

Vorlesung Dichtefunktionaltheorie

Marcus Elstner

(Dated: April 27, 2010)

I. HARTREE UND HARTREE FOCK

Problem: wir brauchen einen Ansatz für $\Psi(r_1, \dots, r_N)$!

Wie soll so eine Funktion von mehreren Variablen aussehen?

Wenn wir nur ein Elektron betrachten, wissen wir das ziemlich genau:

- es kann etwa ein freies Elektron sein,

$$-\nabla^2 \Psi(r) = E \Psi(r)$$

die Lösung ist eine ebene Welle, also eine Funktion einer Variablen:

$$\Psi(r) = \exp(ikr)$$

Man kann ein beliebiges Wellenpaket durch Überlagerung von vielen ebenen Wellen darstellen (Fourierreihe):

$$\Psi(r) = \sum_k c_k \exp(ikr)$$

- es kann ein (1s-) Elektron im Wasserstoffatom sein, dann kann es aus sogenannten Slater

$$\Psi(r) = \sum_i c_i \exp(-\xi_i r)$$

oder Gauss-Funktionen konstruiert werden:

$$\Psi(r) = \sum_i c_i \exp(-\xi_i r^2)$$

Die c_i können variational bestimmt werden.

Was ist aber der allgemeine Ansatz für eine Funktion von vielen Variablen $r_1 \dots r_N$?

A. Nicht-Wechselwirkende Teilchen 1: Der Hartree Ansatz

Eine Möglichkeit: ein Produkt von Einteilchenwellenfunktionen.

$$\Psi(r_1, \dots, r_N) = \phi_1(r_1) * \phi_2(r_2) \dots \phi_N(r_N)$$

Wobei die $\phi_i(r_i)$ Einteilchenwellenfunktionen sind, die etwa durch Slater- oder Gaussfunktionen oder durch ebene Wellen dargestellt werden können. Die $\phi_i(r_i)$ werden im Folgenden als orthonormiert angenommen.

Diesen Wellenfunktionen entsprechen nun Hamiltonoperatoren, die **separabel** sind, d.h. die sich wie folgt schreiben lassen:

$$\hat{H} = \sum_i \hat{h}_i(r_i)$$

Denn damit erhält man sofort:

$$\hat{H}\Psi(r_1, \dots, r_N) = \sum_i \hat{h}_i(r_i) (\phi_1(r_1) * \phi_2(r_2) \dots \phi_N(r_N)) = \sum_i \hat{h}_i(r_i) \phi_i(r_i) = \sum_i \epsilon_i \phi_i(r_i),$$

da:

$$\begin{aligned} \langle \phi_1 | \dots \langle \phi_N | \sum_i \hat{h}_i | \phi_N \rangle \dots | \phi_1 \rangle &= \sum_i \langle \phi_1 | \dots \langle \phi_N | \hat{h}_i | \phi_N \rangle \dots | \phi_1 \rangle = \\ &= \sum_i \langle \phi_i | \hat{h}_i | \phi_i \rangle \end{aligned}$$

Die ϵ_i sind die Eigenwerte der $\hat{h}_i(r_i)$, also zerfällt das Problem in N Einzelprobleme

$$\hat{h}_i(r_i) \phi_i(r_i) = \epsilon_i \phi_i(r_i).$$

Deshalb spricht man hier von einem Nicht-Wechselwirkenden N-Teilchenproblem, die N Elektronen 'sehen' sich nicht gegenseitig, sondern jedes existiert für sich in einem Potential, das durch $\hat{h}_i$ gegeben ist.

Die $\hat{h}_i$ erhält man, wenn man den Produktansatz im Variationsproblem verwendet.

$$\hat{h}_i = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{\alpha}^M \frac{Z_{\alpha}}{r_{i\alpha}} + \sum_{i \neq j} \int \frac{\rho_j}{r_{ij}} dr$$

mit

$$\rho_j(r) = \phi_j^* \phi_j = |\phi_j|^2$$

als Ladungsdichte (sauber: Aufenthaltswahrscheinlichkeit) des Elektrons j .

Beweis: Hausaufgabe

Diese Näherung ist als die Hartree Näherung bekannt.

B. Slater Determinanten

In der Hartree Näherung bewegt sich jedes Elektron als wechselwirkungsfreies Teilchen in einem externen Potential, das als Feld der Atomkerne und mittleres Feld aller anderen Elektronen konstruiert ist. Jedes Elektron "fühlt" demnach ein individuelles **externes** Potential, hat aber keine explizite Wechselwirkung mit den anderen Elektronen. Vor allem ist das Pauli-Prinzip nicht berücksichtigt: Zwei Elektronen gleichen Spins können in der Hartree Näherung die gleichen Quantenzustände einnehmen, also identische räumliche Orbitale haben.

Der Schrödinger Hamiltonian berücksichtigt den Spin nicht, kann damit also nicht das Pauli-Verbot garantieren. Dies geschieht erst in der relativistischen Formulierung der Quantenmechanik, in der Dirac-Gleichung. Von dort ist aber bekannt, dass das Pauli-Prinzip durch eine besondere Konstruktion der Wellenfunktion aufoktruiert werden kann. Die Wellenfunktion muss **antisymmetrisch** sein, i.e. sie muss ihr Vorzeichen ändern, wenn die Koordinaten zweier Elektronen ausgetauscht werden, i.e. wenn zwei Elektronen vertauscht werden.

