Theoretische Chemie II

Guido von Rudorff, University of Kassel

vonrudorff@uni-kassel.de nablachem.org/teaching

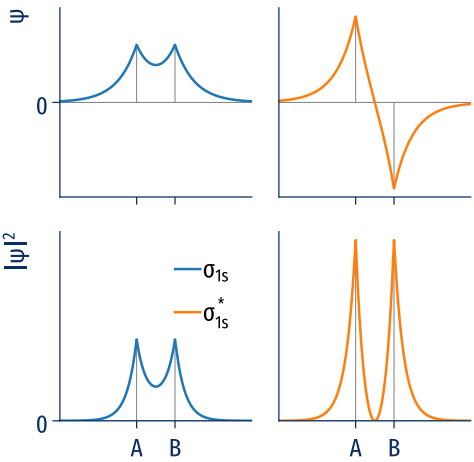
Wiederholung LCAO

LCAO für H_2^+

$$\psi = \underbrace{c_A}_{\text{Gewicht}} \underbrace{\phi_A}_{\text{1s Kern A}} + c_B \underbrace{\phi_B}_{\text{1s Kern B}} \qquad (1)$$

$$E = \frac{\langle\psi|\widehat{H}|\psi\rangle}{\langle\psi|\psi\rangle} \qquad E_\pm = \frac{H_{AA} \pm \overbrace{H_{AB}}^{\langle\phi_A|\widehat{H}|\phi_B\rangle}}{1 \pm \underbrace{S}_{\text{Überlapp } \langle\phi_A|\phi_B\rangle}} \qquad (2)$$

$$\sigma_{1s} \propto \phi_A + \phi_B \qquad \sigma_{1s}^* \propto \phi_A - \phi_B \qquad (3)$$



Stationarität $\partial E/\partial c_A = \partial E/\partial c_B = 0$

$$\begin{pmatrix} H_{AA} & H_{AB} \\ H_{AB} & H_{BB} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_A \\ c_B \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} 1 & S \\ S & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_A \\ c_B \end{pmatrix} \Leftrightarrow \mathbf{H}\,\mathbf{c} = E\,\mathbf{S}\,\mathbf{c} \tag{4}$$

Hamilton-Matrix

Koeffizientenvektor

Überlappmatrix

Nicht-triviale Lösung

- $\det(\mathbf{H} - E\mathbf{S}) = 0$
- 2×2: zwei Lösungen, bindend und antibindend

Verallgemeinerung

- N Atomorbitale $\Rightarrow$ $N \times N$-Matrizen
- N Atomorbitale $\Rightarrow$ N Molekülorbitale
- Ritz-Verfahren, Löwdin-Orthogonalisierung

Matrix-Darstellung und Basissätze

Schrödinger-Gleichung

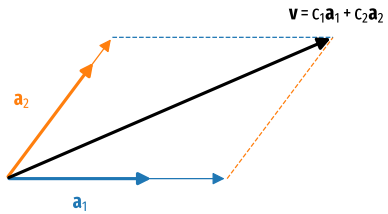
- Differentialgleichung für $\psi(\mathbf{r})$
- Funktion: unendlich viele Werte
- Rechner: endlich viele Zahlen

Idee

- Funktion als Vektor bezüglich einer Basis
- Operator als Matrix
- Differentialgleichung $\Rightarrow$ lineare Algebra
- Näherung (!)

Vektor in 2D

- Basis $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2$, nicht notwendig orthogonal
- $\mathbf{v}$ vollständig durch (c_1, c_2) beschrieben



Funktionen als Vektoren

Anzahl Basisfunktionen

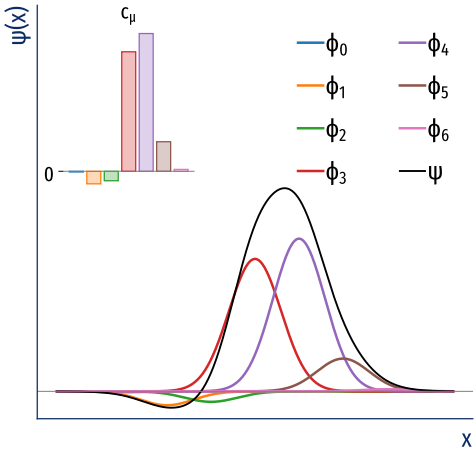
Basisfunktion

$$\psi(\mathbf{r}) = \sum_{\mu=1}^{N} c_\mu \, \phi_\mu(\mathbf{r}) \quad \Leftrightarrow \quad \mathbf{c} = (c_1, \ldots, c_N)^T \tag{5}$$

