

# Wiederholung Hartree-Fock

Ansatz:

$$|\Psi\rangle^{(-)} = |\varphi_{\alpha_1} \dots \varphi_{\alpha_n}\rangle^{(-)}$$

Ham Op:

$$H_e = T_e + V_{ke} + V_{ee} + V_{ki}$$

$$H_e = \underbrace{\sum_i^{N_e} h_i}_{\text{von Einteilchenanteil}} + \underbrace{\sum_{ij}^{N_e} g_{ij}}_{\text{Coulomb}}$$

Variation über Lagrange-Funktion

$$\delta L = \delta E - \sum_{ij}^{N_e} \lambda_{ij} (\langle \delta \varphi_i | \varphi_j \rangle - \langle \varphi_i | \delta \varphi_j \rangle)$$

..... (Hartree Fock Gleichung)

$$F |\varphi_{\alpha_i}\rangle = \sum_j^{N_e} \lambda_{ij} |\varphi_{\alpha_j}\rangle$$

Diagonalisierung von  $\lambda_{ij}$

$$F |\varphi_{\alpha_i}'\rangle = \varepsilon_i |\varphi_{\alpha_i}'\rangle$$

$$\text{mit } F_i = h_i + \sum_j (J_j - K_j')$$

$$\text{mit } J_j = \int d\mathbf{r}' \varphi_{\alpha_j}^*(\mathbf{r}') \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} \varphi_{\alpha_j}(\mathbf{r})$$

$$K_j' = \int d\mathbf{r}' \varphi_{\alpha_j}^*(\mathbf{r}') \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} \frac{\varphi_{\alpha_j}(\mathbf{r}') \varphi_{\alpha_i}(\mathbf{r})}{\varphi_{\alpha_j}(\mathbf{r})}$$

## Bemerkung zu Hartree-Fock

1) Die Lagrange Multiplikatoren beschreiben etwas wie:

$$\langle \varphi_{\alpha_i}' | F_i | \varphi_{\alpha_i}' \rangle = \varepsilon_i \langle \varphi_{\alpha_i}' | \varphi_{\alpha_i}' \rangle = \varepsilon_i$$

Molekul Orbital Energie.

- 2) Die unitäre Transformante muss für das Hartree-Fock Verfahren nicht durchgeführt werden, da nur die Energie des Gesamtzustands zählt.
- 3) Die Gesamtenergie ist:

$$E = \sum_i^{N_e} \epsilon_i - \frac{1}{2} \sum_{ij}^{N_e} (J_{ij} - K_{ij}) + U_{e,e}$$

Die Coulomb-WK wird in der Molekularorbitalenergie doppelt gezählt, das wird hier korrigiert (Kommt aus der Gleichung so heraus!)

Das Ergebnis ist nicht exakt, da wir eine bestimmte Form der Orbitale annehmen.

- 4) Hartree Fock ist ein Prinzip, das eine effektive 1-Teilchen Annahme beinhaltet.
- 5) Für die Orbitale wird die Entwicklung nach Basisfunktionen verwendet (letzter Abschnitt).  
Dieses wird teilweise mit Hilfe von Hartree Fock optimiert ( $\gamma$ -Parameter)

Vorgehen für die Lösung

$$\Psi_{\alpha_i}(\underline{r}) = \sum_n^{M_{\text{basis}}} c_{ni} \chi_n(\underline{r})$$

⇓ Einsetzen in Hartree-Fock Gleichung

$$\| F_i \sum_n^{M_b} c_{ni} \chi_n = \epsilon_i \sum_n^{M_b} c_{ni} \chi_n \| \quad \begin{array}{l} \text{Hartree-Fock} \\ \text{gleichung in} \\ \text{Atomik-Orbitale} \end{array}$$

$$\| \underline{F} \cdot \underline{C} = \underline{S} \cdot \underline{C} \cdot \underline{\epsilon} \| \quad \text{(Roothaan-Hall Gleichung)}$$