Elektronen sind **ununterscheidbare** Teilchen, man kann nicht zwischen ihnen unterscheiden, z.B. ein Elektron markieren und dessen Trajektorie verfolgen. Das bedeutet jedoch, dass der Hamiltonoperator symmetrisch bezüglich des Austausches zweier Teilchen sein muss.

$$\hat{H}(1, 2, \dots, i, \dots, j, \dots, N) = \hat{H}(1, 2, \dots, j, \dots, i, \dots, N)$$

Schreibt man die Wellenfunktion analog,

$$\Psi(1, 2, \dots, N),$$

so kann man (formal) einen Operator $\hat{P}$ einführen, der zwei Elektronen vertauscht (**Permutationsoperator**):

$$\hat{P}_{ij}\Psi(1, 2, \dots, i, \dots, j, \dots, N) = \Psi(1, 2, \dots, j, \dots, i, \dots, N)$$

Das Pauli-Prinzip ist also garantiert, wenn gilt:

$$\hat{P}_{ij}\Psi(1, 2, \dots i, \dots j, \dots N) = \Psi(1, 2, \dots j, \dots i, \dots N) = -\Psi(1, 2, \dots i, \dots j, \dots N)$$

Wir wollen nun die zwei möglichen Spinzustände jedes Elektrons mit α und β bezeichnen. Zwei Elektronen mit gleichem Spin wollen wir also folgendermassen als Hartree-Produkt darstellen:

$${}^3\Psi(1, 2) = \phi_1(1)\alpha(1)\phi_2(2)\alpha(2)$$

Man sieht sofort, dass dieses dem Pauli-Verbot nicht gehorcht:

$$\hat{P}_{12}\phi_1(1)\alpha(1)\phi_2(2)\alpha(2) = \phi_2(1)\alpha(1)\phi_1(2)\alpha(2) \neq -\phi_1(1)\alpha(1)\phi_2(2)\alpha(2)$$

Wenn wir die Wellenfunktion aber 'anti-symmetrisieren':

$${}^3\Psi(1, 2) = \frac{1}{\sqrt{2}} (\phi_1(1)\alpha(1)\phi_2(2)\alpha(2) - \phi_1(2)\alpha(2)\phi_2(1)\alpha(1))$$

gilt:

$$\hat{P}{}^3\Psi(1, 2) = {}^3\Psi(2, 1) = -{}^3\Psi(1, 2)$$

$\frac{1}{\sqrt{2}}$ ist der Normierungsfaktor. Dies sieht man leicht, wenn man

$$\int |{}^3\Psi(1, 2)|^2 dr_1 d\omega_1 dr_2 d\omega_2 = 1$$

berechnet. Dazu muss man die Orthonormalität der Orts- und Spinwellenfunktionen ($\langle \alpha(i) | \alpha(j) \rangle = \delta_{ij}$, $\langle \alpha(i) | \beta(i) \rangle = 0$), die ϕ_i sind Eigenfunktionen beispielsweise des Hartree Hamiltonians!) benutzen, $d\omega_i$ bezeichnen die Integration über die Spinfreiheitsgrade.

$$\begin{aligned} \int |{}^3\Psi(1, 2)|^2 dr_1 d\omega_1 dr_2 d\omega_2 &= \frac{1}{2} \langle \phi_1(1) | \phi_1(1) \rangle \langle \alpha(1) | \alpha(1) \rangle \langle \phi_2(2) | \phi_2(2) \rangle \langle \alpha(2) | \alpha(2) \rangle \\ &\quad - \langle \phi_1(1) | \phi_2(1) \rangle \langle \alpha(1) | \alpha(1) \rangle \langle \phi_1(2) | \phi_2(2) \rangle \langle \alpha(2) | \alpha(2) \rangle \\ &\quad + \frac{1}{2} \langle \phi_1(2) | \phi_1(2) \rangle \langle \alpha(1) | \alpha(1) \rangle \langle \phi_2(1) | \phi_2(1) \rangle \langle \alpha(2) | \alpha(2) \rangle \\ &= 1 \end{aligned}$$

Die antisymmetrische Wellenfunktion lässt sich kompakt als **(Slater-) Determinate** schreiben:

$${}^3\Psi(1, 2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \det \begin{pmatrix} \phi_1(1)\alpha(1) & \phi_2(1)\alpha(1) \\ \phi_1(2)\alpha(2) & \phi_2(2)\alpha(2) \end{pmatrix}$$

Diese Wellenfunktion besteht aus den beiden Einteilchenwellenfunktionen (=Orbitale) ϕ_1 und ϕ_2 , und den Spinkomponenten α .

Was hat sich dadurch nun verändert?

- Die Elektronen im Hartree Ansatz sind noch unterscheidbare Teilchen, Elektron 1 ist in Orbital ϕ_1 und Elektron 2 in Orbital ϕ_2 . Wir behandeln also Elektronen noch ganz wie klassische Teilchen. Im Determinantenansatz verzichten wir auf diese Information, es macht keinen Sinn mehr, Elektronen als etwas 'Durchnumerierbares' zu betrachten. Elektron 1 ist 'sowohl als auch' in Orbital ϕ_1 und ϕ_2 , genauso Elektron 2. Es macht damit keinen Sinn mehr, von Elektron 1 und Elektron 2 zu reden! In der Quantenmechanik gibt es keine Methode mehr, die einzelnen Elektronen in ihrer Dynamik zu verfolgen. Man kann sich das so vorstellen, dass ihre Orts und Impulsunschärfe jeweils so gross ist (Unschärferelation), dass man nicht weiss, ob man gerade Electron 1 oder 2 vor sich hat.
- Im Hartree Ansatz ist die Aufenthaltswahrscheinlichkeit gegeben durch:

$$|\Psi(r_1, r_2)|^2 dr_1 dr_2 = |\phi_1(r_1)|^2 dr_1 |\phi_2(r_2)|^2 dr_2$$

Die Wahrscheinlichkeit, Elektron 1 am Ort r_1 zu finden ist nur durch $|\phi_1(r_1)|^2$ bestimmt. Sie hängt also nicht von dem Aufenthaltsort von Elektron 2 ab. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeiten von Elektron 1 und 2 sind statistisch unabhängig voneinander, sie sind **unkorreliert**. Dagegen ist die Bewegung von Elektronen faktisch korreliert. Wir kennen zwei Arten von Korrelation:

