Erweiterung der Hartree-Gleichung durch das Pauli-Prinzip:

$$|\phi\rangle = \sqrt{N!}\,\hat{A}\left(|\varphi_1\rangle_1 \dots |\varphi_N\rangle_N\right)$$

$$\Rightarrow \langle\phi|H_E|\phi\rangle = N!\sum_{i=1}^{N}\left({}_1\langle\varphi_1|\dots{}_N\langle\varphi_N|\right)\underbrace{\hat{A}H_i\hat{A}}_{H_i\hat{A}}\left(|\varphi_1\rangle_1\dots|\varphi_N\rangle_N\right)$$

$$\left(\text{da } [H,\hat{A}]=0,\quad \hat{A}\hat{A}=\hat{A}\right)$$

$$+\frac{e^2}{8\pi\epsilon_0}N!\sum_{i,j=1}^{N}{}'\left({}_1\langle\varphi_1|\dots{}_N\langle\varphi_N|\right)\underbrace{\hat{A}\frac{1}{|\underline{r}_i-\underline{r}_j|}\hat{A}}_{\frac{1}{|\underline{r}_i-\underline{r}_j|}\hat{A}}\left(|\varphi_1\rangle_1\dots|\varphi_N\rangle_N\right)$$

$$\langle\phi|H_E|\phi\rangle = \cancel{\frac{N!}{N!}}\sum_{i=1}^{N}{}_i\langle\varphi_i|H_i|\varphi_i\rangle_i$$

$$+\frac{e^2}{8\pi\epsilon_0}\sum_{ij}{}'\,{}_i\langle\varphi_i|\,{}_j\langle\varphi_j|\frac{1}{|\underline{r}_i-\underline{r}_j|}\left(|\varphi_i\rangle_i|\varphi_j\rangle_j - |\varphi_j\rangle_i|\varphi_i\rangle_j\right)$$

Permutation der Quantenzahlen der Teilchen $i \leftrightarrow j$

__Variation__ der φ_i unter den Nebenbed. $\langle\varphi_i|\varphi_j\rangle = \delta_{ij}$
(Orthonormalität bzgl. Bahn- u. Spin-Var.)

Lagrange-Par. λ_{ij}

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

liefert:

$$\left[H_i + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}\sum_{\substack{j=1\\ \neq i}}^{N}{}_j\langle\varphi_j|\frac{1}{|\underline{r}_i-\underline{r}_j|}|\varphi_j\rangle_j\right]|\varphi_i\rangle_i$$

$$-\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}\sum_{\substack{j=1\\ \neq i}}^{N}{}_j\langle\varphi_j|\frac{1}{|\underline{r}_i-\underline{r}_j|}|\varphi_i\rangle_j|\varphi_j\rangle_i = \sum_j\lambda_{ij}|\varphi_j\rangle_i$$

Die Matrixgl. (bzgl. i,j) lässt sich durch unitäre Trafo diagonalisieren: $|\varphi_i'\rangle = \sum_j U_{ij} |\varphi_j\rangle$, $\quad \lambda_{ij}' = E_i \delta_{ij}$

In Ortsdarstellung: $j \to \underline{r}'$, $\quad i \to \underline{r}$

$$\boxed{\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V(\underline{r})\right]\varphi_i(\underline{r}) + \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\sum_{\substack{j=1\\ \neq i}}^{N}\Bigg[\underbrace{\int d^3r' \frac{|\varphi_j(\underline{r}')|^2}{|\underline{r}-\underline{r}'|}\varphi_i(\underline{r})}_{\substack{\text{direkte WW}\\ \text{(Hartree)}}} - \underbrace{\int d^3r' \frac{\varphi_j^*(\underline{r}')\varphi_i(\underline{r}')}{|\underline{r}-\underline{r}'|}\varphi_j(\underline{r})}_{\substack{\text{Austausch-WW}\\ \text{(Fock)}}}\Bigg] = E_i\varphi_i(\underline{r})}$$

Spins von j und i parallel wegen Orthogonalität

Hartree-Fock-Gl. (mean field Näherung)

Bemerkung

E_i hat die Bedeutung der Ein-Elektronen-Energie (Koopman's Theorem).

Denn: Energieänderung des N-Elektronen-Systems bei Entnahme eines Elektrons:

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

wobei $|\phi'\rangle = \frac{1}{\sqrt{N!}}\begin{vmatrix} \cdots & \cdots \\ \hline & \end{vmatrix}$ ← i-te Zeile

i-te Spalte gestrichen

$\Rightarrow$ nur Terme mit Index i bleiben

$$\Rightarrow \quad -\Delta E = \int \varphi_i^*(\underline{r})\, H_i\, \varphi_i(\underline{r})\, d^3r + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \underbrace{\sum_{\substack{j \\ \neq i}} \iint \frac{|\varphi_i(\underline{r})|^2\, |\varphi_j(\underline{r}')|^2}{|\underline{r}-\underline{r}'|}\, d^3r\, d^3r'}_{\text{Coulomb-Energie der Lad.dichten } \varrho_i,\ \varrho_j}$$

$$- \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{\substack{j \\ \neq i \\ \text{Spin} \uparrow\uparrow}} \int \frac{\varphi_i^*(\underline{r})\varphi_i(\underline{r}')\varphi_j^*(\underline{r}')\varphi_j(\underline{r})}{|\underline{r}-\underline{r}'|}\, d^3r\, d^3r' \quad = E_i$$

