

Vorlesung Hartree-Fock

Stefan Zahn¹

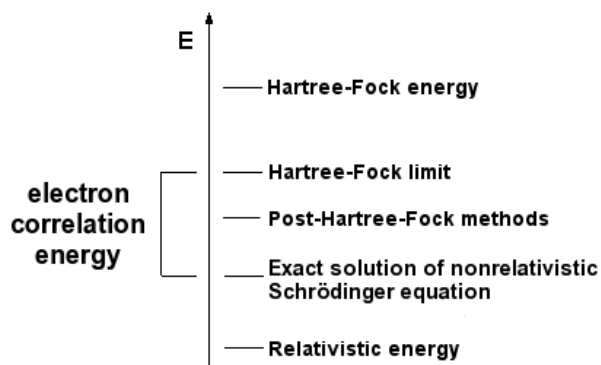
Wilhelm-Ostwald-Institut für Physikalische und Theoretische Chemie,
Universität Leipzig, Linnéstr. 2, D-04103 Leipzig, Germany

¹stefan.zahn@uni-leipzig.de

1 Einleitung

Was ist die Hartree-Fock-Methode?

- Quantenchemisches Verfahren zur Berechnung der Energie von Mehrelektronensystemen
- Ab-initio Methode, d.h. kommt ohne empirische Parameter aus sondern benötigt nur Naturkonstanten
- Basiert auf dem Variationsprinzip aber es wird max. das Hartree-Fock-Limit erreicht, da weder dynamische (z.B. Wechselwirkung der sich bewegenden Elektronen miteinander, wie Dispersion) noch statische (z.B. Entartung) Korrelationsenergie berücksichtigt werden (liegt im Lösungsansatz begründet)



- Kaum Praxisrelevant, aber:
 - Ausgangspunkt für bessere Methoden (post-Hartree-Fock Methoden, wie MP2)
 - liefert relativ gute Elektronendichten und ist auch ähnlich der Dichtefunktionaltheorie nach Kohn und Sham, welche heute meist verwendet wird

Ziel der Vorlesung:

- Wie kommt man von der Schrödingergleichung zur Hartree-Fock-Gleichung.
- Was ist das SCF-Verfahren und warum wird dafür eine Basis eingeführt.

Literatur:

- Quantentheorie der Moleküle - Eine Einführung (Joachim Reinhold)
- Modern Quantum Chemistry - Introduction to Advanced Electronic Structure Theory (Attila Szabo & Neil S. Ostlund)
- Introduction to Computational Chemistry (Frank Jensen)
- Quantum Chemistry (Ira N. Levine)

2 Hartree-Fock-Theorie

2.1 Separation der zeitunabhängigen Schrödinger-Gleichung

Ausgangspunkt ist ein Postulat der Quantenchemie (3. Semester):

Die Wellenfunktion/Zustandsfunktion entwickelt sich in der Zeit nach der zeitabhängigen Schrödingergleichung.

$$\hat{H}(x)\Psi(x,t) = i\hbar \frac{\delta}{\delta t} \Psi(x,t) \quad (1)$$

x ist die Spinkoordinate (Kombination aus Ort und Spin) und t ist die Zeit. Die Hartree-Fock-Gleichung ist eine stationäre Gleichung, d.h. zeitunabhängig. Deswegen Separation von Zeit- und Ortsunabhängigkeit über Separationsansatz mit:

$$\Psi(x,t) = X(x) \cdot f(t) \quad (2)$$

$$f(t) \cdot \hat{H}(x)X(x) = X(x) \cdot i\hbar \frac{\delta}{\delta t} f(t) \quad | : [X(x) \cdot f(t)] \quad (3)$$

$$\frac{1}{X(x)} \hat{H}(x)X(x) = \frac{i\hbar}{f(t)} \frac{\delta}{\delta t} f(t) = E \quad (4)$$

Man hat eine Gleichung erhalten, die nur von der Spinkoordinate abhängt, und eine Gleichung, die nur von der Zeit abhängt. Beide Ausdrücke können für jedes x und t nur dann gleich sein, wenn beide Seiten einem konstantem Wert entsprechen, der Separationskonstante E . Für die Zeitabhängigkeit ergibt sich:

$$i\hbar \frac{\delta}{\delta t} f(t) = E f(t) \quad (5)$$

$$\int \frac{1}{f(t)} \delta f(t) = \int -\frac{iE}{\hbar} \delta t \quad (6)$$

$$\ln f(t) = \ln -\frac{iEt}{\hbar} \quad (7)$$

$$f(t) = e^{-iEt/\hbar} \quad (8)$$

Die Zeit ist nur eine Modulation der Phase, d.h. das Betragsquadrat der Wellenfunktion (Aufenthaltswahrscheinlichkeit) ist zeitunabhängig:

$$|\Psi(x,t)^* \Psi(x,t)| = \left| X(x)^* e^{iEt/\hbar} \cdot X(x) e^{-iEt/\hbar} \right| = |X(x)^* X(x)| \quad (9)$$

d.h. die elektronische Dichte/Orbitale werden nur durch Ort und Spin $X(x)$ beeinflusst!

Für die stationäre Schrödinger-Gleichung ergibt sich:

$$\hat{H}(x)X(x) = E X(x) \quad (10)$$

2.2 Die Born-Oppenheimer-Näherung

Die stationäre Schrödinger-Gleichung ist gegeben mit:

$$\hat{H}(x)X(x) = E X(x) \quad (11)$$

Der Hamilton Operator \hat{H} ist dabei gegeben mit:

$$\begin{aligned} \hat{H} &= \hat{T}_e + \hat{T}_K + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{eK} + \hat{V}_{KK} \quad (12) \\ \hat{H} &= \underbrace{\sum_i^N -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2}_{\hat{T}_e} + \underbrace{\sum_I^M -\frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_I^2}_{\hat{T}_K} + \underbrace{\frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0(r_i - r_j)}}_{\hat{V}_{ee}} \\ &\quad - \underbrace{\sum_i^N \sum_I^M \frac{Z_I e^2}{4\pi\epsilon_0(R_I - r_i)}}_{\hat{V}_{eK}} + \underbrace{\frac{1}{2} \sum_{I \neq J}^M \frac{Z_I Z_J e^2}{4\pi\epsilon_0(R_I - R_J)}}_{\hat{V}_{KK}} \quad (13) \end{aligned}$$

Einschub: Atomare Einheiten

Im Folgenden werden nur noch atomare Einheiten (a.u.) verwendet. Dabei werden folgende Konstanten auf 1 gesetzt:

$$1 = \hbar = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} = m_e = e = a_0 \quad (14)$$

1 Hartree, die atomare Energieeinheit, entspricht dabei in etwa 2625.5 kJ/mol.

Der Hamilton Operator \hat{H} in atomaren Einheiten ist:

$$\hat{H} = \underbrace{\sum_i^N -\frac{1}{2} \nabla_i^2}_{\hat{T}_e} + \underbrace{\sum_I^M -\frac{1}{2M_I} \nabla_I^2}_{\hat{T}_K} + \underbrace{\frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N \frac{1}{r_{ij}}}_{\hat{V}_{ee}} - \underbrace{\sum_i^N \sum_I^M \frac{Z_I}{(R_I - r_i)}}_{\hat{V}_{eK}} + \underbrace{\frac{1}{2} \sum_{I \neq J}^M \frac{Z_I Z_J}{R_{IJ}}}_{\hat{V}_{KK}} \quad (15)$$

\hat{H} hängt von allen Elektronenkoordinaten r_i und allen Kernkoordinaten R_I ab und damit auch die Wellenfunktion $X(r_i, R_I)$.

Problem:

Stationäre Schrödinger-Gleichung kann nicht allgemein gelöst werden.

Lösungsansatz:

Die Elektronen passen sich sofort der Kernbewegung an, bzw. die Kerne bewegen sich im mittleren Potential der Elektronen, da die Masse der Kerne viel größer als die der Elektronen ($M_K \gg m_e$) ist. Daraus folgt, dass sich die Elektronen viel schneller bewegen als die Kerne ($v_e \gg v_K$). Deshalb lässt sich näherungsweise die Elektronen- von der Kernbewegung abtrennen (Born-Oppenheimer-Näherung).

