

Bemerkung: Pseudopotential methode (bei Chemikern: Effective Core Potential)
 Semestertipp
 bis insd. 2.1.2017

Problem: Element mit hoher Ordnungszahl haben viele Elektronen

(z. B. In $49e^-$, As $33e^-$, Cd $48e^-$, Se $34e^-$... wichtige Halbleiter)!

Die inneren Elektronen verändern sich kaum, wichtig ist nur ihr Einfluss auf die Valenzelektronen.
 Hoher Rechenaufwand für innere Elektronen.

Lösung: generierung effektiver Potentiale für den Einfluss der inneren Elektronen.

- 1) Berechnen des vollen Problems
- 2) Einführung von Pseudo Orbitalen
- 3) Einfluss von Pseudo Potential
- 4) Pseudopotential optimieren, das Pseudo Orbitale, die exakt gleichen Orbitale entsprechen

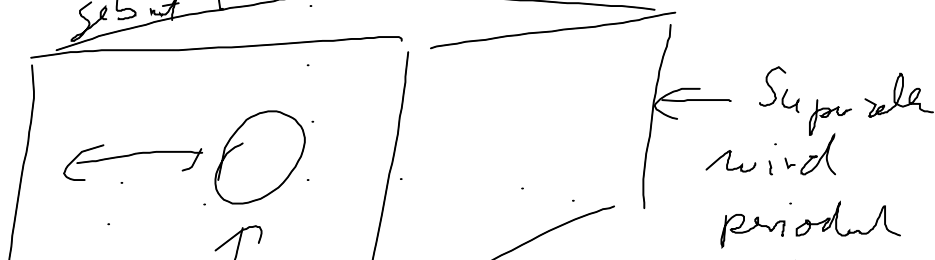
Basisset im Festkörperkristall

In periodischen Festkörpern mit periodischer Einheitszelle, werden eben Wellen verwendet:

$$\chi_k(r) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}}$$

Das ist die Basis die in der Festkörperphysik verwendet wird.

Nicht periodischen Systeme werden in der Supercelle gebildet.




 Nichtperiodische Strahlen

fortgesetzt.

großer Abstand.

III. 8 Vielteilchen system von Hartree-Fock anfall motiviert:

Bislang haben wir nur den Aspekt angeschnitten.

Wie eine Einteilchen Wellenfunktion (Orbital) mit einer Basis beschrieben wird.

Wie werden die Mehrteilchen systeme beschrieben?
 (Implizit nehmen wir den Spin immer mit)

1) Mehrteilchen systeme müssen antisymmetrisch gegenüber Elektronenvertauschung sein!

Zwei Formalismen (äquivalent, Details siehe QM II, Nolting Band 5.2)

1.) Slater determinante (Basiselmente) (mit $\langle \psi_{\alpha_i} | \psi_{\alpha_j} \rangle = \delta_{ij}$)

$$|\psi_{\alpha_1}, \dots, \psi_{\alpha_N}\rangle^{(-)} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_P (-1)^P P |\psi_{\alpha_1}, \dots, \psi_{\alpha_N}\rangle$$

$\Downarrow$
 Summe über alle Permutationen

$$\psi^{(-)}(r_1, r_2, r_3, \dots, r_N) = \sum_P (-1)^P \frac{1}{\sqrt{N!}} P \psi_{\alpha_1}(r_1) \cdot \dots \cdot \psi_{\alpha_N}(r_N)$$

$$\Rightarrow \psi^{(-)}(\dots) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_{\alpha_1}(1) & \psi_{\alpha_2}(1) & \dots & \psi_{\alpha_N}(1) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \psi_{\alpha_N}(N) & \psi_{\alpha_2}(N) & \dots & \psi_{\alpha_N}(N) \end{vmatrix}$$

Wichtig: Spin und Wellenfunktion sind beide in ψ_{α} festgelegt.

2.) Zweite Quantisierung (Basischat)

$$|\psi_{\alpha_1} \dots \psi_{\alpha_N}\rangle = a_{\alpha_1}^+ \dots a_{\alpha_N}^+ |\phi_0\rangle$$

$$[a_i, a_j^+]_{+} = \delta_{ij}$$

$\Uparrow$
kann sich um Antisymmetrie.

$\Uparrow$ Grundzustand

Erzeugt Elektron
in Orbital

Hierbei sind $\psi_{\alpha_1}(1) \dots \psi_{\alpha_N}(N)$, das sind die
Orbital des letzten Abschnitts. Diese werden z.B.
bzgl. der folgenden Vielteilchenmethode optimiert.

Hartree-Fock Verfahren

Wie bestimmt man die Vielteilchenwellenfunktion?

Einfachster Ansatz:

$$|\psi\rangle^{(-)} = |\psi_{\alpha_1} \dots \psi_{\alpha_N}\rangle^{(-)}$$

$\Uparrow$
Wellenfunktion
z.B. Grundzustand
ist ein Slaterdeterminant

$\Rightarrow$ (i) Vernachlässigung Korrelation zwischen
Elektronen!

