

II.3. Hartree-Fock-Näherung

Problemstellung: Wir betrachten N Elektronen im äußeren Potential $V(\mathbf{r}_i)$ $i=1, \dots, N$
und abstoßender Coulombrepulsion

$$U(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) = \frac{e_0^2}{4\pi \epsilon_0} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}$$

z.B. Kernpotential

Hamiltonian:

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

Der letzte Term koppelt jeweils 2 Teilchen

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

Die Grundenergie ist nicht mehr Summe der Einzelteilchenenergie!

⇒ ~~Das~~ Eigenwertproblem ist nicht mehr exakt lösbar!

Ziel: Ersetze \hat{H}_{full} durch einen möglichst guten "effektiven" Einzelteilchenhamiltonian

(bzw. ersetze die SG zu \hat{H}_{full} durch eine effektive Einzelteilchen-SG)

⇐ die Coulomb-Abstoßung zw. den Elektronen wird durch ein effektives Feld ersetzt
(wie wir sehen werden!)

Dieses effektive Feld muß selbstkonsistent berechnet werden!

Benutze dazu das (Ritzsche) Variationsverfahren

Kurzer Exkurs dazu:

• Betrachte Selbstadj. hermitesche Operate \hat{A} und Zustand $|\psi\rangle$ mit endlicher Norm.
 ($|\psi\rangle$ ist aber i.A. kein Eigezustand von \hat{A} !)

• Betrachte Erwartungswert

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

hier der Einfachheit halber für Einheitsnormsystem, Statistik geht auch für N Teilchen!

Dann gilt:

- Jeder Zustand $|\psi\rangle$, für den $\langle \hat{A} \rangle_\psi$ extremal wird, ist Eigenzustand von \hat{A} (hier ohne Beweis)
- Die zugehörige Eigenwerte sind gerade die Extremalwerte

$$(\hat{A} | \psi_0 \rangle = \langle \hat{A} \rangle_{\psi_0} | \psi_0 \rangle \quad \text{Zustand, der } \langle \hat{A} \rangle \text{ extremalisiert}$$

Rayleighs Extremalprinzip (Variationsprinzip)

Ritz'sches Verfahren

\Rightarrow Variationsverfahren für den Fall $\hat{A} = \hat{H}$
 Hamiltonoperatoren

betrachte also $\frac{\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle}$

es gibt ununter $\frac{\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} \geq E_0$

Grundzustandsenergie

denn:

sei $\hat{H} | E_n \rangle = E_n | E_n \rangle$

und $\sum_n | E_n \rangle \langle E_n | = \mathbb{1}$
 Bants!

echte Eigenzustände
 orthogonale Eigenwerte \rightarrow unbekannt!

und $E_n \geq E_0$

Entwickle $|\psi\rangle$ nach $| E_n \rangle$

Energiespektrum ist nach unten beschränkt

$|\psi\rangle = \sum_n \alpha_n | E_n \rangle$

$\Rightarrow \langle \hat{H} \rangle_\psi = \frac{\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} = \frac{\sum_n \sum_m \alpha_n^* \alpha_m \langle E_n | \hat{H} | E_m \rangle}{\sum_n \sum_m \alpha_n^* \alpha_m \langle E_n | E_m \rangle}$

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

benutze $E_n \geq E_0 \forall n$!

$\Rightarrow \langle \hat{H} \rangle_\psi$ ist diese Skalar für die Grundzustandsenergie!

^{Einfaches}
Ritz'sches Verfahren:

- Wähle "Testzustand" mit Variationsparametern $\alpha_1, \dots, \alpha_M$
- Betrachte $\langle \hat{H} \rangle_\psi$ als Funktion der $\alpha_1, \dots, \alpha_M$
- ~~Variere~~ Finde das Extremum von $\langle \hat{H} \rangle_\psi$ bzgl. $\alpha_1, \dots, \alpha_M$
- $\langle \hat{H} \rangle_\psi$ ist Näherung für E_0 !
Extremum

/ Ende Exkurs

Zurück zum Vielteilchenanalog, dann ist \hat{H}_{full}

Frage: Was sind die geeigneten Zustände für die Variation von $\langle \hat{H}_{\text{full}} \rangle$

1. Hartree-Gleichungen

Benutze einfachen Produktsatz (also zunächst ohne Berücksichtigung des Symmetriecharakters!) an Einteilchenzuständen!

