



THEORETISCHE CHEMIE II

Quantenmechanik von Mehrelektronensystemen

Klaus R. Liedl

Valentin J. Hörschinger

Katharina Kröll

Kemal Önen

Jonas Schlagin

Sommersemester 2023

Leopold-Franzens-Universität Innsbruck

Inhaltsverzeichnis

1 Das Konzept der Quantenmechanik	1
2 Einfache quantenmechanische Systeme	4
2.1 Der harmonische Oszillator	4
2.2 Das Wasserstoffatom	7
2.3 Atomare Einheiten	9
3 Die quantenmechanische Beschreibung von Molekülen	10
3.1 Der Hamiltonoperator für Mehrelektronensysteme	11
3.2 Die Born-Oppenheimer Näherung	12
4 Schwingungsanalyse	14
4.1 Die Kern-Schrödinger-Gleichung	14
4.2 Schwingungsanalyse in Normalmoden	15
4.3 Beispiel: Wassermolekül	17
5 Approximation von Mehrelektronenfunktionen	22
5.1 Von der Wasserstoffwellenfunktion zum Spinorbital	22
5.2 Das Pauli-Prinzip und Determinanten	23
5.3 Atomorbitale als Einelektronenfunktionen	24
5.4 Molekülorbitale als Einelektronenfunktionen	26
5.4.1 AO-Determinanten und MO-Determinanten sind ineinander überführbar	29
6 Das Full-CI-Verfahren	32
6.1 Lösungen der Schrödinger-Gleichung	33
6.1.1 Das Variationsprinzip für den Grundzustand	34
6.1.2 Näherung des Grundzustandes	35
6.2 Full-CI - Berechnung des H ₂	36
6.2.1 Auswertung des $\langle M_1 \hat{H} M_1 \rangle$ - Terms	37
6.2.2 Auswertung des $\langle M_5 \hat{H} M_5 \rangle$ - Terms	39
6.2.3 Auswertung eines gemischten Terms: $\langle M_1 \hat{H} M_4 \rangle$	40
6.2.4 Auswertung des gemischten Terms $\langle M_1 \hat{H} M_5 \rangle$	41

6.2.5 Matrixdarstellung von \hat{H} in der Basis M_i	42
6.2.6 Matrixdarstellung von H in der Basis Ψ_i	42
6.3 Zusammenfassung zum Full-CI Verfahren	44
6.3.1 Gibt es Näherungen im Full-CI-Verfahren?	44
7 Basisfunktionen und Basissätze	45
7.1 STOs und GTOs	46
7.2 Basissätze am Beispiel des Wassermoleküls	50
8 Die Hartree-Fock Methode	53
8.1 Determinante in der Hartree-Fock Methode	54
8.2 Die Methode der Lagrange-Multiplikatoren	55
8.3 Die Roothaan-Gleichung	55
8.3.1 Die Roothaan-Gleichung im Überblick	60
8.3.2 Die Elemente der Fock-Matrix	61
8.3.3 Die Funktionsweise der Roothaan-Gleichung	62
8.3.4 Das Self-Consistent-Field (SCF) Verfahren	62
8.3.5 Beschleunigungsverfahren für die Konvergenz	63
9 Limits und Verbesserungen	65
9.1 Grenzen von Full-CI	65
9.2 Grenzen von Hartree-Fock	66
10 Weitere Ansätze	67
10.1 Störungstheorie	68
10.2 Configuration Interaction und Coupled Cluster	68
10.3 Dichtefunktionaltheorie	69
10.3.1 Das Hohenberg-Kohn Theorem	69
10.3.2 Die Elektronendichte	70
10.3.3 Das Energiefunktional	70
10.3.4 Die Kohn-Sham Gleichung	71
10.3.5 Austausch-Korrelationsfunktionale	72
10.3.6 Zusammenfassung Dichtefunktionaltheorie	73
11 Exkurse	74
11.1 Kombination von Funktionen	74
11.2 Was ist eine Linearkombination?	75
11.3 Was ist eine Basis?	76
11.4 Was ist ein Basiswechsel? Verständnis für AO → MO	76
11.5 Darstellung von Operatoren als Matrix	77
11.5.1 Operatoren in Matrixform	77

11.5.2 Diagonalisieren einer Matrix	78
12 Quellen	85

Kapitel 1

Das Konzept der Quantenmechanik

Im Jahr 1926 veröffentlichte Erwin Schrödinger erstmals seine Beschreibung des *nichtrelativistischen und ungestörten* Wasserstoffatoms. *Ungestört* bedeutet hier, dass keine äußeren Einflüsse, wie z.B. ein Magnetfeld, auf das Wasserstoffatom wirken.

3. *Quantisierung als Eigenwertproblem;* *von E. Schrödinger.*

(Erste Mitteilung.)

§ 1. In dieser Mitteilung möchte ich zunächst an dem einfachsten Fall des (nichtrelativistischen und ungestörten) Wasserstoffatoms zeigen, daß die übliche Quantisierungsvorschrift sich durch eine andere Forderung ersetzen läßt, in der kein Wort von „ganzen Zahlen“ mehr vorkommt. Vielmehr ergibt sich die Ganzzahligkeit auf dieselbe natürliche Art, wie etwa die Ganzzahligkeit der *Knotenzahl* einer schwingenden Saite. Die neue Auffassung ist verallgemeinerungsfähig und röhrt, wie ich glaube, sehr tief an das wahre Wesen der Quantenvorschriften.

Abbildung 1.1: Erste Veröffentlichung der Schrödinger Gleichung; Annalen der Physik. Band 79, 1926, S. 361-376

Schrödinger wählte einen Wellenansatz für das Elektron, woraus sich die Quantisierung als Eigenwertproblem ergab. Damit ergab sich die Erklärung der Linienabstände des diskreten (gequantelten) H-Spektrums ganz natürlich - "wie die Ganzzahligkeit der Knotenzahl einer schwingenden Saite". Dieser Ansatz¹ ist ein Schlüsselschritt zur Beschreibung von Molekülen mit Hilfe der Quantenmechanik.

¹Ein anderer, äquivalenter Ansatz ist die Matrizenmechanik, welche auf eine Publikation im Jahr 1925 von W. Heisenberg zurückgeht.

Quantum Mechanics of Many-Electron Systems.

By P. A. M. DIRAC, St. John's College, Cambridge.

(Communicated by R. H. Fowler, F.R.S.—Received March 12, 1929.)

§ 1. *Introduction.*

The general theory of quantum mechanics is now almost complete, the imperfections that still remain being in connection with the exact fitting in of the theory with relativity ideas. These give rise to difficulties only when high-speed particles are involved, and are therefore of no importance in the consideration of atomic and molecular structure and ordinary chemical reactions, in which it is, indeed, usually sufficiently accurate if one neglects relativity variation of mass with velocity and assumes only Coulomb forces between the various electrons and atomic nuclei. The underlying physical laws necessary for the mathematical theory of a large part of physics and the whole of chemistry are thus completely known, and the difficulty is only that the exact application of these laws leads to equations much too complicated to be soluble. It there-

Abbildung 1.2: P. A. M. Dirac.; *Proceedings of the Royal Society of London Series A - Band 123, 1929, S. 714-733*

Der britische Physiker P. Dirac² kommentierte den Stand der Quantenmechanik 1929 als eine "fast vollständige" Theorie, deren mathematische Anwendung jedoch unlösbar sei. Allerdings wurden in den folgenden Jahrzehnten viele Ansätze veröffentlicht, welche die Berechnung (auch größerer Systeme, wie z.B. Moleküle) ermöglichten. Des Weiteren hat die rasante Weiterentwicklung von Computern³ als Rechenmittel Dirac's Einwand seit einigen Jahrzehnten widerlegt.

Die Schrödinger-Gleichung - ein Eigenwertproblem

Wird ein mathematischer Operator (Hamiltonoperator) auf eine Eigenfunktion (Wellenfunktion) des Operators angewandt, resultiert daraus dieselbe Funktion (Wellenfunktion) lediglich mit einem Skalar (Gesamtenergie) multipliziert. Dies ist nur der Fall, wenn die Funktion eine Eigenfunktion zum Operator ist. Ein solches mathematisches Konstrukt wird als Eigenwertproblem bezeichnet. Die Schrödinger-Gleichung stellt ein solches Eigenwertproblem dar:

$$\hat{H}|\Psi_n\rangle = E_n |\Psi_n\rangle \quad (1.1)$$

Wobei die Wellenfunktion $|\Psi_n\rangle$ die Eigenfunktion zum Hamiltonoperator \hat{H} darstellt. Der Hamiltonoperator ordnet einer Wellenfunktion eine bestimmte Gesamtenergie E_n zu. Also

²P. Dirac erarbeitete ab 1928 die relativistische Quantenmechanik, in der die Dirac-Gleichung ein Äquivalent zur nichtrelativistischen Schrödinger-Gleichung darstellt.

³Ein guter und schneller Überblick über die Historie der Computer ist auf <http://www.computerhistory.org/timeline/computers> zu finden.

stellen seine Eigenwerte eben diese Energien dar. Für eine weitere Funktion $|\Psi_m\rangle$ gilt ebenso (wobei $E_m \neq E_n$) :

$$\hat{H}|\Psi_m\rangle = E_m |\Psi_m\rangle \quad (1.2)$$

Hamiltonoperator

In der klassischen Mechanik liefert die Hamilton-Funktion

$$H(q, p) = T(p) + V(q) = \frac{p^2}{2m} + V(q) \quad (1.3)$$

mit $T(p)$ als kinetischer Energie und $V(q)$ als potentieller Energie, einen Formalismus für die Gesamtenergie eines Systems. In der folgenden Tabelle wird dargestellt, dass sich die Bewegungsgleichungen eines Systems sowohl aus den Newton-Axiomen $F = m \frac{\partial^2 q}{\partial t^2}$, als auch der Hamilton-Funktion ableiten lassen:

	Newton'sche Mechanik	Hamilton'sche Mechanik
Bewegungsgleichung	$F = m \frac{\partial^2 q}{\partial t^2} = -\frac{\partial V(q)}{\partial q}$	$\frac{\partial q}{\partial t} = \frac{\partial H}{\partial p}$
harm. Oszillator $(V(q) = \frac{k}{2} q^2)$	$F = m \frac{\partial^2 q}{\partial t^2} = -kq$	$\frac{\partial q}{\partial t} = \frac{p}{m}$

Der in der Quantenmechanik verwendete Hamiltonoperator \hat{H} leitet sich aus der Hamilton-Funktion ab⁴ und entspricht im Fall des harmonischen Oszillators:

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \frac{k}{2} \hat{q}^2 \quad (1.4)$$

Für den harmonischen Oszillator gilt desweiteren:

$$k = m\omega^2; \quad \hat{q} \equiv \hat{x} \quad (1.5)$$

Damit lässt sich der Hamiltonoperator umschreiben:

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \frac{m\omega^2 \hat{x}^2}{2} \quad (1.6)$$

Beschränkt auf den eindimensionalen Fall ergibt sich:

$$\hat{x} = x; \quad \hat{p} = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \quad (1.7)$$

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{m\omega^2 x^2}{2} \quad (1.8)$$

⁴Operatoren erhalten ein Dach ($\hat{H}, \hat{p} \dots$) über dem Buchstaben, um sie eindeutig zu erkennen.

Kapitel 2

Einfache quantenmechanische Systeme

2.1 Der harmonische Oszillator

In der klassischen Mechanik ist der harmonische Oszillator ein häufig verwendetes Modellsystem. In der Quantenmechanik kommt dem harmonischen Oszillator zusätzlich Bedeutung zu. Einerseits ist er von enormer chemischer Relevanz (Molekülschwingungen), andererseits ist es eines der wenigen Systeme neben dem Wasserstoffatom, für das man eine analytische Lösung angeben kann, also eine explizite Wellenfunktion aufschreiben kann. In Kapitel 1 wurde der Hamiltonoperator des harmonischen Oszillators für den eindimensionalen Fall bereits erwähnt. Die Schrödinger-Gleichung lautet in diesem Fall:

$$\hat{H}\psi_n(x) = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \psi_n(x) + \frac{m\omega^2 x^2}{2} \psi_n(x) = E_n \psi_n(x) \quad (2.1)$$

Die Lösungen dieser Schrödinger-Gleichung, also die Eigenfunktionen $\psi_n(x)$ zum Hamiltonoperator enthalten Normierungsfaktoren, Gaussfunktionen $\exp^{-\frac{m\omega x^2}{2\hbar}}$ und *Hermite-Polynome* H_n mit $n \in \mathbb{N}_0$.

$$\psi_n(x) = \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\right)^{\frac{1}{4}} \frac{1}{\sqrt{2^n n!}} H_n\left(\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}x\right) e^{-\frac{m\omega x^2}{2\hbar}} \quad (2.2)$$

$$H_0(x) = 1 \quad (2.3)$$

$$H_1(x) = 2x \quad (2.4)$$

$$H_2(x) = 4x^2 \quad (2.5)$$

$$H_3(x) = 8x^3 - 12x \quad (2.6)$$

$$H_4(x) = 16x^4 - 48x^3 + 12 \quad (2.7)$$

Die *Hermite-Polynome* generieren Knotenpunkte, sprich Nulldurchgänge. Je höher ange regt der Zustand, desto mehr Knoten ergeben sich (\Rightarrow Diskretisierung der Energie). Jedem Zustand ist eine Wellenfunktion, also eine Lösung der Schrödinger-Gleichung zugeordnet, und jeder Zustand hat einen bestimmten Energieniveau E_n . In Abbildung 2.1 sind einige

Lösungen der Schrödinger-Gleichung für den harmonischen Oszillator im eindimensionalen Fall dargestellt. Entlang der Y-Achse sind die Wellenfunktionen nach ihrem Energieeigenwert E_n geordnet. Im Fall $H_0(x) = 1$ erhält man die unterste Wellenfunktion. Man sieht, sie hat die Form einer Gauss'schen Glockenkurve. Im Fall $H_1(x) = 2x$ zeigt die Wellenfunktion bereits einen Knotenpunkt. Die eingezeichnete Parabel stellt den Potentialtopf des harmonischen Oszillators dar.

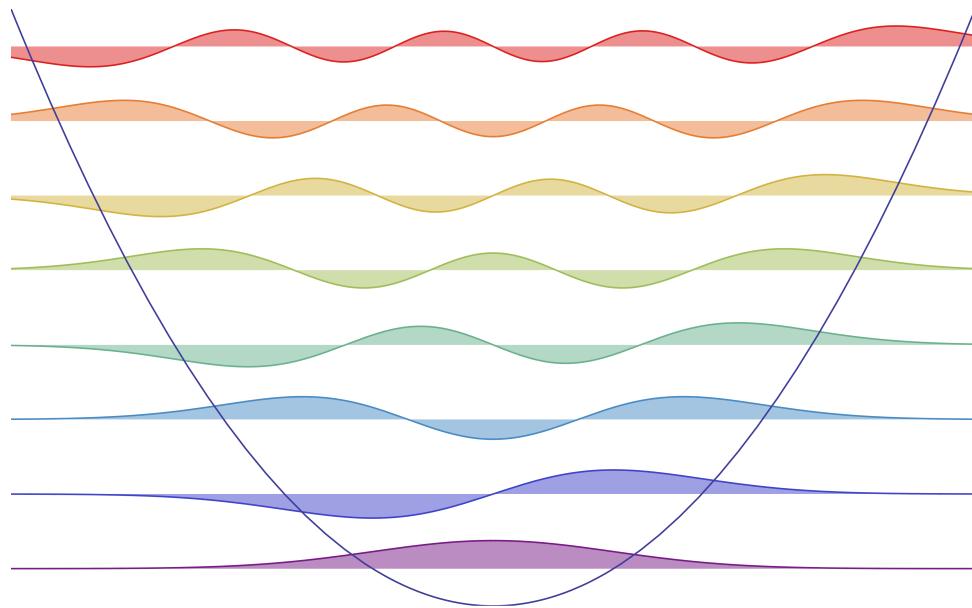


Abbildung 2.1: Wellenfunktionen des harmonischer Oszillator, mit Potential des harmonischen Oszillators.

Nach den Gesetzen der klassischen Mechanik ist der wahrscheinlichste Zustand des harmonischen Oszillators der, an der die Geschwindigkeit (z.B. einer Schwingung) gleich 0 ist, die kinetische Energie somit auch. Dies ist der Fall bei maximaler Auslenkung. Um die quantenmechanische Aufenthaltswahrscheinlichkeit zu erhalten, bildet man das Integral über das Betragsquadrat der Wellenfunktion, also $\langle \Psi | \Psi \rangle$ ¹. In Abbildung 2.2 ist dies für einige Wellenfunktionen des harmonischen Oszillators im eindimensionalen Fall durchgeführt. Man sieht, dass für $n=1$ die maximale Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei $x = 0$ liegt. Bereits bei $n=7$ ist ersichtlich, dass sich mit steigender Quantenzahl n die quantenmechanische Aufenthaltswahrscheinlichkeit der klassischen nähert. In Abbildung 2.3 sieht man für $n=70$ diese Annäherung noch deutlicher. Man beachte außerdem, dass auch außerhalb des klassisch zugelassenen "Potentialtopfes" im klassisch verbotenen Bereich noch eine gewisse Aufenthaltswahrscheinlichkeit besteht (\Rightarrow Tunnel-Effekt).

¹Diese sog. Bra-Ket-Notation geht auf P. Dirac 1939 zurück. Sie sollte aus einer Grundvorlesung zur Quantenmechanik bekannt sein.

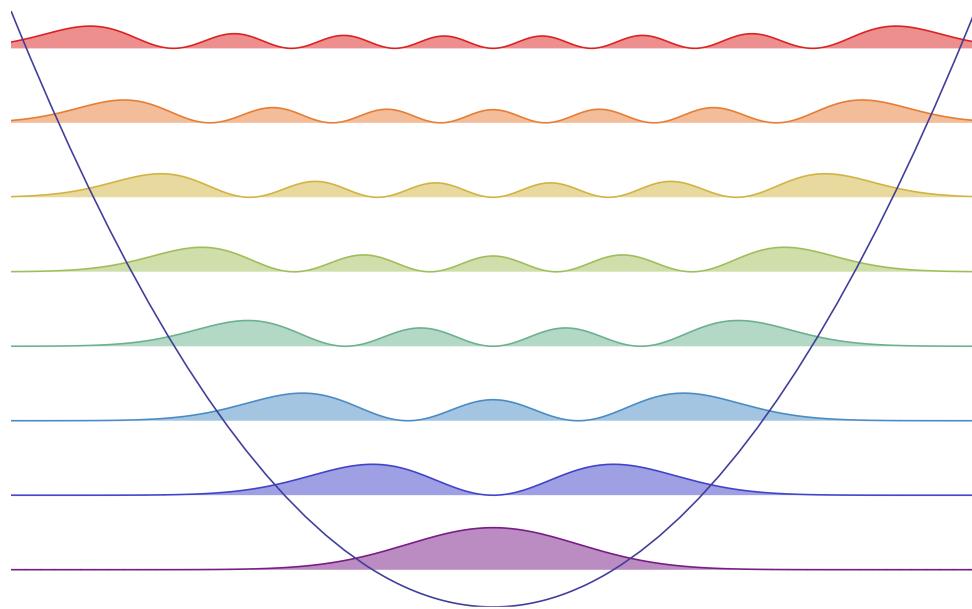


Abbildung 2.2: Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte und Potential des harmonischen Oszillators

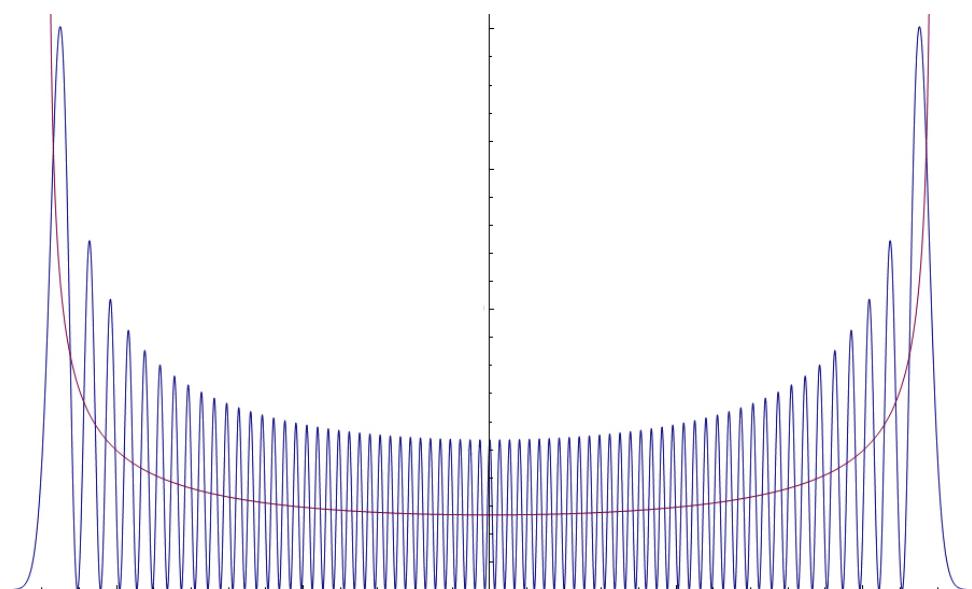


Abbildung 2.3: Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte nach quantenmechanischen Berechnungen (blau) im Vergleich zu der des klassischen harmonischen Oszillators (rot) bei $n=70$.

2.2 Das Wasserstoffatom

Um die Konzepte der Quantenmechanik für die Chemie zu veranschaulichen, betrachten wir nun, wie auch E. Schrödinger, das Wasserstoffatom - ein System, welches aus einem Proton und einem Elektron besteht. Zunächst soll der Hamiltonoperator \hat{H} hergeleitet werden. Ganz allgemein besteht dieser aus einem kinetischen Teil $\frac{\hat{p}^2}{2m}$ und einem potentiellen Teil \hat{V} :

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \hat{V} \quad (2.8)$$

Der Impulsoperator $\hat{p} = -i\hbar\hat{\nabla}$ beherbergt den Nabla-Operator $\hat{\nabla}$, welcher in einem kartesischen Koordinatensystem der partiellen Ableitung in alle Raumrichtungen entspricht $\hat{\nabla} = \frac{\partial}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial y} + \frac{\partial}{\partial z}$. Als potentieller Teil wird das Coulomb-Potential für die Wechselwirkung zwischen Proton und Elektron verwendet:

$$\hat{H} = \frac{i^2\hbar^2\hat{\nabla}^2}{2m} + \frac{-e^2}{4\pi e_0 r} \quad (2.9)$$

Mit $i^2 = -1$ ergibt sich die Schrödinger-Gleichung:

$$\hat{H}\Psi = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\hat{\nabla}^2\Psi - \frac{e^2}{4\pi e_0 r}\Psi = E\Psi \quad (2.10)$$

Die partiellen Ableitungen werden oft analog mit dem quadrierten Nabla-Operator $\hat{\nabla}^2$ oder dem Laplace-Operator Δ dargestellt. Eigenfunktionen zum obigen Hamiltonoperator sehen wie folgt aus:

$$\Psi_{nlm}(r, \theta, \phi) = \sqrt{\left[\frac{2}{na_0}\right]^3 \frac{[n-l-1]!}{2n[(n+l)!]^3}} \cdot e^{-\frac{r}{na_0}} \cdot \left[\frac{2r}{na_0}\right]^l \cdot L_{n-l-1}^{2l+1}\left(\frac{2r}{na_0}\right) \cdot Y_l^m(\theta, \phi) \quad (2.11)$$

Diese sind die Lösungen der Schrödinger-Gleichung des Wasserstoffatoms. Der Wurzel-Term dient der **Normierung** der Wellenfunktion. Dies gewährleistet, dass das Integral des Betragsquadrat der Wellenfunktion über den ganzen Raum, also die gesamte Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektrons, gleich 1 ist. Physikalisch gesehen bedeutet dies, dass sich das Elektron irgendwo im Raum zu 100 % aufhalten muss. Eine **Exponentialfunktion** stellt sicher, dass die Wellenfunktion für große Abstände r des Elektrons zum Kern gegen 0 geht. Die sogenannten **Laguerre-Polynome** $L_{n-l-1}^{2l+1}\left(\frac{2r}{na_0}\right)$ fügen Knotenebenen in die Wellenfunktion ein. Dieser radialabhängige Teil der Wellenfunktion ist in Abbildung 2.4 dargestellt. Zudem weist die Wellenfunktion Winkelabhängigkeiten auf, welche durch die **Kugelflächenfunktionen** $Y_l^m(\theta, \phi)$ beschrieben werden. Diese sind für die charakteristischen Darstellungen der Orbitale in Abbildung 2.5 verantwortlich, wobei bei solchen graphischen Repräsentationen beachtet werden muss, dass nur reelle Anteile visualisiert werden können.

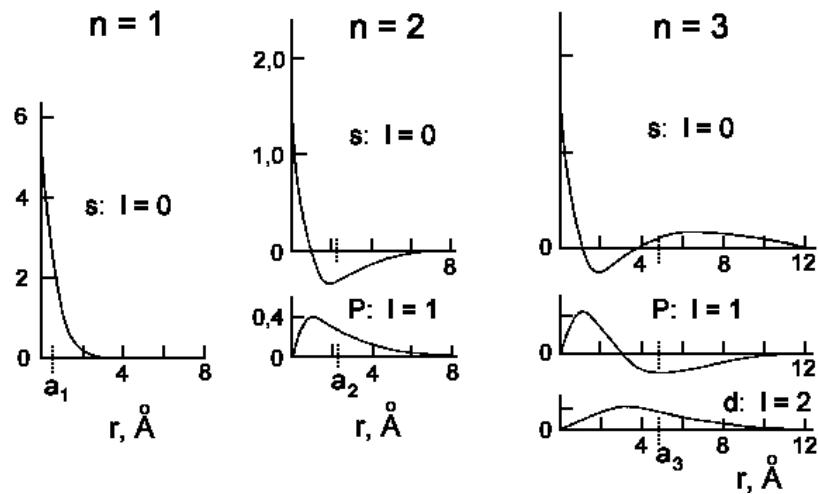


Abbildung 2.4: Radialteil der Wasserstoffwellenfunktion. Man beachte vor allem die "spitze" Form für r gegen 0 bei $l=0$. Diese ist durch die charakteristische Exponentialfunktion gegeben und stellt einen wesentlichen Unterschied zur abflachenden Gaußfunktion für x gegen 0 beim harmonischen Oszillator dar (Siehe Abbildung 2.1). Quelle: pci.tu-bs.de [3]

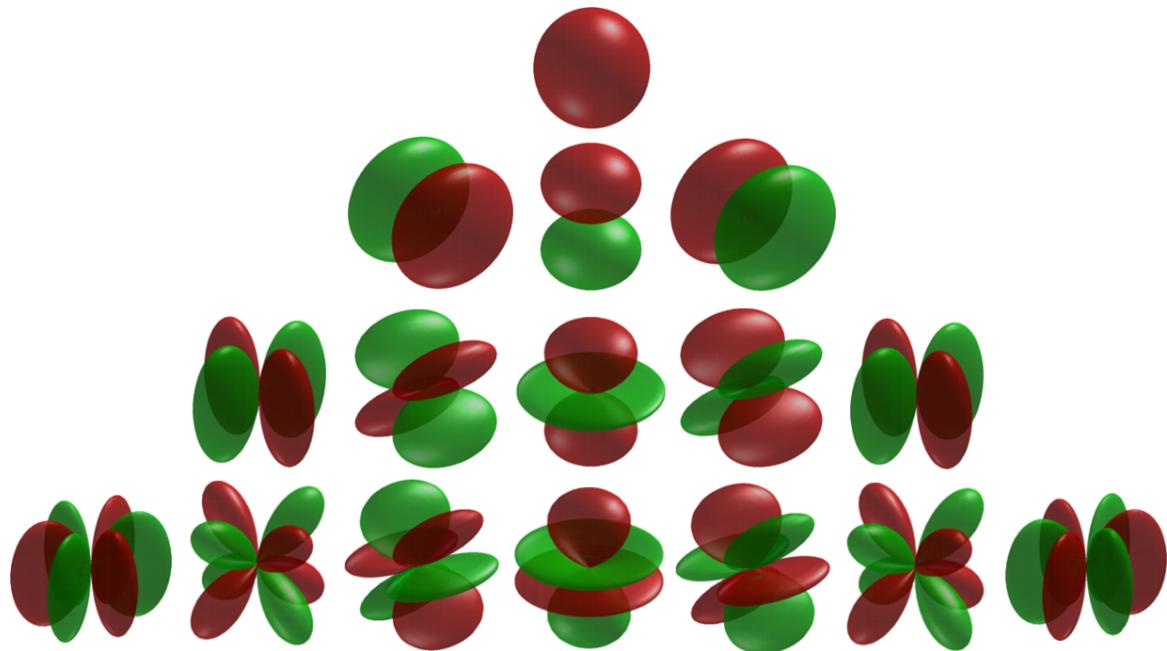


Abbildung 2.5: 3D Projektion der Kugelflächenfunktionen. Sie stellen die Winkelabhängigkeit der Wasserstoffwellenfunktion dar. Quelle: de.wikipedia.org [4]

2.3 Atomare Einheiten

In der Quantenchemie ist hauptsächlich von Teilchen atomarer Größenordnung die Rede. Die Eigenschaften in „makrokopischen“ SI-Einheiten (m, kg, C, J, usw.) anzugeben, bedeutet immer, auf Zehnerpotenzen ($10^{-11} m$, $10^{-31} kg$, usw.) zurückgreifen zu müssen. Viel handlicher ist hingegen die Verwendung von **atomaren Einheiten**. So ist eine Längeneinheit in atomaren Einheiten genau der Bohr-Radius, also Radius des Wasserstoffatoms im niedrigsten Energienzustand. Die Energie wird in Hartree angegeben. Die Bindungsenergie des Elektrons im Grundzustand des Wasserstoffatoms beträgt genau $1/2$ Hartree. **Das Vorzeichen von Bindungsenergien ist per Definition negativ.** Die Bindungsenergie ist definiert als jene Energie, die frei wird, wenn man alle Einzelteilchen (also Kerne und Elektronen) aus unendlicher Entfernung zum Gleichgewichtsabstand (Bindungslänge) zusammenführt. Die Beschreibung mittels atomarer Einheiten vereinfacht oft die Darstellung quantenmechanischer Gleichungen. Ein häufig vorkommender Faktor ist das reduzierte Plank'sche Wirkungsquantum $\hbar = \frac{h}{2\pi}$, welches in atomaren Einheiten gleich 1 gesetzt wird.

