

Limitationen von Hartree-Fock

• Hartree-Fock Ansatz

$$|\Psi\rangle^{(0)} = |\varphi_{a_1} \dots \varphi_{a_N}\rangle^{(0)}$$

Was ist hier daran falsch? Slater determinanten sind doch Basis der Vielteilchen!

Korrelation und Verschränkung!

z.B. Verschränkter Zustand (nicht symmetrisiert)

$$|\Psi\rangle^{(0)} = |A\rangle_1 |B\rangle_2 + |C\rangle_1 |D\rangle_2$$

Molekül

A B C D

Elektronenposition korreliert

1) Wenn ich bei A ein Elektron messe, dann ist anderes bei B.

2) Wenn ich bei C ein Elektron messe, dann ist das zweite Elektron bei D.

Diese Korrelation/Verschränkung kann nicht durch eine Slaterdeterminante beschrieben werden.

(Verschränkung ist in vielen Molekülen wichtig und wenn man es nicht so hand.)

Daher ist Hartree-Fock eine effektive Einteilchentheorie!

Lösung, modifizierter Ansatz

$$|\Psi\rangle = a_0 |\Psi_{HF}\rangle + \sum_{i=1} a_i |\Psi_i\rangle$$

Hartree-Fock Slaterdeterminante und weitere Slaterdeterminanten
Schema

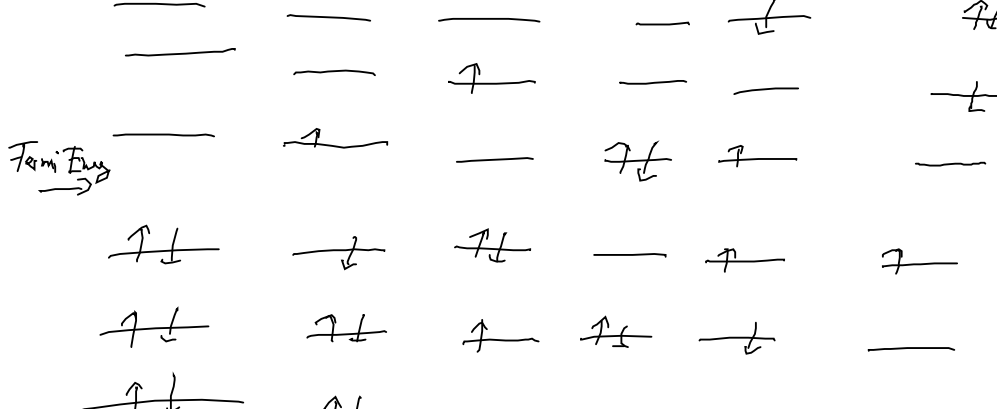
Atom Orbitale \rightarrow Molekular Orbitale \rightarrow Slaterdeterminante
 \rightarrow Many Elektronen Basis

Angeregte Zustände als Slater Determinante

Wie stellt ich die weiteren Slater Determinanten auf?

Nehmen wir an M Molekularorbitale verwendet werden um N Elektronen über Hartree-Fock zu berechnen.

Dann sollte $M - \frac{N}{2}$ Molekularorbitale nicht besetzt sein!



Das ist das Ergebnis aus Hartree-Fock Rechnung

Beispiele für einfach angeregte Konfigurationen (S-Typen)

Beispiel für doppelt angeregte Konfigurationen (D-Typen)

Beispiel für drei angeregte Konfigurationen (T-Typen)

Somit werden die Slater-Determinanten in einfach, doppelt, dreifach und vierfach angeregte Determinanten relativ zum HF-Zustand klassifiziert

(singles, doubles, triples, quadruples)

Die komplette Basis - aber das exakte Ergebnis - erhält man nur wenn beliebig viele Anregungen zugelassen werden

Sehr viele Kombinationen möglich, sehr große Basis.

daher teilweise sinnvolle Restriktion, nur Anregung aus dem Valenzband (trotz cases) oder antibindend Kombination werden erlaubt (trotz virtuels).

