

Kapitel 3

3. Näherungsverfahren für N-Elektronensysteme

- 3.1. Hamiltonoperator und Energieerwartungswert
- 3.2. Der Eindeterminantenansatz für die N-Elektronenwellenfunktion
- 3.3. Die Hartree-Fock-Gleichungen
- 3.4. Physikalische Bedeutung von Orbitalenergien: Koopmans Theorem
- 3.4. Dichtefunktionale und die Kohn-Sham-Gleichungen
- 3.5. LCAO-Darstellung: Roothaan-Gleichungen
- 3.6. Basisfunktionen und rechentechnische Aspekte
- 3.7. Coulomb-Loch und FERMI-Loch
- 3.8. Elektronenkorrelation: Post-HF
- [3.9. Beispiel: HF/STO-3G-Rechnung für H₂ (S-O: Kap. 3.5)]

Spezielle Literatur

Szabo, A. und Ostlund, N. S. *Modern Quantum Chemistry*; Dover Publications Inc.: Mineola, 1996)

(Nichtrelativistischer BO-) Hamiltonoperator für N-Elektronensystem (atomare Einheiten)

$$H_N(r_1, \dots, r_N) = \sum_{p=1}^N h(r_p) + \sum_{p>q} g(p, q)$$

Summe von Ein- und Zweielektronen-Terme

$$h(r) = -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_N(r)$$

$$g(p, q) \equiv \frac{1}{r_{pq}}$$

N-Elektronen-Wellenfunktion und verallgemeinerte Dichtefunktionen

$$\int_{x_1} \dots \int_{x_N} dx_1 \dots dx_N \Psi_N(x_1, \dots, x_N) \Psi_N^*(x_1, \dots, x_N) = 1$$

$$N \int_{x_2} \dots \int_{x_N} dx_2 \dots dx_N \Psi_N(x_1, x_2, \dots, x_N) \Psi_N^*(x_1', x_2, \dots, x_N) = \rho(x_1; x_1')$$

$$N(N-1) \int_{x_3} \dots \int_{x_N} dx_3 \dots dx_N \Psi_N(x_1, x_2, x_3, \dots, x_N) \Psi_N^*(x_1, x_2, x_3, \dots, x_N) = \pi(x_1, x_2)$$

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

Erwartungswert des Hamiltonoperators für N-Elektronensystem

(wegen Ununterscheidbarkeit der Elektronen)

$$\langle \Psi_N | H_N | \Psi_N \rangle = N \langle \Psi_N | h(1) | \Psi_N \rangle + (N(N-1)/2) \langle \Psi_N | g(1,2) | \Psi_N \rangle$$

$$\langle \Psi_N | H_N | \Psi_N \rangle = \int_{x=x'} dx h(r) \rho(x, x') + \frac{1}{2} \iint dx_1 dx_2 g_{12} \pi(x_1, x_2)$$

© Joachim Sauer • "Chemische Bindung", WS 2009-10 Humboldt-Universität • Kapitel 3 • Folie 4

Antisymmetrisiertes Produkt von N Eielektronen- funktionen (Determinante)

$$\Psi_N(x_1, \dots, x_n) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{P(i_1, \dots, i_n)} (-1)^P \psi_{i_1}(x_1) \psi_{i_2}(x_2) \dots \psi_{i_n}(x_n)$$

Eielektronen-Dichtefunktion

$$\rho(x; x') = \sum_{i=1}^N \psi_i(x) \psi_i^*(x')$$

Zweielektronen-Dichtefunktion

$$\begin{aligned} \pi(x_1, x_2) &= \sum_{i \neq j} [\psi_i(x_1) \psi_j(x_2) - \psi_j(x_1) \psi_i(x_2)] \psi_i^*(x_1) \psi_j^*(x_2) \\ &= \rho(x_1) \rho(x_2) - \rho(x_2; x_1) \rho(x_1; x_2) \end{aligned}$$

© Joachim Sauer • "Chemische Bindung", WS 2009-10 Humboldt-Universität • Kapitel 3 • Folie 5

Different notations for two-electron integrals

	physical ⟨bra ket⟩	chemical el.1- el.2	
$\iint_{x_1, x_2} \psi_i^*(1) \psi_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} \psi_i(1) \psi_j(2) dx_1 dx_2$	⟨ ij ij ⟩	(ii jj)	J_{ij}
	Coulomb-Integral		
$\iint_{x_1, x_2} \psi_i^*(1) \psi_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} \psi_j(1) \psi_i(2) dx_1 dx_2$	⟨ ij ji ⟩	(ij ji)	K_{ij}
	Exchange-Integral		

© Joachim Sauer • "Chemische Bindung", WS 2009-10 Humboldt-Universität • Kapitel 3 • Folie 6

N-Elektronensystem

$$E_N = \underbrace{-\frac{1}{2} \sum_i \int \psi_i^*(x) \nabla^2 \psi_i(x) dx}_{\text{kinet. Energie}} + \underbrace{\int V_{\text{nuc}} \cdot \rho(x) dx}_{\text{Elektr - Kern - WW}}$$

$$+ \underbrace{\frac{1}{2} \iint \rho(x_1) \frac{1}{r_{12}} \rho(x_2) dx_1 dx_2}_{\text{Elektron-Elektron Coulomb}} - \underbrace{\frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \iint \psi_i^*(x_1) \psi_j^*(x_2) \frac{1}{r_{12}} \psi_j(x_1) \psi_i(x_2) dx_1 dx_2}_{\text{Elektron-Elektron Austausch}}$$

$$E_N = T[\psi_i] + V_{e-n}[\rho] + J_{e-e}[\rho] - K_{e-e}[\psi_i]$$

© Joachim Sauer • "Chemische Bindung", WS 2009-10 Humboldt-Universität • Kapitel 3 • Folie 7

Hartree Fock-Gleichungen

$$E_N = \sum_i \langle \psi_i | \hat{h}(x) + \frac{1}{2} J(x) - \frac{1}{2} K(x) | \psi_i \rangle$$

Aus der Bedingung, daß der Hartree-Fock-Energieausdruck ein Minimum wird, erhalten wir folgende Gleichungen zur Bestimmung der Orbitale

$$\hat{F}(x) \psi_k(x) = \sum_i \psi_i(x) \lambda_{ik} \quad \hat{F}(x) \psi_k(x) = \varepsilon_k \psi_k(x) \quad \text{kanonische Orbitale}$$

$$\hat{F}(x) = \hat{h}(x) + J(x) - K(x) \quad \text{Fockoperator}$$

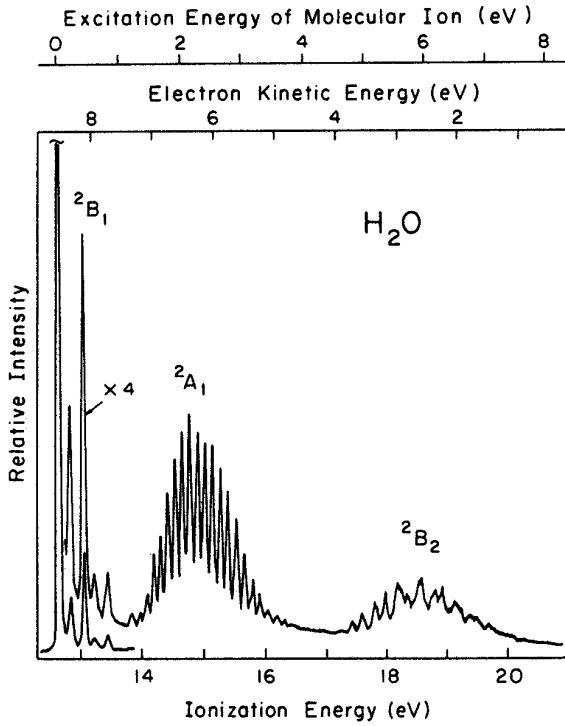
$$J(x_1) = \int \frac{1}{r_{12}} \rho(x_2) dx_2 \quad \rho(x) = \sum_{i=1}^N \psi_i(x) \psi_i^*(x)$$

J ist ein lokaler Operator (Coulomb Potential)

$$\hat{K}(x_1) \psi(x_1) = \sum_j \int \frac{1}{r_{12}} \psi_j^*(x_2) \psi(x_2) dx_2 \psi_j(x_1)$$

$\hat{K}(x)$ ist ein nichtlokaler Operator (Austauschpotential)

© Joachim Sauer • "Chemische Bindung", WS 2009-10 Humboldt-Universität • Kapitel 3 • Folie 8

