

Das Hartree-Fock-Verfahren

SEMINAR ZUR THEORIE DER ATOME, KERNE UND KONDENSIERTEN
MATERIE

JAN KASPARI

WESTFÄLISCHE WILHELMS-UNIVERSITÄT MÜNSTER
FACHBEREICH PHYSIK

1 Einführung

Unter der Hartree-Fock-Methode versteht man eines der meist verwendeten Näherungsverfahren in der Quantenchemie, welche das Lösen der zeitunabhängigen elektronischen Schrödinger-Gleichung im Coulombfeld ortsfester Kerne

$$\hat{H}_{el}(\vec{r}, \vec{R})\Psi(\vec{r}, \vec{R}) = E(\vec{R})\Psi(\vec{r}, \vec{R}) \quad (1)$$

und somit eine Berechnung der Energien und Zustände eines Vielelektronensystems unter der Born-Oppenheimer-Näherung ermöglicht. Der Hamiltonoperator nimmt dabei die Form

$$\hat{H}_{el}(\vec{r}, \vec{R}) = \hat{T}_e(\vec{r}) + \hat{V}_{nn}(\vec{R}) + \hat{V}_{ne}(\vec{r}, \vec{R}) + \hat{V}_{ee}(\vec{r}) \quad (2)$$

an, wobei der erste Term

$$\hat{T}_e(\vec{r}) = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 \quad (3)$$

der kinetischen Energie der Elektronen, der zweiter Term

$$\hat{V}_{nn}(\vec{R}) = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{I=1}^{N-1} \sum_{J>1}^N \frac{Z_I Z_J}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} \quad (4)$$

der Repulsionsenergie der Kerne, der dritte Term

$$\hat{V}_{ne}(\vec{r}, \vec{R}) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{I=1}^N \sum_{i=1}^n \frac{Z_I}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} \quad (5)$$

der Wechselwirkungsenergie zwischen Elektronen und Kernen und der letzte Term

$$\hat{V}_{ee}(\vec{r}) = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j>1}^n \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (6)$$

der Repulsionsenergie der Elektronen entspricht.

Bei dieser Methode wird das Rayleigh-Ritz-Prinzip angewandt, welches besagt, dass der Energieerwartungswert, der mit einer beliebigen Wellenfunktion über den Hamiltonoperator ermittelt werden kann, stets größer ist als die Grundzustandsenergie. Ziel des Hartree-Fock-Verfahrens ist eine dementsprechende Variation der Wellenfunktionen, die eine Minimierung des Energieerwartungswertes

$$\langle E \rangle = \frac{\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} \quad (7)$$

gewährleistet.

2 Vorgehensweise

Für eine vereinfachte Darstellung der im Folgenden auftretenden Gleichungen werden atomare Einheiten verwendet, welche in Tabelle 1 aufgeführt werden.

Tabelle 1: Atomare Einheiten

| Physikalische Größe | atomare Einheit | Wert in SI-Einheiten |
|---------------------|------------------------------|----------------------------------|
| Länge | Bohrscher Radius a_0 | $5,29 \cdot 10^{-11} \text{ m}$ |
| Masse | Elektronenruhemasse m_e | $9,11 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$ |
| Ladung | Elementarladung e | $1,60 \cdot 10^{-19} \text{ C}$ |
| Energie | Hartree-Energie ϵ_0 | $4,36 \cdot 10^{-18} \text{ J}$ |
| Drehimpuls | Wirkungsquantum \hbar | $1,05 \cdot 10^{-34} \text{ Js}$ |

Zerlegt man den Hamiltonoperator \hat{H}_{el} in Einteilchen- und Zweiteilchenanteile nimmt jener mit dem Einelektronenoperator

$$\hat{h}(k) = -\frac{1}{2} \Delta_k - \sum_K \frac{Z_K}{|\vec{r}_k - \vec{R}_K|} \quad (8)$$

die Gestalt

$$\hat{H}_{el} = \sum_k \hat{h}_k + \sum_{l>k} \frac{1}{r_{kl}} \quad (9)$$

an, wobei \vec{r}_k die Position eines und r_{kl} den Abstand zweier der n Elektronen, Z_k und \vec{R}_k die Ladung beziehungsweise die Position eines ortsfesten Kerns bezeichnen. Für die molekulare Wellenfunktion $|\Psi\rangle$ wird als Ansatz ein antisymmetrisches Produkt von Spinorbitalen $|\psi_k\rangle$ gewählt, welches sich in Form einer sogenannten Slaterdeterminante