(Messung an einem Wellenfunktion (Orbital)
Rest der Orbitale nicht)

(ii) Effektives Einteilchen-Bild

Das Vorgehen führt auf die Hartree-Fock
Gleichungen.

$$H_e = T_e + V_{ke} + V_{ee} + V_{kk} \quad (\text{wichtig: die Elektronen müssen ununterscheidbar sein})$$

Einteilchen-
-WW

$$T_e = \sum_i^{N_e} -\frac{\hbar^2 \Delta_i}{2m_e} \quad \text{kinetische Anteil}$$

Zweiteilchen-
-WW

$$V_{ke} = - \sum_a^{N_k} \sum_i^{N_e} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_a}{|\underline{r}_i - \underline{R}_a|} \quad \text{Kern-Elektron Coulomb-WW}$$

$$V_{ee} = \sum_{i \neq j}^{N_e} \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \frac{1}{|\underline{r}_i - \underline{r}_j|} \quad \text{Elektron-Elektron WW}$$

$$V_{kk} = \sum_{a \neq b}^{N_k} \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \frac{Z_a Z_b}{|\underline{R}_a - \underline{R}_b|} \quad \text{Kern-Kern WW}$$

Sortieren wir nun:

$$h_i = -\frac{\hbar^2 \Delta_i}{2m_e} - \sum_a^{N_k} \frac{Z_a}{|\underline{R}_a - \underline{r}_i|} \quad \text{Ein Elektron Operieren.}$$

$$g_{ij} = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \frac{1}{|\underline{r}_i - \underline{r}_j|} \quad (\text{Zwei Elektron Operieren})$$

$$H_e = \sum_i^{N_e} h_i = \sum_{i \neq j}^{N_e} g_{ij} + V_{kk}$$

Strategie für die Auswertung der Matrixelemente

Die Slaterdeterminante kann angewendet werden
(typische Übungsaufgabe, sehr puzzelig),

Quasichemie

Oder wir nehmen 2. Quantisierung (Details s. QM II)

$$H_e = \sum_{nm} \langle \varphi_n | h^{(1)} | \varphi_m \rangle a_n^\dagger a_m + \sum_{nmkl} \langle \varphi_n \varphi_m | g | \varphi_l \varphi_k \rangle a_n^\dagger a_m^\dagger a_l a_k + V_{kk}$$

$$\langle \psi | F | \psi \rangle = \langle \psi | H | \psi \rangle = \sum_i \langle \psi_{\alpha_i} | h^w | \psi_{\alpha_i} \rangle$$

$$+ \sum_{i,j} \left(\langle \psi_{\alpha_i} \psi_{\alpha_j} | g | \psi_{\alpha_i} \psi_{\alpha_j} \rangle - \langle \psi_{\alpha_i} \psi_{\alpha_j} | g | \psi_{\alpha_j} \psi_{\alpha_i} \rangle \right)$$

↑
gleiche Integrale

mit

$$\langle \psi_{\alpha_i} | h | \psi_{\alpha_i} \rangle = \int d\mathbf{r} \psi_{\alpha_i}^*(\mathbf{r}) \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \sum_a \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_a}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_a|} \right) \psi_{\alpha_i}(\mathbf{r})$$

für den Einteilchen Anteil

$$\langle \psi_{\alpha_i} \psi_{\alpha_j} | g | \psi_{\alpha_i} \psi_{\alpha_j} \rangle = \int d\mathbf{r}_1 \int d\mathbf{r}_2 \psi_{\alpha_i}^*(\mathbf{r}_1) \psi_{\alpha_j}^*(\mathbf{r}_2)$$

$$\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \psi_{\alpha_i}(\mathbf{r}_1) \psi_{\alpha_j}(\mathbf{r}_2)$$

$$\langle \psi_{\alpha_i} \psi_{\alpha_j} | g | \psi_{\alpha_j} \psi_{\alpha_i} \rangle = \int d\mathbf{r}_1 \int d\mathbf{r}_2 \psi_{\alpha_i}^*(\mathbf{r}_1) \psi_{\alpha_j}^*(\mathbf{r}_2)$$

$$\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \psi_{\alpha_i}(\mathbf{r}_2) \psi_{\alpha_j}(\mathbf{r}_1)$$

Spin implizit

So wir versuchen die HF-Orbitale durch Optimierung zu bekommen. Optimierungsmethode ist die Lagrange-Multiplikation.