Configurations Interaction

Hier wird der Variationsansatz bzgl. einer Linearkombination von Slaterdeterminanten durchgeführt, dabei werden die Entwicklungskoeffizienten variiert.

$$| \Psi_{CI} \rangle = a_0 | \Psi_{HF} \rangle + \sum_s a_s | \Psi_s \rangle + \sum_b a_b | \Psi_b \rangle + \sum_f a_f | \Psi_f \rangle + \dots$$

$$= \sum_i a_i | \Psi_i \rangle$$

Wir müssen wieder variieren, und unsere Wellenfunktion muss normiert sein:

$$L = \langle \Psi_{CI} | H | \Psi_{CI} \rangle - \lambda (\langle \Psi_{CI} | \Psi_{CI} \rangle - 1)$$

\uparrow
 Lagrange (nicht die Physikaler) Nebenbedingung für Normierung

Berechnen wir die Anteile:

$$\langle \Psi_{CI} | H | \Psi_{CI} \rangle = \sum_{i,j} a_i^* a_j \langle \Psi_i | H | \Psi_j \rangle$$

$$= \sum_i |a_i|^2 E_i + \sum_{i \neq j} a_i^* a_j \langle \Psi_i | H | \Psi_j \rangle$$

Bei der Variation wird Gradient der Lagrange-Fkt nullgesetzt.

(Damit das geht müssen a_i als reell angenommen werden)

Also

$$\frac{\partial L}{\partial a_i} = 2 \sum_j a_j \langle \Psi_i | H | \Psi_j \rangle - 2 \lambda a_i = 0$$

\Leftrightarrow

$$\| a_i (E_i - \lambda) + \sum_{j \neq i} a_j \langle \Psi_i | H | \Psi_j \rangle = 0 \|$$

$E = \lambda$

\leftarrow CI-Energiebilinear Slaterdeterminant

$$\begin{pmatrix} H_{00} - E & H_{01} & \dots & H_{0j} & \dots & \dots \\ \vdots & H_{11} - E & \dots & H_{1j} & \dots & \dots \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \ddots & \vdots \\ H_{j0} & \vdots & \dots & H_{jj} - E & \dots & \dots \\ \vdots & \vdots & \dots & \vdots & \dots & \dots \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_0 \\ a_1 \\ \vdots \\ a_j \\ \vdots \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ \vdots \\ 0 \\ \vdots \end{pmatrix}$$

$$\left\| \begin{array}{l} (\underline{H} - E \underline{1}) \cdot \underline{a} = 0 \\ \underline{H} \cdot \underline{a} = E \underline{a} \end{array} \right\| \begin{array}{l} \text{Ganz normales} \\ \text{Eigenwertproblem.} \end{array}$$

Der Lagrangeparameter λ ist die Gesamtenergie.

Der erste Eigenwert ist der Grundzustand, der 2. Eigenwert der erste ~~er~~ angeregte Zustand usw.

Bemerkung:

1) Die Matrix element können aus die Integral der Molekül-Orbitale zurückgeführt werden. Allerdings sind viele Matrix

a) Das kann z.B. durch Analyse der Spin Konfiguration deutlich determiniert werden.

b) Symmetrien können ausgenutzt werden, aber Symmetriegruppen der Determinanten bestimmen, z.B. Erhaltungsgrößen

c) Der Hamiltonoperator enthält nur ein und zwei Teil der Wechselwirkung.

\Rightarrow maximal zwei Orbitale (Zweitteilchen) dürfen sich ändern!
(Slater-Condon Regel)

Ein unterschiedliches Orbitale

$$\langle \bar{\Phi}_0 | H | \bar{\Phi}_i^a \rangle = \langle \phi_i | h | \phi_a \rangle$$

$$\begin{array}{l} \text{Ausgespartete} \uparrow \\ + \sum_j (\langle \bar{\Phi}_i \phi_j | g | \phi_a \phi_j \rangle \\ - \langle \bar{\Phi}_i \phi_j | g | \phi_j \phi_a \rangle) \end{array}$$

