

3.7. Coulomb-Loch und FERMI-Loch

Eigenschaften der Slater-Determinante: antisymmetrisches Produkt von Eielektronenfunktionen

$$\Psi(x_1, x_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \psi_1(1) & \psi_2(1) \\ \psi_1(2) & \psi_2(2) \end{vmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_1(1)\psi_2(2) - \psi_1(2)\psi_2(1)]$$

$|\Psi(x_1, x_2)|^2 dx_1 dx_2 \dots$ Wahrscheinlichkeit ein Elektron am Ort r_1 mit Spin s_1 , und gleichzeitig ein anderes am Ort r_2 mit Spin s_2 anzutreffen

$$2 \cdot \Psi^*(1,2) \cdot \Psi(1,2) = \underbrace{|\psi_1(1)|^2 |\psi_2(2)|^2 + |\psi_1(2)|^2 |\psi_2(1)|^2}_{\text{Diagonalterm}} - \underbrace{\psi_1^*(1)\psi_2(1)\psi_2^*(2)\psi_1(2) - \psi_1^*(2)\psi_2(2)\psi_2^*(1)\psi_1(1)}_{\text{Kreuzterm}}$$

Integration über Spin:

$$\left(\int_{s_1} \int_{s_2} |\Psi(1,2)|^2 ds_1 ds_2 \right) dr_1 dr_2 \quad x = r \cdot s$$

Wahrscheinlichkeit, ein Elektron am Ort r_1 und gleichzeitig ein Elektron am Ort r_2 anzutreffen (mit beliebigem Spin)

Spin-Orbitale: $\psi(x) = \phi(r) \cdot \xi(s)$ $\xi = \alpha$ oder β

$$\int \alpha^*(s) \alpha(s) ds = 1 \quad \int_s |\xi(s)|^2 ds = 1$$

$$\int \alpha^*(s) \beta(s) ds = 0$$

2 Fälle:

ψ_1 und ψ_2 haben den gleichen Spin (beide α o. beide β) oder sie können verschiedenen Spin besitzen.

Was passiert mit dem **Diagonalterm**, wenn wir über den Spin integrieren

$$|\phi_1(1)|^2 |\phi_2(2)|^2 \int_{s_1} \int_{s_2} |\xi_1(1)|^2 |\xi_1(1)|^2 ds_1 ds_2$$

Spinfunktionen sind orthonormiert, d.h. der Spinanteil ergibt bei Integration 1 (das gleiche gilt für die 2.Hälfte).

Der **Diagonalterm** reduziert sich nach Spinintegration auf die Ortsfunktionen:

$$|\phi_1(1)|^2 |\phi_2(2)|^2 + |\phi_1(2)|^2 |\phi_2(1)|^2$$

Und zwar unabhängig davon, ob die Spins gleich oder entgegengesetzt sind.

Für den **Kreuzterm** erhält man:

$$\phi_1^*(1)\phi_2(1)\phi_2^*(2)\phi_1(2) \int_{s_1} \xi_1^*(s_1)\xi_2(s_1)ds_1 \times \int_{s_2} \xi_2^*(s_2)\xi_1(s_2)ds_2$$

Das Ergebnis der Spinintegration hängt davon ab, ob Spins gleich sind ($\Rightarrow 1$) oder entgegengesetzt ($\Rightarrow 0$).

$$\int_s \xi_1^*(s)\xi_2(s)ds = 1 \quad \rightarrow \xi_1 = \xi_2$$

$$= 0 \quad \rightarrow \xi_1 \neq \xi_2$$

Fall 1) verschiedene Spins, Kreuzterm verschwindet

$$w(r_1, r_2) = \frac{1}{2} \left[|\phi_1(1)|^2 |\phi_2(2)|^2 + |\phi_1(2)|^2 |\phi_2(1)|^2 \right]$$

Bewegung der Elektronen mit verschiedenem Spin erfolgt unabhängig voneinander.

$$r_1 = r_2 \Rightarrow w(r_1, r_2) = |\phi_1(r)|^2 |\phi_2(r)|^2$$

Es gibt eine endliche Wahrscheinlichkeit(sdichte), die beiden Elektronen am gleichen Ort anzutreffen.

