

3.2. Hartree-Fock-Lagrangedichte

Idee für Einteilchennäherung:

$\psi_{us}(\vec{r})$, E_{us} selbstkonsistent bestimmen unter HF-Näherung

dazu direkte Herleitung v. Lagrangegleichungen f. ψ_{us}

Zunächst $\langle H \rangle_{HF} \rightarrow L, \mathcal{L} \rightarrow \psi_{us}(\vec{r})$ mit Lagrange Technik

$$\langle H \rangle_{HF} = \sum_{\substack{us \\ u's'}} \int d^3r \psi_{us}^*(\vec{r}) \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m_0} + \frac{q\phi(\vec{r})}{\hbar c} \right\} \psi_{us}(\vec{r}) \langle a_{us}^\dagger(t) a_{u's'}(t) \rangle_{HF}$$

$\psi_{us}(\vec{r})$: nicht frei wählen, sondern berechnen
ist also zur Zeit offen.

$$+ \sum_{\substack{u_1 s_1 \\ u_2 s_2 \\ u_3 s_3 \\ u_4 s_4}} \frac{q^2}{2} \int d^3r \int d^3r' \frac{\psi_{u_1 s_1}^*(\vec{r}) \psi_{u_2 s_2}(\vec{r}') \psi_{u_3 s_3}(\vec{r}) \psi_{u_4 s_4}(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \delta_{s_1 s_4} \delta_{s_2 s_3}$$

HF-Näherung \rightarrow

$$\cdot \langle a_{u_1 s_1}^\dagger(t) a_{u_2 s_2}^\dagger(t) a_{u_3 s_3}(t) a_{u_4 s_4}(t) \rangle_{HF}$$

$$\approx \langle a_{u_1 s_1}^\dagger a_{u_4 s_4} \rangle \langle a_{u_2 s_2}^\dagger a_{u_3 s_3} \rangle - \langle a_{u_1 s_1}^\dagger a_{u_3 s_3} \rangle \langle a_{u_2 s_2}^\dagger a_{u_4 s_4} \rangle$$

\rightarrow man $\langle H \rangle$ als Fkt v. Einteilchengröße berechnen

wird 2. besten Annahme:

(i) stationäre Zustände: keine explizite Zeitabhängigkeit

$$a_u(t) \rightarrow a_u(t=0) e^{i\epsilon_u t} \text{ über Heisenberggleichg.}$$

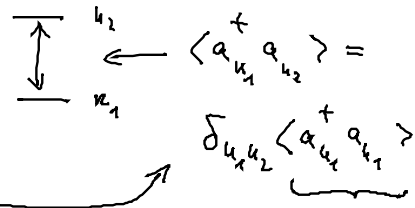
ϵ_k ist unbekannt

(ii) kein extern Feld,
gleichzeitige Annahme

→ keine Superposition

$$\rightarrow \langle a_{k_1}^\dagger a_{k_2} \rangle = \delta_{k_1 k_2} \cdot f_{k_1}$$

Fermifunktion (ϵ_{k_1})



Besetzungszahl im
Zustand k_1

$$\langle H \rangle_{HF} = \sum_{k_1 s_1} \int d^3 r \varphi_{k_1 s_1}^*(\vec{r}) \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m_0} \Delta + q \rho_{\text{ext}}(\vec{r}) \right\} \varphi_{k_1 s_1}(\vec{r}) f_{k_1 s_1}$$

$$+ \sum_{\substack{k_1, s_1 \\ k_2, s_2}} \frac{q^2}{2} \int d^3 r \int d^3 r' \frac{\varphi_{k_1 s_1}^*(\vec{r}) \varphi_{k_2 s_2}^*(\vec{r}') \varphi_{k_2 s_2}(\vec{r}') \varphi_{k_1 s_1}(\vec{r})}{4\epsilon_0 |\vec{r} - \vec{r}'|} \delta_{s_1 s_2} \delta_{s_1 s_2}$$

