
Einführung in die numerische Quantenchemie

Michael Martins

michael.martins@desy.de



Literatur

- A. Szabo, N.S. Ostlund,
Modern Quantum Chemistry,
Dover Publications
- P.W. Atkins, R.S. Friedman,
Molecular Quantum Mechanics,
Oxford University Press
- W. Demtröder,
Molekülphysik,
Oldenbourg

LCAO Ansatz

- LCAO – Linear Combination of Atomic Orbitals
- Beispiel H_2^+
- Schrödingergleichung

$$H\psi = E\psi = -\frac{1}{2}\Delta - \frac{1}{R_1} - \frac{1}{R_2} - \frac{1}{R} \quad (1)$$

- LCAO Ansatz mit Basis χ_i

$$\varphi_i = c_{1i}\chi_1 + c_{2i}\chi_2 \quad (2)$$

- Atomare Funktionen (H Atom)

$$\chi_j = \sqrt{\frac{\zeta^3}{\pi}} \exp(-\zeta \cdot R_j) \quad (3)$$



LCAO Ansatz (2)

- Einsetzen in die Schrödingergleichung liefert das Gleichungssystem

$$\langle \chi_1 | H | \chi_1 \rangle c_1 + \langle \chi_1 | H | \chi_2 \rangle c_2 = E \cdot (\langle \chi_1 | \chi_1 \rangle c_1 + \langle \chi_1 | \chi_2 \rangle c_2) \quad (4)$$

$$\langle \chi_2 | H | \chi_1 \rangle c_1 + \langle \chi_2 | H | \chi_2 \rangle c_2 = E \cdot (\langle \chi_2 | \chi_1 \rangle c_1 + \langle \chi_2 | \chi_2 \rangle c_2) \quad (5)$$

- Definitionen

$$H_{11} = \langle \chi_1 | H | \chi_1 \rangle = \langle \chi_2 | H | \chi_2 \rangle \quad (\text{Symmetrie}) \quad (6)$$

$$H_{12} = \langle \chi_1 | H | \chi_2 \rangle = \langle \chi_2 | H | \chi_1 \rangle \quad (\text{H ist hermitsch}) \quad (7)$$

$$1 = \langle \chi_1 | \chi_1 \rangle = \langle \chi_2 | \chi_2 \rangle \quad (\text{Normierung}) \quad (8)$$

$$S = \langle \chi_1 | \chi_2 \rangle = \langle \chi_2 | \chi_1 \rangle \quad (\text{Überlappmatrix}) \quad (9)$$

LCAO Ansatz (2)

■ Matrix Gleichung

$$H \cdot c = E \cdot S \cdot c \quad (10)$$

$$\begin{pmatrix} H_{11} & H_{12} \\ H_{21} & H_{22} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix} = E \cdot \begin{pmatrix} 1 & S \\ S & 1 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix} \quad (11)$$

■ Eigenwerte und Eigenfunktionen

$$E_{1/2} = \frac{H_{11} \pm H_{12}}{1 \pm S} \quad (12)$$

$$\varphi_{1/2} = \frac{1}{\sqrt{2(1 \pm S)}} (\chi_1 \pm \chi_2) \quad (13)$$

■ Lösung für das H_2^+ Molekül ist somit möglich

■ Lösung für beliebige Moleküle oder Cluster ist nur numerisch möglich

■ Hartree Fock Näherung



Hartree Fock

- Self Consistent Field (SCF) Methode
- Einfach für Atome – Trennung von Radial und Winkelanteil
- Exakte Berechnung des Winkelanteils – Kugelflächenfunktionen
- Cluster und Moleküle – Keine Radialsymmetrie
- Exakte Lösung

$$H\phi_e = E_e\phi_e \quad (14)$$

Variationsverfahren – Näherungslösung

$$E = \frac{\langle \phi | H | \phi \rangle}{\langle \phi | \phi \rangle} \quad (15)$$

Differenz zwischen exakter und Näherung

$$E - E_e = \frac{\langle \phi | H | \phi \rangle}{\langle \phi | \phi \rangle} - E_e = \frac{\langle \phi | H - E_e | \phi \rangle}{\langle \phi | \phi \rangle} \quad (16)$$



Hartree Fock (2)

