

# Das Hartree-Fock-Verfahren

PC-F-Vortrag am Mai.2008

Universität Karlsruhe

# Gliederung zum HF-Verfahren

- Grundlagen und Idee von HF
- Annahmen und Ansatz beim HF-Verfahren
- Diskussion der HF Terme
- Die Roothaan-Hall-Gleichungen
- Eignung von HF mit Beispielen
- Rechenaufwand

# Vereinfachungen und Ziele

- Born-Oppenheimer-Näherung
  - Trennung der Bewegung von Kern und Elektronen aufgrund Massenunterschied

- Relativistische Effekte werden vernachlässigt

Ausgangslage bei Hartree-Fock:

- Ziel: Wellenfunktion (Orbitale) und Energie eines Mehr-Elektronen-Systems (Moleküls).
- Problem:  $\hat{H}\Psi = E\Psi$  nicht mehr analytisch lösbar

# Grundlagen von HF

- Modell der unabhängigen Teilchen
- Elektron-Elektron WW wird nur gemittelt betrachtet
- Wellenfunktion muss antisymmetrisch sein (Pauli)

Ansatz: Beschreibung als **eine** Slater Determinante

$$\psi_{\text{Slater}}(1 \cdots n) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \phi(r_1) & \phi(r_2) & \cdots \\ \phi(r_1) & \vdots & \vdots \\ \vdots & \cdots & \phi(r_n) \end{vmatrix}$$

$r_n$  : Elektronenkoordinate  $\phi$  : Orbital

# Das Variationsprinzip

- Minimierung der Energie über Variationsansatz
- Variationsansatz optimiert Orbitale

$$\frac{\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} = \text{Min}$$

- Mit folgendem Hamilton-Operator  
(N Kerne, n Elektronen):

$$\hat{H} = - \sum_{i=1}^n \frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta_i - \sum_A^N \sum_{i=1}^n \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r_{iA}} + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \sum_{j \neq i}^n \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r_{ij}}$$

# Eine Form der HF-Gleichungen

- System aus  $n/2$  gekoppelten Differentialgleichungen:

$$\hat{h}\phi_i(r) + \sum_{j \neq i} \int |r'| |\phi_j(r')|^2 \frac{1}{|r-r'|} \phi_i(r) - \sum_{j \neq i} \int |r'| \phi_j(r') \phi_i(r') \frac{1}{|r-r'|} \phi_j(r) = \varepsilon_i \phi_i(r)$$

$$\hat{f}\phi_i(r) = \varepsilon_i \phi_i(r)$$

- Term 1: Kin.Energie + Kern-Elektron-Anziehung
- Term 2: Klass. Coulomb-Abstoßung (J)
- Term 3: Nicht. Klass. Austausch-WW (K)
- $\varepsilon_i$ : Energie eines Teilchens im Orbital  $\Phi_i$

# Die Roothaan-Hall-Gleichungen (I)

□ Problem: Lösung von (gekoppelten) DGLn

□ Lösung: LCAO Ansatz

$$\phi(r) = \sum_{\nu} \chi_{\nu}(r)$$

□ Jedes MO  $\phi$  wird durch M AOs ( $\approx$  Basisfunktionen)  $\chi_{\nu}$  ausgedrückt.

□ Basisfunktion  $\chi_{\nu}$  : meist atomzentrierte Gaussfunktion

# Die Roothaan-Hall-Gleichungen (II)

□ Roothaan-Hall-Gleichungen:  $FC = \epsilon C \mathcal{E}$

□ Matrixdefinitionen:

$$S_{\mu\nu} = \int dr_1 \chi_{\mu}(1) \chi_{\nu}(1)$$

$$\mathcal{E} = \begin{pmatrix} \epsilon_{11} & & & 0 \\ & \epsilon_{22} & & \\ & & \ddots & \\ 0 & & & \epsilon_{MM} \end{pmatrix}$$