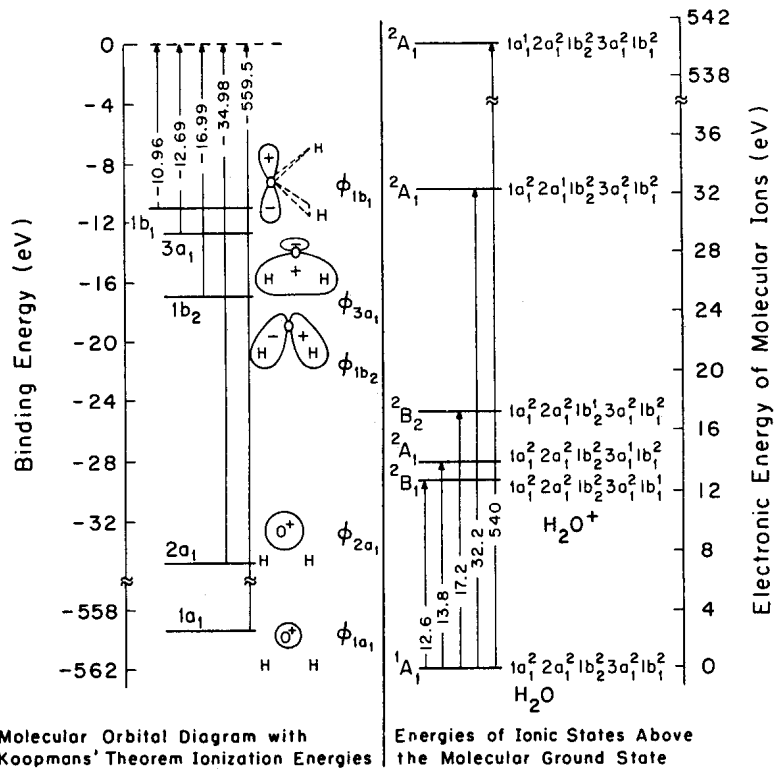


Intensivste Linie jeder Bande („vertikale“ Ionisierung):
12,6; 14,8 und 18,2 eV

Berechnung nach KOOPMANS
Theorem (Hartree-Fock/TZP Basis)
13,7; 15,7 und 19,5 eV

J. W. Rabalais, Principles of UV
Photoelectron Spectroscopy, Wiley, New
York 1977, S.9 - 17

Fig. 1.2. He I photoelectron spectrum of water.



J. W. Rabalais, Principles of UV Photoelectron Spectroscopy, Wiley, New York 1977, Fig.1.3

Hartree Fock und Kohn Sham-Gleichungen

$$E_N^{HF} = E_T(\psi) + E_V(\rho) + E_J(\rho) + E_X^{F30}(\psi)$$

$$\hat{F}(x) = \hat{T}(x) + V_N(\rho) + V_J(\rho) - K(\psi_i)$$

$$E_N = E_N^{HF} + E^{corr} \quad E_N \Rightarrow F(\rho)$$

Hohenberg-Kohn-Theorem: die exakte Energie ist ein Funktional der Dichte, wir kennen aber nicht den funktionalen Zusammenhang. Deshalb: Wir nehmen die gleichen Energiebeiträge wie bei Hartree-Fock an, ersetzen aber die Austauschenergie durch das Austausch-Korrelationsfunktional.

$$E_N^{KS} = E_T(\psi) + E_V(\rho) + E_J(\rho) + E_{XC}(\rho)$$

$$\hat{F}_N^{KS}(x) = \hat{T}(x) + V_{nuc}(\rho) + V_J(\rho) + V_{XC}(\rho)$$

Damit erhalten wir eine zu Hartree-Fock analoge Methode: Kohn-Sham Gleichungen

Ein Dichtefunktional für die Elektronenaustausch-Wechselwirkung

- Dirac 1930
- homogeneous electron gas

$$E_X^{D30} = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} \int \rho^{4/3}(r) dr$$

Density functionals for the electron exchange interaction

$$E_X^{D30} = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} \int \rho^{4/3}(r) dr$$

- Dirac 1930
- homogeneous electron gas
- Lokale Dichtenäherung

$$\Delta E_X^{B88} = -b \int \rho^{4/3} \frac{x_\alpha^2}{1 + 6\beta x_\alpha \sinh^{-1} x_\alpha} dr$$

- A. Becke 1988
- Gradienten-Korrektur

$$x(r) = \frac{|\nabla \rho(x)|}{\rho^{4/3}(r)}$$

gemeint ist der normierter Dichtegradient

$$E_X^{B88} = E_X^{D30} + \Delta E_X^{B88}$$

- Gradienten-korrigiertes Austauschfunktional

Orbital-Dichte-Hybridfunktional

$$E_{XC}^{B3LYP} = a_0 E_X^{F30} + (1 - a_0) E_X^{D30} + a_X \Delta E_X^{B88} + (1 - a_C) E_C^{VWN} + a_C E_C^{LYP}$$

$$\text{B3LYP } a_0 = 0.2$$

$$a_X = 0.72$$

$$a_C = 0.81$$

Energy as functional of orbitals or electron density

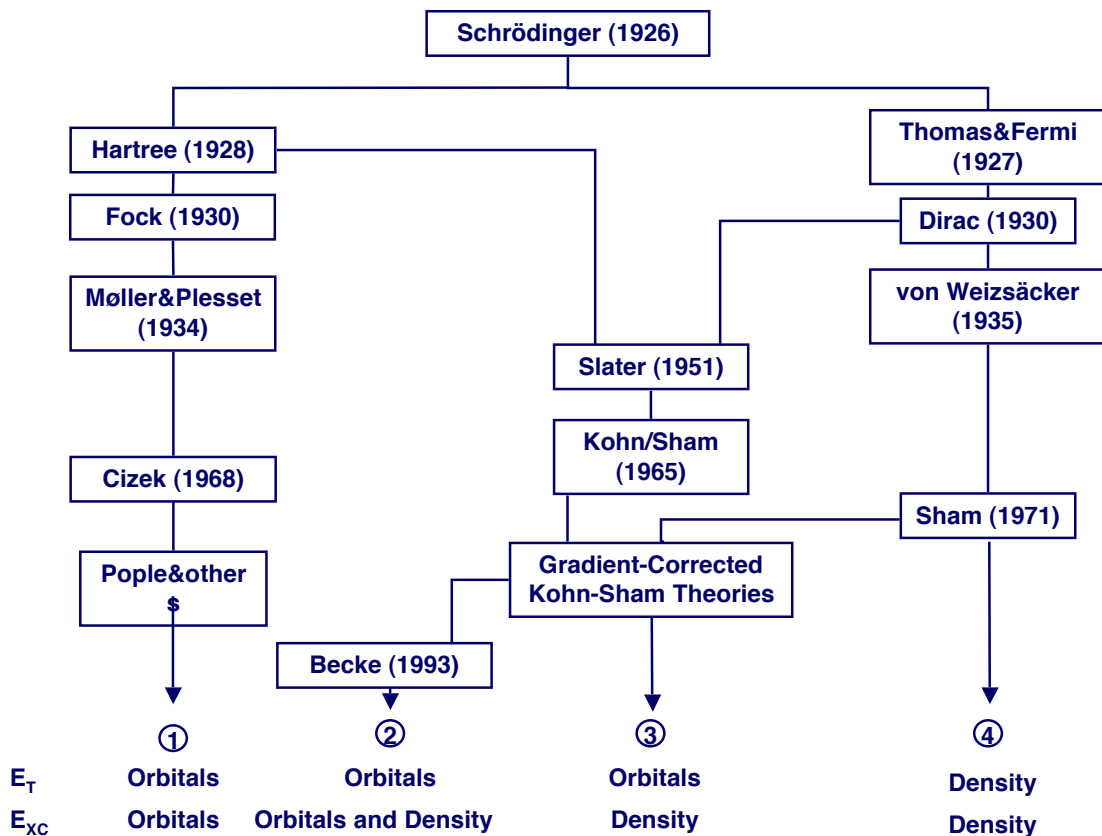
kinet. en. orbital	e-n attract density	e-e Coulomb density	e-e exchange/corr
↓	↓	↓	↓
$E^{\text{HF}} = E_{\text{T}}$	$+ E_{\text{N}}$	$+ E_{\text{J}}$	$+ E_{\text{X}}^{\text{F30}}$ (orbital)
$E^{\text{DFT}} = E_{\text{T}} + E_{\text{N}} + E_{\text{J}} + E_{\text{XC}}$ (density)			
functional of density only			
$E_{\text{XC}}^{\text{LDA}} = E_{\text{X}}^{\text{D30}} + E_{\text{C}}^{\text{VWN}}$			
functional also of density gradient			
$E_{\text{XC}}^{\text{BP86}} = E_{\text{X}}^{\text{B88}} + E_{\text{C}}^{\text{P86}}$ with $E_{\text{X}}^{\text{B88}} = E_{\text{X}}^{\text{D30}} + \Delta E_{\text{X}}^{\text{B88}}$			
$E_{\text{XC}}^{\text{BLYP}} = E_{\text{X}}^{\text{B88}} + E_{\text{C}}^{\text{LYP}}$			
orbital-density hybrid functional			
$E_{\text{XC}}^{\text{B3LYP}} = a_0 E_{\text{X}}^{\text{F30}} + (1 - a_0) E_{\text{X}}^{\text{D30}} + a_{\text{X}} \Delta E_{\text{X}}^{\text{B88}}$ $+ (1 - a_{\text{C}}) E_{\text{C}}^{\text{VWN}} + a_{\text{C}} E_{\text{C}}^{\text{LYP}}$			

© Joachim Sauer • "Chemische Bindung", WS 2009-10 Humboldt-Universität • Kapitel 3 • Folie 15

Warum werden in der Dichtefunktionaltheorie Orbitale benötigt?