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \psi_1(1) & \psi_1(2) & \cdots & \psi_1(n) \\ \psi_2(1) & \psi_2(2) & \cdots & \psi_2(n) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_n(1) & \psi_n(2) & \cdots & \psi_n(n) \end{vmatrix} \quad (10)$$

zusammenfassen lässt. Jedes dieser Spinorbitale wiederum besteht aus einer Spinfunktion

$$\sigma(m_s) = \begin{cases} \alpha & \text{für } m_s = \frac{1}{2} \\ \beta & \text{für } m_s = -\frac{1}{2} \end{cases} \quad (11)$$

und einer Raumfunktion Φ_k und lässt sich als Produkt dieser beiden Anteile schreiben:

$$\psi_k(i) = \psi_k(\vec{x}_i) = \Phi_k(\vec{r}_i) \sigma(m_s) \quad (12)$$

Für den räumlichen Orbitalanteil wird eine Linearkombination mit einem Basissatz aus Atomorbitalen ξ_κ angesetzt, sodass sich jener schreiben lässt als

$$\Phi_k = \sum_\kappa c_{\kappa k} \xi_\kappa. \quad (13)$$

Unter Variation der Koeffizienten $c_{\kappa k}$ lässt sich nun die molekulare Wellenfunktion unter der Bedingung, dass die Spinorbitale orthogonal zueinander sind, so optimieren, dass der Energieerwartungswert minimal wird. Dabei können zusätzliche Einschränkungen an die räumlichen Funktionsanteile gestellt werden. So spricht man beispielsweise von "restricted Hartree-Fock" (RHF), wenn gefordert

wird, dass alle Orbitale doppelt besetzt sein müssen.

Nach Einsetzen der molekularen Wellenfunktion und des Hamiltonoperators in den Ansatz für die Energie erhält man nach einigen Umformungsschritten das folgende Ergebnis:

$$\langle E \rangle = \sum_k h_{kk} + \frac{1}{2} \sum_{k,l} \langle \psi_k | \hat{J}_l - \hat{K}_l | \psi_k \rangle \quad (14)$$

Dabei wurden der Coulomb- und der sogenannte Austauschoperator eingeführt, welche die Formen

$$\hat{J}_l \psi_k(1) = \left[\int \frac{\psi_l^*(2) \psi_l(2)}{r_{12}} d\vec{r}_2 \right] \Psi_k(1) \quad (15)$$

$$\hat{K}_l \psi_k(1) = \left[\int \frac{\psi_l^*(2) \psi_k(2)}{r_{12}} d\vec{r}_2 \right] \psi_l(1) \quad (16)$$

annehmen.

Die Spinorbitale sind Eigenfunktionen der Hartree-Fock-Gleichung

$$\hat{F} \psi_k = \epsilon_k \psi_k, \quad (17)$$

welche aus der Anwendung des ritzschen Variationsprinzips auf die Energie unter Variation der Spinorbitale folgt. Dabei wurde der Fock-Operator

$$\hat{F} = \hat{h} + \sum_l \left[\hat{J}_l - \hat{K}_l \right]$$

eingeführt. Die Lösung dieses Eigenwertproblems ist analog zu dem Ergebnis der Minimierung des Energieerwartungswerts durch Variation der Koeffizienten c_{kk} des räumlichen Orbitalanteils.

Da die zu lösende Fock-Gleichung eine Einelektronen-Differentialgleichung für jedes Orbital darstellt, in der die übrigen Orbitale in Form eines gemittelten Potentials auftreten, handelt es sich bei der Hartree-Fock-Methode um ein selbstkonsistentes, iteratives Verfahren.