Ansatz: $\Phi(x_1, \dots, x_N) = \varphi_1(x_1) \dots \varphi_N(x_N)$ mit $\int dx_i \varphi_i^*(x_i) \varphi_i(x_i) = 1$
 $\int dx_1 \dots dx_N \Phi^*(\dots) \Phi(\dots) = 1$

(Wir wissen natürlich bereits, dass der einfache Produktsatz für Fermionen nicht richtig ist, hier nur zur Illustration)

Ziel nun: Gewinnung des optimalen Satzes von Einteilchenfunktionen!

Betrachte dazu das "Energiefunctional"

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

Setze \hat{H}_{full} ein (enthält Ein- und Zweiteilchenterm)

$$\langle \Phi | \hat{H}_{\text{full}} | \Phi \rangle = \langle \Phi | \sum_{i=1}^N \hat{h}^{(i)} | \Phi \rangle + \langle \Phi | \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N u(x_i - x_j) | \Phi \rangle$$

Beachte: $|\Phi\rangle$ fallsiriel in Einzelteilchenfunktion!

$$\begin{aligned} \text{z.B. } \langle \Phi | \hat{H}^{(1)} | \Phi \rangle &= \langle \varphi_1 | \hat{H}^{(1)} | \varphi_1 \rangle \overbrace{\langle \varphi_2 | \varphi_2 \rangle}^1 \dots \overbrace{\langle \varphi_N | \varphi_N \rangle}^1 \\ &= \langle \varphi_1 | \hat{H}^{(1)} | \varphi_1 \rangle = \int d\mathbf{r}_1 \varphi_1^*(\mathbf{r}_1) \hat{H}^{(1)} \varphi_1(\mathbf{r}_1) \end{aligned}$$

und ($i=1,2$)

$$\langle \Phi | U(\mathbf{r}_1, -\mathbf{r}_2) | \Phi \rangle = \langle \varphi_1 | \langle \varphi_2 | U(\mathbf{r}_1, -\mathbf{r}_2) | \varphi_1 \rangle | \varphi_2 \rangle$$

$$\left\langle \frac{-\hbar^2}{2m} \Delta_1 + V(\mathbf{r}_1) \right\rangle$$

nur Funktion für $i=1,2$ sind relevant, die anderen einfach durch Normierung einfach 1!

Man erhält:

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

Nächster Schritt:

Variation von $\langle \hat{H}_{\text{full}} \rangle_{\Phi}$ zum Auffinden der optimalen Einzelteilchenzustände!

genauer: Suche des Extremum unter der Nebenbedingung $\langle \varphi_i | \varphi_i \rangle = 1$

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

Idee hinter der Nebenbedingung?

Die $\varphi_i(\mathbf{r}_i)$ sind i.A. komplex. Im Prinzip können wir unabhängig Real- und Imaginärteil variieren \Leftrightarrow wir können φ_i^* und φ_i als "Variationsvariable" auffassen

Hier: Variiere φ_i^* (alt) und φ_i (unabhängig) ($i=1, \dots, N$)

Dann muß aber die Normierung sichergestellt werden!
 \rightarrow Nebenbedingung

Aus $(**)$ und Ausdrücke für $\langle \hat{H}_{\text{full}} \rangle_{\Phi}$

$$\Rightarrow \sum_{i=1}^N \int d\underline{r}_i \delta \varphi_i^*(\underline{r}_i) (\hat{H}^{(i)} - \lambda_i) \varphi_i(\underline{r}_i)$$

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

(Vor dem Zweitgliedem verschwindet der Faktor $\frac{1}{z}$, da φ_i^* in der Doppelsumme zweimal vorkommt!)

