

Hartree-Fock Verfahren

Wie bestimmt man die Vielteilchenwellenfkt?

Einfachster Ansatz

$|\Psi\rangle^{(1)} = |\varphi_{a_1} \dots \varphi_{a_N}\rangle^{(1)}$
 (ii) Vernachlässige Korrelation zwisch. Elektronen
 (Messung an ein Wellenfkt ändert die andere Wellenfkt nicht!)
 (iii) Effektives Einteilchen Bild

Das Verfahren führt auf die Hartree-Fock Gleichungen.
 Typische Hamiltonoperator:

$H_e = T_e + V_{ke} + V_{ee} + V_{kk}$ (wichtig alles muss unterschiedlich sein)

Einteilchen WW $T_e = \sum_i \frac{p_i^2}{2m_e}$ kinetische Energie
 $V_{ke} = - \sum_a \sum_i \frac{Z_a}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{|r_i - R_a|}$ Kern-Elektron (Coulomb) WW
 Zweiteilchen WW $V_{ee} = \sum_{i \neq j} \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \frac{1}{|r_i - r_j|}$ Elektron-Elektron WW
 $V_{kk} = \sum_{a < b} \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \frac{Z_a Z_b}{|R_a - R_b|}$ Kern-Kern WW

Sortieren wir um

$h_i = -\frac{\hbar^2 \Delta_i}{2m_e} - \sum_a \frac{Z_a}{|R_a - r_i|}$ (Ein teilchen Operator)

$S_{ij} = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \frac{1}{|r_i - r_j|}$ (Zwei Elektronen Operator)

$H_e = \sum_i h_i + \sum_{j,i} S_{ij} + V_{kk}$

Strategie für die Auswertung der Matrixelemente

Die Slater determinate können ausgerechnet werden (typische Übungsaufgabe sehr puzzelig), Quaternionen

Oder wir nehmen 2. Quantisierung (Details, s. QM II)

$$H_2 = \sum_{nm} \langle \varphi_n | h^{(0)} | \varphi_m \rangle a_n^\dagger a_m + \sum_{nmkl} \langle \varphi_n \varphi_m | \mathcal{G} | \varphi_l \varphi_k \rangle a_n^\dagger a_m^\dagger a_k a_l + V_c$$

$$\langle 4 | E | 4 \rangle = \sum_i \langle \varphi_{\alpha_i} | h | \varphi_{\alpha_i} \rangle + \sum_{ij} \left(\langle \varphi_{\alpha_i} \varphi_{\alpha_j} | \mathcal{G} | \varphi_{\alpha_i} \varphi_{\alpha_j} \rangle \right)$$

\uparrow \uparrow
 gleiche Integrationsindex

mit $-\langle \varphi_{\alpha_i} \varphi_{\alpha_j} | \mathcal{G} | \varphi_{\alpha_i} \varphi_{\alpha_j} \rangle + V_{kl}$

$$\langle \varphi_{\alpha_i} | h | \varphi_{\alpha_i} \rangle = \int d\mathbf{r} \varphi_{\alpha_i}^*(\mathbf{r}) \left(-\frac{\hbar^2 \Delta}{2m_e} - \sum_a \frac{Z_a}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{R}_a - \mathbf{r}|} \right) \varphi_{\alpha_i}(\mathbf{r})$$

für den Ein-Elektronfall

und

$$\langle \varphi_{\alpha_i} \varphi_{\alpha_j} | \mathcal{G} | \varphi_{\alpha_i} \varphi_{\alpha_j} \rangle = \int d\mathbf{r}_1 \int d\mathbf{r}_2 \varphi_{\alpha_i}^*(\mathbf{r}_1) \varphi_{\alpha_j}^*(\mathbf{r}_2) \frac{1}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \varphi_{\alpha_i}(\mathbf{r}_1) \varphi_{\alpha_j}(\mathbf{r}_2)$$

$$\langle \varphi_{\alpha_i} \varphi_{\alpha_j} | \mathcal{G} | \varphi_{\alpha_j} \varphi_{\alpha_i} \rangle = \int d\mathbf{r}_1 \int d\mathbf{r}_2 \varphi_{\alpha_i}^*(\mathbf{r}_1) \varphi_{\alpha_j}^*(\mathbf{r}_2) \frac{1}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \varphi_{\alpha_j}(\mathbf{r}_1) \varphi_{\alpha_i}(\mathbf{r}_2)$$

Spin implizit

So wie werden jetzt die HF-Orbitale durch Optimierung zu bestimmen. Optimierungsmethode über Lagrange Multiplikatoren...

