

Quantenchemie

Zusammenfassung
(Frühjahrssemester 2016)

Giuseppe Accaputo
g@accaputo.ch

30. August, 2016

Disclaimer

Dies ist eine Zusammenfassung der *Quantenchemie* Vorlesung [4], welche von Prof. Reiher während des Frühjahrssemester 2016 an der ETH Zürich gelesen wurde. Die Zusammenfassung wurde von mir als Vorbereitung auf die mündliche Prüfung erstellt. Alle Gleichungen, welche in dieser Zusammenfassung vorzufinden sind wurden während der Vorlesung präsentiert. Gleichungen, welche aus anderen Quellen stammen sind im Text mit den dazugehörigen Referenzen gekennzeichnet.

1 Grundlagen

1.1 Basis der Quantenchemie

- Teilchen können über die Wellenfunktion Ψ , die alle physikalischen Informationen über das System aus Teilchen *enthält*, beschrieben werden
- Die *Energie* E ist die zentrale Grösse der Quantenchemie und kann aus der Wellenfunktion über die Schrödingergleichung berechnet werden

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (1)$$

- Mit Hilfe der Energie lassen sich alle relevanten Grössen ableiten, die für Vorhersagen oder das Verständnis von chemischen Prozessen benötigt werden

1.2 Konstruktionsprinzip des Hamilton-Operators

- Hamilton-Operator:
 - Summiere alle Operatoren für die kinetische Energie
 - Summiere alle Paarwechselwirkungsoperatoren
- Operator für die kinetische Energie:

$$\hat{t}_i = \frac{\hat{\mathbf{p}}_i^2}{2m_i} = -\frac{\hbar^2}{2m_i} \Delta_i; \quad \hat{\mathbf{p}}_i = -i\hbar \nabla_i \quad (2)$$

- Operator für Paarwechselwirkung (Coulomb-Wechselwirkung):

$$\hat{V}_{ij} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_i q_j}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \quad (3)$$

1.3 Hamilton-Operator für ein molekulares System

- Hamilton-Operator für ein Molekül mit N Elektronen und M Atomkernen in atomaren Einheiten:

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} = \hat{T}_e + \hat{T}_K + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{eK} + \hat{V}_{KK} \quad , \quad (4)$$

with

$$\hat{T}_e = \sum_{i=1}^N \left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 \right) \quad , \quad (5)$$

$$\hat{T}_K = \sum_{I=1}^M \left(-\frac{1}{2M_I} \right) \quad , \quad (6)$$

$$\hat{V}_{ee} = \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \quad , \quad (7)$$

$$\hat{V}_{eK} = - \sum_{i=1}^N \sum_{I=1}^M \frac{Z_I}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I|} \quad , \quad (8)$$

$$\hat{V}_{KK} = \sum_{I=1}^M \sum_{J>I}^M \frac{Z_I Z_J}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|} \quad (9)$$

2 Born-Oppenheimer-Näherung

2.1 Separation der Kernbewegung

- Die elektronische Schrödingergleichung ist definiert als

$$\hat{H}_{el} = \hat{H} - \hat{T}_K = \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{eK} + \hat{V}_{KK} \quad (10)$$

$$\hat{H}_{el} \Psi_{el,n}^{\{\mathbf{R}_I\}}(\{\mathbf{r}_i\}) = E_{el}^{\{\mathbf{R}_I\}} \Psi_{el,n}^{\{\mathbf{R}_I\}}(\{\mathbf{r}_i\}) \quad (11)$$

- Elektronische Schrödingergleichung wird jeweils für einen festen Satz Kernkoordinaten $\{\mathbf{R}_I\}$ gelöst, um die Anzahl der dynamischen Koordinaten zu verringern

- **Bra-ket Notation:**

$$\langle \Psi_{\text{el},n} | \hat{O} | \Psi_{\text{el},m} \rangle = \int \int \dots \int \Psi_{\text{el},n} \hat{O} \Psi_{\text{el},m} d^3r_1 d^3r_2 \dots d^3r_N \quad (12)$$

- Elektronische Wellenfunktion ist für feste Struktur (Geometrie) $\{\mathbf{R}_I\}$ bestimmt, deshalb muss nur über die elektronischen Koordinaten integriert werden

- **Born-Oppenheimer-Näherung:** In dieser Näherung wird die Gesamtwellenfunktion als Produkt einer Kern- und einer elektronischen Wellenfunktion angesetzt

$$\Psi_k(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_I\}) \approx \chi_{k,n}(\{\mathbf{R}_I\}) \cdot \Psi_{\text{el},n}^{\{\mathbf{R}_I\}}(\{\mathbf{r}_i\}) \quad (13)$$

2.2 Analytische Potentialflächen

- Lennard-Jones-Potential:

$$v(r) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{r_e}{r} \right)^{12} - \left(\frac{r_e}{r} \right)^6 \right] \quad (14)$$

- ε : Tiefe des Potentialtopfs
- $r_e \propto$ Gleichgewichtsabstand ($= \sqrt[6]{2} r_e$)
- Wird benutzt um van-der-Waals Wechselwirkungen zu modellieren

- Morse-Potential:

$$v(r) = D_e \left[1 - \exp \left\{ -\sqrt{\frac{k_e}{2D_e}} (r - r_e) \right\} \right]^2 \quad (15)$$

- D_e : Tiefe des Potentialtopfs
- k_e : Kraftkonstante
- $r_e \propto$ Gleichgewichtsabstand
- Wird benutzt um chemische Bindungen zu modellieren

2.3 Zustandssumme

- Temperatur wurde bisher nicht berücksichtigt; alle Größen bei $T = 0\text{K}$ berechnet
- **Kanonisches (N, V, T) -Ensemble:** N, V, T werden konstant gehalten

- Die Zustandssumme Q ist eine Summe über alle möglichen Energiezustände E_n des Ensembles,

$$Q = \sum_{n=1}^{\infty} \exp \left\{ -\frac{E_n}{kT} \right\} = \frac{q^N}{N!} \quad (16)$$

- Der Faktor $1/N!$ muss eingeführt, weil die N Moleküle des Systems ununterscheidbar sind
- q ist die molekulare Zustandssumme ist eine Summe über alle möglichen Energiezustände ε_j eines einzelnen Moleküls aus dem System,

$$q = \sum_{j=1}^{\infty} \exp \left\{ -\frac{\varepsilon_{n_j}}{kT} \right\} \quad (17)$$

- Energie jedes Zustands des Systems kann in eine Summe über Energien der N Moleküle zerlegt werden,

$$E_j = \sum_{k=1}^N \varepsilon_{n_j}^{(k)} \quad (18)$$

3 Elektronische Schrödingergleichung

3.1 Lösung der elektronischen Schrödingergleichung

- Elektronische Schrödingergleichung:

$$\hat{H}_{\text{el}} \Psi_{\text{el}}^{\{\mathbf{R}_I\}}(\{\mathbf{r}_i\}) = E_{\text{el}} \Psi_{\text{el}}^{\{\mathbf{R}_I\}}(\{\mathbf{r}_i\}) \quad (19)$$

- Kann nicht durch einen Produktansatz lösen, da der Hamilton-Operator Kopplungsterme $\frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}$ enthält, welche alle elektronischen Koordinaten paarweise koppelt
- Da wir jedoch das Modell unabhängiger Teilchen verwenden, können wir den Hartree-Produktansatz verwenden:

$$\Psi_{\text{el}} \approx \chi = \prod_{i=1}^N \phi_i(\mathbf{r}_i), \quad (20)$$

wobei χ das Hartree-Produkt ist und ϕ_i eine Einteilchenfunktion (Orbital)

- **Problem:** Hartree-Produkt erfüllt Pauli-Prinzip nicht
- **Pauli-Prinzip:** Wellenfunktion ist bezüglich Paarvertauschungen zweier identischer Teilchen antisymmetrisch für fermionische (und symmetrisch für bosonische) Systeme, d.h. Wellenfunktion sollte Vorzeichen wechseln bei der Vertauschung zwei beliebiger Elektronenkoordinaten

3.2 Slater-Determinante

- Slater-Determinante definiert einen Ansatz, der das Pauli-Prinzip explizit berücksichtigt beim Tausch von Elektronenkoordinaten, d.h. Wellenfunktion kann als Determinante geschrieben werden und ist eine Näherung
- Allgemeiner Ansatz für eine normierte Wellenfunktion für N Elektronen ist

$$\Phi_{\text{el}}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(\mathbf{r}_1) & \dots & \phi_N(\mathbf{r}_1) \\ \vdots & & \vdots \\ \phi_1(\mathbf{r}_N) & \dots & \phi_N(\mathbf{r}_N) \end{vmatrix} . \quad (21)$$

- Bestimme optimale Orbitale $\{\phi_i\}$ durch Minimierung des Energie-Erwartungswertes:

$$E_{\text{el}}^{\text{HF}} \equiv \langle \Phi_{\text{el}} | \hat{H}_{\text{el}} | \Phi_{\text{el}} \rangle \geq E_{\text{el}} \quad (\text{Variationsprinzip}) \quad (22)$$

3.3 Antisymmetrisierungsoperator

- Slater-Determinante lässt sich als antisymmetrisierte Hartree-Produkte schreiben:

$$\Phi = \hat{A}\chi = \hat{A}[\phi_1(\mathbf{r}_1)\phi_2(\mathbf{r}_2)\cdots\phi_N(\mathbf{r}_N)] , \quad (23)$$

wobei \hat{A} definiert ist als

$$\hat{A} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{\nu=1}^{N!} (-1)^\nu \hat{P}_\nu , \quad (24)$$

- \hat{P}_ν : Vertauschung von ν Koordinaten
 - * \hat{P}_{ij} entspricht Paarvertauschungen und \hat{P}_{ijk} entspricht Vertauschungen von 3 Koordinaten, usw.
- Anzahl der Paarvertauschungen bestimmt Vorzeichen
- Mit Hilfe der Eigenschaften des Antisymmetrisierers wird der Erwartungswert über Slater-Determinanten heruntergebrochen auf Erwartungswerte über permutierte Hartree-Produkte:

$$E_{\text{el}}^{\text{HF}} = \langle \Phi_{\text{el}} | \hat{H}_{\text{el}} | \Phi_{\text{el}} \rangle = \langle \hat{A}\chi | \hat{H}_{\text{el}} | \hat{A}\chi \rangle = \langle \chi | \hat{A}^\dagger \hat{H}_{\text{el}} \hat{A} | \chi \rangle$$

$$\stackrel{3.}{=} \langle \chi | \hat{A} \hat{H}_{\text{el}} \hat{A} | \chi \rangle \stackrel{1.}{=} \langle \chi | \hat{H}_{\text{el}} \hat{A} \hat{A} | \chi \rangle \stackrel{2.}{=} \sqrt{N!} \langle \chi | \hat{H}_{\text{el}} \hat{A} | \chi \rangle \quad (25)$$

$$= \sum_{\nu=1}^{N!} (-1)^\nu \langle \chi | \hat{H}_{\text{el}} | \hat{P}_\nu \chi \rangle \quad (26)$$

wobei

1. \hat{A} kommutiert mit \hat{H}_{el} :

$$[\hat{A}, \hat{H}_{\text{el}}] = \hat{A} \hat{H}_{\text{el}} - \hat{H}_{\text{el}} \hat{A} = 0 \quad (27)$$

2. \hat{A} ist idempotent (bis auf einen Faktor $\sqrt{N!}$):

$$\hat{A}^2 = \sqrt{N!}\hat{A} \quad (28)$$

3. \hat{A} ist hermitesch (d.h. alle Erwartungswerte sind reell):

$$\hat{A}^\dagger = \hat{A} \quad (29)$$

3.4 Slater-Condon-Regeln

- Aus einem Satz von orthonormierten Orbitalen ψ_1, ψ_2, \dots lassen sich durch die Auswahl von N Orbitalen verschiedene Slater-Determinanten $\Phi_i = \|\psi_{i_1}, \psi_{i_2}, \dots, \psi_{i_N}\|$ konstruieren
- Mit Hilfe der Slater-Condon-Regeln werden die Matrixelemente $\langle \Phi |_A \hat{O} | \Phi \rangle_B$ bestehend aus Hartree-Produkte umgeschrieben als Summe drei- und sechs-dimensionaler Integrale über Orbitale
 - Überlapp-Matrixelemente ("0-Elektronen-Operator")
 - Einelektronen-Operator:

$$\hat{O}_1 = \sum_i^N \hat{o}(i) \quad (30)$$

- Zweielektronen-Operator:

$$\hat{O}_2 = \frac{1}{2} \sum_i^N \sum_{j>i}^N \hat{o}(i, j) \quad (31)$$

4 Herleitung der Hartree-Fock-Gleichungen

4.1 Spinorbitale

- Elektronische Wellenfunktion muss Spininformation tragen, d.h. die Spininformation muss diese auch in der Slater-Determinante und damit in den Orbitalen enthalten sein.
- Orbitale (Einelektronenwellenfunktionen) hängen nun auch vom Spin s ab, d.h. wir haben $\mathbf{x} = (\mathbf{r}, s)$
 - $\phi(\mathbf{r})$ ist ein *Raumorbital* (hängt nur von Ortskoordinate ab)
 - $\psi(\mathbf{x}) = \psi(\mathbf{r}, s)$ ist ein *Spinorbital* (hängt von Ortskoordinate und Spin ab)

- Spin-Operatoren für ein einzelnes Elektron:

$$\begin{aligned}\hat{s}_x &= \begin{pmatrix} 0 & 1/2 \\ 1/2 & 0 \end{pmatrix} & \hat{s}_y &= \begin{pmatrix} 0 & -i/2 \\ i/2 & 0 \end{pmatrix} \\ \hat{s}_z &= \begin{pmatrix} 1/2 & 0 \\ 0 & 1/2 \end{pmatrix} & \hat{s}^2 &= \begin{pmatrix} 3/4 & 0 \\ 0 & 3/4 \end{pmatrix}\end{aligned}\quad (32)$$

- Erfordert zweikomponentige Eielektronenfunktionen:

$$\psi_i(\mathbf{r}) = \begin{pmatrix} \psi_i^{(1)}(\mathbf{r}) \\ \psi_i^{(2)}(\mathbf{r}) \end{pmatrix}\quad (33)$$

- Mögliche Spineigenfunktionen:

$$\alpha = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \quad \beta = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}\quad (34)$$

- Die Spineigenfunktionen sind orthonormal:

$$\langle \alpha | \alpha \rangle = \langle \beta | \beta \rangle = 1 \quad \langle \alpha | \beta \rangle = \langle \beta | \alpha \rangle = 0\quad (35)$$

- Verwende also zweikomponentige Spinorbitale zur Konstruktion der Slater-Determinante:

$$\phi_i(\mathbf{r}) \longrightarrow \begin{pmatrix} \phi_{i,\alpha}(\mathbf{r}) = \tilde{\phi}_{i,\alpha}(\mathbf{r})\alpha \\ \phi_{i,\beta}(\mathbf{r}) = \tilde{\phi}_{i,\beta}(\mathbf{r})\beta \end{pmatrix}\quad (36)$$