Dafür wird der Hamiltonoperator \hat{H} in eine Summe $\hat{H} = \hat{H}_K + \hat{H}_e$ zerlegt, wobei $\hat{H}_K = \hat{T}_K + \hat{V}_{KK}$ und $\hat{H}_e = \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{eK}$ ist. Aufgrund dessen kann man die Wellenfunktion näherungsweise schreiben als:

$$X(x) = \psi_e(r_i, \{R_I\}) \cdot \psi_K(R_I) \quad (16)$$

Man hat eine Kernzustandsfunktion $\psi_K(R_I)$, die nur von den Kernkoordinaten abhängt, sowie eine elektronische Zustandsfunktion, die neben den Elektronenkoordinaten eine parametrische Abhängigkeit von den Kernkoordinaten hat. Durch diesen Produktansatz kann näherungsweise die Elektronenbewegung getrennt von der Kernbewegung betrachtet werden.

Für den Fall fixierter Kerne ($T_K = 0$; $V_{KK} = \text{const.}$) ergibt sich:

$$(\hat{H}_e + \hat{V}_{KK}) \psi_e \psi_K = E \psi_e \psi_K \quad (17)$$

$$\hat{H}_e \psi_e \psi_K + \hat{V}_{KK} \psi_e \psi_K = E \psi_e \psi_K \quad | : \psi_K \quad (18)$$

\hat{V}_{KK} als auch \hat{V}_{eK} sind multiplikative Operatoren, d.h. es geschieht nichts mit der Wellenfunktion. Deswegen ergibt sich:

$$\hat{H}_e \psi_e + \hat{V}_{KK} \psi_e = E \psi_e \quad (19)$$

$$\hat{H}_e \psi_e = (E - \hat{V}_{KK}) \psi_e \quad (20)$$

$$\hat{H}_e \psi_e(r_i, \{R_I\}) = E_e(\{R_I\}) \psi_e(r_i, \{R_I\}) \quad (21)$$

Gleichung 21 wird als elektronische Schrödinger-Gleichung bezeichnet. Die Gesamtenergie für das System mit fixierten Kernen ergibt sich als:

$$E(\{R_I\}) = E_e(\{R_I\}) + \frac{1}{2} \sum_{I \neq J}^M \frac{Z_I Z_J}{R_{IJ}} \quad (22)$$

Diese Energie wird am Ende einer Hartree-Fock-Rechnung ausgegeben. Im weiteren Verlauf wird sich nur noch auf die elektronische Schrödinger-Gleichung bezogen werden.

Zuvor soll noch einmal kurz die Ausgangsgleichung betrachtet werden, wo diesmal die Elektronen anstatt der Kerne fixiert sind.

$$(\hat{H}_K + \hat{H}_e) \psi_e(r_i, \{R_I\}) \psi_K(R_I) = E \psi_e(r_i, \{R_I\}) \psi_K(R_I) \quad (23)$$

$$\hat{T}_K \psi_e \psi_K + \hat{V}_{KK} \psi_e \psi_K + E_e(\{R_I\}) \psi_e \psi_K = E \psi_e \psi_K \quad (24)$$

Man kann \hat{H}_e durch den Eigenwert E_e ersetzen, siehe Gleichung 21. \hat{V}_{KK} ist ein multiplikativer Operator, \hat{T}_K allerdings nicht, da dieser ∇_I^2 enthält. Dafür ergibt sich:

$$\nabla_I^2 \psi_e(r_i, \{R_I\}) \psi_K(R_I) = \nabla_I(\nabla_I \psi_e \psi_K) \quad (25)$$

$$= \nabla_I(\psi_e \nabla_I \psi_K + \psi_K \nabla_I \psi_e) \quad (26)$$

$$= \psi_e \nabla_I^2 \psi_K + \psi_K \nabla_I^2 \psi_e + 2 \cdot (\nabla_I \psi_e) \cdot (\nabla_I \psi_K) \quad (27)$$

Die beiden letzten Terme enthalten Ableitungen der elektronischen Wellenfunktion nach den Kernkoordinaten. Damit ist diese Näherung für die Kern-Gleichung **nicht exakt**. Jedoch ändert sich $\psi_e(r_i, \{R_I\})$ nur wenig mit den Kernkoordinaten. Ferner wird dieser Term durch die großen Kernmassen dividiert, wodurch dieser einen geringen Einfluss auf die Gesamtenergie hat. Deswegen werden diese Terme vernachlässigt. Damit erhält man folgende Gleichung:

$$\psi_e \hat{T}_K \psi_K + \psi_e \hat{V}_{KK} \psi_K + \psi_e E_e(\{R_I\}) \psi_K = E \psi_e \psi_K \quad | : \psi_e \quad (28)$$

$$\hat{T}_K \psi_K + \hat{V}_{KK} \psi_K + E_e(\{R_I\}) \psi_K = E \psi_K \quad (29)$$

Gleichung 29 ist die Kern-Schrödinger-Gleichung.

Allgemein gilt, dass der Fehler des Born-Oppenheimer-Separationsansatzes vernachlässigbar ist, solange gilt:

$$\sqrt[4]{\frac{m_e}{M_I}} \ll 1 \quad (30)$$

Insgesamt ist der durch die Born-Oppenheimer-Näherung eingeführte Fehler wesentlich geringer als die im weiteren Verlauf verwendeten Näherungen zur Lösung der elektronischen Schrödinger-Gleichung.

2.3 Das Hartree-Produkt

Aus Abschnitt 2.2 ist die elektronische Schrödingergleichung bekannt.

$$\hat{H}_e \psi_e(r_i, \{R_I\}) = E_e(\{R_I\}) \psi_e(r_i, \{R_I\}) \quad (31)$$

Bisher ist nur ein Ausdruck bekannt, nämlich der des Operators \hat{H}_e . Gesucht ist der Eigenwert E_e zu der zugehörigen Eigenfunktion ψ_e , über deren Form man bisher nichts gesagt wurde.

Problem:

Die Wellenfunktion ψ_e ist zu komplex um dafür eine exakte Lösung zu finden.

Lösungsansatz:

Separationsansatz, in dem die Wellenfunktion $\psi_e(r_i, \{R_I\})$ in zueinander orthonormierte Eielektronenfunktionen $\chi_i(x_n)$ zerlegt wird.

$$\psi_e(r_i, \{R_I\}) = \chi_j(x_1)\chi_k(x_2)\dots\chi_l(x_N) \quad (32)$$

Diese werden als Spinorbitale bezeichnet, da die Eigenschaft eines Elektrons neben den Ortskoordinaten noch vom Spin abhängt, der in diesen Hilfsfunktionen enthalten ist. Dies geschieht unter der Näherung, dass zwischen den Elektronen keine Wechselwirkung stattfindet (IPM-Ansatz)! Damit kann der Operator auch zerlegt werden in:

$$\hat{H}_e = \sum_{i=1}^N \hat{h}_i \quad (33)$$

Da die Elektron-Elektron-Coulomb-Wechselwirkung aber sehr wichtig ist, wird diese als mittleres Potential berücksichtigt (Hartree-Fock-Näherung).

$$\hat{h}_1 = -\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \sum_I \frac{Z_I}{r_{1I}} + \sum_{i=2}^N \int \frac{\chi^*(x_i)\chi(x_i)}{r_{1i}} dx_i \quad (34)$$

Damit gibt es zu jedem Spinorbital χ_j einen Eigenwert ϵ_j .

$$\hat{h}_i \chi_j(x_i) = \epsilon_j \chi_j(x_i) \quad (35)$$

Damit ist auch der Eigenwert E_e gegeben mit:

$$E_e = \sum_i^N \epsilon_i \quad (36)$$

Das bedeutet, sobald man die genaue Form der Spinorbitale kennt, kann man die elektronische Schrödingergleichung lösen.

$$\hat{H}_e \prod_j^l \chi_j = E_e \prod_j^l \chi_j \quad (37)$$

2.4 Die Slater-Determinante

Bevor man darüber nachdenkt, wie man auf die genaue Form der Spinorbitale kommt, muss man zuerst einmal überprüfen, ob das Hartree-Produkt überhaupt geeignet ist, um Elektronen zu beschreiben. Da Elektronen Fermionen sind, muss für diese das Antisymmetrie-Prinzip (allgemeinere Form des Pauli-Ausschluss-Prinzips; Postulat der Quantenchemie) gelten:

Die Wellenfunktion muss antisymmetrisch bzgl. der Vertauschung zweier beliebiger Koordinaten sein.

$$\Psi(x_1, \dots, x_i, \dots, x_j, \dots, x_n) = -\Psi(x_1, \dots, x_j, \dots, x_i, \dots, x_n) \quad (38)$$