- Kohn Sham-Orbitale werden gebraucht, um die Einelektronendichte darzustellen
- Das Funktional der kinetische Energie ist noch immer das klassische Orbitalfunktional - Dichtefunktionale der kinetischen Energie sind zu ungenau.

© Joachim Sauer • "Chemische Bindung", WS 2009-10 Humboldt-Universität • Kapitel 3 • Folie 16



Self-interaction correction

$$E_N^{HF} = E_T + E_V + \frac{1}{2} \iint \rho(r_1) \frac{1}{r_{12}} \rho(r_2) dr_1 dr_2 - \frac{1}{2} \sum_{i,j} \langle \psi_i^*(x_1) \psi_j^*(x_2) | \frac{1}{r_{12}} | \psi_j(x_1) \psi_i(x_2) \rangle$$

$$\rho(x) = \sum_{i=1}^N \psi_i(x) \psi_i^*(x)$$

$$\frac{1}{2} \sum_i \sum_j \langle \psi_i^*(x_1) \psi_j^*(x_2) | \frac{1}{r_{12}} | \psi_i(x_1) \psi_j(x_2) \rangle - \frac{1}{2} \sum_i \sum_j \langle \psi_i^*(x_1) \psi_j^*(x_2) | \frac{1}{r_{12}} | \psi_j(x_1) \psi_i(x_2) \rangle$$

$$\frac{1}{2} \left[\langle \psi_i^*(x_1) \psi_i^*(x_2) | \frac{1}{r_{12}} | \psi_i(x_1) \psi_i(x_2) \rangle - \langle \psi_i^*(x_1) \psi_i^*(x_2) | \frac{1}{r_{12}} | \psi_i(x_1) \psi_i(x_2) \rangle \right] = 0$$

$$\frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \sum_j \langle \psi_i^*(x_1) \psi_j^*(x_2) | \frac{1}{r_{12}} | \psi_i(x_1) \psi_j(x_2) \rangle - \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \sum_j \langle \psi_i^*(x_1) \psi_j^*(x_2) | \frac{1}{r_{12}} | \psi_j(x_1) \psi_i(x_2) \rangle$$

Keine Wechselwirkung eines Elektrons mit sich selbst - Terme für $i=j$ kürzen sich bei Hartree-Fock heraus - self-interaction correction (SIC)

$$E_N^{KS} = E_T + E_V + \frac{1}{2} \iint \rho(r_1) \frac{1}{r_{12}} \rho(r_2) dr_1 dr_2 + \int dr \rho(x) V_{XC} [\rho_\uparrow, \rho_\downarrow, \nabla \rho_\uparrow, \nabla \rho_\downarrow]$$

$$\rho(x) = \sum_{i=1}^N \psi_i(x) \psi_i^*(x)$$

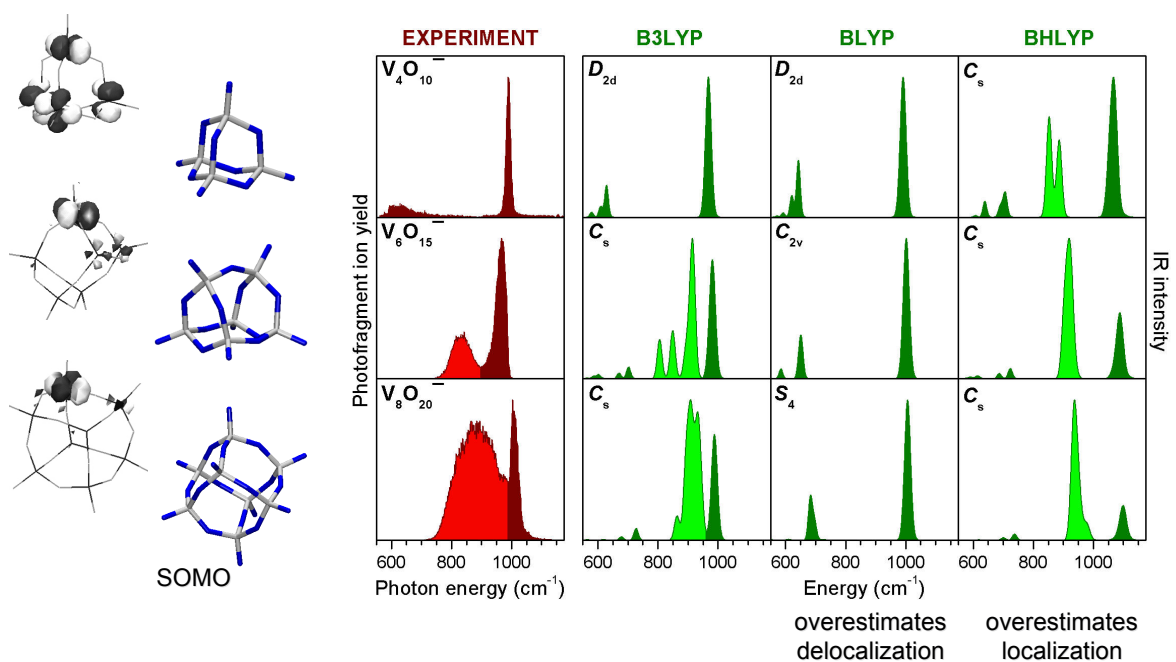
$$\frac{1}{2} \langle \psi_i^*(x_1) \psi_i^*(x_2) | \frac{1}{r_{12}} | \psi_i(x_1) \psi_i(x_2) \rangle - \langle \psi_i^*(x_1) | V_{XC}[\rho] | \psi_i(x_1) \rangle \neq 0$$

Die Coulomb-Wechselwirkung eines Elektrons mit sich selbst wird nicht mehr durch den Austausch kompensiert

- self-interaction correction (SIC) ist unvollständig
- Bevorzugung delocalisierter Elektronenstrukturen

Bei Verwendung von Hybridfunktionalen funktioniert die SIC teilweise
Tendenz zur Lokalisierung

IR-PD Spectra of Vanadium Oxide Anions



K. Asmis, G. Santambrogio, M. Brümmer, J. Sauer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **44** 3122 (2005).

Spinintegration

$$\rho(r, r') = \int_{s=s'} \rho(x, x') ds$$

$$\pi(r_1, r_2) = \iint \pi(x_1, x_2) ds_1 ds_2$$

Erwartungswert für N-Elektronensystem integriert über Spin
(Hamiltonoperator hängt nicht vom Spin ab)

$$\langle \Psi_N | H_N | \Psi_N \rangle = \int_{r=r'} dr h(r) \rho(r; r') + \frac{1}{2} \iint dr_1 dr_2 g(r_1, r_2) \pi(r_1, r_2)$$

Spinorbitale \Rightarrow Ortsfunktionen

Zwei Typen von Spinorbitalen in Determinante

$$\psi_i(x) = \varphi_i(r) \alpha(s) = \varphi_i(x); \quad \psi_{i'}(x) = \varphi_i(r) \beta(s) = \bar{\varphi}_i(x)$$

