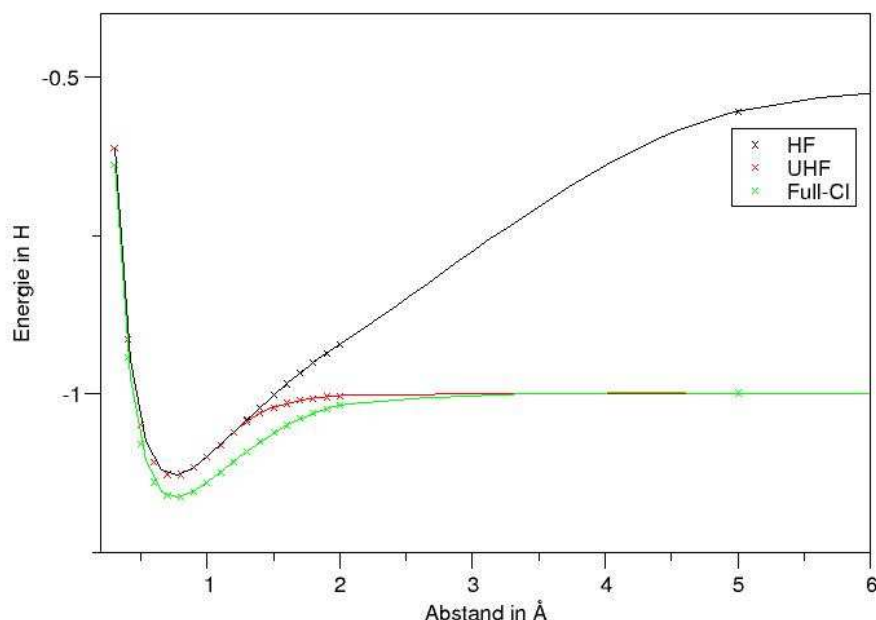


Themenblock - Jenseits von Hartree Fock

7. Übungsblatt - 1. Teil

In vielen Fällen liefert die Hartree-Fock-Methode Ergebnisse, die relativ gut mit experimentellen Beobachtungen übereinstimmen. Dies haben Sie in den vorherigen Übungsblättern an vielen Beispielen gesehen. Dies trifft vor allem für Änderungen der Minimumenergie wie Rotationsbarrieren und Inversionen zu, da keine neuen Bindungen gebildet bzw. die Orbitale nur geringfügig modifiziert werden.

Betrachten wir nun ein weiteres Problem, die homolytische Spaltung von Wasserstoff.



Dissoziationsenergie in Abhängigkeit des Bindungsabstands von H_2 mit VDZ Basis und unterschiedlichen Methoden

Für den Grundzustand des H_2 Moleküls sind die beiden Elektronen gepaart. Wenn man sich die homolytische Spaltung des Wasserstoffatoms betrachtet, also zwei Wasserstoffatome, die weit voneinander entfernt sind, stellt man fest, dass der normale HF Formalismus (restricted HF) einen Fehler macht (siehe steilen Anstieg der Dissoziationsenergie (schwarze Kurve) im obigen Bild). Normalerweise sollen die beiden Elektronen räumlich getrennt voneinander auf den jeweiligen Wasserstoffatomen liegen. Wenn man aber die Wellenfunktionsbeschreibung bei der restricted HF Methode betrachtet, stellt man fest, dass die beiden Elektronen in ein und dem selben Orbital liegen. Es wird also das selbe Molekülorbital zweimal in der Slaterdeterminante verwendet (multipliziert mit dem jeweiligen Spinoperator). Eigentlich müsste man aber zwei unterschiedliche Molekülorbitale (MOs) betrachten. Dieses Problem lässt sich leicht beheben, wenn man zwei unterschiedliche MOs verwendet. Dies ist der Ansatz von unrestricted HF (UHF). Damit kann das Problem besser beschrieben werden, da es nun möglich ist einen entstehenden open-shell Fall zu beschreiben.