Gewicht

$$S_{\mu\nu} = \langle \phi_\mu | \phi_\nu \rangle \neq \delta_{\mu\nu} \tag{6}$$

Überlappmatrixelement



Operatoren als Matrizen

Einsetzen in $\widehat{H}\psi = E\psi$

$$\sum_\nu c_\nu \, \widehat{H}\phi_\nu = E \sum_\nu c_\nu \, \phi_\nu \tag{7}$$

Projektion: von links $\langle\phi_\mu|$

$$\sum_\nu \underbrace{\langle\phi_\mu|\widehat{H}|\phi_\nu\rangle}_{H_{\mu\nu}} c_\nu = E \sum_\nu \underbrace{\langle\phi_\mu|\phi_\nu\rangle}_{S_{\mu\nu}} c_\nu \quad \forall\,\mu \tag{8}$$

Überlappmatrix $N \times N$

$$\mathsf{H}\,\mathsf{c} = E\,\mathsf{S}\,\mathsf{c} \tag{9}$$

Eigenwert, Energie

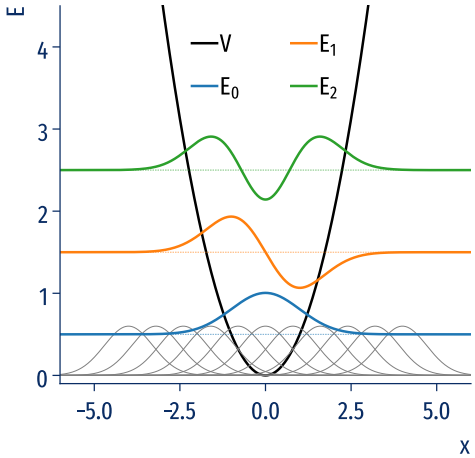
Hamilton-Matrix $N \times N$

Verallgemeinertes Eigenwertproblem

- identisch zum Ritz-Verfahren
- Lösung: Löwdin $\mathsf{S}^{-1/2}\mathsf{H}\,\mathsf{S}^{-1/2}$, dann diagonalisieren

Eigenschaften

- $\widehat{H}$ hermitesch $\Rightarrow$ H hermitesch
- N reelle Eigenwerte $E_1 \leq \ldots \leq E_N$
- N Eigenvektoren: Grundzustand und angeregte Zustände



Position

$$\widehat{H} = -\frac{1}{2}\frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2}x^2 \qquad \phi_\mu(x) = e^{-(x-x_\mu)^2} \tag{10}$$

