

Bemerkung:  
Semesterprin  
bis inschl.  
2.1.2017

Pseudopotentialmethode (bei Chemikern:  
Effective Core Potential)

Problem: Element mit hoher Ordnungszahl haben  
viele Elektronen

(z. B. In  $49e^-$ , As  $33e^-$ , Cd  $48e^-$ , Se  $34e^-$   
... wichtige Halbleiter)!

Die inneren Elektronen verändern sich kaum,  
wichtig ist nur ihr Einfluss auf die Valenzelektronen.  
Hohe Rechenaufwand für innere Elektronen.

Lösung: Gewinnung effektiver Potentiale für den Einfluss  
der inneren Elektronen.

- 1) Berechnen des vollen Problems
- 2) Einführung von Pseudo Orbitalen
- 3) Einführung von Pseudo Potentialen
- 4) Pseudopotential optimieren, das  
Pseudo Orbitale, die exakt gleiche  
Orbitale entsprechen

Basisset im Festkörperkristall


In periodischen Festkörpern mit periodischer Einheitszelle,  
wird eben Wellen verwendet:

$$\chi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}$$

Das ist die Basis die in der Festkörperphysik  
verwendet wird.

Nicht periodischen Systeme werden in der Superszelle  
gehandelt.




 Nichtperiodische Struktur fortgesetzt.

großer Abstand

### III.8 Vielteilchen system von Hartree-Fock auf Teil 1

motiviert:

Bislang haben wir nur den Aspekt angesprochen.

Wie eine Einparticle Wellenfunktion (Orbitale) mit einer Basis beschrieben wird.

Wie werden die Mehrteilchen systeme beschrieben?  
(Implizit nehmen wir den Spin in mit)

1) Mehrteilchen systeme müssen antisymmetrisch gegenüber Elektronvertauschung sein!

Zwei Formalismen (äquivalent, Details siehe QM II, Nolting & Band 5.2)

1.) Slater determinante (Basiselmente) (mit  $\langle \varphi_{\alpha_i} | \varphi_{\alpha_j} \rangle = \delta_{ij}$ )

$$|\varphi_{\alpha_1}, \dots, \varphi_{\alpha_\mu}\rangle^{(-)} = \frac{1}{\sqrt{\mu!}} \sum_{\mathcal{P}} (-1)^{\mathcal{P}} \mathcal{P} |\varphi_{\alpha_1}, \dots, \varphi_{\alpha_\mu}\rangle$$

$\Rightarrow$   
Summe über alle Permutationen

$$\mathcal{P}^{(-)}(r_1, r_2, r_3, \dots, r_\mu) = \sum_{\mathcal{P}} (-1)^{\mathcal{P}} \frac{1}{\sqrt{\mu!}} \mathcal{P} \varphi_{\alpha_1}(r_1) \dots \varphi_{\alpha_\mu}(r_\mu)$$

$$\Leftrightarrow \Psi^{(\pm)}(\dots) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \Psi_{\alpha_1}(1) & \Psi_{\alpha_2}(1) & \dots & \Psi_{\alpha_N}(1) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \Psi_{\alpha_1}(N) & \Psi_{\alpha_2}(N) & \dots & \Psi_{\alpha_N}(N) \end{vmatrix}$$

Wichtig: Spin und Wellenfunktion sind beide in  $\Psi_{\alpha}$  festgelegt.

## 2.) Zweite Quantisierung (Basisset)

$$|\Psi_{\alpha_1} \dots \Psi_{\alpha_N}\rangle \stackrel{(-)}{=} a_{\alpha_1}^+ \dots a_{\alpha_N}^+ |\phi_0\rangle$$

$$[a_i, a_j^+]_{\pm} = \delta_{ij}$$

↑  
Kümmert sich um Antisymmetrie.

↑ Grundzustand

Erzeugt Elektron in Orbital

Hierbei sind  $\Psi_{\alpha_1}(\mathbf{x}_1) \dots \Psi_{\alpha_N}(\mathbf{x}_N)$ , das sind die Orbital des letzten Abschnitts. Diese werden z.B. bzgl. der folgenden Vielteilchenmethode optimiert.

## Hartree-Fock Verfahren

Wie bestimmt man die Vielteilchenwellenfunktion?