Wir definieren eine Lagrangefunktion (Nicht die Physikalisches!)

$$L = E - \sum_{ij} \lambda_{ij} (\langle \varphi_{\alpha_i} | \varphi_{\alpha_j} \rangle - \delta_{ij})$$

\uparrow Lagrange multiplika

Die Nebenbedingungen hinzugefügt über Lagrange multiplika stellt die Orthogonalität sicher!

$$\delta L = \delta E - \sum_{ij} \lambda_{ij} (\langle \delta \varphi_{\alpha_i} | \varphi_{\alpha_j} \rangle + \langle \varphi_{\alpha_i} | \delta \varphi_{\alpha_j} \rangle)$$

Die Variation der Energie ist:

...

$$\delta E = \sum_i (\langle \delta \psi_{\alpha_i} | h_i | \psi_{\alpha_i} \rangle + \langle \psi_{\alpha_i} | h_i | \delta \psi_{\alpha_i} \rangle) +$$

$$+ \sum_{i,j}^{N_e} (\langle \delta \psi_{\alpha_i} | J_j - K_j^i | \psi_{\alpha_i} \rangle + \langle \psi_{\alpha_i} | J_j - K_j^i | \delta \psi_{\alpha_i} \rangle)$$

$$+ \langle \delta \psi_{\alpha_j} | J_j - K_j^j | \psi_{\alpha_j} \rangle + \langle \psi_{\alpha_j} | J_j - K_j^j | \delta \psi_{\alpha_j} \rangle$$

Wobei

$$J_i = \int dr' \psi_{\alpha_i}^*(r') \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{|r-r'|} \psi_{\alpha_i}(r')$$

Potential von α_i erzeugt wird

$$K_i^j = \int dr' \psi_{\alpha_i}^*(r') \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{|r-r'|} \frac{\psi_{\alpha_j}(r')}{\psi_{\alpha_j}(r)} \psi_{\alpha_j}(r)$$

Austauschpotential

Ausnutzen von Symmetrie ergibt:

$$\delta E = \sum_i^{N_e} (\langle \delta \psi_{\alpha_i} | h_i | \psi_{\alpha_i} \rangle + \langle \psi_{\alpha_i} | h_i | \delta \psi_{\alpha_i} \rangle)$$

$$+ \sum_{i,j}^{N_e} (\langle \delta \psi_{\alpha_i} | J_j - K_j^i | \psi_{\alpha_i} \rangle + \langle \psi_{\alpha_i} | J_j - K_j^i | \delta \psi_{\alpha_i} \rangle)$$

$$\delta E = \sum_i^{N_e} (\langle \delta \psi_{\alpha_i} | F_i | \psi_{\alpha_i} \rangle + \langle \psi_{\alpha_i} | F_i | \delta \psi_{\alpha_i} \rangle)$$

$$F_i = h_i + \sum_j (J_j - K_j^i)$$

\uparrow Tot Operate (effektive 1 Elektron Operate)

$$\Rightarrow \delta L = \sum_i^{N_e} (\langle \delta \psi_{\alpha_i} | F_i | \psi_{\alpha_i} \rangle + \langle \psi_{\alpha_i} | F_i | \delta \psi_{\alpha_i} \rangle) \leftarrow \text{als komplex}$$

$$- \sum_{i,j}^{N_e} \lambda_{ij} (\langle \delta \psi_{\alpha_i} | \psi_{\alpha_j} \rangle + \langle \psi_{\alpha_i} | \delta \psi_{\alpha_j} \rangle) \leftarrow \text{konjugiert}$$