- Näherungsfunktion $\phi = \phi_e + \delta\phi$

$$E - E_e = \frac{\langle \delta\phi | H - E_e | \delta\phi \rangle}{\langle \phi | \phi \rangle} \quad (17)$$

Differenz $E - E_e$ hängt somit quadratisch von der Abweichung $\delta\phi$ ab

- Minimum für $\delta\phi = 0 \Rightarrow E - E_e \geq 0 \Rightarrow E \geq E_e$

(Un)Restricted Hartree Fock

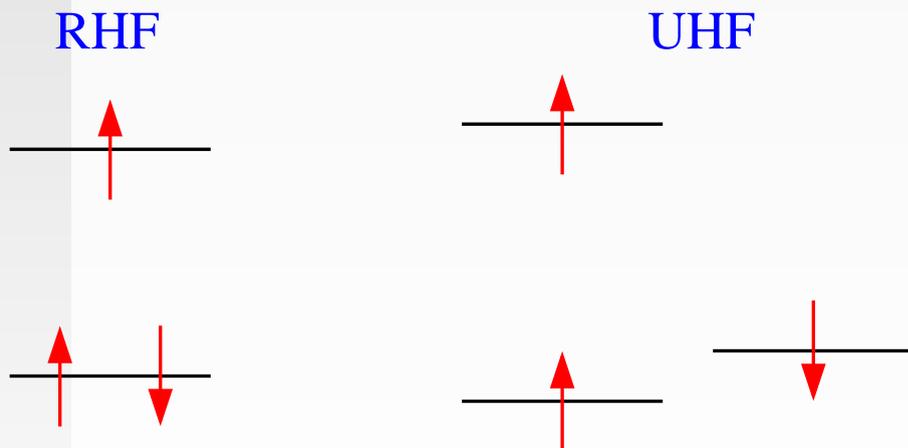
- Berücksichtigung des Spin

$$|\Psi\rangle = |\chi_1\chi_2 \cdots \chi_a\chi_b \cdots \chi_N\rangle \quad (18)$$

mit

$$\chi_k^\uparrow(x) = \psi_k(r) \cdot \alpha(\omega), \chi_k^\downarrow(x) = \psi_k(r) \cdot \beta(\omega) \quad (19)$$

- Unterschiedliche Orbitale für Spin up und Spin down Zustände



- Pauli-Prinzip: Austausch der Elektronen muß berücksichtigt werden

Hartree Fock (3)

Austauschintegral

$$K_{ab} = \langle ab|ba \rangle = \int dr_1 dr_2 \psi_a^*(r_1) \psi_b(r_1) \frac{1}{r_{12}} \psi_b^*(r_2) \psi_a(r_2) \quad (20)$$

Coulombintegral

$$J_{ab} = \langle aa|bb \rangle = \int dr_1 dr_2 |\psi_a(r_1)|^2 \frac{1}{r_{12}} |\psi_b(r_2)|^2 \quad (21)$$

Mittlere Energie

$$H_{aa} = \langle a|H|a \rangle = \int dr_1 \psi_a^*(r_1) \left(-\frac{1}{2} \Delta_1 - \sum_A \frac{Z_A}{r_{1A}} \right) \psi_a(r_1) \quad (22)$$

Überlappmatrix

$$S_{ab} = \langle a|b \rangle = \int dr_1 \cdot \psi_a^*(r_1) \cdot \psi_b(r_1) \quad (23)$$



Hartree Fock (4)

■ Fock Operator \mathbf{F}

$$F_a = H_{aa} + \sum_b (2J_{ab} - K_{ab}) \quad (24)$$

■ Roothaan Gleichung

$$\mathbf{F} \cdot \mathbf{c} = E \cdot \mathbf{S} \cdot \mathbf{c} \quad (25)$$

■ Energie des Moleküls

$$E_0 = \langle \Psi_0 | H | \Psi_0 \rangle = \sum_a H_{aa} + \sum_a \sum_b 2J_{ab} - K_{ab} \quad (26)$$

■ Problem:

Berechnung all dieser Integrale wird für Cluster und Moleküle sehr aufwendig



Hartree Fock (5)

