

II.3. Hartree-Fock-Näherung

betrachte N Elektronen in äußerem Potential $V(r_i)$ mit abstoßender Coulomb-Wechselwirkung ^{Einzelchen-} ~~(z.B. Kernpotential)~~

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

→ Hamiltonian:

$$\hat{H}_{\text{full}} = \sum_{i=1}^N \underbrace{\left(\frac{\hat{p}_i^2}{2m} + V(r_i) \right)}_{\substack{\hat{H}(i) \\ \text{Einzelchen-} \\ \text{Hamiltonian}}} + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N \underbrace{U(|r_i - r_j|)}_{\substack{\hat{H}(ij) \\ \text{Zwei-Elektronen-} \\ \text{Hamiltonian}}}$$

Wechselwirkung:

→ Eigenzustände von \hat{H}_{full} sind nicht mehr Produkte von Einzelchenzuständen, Gesamtenergie ist nicht mehr Summe von Einzelchenenergien!

→ Eigenwertproblem ist nicht exakt lösbar!

Ziel: Ersetze \hat{H}_{full} durch möglichst "guten" effektiven Einzelchen-Hamiltonian

d.h. ersetze Coulomb-Abstoßung durch effektives Feld, dessen muß selbstkonsistent bestimmt werden!

("Mean-field"-Zugang)

Benutze dazu das Ritz-Edo-Variationsprinzip

Exkurs:

betrachte Erwartungswert eines hermiteschen Operators \hat{A} und Zustand $|\psi\rangle$ mit endl. Norm

$$\langle A \rangle_\psi = \frac{\langle \psi | \hat{A} | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle}$$

Dann gilt:

- Jeder Zustand $|\psi\rangle$, für den der Erwartungswert $\langle A \rangle_\psi$ extremal wird, ist ein Eigenzustand von \hat{A} !!
- Die zugehörigen Eigenwerte sind gerade die Extremalwerte von $\langle A \rangle_\psi$

$$\delta \langle A \rangle_\psi \stackrel{!}{=} 0$$

Extremalisierung $\Rightarrow |\psi_0\rangle$

am Extremum gilt:

$$\hat{A} |\psi_0\rangle = \langle A \rangle_{\psi_0} |\psi_0\rangle$$

Anwendung auf $\hat{A} = \hat{H}$ (Hamiltonoperator)

bilde $\langle H \rangle_\psi = \frac{\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle}$, extremalisieren.

beachte außerdem

$$\langle H \rangle_\psi \geq E_0$$

Grundzustandsenergie

deun: entwickle $|\psi\rangle = \sum_n \alpha_n |E_n\rangle$

normiert
Eigenzustände, orthogonal

$$\langle H \rangle_\psi = \frac{\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} = \frac{\sum_{n,m} \alpha_n^* \alpha_m \langle E_n | \hat{H} | E_m \rangle}{\sum_{n,m} \alpha_n^* \alpha_m \langle E_n | E_m \rangle} = \frac{\sum_n E_n |\alpha_n|^2}{\sum_n |\alpha_n|^2}$$

$$\geq E_0 \frac{\sum_n |\alpha_n|^2}{\sum_n |\alpha_n|^2} = E_0$$

— da jedes $E_n \geq E_0$

$\Rightarrow \langle H \rangle_\psi$ bildet obere Schranke für E_0 !!

Verfahrensweise:

- Wähle Testzustand $|\psi\rangle$
- Berechne $\langle H \rangle_\psi$ und extremalisiere bezgl. der Zustände
- das berechnete $\langle H \rangle_{\psi_0}$ am Extremum bildet die Näherung von E_0 , die zugehörigen Zustände $|\psi_0\rangle$ sind die "optimalen" Zustände!

Ende Textes

Anwendung auf $\hat{H}_{\text{full}}|\phi\rangle = E|\phi\rangle$

— Vielteilchenzustand

1. Hartree-Gleichungen

Benutze für $|\phi\rangle$ einen einfachen Produktansatz aus Einzelteilchenzuständen (ohne Antisymmetrisierung !!)

$$|\phi_i\rangle = \underset{\substack{\uparrow \\ \text{abschließend}}}{\varphi_i(\underline{r}_i)} \quad \text{mit} \quad \int d\underline{r}_i \varphi_i^*(\underline{r}_i) \varphi_i(\underline{r}_i) = 1$$

$$|\phi\rangle = \phi(\underline{r}_1, \dots, \underline{r}_N) = \varphi_1(\underline{r}_1) \dots \varphi_N(\underline{r}_N)$$

$$\langle \phi | \phi \rangle = \int d\underline{r}_1 \dots \int d\underline{r}_N \phi^*(\dots) \phi(\dots) = 1$$

Ziel: Gewinnung des optimalen Satzes von Einzelteilchenfunktionen, effiziente Einbildungsgleichung

Betrachte dazu

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

Einsetzen von \hat{H}_{full}

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

benutze $|\phi\rangle$ faktoriisiert in Einzelteilchenzustände

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

$$\text{und } \langle \phi | U(|r_1 - r_2|) | \phi \rangle = \langle \varphi_1 \varphi_2 | U(|r_1 - r_2|) | \varphi_1 \varphi_2 \rangle$$

Teilchen 1, 2

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

Abschließung

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

Konkret: Suche des Extremums unter der Nebenbedingung $\langle \varphi_i | \varphi_i \rangle \stackrel{!}{=} 1$

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

Lagrange-Multiplikatoren

Warum Nebenbedingung??