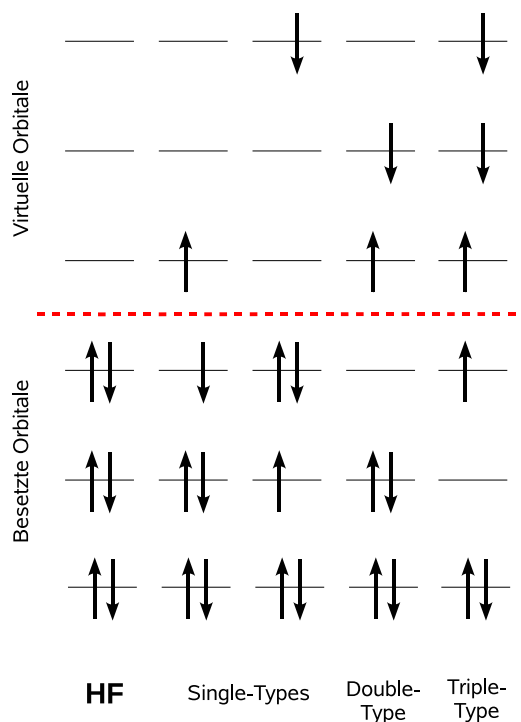
Allerdings gibt die Beschreibung von Dissotiationskurven oder im Allgemeinen von Potentialenergieflächen mit (U)HF nur qualitativ korrekte Ergebnisse. Deshalb wurden Methoden entwickelt, welche die experimentellen Werte besser beschreiben. Wie Sie wissen wird bei der HF Methode die Wellenfunktion durch eine einzelne Slater-Determinante angenähert. Die exakte Wellenfunktion kann jedoch allgemein nicht mit einer einzigen Determinante ausgedrückt werden. Der Eindeterminanten-Ansatz berücksichtigt die energetisch günstige Wechselwirkung zwischen Elektronen unterschiedlichen Spins (Coulomb-Korrelation) nicht. Deshalb liegt die HF-Energie E_0 immer über der exakten Energie ϵ_0 . Den Unterschied zwischen HF-Energie und exakter Energie definiert man als Korrelationsenergie E_{corr} , ein Begriff, den Löwdin erstmals eingeführt hat.

$$E_{corr} = \epsilon_0 - E_0$$

Da die HF-Energie eine obere Grenze darstellt, ist die Korrelationsenergie immer negativ. Im folgenden sollen diese sogenannten Post-HF-Methoden kurz vorgestellt werden.

Configuration Interaction

Bei Configuration Interaction (CI) Methoden werden weitere Slaterdeterminanten durch das Ersetzen von besetzten durch virtuelle MOs erzeugt. Man spricht von der "Anregung" eines Elektrons in ein MO mit höherer Energie. Hierbei unterscheidet man zwischen Einfach- (Single), Doppel- (Double) und höheren Anregungen, je nachdem wie viele Elektronen in virtuelle MOs gesetzt werden.



Hartree Fock Referenz und Beispiele für angeregte Determinanten

In der sogenannten Full-CI Methode wird die Wellenfunktion durch eine Linearkombination aller möglichen Anregungen einer HF-Slaterdeterminante $|\Psi_{HF}\rangle$ mit einem Anregungsoperator \hat{X} beschrieben:

$$|\Psi^{Full-CI}\rangle = \left(1 + \sum_{IA} \hat{X}_I^A + \sum_{I>J, A>B} \hat{X}_{IJ}^{AB} + \dots \right) |\Psi^{HF}\rangle$$

wobei

$$\begin{aligned} \hat{X}_I^A |\Psi^{HF}\rangle &= C_I^A |\Psi_{\mu 1}\rangle \\ \hat{X}_{IJ}^{AB} |\Psi^{HF}\rangle &= C_{IJ}^{AB} |\Psi_{\mu 2}\rangle \\ &\dots \end{aligned}$$

sind.

$\Psi_{\mu 1}$ entspricht dabei einer einfach, $\Psi_{\mu 2}$ einer zweifach angeregten Determinante und so weiter. Die C_I^A , C_{IJ}^{AB} usw. sind "Gewichtungsfaktoren" (CI-Koeffizienten) für die jeweiligen Determinanten. Durch Einsetzen in die Schrödinger-Gleichung mit der neuen Full-CI Wellenfunktion

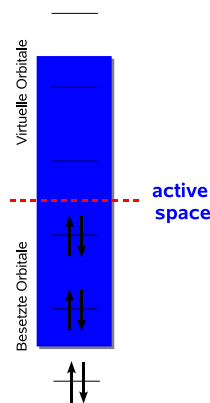
$$\hat{H} \Psi^{Full-CI} = E^{Full-CI} \Psi^{Full-CI}$$

erhält man nun die Full-CI Energie bzw. die Korrelationsenergie.