■ Ladungsdichte

$$\rho(r) = \sum_a |\Psi_a(r)|^2 \quad (27)$$

$$= \sum_a \sum_\nu \sum_\mu c_{a\nu}^* \cdot \phi_\nu^* \cdot c_{a\mu} \cdot \phi_\mu \quad (28)$$

$$= \sum_{\nu\mu} P_{\nu\mu} \cdot \phi_\nu^* \cdot \phi_\mu \quad (29)$$

■ Dichtematrix

$$P_{\nu\mu} = \sum_a c_{a\nu}^* \cdot c_{a\mu} \quad (30)$$

■ Zahl der Elektronen N

$$N = \sum_a \int dr |\Psi_a(r)|^2 \quad (31)$$



Hartree Fock (6)

■ Besetzung von Orbitalen

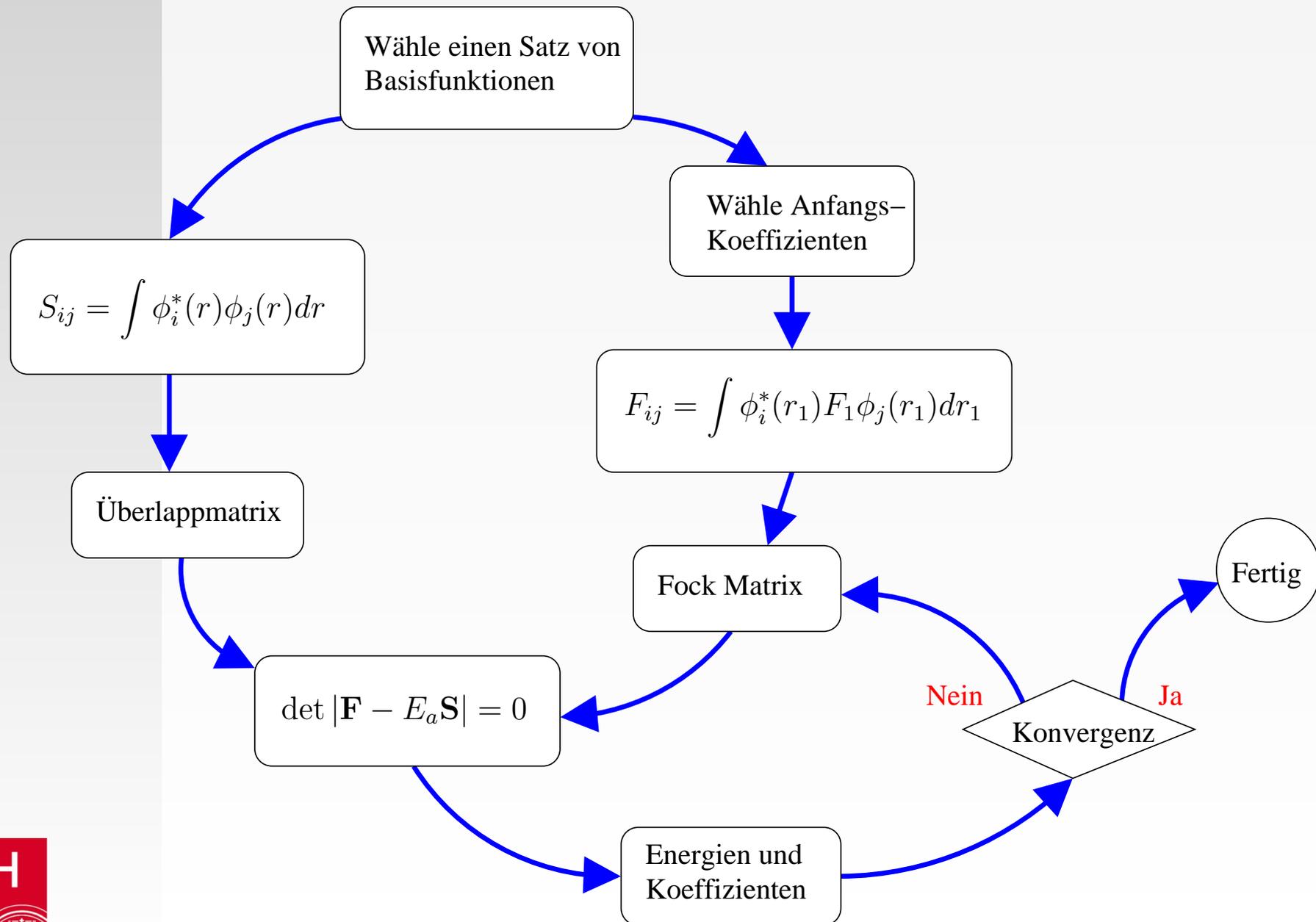
$$N = \sum_{\nu\mu} P_{\mu\nu} \cdot \int dr \cdot \phi_\nu^* \cdot \phi_\mu \quad (32)$$

