
Dissoziation von H₂

Protokoll zum theoretisch-chemischen Pratikum

Markus Hermann

Phil Rosenow

Jens Stellhorn

Rebecca Sure

08.04.2011

Inhaltsverzeichnis

1	Theoretische Einleitung	1
1.1	Die Schrödinger Gleichung	1
1.1.1	Die Born-Oppenheimer-Näherung	1
1.2	Die Hartree-Fock-Näherung	2
1.3	Energie einer Slater-Determinante	3
1.3.1	Die Hartree-Fock-Gleichung	7
1.3.2	Koopmans Theorem	9
1.3.3	Restricted und Unrestricted Hartree-Fock	10
1.3.4	Restricted closed-shell-Fall	11
1.3.5	Roothan-Hall-LCAO-Ansatz	12
1.3.6	Die Fock-Matrix	13
1.3.7	Brillouins Theorem	15
1.4	Bestimmung der Korrelationsenergie	16
1.4.1	Konfigurationswechselwirkung	16
1.4.2	Coupled Cluster	23
1.4.3	Møller-Plesset-Störungsrechnung	26
1.4.4	Größenkonsistenz	30
1.5	Dichtefunktionaltheorie	33
1.5.1	Elektronendichte	33
1.5.2	Elektronenpaardichte	34
1.5.3	Austausch-Korrelations-Lochfunktion	35
1.5.4	Das erste Hohenberg-Kohn Theorem	37
1.5.5	Das zweite Hohenberg-Kohn Theorem	38
1.5.6	Der Kohn-Sham Ansatz	38
1.5.7	Die Austausch-Korrelationsenergie	39
1.5.8	Die Austausch- und Korrelationsfunktionale	40
1.5.9	Jacobs Ladder	40
2	Aufgabenstellung	42
3	Ergebnisse der Rechnungen	42
4	Diskussion der Ergebnisse	44
4.1	Diskussion der Kurvenverläufe	44

4.2	Diskussion der Kurvenverläufe für RHF und UHF	45
-----	---	----

1 Theoretische Einleitung

1.1 Die Schrödinger Gleichung

In der Quantenmechanik wird für ein System aus Teilchen eine Wellenfunktion Ψ postuliert, die dieses System vollständig beschreibt. Diese Wellenfunktion selbst ist nicht observabel. Wirkt jedoch ein Operator \mathbf{O} auf Ψ ein, so wird der Erwartungswert o der entsprechenden Observablen erhalten. Zur Bestimmung der Energie E des Systems muss die zeitunabhängige Schrödinger-Gleichung

$$\mathbf{H}\Psi = E\Psi \quad (1)$$

gelöst werden. \mathbf{H} ist der Hamilton-Operator, welcher sich in atomaren Einheiten für ein System mit N Elektronen und M Kernen wie folgt zusammensetzt.

$$\mathbf{H} = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \frac{1}{2}\sum_A^M \frac{1}{m_A}\nabla_A^2 - \sum_i^N \sum_A^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_i^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_A^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{r_{AB}} \quad (2)$$

$$= \mathbf{T}_e + \mathbf{T}_N + \mathbf{V}_{Ne} + \mathbf{V}_{ee} + \mathbf{V}_{NN} \quad (3)$$

A ist die Laufvariable über die M Kerne, i ist die Laufvariable, welche über die N Elektronen zählt. m_A ist die Masse der Kerne, r_{AB} der Abstand zweier Kerne A und B und r_{ij} der Abstand zweier Elektronen i und j . ∇_i^2 ist der Laplace-Operator, welcher die zweifache Differenziation nach allen Raumkoordinaten bewirkt.

Der Hamilton-Operator in (2) besteht aus fünf Termen, wobei die ersten beiden die kinetische Energie der Elektronen \mathbf{T}_e und die der Kerne \mathbf{T}_N beschreiben. Der dritte Term stellt die Elektron-Kern-Anziehung \mathbf{V}_{Ne} dar und die beiden letzten beschreiben die Elektron-Elektron-Abstoßung \mathbf{V}_{ee} und Kern-Kern-Abstoßung \mathbf{V}_{NN} .

1.1.1 Die Born-Oppenheimer-Näherung

Die Born-Oppenheimer-Näherung ist eine der zentralen Näherungen der Quantenmechanik, welche den Hamilton-Operator vereinfacht. Da die Bewegung der Elektronen viel schneller ist, als die der Kerne, kann ein Molekül demnach als System beschrieben werden, in dem sich die Elektronen im konstanten Potential der ruhenden Kerne bewegen. Die Kern-Kern-Abstoßung \mathbf{V}_{NN} in (2) ist somit

konstant und die kinetische Energie der Kerne \mathbf{T}_N gleich Null.

$$\mathbf{H} = \mathbf{T}_N + \mathbf{T}_e + \mathbf{V}_{NN} + \mathbf{V}_{Ne} + \mathbf{V}_{ee} \quad (4)$$

$$= \mathbf{T}_e + \mathbf{V}_{Ne} + \mathbf{V}_{ee} + \mathbf{V}_{NN} \quad (5)$$

$$= \mathbf{H}_e + \mathbf{V}_{NN} \quad (6)$$

Für den elektronische Hamiltonoperator \mathbf{H}_e gilt damit

$$\mathbf{H}_e = -\frac{1}{2}\nabla_e^2 - \sum_i^N \sum_A^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_i^N \sum_j^N \frac{1}{r_{ij}}. \quad (7)$$

Die Wellenfunktion wird nun ebenfalls als elektronische Wellenfunktion Ψ_e betrachtet, wodurch auch eine elektronische Schrödinger-Gleichung resultiert.

$$\mathbf{H}_e \Psi_e = E_e \Psi_e \quad (8)$$

Die erhaltene Energie ist ebenfalls eine elektronische Energie, die sich mit der Kern-Kern-Abstoßung zur Gesamtenergie addiert.

$$E = E_e + V_{NN} = E_e + \sum_A^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{r_{AB}} \quad (9)$$

1.2 Die Hartree-Fock-Näherung

Da sich die Schrödinger-Gleichung für ein Mehrelektronensystem nicht analytisch lösen lässt, sind Näherungen zur Beschreibung der Wellenfunktion nötig. Eine zentrale Näherungsmethode der Quantenchemie ist die Hartree-Fock-Näherung, welche den Hamilton-Operator \mathbf{H} durch eine Summe von Eielektronen-Operatoren, den sogenannten Fock-Operatoren \mathbf{f}_i , ausdrückt.

$$\mathbf{H} = \sum_i^N \mathbf{f}_i \quad (10)$$

Obwohl die Elektronenkorrelation im Bild dieser Näherung vernachlässigt wird, ist der Hartree-Fock-Ansatz oftmals sehr gut. Viele exaktere Methoden, welche die Elektronenkorrelation mit berücksichtigen, bauen auf dieser Näherung auf.

1.3 Energie einer Slater-Determinante

Die Wellenfunktion für ein N -Elektronensystem lässt sich als Slater-Determinante aus orthogonalen Eielektronen-Wellenfunktionen (Spinorbitalen) ausdrücken.

$$\Psi(1, 2, \dots, N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \chi_1(1) & \chi_2(1) & \cdots & \chi_N(1) \\ \chi_1(2) & \chi_2(2) & \cdots & \chi_N(2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \chi_1(N) & \chi_2(N) & \cdots & \chi_N(N) \end{vmatrix} ; \quad \langle \chi_i | \chi_j \rangle = \delta_{ij} \quad (11)$$

Dabei bedeutet $\chi_1(1) = \chi_1(\mathbf{x}_1)$.

Der Hamilton-Operator lässt sich mit Hilfe eines Eielektronen-Operators, der die Bewegung der N Elektronen im Feld der M Kerne beschreibt, und eines Zweielektronen-Operators, der die Elektron-Elektron-Abstoßung beschreibt, ausdrücken.

$$\mathbf{H}_e = \underbrace{-\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_i \sum_A^M \frac{Z_A}{r_{iA}}}_{\sum_i^N \mathbf{h}_i} + \underbrace{\sum_i^N \sum_j^N \frac{1}{r_{ij}}}_{\sum_i^N \sum_{j>i}^N \mathbf{g}_{ij}} \quad (12)$$

$$= \sum_i^N \mathbf{h}_i + \sum_i^N \sum_{j>i}^N \mathbf{g}_{ij} \quad (13)$$

Um nun die Energie dieser Slater-Determinante berechnen zu können, ist es günstig die Slater-Determinante (11) über einen Antisymmetrisierungs-Operator \mathbf{A} zu beschreiben, der auf die Diagonale der Determinante wirkt. \mathbf{A} kann als Summe aller möglichen Permutationen ausgedrückt werden,

$$\Psi = \sqrt{N!} \mathbf{A} \{ \chi_1(1) \chi_2(2) \dots \chi_N(N) \} \quad \text{mit} \quad \mathbf{A} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{n=1}^N (-1)^{p_n} \mathbf{P}_n \quad (14)$$

wobei \mathbf{P}_n der Permutierungs-Operator ist, der die n -te Permutation generiert und p_n die Zahl der Vertauschungen, die nötig ist um diese Permutation zu erreichen. Der Antisymmetrisierungs-Operator \mathbf{A} kommutiert mit dem Hamiltonoperator, da dieser invariant ist gegenüber der Vertauschung der Elektronen. Es gilt also:

$$\mathbf{A} \mathbf{H}_e = \mathbf{H}_e \mathbf{A} \quad (15)$$

Des Weiteren ist \mathbf{A} ein hermitescher Operator, also

$$\mathbf{A} = \mathbf{A}^\dagger \quad (16)$$

und da die Antisymmetrisierung einer bereits antisymmetrischen Funktion keine Änderung bewirkt, ist

$$\mathbf{A}^2 = \mathbf{A} \quad (17)$$

Es ergibt sich somit aus der Schrödinger-Gleichung für die Energie:

$$E = \langle \Psi | \mathbf{H}_e | \Psi \rangle \quad (18)$$

$$\begin{aligned} &= \sqrt{N!} \langle \mathbf{A} \{ \chi_1(1) \chi_2(2) \dots \chi_N(N) \} | \mathbf{H}_e | \mathbf{A} \{ \chi_1(1) \chi_2(2) \dots \chi_N(N) \} \rangle \\ &= \sqrt{N!} \langle \{ \chi_1(1) \chi_2(2) \dots \chi_N(N) \} | \mathbf{A}^\dagger \mathbf{H}_e | \mathbf{A} \{ \chi_1(1) \chi_2(2) \dots \chi_N(N) \} \rangle \\ &= \sqrt{N!} \langle \{ \chi_1(1) \chi_2(2) \dots \chi_N(N) \} | \mathbf{H}_e | \mathbf{A} \{ \chi_1(1) \chi_2(2) \dots \chi_N(N) \} \rangle \end{aligned} \quad (19)$$

Die letzte Umformung darf wegen der oben genannten Eigenschaften von \mathbf{A} durchgeführt werden, da $\mathbf{A}^\dagger \mathbf{H}_e \mathbf{A} = \mathbf{A} \mathbf{H}_e \mathbf{A} = \mathbf{H}_e \mathbf{A} \mathbf{A} = \mathbf{H}_e \mathbf{A}^2 = \mathbf{H}_e \mathbf{A}$. Wird nun für \mathbf{A} der Ausdruck aus (14) eingesetzt, ergibt sich:

$$E = \sum_{n=1}^N (-1)^{p_n} \langle \{ \chi_1(1) \chi_2(2) \dots \chi_N(N) \} | \mathbf{H}_e | \mathbf{P}_n \{ \chi_1(1) \chi_2(2) \dots \chi_N(N) \} \rangle \quad (20)$$

Dieser Ausdruck zerfällt durch die Beschreibung des Hamiltonoperators nach Gleichung (13) in

$$\begin{aligned} E &= \sum_i^N \sum_{n=1}^N (-1)^{p_n} \langle \{ \chi_1(1) \chi_2(2) \dots \chi_N(N) \} | \mathbf{h}_i | \mathbf{P}_n \{ \chi_1(1) \chi_2(2) \dots \chi_N(N) \} \rangle \\ &\quad + \sum_i^N \sum_{j>i}^N \sum_{n=1}^N (-1)^{p_n} \langle \{ \chi_1(1) \chi_2(2) \dots \chi_N(N) \} | \mathbf{g}_{ij} | \mathbf{P}_n \{ \chi_1(1) \chi_2(2) \dots \chi_N(N) \} \rangle \end{aligned} \quad (21)$$

Die beiden Terme enthalten jeweils links das Produkt aus den N Einelektronenwellenfunktionen und rechts alle möglichen Permutationen dieser Produkte. Die Produkte werden im Folgenden der Vereinfachung halber mit Π abgekürzt.

Die Operatoren \mathbf{h}_i und \mathbf{g}_{ij} wirken nur auf eine bzw. zwei der rechts stehenden Einelektronenwellenfunktionen. Daher können alle restlichen $N - 1$ bzw. $N - 2$ Einelektronenwellenfunktionen vor die Operatoren gezogen werden. Im folgenden werden nun eine Reihe an Fallunterscheidungen durchgeführt, wobei die beiden Terme aus (21) getrennt betrachtet werden.

Begonnen wird mit dem Term, der die Einelektronenoperatoren \mathbf{h}_i enthält. Es muss unterschieden werden ob eine Permutation stattfindet ($n \neq 0$) oder nicht ($n = 0$). Findet keine Permutation statt, so ist die linke mit der rechten Seite des Operators identisch. Damit ergibt sich für das Integral im

Falle des Operators \mathbf{h}_1 :

$$\langle \Pi | \mathbf{h}_1 | \Pi \rangle = \langle \{\chi_1(1)\chi_2(2) \dots \chi_N(N)\} | \mathbf{h}_1 | \{\chi_1(1)\chi_2(2) \dots \chi_N(N)\} \rangle \quad (22)$$

$$= \langle \chi_1(1) | \mathbf{h}_1 | \chi_1(1) \rangle \langle \chi_2(2) | \chi_2(2) \rangle \dots \langle \chi_N(N) | \chi_N(N) \rangle \quad (23)$$

$$= \langle \chi_1(1) | \mathbf{h}_1 | \chi_1(1) \rangle = h_i \quad (24)$$

Alle Faktoren bis auf den, der \mathbf{h}_1 enthält, sind gleich Eins, da die Eielektronenwellenfunktionen normiert sind. Somit besitzt das Integral den Wert dieses Faktors. Das gleiche Ergebnis wird für alle anderen Eielektronenoperatoren erhalten.

Findet nun eine Permutation statt, beispielsweise diejenige, die Elektron 1 und 2 vertauscht,

$$\langle \Pi | \mathbf{h}_1 \mathbf{P}_{12} | \Pi \rangle = \langle \{\chi_1(1)\chi_2(2) \dots \chi_N(N)\} | \mathbf{h}_1 | \{\chi_2(1)\chi_1(2) \dots \chi_N(N)\} \rangle \quad (25)$$

$$= \langle \chi_1(1) | \mathbf{h}_1 | \chi_2(1) \rangle \langle \chi_2(2) | \chi_1(2) \rangle \dots \langle \chi_N(N) | \chi_N(N) \rangle \quad (26)$$

$$= 0$$

so wird das Integral insgesamt Null, da das Integral über Elektron 2 auf Grund der Orthogonalität der beiden Wellenfunktionen Null ist. Es tragen also nur solche Elemente zur Energie bei, bei denen keine Permutation stattgefunden hat. Da alle Elektronen identisch sind, gilt somit

$$\sum_i^N \sum_{n=1}^N (-1)^{p_n} \langle \Pi | \mathbf{h}_i | \mathbf{P}_n \Pi \rangle = \sum_i^N \langle \chi_i(1) | \mathbf{h}_1 | \chi_i(1) \rangle = \sum_i^N h_i \quad (27)$$

Nun wird der Zweielektronenterm der Energie betrachtet, wobei analog vorgegangen wird. Werden die beiden Elektronen k und l getauscht, wobei $k, l \neq i, j$, also der Zweielektronenoperator nicht auf die Elektronen wirken kann, ergibt sich im Falle des Operators \mathbf{g}_{12} :

$$\langle \Pi | \mathbf{g}_{12} | \mathbf{P}_{kl} \Pi \rangle$$

$$= \langle \{\chi_1(1)\chi_2(2) \dots \chi_k(k)\chi_l(l) \dots \chi_N(N)\} | \mathbf{g}_{12} | \{\chi_k(1)\chi_2(2) \dots \chi_l(k)\chi_k(l) \dots \chi_N(N)\} \rangle \quad (28)$$

$$= \langle \chi_1(1)\chi_2(2) | \mathbf{g}_{12} | \chi_1(1)\chi_2(2) \rangle \dots \langle \chi_k(k) | \chi_l(k) \rangle \langle \chi_l(l) | \chi_k(l) \rangle \dots \langle \chi_N(N) | \chi_N(N) \rangle \quad (29)$$

$$= 0$$

Erneut sind zwei Integrale Null, womit das gesamte Integral verschwindet. Das Integral verschwindet nur dann nicht, wenn entweder keine Permutation stattfindet, oder die beiden vertauschten Elektronen auch diejenigen sind, auf die der Zweielektronenoperator wirkt.

