

III Quantenchemie

III.7 Basissysteme (Literatur: F. Jensen, "Introduction to Computational Chemistry") (gibt es in TU Netz als Ebook)

Gehen wir ein Schritt weiter bzgl. der Beschd. der Schrödinger Gl.

$$H |\psi\rangle = E |\psi\rangle$$

für die Beschd. von Molekülen.

Vielmehr funktioniert über die Beschd. der Energie:

Erster Zugang: Beschd. der Grundzustandsenergie.
Erste Idee Schrödinger Gl. diskretisieren.

$\psi(x_1, x_2, x_3, \dots)$ Schlechte Idee, nur für wenige Teilchen machbar.
↑ 1. Elektron 2. Elektron 3. Elektron
Vielleicht $H, H^+, He, He^+, H_2, H_2^+, H_2^-$... (aber wahrscheinlich nicht mehr (auch heute noch...))

⇒ Geeignete Approximate Basis für die Einzeile der Wellenfunktion (z.B. in Slater determinanten)

$$\psi(x) = \sum_i c_i \chi_i(x) \quad (\text{für Orbital} \Rightarrow \text{Vielteilchen später})$$

↑ wenige Funktionen

Bestimmung des Grundzustand z.B. über Ritzprinzip; was

$$\langle H \rangle_{\psi} = \frac{\langle \psi | H | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} \Rightarrow E_0 \leftarrow \text{Grundzustandsenergie für bel. Zustand } |\psi\rangle$$

d.h. wenn wir $|\psi\rangle$ variieren (damit c_i z.B.),
so ist das Minimum eine obere Schranke für die

tatsächlich Grundzustatsenergie.

Die Basissystem kann z.B. die Grundzustatswellenfunktion approximieren.

Wichtige Punkte für Basissystem

• Beding. von Erwartungswert z.B. $\int \psi^*(\underline{r}) \left[-\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} \right] \psi(\underline{r}) d\underline{r}$
für Energie

oder
$$\iint \frac{\psi_1^*(\underline{r}) \psi_2^*(\underline{r}') \psi_2(\underline{r}) \psi_1(\underline{r}')}{|\underline{r} - \underline{r}'|} d\underline{r} d\underline{r}'$$

Hartree Term

oder
$$\iint \frac{\psi_1^*(\underline{r}) \psi_2^*(\underline{r}') \psi_2(\underline{r}) \psi_1(\underline{r}')}{|\underline{r} - \underline{r}'|} d\underline{r} d\underline{r}'$$

Anstauung wie oder Fock Term bei Coulomb

muss schnell sein.


(an beiden angibtisch)

Möglichst akkurate Beschreibung der Wellenfunktion oder seriöse Ansatz.

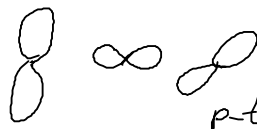
Slater v.s. Gaußwellenfunktion Orbitale ← Orbanalen Sprache

Slater Type Orbital (STO)

$$\chi_{n,l,m}(r, \vartheta, \varphi) = N \underbrace{Y_{l,m}(\vartheta, \varphi)}_{\text{radial Anteil}} \underbrace{r^{n-1}}_{\text{Polynom in Radialteil}} \underbrace{e^{-\zeta r}}_{\text{Typische radiale Zerfall wie bei H-Atom}}$$

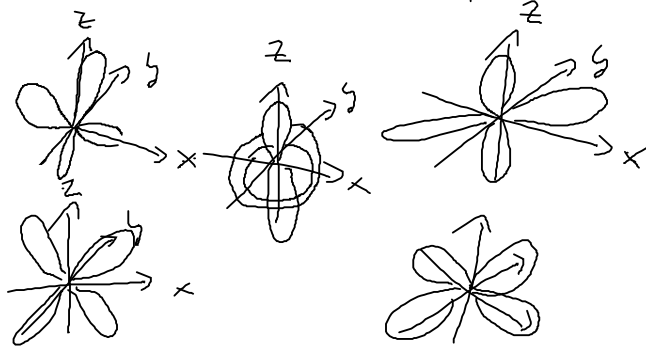
 $l=0, m=0$
↑ Kugel
s-type Orbital

$l=1, m=-1, 0, +1$


p-type Orbital

reelle Superposition

$$l=2 \quad m = -2, -1, 0, +1, 2$$



Vorteil:
 • Exponential führt zu schneller Konvergenz
 • Kein radial Knoten (hier Kombination notwendig)

Nachteil:
 • Drei- oder Vier-Zentren (mehrere Atome):
 Coulomb-Integrale können nicht analytisch berechnet werden
 (Analytisch $\hat{=}$ Geschwindigkeit)

Hauptanwendung:
 1 Atomare System oder 2 Atomare System (aber dort wo alle Integrale analytisch berechnet werden können)
 (oder DFT Anwendung, wo dies nicht in Ansatz-Funktionell)

Gaussian Type Orbitals (GTO)

Zwei Geschwindigkeitsrichtungen: radial Koordinate quadratisch

$$\chi_{r,n,l,m}(r, \theta, \varphi) = N Y_{lm}(\theta, \varphi) r^{2n-2-l} e^{-r^2} \quad \downarrow$$

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

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

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

- Nachteil: r^2 Abhängigkeit im Exponenten:
 - Beim Atomen verschwindet $\partial_x \psi(x=0)$ bei STO
bei STO ist die Ableitung unstetig
(unkorrekter Verhalten am Kern \Rightarrow Problem)
 - Schneller Abfall als bei STO, daher schlechte
Repräsentation

\Rightarrow Mehr STOs als STO_z notwendig
(3x soviel)

- Vorteil: Matrixelemente sind oft analytisch
 \Rightarrow Sehr viel effizienter als STO, daher meist mit
STO berechnet



Teilweise wurden STO nach STO (Poppe style
basis set)
Wie bestimmen wir die notwendigen Basisfunktionen?

