Hartree-Fock

Slater-Determinante

$$\Phi_{\text{SD}} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(1) & \phi_2(1) & \cdots & \phi_N(1) \\ \phi_1(2) & \phi_2(2) & \cdots & \phi_N(2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_1(N) & \phi_2(N) & \cdots & \phi_N(N) \end{vmatrix} \tag{15}$$

Freie Parameter: die Spin-Orbitale

$$\phi_i(\mathbf{r}, s) = \underbrace{\psi_i(\mathbf{r})}_{\text{räumliches Orbital}} \underbrace{\chi_i(s)}_{\text{Spin}} \tag{16}$$

Nebenbedingung

$$\langle \phi_i | \phi_j \rangle = \delta_{ij} \tag{17}$$

Variationsaufgabe

$\delta E[\Phi_{\text{SD}}] = 0$

Numerisch

Orbitale meist wiederum in LCAO

Beispiel: H_2

Atomorbitale ϕ_A, ϕ_B (1s) nicht orthogonal

$$S = \langle \phi_A | \phi_B \rangle \neq 0 \tag{18}$$

Orthonormale Molekülorbitale

$$\psi_\pm = \frac{\phi_A \pm \phi_B}{\sqrt{2(1 \pm S)}} \tag{19}$$

Grundzustand: beide Elektronen in ψ_+

ψ_- unbesetzt (antibindend, virtuelles Orbital)

$$\Phi_{\text{SD}} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \psi_+(1)\alpha(1) & \psi_+(1)\beta(1) \\ \psi_+(2)\alpha(2) & \psi_+(2)\beta(2) \end{vmatrix} \tag{20}$$

$$= \psi_+(1)\,\psi_+(2) \cdot \frac{\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)}{\sqrt{2}} \tag{21}$$

Ortsteil symmetrisch, Spinteil antisymmetrisch (Singulett)

Lineare Variation

- fester Operator, feste Basis (AO)
- variiere nur die Koeffizienten c_i

$$\mathbf{H}\,\mathbf{c} = E\,\mathbf{S}\,\mathbf{c} \tag{22}$$

Lösung

ein Diagonalisierungsschritt, direkt lösbar

Hartree-Fock

- Operator $\hat{F}$ hängt selbst von den Orbitalen ab
- gleiche Matrixform (LCAO), aber $\mathbf{F} = \mathbf{F}(\mathbf{c})$

$$\mathbf{F}(\mathbf{c})\,\mathbf{c} = \mathbf{S}\,\mathbf{c}\,\boldsymbol{\varepsilon} \tag{23}$$

Lösung

selbst-konsistent (iterativ) lösen

Exakt: Elektron-Elektron-Abstoßung koppelt alle Elektronen

$$\hat{V}_{ee} = \sum_{i<j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \, r_{ij}} \tag{24}$$

Abstand Elektron i zu j

- Aufenthaltsort von Elektron 1 hängt vom *momentanen* Ort von Elektron 2 ab
- $\Psi(\mathbf{r}_1, \ldots, \mathbf{r}_N)$ zerfällt nicht in Einteilchenfunktionen

Mean-Field: jedes Elektron spürt nur die *gemittelte* Ladung der anderen

Elektronendichte

$$v_{\mathrm{H}}(\mathbf{r}) = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \, d\mathbf{r}' \tag{25}$$

Hartree-Potential

- Einteilchenproblem pro Elektron, ρ selbstkonsistent
- Paarwahrscheinlichkeit faktorisiert: $P(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \propto \rho(\mathbf{r}_1)\,\rho(\mathbf{r}_2)$

Beispiel: zwei Elektronen im 1D-Kasten

Kasten $[0, L]$, Singulett [*]

$$\hat{H} = -\frac{1}{2}\frac{\partial^2}{\partial x_1^2} - \frac{1}{2}\frac{\partial^2}{\partial x_2^2} + w(x_1 - x_2) \qquad (26)$$