Findet keine Permutation statt, ergibt sich:

$$\begin{aligned} & \langle \Pi | \mathbf{g}_{12} | \Pi \rangle \\ &= \langle \{ \chi_1(1) \chi_2(2) \dots \chi_k(k) \chi_l(l) \dots \chi_N(N) \} | \mathbf{g}_{12} | \{ \chi_1(1) \chi_2(2) \dots \chi_k(k) \chi_l(l) \dots \chi_N(N) \} \rangle \end{aligned} \quad (30)$$

$$= \langle \chi_1(1) \chi_2(2) | \mathbf{g}_{12} | \chi_1(1) \chi_2(2) \rangle \dots \langle \chi_k(k) | \chi_k(k) \rangle \langle \chi_l(l) | \chi_k(l) \rangle \dots \langle \chi_N(N) | \chi_N(N) \rangle \quad (31)$$

$$= J_{12} \quad (32)$$

Bei Permutation der beiden Elektronen 1 und 2 erhält man:

$$\begin{aligned} & \langle \Pi | \mathbf{g}_{12} \mathbf{P}_{kl} | \Pi \rangle \\ &= \langle \{ \chi_1(1) \chi_2(2) \dots \chi_k(k) \chi_l(l) \dots \chi_N(N) \} | \mathbf{g}_{12} | \{ \chi_2(1) \chi_1(2) \dots \chi_k(k) \chi_l(l) \dots \chi_N(N) \} \rangle \end{aligned} \quad (33)$$

$$= \langle \chi_1(1) \chi_2(2) | \mathbf{g}_{12} | \chi_2(1) \chi_1(2) \rangle \dots \langle \chi_k(k) | \chi_k(k) \rangle \langle \chi_l(l) | \chi_k(l) \rangle \dots \langle \chi_N(N) | \chi_N(N) \rangle \quad (34)$$

$$= K_{12} \quad (35)$$

Die Elemente J_{ij} werden als *Coulomb*-Integrale bezeichnet. Sie beschreiben die klassische repulsive *Coulomb*-Abstoßung zweier Elektronen in den Spinorbitalen χ_i und χ_j . Die Integrale K_{ij} besitzen kein klassisches Analogon. Sie treten nur auf Grund der Ununterscheidbarkeit der Elektronen auf (die Wellenfunktion wurde als Determinante und nicht als einfaches Produkt der Eielektronenwellenfunktionen angesetzt). K_{ij} wird *Austausch*-Integral genannt, die attraktive *Austausch-Wechselwirkung* kann als Korrektur der zu hoch berechnete *Coulomb*-Energie für Elektronen gleichen Spins verstanden werden, da sich diese Elektronen auf Grund des *Pauli*-Prinzips nicht im selben Raumbereich aufhalten dürfen und demnach auch keinen Beitrag zur *Coulomb*-Energie liefern.

Der Beitrag des Zweielektronenterms zu Energie lautet damit:

$$\begin{aligned} & \sum_i^N \sum_{j>i}^N \sum_{n=1}^N (-1)^{p_n} \langle \{ \chi_1(1) \chi_2(2) \dots \chi_N(N) \} | \mathbf{g}_{ij} | \mathbf{P}_n \{ \chi_1(1) \chi_2(2) \dots \chi_N(N) \} \rangle \\ &= \sum_i^N \sum_{j>i}^N (\langle \chi_i(1) \chi_j(2) | \mathbf{g}_{12} | \chi_i(1) \chi_j(2) \rangle - \langle \chi_i(1) \chi_j(2) | \mathbf{g}_{12} | \chi_j(1) \chi_i(2) \rangle) \end{aligned} \quad (36)$$

$$= \sum_i^N \sum_{j>i}^N (J_{ij} - K_{ij}) \quad (37)$$

Das Minuszeichen vor dem Austauschintegral wird durch den Vorfaktor $(-1)^{p_n}$ erzeugt. Der gesamte elektronische Beitrag zu Energie ergibt sich demnach zu:

$$E = \sum_i^N h_i + \sum_i^N \sum_{j>i}^N (J_{ij} - K_{ij}) \quad (38)$$

$$= \sum_i^N h_i + \frac{1}{2} \sum_i^N \sum_{j=1}^N (J_{ij} - K_{ij}) \quad (39)$$

Der Faktor $1/2$ erlaubt, dass beide Summen über alle Elektronen laufen dürfen. Die Coulomb-Selbstwechselwirkung J_{ii} wird dabei durch das zugehörige Austausch-Element K_{ii} heraus gekürzt.

1.3.1 Die Hartree-Fock-Gleichung

Mit dem nun ermittelten Ausdruck für die Energie können diejenigen orthonormierten Eielektronenfunktionen bestimmt werden, für welche die Energie minimal wird. Dies kann durch eine Variationsrechnung und der Einführung *Lagrange'scher Multiplikatoren* ϵ_{ij} erreicht werden; dabei wird nach denjenigen Spinorbitalen gesucht, für welche eine kleine Änderung nicht zu einer Änderung der Gesamtenergie führt:

$$\delta(E - \sum_{ij}^N \epsilon_{ij} \langle \chi_i | \chi_j \rangle) = 0 \quad (40)$$

Dabei ist es zweckmäßig, in Gleichung (39) für die entsprechenden Integrale stattdessen die Coulomb- und Austausch-Operatoren \mathbf{J} und \mathbf{K} zu definieren:

$$E = \sum_i^N \langle \chi_i | h_i | \chi_i \rangle + \frac{1}{2} \sum_{ij}^N (\langle \chi_j | \mathbf{J}_i | \chi_j \rangle - \langle \chi_j | \mathbf{K}_i | \chi_j \rangle) \quad (41)$$

mit:

$$\mathbf{J}_i | \chi_j(j) \rangle = \langle \chi_i(i) | \mathbf{g}_{ij} | \chi_i(i) \rangle | \chi_j(j) \rangle \quad (42)$$

$$\mathbf{K}_i | \chi_j(j) \rangle = \langle \chi_i(i) | \mathbf{g}_{ij} | \chi_j(i) \rangle | \chi_i(j) \rangle \quad (43)$$

Damit ergibt sich die Variation der Energie zu:

$$\begin{aligned} \delta E = \sum_i^N (\langle \delta \chi_i | h_i | \chi_i \rangle + \langle \chi_i | h_i | \delta \chi_i \rangle) &+ \frac{1}{2} \sum_{ij}^N (\langle \delta \chi_i | \mathbf{J}_j - \mathbf{K}_j | \chi_i \rangle + \langle \chi_i | \mathbf{J}_j - \mathbf{K}_j | \delta \chi_i \rangle \\ &+ \langle \delta \chi_j | \mathbf{J}_j - \mathbf{K}_j | \chi_j \rangle + \langle \chi_j | \mathbf{J}_j - \mathbf{K}_j | \delta \chi_j \rangle) \end{aligned} \quad (44)$$

In der Doppelsumme sind jeweils zwei Terme gleich (da die Summe über alle i und j geht) und können daher zusammengefasst und mit dem Vorfaktor gekürzt werden:

$$\delta E = \sum_i^N (\langle \delta\chi_i | h_i | \chi_i \rangle + \langle \chi_i | h_i | \delta\chi_i \rangle) + \sum_{ij}^N (\langle \delta\chi_i | \mathbf{J}_j - \mathbf{K}_j | \chi_i \rangle + \langle \chi_i | \mathbf{J}_j - \mathbf{K}_j | \delta\chi_i \rangle) \quad (45)$$

Wir führen nun den Fock-Operator \mathbf{F} ein:

$$\mathbf{F}_i = \mathbf{h}_i + \sum_j^N (\mathbf{J}_j - \mathbf{K}_j) \quad (46)$$

und erhalten damit:

$$\delta E = \sum_i^N (\langle \delta\chi_i | \mathbf{F}_i | \chi_i \rangle + \langle \chi_i | \mathbf{F}_i | \delta\chi_i \rangle) \quad (47)$$

Das zu Beginn formulierte Variationsproblem gemäß Gl. (40) lässt sich demnach wie folgt ausdrücken:

$$\sum_i^N (\langle \delta\chi_i | \mathbf{F}_i | \chi_i \rangle + \langle \chi_i | \mathbf{F}_i | \delta\chi_i \rangle) - \sum_{ij}^N \epsilon_{ij} (\langle \delta\chi_i | \chi_j \rangle + \langle \chi_i | \delta\chi_j \rangle) = 0 \quad (48)$$

was sich mit $\langle \chi | \delta\chi \rangle = \langle \delta\chi | \chi \rangle^*$ umformen lässt zu:

$$\sum_i^N \langle \delta\chi_i | \mathbf{F}_i | \chi_i \rangle - \sum_{ij}^N \epsilon_{ij} \langle \delta\chi_i | \chi_j \rangle + \sum_i^N \langle \delta\chi_i | \mathbf{F}_i | \chi_i \rangle^* - \sum_{ij}^N \epsilon_{ij} \langle \delta\chi_j | \chi_i \rangle^* = 0 \quad (49)$$

Wenn diese Gleichung für beliebige Variationen von $\langle \delta\chi |$ oder $\langle \delta\chi |^*$ gelten soll, müssen die entsprechenden Terme jeweils verschwinden, also:

$$\sum_i^N \langle \delta\chi_i | \mathbf{F}_i | \chi_i \rangle - \sum_{ij}^N \epsilon_{ij} \langle \delta\chi_i | \chi_j \rangle = 0 \quad (50)$$

$$\sum_i^N \langle \delta\chi_i | \mathbf{F}_i | \chi_i \rangle^* - \sum_{ij}^N \epsilon_{ij} \langle \delta\chi_j | \chi_i \rangle^* = 0 \quad (51)$$

Aus Gl. (50) wird nach Umformung:

$$\mathbf{F}_i \chi_i = \sum_j^N \epsilon_{ij} \chi_j \quad (52)$$

Durch eine unitäre Transformation lässt sich ϵ_{ij} -Matrix diagonalisieren, sodass $\epsilon_{ij} = 0$ und $\epsilon_{ii} = \epsilon_i$. Die erhaltenen Spinorbitale werden als *kanonische* Molekülorbitale bezeichnet; mit ihnen können

nun die *Hartree-Fock-Gleichungen* als (Pseudo-)Eigenwertgleichungen (53) formuliert werden.

$$\mathbf{F}_i \chi'_i = \epsilon_i \chi'_i \quad (53)$$

Die Energie des Gesamtsystems E gemäß Gl. (39) lässt sich nun mit Gl. (46) und Gl. (53) über die Energien der Molekülorbitale ausdrücken:

$$E = \sum_i^N \epsilon_i - \frac{1}{2} \sum_{ij}^N (J_{ij} - K_{ij}) \quad (54)$$

Für die Energien der einzelnen MO's gilt dann:

$$\epsilon_i = \langle \chi_i | \mathbf{F}_i | \chi_i \rangle = h_i + \sum_j^N (J_{ij} - K_{ij}) \quad (55)$$

Hierbei ist allerdings zu beachten, dass Gl. (53) keine wirkliche Eigenwertgleichung darstellt, da der Fock-Operator über \mathbf{J} und \mathbf{K} von allen Molekülorbitalen χ_i und χ_j abhängt; es kann also nur eine iterative Lösung des Problems erfolgen, was zur SCF (*self-consistent field*)-Methode führt.

1.3.2 Koopmans Theorem

Aus der Hartree-Fock-Gleichung folgt für die Energie eines N-Elektronensystems (s. Gl. (39)):

$$E_N = \sum_{i=1}^N h_i + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N [J_{ij} - K_{ij}] \quad (56)$$

Entfernt man ein Elektron aus einem Orbital k aus dem System (was gleichbedeutend mit einer Ionisation ist), und nimmt an, dass sich die Molekülorbitale dabei nicht verändern, erhält man die Energie eines (N-1)-Elektronensystems:

$$E_{N-1}^k = \sum_{i=1}^{N-1} h_i + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=1}^{N-1} [J_{ij} - K_{ij}] \quad (57)$$

Die zur Ionisation notwendige Energie IE_k lässt sich dann einfach als Differenz der beiden Gesamtenergien ausdrücken:

$$IE_k = E_N - E_{N-1}^k = h_k + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N [J_{ik} - K_{ik}] + \frac{1}{2} \sum_{j=1}^N [J_{kj} - K_{kj}] \quad (58)$$

$$= h_k + \sum_{i=1}^N [J_{ik} - K_{ik}] \quad (59)$$

Damit ist die Ionisierungsenergie aber nichts anderes als die Energie des Orbitals k :

$$IE_k = h_k + \sum_{i=1}^N [J_{ik} - K_{ik}] = \epsilon_k \quad (60)$$

Gleiches gilt für die Elektronenaffinität EA_l : Diese ist dann gerade die Differenz der Gesamtenergie des neutralen Systems und des Systems mit einem zusätzlichen Elektron im Orbital l :

$$EA_l = E_{N+1}^l - E_N = \epsilon_l \quad (61)$$

Im Allgemeinen stellen diese als Koopmans' Theorem bekannten Gleichungen aber nur eine grobe Näherung der tatsächlichen Ionisierungsenergie und der Elektronenaffinität dar, da angenommen wird, dass sich die Molekülorbitale bei diesem Vorgang nicht verändern; tatsächlich müsste eigentlich eine neue HF-Rechnung für das veränderte System durchgeführt werden, bei der sich entsprechend andere Orbitale ϕ_i ergeben würden, sodass sich in der Differenz in Gl. (58) nicht mehr formal gleiche Integrale ergeben.

1.3.3 Restricted und Unrestricted Hartree-Fock

Die Slaterdeterminante wurde bei der Ableitung der Hartree-Fock-Gleichungen über Spinorbitale ausgedrückt, welche ein Produkt aus Raumorbital und Spinfunktion (α oder β) sind. Werden keinerlei Einschränkungen bezüglich der Form der Raumorbitale gemacht, so ist die Testfunktion eine *Unrestricted Hartree-Fock* Wellenfunktion. Besitzt ein System eine gerade Anzahl an Elektronen und eine Singulett-Wellenfunktion, ein sogenanntes *closed-shell* System, so wird die Einschränkung gemacht, dass jedes Raumorbital zwei Elektronen enthält, je ein Elektron mit α und ein Elektron mit β Spin. Es resultiert eine *Restricted Hartree-Fock* Wellenfunktion.

Die UHF-Wellenfunktion erlaubt verschiedene Raumorbitale für zwei Elektronen in einem Orbital. Da die RHF-Wellenfunktion Einschränkungen der Variations-Parameter macht, ist die Ener-

gie der UHF-Wellenfunktion immer kleiner oder gleich der Energie der entsprechenden RHF-Wellenfunktion.

1.3.4 Restricted closed-shell-Fall

Ein Spezialfall für ein N -Elektronensystem ist ein System mit abgeschlossenen Schalen, also mit je zwei Elektronen unterschiedlichen Spins in jedem Orbital. Für diesen Fall lässt sich der Energieausdruck gemäß Gl. (39) vereinfachen. Zunächst können die Spinorbitale χ in Produkte aus Raumfunktionen ϕ und Spinfunktionen ω aufgetrennt werden. Für die Coulomb- und Austauschintegrale gilt dann:

$$J_{ij} = \langle \phi_i(i) \phi_j(j) | \mathbf{g}_{ij} | \phi_i(i) \phi_j(j) \rangle \langle \omega_i(i) | \omega_j(j) \rangle \langle \omega_j(j) | \omega_i(i) \rangle \quad (62)$$

$$K_{ij} = \langle \phi_i(i) \phi_j(j) | \mathbf{g}_{ij} | \phi_j(i) \phi_i(j) \rangle \langle \omega_i(i) | \omega_j(i) \rangle \langle \omega_j(j) | \omega_i(j) \rangle \quad (63)$$

In J_{ij} werden beide Spinintegrationen gleich 1, für K_{ij} ergeben sie entweder ebenfalls 1, wenn die Elektronen gleichen Spin aufweisen, und 0, wenn sie ungleichen Spin aufweisen. Damit entfällt die Austauschwechselwirkung für Elektronen mit ungleichem Spin.

Für den *closed-shell*-Fall können die Summationen in Gl. (39) vereinfacht werden: Da sich je zwei Elektronen im selben Orbital aufhalten, können die einzelnen Summationen je statt bis N nur bis $\frac{N}{2}$ ausgeführt werden, wenn dafür jeder Beitrag doppelt gewichtet wird. Außerdem können die Doppelsummen in die Beiträge der Elektronen mit gleichem Spin (ij) und die Beiträge der Elektronen mit ungleichem Spin ($i\bar{j}$) aufgetrennt werden. Damit ergeben sich folgende Umformungen in den Summationen:

$$\sum_i^N \rightarrow 2 \sum_i^{N/2} \quad (64)$$

$$\sum_{ij}^N \rightarrow \frac{1}{2} \sum_{ij}^N + \frac{1}{2} \sum_{i\bar{j}}^N \quad (65)$$

$$\sum_{ij}^N \rightarrow 2 \sum_i^{N/2} 2 \sum_j^{N/2} = 4 \sum_{ij}^{N/2} = 4 \left(\frac{1}{2} \sum_{ij}^{N/2} + \frac{1}{2} \sum_{i\bar{j}}^{N/2} \right) = 2 \sum_{ij}^{N/2} + 2 \sum_{i\bar{j}}^{N/2} \quad (66)$$

Im Beitrag der Elektronen mit ungleichem Spin wird K_{ij} gleich null, und damit:

$$\sum_{i\bar{j}}^{N/2} (J_{ij} - K_{ij}) = \sum_{i\bar{j}}^{N/2} J_{ij} \quad (67)$$

Der Beitrag der Coulomb- und Austauschintegrale aus Gl. (39) wird damit:

$$\frac{1}{2} \sum_{ij}^N (J_{ij} - K_{ij}) = \frac{1}{2} \left(2 \sum_{ij}^{N/2} (J_{ij} - K_{ij}) + 2 \sum_{i\bar{j}}^{N/2} (J_{ij} - K_{ij}) \right) = \sum_{ij}^{N/2} (2J_{ij} - K_{ij}) \quad (68)$$

Es folgt also für den Energieausdruck im *restricted-closed-shell*-Fall:

$$E = \sum_i^{N/2} 2h_i + \sum_{ij}^{N/2} (2J_{ij} - K_{ij}) \quad (69)$$

Es sollte an dieser Stelle erwähnt sein, dass die Integrale in Gl. (69) nicht mehr dieselben wie in Gl. (39) sind, da in Gl. (69) die Integration über die Spinkoordinaten bereits durchgeführt wurde.

