

3.5. LCAO-Darstellung: Roothaan-Gleichungen

$$F(r)\psi_i(r) = \sum_j \psi_j(r)\lambda_{ji}$$

LCAO-Ansatz: Einführung einer Basis $\chi_q(r)$

ψ und χ sind Vektoren im gleichen M-dimensionalen Vektorraum

$$\psi_i = \sum_{q=1}^M c_{qi} \chi_q = \sum_{q=1}^M \chi_q c_{qi} = \underline{\chi} \cdot \underline{c}_i = \begin{pmatrix} \chi_1 & \dots & \chi_n \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_{1i} \\ \vdots \\ c_{ni} \end{pmatrix}$$

Matrizenprodukt: Zeile x Spalte

$$F(r) \sum_{q=1}^M \chi_q c_{qi} = \sum_{q=1}^M F(r) \chi_q(r) c_{qi} = \sum_{j=1}^M \sum_{q=1}^M \chi_q(r) c_{qj} \lambda_{ji}$$

Multiplikation von links mit $\chi_p^*(r)$

$$\sum_q \chi_p^*(r) F(r) \chi_q(r) c_{qi} = \sum_j \sum_{q=1}^M \chi_p^*(r) \chi_q(r) c_{qj} \lambda_{ji}$$

Integration über r

$$\sum_q \underbrace{\int \chi_p^*(r) F(r) \chi_q(r) dr}_{\equiv F_{pq}} c_{qi} = \sum_j \sum_q \underbrace{\int \chi_p^*(r) \chi_q(r) dr}_{\equiv S_{pq}} c_{qj} \lambda_{ji}$$

$$F_{pq} = \int \chi_p^*(r) F(r) \chi_q(r) dr$$

Fock-Matrix (MxM): Darstellung des Fock-Operators bzgl. der gewählten Basis

$$S_{pq} = \int \chi_p^*(r) \chi_q(r) dr$$

Überlappungsintegral, die Basisfunktionen sind nicht orthogonal.

$$\sum_q F_{pq} c_{qi} = \sum_j \sum_{q=1}^M S_{pq} c_{qj} \lambda_{ji}$$

alles Zahlen, im Produkt vertauschbar

hat die Form von Matrixprodukten (Matrix x Spaltenvektor)

$$\underline{F} \cdot \underline{c}_i = \sum_j (\underline{S} \cdot \underline{c}_j) \lambda_{ji}$$

Ich kann die Spalten zu einer MxM Matrix zusammenfassen

$$(\underline{c}_i \quad \dots \quad \underline{c}_M) = \underline{C}$$

$\underline{\lambda}$ ist die Matrix der λ_{ij}

$$\underline{F} \cdot \underline{C} = \underline{S} \cdot \underline{C} \cdot \underline{\lambda}$$

Roothaan-Hall-Gleichungen

Pseudo-Eigenwertgleichung, Pseudo wegen S

Die Bestimmung der Molekülorbitale ist zurückgeführt auf die Bestimmung von Koeffizienten bzgl. einer Basis von Atomfunktionen.

keine Integro-Differentialgleichung mehr, sondern algebraische Gleichungen.

Zwecks Lösung (durch Diagonalisierung) brauchen wir eine Eigenwertgleichung (\underline{S} stört):

$$\underline{F}' \cdot \underline{C}' = \underline{C}' \cdot \underline{\lambda}'$$

diese erhält man durch Transformation:

$$\underline{C}' = \underline{S}^{1/2} \underline{C} \quad \text{und} \quad \underline{C} = \underline{S}^{-1/2} \underline{C}'$$

Einsetzen in ursprüngliche Gleichung:

$$\begin{aligned} \underline{F} \cdot \underline{C} &= \underline{S} \cdot \underline{C} \cdot \underline{\lambda} = \\ \underline{F} \cdot \underline{S}^{-1/2} \cdot \underline{C}' &= \underline{S} \cdot \underline{S}^{-1/2} \cdot \underline{C}' \cdot \underline{\lambda} \end{aligned}$$

$$\underline{S}^{-1/2} \left| \begin{array}{l} \underline{S}^{-1/2} \cdot \underline{F} \cdot \underline{S}^{-1/2} \cdot \underline{C}' = \underline{S}^{-1/2} \underline{S} \cdot \underline{S}^{-1/2} \cdot \underline{C}' \cdot \underline{\lambda} \\ \underline{F}' \qquad \qquad \qquad \underline{1} \\ \underline{F}' \cdot \underline{C}' = \underline{C}' \underline{\lambda} \end{array} \right.$$

Bestimmung von \underline{c}'_i durch Diagonalisierung der Matrix $\underline{\lambda}$

$$\underline{F}' \cdot \underline{c}'_i = \varepsilon_i \cdot \underline{c}'_i$$

Berechne \underline{S}

Nimm eine Startnäherung für \underline{c}_i

$$\text{Berechne } \underline{c}' = \underline{S}^{1/2} \underline{c}$$

$$\text{Berechne } \underline{S}^{-1/2} \cdot \underline{F} \cdot \underline{S}^{-1/2} = \underline{F}'$$

Diagonalisiere $\underline{\lambda} \Rightarrow \underline{\varepsilon}$ SCF

$$\text{Bestimme } \underline{c}_i = \underline{S}^{-1/2} \cdot \underline{c}'_i$$

Konvergenz ? – SCF-Prozess

$$\text{Bilden der Orbitale: } \phi_i = \sum_q \chi_q c_{qi}$$

Wie berechnet man F_{pq} ?

Zerlegen wie Fock-Operator ($V^{xc} = K$)

$$F_{pq} = T_{pq} + V_{pq}^N + J_{pq} + V_{pq}^{xc}$$

$$T_{pq} = -\frac{1}{2} \int \chi_p^*(r) \nabla_r^2 \chi_q(r) dr$$

$$V_{pq}^N = -\sum_{\alpha} \int \chi_p^*(r) \frac{Z_{\alpha}}{r_{\alpha r}} \chi_q(r) dr$$

$$J_{pq} = \sum_r \sum_s P_{rs} \langle pr | sq \rangle = \sum_r \sum_s P_{rs} (rs | pq)$$

$$P_{rs} = \sum_i c_{ri}^* \cdot c_{si}$$

J war J(ρ) → Dichte taucht auf

$$\begin{aligned} \rho(r) &= \sum_{i=1}^N \psi_i^*(r) \cdot \psi_i(r) \\ &= \sum_{i=1}^N \left(\sum_q \chi_q^* c_{qi}^* \right) \left(\sum_p \chi_p c_{pi} \right) = \sum_q \sum_p \underbrace{\left(\sum_i c_{qi}^* c_{pi} \right)}_{P_{pq}} \cdot \chi_q^* \chi_p \end{aligned}$$

$$\rho(r) = \sum_q \sum_p P_{pq} \cdot \chi_q^* \chi_p$$

Integrale über Atomfunktionen - analytische Formeln

Unterschied: Hartree-Fock – Kohn-Sham

$$V_{pq}^{xc} = -K_{pq}$$

$$K_{pq} = \sum_r \sum_s P_{rs}(rq | ps) \quad (\text{Fock-Austausch - analytisch})$$

$$V_{pq}^{xc} = \int \chi_p^*(r) V_{xc}(r) \chi_q(r) dr$$

nicht analytisch gegeben, numerische Integration (3-dim)

Bei Hartree-Fock werden alle Integrale über Atomfunktionen analytisch berechnet; bei Kohn-Sham (Dichtefunktion) muss über das Austausch-Korrelationsfunktional numerisch integriert werden.