Aufgrund der Coulomb-Abstoßung sollten sich die Elektronen ausweichen, d.h. die Bewegung sollte korreliert erfolgen.

Die Wahrscheinlichkeit Elektron 2 am Ort des Elektrons 1 anzutreffen sollte erniedrigt sein; ein Loch am Ort r_1 haben.

→ **Coulomb-Loch**

Das wird durch eine Determinante als WF nicht richtig beschrieben → Elektronenkorrelation

Fall 2) gleicher Spin

$$\psi_1(1) = \phi_1(1) \cdot \alpha(1)$$

$$\psi_2(2) = \phi_2(2) \cdot \alpha(2)$$

$$\phi_1^*(1)\phi_2(1)\phi_2^*(2)\phi_1(2) \cdot \underbrace{\int \alpha(1)\alpha(1)ds_1}_{=1} \cdot \underbrace{\int \alpha(2)\alpha(2)ds_2}_{=1}$$

$$w(r_1, r_2) = \frac{1}{2} \left[|\phi_1(1)|^2 |\phi_2(2)|^2 + |\phi_1(2)|^2 |\phi_2(1)|^2 \right]$$

$$- \frac{1}{2} \left[\phi_1^*(1)\phi_2(1)\phi_2^*(2)\phi_1(2) + \phi_1^*(2)\phi_2(2)\phi_2^*(1)\phi_1(1) \right]$$

Die Wahrscheinlichkeit ist nicht die Wahrscheinlichkeit zweier unabhängiger Ereignisse (wegen des Kreuzterms, der nicht wegfällt).

$$r_1 = r_2 \Rightarrow \text{Kreuzterm} = \text{Diagonalterm}$$

$$w(r, r) = \frac{1}{2} \left[|\phi_1(r)|^2 |\phi_2(r)|^2 + |\phi_1(r)|^2 |\phi_2(r)|^2 \right] - \frac{1}{2} \left[|\phi_1(r)|^2 |\phi_2(r)|^2 + |\phi_1(r)|^2 |\phi_2(r)|^2 \right] = 0$$

Die Wahrscheinlichkeit(sdichte), zwei Elektronen mit gleichem Spin am gleichen Ort anzutreffen ist Null.

$$\phi_1(r_1) = \phi_2(r_2) \Rightarrow \text{gleiche Orbitale}$$

$$w(r_1, r_2) = \frac{1}{2} \left[|\phi(r_1)|^2 |\phi(r_2)|^2 + |\phi(r_2)|^2 |\phi(r_1)|^2 \right] \\ - \frac{1}{2} \left[|\phi(r_1)|^2 |\phi(r_2)|^2 + |\phi(r_1)|^2 |\phi(r_2)|^2 \right] = 0$$

Elektronen mit gleichem Spin dürfen nicht das gleiche Orbital besetzen.

→ **Fermi-Loch**

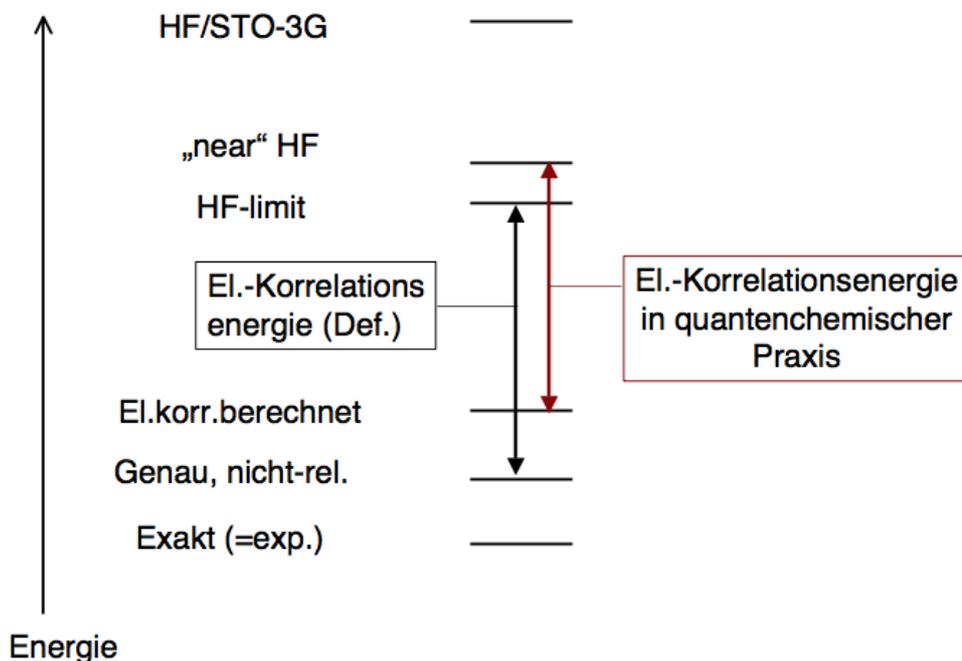
Die Determinanten-WF ist so konstruiert, dass sie die Korrelation zwischen Elektronen gleichen Spins berücksichtigt. Fermi-Korrelation wird durch Eindeterminanten-WF, bzw. durch Hartree-Fock richtig beschrieben.