Basis: Gauß-Funktionen

- Eigenwerte: Energien E_n
- Eigenvektoren: Wellenfunktionen

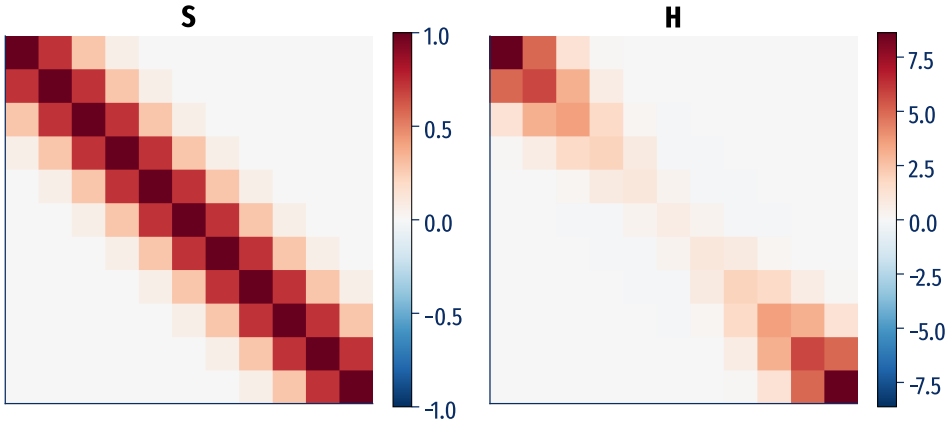
$$E_n = n + \frac{1}{2} \tag{11}$$

Höhere Zustände

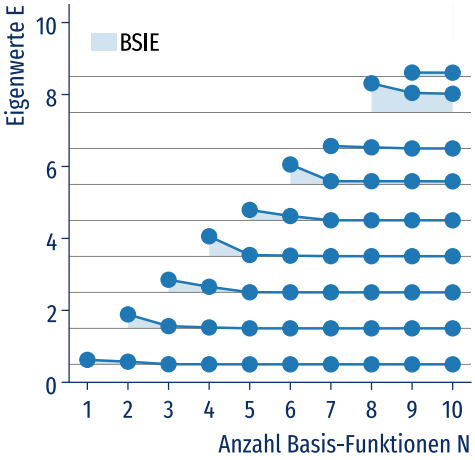
- reichen über die Basis hinaus
- Basis nur im Bereich $|x| \lesssim 4$

Harmonischer Oszillator: Matrizen

Harmonischer Oszillator, 11 Gauß-Funktionen



Eigenwerte und Basisgröße



Basis schrittweise erweitern

Zentren $0,\ \pm 0.8,\ \pm 1.6,\ \ldots$

Beobachtung

- jeder Eigenwert sinkt mit N
- stets oberhalb des exakten Werts
- N Funktionen: N Eigenwerte
- oberster Eigenwert stets am schlechtesten

Basis Set Incompleteness Error (BSIE)

Frage: woher kommt Rest bei $n = 6, 8, 9$?

Endliche Basis

Vollständige Basis

- exakt
- effizient: endliches N

Variationsprinzip

- $E_1(N) \geq E_0$: obere Schranke
- Basis orthogonal erweitern: E_1 sinkt monoton
- Basissatzfehler: $E_1(N) - E_1(\infty)$

Gute Basis

- wenige Funktionen, schnelle Konvergenz
- Integrale einfach
- hier: atomzentrierte Funktionen

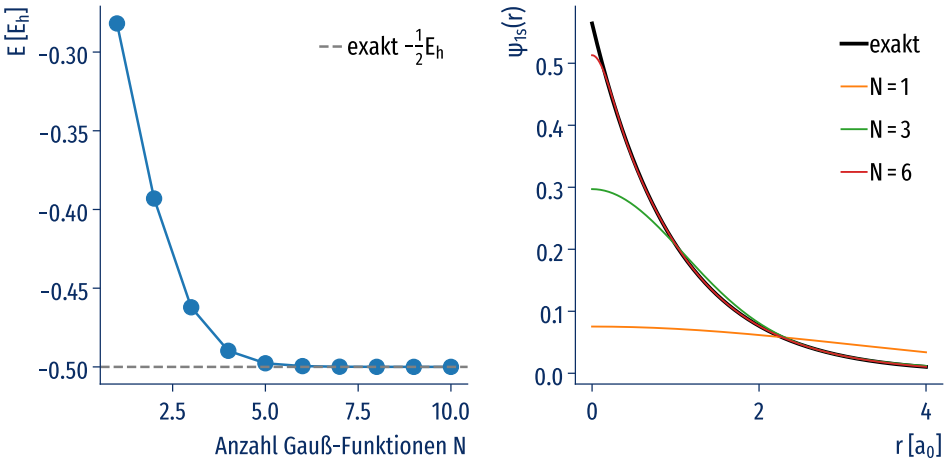
Rechenaufwand

- Matrixelemente: $\mathcal{O}(N^2)$ Integrale
- Diagonalisierung: $\mathcal{O}(N^3)$
- Zwei-Elektronen-Integrale: $\mathcal{O}(N^4)$