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

Das soll für jede beliebige Variation $\delta \varphi_i^*(\underline{r}_i)$ gelten!

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

Coulombpotenzial

Dies hat bereits die Form einer Eigenwertgleichung!

$$\left(\frac{-\hbar^2}{2m} \Delta_i + V(\underline{r}_i) + V_{\text{eff}}(\underline{r}_i) \right) \varphi_i(\underline{r}_i) \stackrel{!}{=} \lambda_i \varphi_i(\underline{r}_i)$$

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

$\overbrace{N-1 \text{ Terme}}$

Die "optimalen" Ein-Elektronenfunktion $\varphi_i(\underline{r}_i)$ erfüllen also eine effektive SG bzw. Eigenwertgleichung

Interpretation der Terme in dieser Gleichung:

- 1. Term: kinetische Energie von Elektronen $\hat{H}^{(i)}$
- 2. Term: externes Potential (z.B. Kernpotential, Gitterpotential im Festkörper) $V(\underline{r}_i)$

- 3. Term: Effektiv, abkessendes Potential, das von der Coulombrepulsion der $N-1$ anderen Elektronen herrührt!

- λ_i (auf der rechten Seite) entsprechen den effektiven Einzelenergien ϵ_i

Beachte-

Das effektive Potential $V_{\text{eff}}(r_i)$ hängt selber von φ_i bzw. φ_j ab!

⇒ Hartree-Gleichung sind implizite Gleichungen!

⇒ Diese müssen selbstkonsistent gelöst werden (numerisch!)

Auch nach numerischer Lösung ist das Problem nicht exakt gelöst, da wir von (unzureichenden) Testzuständen ausgehen sind!

(Bemerkung: Hartree-Gleichung haben den Charakter einer Molekularfeldtheorie (mean-field-Theorie) durch das Aufbrechen des effektiven Potentials)

2. Hartree-Fock-Gleichung (für Fermionen)

Der für die Hartree-Gl. verwendete Produkthansatz berücksichtigt nicht das Pauli-Prinzip!

Benutzt nun drei antisymmetrisierte Zustände

$$|\Phi_N^{(-)}\rangle = \frac{1}{\sqrt{N!}} \int_N^{(-)} |\Phi_{\alpha_1}^{(+)} \dots \Phi_{\alpha_N}^{(+)}\rangle = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot \end{vmatrix}$$

Slaterdeterminante

als Testfunktion.

Durch Anwenden des Variationsverfahren sollen wieder optimale Einzelchenzustände gefunden werden

(Beachte: immer nach Normierung wegen Zweiteilchen-Kopplung in \hat{H}_{Full})

Behaupte

$$\langle \hat{H}_{\text{Full}} \rangle_{\phi} = \langle \phi_N^{(-)} | \hat{H}_{\text{Full}} | \phi_N^{(-)} \rangle \quad (\langle \phi_N^{(-)} | \phi_N^{(-)} \rangle = 1)$$

Beweis: Eindeutigkeitsatz

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

es gilt:

$$\begin{aligned} (\hat{S}_N^{(-)})^{\dagger} &= \hat{S}_N^{(-)} \\ [\hat{H}^{(i)}, \hat{S}_N^{(-)}] &= 0 \\ (\hat{S}_N^{(-)})^2 &= \hat{S}_N^{(-)} \end{aligned}$$

$\underbrace{\hat{S}_N^{(-)}}_{\hat{H}^{(i)} \hat{S}_N^{(-)} \hat{S}_N^{(-)}}$

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

$\frac{1}{N!} \begin{vmatrix} \cdot & & \\ & \cdot & \\ & & \cdot \end{vmatrix}$

Es gilt (hier ohne Beweis, behaupte z.B. explizit $N=2$..)

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

Summe über alle N Teilchen entspricht der Summe über die möglichen Einzelteilchen, z.B. die von Teilchen (1)