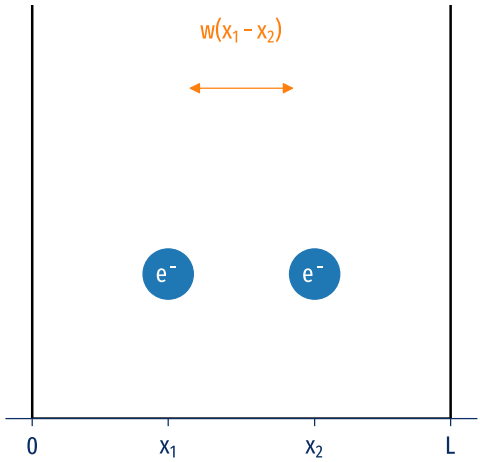
Abstoßung

Mean-Field: beide Elektronen im selben Orbital

$$\Psi_{\mathrm{MF}}(x_1, x_2) = \psi(x_1)\,\psi(x_2) \qquad (27)$$

selbstkonsistent im Feld v_{H}

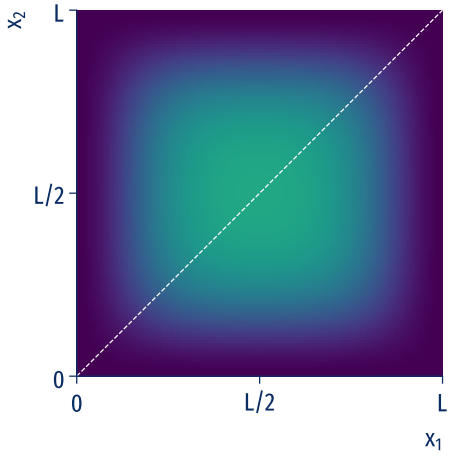
Exakt: $\Psi(x_1, x_2)$ ohne Produktansatz



w: Soft-Coulomb, hier unerheblich

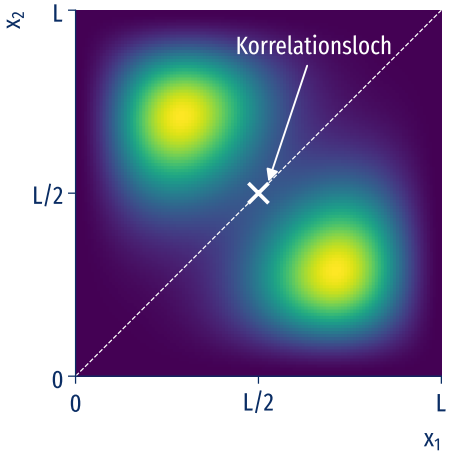
Korrelationsloch

Mean-Field $|\Psi_{\mathrm{MF}}(x_1, x_2)|^2$



unkorreliert: Maximum bei $x_1 = x_2$

Exakt $|\Psi(x_1, x_2)|^2$



Elektronen weichen einander aus

Mean-Field mit Orbitalen

Mean-Field: Gekoppelte Ein-Elektronen-Probleme

$$\left[\hat{h} + \underbrace{v_{\text{eff}}}_{\text{mittleres Feld der anderen}}\right]\phi_i = \overbrace{\varepsilon_i}^{\text{Orbitalenergie}}\,\phi_i \qquad (28)$$

- ein Spin-Orbital ϕ_i pro Elektron
- v_{eff} hängt von allen ϕ_j ab $\Rightarrow$ selbstkonsistent
- Gesamtwellenfunktion: Slater-Determinante der ϕ_i

Numerisch: Ortsteil jedes Orbitals in LCAO

$$\psi_i(\mathbf{r}) = \sum_\mu \underbrace{c_{\mu i}}_{\text{Koeffizient}}\,\overbrace{\phi_\mu(\mathbf{r})}^{\text{Basisfunktion (AO)}} \qquad (29)$$

