

3.8. Übung: H₂ in Minimalbasis (Szabo-Ostlund, 3.5.2., S.159ff):

$$\chi_{\mu}(r - R_A) = \sum_{p=1}^L \underline{d_{p\mu}} \chi^{\text{GF}}(\alpha_{p\mu}, r - R_A)$$

$$\chi_{1s} = \underline{0.44e^{-0.11r^2}} + \underline{0.535e^{-0.41r^2}} + \underline{0.154e^{-2.23r^2}}$$

$$E = \frac{1}{2} \sum_p \sum_q P_{pq} (h_{pq} + F_{pq})$$

$$F_{pq} = h_{pq} + \sum_s \sum_t P_{st} \left[(pq|st) - \frac{1}{2}(pt|sq) \right]$$

$$h_{pq} = T_{pq} + V_{pq}$$

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

$$T_{aa} = -\frac{1}{2} \int \chi_a^*(r) \nabla_r^2 \chi_a(r) dr$$

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

$$V_{aa}^N = V_{aa}^A + V_{aa}^B \quad V_{aa}^B = -\int \chi_a^*(r) \frac{1}{r_{Ba}} \chi_a(r) dr$$

$$\underline{h} = \underline{T} + \underline{V}^a + \underline{V}^b$$

$$\underline{h} = \underline{T} + \underline{V}^a + \underline{V}^b$$

$$\underline{h} = \begin{pmatrix} 0.7600 & 0.2365 \\ 0.2365 & 0.7600 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} -1.2266 & -0.5974 \\ -0.5974 & -0.6538 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} -0.6538 & -0.5974 \\ -0.5974 & -1.2266 \end{pmatrix}$$

$$\underline{h} = \begin{pmatrix} -1.1204 & -0.9584 \\ -0.9584 & -1.1204 \end{pmatrix}$$

Zwischenergebnis:

Wir haben alle Integrale, um die Energie des H-Atoms in STO-3G Basis zu berechnen.

$$E_H = T_{aa} + V_{aa}^a = 0.7600 - 1.2266 = -0.4666 \quad \text{Hartree}$$

$$E_H(\text{exakt}) = T_{\text{exakt}} + V_{\text{exakt}}^a = 0.5 - 1.0 = -0.5 \quad \text{Hartree}$$

$$\text{Virialsatz (für die exakte Energie)} \quad \langle H \rangle = -\langle T \rangle = \frac{1}{2} \langle V \rangle$$

Die Gesamtenergie ist genauer als die beiden Anteile für sich.

Durch Diagonalisierung des Rumpf-Hamiltonoperators (nach Transformation mit $\underline{S}^{-1/2}$ bekommen wir eine Lösung für die Koeffizienten der Molekülorbitale

$$\phi_1 = c_{a1}\chi_a + c_{b1}\chi_b$$

$$c_{a1} = c_{b1} = c_+ = \left[2(1 + S_{ab}) \right]^{-1/2}$$

In unserem Fall durch Symmetrie ($c_{a1}=c_{b1}$) und Normierung gegeben.

$$P_{rs} = \sum_i c_{ri}^* \cdot c_{si} = 2c_{r1}c_{s1}$$

$$P_{aa} = 2(c_+)^2 = P_{ab} = 0.6027 \quad \underline{P} = \begin{pmatrix} 0.6027 & 0.6027 \\ 0.6027 & 0.6027 \end{pmatrix}$$

$$\rho(r) = 0.6027 \left[\chi_a^*(r)\chi_a(r) + \chi_b^*(r)\chi_a(r) + \chi_a^*(r)\chi_b(r) + \chi_b^*(r)\chi_b(r) \right]$$

Wir kümmern uns jetzt um den Zweielektronenanteil:

$$F_{pq} - h_{pq} = \sum_{a,b} \sum_{a,b} P_{st} \left[(pq|st) - \frac{1}{2}(pt|sq) \right]$$

$$(pq|st) = \iint_{rr'} \chi_p^*(r)\chi_q(r) \frac{1}{r_{rr'}} \chi_s^*(r')\chi_t(r') dr dr'$$