Tabelle 2.1: Vereinfachung der quantenmechanischen-Rechnungen durch ersetzen von SI-Einheiten durch atomare Einheiten

Physikalische Größe	Atomare Einheit	Wert in SI-Einheit
Länge	$a_0 = 1$	$5,2918 \cdot 10^{-11} m$
Masse	$m_e = 1$	$9,1095 \cdot 10^{-31} kg$
Ladung	$e = 1$	$1,6022 \cdot 10^{-19} C$
Energie	$E_a = 1$	$4,3598 \cdot 10^{-18} J$
Drehimpuls	$\hbar = 1$	$1,0546 \cdot 10^{-34} Js$
el. Dipolmoment	$ea_0 = 1$	$8,4784 \cdot 10^{-30} Cm$
el. Feld	$E_a e^{-1} a_0^{-1}$	$5,1423 \cdot 10^{11} V m^{-1}$
Wellenfunktion	$a_0^{-3/2}$	$2,5978 \cdot 10^{15} m^{-3/2}$

Im Fall des Wasserstoffatoms vereinfacht sich der Hamiltonoperator wie folgt:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right] \Psi = E\Psi \quad \rightarrow \quad \left[-\frac{1}{2} \nabla'^2 - \frac{1}{r'} \right] \Psi' = E'\Psi'$$

Kapitel 3

Die quantenmechanische Beschreibung von Molekülen

Bisher wurden quantenmechanische Systeme diskutiert, für welche die Schrödinger-Gleichung analytisch gelöst werden kann¹. Von den einfachen quantenmechanischen Systemen gehen wir nun zu komplexeren Mehrelektronensystemen über. Die Vorgehensweise bei der Beschreibung solcher Systeme ist das Kernthema dieser Vorlesung, da sie für die Beschreibung der Chemie relevant sind. Die Idee ist immer dieselbe: *ein System mit Hilfe einer Wellenfunktion zu beschreiben*. Diese erhält man durch das Lösen der Schrödinger-Gleichung dieses Systems. Es wird sich zeigen, dass dies für Mehrelektronensysteme nicht durch das "simple" Aufschreiben einer Wellenfunktion möglich ist (d.h. es gibt keine analytische Lösung). Die Wellenfunktion eines Mehrelektronensystems muss approximiert werden.

In diesem Kapitel soll zunächst der Hamiltonoperator für Mehrelektronensysteme betrachtet werden. Anschließend wird auf die Born-Oppenheimer Näherung eingegangen, welche es uns erlaubt die Elektronen- und Kernbewegung zu separieren. Die folgenden Kapitel gehen deshalb dann getrennt auf die Kern- und elektronische Schrödingergleichung ein (vgl. Kapitel 4 und 5).

¹Der harmonische Oszillator und das Wasserstoffatom H wurden besprochen. Auch das H_2^+ -Ion oder das He^+ -Ion lassen sich analytisch lösen.

3.1 Der Hamiltonoperator für Mehrelektronensysteme

Der Hamiltonoperator für Mehrelektronensysteme besteht, wie der des harmonischen Oszillators und des Wasserstoffatoms, aus einem kinetischen Teil und einem potentiellen Teil. Der kinetische Teil ist wieder analog den zuvor diskutierten Fällen, der potentielle Teil ist durch das Coulomb-Potential gegeben. Nun muss jedoch berücksichtigt werden, dass das System aus N Elektronen und M Kernen besteht. Es folgt:

$$\hat{H} = -\sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{\hbar^2}{2m_A} \nabla_A^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A \cdot e^2}{4\pi\epsilon_0 \cdot r_{iA}} + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>i}^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \cdot r_{ij}} + \sum_{A=1}^{M-1} \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B \cdot e^2}{4\pi\epsilon_0 \cdot R_{AB}} \quad (3.1)$$

In atomaren Einheiten vereinfacht sich der **Hamiltonian**² folgendermaßen:

$$\hat{H} = -\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^{M-1} \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (3.2)$$

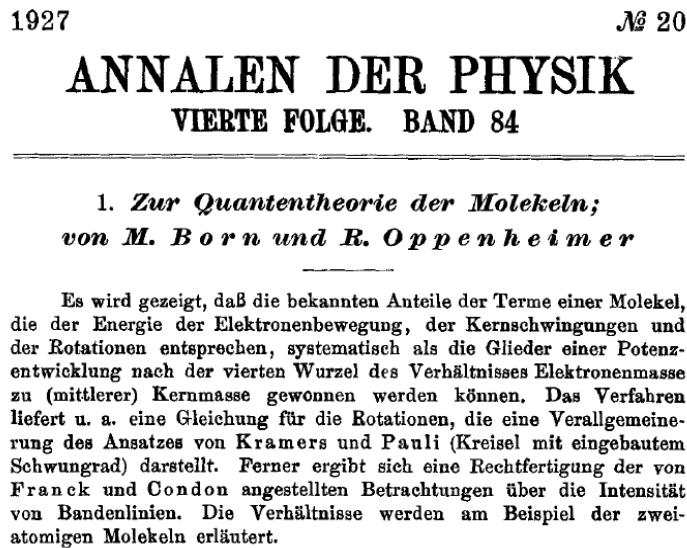
1. Term: Summe der kinetischen Energie der N Elektronen.
2. Term: Summe der kinetischen Energie der M Kerne.
3. Term: Summe der Anziehung zwischen den M Kernen und N Elektronen.
4. Term: Summe der Abstoßung zwischen den Elektronen i und j mit dem Abstand r_{ij} , wobei $i \neq j$.
5. Term: Summe der Abstoßung zwischen den Kernen A und den Kernen B mit dem Abstand R_{AB} , wobei $A \neq B$.

Anmerkung: Die Indizes i, j sind den Koordinaten des i -ten und j -ten Elektrons zuzuordnen, die Indizes A, B den Koordinaten des A -ten und B -ten Kerns. M_A repräsentiert das Verhältnis der Masse des Kerns A zu einem Elektron, Z_A ist die Kernladungszahl des Kerns A. ∇_i^2 und ∇_A^2 sind die Ableitungen nach den Koordinaten des i -ten Elektrons bzw. des A -ten Kerns. r und R sind Ortsvektoren der jeweiligen Teilchen.

²Der Begriff "Hamiltonian" stammt aus dem Englischen und hat in der Quantenmechanik dieselbe Bedeutung wie der Begriff "Hamiltonoperator".

3.2 Die Born-Oppenheimer Näherung

Bevor man sich an das Lösen der Schrödinger-Gleichung für Mehrelektronensysteme mit dem obigen Hamiltonoperator macht, wird eine essentielle Näherung getroffen. Die sogenannte **Born-Oppenheimer Näherung** aus dem Jahre 1927.



Die Terme der Molekelspektren setzen sich bekanntlich aus Anteilen verschiedener Größenordnung zusammen; der größte Beitrag röhrt von der Elektronenbewegung um die Kerne her, dann folgt ein Beitrag der Kernschwingungen, endlich die von den Kernrotationen erzeugten Anteile. Der Grund für die Möglichkeit einer solchen Ordnung liegt offensichtlich in der Größe der Masse der Kerne, verglichen mit der der Elektronen. Vom Standpunkte der älteren Quanten-

Abbildung 3.1: Ausschnitt der Publikation von Born und Oppenheimer, *Annalen der Physik*, 1927

Da sich die Kerne sehr viel langsamer als die Elektronen bewegen, da sie viel schwerer sind ($m_{Proton} = 1836,15 \cdot m_{Elektron}$), besagt die Born-Oppenheimer Näherung anschaulich, dass in einem Mehrelektronensystem die Atomkerne als **statisch**, also unbeweglich, angesehen werden können. Die kinetische Energie der Kerne kann man somit vernachlässigen und für den potentiellen Teil bedeutet diese Näherung, dass die Abstoßung der Kerne als eine Konstante in die Gesamtenergie eingeht. Der verbleibende Ausdruck für den Hamiltonoperator wird als **elektronischer Hamiltonian** bezeichnet.

$$\hat{H}_{elec} = -\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (3.3)$$

$$\hat{H}_{elec} \Psi = E_{elec} \Psi \quad (3.4)$$

$$E_{tot} = E_{elec} + \sum_{A=1}^{M-1} \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (3.5)$$

Wobei sich die gesamte Energie des Systems aus der Summe der E_{elec} und der Kernabstoßung ergibt.

Im Prinzip wurde diese Näherung bereits von E. Schrödinger beim Lösen des Wasserstoffatoms getroffen, jedoch von Born und Oppenheimer erst explizit definiert. Oft wird in der Literatur von einem **Born-Oppenheimer-Limit** gesprochen. Dies bedeutet, dass es in allen Methoden zur Berechnung der Gesamtenergie eines Mehrelektronensystems eine "Genaugkeitsgrenze" gibt, welche durch eben diese Näherung verursacht wird.

Abschließend wollen wir noch den Hamiltonoperator für die Kernbewegung formulieren. Dieser setzt sich zusammen aus der kinetischen Energie der Kerne, dem Kern-Kern-Abstoßungsterm sowie einem Teil, der die Wechselwirkung mit den Elektronen beschreibt:

$$\hat{H}_{nucl.} = - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 + \sum_{A=1}^{M-1} \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} + E_{elec}(R) \quad (3.6)$$

Die Lösung dieses Problems gehen wir nun im folgenden Kapitel an.

Kapitel 4

Schwingungsanalyse

4.1 Die Kern-Schrödinger-Gleichung

Der Kern-Hamiltonoperator setzt sich wie folgt zusammen:

$$\hat{H}_{nucl.} = - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 + V(R) \quad (4.1)$$

mit der Kernmasse M_A für Kern A, der zweifachen partiellen Ableitung ∇_A^2 in allen Raumrichtungen und der potentiellen Energie $V(R)$, wobei R die Kernkoordinaten sind. Die potentielle Energie $V(R)$ besteht aus der Wechselwirkung der Kerne untereinander und der Wechselwirkung mit den Elektronen $E_{elec}(R)$.

$$V(R) = \sum_{A=1}^{M-1} \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} + E_{elec}(R) \quad (4.2)$$

$E_{elec}(R)$ lässt sich über die Lösung der Schrödinger-Gleichung für Mehrelektronensysteme bestimmen. In der Vorlesung und den folgenden Kapiteln in diesem Manuskript werden einige Verfahren zur Lösung der elektronischen Schrödinger-Gleichung im Rahmen der Born-Oppenheimer-Näherung besprochen.

Stellt man sich ein beliebiges Molekül aus M Atomen vor, so ist jede mögliche geometrische Anordnung der Kernkoordinaten R mit einem potentiellen Energiewert verbunden. Für jeden Satz von Kernkoordinaten R gibt es einen einzelnen Punkt auf einer hoch-dimensionalen Potentialhyperfläche. Wenn wir also von Punkten auf dieser Potentialhyperfläche sprechen, dann ist damit immer eine spezifische Anordnung der Atome R in Verbindung mit einem Energiewert $V(R)$ gemeint. Da die geometrische Anordnung eines Moleküls durch die kartesischen x-, y- und z-Raumkoordinaten seiner M Atome definiert ist, hat diese Hyperfläche $3M$ Koordinaten.

Anmerkung: Insbesondere Extrempunkte auf dieser Hyperfläche sind chemisch interessant,

also Punkte an denen die erste Ableitung der potentiellen Energie für jede beliebige Koordinate 0 ergibt. Ist ein Extrempunkt der niedrigste energetische Punkt in seiner direkten Umgebung, also die Energiehyperfläche in allen Richtungen nach oben gekrümmmt, dann spricht man von einem Minimum. Umgekehrt spricht man von einem Maximum wenn die Energiehyperfläche vom Extrempunkt aus in alle Richtungen abfällt. Ein Extrempunkt, an dem alle bis auf i Koordinaten nach oben gekrümmmt sind, nennt man den i -ten Sattelpunkt.

Die Kern-Schrödinger-Gleichung lautet also:

$$H_{nucl.} \chi(R) = E_{nucl.} \chi(R) \quad (4.3)$$

$$\left[- \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 + V(R) \right] \chi(R) = E_{nucl.} \chi(R) \quad (4.4)$$

wobei $\chi(R)$ die von den Kernkoordinaten abhängige Kernwellenfunktion darstellt. Die Kernwellenfunktion liefert eine quantenmechanische Beschreibung der Kernbewegung. Üblicherweise unterscheidet man hierbei zwischen Translation (alle Kerne bewegen sich in eine Richtung), Rotation (alle Kerne drehen sich um eine Achse), oder Vibration/Schwingung (die Kerne bewegen sich in unterschiedliche Raumrichtungen).

Im Allgemeinen lässt sich die Kern-Schrödinger-Gleichung mit denselben Ansätzen lösen, welche für die elektronische Schrödinger-Gleichung verwendet werden. So gibt es Verfahren für die reine Berechnung von Schwingungen wie etwa Vibrational Self-Consistent-Field (VSCF), analog zu Hartree-Fock, oder Vibrational Configuration Interaction (VCI), analog zu Full-CI (siehe später). All diese Ansätze erfordern es aber, die zuvor erwähnte Potential-Hyperfläche genau zu bestimmen, was sehr kostenintensiv werden kann.

4.2 Schwingungsanalyse in Normalmoden

Ein wesentlich kostengünstigeres Verfahren für die Schwingungsanalyse beruht darauf, die Potential-Hyperfläche $V(R)$ als Taylor-Reihe um den Punkt R_0 zu entwickeln:

$$V(R) = V(R_0) + \sum_{A=1}^M \frac{\partial V(R)}{\partial R_A} (R_A - R_0) + \frac{1}{2} \sum_{B=1}^M \sum_{A=1}^M \frac{\partial^2 V(R)}{\partial R_A \partial R_B} (R_A - R_0)(R_B - R_0) + \dots \quad (4.5)$$

In der sogenannten harmonischen Approximation wird die Taylor-Reihe nach dem zweiten Glied abgebrochen. In dieser Näherung ist die Potential-Hyperfläche nur sehr nahe der Gleichgewichts-Struktur des Moleküls gut beschrieben. Dies ist jedoch unter normalen Bedienungen ausreichend, da praktisch nur die niedrigsten Schwingungszustände relevant sind und diese das Molekül nicht weit von der Gleichgewichtsstruktur auslenken.

$$V(R) \approx V(R_0) + \sum_{A=1}^M \frac{\partial V(R)}{\partial R_A} (R_A - R_0) + \frac{1}{2} \sum_{B=1}^M \sum_{A=1}^M \frac{\partial^2 V(R)}{\partial R_A \partial R_B} (R_A - R_0)(R_B - R_0) \quad (4.6)$$

Diese Näherung ist nur gültig, wenn wir uns im oder nahe an einem energetischen Minimum auf der Potentialhyperfläche befinden. Wir nehmen also an, dass das Potential um das Minimum ungefähr parabelförmig in den einzelnen Koordinaten angenähert werden kann. Da der energetische Nullpunkt beliebig verschiebbar ist, wählen wir als Nullpunkt unseren Minimumspunkt. In einem Minimum ist natürlich auch definitionsgemäß die erste Ableitung nach den Kernkoordinaten 0:

$$V(R_0) = 0 \quad (4.7)$$

$$\frac{\partial V(R)}{\partial R_x} = 0 \quad (4.8)$$

Die Energiehyperfläche wird im Minimum annähernd durch die Matrix der zweiten Ableitungen, die Hesse-Matrix H , beschrieben:

$$V(R) \approx \frac{1}{2} \sum_{B=1}^M \sum_{A=1}^M \frac{\partial^2 V(R)}{\partial R_A \partial R_B} (R_A - R_0)(R_B - R_0) \quad (4.9)$$

In dieser Näherung wird zudem die komplizierte $3M$ -dimensionale Kern-Schrödinger-Gleichung in $3M$ eindimensionale Schrödinger-Gleichungen entkoppelt, welche wir leichter lösen können. Dazu transformieren wir zu massengewichteten Koordinaten, diagonalisieren die nun massegewichtete Hesse-Matrix und wechseln dabei von unserem bisherigen kartesischen Koordinatensystem zu einem neuen Koordinatensystem, den Normalmoden. Diese ergeben sich als die Eigenvektoren der Hessematrix und sind verbunden mit Eigenwerten, welche in Kraftkonstanten bzw. Schwingungsfrequenzen umgerechnet werden können. Die Normalmoden entsprechen dabei voneinander unabhängigen (orthogonalen) harmonischen Schwingungen. Da es sich um eine einfache Koordinatentransformation handelt erhalten wir aus $3M$ kartesischen Koordinaten auch $3M$ Normalmoden. Jedoch zeigt sich, dass 6 dieser Normalmoden bei nicht-linearen Molekülen den Eigenwert 0 aufweisen. Dies entspricht den drei Translations-Freiheitsgraden und den drei Rotations-Freiheitsgraden des gesamten Moleküls im Raum, welche mit keiner potentiellen Energieänderung verbunden sind. Somit bleiben $3M-6$ Schwingungs-Freiheitsgrade. Im Falle eines linearen Moleküls gibt es aufgrund der Symmetrie nur zwei Rotationsfreiheitsgrade, insgesamt entfallen hier $3M-5$ Freiheitsgrade auf Vibratoren.

Insbesondere das Auffinden von Übergangszuständen ist eine wichtige Anwendung der Schwingungsanalyse, neben der Vorhersage von Schwingungsfrequenzen und der Hilfe bei der Interpretation von gemessenen Infrarot-Spektren. Übergangszustände sind Sattelpunkte auf der Hyperfläche der potentiellen Energie. Ihnen kommt in der Beschreibung von chemischen Reaktionen eine große Bedeutung zu. Führt man den oben gezeigten Prozess an so einem Sattelpunkt durch, so würde man eine imaginäre Frequenz finden (aufgrund der negativen Krümmung in einer der Koordinaten). Der dabei verlorene Freiheitsgrad ist bei

Betrachtung einer chemischen Reaktion häufig sehr ähnlich der Reaktionskoordinate. Das eigentliche Finden des Übergangszustands bzw. Sattelpunkts ist jedoch alles andere als trivial.

Die Kern-Schrödinger-Gleichung lautet in der Basis der Normalmoden nun folgendermaßen:

$$\sum_{A=1}^M \left(-\frac{1}{2\tilde{M}_A} \tilde{\nabla}_A^2 + k_A (\tilde{R}_A - R_0)^2 \right) \chi(\tilde{R}) = E_{nucl.} \chi(\tilde{R}) \quad (4.10)$$

mit den Normalmoden \tilde{R} und der Kraftkonstante k_A . Als Lösung ergeben sich nun mit den gezeigten Vereinfachungen (Born-Oppenheimer und harmonische Approximation) folgende Energieniveaus:

$$E_{nucl.} = \sum_{A=1}^M (2n_A + 1) \frac{\hbar}{2} \sqrt{\frac{k_A}{\tilde{M}_A}} \quad (4.11)$$

Klar erkennbar ist, dass die Schwingungsenergie selbst im niedrigstmöglichen Energiezustand ($n_A = 0$) nicht 0 wird, sondern die sogenannte **Schwingungs-Nullpunktsenergie** annimmt:

$$E_{nucl.}^0 = \sum_{A=1}^M \frac{\hbar}{2} \sqrt{\frac{k_A}{\tilde{M}_A}} \quad (4.12)$$

Die Schwingungs-Nullpunktsenergie ergibt sich als quantenmechanischer Effekt und entspricht dem Energieunterschied zwischen dem niedrigsten Schwingungszustand und der Energie des Minimums der potentiellen Energiehyperfläche.

4.3 Beispiel: Wassermolekül

Am Beispiel eines Wassermoleküls in der Gasphase soll im folgenden besprochen werden, wie die Schwingungsanalyse in der Praxis aussieht. Die Optimierung der Geometrie und die Berechnung der Matrix der zweiten Ableitungen ist in diesem Fall mit der quantenchemischen Methode B3LYP/aug-cc-pVDZ erfolgt (vgl. Kapitel 10.3). Nach Optimierung der Geometrie des Wassermoleküls wurden folgende Werte gefunden:

- In internen Koordinaten: $r_{OH}=0.9648 \text{ \AA}$, $\angle_{HOH}=104.6711^\circ$
- In kartesischen Koordinaten [\AA] in der sogenannten Standardorientierung (Schwerpunkt im Ursprung, Koordinaten entlang der Hauptträgheitsachsen):

$$\vec{x} = \begin{pmatrix} x_{1_{H_1}} \\ x_{2_{H_1}} \\ x_{3_{H_1}} \\ x_{1_O} \\ x_{2_O} \\ x_{3_O} \\ x_{1_{H_2}} \\ x_{2_{H_2}} \\ x_{3_{H_2}} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0.000000 \\ 0.763738 \\ -0.471622 \\ 0.000000 \\ 0.000000 \\ 0.117906 \\ 0.000000 \\ -0.763738 \\ -0.471622 \end{pmatrix} \quad (4.13)$$

Die Matrix der zweiten Ableitungen $\left[\frac{\text{hartree}}{\text{bohr}^2} \right]$ sieht dann folgendermaßen aus:

$$H = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0.3672 & -0.2305 & 0 & -0.3378 & 0.2005 & 0 & -0.0295 & 0.0300 & \\ 0 & -0.2305 & 0.2126 & 0 & 0.2605 & -0.2243 & 0 & -0.0300 & 0.0117 & \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -0.3378 & 0.2605 & 0 & 0.6755 & 0 & 0 & -0.3378 & -0.2605 & \\ 0 & 0.2005 & -0.2243 & 0 & 0 & 0.4486 & 0 & -0.2005 & -0.2243 & \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -0.0295 & -0.0300 & 0 & -0.3378 & -0.2005 & 0 & 0.3672 & 0.2305 & \\ 0 & 0.0300 & 0.0117 & 0 & -0.2605 & -0.2243 & 0 & 0.2305 & 0.2126 & \end{pmatrix} \quad (4.14)$$

Sehr gut sichtbar ist die deutlich stärkere Kopplung der aneinander gebundenen Atome über Außendiagonalelemente. Deutlich schwächer hingegen ist die 1,3-Kopplung. Bei größeren Molekülen würde die Kopplung mit größeren Abständen noch weiter abnehmen. Außerdem sind keinerlei Terme mit "x-Komponenten" vorhanden. Dies spiegelt die Tatsache wieder, dass es bei drei Atomen keine out-of-plane Schwingungen geben kann.

Im nächsten Schritt wird die massengewichtete Matrix der zweiten Ableitungen $\left[\frac{\text{hartree}}{\text{bohr}^2} \frac{\text{mol}}{\text{g}} \right]$ berechnet:

$$H_m = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0.3644 & -0.2287 & 0 & -0.0841 & 0.0499 & 0 & -0.0292 & 0.0298 & \\ 0 & -0.2287 & 0.2110 & 0 & 0.0649 & -0.0559 & 0 & -0.0298 & 0.0116 & \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -0.0841 & 0.0649 & 0 & 0.0422 & 0 & 0 & -0.0841 & -0.0649 & \\ 0 & 0.0499 & -0.0559 & 0 & 0 & 0.0280 & 0 & -0.0499 & -0.0559 & \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -0.0292 & -0.0298 & 0 & -0.0841 & -0.0499 & 0 & 0.3644 & 0.2287 & \\ 0 & 0.0298 & 0.0116 & 0 & -0.0649 & -0.0559 & 0 & 0.2287 & 0.2110 & \end{pmatrix} \quad (4.15)$$

Aus der Diagonalisierung von H_m ergeben sich die Eigenwerte $(\tilde{H}_m)_{ii}$ $\left[\frac{\text{hartree}}{\text{bohr}^2} \frac{\text{mol}}{\text{g}} \right]$ und die Matrix der (massengewichteten) Eigenvektoren $(\vec{y}_m)_i \left[\text{\AA} \left(\frac{\text{g}}{\text{mol}} \right)^{\frac{1}{2}} \right]$:

$$(\tilde{H}_m) = \begin{pmatrix} 0.5768 & 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 \\ 0.0000 & 0.5450 & 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 \\ 0.0000 & 0.0000 & 0.0992 & 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 \\ 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 & 0.0001 & 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 \\ 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 \\ 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 \\ 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 & -0.0000 & 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 \\ 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 & -0.0000 & 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 \\ 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 & -0.0000 & 0.0000 & 0.0000 \\ 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 & -0.0001 \end{pmatrix}$$

$$(\vec{y}_m) = \begin{pmatrix} -0.0000 & -0.0000 & 0.0000 & -0.6664 & -0.0000 & 0.2366 & -0.0000 & 0.0000 & 0.7071 & \\ 0.5390 & 0.5746 & 0.4121 & 0.0000 & 0.2375 & 0.0000 & -0.0000 & 0.3912 & -0.0000 & \\ -0.4157 & -0.3883 & 0.5415 & 0.0000 & 0.0014 & 0.0000 & 0.2366 & 0.5720 & -0.0000 & \\ 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 & 0.3345 & -0.0000 & 0.9424 & -0.0000 & -0.0000 & 0.0000 & \\ -0.2706 & -0.0000 & -0.0000 & 0.0000 & 0.9419 & 0.0000 & -0.0000 & -0.1990 & -0.0000 & \\ -0.0000 & 0.1949 & -0.2719 & 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 & 0.9424 & 0.0000 & -0.0000 & \\ -0.0000 & 0.0000 & -0.0000 & -0.6664 & -0.0000 & 0.2366 & -0.0000 & -0.0000 & -0.7071 & \\ 0.5390 & -0.5746 & -0.4121 & 0.0000 & 0.2375 & 0.0000 & 0.0000 & 0.3912 & -0.0000 & \\ 0.4157 & -0.3883 & 0.5415 & -0.0000 & -0.0014 & 0.0000 & 0.2366 & -0.5720 & 0.0000 & \end{pmatrix}$$

Die Eigenvektoren sind normiert (und orthogonal) und nach fallendem (reellem) Eigenwert sortiert. Gut sichtbar ist schon hier die Auf trennung der Eigenvektoren in $3n - 6 = 3$ Schwingungen (mit Eigenwerten ungleich Null) und die sechs Rotations- und Translationsfreiheitsgrade (mit Eigenwerten von theoretisch Null beziehungsweise in der Praxis nahe bei Null).