$$f_{k_1 s_1} f_{k_2 s_2} \left(\delta_{k_1 k_2} \delta_{s_1 s_2} - \delta_{k_1 k_2} \delta_{s_1 s_2} \right)$$

gleichg. f. $\varphi_{k s}$ folgt aus Lagrange multipl. bestimmen:

$$\mathcal{L} = \underbrace{\mathcal{T}}_{\text{kinetisch } E} - \underbrace{\mathcal{V}}_{\text{potenziell } E}$$

$$\mathcal{T} = \mathcal{T}_1 + \mathcal{T}_2 \quad (\text{aus VL Feldgleichung abgeleitet})$$

$$\mathcal{T}_1 = \frac{i\hbar}{2} (\dot{\psi}^\dagger \psi - \psi^\dagger \dot{\psi}) \quad \text{mit: } \psi = \sum_{k s} \varphi_{k s}(\vec{r}) a_{k s} e^{-i \frac{\epsilon_{k s}}{\hbar} t}$$

$$= \frac{1}{2} \sum_{\substack{u_s \\ u_{s'}}} (\epsilon_{u_s} a_{u_s}^\dagger a_{u_s} + \epsilon_{u_{s'}} a_{u_{s'}}^\dagger a_{u_{s'}}) \varphi_{u_{s'}}^*(\vec{r}) \varphi_{u_s}(\vec{r})$$

$$\langle T_1 \rangle = \sum_{\substack{u_s \\ \text{HF}}} \epsilon_{u_s} \int_{u_s} \varphi_{u_s}^*(\vec{r}) \varphi_{u_s}(\vec{r})$$

$\langle T_2 \rangle$ ist durch die erste Zeile in $\langle H_{\text{HF}} \rangle$ bereits gegeben.

alle Terme aufsummieren:

$$\mathcal{L}_{\text{HF}} = \sum_{u_{s'}} \int_{u_{s'}} \varphi_{u_{s'}}^*(\vec{r}) \left\{ \epsilon_{u_{s'}} + \frac{\hbar^2}{2m_0} \Delta - \int \phi_{\text{ker}}(\vec{r}') \right\} \varphi_{u_{s'}}(\vec{r})$$

dieser Anteil unterscheidet sich nicht v. bekannte Schrödinger-Gl.

~~$\frac{1}{2} \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{\substack{u_1, s_1 \\ u_2, s_2}} \int d^3r' \frac{\varphi_{u_1, s_1}^*(\vec{r}) \varphi_{u_2, s_2}^*(\vec{r}') \varphi_{u_2, s_2}(\vec{r}') \varphi_{u_1, s_1}(\vec{r})}{|\vec{r} - \vec{r}'|}$~~

hinweg wg. \mathcal{L}

$$\int_{u_1, s_1} \int_{u_2, s_2} (\delta_{u_1, u_2} \delta_{s_1, s_2} - \delta_{u_1, u_3}^{s_1, s_2} \delta_{u_2, u_4}^{s_2, s_1})$$

und \mathcal{L} wird später nach $\varphi_{u_s}^*(\vec{r})$ abgeleitet werden
 dabei wird Ableitung nach $\varphi_{u_s}(\vec{r})$ vergessen! \Rightarrow
 die Terme sind identisch \rightarrow ~~$\frac{1}{2}$~~

3.3. Hartree-Fock-Gleichung

$\mathcal{L} = \mathcal{L}(\varphi^*, \varphi)$: funkt. f. φ wird bestimmt durch

die Euler-Lagrange-Gleichung f. Felder:

$$\frac{\partial}{\partial t} \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{\varphi}_{4s}^*} + \sum_{\alpha} \frac{\partial}{\partial \alpha} \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \varphi_{4s/\alpha}^*} = \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \varphi_{4s}^*}$$