- Die erste resultiert aus dem Pauli-Verbot und betrifft nur zwei Elektronen mit gleichem Spin. Da diese beiden Elektronen nicht identische Quantenzustände einnehmen dürfen, sie aber schon in der Spinquantenzahl identisch sind, müssen sie sich in ihrer räumlichen Ausdehnung unterscheiden, dürfen sich also nicht in dem selben Orbital ϕ_1 befinden. Daher resultiert eine faktische Abstossung der Elektronen. Man nennt diese Wechselwirkung die **Austauschwechselwirkung**, warum, wird unten deutlich. Einfach und anschaulich gesprochen, versucht jedes Elektron zu verhindern, dass andere Elektronen eine grosse Aufenthaltswahrscheinlichkeit in seiner Umgebung haben. Das

Elektron markiert damit eine Region um sich herum, in der die Aufenthaltswahrscheinlichkeit anderer Elektronen gering ist, man spricht hier von dem sogenannten **Austauschloch oder Fermiloch**. Diese Austauschwechselwirkung liegt beispielsweise auch der Pauli-Repulsion, dem repulsiven Teil der Van der Waals Wechselwirkung, zu Grunde.

- Etwas ähnliches gilt aber auch für Elektronen mit unterschiedlichem Spin: auch diese vermeiden, sich räumlich zu Nahe zu kommen bedingt durch ihre repulsive Coulomb-Wechselwirkung. Daher ist durch die Coulomb-Abstossung auch ein Bereich geringer Aufenthaltswahrscheinlichkeit anderer Elektronen bedingt, man spricht hier von dem **Coulomb Loch**.

Die Situation hat sich nach Einführung von Determinanten, also antisymmetrischen Wellenfunktionen, grundlegend verändert: die Symmetrie der Wellenfunktion hat eine tiefe Verbindung zur (Un-)Unterscheidbarkeit der Teilchen. Durch Einführung der Determinanten haben wir auf einfache Weise die Austauscheffekte berücksichtigt, also Elektronenkorrelation von Elektronen gleichen Spins mit einbezogen. Die Coulomb-Korrelationen bleiben aber zunächst unberücksichtigt (diese werden erst durch DFT, MP oder CI Methoden behandelt).

C. Nicht-Wechselwirkende Teilchen 2: Der Hartree-Fock Ansatz

Um die Antisymmetrie der Wellenfunktion zu berücksichtigen, führen wir sogenannte **Spinorbitale** (Produkte von Orbitalen mit Spinfunktionen)

$$\chi(1) = \phi(1)\alpha(1)$$

und schreiben allgemein:

$$\Psi(r_1, \dots, r_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det \begin{pmatrix} \chi_1(1) & \chi_2(1) & \dots & \chi_N(1) \\ \chi_1(2) & \chi_2(2) & \dots & \chi_N(2) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \chi_1(N) & \chi_2(N) & \dots & \chi_N(N) \end{pmatrix}$$

Nun müssen mit dieser Wellenfunktion wieder die Erwartungswerte der Operatoren der kinetischen und potentiellen Energien berechnet werden. Dies führt uns zur sogenannte

Hartree-Fock Methode. Interessant ist vor allem der Zweiteilchenoperator der Elektron-Elektron Wechselwirkung.

$$\begin{aligned}
& \langle {}^3\Psi(1,2) | \frac{1}{r_{12}} | {}^3\Psi(1,2) \rangle = \int {}^3\Psi(1,2) \frac{1}{r_{12}} {}^3\Psi(1,2) dr_1 d\omega_1 dr_2 d\omega_2 \\
&= \frac{1}{2} \int (\phi_1(1)\alpha(1)\phi_2(2)\alpha(2) - \phi_1(2)\alpha(2)\phi_2(1)\alpha(1)) \frac{1}{r_{12}} (\phi_1(1)\alpha(1)\phi_2(2)\alpha(2) - \phi_1(2)\alpha(2)\phi_2(1)\alpha(1)) dr_1 d\omega_1 dr_2 d\omega_2 \\
&= \frac{1}{2} \int \phi_1(1)\alpha(1)\phi_2(2)\alpha(2) \frac{1}{r_{12}} \phi_1(1)\alpha(1)\phi_2(2)\alpha(2) dr_1 d\omega_1 dr_2 d\omega_2 \\
&\quad - \int \phi_1(2)\alpha(2)\phi_2(1)\alpha(1) \frac{1}{r_{12}} \phi_1(1)\alpha(1)\phi_2(2)\alpha(2) dr_1 d\omega_1 dr_2 d\omega_2 \\
&\quad + \frac{1}{2} \int \phi_1(2)\alpha(2)\phi_2(1)\alpha(1) \frac{1}{r_{12}} \phi_1(2)\alpha(2)\phi_2(1)\alpha(1) dr_1 d\omega_1 dr_2 d\omega_2 \\
&= \frac{1}{2} \int |\phi_1(1)|^2 \frac{1}{r_{12}} |\phi_2(2)|^2 dr_1 dr_2 - \int \phi_1(1)\phi_2(1) \frac{1}{r_{12}} \phi_1(2)\phi_2(2) dr_1 dr_2 + \frac{1}{2} \int |\phi_2(1)|^2 \frac{1}{r_{12}} |\phi_1(2)|^2 dr_1 dr_2 \\
&= \int |\phi_1(1)|^2 \frac{1}{r_{12}} |\phi_2(2)|^2 dr_1 dr_2 - \int \phi_1(1)\phi_2(1) \frac{1}{r_{12}} \phi_1(2)\phi_2(2) dr_1 dr_2 \\
&= J_{12} - K_{12}
\end{aligned}$$

J_{12} ist die klassische Coulombrepulsion zwischen den Ladungsdichten $|\phi_1(1)|^2$ und $|\phi_2(2)|^2$. Diese Repulsion ist auch in der Hartree Theorie enthalten. In der Hartree-Fock Theorie jedoch, die antisymmetrische Wellenfunktionen verwendet, wird diese klassische Wechselwirkung um das Integral K_{12} vermindert. In K_{12} sind die Elektronen zwischen den Orbitalen ϕ_1 und ϕ_2 ausgetauscht, daher wird K_{12} Austauschintegral genannt. Die reduzierte Repulsion kann anschaulich durch das Austauschloch (Fermi Loch) erklärt werden, die Elektronendichte von Elektron 2 ist in der Nähe von Elektron 1 reduziert, damit ist die Wechselwirkungsenergie reduziert.