$\varphi_i(r_i)$ i.A. komplex, im Prinzip können wir unabhängig
Real- und Imaginärteil variieren! \Leftrightarrow wir können φ_i und
Hier variieren wir
bezgl. φ_i^* φ_i^* als unabhängige
Variable auffassen

Dann muss aber die Normierung garantiert sein!

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

Soll für beliebige Variation $\delta \varphi_i^*$ gelten

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

$i=1, \dots, N$

Eigenwertgleichung! $\lambda_i \stackrel{!}{=} \text{Eigenwert}$

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V_i(\mathbf{r}_i) + V_i^{\text{eff}}(\mathbf{r}_i) \right] \varphi_i(\mathbf{r}_i) = \lambda_i \varphi_i(\mathbf{r}_i) \quad (*)$$

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

"Hartree-Gleichungen"

Interpretation:

erster Term: kinetische Energie der Elektronen

zweiter Term: externes Potential (z.B. Kernpotential, Störpotential im Festkörper)

dritter " : Effektiv, abschließendes Potential, das von der Coulombwechselwirkung mit den $N-1$ anderen Elektronen herrührt!

λ_i : Energieeigenwerte E_i

Vorgehensweise zur (numerischen) Lösung:

- Starte mit Anfangsfunktion $\varphi_i^{(0)}$ \Rightarrow Nullter Ordnung φ_i^0, E_i^0

- Berechne Veff

\Rightarrow Erste Ordnung φ_i^1, E_i^1 usw

\Rightarrow Iteration

"Methode des selbstkonsistenten Feldes"

("mean-field")

2. Hartree-Fock-Gleichungen

Der für die Hartree-Gl. verwendete Produktausatz für $|\phi\rangle$ berücksichtigt nicht das Pauli-Prinzip!

Benutze nun die antisymmetrisierten Zustände

$$|\Phi_N^{(-)}\rangle = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_N^{(-)} |\phi_{\alpha_1}^{(1)} \phi_{\alpha_2}^{(2)} \dots \phi_{\alpha_N}^{(N)}\rangle$$

$$\langle \phi_N^{(-)} | \phi_N^{(-)} \rangle = 1$$

$$\Rightarrow \text{betrachte: } \langle \hat{H}_{\text{full}} \rangle_{\phi} = \langle \phi_N^{(-)} | \hat{H}_{\text{full}} | \phi_N^{(-)} \rangle$$

Berechne Einzelbeiträge:

$$\begin{aligned} \sum_{i=1}^N \langle \phi_N^{(-)} | \hat{H}^{(i)} | \phi_N^{(-)} \rangle &= N! \sum_{i=1}^N \langle S_N^{(-)} \phi_{\alpha_1}^{(1)} \dots | \hat{H}^{(i)} | S_N^{(-)} \phi_{\alpha_1}^{(1)} \dots \rangle \\ &= N! \sum_{i=1}^N \langle \phi_{\alpha_1}^{(1)} \dots | (S_N^{(-)})^\dagger \hat{H}^{(i)} S_N^{(-)} | \phi_{\alpha_1}^{(1)} \dots \rangle \end{aligned}$$

benutze: $(S_N^{(-)})^\dagger = S_N^{(-)}$, $[\hat{H}^{(i)}, S_N^{(-)}]$
 und $(S_N^{(-)})^2 = S_N^{(-)}$

$$= N! \sum_{i=1}^N \langle \phi_{\alpha_1}^{(1)} \dots \phi_{\alpha_N}^{(N)} | \hat{H}^{(i)} S_N^{(-)} | \phi_{\alpha_1}^{(1)} \dots \phi_{\alpha_N}^{(N)} \rangle$$

nicht antisymmetrisch

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

Selbstdeterminante (antisymmetrisch)

Ergebnis

$$\begin{aligned} \sum_{i=1}^N \langle \phi_N^{(-)} | \hat{H}^{(i)} | \phi_N^{(-)} \rangle \\ = \sum_{k=1}^N \langle \phi_{\alpha_k}^{(1)} | \hat{H}^{(1)} | \phi_{\alpha_k}^{(1)} \rangle \end{aligned}$$



Summe über alle ~~Teilchen~~ N Teilchen entspricht also einer Summe über die mögl. Einzelteilchenzustände, z.B. die von Teilchen 1 !!

(unter der Annahme, dass alle N Teilchen dasselbe äußere Potential spüren !!)

