

Elektronenstrukturrechnungen

Basissätze und Elektronenkorrelation

Bastian Schäfer

29.1.2014

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Lösung der Hartree-Fock-Gleichung	2
2.1	Basissätze	2
2.1.1	STO-NG	4
2.1.2	4-31G Double Zeta	4
2.1.3	6-31G*, 6-31G**	4
2.2	Nachteile der Hartree-Fock-Methode	5
3	Elektronenkorrelation	6
3.1	Dissoziationsproblem	6
3.2	Configuration Interaction	6
3.3	Lösung des Dissoziationsproblems	8
4	Zusammenfassung	10

1 Einleitung

Zur Berechnung der Zustandsfunktionen und Energien eines komplexeren Moleküls oder Festkörpers ist die Schrödingergleichung für das System zu lösen. Dies ist jedoch oft gar nicht analytisch oder auch nur numerisch möglich, da die Freiheitsgrade aller beteiligten Kerne und Elektronen in die Lösung einfließen. Um dennoch eine möglichst korrekte Lösung angeben zu können werden einige Näherungen angenommen. Der zentrale Ansatz dabei ist die Born-Oppenheimer-Näherung, wobei die molekulare Schrödingergleichung in Kern- und Elektronengleichung getrennt wird. Im Weiteren soll an dieser Stelle nur noch der Elektronenanteil der Schrödingergleichung betrachtet

werden:

$$\hat{H}|\Psi\rangle = E|\Psi\rangle \quad (1)$$

Hier ist Ψ die tatsächliche Wellenfunktion und \hat{H} der Hamiltonoperator der Elektro-
nenenergie mit Eigenwerten E .

Der Ansatz der Hartree-Fock-Methode ist nun, jeweils ein einzelnes Elektron im
mittleren Potential der anderen Elektronen zu betrachten. Aus einer Gleichung mit
 n Elektronen werden so n Gleichungen mit jeweils einem Elektron.

Die Zustandsfunktion Ψ wird als Produkt aus den einzelnen Zustandsfunktionen
 ψ_j der Orbitale angesetzt. Dabei soll nicht festgelegt sein, welches Elektron i sich
in welchem Orbital j befindet. Die Zustandsfunktion wird als Slaterdeterminante
geschrieben:

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \psi_1(1) & \psi_1(2) & \dots & \psi_1(n) \\ \psi_2(1) & \psi_2(2) & \dots & \psi_2(n) \\ \vdots & & & \\ \psi_n(1) & \psi_n(2) & \dots & \psi_n(n) \end{vmatrix} \quad (2)$$

Dabei ist die einzelne Zustandsfunktion $\psi_j(i)$ das Produkt von Orbitalfunktion ϕ
und Spinfunktion σ mit $m_i = \pm 1/2$. Die Spins sollen mit $\alpha(i)$ und $\beta(i)$ bezeichnet
werden.

$$\psi_j(i) = \phi_j(\vec{r}_i) \cdot \sigma(m_i) \quad (3)$$

Die Hartree-Fock-Gleichung lautet:

$$\hat{F}|\phi_k\rangle = \epsilon_k|\phi_k\rangle \quad \text{mit} \quad \hat{F} = \hat{h} + \sum_l [\hat{J}_l - \hat{K}_l] \quad (4)$$

Dabei besteht der Fockoperator \hat{F} aus dem Kernoperator \hat{h} und Coulomb- \hat{J} sowie
Austauschoperator \hat{K} für die Elektronen.