Dies gilt allerdings nur für Elektronen gleichen Spins, für die Singulett Wellenfunktion

$$\Psi(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}} (\phi_1(1)\alpha(1)\phi_2(2)\beta(2) - \phi_1(2)\alpha(2)\phi_2(1)\beta(1))$$

gilt:

$$\langle \Psi(1,2) | \frac{1}{r_{12}} | \Psi(1,2) \rangle = \int \Psi(1,2) \frac{1}{r_{12}} \Psi(1,2) dr_1 d\omega_1 dr_2 d\omega_2 = J_{12}$$

da $\langle \alpha(i) | \beta(i) \rangle = 0$

Ausrechnen: Hausaufgabe

Die klassische Coulombwechselwirkung wird also nicht reduziert, das Coulombloch nicht berücksichtigt. Elektronen unterschiedlichen Spins können sich also beliebig nahe kommen, sie sind nicht **korreliert**. Diese Elektronenkorrelation ist allerdings wichtig für eine quantitativ genaue Beschreibung der chemischen Bindung, die Methoden jenseits der Hartree-Fock Methode nötig machen.

Um nun die Hartree-Fock Gleichungen für den allgemeinen Fall herzuleiten, führen wir den Antisymmetrieoperator $\hat{A}$ ein, der aus der Hartree Wellenfunktion eine Hartree-Fock Wellenfunktion (Slater Determinante) erzeugt:

$$\Psi^{HF} = \hat{A} [\chi_1(1)\chi_2(2)\dots\chi_N(N)]$$

mit

$$\hat{A} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \left(1 - \sum_{ij} \hat{P}_{ij} + \sum_{ijk} \hat{P}_{ijk} - \dots \right) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{p=0}^{N-1} (-1)^p \hat{\mathbf{P}}$$

Beispiel:

$$\hat{A} [\chi_1(1)\chi_2(2)] = \frac{1}{\sqrt{2}} (\chi_1(1)\chi_2(2) - \chi_1(2)\chi_2(1))$$

Den Energieerwartungswert mit Slaterdeterminanten,

$$E = \langle \Psi^{HF} | \hat{H} | \Psi^{HF} \rangle = \langle [\chi_1(1)\chi_2(2)\dots\chi_N(N)] \hat{A}^\dagger | \hat{H} | \hat{A} [\chi_1(1)\chi_2(2)\dots\chi_N(N)] \rangle$$

kann man mit $\hat{A}\hat{H} = \hat{H}\hat{A}$ und $\hat{A}\hat{A} = \sqrt{N!}\hat{A}$ folgendermassen vereinfachen:

$$E = \sqrt{N!} \langle [\chi_1(1)\chi_2(2)\dots\chi_N(N)] | \hat{H} | \hat{A} [\chi_1(1)\chi_2(2)\dots\chi_N(N)] \rangle$$

Der molekulare Hamiltonian besteht aus Einteilchenoperatoren $\hat{h}_i$ ($\hat{T}$ und $\hat{V}_{ne}$) und Zweiteilchenoperatoren $\hat{g}_{ij} = \frac{1}{r_{ij}}$ ($\hat{V}_{ee}$).

Einteilchenoperator $\hat{h}_i$:

- $\langle [\chi_1(1)\chi_2(2)\dots\chi_N(N)] | \hat{h}_i | [\chi_1(1)\chi_2(2)\dots\chi_N(N)] \rangle = \langle \chi_1(1) | \chi_1(1) \rangle \dots \langle \chi_i(i) | \hat{h}_i | \chi_i(i) \rangle \dots \langle \chi_N(N) | \chi_N(N) \rangle = \langle \chi_i(i) | \hat{h}_i | \chi_i(i) \rangle = h_i$
- $\langle [\chi_1(1)\chi_2(2)\dots\chi_N(N)] | \hat{h}_i - \hat{P}_{ij} | [\chi_1(1)\chi_2(2)\dots\chi_N(N)] \rangle = \langle \chi_i(i) | \hat{h}_i | \chi_i(j) \rangle \langle \chi_j(j) | \chi_j(i) \rangle = 0$
- alle Permutationen $\hat{P}_{ij}, \hat{P}_{ijk}$ etc. ergeben **keine** von Null verschiedenen Beiträge.

Zweiteilchenoperatoren $\hat{g}_{ij}$:

- $\langle [\chi_1(1)\chi_2(2)\dots\chi_N(N)] | \frac{1}{r_{ij}} | [\chi_1(1)\chi_2(2)\dots\chi_N(N)] \rangle = J_{ij}$
- $\langle [\chi_1(1)\chi_2(2)\dots\chi_N(N)] | \frac{1}{r_{ij}} - \hat{P}_{ij} | [\chi_1(1)\chi_2(2)\dots\chi_N(N)] \rangle = -K_{ij}$
- alle Permutationen $\hat{P}_{ijk}, \hat{P}_{ijkl}$ etc. ergeben **keine** von Null verschiedenen Beiträge.