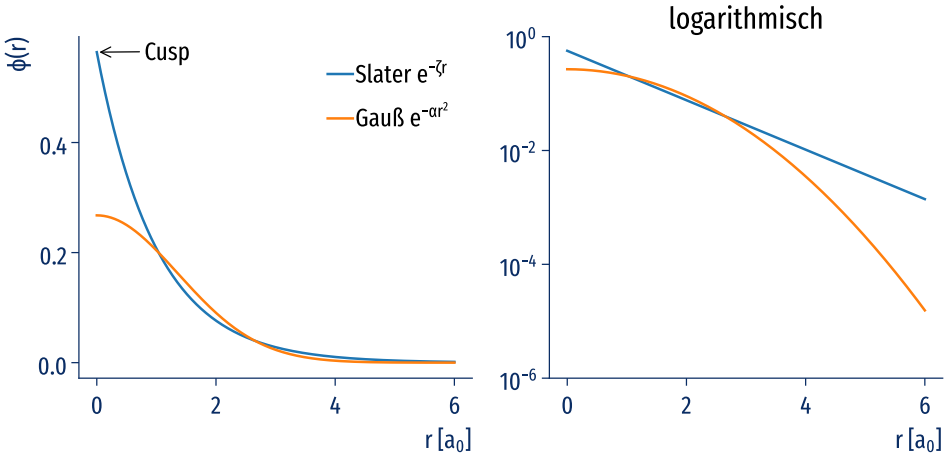
Vereinfacht, mehr dazu in Wahlpflicht *Computational Chemistry*

Beispiel: H-Atom

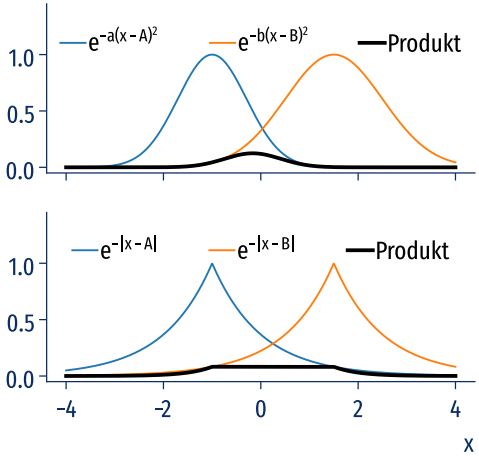
Basis aus N s-Gauß-Funktionen $e^{-\alpha_\mu r^2}$, $\alpha_\mu = 0.05 \cdot 3^{\mu-1}$



Slater vs. Gauß



Warum trotzdem Gauß?



neues Zentrum zwischen A und B

$$e^{-a(x-A)^2}\, e^{-b(x-B)^2} = e^{-\frac{ab}{p}(A-B)^2}\, e^{-p(x-P)^2} \tag{12}$$

$$p = a + b \qquad P = \frac{aA + bB}{a + b} \tag{13}$$

Produkte effizient

Integrale über mehrere Zentren analytisch

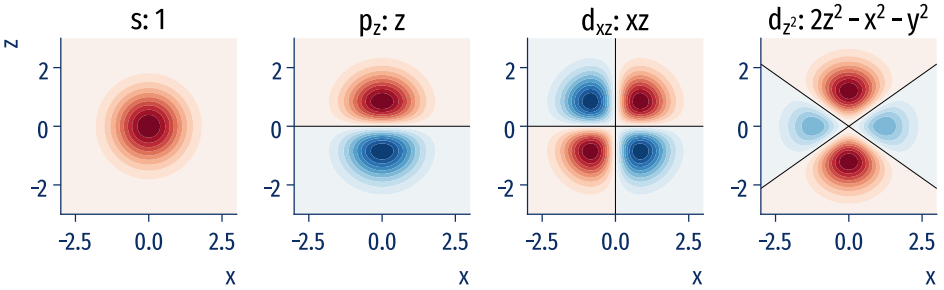
Kartesische Gauß-Funktion

$$\phi(\mathbf{r}) = x^i\, y^j\, z^k\, e^{-\alpha r^2} \qquad l = i + j + k \tag{14}$$