2 Lösung der Hartree-Fock-Gleichung

2.1 Basissätze

Die Lösungen der Hartree-Fock-Gleichung (4) werden als Linearkombination von
bekannten Basisfunktionen $\{\xi_k\}$ geschrieben:

$$\phi_j = \sum_k c_{jk} \xi_k \quad (5)$$

Die Koeffizienten c_j werden hierbei über Variationsverfahren bestimmt [1] deshalb
ist die hier berechnete Energie ϵ_k immer eine obere Schranke für die tatsächlichen
Molekülenergien. Der gewählte Basissatz ist nun bestimmend für die Güte der Berech-
nung. Ein Basissatz enthält eine oder mehrere Basisfunktionen für alle (besetzten)
Orbitale einer Reihe von Atomen. Mit steigender Zahl der Basisfunktionen kann das

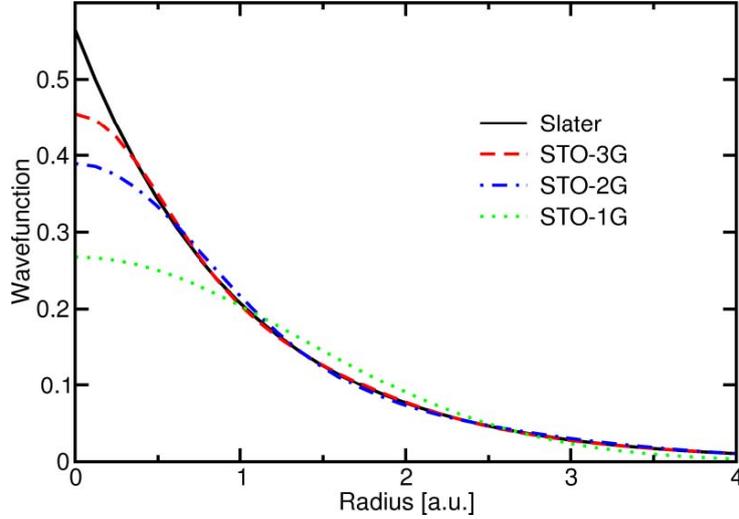


Abbildung 1: Anpassung der STO-LG 1s Funktion an das 1s-Slater-Type-Orbital [3].

Ergebnis dem wahren Wert der gesuchten Energien angenähert werden. Für einen unendlich großen Basissatz kann so das Hartree-Fock-Limit erreicht, also der kleinste Energiewert der mit dieser Methode möglich ist, bestimmt werden.

Im Gegensatz dazu hat ein minimaler Basissatz gerade genug Basisfunktionen um alle besetzten Orbitale der Modellatome zu beschreiben.

Im Rahmen der LCAO-Näherung sind die einzelnen Wellenfunktionen der Orbitale durch Slater-Type-Orbitale (STO) gegeben. Sie lauten allgemein:

$$\phi^{SF} = N \cdot r^{n-1} \cdot e^{-\xi r} \cdot Y_{lm}(\theta, \varphi) \quad (6)$$

Hier ist N eine Normierungskonstante, $r = |\vec{r} - \vec{R}_A|$ der Abstand des Elektrons zum Kern am Ort \vec{R}_A , ξ der Slaterorbitalexponent und Y_{lm} die Kugelflächenfunktionen. Daraus folgt etwa die 1s-Slater-Type-Funktion

$$\phi_{1s}^{SF}(\xi, \vec{r} - \vec{R}_A) = \sqrt{\frac{\xi^3}{\pi}} e^{-\xi |\vec{r} - \vec{R}_A|} \quad (7)$$

Slaterfunktionen beschreiben zwar das jeweilige Orbital exakt, sind jedoch unhandlich in der Anwendung. So sind die notwendigen Integrale der SCF-Rechnungen mit Slaterfunktionen auch numerisch nur mit großem Aufwand zu berechnen.

