



Theoretische Chemie III

Übungsblatt Nr. 7

WS 2019/20

Zusammenfassung 6 Energieableitungen

- Welche Eigenschaften (und daraus resultierende Spektren) lassen sich mit Hilfe von Energieableitungen berechnen? Wiederholen Sie dazu den fundamentalen Unterschied zwischen Spektroskopie und anderen analytischen Methoden.
- Diskutieren Sie kurz den Unterschied zwischen numerischen und analytischen Ableitungen.
- Wie lautet das Hellmann-Feynman-Theorem und unter welcher Bedingung gilt es?
- Geben Sie die Formel für die erste HF-Energieableitung an. Welche Größen müssen abgeleitet werden?
- Durch welchen Schritt kann in der Herleitung die Verwendung von abgeleiteten MO-Koeffizienten vermieden werden?
- Wie skaliert die Berechnung der abgeleiteten Überlappmatrix \mathbf{S}^x mit der Molekülgröße N ?

Aufgabe 16 Gradienten und Geometrieoptimierung

Mit E^x wird die Ableitung der Energie nach einer "Störung" x (nicht identisch mit der Koordinate x) bezeichnet. Im Folgenden sei E^x ein Beitrag zum Gradienten, d.h. die Störung ist eine Verschiebung eines *einzelnen* Kerns entlang *einer* Koordinate (x , y oder z) und die Ableitung E^x gibt an, wie sich die Gesamtenergie mit dieser einzelnen Verschiebung ändert.

- Wie viele verschiedene Gradienten-Beiträge (mögliche Verschiebungen) gibt es in einem Molekül mit N_{atoms} Atomen?
- Nehmen Sie an, alle Gradienten-Beiträge E^x seien für ein gegebenes Molekül zu jeder Zeit bekannt. Beschreiben Sie, wie Sie mit dieser Information ausgehend von einer grob geratenen Atomverteilung eine sinnvolle Geometrie des Moleküls bestimmen können.

- (c) Inwiefern könnte Ihnen die zweite Ableitung E^{xy} helfen eine Minimumsstruktur zu bestimmen?
- (d) Nehmen Sie an, Sie haben die Struktur eines einzelnen Moleküls mit quantenchemischen Berechnungen auf hohem Niveau (z.B. CCSD(T), großer Basissatz) optimiert. Für welche Umgebungsbedingungen ist die auf diese Weise berechnete Struktur eine gute Vorhersage? Weshalb wird die Struktur der Moleküle unter üblichen Laborbedingungen abweichen? Haben Sie Ideen, wie man die Unzulänglichkeiten für reale Bedingungen durch umfangreichere und/oder weitere Rechnungen kompensieren könnte?
- (e) Fallen Ihnen weitere Anwendungsmöglichkeiten in der Theoretischen Chemie ein bei denen Gradienten eine Rolle spielen?

Aufgabe 17 Numerische Ableitung

Ist die analytische Form einer Funktion $f(x)$ nicht bekannt (sondern etwa nur eine Wertetabelle), kann die Ableitung an einer Stelle x_0 als Differenzenquotient genähert werden:

$$f'(x_0) \approx \frac{\Delta f}{\Delta x} = \frac{f(x_0 + \Delta x) - f(x_0)}{\Delta x} \quad (1)$$

Hierbei ist Δx die vorher zu wählende *Schrittweite*.

- (a) Berechnen Sie für verschiedene Schrittweiten $\{1; 0.1; 0.01; 0.001; 0.0001\}$ die numerische erste Ableitung der Exponentialfunktion

$$f(x) = e^x \quad (2)$$

an der Stelle $x_0 = 1$. Wie müssen Sie die Schrittweite wählen, damit ihr Ergebnis mit der exakten Lösung auf drei Nachkommastellen übereinstimmt?

In realen Rechnungen können die Funktionswerte (ein typisches Beispiel wäre die HF-Energie als Funktion der Atomkoordinaten) nur mit begrenzter numerischer Genauigkeit (durch den Computer limitiert) bestimmt werden.

- (b) Wiederholen Sie die obige Rechnung für Schrittweiten von 0.001 und 0.0001, wobei Sie jedoch die Funktionswerte vor dem Einsetzen in den Differenzenquotienten auf die sechste Dezimale runden, um eine begrenzte Genauigkeit zu simulieren. Wie wirkt sich dies auf die numerische Ableitung aus?