Die Gesamtenergie in der Hartree-Fock (HF) Theorie ergibt sich also zu:

$$E = \sum_i h_i + \frac{1}{2} \sum_{ij} (J_{ij} - K_{ij}) + V_{nn} \quad (\text{I.1})$$

K_{ij} ist nur von Null verschieden, wenn die Elektronen i und j gleichen Spin haben. Die Energie J_{ii} ist ein Kuriosum, sie ist die Wechselwirkungsenergie des Elektrons i mit sich selbst (**Selbstwechselwirkung**):

$$J_{ii} = \int |\chi_i(i)|^2 \frac{1}{r_{ij}} |\chi_i(i)|^2 dr_i \omega_i$$

Dies wäre ein Artefakt, in HF tritt sie wegen

$$J_{ii} = K_{ii},$$

nicht auf, ist aber ein Problem in der Dichtefunktionaltheorie.

Wir haben nun Einteilchenenergien h_i und kennen die zugehörigen Operatoren ($\hat{T}$ und $\hat{V}_{ne}$). Gibt es zu der klassischen Coulombenergie und der Austauschenergie auch Operatoren, deren Erwartungswerte diese Energien sind?

Betrachte zunächst den Einteilchenbeitrag:

$$\sum_i \langle \chi_i(i) | \hat{h}_i | \chi_i(i) \rangle$$

mit dem Einteilchenoperator

$$\hat{h}_i | \chi_i(i) \rangle = \left(\nabla_i^2 + \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{r_{i\alpha}} \right) | \chi_i(i) \rangle$$

Für die Coulombrepulsion:

$$\begin{aligned} \sum_j \sum_{i \neq j} J_{ij} &= \sum_j \sum_{i \neq j} \int \chi_i(i) \chi_i(i) \hat{g}_{ij} \chi_j(j) \chi_j(j) dr_i dr_j d\omega_i d\omega_j \\ &= \sum_j \sum_{i \neq j} \langle \chi_j | \langle \chi_i | \hat{g}_{ij} | \chi_i \rangle | \chi_j \rangle \end{aligned}$$

Nun entfernen wir die Summe über j,i und $\langle \chi_j |$:

$$\langle \chi_i | \hat{g}_{ij} | \chi_i \rangle | \chi_j \rangle = \hat{J}_j | \chi_j \rangle$$

mit

$$\hat{J}_j = \langle \chi_i | \hat{g}_{ij} | \chi_i \rangle = \int \frac{\rho_i}{r_{ij}} dr_i$$

oder

$$\hat{J}_j |* \rangle = \langle \chi_i | \hat{g}_{ij} | \chi_i \rangle |* \rangle = \int \frac{\rho_i}{r_{ij}} dr_i |* \rangle$$

als dem aus der Hartree Theorie bekannten Einteilchenoperator, der die Wechselwirkung von Elektron j mit der Ladungsdichte aller anderen Elektronen vermittelt. $\hat{J}_j$ ist wieder ein Einteilchenoperator, der durch Multiplikation auf den Zustand $|* \rangle$ 'wirkt'.

Den Austauschteil kann man analog behandeln:

$$\begin{aligned} \sum_j \sum_{i \neq j} K_{ij} &= \sum_j \sum_{i \neq j} \int \chi_i(i) \chi_j(j) \hat{g}_{ij} \chi_i(j) \chi_j(i) dr_i dr_j d\omega_i d\omega_j \\ &= \sum_j \sum_{i \neq j} \langle \chi_j(j) | \langle \chi_i(i) | \hat{g}_{ij} | \chi_i(j) \rangle | \chi_j(i) \rangle \\ &= \sum_j \sum_{i \neq j} \langle \chi_j(j) | \langle \chi_i(i) | \hat{g}_{ij} \hat{P}_{ij} | \chi_i(i) \rangle | \chi_j(j) \rangle \end{aligned}$$

Nun entfernen wir die Summe über j,i und $\langle \chi_j |$:

$$\langle \chi_i(i) | \hat{g}_{ij} \hat{P}_{ij} | \chi_i(i) \rangle | \chi_j(j) \rangle = K_j | \chi_j(j) \rangle$$

mit

$$\hat{K}_j |* \rangle = \langle \chi_i(i) | \hat{g}_{ij} |* \rangle | \chi_i(j) \rangle = \chi_i(j) \int \frac{\chi_i^*(i) (*)}{r_{ij}} dr_i$$

oder

$$\hat{K}_j f(r_j) = \langle \chi_i(i) | \hat{g}_{ij} | f(r_i) \rangle | \chi_i(j) \rangle = \chi_i(j) \int \frac{\chi_i^*(i) f(r_i)}{r_{ij}} dr_i$$

$\hat{K}_j$ ist wieder ein Einteilchenoperator, der aber nicht multiplikativ auf den Zustand $|* \rangle$ 'wirkt', sondern ist ein Integraloperator, der auf eine Funktion mit der Koordinate r_j wirkt, die Koordinate r_j mit der Koordinate r_i austauscht und dann über die Koordinate r_i des Zustandes (der Funktion) integriert. Es ist daher ein **nicht-lokaler Operator**, da über den ganzen Raum integriert wird, i.e. das Ergebnis hängt von den Werten von $f(r)$ an allen Orten r ab!