4.2 Closed-shell-Systeme

- Raumorbitale sind *doppelt besetzbar*
- Closed-shell-Systeme: äusserstes Orbital ist doppelt besetzt
- Restricted Hartree-Fock (RHF):

$$\tilde{\phi}_{i,\alpha}(\mathbf{r}) \stackrel{!}{=} \tilde{\phi}_{i,\beta}(\mathbf{r}) = \phi_i(\mathbf{r})\quad (37)$$

$$\phi_i(\mathbf{r}) \longrightarrow \begin{pmatrix} \phi'_{i,\alpha}(\mathbf{r}) = \tilde{\phi}_{i,\alpha}(\mathbf{r})\alpha \\ \phi'_{i,\beta}(\mathbf{r}) = \tilde{\phi}_{i,\beta}(\mathbf{r})\beta \end{pmatrix}\quad (38)$$

- RHF-Spinorbitale $\phi'_{i,\alpha}$ und $\phi'_{i,\beta}$ müssen nicht getrennt berechnet werden

- Slater-Determinante ist Eigenfunktion von \hat{S}^2 und \hat{S}_z :

$$\langle \Phi_{\text{el}}^{\text{RHF}} | \hat{S}^2 | \Phi_{\text{el}}^{\text{RHF}} \rangle = S(S + 1)\quad (39)$$

4.3 Open-shell-Systeme

- Systeme mit ungerader Elektronenzahl, d.h. mindestens ein Raumorbital ist nur einfach *besetzt*
- Zwei Möglichkeiten für die Optimierung der Orbitale:
 1. Unrestricted Hartree-Fock (UHF): Spinorbitale $\phi'_{i,\alpha}$ und $\phi'_{i,\beta}$ werden separat berechnet, was zur Folge hat, dass die Slater-Determinante keine Eigenfunktion von \hat{S}^2 ist,

$$\langle \Phi_{\text{el}}^{\text{RHF}} | \hat{S}^2 | \Phi_{\text{el}}^{\text{RHF}} \rangle \neq S(S+1) \quad (40)$$

wohl aber des \hat{S}_z Operators:

$$\langle \Phi_{\text{el}}^{\text{RHF}} | \hat{S}_z | \Phi_{\text{el}}^{\text{RHF}} \rangle = 1/2(N^\alpha - N^\beta) \quad (41)$$

- **Problem bei UHF:** Unterschiedliche Behandlung der verschiedenen Spinorbitale führt zu der sogenannten *Spincontamination*, d.h. künstliche, unkontrollierte Erniedrigung der elektronischen Energie entsteht, da durch Superpositionen von reinen Spinzuständen eine grössere variationelle Freiheit möglich ist
- 2. Restricted Open-Shell Hartree-Fock (ROHF): Spinorbitale $\phi'_{i,\alpha}$ und $\phi'_{i,\beta}$ werden nicht separat berechnet. Man verwendet Paarungsprinzip des RHF für alle *nicht-magnetischen* Orbitale. *Magnetische Orbitale* sind so zu koppeln, dass die resultierende Gesamtwellenfunktion Spineigenfunktion ist
 - ROHF-Wellenfunktion ist dadurch eine Eigenfunktion von \hat{S}^2

4.4 Hartree-Fock Energie für RHF und UHF

- Für closed-shell-Systeme vereinfacht sich $E_{\text{el}}^{\text{HF}}$:

$$E_{\text{el}}^{\text{UHF}} = \sum_i^N h_i + \frac{1}{2} \sum_i^N \sum_{j=1, j \neq i}^N [J_{ij} - K_{ij}] \quad (42)$$

$$E_{\text{el}}^{\text{RHF}} = 2 \sum_i^{N/2} h'_i + \sum_i^{N/2} \sum_j^{N/2} [2J'_{ij} - K'_{ij}] \quad (43)$$

$$(44)$$

- K_{ij} : Austauschintegral
 - * Austauschintegral ist der mathematische Ausdruck für die aus dem Antisymmetriegesetz folgende Abstossungskraft zwischen den Elektronen gleichen Spins (Antisymmetrie-Forderung für die Wellenfunktion durch Pauli-Prinzip)

- * Zwei Elektronen mit gleichem Spin dürfen nicht identische Quantenzustände einnehmen, d.h. bei gleicher Spinquantenzahl müssen sie sich in ihrer räumlichen Ausdehnung unterscheiden und dürfen sich also nicht in demselben Orbital befinden. Das Resultat ist eine Abstossung der Elektronen, auch genannt die *Austauschwechselwirkung*
 - * Austauschenergie für Teilchen mit unterschiedlichem Spin ist 0, da die Spinorbitale orthogonal zueinander sind und solch eine Konstellation begünstigt wird (Pauli-Prinzip wird nicht verletzt)
 - J_{ij} : Coulomb-Integral
 - Summe über N Spinorbitale bei $E_{\text{el}}^{\text{RHF}}$ kann durch zwei Summen über je $N/2$ Raumorbitale für $\sigma(s) = \alpha$ und $\sigma(s) = \beta$ ersetzt werden
 - * Formuliere Hartree-Fock-Energie über Raum- statt Spinorbitale, da in closed-shell-Systemen jedes Raumorbital doppelt besetzt ist
 - * Spinorbital kann als Produkt aus einem Raumorbital und einer Spinfunktion geschrieben werden:
- $$\psi(\mathbf{r}, s) = \phi(\mathbf{r}) \cdot \sigma(s) \quad (45)$$
- h_i, J_{ij} , und K_{ij} sind Integrale über Spinorbitale $\{\phi'(\mathbf{r}, s)\}$, die anderen sind Integrale über Raumorbitale

4.5 Bestimmung der Orbitale

- Idee: Gesucht wird der Satz Raumorbitale $\{\phi_i(\mathbf{r})\}$ (RHF) für den $E_{\text{el}}^{\text{HF}}$
 - Variationsprinzip

$$\delta E_{\text{el}}^{\text{HF}} = 0 \quad \forall \delta \phi_i(\mathbf{r}) \quad (46)$$

wäre eine Möglichkeit, jedoch darf $E_{\text{el}}^{\text{HF}}$ nicht frei variiert werden, da ansonsten die Orthonormierung der Orbitale verloren gehen kann

- Verwende stattdessen Lagrange-Multiplikator-Methode:

$$\mathcal{L}^{\text{HF}} = E_{\text{el}}^{\text{HF}} - \sum_{ij}^N \varepsilon_{ij} (\langle \phi_i(\mathbf{r}) | \phi_j(\mathbf{r}) \rangle - \delta_{ij}) \quad (47)$$

- * Orthonormierung der Orbitale wird als Randbedingung in der Lagrange-Funktion gefordert

4.6 Hartree-Fock Gleichungen

- Die Hartree-Fock-Gleichungen sind Bestimmungsgleichungen für die Orbitale, da Orbitale die diese Gleichungen erfüllen, die Hartree-Fock Energie minimieren:

$$\hat{h}\phi_i + \sum_j^N \left(\left\langle \phi_j \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \phi_j \right\rangle_2 \phi_i - \left\langle \phi_j \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \phi_i \right\rangle_2 \phi_j \right) - \sum_j^N \varepsilon_{ij} \phi_j \stackrel{!}{=} 0 \quad (48)$$

- **Coulomb-Operator:**

$$\hat{j}_j \phi_i = \left\langle \phi_j \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \phi_j \right\rangle_2 \phi_i \quad (49)$$

$$\hat{\mathbf{J}} \equiv \sum_j^N \hat{j}_j \quad (50)$$

- **Austausch-Operator:**

$$\hat{k}_j \phi_i = \left\langle \phi_j \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \phi_i \right\rangle_2 \phi_j \quad (51)$$

$$\hat{\mathbf{K}} \equiv \sum_j^N \hat{k}_j \quad (52)$$

- **Kompakte schreibweise der Hartree-Fock-Gleichungen:**

$$\underbrace{\left[\hat{h} + \hat{\mathbf{J}} - \hat{\mathbf{K}} \right]}_{\equiv \hat{f}} \phi_i = \sum_j^N \varepsilon_{ij} \phi_j \quad (53)$$

– \hat{f} ist der **Fock-Operator**

4.7 Das SCF-Verfahren

- Der Fock-Operator hängt von allen Orbitalen ab, d.h. um ein Orbital ϕ_i als Lösung der i -ten Gleichung berechnen zu können braucht man bereits den vollständigen Satz aller Orbitale
- Verwende iterativen Ansatz um Hartree-Fock-Gleichungen zu lösen, indem man von einer Näherung der Orbitale ausgeht und bis zur Selbstkonsistenz verfeinert (SCF: self-consistent field)

4.7.1 Algorithmus

1. Rate Orbitale $\{\phi_i^{(0)}\}$ (z.B. Hückel / extended Hückel)
2. Berechne Fock-Operator aus den Orbitalen:

$$\hat{f}^{(n)} = \hat{f}^{(n)}[\{\phi_i^{(n)}\}] \quad (54)$$

3. Löse Hartree-Fock-Gleichungen:

$$\hat{f}^{(n)} \phi_i^{(n+1)} = \sum_j^N \varepsilon_{ij}^{(n+1)} \phi_j^{(n+1)} \longrightarrow \text{neuer Satz Orbitale } \{\phi_i^{(n+1)}\} \quad (55)$$

4. Wenn die neuen Orbitale $\{\phi_i^{(n+1)}\}$ und die alten $\{\phi_i^{(n)}\}$ gleich sind (Selbstkonsistenz), dann stoppe Algorithmus, ansonsten wiederhole Schritt 2 mit den neuen Orbitalen

4.8 Konvergenzbeschleunigung

4.8.1 Dämpfung

- Mische neues Orbital $\phi_i^{(n)}$ mit dem Orbital $\phi_i^{(n-1)}$ der vorhergehenden Iteration.

$$\tilde{\phi}_i^{(n)} = \phi_i^{(n-1)} + \lambda(\phi_i^{(n)} - \phi_i^{(n-1)}) \quad (56)$$

- $\lambda \in (0, 1)$: Dämpfungsparameter
- Gleicher Ansatz kann für Fock-Operator \hat{f} verwendet werden
- Durch die Dämpfung ist die Änderung des Fock-Operators zwischen zwei Iterationen nicht so gross, d.h. Oszillationen werden verhindert, die die Konvergenz verlangsamen

4.8.2 Direct Inversion of the Iterative Subspace (DIIS)

- DIIS-Verfahren verwendet Orbitale der letzten 5 – 10 und der aktuellen Iteration, um aus ihnen durch Superposition einen optimalen Satz neuer Orbitale zu erhalten

4.9 Bedeutung der Lagrange-Multiplikatoren

- Hartree-Fock-Gleichungen für ein Orbital ϕ_i weist Inhomogenität auf:

$$\hat{f}\phi_i = \sum_j^N \varepsilon_{ij}\phi_j \quad (57)$$

- Ziel: **kanonische Hartree-Fock-Gleichung**,

$$\hat{f}\tilde{\phi}_i = \varepsilon_{ii}\tilde{\phi}_i \quad (58)$$

- Die Lagrange-Multiplikatoren ε_{ii} werden Orbitalenergien genannt
- Verwende neuen Satz Orbitale,

$$\tilde{\phi}_i = \sum_j^N U_{ij}\phi_j \quad (59)$$

der die Matrix der Lagrange-Multiplikatoren diagonalisiert

- * \mathbf{U} ist eine unitäre Matrix, die die elektronische Energie bei Transformation der Orbitale nicht ändert:

$$\mathbf{U}^T \mathbf{U} = \mathbf{1} \quad \implies \quad E_{\text{el}}^{\text{HF}}[\{\phi_i\}] = E_{\text{el}}^{\text{HF}}[\{\tilde{\phi}_i\}] \quad (60)$$

- * Fock-Operator bleibt invariant unter einer unitären Transformation

4.10 Koopmans' Theorem

- Koopmans' Theorem besagt, dass die Energie des höchsten besetzten Orbitals (HOMO: *highest occupied molecular orbital*) ungefähr der ersetzten Ionisierungsenergie (IE) des Systems entspricht:

$$IE \approx E_{\text{el}}^{\text{HF}}(\text{Kation}) - E_{\text{el}}^{\text{HF}}(\text{Neutralsystem}) = -\varepsilon_{\text{HOMO}} \quad (61)$$

5 Basissatzentwicklung / Roothaan-Hall-Gleichung

5.1 Roothaan-Hall-Gleichung

- Entwicklung der Orbitale in einen Satz von Basisfunktionen:

$$\phi_i(\mathbf{r}) = \sum_{\mu}^{\infty} c_{\mu}^{(i)} \chi_{\mu}(\mathbf{r}) \approx \sum_{\mu}^m c_{\mu}^{(i)} \chi_{\mu}(\mathbf{r}) \quad (62)$$

- Lösung der Hartree-Fock-Gleichungen reduziert sich auf Bestimmung der Koeffizienten $c_{\mu}^{(i)}$, welche bekannt sind als MO-Koeffizienten

- **Roothaan-Hall-Gleichung** (Verallgemeinertes Eigenwertproblem):

$$\underline{\mathbf{f}} \cdot \underline{\mathbf{c}} = \underline{\mathbf{S}} \cdot \underline{\mathbf{c}} \cdot \underline{\varepsilon} \quad (63)$$

- Setzt man die Entwicklung aus Eq. (62) in die kanonische Hartree-Fock-Gleichung (Eq. (58)), so erhält man die Roothaan-Hall-Gleichung aus Eq. (63):

$$\sum_{\mu}^m \underbrace{\langle \chi_{\nu} | \hat{f} | \chi_{\mu} \rangle}_{\text{Fockmatrix } f_{\nu\mu}} c_{\mu}^{(i)} = \varepsilon_i \sum_{\mu}^m \underbrace{\langle \chi_{\nu} | \chi_{\mu} \rangle}_{\text{Überlappmatrix } S_{\nu\mu}} c_{\mu}^{(i)} \quad (64)$$

- $\underline{\varepsilon}$: Diagonalmatrix mit den Energieeigenwerten ε_i in der Diagonale
- Man erhält m Orbitale von denen jedoch nur N für die Slater-Determinante benötigt werden; die $(m - N)$ unbesetzten Orbitale heissen *virtuelle Orbitale*

5.2 Löwdins symmetrische Orthogonalisierung

- Orthogonalisierung der Basis führt dazu, dass die Überlappmatrix zur Einheitsmatrix wird, d.h. folgende Transformation $\underline{\mathbf{X}}$ wird gesucht:

$$\underline{\mathbf{X}}^{\dagger} \underline{\mathbf{S}} \underline{\mathbf{X}} = \underline{\mathbf{1}} \quad (65)$$

