

besetzen als die β Elektronen. Wenn man dies in der Variation der Wellenfunktion zulässt, also den Satz der Orbitale verdoppelt und α und β Orbitale gleichzeitig optimiert, so ist i. A. die Energie niedriger als im ROHF Verfahren. Man nennt dies **Unrestricted HF (UHF)**.

Das Problem bei UHF liegt darin, dass die Wellenfunktionen i.A. nicht mehr reine Spinzustände sind. D.h., es kann vorkommen, dass etwa eine Dublett-Wellenfunktion Anteile an höheren Drehimpulsen aufweist, also Quartett, Sextett etc. Beiträge hat. Diese können durch Projektionstechniken eliminiert werden.

IV. WAS FEHLT? STATISCHE KORRELATION UND VOLLE KONFIGURATIONSWECHSELWIRKUNG

Die HF Theorie beinhaltet die Korrelationen der Elektronen gleichen Spins exakt durch Wahl der Wellenfunktion, vernachlässigt die Coulomb-Korrelation allerdings völlig. Diese Coulomb-Korrelation werden üblicherweise in sogenannte **dynamische** und **statische** Korrelationen unterschieden, obwohl die Unterscheidung nicht exakt präzisierbar ist sondern sich aus zwei Idealfällen motiviert. Die übliche Motivation verwendet zur Illustration das Wasserstoffmolekül.

A. Dynamische Korrelation

Im Grundzustand (Gleichgewichtsabstand der H Atome) des Wasserstoffmoleküls sind die beiden Elektronen im gleichen Orbital mit entgegengesetztem Spin. Dazu gibt es sehr genaue Rechnungen, und die Hartree-Fock Energie ist etwa 0.04H höher als die Exakte. Der Fehler durch Vernachlässigung der dynamischen Korrelation beträgt also 0.04H, was sehr klein ist im Vergleich zur Gesamtenergie. Der Fehler resultiert dadurch, dass die Elektronen faktisch in der Hartree-Näherung behandelt werden, ihre Abstossung nur in gemittelter Weise berücksichtigt ist, das **Coulomb-Loch** nicht in die Rechnung eingeht. Dadurch wird die Coulomb-Abstossung überschätzt, die Energie ist zu positiv! Obwohl diese Energie sehr klein im Vergleich zur Gesamtenergie ist, trägt sie dennoch viel z.B. zu Reaktionsenergien bei. HF ist keine gute Näherung, um Energien und Energiedifferenzen von Molekülen zu

berechnen, für molekulare Geometrien etwa ist HF ganz brauchbar.

B. Statische Korrelation

Hier wird das andere Extrem betrachtet, die Dissoziation von H_2 .

Betrachten wir zunächst die Molekülwellenfunktion, die wir in der Basis der atomaren Wasserstoff 1s Funktionen entwickeln. Das Grundzustands-MO ist eine einfache symmetrische Überlagerung der beiden (normierten!) 1s Funktionen an den Kernen A und B, die mit η_A und η_B bezeichnet werden sollen :

$$\phi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\eta_A + \eta_B) \quad (IV.1)$$

(dies würde man durch Anwendung des Variationsprinzips unter Verwendung dieser Basisfunktionen erhalten, wenn die 1s Funktionen als orthonormal zueinander angenommen werden. Und für grosse Abstände von Atom A und B sind sie faktisch orthogonal, also für die Dissoziation, die wir hier betrachten.)

Die Slaterdeterminante baut sich aus den Spinorbitalen auf:

$$\begin{aligned} \Psi_1(1, 2) &= \frac{1}{\sqrt{2}} \det|\chi_1 \chi_2| = \frac{1}{\sqrt{2}} \phi_1(1)\alpha(1)\phi_1(2)\beta(2) - \frac{1}{\sqrt{2}} \phi_1(2)\alpha(2)\phi_1(1)\beta(1) \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} \phi_1(1)\phi_1(2) [\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)] \end{aligned} \quad (IV.2)$$