1.3.5 Roothan-Hall-LCAO-Ansatz

Zur Lösung der Hartree-Fock-Gleichung (53) ist es nötig, die Molekülorbitale χ_i zu bestimmen; diese sind jedoch im Allgemeinen unbekannt. Im Roothan-Hall-Ansatz werden diese Orbitale durch eine Linearkombination bekannter Funktionen, sog. Atomorbitale η_α , angenähert.

$$\phi_i = \sum_{\alpha}^M C_{\alpha i} \eta_{\alpha} \quad (70)$$

Für diese können prinzipiell alle möglichen Basisfunktionen eingesetzt werden; für eine exakte Lösung würden allerdings unendlich viele solcher Funktionen benötigt ($M \rightarrow \infty$). Da für die Berechnung aber nur eine endliche Anzahl an Funktionen zur Verfügung steht, sollten solche gewählt werden, die möglichst schnell gegen den richtigen Ausdruck konvergieren; außerdem sollen sie die Berechnung der Integrale möglichst einfach machen. In der Praxis haben sich dafür Gauss-Funktionen als optimal erwiesen.

Mit den nun bekannten Basisfunktionen reduziert sich das Problem der Hartree-Fock-Gleichung auf die Berechnung der Koeffizienten $C_{\alpha i}$. Einsetzen der linearkombinierten Orbitale aus Gl. (53) liefert:

$$F \sum_{\alpha}^M C_{\alpha i} \eta_{\alpha} = \epsilon_i \sum_{\alpha}^M C_{\alpha i} \eta_{\alpha} \quad (71)$$

Multiplikation mit η_β^* von links und Intergration liefert:

$$\sum_{\alpha}^M C_{\alpha i} \int \eta_\beta^* F \eta_\alpha d\mathbf{r} = \epsilon_i \sum_{\alpha}^M C_{\alpha i} \int \eta_\beta^* \eta_\alpha d\mathbf{r} \quad (72)$$

Wir definieren nun die Überlappungsmatrix **S** und die Fock-Matrix **F** durch:

$$S_{\alpha\beta} = \int \eta_\beta^* \eta_\alpha d\mathbf{r} \quad (73)$$

$$F_{\alpha\beta} = \int \eta_\beta^* F \eta_\alpha d\mathbf{r} \quad (74)$$

Die Überlappungsmatrix beschreibt damit die Überlappung der Orbitale η_i , die nicht notwendigerweise orthogonal zueinander sind. Damit lässt sich Gl. (71) zusammenfassen zu:

$$\sum_{\alpha}^M F_{\alpha\beta} C_{\alpha i} = \epsilon_i \sum_{\alpha}^M S_{\alpha\beta} C_{\alpha i} \quad (75)$$

Es werden so die Matrizen **S** und **F** durch die Elemente $S_{\alpha\beta}$ bzw. $F_{\alpha\beta}$ definiert und die noch kompaktere Matrix-Darstellung formuliert:

$$\mathbf{FC} = \mathbf{SC}\epsilon \quad (76)$$

Die Matrix **C** ist die Matrix der Koeffizienten $C_{\alpha i}$, und beschreibt damit die gesuchten Molekülorbitale.

1.3.6 Die Fock-Matrix

Für den Fall abgeschlossener Schalen lässt sich der Fock-Operator aus Gl. (46) ausdrücken durch:

$$F = h_i \sum_j^N J_j - \frac{1}{2} K_j \quad (77)$$

Dabei gilt für die Matrixelemente des Fock-Operators in der Basis $\{\eta_\alpha\}$:

$$\begin{aligned}
F_{\alpha\beta} &= \int \eta_\alpha^* F \eta_\beta d\mathbf{r} \\
&= \int \eta_\alpha^* h_i \eta_\beta d\mathbf{r} + \sum_j^N \int \eta_\alpha^* \left(J_j - \frac{1}{2} K_j \right) \eta_\beta d\mathbf{r} \\
&= H_{\alpha\beta}^{core} + \sum_j^N (\alpha\beta|jj) - \frac{1}{2} (\alpha j|j\beta)
\end{aligned} \tag{78}$$

Wobei die Einelektronen-Hamiltonmatrix $H_{\alpha\beta}^{core}$ definiert wurde. Diese ist über die kinetische Energie T der Elektronen und durch das Kernpotential V gegeben und bleibt im Laufe der iterativen Lösung der Hartree-Fock-Gleichung konstant, muss also nur einmal berechnet werden. Lediglich die Zweielektronenintegrale müssen jedes Mal neu bestimmt werden. In diese werden nun die bekannte Linearkombination der Orbitale eingesetzt:

$$F_{\alpha\beta} = H_{\alpha\beta}^{core} + \sum_j^N \sum_{\lambda\mu} C_{\lambda j} C_{\mu j}^* \left((\alpha\beta|jj) - \frac{1}{2} (\alpha j|j\beta) \right) \tag{79}$$

$$\begin{aligned}
&= H_{\alpha\beta}^{core} + \sum_{\lambda\mu} P_{\lambda\mu} \left((\alpha\beta|jj) - \frac{1}{2} (\alpha j|j\beta) \right) \\
&= H_{\alpha\beta}^{core} + G_{\alpha\beta}
\end{aligned} \tag{80}$$

Wobei die Dichtematrix $P_{\lambda\mu}$ und der Mehrelektronenteil $G_{\alpha\beta}$ der Fock-Matrix definiert ist über:

$$P_{\lambda\mu} = \sum_j^N C_{\lambda j} C_{\mu j}^* \tag{81}$$

$$G_{\alpha\beta} = \sum_{\lambda\mu} P_{\lambda\mu} \left((\alpha\beta|jj) - \frac{1}{2} (\alpha j|j\beta) \right) \tag{82}$$

Werden nun orthonormale Basisfunktionen η gewählt, oder werden diese durch entsprechende Umformungen geeignet orthogonalisiert, wird die Überlappungsmatrix \mathbf{S} zur Einheitsmatrix, und mit der inzwischen gefundenen expliziten Darstellung der Fock-Matrix mit den Elementen $F_{\alpha\beta}$ reduziert sich das Problem auf die (pseudo)-Eigenwertgleichung:

$$\mathbf{FC} = \mathbf{C}\epsilon \tag{83}$$

Diese lässt sich durch die Diagonalisierung von \mathbf{F} lösen. Wie allerdings schon bei Gl. (53) angemerkt, handelt es sich hierbei um eine nichtlineare Gleichung, da \mathbf{F} eine Funktion von \mathbf{C} darstellt; es ist

also eine iterative Lösung des Problems notwendig, bei der ein Satz von Basisfunktionen (und damit eine Matrix \mathbf{C}) als *initial guess* vorgegeben werden muss.

1.3.7 Brillouins Theorem

Wie bereits zu Beginn erwähnt, kann die Hartree-Fock-Methode nicht die korrekte Grundzustandsenergie eines realen Systems liefern, da sie die Korrelation der Atome vernachlässigt. Eine Möglichkeit zur Verbesserung dieser Energie ist der Ansatz, die Gesamtwellenfunktion statt aus einer einzigen Determinante aus einer Linearkombination mehrerer Determinanten aufzubauen. Dies ist zum Beispiel möglich durch angeregte Determinanten, die aus der bekannten Grundzustandsdeterminanten $|\Psi_0\rangle$ erhalten werden, indem ein besetztes Orbital ψ_a durch ein nichtbesetztes Orbital ψ_r ersetzt wird. Mit nur einfach angeregten Determinanten $|\Psi_a^r\rangle$ wird folgendes Eigenwertproblem erhalten:

$$\begin{pmatrix} \langle \Psi_0 | \mathbf{H} | \Psi_0 \rangle & \langle \Psi_0 | \mathbf{H} | \Psi_a^r \rangle \\ \langle \Psi_a^r | \mathbf{H} | \Psi_0 \rangle & \langle \Psi_a^r | \mathbf{H} | \Psi_a^r \rangle \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_0 \\ c_a^r \end{pmatrix} = \epsilon_0 \begin{pmatrix} c_0 \\ c_a^r \end{pmatrix} \quad (84)$$

Nun ist aber:

$$\langle \Psi_0 | \mathbf{H} | \Psi_a^r \rangle = \langle \psi_a | F | \psi_r \rangle \quad (85)$$

weswegen Gl. (84) durch die Fock-Matrix formuliert werden kann:

$$\begin{pmatrix} \langle \psi_a | F_{aa} | \psi_a \rangle & \langle \psi_a | F_{ar} | \psi_r \rangle \\ \langle \psi_r | F_{ra} | \psi_a \rangle & \langle \psi_r | F_{rr} | \psi_r \rangle \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_0 \\ c_a^r \end{pmatrix} = \epsilon_0 \begin{pmatrix} c_0 \\ c_a^r \end{pmatrix} \quad (86)$$

Zur Lösung dieses Problems muss die Fock-Matrix diagonalisiert werden; daher werden die Nichtdiagonalelemente gleich null:

$$\langle \Psi_0 | \mathbf{H} | \Psi_a^r \rangle = \langle \psi_a | F | \psi_r \rangle = 0 \quad (87)$$

Dies ist zusammengefasst die Aussage von Brillouins Theorem: Die einfach angeregten Zustände mischen nicht mit dem Grundzustand, und können nicht zur Verbesserung der Grundzustandsenergie herangezogen werden.

1.4 Bestimmung der Korrelationsenergie

Die Differenz zwischen im Rahmen der Born-Oppenheimer-Näherung und des verwendeten Basissatzes exakter (nichtrelativistischer) Energie und der HF-Energie wird als Korrelationsenergie bezeichnet:

$$E_{corr} = E_{ex} - E_{HF}. \quad (88)$$

Die HF-Wellenfunktion ist per Definition die beste aus einer einzelnen Determinanten bestehende Wellenfunktion. Daher ist es opportun, zur Bestimmung der Korrelationsenergie auf der HF-Wellenfunktion aufzubauen. Es gibt diverse gebräuchliche Ansätze, von denen im Folgenden drei vorgestellt werden: Konfigurationswechselwirkung (*configuration interaction* - CI), *Coupled Cluster* (CC) und Störungsrechnungen, vor allem Möller-Plesset-Störungsrechnung (davon v.a. MP2).

1.4.1 Konfigurationswechselwirkung

Zur Verbesserung der Wellenfunktion werden angeregte Zustände miteinbezogen. Dabei werden von der HF-Grundzustandsdeterminanten ausgehend Elektronen formal in virtuelle Zustände angeregt:

$$|\Psi_i^S\rangle = |\Psi_a^r\rangle \quad (89)$$

$$|\Psi_j^D\rangle = |\Psi_{ab}^{rs}\rangle \quad (90)$$

$$|\Psi_k^T\rangle = |\Psi_{abc}^{rst}\rangle \quad (91)$$

...

Die exakte Wellenfunktion wird als Linearkombination aller möglichen Anregungen erhalten:

$$\Psi = a|\Psi_{HF}^0\rangle + \sum_i b_i|\Psi_i^S\rangle + \frac{1}{4} \sum_j c_j|\Psi_j^D\rangle + \frac{1}{36} \sum_k d_k|\Psi_k^T\rangle \dots \quad (92)$$

Die Mischungskoeffizienten a, b_i, c_j, d_k, \dots werden optimiert, um die niedrigste Energie zu erhalten, die gemäß dem Variationstheorem die exakte Energie ist (im Rahmen des Basissatzes). Werden alle Anregungen berücksichtigt, so spricht man von *full*-CI, aufgrund der Größe des Systems ist dies im Allgemeinen jedoch nicht möglich. Es kann also nur ein Teil des von allen Determinanten aufgespannten Raumes genutzt werden. Eine häufig verwendete Methode berücksichtigt Ein- und

Zweifachanregungen (CISD) und erfasst ca. 90% der Korrelationsenergie. Im Fall des Wasserstoffmoleküls ist CISD identisch mit *full*-CI, da dieses nur zwei Elektronen besitzt.

Die Energien einer CI-Wellenfunktion lassen sich als Eigenwerte der CI-Matrix bestimmen. Das Aufstellen der CI-Matrix lässt sich vereinfachen, indem einige Punkte beachtet werden. Gemäß Brillouins Theorem verschwinden alle Matrixelemente, die aus Mischungen der Grundzustandsdeterminanten mit einfach angeregten Determinanten hervorgehen:

$$\langle \Psi^0 | \mathbf{H} | \Psi^S \rangle = 0 \quad (93)$$

Ebenso verschwinden Mischungen von Determinanten, die sich in mehr als zwei Spin-Orbitalen unterscheiden nach den Slater-Condon-Regeln. Zum Beispiel:

$$\langle \Psi^S | \mathbf{H} | \Psi^Q \rangle = 0 \quad (94)$$

Daraus folgt auch, dass Einzelanregungen mit der Grundzustandsdeterminanten indirekt (über die Doppelanregungen) mischen, also nicht komplett vernachlässigt werden können. Sie tragen insbesondere zur Ladungsverteilung im Molekül bei. Für die Energie spielen Doppelanregungen die größte Rolle. Die *full*-CI-Matrix lautet demnach wie folgt:

$$\begin{pmatrix} \langle \Psi^0 | \mathbf{H} | \Psi^0 \rangle & 0 & \langle \Psi^0 | \mathbf{H} | \Psi^D \rangle & 0 & \dots \\ 0 & \langle \Psi^S | \mathbf{H} | \Psi^S \rangle & \langle \Psi^S | \mathbf{H} | \Psi^D \rangle & \langle \Psi^S | \mathbf{H} | \Psi^T \rangle & \dots \\ \langle \Psi^D | \mathbf{H} | \Psi^0 \rangle & \langle \Psi^D | \mathbf{H} | \Psi^S \rangle & \langle \Psi^D | \mathbf{H} | \Psi^D \rangle & \langle \Psi^D | \mathbf{H} | \Psi^T \rangle & \dots \\ 0 & \langle \Psi^T | \mathbf{H} | \Psi^S \rangle & \langle \Psi^T | \mathbf{H} | \Psi^D \rangle & \langle \Psi^T | \mathbf{H} | \Psi^T \rangle & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix} \quad (95)$$

Die *full*-CI-Matrix ist hermitesch. Die Energie des Grundzustands ist der niedrigste Eigenwert der *full*-CI-Matrix. Auf Grundlage dieser Überlegungen soll nun ein Ausdruck für die Korrelationsenergie hergeleitet werden.

Um dies zu bewerkstelligen, wird nun zuerst das Konzept der *intermediate normalization* eingeführt. Da angenommen wird, dass die HF-Wellenfunktion $|\Psi_{HF}^0\rangle$ bereits eine gute Näherung der exakten Grundzustandswellenfunktion $|\Phi_0\rangle$ ist, kann davon ausgegangen werden, dass sie einen wesentlich größeren Beitrag leistet als die angeregten Wellenfunktionen. Ihr Mischungskoeffizient wird daher

auf $a = 1$ gesetzt. Damit lautet die intermediär normalisierte Wellenfunktion:

$$|\Phi_0\rangle = |\Psi_{HF}^0\rangle + \sum_i b_i |\Psi_i^S\rangle + \sum_j c_j |\Psi_j^D\rangle + \sum_k d_k |\Psi_k^T\rangle + \dots \quad (96)$$

Es sollte beachtet werden, dass diese Wellenfunktion nicht normalisiert ist. Es folgt die Schrödinger-Gleichung

$$\mathbf{H}|\Phi_0\rangle = E_{ex}|\Phi_0\rangle. \quad (97)$$

Um die Korrelationsenergie zu erhalten, wird auf beiden Seiten der Gleichung E_{HF} subtrahiert und von links mit $\langle\Psi^0|$ multipliziert.

$$\langle\Psi^0|\mathbf{H} - E_{HF}|\Phi_0\rangle = E_{corr}\langle\Psi^0|\Phi_0\rangle = E_{corr} \quad (98)$$

Nun wird der linke Ausdruck ausformuliert, indem Gleichung (96) für $|\Phi_0\rangle$ eingesetzt wird.

$$\langle\Psi^0|\mathbf{H} - E_{HF}|\Phi_0\rangle = \langle\Psi^0|\mathbf{H} - E_{HF}\left(|\Psi_0\rangle + \sum_i b_i |\Psi_i^S\rangle + \sum_j c_j |\Psi_j^D\rangle + \dots\right) \quad (99)$$

$$= \sum_j c_j \langle\Psi^0|\mathbf{H}|\Psi_j^D\rangle \quad (100)$$

Die Vereinfachung erfolgt aufgrund von Brillouins Theorem und den Slater-Condon-Regeln. Die Korrelationsenergie hängt auf den ersten Blick also nur von den Zweifachanregungen ab. Dennoch können die anderen Terme nicht einfach vernachlässigt werden, da die Mischungskoeffizienten miteinander gekoppelt sind. Dies wird deutlich, wenn statt mit $\langle\Psi^0|$ mit $\langle\Psi^S| = \langle\Psi_a^r|$ multipliziert wird:

$$\langle\Psi_a^r|\mathbf{H} - E_{HF}|\Phi_0\rangle = E_{corr}\langle\Psi_a^r|\Phi_0\rangle \quad (101)$$

$$\sum_{ct} b_c^t \langle\Psi_a^r|\mathbf{H} - E_{HF}|\Psi_c^t\rangle + \sum_{\substack{c<d \\ t<u}} c_{cd}^{tu} \langle\Psi_a^r|\mathbf{H}|\Psi_{cd}^{tu}\rangle + \sum_{\substack{c<d \\ t<u}} d_{acd}^{rtu} \langle\Psi_a^r|\mathbf{H}|\Psi_{acd}^{rtu}\rangle = E_{corr}c_a^r \quad (102)$$

Dabei wurde ausgenutzt, dass Mischungen aus Einzel- und Dreifachanregungen nach Slater-Condon nur dann von Null verschieden sind, wenn eines der drei Grundorbitale und eines der virtuellen Orbitale der Dreifachanregung mit dem entsprechenden Orbital der Einfachanregung identisch ist. Dieses Verfahren lässt sich fortsetzen, bis alle Anregungen erfasst sind. Auf diese Weise wird ein System gekoppelter Gleichungen erhalten, aus denen die Korrelationsenergie erhalten werden kann. Allerdings wird dieses Gleichungssystem schon für relativ kleine Systeme sehr groß, so dass *full*-CI nur für sehr kleine Systeme praktikabel ist. Für das Wasserstoffmolekül soll nun ein Ausdruck

für die Korrelationsenergie hergeleitet werden, anschließend wird ein allgemeiner Ausdruck für die CID-Korrelationsenergie hergeleitet.