- $\underline{\mathbf{X}} \equiv \underline{\mathbf{S}}^{-1/2}$ erfüllt Eq. (65)

- Statt mit einem verallgemeinerten Eigenwertproblem hat man es nun mit einem gewöhnlichen Eigenwertproblem zu tun:

$$\underline{\mathbf{f}} \cdot \underline{\mathbf{c}} = \underline{\mathbf{c}} \cdot \underline{\boldsymbol{\varepsilon}} \quad (66)$$

- Man erhält Eq. (63) indem man in Eq. (63) $\underline{\mathbf{S}}^{-1/2}\underline{\mathbf{S}}^{1/2}$ auf beiden Seiten einschreibt und dann mit $\underline{\mathbf{S}}^{-1/2}$ multipliziert
- Eq. (66) ist mit Standardmethoden lösbar (Komplexität: $\mathcal{O}(m^3)$)

5.3 Ableitung der Hartree-Fock Gleichungen

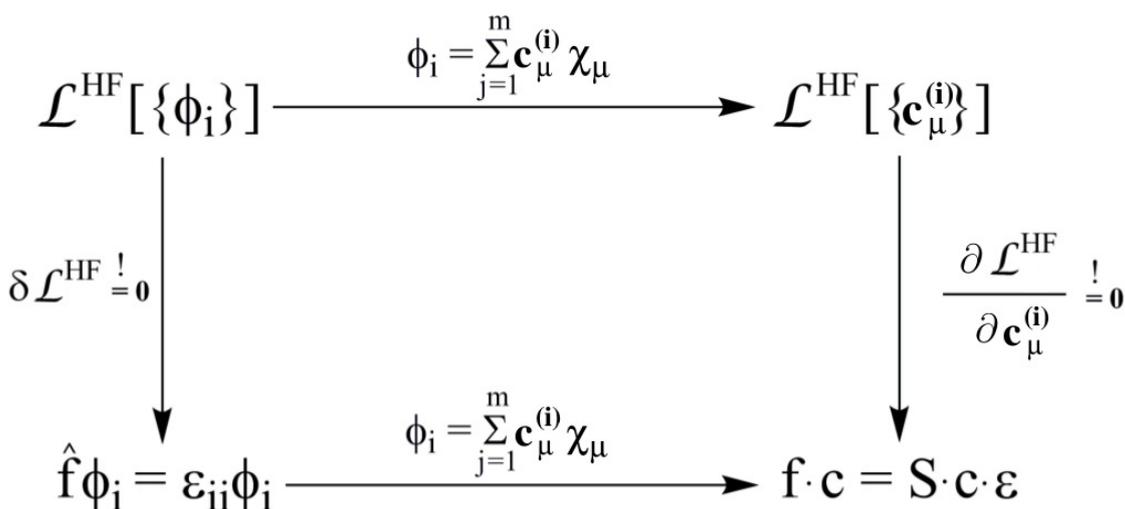


Figure 1: Spielt keine Rolle, ob man zuerst eine Basis einführt und dann das Variationsprinzip anwendet oder umgekehrt um die Roothaan-Hall-Gleichung zu erhalten.

5.4 Typen von Orbitalen

- **Idee:** Moleküle bestehen aus Atomen (qualitatives Bild)
- Linear combination of atomic orbitals (LCAO):

$$\phi_i^{\text{MO}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mu=1}^m c_{\mu}^{(i)} \phi_{\mu}^{(\text{AO})}(\mathbf{r}) \quad (67)$$

- Die Koeffizienten $c_{\mu}^{(i)}$ werden mittels der Hartree-Fock-Methode berechnet

5.4.1 Slater-type Orbitale

$$\chi_{\mu}(\mathbf{r}_A) = \chi_{\mu}(r_A, \vartheta_A, \varphi_A) = N_{\mu} Y_{l_{\mu}, m_{\mu}}(\vartheta_A, \varphi_A) r_A^{n_{\mu}-1} e^{-\zeta_{\mu} r_A} \quad (68)$$

- $\mathbf{R}_A = \mathbf{r} - \mathbf{R}_A$: Position bezogen auf den Atomkern \mathbf{R}_A
- r_A : Abstand vom Atomkern A
- ϑ_A, φ_A : Winkel bezogen auf den Atomkern \mathbf{R}_A (Polarkoordinaten)
- N_μ : Normierungsfaktor
- Y_{l_μ, m_μ} : Kugelflächenfunktion
 - l : Nebenquantenzahl, kennzeichnet die Form des Atomorbitals in einem Atom
 - m : Magnetquantenzahl, bezeichnet die räumliche Orientierung des Elektronen-Bahndrehimpulses
 - Kugelflächenfunktionen sind ein vollständiger und orthonormaler Satz von Eigenfunktionen des Winkelanteils des Laplace-Operators
- ζ_μ : effektive Kernladung (*ZETA* Fitparameter)

5.4.2 Gauss-type Orbitale

$$\chi_\mu(\mathbf{r}_A) = \chi_\mu(r_A, \vartheta_A, \varphi_A) = N_\mu Y_{l_\mu, m_\mu}(\vartheta_A, \varphi_A) r_A^{l_\mu} e^{-\zeta_\mu r_A^2} \quad (69)$$

- Vorteil:
 1. Alle Integrale sind analytisch lösbar
 - Es wird verlangt, dass Integrale über die Basisfunktion lösbar sein müssen:

$$J_{ij} \equiv \left\langle \phi_i \left\langle \phi_j \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \phi_j \right\rangle_2 \phi_i \right\rangle_1 = \sum_{\mu\nu\gamma\delta} c_\mu^{*(i)} c_\nu^{*(i)} c_\gamma^{(i)} c_\delta^{(i)} \underbrace{\left\langle \chi_\mu \left\langle \chi_\nu \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \chi_\gamma \right\rangle_2 \chi_\delta \right\rangle_1}_{\text{nicht einfach berechenbar für STOs}} \quad (70)$$

- Nachteile:
 1. Radiale Abstand r kommt in der zweiten Potenz vor: kurz- und langreichweitig falsches Verhalten
 2. GTO hat am Ort des Kerns eine verschwindende Steigung; im Falle eines Punktkerns ist dies nicht richtig
 3. Bei grossen Abständen vom Kern hat GTO das falsche asymptotische Verhalten
 4. Bei ähnlicher Genauigkeit wird eine grössere Anzahl Basisfunktionen benötigt als bei STOs

5.5 Kato's Theorem

- Das genaue Verhalten der Wellenfunktion am Kernort wird durch Katos Theorem beschrieben:

$$\left[\frac{\partial \bar{\Psi}(r_{iA})}{\partial r_{iA}} \right]_{r_{iA}=0} = -Z_A [\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)]_{r_{iA}=0} \quad (71)$$

- r_{iA} : Abstand des Elektrons i zum Atomkern A
- $\bar{\Psi}$: sphärisch gemittelte Wellenfunktion bei fixen Werten der Ortskoordinaten $\mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N$ und der übrigen $N - 1$ Elektronen
- Der non-relativistische Hamiltonian hat Singularitäten bei Termen der Form $1/r_{iA}$ für $r_{iA} = 0$, d.h. diese Terme sollten wenn möglichst verschwinden. Das Resultat von Katos Theorem bewirkt dies und führt zu Wellenfunktionen die stetig, jedoch nicht stetig-differenzierbar sind (erste Ableitung ist nicht mehr stetig) bei $r_{iA} = 0$

5.6 Nomenklatur

5.6.1 Minimale Basis

- Single-Zeta-Basis (SZ): 1 Basisfunktion pro Atomorbital
- Double-Zeta-Basis (DZ): 2 Basisfunktionen pro Atomorbital
- Triple-Zeta-Basis (TZ): 3 Basisfunktionen pro Atomorbital
- Quadrupel-Zeta-Basis (QZ): 4 Basisfunktionen pro Atomorbital
- ...

5.6.2 Pople's Nomenklatur

- Verwende Linearkombination von mehreren GTOs um ein STO zu beschreiben
- STO – nG: verwende n GTOs um ein STO anzunähern,

$$\chi_{\mu}^{\text{STO-nG}} = \sum_{\nu=1}^n c_{\nu}^{(\mu)} \chi_{\nu}^{(\text{GTO})} \quad (72)$$

- **Kontraktion:** Die $\{c_{\nu}^{(\mu)}\}$ werden festgehalten (nach Lösung der Roothaan-Hall-Gleichung für das jeweilige Atom oder durch Anpassung an numerische Orbitale), d.h. beim Lösen der Roothaan-Hall-Gleichung nicht erneut berechnet
- Split-Valence Double-Zeta:

$$X - YZg, \quad \text{z.B. } 3 - 21G \quad (73)$$

- X : Kernnahe Atomorbitale werden durch eine kontrahierte GTOs (CGTOs, wobei C für *contracted*) repräsentiert. X steht für die Anzahl der primitiven GTOs, welche für den CGTO kontrahiert werden
 - YZ : Deutet an, dass die Valenzorbitale durch zwei CGTOs beschrieben werden. Y gibt dabei die Anzahl CGTOs für das erste und Z gibt die Anzahl CGTOs für das zweite Valenzorbital an.
 - Beispiel 3 – 21G: Kontrahiere 3 primitive GTOs um kernnahe Atomorbitale zu beschreiben. Das erste Valenzorbital wird durch ein CGTO bestehend aus 2 primitiven GTOs beschrieben, das zweite Valenzorbital wird durch ein einzelnes primitives GTO beschrieben
- Split-Valence Triple-Zeta:

$$X - YZWg, \quad \text{z.B. } 6 - 311G \quad (74)$$

5.7 Verbesserung der Basissätze

5.7.1 Polarisation

- Erweitere Basissätze durch Polarisationsfunktionen um der gegenseitigen Polarisation von Atomen in einem Molekül Rechnung zu tragen (Moleküle haben dadurch geringere Symmetrie)
- **Modellfall:** Beschreibung eines Atoms in einem E -Feld. Verwende dabei eine Basisentwicklung nach Kugelflächenfunktionen, da durch die Polarisation die sphärische Symmetrie eines Atomes verloren geht

$$\phi(\mathbf{r}) = \sum_{l_i=0}^{\infty} R_{n_i, l_i}(r) Y_{l_i, m_i}(\vartheta, \varphi) \quad (75)$$

- **Praxis:** Hinreichende Genauigkeit durch Verwendung aller Terme der Summe in Eq. (75) bis $l_{i, \max}$. isoliertes Atom + 1 oder +2
- Pople Notation:

$$6 - 31G^* \quad (76)$$

- Ein Stern: Polarisationsfunktionen für alle Atome ausser H-Atom
- Zwei Sterne: Polarisationsfunktionen auch für H-Atom

5.7.2 Diffuse Funktionen

5.8 Exponenten der Basisfunktionen

- **Allgemein:** Variiere Exponenten für Atom, sodass Hartree-Fock-Energie minimal wird (Variationsprinzip). Dies führt jedoch zu einem nicht-linearen Optimierungsproblem.

5.8.1 Even-tempered Basissatz

$$\zeta_{k_{\max}-k+1} = \alpha\beta^{k-1}, \quad \beta \in (0, 1) \quad (77)$$

- Verwende Least-Squares Methode um optimale Parameterwerte zu berechnen

5.8.2 Well-tempered Basissatz

$$\zeta_{k_{\max}} = \alpha \quad (78)$$

$$\zeta_{k_{\max}-k+1} = \zeta_{k_{\max}-k+2}\beta \left[1 + \gamma \left(\frac{k}{k_{\max}} \right)^\delta \right] \quad (79)$$

$$k = 2, 3, \dots, k_{\max}, \quad \beta \in (0, 1) \quad (80)$$

- Well-tempered Basissätze haben bessere Verteilung der Exponenten

5.9 Basisfunktionen: Artefakte und die Counterpoise-Korrektur

- Basissatzüberlagerungsfehler (Basis set superstition error, kurz BSSE): PES lässt sich in einer endlich-dimensionalen atom-zentrierten Einteilchenbasis nicht mit homogener Genauigkeit berechnen
 - Verwende grössere Basis oder führe Counterpoise-Korrektur durch

5.9.1 Counterpoise-Korrektur

- Ziel ist es, die BSSE-behaftete Wechselwirkungsenergie zu korrigieren:

$$\Delta E(\text{Komplexierung}) = E_{\text{el}}^{\text{HF}}(\text{Komplex}) - E_{\text{el}}^{\text{HF}}(\text{Gast}) - E_{\text{el}}^{\text{HF}}(\text{Host}) \quad (81)$$

1. Führe Berechnung für den Host durch, jedoch mit der Basis, welche auch die Funktionen an den Positionen der Atome des Gasts beinhaltet (Ghostbasis)
2. Dito für den Gast
3. Berechne Korrekturterme für die elektronischen Energien:

$$\Delta E(\text{Gast}) = E^{\text{Komplexbasis}}(\text{Gast}) - E^{\text{Gastbasis}}(\text{Gast}) \quad (82)$$

$$\Delta E(\text{Host}) = E^{\text{Komplexbasis}}(\text{Host}) - E^{\text{Hostbasis}}(\text{Host}) \quad (83)$$

4. Die Komplexierungsenergie kann man nun durch die Differenz $\Delta E(\text{Komplexierung})$ minus $(\Delta E(\text{Gast}) + \Delta E(\text{Host}))$ korrigieren. [1]

5.10 Qualität der Basissätze

- Sehr schlechte Basissätze: STO-nG, 3 – 21G
- Schlechte Basissätze: 6-31G, 6-13G*
- Gute Basissätze: Mindestens Triple-Zeta-Basen mit Polarisationsfunktionen

5.11 Orbitallokalisierung

- Orbitale, die man aus den kanonischen Hartree-Fock Gleichungen erhält sind oft sehr über das ganze Molekül delokalisiert
 - Die LCAO-Methode liefert Mehrzentren-Orbitale, die über alle Atome des Stoffes delokalisiert sind (kanonische Orbitale)
- Für die Interpretation von den Ergebnissen ist es sinnvoll, die Orbitale zu lokalisieren, um das z.B. in der Chemie vorherrschende Lewis-Bild von Bindungen und freien Elektronenpaaren abzubilden
- Verwende unitäre Transformationen um Orbitale zu lokalisieren:

$$\phi_i^{\text{lok}} = \sum_j U_{ij} \phi_j \quad (84)$$

- Boys-Schema: minimiere Erwartungswert

$$\sum_{i=1}^N \langle \phi_i | \langle \phi_j | (\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)^2 | \phi_j \rangle \phi_i \rangle \quad (85)$$

- Pipek-Mezey-Schema: maximiere Summer der Quadrate von Partialladungen (atomare Mulliken-Ladungen)