Die STO können nun durch Gaußfunktionen angenähert werden, welche in der Berechnung einen großen Vorteil durch ihre einfachen Multiplikationseigenschaften besitzen. Die Gaußfunktionen sind allgemein gegeben durch

$$P \cdot e^{-\alpha r^2} \quad (8)$$

wobei P ein Polynom in den Ortskoordinaten ist. Die 1s-Gaußfunktion lautet dann:

$$\phi_{1s}^{GF}(\alpha, \vec{r} - \vec{R}_A) = \left(\frac{2\alpha}{\pi}\right)^{3/4} e^{-\alpha|\vec{r}-\vec{R}_A|^2} \quad (9)$$

Ein Vergleich von (8) mit (6) zeigt einen wichtigen Unterschied; die radiale Abhängigkeit ist bei den Slaterfunktionen durch r , bei den Gaußfunktionen durch r^2 gegeben. Die Gaußfunktion kann also den radialen Anteil nur schlecht wiedergeben. Eine Verbesserung erreicht man, indem die Slaterfunktion durch eine Linearkombination von Gaußfunktionen angenähert wird. Diese Linearkombination wird als Contracted-Gaussian-Function (CGF) bezeichnet, und bildet je eine Basisfunktion. In Abbildung 1 ist die Annäherung an das Slater-Orbital mit zunehmender Kontraktionslänge zu sehen. Die Anpassung der Gaußfunktionen und CGF an die Slaterfunktionen erfolgt etwa mit der Kleinste-Quadrate-Methode. Die CGF mit Kontraktionslänge L und Kontraktionskoeffizienten $d_{p\mu}$ ist:

$$\phi_{1s}^{CGF}(\alpha, \vec{r} - \vec{R}_A) = \sum_{p=1}^L d_{p\mu} \phi_p^{GF}(\alpha_{p\mu}, \vec{r} - \vec{R}_A) \quad (10)$$

Eine wichtige und vielgenutzte Reihe von Basissätzen wurde von John Pople im Programmpaket GAUSSIAN geschaffen. Hier sollen die STO-NG, 4-31G und 6-31G-Basissätze vorgestellt werden.

2.1.1 STO-NG

Die STO-NG Basissätze gehören zu den simpelsten Basissätzen, hier wird jede Slaterfunktion durch N Gaußfunktionen approximiert. Wie in Abbildung 1 zu sehen ist, ist erst ab $N = 3$ eine gute Annäherung an die Slaterfunktion auch für kleine Radien gegeben. Der STO-3G Basissatz erhält für jedes besetzte Orbital ($1s, 2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z, 3s, \dots$) eine Funktion (CGF), also je eine für H, He, fünf für Li \rightarrow Ne, etc.

2.1.2 4-31G Double Zeta

In diesem Basissatz werden zwei Basisfunktionen pro Valenzorbital und eine Basisfunktion für die Kernorbitale angesetzt, und jede (Kern-)Funktion durch vier Gaußfunktionen approximiert. Mit steigender Anzahl an Basisfunktionen für ein Orbital steigt die Genauigkeit der Methode. Im 4-31G Satz gibt es also etwa 2 Funktionen ($2 \times 1s$) für H, He, 9 Funktionen ($1s, 2 \times 2s, 2 \times 2p_x, 2 \times 2p_y, 2 \times 2p_z$) für Li \rightarrow Ne und 13 Funktionen für Na \rightarrow Ar.

2.1.3 6-31G*, 6-31G**

Die Elektronendichte wird durch den Einfluss benachbarter Kerne verzerrt, so dass die Orbitale teilweise ihre Symmetrien verlieren. Diesem Effekt wird nun durch polarisierte Basisfunktionen wie 6-31G*, 6-31G** Rechnung getragen. Dazu haben solche Basissätze ebenfalls Funktionen für das niedrigste unbesetzte Orbital des Atoms, so dass eine Verzerrung berücksichtigt werden kann (vgl. Abbildung 2). Ansonsten

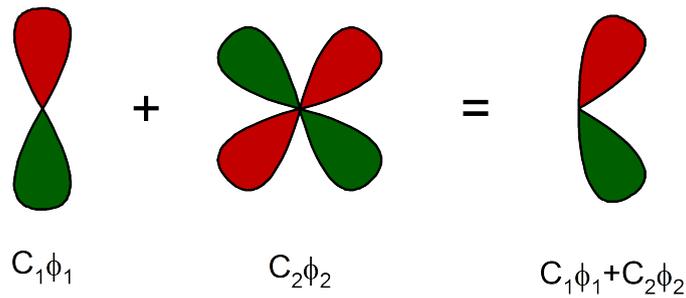


Abbildung 2: Wirkung polarisierter Basissätze [4]