Einelektronen-Dichtefunktion

$$\rho(x; x') = \rho_\alpha(r; r') \alpha(s) \alpha^*(s) + \rho_\beta(r; r') \beta(s) \beta^*(s)$$

$$\rho_\alpha(r; r') = \sum_{i(\alpha)=1}^{N_\alpha} \varphi_i(r) \varphi_i^*(r'); \quad \rho_\beta(r; r') = \sum_{j(\beta)=N_\alpha+1}^N \varphi_j(r) \varphi_j^*(r')$$

$$\rho(r; r') = \rho_\alpha(r; r') + \rho_\beta(r; r')$$

Closed shell systems

All orbitals doubly occupied

$$\rho_\alpha = \rho_\beta = \frac{1}{2}\rho$$

$$\rho(r; r') = 2 \sum_{i=1}^{N/2} \varphi_i(r) \varphi_i^*(r')$$

$$\pi(r_1; r_2) = \rho(r_1) \rho(r_2) - \frac{1}{2} \rho(r_2; r_1) \rho(r_1; r_2)$$

$$E_N = 2 \sum_i \langle \varphi_i | h | \varphi_i \rangle + \sum_i \langle \varphi_i | (J - \frac{1}{2}K) | \varphi_i \rangle$$

$$J(r_1) = \int \frac{1}{r_{12}} \rho(r_2) dr_2$$

$$K(r_1) \varphi(r_1) = \int \frac{1}{r_{12}} \rho(r_1; r_2) \varphi(r_2) dr_2$$

LCAO: Roothan-Hall Equations

$$\varphi_i(r) = \sum_p \chi_p(r) C_{pi}; \quad \underline{\varphi} = \underline{\chi} \underline{C}; \quad \underline{P} = \underline{C} \underline{C}^+ \quad P_{pq} = 2 \sum_{a=1}^{N/2} C_{pa} C_{qa}^*$$

$$\rho(r; r') = \sum_j \varphi_j^*(r) \varphi_j(r') = \sum_q \sum_p \left(\sum_{j=1}^N C_{pj} C_{qj}^* \right) \chi_q^*(r) \chi_p(r') = \sum_q \sum_p P_{qp} \chi_q^*(r) \chi_p(r')$$

$$\underline{F} \underline{C} = \underline{S} \underline{C} \underline{e}$$

$$\downarrow \underline{C}' = \underline{S}^{1/2} \underline{C}$$

$$\downarrow \underline{F}' = \underline{S}^{-1/2} \underline{F} \underline{S}^{-1/2}$$

$$\underline{F}' \underline{C}' = \underline{C}' \underline{e}$$

$$\underline{e} = \underline{C}'^{-1} \underline{F}' \underline{C}'$$

$$F_{pq} = h_{pq} + \sum_{rs} P_{rs} \left[(pq|sr) - \frac{1}{2} (pr|sq) \right]$$

$$E_N = \frac{1}{2} \sum_{qp} P_{qp} \left[h_{pq} + F_{pq} \right]$$

$$(pq|rs) = \iint_{r_1 r_2} \chi_p^*(r_1) \chi_r^*(r_2) \frac{1}{r_{12}} \chi_q(r_1) \chi_s(r_2) dr_1 dr_2$$

Roothan-Hall Gleichungen

$$\Psi_i = \sum_{q=1}^M c_{qi} \chi_q = \underline{\chi} \cdot \underline{c}_i \quad \text{Basissatzentwicklung} \rightarrow \text{Matrixgleichung}$$

$$\underline{F}' \underline{C}' = \underline{C}' \underline{\epsilon}$$

$$\underline{\epsilon} = \underline{C}'^{-1} \underline{F}' \underline{C}'$$

$$F_{pq} = h_{pq} + \sum_{rs} P_{rs} [(pq|sr) - (ps|qr)]$$



$$\underline{C} = \underline{S}^{-1/2} \underline{C}' \quad \longrightarrow \quad P_{rs} = \sum_i c_{ri}^* \cdot c_{si} \quad \text{SCF: Iterative Lösung}$$

$$(pq|rs) = \iint_{r_1 r_2} \chi_p^*(1) \chi_r^*(2) \frac{1}{r_{12}} \chi_q(1) \chi_s(2) dr_1 dr_2 \quad \begin{array}{l} N^4 \text{ Integrale (formal)} \\ \sim N^{2-3} \text{ (praktisch)} \end{array}$$

DFT - Integrale über Austauschkorrelationsfunktional werden numerisch berechnet (numerische Integration - Gitterpunkte)

Product of two Gaussians

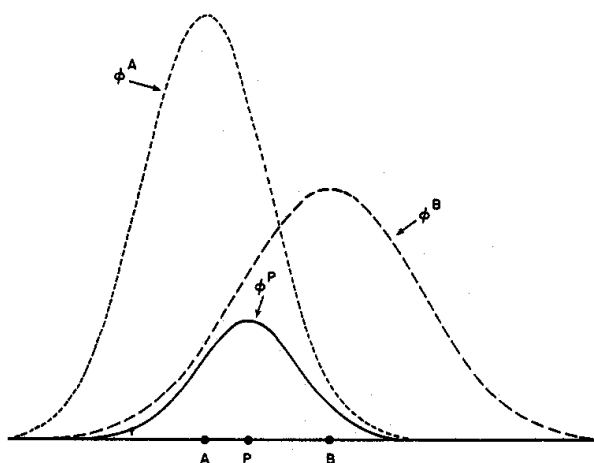


Figure 3.1 The product of two 1s Gaussians is a third 1s Gaussian.

Comparison STO - GTO

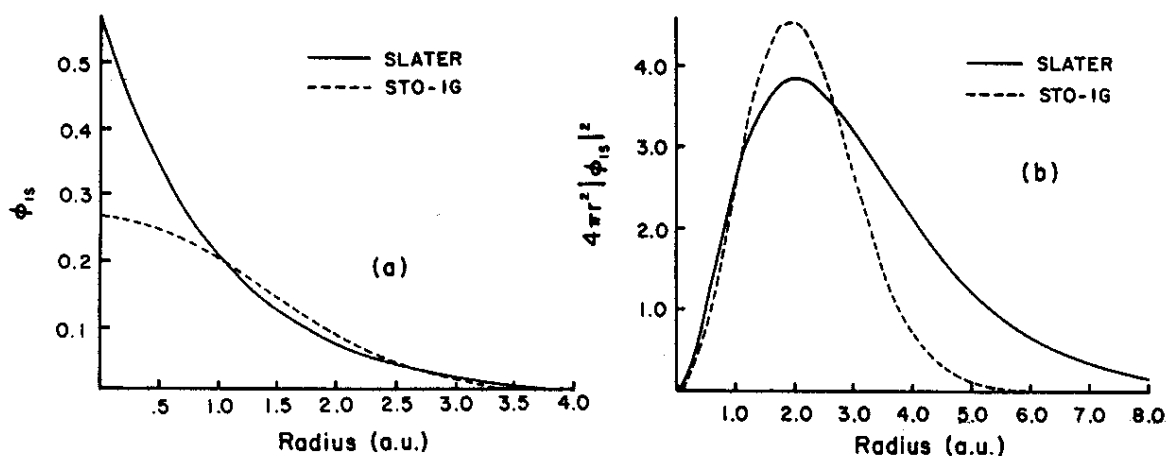


Figure 3.2 Comparison of a Slater function with a Gaussian function: a) least squares fit of a 1s Slater function ($\zeta = 1.0$) by a single STO-1G 1s Gaussian function ($\alpha = 0.270950$); b) comparison of the corresponding radial distribution functions ($4\pi r^2 |\phi_{1s}(r)|^2$).

STO-nG basis functions

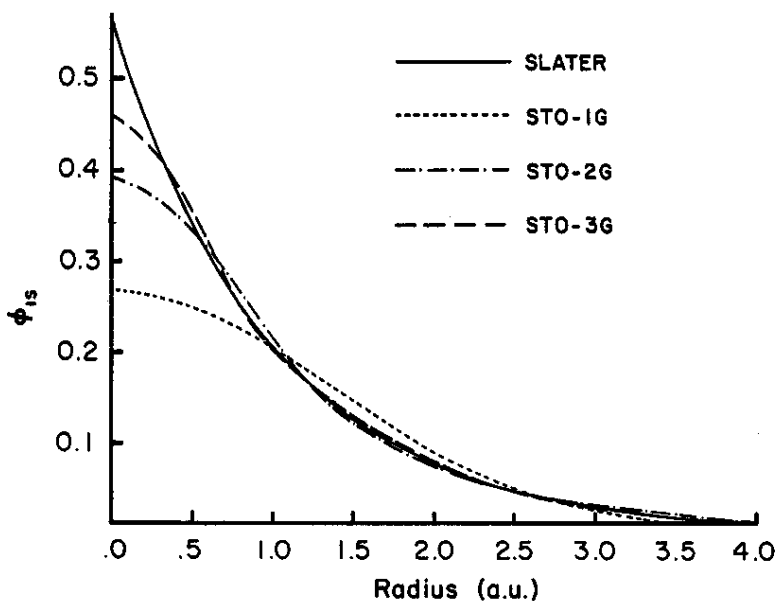


Figure 3.3 Comparison of the quality of the least-squares fit of a 1s Slater function ($\zeta = 1.0$) obtained at the STO-1G, STO-2G, and STO-3G levels.