Für den 2 Elektronenfall ergibt sich:

$$\Psi_{12}(x_1, x_2) = \chi_i(x_1)\chi_j(x_2) \quad (39)$$

$$\Psi_{21}(x_1, x_2) = \chi_i(x_2)\chi_j(x_1) \quad (40)$$

Man erkennt deutlich, dass das Antisymmetrie-Prinzip nicht erfüllt ist. Darüberhinaus sind die Elektronen unterscheidbar. Diese beiden Probleme können jedoch behoben werden, wenn die Wellenfunktion als Linearkombination aller möglichen Hartree-Produkte dargestellt wird. Im Falle des 2-Elektronensystems also:

$$\Psi(x_1, x_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot [\chi_i(x_1)\chi_j(x_2) - \chi_i(x_2)\chi_j(x_1)] \quad (41)$$

Der Faktor $1/\sqrt{2}$ ist dabei die Normierungskonstante. Darüber hinaus erkennt man, dass die Wellenfunktion verschwindet sobald beide Elektronen das gleiche Spinorbital besetzen, d.h. das Pauli-Ausschluss-Prinzip, dass sich nie mehr als ein Elektronen in einem Spinorbital befinden darf, wird erfüllt. Allgemein kann man schreiben:

$$\Psi(x_1, x_2, \dots, x_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{\nu=1}^{N!} (-1)^{p_\nu} \hat{P}_\nu \prod_j \chi_j \quad (42)$$

wobei \hat{P}_ν der Teilchen-Permutationsoperator ist, N die Zahl der Elektronen, $1/\sqrt{N!}$ die Normierungskonstante. Alternativ lässt sich dieser Ausdruck auch als eine Determinante, die sogenannte Slater-Determinante, schreiben:

$$\Psi(x_1, x_2, \dots, x_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \chi_j(x_1) & \chi_k(x_1) & \dots & \chi_l(x_1) \\ \chi_j(x_2) & \chi_k(x_2) & \dots & \chi_l(x_2) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \chi_j(x_N) & \chi_k(x_N) & \dots & \chi_l(x_N) \end{vmatrix} \quad (43)$$

Die Spalten der Slater-Determinante sind den Spinorbitalen zugeordnet, während die Reihen den Elektronen zugeordnet sind. Man erkennt auch, dass nicht eindeutig ist, welches Elektron in welchem Spinorbital sitzt. Aus den Regeln für Determinanten wissen wir:

- Bei Vertausch zweier Reihen einer Determinante ändert sich das Vorzeichen der Determinante, d.h. das Vertauschen zweier Elektronen erfüllt das Antisymmetrie-Prinzip.
- Sind zwei Spalten einer Determinante gleich ist ihr Wert 0, d.h. befinden sich zwei Elektronen im gleichen Spinorbital, verschwindet die Wellenfunktion und wird dadurch nicht mehr normierbar, d.h. dieser verbotene Zustand verletzt automatisch das Postulat der Quantenchemie, wonach die Wellenfunktion normierbar sein muss. Damit ist das Pauli-Ausschluss-Prinzip erfüllt.

Man sieht, dass man allein durch die Darstellungen der Wellenfunktion als Slater-Determinante beweisen kann, dass grundlegende Eigenschaften an die Wellenfunktion erfüllt werden.

Im Folgenden wird eine 2-Elektronen-Slater-Determinante $\Psi(x_1, x_2) = 1/\sqrt{2}(\chi_1(x_1)\chi_2(x_2) - \chi_1(x_2)\chi_2(x_1))$ betrachtet. Jedes Spinorbital lässt sich in einen Ortsteil und einen Spinteil zerlegen.

$$\chi_i(x_1) = \phi_i(r_1)s_i(\omega_1) \quad (44)$$

Dabei ist der Spinteil zueinander orthonormal, d.h. es gilt:

$$\langle s_i | s_j \rangle = \delta_{ij} \quad (45)$$

Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit ergibt sich demnach:

$$\langle \Psi | \Psi \rangle = 1/2 \int |\phi_1(r_1)s_1(\omega_1)\phi_2(r_2)s_2(\omega_2) - \phi_1(r_2)s_1(\omega_2)\phi_2(r_1)s_2(\omega_1)|^2 dr_1 dr_2 d\omega_1 d\omega_2 \quad (46)$$

$$\begin{aligned} &= \frac{1}{2} \cdot \langle \phi_1(r_1) | \phi_1(r_1) \rangle \cdot \langle s_1(\omega_1) | s_1(\omega_1) \rangle \cdot \langle \phi_2(r_2) | \phi_2(r_2) \rangle \cdot \langle s_2(\omega_2) | s_2(\omega_2) \rangle \\ &+ \frac{1}{2} \cdot \langle \phi_1(r_2) | \phi_1(r_2) \rangle \cdot \langle s_1(\omega_2) | s_1(\omega_2) \rangle \cdot \langle \phi_2(r_1) | \phi_2(r_1) \rangle \cdot \langle s_2(\omega_1) | s_2(\omega_1) \rangle \\ &- \frac{1}{2} \cdot \langle \phi_1(r_1) | \phi_2(r_1) \rangle \cdot \langle s_1(\omega_1) | s_2(\omega_1) \rangle \cdot \langle \phi_2(r_2) | \phi_1(r_2) \rangle \cdot \langle s_2(\omega_2) | s_1(\omega_2) \rangle \\ &- \frac{1}{2} \cdot \langle \phi_2(r_1) | \phi_1(r_1) \rangle \cdot \langle s_2(\omega_1) | s_1(\omega_1) \rangle \cdot \langle \phi_1(r_2) | \phi_2(r_2) \rangle \cdot \langle s_1(\omega_2) | s_2(\omega_2) \rangle \end{aligned} \quad (47)$$

Im Folgenden werden 2 Fälle unterschieden.

Fall 1: Verschiedener Spinanteil

$$\langle \Psi | \Psi \rangle = \frac{1}{2} \cdot \langle \phi_1(r_1) | \phi_1(r_1) \rangle \cdot \langle \phi_2(r_2) | \phi_2(r_2) \rangle + \frac{1}{2} \cdot \langle \phi_1(r_2) | \phi_1(r_2) \rangle \cdot \langle \phi_2(r_1) | \phi_2(r_1) \rangle \quad (48)$$

Da es keinen Kreuzterm für beide Elektronen gibt, sind die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen voneinander unabhängig, d.h. unkorreliert. Demzufolge können sich zwei Elektronen mit unterschiedlichem Spin im gleichen Orbital aufhalten. Für diesen Fall, $\phi_i = \phi_j$, ergibt sich:

$$\langle \Psi | \Psi \rangle = \langle \phi_i(r_1) | \phi_i(r_1) \rangle \cdot \langle \phi_i(r_2) | \phi_i(r_2) \rangle \quad (49)$$

Fall 2: Gleicher Spinanteil

$$\begin{aligned} \langle \Psi | \Psi \rangle &= \frac{1}{2} \cdot \langle \phi_1(r_1) | \phi_1(r_1) \rangle \cdot \langle \phi_2(r_2) | \phi_2(r_2) \rangle + \frac{1}{2} \cdot \langle \phi_1(r_2) | \phi_1(r_2) \rangle \cdot \langle \phi_2(r_1) | \phi_2(r_1) \rangle \\ &- \frac{1}{2} \cdot \langle \phi_1(r_1) | \phi_2(r_1) \rangle \cdot \langle \phi_2(r_2) | \phi_1(r_2) \rangle - \frac{1}{2} \cdot \langle \phi_2(r_1) | \phi_1(r_1) \rangle \cdot \langle \phi_1(r_2) | \phi_2(r_2) \rangle \end{aligned} \quad (50)$$

Es sind zwei zusätzliche Kreuzterme vorhanden. Deshalb ist die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen voneinander abhängig, d.h. korreliert. Für Elektronen mit gleichem Spin im gleichen Ortsorbital wird $\langle \Psi | \Psi \rangle = 0$, d.h. dieser Zustand ist verboten. Demzufolge dürfen sich zwei Elektronen mit verschiedenem Spin nie im gleichen Ortsorbital befinden.