Periodensystem (1. und 2. Periode)

1 H 1s						2 He 1s ²	
3 Li 1s ² 2s ¹	4 Be 1s ² 2s ²	5 B 1s ² 2s ² 2p ¹	6 C 1s ² 2s ² 2p ²	7 N 1s ² 2s ² 2p ³	8 O 1s ² 2s ² 2p ⁴	9 F 1s ² 2s ² 2p ⁵	10 Ne 1s ² 2s ² 2p ⁶

Was grade wir mind als Funktion/Orbital?

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

Für die zweite Periode:
2x s-Funktion (1s und 2s)
Sowie 1 Satz p-Funktion (2p_x, 2p_y, 2p_z)

Für die dritte Periode:
3x s-Funktion (1s, 2s, 3s)
Sowie 2x Satz p-Funktion
(2p und 3p)

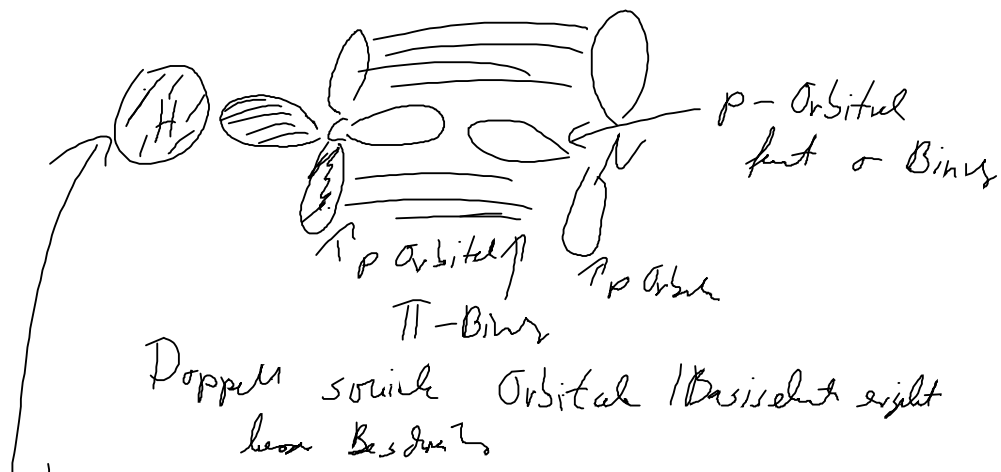
Die Basisfunktion basieren wesentlich auf H-Atomen,
 die zusätzliche Elektronen werden zu Abweichungen führen.
 Daher versucht man ^{mehr} Funktionen mit ^{weniger} \int anzuwenden
 (vgl. STO $e^{-\zeta r}$)

Verdopplung der Basis: Double Zeta (DZ)
 (z.B. He $1s$ und $1s'$
 oder 2 Punkte ($1s, 1s', 2s, 2s'$
 und zwei p-Orbitale
 ($2p, 2p'$))

Verdreifachung der Basis Triple Zeta (TZ)

Wann ist das wichtig?

Beispiel: HCN Molekül



Weiters Problem, die σ -Bindung polarisiert das
 H-Atom, schlecht mit veralteter symmetrischer s-Funktion
 beschreibbar

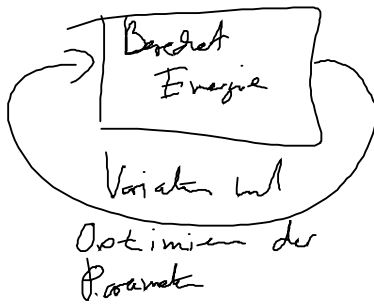
Polarisationseffekt
 Für s-Orbitale \Rightarrow p-Orbitale
 Für p-Orbitale \Rightarrow d-Orbitale usw.
 (z.B. DZP (double Zeta plus Polarisation)
 oder TZP (Triple Zeta plus 2 Polarisation))

Höhere Drehimpulse sind bei hohen Elektronenkorrelationen

Wichtig.

Wichtig: Es geht auch Regel, wie die Genauigkeit erhöht werden sollte, vorpartielle Erhöhung des Basissets kann die den Fehler erhöhen. (Artefakte)

Wie wird der Parameter ζ gesetzt



Minimierung

- 1) Energie wird herabgedrückt und mittels Optimierung werden die ζ Werte sehr (Teilweise werden feste Basis zu ζ weichen) ζ variieren Basis
- 2) Inner Elektronen (nicht Valenz) werden oft fixiert (Constructed Basis Set) da die durch die Bindung kaum verändert werden.
- 3) Es existieren für viele Elektronen optimale Basis Sätze (Tw. ist die Optimierung Molekül-abhängig)