Umkehr:

$$\delta L = \sum_i^{N_e} \langle \delta \psi_{\alpha_i} | F_i | \psi_{\alpha_i} \rangle - \sum_{i,j}^{N_e} \lambda_{ij} \langle \delta \psi_{\alpha_i} | \psi_{\alpha_j} \rangle$$

$$+ \sum_i^{N_e} \langle \delta \psi_{\alpha_i} | F_i | \psi_{\alpha_i} \rangle^* - \sum_{i,j}^{N_e} \lambda_{ij} \langle \delta \psi_{\alpha_j} | \psi_{\alpha_i} \rangle^*$$

$\langle \delta \psi_{\alpha_i} |$, $\langle \delta \psi_{\alpha_j} |^*$ werden unabhängig voneinander variiert!

Also für beide Teile muss = 0, falls $\delta L = 0$

$$I - II^* \Leftrightarrow \sum_{i,j} (\lambda_{ij} - \lambda_{ji}^*) \langle \delta \psi_{\alpha_i} | \psi_{\alpha_j} \rangle = 0$$

$\Rightarrow \lambda_{ij}$ bilden hermitesche Matrix!

$$I \quad F |\varphi_i\rangle = \sum_j^{M} J_{ij} |\varphi_j\rangle$$

⇓ J_{ij} diagonal

(Hartree-Fock Gleichung, Adäquat, es gibt hier viele Formen, hier für Orbitale, in 2nd Form verpackt wie Form)

$$F |\varphi_i\rangle' = \epsilon_i |\varphi_i\rangle'$$

⇓
Diagonale Basis

Molekul Orbitale

Sind sozusagen wie die Energie der molekularen Orbitale. Die unithin Transparenz ändert die Eigenschaften der Slater Basis.

Bemerkung

1) Die Lagrange Multiplikatoren beschreiben etwas wie:

$$\langle \varphi_i | F | \varphi_i \rangle = \epsilon_i \quad \langle \varphi_i | \varphi_i \rangle = 1$$

Molekul Orbital Energie

2) Die unithin Transparenz muss für das Hartree-Fock Verfahren nicht durchgeführt werden, da die Energie des Gesamtsystems zählt.

3) Die Gesamtenergie ist:

$$E = \sum_i^M \epsilon_i - \frac{1}{2} \sum_{i,j}^{M} (J_{ij} - K_{ij}) + V_{\text{core}}$$

Die Coulomb-energie wird in der Molekulorbitalform doppelt gezählt, das wird hier korrigiert (siehe Gleichung vorher) (Kann aus der Gleichung schon!) (Kann aus der Gleichung schon!)

Das Ergebnis ist nicht exakt, da wir an-Funktion der Orbitale angewandt haben (z.B. Abstößung etc. nicht berücksichtigt)

4) Hartree-Fock ist ein Prinzip, dass eine Beschreibung mit 1 Teilchen möglich ist, die genau Gleichung sieht dann aber aus.

5) Für die Orbitale setzen wir die Entwicklung der Basisfunktionen um letzte Ableitung ein, Dies unterteilt sich über Hartree-Fock.

Vorgehen für die Lösung

$$\varphi_i = \sum_n^{M} c_{ni} \varphi_n$$

⇓ Einsetzen in Hartree-Fock Gleichung

$$\| \underline{F}_i \sum_n^{M_{\text{AO}}} c_{ni} \chi_n = \epsilon_i \sum_n^{M_{\text{AO}}} c_{ni} \chi_n \| \quad \text{Hartree-Fock Gleichung in Atomorbitalmatrix}$$

$$\| \underline{F} \cdot \underline{C} = \underline{S} \cdot \underline{C} \cdot \underline{\epsilon} \quad \text{Diagonalmatrix} \| \quad \text{mit } \underline{F}_{\langle \mu \nu \rangle} = \langle \chi_\mu | \hat{F} | \chi_\nu \rangle$$

(Roothaan-Hall Gleichung)