- gesucht: Koeffizienten $c_{\mu i}$
- gleiche Matrixform wie lineare Variation

Energieausdruck

Erwartungswert des Hamilton-Operators

$$E = \langle \Phi_{\text{SD}} | \hat{H} | \Phi_{\text{SD}} \rangle = \sum_i h_{ii} + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \left(J_{ij} - K_{ij} \right) \tag{30}$$

Einteilchenterm

$$h_{ii} = \left\langle \phi_i \left| -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 - \sum_A \frac{e^2 Z_A}{4\pi\epsilon_0 r_A} \right| \phi_i \right\rangle \tag{31}$$

Kernladungszahl

Elektron-Kern-Abstand

Zwei-Elektronen-Integrale

Coulomb-Integral

$$J_{ij} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \iint \frac{|\phi_i(\mathbf{r}_1)|^2 \, |\phi_j(\mathbf{r}_2)|^2}{r_{12}} \, d\mathbf{r}_1 \, d\mathbf{r}_2 \geq 0 \tag{32}$$

klassische elektrostatische Abstoßung der Ladungsdichten $|\phi_i|^2$ und $|\phi_j|^2$

Austausch-Integral

$$K_{ij} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \iint \frac{\phi_i^*(\mathbf{r}_1) \, \phi_j^*(\mathbf{r}_2) \, \phi_j(\mathbf{r}_1) \, \phi_i(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} \, d\mathbf{r}_1 \, d\mathbf{r}_2 \geq 0 \tag{33}$$

Zwei Elektronen, gleicher Spin

$$\Phi = \frac{1}{\sqrt{2}}\big[\underbrace{\phi_1(1)\,\phi_2(2)}_{\text{direkt}} - \underbrace{\phi_2(1)\,\phi_1(2)}_{\text{vertauscht}}\big] \quad (34)$$

Erwartungswert $\langle\Phi|\hat{V}_{ee}|\Phi\rangle$: vier Terme

- direkt $\times$ direkt, vertauscht $\times$ vertauscht $\Rightarrow J_{12}$
- direkt $\times$ vertauscht (zweimal, mit Minus) $\Rightarrow -K_{12}$

$$\langle\Phi|\hat{V}_{ee}|\Phi\rangle = \underbrace{J_{12}}_{\substack{\phi_1^*\phi_1 \text{ bei 1},\ \phi_2^*\phi_2 \text{ bei 2}}} - \overbrace{K_{12}}^{\phi_1^*\phi_2 \text{ bei 1},\ \phi_2^*\phi_1 \text{ bei 2}} \quad (35)$$

- J: Abstoßung der Ladungsdichten, klassisch
- K: nur wegen Antisymmetrie, kein klassisches Analogon
- verschiedener Spin: $\langle\alpha|\beta\rangle = 0 \Rightarrow K_{12} = 0$
- einfaches Produkt $\phi_1(1)\,\phi_2(2)$: nur J_{12}

Diagonalterme der Doppelsumme ($i = j$)

$$J_{ii} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \iint \frac{|\phi_i(\mathbf{r}_1)|^2 \, |\phi_i(\mathbf{r}_2)|^2}{r_{12}} \, d\mathbf{r}_1 \, d\mathbf{r}_2 = K_{ii} \tag{36}$$

- Integrand von K_{ii}: $\phi_i^*(1)\,\phi_i^*(2)\,\phi_i(1)\,\phi_i(2) = |\phi_i(1)|^2\,|\phi_i(2)|^2$
- also $J_{ii} - K_{ii} = 0$: kein Elektron wechselwirkt mit sich selbst
- Doppelsumme läuft effektiv über $i \neq j$ (selbstwechselwirkungsfrei)