3.8. Über die Hartree-Fock-Näherung hinaus („Post“-HF)

Elektronenkorrelation - alles, was durch HF nicht beschrieben wird

Elektronenkorrelationsenergie (Definition):

Differenz zwischen genauer nicht-relativistischer Energie (Schrödingergleichung) und der exakten Hartree-Fock-Energie.



© Joachim Sauer • "Chemische Bindung", WS 2009-10 Humboldt-Universität • Kapitel 3 • Folie 42

Welche Methoden gibt es zur Berechnung der Korrelationsenergie; welche Post-Hartree-Fock-Methoden existieren?

Wie kann man den Eindeterminantenansatz für die WF verbessern?

Entwicklung der exakten Wellenfunktion nach Determinanten-Wellenfunktionen, die alle aus Hartree-Fock-Orbitalen bestehen

$$\Psi = (1 + T_1 + T_2 + T_3 + \dots T_N) \Psi_0$$

$$T_1 \Psi_0 = \sum_{i,a} c_i^a \Psi_i^a$$

$$T_2 \Psi_0 = \sum_{ij,ab} c_{ij}^{ab} \Psi_{ij}^{ab}$$

$$\Psi = c_0 \Psi_0 + \sum_{i,a} c_i^a \Psi_i^a + \sum_{ij,ab} c_{ij}^{ab} \Psi_{ij}^{ab} + \dots$$

Der Operator T_1 erzeugt aus der HF-Determinante Ψ_0 alle Determinanten, in denen ein besetztes HF-Orbital i durch ein virtuelles a ersetzt ist und multipliziert mit einem (vorerst unbekanntem) Koeffizienten.

Der Operator T_2 tut das Analoge für Zweifachsubstitutionen

Ψ_i^a Einfachsubstitution („singles“)

Ψ_{ij}^{ab} Doppelsubstitution („doubles“)

Ψ_{ijk}^{abc} Dreifachsubstitution („triples“)

Diese substituierten Determinanten sind alle orthogonal zueinander, da die HF-Orbitale orthogonal sind.

Bei einem N -Elektronensystem können maximal N -fach substituierte Determinanten vorkommen.

Diese Entwicklung heisst Konfigurationen-Überlagerung (Substitutionen = Konfigurationen)
(Engl.) Configuration Interaction → **CI**-Entwicklung

Energieberechnung:

$$E = E^{HF} + E_{corr}$$

$$E_{corr} = \sum_{\substack{i < j \\ a < b}} C_{ij}^{ab} \langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_{ij}^{ab} \rangle = \sum_{\substack{i < j \\ a < b}} C_{ij}^{ab} \langle ij || ab \rangle$$

Das heisst, in der Formel für die Korrelationsenergie tauchen nur die zweifachsubstituierten Determinanten auf.

Aber, um die Koeffizienten C_{ij}^{ab} zu bestimmen, muss ich alle Konfigurationen in der Entwicklung kennen.