CID für H_2 Seien 1 und 2 der Grund- und der angeregte Zustand für das Elektron mit α -Spin und $\bar{1}$ und $\bar{2}$ die entsprechenden Zustände für das Elektron mit β -Spin. Die Grundzustandsdeterminante des Wasserstoffmoleküls mit einem minimalen Basissatz lautet dann

$$|\Psi_0\rangle = |1\bar{1}\rangle. \quad (103)$$

Es ergeben sich eine doppelt und vier einfach angeregte Determinanten, aus denen die CI-Wellenfunktion konstruiert wird:

$$|\Phi_0\rangle = |\Psi_0\rangle + c_1^2|2\bar{1}\rangle + c_1^{\bar{2}}|1\bar{2}\rangle + c_1^2|12\rangle + c_1^{\bar{2}}|\bar{1}\bar{2}\rangle + c_{11}^{2\bar{2}}|2\bar{2}\rangle. \quad (104)$$

Dieser Ausdruck wird nun zunächst spinangepasst. Da es sich beim Grundzustand um einen Singulett-Zustand handelt, müssen auch nur andere Singulett-Zustände berücksichtigt werden. Der zweifach angeregte Zustand ist von vornherein ein Singulett-Zustand, ein weiterer Singulett-Zustand kann per Linearkombination aus zwei einfach angeregten Zuständen erhalten werden. Weiterhin kann der Ausdruck symmetrieangepasst werden. Der Grundzustand und der doppelt angeregte Zustand sind von gerader, der einfach angeregte Singulett-Zustand ist von ungerader Symmetrie (die einfach angeregten Zustände enthalten je eine Funktion gerader und ungerader Symmetrie und weisen daher selbst ungerade Symmetrie auf). Damit lautet die CI-Wellenfunktion:

$$|\Phi_0\rangle = |\Psi_0\rangle + c_{11}^{2\bar{2}}|2\bar{2}\rangle \quad (105)$$

Damit lautet die *full*-CI-Matrix des Wasserstoffmoleküls wie folgt:

$$\mathbf{H} = \begin{pmatrix} \langle \Psi_0 | \mathbf{H} | \Psi_0 \rangle & \langle \Psi_0 | \mathbf{H} | 2\bar{2} \rangle \\ \langle 2\bar{2} | \mathbf{H} | \Psi_0 \rangle & \langle 2\bar{2} | \mathbf{H} | 2\bar{2} \rangle \end{pmatrix} \quad (106)$$

Die Entwicklung der Matrix-Elemente erfolgt analog zu HF:

$$\langle \Psi_0 | \mathbf{H} | \Psi_0 \rangle = E_0 = 2h_{11} + J_{11} \quad (107)$$

$$\langle \Psi_0 | \mathbf{H} | \Psi_{11}^{2\bar{2}} \rangle = \langle \Psi_{11}^{2\bar{2}} | \mathbf{H} | \Psi_0 \rangle = K_{12} \quad (108)$$

$$\langle \Psi_{11}^{2\bar{2}} | \mathbf{H} | \Psi_{11}^{2\bar{2}} \rangle = 2h_{22} + 2J_{12} - K_{12}. \quad (109)$$

Die HF-Orbitalenergien sind

$$\epsilon_1 = h_{11} + J_{11} \quad (110)$$

$$\epsilon_2 = h_{22} + 2J_{12} - K_{12}. \quad (111)$$

Die Diagonalelemente *full*-CI-Matrix lauten damit wie folgt:

$$E_0 = 2\epsilon_1 - J_{11} \quad (112)$$

$$\langle \Psi_{11}^{2\bar{2}} | \mathbf{H} | \Psi_{11}^{2\bar{2}} \rangle = 2\epsilon_2 - 4J_{12} + J_{22} + 2K_{12}. \quad (113)$$

Aus

$$(\mathbf{H} - E_0) |\Phi_0\rangle = E_{corr} |\Phi_0\rangle \quad (114)$$

$$(\mathbf{H} - E_0) \left(|\Psi_0\rangle + c_{11}^{2\bar{2}} |\Psi_{11}^{2\bar{2}}\rangle \right) = E_{corr} \left(|\Psi_0\rangle + c_{11}^{2\bar{2}} |\Psi_{11}^{2\bar{2}}\rangle \right) \quad (115)$$

folgt durch Multiplikation von links mit $\langle \Psi_0 |$

$$E_{corr} = c_{11}^{2\bar{2}} \langle \Psi_0 | \mathbf{H} | \Psi_{11}^{2\bar{2}} \rangle = c_{11}^{2\bar{2}} K_{12}. \quad (116)$$

Analog ergibt Multiplikation mit $\langle \Psi_{11}^{2\bar{2}} |$

$$\langle \Psi_{11}^{2\bar{2}} | \mathbf{H} | \Psi_0 \rangle + c_{11}^{2\bar{2}} \langle \Psi_{11}^{2\bar{2}} | \mathbf{H} - E_0 | \Psi_{11}^{2\bar{2}} \rangle = c_{11}^{2\bar{2}} E_{corr} \quad (117)$$

Zur besseren Übersicht wird für den zweiten Term auf der linken Seite der Gleichung folgende Abkürzung definiert:

$$\langle \Psi_{11}^{2\bar{2}} | \mathbf{H} - E_0 | \Psi_{11}^{2\bar{2}} \rangle = 2(\epsilon_2 - \epsilon_1) + J_{11} + J_{22} - 4J_{12} + 2K_{12} = 2\Delta. \quad (118)$$

Damit lässt sich Gleichung (117) umschreiben zu

$$K_{12} + 2\Delta c_{11}^{2\bar{2}} = c_{11}^{2\bar{2}} E_{corr}. \quad (119)$$

Gleichungen (116) und (119) lassen sich zu einer Matrixgleichung für die Bestimmung von E_{corr} zusammenfassen:

$$\begin{pmatrix} 0 & K_{12} \\ K_{12} & 2\Delta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ c_{11}^{2\bar{2}} \end{pmatrix} = E_{corr} \begin{pmatrix} 1 \\ c_{11}^{2\bar{2}} \end{pmatrix} \quad (120)$$

Umstellen von Gleichung (119) nach c_{11}^{22} und Einsetzen in Gleichung (116) liefert einen quadratischen Ausdruck für die exakte Korrelationsenergie mit der Lösung

$$E_{corr} = \Delta - \sqrt{\Delta^2 + K_{12}^2}. \quad (121)$$

Damit folgt für die exakte Energie eines Wasserstoffmoleküls im Rahmen eines minimalen Basisatzes:

$$E_{ex} = E_0 + E_{corr} = 2h_{11} + J_{11} + \Delta - \sqrt{\Delta^2 + K_{12}^2}. \quad (122)$$

CID im Allgemeinen Im Folgenden soll nun ein allgemeiner Ausdruck für die Korrelationsenergie im CID-Ansatz hergeleitet werden. Die Verwendung von CID zu diesem Zweck hat einige Vorteile. Zum einen wird durch die Verwendung von Doppelanregungen bereits ein großer Teil der Korrelationsenergie erfasst, zum anderen ist der Verzicht auf Einfachanregungen aus Gründen der Übersichtlichkeit sinnvoll. Die intermediär normalisierte Wellenfunktion

$$|\Phi_{CID}\rangle = |\Psi_0\rangle + \sum_{\substack{c<d \\ t<u}} c_{cd}^{tu} |\Psi_{cd}^{tu}\rangle \quad (123)$$

wird in die Schrödinger-Gleichung eingesetzt und E_0 subtrahiert:

$$(\mathbf{H} - E_0) \left(|\Psi_0\rangle + \sum_{\substack{c<d \\ t<u}} c_{cd}^{tu} |\Psi_{cd}^{tu}\rangle \right) = E_{corr} \left(|\Psi_0\rangle + \sum_{\substack{c<d \\ t<u}} c_{cd}^{tu} |\Psi_{cd}^{tu}\rangle \right). \quad (124)$$

Durch Multiplikation mit $\langle\Psi_0|$ und $\langle\Psi_{ab}^{rs}|$ werden verallgemeinerte Ausdrücke für die Gleichungen (116) und (117) erhalten.

$$\sum_{\substack{c<d \\ t<u}} c_{cd}^{tu} \langle\Psi_0|\mathbf{H}|\Psi_{cd}^{tu}\rangle = E_{corr} \quad (125)$$

$$\langle\Psi_{ab}^{rs}|\mathbf{H}|\Psi_0\rangle + \sum_{\substack{c<d \\ t<u}} c_{cd}^{tu} \langle\Psi_{ab}^{rs}|\mathbf{H} - E_0|\Psi_{cd}^{tu}\rangle = c_{ab}^{rs} E_{corr} \quad (126)$$

Zur Vereinfachung der Schreibweise werden folgende Matrizen definiert:

$$(\mathbf{B}_{rasb}) = \langle\Psi_{ab}^{rs}|\mathbf{H}|\Psi_0\rangle \quad (127)$$

$$(\mathbf{D}_{rasb,tcud}) = \langle\Psi_{ab}^{rs}|\mathbf{H} - E_0|\Psi_{cd}^{tu}\rangle \quad (128)$$

$$(\mathbf{c}_{rasb}) = c_{ab}^{rs}. \quad (129)$$

Damit lassen sich die Gleichungen (125) und (126) als Matrizengleichungen umschreiben:

$$\mathbf{B}^\dagger \mathbf{c} = E_{corr} \quad (130)$$

$$\mathbf{B} + \mathbf{D}\mathbf{c} = \mathbf{c}E_{corr} \quad (131)$$

bzw.

$$\begin{pmatrix} 0 & \mathbf{B}^\dagger \\ \mathbf{B} & \mathbf{D} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ \mathbf{c} \end{pmatrix} = E_{corr} \begin{pmatrix} 1 \\ \mathbf{c} \end{pmatrix}. \quad (132)$$

Die Korrelationsenergie ist der kleinste Eigenwert der CI-Matrix. Mit Ausnahme sehr kleiner führen alle Moleküle zu großen Matrizen, die nicht mehr oder nur mit sehr hohem Rechenaufwand bewältigt werden können. Aus praktischen Gründen müssen also diejenigen doppelt angeregten Determinanten selektiert werden, welche die größte Bedeutung für die Korrelationsenergie haben. Dazu wird zunächst Gleichung (131) nach \mathbf{c} umgestellt und in Gleichung (130) eingesetzt. Dies ergibt eine Matrixgleichung für E_{corr} , mit welcher der kleinste Eigenwert der CI-Matrix ermittelt werden kann:

$$E_{corr} = -\mathbf{B}^\dagger (\mathbf{D} - \mathbf{1}E_{corr})^{-1} \mathbf{B}. \quad (133)$$

Diese Gleichung kann nur iterativ gelöst werden. Ein geeigneter erster Ansatz für eine "geratene" Korrelationsenergie E'_{corr} ist

$$E'_{corr} = -\mathbf{B}^\dagger \mathbf{D}^{-1} \mathbf{B}, \quad (134)$$

d.h. E_{corr} wird auf der rechten Seite der Gleichung auf Null gesetzt. Das so erhaltene Ergebnis für E''_{corr} kann dann erneut eingesetzt und das Verfahren bis zur Selbstkonsistenz wiederholt werden. Dieses Verfahren hat bei großen Systemen den Nachteil, dass die Inverse von \mathbf{D} nicht mehr berechnet werden kann, wenn \mathbf{D} zu groß wird. Um dies zu umgehen, wird ausgenutzt, dass die größten Elemente von \mathbf{D} in den meisten Fällen auf der Diagonalen liegen. Es werden alle Nichtdiagonalelemente gleich Null gesetzt. Damit wird \mathbf{D} eine Diagonalmatrix, deren Inverse leicht berechnet werden kann:

$$(\mathbf{D}^{-1})_{rasm, tcud} = \frac{\delta_{ac}\delta_{bd}\delta_{rt}\delta_{su}}{\langle \Psi_{ab}^{rs} | \mathbf{H} - E_0 | \Psi_{ab}^{rs} \rangle}. \quad (135)$$

Sei $E_{corr} \begin{pmatrix} rs \\ ab \end{pmatrix}$ der Beitrag der Funktion Ψ_{ab}^{rs} zur (angenäherten) Korrelationsenergie, so ist letztere die Summe der Einzelbeiträge:

$$E_{corr} \approx - \sum_{\substack{a < b \\ r < s}} \frac{\langle \Psi_0 | \mathbf{H} | \Psi_{ab}^{rs} \rangle \langle \Psi_{ab}^{rs} | \mathbf{H} | \Psi_0 \rangle}{\langle \Psi_{ab}^{rs} | \mathbf{H} - E_0 | \Psi_{ab}^{rs} \rangle} = \sum_{\substack{a < b \\ r < s}} E_{corr} \begin{pmatrix} rs \\ ab \end{pmatrix}. \quad (136)$$

Diese angenäherte Korrelationsenergie kann verwendet werden, um diejenigen Konfigurationen zu ermitteln, die den größten Beitrag zur Korrelationsenergie liefern.

Mittels CI kann das Ergebnis einer HF-Rechnung deutlich verbessert werden. Da CI ebenfalls ein Variationsverfahren ist, ergibt sich somit ein Gütekriterium für Rechnungen. Gegenüber HF hat CI jedoch den Nachteil, dass es - mit Ausnahme von *full*-CI - nicht größenkonsistent ist (zum Begriff der Größenkonsistenz s. Abschnitt 1.4.4). Der Rechenaufwand für CISD steigt mit M_{basis}^6 für den Grenzwert eines großen Basissatzes.

1.4.2 Coupled Cluster

Eine alternative Formulierung der CI-Wellenfunktion lautet

$$\Phi_{CI} = (\mathbf{1} + \mathbf{T}) \Psi_0 = (\mathbf{1} + \mathbf{T}_1 + \mathbf{T}_2 + \mathbf{T}_3 + \dots) \Psi_0. \quad (137)$$

Dabei wurde der Anregungsoperator \mathbf{T} benutzt, der aus der Grundzustandswellenfunktion die angeregten Wellenfunktionen erzeugt:

$$\mathbf{T}_1 \Psi_0 = \sum_a^{occ} \sum_r^{vir} c_a^r \Psi_a^r \quad (138)$$

$$\mathbf{T}_2 \Psi_0 = \sum_{a < b}^{occ} \sum_{r < s}^{vir} c_{ab}^{rs} \Psi_{ab}^{rs} = \frac{1}{4} \sum_{abrs} c_{ab}^{rs} \Psi_{ab}^{rs} \quad (139)$$

...