Schließlich erhält man Frequenzen [cm^{-1}] mit entsprechenden reduzierten Massen $\left[\frac{\text{g}}{\text{mol}} \right]$ (in Klammern):

$$(v) = \begin{pmatrix} 3904.0 & 3794.9 & 1619.3 & 40.7 & 2.0 & 0.0 & 0.5i & 34.2i & 60.0i \\ B_2 & A_1 & A_1 & R_y & T_y & T_x & T_z & R_x & R_z \\ (1.0821) & (1.0450) & (1.0828) & (1.1259) & (5.9732) & (6.0035) & (6.0035) & (1.0467) & (1.0078) \end{pmatrix}^1$$

Die massengewichteten Normalmoden sind in kartesische Normalmoden [\AA] umrechenbar:

$$(\vec{y}) = \begin{pmatrix} -0.0000 & -0.0000 & 0.0000 & -0.7043 & -0.0000 & 0.5774 & -0.0000 & 0.0000 & 0.7071 \\ 0.5585 & 0.5851 & 0.4271 & 0.0000 & 0.5782 & 0.0000 & -0.0000 & 0.3987 & -0.0000 \\ -0.4308 & -0.3954 & 0.5613 & 0.0000 & 0.0034 & 0.0000 & 0.5774 & 0.5829 & -0.0000 \\ 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 & 0.0888 & -0.0000 & 0.5774 & -0.0000 & -0.0000 & 0.0000 \\ -0.0704 & -0.0000 & -0.0000 & 0.0000 & 0.5756 & 0.0000 & -0.0000 & -0.0509 & -0.0000 \\ -0.0000 & 0.0498 & -0.0707 & 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 & 0.5774 & 0.0000 & -0.0000 \\ -0.0000 & 0.0000 & -0.0000 & -0.7043 & -0.0000 & 0.5774 & -0.0000 & -0.0000 & -0.7071 \\ 0.5585 & -0.5851 & -0.4271 & 0.0000 & 0.5782 & 0.0000 & 0.0000 & 0.3987 & -0.0000 \\ 0.4308 & -0.3954 & 0.5613 & -0.0000 & -0.0034 & 0.0000 & 0.5774 & -0.5829 & 0.0000 \end{pmatrix}$$

Bei den Frequenzen ist zu beachten, dass negative Eigenwerte formal zu imaginären Frequenzen führen. In dem hier gezeigten Beispiel ergeben sich diese durch (praktisch nie vermeidbare) numerische Fehler. Übergangszustände haben allerdings (wie schon besprochen) per Definition negative Eigenwerte. In einem solchen Fall muss man sich bewusst sein, dass in Richtung dieser negativen Eigenwerte eben keine Schwingung vorliegt, sondern eine Reaktion, die zu Minima führt, die ihrerseits wiederum nur positive Eigenwerte haben. Um zu zeigen, dass die tatsächliche Berechnung dieser Größen sehr einfach ist, wird im folgenden das Programm, das zur Berechnung obiger Größen verwendet wurde, aufgelistet:

```
1: CFC = [
-0.406310E-04 0 0 0 0 0 0 0 0;
0.000000E+00 0.367238E+00 0 0 0 0 0 0 0;
0.000000E+00 -0.230521E+00 0.212609E+00 0 0 0 0 0 0;
-0.560476E-04 0.000000E+00 0.000000E+00 0.112095E-03 0 0 0 0 0;
0.000000E+00 -0.337771E+00 0.260549E+00 0.000000E+00 ...
0.675543E+00 0 0 0 0;
0.000000E+00 0.200493E+00 -0.224305E+00 0.000000E+00 ...
0.000000E+00 0.448610E+00 0 0 0;
0.966786E-04 0.000000E+00 0.000000E+00 -0.560476E-04 ...
0.000000E+00 0.000000E+00 -0.406310E-04 0 0;
```

¹ Die in der mittleren Zeile gezeigten Notationen für die Schwingungsmoden (B_2 , A_1) sind aus der Gruppentheorie entnommen und entsprechen den irreduziblen Repräsentationen der C_{2v} Punktgruppe, zu der H_2O gehört. Dem interessierten Leser ist an dieser Stelle der Klassiker "Group Theory and Chemistry" von David M. Bishop empfohlen.

```

0.000000E+00 -0.294662E-01 -0.300281E-01  0.000000E+00 ...
-0.337771E+00 -0.200493E+00  0.000000E+00  0.367238E+00  0;
0.000000E+00  0.300281E-01  0.116959E-01  0.000000E+00 ...
-0.260549E+00 -0.224305E+00  0.000000E+00  0.230521E+00  0.212609E+00;
];
2: CFC = CFC + CFC' - diag(diag(CFC));
3: W0 = 1/sqrt(15.99491);
4: WH = 1/sqrt(1.00783);
5: MWV = [ WH WH WH WO WO WO WH WH WH ];
6: MWFC = diag(MWV) * CFC * diag(MWV);
7: [MWNOMO,FREQ] = eig(MWFC);
8: [SFREQ,NDX]=esort(diag(FREQ));
9: SMWNOMO=MWNOMO(:,NDX);
10: WAVNU = 5140.4981 .* sqrt(SFREQ');
11: CNOMO = diag(MWV) * SMWNOMO;
12: NCNOMO = normc(CNOMO);
13: for I = 1:size(CNOMO,2),
14:     REDMA(I) = 1/(CNOMO(:,I)' * CNOMO(:,I));
15: end
16: [ WAVNU ; REDMA ; NCNOMO ]

```

Obenstehendes Programm ist in einer Matrizenmanipulationssprache verfasst. Die Befehle 1–5 dienen der “Eingabe” der Matrix der zweiten Ableitungen und der Diagonalen der Massenmatrix. In Zeile 6 wird die Matrix der zweiten Ableitungen in massengewichtete Koordinaten transformiert. In Zeile 7 werden die Eigenvektoren und Eigenwerte berechnet, die in Zeile 8 und 9 sortiert werden. In Zeile 10 werden die Schwingungsfrequenzen berechnet. Zeile 11 dient zur Berechnung der kartesischen (nichtmassengewichteten) Normalschwingungsamplituden, die in Zeile 12 auf Länge eins normiert werden. In den Zeilen 12–15 werden die reduzierten Massen der Schwingungen aus den Längen der nichtnormierten kartesischenNormalschwingungsvektoren berechnet. In Zeile 16 werden die Ergebnisse ausgegeben.

Kapitel 5

Approximation von Mehrelektronenfunktionen

Nun wollen wir die Beschreibung von Mehrelektronenwellenfunktionen diskutieren. Diese Thematik wird uns die restliche Vorlesung begleiten. Wir fangen zuerst damit an, die Einelektronenfunktionen, die zum Aufbau von Mehrelektronenfunktionen herangezogen werden, einzuführen. Hier wird auf das Pauli-Prinzip und die Notwendigkeit von Determinanten eingegangen. Anschließend wird der Aufbau einer Mehrelektronenfunktion anhand von Atomorbitalen (AOs) und Molekülorbitalen (MOs) und dem Beispiel des H_2 - Moleküls beschrieben.

Das Wasserstoffatom ist eines von wenigen "chemischen" Systemen (andere: H_2^+ , He^+), für welches eine analytische Lösung der Schrödinger-Gleichung möglich ist. Für größere Systeme kann das Eigenwertproblem nur mehr numerisch, also durch approximative Berechnung von Lösungen mittels Computern, beschrieben werden. Es bedarf also Approximationen bzw. Näherungen. Die Grundidee bei der Beschreibung von Mehrelektronensystemen liegt darin, aus bekannten einfachen Bausteinen wesentlich komplexere Systeme "aufzubauen". Ein hier zur Verfügung stehender Baustein ist beispielsweise die Wellenfunktion des Wasserstoffatoms, eine Einelektronenfunktion. Durch Kombinationen solcher Einelektronenfunktion lassen sich Mehrelektronenfunktionen konstruieren (vgl. Exkurs-Kapitel 11.1) und damit größere, kompliziertere Systeme, also Moleküle beschreiben.

5.1 Von der Wasserstoffwellenfunktion zum Spinorbital

In der nichtrelativistischen Quantenmechanik ergibt sich eine analytische Lösung der Schrödinger-Gleichung des Wasserstoffatoms - eben die bekannte Wasserstoffwellenfunktion (Glg. 2.11). Durch Einsetzen der Quantenzahlen (n, l, m_l) beschreibt diese Wellenfunktion, die aus Grundvorlesungen der Chemie bekannten s-, p-, d- und f-Orbitale (siehe Abbildung 2.5). Man

spricht hier auch von *räumlichen Orbitalen*. Wenn wir nun im Folgenden solche räumlichen Orbitale als Bausteine zur Approximation einer Mehrelektronenfunktion verwenden wollen, muss das **Pauli-Prinzip** beachtet werden. Dieses besagt, dass zwei Elektronen nicht in allen Quantenzahlen übereinstimmen dürfen¹, sie müssen sich zumindest in der Spinquantenzahl (m_s) unterscheiden. Das wird durch die Einführung von Spinfunktionen α (Spin up \uparrow) und β (Spin down \downarrow) gelöst. Diese Funktionen sind orthonormal:

$$\langle \alpha | \alpha \rangle = \langle \beta | \beta \rangle = 1 \quad (5.1)$$

$$\langle \alpha | \beta \rangle = \langle \beta | \alpha \rangle = 0 \quad (5.2)$$

Erst nach der Angabe der räumlichen Aufenthaltsorte und der Spinkoordinate ist der quantenmechanische Zustand eines Teilchens (hier eines Elektrons) vollständig definiert. Um von einem *räumlichen Orbital* zu einem *Spinorbital* zu gelangen, multipliziert man das räumliche Orbital mit der Spinfunktion.

5.2 Das Pauli-Prinzip und Determinanten

Die Berücksichtigung des Pauli-Prinzips beim Kombinieren von Einelektronenfunktionen zu Mehrelektronenfunktionen geschieht durch die **Antisymmetrie-Bedingung**:

Die Mehrelektronenfunktion ist antisymmetrisch bezüglich der Paar-Vertauschung der Koordinaten x_k und x_l zweier Elektronen ($k \neq l$ und $x = \text{Orts- und Spinkoordinaten}$), d.h. das Vorzeichen der Mehrelektronenfunktion ändert sich durch die Paar-Vertauschung.

Angenommen wir betrachten zwei Elektronen mit den Koordinaten x_1, x_2 . Das Vorzeichen der Wellenfunktion muss sich bei Vertauschung ändern:

$$\Psi(x_1, x_2) = -\Psi(x_2, x_1) \quad (5.3)$$

wobei die Mehrelektronenfunktion Ψ als Produkt aus Einelektronenfunktionen ψ_i aufgebaut wird. Bei der Verwendung von zwei Einelektronenfunktionen ($i=1, 2$), ergeben sich für dieses Produkt folgende Möglichkeiten:

$$\psi_1(x_1) \cdot \psi_2(x_2) \quad (5.4)$$

$$\psi_1(x_2) \cdot \psi_2(x_1) \quad (5.5)$$

Für die Beschreibung der Mehrelektronenfunktion müssen beide Produkte berücksichtigt werden. Um die Antisymmetrie-Bedingung zu erfüllen, werden diese Produkte wie folgt zur

¹Generell gilt das Pauli-Prinzip, formuliert im Jahr 1925 durch den österreichischen Physiker W. Pauli, für Teilchen mit halbzahligem Spin, also Fermionen. Neben den Elektronen sind dies auch Protonen und Neutronen.

Mehrelektronenwellenfunktion Ψ kombiniert:

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_1(x_1)\psi_2(x_2) - \psi_1(x_2)\psi_2(x_1)) \quad (5.6)$$

Wobei der Faktor $\frac{1}{\sqrt{2}}$ die Mehrelektronenfunktion normiert. Vertauscht man nun die Koordinaten x_1 und x_2 , so ergibt sich,

$$\Psi' = \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_1(x_2)\psi_2(x_1) - \psi_1(x_1)\psi_2(x_2)) \quad (5.7)$$

was multipliziert mit -1 , die antisymmetrische Mehrelektronenfunktion ergibt:

$$-\Psi' = \frac{1}{\sqrt{2}} (-\psi_1(x_2)\psi_2(x_1) + \psi_1(x_1)\psi_2(x_2)) = \Psi \quad (5.8)$$

Diese spezielle Art der Kombination von Einelektronenfunktionen zu Mehrelektronenfunktionen ist einfach die **Determinante** einer 2×2 Matrix.

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \psi_1(x_1) & \psi_2(x_1) \\ \psi_1(x_2) & \psi_2(x_2) \end{vmatrix} \quad (5.9)$$

Die Reihen entsprechen den $N = 2$ Elektronen mit den Koordinaten x_1, x_2 . Die Spalten entsprechen den Spinorbitalen ψ_i . Der Normierungsfaktor ist $\frac{1}{\sqrt{N!}}$, mit N als Anzahl der Elektronen.

5.3 Atomorbitale als Einelektronenfunktionen

Zur Approximation von Mehrelektronenfunktion können beispielsweise die Einelektronenfunktionen für das 1s-Orbital des Wasserstoffatoms herangezogen werden:

$$h_{1\alpha} = e^{-\zeta|r|}\alpha \quad (5.10)$$

Auch wenn es auf den ersten Blick nicht so scheinen mag, basiert diese auf der Wellenfunktion des Wasserstoffatoms mit dem Unterschied, dass hier zusätzlich der Spin α berücksichtigt wird, atomare Einheiten verwendet werden und für die Kugelflächenfunktionen und die Laguerre Polynome die Eigenschaften eines 1s-Orbitals gewählt sind ($n = 1, l = 0, m_l = 0$).

Zunächst betrachten wir nur ein Elektron im H_2 - Molekül. Dieses Elektron kann auf je einen von zwei Kernen (1, 2) "lokalisiert" werden. Durch Berücksichtigung des Spins (α, β) ergeben sich *vier verschiedene Einelektronenfunktionen*. In Abbildung 5.1 sind diese vier Möglichkeiten dargestellt. Jede dieser Möglichkeiten stellt ein **Atomorbital (AO)** dar. Veranschaulichend könnte man sagen: Atomorbital, weil die Einelektronenfunktion auf einem Atom "lokalisiert" ist. Um das Elektron in diesem hypothetischen System zu beschreiben,

werden also vier Atomorbitale definiert.

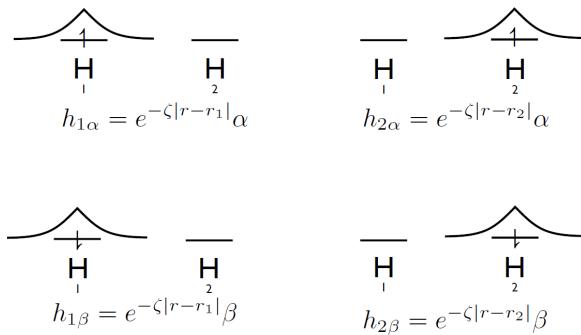


Abbildung 5.1: Darstellung von Einelektronenfunktionen als Atomorbitale. Sitzt das Elektron mit einem "Spin up" an Atom H1, so beschreibt man es mit der Einelektronenfunktion $h_{1\alpha}$. Die "Zelle" sollen die Form der Wellenfunktion skizzieren und röhren von der Exponentialfunktion. Der Exponent $|r - r_1|$ lokalisiert die Einelektronenfunktion auf die Position des Atoms H1.

Im H_2 - Molekül muss man **zwei Elektronen** beschreiben. Das bedeutet, man muss das **Pauli-Prinzip** beachten, weshalb die **Mehrelektronenfunktion** als **Determinante** von Ein-elektronfunktionen aufgebaut werden muss. Die Anzahl an Kombinationsmöglichkeiten bzw. Determinanten für N Elektronen in einem System mit K verschiedenen Einelektronenfunktionen lässt sich wie folgt berechnen:

$$\binom{K}{N} = \frac{K!}{(K-N)!N!} \quad (5.11)$$

Im Fall des H_2 - Moleküls kann man vier Einelektronenfunktionen definieren (Siehe Abbildung 5.1), da ein Elektron vier mögliche Konfigurationen bzgl. Spin und Ort hat. Mit $N = 2$ und $K = 4$ ergibt sich die Anzahl der Determinanten wie folgt²:

$$\binom{4}{2} = \frac{4 \cdot 3 \cdot 2 \cdot 1}{(2 \cdot 1)(2 \cdot 1)} = 6 \quad (5.12)$$

Im Beispiel des H_2 - Moleküls ergeben sich also 6 AO-Determinanten, welche in Abbildung 5.2 als $D_1 - D_6$ bezeichnet werden.

²In Worten formuliert: Sucht man sich für das erste Elektron eine Einelektronenfunktion aus, bleiben 3 weitere Möglichkeiten für das zweite Elektron. Damit hat man drei Determinanten. Sucht man sich für das erste Elektron eine andere Einelektronenfunktion aus, bleiben nur noch 2 weitere Möglichkeiten für das zweite Elektron (die dritte würde sich mit einer Möglichkeit aus dem ersten Fall überschneiden und wäre damit identisch). Damit hat man zwei weitere Determinanten. Sucht man sich wieder eine andere Einelektronenfunktion für das erste Elektron so bleibt nur noch eine weitere Möglichkeit (die anderen beiden Möglichkeiten überschneiden sich wieder) für das zweite Elektron. Damit erhält man $3+2+1 = 6$ Kombinationsmöglichkeiten. Also *sechs* Determinanten bzw. *sechs* Zweielektronenfunktionen.

$$\begin{array}{c}
 \begin{array}{ccccc}
 & \begin{array}{c} \uparrow \\ \downarrow \end{array} & \hline & \begin{array}{c} \uparrow \\ \downarrow \end{array} & \\
 D_1 = \left| \begin{array}{cc} h_{1\alpha}(1) & h_{1\alpha}(2) \\ h_{1\beta}(1) & h_{1\beta}(2) \end{array} \right| & & D_4 = \left| \begin{array}{cc} h_{2\alpha}(1) & h_{2\alpha}(2) \\ h_{2\beta}(1) & h_{2\beta}(2) \end{array} \right| & & \\
 \hline
 \end{array} \\
 \\[10pt]
 \begin{array}{ccccc}
 \begin{array}{c} \begin{array}{cc} \begin{array}{c} \uparrow \\ \downarrow \end{array} & \begin{array}{c} \uparrow \\ \downarrow \end{array} \end{array} & \hline & \begin{array}{cc} \begin{array}{c} \uparrow \\ \downarrow \end{array} & \begin{array}{c} \uparrow \\ \downarrow \end{array} \end{array} & \hline & \\
 D_2 = \left| \begin{array}{cc} h_{1\alpha}(1) & h_{1\alpha}(2) \\ h_{2\beta}(1) & h_{2\beta}(2) \end{array} \right| & & D_5 = \left| \begin{array}{cc} h_{1\alpha}(1) & h_{1\alpha}(2) \\ h_{2\alpha}(1) & h_{2\alpha}(2) \end{array} \right| & & \\
 \hline
 \end{array} \\
 \\[10pt]
 \begin{array}{ccccc}
 \begin{array}{c} \begin{array}{cc} \begin{array}{c} \begin{array}{c} \uparrow \\ \downarrow \end{array} & \begin{array}{c} \uparrow \\ \downarrow \end{array} \end{array} & \hline & \begin{array}{cc} \begin{array}{c} \begin{array}{c} \uparrow \\ \downarrow \end{array} & \begin{array}{c} \uparrow \\ \downarrow \end{array} \end{array} & \hline & \\
 D_3 = \left| \begin{array}{cc} h_{1\beta}(1) & h_{1\beta}(2) \\ h_{2\alpha}(1) & h_{2\alpha}(2) \end{array} \right| & & D_6 = \left| \begin{array}{cc} h_{1\beta}(1) & h_{1\beta}(2) \\ h_{2\beta}(1) & h_{2\beta}(2) \end{array} \right| & & \\
 \hline
 \end{array}
 \end{array}
 \end{array}$$

Abbildung 5.2: Darstellung von Zweielektronenfunktionen als Determinanten von Atomorbitalen. Sitzt Elektron 1 mit "Spin Up" und Elektron 2 mit "Spin Down" auf Atom H1 so beschreibt man es mit der Determinante der Einelektronenfunktionen $h_{1\alpha}$ und $h_{1\beta}$.

Um das H_2 - Molekül zu beschreiben müssen also 6 Determinanten herangezogen werden. Aus unterschiedlichen Linearkombinationen dieser Determinanten kann der elektronische Grundzustand sowie angeregte Zustände, die die Elektronen des H_2 - Molekül einnehmen können, beschrieben werden. Somit stellen diese 6 Determinanten $D_1 - D_6$ eine Basis des "2-Elektronenraums" dar (siehe Exkurs-Kapitel 11.3). Vier dieser Determinanten haben einen Gesamtspin von 0 ($D_1 - D_4$) und beschreiben Singulett-Zustände, zwei davon einen Gesamtspin von 1 (D_5, D_6) und beschreiben sog. Triplet-Zustände des H_2 .

5.4 Molekülorbitale als Einelektronenfunktionen

Für die Beschreibung von Molekülen sind Atomorbitale (AOs) nicht ideal, da sie **nicht orthogonal** sind. Das bringt für die Linearkombination der Determinanten einige Nachteile mit sich. Man versucht daher, durch geschicktes Kombinieren der Atomorbitale andere Orbitale zu konstruieren, welche zueinander orthogonal sind. Solche Orbitale werden **Molekülorbitale (MOs)** genannt. Bei MOs handelt es sich nach wie vor um **Einelektronenfunktionen**. Die Kombination vom AOs zu MOs ist lediglich ein Basiswechsel (vgl. Exkurs-Kapitel 11.4). Eine Möglichkeit wäre beispielsweise die Kombination der Atomorbitale $h_{1\alpha}$ und $h_{2\alpha}$ zum Molekülorbital o_α :

$$o_\alpha = h_{1\alpha} + h_{2\alpha} \quad (5.13)$$

Da MOs aus AOs konstruiert werden, spannen beide den selben Vektorraum auf. Sie stellen aber unterschiedliche Basen dieses Vektorraums dar. **Die Basis der Molekülorbitale ist im Gegensatz zu der Atomorbitalbasis orthogonal.** Die Spinfunktionen α und β sind ebenfalls orthogonal (siehe Glg. (3.6) und (3.7)). Damit ergeben sich für die Integration über diese

Funktionen einige rechnerische Vereinfachungen:

$$\langle o_\alpha | v_\alpha \rangle = \langle o | v \rangle \langle \alpha | \alpha \rangle = 0 \cdot 1 = 0 \quad (5.14)$$

$$\langle o_\alpha | o_\beta \rangle = \langle o | o \rangle \langle \alpha | \beta \rangle = 1 \cdot 0 = 0 \quad (5.15)$$

Anhand des H₂ - Moleküls betrachten wir nun die Approximation von Mehrelektronenfunktionen aus Einelektronenfunktionen in Form von MOs analog zur Beschreibung über AOs in Kapitel 3.3. Man kann beispielsweise die Molekülorbitale verwenden, welche in Abbildung 5.3 dargestellt sind. Es ergeben sich wieder 4 verschiedene Einelektronenfunktionen. Diese sind nun aber nicht mehr an den Kernen lokalisiert, sondern an das Molekül, daher auch die Bezeichnung Molekülorbital.

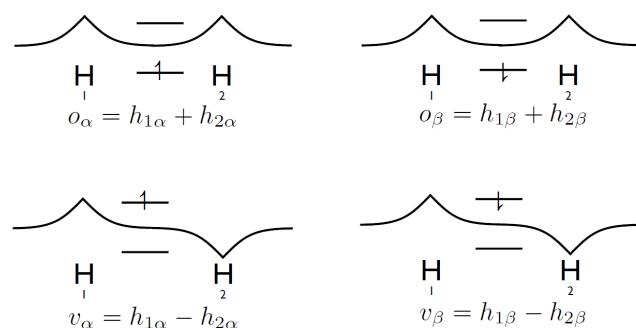


Abbildung 5.3: Darstellung von Einelektronenfunktionen als Molekülorbitale (MOs). Sitzt das Elektron mit einem "Spin up" zwischen Atom H1 und H2 so beschreibt man es mit der Linearkombination aus den Atomorbitalen $h_{1\alpha}$ und $h_{2\alpha}$.

Im H₂ - Molekül müssen zwei Elektronen beschrieben werden, d.h. das **Pauli-Prinzip** muss beachtet werden, weshalb die **Mehrelektronenfunktion** als **Determinante** von Einelektronenfunktionen (hier MOs) aufgebaut werden muss. Es gilt dieselbe Kombinatorik (Glg. 5.11) und man erhält die 6 MO-Determinanten, welche in Abbildung 5.4 mit $M_1 - M_6$ bezeichnet werden.

$$\begin{array}{ccc}
 \overline{\begin{array}{c} \text{1} \\ \text{1} \end{array}} & & \overline{\begin{array}{c} \text{1} \\ \text{1} \end{array}} \\
 M_1 = \left| \begin{array}{cc} o_\alpha(1) & o_\alpha(2) \\ o_\beta(1) & o_\beta(2) \end{array} \right| & M_4 = \left| \begin{array}{cc} v_\alpha(1) & v_\alpha(2) \\ v_\beta(1) & v_\beta(2) \end{array} \right| \\
 \\
 \overline{\begin{array}{c} \text{1} \\ \text{1} \end{array}} & & \overline{\begin{array}{c} \text{1} \\ \text{1} \end{array}} \\
 M_2 = \left| \begin{array}{cc} o_\beta(1) & o_\beta(2) \\ v_\alpha(1) & v_\alpha(2) \end{array} \right| & M_5 = \left| \begin{array}{cc} o_\alpha(1) & o_\alpha(2) \\ v_\alpha(1) & v_\alpha(2) \end{array} \right| \\
 \\
 \overline{\begin{array}{c} \text{1} \\ \text{1} \end{array}} & & \overline{\begin{array}{c} \text{1} \\ \text{1} \end{array}} \\
 M_3 = \left| \begin{array}{cc} o_\alpha(1) & o_\alpha(2) \\ v_\beta(1) & v_\beta(2) \end{array} \right| & M_6 = \left| \begin{array}{cc} o_\beta(1) & o_\beta(2) \\ v_\beta(1) & v_\beta(2) \end{array} \right|
 \end{array}$$

Abbildung 5.4: Darstellung von Zweielektronenfunktionen als Determinanten von Molekülorbitalen.

Wichtig: Man sollte strikt zwischen Einelektronenfunktionen und Mehrelektronenfunktionen unterscheiden, jedoch dabei die mathematische Analogie dieser Objekte nicht versäumen. Atomorbitale bzw. Molekülorbitale sind Basen des gleichen Vektorraums, nämlich des Vektorraums, in welchem Einelektronenfunktionen zusammengefasst werden. AO- bzw. MO-Determinanten sind ebenso Basen des gleichen Vektorraums, jedoch des Vektorraums, in welchem Mehrelektronenfunktionen zusammengefasst werden.

So wie sich MOs aus AOs konstruieren lassen und umgekehrt, lassen sich also auch AO-Determinanten und MO-Determinanten ineinander überführen.

5.4.1 AO-Determinanten und MO-Determinanten sind ineinander überführbar

Einelektronenfunktionen in Form von Atomorbitalen oder Molekülorbitalen sind Basisvektoren des gleichen Vektorraums (Hilbertraum). Über einen Basiswechsel kann man von einer Basis zur anderen wechseln. Das bedeutet in weiterer Folge, dass man AO-Determinanten D_k als Summe von MO-Determinanten M_k und vice versa darstellen kann.

$$\begin{aligned}
 M_1 &= \begin{vmatrix} o_\alpha(1) & o_\alpha(2) \\ o_\beta(1) & o_\beta(2) \end{vmatrix} = o_\alpha(1)o_\beta(2) - o_\alpha(2)o_\beta(1) = \\
 &= (h_{1\alpha}(1) + h_{2\alpha}(1))(h_{1\beta}(2) + h_{2\beta}(2)) - (h_{1\beta}(1) + h_{2\beta}(1))(h_{1\alpha}(2) + h_{2\alpha}(2)) = \\
 &= (h_{1\alpha}(1)h_{1\beta}(2) + h_{1\alpha}(1)h_{2\beta}(2) + h_{2\alpha}(1)h_{1\beta}(2) + h_{2\alpha}(1)h_{2\beta}(2)) - \\
 &\quad - (h_{1\beta}(1)h_{1\alpha}(2) + h_{1\beta}(1)h_{2\alpha}(2) + h_{2\beta}(1)h_{1\alpha}(2) + h_{2\beta}(1)h_{2\alpha}(2)) = \\
 &= h_{1\alpha}(1)h_{1\beta}(2) - h_{1\beta}(1)h_{1\alpha}(2) + h_{1\alpha}(1)h_{2\beta}(2) - h_{2\beta}(1)h_{1\alpha}(2) + \\
 &\quad + h_{1\beta}(1)h_{2\alpha}(2) - h_{2\alpha}(1)h_{1\beta}(2) + h_{2\alpha}(1)h_{2\beta}(2) - h_{2\beta}(1)h_{2\alpha}(2) = \\
 &= \begin{vmatrix} h_{1\alpha}(1) & h_{1\alpha}(2) \\ h_{1\beta}(1) & h_{1\beta}(2) \end{vmatrix} + \begin{vmatrix} h_{1\alpha}(1) & h_{1\alpha}(2) \\ h_{2\beta}(1) & h_{2\beta}(2) \end{vmatrix} - \begin{vmatrix} h_{1\beta}(1) & h_{1\beta}(2) \\ h_{2\alpha}(1) & h_{2\alpha}(2) \end{vmatrix} + \begin{vmatrix} h_{2\alpha}(1) & h_{2\alpha}(2) \\ h_{2\beta}(1) & h_{2\beta}(2) \end{vmatrix} = \\
 &= D_1 + D_2 - D_3 + D_4
 \end{aligned}$$

Dasselbe gilt auch für die anderen MO-Determinanten:

$$M_2 = -D_1 - D_2 - D_3 + D_4$$

$$M_3 = D_1 - D_2 - D_3 - D_4$$

$$M_4 = D_1 - D_2 + D_3 + D_4$$

$$M_5 = 2D_5$$

$$M_6 = 2D_6$$

Und auch umgekehrt von MO-Determinanten zu AO-Determinanten:

$$4D_1 = M_1 - M_2 + M_3 + M_4$$

$$4D_2 = M_1 - M_2 - M_3 - M_4$$

$$4D_3 = -M_1 - M_2 - M_3 + M_4$$

$$4D_4 = M_1 + M_2 - M_3 + M_4$$

$$2D_5 = M_5$$

$$2D_6 = M_6$$

In beiden Darstellungen (AO und MO) fällt auf, dass sich **Singulett** (D_1, D_2, D_3, D_4 bzw. M_1, M_2, M_3, M_4) und **Tripletts** (D_5, D_6 bzw. M_5, M_6) bei dieser Vorgehensweise **nicht mischen**.

