

4.6. Hartree - Fock - Näherung

Ziel: Die Elektron-Elektron-WW soll in selbstkonsistenter Weise im Potenzial $V(\mathbf{r})$ der Einteilchen-Schrödinger beschrieben werden:

$$\left[\frac{p^2}{2m} + V(\mathbf{r}) \right] \psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = E(\mathbf{k}) \psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$$

• Erinnerung: zuvor wurde Bandstruktur $E(\mathbf{k})$ im period. Potenzial berechnet
jetzt: Annahme eines konstanten Potentials (also keine Gitterpotentiale)

• $H_E \phi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = E \phi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$ Ausgangspunkt ist Schrödingergleichung für Elektronenanteil der N Elektronen

mit $H_E = \sum_{i=1}^N \left(\underbrace{\frac{p_i^2}{2m} + V(\mathbf{r}_i)}_{H_i} \right) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N \underbrace{\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}}_{H_{ij}}$

Produktansatz: $\phi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = \prod_{i=1}^N \psi_i(\mathbf{r}_i)$ $\langle \mathbf{r} | \psi_i \rangle = \psi_i(\mathbf{r})$

↑ Einteilchen-Wellenfunktion

- Wegen Elektron-Elektron WW (H_{ij}) separiert die Schrödingergleichung nicht!

→ ϕ ist kein Energie-Eigenzustand

Trotzdem suchen wir ϕ , das den Energie-Erwartungswert bzgl. ϕ minimiert.

$$\langle \phi | H_E | \phi \rangle = \sum_{i=1}^N \left(\langle \psi_i | - \langle \psi_i | - \langle \psi_i | \right) H_i (| \psi_i \rangle \dots | \psi_i \rangle \dots | \psi_N \rangle)$$

$$+ \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j=1}^N \left(\langle \psi_i | - \langle \psi_i | - \langle \psi_j | - \langle \psi_j | \right) \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} (| \psi_i \rangle \dots | \psi_i \rangle \dots | \psi_j \rangle \dots | \psi_N \rangle)$$

mit Normierung $\langle \psi_i | \psi_i \rangle = 1$:

$$\langle \phi | H_E | \phi \rangle = \sum_{i=1}^N \langle \psi_i | H_i | \psi_i \rangle + \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j}^N \langle \psi_i | \psi_i | \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} | \psi_j \rangle | \psi_j \rangle$$

Variationsverfahren: $E \leq \langle \phi | H_E | \phi \rangle$ unter der Bedingung $\langle \phi | \phi \rangle = 1$. $\langle \psi_i | \in \mathcal{L}^2$

Minimum von $\langle \phi | H_E | \phi \rangle$ durch Variation der $\langle \psi_i |$'s, mit $\langle \psi_i | \psi_i \rangle = 1$
 Lagrange-Parameter E_i .

$$\delta \left(\langle \phi | H_E | \phi \rangle - \sum_i E_i (\langle \psi_i | \psi_i \rangle - 1) \right) = 0$$

$$\sum_i \langle \delta q_i | H_i | q_i \rangle + \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \left(\langle \delta q_i | \langle q_j | + \langle q_i | \langle \delta q_j | \right) \frac{1}{|r_i - r_j|} | q_i \rangle | q_j \rangle - \sum_i E_i \langle \delta q_i | q_i \rangle = 0$$

$$\sum_i \langle \delta q_i | \left\{ H_i + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N \langle q_j | \frac{1}{|r_i - r_j|} | q_j \rangle - E_i \right\} | q_i \rangle = 0$$

muss für alle Variationen $\langle \delta q_i |$ gelten

$$\Rightarrow \left[H_i + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N \langle q_j | \frac{1}{|r_i - r_j|} | q_j \rangle \right] | q_i \rangle = E_i | q_i \rangle$$

in Ortsdarstellung

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(\underline{r}) + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N \int d^3r' \frac{|q_j(r')|^2}{|r - r'|} \right] q_i(r) = E_i q_i(r)$$

Virtuelle

Hartree-Gleichung (nichtlinear in q_i !)

beschreibt 1 Elektron (q_i) im Potenzial $V(\underline{r})$ der Ionen und im Coulomb-Potenzial ($V_{Hartree}$) der Ladungsdichte $-\rho = \sum_{j \neq i} |q_j|^2$ der anderen Elektronen ($i \neq j$).

Problem: Ununterscheidbarkeit der Teilchen ist noch nicht berücksichtigt (d.h. Pauli-Prinzip noch nicht beachtet)

→ Total antisymmetrische N -Elektronen-Wellenfunktion als Ansatz für das Energie-Funktional.
Zusatz wichtiger 2-er Vertauschung

$$|\Phi\rangle = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} |q_1\rangle_1 & |q_1\rangle_2 & \dots & |q_1\rangle_N \\ |q_2\rangle_1 & & & \vdots \\ |q_3\rangle_1 & & & \vdots \\ \vdots & & & \vdots \\ |q_N\rangle_1 & \dots & \dots & |q_N\rangle_N \end{vmatrix}$$

Slater Determinante

$$= \sqrt{N!} \hat{A} (|q_1\rangle_1 \dots |q_N\rangle_N)$$

Faktor kommt aus der Normierung

$$\langle \Phi | \Phi \rangle = 1$$

$$\hat{A} = \frac{1}{N!} \sum_{\substack{p=1 \\ \dots \\ p=N}}^{N!} (-1)^p \hat{P}(g)$$