2.5 Slater-Condens-Regeln

Bisher weiß man nur, dass die Slater-Determinante anscheinend eine gute Darstellung der Wellenfunktion von Elektronen ist. Bisher weiß man jedoch nichts, über die genaue Form der Slater-Determinante. Man kann jedoch das Variationsprinzip nutzen, um die Slater-Determinante zu bestimmen. Der Ansatz ist dabei, den Energieerwartungswert E_0 ausgedrückt durch die Slater-Determinante zu berechnen.

$$\langle E_0 \rangle = \langle \Psi_0 | \hat{H}_{el} | \Psi_0 \rangle \quad (51)$$

Die Frage ist, ob man den Ausdruck der Slaterdeterminante vereinfachen kann.

Im Folgenden wird dazu betrachtet werden, welche Hartree-Produkte der Slater-Determinante für eine Ein-elektronen-Wellenfunktion wichtig sind. Dabei wird ein Hartree-Produkt wie folgt dargestellt:

$$\psi = \chi_j(x_1)\chi_k(x_2)\dots\chi_l(x_N) = |j, k, \dots, l\rangle \quad (52)$$

Es sei folgender Einelektronenoperator gegeben, z.B. für die kinetische Energie des Elektrons:

$$\hat{h} = \sum_{i=1}^N \hat{h}_i = \sum_{i=1}^N -\frac{1}{2} \nabla_i^2 \quad (53)$$

Fall 1: Beide Hartree-Produkte sind gleich

$$\langle \psi | \hat{h} | \psi \rangle = \sum_{i=1}^N \langle 1, 2, 3, \dots, n | \hat{h}_i | 1, 2, 3, \dots, n \rangle \quad (54)$$

$$= \langle 1 | \hat{h}_1 | 1 \rangle \cdot \langle 2 | 2 \rangle \cdot \dots \cdot \langle n | n \rangle + \langle 1 | 1 \rangle \cdot \langle 2 | \hat{h}_2 | 2 \rangle \cdot \dots \cdot \langle n | n \rangle + \dots + \langle 1 | 1 \rangle \cdot \langle 2 | 2 \rangle \cdot \dots \cdot \langle n | \hat{h}_n | n \rangle \quad (55)$$

$$= \sum_{i=1}^N \langle i | \hat{h}_i | i \rangle \quad (56)$$

Fall 2: Ein Spinorbital a wird durch ein Spinorbital k ersetzt

$$\langle \psi_a^k | \hat{h} | \psi \rangle = \sum_{i=1}^N \langle 1, 2, \dots, k, \dots, n | \hat{h}_i | 1, 2, \dots, a, \dots, n \rangle \quad (57)$$

$$= \langle 1 | \hat{h}_1 | 1 \rangle \cdot \langle 2 | 2 \rangle \cdot \dots \cdot \langle k | a \rangle \cdot \dots \cdot \langle n | n \rangle + \dots + \langle 1 | 1 \rangle \cdot \langle 2 | 2 \rangle \cdot \dots \cdot \langle k | \hat{h}_a | a \rangle \cdot \dots \cdot \langle n | n \rangle$$

$$+ \dots + \langle 1 | 1 \rangle \cdot \langle 2 | 2 \rangle \cdot \dots \cdot \langle k | a \rangle \cdot \dots \cdot \langle n | \hat{h}_n | n \rangle \quad (58)$$

$$= \langle k | \hat{h}_a | a \rangle \quad (59)$$

Fall 3: Zwei Spinorbitale a und b werden jeweils durch ein Spinorbital k und l ersetzt

$$\langle \psi_{ab}^{kl} | \hat{h} | \psi \rangle = \sum_{i=1}^N \langle 1, 2, \dots, k, \dots, l, \dots, n | \hat{h}_i | 1, 2, \dots, a, \dots, b, \dots, n \rangle \quad (60)$$

$$= \langle 1 | \hat{h}_1 | 1 \rangle \cdot \langle 2 | 2 \rangle \cdot \dots \cdot \langle k | a \rangle \cdot \dots \cdot \langle l | b \rangle \cdot \dots \cdot \langle n | n \rangle$$

$$+ \dots + \langle 1 | 1 \rangle \cdot \langle 2 | 2 \rangle \cdot \dots \cdot \langle k | \hat{h}_a | a \rangle \cdot \dots \cdot \langle l | b \rangle \cdot \dots \cdot \langle n | n \rangle$$

$$+ \dots + \langle 1 | 1 \rangle \cdot \langle 2 | 2 \rangle \cdot \dots \cdot \langle k | a \rangle \cdot \dots \cdot \langle l | \hat{h}_b | b \rangle \cdot \dots \cdot \langle n | n \rangle$$

$$+ \dots + \langle 1 | 1 \rangle \cdot \langle 2 | 2 \rangle \cdot \dots \cdot \langle k | a \rangle \cdot \dots \cdot \langle l | b \rangle \cdot \dots \cdot \langle n | \hat{h}_n | n \rangle \quad (61)$$

$$= 0 \quad (62)$$

Einschub: Braket-Notation

$$\langle i | j \rangle = \int \chi_i^*(x_1) \chi_j(x_1) dx_1 \quad (63)$$

$$\langle ik | jl \rangle = \int \chi_i^*(x_1) \chi_k^*(x_2) \frac{1}{x_{12}} \chi_l(x_2) \chi_j(x_1) dx_1 dx_2 \quad (64)$$

$$\langle ik || jl \rangle = \langle ik | jl \rangle - \langle ik | lj \rangle \quad (65)$$

$$= \int \chi_i^*(x_1) \chi_k^*(x_2) \frac{1}{x_{12}} \chi_l(x_2) \chi_j(x_1) dx_1 dx_2 - \int \chi_i^*(x_1) \chi_k^*(x_2) \frac{1}{x_{12}} \chi_j(x_2) \chi_l(x_1) dx_1 dx_2 \quad (66)$$

Das gleiche kann man analog für einen Zweielektronenoperator \hat{O}_2 , z.B. Elektron-Elektron-Wechselwirkung

$\hat{C} = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \frac{1}{r_{ij}}$, machen. Insgesamt erhält man dort am Schluss folgende Vereinfachung:

Fall 1: Beide Slater-Determinanten sind gleich

Für ein gleiches Hartree-Produkt ergibt sich:

$$\langle \psi | \hat{O}_2 | \psi \rangle = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \langle ij | ij \rangle \quad (67)$$

Die Wellenfunktion wird nicht als Hartree-Produkt ψ sondern als Slaterdeterminante Ψ dargestellt, d.h. es werden zwei Elektronenkoordinaten vertauscht über deren Koordinaten integriert wird. Dadurch ergeben sich zum Beispiel folgende Terme:

Fall 1A:

Es werden die beiden Elektronen vertauscht, auf die der Operator wirkt. Dadurch ergibt sich die Kombination folgender Hartree-Produkte:

$$\langle \psi_{ij}^{ji} | \hat{O}_2 | \psi \rangle = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \langle ji | ij \rangle \quad (68)$$

Fall 1B:

Es wird mit einem Elektron getauscht, auf dass der Operator nicht wirkt. Dadurch ergibt sich z.B. die Kombination folgender Hartree-Produkte:

$$\langle a, c, b, \dots, n | \frac{1}{r_{12}} | a, b, c, \dots, n \rangle = \langle a, c | \frac{1}{r_{12}} | a, b \rangle \cdot \langle b | c \rangle \cdot \dots \langle n | n \rangle = 0 \quad (69)$$

Wenn zwei Elektronen auf die der Coulomb-Operator wirkt tauschen, entsteht ein Wechselwirkungsenergieterm der eine Coulombenergie zwischen zwei Elektronen beschreibt, der nicht der Wechselwirkung der mittleren elektronischen Dichte eines Orbitals mit dem anderen entspricht sondern der Wechselwirkung der mittleren Dichte der Überlappung dieser zwei Orbitale. Diese Energie, die aus der Darstellung der Wellenfunktion als Slaterdeterminante hervorgeht, wird als exakter Hartree-Fock-Austausch bezeichnet. Insgesamt ergibt sich für zwei gleiche Slaterdeterminanten:

$$\langle \Psi | \hat{O}_2 | \Psi \rangle = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \langle ij | ij \rangle \quad (70)$$

Fall 2: Beide Slater-Determinanten unterscheiden sich in einem Spinorbital

$$\langle \Psi_a^k | \hat{O}_2 | \Psi \rangle = \sum_{i=1}^N \langle ki | ai \rangle \quad (71)$$

Fall 3: Beide Slater-Determinanten unterscheiden sich in zwei Spinorbitalen

$$\langle \Psi_{ab}^{kl} | \hat{O}_2 | \Psi \rangle = \langle kl | ab \rangle \quad (72)$$