Dieses Ergebnis lässt sich so interpretieren, dass die Hartree-Fock-Methode einer Reduktion des Vielelektronenproblems auf das eines einzelnen Elektrons unter dem Einfluss des Feldes durch die Kerne und dem Effektivfeld der übrigen Elektronen entspricht.

3 Basissätze

Bei dieser Vorgehensweise wurde für den räumlichen Orbitalanteil eine Linearkombination mit einem Basissatz aus Atomorbitalen angesetzt, sodass sich jener wie in Gleichung (12) darstellen lässt. Für diesen Ansatz werden Funktionen benötigt, die eine genaue Beschreibung der Atomorbitaleigenschaften wie beispielsweise dem Abfall bei großen Abständen, welcher proportional zu $e^{-\alpha r}$ ist, ermöglicht. Dabei fällt die Wahl auf sogenannte "Slater-type orbitals" (STO), deren allgemeine Form der 1s-Funktion um die Atomposition \vec{R}_A

$$\Phi_{1s}^{SF}(\zeta, \vec{r} - \vec{R}_A) = \sqrt{\frac{\zeta^3}{\pi}} \exp\left\{-\zeta|\vec{r} - \vec{R}_A|\right\} \quad (18)$$

dem exakten 1s-Orbital von Wasserstoff

$$\Phi_{1s} = \pi^{-1/2} \exp\{-r\} \quad (19)$$

strukturell ähnelt und dementsprechend zur Beschreibung geeignet ist. Allerdings ist bei dieser Wahl die notwendigerweise häufige Berechnung von Integralen der Form

$$\int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \Phi_{\mu}^{A*}(\vec{r}_1) \Phi_{\nu}^B(\vec{r}_1) \frac{1}{r_{12}} \Phi_{\kappa}^{C*}(\vec{r}_2) \Phi_{\lambda}^D(\vec{r}_2) \quad (20)$$

aufwändig und teilweise analytisch nicht möglich. Zur Lösung dieses Integraltyps sind Gaußfunktionen der Gestalt

$$\Phi_{1s}^{GF}(\alpha, \vec{r} - \vec{R}_A) = \sqrt{\frac{2\alpha}{\pi}}^{3/4} \exp\left\{-\alpha|\vec{r} - \vec{R}_A|^2\right\} \quad (21)$$

besser geeignet, weshalb man die gewünschten Slaterfunktionen über Linearkombinationen von Gaußfunktionen approximiert:

$$\Phi_{\mu}^{CGF}(\vec{r} - \vec{R}_A) = \sum_{p=1}^L d_{p\mu} \Phi_p^{GF}(\alpha_{p\mu}, \vec{r} - \vec{R}_A) \quad (22)$$

Die Funktionen, die nach diesem Verfahren konstruiert werden, heißen STO-LG Basisfunktionen. Diese Notation soll verdeutlichen, dass die gewünschten "Slater-type orbitals" über Gaußfunktionen genähert werden, wobei der Index L angibt, wie viele eben dieser Funktionen dafür verwendet werden. In Abbildung 3 ist ein Vergleich einiger STO-LG 1s-Funktionen mit der entsprechenden Slaterfunktion dargestellt.

Ein Beispiel für eine Basis ist der sogenannte STO-3G Minimalbasisatz, bei dem die Anzahl der verwendeten Funktionen gerade ausreichend ist, um jedes besetzte Orbital zu beschreiben:

- 1 Funktion (1s) für H und He
- 5 Funktionen (1s, 2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z) für Li bis Ne
- ...