5.11.1 Mulliken-Partialladungen

- Die Mulliken-Partialladungen werden durch die Mulliken-Populationsanalyse approximiert
- Wahrscheinlichkeit, ein Elektron in einem Orbital an der Position \mathbf{r} zu finden ist definiert als

$$\rho_i(\mathbf{r}) = \phi_i^2(\mathbf{r}) = \sum_{I=1}^M \sum_{J=1}^M \sum_{\mu \in \text{Atom } I} \sum_{\nu \in \text{Atom } J} c_{\mu}^{(J)} c_{\nu}^{(I)} \chi_{\mu}^{(I)} \chi_{\nu}^{(J)} \quad (86)$$

$$(87)$$

- Wenn wir über alle dynamischen Koordinaten integrieren und über alle besetzten Orbitale die zu Atom A gehören summieren, so erhalten wir die Anzahl Elektronen von Atom A :

$$N_A = \sum_i^{\text{occ}} \sum_{\mu\nu \in \text{Atom } A} c_\mu^{(i)} c_\nu^{(i)} \underbrace{\left\langle \chi_\mu^{(A)}(\mathbf{r}) \middle| \chi_\nu^{(A)}(\mathbf{r}) \right\rangle}_{\text{Überlappmatrix } S_{\mu\nu}} \quad (88)$$

- Wir benötigen dazu atomzentrierte Basisfunktionen
- Beachte: $N \neq \sum_A N_A$

5.11.2 Atomare Projektionsoperatoren

- Definiere Projektionsoperatoren \hat{p}_A auf atomare Bassins A durch Verwendung atomzentrierter Basen
- Eigenschaften von Projektionsoperatoren:
 1. Summe über alle Projektoren liefert die Identität:

$$\sum_A \hat{p}_A = \hat{1} \quad (89)$$

- Dies erlaubt es $\sum_A \hat{p}_A$ mit anderen Operatoren zu multiplizieren, ohne dessen Erwartungswert zu ändern

2. Projektoren sollten *idempotent* und *orthogonal* sein:

$$\hat{p}_B \hat{p}_A = \delta_{AB} \hat{p}_A \quad (90)$$

- Einteilchenprojektoren können zu Vielteilchenprojektoren aufsummiert werden:

$$\hat{P}_A = \sum_i \hat{p}_A(i) \quad (91)$$

- Die atomare Population N_A kann dann definiert werden als

$$N_A = \left\langle \hat{P}_A \right\rangle = \sum_i^N \langle i | \hat{p}_A | i \rangle \quad (92)$$

- * Partiaalladung des Atoms A ist nun gegeben als

$$q_A = Z_A - N_A \quad (93)$$

- Die Summe über die Erwartungswerte aller Projektionsoperatoren \hat{P}_A liefert die totale Anzahl Elektronen N [2]

$$\sum_A \left\langle \hat{P}_A \right\rangle = \sum_A \sum_i^N \langle i | \hat{p}_A | i \rangle = N \quad (94)$$

5.1.1.3 Mulliken Pseudoprojektoren

- Mulliken Pseudoprojektoren sind definiert als

$$\hat{p}_A^M = \sum_{\mu \in A, \nu} |\nu\rangle S_{\nu\mu}^{-1} \langle \mu| \quad (95)$$

- Die Mulliken-Ladungen können berechnet werden durch

$$\langle \hat{p}_A^M \rangle = \sum_A \sum_i^N \langle i | \hat{p}_A^M | i \rangle = \sum_{\mu \in A} (\underline{\mathbf{P}}\mathbf{S})_{\mu\mu} = N_A^M \quad (96)$$

- $\underline{\mathbf{P}}$: symmetrische Dichtematrix
- $\langle \mu |$: Elemente eines atomzentrierten Basissatzes
- $\sum_{\mu \in A} (\underline{\mathbf{P}}\mathbf{S})_{\mu\mu}$ ist die Spur eines Matrixproduktes
- Die Mulliken Pseudoprojektoren sind reel aber nicht symmetrisch, also auch nicht Hermitesch [2]

6 Atome — numerische Verfahren

- Die Transformation des Mehrelektronen-Hamiltonian in Polarkoordinaten führt unter anderem zu Integralen der Form

$$\int_0^{2\pi} \int_0^\pi Y_{l',m'}^*(\vartheta, \varphi) Y_{\nu,m}(\vartheta, \varphi) Y_{l'',m''}(\vartheta, \varphi) \sin \vartheta d\vartheta d\varphi, \quad (97)$$

wobei Y Kugelflächenfunktionen sind

- Vorteil: Für die Integrale über Kugelflächenfunktionen sind analytische Lösungen bekannt,

$$\int_0^{2\pi} \int_0^\pi Y_{l',m'}^*(\vartheta, \varphi) Y_{\nu,m}(\vartheta, \varphi) Y_{l'',m''}(\vartheta, \varphi) \sin \vartheta d\vartheta d\varphi \quad (98)$$

$$= (-1)^{m'} \sqrt{\frac{(2l'+1)(2\nu+1)(2l''+1)}{4\pi}} \times \underbrace{\begin{pmatrix} l' & \nu & l'' \\ -m' & m & m'' \end{pmatrix}}_{\text{Wigner 3j-Symbol}} \begin{pmatrix} l' & \nu & l'' \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (99)$$

6.1 Wigner 3j-Symbole

- Wigner 3j-Symbole hängen mit den Clebsch-Gordan Koeffizienten der quantenmechanischen Drehimpulsalgebra zusammen:

$$\begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ m_1 & m_2 & m_3 \end{pmatrix} \equiv \frac{(-1)^{j_1-j_2-m_3}}{\sqrt{2j_3+1}} \underbrace{\langle j_1 j_2 m_2 | j_3 - m_3 \rangle}_{\text{Clebsch-Gordan Koeffizienten}} \quad (100)$$

7 Elektronenkorrelation

- Hartree-Fock-Theorie berücksichtigt im Ansatz der Wellenfunktion die korrelierte Bewegung der Elektronen nicht, deshalb ist die HF-Energie bei einer vollständigen Basis immer noch fehlerbehaftet:



Figure 2: Übersicht der HF-Energie. Die Differenz zwischen der Energie am HF-Limit und der exakten Energie nennt man die Korrelationsenergie.

7.1 Störungstheorie

- Hamilton-Operator:

$$\hat{H} = \hat{H}^{(0)} + \lambda \hat{H}^{(1)} \quad (\lambda \hat{H}^{(1)} \text{ ist eine kleine Störung mit } \lambda \in [0, 1]) \quad (101)$$

- Schrödingergleichung für das ungestörte System:

$$\hat{H}^{(0)} \Psi_n^{(0)} = E_n^{(0)} \Psi_n^{(0)} \quad (102)$$

- E_n und Ψ_n werden als Potenzreihen in λ angesetzt:

$$E_n = \sum_{k=0}^{\infty} \lambda^k E_n^{(k)} \quad \Psi_n = \sum_{k=0}^{\infty} \lambda^k \Psi_n^{(k)} \quad (103)$$

7.2 Moller-Plesset-Störungstheorie

- Der ungestörte Operator $\hat{H}^{(0)}$ wird als der Hamilton-Operator gewählt, zu dem die HF-Determinante die exakte Eigenfunktion ist:

$$\hat{H}^{(0)} = \sum_{i=1}^N \hat{f}(i) \quad \implies \quad \Psi_0^{(0)} = \Phi_{\text{el}}^{\text{HF}} \equiv \Phi \quad (\text{Slater-Determinante}) \quad (104)$$

$$\hat{f}(i) = \hat{h}(i) + \sum_j [\hat{j}_j(i) - \hat{k}_j(i)] \quad (105)$$

- $\hat{H}^{(0)}$ ist nicht der exakte Hamilton-Operator des Systems
- Alle Eigenzustände von $\hat{H}^{(0)}$ bilden eine vollständige Basis, in welche die Korrekturen der Wellenfunktion $\Psi_n^{(0)}$ entwickelt werden können
- Notation für *angeregte* Slater-Determinanten:
 - * Einfach angeregte Determinante, d.h. wenn ein Elektron vom Orbital i in das Orbital a angeregt wird:

$$\Phi \xrightarrow{i \rightarrow a} \Phi_i^a \quad (106)$$

- * Zweifach angeregte Determinante:

$$\Phi_{ij}^{ab} \quad (107)$$

- Exakter Hamilton-Operator:

$$\hat{H}_{\text{el}} = \hat{H}^{(0)} + \hat{H}^{(1)} \quad \Longrightarrow \quad \hat{H}^{(1)} \equiv \hat{H}_{\text{el}} - \hat{H}^{(0)} \quad (108)$$

$$\hat{H}_{\text{el}} = \sum_{i=1}^N \hat{h}(i) + \sum_{j<i} \frac{1}{r_{ij}} = \sum_{i=1}^N \hat{f}(i) + \underbrace{\sum_{j<i} \frac{1}{r_{ij}} - \sum_{ij} [\hat{j}_j(i) - \hat{k}_j(i)]}_{\equiv \hat{H}^{(1)}} \quad (109)$$

- Wegen $\hat{H}_{\text{el}} = \hat{H}^{(0)} + \lambda \hat{H}^{(1)}$ gilt $\lambda = 1$

- Energie nullter Ordnung:

$$E_{\text{el}}^{\text{MP0}} = E^{(0)} = \langle \Phi | \hat{H}^{(0)} | \Phi \rangle = \sum_{i \in \text{Konfig. 0}} \varepsilon_{ii} \quad (110)$$

- $E^{(0)}$ ist nicht die HF-Energie

- Energie erster Ordnung:

$$\hat{H}^{(1)} = \sum_{j<i} \frac{1}{r_{ij}} - \sum_{ij} [\hat{j}_j(i) - \hat{k}_j(i)] \quad (111)$$

$$E^{(1)} = \langle \Phi | \hat{H}^{(1)} | \Phi \rangle \quad (112)$$

$$E_{\text{el}}^{\text{MP1}} = E^{(0)} + \lambda E^{(1)} = \langle \Phi | \hat{H}^{(0)} + \hat{H}^{(1)} | \Phi \rangle = E_{\text{el}}^{\text{HF}} \quad (113)$$

7.2.1 MP2

- Aus Eq. (113) folgt also, dass wir mindestens MP2 benötigen, um die Korrelationsenergie anzunähern:

$$E_{\text{el}}^{\text{MP2}} = E_{\text{el}}^{\text{HF}} + \sum_{k \neq 0} \frac{|\langle \Phi | \hat{H}^{(1)} | \Phi \rangle|^2}{E_0^{(0)} - E_k^{(0)}} \quad (114)$$

- Bei den Φ_k handelt es sich um Determinanten, die angeregten Konfigurationen entsprechen
- Matrixelemente über einfach angeregte Determinanten und über Determinanten, die mehr als zweifach angeregt sind fallen wegen den Slater-Condon Regeln weg
- Nenner:

$$E_0^{(0)} = \sum_{i \in \text{Konfig. } 0} \varepsilon_{ii} \quad (115)$$

$$E_k^{(0)} = \sum_{i \in \text{Konfig. } k} \varepsilon_{ii} \quad (116)$$

$$\implies E_0^{(0)} - E_k^{(0)} = \varepsilon_i + \varepsilon_j - \varepsilon_a - \varepsilon_b \quad (117)$$

- Zähler:

- * Die Einelektronenintegrale verschwinden

$$\left\langle \Phi_{ij}^{ab} \left| \sum_{ij}^N [\hat{j}_j(i) - \hat{k}_j(i)] \right| \Phi \right\rangle = 0 \quad (\text{Slater-Condon Regeln}) \quad (118)$$

- * Bei den Zweielektronenintegrale überleben nur die Terme, in denen die beiden Orbitale, in welchen sich die Slater-Determinanten unterscheiden, vorkommen

- Die MP2 Energie ist definiert als

$$E_{\text{el}}^{\text{MP2}} = E_{\text{el}}^{\text{HF}} + E^{(2)} \quad (119)$$

$$\implies E_{\text{korrr}} \approx E^{(2)} \quad (120)$$

- Die Korrelationsenergie wird genähert durch die Energiekorrektur zweiter Ordnung
- Für $E^{(2)}$ in Eq. (114) erhält man nun

$$\begin{aligned} E^{(2)} &= \sum_{k \neq 0} \frac{|\langle \Phi | \hat{H}^{(1)} | \Phi \rangle|^2}{E_0^{(0)} - E_k^{(0)}} \\ &= \sum_{b=a+1}^m \sum_{a=N+1}^m \sum_{i=j+1}^N \sum_{j=1}^N \frac{|\langle \phi_a \langle \phi_b | 1/r_{12} | \phi_i \rangle \phi_j \rangle - \langle \phi_a \langle \phi_b | 1/r_{12} | \phi_j \rangle \phi_i \rangle|^2}{\varepsilon_i + \varepsilon_j - \varepsilon_a - \varepsilon_b} \end{aligned} \quad (121)$$

- * a, b : Index für virtuelle Orbitale
- * i, j : Index für besetzte Orbitale
- * m : Anzahl der Basisfunktionen (bestimmt auch gleich die Anzahl der virtuellen Orbitale)

• **4-Index-Transformation:**

$$(ij|kl) \equiv \langle \phi_i \langle \phi_j | 1/r_{12} | \phi_k \rangle \phi_l \rangle = \sum_{\mu\nu\gamma\delta} c_\mu^{*(i)} c_\nu^{*(j)} c_\gamma^{(k)} c_\delta^{(l)} \langle \chi_\mu \langle \chi_\nu | 1/r_{12} | \chi_\gamma \rangle \chi_\delta \rangle \quad (122)$$

- ϕ_i : MO-Basis
- χ_μ : AO-Basis
- m^4 MO-Integrale sind nun vorhanden, und für jedes muss die obige vierfach Summe ausgewertet werden
- Diese Transformation benötigt einen Rechenaufwand von $\mathcal{O}(m^8)$ (eigentlich $\mathcal{O}(m^6)$, da nicht jede Kombination benötigt wird für MP2)
- Rechenaufwand kann mit math. Trick auf $\mathcal{O}(4m^5)$ runterskaliert werden:
 - * Summieren nur ein Index bei den AO-Integralen, z.B. für m^4 Integrale der Form $(\mu\nu|\gamma l)$ berechnet man die Summe

$$\sum_{\delta} c_\delta^{(l)} (\mu\nu|\gamma\delta) \quad . \quad (123)$$

Diesen Schritt führt man noch für die Integrale $(\mu\nu|kl)$, $(\mu\nu|kl)$, $(ij|kl)$ und man hat die AO-Basis in die MO-Basis transformiert mit $\mathcal{O}(4m^5)$ Rechenaufwand

- Jeder Schritt skaliert mit $\mathcal{O}(m^5)$, da pro m^4 Integrale eine $\mathcal{O}(m)$ Summenberechnung durchgeführt werden muss