Fall 4: Beide Slater-Determinanten unterscheiden sich in drei Spinorbitalen

$$\langle \Psi_{abc}^{klm} | \hat{O}_2 | \Psi \rangle = 0 \quad (73)$$

Unter Ausnutzen dieser Regeln (Slater-Condens-Regeln) kann man den Energieerwartungswert E_0 der Slater-Determinante vereinfachen zu:

$$\langle E_0 \rangle = \langle \Psi_0 | \hat{H}_{el} | \Psi_0 \rangle = \sum_i^N \langle \chi_i | \hat{h}_i | \chi_i \rangle + \frac{1}{2} \sum_i^N \sum_j^N \langle \chi_i \chi_j | | \chi_i \chi_j \rangle \quad (74)$$

2.6 Der Lagrange-Multiplikator-Ansatz

Der Erwartungswert der Grundzustandsenergie ist gegeben mit:

$$\langle E_0 \rangle = \langle \Psi_0 | \hat{H}_{el} | \Psi_0 \rangle = \sum_i^N \langle \chi_i | \hat{h}_i | \chi_i \rangle + \frac{1}{2} \sum_i^N \sum_j^N \langle \chi_i \chi_j | | \chi_i \chi_j \rangle \quad (75)$$

Um χ_i zu bestimmen, müsste man nach dem Variationsprinzip nach χ_i differenzieren. Dies führt jedoch nicht zum Ziel aufgrund der Elektron-Elektron-Wechselwirkung. Deshalb muss variiert anstatt differenziert werden. Es kann jedoch χ_i nicht frei variiert werden da $\langle \chi_i | \chi_j \rangle = \delta_{ij}$ gelten muss. Deshalb wird der Lagrange-Multiplikator-Ansatz zur Lösung verwendet. Bei diesem Ansatz wird der Erwartungswert der Energie unter Berücksichtigung der Nebenbedingung $\langle \chi_i | \chi_j \rangle = \delta_{ij}$ geschickt um 0 erweitert, d.h. Extrema bleiben unbeeinflusst. Das Lagrange-Funktional hat folgende Form:

$$L(\chi_i, \chi_j, \epsilon_{ji}) = \langle E_0 \rangle - \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \epsilon_{ji} (\langle \chi_i | \chi_j \rangle - \delta_{ij}) \quad (76)$$

Hier ist ϵ_{ji} der Lagrange-Multiplikator. Dieser wird im Lagrange-Multiplikator-Ansatz benötigt, da der Schnittpunkt gesucht wird, wo der Gradient der gesuchten Funktion (hier E_0) und der Nebenbedingung (hier $\langle \chi_i | \chi_j \rangle - \delta_{ij} = 0$) parallel sind. Die Länge dieses Gradienten kann jedoch verschieden sein, d.h. an den Extremstellen muss gelten:

$$\frac{\delta \langle E_0 \rangle}{\delta \chi_i} + \frac{\delta \langle E_0 \rangle}{\delta \chi_j} = -\epsilon_{ji} \cdot \left(\frac{\delta(\langle \chi_i | \chi_j \rangle - \delta_{ij})}{\delta \chi_i} + \frac{\delta(\langle \chi_i | \chi_j \rangle - \delta_{ij})}{\delta \chi_j} \right) \quad (77)$$

Nur wo dies gilt vergrößert bzw. verkleinert sich der Wert der gesuchten Funktion in beide Richtung von E_0 sofern man der Schnittmenge mit der Nebenbedingung folgt. Im Lagrange-Multiplikator-Ansatz wird das Langrange-Funktional nach drei Variablen differenziert, wovon eine immer der Lagrange-Multiplikator ist. Dadurch erhält man immer drei Gleichungen für drei Unbekannte, wobei eine genau der Nebenbedingung entspricht!

Beispiel Lagrange-Multiplikator-Ansatz

Gegeben sei die Funktion $f(x, y) = x + y$. Gesucht werden die Extremwerte für die die Nebenbedingung $x^2 + y^2 = 1$ erfüllt wird. Das Langrange-Funktional lautet deshalb wie folgt:

$$L(x, y, \epsilon) = x + y + \epsilon(x^2 + y^2 - 1) = x + y + \epsilon x^2 + \epsilon y^2 - \epsilon \quad (78)$$

Dieses Funktional wird nun nach seinen drei Bestandteilen einzeln differenziert:

$$\frac{\delta L(x, y, \epsilon)}{\delta x} = 1 + 2\epsilon x = 0 \quad (79)$$

$$\frac{\delta L(x, y, \epsilon)}{\delta y} = 1 + 2\epsilon y = 0 \quad (80)$$

$$\frac{\delta L(x, y, \epsilon)}{\delta \epsilon} = x^2 + y^2 - 1 = 0 \quad (81)$$

Man sieht, dass Gleichung 81 die Nebenbedingung ist. Aus Gleichung 79 und 80 erhält man:

$$x = y = -\frac{1}{2\epsilon} \quad (82)$$

Eingesetzt in Gleichung 81 ergibt sich damit:

$$\left(-\frac{1}{2\epsilon}\right)^2 + \left(-\frac{1}{2\epsilon}\right)^2 - 1 = 0 \quad (83)$$

$$\frac{1}{4\epsilon^2} + \frac{1}{4\epsilon^2} = 1 \quad (84)$$

$$\epsilon = \pm \frac{\sqrt{2}}{2} \quad (85)$$

Daraus ergeben sich folgende Lösungen unter Verwendung von Gleichung 82:

$$x = y = \frac{1}{\sqrt{2}} \quad \text{und} \quad x = y = -\frac{1}{\sqrt{2}} \quad (86)$$

Wobei der linke Wert das Maximum ist und der rechte Wert das Minimum. Wenn die Vektoren der Gradienten an dieser Stelle parallel (Bedingung Extrema) und gleich lang (gewährleistet durch die Verwendung von ϵ) sind, muss für die gefundenen Lösungen gelten:

$$\frac{\delta(x+y)}{\delta x} + \frac{\delta(x+y)}{\delta y} = -\epsilon \frac{\delta(x^2+y^2-1)}{\delta x} - \epsilon \frac{\delta(x^2+y^2-1)}{\delta y} \quad (87)$$

$$1 + 1 = -\epsilon \cdot 2x - \epsilon \cdot 2y = \frac{\sqrt{2}}{2} \cdot \frac{2}{\sqrt{2}} + \frac{\sqrt{2}}{2} \cdot \frac{2}{\sqrt{2}} = 2 \quad (88)$$

Beim Lösen des Langrange-Funktional

$$L(\chi_i, \chi_j, \epsilon_{ji}) = \langle E_0 \rangle - \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \epsilon_{ji} (\langle \chi_i | \chi_j \rangle - \delta_{ij}) \quad (89)$$

wird nach den Spinorbitalen χ differenziert. Dabei ist zu beachten, dass der Index i über den gleichen Bereich wie j geht und jedem χ_i genau ein χ_j entspricht. Differenziere ich nach χ_i muss ich damit auch nach χ_j differenzieren. Ich erhalte am Schluss des Langrange-Multiplikator-Ansatzes also anstatt drei Gleichungen nur zwei. Eine Gleichung enthält die Nebenbedingung (Differenzierung nach ϵ_{ji}) und die andere Gleichung (Differenzierung nach den Spinorbitalen) erlaubt mir lediglich das freie variieren der Spinorbitale ohne die Nebenbedingung zu verletzen, d.h. durch den Langrange-Multiplikator-Ansatz erhalte ich lediglich eine frei variierbare Lösung!

$$\frac{\delta L(\chi_i, \chi_j, \epsilon_{ji})}{\delta \chi} = \underbrace{\frac{\delta \langle E_0 \rangle}{\delta \chi}}_{\text{A}} - \underbrace{\frac{\delta \left[\sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \epsilon_{ji} (\langle \chi_i | \chi_j \rangle - \delta_{ij}) \right]}{\delta \chi}}_{\text{B}} \quad (90)$$