Wie werden die Entwicklungskoeffizienten bestimmt? -

durch Variation der Entwicklungskoeffizienten, sodass der Energieerwartungswert zum Minimum wird

$$\Psi = \sum_{n=0}^{n(\max)} c_n \Psi_n \quad (n \text{ läuft über alle Substitutionen})$$

$$E = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle = \sum_n \sum_m c_n^* c_m \langle \Psi_n | \hat{H} | \Psi_m \rangle$$

→ Gleichungssystem für c und zwar mit Dimension der Gesamtzahl der Determinanten n(max)

Wieviele substituierte Determinanten gibt es?

Hartree-Fock liefert so viele Molekülorbitale wie Atomfunktionen in der LCAO-Basis (bei numerischer Lösung unendlich viele). Nur die N (=Zahl der Elektronen) energetisch niedrigsten tauchen in $\Psi^{\text{HF}} = \Psi_0$ auf.

Dadurch entsteht eine sehr große Zahl von Determinanten.

N - Zahl der zu ersetzenden Orbitale (=Elektronenzahl)

M - Gesamtzahl der Basisfunktionen

(M - N) - Zahl der verschiedenen Orbitale, die substituiert werden können

Wieviele Möglichkeiten aus M virtuellen Orbitalen, N herauszugreifen, die ich zum Einsetzen brauche.

$$\binom{M}{N} = \frac{M!}{N!(M-N)!} \quad \text{Determinanten}$$

Beispiel CH₄ (N=10), DZP-Basis (Double- ξ + Polarisation)

$$\text{(H: } 1s, 1s', 3 \cdot 2p) \quad \cdot 4 \quad = 20 \text{ BF}$$

$$\text{C: } 1s, 1s', 2s, 2s', 3 \cdot 2p, 3 \cdot 2p', 5 \cdot 3d = 15 \text{ BF}$$

$$35 \text{ BF} \rightarrow 70 \text{ Spinfunktionen} \rightarrow M=70$$

$\begin{pmatrix} 70 \\ 10 \end{pmatrix} \approx 4 \cdot 10^{11}$ Determinanten, d.h. man müsste für eine $10^{11} \times 10^{11}$ Matrix alle Matrixelemente berechnen und diese Matrix diagonalisieren!

“Full”-CI (vollständige Konfigurationen-Überlagerung)

alle möglichen Substitutionen bis N-fach berücksichtigt

In praktischen Rechnungen wird die Art der Substitution eingeschränkt, z.B. auf Zweifach-, maximal Dreifachsubstitutionen.

z.B. CI-SD.

Die Anwendung des Variationsprinzips (CI) bei abgebrochenen Entwicklungen hat Nachteile.

Es gibt deshalb Ansätze, die grundsätzlich die gleiche Entwicklung vornehmen, aber die Konfigurationen anders auswählen und die Koeffizienten anders bestimmen:

„Coupled Cluster“-Methode,

relevantes Beispiel: CCSD(T)

[coupled cluster with singles and doubles and (perturbative) triples]

Es werden bestimmte ausgewählte höhere Substitutionen aus den Koeffizienten der niederen konstruiert (Koeffizienten nicht unabhängig)

Anderes Verfahren, um die Koeffizienten zu bestimmen:

(Vielteilchen)-Störungstheorie

Moller-Plesset-Störungstheorie 2. Ordnung – MP2

Die einfachste Wellenfunktion Methode zur Berücksichtigung der Elektronenkorrelation:

Entwicklung nur Zweifachsubstitutionen

$$\Psi = c_0 \Psi_0 + \sum_{ij,ab} c_{ij}^{ab} \Psi_{ij}^{ab} + \dots$$

$$E_{corr} = - \sum_{i < j} \sum_{a < b} \frac{\langle ij || ab \rangle^2}{\epsilon_a + \epsilon_b - \epsilon_i - \epsilon_j} = E^{MP2}$$

Energieausdruck berechnet aus besetzten und allen virtuellen Orbitalen

Ogleich nicht variationeller Energieausdruck – Ergebnis immer Energieabsenkung (für Totalenergien eines Moleküls, bei Energiedifferenzen gibt es viele Möglichkeiten).

Noch immer von großer praktischer Bedeutung, kann für Systeme mit mehr als 100 Atomen und mehreren Tausend Basisfunktionen berechnet werden.