\uparrow
g: Permutation

$$\Rightarrow \langle \Phi | H_E | \Phi \rangle = N! \sum_{i=1}^N \left(\langle q_{i1} | \dots \langle q_{iN} | \right) \underbrace{\hat{A} H_i \hat{A}}_{H_i \hat{A}} (|q_1\rangle_1 \dots |q_N\rangle_N)$$

$$+ \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} N! \sum_{\substack{i \neq j=1 \\ i \neq j}}^N \left(\langle q_{i1} | \dots \langle q_{iN} | \right) \hat{A} \frac{1}{|r_i - r_j|} \hat{A} (|q_1\rangle_1 \dots |q_N\rangle_N)$$

$$\hat{A} \hat{A} = \hat{A}$$

$$[\hat{H}_i, \hat{A}] = 0$$

$$= \frac{N!}{N!} \sum_{i=1}^N \langle q_i | H_i | q_i \rangle + \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \sum_{\substack{i \neq j=1 \\ i \neq j}}^N \langle q_i | \langle q_j | \frac{1}{|r_i - r_j|} (|q_1\rangle_1 |q_j\rangle_j - |q_j\rangle_j |q_1\rangle_1)$$

Permutation der Quantenzahlen $i < j$

Variation der ψ_i unter Nebenbedingungen $\langle \psi_i | \psi_j \rangle = \delta_{ij}$ (Orthonormalität bzgl. Bahn- und Spin Variablen)

$$\delta \left(\langle \phi | H_E | \phi \rangle - \sum_{ij} \lambda_{ij} (\langle \psi_i | \psi_j \rangle - \delta_{ij}) \right) = 0$$

liefert analog zu vorher:

$$\left[H_i + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{j=1}^N \langle \psi_j | \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} | \psi_j \rangle \right] \psi_i = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{j=1}^N \langle \psi_j | \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} | \psi_j \rangle \psi_i = \sum_j \lambda_{ij} | \psi_j \rangle$$

Die Matrixgleichung (bzgl. ψ_j) lässt sich durch unitäre Transformation diagonalisieren

$$| \psi_i' \rangle = \sum_j U_{ij} | \psi_j \rangle, \quad \lambda_{ij} = E_i \delta_{ij}$$

In Ortsdarstellung: $j \rightarrow \mathbf{r}'$, $i \rightarrow \mathbf{r}$

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(\mathbf{r}) \right] \psi_i(\mathbf{r}) + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{j=1}^N \left[\int d^3r' \frac{|\psi_j(\mathbf{r}')|^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \psi_i(\mathbf{r}) - \int d^3r' \frac{\psi_j^*(\mathbf{r}') \psi_i(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \psi_j(\mathbf{r}) \right] = E_i \psi_i(\mathbf{r})$$

direkte WD (Hartree)
Austausch-WG (Fock)

Hartree-Fock-Gleichung

(Spins von j und i parallel wegen Orthogonalität)
für antiparallele gibt es keine Austausch-term

Bemerkung:

• E_i hat die Bedeutung der Ein-Elektron-Energie

$\hat{=}$ Energieänderung des N -Elektronensystems bei Entnahme eines Elektrons

$$\Delta E = \langle \phi' | H_E | \phi' \rangle - \langle \phi | H_E | \phi \rangle$$

$$| \phi' \rangle = \frac{1}{\sqrt{N'}} \begin{vmatrix} \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots \end{vmatrix} \begin{matrix} \text{e-te Zeile} \\ \text{e-te Spalte gestrichelt} \end{matrix}$$

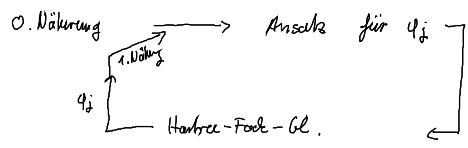
$$\Rightarrow -\Delta E = \int \psi_i^*(\mathbf{r}) H_i \psi_i(\mathbf{r}) d^3r + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{j \neq i} \int \frac{|\psi_i(\mathbf{r})|^2 |\psi_j(\mathbf{r}')|^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3r d^3r' - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{j \neq i} \int \frac{\psi_i^*(\mathbf{r}) \psi_i(\mathbf{r}') \psi_j^*(\mathbf{r}') \psi_j(\mathbf{r})}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3r d^3r'$$

= E_i

- Definiere: Austauschdichte $\tilde{\rho}_i(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \psi_i^*(\mathbf{r}) \psi_i(\mathbf{r}')$
- nichtlokale Austauschdichte: $\rho_i^{\text{HF}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') := -e \sum_{j \neq i} \frac{\tilde{\rho}_j(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \rho_j(\mathbf{r}, \mathbf{r}')}{|\psi_j(\mathbf{r})|^2}$
- gesamte Ladungsdichte: $\rho(\mathbf{r}) = -e \sum_j |\psi_j|^2$

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(\mathbf{r}) - \frac{e}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(\mathbf{r}') - \rho_i^{\text{HF}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3r' \right] \psi_i(\mathbf{r}) = E_i \psi_i(\mathbf{r})$$

Lösung: Iterationsverfahren (self-consistent ~~man~~ field approximation)



numerisch
bis Konvergenz erreicht ist.