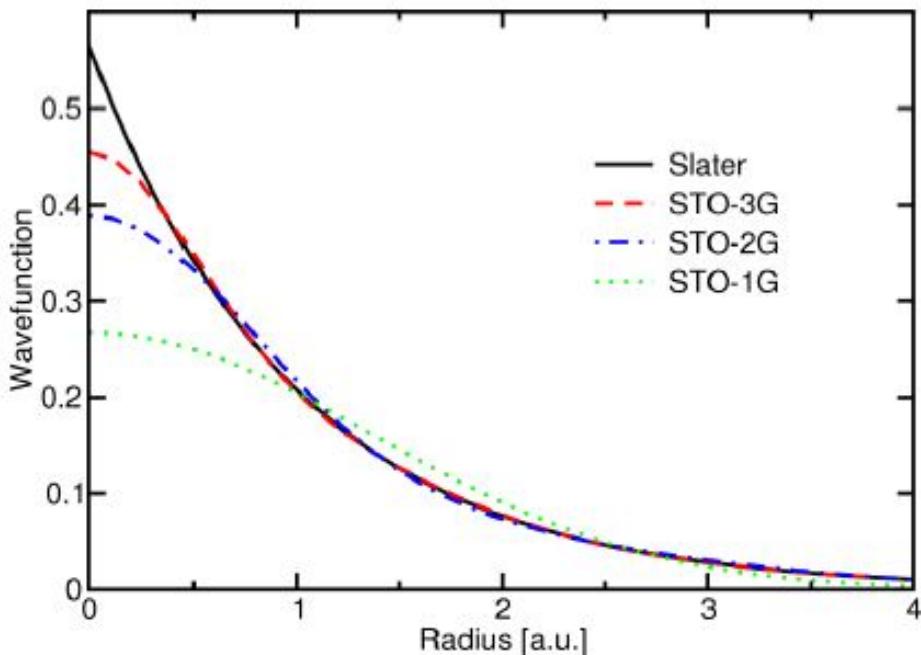


Abbildung 1: STO-LG 1s-Funktionen mit $L=1,2,3$ gefittet an die entsprechende Slaterfunktion mit $\zeta = 1$

Erweitert man diesen Minimalbasissatz um weitere Basisfunktionen, lässt sich die Genauigkeit der Hartree-Fock-Methode erhöhen, da durch das Hinzufügen weiterer Funktionen eine bessere Approximation der Molekülorbitale erzielt werden kann. Allerdings entspricht das über dieses Verfahren ermittelte Ergebnis selbst bei einem vollständigen Basissatz nicht der exakten Lösung der Schrödinger-Gleichung und stattdessen wird das Basissatzlimit der Hartree-Fock-Methode erreicht. Die Abweichungen des Ergebnisses im Falle des Hartree-Fock-Limits von der exakten Lösung sind auf Näherungen innerhalb der Methode wie beispielsweise dem Ansatz der molekularen Wellenfunktion als Slaterdeterminante zurückzuführen.

Da in den meisten Fällen die Valenzelektronen ausschlaggebend sind für Molekülbindingen, werden die dazugehörigen Orbitale häufig durch mehr als eine Basisfunktion dargestellt. Ein mögliches Beispiel ist der sogenannte 6-31G Basissatz, bei dem Valenzorbitale über eine Basisfunktion der Länge $L=3$ und eine der Länge $L=1$ dargestellt werden, während die restlichen Orbitale jeweils mit einer einzelnen Basisfunktion aus 6 Gaußfunktionen beschrieben werden.

4 Grenzen der Hartree-Fock-Theorie

Die Grenzen der Hartree-Fock-Methode werden beispielsweise bei genauerer Betrachtung des Ansatzes für die molekulare Wellenfunktion ersichtlich. Für diese wurde ein antisymmetrisches Produkt molekularer Spinorbitale gewählt. Für die gemeinsame Wahrscheinlichkeitsdichte zweier Elektronen gilt demnach

$$P(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = P(\vec{r}_1)P(\vec{r}_2), \quad (23)$$

was bedeuten würde, dass die Wahrscheinlichkeit, ein Elektron in der direkten Umgebung eines anderen Elektrons zu finden, unabhängig von dessen Position ist. Dies steht im direkten Widerspruch zur bekannten abstoßenden Coulombwechselwirkung zwischen zwei gleich geladenen Teilchen. Ruft man sich in Erinnerung, dass bei der Hartree-Fock-Methode das Vielelektronenproblem auf das eines einzelnen Elektrons im Effektivfeld der übrigen reduziert wird, wird deutlich, dass dabei keine spontane Wechselwirkung zwischen den beiden Elektronen berücksichtigt wird, weil das erste Elektron nur unter dem Einfluss der durchschnittlichen Position des anderen ist.