Vergleich von AO_s und MO_s in einer exemplarischen Rechnung

Wenn man bei der Berechnung eines Mehrelektronensystems alle möglichen Determinanten berücksichtigt, so nennt man dieses Verfahren **Full-CI** (siehe Kapitel 4). Die Wellenfunktion für das Molekül H_2 wurde mit diesem Verfahren für Wasserstoffatome im Abstand $|r_1 - r_2|$ von 0.75 Å gerechnet. Die Mehrelektronenwellenfunktion kann dabei über AO-Determinanten (D_i) oder über MO-Determinanten (M_i) aufgebaut werden:

$$\Psi_k = \sum_{i=1}^6 d_i D_i = \sum_{i=1}^6 m_i M_i$$

Der H_2 Grundzustand lässt sich in der AO- oder MO-Basis angeben:

$$\Psi_0 = 0.439D_1 + 0.554D_2 - 0.554D_3 + 0.439D_4 = 0.993M_1 - 0.115M_4$$

Ebenso der erste angeregte Zustand:

$$\Psi_1 = -0.707D_1 + 0.707D_4 = 0.707M_1 - 0.707M_4$$

Die Zahlen vor den Determinanten geben an, wie stark die jeweilige Determinante zur Mehrelektronenwellenfunktion beiträgt (sie berechnen sich aus dem Full-CI Verfahren.)

Betrachtet man die Beiträge der einzelnen Determinanten, der Atomorbitale bzw. der Molekülorbitale zur Wellenfunktion in Abhängigkeit des Kern-Kern-Abstands ergeben sich die Graphen in Abbildung 5.5. Bei der Interpretation zweier Atome, die sich nahe sind, also eine Bindung eingehen, eignen sich Molekülorbitale besser, da man hier im Prinzip den größten Beitrag von einer Determinante M_1 liefert bekommt. Die Interpretation zweier Atome, die weit voneinander entfernt liegen, also kaum wechselwirken, fällt über Atomorbitale leichter, da sich hier zwei Determinanten D_2 , D_3 in ihrem Beitrag zur Wellenfunktion eindeutig hervorheben. Generell sieht man, dass die **Wahl der Einelektronenfunktionen** (AOs oder MOs) einen wesentlichen Einfluss auf die Koeffizienten bei der Beschreibung der Mehrelektronenfunktion als Linearkombination von AO- bzw. MO-Determinanten hat.

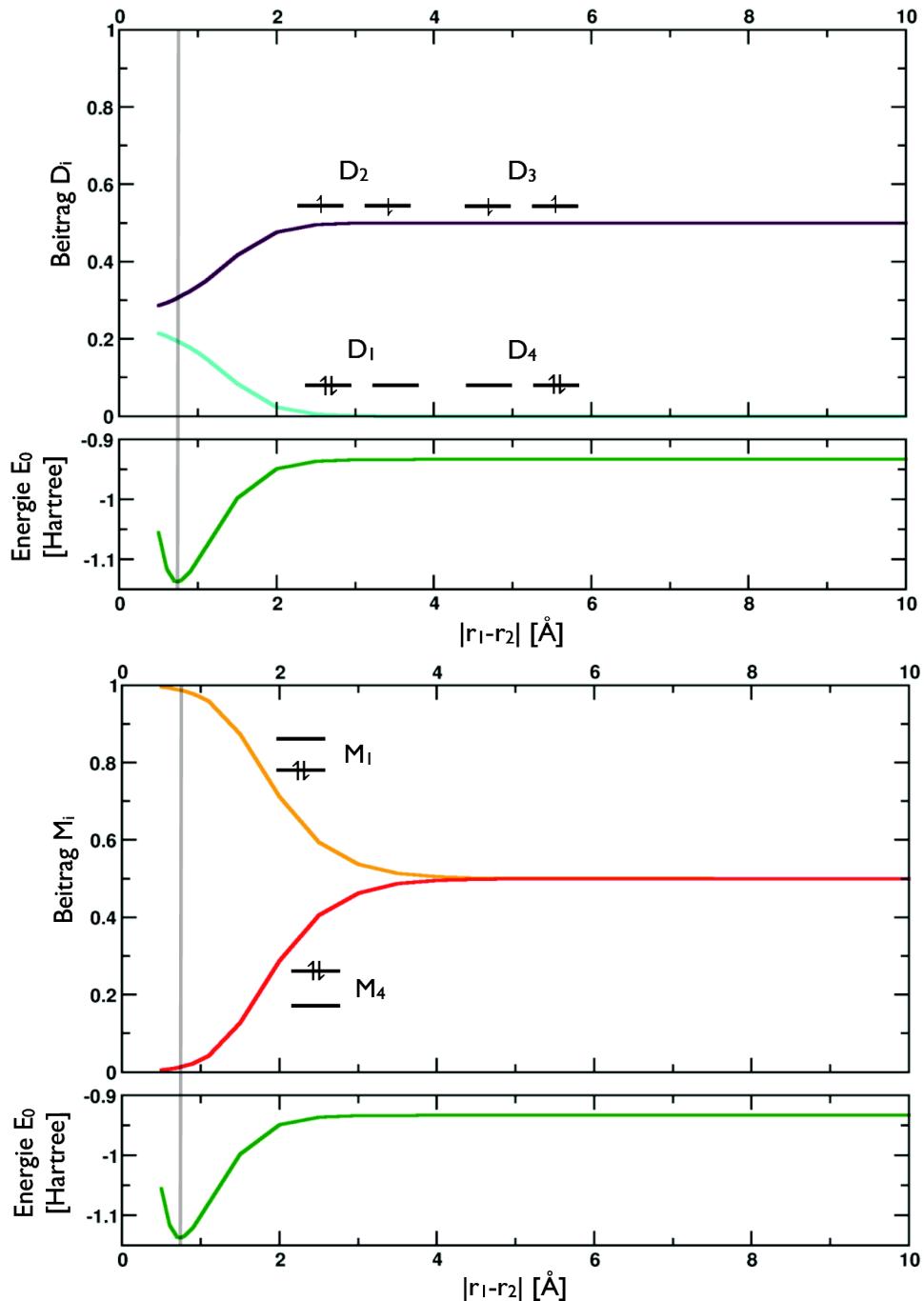


Abbildung 5.5: Beitrag der (a) AO-Determinanten bzw. (b) MO-Determinanten zur Mehrelektronenwellenfunktion als Funktion des Kern-Kern-Abstands im H_2 -Molekül.

Kapitel 6

Das Full-CI-Verfahren

Die Strategie zur Beschreibung von Mehrelektronensystemen ist in einen Rahmen gesetzt: Wir definieren den elektronischen Hamiltonoperator und approximieren die exakte Mehr-elektronenwellenfunktion mithilfe von Determinanten.

Im Rahmen dieses Kapitels wird erläutert, wie man den elektronischen Grundzustand eines Systems durch Einbeziehung sämtlicher Determinanten approximiert und wie dessen Energie als Erwartungswert berechnet wird. Das sogenannte Full Configuration Interaction (Full-CI) Verfahren wurde bereits in einem Beispiel in Kapitel 3 erwähnt. Nun sollen die Grundgedanken dieser Methode erläutert werden.

Dazu wird zunächst das Variationsprinzip, welches zum Auffinden des elektronischen Grundzustandes verwendet wird, erörtert.

Anschließend wird auf die Berechnung des Erwartungswertes anhand des H₂ - Moleküls eingegangen. Es wird sich zeigen, dass man den Hamiltonoperator als Matrix darstellen kann, was die ganze Berechnung des Grundzustandes auf das Diagonalisieren einer Matrix führt.

6.1 Lösungen der Schrödinger-Gleichung

Um ganz allgemein ein System quantenmechanisch zu beschreiben, ist die Schrödinger-Gleichung in ihrer zeitunabhängigen Form zu lösen. Für zwei Eigenfunktionen zum Hamiltonoperator Ψ_i und Ψ_j gilt:

$$\hat{H}\Psi_i = E_i \Psi_i \quad (6.1)$$

$$\hat{H}\Psi_j = E_j \Psi_j \quad (6.2)$$

Das Skalarprodukt von Eigenfunktionen (z.B. von Ψ_i und Ψ_j) verschwindet, falls $i \neq j$, also wenn die Eigenfunktionen orthogonal sind. Mathematisch wird das mit dem **Kroneckerdelta** δ_{ij} ausgedrückt. Für den Fall, dass $i = j$ ist das Kroneckerdelta 1, falls $i \neq j$ nimmt es den Wert 0 an.

$$\int \Psi_i^* \Psi_j dx^{3n} = \langle \Psi_i | \Psi_j \rangle = \delta_{ij} \quad (6.3)$$

Der Hamiltonoperators \hat{H} ist ein **hermiter Operator**¹. Die Eigenfunktionen eines hermiten Operators sind orthogonal und bilden ein Orthonormalsystem. Es zeigt sich, dass der Erwartungswert bezüglich des Hamiltonoperators, ein gewichteter Mittelwert aller Eigenwerte ist:

$$\int \Psi_i^* \hat{H} \Psi_j dx^{3n} = \langle \Psi_i | \hat{H} \Psi_j \rangle = \langle \Psi_i | E_j \Psi_j \rangle = E_j \delta_{ij} \quad (6.4)$$

Bei der Beschreibung von Mehrelektronensystemen steht man vor dem Problem, dass man keine analytisch lösbarer Mehrelektronenwellenfunktionen zu Verfügung hat. Durch den Aufbau von Mehrelektronenfunktionen aus Einelektronenfunktionen hat man zwar eine numerische Lösung, welche aber keine Eigenfunktion zum Hamiltonoperator darstellt. Somit kann man die Energie nicht einfach in der obigen Form Glg.(4.1) bzw. (4.2) als Eigenwert E_i bzw. E_i erhalten. Das sogenannte **Variationsprinzip** verschafft hier Abhilfe.

¹Der Hamiltonoperator ist selbstadjugiert und kann als selbstadjugierte Matrix dargestellt werden. Ein selbstadjugierter Operator im komplexen \mathbb{C} ist eine hermitische Matrix und im reellen \mathbb{R} eine symmetrische Matrix. Sowohl symmetrische als auch hermitische Matrizen sind diagonalisierbar!

6.1.1 Das Variationsprinzip für den Grundzustand

Jede beliebige Funktion χ im Hilbertraum² ist als Linearkombination von Eigenfunktionen Ψ_i darstellbar.

$$\chi = \sum_i k_i \Psi_i \quad (6.5)$$

Jede dieser Eigenfunktionen entspricht einem Zustand. Die Eigenfunktion mit dem kleinsten Eigenwert entspricht dem Grundzustand Ψ_0 . Sind die Eigenfunktionen nun orthogonal, so entfallen Terme mit $i \neq j$ und der Energieerwartungswert berechnet sich als Summe über die Koeffizienten $k_{i,j}$:

$$\begin{aligned} \langle E \rangle &= \langle \chi | \hat{H} | \chi \rangle = \langle \sum_i k_i \Psi_i | H | \sum_j k_j \Psi_j \rangle = \langle \sum_i k_i \Psi_i | \sum_j E_j k_j \Psi_j \rangle = \\ &= \langle \sum_i \sum_j k_i E_j k_j \Psi_i | \Psi_j \rangle = \sum_i \sum_j k_i E_j k_j \langle \Psi_i | \Psi_j \rangle = \sum_i k_i^2 E_i \end{aligned}$$

Im letzten Schritt wird die Doppelsumme auf eine einfache Summation reduziert. Hier sieht man nun: Wenn alle Eigenwerte E_i mit $i > 0$ größer als der Eigenwert E_0 sind, gibt es keine Funktion χ im Hilbertraum, die eine niedrigere Energie als die zum Eigenwert E_0 zugehörige Eigenfunktion Ψ_0 ! **Darauf begründet sich das sogenannte Variationsprinzip.** Das Variationsprinzip besagt nun in weiterer Folge, dass es einen Erwartungswert $\langle E \rangle$ gibt, dessen Untergrenze die Grundzustandsenergie E_0 darstellt.

$$\langle E \rangle = \langle \chi | \hat{H} | \chi \rangle \geq E_0 \quad (6.6)$$

Mit diesem Erwartungswert ist eine Test-Wellenfunktion χ verknüpft. Um die Wellenfunktion für den Grundzustand anzunähern, geht man nun wie folgt vor:

1. Wahl einer beliebigen Test-Wellenfunktion χ im Hilbertraum
2. Berechnung des Erwartungswertes $\langle E \rangle = \langle \chi | \hat{H} | \chi \rangle$
3. Veränderung von χ und erneute Berechnung von $\langle E \rangle \rightarrow$ Wiederholen bis $\langle E \rangle$ minimal wird

Je mehr Freiheitsgrade und Variationsmöglichkeiten man für die Test-Wellenfunktion χ zulässt, desto besser wird der Grundzustand durch χ angenähert. Für den berechneten Erwartungswert $\langle E \rangle$ gilt immer: $\langle E \rangle > E_0$!

Im Allgemeinen liefert das Variationsprinzip also eine Vorgehensweise, den kleinsten Eigenwert und die damit verknüpfte Eigenfunktion zu finden.

²Der Hilbertraum ist ein spezieller Vektorraum. Quantenmechanische Zustände werden als Vektoren im Hilbertraum aufgefasst.

6.1.2 Näherung des Grundzustandes

Die Test-Wellenfunktion wird durch Kombination von geeignet erscheinenden Funktionen aufgebaut. Diese Funktionen sind über Koeffizienten k_i unterschiedlich gewichtet. Damit sind die Koeffizienten k_i die Freiheitsgrade und Variationsmöglichkeiten der Test-Wellenfunktion. Der Erwartungswert hängt von der Wahl der Koeffizienten ab:

$$\langle E(k_i) \rangle = \langle \chi(k_i) | \hat{H} | \chi(k_i) \rangle \quad (6.7)$$

Um die Wellenfunktion für den Grundzustand anzunähern, muss der Koeffizient des Eigenwertes E_0 maximiert werden. Um das zu erreichen, werden die Koeffizienten k_i variiert, das sich der Erwartungswert minimiert. Die Minimierung des Energieerwartungswertes verläuft über die üblichen Minimierungsverfahren (Steepest Descent, Newton-Raphson,...) in Abhängigkeit der Koeffizienten k_i .

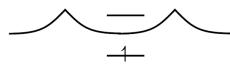
Man erhält schließlich nicht nur den Energieerwartungswert $\langle E(k_i) \rangle$ sondern auch die approximierte Wellenfunktion $\chi(k_i)$ in Abhängigkeit der Koeffizienten k_i .

Das bloße Auffinden des Grundzustandes mittels Variationsprinzip

1. Wahl der Atomorbitale (AOs)



2. Konstruktion der orthonormalen Molekülorbitale (MOs) aus den AOs



3. Konstruktion aller möglichen Determinanten M_i aus MOs



4. Suche Ψ_0 mittels Variationsprinzip durch Minimierung des Energieerwartungswertes einer Linearkombination aus M_i

$$\langle \chi(k_i) \hat{H} \chi(k_j) \rangle = \langle \sum k_i M_i \hat{H} \sum k_j M_j \rangle = \sum \sum k_i k_j \langle M_i \hat{H} M_j \rangle \rightarrow \min$$

$$\Psi_0 = 0.993M_1 - 0.115M_4$$

6.2 Full-CI - Berechnung des H₂

Am Beispiel des H₂-Moleküls soll nun das Full Configuration Interaction (Full-CI) Verfahren erläutert werden. Die Test-Wellenfunktion für das H₂-Molekül wird durch Linearkombination geeigneter Funktionen, wie z.B. Molekülorbitaldeterminanten M_i approximiert;

$$\chi(k_i) = \sum k_i M_i \quad (6.8)$$

Der Energieerwartungswert berechnet sich wie folgt:

$$\langle \chi(k_i) | \hat{H} | \chi(k_j) \rangle = \left\langle \sum_i k_i M_i \hat{H} \sum_j k_j M_j \right\rangle = \sum_{i,j} k_i k_j \langle M_i | \hat{H} | M_j \rangle \quad (6.9)$$

Um den Erwartungswert für das H₂ - Molekül zu berechnen, wird also eine Summe von Integralen der Form $\langle M_i | \hat{H} | M_j \rangle$ gebildet, wobei diese mit einem Faktor k_i gewichtet in den Erwartungswert eingehen. Dabei ist \hat{H} der elektronische Hamiltonoperator

$$\hat{H}_{elec} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (6.10)$$

Beim H₂ - Molekül mit zwei Elektronen ($N = 2$) und zwei Kernen $M = 2$ mit $Z_A = 1$ ist der Hamiltonoperator:

$$\hat{H}_{elec} = \left(-\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \sum_{A=1}^2 \frac{1}{r_{1A}} \right) + \left(-\frac{1}{2} \nabla_2^2 - \sum_{A=1}^2 \frac{1}{r_{2A}} \right) + \frac{1}{r_{12}} = \hat{h}(1) + \hat{h}(2) + \frac{1}{r_{12}} \quad (6.11)$$

Der elektronische Hamiltonoperator lässt sich also in Form von zwei Einelektronenoperatoren $\hat{h}(1)$ und $\hat{h}(2)$ und einem Zweielektronenoperator $\frac{1}{r_{12}}$ darstellen.

Um den Erwartungswert zu berechnen, müssen sämtliche Terme der Summe in Glg. (4.7) berechnet werden. Im folgenden werden einige dieser Terme exemplarisch behandelt. Hier wird sich zeigen, wieso die Verwendung von orthonormalen Einelektronenfunktionen (also MOs) so vorteilhaft ist. Viele der Integrale in den Termen ergeben 1 oder 0, aufgrund der gewählten orthogonalen MO-Basis.

6.2.1 Auswertung des $\langle M_1 | \hat{H} | M_1 \rangle$ -Terms

Zunächst soll der **Einelektronenoperator** $\hat{h}(1)$ also für das Elektron 1 betrachtet werden. Wir schreiben die Determinante M_1 aus,

$$\langle M_1 | \hat{h}(1) | M_1 \rangle = \langle o_\alpha(1) o_\beta(2) - o_\beta(1) o_\alpha(2) | \hat{h}(1) | o_\alpha(1) o_\beta(2) - o_\beta(1) o_\alpha(2) \rangle$$

und trennen in vier Teile:

$$\begin{aligned} &= \langle o_\alpha(1) o_\beta(2) | \hat{h}(1) | o_\alpha(1) o_\beta(2) \rangle - \langle o_\alpha(1) o_\beta(2) | \hat{h}(1) | o_\beta(1) o_\alpha(2) \rangle \\ &\quad - \langle o_\beta(1) o_\alpha(2) | \hat{h}(1) | o_\alpha(1) o_\beta(2) \rangle + \langle o_\beta(1) o_\alpha(2) | \hat{h}(1) | o_\beta(1) o_\alpha(2) \rangle \end{aligned}$$

Die Molekülorbitale, welche das Elektron 1 nicht beinhalten, werden vom $\hat{h}(1)$ Operator nicht beeinflusst, können somit herausgehoben werden:

$$\begin{aligned} &= \langle o_\alpha(1) | \hat{h}(1) | o_\alpha(1) \rangle \langle o_\beta(2) o_\beta(2) \rangle - \langle o_\alpha(1) | \hat{h}(1) | o_\beta(1) \rangle \langle o_\beta(2) o_\alpha(2) \rangle \\ &\quad - \langle o_\beta(1) | \hat{h}(1) | o_\alpha(1) \rangle \langle o_\alpha(2) o_\beta(2) \rangle + \langle o_\beta(1) | \hat{h}(1) | o_\beta(1) \rangle \langle o_\alpha(2) o_\alpha(2) \rangle \end{aligned}$$

Des Weiteren können wir die Spinorbitale in Ortsorbitale und Spinfunktionen auftrennen:

$$\begin{aligned} &= \langle o_\alpha(1) | \hat{h}(1) | o_\alpha(1) \rangle \langle o(2) o(2) \rangle \langle \beta | \beta \rangle + \langle o_\alpha(1) | \hat{h}(1) | o_\beta(1) \rangle \langle o(2) o(2) \rangle \langle \beta | \alpha \rangle \\ &\quad - \langle o_\beta(1) | \hat{h}(1) | o_\alpha(1) \rangle \langle o_\alpha(2) o_\beta(2) \rangle \langle \alpha | \beta \rangle + \langle o_\beta(1) | \hat{h}(1) | o_\beta(1) \rangle \langle o(2) o(2) \rangle \langle \alpha | \alpha \rangle \end{aligned}$$

Davon bleiben lediglich Skalarprodukte erhalten, welche denselben Index tragen (siehe Kronecker-Delta):

$$= \langle o_\alpha(1) | \hat{h}(1) | o_\alpha(1) \rangle + \langle o_\beta(1) | \hat{h}(1) | o_\beta(1) \rangle$$

Die verbleibenden Spinorbitale werden wieder in Ortsorbitale und Spinfunktionen aufgetrennt:

$$= \langle o(1) | \hat{h}(1) | o(1) \rangle \langle \alpha | \alpha \rangle + \langle o(1) | \hat{h}(1) | o(1) \rangle \langle \beta | \beta \rangle$$

Die Spinfunktionen ergeben wieder 1 (siehe Kroneckerdelta). Damit ergibt sich für den Einelektronenoperator $\hat{h}(1)$ der Erwartungswert:

$$= \langle o(1) | \hat{h}(1) | o(1) \rangle + \langle o(1) | \hat{h}(1) | o(1) \rangle = 2 \langle o(1) | \hat{h}(1) | o(1) \rangle$$

Analog kann für den **Einelektronenoperator** $\hat{h}(2)$ hergeleitet werden:

$$\langle M_1 | \hat{h}(2) | M_1 \rangle = 2 \langle o(2) | \hat{h}(2) | o(2) \rangle = 2 \langle o(1) | \hat{h}(1) | o(1) \rangle$$

Für den **Zweielektronenoperator** - also dem **Coulomb-Anteil** - kann analog den Einelektronenoperatoren vorgegangen werden:

$$\begin{aligned}
 \left\langle M_1 \left| \frac{1}{r_{12}} \right| M_1 \right\rangle &= \left\langle o_\alpha(1)o_\beta(2) - o_\beta(1)o_\alpha(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| o_\alpha(1)o_\beta(2) - o_\beta(1)o_\alpha(2) \right\rangle \\
 &= \left\langle o_\alpha(1)o_\beta(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| o_\alpha(1)o_\beta(2) \right\rangle - \left\langle o_\alpha(1)o_\beta(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| o_\beta(1)o_\alpha(2) \right\rangle \\
 &\quad - \left\langle o_\beta(1)o_\alpha(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| o_\alpha(1)o_\beta(2) \right\rangle + \left\langle o_\beta(1)o_\alpha(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| o_\beta(1)o_\alpha(2) \right\rangle \\
 &= 2 \left\langle o_\alpha(1)o_\beta(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| o_\alpha(1)o_\beta(2) \right\rangle - 2 \left\langle o_\alpha(1)o_\beta(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| o_\beta(1)o_\alpha(2) \right\rangle \\
 &= 2 \left\langle o(1)o(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| o(1)o(2) \right\rangle \langle \alpha|\alpha\rangle \langle \beta|\beta\rangle - 2 \left\langle o(1)o(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| o(1)o(2) \right\rangle \langle \alpha|\beta\rangle \langle \beta|\alpha\rangle \\
 &= 2 \left\langle o(1)o(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| o(1)o(2) \right\rangle
 \end{aligned}$$

Gesamter Anteil von M_1 zum Erwartungswert

Der elektronische Hamiltonoperator für die Determinante M_1 liefert somit folgende Erwartungswerte:

$$\langle M_1 | \hat{H} | M_1 \rangle = 4 \langle o(1) | \hat{h}(1) | o(1) \rangle + 2 \left\langle o(1)o(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| o(1)o(2) \right\rangle$$

was man auch vereinfachend wie folgt schreibt:

$$\langle M_1 | \hat{H} | M_1 \rangle = 4h_{oo} + 2J_{oo}$$

Achtung: h_{oo} und J_{oo} sind keine Operatoren sondern Erwartungswerte!

6.2.2 Auswertung des $\langle M_5 | \hat{H} | M_5 \rangle$ - Terms

Vom Prinzip her wird hier analog wie bei der vorhergegangen Auswertung des $\langle M_1 | \hat{H} | M_1 \rangle$ - Terms verfahren. Wir wollen nun die Spinorbitale gleich vorweg in Ortsorbitale und Spinfunktionen auftrennen:

$$\begin{aligned}\langle M_5 | \hat{H} | M_5 \rangle &= \langle o_\alpha(1) v_\alpha(2) - v_\alpha(1) o_\alpha(2) | \hat{H} | o_\alpha(1) v_\alpha(2) - v_\alpha(1) o_\alpha(2) \rangle \\ &= \langle o(1) v(2) - v(1) o(2) | \hat{H} | o(1) v(2) - v(1) o(2) \rangle \langle \alpha | \alpha \rangle \langle \alpha | \alpha \rangle \\ &= \langle o(1) v(2) - v(1) o(2) | \hat{H} | o(1) v(2) - v(1) o(2) \rangle\end{aligned}$$

Es wird wieder der **Einelektronenoperator** $\hat{h}(1)$ betrachtet:

$$\begin{aligned}\langle M_5 | \hat{h}(1) | M_5 \rangle &= \langle o(1) v(2) - v(1) o(2) | \hat{h}(1) | o(1) v(2) - v(1) o(2) \rangle \\ &= \langle o(1) v(2) | \hat{h}(1) | o(1) v(2) \rangle - \langle o(1) v(2) | \hat{h}(1) | v(1) o(1) \rangle \\ &\quad - \langle v(1) o(2) | \hat{h}(1) | o(1) v(2) \rangle + \langle v(1) o(2) | \hat{h}(1) | v(1) o(2) \rangle \\ &= \langle o(1) \hat{h}(1) o(1) \rangle \langle v(2) v(2) \rangle - \langle o(1) \hat{h}(1) v(1) \rangle \langle v(2) o(2) \rangle \\ &\quad - \langle v(1) \hat{h}(1) o(1) \rangle \langle o(2) v(2) \rangle + \langle v(1) \hat{h}(1) v(1) \rangle \langle o(2) o(2) \rangle \\ &= \langle o(1) \hat{h}(1) o(1) \rangle + \langle v(1) \hat{h}(1) v(1) \rangle\end{aligned}$$

Analog kann für den **Einelektronenoperator** $\hat{h}(2)$ hergeleitet werden:

$$\begin{aligned}\langle M_5 | \hat{h}(2) | M_5 \rangle &= \langle o(2) \hat{h}(2) o(2) \rangle + \langle v(2) \hat{h}(2) v(2) \rangle \\ &= \langle o(1) \hat{h}(1) o(1) \rangle + \langle v(1) \hat{h}(1) v(1) \rangle\end{aligned}$$

Und für den **Coulomb-Anteil**:

$$\begin{aligned}
 \left\langle M_5 \left| \frac{1}{r_{12}} \right| M_5 \right\rangle &= \left\langle o(1) v(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| o(1) v(2) \right\rangle - \left\langle o(1) v(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| v(1) o(2) \right\rangle - \\
 &\quad - \left\langle v(1) o(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| o(1) v(2) \right\rangle + \left\langle v(1) o(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| v(1) o(2) \right\rangle = \\
 &= 2 \left\langle o(1) v(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| o(1) v(2) \right\rangle - 2 \left\langle o(1) v(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| v(1) o(2) \right\rangle
 \end{aligned}$$

Gesamter Anteil von M_5 zum Erwartungswert

Der elektronische Hamiltonoperator für die Determinante M_5 liefert somit folgende Erwartungswerte:

$$\begin{aligned}
 \langle M_5 | \hat{H} | M_5 \rangle &= 2 \langle o(1) h(1) o(1) \rangle + 2 \langle v(1) h(1) v(1) \rangle + \\
 &\quad + 2 \left\langle o(1) v(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| o(1) v(2) \right\rangle - 2 \left\langle o(1) v(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| v(1) o(2) \right\rangle
 \end{aligned}$$

was man auch vereinfachend wie folgt schreibt:

$$\langle M_5 | \hat{H} | M_5 \rangle = 2h_{oo} + 2h_{vv} + 2J_{ov} - 2K_{ov}$$

6.2.3 Auswertung eines gemischten Terms: $\langle M_1 | \hat{H} | M_4 \rangle$

Nun betrachten wir gemischte Terme über Determinanten unterschiedlichem Index:

$$\begin{aligned}
 \langle M_1 | \hat{H} | M_4 \rangle &= \langle o_\alpha(1) o_\beta(2) - o_\beta(1) o_\alpha(2) | \hat{H} | v_\alpha(1) v_\beta(2) - v_\beta(1) v_\alpha(2) \rangle = \\
 &= \langle o(1) o(2) | \hat{H} | v(1) v(2) \rangle \langle \alpha | \alpha \rangle \langle \beta | \beta \rangle - \langle o(1) o(2) | \hat{H} | v(1) v(2) \rangle \langle \alpha | \beta \rangle \langle \beta | \alpha \rangle - \\
 &\quad - \langle o(1) o(2) | \hat{H} | v(1) v(2) \rangle \langle \beta | \alpha \rangle \langle \alpha | \beta \rangle - \langle o(1) o(2) | \hat{H} | v(1) v(2) \rangle \langle \beta | \beta \rangle \langle \alpha | \alpha \rangle = \\
 &= 2 \langle o(1) o(2) | \hat{H} | v(1) v(2) \rangle
 \end{aligned}$$