Für einen vollständigen (unendlichen) Basissatz ergibt die Full CI Methode die exakte Lösung der nicht-relativistischen Schrödinger-Gleichung. Da die Full-CI Methode nur für sehr kleine Moleküle anwendbar ist, werden in der Praxis nur eine begrenzte Anzahl von Anregungen berücksichtigt. Die CIS Methode verwendet nur Einfach-Anregungen. Daraus resultiert aufgrund des Brillouin-Theorems, dass sie keine Korrektur zur HF-Energie des Grundzustandes liefert.

Complete Active Space SCF

Eine weitere Möglichkeit die Anzahl der Anregungen einzuschränken, ist die sogenannte "Complete Active Space" (CAS) Methode. Hierbei legt man einen aktiven Raum aus besetzten und unbesetzten MOs fest (z.B. das HOMO und LUMO) und betrachtet dann Slaterdeterminanten, die sich aus allen möglichen Anregungen innerhalb des aktiven Raums ergeben. Bei der CASSCF Methode werden nicht nur die Linearkoeffizienten der einzelnen Slaterdeterminanten optimiert, sondern gleichzeitig auch die Koeffizienten der Basisfunktionen, aus denen die MOs gebildet werden. Es wird also eine CAS-CI Rechnung in Kombination mit einer SCF-Rechnung durchgeführt.



Darstellung der CAS Orbital Aufteilung

Coupled Cluster

Anstatt der linearen (Full-)CI-Gleichungen kann auch ein Produktansatz gewählt werden. Dieser hat gewisse Vorteile, die Sie im nächsten Übungsblatt kennenlernen werden. Ein möglicher Ansatz:

$$|\Psi^{CC}\rangle = \left(\left[\prod_{IA} (1 + \hat{X}_I^A) \right] \left[\prod_{I>J, A>B} (1 + \hat{X}_{IJ}^{AB}) \right] + \dots \right) |\Psi^{HF}\rangle$$

Wie im obigen Fall ist \hat{X} ein Anregungsoperator, der aus der HF-Slaterdeterminante Ψ_{HF} wieder eine angeregte Determinante erzeugt, welche durch "Gewichtungsfaktoren" (Amplituden genannt) in die Gesamtenergie eingehen.

Wenn alle möglichen Anregungen betrachtet werden, ist die Coupled Cluster Methode völlig äquivalent zur Full-CI Methode. Aufgrund des Produktansatzes sind nach wie vor alle Anregungen vorhanden und dadurch bleibt die Größenkonsistenz erhalten. Unterschiede ergeben sich erst, wenn man "truncated CC" verwendet. Rechnungen mit "truncated CC", die Single-, Double- und Triple-Anregungen enthalten, also CCSDT, werden zur Zeit als der goldene Standard der theoretischen Chemie bezeichnet.

Störungstheorie

Anders als vorher, geht man davon aus, dass die Hartree-Fock-Wellenfunktion bereits eine passable Beschreibung des Systems liefert. Daher kann man sie als Grundlage für eine störungstheoretische Rechnung verwenden, womit eine gute Näherung für die Korrelationsenergie erreicht werden kann. Bei Störungsrechnungen wird der Hamiltonoperator \hat{H} als Summe eines ungestörten Operators $\hat{H}(0)$ und eines Störoperators $\hat{H}(1)$ aufgespalten, wobei die Störung "klein" sein soll; die Eigenwertlösungen des ungestörten Operators $\hat{H}(0)$ sind dabei bekannt. Bei der Møller-Plesset-Störungstheorie wird der Fock-Operator \hat{F} als $\hat{H}(0)$ verwendet, $\hat{H}(1)$ ergibt sich dann als Differenz zum echten Hamiltonoperator des Systems. Der gestörte Anteil der Wellenfunktion kann noch weiter in eine Wellenfunktion erster Ordnung, zweiter Ordnung usw. aufgespalten werden, wobei die Gesamtwellenfunktion gleich der Summe der ungestörten und der verschiedenen gestörten Wellenfunktionen ist. Der Rechenaufwand wird mit jeder berücksichtigten Ordnung der Wellenfunktion deutlich höher. Dabei ist es nicht gewährleistet, dass das Ergebnis konvergiert und damit die berechnete Wellenfunktion und die zugehörige Energie / Eigenschaft mit steigendem Aufwand immer besser werden.