Minimal Basis Sets

H, He	1s
Li to Ne	1s 2s, 2p _x , 2p _y , 2p _z
Na to Ar	1s 2s, 2p _x , 2p _y , 2p _z 3s, 3p _x , 3p _y , 3p _z
K, Ca	1s 2s, 2p _x , 2p _y , 2p _z 3s, 3p _x , 3p _y , 3p _z 4s, 4p _x , 4p _y , 4p _z
Sc to Kr	1s 2s, 2p _x , 2p _y , 2p _z 3s, 3p _x , 3p _y , 3p _z , 3d _{3zz-rr} , 3d _{xx-yy} , 3d _{xy} , 3d _{xz} , 3d _{yz} 4s, 4p _x , 4p _y , 4p _z

© Joachim Sauer • "Chemische Bindung", WS 2009-10 Humboldt-Universität • Kapitel 3 • Folie 29

Basissätze (Nomenklatur in Anlehnung an STO)

- Minimalbasis

H	1s
Li, Be	1s, 2s
O	1s, 2s, 2p _x , 2p _y , 2p _z
S	1s, 2s, 2p _x , 2p _y , 2p _z , 3s, 3p
- Double - ζ

H	1s, 1s'
O	1s, 1s', 2s, 2s', 2p, 2p'
- Polarisationsfkt.

H	p-Fkt.
Li, Be	p-Fkt.
2. Per.	d, f-Fkt. usw. ab B

(entspr. Orbitalen, die in den atomaren Grundzuständen nicht besetzt sind)

© Joachim Sauer • "Chemische Bindung", WS 2009-10 Humboldt-Universität • Kapitel 3 • Folie 30

Basissätze (Nomenklatur in Anlehnung an STO)

1. Minimalbasis	H	1s
	Li, Be	1s, 2s
	O	1s, 2s, 2p _x , 2p _y , 2p _z
	S	1s, 2s, 2p _x , 2p _y , 2p _z , 3s, 3p
2. Double - ζ	H	1s, 1s'
	O	1s, 1s', 2s, 2s', 2p, 2p'
3. Polarisationsfkt.	H	p-Fkt.
	Li, Be	p-Fkt.
	2. Per.	d, f-Fkt. usw. ab B

(entspr. Orbitalen, die in den atomaren Grundzuständen nicht besetzt sind)

3-21G Basis Set (Split Valence)

$$\chi_{1s}(r) = d_{1s,1} s(\alpha_{11}, r) + d_{1s,2} s(\alpha_{12}, r) + d_{1s,3} s(\alpha_{13}, r)$$

$$\chi_{2s}(r) = \underline{d_{2s,1}} s(\underline{\alpha_{21}}, r) + d_{2s,2} s(\underline{\alpha_{22}}, r)$$

$$\chi_{2p_x}(r) = d_{2p,1} p_x(\underline{\alpha_{21}}, r) + d_{2p,2} p_x(\underline{\alpha_{22}}, r)$$

Fixed Contraction
Coefficients

$$\chi'_{2s} = s(\alpha'_{21}, r)$$

$$\chi'_{2p_x} = p_x(\alpha'_{21}, r)$$

Note: s=p constraint!
(Exponents for s and p Gaussians
within one shell identical)

$$\text{Gaussian primitives } s = f_s e^{-\alpha_{ij} r^2} \quad p_x = f_p x e^{-\alpha_{ij} r^2}$$

Shell: 2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z

$$\Phi_i = c_{i,1s} \chi_{1s} + c_{i,2s} \chi_{2s} + c_{i,2p_x} \chi_{2p_x} + c_{i,2p_y} \chi_{2p_y} + c_{i,2p_z} \chi_{2p_z} \\ + \boxed{c_{i,2s'}} \chi'_{2s} + c_{i,2p'_x} \chi'_{2p_x} + c_{i,2p'_y} \chi'_{2p_y} + c_{i,2p'_z} \chi'_{2p_z}$$

Variational parameters, determined by
solving the Roothaan-Hall equations

		3-21G				
	α_1	d_{1s}	α'_2	d'_{2s}	d'_{2p}	α''_2
B	1.1634 (+2)	6.296 05 (-2)	2.281 87	-3.686 62 (-1)	2.311 52 (-1)	1.243 28 (-1)
	1.743 14 (+1)	3.633 04 (-1)	4.652 48 (-1)	1.199 44	8.667 64 (-1)	
	3.680 16	6.972 55 (-1)				
C	1.722 56 (+2)	6.176 69 (-2)	3.664 98	-3.958 97 (-1)	2.364 60 (-1)	1.958 57 (-1)
	2.591 09 (+1)	3.587 94 (-1)	7.705 45 (-1)	1.215 84	8.606 19 (-1)	
	5.533 35	7.007 13 (-1)				
N	2.427 66 (+2)	5.986 57 (-2)	5.425 22	-4.133 01 (-1)	2.379 72 (-1)	2.832 05 (-1)
	3.648 51 (+1)	3.529 55 (-1)	1.149 15	1.224 42	8.589 53 (-1)	
	7.814 49	7.065 13 (-1)				

Basis set file for Turbomole

		\$basis			
		*			
		o tzp			
		*			
		5 s			
"1s" double	{	8046.1590	.22452660E-02	}	coefficients
		1211.9849	.17090841E-01		
		279.52491	.83703179E-01		
		80.932996	.29209156		
		26.934270	.69553606		
		1 s	1.0000000		
		1 s	3.8340374	1.0000000	
"2s" triple	{	1 s	.95681143	1.0000000	
		1 s	.28899604	1.0000000	
		3 p	34.906614	.40704968E-01	
"2p" triple	{	7.8465639	.25615353	}	contracted functions primitives contraction scheme
		2.3049855	.80403854		
		1 p	.72205670		
		1 p	.21525878	1.0000000	
d polarisation	{	1 d	1.2000000	1.0000000	
		*			