Besonders offensichtlich werden die Grenzen der Theorie bei der Berechnung zweiatomiger Potentiale nahe der Dissoziationsgrenze. Dafür wird zunächst der RHF-Grundzustand der Wellenfunktion von H_2 betrachtet. Dieser nimmt mit dem Antisymmetriekoeffizienten \hat{A} die Form

$$\begin{aligned} \Psi_X &= \hat{A}\sigma_g^\alpha(1)\sigma_g^\beta(2) \\ &= \hat{A}\sigma_g(1)\alpha(1)\sigma_g(2)\beta(2) \end{aligned} \quad (24)$$

an. Für große Kernabstände nehmen die beiden Atome A und B jeweils ihren Grundzustand 1s an, weshalb für das bindende Orbital σ_g gilt:

$$\sigma_g \rightarrow \frac{1}{\sqrt{2}} (1s_A + 1s_B)$$

Einsetzen in die Wellenfunktion liefert:

$$\Psi_X \rightarrow \frac{1}{2} \left(1s_A^\alpha 1s_B^\beta + 1s_A^\beta 1s_B^\alpha + 1s_A^\alpha 1s_A^\beta + 1s_B^\alpha 1s_B^\beta \right) \quad (25)$$

Die Beschränkung des räumlichen Orbitalanteils bei der RHF-Methode ist verantwortlich dafür, dass sich das bindende Orbital symmetrisch zwischen den beiden Atomen ausbildet und somit eine Lokalisierung beider Elektronen an demselben Atom ermöglicht wird, weshalb in der ermittelten Grundzustandsfunktion ein unerwünschtes Wasserstoffionenpaar in Form der letzten beiden Terme enthalten ist. Dieses führt zu großen Abweichungen zwischen exakter Lösung und genäherter Lösung.

Geht man über zur UHF-Methode, der sogenannten "unrestricted Hartree-Fock"-Methode, bei der sämtliche Elektronen unterschiedliche Raumfunktionen haben, wird zwar das Verhalten für große Kernabstände passend beschrieben, aber dafür kommt es zu einer unerwünschten Spinkontamination. Wie der Abbildung 1 entnommen werden kann, gibt das Ergebnis der UHF-Methode für F_2 ein rein abstoßendes Verhalten an, das im Widerspruch zur Realität steht.

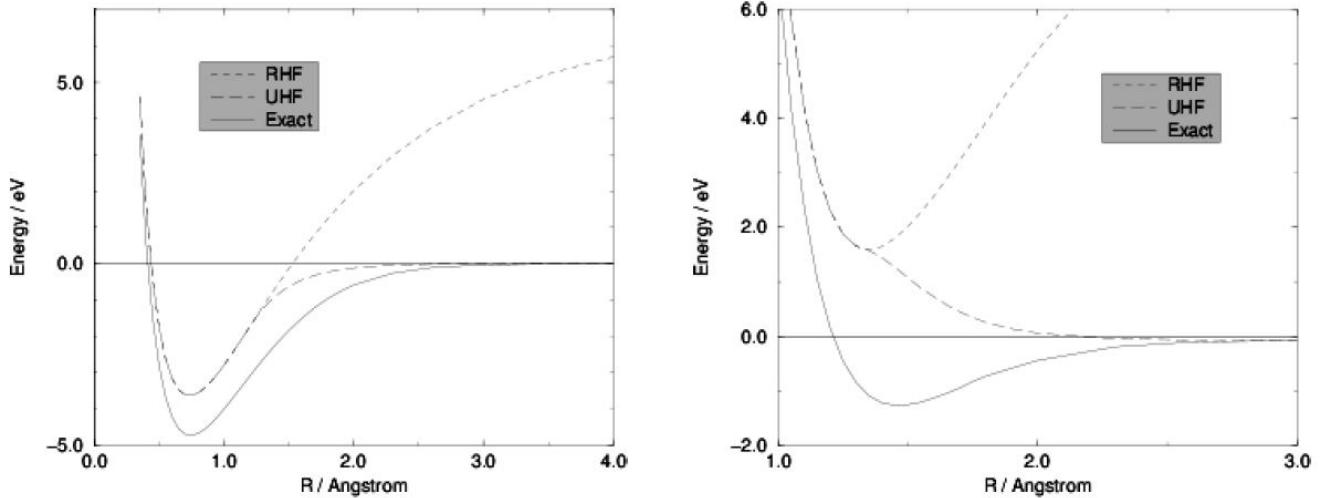


Abbildung 2: Potentielle Energie für H_2 (links) und F_2 (rechts)