Teil A:

$$\begin{aligned} \frac{\delta \langle E_0 \rangle}{\delta \chi} &= \sum_{i=1}^N \left(\langle \delta \chi_i | \hat{h}_i | \chi_i \rangle + \langle \chi_i | \hat{h}_i | \delta \chi_i \rangle \right) \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \left(\langle \delta \chi_i \chi_j | \chi_i \chi_j \rangle + \langle \chi_i \delta \chi_j | \chi_i \chi_j \rangle + \langle \chi_i \chi_j | \delta \chi_i \chi_j \rangle + \langle \chi_i \chi_j | \chi_i \delta \chi_j \rangle \right) \\ &- \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \left(\langle \delta \chi_i \chi_j | \chi_j \chi_i \rangle + \langle \chi_i \delta \chi_j | \chi_j \chi_i \rangle + \langle \chi_i \chi_j | \delta \chi_j \chi_i \rangle + \langle \chi_i \chi_j | \chi_j \delta \chi_i \rangle \right) \end{aligned} \quad (91)$$

Da Integrationsgrenzen (kompletter Raum und Spin) und Summationsgrenzen ($0 \leq i, j \leq N$) gleich sind, gilt:

$$\langle \delta \chi_i \chi_j | \chi_i \chi_j \rangle = \langle \chi_i \delta \chi_j | \chi_i \chi_j \rangle \quad (92)$$

Ferner gilt:

$$\langle \delta \chi_i \chi_j | \chi_i \chi_j \rangle = \langle \chi_i \chi_j | \delta \chi_i \chi_j \rangle^* \quad (93)$$

Damit kann man Gleichung 91 umformen zu:

$$\frac{\delta \langle E_0 \rangle}{\delta \chi} = \sum_{i=1}^N \langle \delta \chi_i | \hat{h}_i | \chi_i \rangle + \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \langle \delta \chi_i \chi_j | \chi_i \chi_j \rangle - \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \langle \delta \chi_i \chi_j | \chi_j \chi_i \rangle + \text{c.c.} \quad (94)$$

Teil B:

$$\frac{\delta \left[\sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \epsilon_{ji} (\langle \chi_i | \chi_j \rangle - \delta_{ij}) \right]}{\delta \chi} = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \epsilon_{ji} \langle \delta \chi_i | \chi_j \rangle + \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \epsilon_{ji} \langle \chi_i | \delta \chi_j \rangle \quad (95)$$

$$= \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \epsilon_{ji} \langle \delta \chi_i | \chi_j \rangle + \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \epsilon_{ij} \langle \delta \chi_i | \chi_j \rangle^* \quad (96)$$

Zusammen ergibt sich:

$$\begin{aligned} \frac{\delta L}{\delta \chi} &= \underbrace{\sum_{i=1}^N \langle \delta \chi_i | \hat{h}_i | \chi_i \rangle + \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \langle \delta \chi_i \chi_j | \chi_i \chi_j \rangle - \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \langle \delta \chi_i \chi_j | \chi_j \chi_i \rangle - \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \epsilon_{ji} \langle \delta \chi_i | \chi_j \rangle}_{\text{Teil 1}} \\ &+ \underbrace{\sum_{i=1}^N \langle \delta \chi_i | \hat{h}_i | \chi_i \rangle^* + \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \langle \delta \chi_i \chi_j | \chi_i \chi_j \rangle^* - \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \langle \delta \chi_i \chi_j | \chi_j \chi_i \rangle^* - \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \epsilon_{ij} \langle \delta \chi_i | \chi_j \rangle^*}_{\text{Teil 2}} \end{aligned} \quad (97)$$

$$= 0 \quad (98)$$

Da es egal ist, ob $\langle \delta\chi_i |$ oder $\langle \delta\chi_i |^*$ variiert wird, müssen die Terme aus Teil 1 von Gleichung 97 unabhängig von Teil 2 null sein und vice versa, d.h. es gilt:

$$\delta L = \sum_{i=1}^N \langle \delta\chi_i | \hat{h}_i | \chi_i \rangle + \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \langle \delta\chi_i \chi_j | \chi_i \chi_j \rangle - \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \langle \delta\chi_i \chi_j | \chi_j \chi_i \rangle - \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \epsilon_{ji} \langle \delta\chi_i | \chi_j \rangle = 0 \quad (99)$$

Ferner kann man mit Gleichung 97 zeigen, dass alle Lagrange-Multiplikatoren Elemente einer hermiteschen Matrix sind. Sofern man das konjugiert Komplexe von Teil 2 von Teil 1 abziehen, ergibt sich dafür:

$$0 = - \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \epsilon_{ji} \langle \delta\chi_i | \chi_j \rangle + \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \epsilon_{ij}^* \langle \delta\chi_i | \chi_j \rangle = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N (\epsilon_{ij}^* - \epsilon_{ji}) \langle \delta\chi_i | \chi_j \rangle \quad (100)$$

Da $\langle \delta\chi_i |$ beliebig ist, ist Gleichung 100 nur erfüllt, wenn $\epsilon_{ij}^* = \epsilon_{ji}$, was die Bedingung für eine hermitesche Matrix ist.

Da χ_i beliebig variiert ($\delta\chi_i$) werden kann in Gleichung 99, muss für alle i folgendes gelten:

$$\hat{h}_i \chi_i + \sum_{j=1}^N \langle \chi_j | r_{ij}^{-1} | \chi_j \rangle \chi_i - \sum_{j=1}^N \langle \chi_j | r_{ij}^{-1} | \chi_i \rangle \chi_j - \sum_{j=1}^N \epsilon_{ji} \chi_j = 0 \quad (101)$$

$$\hat{h}_i \chi_i + \sum_{j=1}^N \langle \chi_j | r_{ij}^{-1} | \chi_j \rangle \chi_i - \sum_{j=1}^N \langle \chi_j | r_{ij}^{-1} | \chi_i \rangle \chi_j = \sum_{j=1}^N \epsilon_{ji} \chi_j \quad (102)$$

Zur Vereinfachung der Schreibweise verwendet man folgendes für den Coulomb-Operator \hat{J}_j und den Austausch-Operator \hat{K}_j :

$$\hat{J}_j \chi_i = \langle \chi_j | r_{ij}^{-1} | \chi_j \rangle \chi_i \quad (103)$$

$$\hat{K}_j \chi_i = \langle \chi_j | r_{ij}^{-1} | \chi_i \rangle \chi_j \quad (104)$$

Damit ergibt sich:

$$\left(\hat{h}_i + \sum_{j=1}^N \hat{J}_j - \sum_{j=1}^N \hat{K}_j \right) | \chi_i \rangle = \sum_{j=1}^N \epsilon_{ji} | \chi_j \rangle \quad (105)$$

Man sieht, man hat keine klassische Eigenwertgleichung erhalten. Es kann jedoch jede mögliche Lösung mittels einer unitären Matrix in eine Lösung überführt werden, wo nur noch Lagrange-Multiplikatoren übrig bleiben, wo $i = j$ ist. Es existiert immer eine unitäre Matrix für die Diagonalisierung der Matrix der Lagrange-Multiplikatoren, da diese eine hermitesche Matrix ist. Diese Transformation verschiebt die Wellenfunktion lediglich in der Phase, während die Summe der Zweielektronenoperatoren invariant gegenüber dieser Transformation ist. Die erhaltenen Orbitale, die zu der Lösung der Diagonalmatrix der Lagrange-Multiplikatoren gehören, werden als kanonische Spinorbitale bezeichnet, während die erhaltene Gleichung die Hartree-Fock-Gleichung ist.

$$\left(\hat{h}_i + \sum_{j=1}^N \hat{J}_j - \sum_{j=1}^N \hat{K}_j \right) | \chi_i \rangle = \epsilon_{ii} | \chi_i \rangle \quad (106)$$

$$\hat{f}_i | \chi_i \rangle = \epsilon_{ii} | \chi_i \rangle \quad (107)$$

Unitäre Matrix

Inverse Matrix: $A^{-1}A = 1$

Hermitesche Matrix: $A_{ij} = A_{ji}^*$ (selbstadjungiert; A^\dagger)

Unitäre Matrix: $U^{-1} = U^\dagger$

2.7 Bedeutung Lagrange-Multiplikatoren

Der Erwartungswert der Lagrange-Multiplikatoren ist gegeben mit:

$$\langle \epsilon_i \rangle = \langle \chi_i | \hat{h}_i | \chi_i \rangle + \sum_j^N \langle \chi_i \chi_j | | \chi_i \chi_j \rangle \quad (108)$$

Die Summe der Erwartungswerte der Lagrange-Multiplikatoren ist damit:

$$\sum_i^N \langle \epsilon_i \rangle = \sum_i^N \langle \chi_i | \hat{h}_i | \chi_i \rangle + \sum_i^N \sum_j^N \langle \chi_i \chi_j | | \chi_i \chi_j \rangle \quad (109)$$