7.2.2 Vor- und Nachteile der MP-Störungstheorie

- Nachteile:
 1. Keine Kontrolle über Grenzen
 2. Obere Grenze geht verloren
 3. Konvergenz ist bei MP-Störungstheorie nicht garantiert
 4. Fehler kann noch grösser werden, da stark molekülabhängig
 5. MP-Störungstheorie versagt wenn:
 - a) Hartree-Fock schon problematisch war (Referenz ist dann nicht gut und daher Störung grossb)
- Vorteile:
 1. Ist gut für schwach-gebundene Systeme (Van der Waal Komplexe wie z.B. Benzol-Dimer oder allgemein supramolekulare Chemie)

7.3 Configuration Interaction

- Grundidee: Hartree-Fock-Theorie nähert Wellenfunktion mit einer einzigen Slater-Determinante an
- Allgemeinerer Ansatz: Entwickle Wellenfunktion in eine vollständige Basis von N -Elektronen-Basisfunktion

$$\Psi_A^{\text{CI}} = \sum_I C_{IA} \Phi_I \quad (124)$$

– A : A -ter elektronischer Zustand

- Man erhält die Slater-Determinanten durch schrittweise Substitution der Slater-Determinante des Grundzustands:

$$\Psi \rightarrow \Psi_i^a, \Psi_j^b, \dots \rightarrow \Psi_{ij}^{ab}, \Psi_{ik}^{ac}, \dots \rightarrow \Psi_{ijk}^{abc}, \Psi_{abd}^{ijl}, \dots \quad (125)$$

- HF-Slater-Determinante wird aus den N Orbitalen mit der niedrigsten Orbitalenergie konstruiert
- Anzahl der möglichen Determinanten ist durch Anzahl der virtuellen Orbitale $m - N$ (Roothaan-Hall-Gleichung) bestimmt (da es sich bei der Substitution um angeregte Slater-Determinanten handelt)

7.3.1 Full Configuration Interaction

- Berücksichtige alle möglichen angeregten Konfigurationen
- Anzahl Slater-Determinanten n_{SD} für N Spinorbitale ausgewählt aus einer Menge von m Spinorbitalen (Slang: N Elektronen in m Orbitalen):

$$n_{\text{SD}} = \binom{m}{N} = \frac{m!}{N!(m-N)!} \quad (126)$$

7.3.2 Truncated Configuration Interaction

- Auswahl der Determinanten wird beschränkt (hinreichend grosser (endlicher) Basissatz)

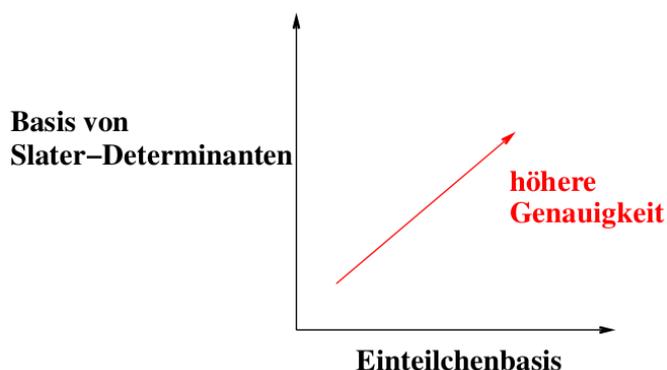


Figure 3: Genauigkeit der Rechnung bei truncated CI hängt von zwei Faktoren ab: Grösse der Basis von Slater-Determinanten und Grösse der Einteilchenbasis

- Klassifizierung:

- Configuration Interaction Singles (CIS): alle einfach angeregten Determinanten werden berücksichtigt

$$\Psi_A^{\text{CIS}} = C_{0A}\Phi_0 + \sum_{(ai)} C_{(ai)A}\Phi_i^a \quad (127)$$

- Configuration Interaction Singles Doubles (CISD): Alle einfach und zweifach angeregten Determinanten werden berücksichtigt

$$\Psi_A^{\text{CISD}} = C_{0A}\Phi_0 + \sum_{(ai)} C_{(ai)A}\Phi_i^a + \sum_{(ai)(bj)} C_{(ai,bj)A}\Phi_{ij}^{ab} \quad (128)$$

7.3.3 Das CI-Eigenwertproblem

1. Energierwartungswert aufschreiben:

$$E_{\text{el},A}^{\text{CI}} = \frac{\langle \Psi_A^{\text{CI}} | \hat{H}_{\text{el}} | \Psi_A^{\text{CI}} \rangle}{\langle \Psi_A^{\text{CI}} | \Psi_A^{\text{CI}} \rangle} \quad (129)$$

2. Einsetzen der Entwicklung nach Slater-Determinanten:

$$E_{\text{el},A}^{\text{CI}} = \frac{\sum_{K,L} C_{KA}^* C_{LA} \langle \Phi_K | \hat{H}_{\text{el}} | \Phi_L \rangle}{\sum_{K,L} C_{KA}^* C_{LA} \langle \Phi_K | \Phi_L \rangle} \quad (130)$$

- Nenner vereinfacht sich zu $\sum_K C_{KA}^2$, da die Slater-Determinanten orthonormiert sind und daher $\langle \Phi_K | \Phi_L \rangle = \delta_{KL}$

3. Kriterium für Variation definieren:

$$\frac{\partial E_{\text{el},A}^{\text{CI}}}{\partial C_{IA}} \stackrel{!}{=} 0 \quad (131)$$

4. Wir erhalten die folgende Gleichung, welche für jeden Entwicklungskoeffizienten C_{IA} aufgeschrieben werden kann:

$$\sum_L C_{LA} \langle \Phi_I | \hat{H}_{\text{el}} | \Phi_L \rangle = C_{IA} E_{\text{el},A}^{\text{CI}} \quad (132)$$

5. Matrix-Gleichung (Eq. (132) für alle Entwicklungskoeffizienten):

$$\underline{\mathbf{H}} \cdot \underline{\mathbf{C}}_A = E_{\text{el},A} \underline{\mathbf{C}}_A \quad (133)$$

6. Als Lösung des CI-Eigenwertproblem erhält man alle elektronischen Zustände eines Systems:

$$\underline{\mathbf{H}} \cdot \underline{\mathbf{C}} = \underline{\mathbf{E}}_{\text{el}} \underline{\mathbf{C}} \quad (134)$$

- $\underline{\mathbf{E}}_{\text{el}}$: Diagonalmatrix, welche die Gesamtenergien der elektronischen Zustände enthält

7.3.4 Unterraum-Iterationsverfahren

- CI-Matrizen können extrem gross werden und die Matrixdiagonalisierungen skalieren mit $\mathcal{O}\left(\left(\frac{m}{N}\right)^3\right)$
- Vewrwende Unterraum-Iterationsverfahren:

$$(\underline{\mathbf{H}} - E_{\text{el},A}^{\text{CI}}) \underline{\mathbf{C}}_A = 0 \quad \implies \quad \left(\underline{\mathbf{H}} - E_{\text{el},A}^{\text{CI}(i)} \right) \underline{\mathbf{C}}_A^{(i)} = \mathbf{r}^{(i)} \quad (135)$$

1. Rate einen Versuchsvektor \mathbf{b}_0 für die CI-Koeffizienten
2. Berechne direkt den Hilfsvektor σ_0 :

$$\sigma_0 = \underline{\mathbf{H}} \mathbf{b}_0 \quad (136)$$

- Im n -ten Iterationsschritt gibt es n Basisvektoren \mathbf{b}_i und entsprechend viele Hilfsvektoren σ_j

3. Setze n -dimensionale Davidson-Matrix $\underline{\mathbf{H}}^{\text{Dav}}$ auf und diagonalisiere sie:

$$H_{ij}^{\text{Dav}} = \mathbf{b}_i^T \sigma_j \quad \implies \quad \underline{\mathbf{H}}^{\text{Dav}} \mathbf{z}^{(n)} = \lambda_n \mathbf{z}^{(n)} \quad (137)$$

4. Berechne den nächsten Basisvektor aus dem Residuumsvektor

$$\mathbf{r}^{(n)} = \sum_i z_i^{(n)} (\sigma_i - \lambda_n) \quad (138)$$

5. Der optimierte CI-Vektor ergibt sich durch Entwicklung in die so aufgebaute Basis

$$\mathbf{C}_A^{(n)} = \sum_{i=0}^{n-1} z_i^{(n)} \mathbf{b}_i \quad (139)$$

6. Beende die Iteration wenn die Norm des Residuumsvektors hinreichend nahe an Null ist

7.3.5 Eigenschaften von (truncated) CI

- Man hat Zugriff auf elektronisch angeregte Zustände
- Die CI-Methode ist *nicht grössenkonsistent*
 - Beispiel: Die Berechnung der elektronischen Energie des He-Dimers bei grossen Abständen ist nicht gleich der Summe der CI-Energien zweier He-Atome
- Die CI-Methode ist auch *nicht grössenextensiv*, d.h. das obengenannte Problem mit den Abständen tritt auch bei kürzeren Abständen auf

8 Zweite Quantisierung und MCSCF

8.1 Slater-Determinanten als Basisfunktionen des CI

- Aus den Roothaan-Hall-Gleichungen erhält man m Spinorbitale

$$\mathcal{F} = \{\phi_1, \phi_2, \dots, \phi_m\} \quad (140)$$

- Aus \mathcal{F} werden nun N Elemente ausgewählt, aus denen die Slater-Determinante konstruiert wird

$$\mathcal{N} = \{\phi_{n1}, \phi_{n2}, \dots, \phi_{nN}\} \quad (141)$$

$$n_k \in \{1, 2, \dots, m\} \quad k \in \{1, 2, \dots, N\} \quad \mathcal{N} \subset \mathcal{F} \quad (142)$$

- Bisherige Notation für Slater-Determinanten (antisymmetrisierte Hartree-Produkte):

$$\Phi = \hat{A}(\phi_{n1}(\mathbf{r}_1)\phi_{n2}(\mathbf{r}_2)\cdots\phi_{nN}(\mathbf{r}_N)) \rightarrow \Phi_{n1,n2,\dots,nN} \equiv \Phi_{\mathcal{N}}^{(N)} \quad (143)$$

$$\Phi_{\mathcal{N}}^{(N)} = \begin{pmatrix} \phi_{n1}(\mathbf{r}_1) & \cdots & \phi_{nN}(\mathbf{r}_1) \\ \phi_{n1}(\mathbf{r}_2) & \cdots & \phi_{nN}(\mathbf{r}_2) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_{n1}(\mathbf{r}_{N-1}) & \cdots & \phi_{nN}(\mathbf{r}_{N-1}) \\ \phi_{n1}(\mathbf{r}_N) & \cdots & \phi_{nN}(\mathbf{r}_N) \end{pmatrix} \quad (144)$$

- Erweiterte Kurznotation für Slater-Determinanten:

$$\Phi_{\mathcal{N}}^{(N)} = \Phi^{(N)}(\phi_{n_1}, \phi_{n_2}, \dots, \phi_{n_N}) \quad (145)$$

- Hochgestelltes (N): Anzahl der Spinorbitale, aus denen die Slater-Determinanten konstruiert wird

8.2 Zweite Quantisierung

- Die zweite Quantisierung bietet eine Möglichkeit, mit der man die Slater-Condon-Regeln direkt in die Schreibweise von Erwartungswerten implementieren kann

8.2.1 Erzeuger

- Wenn der Erzeuger \hat{a}_q^\dagger auf eine Slater-Determinante angewendet wird, wird das Spinorbital ϕ_q zur Slater-Determinante hinzugefügt

$$\hat{a}_2^\dagger \Phi^{(N)} = \hat{a}_2^\dagger \Phi^{(N)}(\phi_1, \phi_3, \dots, \phi_{n_N}) \quad (146)$$

$$= \Phi^{(N+1)}(\phi_2, \phi_1, \phi_3, \dots, \phi_{n_{N+1}}) \quad (147)$$

$$= -\Phi^{(N+1)}(\phi_1, \phi_2, \phi_3, \dots, \phi_{n_{N+1}}) \quad (148)$$

- Vollständige Operation von \hat{a}_q^\dagger :

1. In der Slater-Determinante wird eine neue Spalte $\phi_{n_k=q}$ an der k -ten Position hinzugefügt ($n_{k-1} < n_k = q < n_{k+1}$)

- * Neues Spinorbital wird zuerst ganz links hinzugefügt (1. Spalte) und dann die Spalten solange vertauscht, bis ϕ_q an der k -ten Position ist ($k - 1$ Vertauschungen)

- * Für jede Vertauschung der Spalten wird das Vorzeichen der Determinante verändert

2. Zusätzlich wird eine neue Zeile unterhalb der N -ten Zeile eingefügt, welche die Koordinate \mathbf{r}_{N+1} enthält

- Wenn ein Spinorbital erzeugt wird, das schon in der Slater-Determinante enthalten ist, dann ist die Determinante 0

- Definition der Wirkungsweise des Erzeugers:

$$\hat{a}_q^\dagger \Phi_{\mathcal{N}}^{(N)} = \begin{cases} 0 & \text{wenn } \phi_q \in \mathcal{N} \\ (-1)^{k-1} \Phi^{(N+1)}(\phi_{n_1}, \phi_{n_2}, \dots, \phi_{n_k=q}, \dots, \phi_{n_{N+1}}) & \text{wenn } \phi_q \notin \mathcal{N} \end{cases} \quad (149)$$

- k : Position, an welcher Spinorbital ϕ_q eingefügt wird

8.2.2 Vernichter

- Wenn der Vernichter \hat{a}_q auf eine Slater-Determinante angewendet wird, wird das Spinorbital ϕ_q entfernt

$$\hat{a}_2\Phi^{(N)} = \hat{a}_2\Phi^{(N)}(\phi_1, \phi_3, \dots, \phi_{nN}) \quad (150)$$

$$= \hat{a}_2[-\Phi^{(N)}(\phi_2, \phi_1, \phi_3, \dots, \phi_{nN})] \quad (151)$$

$$= -\Phi^{(N-1)}(\phi_1, \phi_3, \dots, \phi_{nN-1}) \quad (152)$$

- Vollständige Operation von \hat{a}_q :

1. Spalte $\phi_{n_k=q}$ wird aus der Slater-Determinante entfernt

- * Die zu löschende k -te Spalte wird durch Vertauschungen mit benachbarten Spalten ganz nach links gebracht ($k - 1$ Vertauschungen)
- * Für jede Vertauschung der Spalten wird das Vorzeichen der Determinante verändert

2. Zusätzlich wird noch die N -te Zeile, welche die Koordinate \mathbf{r}_N enthält, entfernt

- Wenn ein Spinorbital entfernt wird, das nicht in der Slater-Determinante enthalten ist, dann ist die Determinante 0
- Definition der Wirkungsweise des Vernichters:

$$\hat{a}_q\Phi_{\mathcal{N}}^{(N)} = \begin{cases} 0 & \text{wenn } \phi_q \notin \mathcal{N} \\ (-1)^{k-1}\Phi^{(N-1)}(\phi_{n_1}, \phi_{n_2}, \dots, \phi_{n_{N-1}}) & \text{wenn } \phi_q \in \mathcal{N} \end{cases} \quad (153)$$