Basissatz	H_2	N_2	H_2O
STO-3G	-1.117	-107.496	-74.963
4-31G	-1.127	-108.754	-75.907
6-31G*	-1.127	-108.942	-76.011
6-31G**	-1.131	-108.942	-76.023
Experimentell	-1.134	-108.997	-76.065

Tabelle 1: Energien für verschiedene Basissätze [2] in Einheiten von E_h ($E_h = 4.35974 \cdot 10^{-18} \text{J}$)

entsprechen die 6-31G Sätze dem 4-31G Basissatz, mit sechs statt vier Kontraktionen für die CGF.

Die unterschiedlichen Basissätze liefern auch unterschiedlich genaue Ergebnisse bei der Berechnung. In Tabelle 1 sind die Energien für verschiedene Basissätze miteinander verglichen. Es wird deutlich, dass mit zunehmender Kontraktionslänge und Zahl der Basisfunktionen die Berechnung genauer wird, jedoch immer noch vom Experiment verschieden.

2.2 Nachteile der Hartree-Fock-Methode

Ein Nachteil der Hartree-Fock-Methode ist, dass sie, unabhängig von der Wahl des Basissatzes nicht die exakte Wellenfunktion Ψ liefert. Dies liegt daran, dass Korrelation zwischen den Elektronen nicht berücksichtigt wird. In der HF-Methode sind die Aufenthaltswahrscheinlichkeiten zweier Elektronen stochastisch unabhängig. Dies kann jedoch nicht der Wirklichkeit entsprechen, da Elektronen aufgrund der Coulombkraft die Nähe zueinander vermeiden werden. Es fehlt also die Betrachtung der unmittelbaren Coulomb-Wechselwirkung sowie der quantenmechanischen Interaktion von Atomen.

3 Elektronenkorrelation

3.1 Dissoziationsproblem

Deutlich werden die Grenzen der Hartree-Fock-Methode am Beispiel der Dissoziation im H_2 -Molekül. In Abbildung 3 ist die tatsächliche Dissoziationsenergie mit der aus Hartree-Fock (am Beispiel STO-3G) berechneten verglichen. Es wird das bindende Orbital ψ_1 gewählt, und die Grundzustandswellenfunktion Ψ_0 als Slaterdeterminante angesetzt:

$$\phi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}(1s_A + 1s_B) \quad (11)$$

$$\Rightarrow \Psi_0 = \begin{vmatrix} \phi_1\alpha(1) & \phi_1\beta(1) \\ \phi_1\alpha(2) & \phi_1\beta(2) \end{vmatrix} \quad (12)$$

Explizit lautet die Wellenfunktion dann, wobei das Spinorbital ψ sich gemäß (3) aus Orbitalwellenfunktion ϕ und Spinfunktion σ zusammensetzt:

$$\begin{aligned} \Psi_0 &= \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_1(1)\psi_2(2) - \psi_1(2)\psi_2(1)] \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} \phi_1(1)\phi_1(2) [\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)] \end{aligned} \quad (13)$$

Bei Trennen der Atome ($R \rightarrow \infty$):

$$\phi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}(1s_A + 1s_B) \quad (14)$$

$$\Psi_0 = \frac{1}{2} (1s_A 1s_B + 1s_A 1s_B + 1s_A 1s_A + 1s_B 1s_B) \quad (15)$$

Die beiden letzten Terme in (15)¹ zeigen, dass H_2 in ein H^+ und ein H^- Ion dissoziiert. Dies ist jedoch unphysikalisch.