Einfachster Ansatz:

$$|\Psi\rangle \stackrel{(-)}{=} |\Psi_{\alpha_1} \dots \Psi_{\alpha_N}\rangle \stackrel{(-)}{=}$$

↑  
Wellenfunktion  
z.B. Grundzustand  
ist ein Slaterdeterminante

⇒ (i) Vernachlässig Korrelation zwischen Elektronen!

(Messung an einem Wellenfunktion (Orbital) ändert Rest der Orbitale nicht)

(ii) Effektives Einteilchen-Bild

Das Vorgehen führt auf die Hartree-Fock Gleichung.

$$H_e = T_e + V_{ke} + V_{ee} + V_{kk} \quad (\text{wichtig die Elektronen müssen ununterscheidbar sein})$$

Einteilchen  
- WW

$$T_e = \sum_i^{N_e} -\frac{\hbar^2 \Delta_i}{2 m_e}$$

kinetische Anteil

Zweiteilchen  
- WW

$$V_{ke} = - \sum_a^{N_k} \sum_i^{N_e} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{z_a}{|\underline{r}_i - \underline{R}_a|}$$

Kern-Elektron  
Coulomb-WW

$$V_{ee} = \sum_{i \neq j}^{N_e} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{|\underline{r}_i - \underline{r}_j|}$$

Elektron-Elektron  
WW

$$V_{kk} = \sum_{a \neq b}^{N_k} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{z_a z_b}{|\underline{R}_a - \underline{R}_b|}$$

Kern-Kern  
WW

Sortieren wir nun:

$$h_i = -\frac{\hbar^2 \Delta_i}{2 m_e} - \sum_a^{N_k} \frac{z_a}{|\underline{R}_a - \underline{r}_i|}$$

Ein Elektron  
operieren.

$$g_{ij} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{|\underline{r}_i - \underline{r}_j|} \quad (\text{Zwei Elektronen Operieren})$$

$$H_e = \sum_i^{N_e} h_i = \sum_{i \neq j}^{N_e} g_{ij} + V_{kk}$$

Strategie für die Auswertung der Matrixelemente

Die Slaterdeterminante kann angewendet werden  
(typische Übungsaufgabe, sehr puzzelig),

Quasichemie

Oder wir nehmen 2. Quantisierung (Detals s. QM II)

$$H_e = \sum_{nm} \langle \psi_n | h^{(1)} | \psi_m \rangle a_n^\dagger a_m + \sum_{nmkl} \langle \psi_n \psi_m | g | \psi_l \psi_k \rangle a_n^\dagger a_m^\dagger a_l a_k + V_{kk}$$

$$\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle = \sum_i \langle \varphi_{\alpha_i} | \hat{h}^{(0)} | \varphi_{\alpha_i} \rangle + \sum_{i,j} \left( \langle \varphi_{\alpha_i} \varphi_{\alpha_j} | \hat{g} | \varphi_{\alpha_i} \varphi_{\alpha_j} \rangle - \langle \varphi_{\alpha_i} \varphi_{\alpha_j} | \hat{g} | \varphi_{\alpha_j} \varphi_{\alpha_i} \rangle \right)$$

↑  
gleiche Integrale

mit

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

für den Einteilchen Anteil

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

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

Spin implizit

So wir versuchen die HF-Orbitale durch Optimierung zu bekommen. Optimierungsmethode über Lagrange-Multiplikatoren.

Wir definieren ein Lagrange-Funktional (Nicht die Physikaler!)

$$L = E - \sum_{i \neq j}^N \lambda_{ij} (\langle \varphi_i | \varphi_j \rangle - \delta_{ij})$$

↑  
Lagrange Multiplikatoren

Die Nebenbedingung hinzugesetzt über Lagrange-Multiplikatoren stellt Orthogonalität sicher!

$$\delta L = \delta E - \sum_{i,j}^N \lambda_{ij} (\langle \delta \varphi_i | \varphi_j \rangle + \langle \varphi_i | \delta \varphi_j \rangle)$$

