

Kapitel 3

Hartree-Fock Berechnungen der Schrödinger-Gleichung

Ausgehend von der Schrödingergleichung mit dem Hamiltonoperator \hat{H}

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (3.1)$$

sei die Born-Oppenheimer-Näherung [27] angewandt. Diese geht von einer Separation aller Terme im Hamiltonoperator aus, die von der Geschwindigkeit der Nukleonen (oberer Index N) abhängig sind. Die physikalische Bedeutung besteht darin, dass sich die Elektronen mit ihrer kleinen Masse stets in ihrem Potentialminimum bezüglich einer momentanen Nukleonenposition befinden. Die kleinen relativistischen Wechselwirkungen seien hierbei vernachlässigt. Damit ist der elektronische, nicht-relativistische Hamiltonoperator in der Born-Oppenheimer-Näherung

$$\hat{H}^{\text{BO}} = \hat{T}^E + \hat{V}^{N-E} + \hat{V}^{N-N} + \hat{V}^{E-E}, \quad (3.2)$$

mit den Termen der kinetischen Energie der Elektronen, der Coulombwechselwirkung zwischen je einem Nukleon und Elektron sowie unter den Teilchensorten paarweise untereinander. Die Mehrelektronenwellenfunktion Ψ ist wegen der Eigenschaft der Elektronen als Fermionen antisymmetrisch bezüglich des Austausches zweier Elektronen und auf 1 normiert. Eine einfache Ansatzfunktion mit diesen Eigenschaften ist die Slater-Determinante [28]

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \psi_1(1) & \dots & \psi_1(N) \\ \vdots & & \vdots \\ \psi_N(1) & \dots & \psi_N(N) \end{vmatrix} \quad (3.3)$$

die aus (Einelektronen-)Spin-Orbitalen ψ_i aufgebaut ist. Diese können ihrerseits aus Basisfunktionen $\phi_1 \dots \phi_\nu$ aufgespannt werden, welches die Koeffizientenmatrix $c_{i\mu}$ beschreibt:

$$\psi_i = \sum_{\mu}^{\nu} c_{i\mu} \phi_{\mu}. \quad (3.4)$$

Die geschickte Wahl des Basisraumes ϕ bestimmt den Erfolg der Näherung der Rechnung: Der Raum sollte möglichst genau dem exakten Lösungsraum entsprechen und andererseits sollten die auftretenden Integrale über die Basisfunktionen zeitökonomisch und mit hinreichender numerischen Genauigkeit berechenbar sein. Gaußfunktionen ergeben einfache analytische Ausdrücke und werden daher in modernen Programmen verwendet.

Für eine durch $\Psi^{\phi, c_{i\mu}} = \frac{1}{\sqrt{n!}} \det | \dots \psi_i \dots |$ bestimmte, zunächst beliebige Wellenfunktion berechnet sich der Energieerwartungswert zu

$$E^{\phi, c_{i\mu}} = \langle \Psi^{\phi, c_{i\mu}} | \hat{H}^{\text{BO}} | \Psi^{\phi, c_{i\mu}} \rangle. \quad (3.5)$$

Dieser muss nach dem Variationsprinzip der Quantenmechanik stets gleich oder größer als der zur exakten Lösung gehörende Erwartungswert (jetzt Eigenwert)

$$E^{\phi, c_{i\mu}} \geq E^{\text{exakt}} \quad (3.6)$$

sein. Die beste Beschreibung innerhalb des gewählten Basissatzes findet sich also durch die Minimierung von $E^{\phi, c_{i\mu}}$ mittels Optimierung der Koeffizienten:

$$\frac{\partial E^{\phi, c_{i\mu}}}{\partial c_{i\mu}} = 0 \quad \text{für alle } i, \mu. \quad (3.7)$$

Iterative Bestimmungsgleichungen zur Lösung dieser Aufgabe sind die Roothaan-Hall Gleichungen [29, 30]. Konvergenz ist erreicht, wenn sich der Energieerwartungswert innerhalb einer Grenze nicht mehr ändert. Wegen dieses Erreichens der Selbstkonsistenz wird das Verfahren auch *self-consistent field* (SCF) genannt. Das bestmögliche Ergebnis wird mit einer vollständigen Basis erreicht und als Hartree-Fock-Limit bezeichnet.

Mit der gleichen Begründung aus dem Variationsprinzip (Gleichung 3.6) wird auch die Gleichgewichtsgeometrie anhand des Kriteriums der niedrigsten Gesamtenergie ermittelt.

Eine quantenchemische Rechnung ist dann physikalisch konsistent, wenn sie ein System aus zwei Teilsystemen gleich gut beschreibt, zum Beispiel in direkter Nachbarschaft als auch in sehr großem Abstand. Nur dann können die errechneten Energien

verglichen werden. Diese Forderung ist bei der *restricted* Hartree-Fock-Rechnung (RHF) allerdings nur unvollständig erfüllt:

- Die Verwendung nur einer Determinanten als Gesamtwellenfunktion beschreibt Anregungen in den unbesetzten Raum nicht. Bei *correlation-interaction*-Rechnungen (CI) werden diese Anregungen durch Umbesetzung der Spinorbitale berücksichtigt und die Wellenfunktion als Linearkombination dieser so erhaltenen Determinanten dargestellt. Wird dieses in einer vollständigen Basis und für alle möglichen Anregungen durchgeführt und die resultierenden Säkulargleichungen gelöst, ergibt sich die exakte Lösung der Schrödingergleichung zum Hamiltonoperator (3.2). Die Differenz zu der im Hartree-Fock-Limit berechneten Energie ist unter dem Begriff Korrelationsenergie zusammengefasst.
- Im Allgemeinen ist die Basis eines Subsystems in Bezug auf die exakte Lösung dieses Subsystems unvollständiger als die Basis des gesamten Systems. Dann werden z.B. für die Beschreibung des Adsorbates (mit der Basis ϕ_B) auch Teile der Substratbasis ϕ_A benutzt. Die Güte der Beschreibung wird dann verändert, wenn der dissoziierte Fall, das Adsorbat allein, berechnet werden soll. Nach dem Variationsprinzip muss sich damit die Gesamtenergie erhöhen. Dieser Fehler entsteht durch die gegenseitige Benutzung von Basisfunktionen und wird daher *basis set superposition error* (BSSE) genannt, und verschwindet bei einer vollständigen Basis. Die Counterpoise-Korrektur nach Boys und Bernardi [31] versucht diesen Effekt auszugleichen, indem zur Berechnung der Bindungsenergie die Energie des Gesamtsystems mit den Energien der Teilsysteme in demselben, gesamten Basissatz ϕ_α, ϕ_β , in dem aber nur jeweils die Substrat (A)- bzw. Adsorbatorbitale (B) besetzt sind, verglichen werden:

$$\Delta E_{AB}^C = E_{AB}(\alpha, \beta) - E_A(\alpha, \beta) - E_B(\alpha, \beta). \quad (3.8)$$

Wird zusätzlich das Teilsystem B durch die Wechselwirkung in seiner Geometrie verändert, muss auch diese Veränderung bezüglich der Basis des Teilsystems berücksichtigt werden

$$\Delta E_{A\tilde{B}}^C = E_{A\tilde{B}}(\alpha, \beta) - E_A(\alpha, \beta) - E_{\tilde{B}}(\alpha, \beta) - E_B(\beta) - E_{\tilde{B}}(\beta), \quad (3.9)$$

wobei \tilde{B} das durch die Wechselwirkung veränderte Teilsystem bezeichnet [32]. ΔE kann mit der Bindungsenergie identifiziert werden.