Für den **Einelektronenoperator** $h(1)$ ergibt sich:

$$\langle M_1 | \hat{h}(1) | M_4 \rangle = 2 \langle o(1) o(2) | \hat{h}(1) | v(1) v(2) \rangle = 2 \langle o(1) | \hat{h}(1) | v(1) \rangle \langle o(2) | v(2) \rangle = 0$$

Analog für den **Einelektronenoperator** $h(2)$:

$$\langle M_1 | \hat{h}(2) | M_4 \rangle = 0$$

Der **Coulomb-Anteil** des Hamiltonoperators ergibt:

$$\left\langle M_1 \left| \frac{1}{r_{12}} \right| M_4 \right\rangle = 2 \left\langle o(1) o(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| v(1) v(2) \right\rangle$$

Der elektronische Hamiltonoperator für den gemischten Term ist insgesamt:

$$\langle M_1 | \hat{H} | M_4 \rangle = 2 \left\langle o(1) o(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| v(1) v(2) \right\rangle$$

was man auch vereinfachend wie folgt schreibt:

$$\langle M_1 | \hat{H} | M_4 \rangle = 2 K_{ov}$$

6.2.4 Auswertung des gemischten Terms $\langle M_1 | \hat{H} | M_5 \rangle$

Im Beispiel von M_1 und M_5 sehen wir noch vor dem expliziten Ausrechnen, dass sich alle Terme aufheben.

$$\begin{aligned} \langle M_1 | \hat{H} | M_5 \rangle &= \langle o_\alpha(1) o_\beta(2) - o_\beta(1) o_\alpha(2) | \hat{H} | o_\alpha(1) v_\alpha(2) - v_\alpha(1) o_\alpha(2) \rangle = \\ &= \langle o_\alpha(1) o_\beta(2) | \hat{H} | o_\alpha(1) v_\alpha(2) \rangle - \langle o_\alpha(1) o_\beta(2) | \hat{H} | v_\alpha(1) o_\alpha(2) \rangle - \\ &\quad - \langle o_\beta(1) o_\alpha(2) | \hat{H} | o_\alpha(1) v_\alpha(2) \rangle + \langle o_\beta(1) o_\alpha(2) | \hat{H} | v_\alpha(1) o_\alpha(2) \rangle = \\ &= \langle o(1) o(2) | \hat{H} | o(1) v(2) \rangle \langle \alpha | \alpha \rangle \langle \beta | \alpha \rangle + \langle o(1) o(2) | \hat{H} | v(1) o(2) \rangle \langle \alpha | \alpha \rangle \langle \beta | \alpha \rangle - \\ &\quad - \langle o(1) o(2) | \hat{H} | o(1) v(2) \rangle \langle \beta | \alpha \rangle \langle \alpha | \alpha \rangle + \langle o(1) o(2) | \hat{H} | v(1) o(2) \rangle \langle \beta | \alpha \rangle \langle \alpha | \alpha \rangle = 0 \end{aligned}$$

6.2.5 Matrixdarstellung von \hat{H} in der Basis M_i

Der Hamiltonoperator \hat{H} lässt sich als Matrix (hier in der MO-Determinanten Basis) darstellen. Die einzelnen Matrix-Elemente sind die soeben besprochenen Terme. Wie oben betrachtet, evaluiert aufgrund der orthogonalen Spinorbitale ein Großteil dieser Terme zu 0. Damit kommt man zur sogenannten **Full-CI-Matrix**:

$$H_{ij} = \langle M_i H M_j \rangle =$$

$$= \begin{pmatrix} \langle M_1 H M_1 \rangle & 0 & 0 & \langle M_1 H M_4 \rangle & 0 & 0 \\ 0 & \langle M_2 H M_2 \rangle & \langle M_2 H M_3 \rangle & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \langle M_3 H M_2 \rangle & \langle M_3 H M_3 \rangle & 0 & 0 & 0 \\ \langle M_4 H M_1 \rangle & 0 & 0 & \langle M_4 H M_4 \rangle & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \langle M_5 H M_5 \rangle & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \langle M_6 H M_6 \rangle \end{pmatrix}$$

6.2.6 Matrixdarstellung von H in der Basis Ψ_i

Operatoren in der Quantenmechanik sind hermit, d.h. sie sind als Diagonalmatrix darstellbar bzw. diagonalisierbar. Der Hamiltonoperator lässt sich also in einer bestimmten Basis **diagonalisieren**³. Die Vektoren, die diese Basis aufspannen sind Eigenvektoren des Operators. Außerdem kann man aus den Diagonalelementen der Matrix direkt die Eigenwerte entnehmen.

$$H_{ij} = \langle \Psi_i H \Psi_j \rangle =$$

$$= \begin{pmatrix} \langle \Psi_0 H \Psi_0 \rangle & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \langle \Psi_1 H \Psi_1 \rangle & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \langle \Psi_2 H \Psi_2 \rangle & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \langle \Psi_3 H \Psi_3 \rangle & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \langle \Psi_4 H \Psi_4 \rangle & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \langle \Psi_5 H \Psi_5 \rangle \end{pmatrix} =$$

$$= \begin{pmatrix} E_0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & E_1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & E_2 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & E_3 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & E_4 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & E_5 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -1.14 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -0.54 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -0.54 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -0.54 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -0.18 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0.46 \end{pmatrix}$$

³Für Matrix-Darstellung von Operatoren und Matrix-Diagonalisierung ist ein ausführliches Exkurs-Kapitel am Ende dieses Skripts enthalten.

Da die ursprüngliche Nummerierung der Determinanten M_i willkürlich und damit auch die Reihenfolge der Eigenwerte nach der Diagonalisierung zunächst zufällig ist, wurden diese hier bereits nach aufsteigendem Eigenwert sortiert. Aus der Diagonalisierung ergeben sich neben den Eigenwerten auch die Eigenvektoren in der Determinantenbasis, womit der Wellenfunktion des Grundzustandes und auch der anderen Zustände explizit die jeweiligen Determinanten zugeordnet werden können:

$$\Psi_0 = \begin{pmatrix} 0.993 \\ 0 \\ 0 \\ -0.115 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} = 0.993M_1 + 0M_2 + 0M_3 - 0.115M_4 + 0M_5 + 0M_6 \\ = 0.993M_1 - 0.115M_4$$

$$\Psi_1 = \begin{pmatrix} 0 \\ 0.707 \\ -0.707 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} = 0M_1 + 0.707M_2 - 0.707M_3 + 0M_4 + 0M_5 + 0M_6 \\ = 0.707M_2 - 0.707M_3$$

$$\Psi_2 = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} = 0M_1 + 0M_2 + 0M_3 + 0M_4 + 1M_5 + 0M_6 \\ = 1M_5$$

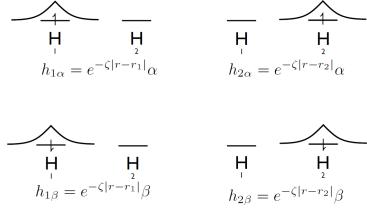
$$\Psi_3 = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} = 0M_1 + 0M_2 + 0M_3 + 0M_4 + 0M_5 + 1M_6 \\ = 1M_6$$

$$\Psi_4 = \begin{pmatrix} 0 \\ 0.707 \\ 0.707 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} = 0M_1 + 0.707M_2 + 0.707M_3 + 0M_4 + 0M_5 + 0M_6 \\ = 0.707M_2 + 0.707M_3$$

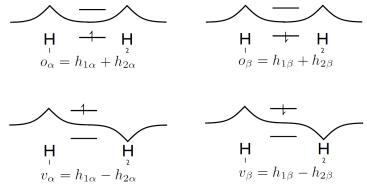
$$\Psi_5 = \begin{pmatrix} 0.115 \\ 0 \\ 0 \\ 0.993 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} = 0.115M_1 + 0M_2 + 0M_3 + 0.993M_4 + 0M_5 + 0M_6 \\ = 0.115M_1 + 0.993M_4$$

6.3 Zusammenfassung zum Full-CI Verfahren

1. Wahl der Atomorbitale (AOs)



2. Konstruktion der orthonormalen Molekülorbitale (MOs) aus den AOs



3. Aufbau der Mehrelektronenfunktion mittels MO-Determinanten M_i

$$\begin{array}{ccc}
 & \overline{\downarrow\downarrow} & \\
 M_1 = \left| \begin{array}{cc} o_\alpha(1) & o_\alpha(2) \\ o_\beta(1) & o_\beta(2) \end{array} \right| & M_4 = \left| \begin{array}{cc} v_\alpha(1) & v_\alpha(2) \\ v_\beta(1) & v_\beta(2) \end{array} \right| \\
 & \overline{\downarrow\downarrow} & \\
 M_2 = \left| \begin{array}{cc} o_\beta(1) & o_\beta(2) \\ v_\alpha(1) & v_\alpha(2) \end{array} \right| & M_5 = \left| \begin{array}{cc} o_\alpha(1) & o_\alpha(2) \\ v_\alpha(1) & v_\alpha(2) \end{array} \right| \\
 & \overline{\downarrow\downarrow} & \\
 M_3 = \left| \begin{array}{cc} o_\alpha(1) & o_\alpha(2) \\ v_\beta(1) & v_\beta(2) \end{array} \right| & M_6 = \left| \begin{array}{cc} o_\beta(1) & o_\beta(2) \\ v_\beta(1) & v_\beta(2) \end{array} \right|
 \end{array}$$

4. Suche Ψ_i durch Diagonalisierung der Full-CI-Matrix:

\hat{H} in der Basis der MO-Determinanten $H_{ij} = \langle M_i | \hat{H} | M_j \rangle \rightarrow \hat{H}$ in der Basis der Eigenfunktionen Ψ_i .

6.3.1 Gibt es Näherungen im Full-CI-Verfahren?

Ja! Die entscheidende Näherung wird bei der Wahl der AOs gemacht. Hier gibt es einen großen Spielraum, welcher im folgenden Kapitel erläutert wird.

Kapitel 7

Basisfunktionen und Basissätze

In Kapitel 5 wurde die Approximation von Mehrelektronenfunktionen mithilfe von Einelektronenfunktionen dargestellt. Es wurde behauptet, dass Einelektronenfunktionen die Form der Lösung der Schrödinger-Gleichung für das Wasserstoffatom haben und diese wurden als Atomorbitale bezeichnet. Diese Atomorbitale können durch geschickte Linearkombination zu orthonormalen Molekülorbitalen umgewandelt werden. In der Praxis werden die Molekülorbitale nun aber als Linearkombination von sogenannten Basisfunktionen dargestellt. Diese Basisfunktionen haben zwar prinzipiell die mathematische Grundlage in den Atomorbitalen des Wasserstoffatoms, jedoch gibt es einige Tricks, mit denen Basisfunktionen definiert werden um die Berechnung effizienter zu gestalten. Prinzipiell können Basisfunktionen beliebige mathematische Form haben, man muss jedoch immer physikalische Richtigkeit der gewählten Funktionen gegen Praktikabilität in der Berechnung abwägen. Eine bestimmte Auswahl an Basisfunktionen wird als Basissatz bezeichnet. In der Computerchemie gibt es eine Vielzahl solcher Basissätze. In diesem Kapitel soll eine kurze Einführung in die Gestalt üblicher Basisfunktionen und Basissätze gegeben werden. Am Ende werden einige Beispiele für die sogenannten "Pople Basissätze" gezeigt.

7.1 STOs und GTOs

Die in Kapitel 5 eingeführten Einelektronenfunktionen, die sich von der Wasserstoffwellenfunktion ableiten, sind sogenannte **Slater Type Orbitals (STO)**. Basisfunktionen in Form von STOs enthalten Exponential-Funktionen, was für das Rechnen mit mehrdimensionalen Integralen nachteilig ist. 1949 zeigte Boys, dass man Integrale über Gauss-Funktionen geschlossen lösen kann. Darauf geht schließlich die Bezeichnung **Gaussian Type Orbitals (GTO)** zurück.

Electronic wave functions

I. A general method of calculation for the stationary states of any molecular system

By S. F. Boys, *Theoretical Chemistry Department, University of Cambridge**

(Communicated by Sir Alfred Egerton, F.R.S.—Received 31 August 1949)

This communication deals with the general theory of obtaining numerical electronic wave functions for the stationary states of atoms and molecules. It is shown that by taking Gaussian functions, and functions derived from these by differentiation with respect to the parameters, complete systems of functions can be constructed appropriate to any molecular problem, and that all the necessary integrals can be explicitly evaluated. These can be used in connexion with the molecular orbital method, or localized bond method, or the general method of treating linear combinations of many Slater determinants by the variational procedure. This general method of obtaining a sequence of solutions converging to the accurate solution is examined. It is shown that the only obstacle to the evaluation of wave functions of any required degree of accuracy is the labour of computation. A modification of the general method applicable to atoms is discussed and considered to be extremely practicable.

Abbildung 7.1: Einleitung der Publikation von Boys; Boys SF (1950), Proc. Roy. Soc., A 200: 542-554

Auszug der wesentlichen Gleichungen aus Boys' Publikation 1950¹

Die Schrödinger-Gleichung für ein Mehrelektronensystem

$$H\Psi = \left(\sum_i K_i - \sum_{I,i} Z_I V_{Ii} + \frac{1}{2} \sum_{i,j} M_{Ii} \right) \Psi = E\Psi,$$

mit dem bereits bekannten Hamiltonoperator, bestehend aus kinetischem Anteil K_i , also der zweiten Ableitung nach allen Koordinaten, und potentiellem Anteilen V_{Ii} und M_{Ii} , hier jedoch in kartesischen Koordinaten (es steckt quasi das $\frac{1}{r}$ aus dem Coulomb-Gesetz dahinter) wird betrachtet.

$$\begin{aligned} K_i &\equiv -\frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2} \right) \\ V_{Ii} &\equiv \left(\sqrt{(x_i - P_{Ix})^2 + (y_i - P_{Iy})^2 + (z_i - P_{Iz})^2} \right)^{-1} \\ M_{Ii} &\equiv \left(\sqrt{(x_i - x_j)^2 + (y_i - y_j)^2 + (z_i - z_j)^2} \right)^{-1} \end{aligned}$$

Dazu werden nun jedoch **Gauss-Funktionen** verwendet:

$$aA \equiv \exp(-ar_A^2) \quad (7.1)$$

$$bB \equiv \exp(-br_B^2) \quad (7.2)$$

um die Schrödinger-Integrale zu lösen. Hier ein paar Auszüge:

$$\begin{aligned} (aA | bB) &= \left(\frac{\pi}{a+b} \right)^{\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{AB^2 ab}{a+b} \right) \\ (aA | K | bB) &= \left(\frac{3ab}{a+b} - \frac{AB^2 ab}{a+b} \right) \left(\frac{\pi}{a+b} \right)^{\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{AB^2 ab}{a+b} \right), \\ (aA | V_c | bB) &= \frac{2\pi}{(a+b)} \exp\left(-\frac{AB^2 ab}{a+b} \right) F[CP^2(a+b)] \end{aligned}$$

Anhand dieser Integrale zeigt Boys, dass das ganze Problem mit Gauss-Funktionen gelöst werden kann. Anschließend formuliert er ein allgemeines Integral:

$$\begin{aligned} [aAbB | M | cCdD] &= \\ &= \frac{2\pi^{\frac{3}{2}}}{(a+b)(c+d)\sqrt{(a+b+c+d)}} \exp\left(-\frac{AB^2 b}{a+b} - \frac{CD^2 c}{c+d} \right) F\left(\frac{PQ^2(a+b)(c+d)}{a+b+c+d} \right) \end{aligned}$$

und beweist durch Deduktion, dass man sämtliche Integrale mit Gauss-Funktionen lösen kann.

¹Dies ist ein kurzer Überriss und nur für den interessierten Leser! Für mehr Details, ist die Originalpublikation zu empfehlen.

Self-Consistent Molecular-Orbital Methods. I. Use of Gaussian Expansions of Slater-Type Atomic Orbitals

W. J. HEHRE, R. F. STEWART, AND J. A. POPE

Department of Chemistry, Carnegie-Mellon University, Pittsburgh, Pennsylvania 15213

(Received 17 March 1969)

Least-squares representations of Slater-type atomic orbitals as a sum of Gaussian-type orbitals are presented. These have the special feature that common Gaussian exponents are shared between Slater-type $2s$ and $2p$ functions. Use of these atomic orbitals in self-consistent molecular-orbital calculations is shown to lead to values of atomization energies, atomic populations, and electric dipole moments which converge rapidly (with increasing size of Gaussian expansion) to the values appropriate for pure Slater-type orbitals. The ζ exponents (or scale factors) for the atomic orbitals which are optimized for a number of molecules are also shown to be nearly independent of the number of Gaussian functions. A standard set of ζ values for use in molecular calculations is suggested on the basis of this study and is shown to be adequate for the calculation of total and atomization energies, but less appropriate for studies of charge distribution.

Abbildung 7.2: Einleitung der Publikation von Pople; Boys SF (1950), Proc. Roy. Soc., A 200: 542-554

1969 zeigte Pople (siehe Abbildung 7.2), dass man durch eine Linearkombination von GTOs sehr schnell die Form der STOs annähern kann. Je mehr Gaußfunktionen man zur Beschreibung einer Wellenfunktion verwendet, umso besser kann diese angenähert werden. Der Grund wieso man das macht ist, dass STOs die physikalische Realität besser wiedergeben als GTOs. So weisen STOs für $r = 0$ eine Steigung auf, während GTOs hier eine Steigung von 0 haben und zudem der Achsenabschnitt viel niedriger liegt. In den Abbildungen 7.3 bis 7.5 ist die Annäherung eines STOs mittels GTOs gezeigt.

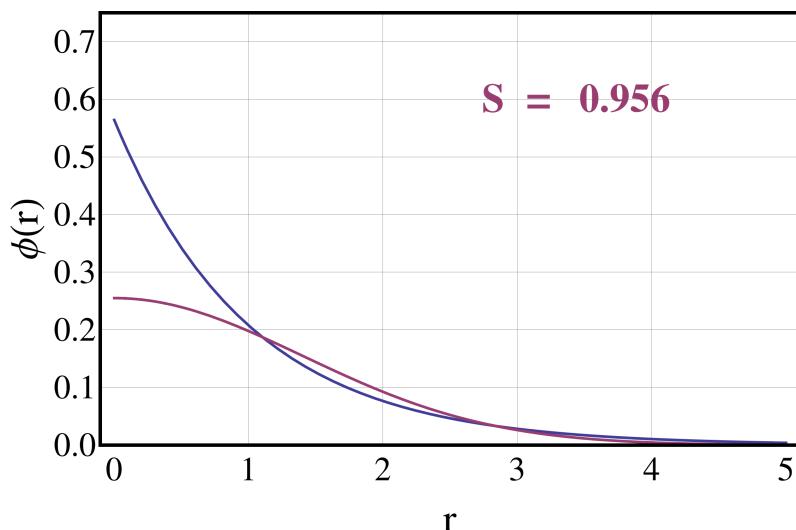


Abbildung 7.3: Annäherung eines STOs (blau) durch 1 GTO (violett)

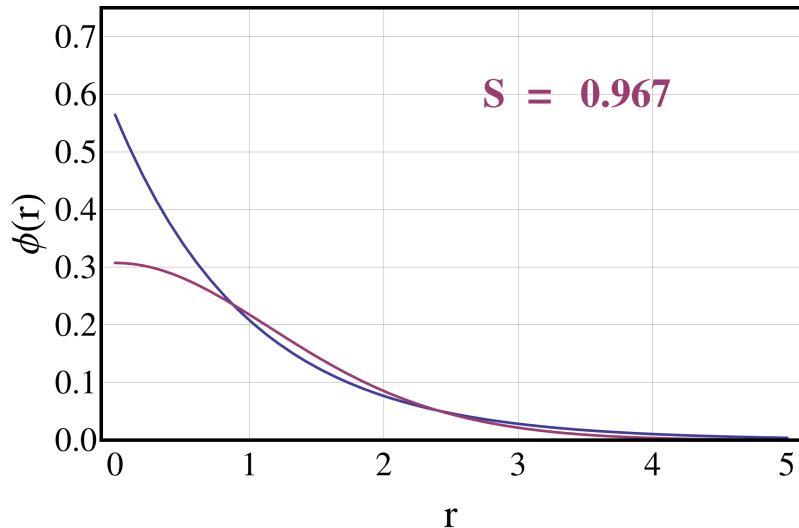


Abbildung 7.4: Annäherung eines STOs (blau) durch 2 GTOs (violett)

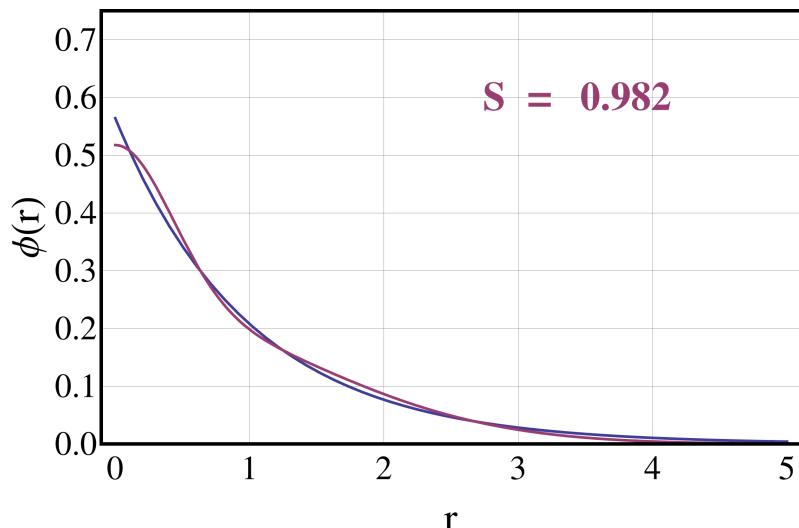


Abbildung 7.5: Annäherung eines STOs (blau) durch 3 GTOs (violett)

Der Satz von Basisfunktionen (GTOs und/oder STOs) der zum Aufbau der Mehrelektronenfunktionen herangezogen wird, wird **Basissatz** genannt.

7.2 Basissätze am Beispiel des Wassermoleküls

Sauerstoff hat im Gegensatz zu Wasserstoff nicht ein sondern acht Protonen im Kern. Die Elektronen im 1s-Orbital sind daher wesentlich kompakter. Darüber hinaus müssen für die Beschreibung des Sauerstoffatoms noch p-Orbitale hinzugefügt werden. Schematisch kann dieser Unterschied wie in Abb. 7.6 dargestellt werden.

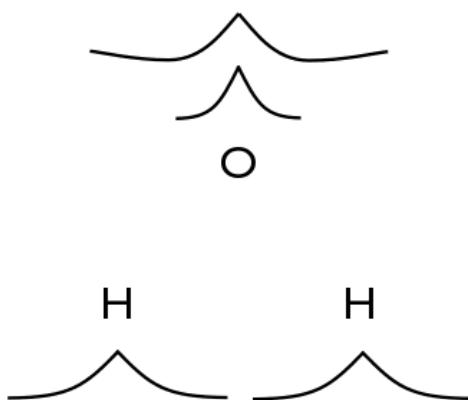


Abbildung 7.6: Schematische Darstellung der Atomorbitale des Sauerstoffs im Vergleich zu dem des Wasserstoffs.

Nun soll die Mehrelektronenfunktion dieses Systems aus Einelektronenfunktionen aufgebaut werden. Dazu kann man sich verschiedener Basisfunktionen bedienen. In der Praxis wählt man dafür einen vorgegebenen Basissatz. Je mehr Basisfunktionen verwendet werden, desto größer ist der Basissatz. Dadurch wird die Beschreibung einerseits genauer, andererseits die Berechnung aber viel aufwendiger. Im Folgenden wird die Beschreibung des H₂O mittels fünf verschiedener Basissätze aufgezeigt. Anhand der **Determinantenanzahl** lässt sich sofort erkennen, wie schnell die **Berechnung kompliziert** werden kann. Eine genaue Berechnung mit einem großen Basissatz und der Full-CI-Methode ist bereits für ein einfaches Molekül wie H₂O quasi unmöglich. In Kapitel 6 wird daher eine Schlüssel-Methode der Quantenmechanik für Mehrelektronensysteme eingeführt, welche dieses Problem umgeht. Zunächst aber ein paar Beispiele zu sogenannten Pople-Basissätzen.

Der STO-3G Basissatz

Jedes Orbital wird über 3 GTOs beschrieben. Trotz des Namens werden **keine** STOs verwendet!

H 1s(3G)

H 1s(3G)

O 1s(3G), 2s(3G), $2p_x$ (3G), $2p_y$ (3G), $2p_z$ (3G)

Es ergeben sich also:

7 Orts-AOs → 14 Spin-AOs

$$\binom{14}{10} = \frac{14!}{10!4!} = \frac{14 \cdot 13 \cdot 12 \cdot 11}{4 \cdot 3 \cdot 2 \cdot 1} = 1.001 \text{ Determinanten}$$

Der 3-21G Basissatz

Sowohl innere² Elektronen als auch Valenzelektronen werden über 3 GTOs beschrieben. Die Valenzorbitale werden zudem in einen kurzreichweiten und einen langreichweiten Teil gespalten (*split valence*). Für den kurzreichweiten Teil werden 2 GTOs, für den langreichweiten Teil 1 GTO verwendet. Vorsicht ist bei den 1s Orbitalen geboten, diese sind bei H Orbitalen von Valenzelektronen besetzt, bei O hingegen nicht.

H 1s(2G), 1s(1G)

H 1s(2G), 1s(1G)

O 1s(3G), 2s(2G), 2s(1G), $2p_x$ (2G), $2p_x$ (1G), $2p_y$ (2G), $2p_y$ (1G), $2p_z$ (2G), $2p_z$ (1G)

Es ergeben sich also:

13 Orts-AOs → 26 Spin-AOs

$$\binom{26}{10} = \frac{26!}{10!16!} = 5.311.735 \text{ Determinanten}$$

Der 6-31G Basissatz

Für die inneren Elektronen werden 6 GTOs verwendet, für die Valenzelektronen 4 GTOs, wobei die Valenzorbitale wieder in kurz- und langreichweitig gespalten sind. Für den kurzreichweiten Teil werden 3 GTOs, für den langreichweiten Teil 1 GTO verwendet.

H 1s(3G), 1s(1G)

H 1s(3G), 1s(1G)

O 1s(6G), 2s(3G), 2s(1G), $2p_x$ (3G), $2p_x$ (1G), $2p_y$ (3G), $2p_y$ (1G), $2p_z$ (3G), $2p_z$ (1G)

²Damit sind die Elektronen gemeint, welche sich auf den "inneren Schalen" befinden.

Es ergeben sich also: 13 Orts-AOs \rightarrow 26 Spin-AOs

$$\binom{26}{10} = \frac{26!}{10!16!} = 5.311.735 \text{ Determinanten}$$

Der 6-311G Basis-Satz

Für die inneren Elektronen werden 6 GTOs verwendet, für die Valenzelektronen 5 GTOs, wobei die Valenzorbitale diesmal in drei Teile gespalten sind. Für den kurzreichweiten Teil werden 3 GTOs, für die anderen Teile³ werden jeweils 1 GTO verwendet.

H 1s(3G), 1s(1G), 1s(1G)

H 1s(3G), 1s(1G), 1s(1G)

O 1s(6G), 2s(3G), 2s(1G), 2s(1G), 2p_x(3G), 2p_x(1G), 2p_x(1G), 2p_y(3G), 2p_y(1G), 2p_y(1G), 2p_z(3G), 2p_z(1G), 2p_z(1G)

Es ergeben sich also: 19 Orts-AOs \rightarrow 38 Spin-AOs

$$\binom{38}{10} = \frac{38!}{10!28!} = 472.733.756 \text{ Determinanten}$$

Der 6-311G(d,p) Basis-Satz

Analog zum 6-311G Basissatz, jedoch werden hier sogenannte Polarisationsfunktionen hinzugefügt, um die Freiheitsgrade der Elektronen zu erhöhen und die Beschreibung zu verbessern. Zum einen bekommen die Wasserstoffe zusätzlich p-Orbitale, zum anderen bekommen alle Nicht-Wasserstoffatome zusätzlich d-Orbitale.