Im CC-Ansatz lautet die Wellenfunktion

$$\Phi_{CC} = e^{\mathbf{T}} \Psi_0 = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{k!} \mathbf{T}^k \Psi_0 = \left(\mathbf{1} + \mathbf{T} + \frac{1}{2} \mathbf{T}^2 + \frac{1}{6} \mathbf{T}^3 + \dots \right) \Psi_0, \quad (140)$$

wobei der Exponentialterm als Reihe entwickelt wurde. Ausformulieren des Anregungsoperators und Zusammenfassen von Ausdrücken gleicher Anregung führt zu

$$e^{\mathbf{T}} = \mathbf{1} + \mathbf{T}_1 + \left(\mathbf{T}_2 + \frac{1}{2} \mathbf{T}_1^2 \right) + \left(\mathbf{T}_3 + \mathbf{T}_2 \mathbf{T}_1 + \frac{1}{6} \mathbf{T}_1^3 \right) + \dots \quad (141)$$

Der erste Term reproduziert gerade die HF-Wellenfunktion, der zweite Term liefert alle Einfachanregungen. Der erste Klammerausdruck beinhaltet alle Doppelanregungen, wobei sowohl zwei Elektronen aus dem gleichen besetzten in den gleichen virtuellen Zustand angeregt werden können

als auch zwei Elektronen aus verschiedenen besetzten in verschiedene virtuelle Zustände. Der zweite Klammerausdruck umfasst dementsprechend alle Dreifachanregungen usw. Die CC-Schrödinger-Gleichung lautet damit

$$\mathbf{H}e^{\mathbf{T}}\Psi_0 = Ee^{\mathbf{T}}\Psi_0. \quad (142)$$

Diese Gleichung durch einen Variationsansatz zu lösen, ist nicht zielführend, da eine Reihe bis zur Ordnung von N_e entwickelt wird, was nur für sehr kleine Systeme handhabbar ist. Stattdessen wird die CC-Schrödinger-Gleichung auf die Referenzwellenfunktion projiziert und der Exponentialterm entwickelt. Dabei wird ausgenutzt, dass der Hamilton-Operator nur Ein- und Zweielektronenoperatoren enthält, so dass höhere als Doppelanregungen wegfallen:

$$\langle \Psi_0 | \mathbf{H}e^{\mathbf{T}} | \Psi_0 \rangle = E_{CC} \langle \Psi_0 | e^{\mathbf{T}} \Psi_0 \rangle \quad (143)$$

$$E_{CC} = \langle \Psi_0 | \mathbf{H}e^{\mathbf{T}} | \Psi_0 \rangle \quad (144)$$

$$\begin{aligned} &= \langle \Psi_0 | \mathbf{H} \left(\mathbf{1} + \mathbf{T}_1 + \mathbf{T}_2 + \frac{1}{2} \mathbf{T}_1^2 \right) | \Psi_0 \rangle \\ &= \langle \Psi_0 | \mathbf{H} | \Psi_0 \rangle + \langle \Psi_0 | \mathbf{H} | \mathbf{T}_1 \Psi_0 \rangle + \langle \Psi_0 | \mathbf{H} | \mathbf{T}_2 \Psi_0 \rangle + \frac{1}{2} \langle \Psi_0 | \mathbf{H} | \mathbf{T}_1^2 \Psi_0 \rangle \\ &= E_0 + \sum_a^{\text{occ}} \sum_r^{\text{vir}} c_a^r \langle \Psi_0 | \mathbf{H} | \Psi_a^r \rangle + \sum_{a<b}^{\text{occ}} \sum_{r<s}^{\text{vir}} (c_{ab}^{rs} + c_a^r c_b^s - c_a^s c_b^r) \langle \Psi_0 | \mathbf{H} | \Psi_{ab}^{rs} \rangle \end{aligned} \quad (145)$$

Gemäß Brillouins Theorem verschwindet für HF-Orbitale der mittlere Term, die Matrixelemente des letzten Terms sind Zweielektronenintegrale. Damit ist die CC-Energie vollständig von Zweielektronenintegralen und den Koeffizienten der Ein- und Zweifachanregungen bestimmt:

$$E_{CC} = E_0 + \sum_{a<b}^{\text{occ}} \sum_{r<s}^{\text{vir}} (c_{ab}^{rs} + c_a^r c_b^s - c_a^s c_b^r) (\langle \phi_a \phi_b | \phi_r \phi_s \rangle - \langle \phi_a \phi_b | \phi_s \phi_r \rangle) \quad (146)$$

Es müssen also Ausdrücke zur Berechnung der Koeffizienten entwickelt werden. Dazu wird ein Abregungsoperator $e^{-\mathbf{T}}$ eingeführt, der auf Funktionen links von sich wirkt. Dann wird sukzessive von links mit der Grundzustandswellenfunktion und den angeregten Funktionen multipliziert. Multiplikation mit der Grundzustandswellenfunktion hat keinen zusätzlichen Effekt, da es nicht möglich ist, diese abzuregen. Durch Multiplikation mit angeregten Funktionen $\langle \Psi_e^v |$, $\langle \Psi_{ef}^{vw} |$, ... werden zusätzliche Ausdrücke erhalten.

Wie auch bei CI ist es im Allgemeinen unmöglich, alle Anregungen zu erfassen, so dass auch CC auf niedrige Anregungen beschränkt werden muss. Dabei bringt CCS aufgrund von Brillouins Theorem keine Verbesserung gegenüber HF. Die Methode CCSD soll nun etwas genauer betrachtet werden, um einige Charakteristika von CC darzustellen. Die CC-Energie ist durch Gleichung (146) gegeben.

Die Ausdrücke für die Koeffizienten sollen im folgenden entwickelt werden. Für die Multiplikation mit einer einfach angeregten Wellenfunktion $\langle \Psi_e^v |$:

$$\begin{aligned}
& \langle \Psi_e^v e^{-\mathbf{T}} | \mathbf{H} | e^{\mathbf{T}} \Psi_0 \rangle \\
&= \langle \Psi_e^v (1 - \mathbf{T}_1) | \mathbf{H} | \left(1 + \mathbf{T}_1 + \left(\mathbf{T}_2 + \frac{1}{2} \mathbf{T}_1^2 \right) + \left(\mathbf{T}_2 \mathbf{T}_1 + \frac{1}{6} \mathbf{T}_1^3 \right) \right) \Psi_0 \rangle \\
&= \langle \Psi_e^v | \mathbf{H} | \left(\mathbf{T}_1 + \left(\mathbf{T}_2 + \frac{1}{2} \mathbf{T}_1^2 \right) + \left(\mathbf{T}_2 \mathbf{T}_1 + \frac{1}{6} \mathbf{T}_1^3 \right) \right) \Psi_0 \rangle \\
&\quad - c_e^v \langle \Psi_0 | \mathbf{H} | \left(1 + \left(\mathbf{T}_2 + \frac{1}{2} \mathbf{T}_1^2 \right) \right) \Psi_0 \rangle \\
&= \sum_{ar} c_a^r \langle \Psi_e^v | \mathbf{H} | \Psi_a^r \rangle + \sum_{abrs} (c_{ab}^{rs} + \{c_a^r c_b^s\}) \langle \Psi_e^v | \mathbf{H} | \Psi_{ab}^{rs} \rangle + \sum_{abcrts} (\{c_{ab}^{rs} c_c^t\} + \{c_a^r c_b^s c_c^t\}) \langle \Psi_e^v | \mathbf{H} | \Psi_{abc}^{rst} \rangle \\
&\quad - c_e^v E_0 - c_e^v \sum_{abrs} (c_{ab}^{rs} + \{c_a^r c_b^s\}) \langle \Psi_0 | \mathbf{H} | \Psi_{ab}^{rs} \rangle = 0
\end{aligned} \tag{147}$$

Die Ausdrücke in geschweiften Klammern beinhalten alle Permutationen der Indizes, d.h.

$$\{c_{ab}^{rs} c_c^t\} = c_{ab}^{rs} c_c^t - c_{ab}^{rt} c_c^s + c_{ab}^{tr} c_c^s - c_{ab}^{ts} c_c^r + c_{ab}^{st} c_c^r - c_{ab}^{sr} c_c^t. \tag{148}$$

Ähnliche Ausdrücke werden für die Multiplikation mit $\langle \Psi_e^{vw} |$ erhalten, diese werden aufgrund ihrer Länge hier nicht gezeigt. Aus diesen Gleichungen können die Koeffizienten bestimmt werden. Eine gerade für die Multiplikation mit einer zweifach angeregten Wellenfunktion wichtige Eigenschaft von CC ist auch für den hier gezeigten Fall schon ersichtlich. Durch die Entwicklung des Anregungsoperators werden höhere Anregungen erfasst, als für eine entsprechend abgeschnittene CI-Rechnung. So tauchen in Gleichung (147) Dreifachanregungen als Produkt von Einfachanregungen bzw. von Ein- und Zweifachanregungen auf. Ähnliches geschieht für die Betrachtung einer Doppelanregung. In diesem Fall werden Vierfachanregungen als alle möglichen Produkte unabhängiger Doppelanregungen erfasst bzw. abgeschätzt.

$$c_{abcd}^{rstu} \cong c_{ab}^{rs} * c_{cd}^{tu} = \{c_{ab}^{rs} c_{cd}^{tu}\} \tag{149}$$

Dies führt nicht nur zu einer deutlichen Verbesserung der Rechnung, sondern auch dazu, dass abgeschnittenes CC im Unterschied zu abgeschnittenem CI größenkonsistent ist. Allerdings ist CC kein Variationsverfahren. Aus den Gleichungen ist ersichtlich, dass CC bei aller Genauigkeit einen hohen rechnerischen Anspruch stellt - der Rechenaufwand von CCSD wächst mit M_{basis}^6 , der von CCSDT bereits mit M_{basis}^8 . Daher ist CCSD für die meisten Moleküle das höchste praktisch anwendbare CC. Eine weitere häufige Variante ist CCSD(T), in dem die Dreifachanregungen durch Störungsrechnungen abgeschätzt werden.

1.4.3 Møller-Plesset-Störungsrechnung

Auch der störungstheoretische Ansatz hat sich zur Bestimmung der Korrelationsenergie bewährt. Im Folgenden soll nun zunächst die allgemeinere Rayleigh-Schrödinger-Störungstheorie und anschließend die in quantenchemischen Anwendungen verwendete Møller-Plesset-Störungstheorie vorgestellt werden.

Rayleigh-Schrödinger-Störungstheorie Der grundlegende Ansatz der RS-Störungstheorie besteht darin, den Hamiltonoperator \mathbf{H} eines Eigenwertproblems in einen ungestörten Hamiltonoperator \mathbf{H}_0 und einen Störoperator \mathbf{P} zu zerlegen, wobei die Eigenfunktionen und Eigenwerte des ungestörten Hamiltonoperators bekannt seien:

$$\mathbf{H}|\Phi_i\rangle = (\mathbf{H}_0 + \mathbf{P})|\Phi_i\rangle = E_i|\Phi_i\rangle, \quad (150)$$

$$\mathbf{H}_0|\Psi_i^{(0)}\rangle = E_i^{(0)}|\Psi_i^{(0)}\rangle \quad \text{oder kurz} \quad \mathbf{H}_0|i\rangle = E_i^{(0)}|i\rangle. \quad (151)$$

Angenommen die Störung sei klein gegenüber dem ungestörten Hamiltonoperator, dann sind die Eigenfunktionen und -werte des ungestörten Hamiltonoperators denen des Gesamt-Hamiltonoperators bereits ähnlich. Damit können erstere als Ausgangsbasis verwendet werden, um durch sukzessive Verbesserungen letzteren immer weiter angenähert zu werden. Ein Verfahren um dies zu erreichen soll nun hergeleitet werden. Dazu wird zunächst ein Parameter λ eingeführt, mit dem der Störoperator multipliziert wird:

$$\mathbf{H} = \mathbf{H}_0 + \lambda\mathbf{P} \quad (152)$$

Dieser Parameter wird später gleich Eins gesetzt. Nun werden die exakte Eigenfunktion und der exakte Eigenwert als Taylor-Reihe in λ entwickelt:

$$E_i = E_i^{(0)} + \lambda E_i^{(1)} + \lambda^2 E_i^{(2)} + \dots \quad (153a)$$

$$|\Phi_i\rangle = |i\rangle + \lambda|\Psi_i^{(1)}\rangle + \lambda^2|\Psi_i^{(2)}\rangle + \dots \quad (153b)$$

Dabei ist $E_i^{(n)}$ die Energie n -ter Ordnung. Nun sollen die Energien höherer Ordnung mithilfe der Energie nullter Ordnung und der Matrixelemente des Störoperators mit den ungestörten Wellenfunktionen ausgedrückt werden. Dazu wird angenommen, dass die ungestörten Wellenfunktionen orthonormal sind. Dann wird die exakte Wellenfunktion intermediär normalisiert:

$$\langle i|\Phi_i\rangle = \langle i|i\rangle + \lambda\langle i|\Psi_i^{(1)}\rangle + \lambda^2\langle i|\Psi_i^{(2)}\rangle + \dots = 1. \quad (154)$$

Da diese Gleichung für alle Werte von λ gilt, müssen alle λ^n auf beiden Seiten gleich sein. Damit folgt auch, dass die ungestörte Wellenfunktion und die gestörten Wellenfunktionen orthogonal sein müssen:

$$\langle i | \Psi_i^{(n)} \rangle = 0 \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (155)$$

Werden nun die Gleichungen (153b) und (153b) in Gleichung (150) eingesetzt und alle λ^n gleichgesetzt, so folgt

$$\mathbf{H}_0 |i\rangle = E_i^{(0)} |i\rangle \quad (156a)$$

$$\mathbf{H}_0 |\Psi_i^{(1)}\rangle + \mathbf{P} |i\rangle = E_i^{(0)} |\Psi_i^{(1)}\rangle + E_i^{(1)} |i\rangle \quad (156b)$$

$$\mathbf{H}_0 |\Psi_i^{(2)}\rangle + \mathbf{P} |\Psi_i^{(1)}\rangle = E_i^{(0)} |\Psi_i^{(2)}\rangle + E_i^{(1)} |\Psi_i^{(1)}\rangle + E_i^{(2)} |i\rangle \quad (156c)$$

$$\mathbf{H}_0 |\Psi_i^{(3)}\rangle + \mathbf{P} |\Psi_i^{(2)}\rangle = E_i^{(0)} |\Psi_i^{(3)}\rangle + E_i^{(1)} |\Psi_i^{(2)}\rangle + E_i^{(2)} |\Psi_i^{(1)}\rangle + E_i^{(3)} |i\rangle \quad (156d)$$

...

Multiplikation mit $\langle i |$ und Beachtung von Gleichung (155) liefert folgende Ausdrücke für die Energien n -ter Ordnung:

$$E_i^{(0)} = \langle i | \mathbf{H}_0 | i \rangle \quad (157a)$$

$$E_i^{(1)} = \langle i | \mathbf{P} | i \rangle \quad (157b)$$

$$E_i^{(2)} = \langle i | \mathbf{P} | \Psi_i^{(1)} \rangle \quad (157c)$$

$$E_i^{(3)} = \langle i | \mathbf{P} | \Psi_i^{(2)} \rangle \quad (157d)$$

...

Um nun die Energieausdrücke (157a) bis (157d) zu erhalten, müssen zunächst die Gleichungen (156a) bis (156d) gelöst werden. Die ungestörten Wellenfunktionen sind bereits bekannt. Zur Ermittlung des Energieausdrucks zweiter Ordnung wird nun zunächst Gleichung (156b) umgestellt:

$$\left(E_i^{(0)} - \mathbf{H}_0 \right) |\Psi_i^{(1)}\rangle = \left(\mathbf{P} - E_i^{(1)} \right) |i\rangle = \left(\mathbf{P} - \langle i | \mathbf{P} | i \rangle \right) |i\rangle. \quad (158)$$

Um diese Gleichung zu lösen wird nun $|\Psi_i^{(1)}\rangle$ als Linearkombination von ungestörten Wellenfunktionen ausgedrückt:

$$|\Psi_i^{(1)}\rangle = \sum_n c_n^{(1)} |n\rangle. \quad (159)$$

Multiplikation mit $\langle n |$ liefert

$$\langle n | \Psi_i^{(1)} \rangle = c_n^{(1)}. \quad (160)$$

Aus Gleichung (155) folgt, dass $c_i^{(1)} = 0$, woraus sich für $n \neq i$ ergibt:

$$|\Psi_i^{(1)}\rangle = \sum_n |n\rangle \langle n | \Psi_i^{(1)} \rangle. \quad (161)$$

Multiplikation von Gleichung (158) mit $\langle n |$ liefert folglich

$$\left(E_i^{(0)} - E_n^{(0)}\right) \langle n | \Psi_i^{(1)} \rangle = \langle n | \mathbf{P} | i \rangle. \quad (162)$$

Wird nun Gleichung (161) in (157c) eingesetzt, so folgt für den Energieausdruck zweiter Ordnung

$$E_i^{(2)} = \langle i | \mathbf{P} | \Psi_i^{(1)} \rangle = \sum_n \langle i | \mathbf{P} | n \rangle \langle n | \Psi_i^{(1)} \rangle. \quad (163)$$

Unter Einsetzen von Gleichung (162) wird nun der gesuchte Energieausdruck zweiter Ordnung erhalten:

$$E_i^{(2)} = \sum_n \frac{\langle i | \mathbf{P} | n \rangle \langle n | \mathbf{P} | i \rangle}{E_i^{(0)} - E_n^{(0)}} = \sum_n \frac{|\langle i | \mathbf{P} | n \rangle|^2}{E_i^{(0)} - E_n^{(0)}} \quad (164)$$

Der Energieausdruck dritter Ordnung wird analog erhalten und lautet

$$E_i^{(3)} = \sum_{nm} \frac{\langle i | \mathbf{P} | n \rangle \langle n | \mathbf{P} | m \rangle \langle m | \mathbf{P} | i \rangle}{\left(E_i^{(0)} - E_n^{(0)}\right) \left(E_i^{(0)} - E_m^{(0)}\right)} - E_i^{(1)} \sum_n \frac{|\langle i | \mathbf{P} | n \rangle|^2}{\left(E_i^{(0)} - E_n^{(0)}\right)^2}. \quad (165)$$

Møller-Plesset-Störungstheorie In der Møller-Plesset-Störungstheorie wird als ungestörter Operator die Summe über alle Fock-Operatoren eingesetzt:

$$\mathbf{H}_0 = \sum_{i=1}^N \mathbf{F}_i = \sum_{i=1}^N \left(\mathbf{h}_i + \sum_{j=1}^N (\mathbf{J}_i - \mathbf{K}_i) \right) = \sum_{i=1}^N \mathbf{h}_i + \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \mathbf{g}_{ij}. \quad (166)$$

Der Störoperator ist die Differenz aus dem exakten Elektron-Elektron-Potentialoperator und dem HF-Elektron-Elektron-Potentialoperator:

$$\mathbf{P} = \mathbf{H} - \mathbf{H}_0 = \sum_{i < j} r_{ij}^{-1} - \sum_i \mathbf{g}_{ij} \quad (167)$$

Als ungestörte Wellenfunktion wird die HF-Determinante eingesetzt. Der Energieterm nullter Ordnung ist einfach die Summe der Molekülorbitalenergien:

$$E(\text{MP0}) = W_0 = \langle \Psi_0 | \mathbf{H}_0 | \Psi_0 \rangle = \langle \Psi_0 | \sum_{i=1}^N \mathbf{F}_i | \Psi_0 \rangle = \sum_{i=1}^N \epsilon_i \quad (168)$$

