

Hartree-Fock Verfahren

Wie bestimmt man die Vielteilchenwellenfkt?

Einfachster Ansatz

$$|\Psi\rangle^{(1)} = |\varphi_{a_1} \dots \varphi_{a_N}\rangle^{(1)}$$

↑
 Wellenfkt
 7. BS Grundzustand
 ist, eine Slaterdeterminante

⇒ (i) Vernachlässig, Korrelation zwisch. Elektronen
 (Messung an ein Wellenfkt ändert die andere Wellenfkt nicht!)
 (ii) 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 unterschieden sein)

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

Sortieren wir um

$$h_i = -\frac{\hbar^2 \Delta_i}{2m_e} - \sum_a \frac{Z_a}{|R_a - r_i|}$$

(Einteilchenoperator)

$$g_{ij} = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \frac{1}{|r_i - r_j|}$$

(Zwei-Elektronoperator)

$$H_e = \sum_i \frac{N_{e_i}}{i} h_i + \sum_{j,i} \frac{N_{e_j}}{j} g_{ij} + V_{kk}$$

Strategie für die Auswertung der Matrixelemente

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

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

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

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

↑ ↑
gleiche Integrationsindex

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

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

für den Einteilchenanteil

und

$$\langle \varphi_{\alpha_i} \varphi_{\alpha_j} | \mathcal{G} | \varphi_{\alpha_i} \varphi_{\alpha_j} \rangle = \int dr_1 \int dr_2 \varphi_{\alpha_i}^*(r_1) \varphi_{\alpha_j}^*(r_2) \frac{1}{4\pi\epsilon_0 |r_1 - r_2|} \varphi_{\alpha_i}(r_1) \varphi_{\alpha_j}(r_2)$$

$$\langle \varphi_{\alpha_i} \varphi_{\alpha_j} | \mathcal{G} | \varphi_{\alpha_j} \varphi_{\alpha_i} \rangle = \int dr_1 \int dr_2 \varphi_{\alpha_i}^*(r_1) \varphi_{\alpha_j}^*(r_2) \frac{1}{4\pi\epsilon_0 |r_1 - r_2|} \varphi_{\alpha_j}(r_1) \varphi_{\alpha_i}(r_2)$$

Spin implizit

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

Wir definieren eine Lagrangefunktion (Nicht die Physikaler!) :

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

↑ Lagrange multiplikatoren

Die Nebenbedingungen hinzugefügt über Lagrange multiplikatoren 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)

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

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

schreiben.

Umsetzung:

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

Verändert von

$\langle \delta \psi_{\alpha_i} |$

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

Verändert von

$\langle \delta \psi_{\alpha_i} |$

$\langle \delta \psi_{\alpha_i} |$, $\langle \delta \psi_{\alpha_i} |^*$ 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!

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

\Downarrow J_{ij} diagonal

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

\Uparrow Diagonale Basis

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

Molekul Orbitale

Sind so wie, die Energie der molekularen Orbitale. Die unithin Transfekte ändert die Eigenschaften der Slater Basis, weil.

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 Transfekte 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 führen soll, die genau Gleichung sieht dann aber aus.

5) Für die Orbitale setzen wir die Entwicklung der Basisfunktionen in 1te Ableitung ein, dann weiterentwickeln über Hartree-Fock.

Vorschlag für die Lösung

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

\Downarrow Einsetzen in Hartree-Fock Gleichung

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

$$\| \underline{F} \cdot \underline{C} = \underline{S} \cdot \underline{C} \cdot \underline{\epsilon} \quad \text{Diagonalmatrix} \| \quad \text{mit } F_{\alpha\beta} = \langle \chi_\alpha | F | \chi_\beta \rangle$$

(Roothaan-Hall Gleichung)

$S_{\alpha\beta} = \langle \chi_\alpha | \chi_\beta \rangle$
 Überlappungsmatrix
 Abhängigkeit an 2 Elektronenintegralen

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

Das ist ein Standard Eigenwertproblem.

(Dsp für symmetrische Orthogonalisierung)

Verfahren für Hartree-Fock:

Anfangswert für c_i, F_i wählen

Fock Matrix aufstellen

2 Elektronen
Integrale

Fock Matrix diagonalisiert

iterativ lösen

Neuen Satz von Koeffizienten

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.