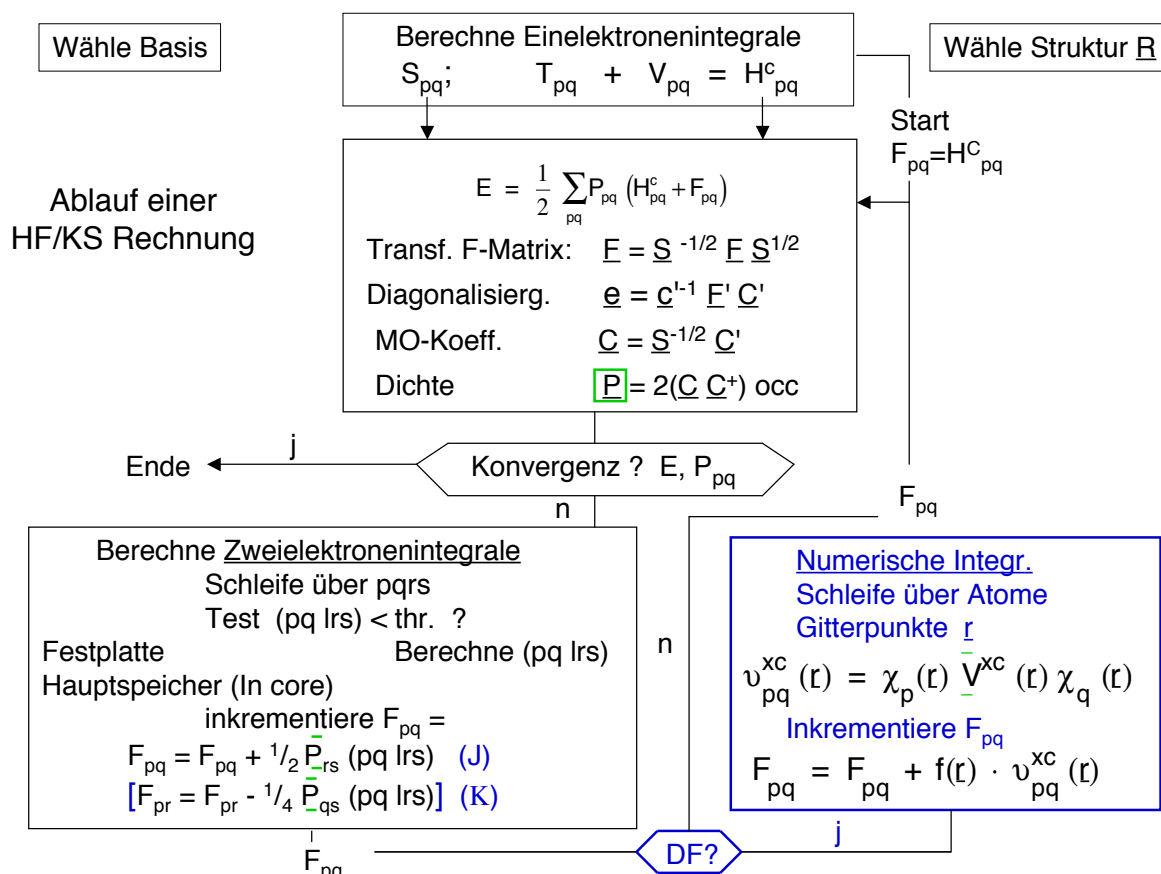
Standard Basissätze

	"Pople"-Schule GAUSSIAN03	Allgemein
Minimal*	STO-3G	MINI-1
Erweitert (Split-Valenz)	3-21G	SV (Turbomole)
Mit Polarisationsfkt.	6-31G*(*) 6-311+G**	SV(P) TZVP
Für Korrelationsenergie	6-311+G(3df,2pd)	cc-pVnZ, aug-cc-pVnZ

* Praktisch nicht mehr verwendet

„Rezepte“ für die Konstruktion von Basissätzen aus kontrahierten Gauß-Funktionen (GTO)

© Joachim Sauer • "Chemische Bindung", WS 2009-10 Humboldt-Universität • Kapitel 3 • Folie 35



© Joachim Sauer • "Chemische Bindung", WS 2009-10 Humboldt-Universität • Kapitel 3 • Folie 36

Comparison of methods and basis sets

Mean absolute deviations and mean deviations (pm, degree and cm^{-1})

		6-31G*				
		HF	S-VWN	B-LYP	MP2	QCISD
Bond distance	abs	2.0	2.1	2.0	1.4	1.3
(pm)		-1.0	1.4	2.0	1.0	1.2
Bond angles	abs	2.0	1.9	2.3	1.8	1.8
(degree)		0.1	-0.7	-1.6	-0.9	-0.9
Harmonic vibr.	abs	168	75	61	99	42
(cm^{-1})		165	-51	-47	69	12

		HF	TZ2P B-LYP	CCSD(T)
Bond distance	abs	2.2	0.5	0.5
Bond angles	abs	2.7	1.7	1.9
Harmonic vibr.	abs	144	40	31

B. G. Johnson, P. M. W. Gill, J. A. Pople: J. Chem. Phys. 98 (1993) 5612 (6-31G* basis set)

N. Oliphant, R. J. Bartlett: J. Chem. Phys. 100 (1994) 6550 (TZ2P basis set)

© Joachim Sauer • "Chemische Bindung", WS 2009-10 Humboldt-Universität • Kapitel 3 • Folie 37

Modelle in DFT: Funktional/Basissatz

Näherung der Lokalen Dichte (Local density approximation)
LDA-Näherung in der Chemie nicht verwendet, „Overbinding“

Gradientenkorierte Funktionale (Generalized Gradient Approximation)

GGA-Funktionale liefern erste Information über molekulare Strukturen in Verbindung mit kleinen Basissätzen

BP86/SV(P); BP86/6-31G*; BLYP/..., PBE/.....

Hybridfunktionale

sind in der organischen Chemie die erfolgreichsten, auch in der anorganischen Chemie, nicht bei Metallen und Metallclustern

B3LYP/TZVP; B3LYP/cc-p-VTZ

B3LYP/6-311G(d,p); B3LYP/6-311+G(3df,2p);

© Joachim Sauer • "Chemische Bindung", WS 2009-10 Humboldt-Universität • Kapitel 3 • Folie 38

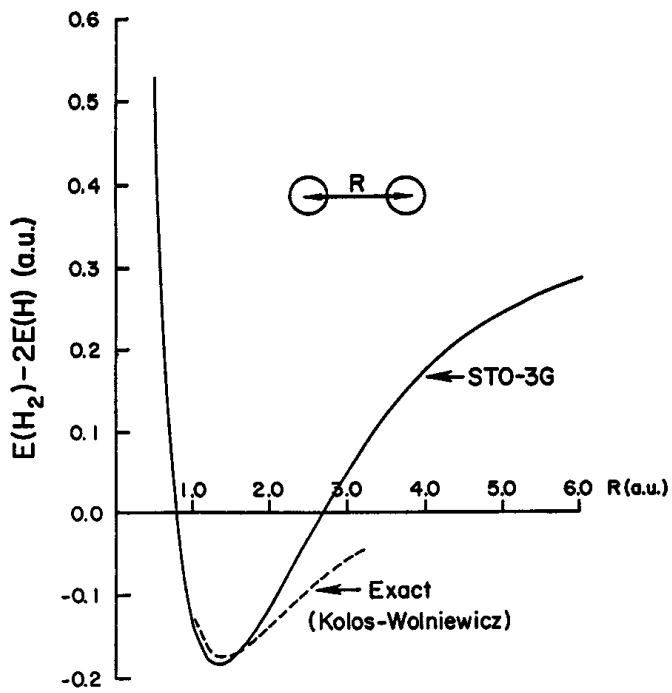
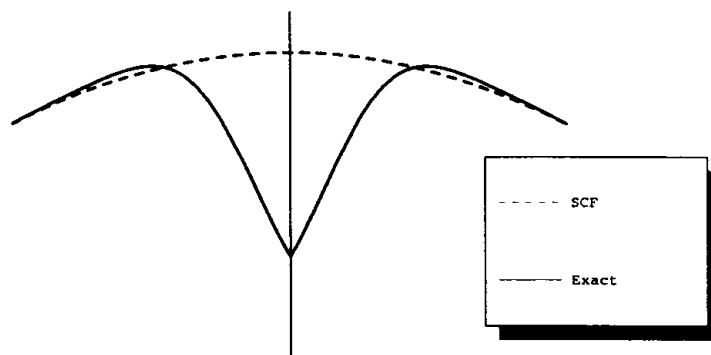


Figure 3.5 Restricted Hartree-Fock potential curve for STO-3G ($\zeta = 1.24$) H_2 compared with the accurate results of Kolos and Wolniewicz.