Es gibt aus Symmetriegründen nur 4 verschiedene Zweielektronenintegrale über Atomfunktionen

$$(aa|aa) = (bb|bb) = 0.7746$$

$$(aa|bb) = 0.5697$$

$$(ba|aa) = (bb|ba) = 0.4441$$

$$(ba|ba) = 0.2970$$

$$F_{aa} - h_{aa} = P_{aa} \left[(aa|aa) - \frac{1}{2}(aa|aa) \right] + P_{ab} \left[(aa|ab) - \frac{1}{2}(aa|ba) \right] \\ + P_{ba} \left[(aa|ba) - \frac{1}{2}(ab|aa) \right] + P_{bb} \left[(aa|bb) - \frac{1}{2}(ab|ba) \right]$$

$$F_{aa} - h_{aa} = P_{aa} \left[\frac{1}{2}(aa|aa) + (aa|ab) + (aa|bb) - \frac{1}{2}(ab|ba) \right] \\ 0.6027 \left[0.3873 + 0.4441 + 0.5697 - 0.1485 \right] = 0.7549$$

$$F_{aa} = -1.1204 + 0.7549 = -0.3655$$

$$F_{ab} - h_{ab} = P_{aa} \left[(ab|aa) - \frac{1}{2}(aa|ab) \right] + P_{ab} \left[(ab|ab) - \frac{1}{2}(ab|ba) \right] \\ + P_{ba} \left[(ab|ba) - \frac{1}{2}(aa|bb) \right] + P_{bb} \left[(ab|bb) - \frac{1}{2}(ab|bb) \right]$$

$$F_{ab} - h_{ab} = P_{aa} \left[(ab|aa) + \frac{3}{2}(ab|ab) - \frac{1}{2}(aa|bb) \right] \\ = 0.6027 \left[0.4441 + \frac{3}{2}0.2970 - \frac{1}{2}0.5697 \right] = 0.3645$$

$$F_{ab} = -0.9584 + 0.3645 = -0.5939$$

$$\underline{F} = \begin{pmatrix} -0.3655 & -0.5939 \\ -0.5939 & -0.3655 \end{pmatrix}$$

Gesamtenergie

$$E_{\text{H}_2} = \frac{1}{2} \sum_{a,b} \sum_{p,q} P_{pq} (h_{pq} + F_{pq}) = P_{aa} (h_{aa} + F_{aa}) + P_{ab} (h_{ab} + F_{ab})$$
$$= 0.6067(-1.1204 - 0.3655 - 0.9584 - 0.5938) = -1.8310$$

Gesamte elektronische Energie

$$E_{\text{H}_2} = \frac{1}{2} \sum_{a,b} \sum_{p,q} P_{pq} (h_{pq} + F_{pq})$$
$$= \underbrace{P_{aa} 2h_{aa} + P_{ab} 2h_{ab}}_{\substack{h = T + V^a + V^b \\ \text{kinetische u.} \\ \text{Pot. der Kerne}}} + \underbrace{P_{aa} (F_{aa} - h_{aa}) + P_{ab} (F_{ab} - h_{ab})}_{\substack{J - \frac{1}{2}K \\ \text{Elektronen -} \\ \text{wechselwirkung}}}$$

Kern-Kern-Abstoßung noch nicht berücksichtigt

$$E_{\text{total}} = E_{\text{el}} + V_{n-n} \quad V_{n-n} = \frac{1}{R_{ab}} = \frac{1}{1.4}$$

$$E_{\text{total}} = -1.8310 + 0.7143 = -1.1167$$

Bindungsenergie (thermodynamische Def.)

Bindungsdissoziationsenergie hat positives Vorzeichen

$$\Delta E_{\text{bind}} = E_{\text{total}}(\text{H}_2) - 2E_{\text{H}} = -1.1167 - 2(-0.4666)$$
$$= -0.1835 = -4.99 \text{ eV}$$

Quantenchemisches Modell: HF/STO-3G

Experiment: 4.75 eV

Überraschen gut („Pauling point“)

Full CI/STO-3G und HF/6-31G** schlechter („PhD point),
erst Full CI/6-31G** wird wieder besser.

Grenzwert der HF-Energie für großen Abstand

$$R_{ab} \rightarrow \infty \quad h_{ab}, F_{ab} \rightarrow 0$$

$$E_{H_2} = P_{aa}(h_{aa} + F_{aa}) + P_{ab}(h_{ab} + F_{ab}) \rightarrow P_{aa}(h_{aa} + F_{aa})$$

$$c_+ = [2(1 + S_{ab})]^{-1/2} \quad S_{ab} \rightarrow 0 \quad c_+ \rightarrow 1/\sqrt{2}$$

$$P_{aa} = P_{ab} = 2(c_+)^2 \rightarrow 1$$

$$h_{aa} \rightarrow T_{aa} + V_{aa}^A = E_{H\text{-Atom}}$$

$$F_{aa} = h_{aa} + P_{aa} \left[\frac{1}{2}(aa|aa) + (aa|ab) + (aa|bb) - \frac{1}{2}(ab|ba) \right]$$

$$\rightarrow h_{aa} + \frac{1}{2}(aa|aa)$$

$$E_{H_2} \rightarrow 2h_{aa} + \frac{1}{2}(aa|aa) = 2E_{H\text{-Atom}} + \frac{1}{2}(aa|aa)$$

