

Vielteilchenzustand für Fermionensystem (halbzahliger Spin, anti-symmetrischer Zustand)  
Pauli-Prinzip

$$|\Phi_N^{(-)}\rangle = \frac{1}{\sqrt{N!}} \hat{S}_N^{(-)} \left| \underbrace{\phi_{\alpha_1}^{(1)} \dots \phi_{\alpha_N}^{(N)}}_{\text{direktes Produkt aus Einzelteilchenzuständen}} \right\rangle$$

$$= \dots = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_{\alpha_1}^{(1)} & & \\ & \dots & \\ & & \phi_{\alpha_N}^{(N)} \end{vmatrix}$$

Slater-Determinante

entsprechend Bosonen (ganzzahliger Spin, symmetrischer Zustand, keine Pauli-Prinzip)

$$|\Phi_N^{(+)}\rangle = C_+ \hat{S}_N^{(+)} |\phi_{\alpha_1}^{(1)} \dots \phi_{\alpha_N}^{(N)}\rangle$$

↳ Variablen, nach Festlegung

### II.3. Hartree- und Hartree-Fock-Näherung

Problem: N Elektronen (Fermionen!) in einem äußeren Potential  $V(\underline{r}_i)$   
(typischerweise  $\mathbb{R}^3$  Kugelpotential)  
mit abstoßender Coulomb-Wechselwirkung

$$U(|\underline{r}_i - \underline{r}_j|) = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{|\underline{r}_i - \underline{r}_j|}$$

↳ Wechselwirkungspotential

Hamiltonian: 
$$\hat{H}_{\text{full}} = \sum_{i=1}^N \underbrace{\left( \frac{\hat{p}_i^2}{2m} + V(\underline{r}_i) \right)}_{\hat{H}^{(i)}} + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N \underbrace{U(|\underline{r}_i - \underline{r}_j|)}_{\hat{H}^{(ij)}}$$

Ziel: Lösung der zeitunabhängigen Schrödingergleichung zu  $\Psi$

Der letzte Term koppelt jeweils 2 Teilchen

⇒ Die Eigenzustände von  $\hat{H}_{\text{full}}$  sind nicht mehr Produkte von Einzelteilchenzuständen!

⇒ Die Grundenergie ist nicht mehr Summe von Einzelteilchenenergien!

⇐ Eigenwertproblem ist nicht mehr exakt lösbar! → Näherung notwendig

Strategie:

Ersetze  $\hat{H}_{\text{full}}$  durch möglichst guten, effektiven  $\hat{H}_{\text{eff}}$  (effektives Hamiltonian)

d.h. die Coulomb-Wechselwirkung soll durch ein effektives Feld ersetzt werden

Dieses Feld soll selbstkonsistent bestimmt werden!

(„Molekularfeld-Näherung“)

⇒ Konstruktion eines effektiven Elektronen-Schädelungs

Benutze dazu das Variationsprinzip

(bekannt!)

$$\text{Ausgangspunkt } \langle \hat{H} \rangle_{\psi} = \frac{\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} \geq E_0 \quad \text{Grundzustandsenergie}$$

Erwartungswert des Hamiltonian eines Systems in einem Zustand  $|\psi\rangle$   
(nicht unbedingt Eigenzustand!)

⇒  $\langle \hat{H} \rangle_{\psi}$  bildet also „eine Skizze“ für  $E_0$  (Extremalprinzip)

Verfahrensweise: - Wähle Testzustand  $|\psi\rangle$

- Berechne  $\langle \hat{H} \rangle_{\psi}$  und extremalisieren bzgl. des Zustands  $\rightarrow$  Zustand  $|\psi_0\rangle$

- das berechnete  $\langle \hat{H} \rangle_{\psi_0}$  bildet die Näherung für  $E_0$   
der Zustand  $|\psi_0\rangle$  bildet eine Näherung des Eigenzustands  
(Grundzustand)

Anwendung auf das hier interessierende Fermionen-System mit  $\hat{H} \rightarrow \hat{H}_{\text{full}}$

