

Wiederholung

Slater Type Orbitals (STO)

$$\chi_{s,p,d,m}(r, \vartheta, \varphi) = N Y_{l,m}(\vartheta, \varphi) r^{n-1} e^{-r}$$

Gaussian Type Orbitals (GTO)

Zwei Systemdarstellungen.

$$\chi_{s,p,d,m}(r, \vartheta, \varphi) = N Y_{l,m}(\vartheta, \varphi) r^{2n-2} e^{-r^2}$$

← quadratische Abhängigkeit

$$\chi_{l_x, l_y, l_z}(x, y, z) = N x^{l_x} y^{l_y} z^{l_z} e^{-r^2}$$

(Drehimpuls $l = l_x + l_y + l_z$)

- Subtiler Unterschied, die kartesische Variante enthält z.B. bei d-Orbitale ein zusätzliches s-Orbital ($x^2 + y^2 + z^2$)
hier, dies wird meist entfällt.

- Nachteil: r^2 Abhängigkeit im Exponenten

- Bei Atomen verschwindet χ_{x^2} ($x=0$) bei STO
Sei STO ist sie unstetig. (insbesondere Verhalten an Kern \Rightarrow Problem)
- schnellerer Abfall als STO, daher schlechterer Repräsentant

\Rightarrow Mehr GTO als STO notwendig (3x soviel)

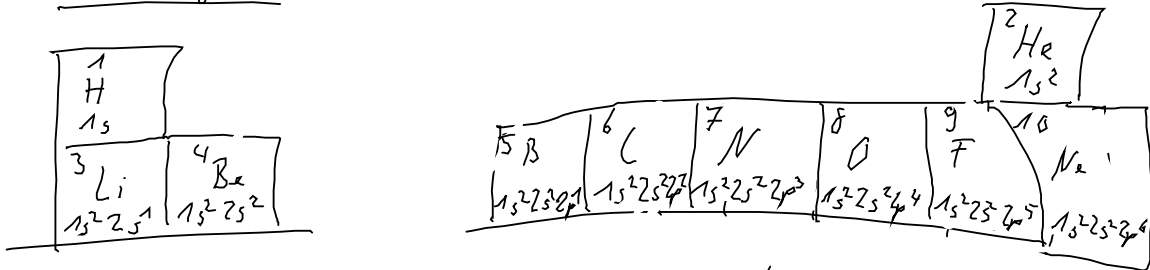
Vorteil: Matrixelemente sind oft analytisch

\Rightarrow Sehr viel effizienter als STO, daher meist GTO benutzt



Teilweise werden STO und STO entwickelt (Popple style basis set)
 Wie bestimmen wir die notwendigen Basis fkt?

Periodensystem



Was brauchen wir minimal als Funktionen/Orbitale?

Für H, He: Eine s-Funktion ist genug (+ Spin)

Für die zweite Periode: 2 x s Funktionen ($1s$ und $2s$)
 sowie 3 s p-Funktionen ($2p_x, 2p_y, 2p_z$)

Für die dritte Periode: 3 x s Funktionen ($1s, 2s, 3s$)
 sowie 2 x Sätze p-Funktionen ($2p$ und $3p$)

Die Basisfunktionen basieren im wesentlichen auf H-Atom, die weiteren Elektronen werden zu Abweichungen führen.

Dabei versucht man Funktionen mit mehr ζ zu verwenden.
 (vgl. STO $e^{-\zeta r}$)

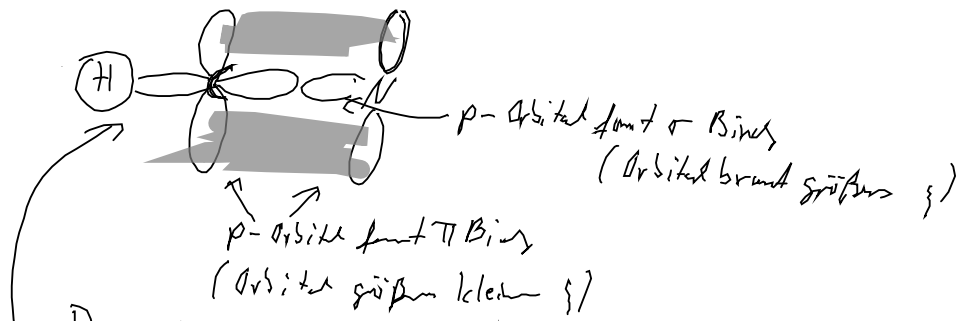
Verdoppeln der Basis: Double Zeta (DZ) (z.B. H $1s$ und $1s'$)

oder 2-Periode ($1s, 1s', 2s, 2s'$
 und zwei p-Sätze (zwei p und p')

Verdreifachen der Basis: Triple Zeta (TZ)

Wann ist das wichtig?

Beispiel! HCN Molekül



Doppelt so viele Orbitale / Basiselement ergibt eine bessere Beschreibung

Weiteres Problem, die σ -Bindung polarisiert das H-Atom, schlecht mit rotatorischem symmetrischen s-Orbital.