Nun wollen wir wissen, wo sich die Elektronen aufhalten, dazu berechnet man die Aufenthaltswahrscheinlichkeit

$$\int \Psi^*(1, 2) \Psi(1, 2) dr_1 d\omega_1 dr_2 d\omega_2$$

Hierbei werden die Spinfreiheitsgrade ausintegriert, betrachten wir daher der Einfachheit halber nur die Orbitale (die Basisfunktionen werden als 'orthonormal' angenommen!):

$$\begin{aligned} \phi_1(1)\phi_1(2) &= \frac{1}{2}(\eta_A(1) + \eta_B(1)) * (\eta_A(2) + \eta_B(2)) \\ &= \frac{1}{2} [\eta_A(1)\eta_A(2) + \eta_A(1)\eta_B(2) + \eta_B(1)\eta_A(2) + \eta_B(1)\eta_B(2)] \end{aligned} \quad (IV.3)$$

Die beiden gemischten Terme $\eta_A\eta_B$ beschreiben das dissoziierte Molekül mit einem Elektron auf jedem Atom, also eine Situation wie man sie erwartet. Die beiden Terme $\eta_A\eta_A$

und $\eta_B\eta_B$ beschreiben die **'ionischen'** Zustände, also H^+H^- und H^-H^+ . Der Umstand, dass das H_2 Molekül in HF zu 50% als ionisch beschrieben wird ist für den Grundzustand angemessen, nicht aber für den dissoziierten Zustand. Daher ist die Dissoziationsenergie in HF durch die Elektronenrepulsion auf dem anionischen H viel zu hoch (0.25H!).

Interessant ist nun Folgendes: Es lässt sich aus den Basisfunktionen ein weiteres Orbital aufbauen:

$$\phi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\eta_A - \eta_B) \quad (\text{IV.4})$$

(es gibt wegen der Symmetrie des Moleküls nur diese beiden Möglichkeiten ϕ_1 und ϕ_2 !) mit der daraus aufgebauten Slaterdeterminante $\Psi_2(1, 2)$

$$\Psi_2(1, 2) = \frac{1}{\sqrt{2}}\phi_2(1)\alpha(1)\phi_2(2)\beta(2) - \frac{1}{\sqrt{2}}\phi_2(2)\alpha(2)\phi_2(1)\beta(1)$$

Wenn man diese beiden Determinanten kombiniert

$$\Psi_{Diss}(1, 2) = \Psi_1(1, 2) + \Psi_2(1, 2),$$

so ergibt sich für die Orbitale:

$$\eta_A(1)\eta_B(2) + \eta_B(1)\eta_A(2),$$

Beweis: Hausaufgabe!

also nur die **'kovalenten'** Beiträge der Wellenfunktion. Diese Wellenfunktion ist für den dissoziierten Zustand geeignet, weniger aber für den Gleichgewichtsabstand!

Um einen allgemeinen Ansatz für das H_2 Molekül zu bekommen, könnte man auf die Idee kommen, die beiden Slater-Determinanten wie folgt zu kombinieren:

$$\Psi_{allgemein}(1, 2) = a_1\Psi_1(1, 2) + a_2\Psi_2(1, 2), \quad (\text{IV.5})$$

Die Koeffizienten a_i würden dann für alle Geometrien gesondert optimiert, insbesondere würde man für den Gleichgewichtszustand $a_2 \approx 0$ und für den dissoziierten Zustand $a_1 = a_2$ erhalten.

Betrachten wir nochmals die Orbitale: Natürlich sind die atomaren Basisfunktionen nicht 'orthogonal' zueinander, sie haben einen Überlapp

$$S_{AB} = \langle \eta_A | \eta_B \rangle$$

Eine Normierung der Orbitale ϕ führt dann auf:

$$\begin{aligned}\phi_1 &= \frac{1}{\sqrt{2(1+S_{AB})}}(\eta_A + \eta_B) \\ \phi_2 &= \frac{1}{\sqrt{2(1-S_{AB})}}(\eta_A - \eta_B)\end{aligned}\tag{IV.6}$$

Der Überlapp führt zu dem Beitrag von S im Normierungsfaktor.