Dabei ist zu beachten, dass in MP0 die Elektron-Elektronabstoßung doppelt gezählt wird. Dies wird in MP1 korrigiert. Die Energiekorrektur erster Ordnung ist die Einwirkung des Störoperators auf die Referenzwellenfunktion.

$$\begin{aligned} W_1 &= \langle \Psi_0 | \mathbf{P} | \Psi_0 \rangle = \langle \Psi_0 | \sum_{i < j} r_{ij}^{-1} | \Psi_0 \rangle - \langle \Psi_0 | \sum_i \mathbf{g}_{ij} | \Psi_0 \rangle \\ &= \frac{1}{2} \sum_{ij} \langle ij || ij \rangle - \sum_i \sum_j \langle ij || ij \rangle = -\frac{1}{2} \sum_{ij} \langle ij || ij \rangle \end{aligned} \quad (169)$$

Damit ergibt MP1 gerade die HF-Energie, stellt also noch keine Verbesserung dar.

$$E(\text{MP1}) = W_0 + W_1 = E(\text{HF}) \quad (170)$$

Um eine Verbesserung gegenüber HF zu erzielen, müssen wiederum angeregte Determinanten berücksichtigt werden. Da einfach angeregte Determinanten aufgrund von Brillouins Theorem und der Orthogonalität der Wellenfunktionen keinen zusätzlichen Term ergeben, werden doppelt angeregte Determinanten verwendet. Die Energiekorrektur zweiter Ordnung umfasst die Matrixelemente des Störungsoperators mit den doppelt angeregten Funktionen. Die Energiekorrektur zweiter Ordnung ist

$$W_2 = \sum_{\substack{a < b \\ r < s}} \frac{|\langle \Psi_0 | \mathbf{P} | \Psi_{ab}^{rs} \rangle|^2}{E_0 - E_{ab}^{rs}} = \sum_{\substack{a < b \\ r < s}} \frac{|\langle ab || rs \rangle|^2}{\epsilon_a + \epsilon_b - \epsilon_r - \epsilon_s}. \quad (171)$$

Es müssen also Zweielektronenintegrale über Molekülorbitale gebildet und die Energien der Molekülorbitale verrechnet werden. Damit ist der Energieausdruck für Møller-Plesset-Störungsrechnung zweiter Ordnung:

$$E(\text{MP2}) = W_0 + W_1 + W_2 = \sum_{i=1}^N \epsilon_i - \frac{1}{2} \sum_{ij} \langle ij || ij \rangle + \sum_{\substack{a < b \\ r < s}} \frac{|\langle ab || rs \rangle|^2}{\epsilon_a + \epsilon_b - \epsilon_r - \epsilon_s}. \quad (172)$$

MP2 ist eine größenkonsistente Methode, der Rechenaufwand steigt mit M_{basis}^5 . Es können auch höhere Ordnungen miteinbezogen werden. Die genäherte Energie konvergiert gegen den korrekten Wert. Alle Ordnungen der Møller-Plesset-Störungsrechnung sind größenkonsistent, aber nicht variationell.

1.4.4 Größenkonsistenz

Der wichtige Begriff der Größenkonsistenz bezeichnet den Umstand, dass die Energie eines N -Teilchensystems für $N \rightarrow \infty$ proportional zur Anzahl der Teilchen ist. Diese allgemeine Definition gilt auch für wechselwirkende Teilchen. In einem kleineren, besser vorstellbaren Rahmen kann man sich ein Supermolekül aus identischen, nicht wechselwirkenden Monomeren denken, dessen Gesamtenergie eindeutig die Summe der Monomerenergien sein muss. Die Hartree-Fock-Methode ist ein Beispiel für ein größenkonsistentes Verfahren. Bei post-HF-Methoden ist die Forderung nach Größenkonsistenz dadurch erfüllt, dass die Korrelationsenergie größenkonsistent ist, d.h.

$${}^N E_{corr} = N {}^1 E_{corr} = N \left(\Delta - (\Delta^2 + K_{12}^2)^{1/2} \right), \quad (173)$$

wobei die Notation aus Abschnitt 1.4.1 verwendet wurde. Die beschriebenen Methoden sollen nun dahingehend eingeordnet werden, ob sie das Kriterium der Größenkonsistenz erfüllen. Als exakte Methode erfüllt *full*-CI dieses Kriterium. Abgeschnittenes CI jedoch nicht, was jetzt am Beispiel von CID für ein System von N nicht wechselwirkenden H_2 -Molekülen im Rahmen eines minimalen Basissatzes demonstriert werden soll. Die CID-Wellenfunktion lautet

$$|\Phi_0\rangle = |\Psi_0\rangle + \sum_{i=1}^N c_i |\Psi_i^D\rangle. \quad (174)$$

Damit lautet die CI-Matrixgleichung

$$\begin{pmatrix} 0 & K_{12} & K_{12} & \dots & K_{12} \\ K_{12} & 2\Delta & 0 & \dots & 0 \\ K_{12} & 0 & 2\Delta & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ K_{12} & 0 & 0 & \dots & 2\Delta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ c_1 \\ c_2 \\ \vdots \\ c_N \end{pmatrix} = {}^N E_{corr}(CID) \begin{pmatrix} 1 \\ c_1 \\ c_2 \\ \vdots \\ c_N \end{pmatrix} \quad (175)$$

Für N identische Moleküle sind die Koeffizienten alle gleich:

$$c_i = c = \frac{K_{12}}{{}^N E_{corr}(CID) - 2\Delta} \quad (176)$$

Aus der ersten Reihe von Gleichung (175) folgt für die Korrelationsenergie

$${}^N E_{corr}(CID) = K_{12} \sum_{i=1}^N c_i = N K_{12} c. \quad (177)$$

Kombination dieser beiden Gleichungen und Umstellen nach ${}^N E_{corr}$ ergibt

$${}^N E_{corr}(CID) = \Delta - (\Delta^2 + NK_{12}^2)^{1/2} \neq {}^N E_{corr} \quad (178)$$

Damit ist gezeigt, dass abgeschnittenes CI nicht größenkonsistent ist. Allerdings gilt für kleine Moleküle, dass durch die Einbeziehung von Vierfchanregungen dieser Umstand effektiv vernachlässigt werden kann. Eine Möglichkeit, den Effekt von Vierfchanregungen für kleine Moleküle abzuschätzen ist die Davidson-Korrektur. Die abgeschätzte Korrelationsenergie ist einfach der aus einer CID-Rechnung erhaltene Wert zuzüglich eines Korrekturterms:

$$E_{corr} = E_{corr}(CID) + \Delta E_D \quad (179)$$

$$\Delta E_D = (1 - a^2) E_{corr}(CID). \quad (180)$$

Dabei ist a der Koeffizient der Grundzustandsdeterminanten in der normalisierten CID-Wellenfunktion. Da alle eingehenden Größen im Zuge der CID-Rechnung ohnehin bestimmt werden, liefert die Davidson-Korrektur eine rechengünstige Möglichkeit, die CI-Rechnung zu verbessern und näherungs-weise Größenkonsistenz zu erzielen.

Zum Vergleich soll nun CCD auf das gleiche System angewendet werden. Die Korrelationsenergie des Gesamtsystems ist durch die Matricelemente der nicht angeregten Funktion mit allen Doppelanregungen an einem H_2 -Molekül als

$${}^N E_{corr} = NcK_{12} \quad (181)$$

gegeben. Eine beliebige Doppelanregung und eine Vierfchanregung, die aus einer Doppelanregung am selben und einer an einem anderen Molekül hervorgeht, ergeben folgendes Matricelement:

$$\langle \Psi_i^D | \mathbf{H} | \Psi_{ij}^Q \rangle = \langle \Psi_0 | \mathbf{H} | \Psi_j^D \rangle = K_{12}. \quad (182)$$

Es existieren genau $N - 1$ dieser Matricelemente. Sei der Koeffizient der Vierfchanregung c^2 , so folgt

$$K_{12} + 2\Delta c + (N - 1)K_{12}c^2 = {}^N E_{corr}c = (NcK_{12})c. \quad (183)$$

Vereinfachen und Umstellen nach c ergibt

$$c = \frac{\Delta - (\Delta^2 + K_{12}^2)^{1/2}}{K_{12}}. \quad (184)$$

Damit folgt für die Korrelationsenergie des betrachteten Systems

$${}^N E_{corr}(CCD) = N \left(\Delta - (\Delta^2 + K_{12}^2)^{1/2} \right) = N^1 E_{corr}. \quad (185)$$

CCD ist also größenkonsistent.

Zur Übersicht werden nun die verwendeten Methoden nach dem Kriterium der Größenkonsistenz eingeordnet.

- Größenkonsistent: HF, *full*-CI, CC, MP2
- Nicht größenkonsistent: abgeschnittenes CI

1.5 Dichtefunktionaltheorie

Die Interpretation des Quadrats der Wellenfunktion als Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen führt direkt zum Konzept der Elektronendichte und somit zu den Grundlagen der Dichtefunktionaltheorie.

1.5.1 Elektronendichte

Die Elektronendichte ist definiert als die Integration über die Spinkoordinaten aller Elektronen sowie über alle außer einem Raumorbital.

$$\rho(r_1) = N \int \dots \int |\Psi(\tau_1, \tau_2, \tau_3, \dots, \tau_N)|^2 ds_1 d\tau_2 d\tau_3 \dots d\tau_N. \quad (186)$$

Dabei beschreibt $\rho(r_1)$ die Wahrscheinlichkeitsdichte, also die Wahrscheinlichkeit, dass sich Elektron 1 an Ort r_1 befindet. Der Ununterscheidbarkeit der Elektronen wird durch die Multiplikation der Gleichung mit der Anzahl der Elektronen N Rechnung getragen. Als Randbedingung gilt, dass die Elektronendichte im Unendlichen gegen Null geht und dass bei der Integration über den gesamten Raum die Elektronendichte genau den Wert N erreicht. Im Gegensatz zu Wellenfunktionen ist die Elektronendichte z.B. durch Röntgenbeugungsexperimente observabel. Die Elektronendichte weist ein Maximum an den Kernkoordinaten auf. Die Elektronendichte muss einen endlichen Wert aufweisen; da der Term $-\frac{Z_a}{r_i A}$ aus dem Hartree-Fock Bild jedoch eine Polstelle aufweist, ist die Ableitung der Elektronendichte am Kernort unstetig (cusp). In Abbildung 1 ist die Elektronendichteverteilung für ein Wassermolekül gezeigt.

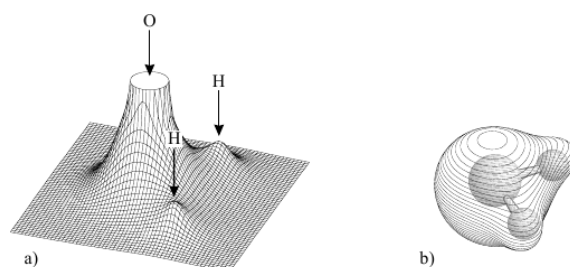


Abbildung 1: Grafische Darstellung der Elektronendichte von H₂O. In Teil (a) wird die Elektronendichte als Projektion in z-Richtung angezeigt, wobei die Atomkerne in der Ebene liegen. Für nicht-planare Moleküle eignet sich eher die Visualisierung wie in Abbildungsteil (b). Dabei repräsentiert eine Umrahmung des Moleküls einen Bereich konstanter Elektronendichte (hier 0.001 a.u.).

1.5.2 Elektronenpaardichte

Die Elektronenpaardichte ρ_2 beschreibt die Wahrscheinlichkeit, dass sich ein Elektron im Raumbereich $d\tau_1$ und gleichzeitig ein zweites im Raumbereich $d\tau_2$ befindet. Sie ist eine wichtige Größe für die Bestimmung der Elektronenkorrelation. Definiert ist sie durch

$$\rho_2(\tau_1, \tau_2) = N(N-1) \int \dots \int |\Psi(\tau_1, \tau_2, \tau_3, \dots, \tau_N)|^2 ds_1 d\tau_3 d\tau_4 \dots d\tau_N. \quad (187)$$

Die Elektronenpaardichte enthält alle Informationen über die Elektronenkorrelation. Unter Vernachlässigung der Elektronen-Elektronen-Wechselwirkung ergäbe sich für die Elektronenpaardichte ein Wert, der als Produkt der Einzelwahrscheinlichkeiten mit einem Vorfaktor beschrieben werden kann.

$$\rho_2(\tau_1, \tau_2) = \rho(\tau_1) \frac{N-1}{N} \rho(\tau_2) \quad (188)$$

Durch Umstellung und Betrachtung der Elektronen-Elektronen-Wechselwirkung erfolgt aus Gleichung (188)

$$\rho_2(\tau_1, \tau_2) = \rho(\tau_1) \frac{N-1}{N} \rho(\tau_2) [1 + f(\tau_1 \tau_2)]. \quad (189)$$

Dabei ist $f(\tau_1 \tau_2)$ der Korrelationsfaktor. $f(\tau_1 \tau_2) = 0$ beschreibt den unkorrelierten Fall, bei welchem jedoch die Selbstwechselwirkung der Elektronen mit berechnet wird, was bei der Integration zu einem falschen Ergebnis führt. Die bedingte Wahrscheinlichkeit $\Omega(\tau_2, \tau_1)$, ein Elektron in τ_2 zu finden, unter der Voraussetzung, dass sich bereits ein Elektron in τ_1 befindet, ist definiert als

$$\Omega(\tau_2, \tau_1) = \frac{\rho_2(\tau_1, \tau_2)}{\rho(\tau_1)} \quad (190)$$

Die Differenz zwischen der bedingten Wahrscheinlichkeit $\Omega(\tau_2, \tau_1)$ und der unkorrelierten Wahrscheinlichkeit ist bedingt durch die Korrektur der Selbstwechselwirkung, der Austausch- und Coulombkorrelation und ergibt sich zu

$$h_{XC}(\tau_1, \tau_2) = \frac{\rho_2(\tau_1, \tau_2)}{\rho(\tau_1)} - \rho(\tau_2) = f(\tau_1, \tau_2) \rho_2(\tau_2) \quad (191)$$

h_{XC} wird als Korrelations-Austauschloch bezeichnet und der Wert der Integration von h_{XC} beträgt -1.

1.5.3 Austausch-Korrelations-Lochfunktion

Die Austausch-Korrelations-Lochfunktion erlaubt ein Verständnis sowohl der Austausch- als auch der Coulombkorrelation auf die Elektronenverteilung innerhalb eines Atoms oder Moleküls. Das Konzept besagt, dass Elektronen ein Loch mit negativer Elektronendichte um sich herum erzeugen. Diese negative Elektronendichte kann nun wieder mit positiver Elektronendichte wechselwirken, so dass es zu einer Anziehung dieser Elektronendichten kommt. Durch Kombination der Anziehung und des Elektron-Elektron-Abstoßungsterm aus dem Hartree-Fock Bild folgt

$$E_{ee} = \langle \Psi | \sum_i^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} | \Psi \rangle = \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho_2(r_1, r_2)}{r_{12}} dr_1 dr_2 \quad (192)$$

daraus ergibt sich

$$E_{ee} = \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{r_{12}} dr_1 dr_2 + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(r_1)h_{XC}(r_1, r_2)}{r_{12}} dr_1 dr_2 \quad (193)$$

Dabei entspricht der erste Term $J[\rho]$ und somit der klassischen Coulombabstoßung sowie der Selbstwechselwirkung der Elektronen mit sich selbst. Der zweite Term beschreibt die Wechselwirkung der Elektronendichte mit der Elektronendichte des Lochs. Weithin korrigiert er die Selbstwechselwirkung. Die XC-Lochfunktion h_{XC} ist unbekannt und charakterisiert das Loch. Je besser die XC-Lochfunktion angefitet werden kann, desto mehr nähert sich h_{XC} der wahren Lochfunktion an. Die Austausch-Korrelations-Lochfunktion kann formal aufgespalten werden in ein Fermi-Loch für Elektronen gleichen Spins und ein Coulomb-Loch, welches für Elektronen beliebigen Spins gilt.

$$h_{XC}(r_1, r_2) = h_X^{\chi_1=\chi_2}(r_1, r_2) + h_C^{\chi_1 \cdot \chi_2}(r_1, r_2) \quad (194)$$

Bei dieser Betrachtung ist zu beachten, dass nur der Kombination aus Coulombloch und Fermiloch eine physikalisch sinnvolle Bedeutung zukommt. Das Fermiloch wird auch im Hartree-Fock-Bild betrachtet, während die Coulombwechselwirkung missachtet wird.

Das Fermiloch Der Beitrag der Fermiloches an der Wellenfunktion ist wesentlich größer als der Beitrag des Coulombloches. Desweiteren lässt sich sagen, dass das Integral über das gesamte Loch gerade

$$\int h_X(r_1, r_2) dr_2 = -1 \quad (195)$$

ergibt. Grund hierfür ist, dass die Integration über den gesamten Raumbereich wiederum N ergeben muss. Durch die Wegnahme dieses Elektrons aus der Betrachtung wird der Fehler der Selbstwechselwirkung des Elektrons wieder bereinigt. Desweiteren folgt aus dem Pauliprinzip, dass das Fermiloch eine negative Dichte von Elektronen gleichen Spins an dieser Stelle aufweisen muss. Für den Fall $r_2 \rightarrow r_1$ gilt

$$h_X(r_2 \rightarrow r_1, r_1) = -\rho(r_1). \quad (196)$$

Das Fermiloches muss überall einen negativen Wert aufweisen und ist sowohl abhängig vom Fermifaktor f_X als auch von der Elektronendichte am Ort r_2 .

$$h_X(r_1, r_2) = \rho(r_2)f_x(r_1, r_2) \quad (197)$$

Daraus folgt, dass das Fermiloch im Allgemeinen nicht kugelförmig ist und sein Wert in der Nähe des Elektrons am größten (negativsten) ist.