Die Austauschintegrale lassen sich damit als Erwartungswerte eines Einteilchenoperators K_j darstellen, analog zu dem Hartree-Operator J_j .

$$\langle K_j \rangle = \langle \chi_j(j) | K_j | \chi_j(j) \rangle$$

Die Gesamtenergie in HF ist damit wie in Gl. I.1

$$E = \sum_i \langle \chi_i | h_i | \chi_i \rangle + \frac{1}{2} \sum_{ij} (\langle \chi_j | J_j(i) | \chi_j \rangle - \langle \chi_j | K_j(i) | \chi_j \rangle) + V_{nn} \quad (\text{I.2})$$

D. Variation der HF Energie, Koopmans' Theorem

Nun wollen wir durch **Variation** der Wellenfunktion diejenige Wellenfunktion finden, die die Gesamtenergie minimiert. Wir betrachten dazu eine Startwellenfunktion Φ und ihre Variation

$$\Phi \rightarrow \Phi + \delta\Phi$$

und setzen dies in den Energieerwartungswert ein:

$$\begin{aligned} E[\Phi + \delta\Phi] &= \langle \Phi + \delta\Phi | \hat{H} | \Phi + \delta\Phi \rangle \\ &= E[\Phi] + \langle \delta\Phi | \hat{H} | \Phi \rangle + \langle \Phi | \hat{H} | \delta\Phi \rangle + \dots \\ &= E[\Phi] + \delta E[\Phi] \dots \end{aligned}$$

$\delta E[\Phi]$ wird Variation von E genannt, und gibt die Änderung von E in erster Ordnung mit der Änderung der Wellenfunktion an. Man kann die Variation formal mit der Ableitung einer Funktion vergleichen, formal kann man mit δ wie mit dem Differentialoperator umgehen. Analog ist das Minimum von $E[\Phi]$ erreicht, wenn gilt:

$$\delta E[\Phi] = 0$$

Wie können wir aber die Orthogonalität der Wellenfunktion garantieren? Dies geht nur, wenn wir die Minimierung unter der Nebenbedingung der Orthonormalität durchführen. Dazu ist die Formulierung im Lagrangeformalismus ideal:

$$L[\Phi] = E[\Phi] - \sum_{ij} \epsilon_{ij} (\langle \Phi_i | \Phi_j \rangle - \delta_{ij})$$

Der zweite Term auf der rechten Seite garantiert die Orthonormalität der Wellenfunktionen. Variation dieses Ausdrucks ergibt:

$$\delta L[\Phi] = \delta E[\Phi] - \sum_{ij} \epsilon_{ij} (\langle \delta \Phi_i | \Phi_i \rangle + \langle \Phi_i | \delta \Phi_i \rangle) = 0$$

Führt man die Variation der Energie Gl. I.2 durch (δ wie eine Ableitung verwenden) so erhält man unter Verwendung von

$$\hat{F}_j = \hat{h}_j + \sum_i \left(\hat{J}_j(i) - \hat{K}_j(i) \right) :$$

$$\delta L[\Phi] = \sum_i \left(\langle \delta \Phi_i | \hat{F}_i | \Phi_i \rangle + \langle \Phi_i | \hat{F}_i | \delta \Phi_i \rangle \right) - \sum_{ij} \epsilon_{ij} (\langle \delta \Phi_i | \Phi_j \rangle + \langle \Phi_i | \delta \Phi_j \rangle) = 0$$

Beweis: Hausaufgabe

Nun gilt:

$$\langle \delta \Phi_i | \hat{F}_i | \Phi_i \rangle = \langle \Phi_i | \hat{F}_i | \delta \Phi_i \rangle^* \text{ und } \langle \delta \Phi_i | \Phi_j \rangle = \langle \Phi_i | \delta \Phi_j \rangle^*$$

und wir erhalten:

$$\delta L[\Phi] = \sum_i \langle \delta \Phi_i | \hat{F}_i | \Phi_i \rangle - \sum_{ij} \epsilon_{ij} \langle \delta \Phi_i | \Phi_j \rangle + c.c. = 0$$

oder

$$\delta L[\Phi] = \sum_i \langle \delta \Phi_i | \left(\hat{F}_i | \Phi_i \rangle - \sum_j \epsilon_{ij} | \Phi_j \rangle \right) + c.c. = 0$$

Da die Variation der Wellenfunktion $\langle \delta \Phi_i |$ beliebig und i. A. verschieden von Null ist, muss demnach der Beitrag in der Klammer identisch verschwinden (analog für c.c.), d.h.

$$\hat{F}_i | \Phi_i \rangle = \sum_j \epsilon_{ij} | \Phi_j \rangle \quad (\text{I.3})$$

Dies ist nun eine etwas ungewöhnliche Form. Wenn ϵ_{ij} eine Diagonalmatrix wäre, dann hätten wir das bekannte Eigenwertproblem eines Operators

$$\hat{F}_i | \Phi_i \rangle = \epsilon_{ii} | \Phi_i \rangle$$

Definiere nun eine Matrix $\hat{U}$, welche die Wellenfunktionen (**Zustandsvektoren**) im Funktionenraum 'dreht':

$$|\Phi'_i\rangle = \sum_j U_{ij} |\Phi_j\rangle$$

Desweiteren betrachten wir nur solche Drehmatritzen, die **unitär** sind (analog zu orthogonal im Reellen), für die gilt:

$$\mathbf{U}^\dagger = \mathbf{U}^{-1}$$

Die adjungierte Matrix ist also gleich der Inversen!

$$\mathbf{U}^\dagger \mathbf{U} = \mathbf{1}$$

Diese Eigenschaft ist wichtig, denn sie garantiert, dass:

- die 'gedrehten' Zustandsvektoren immer noch orthonormal sind:

$$\langle \Phi'_i | \Phi'_j \rangle = \delta_{ij}$$

- und die Erwartungswerte von Operatoren durch die Transformation (Drehung) unverändert bleiben.