Übung

1. Verwenden Sie für ein vorher optimiertes Ethen Molekül, z.B. aus Übungsblatt drei, den cc-pVTZ Basissatz und führen Sie Single-Point Rechnungen für folgende Methoden aus: HF, MP2, MP4, CISD, CCSD und CCSD(T). Vergleichen Sie die Rechenzeiten. Diskutieren Sie das Ergebnis.
2. Wiederholen Sie die Single-Point Rechnungen für das CO Molekül. Verwenden Sie den ihnen bekannten optimierten CO Abstand und STO-3G Basis. Führen Sie außerdem eine Full-CI Single Point Rechnung durch. Vergleichen Sie die Energien miteinander. Diskutieren Sie die Ergebnisse.
3. Berechnen Sie die Energie des Singulett-H₂ Moleküls mit RHF, UHF, B3LYP, PBE, CASSCF, CCSD und Full CI mit einem VDZ Basissatz für folgende H-H Abstände (Å):

0.3 0.4 0.5 0.6 0.65 0.7 0.75 0.8 0.9 1.0 1.2 1.5 2.0 3.0 4.0 5.0

Stellen Sie die erhaltenen Potentialkurven grafisch dar.

Input für UHF:

```
.....
symmetry,nosym
geometry={angstrom
h1;h2,h1,r(i)}
.....
do i=#r,1,-1 ! backward indexing in the loop
             ! for better convergence to the
             ! unrestricted solution - going
             ! from longer bond-lengths to shorter
    {uhf
    rotate,1.1,2.1,45} ! perturbing restricted solution
    en_uhf(i)=energy
end do
.....
```

Input für CASSCF:

```
.....
{multi          ! MCSCF calculation
print,civector} ! output the contribution
                ! of different determinats
    en_cas(i)=energy
.....
```

Input für Full CCSD:

```
.....
ccsd
.....
```

Input für Full CI:

```
.....
fci
.....
```

Diskutieren Sie die Ergebnisse. Welche Energie erwarten Sie für einen grossen Abstand zwischen den H-Atomen (analytisch bekannt!)?

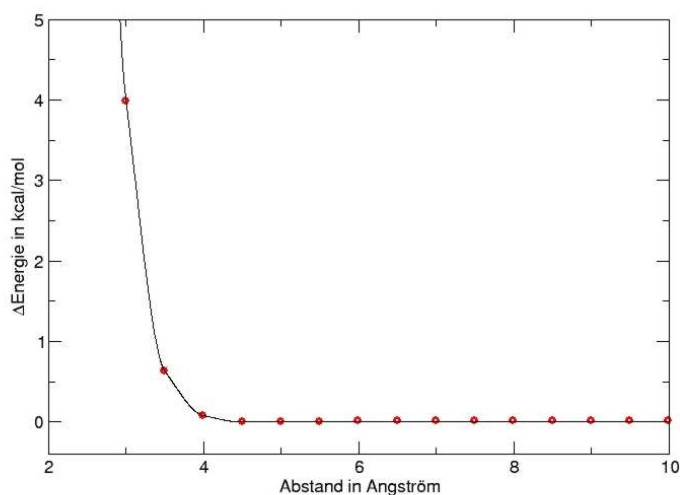
Erklären Sie den Unterschied zwischen den UHF, CCSD, CASSCF- und Full CI-Potentialkurven.