$$= \sum_{\nu\mu} P_{\mu\nu} \cdot S_{\mu\nu} \quad (33)$$

$$= \sum_{\mu} (\mathbf{P} \cdot \mathbf{S})_{\mu\mu} = \text{tr} \mathbf{P} \cdot \mathbf{S} \quad (34)$$

- $(\mathbf{P} \cdot \mathbf{S})_{\mu\mu}$ ist die Zahl der Elektronen im Orbital ϕ_μ
- Mullikan Population Analysis

Hartree Fock (7)



Gauss Orbitale

■ Slater Orbitale

$$\phi_{1s}^{\text{SF}}(\zeta, r - R_A) = \sqrt{\zeta^3/\pi} \exp(-\zeta|r - R_A|) \quad (35)$$

■ Gauss Orbitale

$$\phi_{1s}^{\text{GF}}(\alpha, r - R_A) = (2\alpha/\pi)^{3/4} \exp(-\zeta|r - R_A|^2) \quad (36)$$

■ Typisch müssen bei Molekülberechnungen $K^4/8$

Zwei-Elektronenintegrale der Form

$$(\mu_A \nu_B | \lambda_C \sigma_D) = \int dr_1 dr_2 \cdot \phi_{\mu}^{A*}(r_1) \cdot \phi_{\nu}^B(r_1) \frac{1}{r_{12}} \phi_{\lambda}^{C*}(r_2) \cdot \phi_{\sigma}^D(r_2) \quad (37)$$

berechnet werden.

Gauss Orbitale (2)

- Produkt zweier Gaussfunktionen ist wieder eine Gaussfunktion
- Einfache Berechnung dieser Integrale, wenn die $\phi_\mu^A(r)$ durch Gaussfunktionen dargestellt werden
- Gauss Orbitale haben aber nicht die richtige Form, aber sind viel leichter zu berechnen!
- Kontrahierte Gauss Funktionen (CGF)

$$\phi_\mu^{\text{CGF}}(r - R_A) = \sum_{p=1}^L d_{p\mu} \phi_p^{\text{GF}}(\alpha_{p\mu}, r - R_A) \quad (38)$$

STO-LG Basissätze

- STO-LG Basissätze:

Beschreibe ein Slater Type Orbital (STO) mit $\zeta = 1.0$ durch L Gauss Orbitale