3.2 Configuration Interaction

Wird zur Lösung der Hartree-Fock-Gleichung mit n Elektronen ein Basissatz mit L Basisfunktionen genutzt, so erhält man aufgrund der möglichen Spinzustände $2L$ Spinorbitale $\{\psi_k\}$, mit den jeweiligen Energien $\{\epsilon_k\}$. Von den Spinorbitalen sind die n niedrigsten besetzt, so dass $2L - n$ unbesetzte Orbitale verbleiben, wie in Abbildung 5 gezeigt. Diese werden als virtuelle Orbitale bezeichnet. Wird nun ein virtuelles Orbital durch eine Elektron aus einem niedrigeren Orbital besetzt, so erhält

¹In (15) wurden die Spins α und β zur besseren Übersicht ausgelassen. Die einzelnen Terme der Summe haben natürlich unterschiedliche Spins.

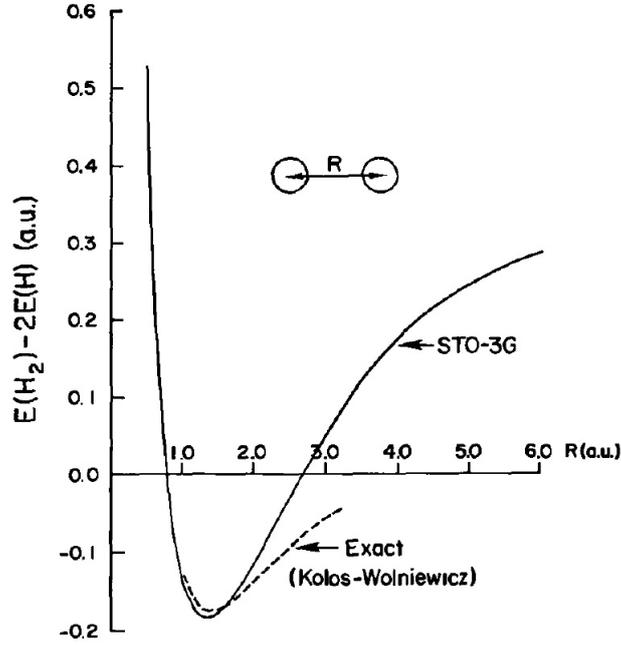


Abbildung 3: Dissoziationsenergie im H_2 -Molekül [1]

man eine angeregte Slaterdeterminante:

$$\Psi_0 = ||\psi_1\psi_2 \cdots \psi_a\psi_b \cdots \psi_n||$$

$$\Psi_a^p = ||\psi_1\psi_2 \cdots \psi_p\psi_b \cdots \psi_n|| \quad (16)$$

$$\Psi_{ab}^{pq} = ||\psi_1\psi_2 \cdots \psi_p\psi_q \cdots \psi_n||$$

Der Term $||\psi_1 \dots ||$ ist dabei eine Kurzschreibweise für die Slaterdeterminante (2). Die Anregungen aus (16) sind in Abbildung 6 grafisch dargestellt. Die exakte Wellenfunktion Φ kann nun als Linearkombination aller möglichen Slaterdeterminanten geschrieben werden:

$$\Phi = C_0\Psi_0 + \sum_{a,p} C_a^p\Psi_a^p + \sum_{a<b,p<q} C_{ab}^{pq}\Psi_{ab}^{pq} + \dots \quad (17)$$

Hier ist C der jeweilige Expansionskoeffizient und die Indizes $a < b, p < q$ stellen sicher, dass über jeden Zustand nur einmal summiert wird. Wird die Wellenfunktion Ψ als Linearkombination aus einzelnen angeregten Slaterdeterminanten erzeugt, so spricht man von Configuration-Interaction (CI). Φ ist die tatsächliche Wellenfunktion (im Rahmen der Born-Oppenheimer-Näherung) und liefert so auch die exakte Energie ϵ_0 des Grundzustandes. Die durch Hinzufügen der angeregten Zustände Ψ_1, Ψ, \dots zum Hartree-Fock-Grundzustand Ψ_0 erreichte Verbesserung gegenüber dem Hartree-Fock-Limit wird als Konfigurationsenergie bezeichnet. Werden alle angeregten Slaterdeterminanten welche aus $2L - n$ virtuellen Orbitalen gebildet werden können, in die Berechnung eingezogen, so erhält man die Full-CI Grenze. In Abbildung 4 ist