- k : Position, an welcher sich Spinorbital ϕ_q befindet
- Nach dem erfolgreichen Vernichten von ϕ_q (2. Fall) gilt $q \notin \{n_k\}$

8.2.3 Antikommutator

- Fermionische Erzeuger und Vernichter erfüllen folgende Antikommutator-Relationen:

$$\{\hat{a}_p^\dagger, \hat{a}_q^\dagger\} = 0 \quad \{\hat{a}_p, \hat{a}_p\} = 0 \quad \{\hat{a}_p^\dagger, \hat{a}_q\} = \delta_{pq} \quad (154)$$

- Der Antikommutator von zwei Operatoren ist definiert als

$$\{\hat{A}, \hat{B}\} = \hat{A}\hat{B} + \hat{B}\hat{A} \quad (155)$$

- Beide fermionischen Operatoren erfüllen die Antikommutator-Relationen in Eq. (154), damit das Pauli-Prinzip eingehalten wird:

$$\hat{A}\hat{B}\Phi^{(N)} = -\hat{B}\hat{A}\Phi^{(N)} \quad (156)$$

8.3 Wellenfunktionsansätze in 2. Quantisierung

8.3.1 CI-Wellenfunktion

- Erhalte CI-Wellenfunktion in 2. Quantisierung durch Operation von Vernichtern und Erzeugern auf eine sog. Referenzfunktion (HF-Determinante):

$$\begin{aligned}\Psi_A^{\text{FCI}} &= C_{0A}\Phi_0 + \sum_{(ai)} C_{(ai)A}\hat{\Phi}_i^a + \sum_{(ai)(bj)} C_{(ai,bj)A}\hat{\Phi}_{ij}^{ab} \dots \\ &= C_{0A}\Phi_0 + \sum_{(ai)} C_{(ai)A}\hat{a}_a^\dagger\hat{a}_i\Phi_0 + \sum_{(ai)(bj)} C_{(ai,bj)A}a_b^\dagger\hat{a}_j\hat{a}_a^\dagger\hat{a}_i\Phi_0\end{aligned}\quad (157)$$

8.4 Matrixelemente über Slater-Determinanten

- Einelektronen-Operatoren:

$$\langle\Phi_K|\hat{o}(\mathbf{r}_N)|\Phi_L\rangle = \frac{1}{N}\sum_{pq}\langle\phi_p|\hat{o}(\mathbf{r}_N)|\phi_q\rangle t_{pq}^{KL}\quad (158)$$

$$t_{pq}^{KL} = \langle\hat{a}_p\Phi_K|\hat{a}_q\Phi_L\rangle = \begin{cases} \pm 1 & \text{wenn } \hat{a}_p\Phi_K = \pm\hat{a}_q\Phi_L \\ 0 & \text{sonst} \end{cases}\quad (159)$$

- Implementierung der Slater-Condon-Regeln: Wenn p und q die einzigen Spinorbitale sind, in denen sich die Determinanten K und L unterscheiden, dann gilt $\hat{a}_p\Phi_K = \pm\hat{a}_q\Phi_L$, sonst unterscheiden sich die beiden resultierenden Slater-Determinanten, und das Überlappintegral ist 0

- Zweielektronen-Operatoren:

$$\langle\Phi_K|\hat{o}(\mathbf{r}_{N-1}, \mathbf{r}_N)|\Phi_L\rangle = \frac{1}{N(N-1)}\sum_{pqrs}\langle\phi_p|\langle\phi_r\hat{o}(\mathbf{r}_{N-1}, \mathbf{r}_N)|\phi_s\rangle\phi_q\rangle T_{pqrs}^{KL}\quad (160)$$

$$T_{pqrs}^{KL} = \langle\hat{a}_r\hat{a}_p\Phi_K|\hat{a}_s\hat{a}_q\Phi_L\rangle = \begin{cases} \pm 1 & \text{wenn } \hat{a}_r\hat{a}_p\Phi_K = \pm\hat{a}_s\hat{a}_q\Phi_L \\ 0 & \text{sonst} \end{cases}\quad (161)$$

- Implementierung der Slater-Condon-Regeln: Analog zur Implementierung bei den Einelektronen-Operatoren

8.4.1 Adjungierte Operatoren

- Erzeuger und Vernichter sind adjungierte Operatoren:

$$\langle\hat{a}_p\Phi_K|\hat{a}_q\Phi_L\rangle = \langle\Phi_K|\hat{a}_p^\dagger\hat{a}_q|\Phi_L\rangle\quad (162)$$

$$\langle\hat{a}_r\hat{a}_p\Phi_K|\hat{a}_s\hat{a}_q\Phi_L\rangle = \langle\Phi_K|\hat{a}_p^\dagger\hat{a}_r^\dagger\hat{a}_s\hat{a}_q|\Phi_L\rangle\quad (163)$$

8.5 Energie und Hamiltonian in 2. Quantisierung

- Dank der Tatsache, dass Erzeuger und Vernichter adjungierte Operatoren sind können wir nun die elektronische Energie und den Hamiltonian in zweiter Quantisierung schreiben
- Elektronische Energie:

$$E_{\text{el},A} = \langle \Psi_{\text{el},A} | \hat{H}_{\text{el}} | \Psi_{\text{el},A} \rangle \quad (164)$$

$$= \sum_{pq} \langle \phi_p | \hat{h}(i) | \phi_q \rangle \langle \Psi_{\text{el},A} | \hat{a}_p^\dagger \hat{a}_q | \Psi_{\text{el},A} \rangle$$

$$+ \frac{1}{2} \sum_{pqrs} \langle \phi_p(1) \langle \phi_r(2) | \hat{g}(1,2) | \phi_s(2) \rangle \phi_q(1) \rangle \langle \Psi_{\text{el},A} | \hat{a}_p^\dagger \hat{a}_r^\dagger \hat{a}_s \hat{a}_q | \Psi_{\text{el},A} \rangle \quad (165)$$

- Elektronischer Hamiltonian:

$$\hat{H}_{\text{el}} = \sum_{ij} \langle \phi_i | \hat{h}(i) | \phi_j \rangle \hat{a}_i^\dagger \hat{a}_j + \frac{1}{2} \sum_{ijkl} \langle \phi_i(1) \langle \phi_k(2) | \hat{g}(1,2) | \phi_l(2) \rangle \phi_j(1) \rangle \hat{a}_i^\dagger \hat{a}_k^\dagger \hat{a}_l \hat{a}_j \quad (166)$$

8.6 Coupled-Cluster

- Verwende Exponential-Ansatz für das Substitutionsschema zur Generierung der Determinanten-Basisfunktionen:

$$\Psi_{\text{el}}^{\text{CC}} = \exp(\hat{T}) \Phi_{\text{el}}^{\text{HF}} \quad (167)$$

– Anregungs-Operator:

$$\hat{T} = \sum_i \hat{T}_i \quad (168)$$

mit

$$T_\alpha = \sum_{\substack{ab \dots ij \dots \\ \text{Anzahl } \alpha \quad \text{Anzahl } \alpha}} \overbrace{t_{ij\dots}^{ab\dots}}^{\text{Cluster-Amplituden}} \underbrace{\dots \hat{a}_b^\dagger \hat{a}_j \hat{a}_a^\dagger \hat{a}_i}_{\alpha \text{ Paare } \hat{a}^\dagger \hat{a}} \quad (169)$$

* Beispiel:

$$\hat{T}_1 = \sum_{ai} t_i^a \hat{a}_a^\dagger \hat{a}_i \quad (170)$$

- CCSD-Wellenfunktion:

$$\Psi_{\text{el}}^{\text{CCSD}} = \exp(\hat{T}_1 + \hat{T}_2) \Phi_{\text{el}}^{\text{HF}} \quad (171)$$

- CISD-Wellenfunktion:

$$\Psi_{\text{el}}^{\text{CISD}} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2 \Phi_{\text{el}}^{\text{HF}} \quad (172)$$

- exp wird durch ihre Taylor-Entwicklung definiert:

$$\exp(\hat{T}) = 1 + \hat{T} + \frac{1}{2}\hat{T}^2 + \dots \quad (173)$$

- Coupled-Cluster ist genauer als truncated CI, weil bestimmte höher angeregte Konfigurationen bei Entwicklungen der Exponentialfunktion berücksichtigt werden:

$$\exp(\hat{T}) = \exp(\hat{T}_1 + \hat{T}_2) = 1 + \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \frac{1}{2}\hat{T}_1^2 + \hat{T}_1\hat{T}_2 + \frac{1}{2}\hat{T}_2^2 + \dots \quad (\text{CCSD}) \quad (174)$$

- * Der Term $\hat{T}_1\hat{T}_2$ erzeugt dreifach angeregte Determinanten durch $t_i^a \hat{a}_a^\dagger \hat{a}_i t_{jk}^{bc} \hat{a}_c^\dagger \hat{a}_k \hat{a}_b^\dagger \hat{a}_j$, deren Vorfaktor aber aus Singles- und Doubles-Amplituden berechnet wird (t_i^a, t_{jk}), d.h. Φ_{ijk}^{abc} treten als Basisfunktionen auf, werden aber mit Singles- und Doubles-Amplituden gewichtet
- * Erst CCSDT liefert die *connected* Triples als $t_{ijk}^{abc} \hat{a}_a^\dagger \hat{a}_i \hat{a}_c^\dagger \hat{a}_k \hat{a}_b^\dagger \hat{a}_j$

- Vorteil CC: Grössenkonsistent

8.7 Multi-Configuration Self-Consistent Field (MCSCF)-Methode

- Truncated-CI-Ansätzen werden die CI-Entwicklungskoeffizienten optimiert, aber die Spinorbitale bleiben unverändert, d.h. die Truncated-CI-Energie kann man variationell weiter erniedrigen, indem man nach einem optimalen Orbitalsatz sucht (und nicht einfach HF-Orbitale verwendet)
- **MCSCF-Methode:** Variiere E_{el} bezüglich $\{C_{IA}\}$ **und** $\{\phi_i\}$
- MCSCF-Methoden der ersten Generation:

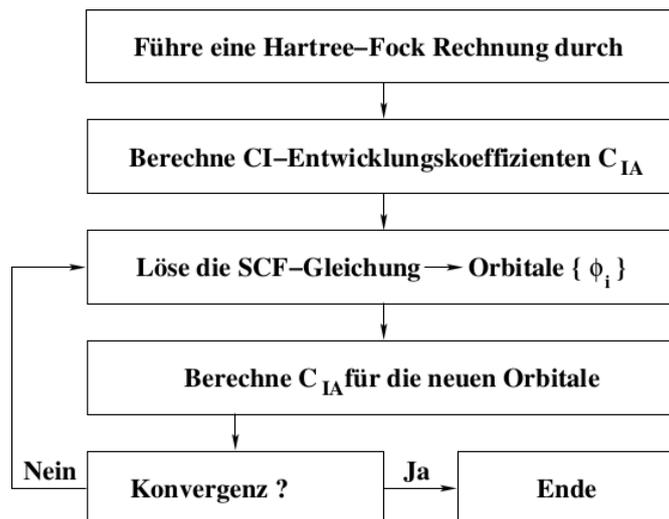


Figure 4: Bei MCSCF-Methoden werden abwechselnd die CI-Koeffizienten und die Spinorbitale optimiert.

- MSCF-Methoden der zweiten Generation: Verwende auch 2. Ableitungen nach den Variationsparametern

1. Entwickle Wellenfunktion in Determinanten aus einem neuen Satz Orbitale:

$$\Psi_A^{\text{MCSCF}} = \sum_I \tilde{\Phi}_I C_{IA} \quad (175)$$

wobei die neuen Orbitale $\tilde{\Phi}_I$ durch eine unitäre Transformation $\underline{\mathbf{U}} = \exp(\underline{\boldsymbol{\kappa}})$ aus den alten Orbitalen erhalten,

$$\begin{pmatrix} \tilde{\phi}_1 \\ \vdots \\ \tilde{\phi}_m \end{pmatrix} = \underline{\mathbf{U}} \cdot \begin{pmatrix} \phi_1 \\ \vdots \\ \phi_m \end{pmatrix} \quad (176)$$

– Da Optimierung der Orbitale im Roothan-Verfahren als Rotation im Vektorraum der Basisfunktionen verstanden werden kann, werden die κ_{pq} ($\underline{\boldsymbol{\kappa}} = \{\kappa_{pq}\}$) Orbitalrotationsparameter genannt

2. Newton-Raphson Verfahren: Entwickle Energie in Abhängigkeit von einem Satz Parameter \mathbf{p} in eine Taylorreihe um den Punkt $\mathbf{p}_0 = 0$:

$$E_{\text{el}}(\mathbf{p}) = E_{\text{el}}(0) + \mathbf{g}^\dagger \mathbf{p} + \frac{1}{2} \mathbf{p}^\dagger \underline{\mathbf{H}} \mathbf{p} \quad (177)$$

– $\underline{\mathbf{H}} = \left(\frac{\partial^2 E_{\text{el}}}{\partial p_i \partial p_j} \right)_0$: Hesse-Matrix

– $\mathbf{g} = \left(\frac{\partial E_{\text{el}}}{\partial p_i} \right)_0$: Gradient

- 2. Ableitung wird benutzt, um E_{el} bezüglich der Orbitale zu optimieren
- 3. Optimierte Parameter mittels

$$\mathbf{p} = -\underline{\mathbf{H}}^{-1} \cdot \mathbf{g} \quad (178)$$

- **Problem:** MCSCF ist kein gutes Modell, da nicht definiert wurde, wie die Truncated-CI-Wellenfunktion genau zu wählen ist
- Complete Active Space SCF (CASSCF): Definiere aktiven Orbital-Raum und berücksichtige alle Determinanten, die durch Substitution in ihm konstruiert werden können

$$\text{CAS}(p, q) = \binom{2q}{p} = \frac{(2q)!}{(2q-p)!p!} \text{ Determinanten} \quad (179)$$

9 Dichtefunktionaltheorie

- **Wellenfunktionstheorie:** Elektronische Energie wird mit Hilfe der Wellenfunktion eines Systems berechnet, die von $4N$ Koordinaten abhängt ($3N$ Ortskoordinaten und N Spinkoordinaten):

$$\Psi_{el} = \Psi_{el}(\mathbf{r}_1, s_1, \dots, \mathbf{r}_N, s_N) \quad (180)$$

- **Dichtefunktionaltheorie:** Elektronische Energie wird mit Hilfe der Elektronendichte des Systems berechnet. Dabei hängt die Elektronendichte $\rho(\mathbf{r}_1)$ nur von 3 Raumkoordinaten ab:

$$\rho(\mathbf{r}_1) = N \int \int \dots \int |\Psi_{el}(\{\mathbf{r}_i\}, \{s_i\})|^2 ds_1 d^3r_2 ds_2 \dots d^3r_N ds_N \quad (181)$$

9.1 Die Hohenberg-Kohn-Theoreme

9.1.1 Ausgangspunkt

- Vielelektronen-Hamilton-Operator im externen Feld der Atomkerne:

$$\hat{H} = \hat{T}_{el} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ext} + \hat{V}_{KK} \quad (182)$$

- \hat{T}_{el} : Operator für die kinetische Energie

$$\hat{T}_{el} = \sum_{i=1}^N \left(-\frac{1}{2} \Delta_i \right) \quad (183)$$

- \hat{V}_{ee} : Operator für die Elektron-Elektron-Wechselwirkung

$$\hat{V}_{ee} = \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \quad (184)$$

- \hat{V}_{ext} : Operator für das externe Potential

$$\hat{V}_{\text{ext}} = \sum_i v_{\text{ext}}(\mathbf{r}_i) \quad (185)$$

Für Moleküle: V_{eK} ist das Coulomb-Potential der Atomkerne

$$\hat{V}_{\text{eK}} = \sum_i \left(\sum_A \frac{-Z_A}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_A|} \right) \quad (186)$$

- \hat{V}_{KK} : Operator für die Kern-Kern-Abstossung

9.1.2 E.-Bright-Wilson-Argument

- Argument von Wilson um zu beschreiben, warum die elektronische Energie allein aus der Dichte berechenbar sein muss:
 - Aus der Elektronendichte ρ_0 folgt die Zahl der Elektronen
 - Die Positionen der Cusps von ρ_0 entsprechen den Positionen der Atomkerne $\{\mathbf{R}_A\}$
 - An jedem Cusp erhält man aus der Ableitung der Dichte die Kernladungszahl des zugehörigen Kern Z_A (Katos Cusp-Bedingung)

9.1.3 Erstes Hohenberg-Kohn-Theorem

Die Grundzustands-Elektronendichte $\rho_0(\mathbf{r})$ bestimmt das externe Potential v_{ext} bis auf eine Konstante. Damit ist auch die Grundzustands-Wellenfunktion Ψ_0 eindeutig durch $\rho_0(\mathbf{r})$ bestimmt.