Polarisationseffekte:

Für s-Orbital \Rightarrow 10 Orbitale

Für p-Orbitale \Rightarrow 4 Orbitale

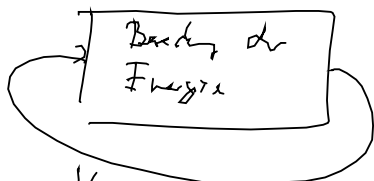
(z.B. DZP (double zeta plus Polarisation)

oder TZP (triple zeta plus 2 Polarisation)

Höhere Drehmomente sind insbesondere auch bei der Berücksichtigung höherer Elektronenkorrelation wichtig

Wichtig: Es gibt auch Regeln, wie die Genauigkeit erhöht werden sollte, um partielle Erhöhung der Genauigkeit führt zu Artefakten.

Wie wird nun der Abstand r gesetzt?



Verfahren zur Optimierung des Parameters z.B. r

1) Die Energie wird berechnet und mittels Optimierung werden die r Werte gesetzt.
(Teilweise werden feste Bezüge zur Verwendung einer schicht Basis.)

2) Innere Elektronen (nicht Valenz)

wurde oft fixiert (Constructed Basis Set)
da diese Parameter durch Bindung
verändert werden.

- 3) Es existieren für viele Elemente schon optimierte Basissets
(T.V. ist die Optimierungsmethode abhängig)

Pseudopotential Methode (bei Chemikern auch Effective Core Potential)

Problem: Elemente mit hohen Ordnungszahlen haben viele Elektronen
(z.B. In $49e^-$, As $33e^-$, Cd $48e^-$, Se $34e^-$... wichtige Halbleiter)

Die inneren Elektronen verändern sich kaum, wichtig ist nur der
Einfluss auf die Valenzelektronen.

Hohes Rechenaufwand für innere Elektronen

Lösung: Einführung von effektiven Potential für den Einfluss der
inneren Elektronen.

- 1) Berechnung des vollen Problems,
- 2) Einführung von Pseudo Orbitalen
- 3) Einführung von Pseudo Potential
- 4) Pseudo Potential optimieren, solange bis
Pseudo Orbitalen, den exakt genauen Orbitalen entsprechen.

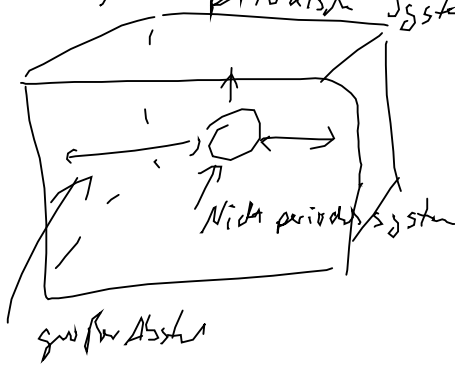
Basisset im Festkörperkristalle

In Festkörpern mit periodischer Einheitszelle, werden eben
Wellen (diese sind ja periodisch)

$$\chi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \quad \text{verwendet.}$$

Das ist die unvollständige Basis Gruppe an der Festkörper Ecken
(nicht Normiert)

Nicht periodisch System werden über Supergitter geredet.



Supergitter wird periodisch fortgesetzt.

III.8 Vielelektronensystem vom Hartree-Fock in Full CI

Motivation

Bislang haben wir es nur den Aspekt angesehen, wie ein Einzelelektron (Beispiel: Orbital) mit einem Basissystem beschrieben wird.

Wie werden Mehrlektronensystem beschrieben?
(implizit nehmen wir die Spin immer mit!)

1) Mehr Elektronensystem müssen antisymmetrisch gegenüber Elektronenvertauschungen sein!

Zwei Formulierungen (äquivalent, Details siehe QM II, Mottly Band 5.2)

1.) Slaterdeterminante (Basiselment) (mit $\langle \psi_{\alpha_i} | \psi_{\alpha_j} \rangle = \delta_{ij}$)

$$|\psi_{\alpha_1} \dots \psi_{\alpha_n}\rangle^{(-)} = \frac{1}{\sqrt{n!}} \sum_{\mathcal{P}} (-1)^{\mathcal{P}} \mathcal{P} |\psi_{\alpha_1} \dots \psi_{\alpha_n}\rangle$$

↗
Summe über alle
Permutationen

$$\psi^{(-)}(x_1, x_2, x_3, \dots, x_n) = \sum_{\mathcal{P}} (-1)^{\mathcal{P}} \frac{1}{\sqrt{n!}} \psi_{\alpha_1}(x_{\mathcal{P}(1)}) \dots \psi_{\alpha_n}(x_{\mathcal{P}(n)})$$

↖
Vertauscht die Elektronenpositionen in der Wellenfunktion

$$\Leftrightarrow \psi = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \phi_1(x_1) & \phi_2(x_1) & \dots & \phi_n(x_1) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \phi_1(x_n) & \phi_2(x_n) & \dots & \phi_n(x_n) \end{vmatrix}$$

2.) Zweite Quantisierung (Basiselment)

$$\underbrace{|\psi_{\alpha_1} \dots \psi_{\alpha_n}\rangle}_{\substack{\text{Reihenfolge sieht} \\ \text{Vorzeichen}}} \stackrel{\leftarrow}{=} a_{\alpha_1}^+ \dots a_{\alpha_n}^+ |\phi_0\rangle$$

\uparrow
 Grundzustand

$$[a_{i_1}^+, a_{j_1}^-]_+ = \delta_{ij}$$

\uparrow
 kommt sich um Antisymmetrisierung.

Hierbei sind $\psi_{\alpha_1}(\underline{r}_1) \dots \psi_{\alpha_n}(\underline{r}_n)$ die Orbitale aus der letzten Abschn. Diese werden durch die folgende Vielteilchenmethode motiviert