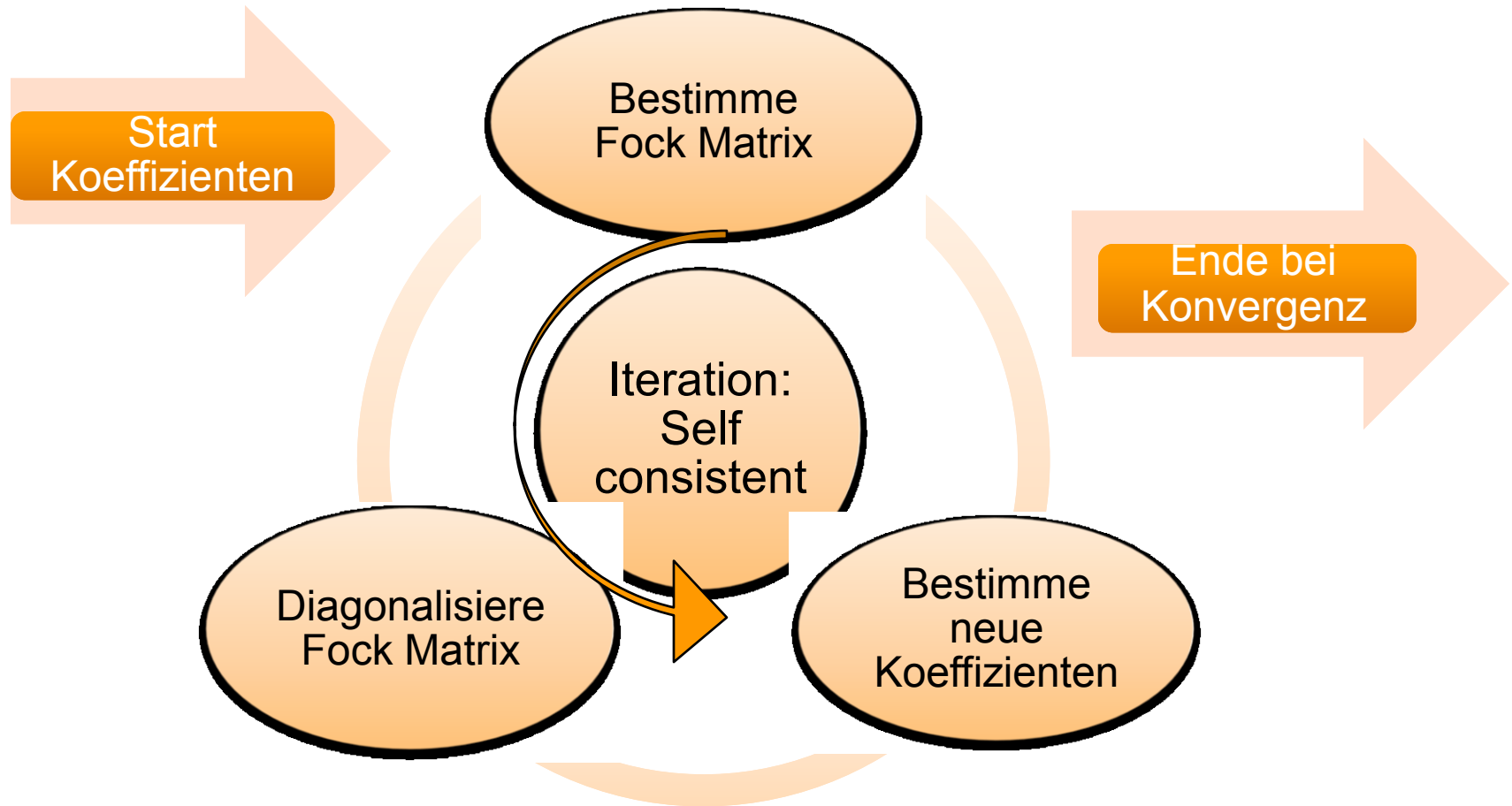
$$F_{\mu\nu} = \int dr_1 \chi_{\mu}(1) \hat{f}(1) \chi_{\nu}(1)$$

$$C = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & \cdots & C_{1M} \\ C_{21} & C_{22} & \cdots & C_{2M} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ C_{M1} & C_{M2} & \cdots & C_{MM} \end{pmatrix}$$