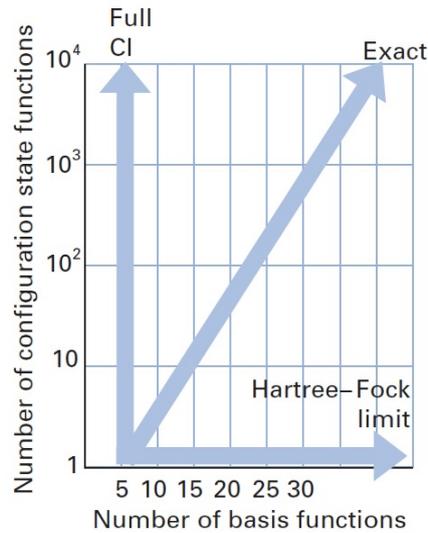


Abbildung 4: Annäherung an die exakte Systemenergie mit zunehmender Zahl von Basis- und CI-Funktionen [2]

die Verbesserung mit zunehmender Zahl an Basisfunktionen und CI-Funktionen hin zum exakten Wert zu sehen. Für den theoretischen Fall des Hartree-Fock-Limits und einer Full-CI Methode würde der exakte Wert von Energie und Zustandsfunktion erreicht.

Für den praktischen Gebrauch gibt es jedoch eine zu große Zahl an angeregten Slaterdeterminanten welche zur exakten Lösung berücksichtigt werden müssten:

$$\binom{n}{k} \binom{2L}{k} \quad (18)$$

Es werden deshalb nur die ersten angeregten Zustände in der CI-Methode verwendet, etwa ein- und zweifach angeregte Slaterdeterminanten, was schon eine deutliche Verbesserung gegenüber dem Hartree-Fock-Grundzustand Ψ_0 bringt.

3.3 Lösung des Dissoziationsproblems

Zur Lösung des Dissoziationsproblems aus Abschnitt 3.1 soll nun die Configuration-Interaction-Methode genutzt werden. Dazu wird eine angeregte Slaterdeterminante Ψ_1 betrachtet und das antibindende Orbital ϕ_2 gewählt:

$$\phi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(1s_A - 1s_B) \quad (19)$$

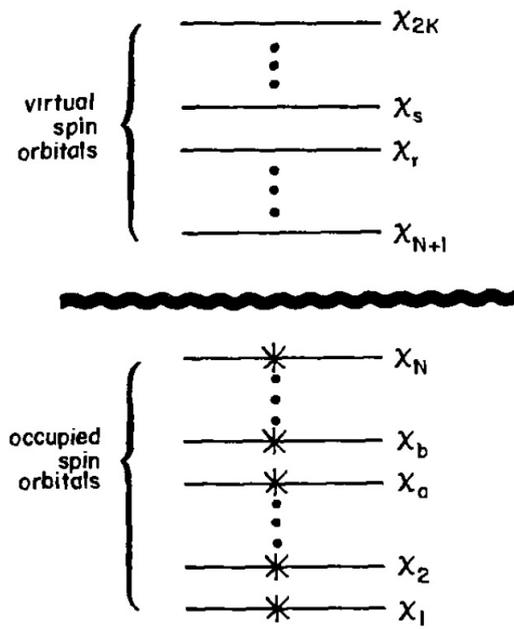


Abbildung 5: Besetzte und virtuelle Orbitale [1]

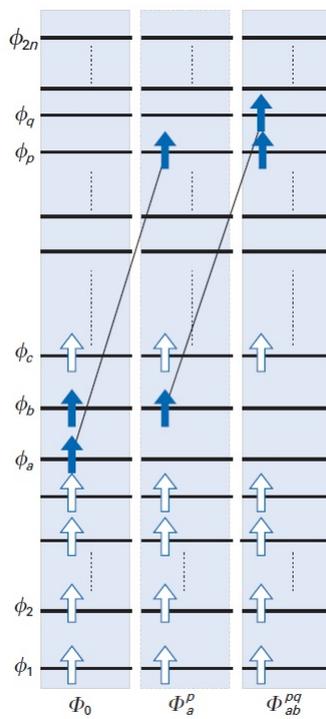


Abbildung 6: Besetzung virtueller Orbitale [2]