Das Coulombloch Die Wahrscheinlichkeit, ein Elektron mit dem Spin χ im gesamten Raum anzutreffen beträgt N_χ , der Anzahl der Elektronen mit eben diesem Spin. Da eine Korrektur für die Selbstwechselwirkung nicht nötig ist, ergibt die Integration über das gesamte Coulombloch genau 0.

$$h_C(r_1, r_2)d\tau_2 = 0 \quad (198)$$

Das Coulombloch hat ein Minimum an der Stelle des Elektrons und weiter von ihm entfernt positive Werte, sodass sich die Summe beider Dichteveränderungen gerade aufhebt.

Fermiloch und Coulombloch am Beispiel des H₂-Moleküls Zur weiteren Verdeutlichung der Zusammenhänge von Fermi- und Coulombloch werden diese am Beispiel von H₂ in Abbildung 2 erläutert. Da beim Wasserstoffatom alle Elektronen gepaart vorliegen, muss keine Pauli-Repulsion betrachtet werden. Die Aufgabe des Fermiloches reduziert sich dadurch allein darauf, die Selbstwechselwirkung der Elektronen zu eliminieren. Das Fermiloch ist über das gesamte Molekül delokalisiert und reduziert die Elektronendichte an den Kernen für jedes Elektron um genau $\frac{1}{2}$. Selbst bei großen Abständen entfernt das Fermiloch für jedes Elektron die Hälfte der Elektronendichte von jedem Kern. Dies führt zu einer zu diffusen Elektronendichte in Kernnähe

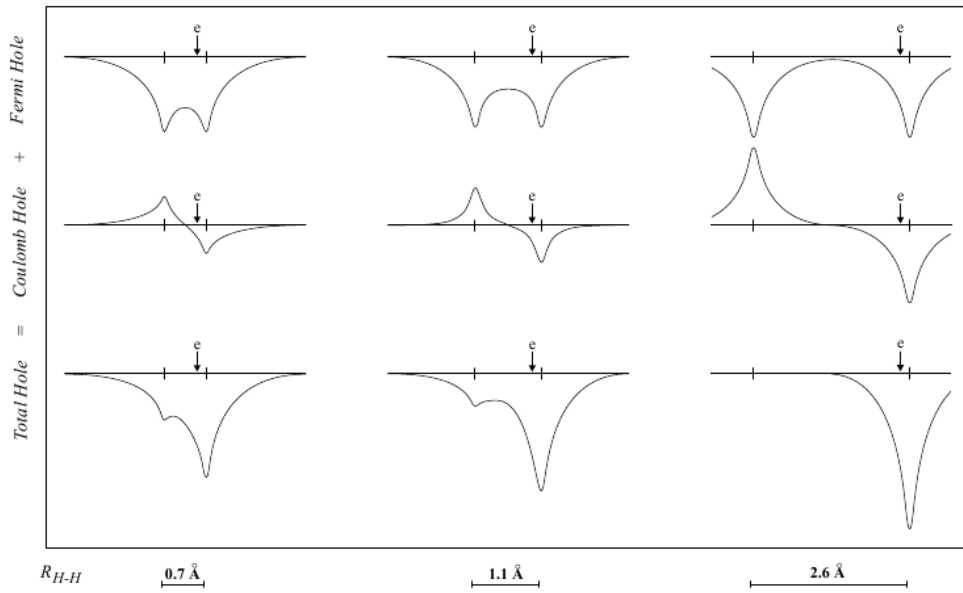


Abbildung 2: Ein anschauliches Beispiele für die Lochfunktionen. Zu sehen sind (von oben nach unten) die Fermi-lochfunktion, die Coulomblochfunktion und die Summe aus beiden Funktionen für ein Elektron in der Nähe des rechten Kerns in Abhängigkeit des Abstands.

und somit zu einer zu geringen Elektron-Kern-Anziehung sowie zu einer zu niedrigen kinetischen Energie der Elektronen.

Durch das Coulombloch wird die Elektronendichte durch ein Elektron in der Nähe des rechten Kerns an dieser Stelle verringert und in der Nähe des linken Kerns erhöht. Dieser Effekt verstärkt sich um so mehr, je weiter entfernt sich die Kerne von einander befinden. Bei großen Entfernungen wird das Coulombloch genau die Hälfte der Elektronendichte in der Nähe des einen Kerns wegnehmen und am anderen Kern anhäufen.

Erst durch die Kombination beider Lochfunktionen wird ein gutes Ergebnis erhalten. So löschen sich bei großem Abstand der Kerne die Elektronendichten des rechten Elektrons am linken Kern aus und die vormals diffuse Elektronendichte am rechten Kern wird durch die Überlagerung näher am Kern lokalisiert. Dies führt zu einer physikalisch sinnvollen Beschreibung der Elektronendichte.

1.5.4 Das erste Hohenberg-Kohn Theorem

Das erste Hohenberg-Kohn Theorem wurde 1964 veröffentlicht und liefert den Beweis, dass die Elektronendichte in der Lage ist, sowohl den exakten Hamiltonoperator als auch alle wichtigen Eigenschaften eines Systems zu beschreiben. Für die Grundzustandsenergie gilt:

$$E_0(\rho_0) = T(\rho_0) + E_{ee}(\rho_0) + E_{Ne}(\rho_0). \quad (199)$$

Die Energie lässt sich in einen systemunabhängigen Teil ($T(\rho_0)$ und $E_{ee}(\rho_0)$) und einen systemabhängigen Teil $E_{Ne}(\rho_0)$ aufspalten. Der systemunabhängige Teil wird zusammengefasst in das Hohenberg-Kohn-Funktional F_{HK} , für welches gilt:

$$F_{HK}(\rho_0) = T(\rho_0) + E_{ee}(\rho_0) = \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \Psi \rangle. \quad (200)$$

1.5.5 Das zweite Hohenberg-Kohn Theorem

Das zweite Hohenberg-Kohn Theorem wurde zeitgleich mit dem ersten veröffentlicht und enthält eine ähnliche Aussage wie das Variationsprinzip. Es sagt aus, dass das Funktional $F_{HK}(\rho)$ die Grundzustandsenergie liefert, für den Fall, dass ρ die Grundzustandselektronendichte beschreibt. Für eine beliebige Elektronendichte $\tilde{\rho}$ folgt

$$E_0(\rho_0) \leq E(\tilde{\rho}) = T(\tilde{\rho}) + E_{ee}(\tilde{\rho}) + E_{Ne}(\tilde{\rho}). \quad (201)$$

Dies sagt aus, dass mit dem korrekten Funktional $F_{HK}(\rho)$ und einer beliebigen Elektronendichte (die den nötigen Restriktionen gehorcht) niemals eine niedrigere Energie als die Grundzustandsenergie erhalten werden kann.

1.5.6 Der Kohn-Sham Ansatz

Der grundlegende Gedanke des Kohn-Sham Ansatzes besteht darin, die kinetische Energie, ähnlich wie bei der Hartree-Fock Methode, über Orbitale auszudrücken, den Kohn-Sham-Orbitalen. Dazu verwendeten Kohn und Sham das Konzept der nicht interagierenden Eielektronenfunktionen. Aus Abschnitt 1.2 ist bekannt, dass die kinetische Energie der Elektronen ausgedrückt werden kann durch

$$T_{HF} = -\frac{1}{2} \sum_i^N \langle \chi_i | \Delta | \chi_i \rangle. \quad (202)$$

Analog zum Hartree-Fock Modell können sämtliche Eielektronenorbitale als Slaterdeterminante ausgedrückt werden. Für die Energien der einzelnen Orbitale gilt somit

$$\hat{f}^{KS} \chi_i = \epsilon_i \chi_i \quad (203)$$

mit dem Einelektronen-Kohn-Sham-Operator \hat{f}^{KS} , welcher als

$$\hat{f}^{KS} = -\frac{1}{2}\Delta + V_s(\vec{r}) \quad (204)$$

definiert ist. Eine wichtige Voraussetzung, die die Kohn-Sham-Orbitale erfüllen müssen, ist, dass die Aufsummierung ihrer Quadrate die Gesamtelektronendichte wiedergeben muss.

$$\sum_i^N \sum_s |\psi_i(\vec{r}, s)|^2 = \rho_0(\vec{r}) \quad (205)$$

Da die kinetische Energie aus Gleichung (204) nicht der wahren kinetischen Energie entspricht, wurde $F(\rho)$ durch Kohn und Sham aufgeteilt in die Bestandteile

$$F(\rho) = T_S(\rho) + V_{ee}(\rho) + V_{Ne}(\rho) + E_{XC}(\rho). \quad (206)$$

Dabei ist $E_{XC}(\rho)$

$$E_{XC} = (T(\rho) - T_S(\rho)) + (J_{ee}(\rho) - J(\rho)) = T_C(\rho) + E_{ncl}(\rho). \quad (207)$$

mit $T(\rho) - T_S(\rho)$ der Differenz zwischen wahren kinetischen Energie und der Energie der Einelektronenfunktionen. $(J_{ee}(\rho) - J(\rho))$ beschreibt den nicht klassischen Anteil der Elektronen-Elektronen-Wechselwirkung. E_{XC} ist unbekannt und kann über verschiedene Verfahren angenähert werden.

1.5.7 Die Austausch-Korrelationsenergie

Obwohl die Austausch-Korrelationsenergie E_{XC} nur einen kleinen Teil der Energie des Gesamtsystems ausmacht, so ist sie doch ein wichtiger Bestandteil. Die Austausch-Korrelations-Energie kann dabei ausgedrückt werden durch Gleichung (193).

$$E_{XC} = \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(r_1)h_{XC}(r_1, r_2)}{r_{12}} dr_1 dr_2 \quad (208)$$

Desweiteren ist sie das Integral der Austausch-Korrelationsenergiedichte über den ganzen Raum

$$E_{XC} = \int \rho(r)\epsilon_{XC}(\rho(r))dr. \quad (209)$$

1.5.8 Die Austausch- und Korrelationsfunktionale

Zur Berechnung der Austausch-Korrelationsenergie müssen verschiedene Vereinfachungen und Annahmen gemacht werden. Eine der ersten Modelle, welches den Namen LDA (Lokal Density Approximation) trägt basiert auf den Ergebnissen, die von einem homogenen Elektronengas bekannt waren. Dabei wird von einer homogenen Elektronendichte mit unendlicher Ausdehnung ausgegangen. Die kinetische Energie eines solchen Systems ist exakt bekannt und aus dieser kann der Wert der Austausch- Korrelationsenergie sowie deren Funktionale sehr genau bestimmt werden. Obwohl die Annahme einer homogenen Elektronendichteverteilung meist nicht angemessen ist, liefert dieses Modell oft bessere Strukturen als HF-Rechnungen mit vergleichbarem Rechenaufwand.

Eine Verbesserung sollte die Korrektur auf Basis von Dichtegradienten werden (GEA, Gradient Expansion Approximation). Durch Einführung einer Ableitung der Elektronendichte werden auch sich langsam ändernde Dichten berücksichtigt. Jedoch liefert dieses Modell keine Verbesserung. Grund dafür ist unter anderem, dass positive Werte im Austausch-Loch erhalten werden. Die GGA (Generalized Gradient Approximation) behebt dieses Problem, indem die positiven Werte aus dem Austauschloch gleich Null gesetzt werden. Durch diese Methode konnten erstmals Ergebnisse erhalten werden, die auch im Bereich der Chemie von Bedeutung waren.

1.5.9 Jacobs Ladder

Zur Einteilung nach dem Niveau von Austausch-Korrelationsfunktionale werden diese häufig in verschiedene Gruppen einsortiert. Häufige erfolgt eine Einteilung anhand der Jacobs Ladder, welche im folgenden kurz erläutert wird.

- Als unterste Sprosse oder auch erste Annahme steht die LDA, die zwar bei Festkörpern gute Ergebnisse liefert, bei Molekülen jedoch meist versagt.
- Die GGA stellt den zweiten Spross der Leiter dar. Vertreter der GGA sind zum Beispiel BP86 und BLYP.
- Bei der meta-GGA wird auch die kinetische Energiedichte der Orbitale betrachtet. Sie stellt das oberste semi-lokale Funktional dar. Als Beispiele seien hier VSXC und TPSS genannt.
- Die hyper-GGA ist ein Ansatz, bei dem auch die Austauschenergiedichte berechnet wird. Die Funktionale der hyper-GGA werden an empirische Daten angefitet. B3LYP ist ein prominenter Vertreter dieses Niveaus.

-
- Die RPA+ (Random Phase Approximation) stellt zur Zeit die oberste Sprosse der Leiter dar. Bei ihr werden auch nicht besetzten Orbitale mit in die Rechnung einbezogen. Sowohl die RPA+ und die hyper-GGA sind nicht-lokale Funktionale. Als Beispiel seien hier B2PLYP und mPW2-PLYP genannt.

Symbolisch weist die Leiter den Weg von der Hartree-Welt, welche als Erde (oder Hölle) dargestellt wird, in den Himmel der exakten Dichtefunktionaltheorie. Jedoch kann nicht per se davon ausgegangen werden, dass ein weiterentwickeltes Funktional auch bessere Werte liefert.

2 Aufgabenstellung

Es sollen Potentialkurven für die Dissoziation von Wasserstoff $\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}$ mit den folgenden Methoden berechnet werden:

- Restricted: RHF, RMP2, RB3LYP, CISD, CCSD
- Unrestricted: UHF, UMP2, UB3LYP, UBP86

Dabei soll für alle Rechnungen der Basissatz 6-31G** genutzt werden. Für jede Methode ist eine Reihe an Einzelpunktrechnungen durchzuführen, wobei Abstände der H-Atome von 0.5-5.0 Å verwendet werden. Im Bereich des Minimums soll ein feinerer Scan durchgeführt werden.

3 Ergebnisse der Rechnungen

In den folgenden drei Graphiken sind die Ergebnisse der berechneten Dissoziationskurven von Wasserstoff für alle verwendeten Methoden dargestellt.

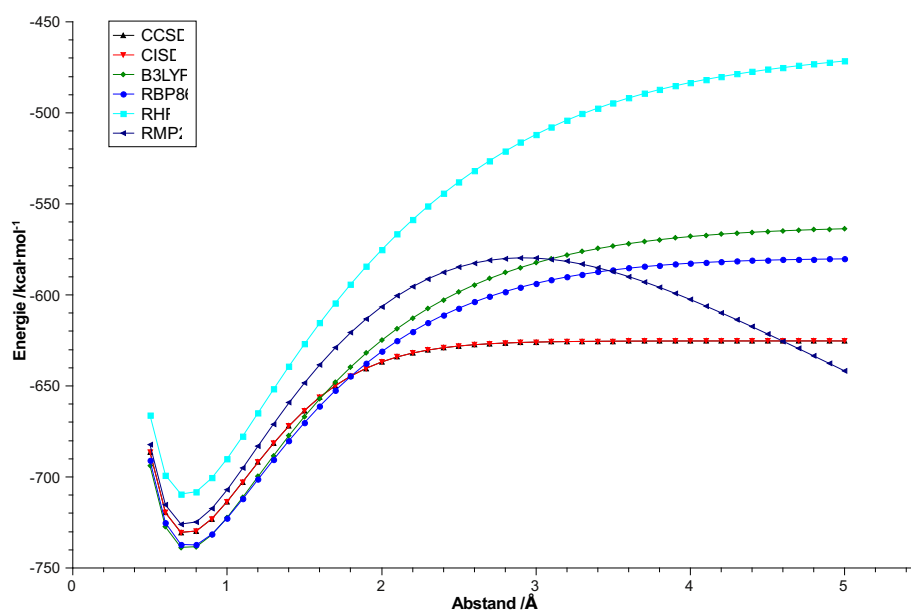


Abbildung 3: Dissoziationskurven für H₂ für die verwendeten *restricted* Methoden.

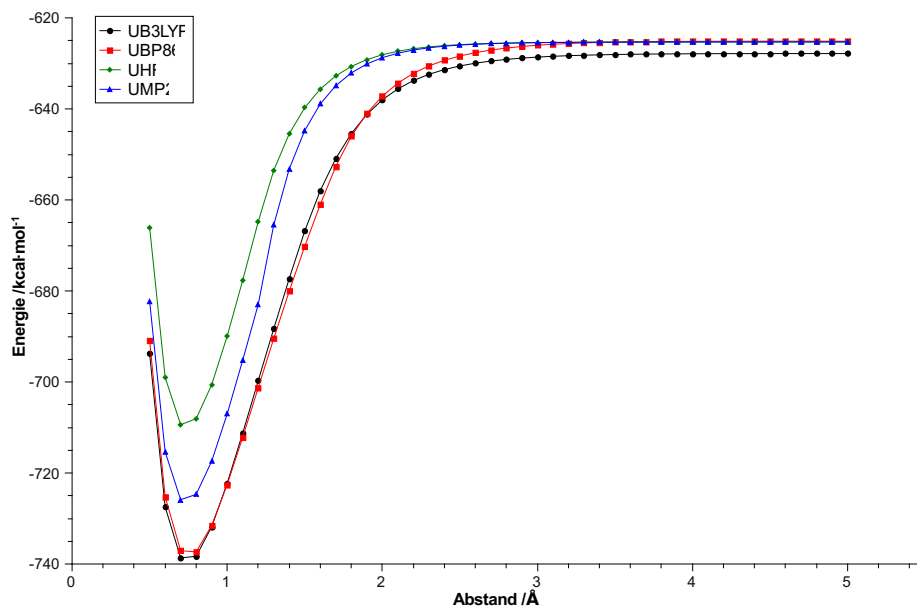


Abbildung 4: Dissoziationskurven für H_2 für die verwendeten *unrestricted* Methoden.