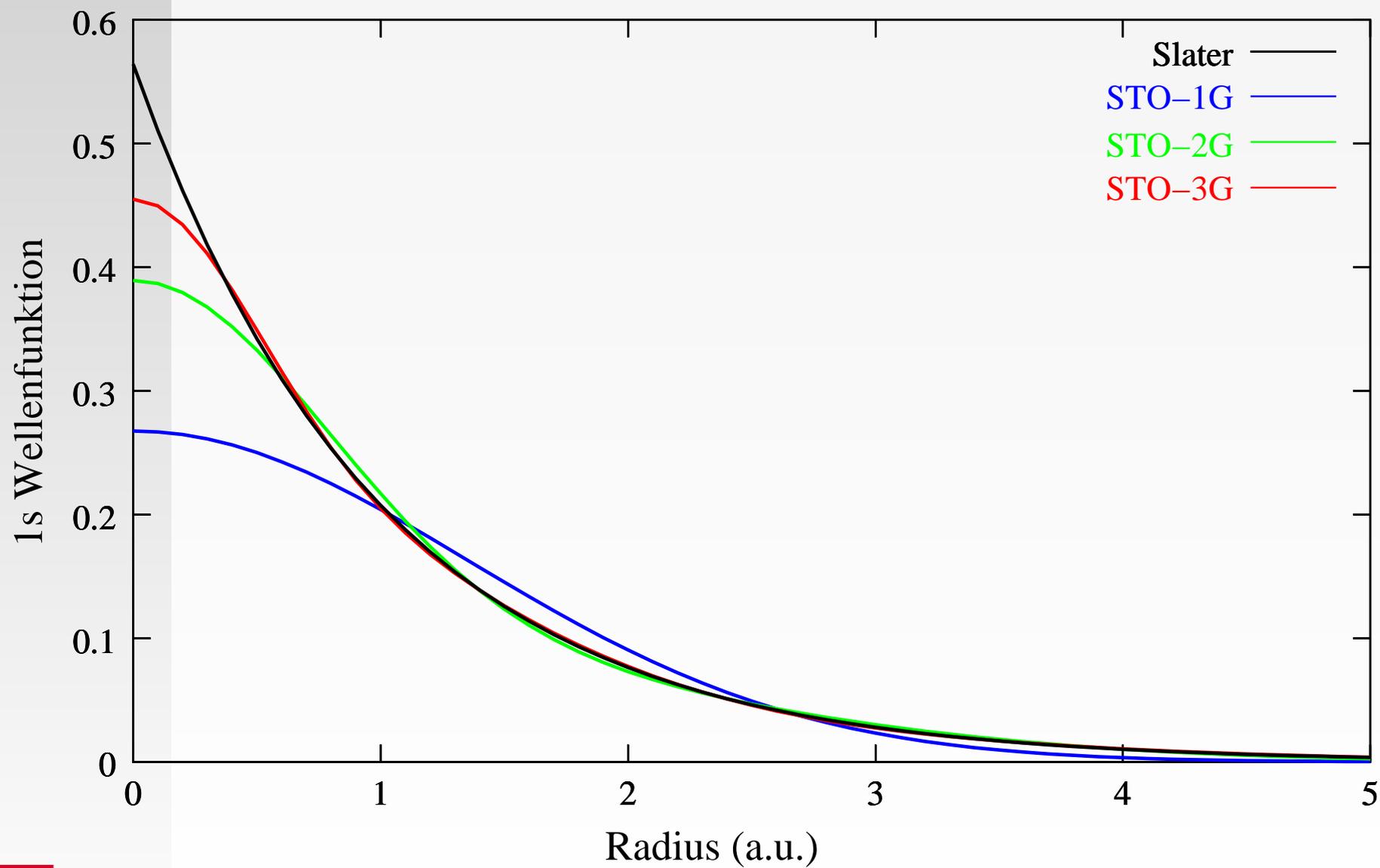
$$\phi_{1s}^{\text{CGF}}(\zeta = 1.0, \text{STO-1G}) = \phi_{1s}^{\text{GF}}(\alpha_{11})$$

$$\phi_{1s}^{\text{CGF}}(\zeta = 1.0, \text{STO-2G}) = d_{12} \cdot \phi_{1s}^{\text{GF}}(\alpha_{12}) + d_{22} \cdot \phi_{1s}^{\text{GF}}(\alpha_{22})$$

$$\phi_{1s}^{\text{CGF}}(\zeta = 1.0, \text{STO-3G}) = d_{13} \cdot \phi_{1s}^{\text{GF}}(\alpha_{13}) + d_{23} \cdot \phi_{1s}^{\text{GF}}(\alpha_{23}) + d_{33} \cdot \phi_{1s}^{\text{GF}}(\alpha_{33})$$

- Die Parameter d_{ik} und α_{1k} bestimmt man mittels einer Fit Prozedur

STO-LG



STO-LG Basissätze (2)

- Die Parameter d_{ik} und α_{1k} werden für verschiedene Atome und viele Orbitale (1s, 2s, 2p) bestimmt und sind fest
- $\zeta = 1.0$ für die Slaterfunktion ist richtig für ein Wasserstoffatom. Für Cluster/Moleküle wird ein $\zeta \neq 1$ im allgemeinen besser sind
- Bestimmung von ζ auch aus einem Fit an viele unterschiedliche

Moleküle

Atom	ζ_{1s}	ζ_{2p}
H	1.24	-
Li	2.69	0.75
C	5.67	1.72
N	6.67	1.95

STO-LG Basissätze (3)

- Für 2s und 2p können die Parameter auch zusammen bestimmt werden:
Numerisch effizienter
- STO-3G ist ein Standard für Rechnungen mit einer minimalen Basis
- d-Orbitale sind in den STO-LG Basissätzen nicht enthalten

