

III Quantenchemie

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

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

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

für die Berechnung von Molekülen.

Vielmehr funktioniert über die Berechnung der Energie:

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

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

$\Rightarrow$ Geeignete Approximate Basis für die
Einteilchenwellenfunktion (z.B. in Slater determinanten)

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

$\uparrow$ wenige Funktionen

Bestimmung des Grundzustands z.B. über Ritzprinzip, wenn

$$\langle H \rangle_\psi = \frac{\langle \psi | H | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} \geq E_0 \leftarrow \text{Grundzustandsenergie für den Zustand } |\psi\rangle$$

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

taählt Grundzustatsenergie.

Die Basissystem kann z.B. die Grundzustatswellenfunktion approximieren.

Wichtige Punkte für Basissystem

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

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

Hartree Term

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

Anstau wie oder Fock Term bei Coulomb

muss schnell sein.

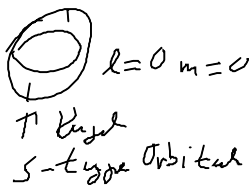
(an besten analytisch)

Möglichst akkurate Beschreibung der Wellenfunktion oder seriöser Ansatz.

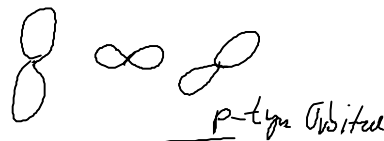
Slater v.s. Gaußwellenfunktion Orbitale $\leftarrow$ Orbanal Sprache

Slater Type Orbital (STO)

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

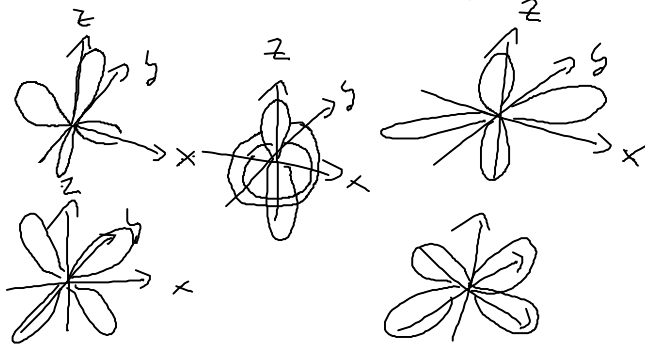


$l=1, m=-1, 0, +1$



reelle Superposition

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



Vorteil:

- Exponential führt zu schneller Konvergenz
- Kein radialer 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 Ansatz, wo dies nicht in Ansatz-Funktionell)

Gaussian Type Orbitals (GTO)

quadratisch

Zwei Geschwindigkeiten: radial Koordinate

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

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

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

- Subtiler Unterschied, die kartesische Variante enthält
z.B. bei d-Orbitalen ein zusätzliches s-Orbital ($x^2 + y^2 + z^2$)
das nicht auftritt.

- Nachteil : r^2 Abhängigkeit im Exponenten :
 - Beim Atomen verschwindet $\partial_x \psi(x=0)$ bei STO
bei STO ist die Ableitung unstetig
(unkorrektes 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 (Pople style
basis set)
Wie bestimmen wir die natürlichen 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 brauchen wir minimal 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)

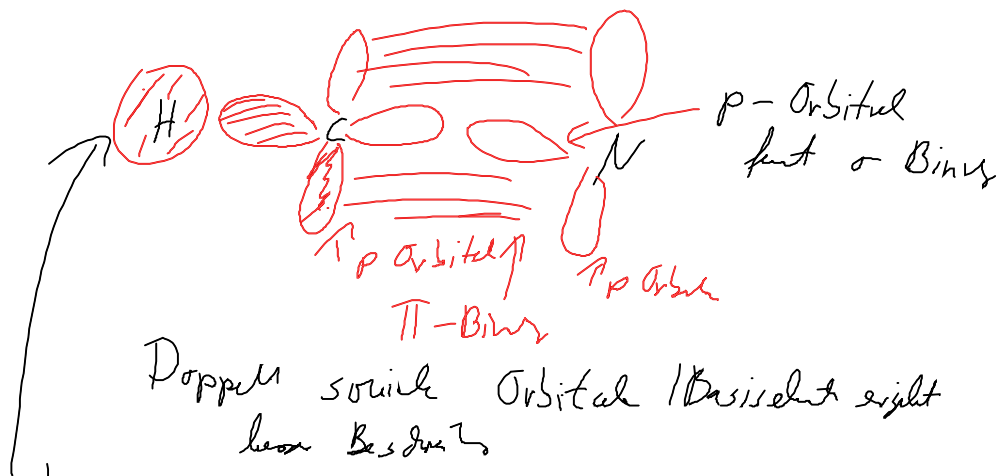
Die Basisfunktionen basieren in wesentl. auf H-Atom,
 die zusätzlichen Elektronen werden zu Abweichungen führen.
 Daher versucht man ^{mehr} Funktionen mit ^{verschieden} ~~mehr~~ ^{an} zu verwenden
 (vgl. STO $e^{-}(r)$)

Verdopplung der Basis: Double Zeta (DZ)
 (z.B. He $1s$ und $1s'$
 oder 2. Reihe ($1s, 1s', 2s, 2s'$
 und zur p-Shell
 ($2p, 2p'$))

Verdreifachung der Basis Triple Zeta (TZ)

Wann ist das wichtig?

Beispiel: H CN Molekül



Weiters Produkt, die σ -Bindung polarisiert das
 H-Atom, sodass mit variablen symmetrischen s-Funk.
 beschreibt

Polarisationsfunktion

Für s-Orbital $\Rightarrow$ p Orbital

Für p-Orbital $\Rightarrow$ d Orbital usw

(z.B. DZP (double Zeta plus Polarität))

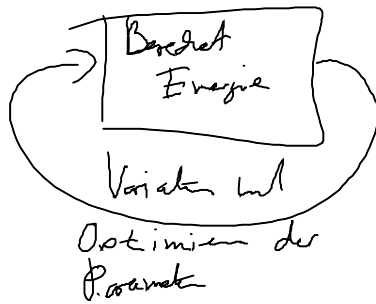
oder TZP (Triple Zeta plus 2 Polarität)

Höhere Drehimpulse sind bei hohen Elektronenkorrelation

Wichtig.

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

Wie wird der Parameter γ gesetzt



Minimierung

1) Energie wird berechnet und mittels Optimierung werden die γ Werte gesetzt

(Teilweise werden feste Beziehung zu γ verwendet)
temperatur Basis

2) Inner Elektronen (nicht Valenz) werden oft fixiert (Constructal Basis Set) da die durch die Bindung kann verändert werden.

3) Es existieren für viele Elektronen optimierte Basis Sätze (Tw. ist die Optimierung Molekül-abhängig)