φ_{4s}^* als Variable:

$$\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{\varphi}_{4s}^*} = 0 \quad \text{weil konstant} \quad \text{stationär}$$

$$\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \varphi_{4s/\alpha}^*} = 0 \quad (\text{Konditionen})$$

$$\Downarrow \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \varphi_{4s}^*} \stackrel{!}{=} 0, \quad \text{mit Bedingung: } \frac{\partial \varphi_{4s}^*}{\partial \varphi_{4s}^*} = \delta_{4s}$$

$$E_{4s} \varphi_{4s}(\vec{r}) \int_{4s'}^{\dots} = \left(-\frac{\hbar^2 \Delta}{2m} + q \phi_{\text{Kern}} \right) \varphi_{4s}(\vec{r}) \int_{4s'}^{\dots}$$

$$+ q \int d\tau' \frac{q \sum_{4s'} \varphi_{4s'}^*(\vec{r}') \varphi_{4s'}(\vec{r}')}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r} - \vec{r}'|} \varphi_{4s}(\vec{r}) \int_{4s'}^{\dots}$$

$$- q \int d\tau' \frac{q \sum_{4s'} \varphi_{4s'}^*(\vec{r}') \varphi_{4s'}(\vec{r}')}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r} - \vec{r}'|} \varphi_{4s}(\vec{r}') \int_{4s'}^{\dots} \delta_{4s'}$$

stationäre Hartree-Fock-Gleichung

Bemerkung:

a) 1. Zeile: stationäres E -Eigenwertproblem mit E_{4s} f. EF $\varphi_{4s}(\vec{r})$ bestimmt durch Schrödingergleichg. im Selbstwert im Kernpotential

b) 2 und 3. Zeile: Elektron im Potential aller anderen Elektronen
aber als Teilchen

2. Zeile: $-q \phi_{\text{Hartree}}(\vec{r}) \psi_{\text{AS}}(\vec{r})$

$$\phi_{\text{Hartree}}(\vec{r}) = \int d^3r' \frac{q \rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'| 4\pi\epsilon_0}$$

$$q \rho(\vec{r}') = q \sum_{u's'} \psi_{u's'}^*(\vec{r}') \psi_{u's'}(\vec{r}') f_{u's'}$$

„klassisch Ladungsdichte“ $\hat{=}$

Ladung und $\psi_{u's'}^* \psi_{u's'} \hat{=}$ AW Dichte, und Besetzung $f_{u's'}$

Beweg. d. Elektrons im klassisch Potential der anderen Elektronen

wichtig: W ist existiert und alle andere El, egal welche Spin hat!

($\sum_{s'}$ ohne Einschränkungen!)

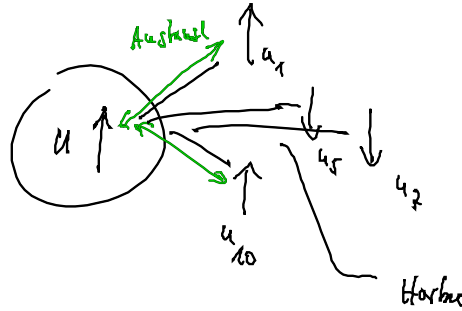
3. Zeile: $-q \phi_{\text{Fock}}(\vec{r}') \psi_{\text{AS}}(\vec{r}')$

$$\phi_{\text{Fock}}(\vec{r}') = \int d^3r'' \frac{q \rho_A(\vec{r}', \vec{r}'')}{|\vec{r}' - \vec{r}''| 4\pi\epsilon_0}$$

$$q \rho_A(\vec{r}', \vec{r}'') = q \sum_{u's'} \psi_{u's'}^*(\vec{r}') \psi_{u's'}(\vec{r}'') \underline{f_{u's'}} \underline{\delta_{s's''}}$$

Die W ist es existiert wenn die Elektron den selben Spin haben.