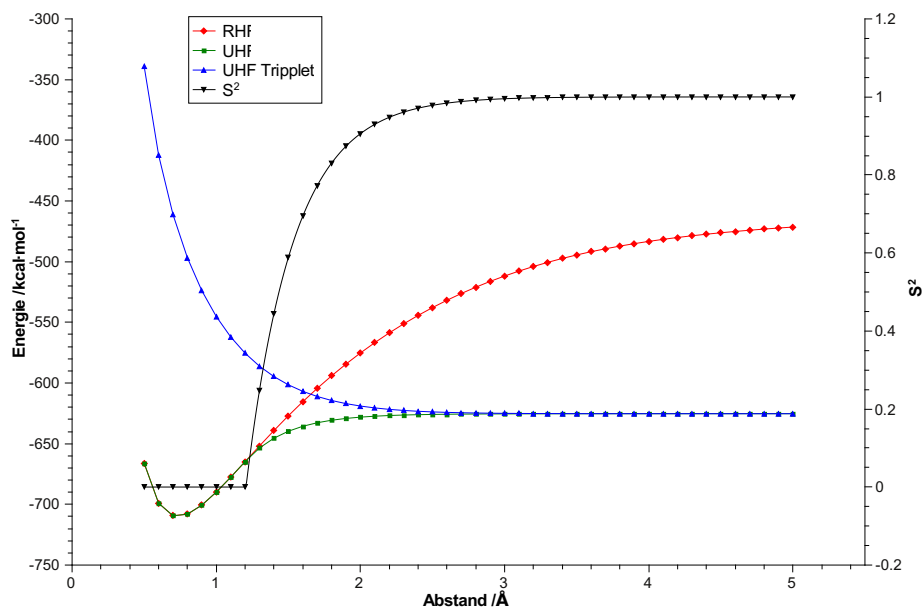


Abbildung 5: Vergleich der erhaltenen Dissoziationskurven für RHF und UHF. Zusätzlich ist der Spinquadratoperator und das Ergebnis für UHF-Rechnung für Triplett- H_2 dargestellt.

4 Diskussion der Ergebnisse

4.1 Diskussion der Kurvenverläufe

Für Wasserstoff ist CISD ein *full*-CI, da maximal eine Doppelanregung der Elektronen stattfinden kann. Im Rahmen des gegebenen Basissatzes liefert CISD somit die exakte Energie. Die Potentialkurve für CCSD verläuft identisch zu CISD. Die beiden DFT-Methoden verlaufen im Minimum sowohl bei den *restricted* als auch bei den *unrestricted* Rechnungen unterhalb der Kurve für CISD. Der Grund hierfür liegt vermutlich daran, dass die beiden verwendeten Dichtefunktionale für das Problem der Dissoziation von Wasserstoff nicht so gut geeignet sind und damit eine tiefere Energie als CISD ergeben. Alle weiteren Kurven liegen im Minimum überhalb der von CISD, wobei RMP2 bzw. UMP2 eine tiefere Energie liefern als RHF bzw. UHF.

Betrachtet man nun das Dissoziationslimit, so stellt man fest, dass die Potentialkurven für CISD und CCSD gegen den korrekten Wert von $-627.5 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ (entspricht -1 Hartree) konvergieren. Die Kurven für RBP86, RB3LYP und RHF konvergieren gegen zu hohe Werte, wobei der Wert für RHF weit oberhalb dem für RB3LYP liegt und dieser wiederum leicht oberhalb dem für RBP86. Es wird beobachtet, dass die Dissoziationskurve der RMP2-Rechnung bei wachsendem Bindungsabstand divergiert. Dies kann leicht verstanden werden, da der HOMO-LUMO-Abstand für *restricted*-Rechnungen immer kleiner wird, bis zur Entartung für große Abstände. Damit strebt aber der Ausdruck im Nenner des MP2-Korrekturterms gegen Null, weshalb die Energie letztlich gegen Unendlich läuft.

Die *unrestricted* Methoden UMP2, UHF und UBP86 konvergieren alle gegen den Wert von $-627.5 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$. Der Konvergenzwert der Potentialkurve für RB3LYP liegt leicht etwas tiefer.

Korrelationsenergie:

Die Korrelationsenergie ist definiert als Differenz zwischen der HF-Energie und der niedrigsten möglichen (d.h. *full*-CI-) Energie in einem gegebenen Basissatz. Physikalisch gesehen entspricht dies der Korrelation der Bewegung der Elektronen, d.h. im Mittel sind sie weiter voneinander entfernt, als durch die HF-Wellenfunktionen beschrieben. Im Gegensatz zu *restricted* HF-Rechnungen schließen *unrestricted* HF-Rechnungen die Korrelationsenergie mit ein.

Es können zwei verschiedene Arten der Elektronenkorrelation unterschieden werden, *dynamische* und *statische* Korrelation. Die *statische* Korrelation ist eine Art "permanente" Korrelation, wo-

bei sich Elektronen, die verschiedene Raumorbitale besetzen, meiden. Diese Korrelation wird dann wichtig, wenn verschiedene Orbitale ähnliche Energien haben (*near-degeneracy effect*). Die Korrelation für H_2 am Dissoziationslimit ist somit rein statisch, da bindendes und antibindendes Molekülorbital entartet sind.

Die *dynamische* Korrelation ist eine Art "spontane" Korrelation zwischen Elektronen, die dasselbe Raumorbital besetzen. Bei Gleichgewichtsabstand in H_2 ist die Korrelation hauptsächlich dynamisch, da H_2 dort He sehr ähnelt. Je größer die Bindungslänge jedoch wird, umso mehr steigt der Anteil an statischer Korrelation.

4.2 Diskussion der Kurvenverläufe für RHF und UHF

Die Verläufe der Dissoziationskurven sind für RHF und UHF bei kleinen Abständen gleich, sie liefern beide dieselbe Energie für den Gleichgewichtsabstand von H_2 . Ab einem bestimmten Punkt, dem sogenannten Instabilitäts-Punkt, laufen die Kurven jedoch auseinander, wobei die Kurve für UHF gegen den korrekten Wert von $-627.5 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ konvergiert, während die Kurve für RHF weiter ansteigt und dann gegen einen weit höheren Wert konvergiert.

Der Grund hierfür liegt darin, dass bei RHF die Einschränkung gemacht wird, dass alle Raumorbitale mit zwei Elektronen besetzt sein sollen. Dies ist allerdings nicht geeignet um die Dissoziation von H_2 zu beschreiben, da genau dann der Fall, dass das Orbital mit zwei Elektronen besetzt ist, nicht mehr zutrifft. Diese Problematik löst UHF, da dort keine Einschränkungen gemacht werden. Zur Erklärung des Dissoziationsproblems für RHF wird nun das Wasserstoffmolekül in einer minimalen Basis mit zwei AOs betrachtet, wobei jedes Atom ein s-Orbital (χ_A und χ_B) besitzt. Eine RHF-Rechnung ergibt zwei MOs (Φ_1 und Φ_2), wobei sich das bindende MO aus der Summe der beiden AOs und das antibindende aus der Differenz der beiden AOs zusammensetzt.

Beide Elektronen besetzen das energetisch niedrigere, bindende MO. Unter Vernachlässigung der Normalisierungskonstanten ergibt sich für die Grundzustands-Slaterdeterminante:

$$\Psi_0^{RHF} = \begin{vmatrix} \Phi_1(1) & \bar{\Phi}_1(1) \\ \Phi_1(2) & \bar{\Phi}_1(2) \end{vmatrix} \quad ; \quad \text{wobei } \Phi_1 = (\chi_A + \chi_B)\alpha \text{ und } \bar{\Phi}_1 = (\chi_A - \chi_B)\beta \quad (210)$$

Die Slaterdeterminante Ψ_0 kann umgeformt werden zu (dabei gilt die Konvention, dass Elektron 1 an erster Stelle steht, Elektron 2 an zweiter):

$$\Psi_0 = \Phi_1(1)\bar{\Phi}_1(2) - \bar{\Phi}_1(1)\Phi_1(2) = \Phi_1(1)\Phi_1(2)(\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)) \quad (211)$$

$$= (\chi_A(1) + \chi_B(1))(\chi_A(2) + \chi_B(2)) \quad (212)$$

$$= \chi_A\chi_A + \chi_B\chi_B - \chi_A\chi_B - \chi_B\chi_A \quad (213)$$

Die Umformung von Gleichung (211) zu (212) darf gemacht werden, da die Spinfunktionen bei Integration wegfallen, da \mathbf{H} spinunabhängig ist. Die Determinante kann demnach über die AOs ausgedrückt werden.

Bei den ersten beiden Terme in Gleichung (213) sind beide Elektronen an jeweils demselben Kern, daher wird dieser Beitrag (H^+H^-) als ionischer Beitrag bezeichnet. Bei den beiden letzten Termen befindet sich je ein Elektron an nur einem Kern, daher ist dieser Beitrag kovalent ($\text{H}\cdot\text{H}\cdot$). Die HF-Wellenfunktion enthält also gleichgroße ionische und kovalente Anteile.

Betrachtet man nun das Verhalten dieser Wellenfunktion bei der Dissoziation, so ergibt sich, dass das Dissoziationslimit zu 50% H^+H^- und zu 50% $\text{H}\cdot\text{H}\cdot$ ist, da Ψ_0 zu gleichen Teilen ionisch und kovalent ist. Die Dissoziaion ergibt allerdings zwei $\text{H}\cdot$ -Radikale, der ionische Beitrag sollte null sein. Daher ist die HF-Dissoziationsenergie viel zu hoch. Das Energieminimum am Gleichgewichtsabstand wird hingegen korrekt beschreiben.

Das Problem der falschen Dissoziationsenergie wird durch die UHF-Wellenfunktion gelöst, welche die Lokalisierung der MOs erlaubt. Dadurch wird allerdings die Symmetrie heruntergesetzt. Analog zu RHF ergibt sich für die Grundzustands-Slater-Determinante bei Vernachlässigung der Normalisierungskonstanten:

$$\Psi_0^{UHF} = \begin{vmatrix} \Phi_1(1) & \bar{\Phi}_1(1) \\ \Phi_1(2) & \bar{\Phi}_1(2) \end{vmatrix} ; \text{ wobei } \Phi_1 = (\chi_A + c\chi_B)\alpha \text{ und } \bar{\Phi}_1 = (c\chi_A + \chi_B)\beta \quad (214)$$

Der optimale Wert von c wird über das Variationsprinzip ermittelt. Ist $c = 1$ ist die UHF-Wellenfunktion identisch zu RHF-Wellenfunktion. Dies ist der Fall bei Gleichgewichtsabstand. Wird die Bindung nun gedreht, erlaubt UHF jedem Elektron an einem Kern zu lokalisieren, wobei c gegen Null geht. Der Punkt ab dem sich die RHF- und UHF-Potentialkurven unterscheiden, wird Instabilitäts-Punkt genannt. Die UHF-Wellenfunktion beschreibt die Dissoziation des H_2 korrekt, aber die Symmetriebrechung der MOs resultiert in zwei zusammenhängenden Konsequenzen: Elektronenkorrelation und Spinkontamination. Zur Betrachtung dieser Folgen wird die Slater-Determinante

aus (214) ausmultipliziert. Es folgt:

$$\begin{aligned}\Psi_0^{UHF} = & c[\chi_A\chi_A + \chi_B\chi_B](\alpha\beta - \beta\alpha) + [\chi_A\chi_B\alpha\beta - c^2\chi_B\chi_A\beta\alpha] \\ & + [c^2\chi_A\chi_B\alpha\beta - \chi_B\chi_A\beta\alpha]\end{aligned}\quad (215)$$

Die Addition und Subtraktion von $\chi_A\chi_B\alpha\beta$ und $\chi_B\chi_A\beta\alpha$ ergibt:

$$\begin{aligned}\Psi_0^{UHF} = & [c(\chi_A\chi_A + \chi_B\chi_B) + (\chi_A\chi_B + \chi_B\chi_A)](\alpha\beta - \beta\alpha) \\ & + (1 - c^2)[\chi_A\chi_B - \chi_B\chi_A](\beta\alpha - \alpha\beta)\end{aligned}\quad (216)$$

Da $0 \leq c \leq 1$ ist, kann durch den ersten Term in (216) der ionische Beitrag im Gegensatz zum kovalenten bei einer Bindungsdehnung reduziert werden. Durch diesen Term wird die Elektronenkorrelation teilweise mit berücksichtigt, was bei RHF nicht der Fall ist.

Zur weiteren Betrachtung von (216) müssen die Slater-Determinanten für die angeregten Zustände hinzugezogen werden. Dabei gibt es eine Determinante für die zweifache Anregung und vier Determinanten für einfache Anregung:

$$\begin{aligned}\Psi_1 &= \begin{vmatrix} \Phi_2(1) & \bar{\Phi}_2(1) \\ \Phi_2(2) & \bar{\Phi}_2(2) \end{vmatrix} \quad \Psi_2 = \begin{vmatrix} \Phi_1(1) & \bar{\Phi}_2(1) \\ \Phi_1(2) & \bar{\Phi}_2(2) \end{vmatrix} \quad \Psi_3 = \begin{vmatrix} \bar{\Phi}_1(1) & \Phi_1(1) \\ \bar{\Phi}_1(2) & \Phi_1(2) \end{vmatrix} \\ \Psi_4 &= \begin{vmatrix} \Phi_1(1) & \Phi_2(1) \\ \Phi_1(2) & \Phi_2(2) \end{vmatrix} \quad \Psi_5 = \begin{vmatrix} \bar{\Phi}_1(1) & \bar{\Phi}_2(1) \\ \bar{\Phi}_1(2) & \bar{\Phi}_2(2) \end{vmatrix}\end{aligned}\quad (217)$$

Da im Folgenden nur Ψ_2 und Ψ_3 relevant sind, werden nun noch diese beiden Determinanten betrachtet. Unter Vernachlässigung aller Konstanten ergibt sich nach Ausmultiplizieren:

$$\Psi_2 = [\chi_A\chi_A - \chi_B\chi_B](\alpha\beta - \beta\alpha) - [\chi_A\chi_B](\alpha\beta + \beta\alpha) \quad (218)$$

$$\Psi_3 = [\chi_A\chi_A - \chi_B\chi_B](\alpha\beta - \beta\alpha) + [\chi_A\chi_B - \chi_B\chi_A](\alpha\beta + \beta\alpha) \quad (219)$$

Durch Subtraktion dieser beiden Wellenfunktionen wird ein reiner Singulett-Zustand $^1\Psi_-$ erhalten:

$$^1\Psi_- = \Psi_2 - \Psi_3 = [\chi_A\chi_A - \chi_B\chi_B](\alpha\beta - \beta\alpha) \quad (220)$$

Addition liefert die Komponente mit $S_z = 0$ des Triplett-Zustandes $^3\Psi_+$:

$$^3\Psi_+ = \Psi_2 + \Psi_3 = [\chi_A\chi_B - \chi_B\chi_A](\alpha\beta + \beta\alpha) \quad (221)$$

Wird Gleichung (216) mit (220) und (221) verglichen, so ergibt sich, dass der erste Term in (216) einen reinen Singulett-Zustand beschreibt und der letzte Teil zwei Triplett-Terme enthält.

Die UHF-Wellenfunktion ist demnach kein reiner Spinzustand, sie enthält sowohl Anteile eines Singulett- als auch Anteile eines Triplett-Zustands. Diese Eigenschaft wird *Spinkontamination* genannt. Für $c = 1$ ist die UHF-Wellenfunktion zur RHF-Wellenfunktion identisch und damit ein reines Singulett. Wird im Dissoziationslimit $c = 0$, so enthält die UHF-Wellenfunktion gleich große Teile von Singulett- und Triplett-Zustand. Bei sehr großen Bindungslängen besitzen Singulett und Triplett dieselbe Energie, die Spinkontamination ist somit irrelevant für die Energie. In der Zwischenregion, in welcher die Bindung noch nicht vollständig gebrochen ist, wird die Spinkontamination allerdings entscheidend.

Die Menge der Spinkontamination wird durch den Erwartungswert des \mathbf{S}^2 -Operators beschrieben. Der theoretische Wert für einen reinen Spin-Zustand ist $S_z(S_z + 1)$, d.h. 0 für ein Singulett, 0.75 für ein Doublett und 2 für ein Triplett. Da eine UHF "Singulett"-Wellenfunktion immer Anteile von Triplett-, Quintett- etc. Zuständen enthält bzw. eine UHF "Doublett"-Wellenfunktion immer Quartett-, Sextett- etc. Anteile besitzt, wird der Wert von \mathbf{S}^2 vom theoretischen abweichen. Der Wert für \mathbf{S}^2 kann mittels räumlicher Überlappung zwischen allen Paaren von α und β Elektronen berechnet werden:

$$\langle \mathbf{S}^2 \rangle = S_z(S_z + 1) + N_\beta - \sum_{ij}^{N_{MO}} \langle \phi_i^\alpha | \phi_j^\beta \rangle. \quad (222)$$

Sind α und β Orbitale identisch, gibt es keine Spinkontamination und die UHF-Wellenfunktion ist identisch zur RHF-Wellenfunktion.