1. Hartree-Gleichungen

Benutze zur Konstruktion des „Testzustands“  $|\psi\rangle$  zunächst einen einfachen

Produktansatz

(vernachlässige also die Antisymmetrisierung und auch den Spin)

$$\text{„Testzustand“ } |\Phi_N\rangle \xrightarrow{\text{Ansatz}} \Phi(N_1, \dots, N_N) = \varphi_1(N_1) \varphi_2(N_2) \dots \varphi_N(N_N)$$

$$\text{mit } \int dx_i \varphi_i^*(x_i) \varphi_i(x_i) = 1$$

$$\text{und } \underbrace{\int dx_1 \dots \int dx_N \phi^*(\dots) \phi(\dots)}_{\langle \phi | \phi \rangle} = 1$$

Wir wissen natürlich, dass dieses Produkt für Fermionen nicht nichts ist,  
Rechnung dient hier zur Illustration!

Ziel nun:

Gewinnung des optimalen Satzes von Einpartikellösungen!  
und der Grundzustandsenergie

Betrachtet dazu das „Energiefunktional“ (Erwartungswert)

$$\langle \hat{H}_{\text{full}} \rangle_{\phi} = \frac{\langle \phi | \hat{H}_{\text{full}} | \phi \rangle}{\langle \phi | \phi \rangle} = \langle \phi | \hat{H}_{\text{full}} | \phi \rangle$$

(Variere dann bezgl. des Einpartikel-Funktions (später)  
→ „Funktional“)

Setze nun Ansatz für  $\hat{H}_{\text{full}}$  und  $|\phi\rangle$  ein

$$\Rightarrow \langle \hat{H}_{\text{full}} \rangle_{\phi} = \langle \phi | \sum_{i=1}^N \hat{H}^{(i)} | \phi \rangle + \langle \phi | \frac{1}{2} \sum_{i,j \neq i} U(|r_i - r_j|) | \phi \rangle$$

$|\phi\rangle$ : faktoriell in Einpartikellösungen  $i=1, \dots, N$

$$\Rightarrow \text{z.B. } \langle \phi | \hat{H}^{(1)} | \phi \rangle = \langle \varphi_1 | \hat{H}^{(1)} | \varphi_1 \rangle \underbrace{\langle \varphi_2 | \varphi_2 \rangle}_1 \dots \underbrace{\langle \varphi_N | \varphi_N \rangle}_1$$

Einpartikellösung erwartet zu Teilchen 1

Zwei-Teilchenbeitrag:

$$\langle \phi | \underbrace{U(|r_1 - r_2|)}_{i=1, j=2} | \phi \rangle = \langle \varphi_1 | \langle \varphi_2 | U(|r_1 - r_2|) | \varphi_1 \rangle | \varphi_2 \rangle$$

Man erhält für den Energie-Funktional:

$$\langle \hat{H}_{\text{full}} \rangle_{\phi} \stackrel{\text{ausdrücken}}{=} \sum_{i=1}^N \int d\mathbf{r}_i \varphi_i^*(\mathbf{r}_i) \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i + V(\mathbf{r}_i) \right) \varphi_i(\mathbf{r}_i) + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N \int d\mathbf{r}_i \int d\mathbf{r}_j \varphi_i^*(\mathbf{r}_i) \varphi_j^*(\mathbf{r}_j) \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \varphi_i(\mathbf{r}_i) \varphi_j(\mathbf{r}_j)$$

Nächster Schritt:

Variation von  $\langle \hat{H}_{\text{full}} \rangle_{\phi}$

Genauer: Suche des Extremums von  $\langle \hat{H}_{\text{full}} \rangle_{\phi}$  bezgl  $\phi$  unter der Nebenbedingung, dass  $\langle \varphi_i | \varphi_i \rangle = 1 \quad \forall i=1, \dots, N$

Also:

$$\delta \left( \langle \hat{H}_{\text{full}} \rangle_{\phi} - \sum_{i=1}^N \lambda_i \left[ \int d\mathbf{r}_i \varphi_i^*(\mathbf{r}_i) \varphi_i(\mathbf{r}_i) - 1 \right] \right) \stackrel{!}{=} 0$$

Lagrange-Multiplikation
Nebenbedingung  $\hat{=}$  Einheitsnorm

Warum Nebenbedingung?

