi_l(1)\varphi_l(2) + \varphi_r(1)\varphi_r(2) + \varphi_l(1)\varphi_r(2) + \varphi_r(1)\varphi_l(2).$$

Auf der rechten Seite beschreiben die ersten beiden Terme ionische Resonanzstrukturen, die rechten beiden kovalente, was die gleich starke Gewichtung zeigt.

## Wie könnte man die kovalenten Resonanzstrukturen stärker gewichten als die ionischen (am Beispiel H<sub>2</sub>)?

Durch Konfigurationswechselwirkung (**Configuration Interaction CI**) beispielsweise zwischen der Grundkonfiguration und der doppelt angeregten Konfiguration. Nehmen wir der Einfachheit halber an, dass wir nur je eine Basisfunktion auf jedes H setzen und bezeichnen wir die linke mit  $\varphi_l$  und die rechte mit  $\varphi_r$ , so sind in der Grundkonfiguration beide Elektronen im MO  $\phi_1 = \varphi_l + \varphi_r$  anzutreffen, in der doppelt angeregten beide in  $\phi_2 = \varphi_l - \varphi_r$ . Wir lassen hier der Einfachheit halber die Normalisierung und die Antisymmetrisierung weg. Damit wird die Grundzustands-Wellenfunktion

$$\psi_1 = \phi_1(1)\phi_1(2) = (\varphi_l(1) + \varphi_r(1))(\varphi_l(2) + \varphi_r(2)) = \varphi_l(1)\varphi_l(2) + \varphi_r(1)\varphi_r(2) + \varphi_l(1)\varphi_r(2) + \varphi_r(1)\varphi_l(2)$$

und die doppelt angeregte

$$\psi_2 = \phi_2(1)\phi_2(2) = (\varphi_l(1) - \varphi_r(1))(\varphi_l(2) - \varphi_r(2)) = \varphi_l(1)\varphi_l(2) + \varphi_r(1)\varphi_r(2) - \varphi_l(1)\varphi_r(2) - \varphi_r(1)\varphi_l(2).$$

Wie man sieht, sind in der doppelt angeregten Konfiguration alle Ausdrücke gleich, aber die kovalenten haben negatives Vorzeichen. Damit ergibt sich, dass ich durch den Ansatz

$\Psi = c_1\psi_1 + c_2\psi_2$  eine Wellenfunktion bilden kann, in welcher ich mit den beiden Koeffizienten  $c_1$  und  $c_2$  die ionischen relativ zu den kovalenten Resonanzstrukturen optimal gewichten kann.

## Was bedeuten die Abkürzungen CI, MP2, MP4 und CCSD?

CI            Configuration Interaction (Konfigurations-Wechselwirkung)

MP2	<b>Møller-Plesset 2.</b> Ordnung Störungsrechnung
MP4	<b>Møller-Plesset 4.</b> Ordnung Störungsrechnung
CCSD	<b>Coupled Cluster</b> Störungsrechnung mit <b>Single-</b> (einfach) und <b>Double-</b> (doppelt) Anregung

**Was ist das ungefähre „Scaling“ von HMO, SCF, MP2 und MP4?**

HMO	$n^3$
SCF	$n^4$
MP2	$n^5$
MP4	$n^6$ , wo n die Grösse der Basis ist.

**Was ist der Unterschied zwischen MP4(SDQ) und MP4(SDTQ)?**

In MP4(SDQ) werden nur Single-, Double- und Quadruple-Anregungen berücksichtigt, in MP4(SDTQ) auch Triple-Anregungen. Letztere benötigen relativ viel Rechenzeit, sind aber beispielsweise für zwischenmolekulare Wechselwirkungen wichtig.

**Würden Sie MP4(SDTQ) verwenden, um das Dipolmoment eines Steroids zu berechnen?**

Nein. Da das Molekül relativ gross ist, d.h. der Rechenaufwand sowieso recht gross wird, würde ich sicher die aufwendigen Triple-Anregungen weglassen, aber je nachdem auch auf MP2 oder sogar SCF reduzieren, denn Dipolmomente erhält man auch so recht gut, wenn man polarisierbare Basen verwendet!

**Würden Sie HF/6-31G\*\* verwenden, um die Rotationsbarriere einer Doppelbindung zu berechnen?**

Nein, da bei der Rotation einer Doppelbindung ( $\pi$ -Bindung) ein Elektronenpaar aufgebrochen wird, ändert sich die Elektronen-Korrelationsenergie sehr stark, sodass HF (SCF) nicht genügt.

**Würden Sie HF/6-311+G(d,p) verwenden für die Berechnung eines UV-Spektrums?**

Nein, da bei der Elektronenanregung (UV-Anregung) ein Elektronenpaar aufgebrochen wird, ändert sich die Elektronen-Korrelationsenergie sehr stark, sodass HF (SCF) nicht genügt.

## **Wo finde ich weitere Informationen zu den Programmen?**

Gaussian 03:

[www.gaussian.com/tech\\_top\\_level.htm](http://www.gaussian.com/tech_top_level.htm) -> Online Manual

GaussView:

[www.gaussian.com/tech\\_top\\_level.htm](http://www.gaussian.com/tech_top_level.htm) -> Help Files

[cronos.urz.unibas.ch](http://cronos.urz.unibas.ch) -> software -> GaussView

Molden:

[www.cmbi.ru.nl/molden/molden.html](http://www.cmbi.ru.nl/molden/molden.html)