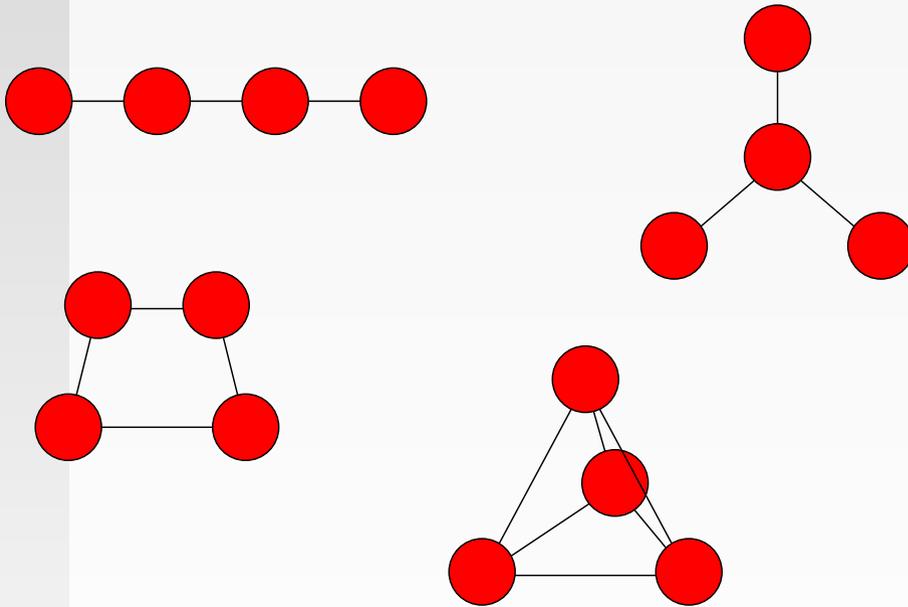
Polarisierte Basissätze

- Bis jetzt war für eine Basisfunktion ζ immer konstant
- Durch ein konstantes ζ können häufig sehr diffuse Orbitale nicht gut beschrieben werden
- Polarisierungseffekte sind in den STO-LG Basissätzen nicht enthalten
p-Orbitale sind z.B. immer symmetrisch
- ζ kann variiert werden:
- Double Zeta Basis Set: 4-31G
Valenzorbitale haben zwei ζ_j , Innere Schalen haben weiter nur ein ζ
Vier primitive Gauss Orbitale
Keine d-Orbitale
- Triple Zeta Basis Set: 6-31G
d-Orbitale werden zusätzlich verwendet