Falsches Dissoziationsverhalten der HF-Energie für H_2 , entspricht für alle Abstände einer 1:1 Mischung von ionischer und kovalenter Konfiguration.

Wir berechnen deren Energie für große Abstände

$$E_N = 2 \sum_i h_{ii} + \frac{1}{2} \sum_i \sum_{k \neq i}^N (J_{ik} - K_{ik})$$

Hydridion $H^-(H^+)$, Orbital a mit α und β Spin besetzt

$$E_{H^-} = h_{aa} + h_{\bar{a}\bar{a}} + \frac{1}{2}(J_{aa} + J_{\bar{a}\bar{a}} + J_{\bar{a}a} + J_{a\bar{a}} - K_{aa} - K_{\bar{a}\bar{a}}) = 2h_{aa} + J_{aa}$$

$$J_{aa} = (aa|aa)$$

Ionische VB-Struktur

$$H^-(H^+) \quad R \rightarrow \infty \quad E_{H^-(H^+)} = 2E_{H\text{-Atom}} + J_{aa}$$

Kovalente Struktur

$$\text{H}\cdot\text{H}\cdot \quad R \rightarrow \infty \quad E_{\text{H}\cdot\text{H}\cdot} = 2E_{\text{H_Atom}} = 2h_{\text{aa}}$$

$$\frac{1}{2}(E_{\text{H}\cdot\text{H}\cdot} + E_{\text{H}-(\text{H}^+)}) = 2E_{\text{H_Atom}} + \frac{1}{2}J_{\text{aa}}$$

Orbitalenergien

$$\varepsilon_i = h_{ii} + \sum_{k \neq i}^{\text{bes.}} (J_{ik} - K_{ik})$$

$$\varepsilon_1 = h_{11} + J_{1\bar{1}} \quad (K_{1\bar{1}} = 0) \quad J_{1\bar{1}} = (\phi_1 \phi_1 | \bar{\phi}_1 \bar{\phi}_1)$$

$$\Psi_1 = c_{a1} \chi_a + c_{b1} \chi_b$$

$$c_{a1} = c_{b1} = c_+ = [2(1 + S_{ab})]^{-1/2}$$

$$P_{aa} = P_{ab} = 2(c_+)^2 = 0.6027$$

$$\begin{aligned} J_{1\bar{1}} &= (c_+)^4 [2(aa | aa) + 2(aa | bb) + 8(aa | ab) + 4(ab | ab)] \\ &= (0.5490)^4 [2 \cdot 0.7746 + 2 \cdot 0.5697 + 8 \cdot 0.4441 + 4 \cdot 0.2970] \\ &= 0.6747 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} h_{11} &= (c_+)^2 2 [h_{aa} + h_{ab}] = (0.5490)^2 \cdot 2 \cdot [-1.1204 - 0.9584] \\ &= -1.2529 \end{aligned}$$

$$\varepsilon_1 = h_{11} + J_{1\bar{1}} = -1.2529 + 0.6747 = -0.5782$$

$$\varepsilon_u = h_{uu} + \sum_k^{\text{bes.}} (J_{uk} - K_{uk})$$

$$\varepsilon_2 = h_{22} + (J_{21} - K_{21}) + J_{2\bar{1}} \quad (K_{2\bar{1}} = 0)$$

$$\begin{aligned} \varepsilon_2 &= h_{22} + (2J_{21} - K_{21}) \\ &= -0.4756 + 2 \cdot 0.6636 - 0.1813 = 0.6703 \end{aligned}$$

$$E_H = \varepsilon_H = T_{aa} + V_{aa}^a = -0.4666$$

$$\begin{aligned} E_{\text{el}}(\text{H}_2) &= 2\varepsilon_1 - \frac{1}{2} \sum_i^N \sum_{k \neq i}^N (J_{ik} - \frac{1}{2} K_{ik}) = 2h_{11} + 2J_{11} - J_{11} \\ &= -1.8310 = -1.1564 + 0.4819 \end{aligned}$$