H 1s(3G), 1s(1G), 1s(1G), 1p_x(1G), 1p_y(1G), 1p_z(1G)

H 1s(3G), 1s(1G), 1s(1G), 1p_x(1G), 1p_y(1G), 1p_z(1G)

O 1s(6G), 2s(3G), 2s(1G), 2s(1G), 2p_x(3G), 2p_x(1G), 2p_x(1G), 2p_y(3G), 2p_y(1G), 2p_y(1G), 2p_z(3G), 2p_z(1G), 2p_z(1G),

3d₋₂(1G), 3d₋₁(1G), 3d₀(1G), 3d₁(1G), 3d₂(1G)

Es ergeben sich also: 30 Orts-AOs \rightarrow 60 Spin-AOs

$$\binom{60}{10} = \frac{60!}{10!50!} = 75.394.027.566 \text{ Determinanten}$$

³Die Namensgebung in "kurz- und langreichweitig" ist nicht genau definiert. Sie soll nur andeuten, dass die GTOs in Abhängigkeit vom Abstand r unterschiedliche Form annehmen können und somit so gewählt werden können, dass sie in einen großen Beitrag nahe des Kerns liefern, oder eher weiter vom Kern weg.

Kapitel 8

Die Hartree-Fock Methode

Aus den Arbeiten von D. R. Hartree und V. Fock entstand in den 1930er Jahren eine Methode zur approximativen Berechnung des elektronischen Grundzustandes eines Mehrelektronensystems, die lediglich die **Verwendung einer Determinante** vorsieht. In diesem Kapitel sollen die wichtigsten Eckpfeiler dieser Methode erläutert werden. Beginnend mit der Formulierung der wichtigsten Determinante mittels Variationsprinzip, weiter zu der Methode der Lagrange-Multiplikatoren was schließlich zur zentralen Roothaan-Hall-Gleichung führt.

Näherungsmethode zur Lösung des quantenmechanischen Mehrkörperproblems *).

Von V. Fock in Leningrad.

(Eingegangen am 21. Februar 1930.)

Das Variationsprinzip $\int \delta \Psi (L - E) \Psi d\tau = 0$ (L = Energieoperator) liefert bekanntlich die Wellengleichung im Konfigurationsraum. Es wird gezeigt, daß der Ansatz $\Psi = \psi_1(x_1)\psi_2(x_2)\dots\psi_N(x_N)$ (N = Anzahl der Elektronen) zu den Gleichungen der Hartreeschen Theorie des „selfconsistent field“ führt. Dieser Ansatz hat aber nicht die richtige Symmetrie. In dem wichtigen Spezialfall der „völligen Entartung des Termsystems“ kann aber Ψ durch ein Produkt zweier Determinanten [Formel (50) des Textes] approximiert werden. Die entsprechende Rechnung wird durchgeführt. Die Gleichungen, die sich für $\psi_i(x)$ ergeben, enthalten „Austauschglieder“ und können als Eulersche Gleichungen eines dreidimensionalen Variationsproblems mit der Energie als Wirkungsintegral [Formel (93)] aufgefaßt werden. Die Gleichungen sind nicht wesentlich komplizierter als die von Hartree, dürften aber viel genauere Resultate ergeben. Zum Schluß wird eine Formel für die Intensitäten angegeben, die Glieder enthält, welche einer „Umgruppierung“ der inneren Elektronen bei einem Quantensprung entsprechen.

Abbildung 8.1: Einleitung zu Focks Publikation; Fock, V. (1930), Zeitschrift für Physik, Volume 61, Issue 1-2

8.1 Determinante in der Hartree-Fock Methode

Aus den Berechnungen am H_2 - Molekül wird sichtbar, dass eine MO-Determinante einen besonders hohen Koeffizienten hat, also ihr Beitrag zur Gesamtwellenfunktion viel größer ist als der aller anderen Determinanten.

$$\Psi_0 = 0.993M_1 - 0.115M_4$$

Es reicht also in guter Näherung nur die Determinante M_1 zu verwenden. Dabei ist H_2 kein Einzelfall. Für fast alle Moleküle, die durch **eine Lewis-Strichformel** hinreichend beschrieben werden, also keine mesomeren Grenzstrukturen zeigen, kann die Grundzustandswellenfunktion sehr gut durch eine MO-Determinante angenähert werden. Um diese Determinante zu erhalten, wird gemäß dem *Variationsprinzip* durch Variation der Einelektronenfunktionen (also der MOs) der Energieerwartungswert minimiert. Dazu ist **keine Full-CI-Rechnung** im Vorfeld notwendig!

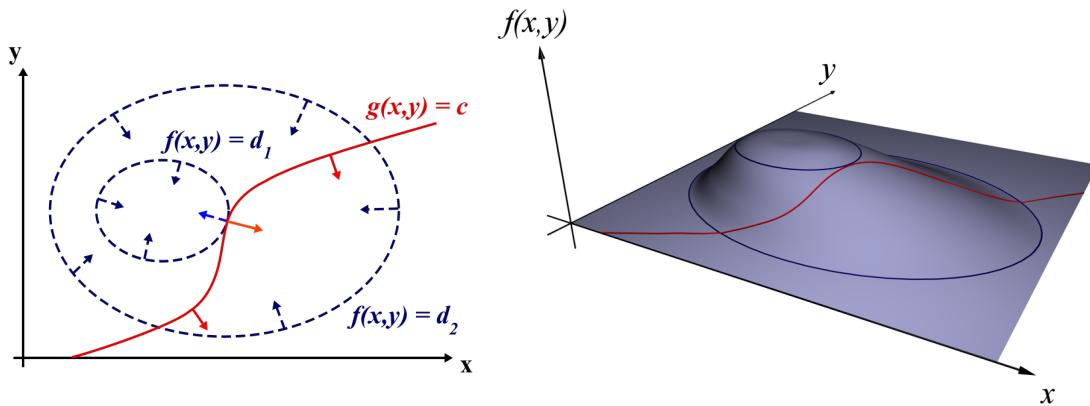


Abbildung 8.2: Visualisierung der Methode der Lagrange-Multiplikatoren. Die rote Linie stellt die Nebenbedingung für eine Konstante c dar, $g(x, y) = c$. Dort wo die rote Linie eine Höhenschichtlinie tangential berührt, befindet sich ein Extrempunkt. Quelle: de.wikipedia.org [5]

8.2 Die Methode der Lagrange-Multiplikatoren

Während der Variation der MOs, muss deren Orthonormalität erhalten bleiben. Dies geht als Nebenbedingung in die Variationsrechnung ein. Man bedient sich der Methode der **Lagrange-Multiplikatoren**¹. In Abbildung 8.2 ist die Methode für eine Funktion $f(x, y)$ dargestellt. Für diese Funktion sollen Extrempunkte gefunden werden, jedoch unter der Nebenbedingung, dass sich diese Punkte zugleich auf der Funktion $g(x, y) = c$ befinden.

Die Vorgehensweise ist dann wie folgt. Man stellt die Lagrange-Funktion Λ auf:

$$\Lambda(x, y, \varepsilon) := f(x, y) - \varepsilon \cdot (g(x, y) - c) \quad (8.1)$$

Wobei ε die sogenannten Lagrange-Multiplikatoren sind. Nun setzt man die erste Ableitung bzw. den Gradienten dieser Funktion gleich 0:

$$d\Lambda(x, y, \varepsilon) \stackrel{!}{=} 0 \quad (8.2)$$

Aus den partiellen Ableitungen nach den Koordinaten x, y sieht man, dass für die Nullstellen ein Vielfaches des Gradienten der Nebenbedingung gefunden wird:

$$\frac{\partial \Lambda(x, y, \varepsilon)}{\partial x} = 0, \frac{\partial \Lambda(x, y, \varepsilon)}{\partial y} = 0 \rightarrow f'(x, y) = \varepsilon \cdot g'(x, y) \quad (8.3)$$

Die Ableitung nach den Lagrange-Multiplikatoren zeigt, dass die Nebenbedingung erfüllt ist:

$$\frac{\partial \Lambda(x, y, \varepsilon)}{\partial \varepsilon} = 0 \rightarrow g(x, y) = c \quad (8.4)$$

Angewandt auf die Wellenfunktion Ψ , mit der Nebenbedingung, dass diese orthonormal sind $\langle \Psi | \Psi \rangle = 1$, lautet die Lagrange-Funktion:

$$\Lambda(C, \varepsilon) = \langle \Psi(C) | \hat{H} | \Psi(C) \rangle - \varepsilon \cdot [\langle \Psi(C) | \Psi(C) \rangle - 1] \quad (8.5)$$

8.3 Die Roothaan-Gleichung

Ohne an dieser Stelle weiter ins Detail zu gehen, soll gesagt sein, dass sich aus den bisherigen Überlegungen die sogenannte **Roothaan-Gleichung** ergibt. Diese ist die zentrale Gleichung der Hartree-Fock Methode. Auf den folgenden Seiten ist ein Ausschnitt aus der Original-Publikation abgebildet, welcher die Herleitung dieser Gleichung beschreibt. Dem interessierten Leser wird empfohlen, die genaue Herleitung der Roothaan-Gleichung anhand dieser Publikation zu studieren.

¹Es ist wie beim Variationsprinzip wichtig zu verstehen, dass es sich bei der Methode der Lagrange-Multiplikatoren um ein allgemeines mathematisches Verfahren handelt, keine Besonderheit der Quantenmechanik.

REVIEWS OF MODERN PHYSICS

VOLUME 23, NUMBER 2

APRIL, 1951

New Developments in Molecular Orbital Theory *†

C. C. J. ROOHAAN

Department of Physics, University of Chicago, Chicago, Illinois

INTRODUCTION

FOR dealing with the problems of molecular quantum mechanics, two methods of approximation have been developed which are capable of handling many-electron systems. The Heitler-London-Pauling-Slater or valence bond (*VB*) method¹⁻³ originated from a chemical point of view. The atoms are considered as the material from which the molecule is built; accordingly, the molecular wave function is constructed from the wave functions of the individual atoms. The Hund-Mulliken or molecular orbital (*MO*) method⁴ is an extension of the Bohr theory of electron configurations from atoms to molecules. Each electron is assigned to a one-electron wave function or molecular orbital, which is the quantum-mechanical analog of an electron orbit. Each of the two fundamentally so different approaches has its merits; so that chemical valence finds a more natural place in the *VB* method, whereas the *MO* method is simpler in describing the processes of excitation and ionization. However, when the two methods are carried through to their ultimately possible refinements, they lead to the same molecular wave function; from a mathematical point of view, they differ only in taking a different starting point as a first approximation.

It is the purpose of this paper to build a rigorous mathematical framework for the *MO* method. Much attention has been devoted to developing an unambiguous and consistent notation system, and to keeping it as simple as possible. We shall be concerned only with

* Part of a thesis, submitted to the Department of Physics of the University of Chicago, in partial fulfillment of the requirements for the degree of Ph.D.

† This work was assisted by the ONR under Task Order IX of Contract N6ori with the University of Chicago.

¹ W. Heitler and F. London, Z. Physik 44, 455 (1927).

² L. Pauling and E. B. Wilson, *Introduction to Quantum Mechanics* (McGraw-Hill Book Company, Inc., New York, 1935), pp. 340-380.

³ Eyring, Walter, and Kimball, *Quantum Chemistry* (John Wiley and Sons, Inc., New York, 1944), Chapters XII and XIII.

⁴ F. Hund, Z. Physik 51, 759 (1928); 73, 1 (1931); etc.; R. S. Mulliken, Phys. Rev. 32, 186 (1928); 32, 761 (1928); 41, 49 (1932); etc.

the electronic part of the molecular wave functions. For the processes of excitation and ionization the nuclei are considered to be kept in fixed positions; our calculations therefore apply to vertical excitation and ionization. The magnetic effects due to the spins and the orbital motions of the electrons will be neglected throughout this paper.

I. GENERAL CONSIDERATIONS

The basic concept of the *MO* method is to find approximate electronic wave functions for a molecule by assigning to each electron a one-electron wave function which in general extends over the whole molecule.

The simplest procedure is as follows: give each electron a wave function depending on the space coordinates of that electron only, called a *molecular orbital* (*MO*):

$$\varphi_i^\mu = \varphi_i(x^\mu, y^\mu, z^\mu), \quad (1)$$

where x^μ, y^μ, z^μ , or simply the superscript μ , stands for the coordinates of the μ th electron; the subscript i labels the different *MO*'s.

The total N -electron wave function is now built up as a product of such *MO*'s; it has, however, to be borne in mind that the Pauli principle allows each *MO* to be occupied by not more than two electrons, that is, a particular *MO* φ_i may occur not more than twice in the product wave function.

The more refined procedure requires that we give each electron a wave function which in addition to the space coordinates also contains the spin coordinates of that electron, and which will be called a *molecular spinorbital* (*MSO*). Since we shall neglect magnetic effects, each *MSO* factors into a *MO* and a spin function:

$$\begin{aligned} \psi_{i(\kappa)}^\mu &= \psi_i(x^\mu, y^\mu, z^\mu, s^\mu) \\ &= \varphi_{i(\kappa)}(x^\mu, y^\mu, z^\mu)\eta_{i(\kappa)}(s^\mu) = \varphi_{i(\kappa)}^\mu\eta_{i(\kappa)}^\mu, \end{aligned} \quad (2)$$

where the superscript μ again stands for the (in this case space and spin) coordinates of the μ th electron; and the subscripts κ and i label the different *MSO*'s and

MO's, respectively. Since the same *MO*, when connected with different spin factors, may occur in different *MSO's*, the labelings κ and i can in general not be identified. The spin factors can usually be taken to be

$$\eta_{\kappa}^{\mu} = \begin{cases} \alpha^{\mu} \\ \beta^{\mu} \end{cases}, \quad (3)$$

although occasionally it may be useful to use more general spin functions of the type

$$\eta_{\kappa}^{\mu} = c_{\kappa\alpha}\alpha^{\mu} + c_{\kappa\beta}\beta^{\mu}, \quad (4)$$

with

$$c_{\kappa\alpha}c_{\kappa\alpha} + c_{\kappa\beta}c_{\kappa\beta} = 1. \quad (5)$$

The total N -electron wave function is now built up as an antisymmetrized product of *MSO's* (*AP*):^{5,6}

$$\Phi = (N!)^{\frac{1}{2}} \psi_1^{[1]} \psi_2^{[2]} \cdots \psi_N^{[N]} = (N!)^{-\frac{1}{2}} \begin{vmatrix} \psi_1^1 & \psi_2^1 & \cdots & \psi_N^1 \\ \psi_1^2 & \psi_2^2 & \cdots & \psi_N^2 \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ \psi_1^N & \psi_2^N & \cdots & \psi_N^N \end{vmatrix}. \quad (6)$$

The operation of "alternation,"⁷ indicated by $[1 2 \cdots N]$, is defined by: take all the permutations of the sequence $1 2 \cdots N$, give the even ones a plus sign, the odd ones a minus sign, add them together and divide by their total number, $N!$.

We mention now two important rules which the operation of "alternation" obeys. The first one states that for an *AP* it makes no difference whether the alternation is carried out over the superscripts, the subscripts, or both:

$$\psi_1^{[1]} \psi_2^{[2]} \cdots \psi_N^{[N]} = \psi_{[1]}^{1[1]} \psi_{[2]}^{2[2]} \cdots \psi_{[N]}^{N[N]} = \psi_{[1]}^{1[1]} \psi_{[2]}^{2[2]} \cdots \psi_{[N]}^{N[N]}. \quad (7)$$

The proof of Eq. (7) is elementary, and will be omitted here. The second rule states that when \mathfrak{M} is any operator which acts symmetrically on the superscripts of an *AP* (that is, which acts symmetrically on all the N electrons), then

$$\begin{aligned} & \int \bar{\psi}'_1^{[1]} \bar{\psi}'_2^{[2]} \cdots \bar{\psi}'_N^{[N]} \mathfrak{M} \psi_1^{[1]} \psi_2^{[2]} \cdots \psi_N^{[N]} d\tau \\ &= \int \bar{\psi}'_1^{[1]} \bar{\psi}'_2^{[2]} \cdots \bar{\psi}'_N^{[N]} \mathfrak{M} \psi_{[1]}^{1[1]} \psi_{[2]}^{2[2]} \cdots \psi_{[N]}^{N[N]} d\tau, \quad (8) \end{aligned}$$

⁵ M. Goeppert-Mayer and A. L. Sklar, *J. Chem. Phys.* **6**, 645 (1938).

⁶ M. Goeppert-Mayer and A. L. Sklar wrote down that part of the benzene wave function involving the six carbon π -electrons only, and antisymmetrized it. In the present paper we consider antisymmetrized wave functions involving *all* the electrons of the molecule.

⁷ J. A. Schouten and D. Struik, *Einführung in die neueren Methoden der Differentialgeometrie* (P. Noordhoff, Groningen, 1935), Vol. I, p. 15.

where $d\tau$ is the volume element of all configuration space, including the spins; $\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_N$ and $\psi'_1, \psi'_2, \dots, \psi'_N$ can be any two sets of *MSO's*. The proof of Eq. (8) can be found in most textbooks on quantum mechanics.⁸

A wave function of the type (6) has several interesting properties. We note first that all the *MSO's* must be linearly independent, since otherwise the determinant vanishes identically. In particular, no two *MSO's* can be the same; or, only two *MO's* can be the same, namely, when the corresponding *MSO's* have opposite spins. Therefore, the Pauli principle in the form given above is automatically satisfied.

It is often useful to collect the set of *MSO's* ψ_{κ} in a row vector Ψ :

$$\Psi = (\psi_1 \psi_2 \cdots \psi_N). \quad (9)$$

Let us subject the *MSO's* ψ_{κ} to a linear transformation

$$\psi'_{\kappa} = \sum_{\lambda} \psi_{\lambda} A_{\lambda\kappa}, \quad (10)$$

or

$$\Psi' = \Psi A, \quad (10')$$

where A is a nonsingular $N \times N$ matrix. If we designate the *AP's* built from Ψ and Ψ' by Φ and Φ' , respectively, then

$$\Phi' = \Phi \text{ Det}(A). \quad (11)$$

The proof of Eq. (11) is elementary and will be omitted here.

From Eq. (11) it is obvious that Φ' represents the same physical situation as Φ . Since the *MSO's* ψ_{κ} are linearly independent, we can always choose the transformation matrix A such that the transformed *MSO's* ψ'_{κ} form an orthonormal set (one way of achieving this is Schmidt's orthogonalization process).¹⁰ Hence we may as well assume that our initial *MSO's* are orthonormal, that is

$$\int \bar{\psi}_{\kappa} \psi_{\lambda} d\tau = \delta_{\kappa\lambda}, \quad (12)$$

where $d\tau$ is the one-electron volume element including spin. We shall assume throughout this paper that Eq. (12) holds.

⁸ See, for instance, reference 3, p. 144.

⁹ The reason for writing the set of *MSO's* in a row vector rather than a column vector is the following. The wave functions ψ_{κ} are geometrical objects, which, under transformations, have the same properties as base vectors; e.g., the $2p_x, 2p_y, 2p_z$ functions for an atom behave like the unit vectors $\mathbf{i}, \mathbf{j}, \mathbf{k}$. Since it is customary to write the components v_1, v_2, v_3 of an arbitrary vector \mathbf{v} as a column vector, it follows that $\mathbf{i}, \mathbf{j}, \mathbf{k}$ should be written as a row vector, so that

$$\mathbf{v} = i v_1 + j v_2 + k v_3 = (\mathbf{i} \mathbf{j} \mathbf{k}) \begin{pmatrix} v_1 \\ v_2 \\ v_3 \end{pmatrix}.$$

¹⁰ Schmidt's orthogonalization process is usually formulated for real functions. See for instance R. Courant and D. Hilbert, *Methoden der mathematischen Physik* (1931), Vol. I, p. 41. The generalization to the case of complex functions causes hardly any complication.

MOLECULAR ORBITAL THEORY

we may write

$$\begin{aligned}\delta E = 2 \sum_i \int (\delta \bar{\varphi}_i) \{H + \sum_j (2J_j - K_j)\} \varphi_i dv \\ + 2 \sum_i \int (\delta \varphi_i) \{\bar{H} + \sum_j (2\bar{J}_j - \bar{K}_j)\} \bar{\varphi}_i dv.\end{aligned}\quad (27)$$

The MO's φ_i always have to conform to the orthonormality conditions (18); the resulting restrictions on the variations $\delta \varphi_i$, obtained by varying (18), are as follows:

$$\int (\delta \bar{\varphi}_i) \varphi_j dv + \int (\delta \varphi_i) \bar{\varphi}_j dv = 0. \quad (28)$$

In order that E may reach its absolute minimum, it is necessary, although not sufficient, that $\delta E = 0$ for any choice of the $\delta \varphi_i$'s in (27) which is compatible with the restrictions (28). The standard mathematical technique to solve this problem is the method of the lagrangian multipliers:¹⁶ multiply each Eq. (28) by a factor, to be determined later, called a lagrangian multiplier, and add them all to δE , to give, say, $\delta E'$. The problem of finding the conditions for $\delta E = 0$ for any choice of the $\delta \varphi_i$'s compatible with (28) now becomes the problem of finding the conditions for $\delta E' = 0$ for any choice of the $\delta \varphi_i$'s without restrictions, and at the same time of giving suitable values to the lagrangian multipliers. The conditions for $\delta E' = 0$ are that in the integrands the coefficient of each individual $\delta \bar{\varphi}_i$ and $\delta \varphi_i$ vanishes.

We multiply each Eq. (28) by the lagrangian multiplier $-2\epsilon_{ji}$ and add the resulting equations together; we obtain

$$-2 \sum_{ij} \epsilon_{ji} \int (\delta \bar{\varphi}_i) \varphi_j dv - 2 \sum_{ij} \epsilon_{ji} \int (\delta \varphi_i) \bar{\varphi}_j dv = 0,$$

which can be written in the form

$$-2 \sum_{ij} \epsilon_{ji} \int (\delta \bar{\varphi}_i) \varphi_j dv - 2 \sum_{ij} \epsilon_{ij} \int (\delta \varphi_i) \bar{\varphi}_j dv = 0. \quad (29)$$

This we add now to δE of Eq. (27), and obtain

$$\begin{aligned}\delta E' = 2 \sum_i \int (\delta \bar{\varphi}_i) \\ \times [\{H + \sum_j (2J_j - K_j)\} \varphi_i - \sum_j \varphi_j \epsilon_{ji}] dv \\ + 2 \sum_i \int (\delta \varphi_i) \\ \times [\{\bar{H} + \sum_j (2\bar{J}_j - \bar{K}_j)\} \bar{\varphi}_i - \sum_j \bar{\varphi}_j \epsilon_{ij}] dv.\end{aligned}\quad (30)$$

¹⁶ For the method of lagrangian multipliers in the case of real functions see reference 10, pp. 140, 190. The generalization to the case of complex functions is obtained by considering each auxiliary condition and its conjugate complex as two independent auxiliary conditions; after their elimination by means of the lagrangian multipliers, the variation of every function and its conjugate complex are independent variations.

The conditions for $\delta E' = 0$ are now given by

$$\left. \begin{aligned}\{H + \sum_i (2J_i - K_i)\} \varphi_i &= \sum_i \varphi_j \epsilon_{ji}, \\ \{\bar{H} + \sum_i (2\bar{J}_i - \bar{K}_i)\} \bar{\varphi}_i &= \sum_i \bar{\varphi}_j \epsilon_{ij}.\end{aligned}\right\} \quad (31)$$

We show now that the lagrangian multipliers must be the elements of an hermitian matrix. Taking the complex conjugate of the second one of Eqs. (31), and subtracting it from the first one, we obtain

$$\sum_i \varphi_j (\epsilon_{ji} - \bar{\epsilon}_{ij}) = 0;$$

since the MO's φ_j are linearly independent, it follows that

$$\epsilon_{ji} = \bar{\epsilon}_{ij}, \quad (32)$$

that is, the matrix ϵ of which ϵ_{ij} are the elements is hermitian. A consequence of this is that the two Eqs. (31) become equivalent (each others conjugate complex).

We define now the *total electron interaction operator* G and the *Hartree-Fock hamiltonian operator* F by

$$G = \sum_i (2J_i - K_i), \quad (33)$$

$$F = H + G. \quad (34)$$

The Eqs. (31) which the best MO's have to satisfy can now be written

$$F \varphi_i = \sum_j \varphi_j \epsilon_{ji}, \quad (35)$$

or, in matrix notation

$$F \phi = \phi \epsilon. \quad (35')$$

We now subject the set of MO's ϕ to a transformation by means of a unitary matrix U to give the new set ϕ' :

$$\phi' = \phi U, \quad (36)$$

with

$$U^* U = E. \quad (37)$$

If we also define the transformed matrix ϵ' by

$$\epsilon' = U^* \epsilon U, \quad (38)$$

it follows from Eqs. (35'), (36), (37), and (38) that

$$F \phi' = \phi' \epsilon'. \quad (39)$$

We note that Eq. (39) does not yet have the exact same form as Eq. (35'). Namely, the operator F , which is defined in terms of the MO's φ_i (via G), operates in Eq. (35') on these *same MO's*; this is not the case in Eq. (39). However, if we construct the operator F' which is defined in terms of the MO's φ'_i just like F

¹⁷ We write \bar{U} for the complex conjugate, U^\dagger for the transpose, and U^* for the hermitian conjugate of the matrix U . The symbol E is used for the unit matrix.

overlap integrals

$$S_{pq} = \int \bar{\chi}_p \chi_q dv; \quad (49)$$

obviously, the matrix S corresponds to the identity operator. Equation (46) states that the diagonal elements of S are unity.

The usefulness of the matrix notation (48) is obvious from the following equation:

$$\int \varphi_i M \varphi_j dv = \mathbf{c}^* \cdot \mathbf{M} \mathbf{c}_j. \quad (50)$$

Equation (50) follows easily by substituting for φ_i and φ_j in the integral the expression (45).

Again we may assume without loss of generality that the LCAO MO's form an orthonormal set, for if they did not, we could subject them to a linear transformation which would make them orthonormal; after this transformation, they would still be LCAO MO's. We shall assume then that the LCAO MO's satisfy Eq. (18); in view of Eqs. (49) and (50) this leads to

$$\int \varphi_i \varphi_j dv = \mathbf{c}^* \cdot \mathbf{S} \mathbf{c}_j = \delta_{ij}. \quad (51)$$

Similarly, we find from Eqs. (21), (25), and (50)

$$H_i = \mathbf{c}^* \cdot \mathbf{H} \mathbf{c}_i, \quad (52)$$

$$\left. \begin{aligned} J_{ij} &= \mathbf{c}^* \cdot \mathbf{J}_j \mathbf{c}_i = \mathbf{c}^* \cdot \mathbf{J}_j \mathbf{c}_j, \\ K_{ij} &= \mathbf{c}^* \cdot \mathbf{K}_j \mathbf{c}_i = \mathbf{c}^* \cdot \mathbf{K}_j \mathbf{c}_j. \end{aligned} \right\} \quad (53)$$

In order to determine the best LCAO MO's we carry out a variational treatment analogous to that of the previous section. We vary the vectors \mathbf{c}_i by infinitesimal amounts $\delta \mathbf{c}_i$ (that is, the coefficients C_{pi} are varied by the amounts δC_{pi}) and find for the variation of the energy

$$\begin{aligned} \delta E &= 2 \sum_i \delta H_i + \sum_{ij} (2 \delta J_{ij} - \delta K_{ij}) \\ &= 2 \sum_i (\delta \mathbf{c}^* \cdot \mathbf{H} \mathbf{c}_i) + \sum_{ij} \{ (\delta \mathbf{c}^* \cdot (2 \mathbf{J}_j - \mathbf{K}_j) \mathbf{c}_i) \\ &\quad + (\delta \mathbf{c}^* \cdot (2 \mathbf{J}_i - \mathbf{K}_i) \mathbf{c}_j) + 2 \sum_i \mathbf{c}^* \cdot \mathbf{H} (\delta \mathbf{c}_i) \\ &\quad + \sum_{ij} \{ \mathbf{c}^* \cdot (2 \mathbf{J}_j - \mathbf{K}_j) (\delta \mathbf{c}_i) + \mathbf{c}^* \cdot (2 \mathbf{J}_i - \mathbf{K}_i) (\delta \mathbf{c}_j) \} \}; \end{aligned}$$

this expression we simplify, using methods similar to those of the previous section, to

$$\begin{aligned} \delta E &= 2 \sum_i (\delta \mathbf{c}^* \cdot \{ \mathbf{H} - \sum_j (2 \mathbf{J}_j - \mathbf{K}_j) \} \mathbf{c}_i) \\ &\quad + 2 \sum_i (\delta \mathbf{c}^* \cdot \{ \bar{\mathbf{H}} - \sum_j (2 \bar{\mathbf{J}}_j - \bar{\mathbf{K}}_j) \} \bar{\mathbf{c}}_i); \end{aligned}$$

²¹ Note that \mathbf{c}^*_i is the row vector $(\bar{C}_{1i}, \bar{C}_{2i}, \dots, \bar{C}_{ni})$; see also footnote 17.

or

$$\delta E = 2 \sum_i (\delta \mathbf{c}^* \cdot \mathbf{F} \mathbf{c}_i) + 2 \sum_i (\delta \mathbf{c}^* \cdot \bar{\mathbf{F}} \bar{\mathbf{c}}_i). \quad (54)$$

The restricting conditions for the $\delta \mathbf{c}_i$'s which result from the orthonormality of the MO's are obtained by varying Eq. (51):

$$(\delta \mathbf{c}^* \cdot \mathbf{S} \mathbf{c}_j) + \mathbf{c}^* \cdot \mathbf{S} (\delta \mathbf{c}_j) = 0,$$

or

$$(\delta \mathbf{c}^* \cdot \mathbf{S} \mathbf{c}_j) + (\delta \mathbf{c}^* \cdot \bar{\mathbf{S}} \bar{\mathbf{c}}_i) = 0. \quad (55)$$

We multiply the restricting conditions (55) by the lagrangian multipliers $-2 \epsilon_{ji}$ and add them together:

$$-2 \sum_{ij} (\delta \mathbf{c}^* \cdot \mathbf{S} \mathbf{c}_j \epsilon_{ji}) - 2 \sum_{ij} (\delta \mathbf{c}^* \cdot \bar{\mathbf{S}} \bar{\mathbf{c}}_i \epsilon_{ji}) = 0,$$

or

$$-2 \sum_{ij} (\delta \mathbf{c}^* \cdot \mathbf{S} \mathbf{c}_j \epsilon_{ji}) - 2 \sum_{ij} (\delta \mathbf{c}^* \cdot \bar{\mathbf{S}} \bar{\mathbf{c}}_i \epsilon_{ij}) = 0. \quad (56)$$

Adding (56) to the variation of the energy (54), we obtain

$$\begin{aligned} \delta E' &= 2 \sum_i (\delta \mathbf{c}^* \cdot (\mathbf{F} \mathbf{c}_i - \sum_j \mathbf{S} \mathbf{c}_j \epsilon_{ji})) \\ &\quad + 2 \sum_i (\delta \mathbf{c}^* \cdot (\bar{\mathbf{F}} \bar{\mathbf{c}}_i - \sum_j \bar{\mathbf{S}} \bar{\mathbf{c}}_j \epsilon_{ij})). \end{aligned} \quad (57)$$

The condition for $\delta E' = 0$ for any choice of the vectors $\delta \mathbf{c}_i$ and $\delta \bar{\mathbf{c}}_i$, or $\delta \mathbf{c}^* \cdot \mathbf{S}$ and $\delta \mathbf{c}^* \cdot \bar{\mathbf{S}}$, are given by

$$\left. \begin{aligned} \mathbf{F} \mathbf{c}_i &= \sum_j \mathbf{S} \mathbf{c}_j \epsilon_{ji}, \\ \bar{\mathbf{F}} \bar{\mathbf{c}}_i &= \sum_j \bar{\mathbf{S}} \bar{\mathbf{c}}_j \epsilon_{ij}. \end{aligned} \right\} \quad (58)$$

In the same way as in the previous section it follows that the ϵ_{ij} 's are the elements of an hermitian matrix ϵ ; the two equations (58) then become equivalent. We may write then for Eqs. (58)

$$\mathbf{F} \mathbf{c} = \mathbf{S} \mathbf{c} \epsilon. \quad (58')$$

Again we may assume without loss of generality that ϵ is a diagonal matrix with real diagonal elements ϵ_i ; Eq. (58') then reduces to

$$\mathbf{F} \mathbf{c}_i = \epsilon_i \mathbf{S} \mathbf{c}_i. \quad (59)$$

Let us assume for the moment that the Eqs. (59) have been solved, that is, that we have found a set of n vectors \mathbf{c}_i satisfying Eqs. (59), where the matrix \mathbf{F} in turn is calculated from this set.