Jetzt wird die Slaterdeterminante gebildet:

$$\begin{aligned}
 \Psi_1 &= \begin{vmatrix} \phi_2\alpha(1) & \phi_2\beta(1) \\ \phi_2\alpha(2) & \phi_2\beta(2) \end{vmatrix} \\
 &= \phi_2(1)\phi_2(2) [\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)] \\
 &= \frac{1}{2} (1s_A 1s_A + 1s_B 1s_B - 1s_A 1s_B - 1s_B 1s_A)
 \end{aligned} \tag{20}$$

Die angeregte Determinante Ψ_1 kann nun mit dem Hartree-Fock-Grundzustand Ψ_0 als Linearkombination geschrieben werden:

$$\begin{aligned}
 \Psi &= C_0\Psi_0 + C_1\Psi_1 \\
 &= (C_0 + C_1) [1s_A 1s_A + 1s_B 1s_B] + (C_0 - C_1) [1s_A 1s_B + 1s_B 1s_A]
 \end{aligned} \tag{21}$$

Für große Abstände der beiden H-Atome ($R \rightarrow \infty$) gilt $C_0 = -C_1 = 1/\sqrt{2}$. Die ionischen Terme verschwinden und das Molekül dissoziiert in zwei neutrale Atome. Die Configuration Interaction liefert also das erwartete, korrekte Ergebnis.

4 Zusammenfassung

Mit der Hartree-Fock-Methode können Orbitalenergien und Zustandswellenfunktionen der Elektronen von Vielteilchensystemen wie etwa Molekülen näherungsweise berechnet werden. Dabei werden die Elektronen nicht als Gesamtsystem betrachtet, sondern jedes Elektron einzeln, welches sich dann im mittleren Potential aller anderen Elektronen bewegt. Die Lösung der Hartree-Fock-Gleichung (4) wird als Linearkombination von bekannten Wellenfunktionen der beteiligten Atome geschrieben. Diese Wellenfunktionen liegen als Slaterorbitale vor, werden aber zur einfacheren Berechnung durch Gaußfunktionen angenähert. Zur praktischen Berechnung gibt es eine Reihe von Basissätzen, welche die einzelnen Orbitalfunktionen der Atome enthalten. Dabei steigt mit der Anzahl der verwendeten Basisfunktionen die Genauigkeit der Methode.

Da die Hartree-Fock-Methode keine Elektronenkorrelation betrachtet, sind die durch sie berechneten Werte nicht exakt. Eine Verbesserung lässt sich durch die Configuration-Interaction Methode erreichen, bei welcher die Zustandsfunktion als Linearkombination aus dem Hartree-Fock-Grundzustand und einer Zahl von angeregten Zuständen beschrieben werden kann. Theoretisch ist hier sogar der exakte Wert der Orbitalenergien zu erreichen.

Die Hartree-Fock-Methode dient oft als Ausgangspunkt für bessere und genauere Verfahren zur Modellierung von Vielteilchensystemen [1].

Quellenverzeichnis

- [1] SZABO, Attila; OSTLUND, Neil S., Modern quantum chemistry: introduction to advanced electronic structure theory. Dover Publications, 1989.
- [2] ATKINS, Peter William; FRIEDMAN, Ron S., Molecular quantum mechanics. Oxford University Press, 1997.
- [3] DOLTSINIS, Nikos, Skript Bio- and Nanomaterials in the Virtual Lab, King's College London, 2013
- [4] http://en.wikipedia.org/wiki/File:D-polarization_function.png, abgerufen am 3.1.2014