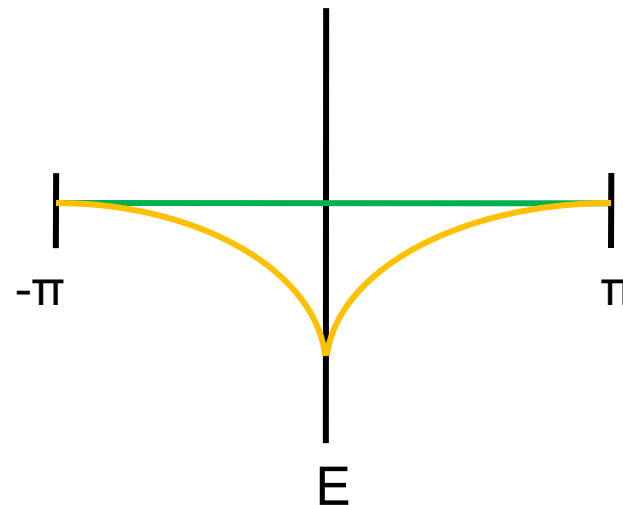
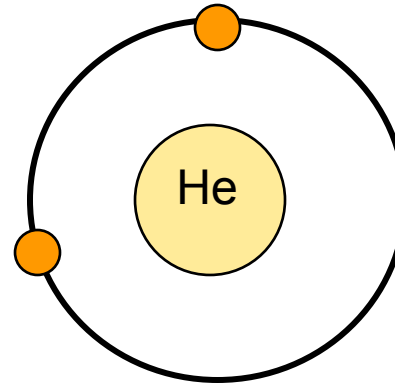
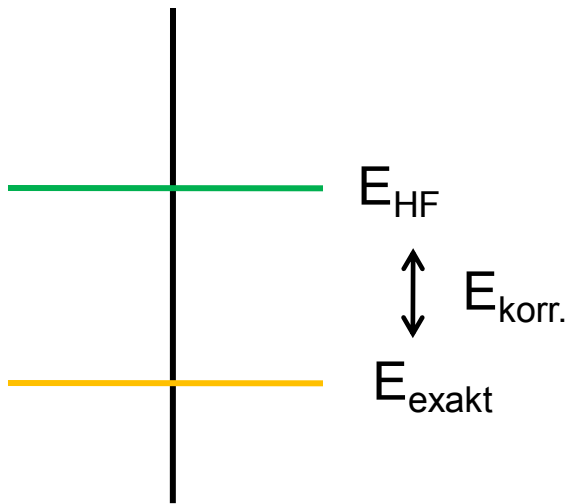
□ Vorteil: Anstelle nicht-linearer, gekoppelter DGL ein nichtlineares Matrix-Eigenwert-Problem



# Die iterative Roothaan-Hall Lösung



# Korrelationsenergie



# Eignung von HF (I)

Gleichgew.-Abstand	Experiment/pm	Hartree-Fock/pm
H <sub>2</sub>	74.1	73.4
Cl <sub>2</sub>	198.8	197.7
N <sub>2</sub>	112.4	106.6
FeO	157.0	180.9

Bindungsenergien	Experiment/kJ/mol	Hartree-Fock/kJ/mol
H <sub>2</sub>	421	350
Cl <sub>2</sub>	242	77
N <sub>2</sub>	945	488

# Eignung von HF (II)

HF in der Praxis:

- Funktioniert (ziemlich) gut für Hauptgruppenelemente
- Funktioniert schlecht für Metalle / Übergangsmetalle

Hauptkriterien:

- Energiezustände dicht verteilt → mehr als eine Slaterdeterminante notwendig
- Unlokalisierbarkeit der MOs

# Rechenaufwand

- Aufwand: Das HF-SCF-Verfahren skaliert formal mit der 4. Potenz zu den Basisfunktionen.

- Beispiel: 100 Funktion => 100 MB ( $\approx$  Benzol)

1000 Funktionen => 1000 GB

In der Praxis: Neuberechnung (Taktfrequenz!) der Integrale bei allen Schritten, da schneller als schreiben + lesen

# Literatur

- *I.N. Levine , Quantum chemistry, J. Am. Chem. Soc. 2006, 128, 7185.*
- *A. Szabo, N.S. Ostlund, Modern Quantum Chemistry,*
- *F.Jensen, Introduction to Coputational Chemistry*
- U. Hergenhahn, Experimentalphysik 3, [www.physik.fu-berlin.de/~hergenha/exp3/zusammenfassung-hartree-fock.pdf](http://www.physik.fu-berlin.de/~hergenha/exp3/zusammenfassung-hartree-fock.pdf)