Der Energieerwartungswert $\langle E_0 \rangle$ war:

$$\langle E_0 \rangle = \sum_i^N \langle \chi_i | \hat{h}_i | \chi_i \rangle + \frac{1}{2} \sum_i^N \sum_j^N \langle \chi_i \chi_j | | \chi_i \chi_j \rangle \quad (110)$$

Damit lässt sich der Energieerwartungswert $\langle E_0 \rangle$ aus den Energieerwartungswert der Lagrange-Multiplikatoren berechnen mit:

$$\langle E_0 \rangle = \underbrace{\sum_i^N \langle \epsilon_i \rangle}_{\text{keine ee-WW}} - \underbrace{\frac{1}{2} \sum_i^N \sum_j^N \langle \chi_i \chi_j | | \chi_i \chi_j \rangle}_{\text{Korrektur durch mittlere ee-WW}} \quad (111)$$

Gibt es trotzdem eine physikalische Bedeutung der Lagrange-Multiplikatoren? Durch betrachten des Erwartungswert der Grundzustandsenergie E_0 und der Grundzustandsenergie des zugehörigen Ions E_0^+ , wo ein Elektron in Orbital n fehlt, erhält man (Näherung: keine Relaxion der Orbitale durch Elektronenabgabe):

$$\langle E_0 \rangle = \sum_i^N \langle \chi_i | \hat{h}_i | \chi_i \rangle + \frac{1}{2} \sum_i^N \sum_j^N \langle \chi_i \chi_j | | \chi_i \chi_j \rangle \quad (112)$$

$$\langle E_0^+ \rangle = \sum_{i \neq n}^N \langle \chi_i | \hat{h}_i | \chi_i \rangle + \frac{1}{2} \sum_{i \neq n}^N \sum_{j \neq n}^N \langle \chi_i \chi_j | | \chi_i \chi_j \rangle \quad (113)$$

$$\Delta \langle E \rangle = \langle E_0 \rangle - \langle E_0^+ \rangle \quad (114)$$

$$= \langle \chi_n | \hat{h}_n | \chi_n \rangle + \frac{1}{2} \sum_j^N \langle \chi_n \chi_j | | \chi_n \chi_j \rangle + \frac{1}{2} \sum_i^N \langle \chi_i \chi_n | | \chi_i \chi_n \rangle \quad (115)$$

$$= \langle \chi_n | \hat{h}_n | \chi_n \rangle + \sum_j^N \langle \chi_n \chi_j | | \chi_n \chi_j \rangle = \epsilon_n \quad (116)$$

Koopmans-Theorem:

Die Ionisierungsenergie ist Näherungsweise durch den Betrag des zugehörigen Lagrange-Multiplikators gegeben. (trotz fehlender Orbitalrelaxion recht gute Näherung für HOMO)

2.8 Der Closed-Shell-Fall

Was passiert, wenn man die Spinorbitale χ_i auf Produkte der Ortsorbitale ϕ_i zurückführt?

$$\chi_i(r_i, \omega_i) = \phi_i(r_i) s_i(\omega_i) \quad (117)$$

$s_i(\omega_i)$ ist vom Operator unabhängig. Ferner gilt: $\langle s_i | s_j \rangle = \delta_{ij}$. Für die einzelnen Teile des Erwartungswert der Lagrange-Multiplikatoren ergibt sich:

$$\langle \chi_i | \hat{h}_i | \chi_i \rangle = \underbrace{\langle s_i | s_i \rangle}_{=1} \cdot \langle \phi_i | \hat{h}_i | \phi_i \rangle \quad (118)$$

$$\langle \chi_i | \hat{J}_j | \chi_i \rangle = \underbrace{\langle s_i | s_i \rangle}_{=1} \cdot \underbrace{\langle s_j | s_j \rangle}_{=1} \cdot \langle \phi_i \phi_j | \phi_i \phi_j \rangle \quad (119)$$

$$\langle \chi_i | \hat{K}_j | \chi_i \rangle = \underbrace{\langle s_i | s_j \rangle}_{=1 \text{ für } \omega_i = \omega_j, \text{ ansonsten } 0} \cdot \langle s_j | s_i \rangle \cdot \langle \phi_i \phi_j | \phi_j \phi_i \rangle \quad (120)$$

Daraus folgt, dass die stabilisierende Austauschenergie nur bei Elektronen gleichen Spins auftritt. Damit ergibt sich für den Closed-Shell-Fall ausgedrückt in den Ortsorbitalen:

$$\epsilon_i \phi_i = \left(\hat{h}_i + \sum_{j=1}^{N/2} (2\hat{J}_j - \hat{K}_j) \right) \phi_i \quad (121)$$

$$\langle E_0 \rangle = 2 \sum_{i=1}^{N/2} \langle \phi_i | \hat{h}_i | \phi_i \rangle + \sum_{i=1}^{N/2} \sum_{j=1}^{N/2} \langle \phi_i | 2\hat{J}_j - \hat{K}_j | \phi_i \rangle \quad (122)$$

3 Die Roothaan-Hall-Gleichung

Die Hartree-Fock-Gleichungen können für ein System numerisch beliebig genau gelöst werden. Dies ist jedoch sehr zeitintensiv. Deshalb wird in der Praxis meist eine Basistentwicklung gemacht, wodurch alle Integrale nur einmal berechnet werden müssen.

$$\phi_i = \sum_{\mu=1}^K c_{\mu i} \psi_{\mu} \quad (123)$$

Beim Verwenden des LCAO-Ansatz wäre $c_{\mu i}$ der MO-Koeffizient zum Atomorbital ψ_{μ} . Dabei ist zu beachten, dass zwar alle ψ_{μ} normiert sind, jedoch nicht orthogonal! Beim Einsetzen der Basistentwicklung in die Hartree-Fock-Gleichung ergibt sich:

$$\hat{f} \phi_i = \epsilon_i \phi_i \quad (124)$$

$$\hat{f} \sum_{\mu=1}^K c_{\mu i} \psi_{\mu} = \epsilon_i \sum_{\mu=1}^K c_{\mu i} \psi_{\mu} \quad | \cdot \langle \psi_{\nu} | \quad (125)$$

$$\sum_{\mu=1}^K c_{\mu i} \langle \psi_{\nu} | \hat{f} | \psi_{\mu} \rangle = \epsilon_i \sum_{\mu=1}^K c_{\mu i} \langle \psi_{\nu} | \psi_{\mu} \rangle \quad (126)$$

Da ψ_{ν} jede Basisfunktion sein kann, lassen sich alle entstehenden Gleichungen in eine Matrixgleichung zusammenfassen (Roothaan-Hall-Gleichung).

$$FC = SC\epsilon \quad (127)$$

$$F_{\nu\mu} = \langle \psi_{\nu} | \hat{f} | \psi_{\mu} \rangle \quad (128)$$

$$S_{\nu\mu} = \langle \psi_{\nu} | \psi_{\mu} \rangle \quad (129)$$

$$C = \begin{pmatrix} c_{11} & c_{12} & \cdots & c_{1i} \\ c_{21} & c_{22} & \cdots & c_{2i} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ c_{i1} & c_{i2} & \cdots & c_{ii} \end{pmatrix} \quad (130)$$

In einer Spalte sind die MO-Koeffizienten für ein Orbital.

$$\epsilon = \begin{pmatrix} \epsilon_{11} & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & \epsilon_{22} & \cdots & 0 \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ 0 & 0 & \cdots & \epsilon_{ii} \end{pmatrix} \quad (131)$$

ϵ ist eine Diagonalmatrix für die kanonischen Spinorbitale. ϵ_{ii} ist dabei die Orbitalenergie/ der Lagrange-Multiplikator zum Ortsorbital ϕ_i .

3.1 Basisfunktionen

Eine unendliche Funktionsschar (Basis) sollte immer die Energie am Hartree-Fock-Limit ergeben. Dies ist jedoch nicht praktikabel.

$$\phi_i = \sum_{\mu=1}^K c_{\mu i} \psi_{\mu} \quad (132)$$

ψ_{μ} wird durch die Wahl der Basis festgelegt. Während der Rechnung wird nur $c_{\mu i}$ variiert.