Figure 3. The interelectronic cusp



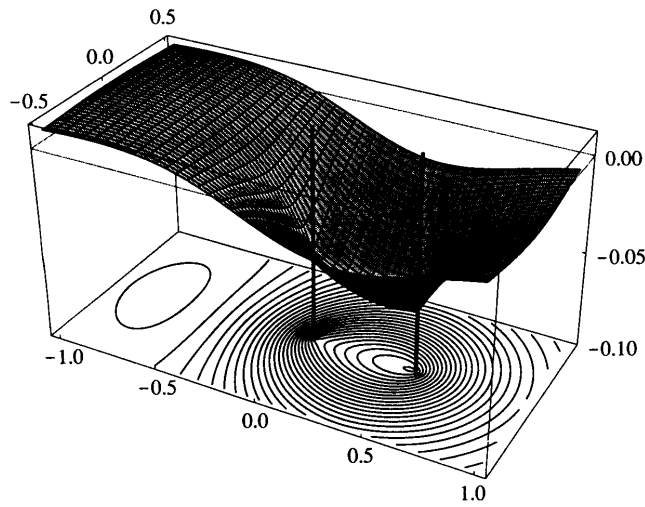
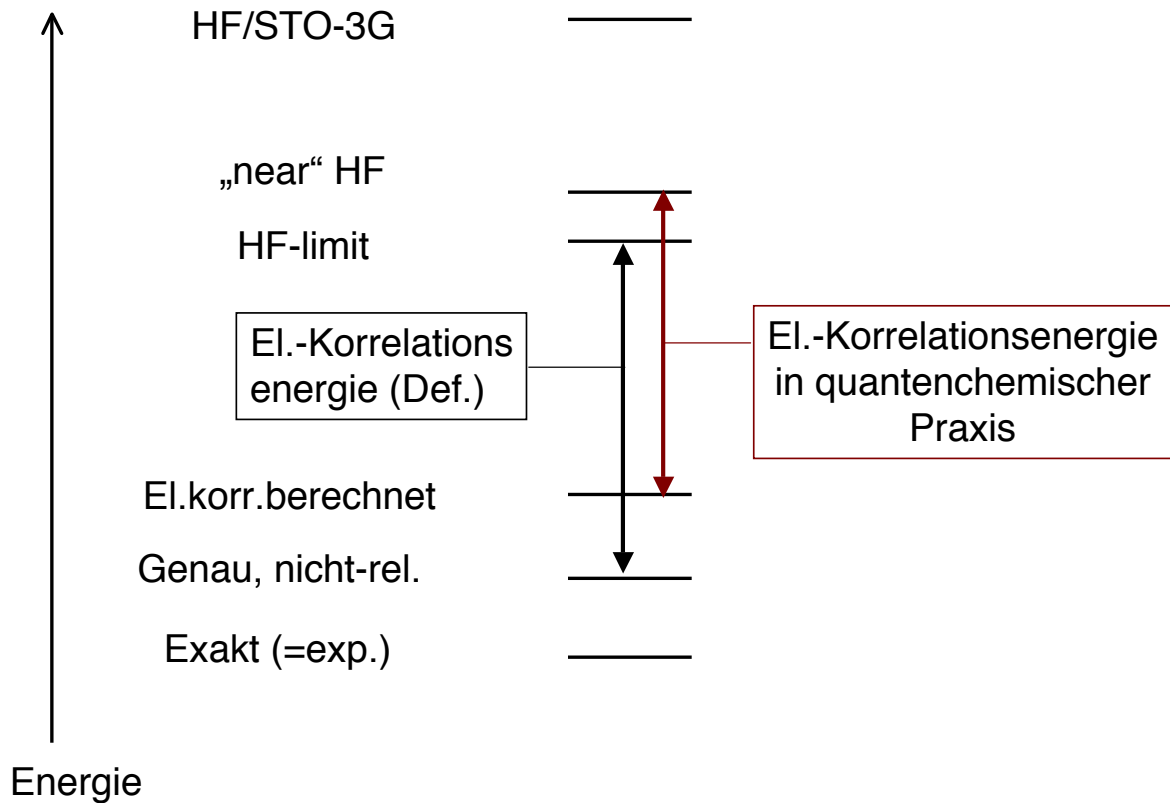
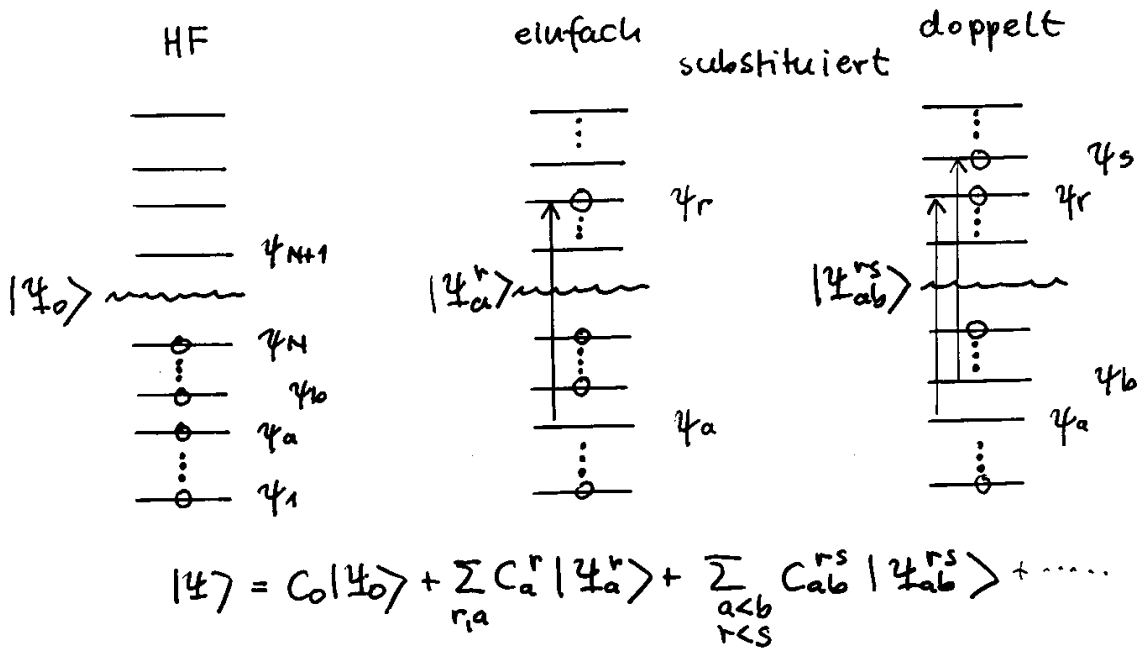


Figure 3. Coulomb hole (difference between the exact and the Hartree-Fock wavefunctions) of the He ground state as a function of the x_2 and y_2 coordinates of the second electron. The nucleus is located in the origin and the first electron is kept fixed at $x_1 = 0.5 a_0$, $y_1 = z_1 = 0$.



Entwicklung der Wellenfunktion nach Determinanten



Aus HF-Determinante durch Substitution bes. Orb. ← unbes. Orb. erhalten

„Post-HF“-Methoden für Elektronenkorrelation

$$\Psi = \sum_n C_n \Phi_n$$

$$\Psi = \Phi_0 + \sum_{i,a} C_i^a \Phi_i^a + \sum_{\substack{i<j, \\ a<b}} C_{ij}^{ab} \Phi_{ij}^{ab} + \sum_{\substack{i<j<k, \\ a<b<c}} C_{ijk}^{abc} \Phi_{ijk}^{abc}$$

$$\frac{M!}{N!(M-N)!} = 4 \cdot 10^{11} \quad \text{für CH}_4 \quad \text{DZP basis } M=70, N=10$$

Bestimmung der Koeffizienten:

- variationell: „Configuration Interaction“
„Full“ CI, CI-SD
- Gleichungssystem: „Coupled Cluster“ (iterative Lösung)
CCSD(T)

Berücksichtigte Substitutionen

- alle in einer gegebenen „Einteilchen“-Basis: „Full CI“
- bis Zweifachsubstitutionen CI-SD
- bis Zweifachsubstitutionen, Dreifachsubstitutionen näherungsweise CCSD(T)

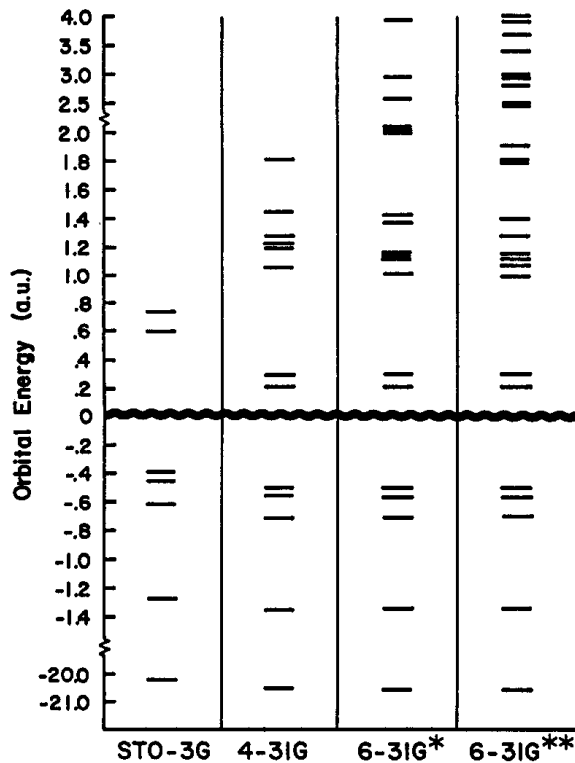


Figure 3.12 Occupied and virtual orbital energies of H_2O .