5 Konfigurationswechselwirkung

Eine Lösung dieses Dissoziationsproblems liefert die Methode der Konfigurationswechselwirkung. Betrachtet man die RHF-Wellenfunktion des angeregten Zustands von H_2

$$\Psi_E = \hat{A}\sigma_u^\alpha(1)\sigma_u^\beta(2) \quad (26)$$

mit dem antibindenden Orbital σ_u , für das bei großen Kernabständen

$$\sigma_u \rightarrow \frac{1}{\sqrt{2}}(1s_A - 1s_B) \quad (27)$$

gilt, stellt man fest, dass die Wellenfunktion wie folgt aussieht:

$$\Psi_E \rightarrow \frac{1}{2} \left(-1s_A^\alpha 1s_B^\beta - 1s_A^\beta 1s_B^\alpha + 1s_A^\alpha 1s_A^\beta + 1s_B^\alpha 1s_B^\beta \right)$$

Ein Vergleich mit Gleichung (20) zeigt, dass sich die beiden Wellenfunktionen in ihrer Struktur bis auf Vorzeichen ähneln und mit Hilfe einer geeigneten Linearkombination

$$\Psi = c_X \Psi_X + c_E \Psi_E \quad (28)$$

eine Vermeidung unerwünschter Terme wie dem Wasserstoffionenpaar erzielt werden kann. Bei der Methode der Konfigurationswechselwirkung wird diese Erkenntnis verallgemeinert und die Slater-determinante im Grundzustand durch Determinanten angeregter Zustände erweitert:

$$\Psi = c_0 \Psi_0 + \left(\frac{1}{1!} \right) \sum_{a,a'} c_a^{a'} \Psi_a^{a'} + \left(\frac{1}{2!} \right) \sum_{a,b,a',b'} c_{ab}^{a'b'} \Psi_{ab}^{a'b'} + \dots$$

In dieser Schreibweise ist Ψ_0 die Grundzustandsdeterminante, während beispielsweise $\Psi_a^{a'}$ einer einfach angeregten Determinante, die dadurch erzeugt wird, dass ein Elektron in Ψ_0 von Spinorbital ψ_a in das zuvor unbesetzte Orbital $\psi_{a'}$ angeregt wird, und $\Psi_{ab}^{a'b'}$ einer zweifach angeregten Determinante entspricht.

Dieses Verfahren ermöglicht eine im Prinzip exakte Lösung der elektronischen Schrödingergleichung. Die einzigen Quellen für Abweichungen von der exakten Lösung liegen in den Näherungen, die bei der Wahl einer endlichen Einelektronenbasis oder der Beschränkungen auf wenige Konfigurationsmöglichkeiten vorgenommen werden.

Berücksichtigt man bei dieser Methode sämtliche Konfigurationsmöglichkeiten, spricht man von einer "Full Configuration Interaction" (FCI), von der allerdings häufig abgesehen wird und man sich auf einfache und zweifache Anregungen beschränkt, da die Anzahl der möglichen Konfigurationen bereits für kleine Einelektronenbasissätze extrem groß wird. Im Falle eines Satzes aus $2m$ Spinorbitalen beträgt die Anzahl der k -fach angeregten Slaterdeterminanten für ein System aus n Elektronen:

$$\binom{n}{k} \binom{2m}{k} \quad (29)$$

Literatur

- [1] N. Doltsinis, Bio- and Nanomaterials in the Virtual Lab, 2013
- [2] <http://de.wikipedia.org/wiki/Hartree-Fock-Methode>, 13.02.2015, 18:42