- Alle Eigenschaften des Systems (insbesondere seine Energie) sind durch $\rho_0(\mathbf{r})$ eindeutig bestimmt
- Die elektronische Energie des Grundzustandes $E_{\text{el},0}$ und die Wellenfunktion des Grundzustandes $\Psi_{\text{el},0}$ sind beide Funktionale von $\rho_0(\mathbf{r})$:

$$E_{\text{el},0} = E_{\text{el},0}[\rho_0] \quad \Psi_{\text{el},0} = \Psi_{\text{el},0}[\rho_0] \quad (187)$$

9.1.4 Energie-Funktionale

$$E_{\text{el},0} = \langle \Psi_{\text{el},0}[\rho_0] | \hat{H}_{\text{el}} | \Psi_{\text{el},0}[\rho_0] \rangle = F_{\text{HK}}[\rho_0] + V_{\text{eK}}[\rho_0] \quad (188)$$

$$= F_{\text{HK}}[\rho_0] + \int \rho_0(\mathbf{r}) v_{\text{eK}}(\mathbf{r}) d^3r \quad (189)$$

- $F_{\text{HK}}[\rho_0]$: Hohenberg-Kohn-Funktional; nicht systemabhängig und analytische Form ist nicht bekannt

9.2 Zweites Hohenberg-Kohn-Theorem

Für jede normierte Testdichte $\tilde{\rho}(\mathbf{r})$, die überall im Raum positiv ist, gilt:

$$E_{\text{el},0} \leq E_{\text{el}}[\tilde{\rho}] \quad (190)$$

- Die Grundzustands-Energie $E_{\text{el},0}$ kann variationell berechnet werden: die Dichte, welche die Energie minimiert ist die exakte Grundzustands-Dichte, d.h. die Dichte der Grundzustands-Wellenfunktion minimiert das Funktional E_{el}

9.3 Minimierung des Funktionals $E_{\text{el},0}$

1. Bestimmung der Grundzustands-Energie $E_{\text{el},0}$ durch Minimierung des Funktionals $E_{\text{el},0}[\rho]$ unter der Nebenbedingung:

$$\int \rho(\vec{r}) d^3r = N \quad (191)$$

2. Verwende Lagrange-Multiplikator-Methode:

$$\mathcal{L}[\rho] = E_{\text{el},0}[\rho] - \mu \left[\int \rho \vec{r} d^3r - N \right] \quad (192)$$

$$= F_{\text{HK}}[\rho] + V_{\text{eK}}[\rho] - \mu \left[\int \rho \vec{r} d^3r - N \right] \quad (193)$$

3. Variationsbedingung:

$$\delta \mathcal{L}[\rho] = \mathcal{L}[\rho + \delta\rho] - \mathcal{L}[\rho] \stackrel{!}{=} 0 \quad (194)$$

- Verwende Funktionalableitungen, um $\delta \mathcal{L}$ auszurechnen
4. Für das Lagrange-Funktional in Eq. (193) ergibt sich durch Anwendung der Funktionalableitung und Variation für μ folgende Gleichung:

$$\mu = \frac{\partial F_{\text{HK}}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} + v_{\text{eK}}(\mathbf{r}) \quad (195)$$

9.4 Partitionierung des Energiefunktional

- Form der Funktionale $E_{\text{el},0}[\rho]$ und $F_{\text{HK}}[\rho]$ ist unbekannt; Hohenberg-Kohn-Theorem beweist nur deren Existenz
- Generelle Idee: Die Energiebeiträge werden so aufgeteilt, dass man möglichst grosse bekannte Beiträge erhält und möglichst kleine unbekannte.

$$E_{\text{el},0}[\rho] = F_{\text{HK}}[\rho] + V_{\text{eK}}[\rho] \quad (196)$$

$$= T[\rho] + V_{\text{ee}}[\rho] + V_{\text{eK}}[\rho] \quad (197)$$

$$= T[\rho] + J[\rho] + V_{\text{ee,nk}}[\rho] + V_{\text{ee}}[\rho] \quad (198)$$

$$(199)$$

- $J[\rho]$: Coulomb-Teil

$$J[\rho] = \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d^3r_1 d^3r_2 \quad (200)$$

- $V_{\text{eK}}[\rho]$: Coulomb-Potential der Atomkerne

$$V_{\text{eK}}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r})v_{\text{eK}}(\mathbf{r})d^3r \quad (201)$$

- Von den grossen Beiträgen ist nur $T[\rho]$ nicht bekannt

- * Thomas und Fermi Näherung für $T[\rho]$:

$$T_s^{\text{TF}}[\rho] = \frac{3}{10}(3\phi^2)^{3/2} \int \rho^{5/3}(\mathbf{r})d^3r \quad (202)$$

- * Von Weizsäcker Näherung mittels Gradienten:

$$T_s^{\text{vW}}[\rho] = \frac{1}{8} \int \frac{|\nabla\rho(\mathbf{r})|^2}{\rho(\mathbf{r})} d^3r \quad (203)$$

9.5 Kohn-Sham-Formalismus

- Betrachte ein System von nicht-wechselwirkenden Elektronen

$$\hat{H}_s = \hat{T}_s + \hat{V}_s = \sum_i \left[-\frac{1}{2}\Delta_i + v_s(\mathbf{r}_i) \right] \quad (204)$$

- Die exakte kinetische Energie für dieses System ist bekannt

- **Annahme von Kohn und Sham:** Es gibt ein Potential $v_s(\mathbf{r})$ dessen Grundzustands-Elektronendichte $p_{s,0}(\mathbf{r})$ gleich der Grundzustands-Elektronendichte $\rho_0(\mathbf{r})$ des Systems wechselwirkender Elektronen ist
- Verwende kinetische Energie eines nicht-wechselwirkenden Referenzsystems $T_s[\rho]$ (auch bekannt als die Kohn-Sham kinetische Energie) als Näherung für die kinetische Energie des wechselwirkenden Systems $T[\rho]$
- **Austausch-Korrelations-Funktional** E_{xc} : Fasse alle unbekannte Beiträge zusammen

$$E_{\text{xc}} = (T[\rho] - T_s[\rho]) + V_{\text{ee,nk}}[\rho] \quad (205)$$

- **Energie neu:**

$$E_{\text{el},0}[\rho] = T_s[\rho] + J[\rho] + V_{\text{eK}} + E_{\text{xc}}[\rho] \quad (206)$$

9.6 Beiträge zum effektiven Potential v_{eff}

- Die Minimierung des Energiefunktionals wird mittels Lagrange-Multiplikator-Methode durchgeführt:

$$\mu = \frac{\partial E_{\text{el},0}[\rho]}{\partial \rho(\mathbf{r})} = \frac{\partial T_s[\rho]}{\partial \rho(\mathbf{r})} + v_{\text{eff}}(\mathbf{r}) \quad (207)$$

- v_{eff} : Effektives Potential

$$v_{\text{eff}}(\mathbf{r}) = v_{\text{coul}}(\mathbf{r}) + v_{\text{eK}}(\mathbf{r}) + v_{\text{xc}}(\mathbf{r}) \quad (208)$$

$$v_{\text{coul}} = \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3r' \quad (209)$$

$$v_{\text{eK}} = - \sum_A \frac{Z_A}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_A|} \quad (210)$$

$$v_{\text{xc}}(\mathbf{r}) = \frac{\partial E_{\text{xc}}[\rho]}{\partial \rho(\mathbf{r})} \quad (211)$$

- * Von den Beiträgen zum effektiven Potential ist nur das Austausch-Korrelations-Potential v_{xc} unbekannt

9.7 Kohn-Sham-Gleichungen

$$\left[-\frac{1}{2}\Delta + v_{\text{eK}}(\mathbf{r}) + v_{\text{coul}}(\mathbf{r}) + v_{\text{xc}}(\mathbf{r}) \right] \phi_i^{\text{KS}}(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \phi_i^{\text{KS}}(\mathbf{r}) \quad (212)$$

- Man erhält die Dichte des wechselwirkenden Systems durch Lösen der 1-Teilchen-Gleichung des nicht-wechselwirkenden Systems mit diesem effektiven Potential
- Die KS-Orbitale liefern die exakte Elektronendichte wenn das exakte v_{xc} verwendet wird
- Die Slater-Determinante aus den KS-Orbitalen ist nicht die exakte Wellenfunktion des wechselwirkenden Systems

9.7.1 Vergleich zu Hartree-Fock-Gleichung

$$\left[-\frac{1}{2}\Delta + v_{\text{eK}}(\mathbf{r}) + \underbrace{\hat{J}(\mathbf{r})}_{=v_{\text{coul}}(\mathbf{r})} - \hat{K}(\mathbf{r}) \right] \phi_i^{\text{HF}}(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \phi_i^{\text{HF}}(\mathbf{r}) \quad (213)$$

- Beide Gleichungen (212) und (213) unterscheiden sich in der Beschreibung der Elektron-Elektron-Wechselwirkung (*nicht-lokaler* Austausch-Operator \hat{K} wird durch das *lokale* xc-Potential ersetzt)

10 Austausch-Korrelations-Funktionale

10.1 Modell von Slater

- Vergleicht man die Kohn-Sham-Gleichungen mit den Hartree-Fock-Gleichungen (beide für closed-shell Systeme), dann sieht man, dass v_{xc} (KS) dem negativen Wert des Austauschintegrals \hat{K} (HF) entspricht:

$$\left[-\frac{1}{2}\Delta + v_{eK}(\mathbf{r}) + v_{\text{coul}}(\mathbf{r}) + v_{xc}(\mathbf{r}) \right] \phi_i^{\text{KS}}(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \phi_i^{\text{KS}}(\mathbf{r}) \quad (214)$$

$$\left[-\frac{1}{2}\Delta + v_{eK}(\mathbf{r}) + \underbrace{2\hat{J}(\mathbf{r})}_{=v_{\text{coul}}(\mathbf{r})} - \hat{K}(\mathbf{r}) \right] \phi_i^{\text{HF}}(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \phi_i^{\text{HF}}(\mathbf{r}) \quad (215)$$

- Faktor 2 vor dem Coulomb-Operator \hat{J} ist da, weil es sich in dieser Gleichung um Raumorbitale handelt
- Faktor 2 fehlt beim Austauschintegral, weil die Austauschenergie für Teilchen mit unterschiedlichem Spin 0 ist
- Aus dem Austauschintegral \hat{K} wird die Austauschladungsdichte h_x^{Slater} hergeleitet, wobei als einfacher Ansatz für h_x^{Slater} eine in \mathbf{r} konstante, sphärische Ladungsdichte $-\rho(\mathbf{r})/2$ um \mathbf{r} verwendet wird
- Das Potential v_x^{Slater} wird durch die Austauschladungsdichte h_x^{Slater} erzeugt
- Hartree-Fock-Slater-Gleichungen:

$$\left[-\frac{1}{2}\Delta + v_{eK}(\mathbf{r}) + v_{\text{coul}} + v_x^{\text{Slater}}(\mathbf{r}) \right] \phi_i^{\text{HF}}(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \phi_i^{\text{HF}}(\mathbf{r}) \quad (216)$$

- In diesem Modell wird die Elektronen-Korrelation nicht berücksichtigt

10.2 Local Density Approximation (LDA)

- Verwende exakte Lösung für das homogene Elektronengas
- xc-Energie pro Teilchen kann geschrieben werden als

$$\varepsilon_{xc} = \varepsilon_x + \varepsilon_c \quad (217)$$

- Bloch und Dirac:

$$\varepsilon_x(\rho) = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3} \rho^{1/3} \quad (\text{nicht-wechselwirkendes Elektronengas}) \quad (218)$$

- Übertrage dieses Ergebnis auf Systeme mit inhomogener Elektronendichte um einen Ausdruck für die LDA-Näherung zu erhalten:

$$E_x^{\text{LDA}} = E_x^{\text{inhom}} = \int \varepsilon_x(\rho(\mathbf{r}))\rho(\mathbf{r})d^3r = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} \int \rho^{4/3}(\mathbf{r})d^3r \quad (219)$$

- Korrelationsenergie des homogenen Elektronengas ist nur für sehr hohe und sehr niedrige Elektronendichten analytisch bekannt
- Korrelationsenergie für intermediäre Fälle wurden durch Monte-Carlo-Simulationen numerisch exakt bestimmt

– Verwende Interpolationsausdrücke an die numerischen Werte:

1. Vosko, Wilk, Nuais (VWN; am weitesten verbreitet)
2. Perdew, Zunger "PZ81"
3. Perdew, Wang "PW92" (bester Fit)

- Meist-verwendetes Funktional für LDA:

$$E_{xc}^{\text{LDA}} = E_x^{\text{Dirac}}[\rho] + E_c^{\text{VWN}}[\rho] \quad (220)$$