Austausch v. Elektron koordinat im Ugl. zu klassisch W.



c) komplette Analyse zum Heliumatom,

Interpretation komplett analog: Mass. Dichte, Austauschloch

d) HF Gleichung stellt ein nichtlinear Gleichungssystem f .

Einzelorbitale φ , ebenso f . durch Energien: $E_{\text{HF}}(\varphi)$, E_{HF}

Orbitale werden nach Lösg. nach E_{HF} geordnet mit aufsteigender Energie und vor allem mit z besetzt

e) Lösg. der Gleichung erfolgt iterativ:

1. Näh. Wellenfunktion φ mit Kernladungszahl Z der Elektronen
Gleichung auf rechte Seite und ρ , ρ_A bestimmen.

$\varphi_{\text{HF}}^{(2)}$ ausrechnen, und immer so weiter

\Rightarrow nach Konvergenz \exists Satz v. E_{HF} , φ_{HF}

z.B. bei Helium identische Ergebnisse zu Hartree VL

3.5. Hartree-Verfahren

Ziel: einfachere Zahlen symmetrisches Modellpotential ableiten

$$E_{\text{us}} \varphi_{\text{us}} = \left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \int d^3r' \frac{\rho(r')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} \right) \varphi_{\text{us}}(\vec{r})$$

$\underbrace{\int d^3r' \frac{\rho(r')}{|\vec{r}-\vec{r}'|}}_{f(|\vec{r}|)}$

(i) Fock potential ungelöst

(ii) Zentralsymmetrie erweitzern durch: $\int d^3r' \frac{\rho(r')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} \rightarrow$ über δ gemittelt

$$\langle \cdot \rangle = \frac{1}{4\pi} \int d\Omega \cdot \rightarrow f(|\vec{r}|=r)$$

4. Abriss: Elektronenstruktur der Atome

Ziel: Bestimmung der Elektronenkonfiguration im Sinn der Chemie

4.1. Zentralfeldmodell

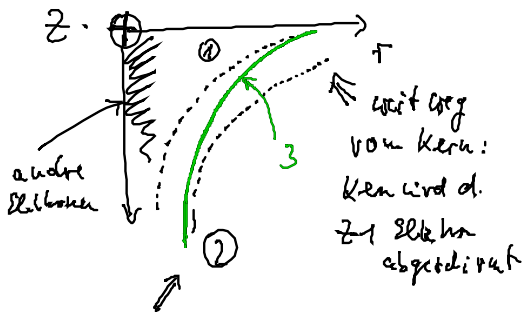
$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta + V_{\text{Zahl}}(r)$$

1 Elektron im Zentralpotential (Z.F.)

①: $-\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$ 1 Proton ($r \rightarrow \infty$)

②: $-\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}$ Z Proton ($r \rightarrow 0$)

③: $V_{\text{Zahl}}(r)$



nah am Kern (r klein)

\rightarrow sieht alle Protonen

es gilt Abweicg. vom $\frac{1}{r}$ Potential, aber es bleibt Zentralpotential

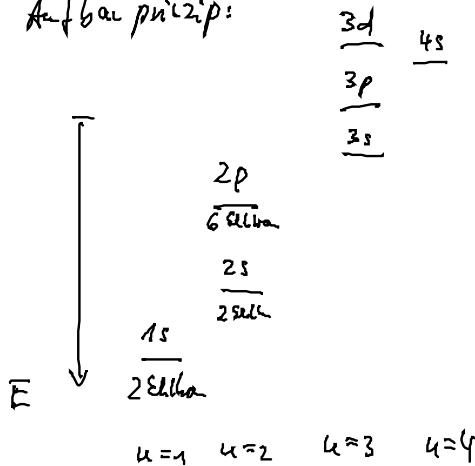
$$\rightarrow \varphi(\vec{r}) = \underbrace{Y_{lm}(\vartheta, \varphi)}_{\text{Zentralpotential}} R_{nl}(r)$$

vier Drehimpuls
separierbar (Zahl problem)

→ $\varepsilon = \varepsilon_{nl}$, wie im $\frac{1}{r}$ Potential ist $\varepsilon_n = -\frac{Ry}{n^2}$

dh. Startg bzgl. l wird aufgehoben.