Nun fügen wir in die Matrixgleichung

$$\hat{\mathbf{F}} |\Phi\rangle = \epsilon |\Phi\rangle \tag{I.4}$$

die Identität $\mathbf{U}^\dagger \mathbf{U}$ ein und multiplizieren von links mit $\mathbf{U}$:

$$\mathbf{U} \hat{\mathbf{F}} \mathbf{U}^\dagger \mathbf{U} |\Phi\rangle = \mathbf{U} \epsilon \mathbf{U}^\dagger \mathbf{U} |\Phi\rangle$$

Dies führt zu der 'gestrichenen' Gleichung:

$$\hat{\mathbf{F}}' |\Phi'\rangle = \epsilon' |\Phi'\rangle$$

Man hat noch nicht viel gewonnen, denn $\epsilon' = \mathbf{U} \epsilon \mathbf{U}^\dagger$ ist immer noch eine Matrix. Erst wenn es gelingt, durch geschickte Wahl der $\mathbf{U}$ eine Drehung der Zustandsvektoren derart herbeizuführen, dass ϵ' eine Diagonalmatrix ist, dann hat man das gewöhnliche Eigenwertproblem.

$$\mathbf{U}\epsilon\mathbf{U}^+ \rightarrow \sum_{ij} U_{ki}^* \epsilon_{ij} U_{jl} = \epsilon'_{kl} = \epsilon'_k \delta_{kl}$$

Die so gedrehten Zustände $|\Phi'\rangle$ nennt man die kanonischen HF Orbitale. Im Folgenden wollen wir diese durch die Spinorbitale $|\chi_j\rangle$ ausdrücken und die 'Striche' weglassen:

$$\hat{F}_j |\chi_j\rangle = \epsilon_j |\chi_j\rangle \quad (\text{I.5})$$

Das zu lösende Problem besteht also darin, die Orbitalenergien

$$\epsilon_j = \langle \chi_j | \hat{F}_j | \chi_j \rangle$$

zu bestimmen.

HF ist also auch wieder eine Einteilchen-Theorie, eine Theorie, in der ein Einteilchenoperator existiert, der die kinetische Energie und ein "effektives" Potential repräsentiert, in dem sich das Teilchen j bewegt. In der HF Theorie wurde damit ein effektives Potential für die Austauschwechselwirkung konstruiert, das durch den Fock-Operator in Gl. I.5 repräsentiert ist.

Die Summe über die Einteilchenenergien ist allerdings nicht identisch mit der Gesamtenergie in HF:

$$\sum_i \epsilon_i = \sum_i \langle \chi_i | \hat{F}_i | \chi_i \rangle = \sum_i \langle \chi_i | h_i | \chi_i \rangle + \sum_{ij} (\langle \chi_j | J_j(i) | \chi_j \rangle - \langle \chi_j | K_j(i) | \chi_j \rangle) \quad (\text{I.6})$$

Die Differenz ist genau 1/2 mal die Hartree- und Austauschwechselwirkung (und V_{nn}), wie durch Vergleich mit Gl. I.2 deutlich wird.

In der HF Theorie haben die Lagrangemultiplikatoren ϵ_i eine physikalische Bedeutung. Betrachte die Energie eines Systems mit N Elektronen, bei dem ein Elektron aus Orbital k entfernt wurde:

$$E_N^k = \sum_i^{N-1} h_i + \frac{1}{2} \sum_{ij}^{N-1} (J_{ij} - K_{ij})$$

Subtrahiert man die Energie des ionisierten Systems von der des Neutralen, so erhält man:

$$E_N - E_N^k = h_k + \sum_i^N (J_{ki} - K_{ki}) = \epsilon_k \quad (\text{I.7})$$

Beweis: Hausaufgabe

Die ϵ_k können also als die Ionisierungsenergien des Systems interpretiert werden (Koopmans Theorem). Analoges gilt für die Elektronaffinitäten (Achtung: 'frozen MO' Näherung).

E. Einführung einer Basis: Roothaan Gleichungen

Die ϕ_i sind Orbitale, die sich über das ganze System/Molekül erstrecken können, sie werden daher **Molekülorbitale** (MOs) genannt (Achtung: $\chi_i = \phi_i \alpha$: Im Folgenden betrachten wir nur Systeme mit gerader Elektronenzahl. Dann ist jedes Orbital doppelt besetzt und wir können die Spinkomponente weglassen). Um die MOs zu bestimmen, entwickelt man diese in einer geeigneten Basis η_μ :

$$\phi_i = \sum_{\mu} c_{\mu}^i \eta_{\mu} \quad (\text{I.8})$$

Setzen wir das in die Fockgleichungen

$$\hat{F}_j |\phi_j\rangle = \epsilon_j |\phi_j\rangle$$

ein und multiplizieren von links mit $\langle \eta_\nu |$, so erhalten wir:

$$\sum_{\mu} c_{\mu}^j \langle \eta_\nu | \hat{F}_j | \eta_{\mu} \rangle = \epsilon_j \sum_{\mu} c_{\mu}^j \langle \eta_\nu | \eta_{\mu} \rangle$$

$$S_{\nu\mu} = \langle \eta_\nu | \eta_{\mu} \rangle$$

wird Überlappmatrix und

$$F_{\nu\mu} = \langle \eta_\nu | \hat{F} | \eta_{\mu} \rangle$$

wird Fockmatrix genannt.

Bilden wir die Koeffizientenmatrix

$$\mathbf{C} = (c_{\mu}^j),$$

so kann man die sogenannten Roothaan Gleichungen kompakt schreiben als:

$$\mathbf{FC} = \mathbf{SC}\epsilon \quad (\text{I.9})$$

Multiplizieren wir von links mit $\mathbf{C}^+$, so ergibt sich:

$$\mathbf{C}^+ \mathbf{F} \mathbf{C} = \epsilon$$

ϵ ist eine Diagonalmatrix. Um das Problem zu lösen, müssen wir also die Fockmatrix in einer Basis berechnen, und eine Matrix $\mathbf{C}$ finden, die $\mathbf{F}$ diagonalisiert. Die dadurch erhaltene Koeffizientenmatrix bestimmt die Basissatzentwicklung.