Im Prinzip könnten wir unabhängig Real- und Imaginärteil variieren (da  $\varphi_i(\mathbf{r}_i)$  i.A. komplex!)

$\Leftrightarrow$  wir können sowohl  $\varphi_i^*$  (bzw.  $\langle \varphi_i |$ ) als auch  $\varphi_i$  (bzw.  $|\varphi_i \rangle$ ) als Variationsvariable auffassen

Dabei muß aber die Normierung sichergestellt sein!

Hier: Variation bezgl. aller  $\varphi_i^*(\mathbf{r}_i) \quad \forall i=1, \dots, N$

Aus (\*) und dem Ausdruck für  $\langle \hat{H}_{\text{full}} \rangle_{\phi}$  findet man

$$\left\{ \begin{aligned} & \sum_{i=1}^N \int d\mathbf{r}_i \delta \varphi_i^*(\mathbf{r}_i) (\hat{H}^{(i)} - \lambda_i) \varphi_i(\mathbf{r}_i) \\ & + \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N \int d\mathbf{r}_i \int d\mathbf{r}_j \delta \varphi_i^*(\mathbf{r}_i) \varphi_j^*(\mathbf{r}_j) U(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|) \varphi_i(\mathbf{r}_i) \varphi_j(\mathbf{r}_j) \end{aligned} \right. \stackrel{!}{=} 0$$

Beachte: vor dem letzten Term verschwindet (im Vergleich zum Term in  $\langle H_{\text{eff}} \rangle_{\psi}$ ) der Faktor  $\frac{1}{2}$ , da jedes  $\varphi_i^*$  in der Doppelsumme  $\sum$ -mal vorkommt (Produktregel!)

Umschreiben:

$$\sum_{i=1}^N \int d\mathbf{r}_i \delta \varphi_i^*(\mathbf{r}_i) \left[ \hat{H}^{(i)} - \lambda_i + \sum_{j \neq i} \int d\mathbf{r}_j \varphi_j^*(\mathbf{r}_j) U(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|) \varphi_j(\mathbf{r}_j) \right] \varphi_i(\mathbf{r}_i) \stackrel{!}{=} 0$$

Das muss für jede beliebige Variation  $\delta \varphi_i^*(\mathbf{r}_i)$  gelten!  
 $\Rightarrow [\dots] \stackrel{!}{=} 0$

$$\Leftrightarrow \hat{H}^{(i)} - \lambda_i + \sum_{j \neq i} \int d\mathbf{r}_j \varphi_j^*(\mathbf{r}_j) U(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|) \varphi_j(\mathbf{r}_j) \stackrel{!}{=} 0$$

$$\forall i=1, \dots, N$$

Das kann als Eigenwertgleichung formuliert werden! (wenn man auf  $\varphi_i(\mathbf{r}_i)$  anwendet)

in Ortsdarstellung:

$$\left[ \underbrace{-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i + V(\mathbf{r}_i) + V_{\text{eff}}^i(\mathbf{r}_i)}_{\hat{H}^{(i)}} \right] \varphi_i(\mathbf{r}_i) \stackrel{!}{=} \lambda_i \varphi_i(\mathbf{r}_i)$$

$$\textcircled{*} \quad \text{mit } V_{\text{eff}}^i(\mathbf{r}_i) = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{j \neq i} \int d\mathbf{r}_j \frac{|\varphi_j(\mathbf{r}_j)|^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}$$

„Hartree-Gleichungen“

Effektive-Einkörper-Schrödinger-Gleichung für  $\varphi_i(\mathbf{r}_i)$  mit Eigenwert  $\lambda_i \stackrel{!}{=} \text{Energie}$