10.2.1 $X\alpha$ -Modell

$$v_x^{\text{LDA}}(\mathbf{r}) = \frac{\partial E_x^{\text{LDA}}[\rho]}{\partial \rho(\mathbf{r})} = \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} \rho^{1/3}(\mathbf{r}) \quad (221)$$

$$v_x^{\text{Slater}}(\mathbf{r}) = -\frac{3}{2} \left(\frac{2\pi^2}{9}\right)^{1/3} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} \rho^{1/3}(\mathbf{r}) \quad (222)$$

- Beide Ausdrücke sind sehr ähnlich und unterscheiden sich nur durch einen konstante Faktor
- Methode lässt sich verallgemeinern ($X\alpha$ -Methode):

$$v_x^{X\alpha}(\mathbf{r}) = -\frac{3}{2}\alpha \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} \rho^{1/3}(\mathbf{r}) \quad (223)$$

– Diese Methode stellt das erste brauchbare DFT-Verfahren dar und liefert für $\alpha = 3/4$ die besten Ergebnisse

10.3 Gradientenentwicklungen

10.3.1 Generalized Gradient Approximation (GGA)

- Verwende Funktionalansätze, die $\rho(\mathbf{r})$ und ein reduzierten Dichtegradienten

$$s(\mathbf{r}) = \frac{|\nabla\rho(\mathbf{r})|}{2\rho(\mathbf{r})^{4/3}(3\pi^2)^{1/3}} \quad (224)$$

enthalten:

$$E_{xc}^{GGA} = E_{xc}^{LDA} + \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_x^{LDA}(\rho(\mathbf{r})) F_x(s(\mathbf{r})) d^3r \quad (225)$$

wobei jedes $F_x(s(\mathbf{r}))$ ein Funktional bestimmt

- Wähle $F_x(s(\mathbf{r}))$ so, dass gewisse exakte Randbedingungen erfüllt werden
 1. Gradientenkorrektur für den Austausch: Becke (1988)
 2. Gradientenkorrektur für die Korrelation: Perdew (1986)
 3. BP86 xc-Energie: Summe aus Becke (1988) und Perdew (1986)
- Fitte Parameter an empirische Daten aus numerischen Tests
 - * Funktionale von Hamprecht, Cohen, Tozer, Handy (HCTH)
 - * Funktionale von Zhao, Truhlar

10.4 Adiabatische Verknüpfung

- Man betrachtet ein N -Elektronen System mit einem Parameter λ zum Einschalten der Elektron-Elektron-Wechselwirkung:

$$\hat{H}_{el}(\lambda) = \hat{T}_e + \hat{V}_{ext} + \lambda \hat{V}_{ee} \quad \lambda \in [0, 1] \quad (226)$$

- Modifiziertes Hohenberg-Kohn-Funktional:

$$F_{HK}^\lambda[\rho] = \langle \Psi^\lambda[\rho] | \hat{T}_e + \lambda \hat{V}_{ee} | \Psi^\lambda[\rho] \rangle \quad (227)$$

- $\lambda = 0$: KS-Referenzsystem

$$F_0[\rho] = T_s[\rho] \quad (228)$$

- $\lambda = 1$: Wechselwirkendes System

$$F_1[\rho] = T[\rho] + V_{ee}[\rho] \quad (229)$$

10.4.1 Adiabatische Integration

$$E_{xc}^{\lambda=1}[\rho] = F_1 - F_0 - J[\rho] = \int_0^1 \left(\frac{\partial F_{HK}^\lambda[\rho]}{\partial \lambda} \right) d\lambda - J[\rho] \quad (230)$$

- Hellmann-Feynman-Theorem:

$$\frac{\partial F_{HK}^\lambda[\rho]}{\partial \lambda} = \langle \Psi^\lambda[\rho] | \lambda \hat{V}_{ee} | \Psi^\lambda[\rho] \rangle \quad (231)$$

$$\implies E_{xc}^{\lambda=1}[\rho] = \int_0^1 \langle \Psi^\lambda[\rho] | \lambda \hat{V}_{ee} | \Psi^\lambda[\rho] \rangle d\lambda - J[\rho] \quad (232)$$

- Ψ^0 : Slater-Determinante aus KS-Orbitalen
- Ψ^1 : exakte Ψ des wechselwirkenden Systems
- $\langle \Psi^\lambda[\rho] | \lambda \hat{V}_{ee} | \Psi^\lambda[\rho] \rangle$ ist nicht analytisch bekannt und wird linear angenähert

10.4.2 Hybridfunktionale

- Verwenden den exakten Austausch (i.d.R. nicht-lokaler Austausch von der Form in der HF-Theorie):

$$E_x[\rho] = E_x[\{\phi_i(\mathbf{r})\}] \quad (233)$$

- Verwende statt des lokalen Potentials den nicht-lokalen Austausch-Operator (auf KS-Orbitale angewendet). Daraus resultieren die Hybrid-Potentiale
- B3LYP Hybrid Potential: Mix aus LDA, B88 und LYP, und VWN

10.5 Probleme von DFT

10.5.1 Selbstwechselwirkungs-Fehler

- Fundamentale Annahme der Quantenchemie: Elektron hat keine Wirkung auf sich selbst
- Betrachte ein System mit einem Elektron:
 - HF-Gleichung:

$$\left[-\frac{1}{2}\Delta + v_{eK}(\mathbf{r}) + \underbrace{\hat{J}(\mathbf{r})}_{=v_{coul}(\mathbf{r})} - \hat{K}(\mathbf{r}) \right] \phi_i^{HF}(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \phi_i^{HF}(\mathbf{r}) \quad (234)$$

wobei im Falle eines einzelnen Elektrons

$$\hat{J} - \hat{K} = 0 \quad (235)$$

- KS-Gleichung:

$$\left[-\frac{1}{2}\Delta + v_{eK}(\mathbf{r}) + v_{coul}(\mathbf{r}) + v_{xc}(\mathbf{r}) \right] \phi_i^{KS}(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \phi_i^{KS}(\mathbf{r}) \quad (236)$$

- * **Selbstwechselwirkungsfehler:** v_{xc} wird genähert, daher gilt im Allgemeinen für Eielektronen-Systeme

$$v_{coul} - v_{xc} \neq 0 \quad (237)$$

10.5.2 Beschreibung von Dispersions-Wechselwirkungen

- Die Dispersions-Wechselwirkung (van-der-Waals-Kräfte) wird von Austausch-Korrelations-Funktionalen im Allgemeinen nicht erfasst
 - GGA-Funktionale hängen nur lokal von der Elektronendichte ab

10.6 open-shell Systeme (Übergangsmetallkomplexe)

- Bei open-shell Systemen betrachtet man in der Regel die α - und β -Spindichten (statt nur die Gesamtelektronendichte):

$$\left[-\frac{1}{2}\Delta + v_{\text{eK}}(\mathbf{r}) + v_{\text{coul}}(\mathbf{r}) + v_{\text{xc}}^{\alpha}(\mathbf{r}) \right] \phi_i^{\alpha}(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \phi_i^{\alpha}(\mathbf{r}) \quad (238)$$

$$\left[-\frac{1}{2}\Delta + v_{\text{eK}}(\mathbf{r}) + v_{\text{coul}}(\mathbf{r}) + v_{\text{xc}}^{\beta}(\mathbf{r}) \right] \phi_i^{\beta}(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \phi_i^{\beta}(\mathbf{r}) \quad (239)$$

– Gesamtelektronendichte: $\rho^{\text{tot}}(\mathbf{r}) = \rho^{\alpha}(\mathbf{r}) + \rho^{\beta}(\mathbf{r})$:

$$v_{\text{xc}}^{\alpha}(\mathbf{r}) = \frac{\partial E_{\text{xc}}[\rho^{\alpha}, \rho^{\beta}]}{\partial \rho^{\alpha}(\mathbf{r})} \quad v_{\text{xc}}^{\beta}(\mathbf{r}) = \frac{\partial E_{\text{xc}}[\rho^{\alpha}, \rho^{\beta}]}{\partial \rho^{\beta}(\mathbf{r})} \quad (240)$$

* Verwende $\rho^{\alpha}(\mathbf{r})$ und $\rho^{\beta}(\mathbf{r})$ in Näherungen für $E_{\text{xc}}[\rho^{\alpha}, \rho^{\beta}]$

10.6.1 Probleme

- Energiedifferenzen zwischen verschiedenen Spinzuständen lassen sich nicht zuverlässig vorhersagen
- Man weiss nicht genau, wie gut die produzierten Spindichten sind
- Konvergenz oft schwierig
- **Aber:** DFT ist die einzig praktisch anwendbare Methode für Übergangsmetallkomplexe

11 Gradiententheorie und Molekulare Eigenschaften

11.1 Hellmann-Feynman-Theorem

- Das Hellmann-Feynman-Theorem besagt, dass man bei der Ableitung eines Erwartungswert nur den Operator ableiten muss, wenn die Wellenfunktion eine Eigenfunktion des Operators ist:

$$\frac{d \langle \Psi(\lambda) | \hat{H}(\lambda) | \Psi(\lambda) \rangle}{d\lambda} = \left\langle \Psi(\lambda) \left| \frac{d\hat{H}(\lambda)}{d\lambda} \right| \Psi(\lambda) \right\rangle \quad (241)$$

– Das Hellmann-Feynman-Theorem gilt auch für variationell bestimmte Wellenfunktionen:

$$\frac{\partial E[\Psi(\{C_i(\lambda)\})]}{\partial \lambda} = \left\langle \Psi(\{C_i(\lambda)\}) \left| \frac{d\hat{H}(\lambda)}{d\lambda} \right| \Psi(\{C_i(\lambda)\}) \right\rangle \quad (242)$$

* Man verwendet einen Ansatz für die Wellenfunktion:

$$\Psi \approx \Psi^{\text{approx}}(\{C_i\}) \quad (243)$$

wobei $\{C_i\}$ ein Satz von Parametern ist, wie z.B. HF-Orbitalkoeffizienten, CI-Koeffizienten, etc.

12 Fallstricke in Berechnungen

12.1 Bond Breaking: C—H Dissociation in Methane

- Homolytical bond breaking: the two electrons in the bond are divided equally between the products
- Heterolytical bond breaking: one atom gets both of the shared electrons
- Experimental binding energy: $\approx 420\text{kJ/mol}$
- **RHF**: Electronic energy difference: $\approx 938\text{kJ/mol}$, which is obviously wrong
 - The Hartree-Fock method is unable to spatially separate the amplitude of the electron pairs occupying each doubly occupied spatial orbital. Since the two electrons are being described by the same spatial orbital, it is clear that these two electrons cannot be fully spatially separated [3]
 - * Hartree-Fock dissociation error: Spins are paired, meaning that the bond is broken *heterolytically*, leading to total energies which are seriously in error for bond dissociation processes
 - Bond dissociation processes are accompanied by a large change in correlation energy, the latter not being a part of the Hartree-Fock calculations
- **UHF (1st try)**: Lift the spin restriction and allow for different spatial orbitals for different spins (Unrestricted Hartree-Fock)
 - The unrestricted optimization still converges to the restricted solution
- **UHF (2nd try)**: Use molecular orbitals of the triplet state as guess to break the spatial symmetry of the electron distribution
- **CASSCF**: Ultimate method for bond breaking

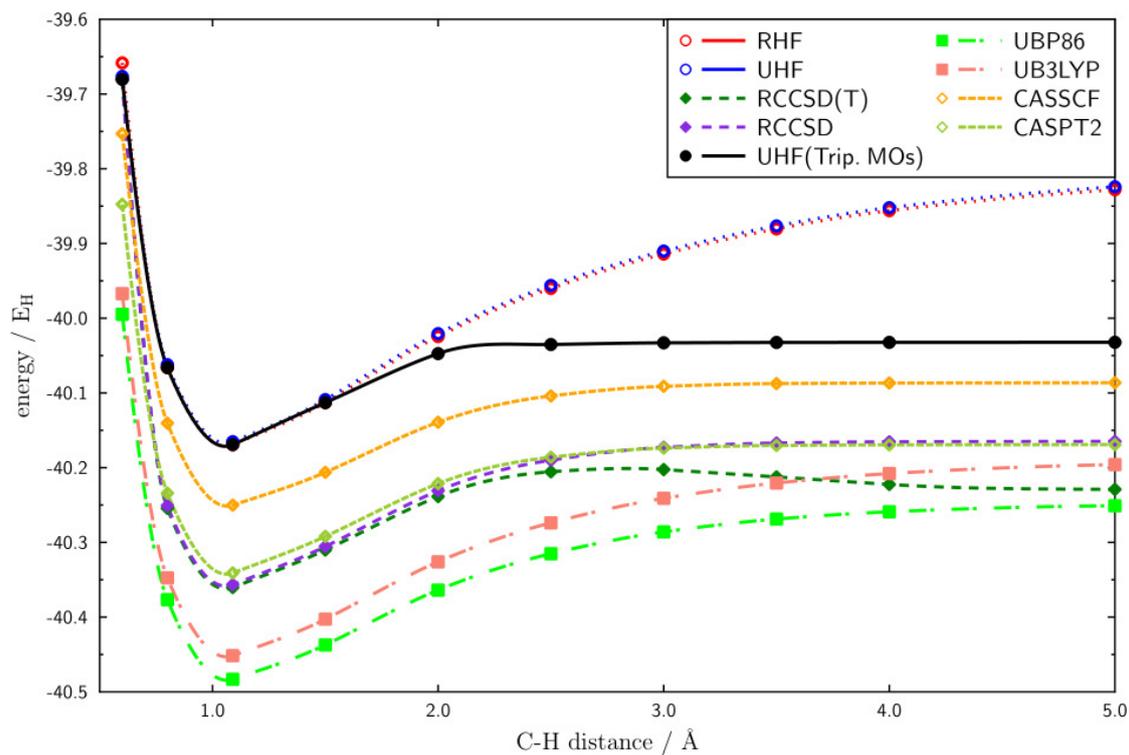


Figure 5: C—H Dissociation in Methane

12.2 Artificial bonding through BSSE

- Since dispersion is an electron-correlation effect, HF does not bind van-der-Waals complexes (weakly bound complexes)

References

- [1] U. BÖHME, Quantenchemische Studien zur Struktur und Reaktivität von Carben-und Silylenverbindungen des Titaniums und Eisens, BoD–Books on Demand, 2005.
- [2] C. HERRMANN, M. REIHER, AND B. A. HESS, Comparative analysis of local spin definitions, The Journal of chemical physics, 122 (2005), p. 034102.
- [3] G. MALLI, Relativistic and electron correlation effects in molecules and solids, vol. 318, Springer Science & Business Media, 2013.
- [4] M. REIHER, 529-0474-001 quantenchemie. <http://vvz.ethz.ch/Vorlesungsverzeichnis/lerneinheitPre.do?lerneinheitId=105071&semkez=2016S&lang=de>, 2016.