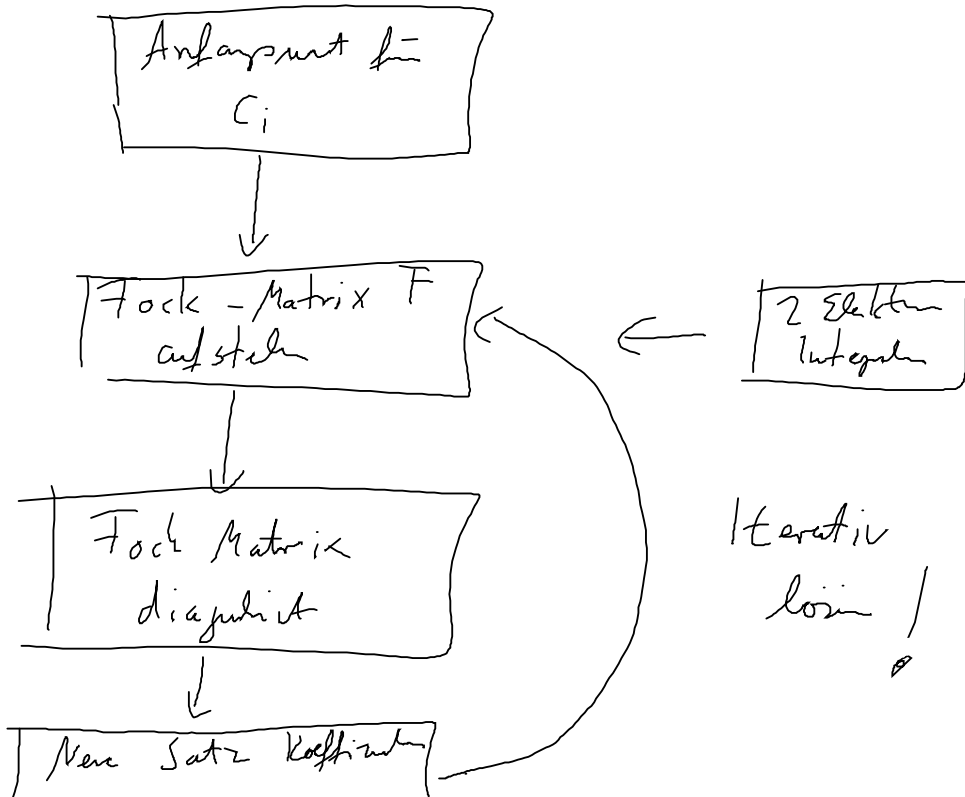
mit  $F_{nm} = \langle \chi_n | F | \chi_m \rangle$  Diagonalmatrix  
 $S_{nm} = \langle \chi_n | \chi_m \rangle$  Achtung, enthält die  
2 Elektron Integrale  
 $\overset{\text{überlappintegral}}{\underset{\uparrow}{S}}$

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

$$\| \underline{\underline{F'}} \cdot \underline{\underline{C'}} = \underline{\underline{C'}} \cdot \underline{\underline{\epsilon}} \|$$

Das ist ein Standard-Eigenwertproblem  
 (Bsp. für symmetrische Orthogonalisierung)

### Verfahren für Hartree-Fock



## Bemerkung:

Für Spezialfälle kann man die Basissystem  
entscheiden:

- 1) z. B. nur Tripletzustand.
- 2) Falls angrenzende Orbitale besetzt sind, wird  
Basissatz eingeschränkt.

## Limitation von Hartree-Fock

• Hartree-Fock Ansatz

$$|\Psi\rangle^{(-)} = |\varphi_{\alpha_1} \dots \varphi_{\alpha_n}\rangle^{(-)}$$

Was ist hier das Problem? Slater determinanten sind  
doch die Basis der Vielteilchenzustände?

Korrelation und Verschränkung!

z. B. Verschränkungszustand (nicht symmetrisch)

$$|\Psi\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|A\rangle|B\rangle + |C\rangle|D\rangle)$$

↑ ↑  
Annahme Elektron-  
positiv korreliert

A B C D ← Molek

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

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

Diese Korrelation / Verschränkung kann nicht durch  
nur ein Slaterdeterminant beschrieben werden.

(Verschränkung ist in vielen Molekülen seit langem wichtig,  
auch wenn es nicht so genannt wird)

Daher ist Hartree-Fock eine effektive Eintheilchentheorie!

Lösung, modifizierter Ansatz:

$$|Z\rangle = a_0 |Z_{HF}\rangle + \sum_{i=1} a_i |Z_i\rangle$$

Hartree-Fock Slater determinate und weitere Slaterdeterminante

Atom Orbital  $\rightarrow$  Molekular Orbital  $\rightarrow$  Slaterdeterminante  
 $\rightarrow$  many. Electron-Basis

Anregte Zustände als Slater Determinate

Wie stelle ich die weitere Slaterdeterminante auf?

Nehmen wir an  $M$  Molekularorbital werden verwendet als Basis  $N$  Elektronen über Hartree-Fock zu berechnen

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

Fani:  
Frage  $\rightarrow$

Das ist das Ergebnis aus Hartree-Fock Rechn.

Beispiele für einfach angeregte Konfigurationen Singlets (s-Type)

Beispiele für doppelt angeregte Konfigurationen doubles (D-Type)

Beispiel für dreifach angeregte Konfigurationen (T-Type)

Gewählt werden die Slater-Determinante in einfach, doppelt, dreifach und vierfach angeregte Determinate relativ zum HF-Zustand konstruiert.

(singlets, doubles, triples, quadruples)

Die komplette Basis (exakt) erhält man nur wenn beliebige Anregungen zugelassen werden.

Sehr viele Kombinationen sind möglich ... , sehr große Basis.  
daher teilweise Beschränkung nur Anregung aus dem  
Vakuumzustand (from case) oder antibindende Kombinationen  
werden entfernt (from virtual).

Configuration Interaction (CI)

$$|\psi_{CI}\rangle = a_0 |\psi_{H+}\rangle + \sum_s a_s |\psi_s\rangle + \sum_b a_b |\psi_b\rangle + \sum_T a_T |\psi_T\rangle \dots = \sum_i a_i |\psi_i\rangle$$

---

⇒ Evaluate