Bearbeitung zu (\*\*)

- erster Term: kinetische Energie von Elektron  $i$
- zweiter Term ( $V(\mathbf{r}_i)$ ): externes Potential : z.B. Kernpotential oder Gitterpotential in Festkörpern
- dritter Term  $V_{\text{eff}}^i(\mathbf{r}_i)$ :

effektives, abstossendes Potential, das von den Coulombwechselwirkungen mit den  $N-1$  anderen Elektronen herrihrt

„Molekularfeld-Näherung“

(Keine Korrelationsfunktion)

-  $\lambda_i$  sind die zugehörige Energie  $E_i$

Praktische Vorgehensweise:

- starte mit Anfangswerten für  $\psi_i(\mathbf{r}_i)$  und löse Problem ohne  $V_{\text{eff}}$   
→ Nullte Ordnung für  $\psi_i^{(0)}$ ,  $E_i^{(0)}$

- Berechnung von  $V_{\text{eff}}^i$

⇒ Erste-Ordnung-Näherung

; u.s.w. (Iteration)

⇒ selbstverständliche Lösung!

## 2. Hartree-Fock-Gleichungen (für Fermionen)

Der für die Hartree-Gleichung verwendete Produktsatz berücksichtigt nicht den antisymmetrischen Charakter des Vielteilchenzustands und damit auch nicht das Pauli-Prinzip!

Benutze nun antisymmetrische Zustände als Testzustände:

$$|\Phi_N^{(-)}\rangle = \sqrt{N!} \hat{\Sigma}_N^{(-)} \overbrace{|\phi_{\alpha_1}^{(N)} \dots \phi_{\alpha_N}^{(N)}\rangle}^{\text{direktes Produkt}} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot \end{vmatrix}$$
$$\langle \Phi_N^{(-)} | \Phi_N^{(-)} \rangle = 1$$

Durch Extrahieren von  $\langle \Phi_N^{(-)} | \hat{H}_{\text{full}} | \Phi_N^{(-)} \rangle$  soll wieder eine effiziente Einzeilergleichung gefunden werden!

$$\hat{H}_{\text{full}} = \sum_{i=1}^N \hat{h}_i + \sum_{i < j} \hat{v}_{ij}$$

Erster Schritt: Konstruktion des Energieerwartungswertes

Einzeilerbeiträge:

$$\sum_{i=1}^N \langle \Phi_N^{(-)} | \hat{H}^{(i)} | \Phi_N^{(-)} \rangle = \dots = \sum_{k=1}^N \langle \Phi_{\alpha_k}^{(i)} | \hat{H}^{(i)} | \Phi_{\alpha_k}^{(i)} \rangle$$

genaue Reduz.  
z.B. nötig

Summe über alle  $N$  Teilchen entspricht der Summe über alle Einzeilerbeiträge eines Teilchens; z.B.  $i=1$

explizit für  $N=2$

$$|\Phi^{(-)}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2!}} (\Phi_{\alpha_1}^{(1)} \Phi_{\alpha_2}^{(2)} - \Phi_{\alpha_1}^{(2)} \Phi_{\alpha_2}^{(1)})$$

z.B.  $\langle \Phi^{(-)} | \hat{H}^{(1)} | \Phi^{(-)} \rangle = \frac{1}{2} \langle \Phi_{\alpha_1}^{(1)} | \langle \Phi_{\alpha_2}^{(2)} | \hat{H}^{(1)} | \Phi_{\alpha_1}^{(1)} \rangle | \Phi_{\alpha_2}^{(2)} \rangle$

$$= \frac{1}{2} \langle \Phi_{\alpha_1}^{(1)} | \langle \Phi_{\alpha_2}^{(2)} | \hat{H}^{(1)} | \Phi_{\alpha_1}^{(1)} \rangle | \Phi_{\alpha_2}^{(2)} \rangle$$