Zunehmende Zahl von unbesetzten MO mit Erweiterung der „Einteilchen“-Basis -
 bessere Beschreibung der Wellenfunktion bei Entwicklung nach substituierten Determinanten

Electron correlation

$$\Phi = \sum_n C_n \Psi_n$$

$$\Phi = \Psi_o + \sum_{i,a} C_i^a \Psi_i^a + \sum_{\substack{i<j, \\ a<b}} C_{ij}^{ab} \Psi_{ij}^{ab} + \sum_{\substack{i<j<k, \\ a<b<c}} C_{ijk}^{abc} \Psi_{ijk}^{abc} + \dots$$

$$\frac{M!}{N!(M-N)!} = 4 \cdot 10^{11} \quad \text{für } \text{CH}_4 \quad \text{DZP basis } M=70, N=10$$

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

$$E_{\text{corr}} = \sum_{\substack{r<s \\ a<b}} C_{ab}^{rs} \langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_{ab}^{rs} \rangle = \sum_{\substack{r<s \\ a<b}} C_{ab}^{rs} \langle ab || rs \rangle$$

$$\langle ab || rs \rangle = \langle ab | rs \rangle - \langle ab | sr \rangle$$

$$\int \psi_a^*(x_1) \psi_b^*(x_2) \frac{1}{r_{12}} \psi_r(x_1) \psi_s(x_2) dx_1 dx_2 = \langle ab | rs \rangle$$

Second order Møller-Plesset perturbation theory

Unperturbed problem:	Hartree-Fock
Perturbation:	Electron correlation
Expansion:	Determinants with substitutions of occupied by unoccupied orbitals
First order energy:	Hartree-Fock energy
Second order correction:	double substitutions only always negative
Computertime	$\sim N^5$

$$E^{(2)} = -\sum_{a < b} \sum_{r < s} \frac{\langle ab || rs \rangle^2}{\epsilon_r + \epsilon_s - \epsilon_a - \epsilon_b} = E^{MP2} \quad \begin{array}{l} a, b \text{ occupied} \\ r, s \text{ virtual} \end{array}$$

© Joachim Sauer • "Chemische Bindung", WS 2009-10 Humboldt-Universität • Kapitel 3 • Folie 47

Vergleich Hartree-Fock („RHF“) - „Full CI“ für H₂

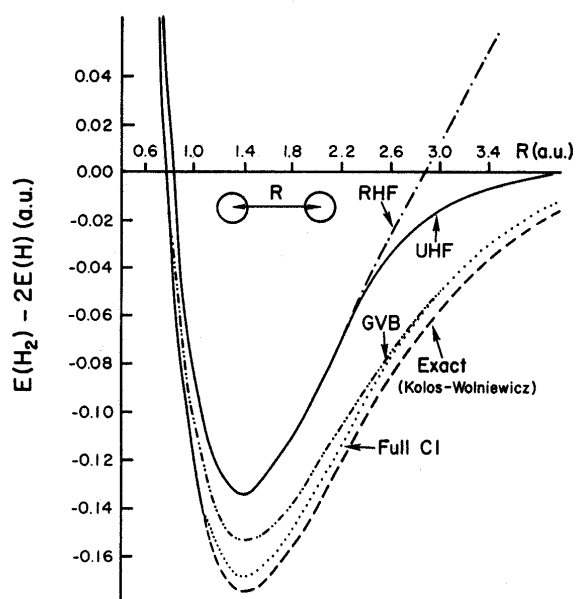


Figure 4.4 6-31G** potential energy curves for H₂.

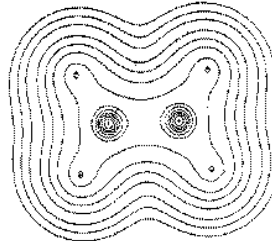
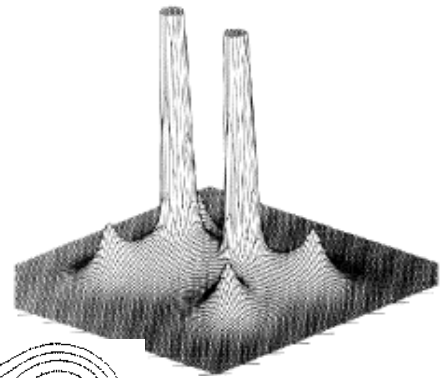
© Joachim Sauer • "Chemische Bindung", WS 2009-10 Humboldt-Universität • Kapitel 3 • Folie 48

Elektronendichte $\rho(\mathbf{r})$

$$\rho(\mathbf{r}) = N \int_{s_1} \int_{x_2} \dots \int_{x_N} |\Psi|^2 ds_1 dx_2 \dots dx_N$$

$$N = \iiint_{x,y,z} \rho(\mathbf{r}) dx dy dz$$

$$\frac{\partial}{\partial r_A} \bar{\rho}(r_A) \Big|_{r_A=0} = -2Z_A \bar{\rho}(0)$$



Die Elektronendichte hat dort Spitzen, wo sich die Atomkerne befinden. Der Gradient der Dichte (die „Schärfe“ der Spitze) gibt Auskunft über die Kernladungszahl.

Damit kann ich den Hamiltonoperator aufstellen. Falls ich die Schrödingergleichung lösen kann, wüßte ich alles über das Molekül.
→ Dichtefunktionaltheorie

ED-Differenz - Coesite (SiO_2)

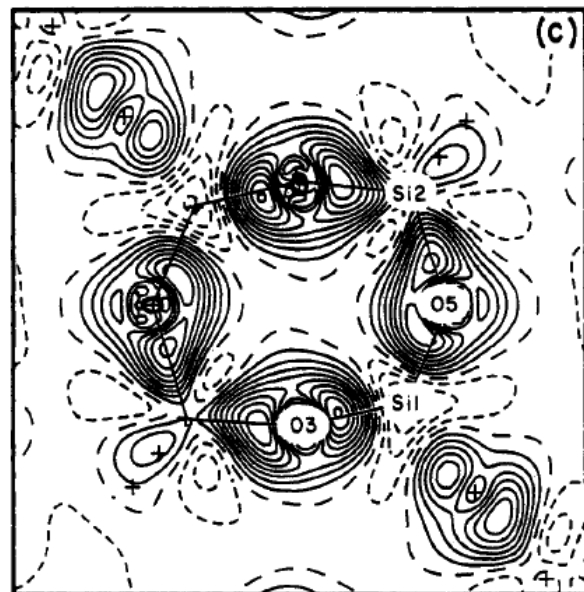
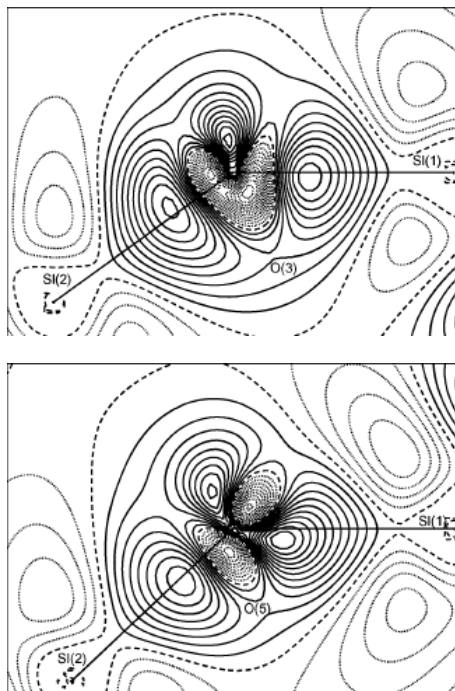
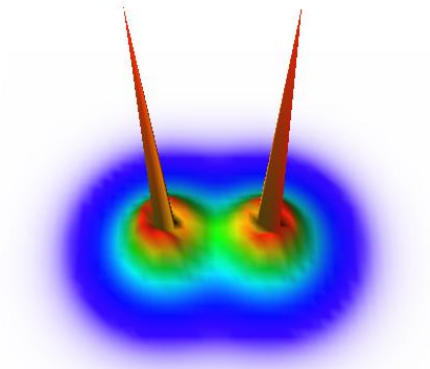
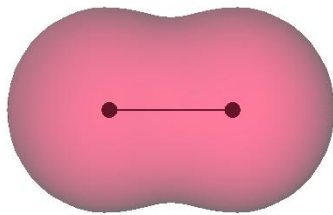


Figure 7. Deformation electron density, $\Delta\rho$, in 4-membered rings. Contours are at intervals of $0.05 \text{ e} \text{ \AA}^{-3}$. (a) O3–O4 ring in coesite. The horizontal line represents the intersection of two planes at an angle of 148.5%. (b) Theoretical $\Delta\rho$ map³⁴ for $\text{H}_8\text{Si}_4\text{O}_4$, calculated with the same basis as used for $\text{H}_6\text{Si}_2\text{O}_7$. (c) O3–O5 ring in coesite.

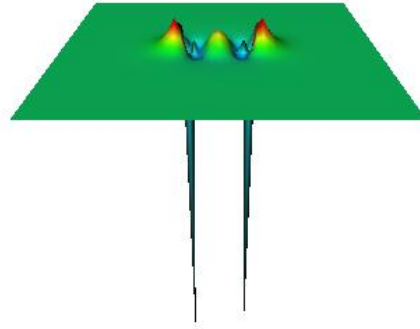
Elektronendichte O₂ (2.32 Bohr)



Elektronendichte in der Ebene
 $\rho(x,y,0)$



Elektronendichtedifferenz
 $\Delta\rho(x,y,0) = \rho_{O_2} - \rho_{OA} - \rho_{OA}$



<http://www.cem.msu.edu/~harrison/johnston/index.html>