Die Gesamtenergie in der Basissatzentwicklung lautet:

$$\begin{aligned} E &= \sum_i \langle \phi_i | h_i | \phi_i \rangle + \frac{1}{2} \sum_{ij} (\langle \phi_i | J_i(j) | \phi_i \rangle - \langle \phi_i | K_i(j) | \phi_i \rangle) \quad (\text{I.10}) \\ &= \sum_i \langle \phi_i | h_i | \phi_i \rangle + \frac{1}{2} \sum_{ij} (\langle \phi_i \phi_j | g_{ij} | \phi_i \phi_j \rangle - \langle \phi_i \phi_j | g_{ij} | \phi_j \phi_i \rangle) \\ &= \sum_i \sum_{\mu\nu} c_\mu^i c_\nu^i \langle \eta_\mu | h_i | \eta_\nu \rangle + \frac{1}{2} \sum_{ij} \sum_{\mu\nu\lambda\delta} c_\mu^i c_\lambda^j c_\nu^i c_\delta^j (\langle \eta_\mu \eta_\lambda | g_{ij} | \eta_\nu \eta_\delta \rangle - \langle \eta_\mu \eta_\lambda | g_{ij} | \eta_\delta \eta_\nu \rangle) \end{aligned}$$

Die Indices an den Ein- und Zweiteilchenoperatoren können nun weggelassen werden, und unter Einführung der sogenannten Dichtematrizen

$$P_{\mu\nu} = \sum_i c_\mu^i c_\nu^i$$

vereinfacht sich der Energieausdruck zu:

$$E = \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu} \langle \eta_\mu | h | \eta_\nu \rangle + \sum_{\mu\nu\lambda\delta} P_{\mu\nu} P_{\lambda\delta} (\langle \eta_\mu \eta_\lambda | g_{ij} | \eta_\nu \eta_\delta \rangle - \langle \eta_\mu \eta_\lambda | g_{ij} | \eta_\delta \eta_\nu \rangle) \quad (\text{I.11})$$

Abkürzungen für die Integrale:

Die physikalische Notation definiert:

$$\langle \eta_\mu \eta_\lambda | \eta_\nu \eta_\delta \rangle := \langle \eta_\mu(1) \eta_\lambda(2) | g_{12} | \eta_\nu(1) \eta_\delta(2) \rangle = \int \eta_\mu(1) \eta_\lambda(2) \frac{1}{r_{12}} \eta_\nu(1) \eta_\delta(2) dr_1 dr_2$$

Der g-Operator wird der Einfachheit herausgelassen, und auf jeder Seite steht jeweils zuerst das Orbital für Elektron 1 gefolgt von dem Orbital für Elektron 2.

Die Chemiker bevorzugen die sogenannte Mulliken Notation, wo Elektron 1 auf der rechten, und Elektron 2 auf der linken Seite steht.

$$\langle \eta_\mu \eta_\nu | \eta_\lambda \eta_\delta \rangle := \langle \eta_\mu(1) \eta_\nu(1) | g_{12} | \eta_\lambda(1) \eta_\delta(2) \rangle = \int \eta_\mu(1) \eta_\nu(1) \frac{1}{r_{12}} \eta_\lambda(2) \eta_\delta(2) dr_1 dr_2$$

Die häufigsten verwendeten Basissätze sind:

- Gaussfunktionen:

$$\eta_\mu(r) \approx \exp(-\zeta(r - R_\alpha)^2)$$

Diese sind an den Kernorten der Atome α lokalisiert. Sie sind deshalb so beliebt, da die Auswertung der 2 Elektronenintegrale besonders einfach wird: Produkte von Gaussfunktionen sind wieder Gaussfunktionen, und die Integrale mit $1/r$ und Gaussfunktionen sind elementar analytisch auszurechnen. Daher ist das Rechnen mit Gaussfunktionen besonders effizient.

- Slater (Exponential-) Funktionen:

$$\eta_\mu(r) \approx \exp(-\zeta(r - R_\alpha))$$

Diese sind wesentlich besser geeignet, die Verlauf der Orbitale zu beschreiben, insbesondere in der Nähe des Kernortes ('cusp') und auch der langreichweitige Verlauf. Hier benötigt man wesentlich mehr Gaussfunktionen, um eine ähnlich gute Beschreibung zu bekommen.

- Ebene Wellen:

$$\eta_\mu(r) \approx \exp(-ikr)$$

Diese werden hauptsächlich bei Festkörperproblemen verwendet. Sie sind besonders effizient, da sich die benötigten Integrale durch Fouriertransformation besonders schnell lösen lassen. Allerdings sind ebene Wellen schlechter geeignet, wenn stärker lokalisierte Zustände untersucht werden. Hier benötigt man dann eine grosse Zahl ebener Wellen, was einen hohen Rechenaufwand bedeutet.

F. Open-shell Formalismus

Bisher haben wir implizit angenommen, dass alle HF Orbitale mit zwei Elektronen mit α und β Spin besetzt sind, die beiden Elektronen sich also in einem identischen Orbital befinden. Wenn wir diesen Formalismus für eine ungerade Elektronenzahl anwenden, so wird dies **Restricted Open-shell HF (ROHF)** genannt. Das ungepaarte α -Elektron jedoch hat in der HF Theorie eine andere Wechselwirkung mit den anderen α -Elektronen (J und K) als mit den β -Elektronen (nur J!). Daher ist es durchaus möglich, dass die α Elektronen eine andere räumliche Aufenthaltswahrscheinlichkeit haben, also andere räumliche Orbitale

besetzen als die β Elektronen. Wenn man dies in der Variation der Wellenfunktion zulässt, also den Satz der Orbitale verdoppelt und α und β Orbitale gleichzeitig optimiert, so ist i. A. die Energie niedriger als im ROHF Verfahren. Man nennt dies **Unrestricted HF (UHF)**.

Das Problem bei UHF liegt darin, dass die Wellenfunktionen i.A. nicht mehr reine Spinzustände sind. D.h., es kann vorkommen, dass etwa eine Dublett-Wellenfunktion Anteile an höheren Drehimpulsen aufweist, also Quartett, Sextett etc. Beiträge hat. Diese können durch Projektionstechniken eliminiert werden.