Anforderungen an Basis:

- physikalisch sinnvoll, damit K klein sein kann für gute Ergebnisse
—> Aufbau aus Atomorbitalen (LCAO-MO-Ansatz)
- auftretende 4-Zentren-Integrale (Coulomb und Austauschenergie) sollen leicht lösbar sein
—> Gaussfunktionen ($e^{-\alpha r^2}$, GTO), da 4-Zentren-Integrale auf 2-Zentren-Integrale überführt werden können

Problem GTO:

STO ($e^{-\alpha r}$) beschreiben Atomorbitale besser als GTO (Beispiel Wasserstoffatom, Skizze Graph).

—> Kombiniere mehrere GTO's miteinander, so dass die Form mehr einem STO ähnelt (Kontraktion, kontrahierte Basissätze)

$$\psi_{\mu} = \sum_{p=1}^L d_{p\mu} e^{-\alpha_{p\mu} r^2} \quad (133)$$

Dadurch wird eine minimale Basis erhalten (z.B. STO-3G)

Problem Minimale Basis:

Gibt gute Ergebnisse für kernnahe Elektronen aber nicht für Valenzelektronen. Deshalb wird meist ein Split-Valence-Ansatz gemacht, wo zusätzliche Funktionen verwendet werden, um die Valenzelektronen zu beschreiben.

Arten von Zusatzfunktionen:

- Eine weitere Gaussfunktion mit gleicher Drehimpulsquantenzahl
 - α ist gross entspricht double- ζ -Basis-Satz —> Empfohlen für Veröffentlichungen: triple- ζ -Basis-Satz
 - α ist klein entspricht diffuser Funktion —> Große Beiträge in $S_{\nu\mu}$ möglich, d.h. evtl. Konvergenzprobleme. Wichtig für schwach gebundene Elektronen (z.B. Anionen)
- Eine weitere Gaussfunktion mit höherer Drehimpulsquantenzahl entspricht Polarisationsfunktion (Beispiel HF-Molekül, wo p-Orbitale am H-Atom Elektronen am H-Atom in Richtung F-Atom verschieben)

Beispiele Basen:

- Pople-Basen (z.B. 6-31G; 6-311G)
 - systematischer Name
 - gut für HF und KS-DFT
 - ungeeignet für TS-Metalle
- Ahlrichs-Basen (z.B. SVP, TZVP)
 - geeignet für HF, MP2, und KS-DFT
 - für nahezu alle Elemente verfügbar
- Dunning-Basen (z.B. cc-pVTZ; aug-cc-pVTZ)
 - geeignet für Post-HF-Methoden (MP2, CCSD(T))
 - weniger effizient für HF und KS-DFT als Pople- und Ahlrichsbasen aufgrund von Größe
- weitere zahlreiche Beispiele im EMSL Basis Set Exchange Library

3.2 Das SCF-Verfahren

Durch Verwenden des SCF-Verfahrens, welche auf der Roothaan-Hall Gleichung ($FC = SC\epsilon$) basiert, müssen alle Integrale nur einmal berechnet werden. Es setzt sich aus folgenden Schritten zusammen:

1. Spezifizierung des Moleküls und Wahl der Basis
2. Festlegen der Startdichtematrix P (also MO-Koeffizient)
3. Berechnung aller Integrale ($\langle\psi_\nu|\psi_\mu\rangle$ für $S_{\nu\mu}$; $H_{\nu\mu}^e$ (Einelektronenoperatorteil von F); $\langle\psi_\nu\psi_\sigma|\psi_\mu\psi_\lambda\rangle$ welches für Zweielektronenteil von F benötigt wird)
4. Diagonalisierung der Überlappmatrix S um die Unitäre Matrix X zu bestimmen (Basis wird dadurch orthonormal)
5. Berechnen von V^{ee} (Elektron-Elektron-Wechselwirkung) mit P und Vierindexintegralen
6. Addieren von V^{ee} zu H^e um F zu bestimmen
7. Berechnung von F' mit $F' = X^\dagger F X$
8. Diagonalisierung von F' um C' zu erhalten
9. Berechnen der neuen Koeffizientenmatrix $C = X C'$
10. Aus C die neue Dichtematrix P berechnen
11. Konvergenzcheck. Falls nicht konvergiert zurück zu Punkt 5. Ansonsten Berechnung gewünschter Größen.

3.2.1 Die Unitäre Matrix X

Die Roothaan-Hall-Gleichung ist gegeben mit: $FC = SC\epsilon$. S ist dabei nicht die Einheitsmatrix, da die Basisfunktionen zueinander nicht orthonormal sind. Sofern es aber die Einheitsmatrix wäre, erhielte man folgende Gleichung: $C^{-1}FC = \epsilon$. Da ϵ eine Diagonalmatrix ist, könnte man die MO-Koeffizientenmatrix C dadurch bestimmen, dass diese so gewählt wird, dass F diagonalisiert wird. Wie gelangt man dorthin?

Da S eine hermitesche Matrix ($S_{\nu\mu} = S_{\mu\nu}^*$, selbstadjungiert S^\dagger) ist, kann immer eine unitäre Matrix X ($X^{-1} = X^\dagger$) gefunden werden, mit der aus den Atomorbitalen orthonormale Basisfunktionen erzeugt werden können.

$$\psi'_\mu = \sum_{\nu=1}^K X_{\nu\mu} \psi_\nu \quad \longrightarrow \quad X^\dagger S X = 1 \quad (134)$$

Würde man dies jedoch direkt verwenden, müsste man jedesmal alle Integrale neu berechnen. Deshalb verwendet man eine neue Koeffizientenmatrix C' , die folgende Beziehung zu C hat:

$$C' = X^{-1} C \quad C = X C' \quad (135)$$

Dies wird in die Roothaan-Hall Gleichung eingesetzt:

$$F X C' = S X C' \epsilon \quad | \cdot X^\dagger \quad (136)$$

$$\underbrace{X^\dagger F X}_{F'} C' = C' \epsilon \quad | \cdot C'^{-1} \quad (137)$$

$$C'^{-1} F' C' = \epsilon \quad (138)$$

Damit muss man wenn man F' hat, nur noch C' so wählen, dass F' diagonalisiert wird, da ϵ eine Diagonalmatrix ist (Verwendung kanonischer Spinorbitale). Aus C' kann man wiederum die MO-Koeffizienten Matrix C bestimmen, sofern man X kennt, da $C = X C'$.

3.2.2 Die Dichtematrix P

F' ist abhängig von C aufgrund der Elektron-Elektron-WW. Deshalb wird die Dichtematrix eingeführt.

$$\rho = 2 \sum_i^{N/2} |\phi_i|^2 \quad (139)$$

Einsetzen der Basisentwicklung ($\phi_i = \sum_{\mu=1}^K c_{\mu i} \psi_\mu$)

$$\rho = 2 \sum_i^{N/2} \sum_\nu^K c_{\nu i}^* \psi_\nu^* \sum_\mu^K c_{\mu i} \psi_\mu = \sum_\nu^K \sum_\mu^K \underbrace{\left[2 \sum_i^{N/2} c_{\nu i}^* c_{\mu i} \right]}_{P_{\nu\mu}} \psi_\nu^* \psi_\mu \quad (140)$$

P beschreibt die Ladungsdichte des Systems und ist bestimmt durch die Koeffizientenmatrix C , d.h. das System kann durch C oder P beschrieben werden bei vorgegebenen AO. Für $F_{\nu\mu}$ ergibt sich:

$$F_{\nu\mu} = \underbrace{T_e + V_{ek}}_{H_{\nu\mu}^e} + \underbrace{V_{ee}}_{V_{\nu\mu}^{ee}} \quad (141)$$

Die Teile von $H_{\nu\mu}^e$ sind unabhängig von C im Gegensatz zu $V_{\nu\mu}^{ee}$. Für dieses ergibt sich:

$$V_{\nu\mu}^{ee} = \sum_{i=1}^{N/2} [2 \langle \psi_\nu \phi_i | \psi_\mu \phi_i \rangle - \langle \psi_\nu \phi_i | \phi_i \psi_\mu \rangle] \quad (142)$$

$$= \sum_\lambda^K \sum_\sigma^K \underbrace{\sum_{i=1}^{N/2} 2 c_{\sigma i}^* c_{\lambda i}}_{P_{\sigma\lambda}} \left[\langle \psi_\nu \psi_\sigma | \psi_\mu \psi_\lambda \rangle - \frac{1}{2} \langle \psi_\nu \psi_\sigma | \psi_\lambda \psi_\mu \rangle \right] \quad (143)$$