Beweis: Hausaufgabe

$$|\phi_1|^2 \approx |\eta_A|^2 + 2|\eta_A\eta_B| + |\eta_B|^2$$

Anschaulich gesprochen akkumuliert dieser Zustand Elektronendichte im Überlappbereich, also zwischen den Atomen in der Bindung, während

$$|\phi_2|^2 \approx |\eta_A|^2 - 2|\eta_A\eta_B| + |\eta_B|^2$$

im Bindungsbereich Elektronendichte eliminiert. ϕ_1 führt zu einer chemischen Bindung, ϕ_2 zu einer Abstossung der Atome, man spricht daher von bindenden und nicht-bindenden Orbitalen mit den Energien:

$$E_0 = \langle \Psi_1 | \hat{H} | \Psi_1 \rangle,$$

$$E_2 = \langle \Psi_2 | \hat{H} | \Psi_2 \rangle$$

und $E_0 < E_2$. E_0 ist die Energie des elektronischen Grundzustandes und E_2 die des zweiten elektronisch angeregten Zustandes. Die ersten elektronisch angeregten Zustände erhält man durch Bildung der Slater-Determinante bestehend aus ϕ_1 und ϕ_2 .

Dies ist die Idee der **Configuration Interaction (CI)** Methode. Die Wellenfunktion wird aus mehreren Slater Determinanten aufgebaut.

(i) Dazu benötigt man zunächst die Orbitale ϕ_i , die man z.B. aus einer HF Rechnung mit den Basisfunktionen η_ν gewinnen kann. Aus den ϕ_i werden dann die Determinanten aufgebaut, indem die Elektronen auf die Orbitale verteilt werden: $\phi_1(1)\phi_1(2)$ beschreibt den elektronischen Grundzustand, ein Singulett Zustand mit beiden Elektronen in ϕ_1 . $\phi_1(1)\phi_2(2)$ ist der erste elektronisch angeregte Zustand, ein Elektron ist in ϕ_2 angeregt. Dieser Zustand kann ein Singulett oder ein Triplett sein, je nachdem man zwei α Spinfunktionen besetzt oder eine α und eine β . $\phi_2(1)\phi_2(2)$ ist dann der doppelt angeregte Singulett, beide Elektronen sind in ϕ_2 mit antiparallelem Spin.

(ii) Danach optimiert man die Koeffizienten a_i , mit denen die Determinanten linear kombiniert werden.

Dynamische vs. statische Korrelation:

An dieser Stelle sieht man, dass die Unterscheidung der beiden Korrelationsarten formal nicht eindeutig gelingt. Denn natürlich werden auch im Gleichgewichtsabstand beide Determinanten beitragen, allerdings wird der Anteil der angeregten Determinante klein sein. Dennoch ermöglicht die Teilnahme des antibindenden Orbitals den Elektronen, sich etwas besser 'aus dem Weg zu gehen', die Elektronendichte im Überlappbereich ist etwas reduziert. Obwohl es sich hier um einen angeregten Zustand handelt und man erwarten würde, dass seine Beimischung zu einer Erhöhung der Energie führt, wird die Energie effektiv erniedrigt. Dies liegt daran, dass durch das 'angeregte' Orbital das Coulomb Loch besser berücksichtigt wird, also die abstossende Elektron-Elektron Wechselwirkung effektiv erniedrigt werden kann. Dies überkompensiert für die Energieerhöhung durch Verwendung von ϕ_2 . Die Koeffizienten a_i müssen also auch **variational** bestimmt werden, i.e. unter Minimierung der Gesamtenergie.

Von statischen Korrelationen ist meist die Rede, wenn ausgedrückt werden soll, dass zwei oder mehr Determinanten (Elektronenkonfigurationen) wichtig (d.h. mit etwa gleich grossen Koeffizienten) für die Beschreibung des Grundzustandes sind, während bei dynamischen Korrelationen die Wellenfunktionen meist durch eine Elektronenkonfiguration dominant beschrieben wird. Je nach Problemlage eignen sich dann unterschiedliche Methoden, z.B. **störungstheoretische Methoden** für dynamische Korrelationen und **Multi-Konfigurationsmethoden** für die Statischen.

C. Konfigurationswechselwirkung

Ein zentraler Satz in der Quantenchemie besagt, dass die N-Elektronenwellenfunktion als Superposition von Determinanten der Einteilchenfunktionen $\phi_i(r)$ erzeugt werden können, also die Grundzustands- und angeregten Determinanten eine Basis für allgemeine N-Elektronenzustände

$$\Psi(1...N)$$