Now regarding \mathbf{F} as a given matrix, that is, assuming \mathbf{F} to be expressed explicitly in terms of the solutions of Eqs. (59), we consider the equation

$$\mathbf{F} \mathbf{c} = \epsilon \mathbf{S} \mathbf{c}, \quad \text{or} \quad (\mathbf{F} - \epsilon \mathbf{S}) \mathbf{c} = 0. \quad (60)$$

8.3.1 Die Roothaan-Gleichung im Überblick

Die **Roothaan-Gleichung** lautet:

$$\mathbf{FC} = \mathbf{SC}\epsilon \quad (8.6)$$

Dabei ist \mathbf{F} die **Fock-Matrix**, mit den Matrix-Elementen $F_{\mu\nu}$

$$F_{\mu\nu} = \langle \phi_\mu(1) | \hat{f}(1) | \phi_\nu(1) \rangle \quad (8.7)$$

und \mathbf{S} die sogenannte **Überlappmatrix**², mit den Matrix-Elementen $S_{\mu\nu}$

$$S_{\mu\nu} = \langle \phi_\mu(1) | \phi_\nu(1) \rangle \quad (8.8)$$

ϕ_μ und ϕ_ν sind Basisfunktionen, welche durch den gewählten Basissatz definiert sind. Die Basisfunktionen werden über Koeffizienten $c_{\mu a}$ gewichtet zu Molekülorbitalen ψ_a linearkombiniert:

$$\psi_a = \sum_{\mu=1}^K c_{\mu a} \phi_\mu \quad (8.9)$$

wobei K zugleich die Anzahl an Basisfunktionen und der daraus erzeugten Molekülorbitale angibt. Die Molekürorbitale wiederum werden als Determinante zur Mehrelektronenfunktion zusammengefasst. Das Variationsprinzip greift an dieser Stelle: Durch Variation der Koeffizienten $c_{\mu a}$ vor den Atomorbitalen wird eine Determinante erzeugt, welche den großen Beitrag an der Grundzustandswellenfunktion hat. Die Koeffizienten befinden sich in der **Koeffizientenmatrix C**:

$$\mathbf{C} = \begin{pmatrix} c_{11} & c_{12} & \cdots & c_{1K} \\ c_{21} & c_{22} & \cdots & c_{2K} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ c_{K1} & c_{K2} & \cdots & c_{KK} \end{pmatrix}$$

ϵ ist eine **Diagonalmatrix**, welche die Energien der Molekürorbitale enthält:

$$\boldsymbol{\epsilon} = \begin{pmatrix} \epsilon_1 & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & \epsilon_2 & \ddots & \vdots \\ \vdots & \ddots & \ddots & 0 \\ 0 & \dots & 0 & \epsilon_K \end{pmatrix}$$

²Diese Matrix tritt auf, weil die Basisfunktionen nicht orthonormal sind. Bei genauerem Studium der Roothaan-Gleichung zeigt sich, dass im Vorhinein die Basisfunktionen orthonormalisiert werden, d.h. die Überlapp-Matrix-Elemente $S_{\mu\nu} = \delta_{\mu\nu}$ werden, und somit \mathbf{S} zur Einheitsmatrix wird, also aus der Gleichung verschwindet.

8.3.2 Die Elemente der Fock-Matrix

Die Fock-Matrix \mathbf{F} hat in ihren Zeilen und Spalten die Matrix-Elemente $F_{\mu\nu}$. Jedes dieser Matrix-Elemente enthält den Fock-Operator $\hat{f}(1)$,

$$\hat{f}(1) = -\frac{1}{2}\hat{\nabla}_1^2 - \sum_A \frac{Z_A}{|r_1 - R_a|} + \sum_a^{N/2} 2\hat{J}_a(1) - \hat{K}_a(1) \quad (8.10)$$

mit

$$-\frac{1}{2}\hat{\nabla}_1^2 - \sum_A \frac{Z_A}{|r_1 - R_a|} = \hat{h}(1) \quad (8.11)$$

Wir setzen diesen Operator in Glg. (8.7) und erhalten damit die Fock-Matrix-Elemente,

$$F_{\mu\nu} = \langle \phi_\mu(1) | \hat{h}(1) | \phi_\nu(1) \rangle + \sum_a^{N/2} \langle \phi_\mu(1) | 2\hat{J}_a(1) - \hat{K}_a(1) | \phi_\nu(1) \rangle \quad (8.12)$$

An dieser Stelle definieren wir die Kern-Hamiltonian-Matrix-Elemente als

$$H_{\mu\nu}^{core} = \langle \phi_\mu(1) | \hat{h}(1) | \phi_\nu(1) \rangle$$

Hierbei handelt es sich um **Einelektronenintegrale**. Diese enthalten im Prinzip die kinetische Energie eines Elektrons $T_{\mu\nu}$ und seine Wechselwirkung mit allen Kernen $V_{\mu\nu}^{core}$;

$$T_{\mu\nu} = \langle \phi_\mu(1) | -\frac{1}{2}\hat{\nabla}_1^2 | \phi_\nu(1) \rangle$$

$$V_{\mu\nu}^{core} = \langle \phi_\mu(1) | -\sum_A \frac{Z_A}{|r_1 - R_a|} | \phi_\nu(1) \rangle$$

Diese Matrix-Elemente werden **einmalig berechnet**.

Ohne nun zu sehr ins Detail zu gehen, betrachten wir den zweiten Teil von Glg. (8.12). Der Operator \hat{J}_a steht für die Coulomb-Wechselwirkung der Elektronen und der Operator \hat{K}_a für die Austausch-Wechselwirkung. Hinter diesen Operatoren verbergen sich jeweils nochmals Integrale. Damit stehen unter der Summe Doppel-Integrale. Es handelt sich dabei um **Zweielektronenintegrale**! Diese beschreiben die Elektron-Elektron-Wechselwirkung und leiten sich aus dem Coulombgesetz her. Da hierbei immer zwei Elektronen beteiligt sind und eine Vertauschung der beiden aufgrund der Antisymmetrie zu einem Vorzeichenwechsel führt, erhalten wir zusätzlich die eben erwähnte Austausch-Wechselwirkung. Sie entspricht keinem "klassischen" Term wie die kinetische Energie oder Coulomb-Wechselwirkung, da sie allein durch die Antisymmetrie entsteht und somit eine Manifestation der Pauli-Repulsion ist. Die im Fock-Operator auftretenden Ein- und Zweielektronenintegrale sind dabei identisch zu jenen in der Full-CI Rechung des H_2 -Moleküls in Kapitel 6.2. Wir notieren die Fock-Matrix-

Elemente nun mit einer "vereinfachten" Schreibweise³.

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu}^{core} + \sum_a^{N/2} 2(\mu\nu|aa) - (\mu a|av) \quad (8.13)$$

Formuliert man nun die Zweielektronenintegrale unter Berücksichtigung der Linearkombination von Basisfunktionen

$$\sum_a^{N/2} 2(\mu\nu|aa) - (\mu a|av) = \sum_a^{N/2} \sum_{\lambda\sigma} c_{\lambda a} c_{\sigma a}^* [2(\mu\nu|\sigma\lambda) - (\mu\lambda|\sigma\nu)]$$

so zeigen sich die **Koeffizienten** $c_{\lambda a}$ bzw. $c_{\sigma a}^*$, eben jene, die auch in der Koeffizienten-Matrix auftreten!

8.3.3 Die Funktionsweise der Roothaan-Gleichung

Nun kommen wir zum entscheidenden Punkt der Hartree-Fock Methode. Durch Diagonalisieren der Fock-Matrix kommt man nicht direkt ans Ziel, also zur Mehrelektronenwellenfunktion, so wie es mittels Diagonalisierung der Full-CI-Matrix der Fall ist. Der Grund liegt darin, dass sich in den Fock-Operatoren der Fock-Matrix die Koeffizienten verbergen. Prinzipiell ergeben sich zwar die Koeffizienten-Matrix **C** und die Diagonal-Matrix der Energien ϵ durch die Diagonalisierung der Fock-Matrix, jedoch benötigt man für diesen Schritt zunächst einmal Koeffizienten in der Fock-Matrix. Das bedeutet man muss mit irgendwelchen Koeffizienten anfangen um überhaupt die Fock-Matrix aufzustellen. Der Clou hinter der Roothaan-Gleichung ist nun, dass sie genau für dieses Problem ein Werkzeug liefert, indem sie es ermöglicht durch ein iteratives Schema eine Koeffizienten-Matrix zu finden, und zwar genau jene, welche eine Determinante hervorbringt, die den größtmöglichen Beitrag zur Grundzustandwellenfunktion liefert.

8.3.4 Das Self-Consistent-Field (SCF) Verfahren

Das iterative Schema, welches der Roothaan-Gleichung innenliegt, ist auf einem sehr abstraierten Niveau extrem simpel. Es wird eine gewisse⁴ Koeffizienten-Matrix **C** gewählt. Damit wird die Roothaan-Gleichung gelöst. Die Lösung liefert neue Elemente $c_{\mu a}$, woraus eine neue Koeffizienten-Matrix **C** konstruiert wird. Damit wird die Roothaan-Gleichung ein weiteres mal gelöst, wobei man wieder neue Werte für die Koeffizienten $c_{\mu a}$ erhält. Man führt dieses sich ständig wiederholende Schema solange durch, bis sich die Lösung nicht mehr wesentlich ändert, sie also **konvergiert**. Eine solche Herangehensweise wird als **iterativ** bezeichnet. Die zuletzt berechnete Lösung ist dann die bestmögliche Determinante, zusammen mit den Energien der Molekülorbitale, welche diese Determinante aufbauen. Man findet somit die Determinante, welche den Grundzustand am besten beschreibt, und die

³Für den interessierten Leser: Mulliken Notation oder auch Chemist's Notation.

⁴Dafür gibt es Algorithmen, welche hier nicht weiter erwähnt werden sollen.

entsprechende Gesamtenergie gleichzeitig. In diesem Zusammenhang tritt der Begriff des **Self-Consistent-Field** auf. Wenn das iterative Schema konvergiert ist, so ist das elektrische Feld, welches auf die Elektronen wirkt und durch die Elemente der Fock-Matrix beschrieben wird, selbst-konsistent.

8.3.5 Beschleunigungsverfahren für die Konvergenz

Um die Konvergenz der Iteration zu beschleunigen, wird der *DIIS (Direct Inversion in the Iterative Subspace)* Algorithmus nach P. Pulay (1979) eingesetzt. Man kann zeigen, dass es sich dabei im Wesentlichen um ein Quasi-Newton-Raphson Verfahren handelt (siehe Abbildungen 6.3 - 6.5). Der Algorithmus nimmt bei jedem Schritt der Iteration Informationen aus vergangenen Schritten und bildet daraus eine Art Fehlerfunktion. Diese wird für den jeweils folgenden Schritt extrapoliert. In dem man diese zusätzliche Information in die Iteration aufnimmt, nähern sich die Koeffizienten $c_{\mu a}$ schneller an den Konvergenzwert.

CONVERGENCE ACCELERATION OF ITERATIVE SEQUENCES. THE CASE OF SCF ITERATION

Péter PULAY

Department of General and Inorganic Chemistry, Eotvös L. University, Budapest 8, H-1445, Hungary

Received 11 December 1979, in final form 22 April 1980

Based on a recent method of Pople et al for the solution of large systems of linear equations, a procedure is given for accelerating the convergence of slowly converging quasi-Newton-Raphson type algorithms. This procedure is particularly advantageous if the number of parameters is so large that the calculation and storage of the hessian is no longer practical. Application to the SCF problem is treated in detail.

Abbildung 8.3: Einleitung zu Pulays Publikation zur Beschleunigung der Konvergenz beim iterativen Lösen der Roothaan-Gleichung; Pulay P. (1980), *Chem.Phys.Letters*, Volume 73, number 2

Improved SCF Convergence Acceleration

P. Pulay*

Eötvös L. University, Department of General and Inorganic Chemistry, Budapest Muzeum Krt 6-8, Budapest 1088, Hungary

Received 14 December 1982; revised 1 May 1982; accepted 3 May 1982

An improved version of the direct inversion in the iterative subspace algorithm is developed. The method is significantly more efficient than the previous version, and is applicable to intrinsically divergent or slowly convergent cases. Comparisons indicate that the method is superior to the recently proposed quadratically convergent (QC-SCF) method of Bacsikay.

Abbildung 8.4: Einleitung zu Pulays Verbesserungsvorschlag zu seiner eigenen 2 Jahre zuvor Veröffentlichung zur Beschleunigung der Konvergenz beim iterativen Lösen der Roothaan-Gleichung; Pulay P. (1982), *Journal of Comp Chem*, Volume 3, number 4

An analysis for the DIIS acceleration method used in quantum chemistry calculations

Thorsten Rohwedder · Reinhold Schneider

Received: 7 April 2011 / Accepted: 3 June 2011 / Published online: 20 August 2011
© Springer Science+Business Media, LLC 2011

Abstract This work features an analysis for the acceleration technique DIIS that is standardly used in most of the important quantum chemistry codes, e.g. in DFT and Hartree–Fock calculations and in the Coupled Cluster method. Taking up results from Harrison (J Comput Chem 25:328, 2003), we show that for the general nonlinear case, DIIS corresponds to a projected quasi-Newton/secant method. For linear systems, we establish connections to the well-known GMRES solver and transfer according (positive as well as negative) convergence results to DIIS. In particular, we discuss the circumstances under which DIIS exhibits superlinear convergence behaviour. For the general nonlinear case, we then use these results to show that a DIIS step can be interpreted as step of a quasi-Newton method in which the Jacobian used in the Newton step is approximated by finite differences and in which the according linear system is solved by a GMRES procedure, and give according convergence estimates.

Abbildung 8.5: *Publikation von Rohwedder und Schneider in der sie belegen, dass das DIIS-Verfahren eine Quasi-Newton Methode darstellt; Rohwedder, T. und Schneider, R. (2011), Journal of Math. Chem. 49:1889?1914*

Kapitel 9

Limits und Verbesserungen

Sämtliche Ansätze, die bisher besprochen wurden, stellen Näherungen dar. Mit Näherungen sind immer gewisse Limits bei der Genauigkeit verbunden. Deshalb ist es wichtig, sich der Grenzen der jeweiligen Methode bewusst zu sein.

9.1 Grenzen von Full-CI

Zwar ist die Full-CI-Methode vom Prinzip her exakt, trotzdem sind einige fundamentale Näherung angewandt:

- Berechnungen werden in der Quantenchemie i.d.R. **nicht relativistisch** durchgeführt, da man die Schrödinger-Gleichung und nicht die Dirac-Gleichung verwendet. Das kann speziell bei **schweren Atomkernen** zu erheblichen Fehlern führen (relativistische Kontraktion der inneren Elektronen). Um diesen Fehler zu korrigieren, kann man *Effektive-Core-Potentiale (ECP)* verwenden, um die kernnahen Elektronen besser zu beschreiben.
- Die **Born-Oppenheimer-Näherung** bewirkt, dass keine Kernquanteneffekte (z.B. Tunneln von Protonen, Kernschwingungen) berücksichtigt werden. Speziell beim Betrachten von Reaktionen, ist aber die Vernachlässigung der Quanteneffekte der Atomkerne eine ernstzunehmende Fehlerquelle. Der einfachste Korrekturansatz sind sogenannte *semiklassische Korrekturen*.

Full-CI ist jedoch für die meisten Moleküle aufgrund der hohen Zahl der Determinanten rechenzeittechnisch nicht akzeptabel. Daher wird meist auf die Rechnung mit nur einer Determinante zurückgegriffen. Dies ist die entscheidende Näherung die zur Hartree-Fock-Methode (HF) führt; sie bringt aber auch zugleich essentielle Fehler bei der Beschreibung der **Elektronenkorrelation**.

9.2 Grenzen von Hartree-Fock

Der Unterschied (Fehler) in der Energie zwischen HF und Full-CI wird ***Korrelationsenergie*** genannt. Diese ist die Differenz zwischen nichtrelativistischem Born-Oppenheimer-Limit und Hartree-Fock-Limit. Die ***Korrelationsenergie*** ist lediglich ein mathematisches Konstrukt und keine physikalische Observable. Sie resultiert eben aus der Beschreibung der Quantenchemie mit unterschiedlichen Näherungen. Man unterscheidet zwischen 2 Grenzfällen welche den Fehler in der ***Korrelationsenergie*** bewirken, wobei diese Abgrenzung nicht eindeutig ist.

- **Fehler durch statische Elektronenkorrelation**

Diese Fehler entstehen durch das Beschreiben des Systems über eine Determinante. Wenn sich die Wellenfunktion nicht sinnvoll über eine einzige Determinante beschreiben lässt, so scheitert die Hartree-Fock Methode. Dies ist der Fall für:

- angeregte Zustände
- Bindungsdissoziation
- Beinahe-Entartung von Zuständen (z.B. Mesomerie)

Mögliche Auswege bieten Mehrdeterminantenverfahren wie Multi-Configuration-SCF (MCSCF) oder Complete Active Space-SCF (CASSCF).

- **Fehler durch dynamische Elektronenkorrelation**

Diese Fehler entstehen v.a. durch das Vernachlässigen der Coulomb-Korrelation zwischen Elektronen mit unterschiedlichem Spin (Elektronen mit gleichem Spin werden über das Pauli-Prinzip berücksichtigt). Folgende systematische Fehler resultieren aus der Vernachlässigung:

- kovalente Bindungen werden systematisch etwas zu kurz gefunden
- Bindungsschwingungen werden systematisch etwas zu hoch vorhergesagt
- beides so systematisch, dass man standardisierte Korrekturen anwenden kann.
- **Dispersion** (attraktiver Anteil der van-der-Waals Wechselwirkung) wird überhaupt nicht gefunden
- Wasserstoffbrücken werden zu schwach vorhergesagt

Um die dynamische Elektronenkorrelation zu berücksichtigen, gibt es eine Fülle an sogenannten "Korrierten Methoden":

- Störungstheorie (z.B. Moller-Plesset Störungstheorie 2. Ordnung (MP2))
- Dichtefunktionaltheorie (DFT) mit Dispersionskorrekturen
- CI-Verfahren: z.B. Coupled-Cluster-Verfahren (z.B. CCSD(T))

Kapitel 10

Weitere Ansätze

Aufgrund der doch recht starken Schwächen der Hartree-Fock Methode wurden einige Ansätze verfolgt, um die dynamische Elektronenkorrelation zu berücksichtigen.

Dabei wurden einerseits Methoden entwickelt die aufbauend auf der Hartree-Fock Methode die Elektronenkorrelation systematisch "hinzufügen". Da Hartree-Fock jene Determinante als Wellenfunktion liefert, welche den singulär größtmöglichen Anteil am Grundzustand hat, muss für eine Verbesserung der Beschreibung mit diesem Ansatz entweder zu der Wellenfunktion hinzugefügt oder am Hamiltonoperator herumgeschraubt werden. Als sogenannte "Post-HF" Methoden sollen hier die Störungstheorie, Configuration Interaction und Coupled Cluster erwähnt werden.

Ein vom Grundgedanken her gänzlich anderer Ansatz, als die bisher erwähnten Wellenfunktionstheorien (WFT) ist die Dichtefunktionaltheorie (DFT), welche auf dem Konzept der Elektronendichte fußt. DFT ist heutzutage sehr weit verbreitet und eine der wichtigsten Methoden in der Computerchemie, daher wird sie etwas detaillierter besprochen.

10.1 Störungstheorie

OCTOBER 1, 1934

PHYSICAL REVIEW

VOLUME 46

Note on an Approximation Treatment for Many-Electron Systems

CHR. MØLLER AND M. S. PLESSET,* *Institut for teoretisk Fysik, Copenhagen*

(Received July 14, 1934)

A perturbation theory is developed for treating a system of n electrons in which the Hartree-Fock solution appears as the zero-order approximation. It is shown by this development that the first order correction for the energy and the charge density of the system is zero. The expression for the second-order correction for the energy greatly simplifies because of the special property of the zero-order solution. It is pointed out that the development of the higher approximation involves only calculations based on a definite one-body problem.

Abbildung 10.1: Einleitung zur Publikation von Moller und Plesset; Moller, C. und Plesset, M.S.; (1934) *Phys. Review, Volume 46*

Ausgangspunkt für diesen Ansatz ist eine Hartree-Fock Rechnung. Im Rahmen der Störungstheorie wird diese Rechnung als „ungestört“ bezeichnet (ungestörter Hamiltonoperator H_0).

$$H = H_0 + \lambda H_1 \quad (10.1)$$

Man betrachtet den physikalischen Effekt, den man noch zusätzlich berücksichtigen möchte als "Störung": Dies geht in Form eines Störungsoperators H_1 ein, welcher mit dem Parameter λ skaliert wird. Dabei wird λ sehr klein gehalten und "gehofft", dass sich die Wellenfunktion durch diese Berücksichtigung der "Störung" im Hamiltonoperator nicht zu sehr verändern würde. Entsprechend berechnet man den Erwartungswert des "gestörten" Hamiltonoperators H unter Verwendung der ungestörten Wellenfunktion. In unserem Fall wäre die "Störung" die noch fehlende dynamische Elektronenkorrelation.

10.2 Configuration Interaction und Coupled Cluster

Ein weiterer Ansatz zur Verbesserung der Elektronenkorrelation ist die Beschreibung des Systems durch mehrere Determinanten. Wie schon bei Full-CI gesehen, erreicht man mit einer Wellenfunktion als Linearkombination aller möglicher Determinanten das Born-Oppenheimer-Limit (einen ausreichend großen Basissatz vorausgesetzt). Dies ist jedoch zu rechenaufwändig. Aus praktischen Gründen verwendet man daher nur eine limitierte Anzahl an Determinanten, welche ausgehend von der Hartree-Fock Wellenfunktion gebildet werden.

Der Unterschied zwischen Configuration Interaction (CI) und Coupled Cluster (CC) liegt in der Kombination dieser Determinanten zur eigentlichen Wellenfunktion. Während in CI alle gebildeten Determinanten über eine Linearkombination summiert werden, wird in CC ein exponentieller Ansatz verfolgt.

10.3 Dichtefunktionaltheorie

Die Dichtefunktionaltheorie ist ein Konzept, dass fast genau so alt ist wie die Schrödinger-Gleichung. Jedoch sind diese ersten Konzepte zu unterscheiden von der Dichtefunktionaltheorie, welche in diesem Kapitel behandelt werden soll. Hier werden die Grundzüge der Kohn-Sham Dichtefunktionaltheorie erläutert, eben jene, welche sehr erfolgreich in der Beschreibung von Chemie verwendet wird!

10.3.1 Das Hohenberg-Kohn Theorem

Inhomogeneous Electron Gas*

P. HOHENBERG†

École Normale Supérieure, Paris, France

AND

W. KOHN‡

*École Normale Supérieure, Paris, France and Faculté des Sciences, Orsay, France
and*

University of California at San Diego, La Jolla, California

(Received 18 June 1964)

This paper deals with the ground state of an interacting electron gas in an external potential $v(\mathbf{r})$. It is proved that there exists a universal functional of the density, $F[n(\mathbf{r})]$, independent of $v(\mathbf{r})$, such that the expression $E \equiv \int v(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d\mathbf{r} + F[n(\mathbf{r})]$ has as its minimum value the correct ground-state energy associated with $v(\mathbf{r})$. The functional $F[n(\mathbf{r})]$ is then discussed for two situations: (1) $n(\mathbf{r}) = n_0 + \tilde{n}(\mathbf{r})$, $\tilde{n}/n_0 \ll 1$, and (2) $n(\mathbf{r}) = \varphi(\mathbf{r}/r_0)$ with φ arbitrary and $r_0 \rightarrow \infty$. In both cases F can be expressed entirely in terms of the correlation energy and linear and higher order electronic polarizabilities of a uniform electron gas. This approach also sheds some light on generalized Thomas-Fermi methods and their limitations. Some new extensions of these methods are presented.

Abbildung 10.2: Einleitung zur Publikation des Hohenberg-Kohn-Theorems; Hohenberg P. and Kohn W., Phys. Review, Volume 136, number 3B

Die Dichtefunktionaltheorie geht auf das *Hohenberg-Kohn Theorem* zurück:

Der Grundzustand eines Systems hat eine eindeutige Elektronendichte.

Demnach gibt es ein Energiefunktional, eine Funktion der Elektronendichte, welche die Energie des Systems beschreibt. Dieses Energiefunktional kann so minimiert werden, dass die Grundzustandselektronendichte dabei gefunden werden kann.

10.3.2 Die Elektronendichte

Die Elektronendichte ist eine Funktion von 3 Ortskoordinaten (x,y,z). Im Vergleich dazu hängt die Wellenfunktion von 3N Ortskoordinaten und N Spinkoordinaten ab.

$$\rho(r_1) = N \int \dots \int \Psi^*(x_1, x_2, \dots, x_N) \cdot \Psi(x_1, x_2, \dots, x_N) dx_1 dx_2 \dots dx_N \quad (10.2)$$

Integriert man über die Elektronendichte so erhält man die Anzahl an Elektronen N:

$$\int \rho(r_1) dr_1 = N$$

Die Elektronendichte ist eine physikalische Observable, die direkt gemessen werden kann.

10.3.3 Das Energiefunktional

Die Funktion einer Funktion wird als Funktional bezeichnet. Die Energie des Systems in Abhängigkeit der Elektronendichte ist also ein Energiefunktional, da die Elektronendichte selbst eine Funktion der 3 Raumkoordinaten ist.

Laut dem *Hohenberg-Kohn-Theorem* kann man die Grundzustandelektronendichte durch Minimierung des Energiefunktionalen finden. Jedoch gibt das Theorem keinerlei Auskunft, wie dieses Energiefunktional aussehen soll. Prinzipiell kann man sich jedoch überlegen, dass es aus folgenden Teilen besteht:

$$E[\rho] = T[\rho] + V_{eN}[\rho] + V_{ee}^J[\rho] + V^{XC}[\rho] \quad (10.3)$$

Wobei $T[\rho]$ die kinetische Energie, $V_{eN}[\rho]$ die Kern-Elektron-Anziehung, $V_{ee}^J[\rho]$ die Elektron-Elektron-Abstoßung und $V^{XC}[\rho]$ die sogenannte Austausch-Korrelation (XC - Exchange-Correlation) beschreibt.