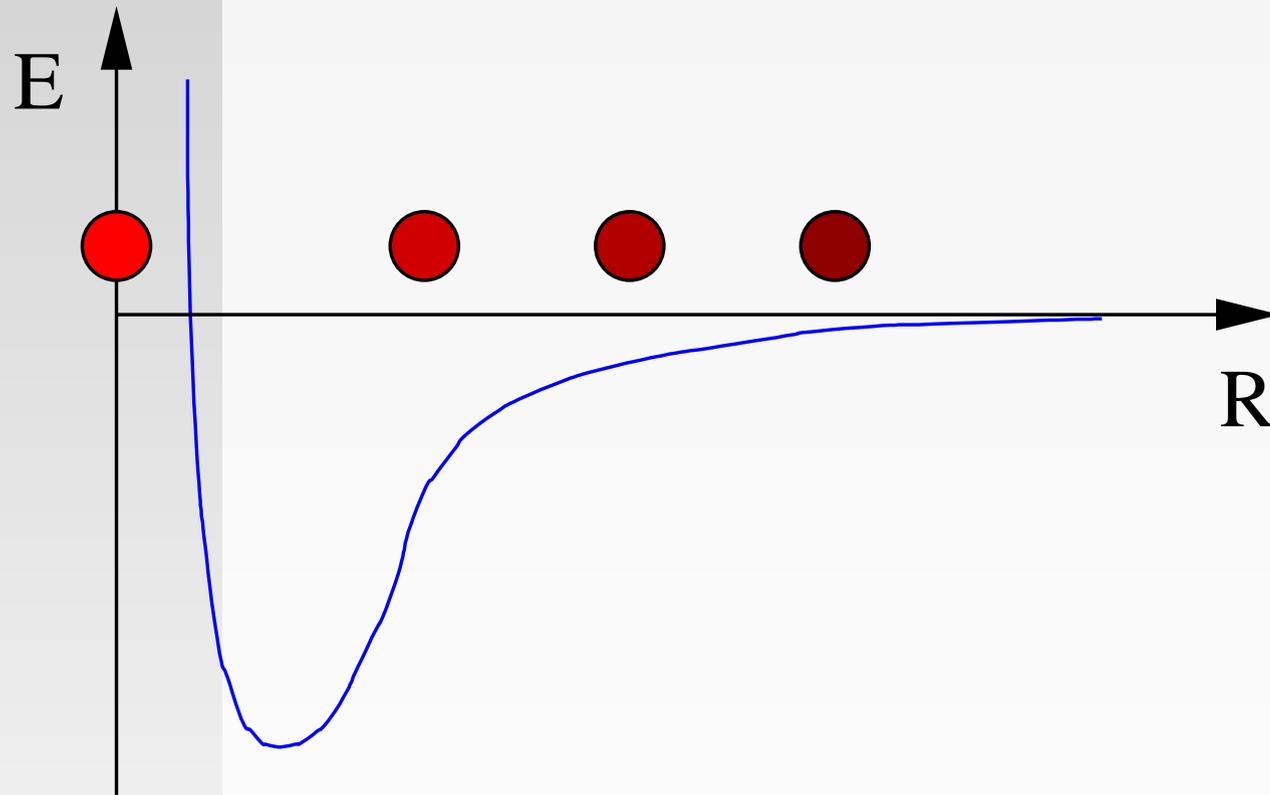
Geometrie Optimierung

- Bis jetzt wurde *nur* die elektronische Struktur der Moleküle also die Wellenfunktionen und Energien bestimmt
- Wie berechnet sich die Geometrie eines komplexen Moleküls ?



- Suche das globale Minimum in der Hyperpotentialfläche !
- Berechnung der Kraft, die zwischen den Atomen eines Moleküls wirkt
- Gradient des Potentials
- Globales Minimum ???