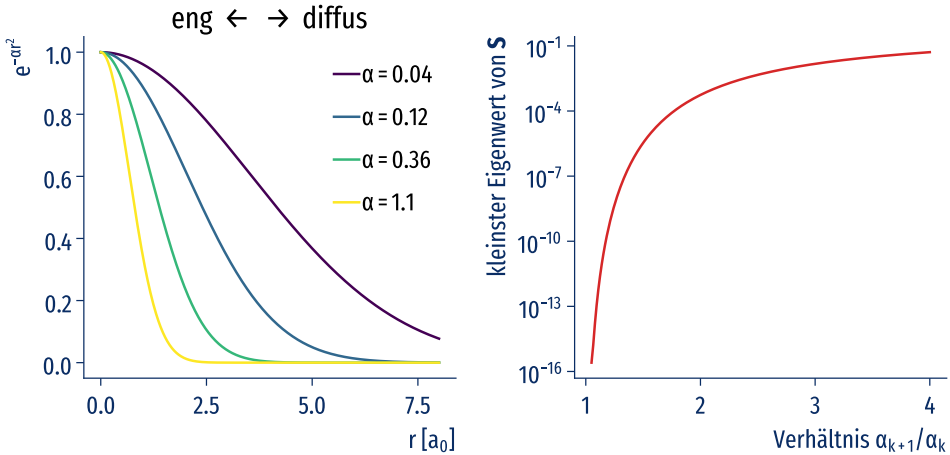
Exponent

Winkelanteil, Zentrum im Ursprung

Drehimpuls: s, p, d für $0, 1, 2$

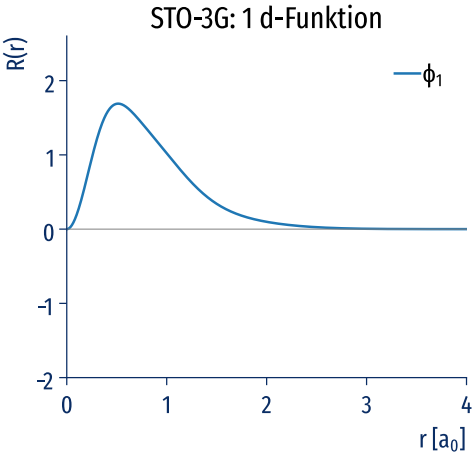


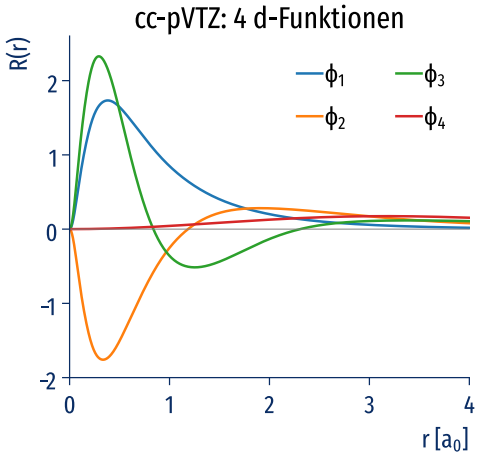
Exponenten: eng vs. diffus



ähnliche Exponenten: **S** fast singulär, lineare Abhängigkeit

Basissätze für Eisen: d-Funktionen





Beispiele an Basissätzen, Namensgebung hier nicht relevant

Zusammenfassung

Matrix-Darstellung

- Funktion $\rightarrow$ Vektor $\mathbf{c}$
- Operator $\rightarrow$ Matrix $\mathbf{H}$
- $\mathbf{H}\,\mathbf{c} = E\,\mathbf{S}\,\mathbf{c}$

Endliche Basis

- obere Schranke, Basissatzfehler
- Aufwand $\mathcal{O}(N^3)$ bis $\mathcal{O}(N^4)$

Gauß-Funktionen

- Form schlechter als Slater
- Integrale analytisch: Produkttheorem

Basissätze

- Winkelanteil $s, p, d, \ldots$; Exponenten eng bis diffus
- verschiedene Größen nach Anwendungsfall (Details später)