$$= \frac{1}{2} \langle \Phi_{\alpha_1}^{(1)} | \langle \Phi_{\alpha_2}^{(2)} | \hat{H}^{(1)} | \Phi_{\alpha_1}^{(1)} \rangle | \Phi_{\alpha_2}^{(2)} \rangle$$

$$+ \frac{1}{2} \langle \Phi_{\alpha_1}^{(2)} | \langle \Phi_{\alpha_2}^{(1)} | \hat{H}^{(1)} | \Phi_{\alpha_1}^{(2)} \rangle | \Phi_{\alpha_2}^{(1)} \rangle$$

$$= \frac{1}{2} \langle \Phi_{\alpha_1}^{(1)} | \hat{H}^{(1)} | \Phi_{\alpha_1}^{(1)} \rangle + \frac{1}{2} \langle \Phi_{\alpha_2}^{(1)} | \hat{H}^{(1)} | \Phi_{\alpha_2}^{(1)} \rangle$$

$$= \frac{1}{2} \sum_{k=1}^2 \langle \Phi_{\alpha_k}^{(1)} | \hat{H}^{(1)} | \Phi_{\alpha_k}^{(1)} \rangle$$

-  $\hat{H}^{(i)}$  wirkt nur auf  $\Phi_{\alpha_i}^{(i)}$

- Orthogonalität:

$$\langle \Phi_{\alpha_k}^{(i)} | \Phi_{\alpha_l}^{(i)} \rangle = \delta_{k,l}$$

analoges Ergebnis für  $\langle \Phi^{(-)} | \hat{H}^{(2)} | \Phi^{(-)} \rangle \rightarrow$  q.e.d.

andere Berechnung Zweiteilerbeiträge ( $\rightarrow$  nötig)

$$\langle \Phi_N^{(-)} | \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i} \hat{H}^{(ij)} | \Phi_N^{(-)} \rangle$$

$$\hat{H}^{(ij)} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{|r_i - r_j|}$$

$$= \dots = \frac{1}{2} \sum_{\mu} \sum_{\nu \neq \mu} \left( \langle \Phi_{\alpha_{\mu}}^{(1)} \langle \Phi_{\alpha_{\nu}}^{(2)} | \hat{H}^{(\mu\nu)} | \Phi_{\alpha_{\mu}}^{(1)} \rangle | \Phi_{\alpha_{\nu}}^{(2)} \rangle \right.$$

Summe über  
Quantenzustände

$$\left. - \langle \Phi_{\alpha_{\mu}}^{(1)} | \langle \Phi_{\alpha_{\nu}}^{(2)} | \hat{H}^{(\mu\nu)} | \Phi_{\alpha_{\mu}}^{(2)} \rangle | \Phi_{\alpha_{\nu}}^{(1)} \rangle \right)$$

bedeutet:  
Wirk-Vertauschung der  
Teilchenindizes durch  
Umtausch der Permutationen:  
in  $S_N$  !!

$\Leftrightarrow$  der zweite Term resultiert (wegen)  
aus der Antisymmetrisierung!

Weitere Auswertung des Energiefunktionals in der Ortsdarstellung

Wahlort: Benutze für die Einbaufunktionen Produkte aus Orts- und Spinfunktionen!

(also keine Spin-Bahn-Wechselwirkung)

Quantenzahl

$\alpha \rightarrow \nu, \sigma_{\nu}$  Quantenzahl für die Spinfunktion

Quantenzahl für Ortswellenfunktion

$$\langle \underline{n} m_s | \Phi_{\alpha} \rangle \Rightarrow \Phi_{\nu \sigma_{\nu}}(\underline{r}) \delta_{\sigma_{\nu} m_s} \quad \text{mit } \sigma_{\nu} = \uparrow, \downarrow$$

Kronecker-Delta

$$\text{mit } \sum_{m_s} \int d\underline{r} | \underline{n} m_s \rangle \langle \underline{n} m_s | = 1$$

$$| m_s = +\frac{1}{2} \rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}$$

$$| m_s = -\frac{1}{2} \rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$$