Die Variation der Energie ergibt

$$\delta E = \sum_i^{N_e} (\langle \delta \psi_{\alpha_i} | h | \psi_{\alpha_i} \rangle + \langle \psi_{\alpha_i} | h | \delta \psi_{\alpha_i} \rangle) \\ + \sum_{ij}^{N_e} (\langle \delta \psi_{\alpha_i} | J_j - K_j^i | \psi_{\alpha_i} \rangle + \langle \psi_{\alpha_i} | J_j - K_j^i | \delta \psi_{\alpha_i} \rangle) \\ + \langle \delta \psi_{\alpha_j} | J_j - K_j^i | \psi_{\alpha_j} \rangle + \langle \psi_{\alpha_j} | J_j - K_j^i | \delta \psi_{\alpha_j} \rangle$$

Wobei  $J_j = \int dr' \underbrace{\psi_{\alpha_i}^*(\underline{r}') \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{|\underline{r}' - \underline{r}|} \psi_{\alpha_i}(\underline{r}')}_{\text{Potential von } \alpha_i}$

$K_j^i = \int dr' \underbrace{\psi_{\alpha_i}^*(\underline{r}') \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{|\underline{r}' - \underline{r}|} \frac{\psi_{\alpha_j}(\underline{r}')}{\psi_{\alpha_j}(\underline{r})} \psi_{\alpha_i}(\underline{r})}_{\text{Austauschpotential}}$

Ausnutzen von Symmetrie

$$\delta E = \sum_i^{N_e} (\langle \delta \psi_{\alpha_i} | h | \psi_{\alpha_i} \rangle + \langle \psi_{\alpha_i} | h | \delta \psi_{\alpha_i} \rangle) \\ + 2 \sum_{ij}^{N_e} (\langle \delta \psi_{\alpha_i} | J_j - K_j^i | \psi_{\alpha_i} \rangle + \langle \psi_{\alpha_i} | J_j - K_j^i | \delta \psi_{\alpha_i} \rangle)$$

$$\delta E = \sum_i^{N_e} (\langle \delta \psi_{\alpha_i} | F_i | \psi_{\alpha_i} \rangle + \langle \psi_{\alpha_i} | F_i | \delta \psi_{\alpha_i} \rangle) \\ F_i = h + 2 \sum_j (J_j - K_j^i)$$

⇕

Fock Operator (effektive 1 Elektron Operator)

$$\Rightarrow \delta L = \sum_i^{N_e} (\langle \delta \psi_{\alpha_i} | F_i | \psi_{\alpha_i} \rangle + \langle \psi_{\alpha_i} | F_i | \delta \psi_{\alpha_i} \rangle) \\ - \sum_{ij}^{N_e} \lambda_{ij} (\langle \delta \psi_{\alpha_i} | \psi_{\alpha_j} \rangle + \langle \psi_{\alpha_i} | \delta \psi_{\alpha_j} \rangle)$$

Als komplex  
konjugiert  
schreiben.

$$0 = \delta L = \sum_i^{N_e} \langle \delta \varphi_{\alpha_i} | F_i | \varphi_{\alpha_i} \rangle - \sum_{ij}^{N_e} \lambda_{ij} \langle \delta \varphi_{\alpha_i} | \varphi_{\alpha_j} \rangle \quad \text{I}$$

$$+ \sum_i^{N_e} \langle \delta \varphi_{\alpha_i} | F_i | \varphi_{\alpha_i} \rangle^* - \sum_{ij}^{N_e} \lambda_{ij}^* \langle \delta \varphi_{\alpha_j} | \varphi_{\alpha_i} \rangle \quad \text{II}$$

Variation in  
 $\langle \delta \varphi_{\alpha_i} |$

Variation in  $\langle \delta \varphi_{\alpha_i} |^*$

$\langle \varphi_{\alpha_i} |, \langle \varphi_{\alpha_i} |^*$  werden unabhängig voneinander variiert!

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

$\underbrace{\lambda_{ij} - \lambda_{ji}^*}_{=0}$

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

$$\text{I} \quad F | \varphi_{\alpha_i} \rangle = \sum_j^{N_e} \lambda_{ij} | \varphi_{\alpha_j} \rangle \quad (\text{Hartree-Fock Gleichung})$$

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

$\swarrow$  Diagonalisierung  $\lambda_{ij}$   
 $\nwarrow$  Basis Diagonal  
 $\nearrow$  EWM ( $\lambda_{ij}$ )

Sind somit wie die Energien der molekularen Orbitale.

Die unitäre Transformationsmatrix, die Eigenvektoren der Slater Basis bildet.