Herleitung

- Variation von $E[\Phi_{\text{SD}}]$ mit Lagrange-Multiplikatoren ε_{ij} für Orthonormalität
- $\delta E - \sum_{ij} \varepsilon_{ij}\, \delta\langle\phi_i|\phi_j\rangle = 0$

$$\underbrace{\hat{F}}_{\text{Fock-Operator}}\, \phi_i = \underbrace{\varepsilon_i}_{\text{Orbitalenergie}}\, \phi_i \tag{37}$$

$$\underbrace{\hat{F}}_{\text{Fock-Operator}} = \underbrace{\hat{h}}_{\text{Summe der Ein-Orbital-Terme}} + \sum_j \big(\underbrace{\hat{J}_j}_{\text{Coulomb-Operator}} - \underbrace{\hat{K}_j}_{\text{Austausch-Operator}}\big) \tag{38}$$

Selbstkonsistenzproblem

- $\hat{F}$ hängt über J, K von den Orbitalen $\{\phi_i\}$ ab
- $\{\phi_i\}$ sind Eigenfunktionen von $\hat{F}$

$$\hat{F}\big[\{\phi_i\}\big]\,\phi_i = \varepsilon_i\,\phi_i \tag{39}$$

Keine direkte Lösung möglich $\Rightarrow$ iteratives Verfahren

Self-Consistent Field (SCF)

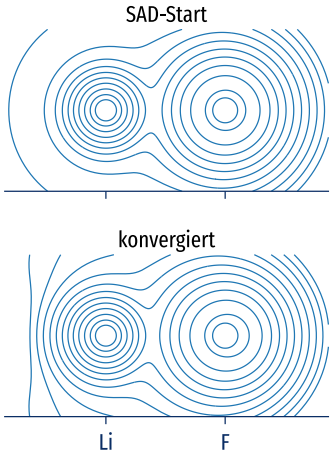
- Startnäherung $\{\phi_i^{(0)}\}$
- $\hat{F}^{(n)}$ aus aktuellen Orbitalen aufbauen
- $\hat{F}^{(n)}\phi_i^{(n+1)} = \varepsilon_i^{(n+1)}\phi_i^{(n+1)}$ lösen
- Konvergenztest: $|E^{(n+1)} - E^{(n)}| < \eta$
- sonst $n \leftarrow n+1$, $\hat{F}$ neu aufbauen

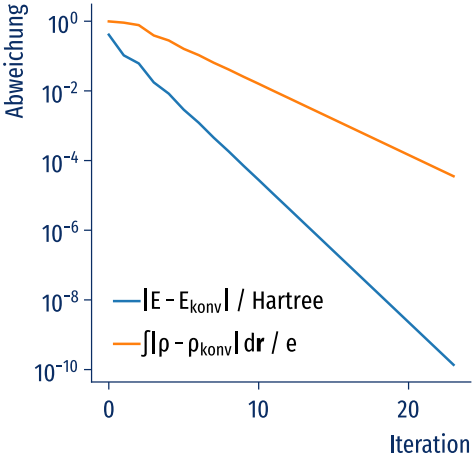
Konvergenz

- typisch 10–50 Iterationen
- nicht garantiert

Beispiel: SCF für LiF

RHF/STO-3G, Start: SAD (neutrale Atome)





Energie konvergiert schneller als Dichte

Elektronenkorrelation

- HF: jedes Elektron bewegt sich im *gemittelten* Feld aller anderen
- instantane Korrelation wird vernachlässigt
- Fehler: $1-5\,\%$ der Gesamtenergie, chemisch jedoch entscheidend
- Dissoziationsenergien, Reaktionsbarrieren: HF qualitativ unzureichend

Alternativen

- Post-HF: Konfigurationswechselwirkung (CI), Møller-Plesset (MPn), Coupled Cluster (CC)
- Dichtefunktionaltheorie (DFT)

Zusammenfassung

Mean-Field

- Elektron sieht gemittelte Ladung der anderen
- verfehlt Korrelationsloch

Hartree-Fock

- Slater-Determinante aus Orbitalen (LCAO)
- J klassisch, K aus Antisymmetrie
- selbstkonsistent lösen (SCF)