→ Aufbauprinzip:



← (i) $\varepsilon = \varepsilon(l, l)$

(ii) Lücken Drehimpulse

liegen energetisch höher

größere Abstände

zum Kern → weniger Bindung

beachte beim Bild der Elektronen: Pauliprinzip, Antisymmetrie

4.2. Klassifizierung der Zustände in Termen

Term $\hat{=}$ Symbol f. Zustand d. Elektronen nach Haupt- und Bahndm

$k \leftarrow$ Anzahl der Elektronen

$\begin{array}{c} u \quad l \\ \nearrow \quad \uparrow \\ \text{Haupt QZ} \quad \text{Drehimpuls} \end{array}$

$N: 1s^2, 2s^2, 2p^3 \quad (Z=7)$

Frage: wie sind die Elektronen in den jeweiligen Term konfiguriert?

4.3. Klassifizierung und Untertermen

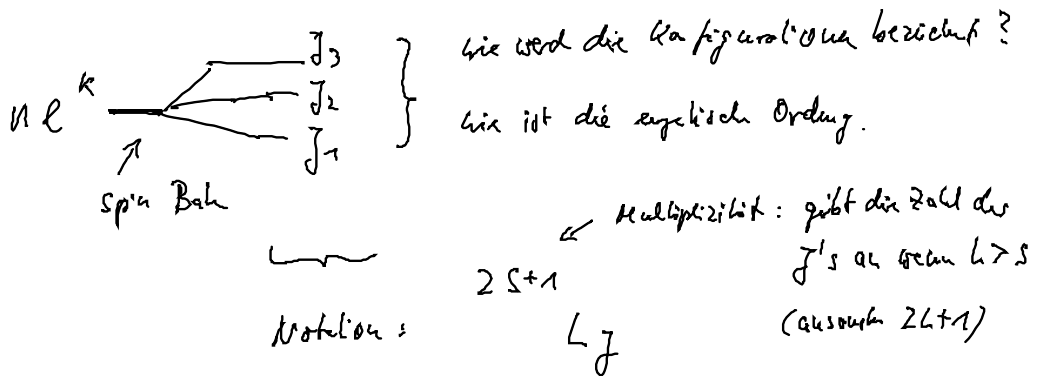
- wie sind die El. in der Terme konfiguriert:
- welche Quantenzahlen sind ganz QZ?
- Vielteilchenkonfig. von $2p^3$ kann als Produkt v. Gesamtspin und Ort gesehen werden:
 - Gesamtspin mit $\vec{S} = \sum_i \vec{S}_i$ gibt QZ S
 - $[H, \vec{S}] = 0$
 - Gesamtimpuls mit $\vec{L} = \sum_i \vec{L}_i$ gibt QZ L
 - $[H, \vec{L}] = 0$

a) ohne Spin-Bahn: sind die Zustände $|u, l, L, S, M_S, M_L\rangle$

b) mit Spin-Bahn: $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S} \rightarrow$ nur QZ J, M_J

sind die Zustände $|u, l, L, S, J, M_J\rangle$

Es existieren verschiedene S, L, J f. Zustand



energetische Abfolge der Untertermen:

bestimmt durch Hund'sche Regeln f. tiefste Terme:

- 1/ Inwieweit ein Unterterm wird $S = \text{maximal}$ realisiert
(Austausch wird optimiert)

2/ Wenn 2 verschiedene Elektronen zu $S = \text{maximal}$ geht
so muß L maximiert werden
(geringe Coulombabsbg. für große L)

3/ Zustand mit $S, L = \text{maximal}$
wobei $J = |L - S|$ wenn der Term weniger als $\frac{1}{2}$ gefüllt
 $J = |L + S|$ sonst