Geometrie Optimierung H_2

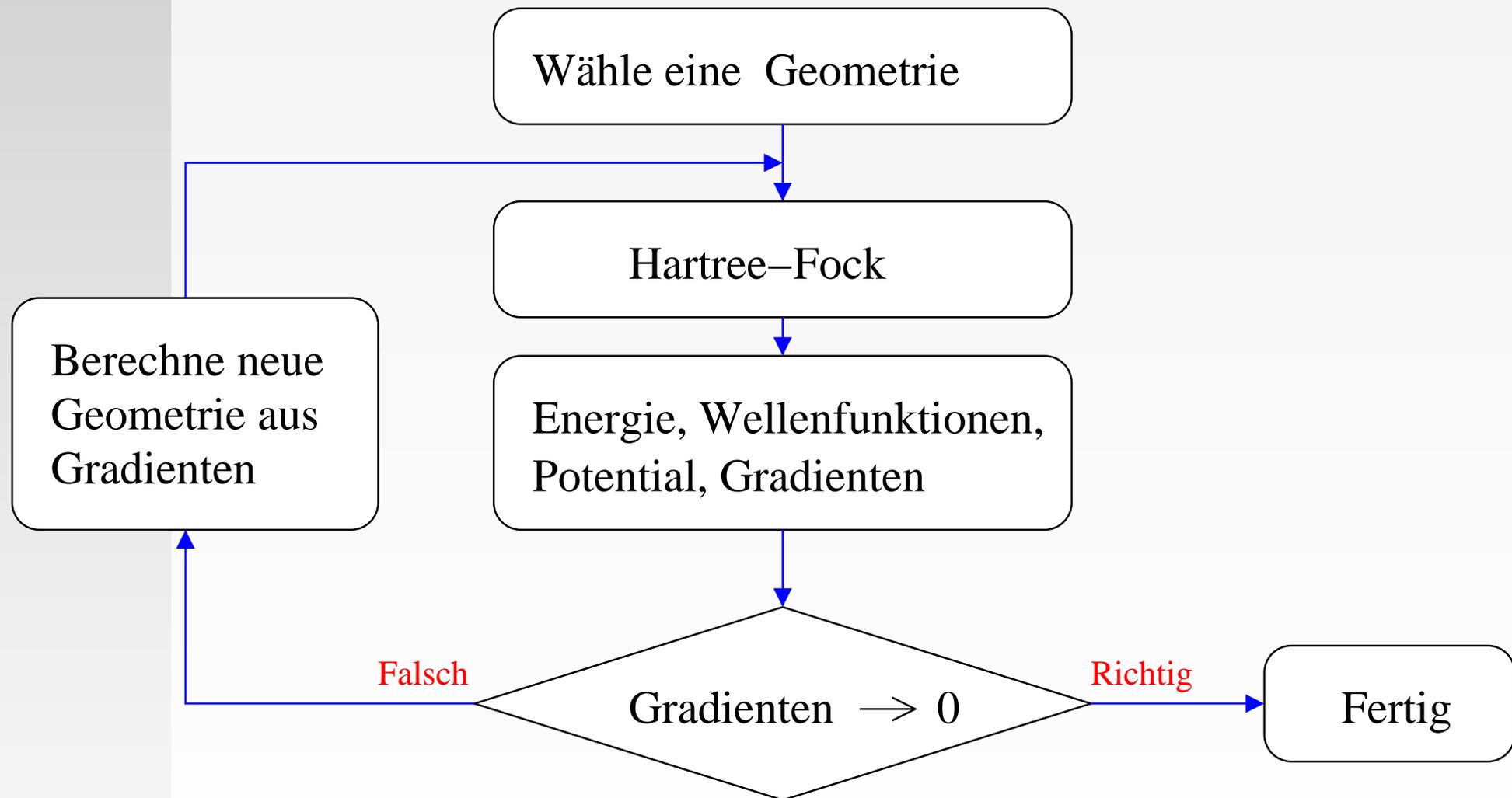


- Einfach, da nur 1D Potentialfläche (nur Abstand R)
- 3-atomige Moleküle (z.B. H_2O): 2 Abstände, 1 Winkel (3D Potentialfläche)
- 4 Atome: 3 Abstände, 2 Winkel (5D) ...

Weitere Methoden

- Es existieren verschiedene Methoden, um die Genauigkeit von Molekülberechnungen noch weiter zu verbessern. Diese beruhen darauf, dass sie Korrelationen – Vielteilcheneffekte – besser berücksichtigen, die in der Hartree-Fock Methode als Mean-field Methode nicht enthalten sind.
 - Configuration Interaction
 - Vielteilchenstörungstheorie (Many Body Perturbation Theory)
- Eine andere Methode ist die Dichte-Funktional-Theorie (DFT).

Geometrie Optimierung



Gruppentheorie

- Molekülrechnungen können erheblich beschleunigt werden, wenn die Symmetrie des Moleküls bekannt ist, da dann weniger Integrale berechnet werden müssen.
- Wichtige Symmetrien
 - C_n : Rotationssymmetrie mit einer n -zähligen Achse
 C_1 : keine Drehachse – in GAMESS für Moleküle ohne Symmetrie
 - $\sigma_{v,h}$: Spiegelung an einer vertikalen oder horizontalen Ebene
 - i : Inversion
 - ...



GAMESS

- **General Atomic and Molecular Electronic Structure System (GAMESS)**
(<http://www.msg.ameslab.gov/GAMESS/GAMESS.html>)
- GAMESS ist ein sogenannte ab initio Quantenchemie Programm zur numerischen Berechnung von Molekülen und Clustern
- Der Input des Programms erfolgt über ein ASCII File. Zur Berechnung von CO würde man z.B. das folgende File verwenden
- Das Molekül wird hier in kartesischen Koordinaten eingegeben

GAMESS Input

```
! Ein Beispiel fuer ein GAMESS Eingabefile
$CONTRL SCFTYP=UHF RUNTYP=OPTIMIZE COORD=CART NZVAR=0 MULT=1 $END
$SYSTEM TIMLIM=2 MEMORY=100000 $END
$STATPT OPTTOL=1.0E-5 $END
$BASIS GBASIS=STO NGAUSS=3 $END
$GUESS GUESS=HUCKEL $END
$DATA
Berechnung eines CO Molekuels
C1
C 6      0      0      0
O 8      1.0    0      0
$END
```

■ Dokumentation unter

<http://www.msg.ameslab.gov/GAMESS/GAMESS.html>