Zwei unterschiedliche Orbitale

$$\langle \bar{\Phi}_0 | H | \bar{\Phi}_{ij}^{ab} \rangle = \langle \phi_i \phi_j | g | \phi_a \phi_b \rangle - \langle \phi_i \phi_j | g | \phi_b \phi_a \rangle$$

Struktur

$$\begin{pmatrix}
 \Phi_{HF} & \Phi_S & \Phi_D & \Phi_T & \Phi_Q & \Phi_S & \dots \\
 E_{HF} & 0 & x & & & & \\
 0 & E_S & x & x & & & \\
 x & x & E_D & x & x & & \\
 & x & x & E_T & x & x & \\
 & & x & x & E_Q & x & x \\
 & & & x & x & E_S & x \\
 & & & & x & \dots & \dots
 \end{pmatrix}$$

Brauer's Theorem, Konsequenz dass die HF Orbitale optimal sind für den Fock Operator.

2) Die Anzahl der Basiszustände in der Slater determinanten skaliert mit der Basisanzahl ^{der MO} und der Anzahl der Elektronen.

Die Anzahl steigt sehr stark mit der Anzahl der möglichen Anregungen.

⇒ Fall (1) also alle Anregungen nur auf kleinste Molekül wie H_2 möglich ⇒ Meist nur singlet oder doublet in der Rechnung.

3) Verschiedene Methoden mit Basistauglicher Entwicklung

CIS	(CI with singlets)	(Unsym, da keine Kopplung zwisch HF und singlets)	
CID	(CI with doubles)	(typische Anwendung)	
CISD	(CI with doubles and singlets)		M_{Basis}^6
usw			
CISDT	Singlet Doublet Triplet		M_{Basis}^8
CISDTQ	" " " Quadrupel (Setz wie in Fall (1))		M_{Basis}^{10}

(Ähnlich zur Korrelationsentwicklung in Halbleitern)

4) Verwandte Methode, aber andere Basis
Coupled Clusters

Idee: Anregungsoperatoren

$$T = T_1 + T_2 + T_3 + \dots + T_{N_{exc}}$$

Der Operator T_i erzeugt aus dem HF Zustand den i -ten angeregten Zustand

Also $T_1 |\phi_0\rangle = \sum_i \sum_a^{b_{occ} \text{ frei}} t_{ai} a_i^\dagger a_a |\phi_0\rangle$

$T_2 |\phi_0\rangle = \sum_{i < j} \sum_{a < b}^{b_{occ} \text{ frei}} t_{abij} a_i^\dagger a_j^\dagger a_a a_b |\phi_0\rangle$

t_{ai} und t_{abij} entsprechen $\langle a_i^\dagger a_a \rangle$ und $\langle a_j^\dagger a_i^\dagger a_b a_a \rangle$ im Korrelationsentwicklung.

Unsere CI Wellenfunktion hat die Form

$$|\psi_{CI}\rangle = (1 + T) |\phi_{HF}\rangle$$

Diesem bei Coupled Clusters:

$$|\psi_{CC}\rangle = e^T |\phi_0\rangle$$

$$e^T = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{k!} T^k$$

Doublexact

$$e^T = 1 + T_1 + \underbrace{\left(T_2 + \frac{1}{2} T_1^2\right)}_{\text{Faktoriell}} + \underbrace{\left(T_3 + T_2 T_1 + \frac{1}{6} T_1^3\right)}_{\text{Dreifach}}$$

$$+ \underbrace{\left(T_4 + T_3 T_1 + \frac{1}{2} T_2^2 + \frac{1}{2} T_2 T_1^2 + \frac{1}{24} T_1^4 + \dots\right)}_{\text{Vierfach}}$$

Die nächsten Schritte sind den zu Vierfachwerten, wobei die größte t_{ai} , t_{abij} vierfachwert.

5) CI, CC etc sind sehr systematische Verfahren
und damit sehr kontrollierbar
Sehr große Mühe bei Motivation etc. bei stabilen
Verfahren, Lösung BFT (aber im Vergleich
wird gut kontrolliert.