Wir definieren ein Lagrange-funktion (Nicht die Physik, aber!)

$$L = E - \sum_{i \neq j}^N \lambda_{ij} (\langle \psi_i | \psi_j \rangle - \delta_{ij})$$

↑
Lagrange multiplikation

Die Nebenbedingung hinzugefügt ist die Lagrange-Multiplikation stellt Orthogonalität sicher!

$$\delta L = \delta E - \sum_{i,j}^N \lambda_{ij} (\langle \delta \psi_i | \psi_j \rangle + \langle \psi_i | \delta \psi_j \rangle)$$

Die Variations der Energie ergibt

$$\delta E = \sum_i \left(\langle \delta \varphi_{\alpha_i} | h | \varphi_{\alpha_i} \rangle + \langle \varphi_{\alpha_i} | h | \delta \varphi_{\alpha_i} \rangle \right) \\ + \sum_{ij}^{N_e} \left(\langle \delta \varphi_{\alpha_i} | J_j - K_j^j | \varphi_{\alpha_i} \rangle + \langle \varphi_{\alpha_i} | J_j - K_j^j | \delta \varphi_{\alpha_i} \rangle \right) \\ + \langle \delta \varphi_{\alpha_j} | J_i - K_i^j | \varphi_{\alpha_j} \rangle + \langle \varphi_{\alpha_j} | J_i - K_i^j | \delta \varphi_{\alpha_j} \rangle$$

Wobei $J_i = \int dr' \varphi_{\alpha_i}^x(\underline{r}) \underbrace{\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{|\underline{r}' - \underline{r}|}}_{\text{Potential von } \alpha_i} \varphi_{\alpha_i}(\underline{r}')$

$K_i^j = \int dr' \varphi_{\alpha_i}^x(\underline{r}') \underbrace{\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{|\underline{r}' - \underline{r}|} \frac{\varphi_{\alpha_j}(\underline{r}')}{\varphi_{\alpha_j}(\underline{r})}}_{\text{Austausch potential}} \varphi_{\alpha_i}(\underline{r})$

Ausnutzen von Symmetrie

$$\delta E = \sum_i^{N_e} \left(\langle \delta \varphi_{\alpha_i} | h | \varphi_{\alpha_i} \rangle + \langle \varphi_{\alpha_i} | h | \delta \varphi_{\alpha_i} \rangle \right) \\ + 2 \sum_{ij}^{N_e} \left(\langle \delta \varphi_{\alpha_i} | J_j - K_j^j | \varphi_{\alpha_i} \rangle + \langle \varphi_{\alpha_i} | J_j - K_j^j | \delta \varphi_{\alpha_i} \rangle \right)$$

$$\delta E = \sum_i^{N_e} \left(\langle \delta \varphi_{\alpha_i} | F_i | \varphi_{\alpha_i} \rangle + \langle \varphi_{\alpha_i} | F_i | \delta \varphi_{\alpha_i} \rangle \right) \\ F_i = h + 2 \sum_j (J_j - K_j^j)$$

$\Uparrow$

Fock Operator (effektive 1 Elektron Operator)

$$\Rightarrow SL = \sum_i^{N_e} \left(\langle \delta \varphi_{\alpha_i} | F_i | \varphi_{\alpha_i} \rangle + \langle \varphi_{\alpha_i} | F_i | \delta \varphi_{\alpha_i} \rangle \right) \\ - \sum_{ij}^{N_e} \lambda_{ij} \left(\langle \delta \varphi_{\alpha_i} | \varphi_{\alpha_j} \rangle + \langle \varphi_{\alpha_i} | \delta \varphi_{\alpha_j} \rangle \right)$$

Als komplex
konjugiert
schreiben.

$$0 = \delta L = \sum_i^{N_e} \langle \delta \varphi_{\alpha i} | F_i | \varphi_{\alpha i} \rangle - \sum_{ij}^{N_e} \lambda_{ij} \langle \delta \varphi_i | \varphi_{\alpha j} \rangle \quad \text{I}$$

↗

$$+ \sum_i^{N_e} \langle \delta \varphi_{\alpha i} | F_i | \varphi_{\alpha i} \rangle^* - \sum_{ij}^{N_e} \lambda_{ij}^* \langle \delta \varphi_{\alpha j} | \varphi_{\alpha i} \rangle \quad \text{II}$$

↘

Varia von $\langle \delta \varphi_{\alpha i} |$ Varia von $\langle \delta \varphi_{\alpha i} |^*$

$\langle \varphi_{\alpha i} |, \langle \varphi_{\alpha i} |^*$ werden unabhängig voneinander variiert!

$$\text{I} - \text{II}^* \Leftrightarrow \sum_{ij} (\underbrace{\lambda_{ij} - \lambda_{ji}^*}_{=0}) \underbrace{\langle \delta \varphi_{\alpha i} | \varphi_{\alpha j} \rangle}_{\text{Variert}} = 0$$

$\Rightarrow \lambda_{ij}$ bilden Hermitesche Matrix!

$$\text{I} \quad F | \varphi_{\alpha i} \rangle = \sum_j^{N_e} \lambda_{ij} | \varphi_{\alpha j} \rangle \quad (\text{Hartree-Fock Gleichung})$$

$$F' | \varphi_{\alpha i} \rangle' = \sum_j \lambda_{ij} | \varphi_{\alpha j} \rangle'$$

↖ Diagonalisierung λ_{ij}

↗ Basis Diagonal bzgl. λ ↗ EWM (λ_{ij})

Sind somit wie, die Energien der molekularen Orbitale.

Die initiale Transformationsmatrix ändert die Eigenschaft der Slater Basis nicht.