Literatur und Hilfreiches

Attila Szabo, Neil S. Ostlund; *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*, Dover 1996

7. Übungsblatt - 2. Teil

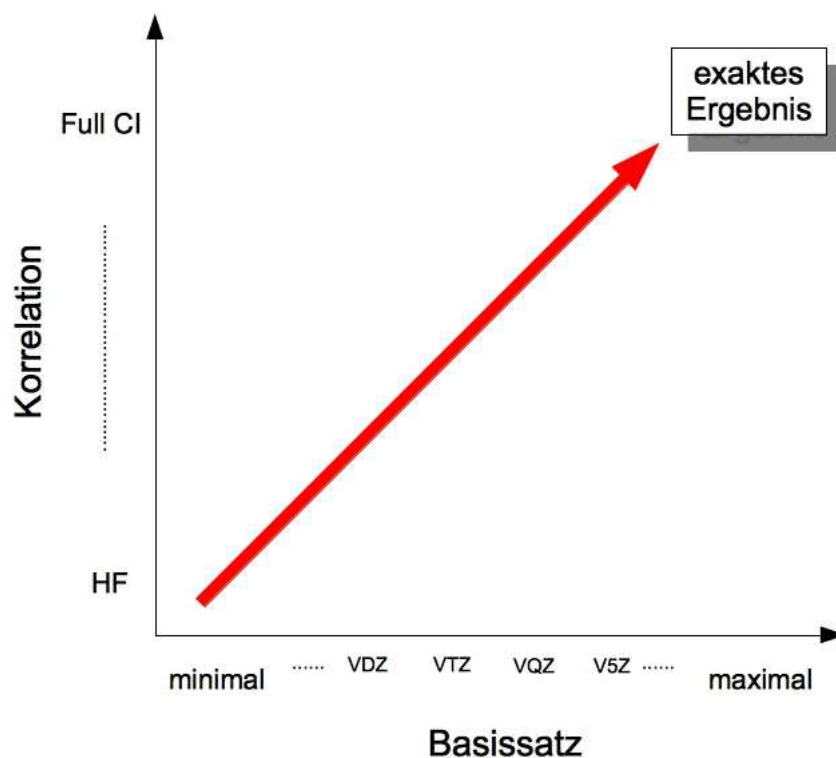
In Übungsblatt sieben haben Sie gesehen, dass die HF-Methode ungeeignet für das Dissociationsproblem von H_2 oder der Beschreibung von open-shell Molekülen war. Ein weiteres Problem ergibt sich bei Systemen, in denen schwache Wechselwirkungen eine Rolle spielen. Ein solches Beispiel ist ein van-der-Waals-Molekül: ein stabiler Cluster, bestehend aus zwei oder mehr Molekülen, welcher von van-der-Waals-Kräften oder Wasserstoffbrückenbindungen zusammengehalten wird. Anfang der 1970er Jahre konnten diese Cluster regelmäßig bei Molekularstrahl-Mikrowellenspektroskopie Experimenten beobachtet werden. Dispersionskräfte (London-Kräfte, van-der-Waals-Kraft im engeren Sinne) sind schwache zwischenmolekulare Anziehungskräfte, die zwischen polarisierbaren Molekülen und Atomen wirken. Durch spontane Fluktuationen der Elektronendichte wird in einem Molekül ein elektrisches Dipolmoment erzeugt, welches in einem benachbarten Molekül ein weiteres Dipolmoment induziert. Beide Dipolmomente ziehen sich an; ihre gegenseitige Ausrichtung bleibt erhalten, auch wenn sich das momentane Dipolmoment des ersten Moleküls ständig ändert. Als Beispiel für ein van-der-Waals Molekül, welches nur durch Dispersionskräfte zusammengehalten wird, soll hier das Argon-Dimer dienen.



Der obige Graph zeigt die Energie zweier Argon Atome für verschiedene Abstände gerechnet mit HF und aug-cc-pVDZ Basis. Das Minimum, welches bei dieser Darstellung eher schlecht zu erkennen ist, liegt bei 4.862 Angstrom. Experimentell wurde ein Abstand von 3.757 Angstrom ermittelt; der Bindungsabstand der beiden Atome wird überschätzt bzw. die Bindungsenergie unterschätzt. Um den Einfluss der Dispersionskräfte auf die Energie zu berücksichtigen, muss man die Korrelationsenergie der Elektronen, wie im Übungsblatt 7, betrachten, welche durch die dort vorgestellten Post-HF-Methoden berechnet werden kann.