Zweitteilchenbeiträge:

$$\frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} \langle \phi_N^{(-)} | \hat{H}^{(ij)} | \phi_N^{(-)} \rangle \quad \text{mit } \hat{H}^{(ij)} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}$$

$$= \dots = \frac{1}{2} \sum_{\substack{k, l \\ k \neq l}} \left(\langle \phi_{\alpha k}^{(1)} \phi_{\alpha l}^{(2)} | \hat{H}^{(ij)} | \phi_{\alpha k}^{(1)} \phi_{\alpha l}^{(2)} \rangle - \langle \phi_{\alpha k}^{(1)} \phi_{\alpha l}^{(2)} | \hat{H}^{(ij)} | \phi_{\alpha l}^{(2)} \phi_{\alpha k}^{(1)} \rangle \right)$$

z.B. Kohäs

Vertauschung der Teilchenindizes (Folge der Annahme von $\hat{S}_N^{(-)}$ auf dem Ket-Zustand !)

Weitere Auswertung:

hier Ortsdarstellung

nehme Einpartikenzustände, welche Produkte aus Orts- und Spin-Wellenfunktionen sind:

$$\langle \underline{n} m_s | \phi_{\alpha k} \rangle = \phi_{\alpha, \mathbf{r}_k}^{(n)} \int_{\mathbf{r}_k, m_s} \quad \text{mit } \mathbf{r}_k = \uparrow, \downarrow$$

Spin-Quantenzahl

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

Ergebnis Einteilchenbeitrag

$$\sum_k \langle \phi_{k, \sigma_k}^{(+)} | \hat{H}^{(+)} | \phi_{k, \sigma_k}^{(+)} \rangle = \dots = \sum_k \sum_{\sigma_k} \int d\mathbf{r} \phi_{k, \sigma_k}^{*+}(\mathbf{r}) \left(\frac{-\hbar^2}{2m} \Delta + V(\mathbf{r}) \right) \phi_{k, \sigma_k}^{+}(\mathbf{r})$$

Ergebnis Zweiteilchenbeitrag:

$$\frac{1}{2} \sum_{\substack{i, j \\ i \neq j}} \langle \phi_{i, \sigma_i}^{(-)} | \hat{H}^{(ij)} | \phi_{i, \sigma_i}^{(-)} \rangle = \dots = \frac{1}{2} \sum_{\substack{k, l \\ k \neq l}} \sum_{\sigma_k, \sigma_l} \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}'$$

$$\left[\phi_{k, \sigma_k}^{*+}(\mathbf{r}) \phi_{l, \sigma_l}^{*+}(\mathbf{r}') \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \phi_{k, \sigma_k}^{+}(\mathbf{r}) \phi_{l, \sigma_l}^{+}(\mathbf{r}') \right]$$

$$- \delta_{\sigma_k \sigma_l} \phi_{k, \sigma_k}^{*+}(\mathbf{r}) \phi_{l, \sigma_l}^{*+}(\mathbf{r}) \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \phi_{k, \sigma_k}^{+}(\mathbf{r}') \phi_{l, \sigma_l}^{+}(\mathbf{r})$$

Parallel und z. Permutiert!

Kommt aus der Summation über m_s, m_s' nach dem Ersetzten des \uparrow

Bedeutung: Da gesamte zweite Beitrag ist offensichtlich nur dann ~~ungleich~~ ungleich Null,

wenn $\sigma_k = \sigma_l$

\Leftrightarrow Spins parallel!

Minimiere nun wieder unter der Nebenbedingung, dass die Zustände normiert sind:

$$\delta \left(\langle \hat{H}_{\text{full}} \rangle_{\phi} - \sum_{k, \sigma, \zeta} \lambda_{k, \sigma, \zeta} \left(\int d\mathbf{r} \phi_{k\sigma}^*(\mathbf{r}) \phi_{k\sigma}(\mathbf{r}) \right) \right) \stackrel{!}{=} 0$$

↑
Lagrangeparameter

Das liefert die Hartree-Fock-Gleichung

$$\left[\frac{-\hbar^2}{2m} \Delta - V(\mathbf{r}) + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{\substack{\mathbf{r}, \sigma' \\ (\neq k, \zeta)}} \left(\int d\mathbf{r}' \frac{|\phi_{\mathbf{r}\sigma'}(\mathbf{r}')|^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \right) \right. \\ \left. - A_{k, \zeta} \right] \phi_{k\zeta}(\mathbf{r}) = \epsilon_{k\zeta}(\mathbf{r}) \phi_{k\zeta}(\mathbf{r})$$

Coulombrepulsion

mit $A_{k\zeta} = \sum_{\mathbf{r}' \neq \mathbf{r}} \int d\mathbf{r}' \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \frac{\phi_{\mathbf{r}\zeta}^*(\mathbf{r}') \phi_{k\zeta}(\mathbf{r}) \phi_{\mathbf{r}\zeta}(\mathbf{r}')}{\phi_{k\zeta}(\mathbf{r})}$
 „Austauschterm“

- nicht lokal in \mathbf{r}, \mathbf{r}'
- wird ausschließlich von dens. Elektronen beeinflusst, deren Spin parallel zum betrachteten Spin ist