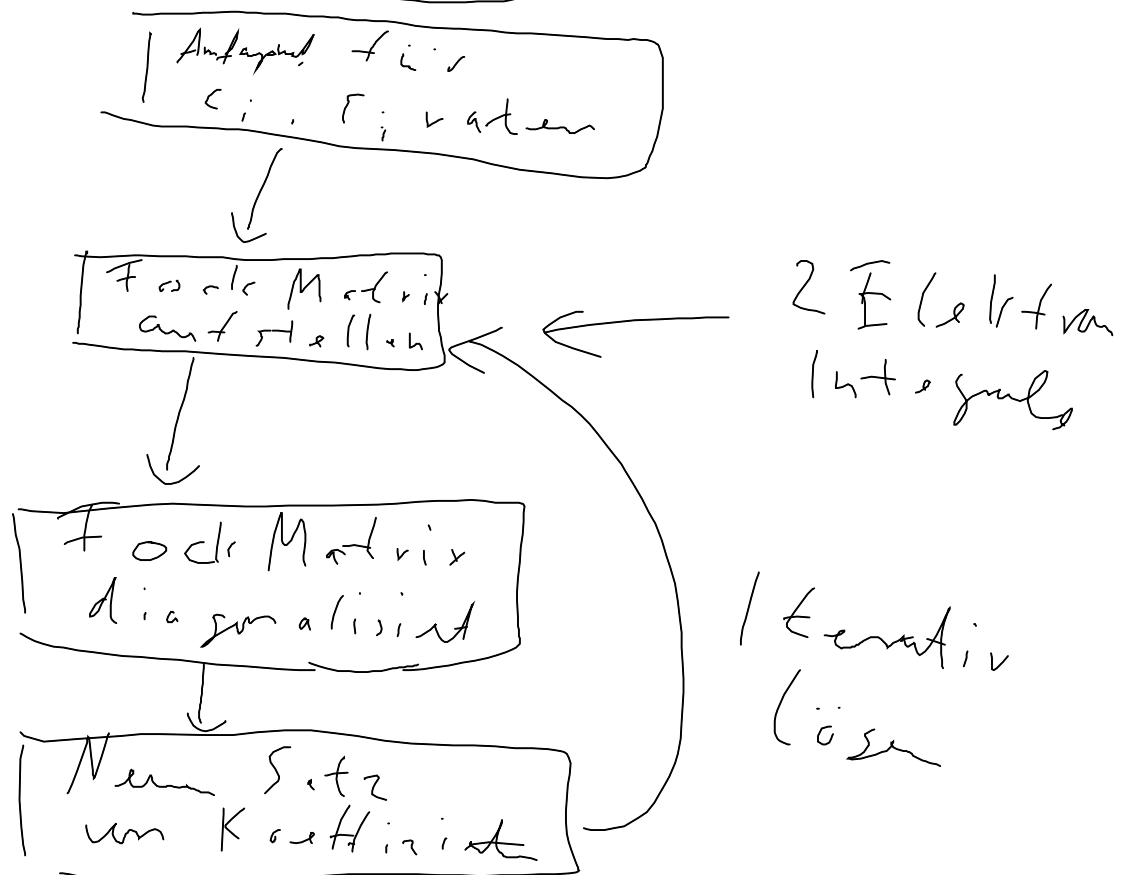
$\underline{S}_{\langle \mu \nu \rangle} = \langle \chi_\mu | \chi_\nu \rangle$
 Überlappungsmatrix
 Abhängigkeit an 2 Elektronenintegrale

$$\| \underline{S}^{-\frac{1}{2}} \cdot \underline{F} \cdot \underline{S}^{-\frac{1}{2}} \cdot \underline{S}^{\frac{1}{2}} \cdot \underline{C} = \underline{S}^{-\frac{1}{2}} \cdot \underline{S}^{\frac{1}{2}} \cdot \underline{S}^{\frac{1}{2}} \cdot \underline{C} = \underline{\epsilon} \|$$

Das ist ein Standard Eigenwertproblem.

(Dsp für symmetrische Orthogonalisierung)

Verfahren für Hartree-Fock:



Bemerkung

Wenn bestimmte Fälle gelöst werden, werden Einschränkungen an die Wellenfkt gestellt.

- 1) z. B. nur der Tripletzustand
- 2) Falls nur gewisse Orbitale betrachtet werden, wird der Basisatz entsprechend eingeschränkt.