Es zeigt sich als unproblematisch die Kern-Elektron-Anziehung $V_{eN}[\rho]$ und die Elektron-Elektron-Abstoßung $V_{ee}^J[\rho]$ zu beschreiben:

$$V_{eN}[\rho] = - \sum_N \int \frac{q_N}{|r_N - r_1|} \rho(r_1) dr_1 \quad (10.4)$$

$$V_{ee}^J[\rho] = \frac{1}{2} \int \int \frac{1}{|r_2 - r_1|} \rho(r_1) \rho(r_2) dr_1 dr_2 \quad (10.5)$$

Unklar bleibt jedoch, wie die kinetische Energie $T[\rho]$ und die Austausch-Korrelation $V_{ee}^{XC}[\rho]$ zu berechnen sind. Dies liegt daran, dass es keine universelle Möglichkeit gibt, eine analytische Funktion für eine inhomogene Elektronendichte, wie sie in Molekülen auftritt, zu beschreiben.

10.3.4 Die Kohn-Sham Gleichung

Um eine inhomogene Elektronendichte zu "modellieren" kann man sich wieder dem Aufbau des Systems aus Einelektronenfunktionen bedienen. Kohn und Sham haben dazu 1965 den mathematischen Formalismus entwickelt (s. Abbildung 10.3). Dieser ermöglicht eine eindeutige Berechnung des kinetischen Energiefunktional. Es verbleibt jedoch noch das Austausch-Korrelationsfunktional.

Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects*

W. KOHN AND L. J. SHAM

University of California, San Diego, La Jolla, California

(Received 21 June 1965)

From a theory of Hohenberg and Kohn, approximation methods for treating an inhomogeneous system of interacting electrons are developed. These methods are exact for systems of slowly varying or high density. For the ground state, they lead to self-consistent equations analogous to the Hartree and Hartree-Fock equations, respectively. In these equations the exchange and correlation portions of the chemical potential of a uniform electron gas appear as additional effective potentials. (The exchange portion of our effective potential differs from that due to Slater by a factor of $\frac{2}{3}$.) Electronic systems at finite temperatures and in magnetic fields are also treated by similar methods. An appendix deals with a further correction for systems with short-wavelength density oscillations.

Abbildung 10.3: Einleitung zur Publikation der Kohn-Sham-Gleichung; Kohn, W. and Sham, L.J.; *Phys. Review, Volume 140, number 4A*

Die Konstruktion der Elektronendichte über eine Determinante aus Einelektronenfunktionen ψ_i führt zu einem ähnlichen Formalismus wie der Roothaan-Gleichung in der Hartree-Fock Theorie; der sogenannten **Kohn-Sham Gleichung**:

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 - \sum_N \frac{q_N}{|r - r_N|} + \int \frac{\rho(r')}{|r - r'|} dr' + v_{ee}^{xc}(r) \right] \psi_i = \varepsilon_i \psi_i \quad (10.6)$$

Die kinetische Energie wird nun wieder als zweite Ableitung der Wellenfunktion erhalten. Im Unterschied zu Hartree-Fock taucht hier das sogenannte Austausch-Korrelationsfunktional v_{ee}^{xc} auf. Die Elektronendichte $\rho(r)$ für ein N-Elektronensystem ergibt sich dann als Summe der Aufenthaltswahrscheinlichkeiten:

$$\rho(r) = \sum_i^N |\psi_i(r)|^2 \quad (10.7)$$

An dieser Stelle bleibt nur mehr die Austausch-Korrelation v^{xc} unbekannt. Seit Veröffentlichung der Kohn-Sham Gleichung haben sich viele Ansätze entwickelt ein Austausch-Korrelationsfunktional zu definieren. Der erste Schritt dabei ist es das Funktional in zwei Teile zu separieren:

$$EXC[\rho] = EX[\rho] + EC[\rho] \quad (10.8)$$

Im folgenden werden Herangehensweisen für die Berechnung des Austauschs $EX[\rho]$ und der Korrelation $EC[\rho]$ dargestellt.

10.3.5 Austausch-Korrelationsfunktionale

Auf Kohn-Sham geht der Vorschlag zurück, für das Austausch-Korrelationsfunktional das reine Austausch-Funktional für ein **homogenes Elektronengas** zu verwenden (**Local Density Approximation - LDA**).

$$E_X^{LDA}[\rho] = -c_X \int \rho^{\frac{4}{3}}(r) dr \quad (10.9)$$

Analoge Bezeichnungen für dieses Austausch-Funktional sind **Slater-Austausch** oder **S-Austausch**.

Das Korrelations-Funktional kann ebenfalls mit Hilfe der Elektronendichte des homogenen Elektronengases gefunden werden. Dabei werden numerische Simulationen verwendet. Ein bekanntes Korrelations-Funktional ist das von Vosko, Wilk und Nusair → $E_C^{VWN}[\rho]$.

Werden diese beiden Funktionale in Kombination eingesetzt, um einen Ausdruck für das Austausch-Korrelations-Funktional zu haben, so verwendet man folgende Nomenklatur:
S – VWN

Da die Beschreibung der Elektronendichte als lokal homogen für Festkörper brauchbar ist, für Moleküle aber sehr ungenau, wurden eine große Zahl von verschiedenen Austausch-Korrelationsfunktionalen entwickelt, die auch den lokalen Gradienten der Elektronendichte mit berücksichtigen, die **Generalized Gradient Approximation - GGA**. Dadurch soll die räumliche Inhomogenität der Elektronendichte in Molekülen beschrieben werden. Eine Möglichkeit für ein solches Austausch-Funktional wurde 1988 von Becke entwickelt:

$$E_X^{B88}[\rho] = E_X^{LDA}[\rho] - b \int \rho^{\frac{4}{3}} \frac{x^2}{1 + 6bx \sinh^{-1} x} dr \quad (10.10)$$

mit $x = \frac{|\nabla|}{\rho^{\frac{4}{3}}}$.

Für das Korrelations-Funktional gibt es analoge Gradientenkorrekturen.

Trotz Gradientenkorrektur ist es aber nicht gelungen Funktionale zu finden, die die Austausch-Wechselwirkung ausreichend genau beschreiben. Da die Roothaan-Gleichung und die Kohn-Sham-Gleichung abgesehen vom Austausch-Term gleich sind, entstand die Idee, die beiden Verfahren (also die Hartree-Fock Theorie und die Dichtefunktionaltheorie) zu "mischen". Man spricht von sogenannten **Hybrid-Methoden**. Da wäre zum Beispiel das ebenfalls von Becke entwickelte "Becke half and half" Funktional:

$$E_{XC}^{BH and H}[\rho] = \frac{1}{2} E_X^{HF} + \frac{1}{2} (E_X^{LDA}[\rho] + E_C^{LDA}[\rho]) \quad (10.11)$$

Die erfolgreichsten Dichtefunktionalverfahren heute verwenden anteilig auch den aus der Hartree-Fock-Methode stammenden Austausch-Term in einer Linearkombination mit gradientenkorrigierten Dichtefunktionalen. Das wohl meistverwendete Funktional ist *B3 – LYP*.

$$E_{XC}^{B3LYP}[\rho] = (1 - a) \cdot E_{LDA}[\rho] + a \cdot E_X^{HF}[\rho] + b \cdot \Delta E_X^{B88}[\rho] + (1 - c) \cdot E_C^{LDA}[\rho] + c \cdot \Delta E_C^{LYP} \quad (10.12)$$

a, b, c sind Parameter, die an experimentelle Daten gefittet werden. B3 steht für Becke 3 Parameter, LYP für Lee, Yang, Parr; welche eine Formulierung für das Korrelations-Funktional entwickelt haben.

10.3.6 Zusammenfassung Dichtefunktionaltheorie

Die Kohn-Sham Dichtefunktionaltheorie liefert eine alternative Methode zur Lösung der Schrödinger-Gleichung, und zwar basierend auf der Elektronendichte. Vom Formalismus ist sie ähnlich der Hartree-Fock Theorie. Wenn das Austausch-Korrelationsfunktional bekannt ist, dann ist die DFT eine exakte Methode. Die genäherten Austausch-Korrelationsfunktionale können nicht systematisch verbessert werden. Dennoch, mit heutigen genäherten Austausch-Korrelationsfunktionalen ist die DFT in mancher Hinsicht genauer als die Hartree-Fock Theorie, insbesondere für die Beschreibung von Strukturen, Bindungslängen und Schwingungsfrequenzen.

Kapitel 11

Exkurse

Da es sich hierbei hauptsächlich um die Veranschaulichung mathematischer Konzepte der **Linearen Algebra** handelt, ist hiermit auf eines der vielen gängigen Bücher der Mathematik für Naturwissenschaftler verwiesen.

11.1 Kombination von Funktionen

Vergleichbar ist die Vorgehensweise der Kombination von Funktionen zB. mit spektroskopischen Methoden. Hier wird ebenfalls eine Funktion durch Kombination von einfachen Sinus- und Kosinusfunktionen aufgebaut. Anschließend erhält man über eine Fourier-Transformation das Messsignal als Peak.

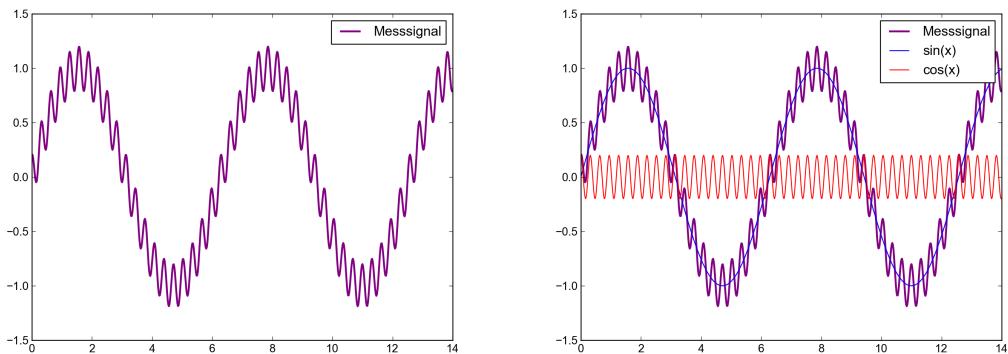


Abbildung 11.1: (a) Messsignal; Schematischer Ausschnitt eines Spektrums einer fiktiven Verbindung (b) Dieses Beispelspektrum kann als die Summe von einer Sinus- und einer Cosinus-Funktion mit unterschiedlichen Frequenzen dargestellt werden. Fourier-Transformation der Sinus/Cosinus-Funktion ergäbe die gängige Darstellung als Peaks.

Ein anderes Beispiel stellen Sinus- und Cosinusfunktion selbst dar. Beide Funktionen bauen sich aus einfacheren Funktionen auf - aus Polynomen:

$$\sin(x) = \frac{x}{1!} - \frac{x^3}{3!} + \frac{x^5}{5!} \pm \dots \quad (11.1)$$

Die komplizierte Sinusfunktion lässt sich darstellen durch einfache Polynome in denen lediglich die 4 Grundrechnungsarten vorkommen.

Ein weiteres Beispiel, in dem sich die unbekannten Lösungen aus Kombination bekannter Größen ergibt, ist ein Grid, also im 2D-Raum ein Raster, im 1D-Raum Punkte in einer Gerade. Durch verschiedene Linearkombinationen der Punkte kann jeder Punkt erreicht werden.

11.2 Was ist eine Linearkombination?

Wikipedia: "Unter einer Linearkombination versteht man in der linearen Algebra einen Vektor, der sich durch gegebene Vektoren unter Verwendung der Vektoraddition und der skalaren Multiplikation ausdrücken lässt."

Eine Linearkombination ist ein Kombinieren (Mischen) von Vektoren (gerichtete Größen) bei dem einerseits Vektoren addiert und voneinander subtrahiert werden dürfen und andererseits Vektoren mit Skalaren ("einfache" Zahlen, real oder komplex) multipliziert werden dürfen. Vektor- bzw. Matritzenmultiplikation ist nicht zulässig.

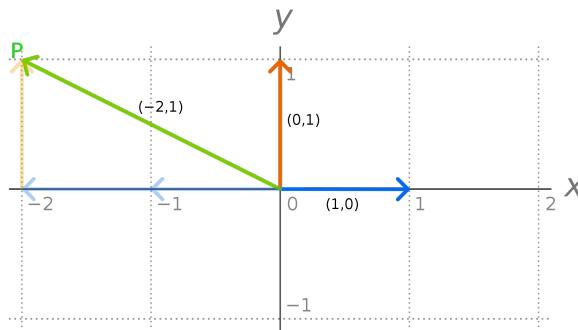


Abbildung 11.2: Darstellung des Punktes $P=(-2,1)$ im 2D-Vektorraum als Linearkombination der Einheitsvektoren $e_1 = (1,0)$ (rot) und $e_2 = (0,1)$ (blau). Es gilt $P = (-2,1) = (-2) * e_1 + 1 * e_2$

11.3 Was ist eine Basis?

Aus Wikipedia:

"Eine Basis eines Vektorraums V ist eine Teilmenge B von V mit folgenden gleichwertigen Eigenschaften:

- *Jedes Element von V lässt sich als Linearkombination von Vektoren aus B darstellen und diese Darstellung ist eindeutig.*
- *B ist ein minimales Erzeugendensystem von V , jeder Vektor aus V lässt sich also als Linearkombination aus B darstellen (V ist Lineare Hülle von B) und diese Eigenschaft gilt nicht mehr, wenn ein Element aus B entfernt wird.*
- *B ist eine maximale linear unabhängige Teilmenge von V . Wird also ein weiteres Element aus V zu B hinzugefügt, ist die neue Menge nicht mehr linear unabhängig.*
- *B ist ein linear unabhängiges Erzeugendensystem von V .*

Das heißt, eine Basis setzt sich aus einer minimalen Anzahl von Vektoren zusammen. Durch geschicktes kombinieren dieser Basisvektoren lässt sich jeder Punkt im Raum erreichen/konstruieren. Die in Abb. 9.2 gezeigten Einheitsvektoren e_1 und e_2 bilden die Basis für den 2D-Vektorraum. Vergleichbar ist eine Basis mit den 3 Grundfarben der Malerei Rot-Gelb-Blau, durch geschicktes Mischen (Kombinieren) dieser drei Farben, kann jede beliebige Farbe des Farbkastens entstehen. (vgl. Abb. 9.3).

11.4 Was ist ein Basiswechsel? Verständnis für AO → MO

Vergleichbar ist ein Basiswechsel mit einem "Verdrehen der Achsen", oder dem Wechsel von der Beschreibung mit kartesischen Koordinaten zu einer Beschreibung mit Kugelkoordinaten. Oder anschaulich in der Farbenlehre (Abbildung 11.3) - das gezeichnete Bild bleibt dasselbe, auch wenn die Farben aus anderen Grundfarben gemischt werden. Als Basis kann "Rot, Gelb, Blau" (~AOs) oder auch Mischungen aus diesen z.B. "Orange, Violett, Grün" (~MOs) verwendet werden. "Blaugrün" ist dann entweder 2x Blau + 1x Gelb oder 2x Grün + 1x Violett.

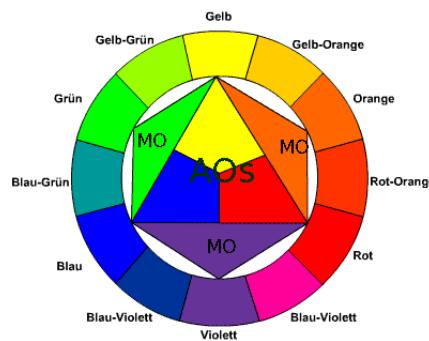


Abbildung 11.3: Farbenkreis mit Grund- und Mischfarben

11.5 Darstellung von Operatoren als Matrix

11.5.1 Operatoren in Matrixform

Man kann Operatoren als Matrix darstellen. So ist es beispielsweise für die Rotation um 90° im 3D-Raum (Bsp.1), oder die Spiegelung an einer Ebene (Bsp.2) möglich eine Matrix hinzuschreiben, welche genau diese Rotation bzw. Spiegelung in einem mathematischen Sinne auszuführen vermag. Dies ist wichtig um die besprochenen Operatoren in einer numerischen Rechnung auf einem Computer zu programmieren!

Bsp.1: Rotationen um 90°

$$R_z e_1 = e_2 \quad R_z e_2 = -e_1 \quad R_z e_3 = e_3$$

$$\text{mit } e_1 = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}; e_2 = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix}; e_3 = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}$$

$$(M_{R_z})_{ij} = e_i^T R_z e_j$$

$$e_1^T R_z e_1 = e_1^T e_2 = 0$$

$$e_2^T R_z e_1 = e_2^T e_2 = 1$$

$$e_3^T R_z e_1 = e_3^T e_2 = 0$$

$$e_1^T R_z e_2 = e_1^T (-e_1) = -1$$

$$e_2^T R_z e_2 = e_2^T (-e_1) = 0$$

$$e_3^T R_z e_2 = e_3^T (-e_1) = 0$$

$$e_1^T R_z e_3 = e_1^T e_3 = 0$$

$$e_2^T R_z e_3 = e_2^T e_3 = 0$$

$$e_3^T R_z e_3 = e_3^T e_3 = 1 \quad M_{R_z} = \begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

Bsp.2: Spiegelung an der x-y Ebene

$$\sigma_{xy} e_1 = e_1 \quad \sigma_{xy} e_2 = e_2 \quad \sigma_{xy} e_3 = -e_3$$

$$(M_{\sigma_{xy}})_{ij} = e_i^T \sigma_{xy} e_j$$

$$e_1^T \sigma_{xy} e_1 = e_1^T e_1 = 1$$

$$e_2^T \sigma_{xy} e_1 = e_2^T e_1 = 0$$

$$e_3^T \sigma_{xy} e_1 = e_3^T e_1 = 0$$

$$e_1^T \sigma_{xy} e_2 = e_1^T e_2 = 0$$

$$e_2^T \sigma_{xy} e_2 = e_2^T e_2 = 1$$

$$e_3^T \sigma_{xy} e_2 = e_3^T e_2 = 0$$

$$e_1^T \sigma_{xy} e_3 = e_1^T (-e_3) = 0$$

$$e_2^T \sigma_{xy} e_3 = e_2^T (-e_3) = 0$$

$$e_3^T \sigma_{xy} e_3 = e_3^T (-e_3) = -1$$

$$M_{\sigma_{xy}} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$$

11.5.2 Diagonalisieren einer Matrix

Um das Diagonalisieren einer Matrix zu veranschaulichen, werden im Folgenden zwei simple Beispiele dargestellt.

Bsp.1: Diagonalisieren einer 2x2 Matrix

Wir betrachten die Matrix H:

$$H = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$$

und die Einheitsmatrix I:

$$I = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$$

Die Eigenwerte E_i müssen die Eigenwert-Gleichung erfüllen:

$$H\Psi_i = E_i\Psi_i$$

Diese stellen wir um, so das auf einer Seite Null steht. Die Einheitsmatrix I kann ohne Veränderung der Gleichung hinzu multipliziert werden.

$$H\Psi_i - E_i I\Psi_i = 0$$

$$(H - E_i I)\Psi_i = 0$$

Die Determinante über $(H - E_i I)$ liefert das **charakteristische Polynom**.

$$|(H - E_i I)|\Psi_i = 0$$

$$\left| \left(\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} - E_i \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \right) \right| = \begin{vmatrix} -E_i & 1 \\ 1 & -E_i \end{vmatrix} = E_i^2 - 1 = 0$$

$$E_0 = -1, E_1 = 1$$

Die Nullstellen des charakteristischen Polynoms sind die Eigenwerte zur 2x2-Matrix (\rightarrow Polynom zweiten Grades).

Eigenvektoren zum Eigenwert $E_0 = -1$

Es wird wieder die Eigenwert-Gleichung aufgestellt, doch diesmal setzen wir den Eigenwert E_0 ein:

$$H\Psi_0 = -1\Psi_0$$

$$H\Psi_0 + 1\Psi_0 = 0$$

$$(H + 1I)\Psi_0 = 0$$

Dadurch ergibt sich eine 2x2 Matrix,

$$\left(\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} + 1 \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \right) \Psi_0 = 0$$

$$\begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & 1 \end{pmatrix} \Psi_0 = 0$$

welche über das **Gauss-Eliminationsverfahren** auf Zeilenstufenform gebracht wird:

$$\begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \Psi_0 = 0$$

Die Lösung dieses Linearen Gleichungssystems, ist der Vektor:

$$\Psi_0 = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix}$$

Dieser Vektor wiederum ist genau der Eigenvektor zum Eigenwert E_0 ! Er ist hier bereits normiert angegeben.

Eigenvektor zum Eigenwert $E_1 = 1$

Ganz analog verfahren wir mit dem Eigenwert E_1 :

$$H\Psi_1 = 1\Psi_1$$

$$H\Psi_1 - 1\Psi_1 = 0$$

$$(H - 1I)\Psi_1 = 0$$

$$\left(\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} - 1 \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \right) \Psi_1 = 0$$

$$\begin{pmatrix} -1 & 1 \\ 1 & -1 \end{pmatrix} \Psi_1 = 0$$

→ Gaußsches Eliminationsverfahren:

$$\begin{pmatrix} -1 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \Psi_1 = 0$$

$$\Psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix}$$

Zusammenfassung zum Beispiel 1

Die Matrix

$$H = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$$

besitzt die Eigenwerte

$$E_0 = -1, E_1 = 1$$

mit den zugehörigen normierten Eigenvektoren:

$$\Psi_0 = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix}$$

$$\Psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix}$$

Wir sehen hier folgende wichtige Aussagen: Die Diagonalisierung einer Matrix liefert sowohl deren Eigenwerte, als auch deren Eigenfunktionen. Außerdem: Bildet man das Produkt aus

transponiertem Eigenvektor Ψ_i^T und Eigenvektor Ψ_j , so ergibt sich die Einheitsmatrix.

$$\Psi_i^T \Psi_j = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$$

Und wird die Matrix H in der Basis der Eigenvektoren dargestellt, so erhält man eine Diagonalmatrix, in deren Diagonale sich die Eigenwerte befinden:

$$\Psi_i^T H \Psi_j = \begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$$

Diese Konzepte sind direkt übertragbar auf die quantenmechanischen Berechnungen mit Operatoren, Wellenfunktionen und der Bra-Ket-Notation!

Bsp.2: Diagonalisieren einer 3x3 Matrix

Als Beispiel verwenden wir die Matrix A:

$$A = \begin{pmatrix} 1 & -2 & 0 \\ -2 & 0 & 1 \\ 0 & -2 & 1 \end{pmatrix}$$

$$\lambda(A) = \begin{vmatrix} 1-\lambda & -2 & 0 \\ -2 & -\lambda & 1 \\ 0 & -2 & 1-\lambda \end{vmatrix}$$

Als erster Schritt werden wiederum die Eigenwerte berechnet. Die Determinanten können entweder nach Spalten oder Zeilen entwickelt werden und dann das charakteristische Polynom formuliert werden.

$$\lambda(A) = (1-\lambda) \begin{vmatrix} -\lambda & 1 \\ -2 & 1-\lambda \end{vmatrix} - (2)(-1) \begin{vmatrix} -2 & 0 \\ -2 & 1-\lambda \end{vmatrix} =$$

$$= (1-\lambda)(-\lambda \cdot (1-\lambda) + 2) + 2((-2)(1-\lambda) - (-2) \cdot 0) =$$

$$= (1-\lambda)(-\lambda + \lambda^2 + 2) - 4 + 4\lambda =$$

$$= (1-\lambda)(-\lambda + \lambda^2 - 2) \stackrel{!}{=} 0$$

$$(\lambda^2 - \lambda - 2) \stackrel{!}{=} 0$$

Daraus folgt, dass $\lambda_0 = 1$ und $\lambda_1 = 2$ sowie $\lambda_2 = -1$ sind. Da man die Eigenwerte kennt, kann man nun die Eigenfunktionen mit dem Gauß'schen Eliminationsverfahren ermitteln, wobei I_d die Einheitsmatrix darstellt:

$$A \cdot v_i = \lambda_i \cdot v_i = \lambda_i \cdot I_d \cdot v_i$$

$$(A - \lambda_i \cdot I_d) \cdot v_i = 0$$

$$\left(\begin{pmatrix} 1 & -2 & 0 \\ -2 & 0 & 1 \\ 0 & -2 & 1 \end{pmatrix} - \lambda_i \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \right) \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$$

für $\lambda_0 \rightarrow v_0$:

$$\begin{pmatrix} 0 & -2 & 0 \\ -2 & -1 & 1 \\ 0 & -2 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_0 \\ y_0 \\ z_0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$$

$$v_0 = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 2 \end{pmatrix}$$

für $\lambda_1 \rightarrow v_1$:

$$\begin{pmatrix} -1 & -2 & 0 \\ -2 & -2 & 1 \\ 0 & -2 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_1 \\ y_1 \\ z_1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$$

$$v_1 = \begin{pmatrix} 2 \\ -1 \\ 2 \end{pmatrix}$$

für $\lambda_2 \rightarrow v_2$:

$$\begin{pmatrix} 2 & -2 & 0 \\ -2 & 1 & 1 \\ 0 & -2 & 2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_2 \\ y_2 \\ z_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$$

$$v_2 = \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix}$$

Ein einfacher Test durch Einsetzen von v_o in die Eigenwertgleichung $Av_i = \lambda_i v_i$ zeigt, dass es sich tatsächlich um eine Eigenfunktion zum Operator handelt;

$$\begin{pmatrix} 1 & -2 & 0 \\ -2 & 0 & 1 \\ 0 & -2 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 2 \end{pmatrix} = 1 \cdot \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 2 \end{pmatrix}$$

da das Ergebnis wiederum die Eigenfunktion, lediglich multipliziert mit dessen Eigenwert λ_0

ist. Analog gilt für v_1 :

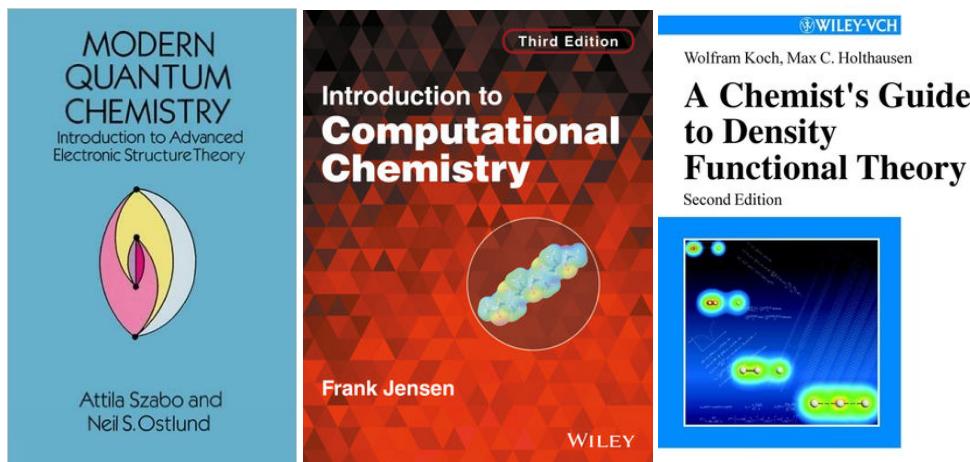
$$\begin{pmatrix} 1 & -2 & 0 \\ -2 & 0 & 1 \\ 0 & -2 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 2 \\ -1 \\ 2 \end{pmatrix} = 2 \cdot \begin{pmatrix} 2 \\ -1 \\ 2 \end{pmatrix}$$

bzw. für v_2 :

$$\begin{pmatrix} 1 & -2 & 0 \\ -2 & 0 & 1 \\ 0 & -2 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix} = -1 \cdot \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix}$$

Kapitel 12

Quellen



- [1] Attila Szabo and Neil S.Ostlund, Modern Quantum Chemistry - Introduction to Advanced Electronic Structure Theory, 1996, Dover Publications Inc.
- [2] Frank Jensen, Introduction to Computational Chemistry: Third Ediditon, 2017, Wiley
- [3] Wolfram Koch and Max C. Holthausen, A Chemist's Guide to Density Functional Theory, 2nd Edition, 2001, Wiley
- [4] http://www.pci.tu-bs.de/aggericke/PC3/Kap_IV/Energie_1.gif
- [5] <https://de.wikipedia.org/wiki/Kugelfl%C3%A4chenfunktionen>
- [6] <https://de.wikipedia.org/wiki/Lagrange-Multiplikator>

Dem interessierten Leser sei insbesondere die Lektüre von "Introduction to Computational Chemistry" von Frank Jensen und "Modern Quantum Chemistry" von Attila Szabo und Neil S. Ostlund empfohlen. Ersteres Werk gibt einen guten ersten Überblick über die Methoden und Anwendungen der theoretischen Chemie, zweiteres stellt eine genaue sowie zugängliche Behandlung der Grundlagen der Mehrelektronenquantenchemie dar.