

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.

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

← 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 entfallen.

- Nachteil:  $r^2$  Abhängigkeit im Exponenten

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

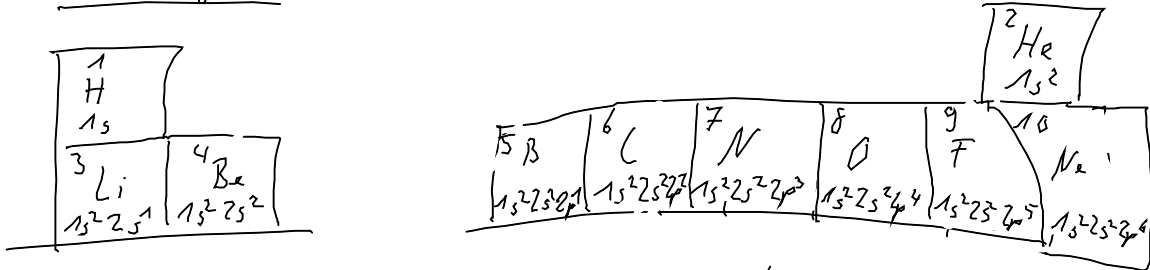
$\Rightarrow$  Mehr GTO als STO notwendig (3x soviel)

Vorteil: Matrixelemente sind oft analytisch

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

Teilweise werden STO und GTO 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  $\zeta$  zu verwenden.  
 (vgl. STO  $e^{-\zeta r}$ )

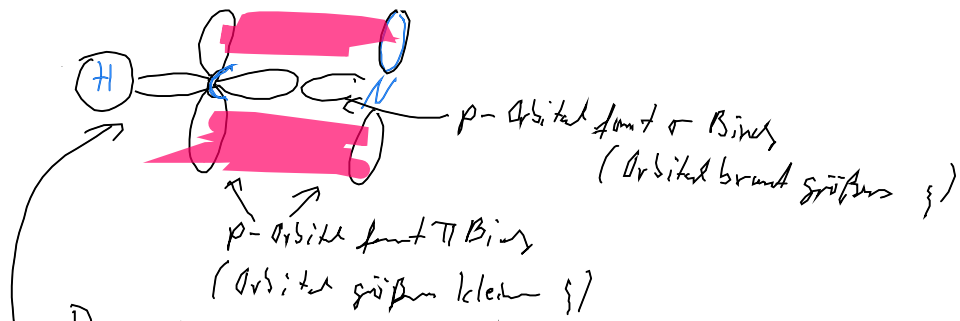
Verdoppeln der Basis: Double Zeta (DZ) (z.B. H  $1s$  und  $1s'$ )

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

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  $\sigma$ -Bindung polarisiert das H-Atom, schlecht mit rotatorischem symmetrischen s-Orbital.

Polarisationseffekte:

Für s-Orbitale  $\Rightarrow$  10 Orbitale

Für p-Orbitale  $\Rightarrow$  14 Orbitale

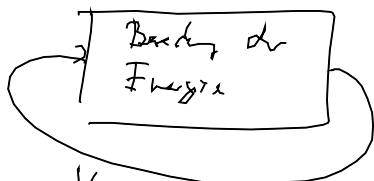
(z.B. DZP (double zeta plus Polarisation)

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?



Veränderung und Optimierung der Parameter z.B.  $r$

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

2) Innere Elektronen (nicht Valenz)

wurden 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 wirken 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.

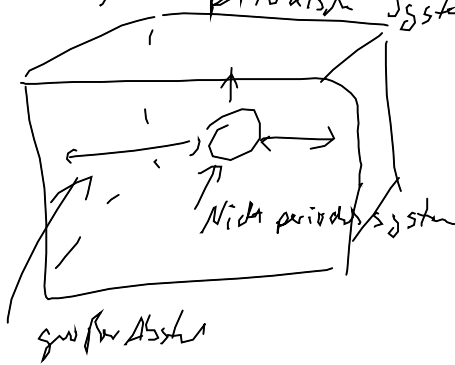
Basisset im Festkörperkristalle

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 unbrückte 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 (Atom: 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, Motiv. 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

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

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 von 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