

Wiederholung Hartree-Fock

Ansatz:

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

Ham Op:

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

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

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 λ_{ij}

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

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

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

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

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:

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

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 weiterhin mit Hilfe von Hartree Fock optimiert (γ -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

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

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

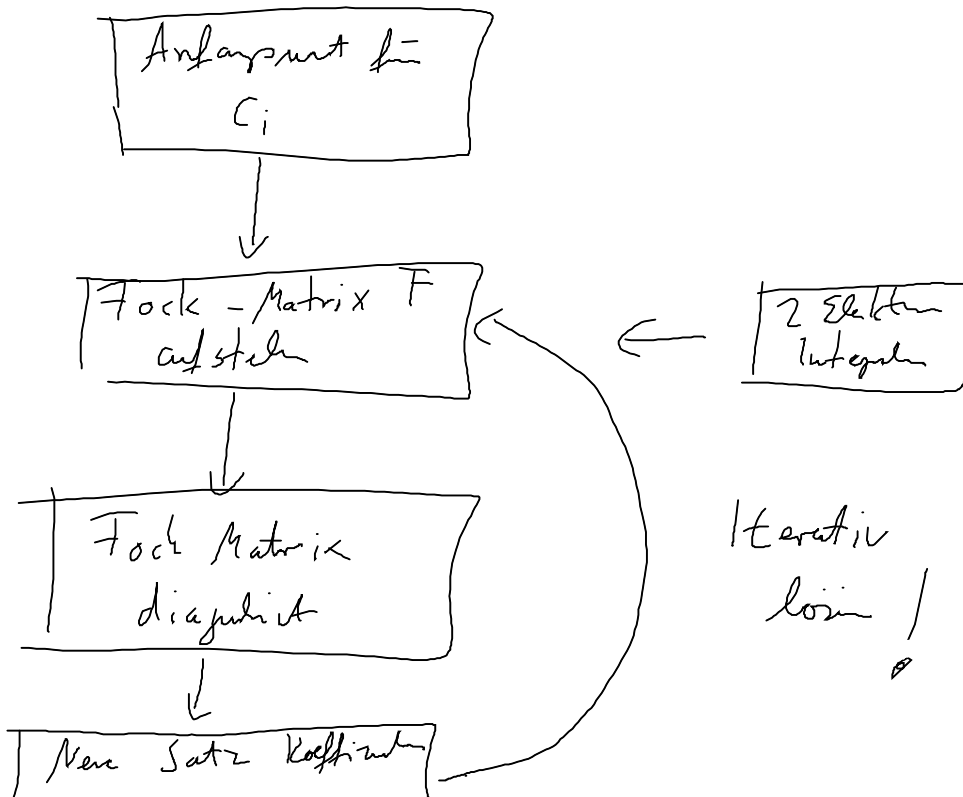
mit $F_{nm} = \langle \chi_n | F | \chi_m \rangle$ ← Diagonalmatrix
 $S_{nm} = \langle \chi_n | \chi_m \rangle$ ← Achtung, enthält die 2 Elektronen integrals
 überlappintegral

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

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

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

Verfahren für Hartree-Fock



Bemerkung:

Für Spezialfälle kann man die Basis systematisch beschreiben:

- 1) z. B. nur Tripletzustand.
- 2) Falls angeregte Orbitale besetzt sind, wird Basisatz modifiziert.

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)

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

↑ ↑
Anzahl Elektronen -
positiv korreliert



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 sehr 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 Slaterdeterminate

Atom Orbital \rightarrow Molekul Orbital \rightarrow Slaterdeterminate

\rightarrow many. Electron-Basis

Anregte Zustände als Slater Determinate

Wie stelle ich die weitere Slaterdeterminate 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!

Für
Frage \rightarrow

—	—	↑	—	—	↓
—	↑	—	↑↓	↑	—
↑↓	↓	↑↓	—	↑	↑
↑↓	↑↓	↑	↑↓	↓	—
↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓

Das ist das
Ergebn aus
Hartree-Fock Rechn.

Beispiele für
einfach angeregte
Konfigurationen Singletts
(s-Type)

Beispiele für
doppelt angeregte
Konfigurationen
doubles
(D-Type)

Beispiel
für dreifach
angeregte
Konfigurationen
(T-Type)

Generell werden die Slater-Determinate in einfach, doppelt, dreifach und vierfach angeregte Determinate relativ zum HF-Zustand klassifiziert.

(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)

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

\Rightarrow Evaluate