Dort wurde auch der Begriff Größenkonsistenz gebraucht. Als größenkonsistent gilt jede Methode, bei der die Summe der Energien der zwei getrennten Subsysteme $E_A + E_B$, gleich der Energie des Gesamtsystems E_{AB} ist. Betrachten Sie zwei nicht-wechselwirkende Ar-Atome. Im Falle von CISD ist die Energie der beiden bei großem Abstand, nicht gleich der Summe der Energien der einzelnen Atome. Um Größenkonsistenz zu erreichen, muss man vierfache Anregungen ("quadruple excitations") bei der Berechnung des Gesamtsystems miteinbeziehen, da die beiden getrennten Ar-Atome jeweils gleichzeitig zweifach angeregt sein können (insgesamt eine vierfache Anregung). Dieser Mangel wird bei größeren Systemen problematisch, da der Bruchteil der Korrelationsenergie, die man durch "truncated CI" erhält im Vergleich zu Full-CI immer kleiner wird. "Tuncated CI" ist also für große Systeme nicht geeignet. Als exakte Methode im Rahmen der vorgegebenen Basissatz ist Full-CI größenkonsistent.

Die Verwendung von quantenmechanischen Methoden, die eine verbesserte Beschreibung der Korrelation erreichen, ist dabei nur eine Möglichkeit Fehlerquellen zu eliminieren. Wollte man die Näherungen der Ab-initio-Methoden der theoretischen Chemie darstellen, könnte man dies folgendermaßen tun:



Da die Rechenkapazität beschränkt ist, muss ein Kompromiss zwischen Genauigkeit und erforderlicher Rechenzeit gefunden werden. In der Praxis können keine unendlich großen Basissätze verwendet werden, wodurch der sogenannte Basissatz-Superpositionsfehler auftreten kann. Insbesondere spielt er bei der Berechnung von Bindungsenergien eine Rolle.

Basissatz-Superpositionsfehler (BSSE)

Für ein aus den Monomeren A und B gebildetes Dimer AB wird die Bindungsenergie $V_{AB}(G)$ nach

$$V_{AB}(G) = E_{AB}(G, AB) - E_A(A) - E_B(B)$$

berechnet. Sind die Basissätze A und B nicht vollständig, wird das Dimer AB durch mehr Basisfunktionen beschrieben als die einzelnen Monomere. Die Energie des Komplexes wird dadurch künstlich erniedrigt, da für die Beschreibung z. B. des Monomers B in AB zusätzlich die Basisfunktionen von A benutzt werden.

Eine Möglichkeit, diesen Fehler zu quantifizieren und zu korrigieren ist die sog. Counter Poise-Methode:

$$V_{AB}^{cc}(G) = E_{AB}(G, AB) - E_A(G, AB) - E_B(G, AB)$$

mit $E_A(G, AB)$ und $E_B(G, AB)$ als die Gesamtenergie der Monomere A und B , gerechnet mit dem Basissatz AB und Geometrie G . D.h bei der Berechnung vom Monomer A , ist die Basissatz des anderen Monomers B vorhanden, aber keine Elektronen oder Atome von B . Solche Basisfunktionen werden "ghost functions" genannt.

Übung

1. Untersuchen Sie ob folgende Methoden für das Argon-Dimer größenkonsistent sind: HF, PBE, LDA, B3LYP, MP2, CISD und CCSD. Dabei benutzen Sie den aug-cc-pVDZ Basissatz.
2. Finden Sie heraus, welche der größenkonsistenten Methoden ein gebundenes Argondimer liefert. Dazu können Sie zwei Argon Atome bei unterschiedlichen Abständen ($3 - 10 \text{ \AA}$) berechnen. Berechnen Sie die Bindungsenergie für das Dimer am Gleichgewichtsabstand. Tragen Sie die Energie logarithmisch gegen den Abstand auf.
3. Verwenden Sie dann die Counter Poise-Methode um den BSSE zu vermeiden. Um die "Ghost"-funktionen eines Atoms zu verwenden, müssen Sie "dummy,ar1" vor dem Schlüsselwort der Methode eingeben. Berechnen Sie erneut den Gleichgewichtsabstand und die Bindungsenergie mit der Korrektur des BSSEs.

Ist es nun wichtig, den Basissatz-Superpositionsfehler zu berücksichtigen? Vergleichen Sie Ihre Werte mit dem experimentellen (0.284 Kcal , 3.757 \AA). Versuchen Sie diese Ergebnisse zu verbessern.

Literatur und Hilfreiches

Helgaker T., Jørgensen P., Olsen J.; *Molecular Electronic-Structure Theory*, Wiley, 2000