□

<u>Definiere:</u> Austauschdichte $\tilde{\varrho}_i(\underline{r},\underline{r}') := \varphi_i^*(\underline{r})\varphi_i(\underline{r}')$

nichtlokale Austauschladungsdichte $\varrho_i^{HF}(\underline{r},\underline{r}') := -e \sum\limits_{\substack{j \\ \text{Spin}\uparrow\uparrow}} \dfrac{\tilde{\varrho}_i(\underline{r},\underline{r}')\tilde{\varrho}_j(\underline{r},\underline{r}')}{|\varphi_i(\underline{r})|^2}$

Gesamtladungsdichte $\varrho(\underline{r}) = -e \sum\limits_j |\varphi_j|^2$

$$\Rightarrow \boxed{\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V(\underline{r}) - \frac{e}{4\pi\epsilon_0}\int \frac{\varrho(\underline{r}') - \varrho_i^{HF}(\underline{r},\underline{r}')}{|\underline{r}-\underline{r}'|}\, d^3r'\right]\varphi_i(\underline{r}) = E_i\, \varphi_i(\underline{r})}$$

Hartree-Fock-Gl.

<u>Lösung</u>: Iterationsverfahren (self consistent field approx.)

0. Näherung → Ansatz für φ_j → Hartree-Fock-Gl. → Ansatz für φ_j → …

<u>4.6 Dichtefunktionaltheorie</u>

- Wichtigste moderne Methode zur Berechnung von Bandstrukturen unter Einschluss von El.-El.-WW
- Mean-field-Theorie (wie Hartree-Fock)
- Variationsverfahren → nur Grundzustandseigenschaften (Energie, Ladungsdichte, Magnetisierung, usw.), nicht: Anregungsenergien, Wellenfkt.

<u>Idee</u>: Betrachte anstelle der N-Elektronen-Wellenfkt. $\Phi(\underline{r}_1, \dots \underline{r}_N)$

die mittlere Einteilchendichte

$$n(\underline{r}) = \langle\phi| \sum_{i=1}^{N} \delta(\underline{r}-\underline{r}_i)|\phi\rangle = \sum_i \underbrace{\int d^3r_1 .. d^3r_N\, \delta(\underline{r}-\underline{r}_i)|\phi(\underline{r}_1..\underline{r}_N)|^2}_{\text{Marginalverteilung bzgl. Koord. } \underline{r}_i}$$

$\Rightarrow$ formal Einteilchentheorie, obwohl Vielteilcheneffekte im Prinzip exakt beschrieben werden können.

1. Theorem von Hohenberg-Kohn:

Bei nichtentartetem Grundzustand $|\phi\rangle$ ist die Grundzustandsenergie E ein eindeutiges Funktional der Grundzustandsdichte $n(\underline{r})$: $\quad E = E\{n(\underline{r})\}$

Bem.: Ein Funktional ist allg. eine Abb. F: Fkt.raum $\to \mathbb{C}$

$$f \mapsto F\{f(x)\}$$

Beispiele: $N\{n(\underline{r})\} = \int d^3r\; n(\underline{r})$ $\quad$ N Teilchenzahl, $n(\underline{r})$ Dichte

linear

$$E_{Hartree}\{n(\underline{r})\} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}\int d^3r\, d^3r' \frac{n(\underline{r})\,n(\underline{r}')}{|\underline{r}-\underline{r}'|} \quad \text{El.stat. WW-Energie}$$

nichtlinear

Beweis des Theorems (indirekt):

$$H = \sum_i \left(\frac{p_i^2}{2m} + V(\underline{r}_i)\right) + \frac{1}{2}\sum_{ij}{}' \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0|\underline{r}_i-\underline{r}_j|} \qquad N\text{-El.-Ham.op.}$$

Grundzust. $|\phi\rangle$ ist (bei Nichtentartung) eindeutig durch $V(\underline{r})$ bestimmt, ebenso Dichte $n(\underline{r}) = \langle\phi|\sum_i \delta(\underline{r}-\underline{r}_i)|\phi\rangle$.

Betrachte 2 Pot. V, V' mit normierten Grundzust.

$$|\phi\rangle \neq |\phi'\rangle \quad \text{und Energien } E \neq E'$$

Ritz'sches Variationsverfahren:

$$E\{\phi(\underline{r})\} \equiv \langle\phi|H|\phi\rangle < \langle\phi'|H|\phi'\rangle = \langle\phi'|H' + \sum_i (V(\underline{r}_i) - V'(\underline{r}_i))|\phi'\rangle$$

$$= E' + \int d^3r\,[V(\underline{r}) - V'(\underline{r})]\,n'(\underline{r})$$

da $\langle\phi'|\sum_i V|\phi'\rangle = \int d^3r_1 \ldots d^3r_N \sum_i V(\underline{r}_i)|\phi'(\underline{r}_1 \ldots \underline{r}_N)|^2 = \int d^3r\, V(\underline{r})\, n'(\underline{r})$

analog

$$E' < E + \int d^3r \left[V'(\underline{r}) - V(\underline{r})\right] n(\underline{r})$$

$$\Rightarrow E + E' < E + E' + \int d^3r \left[V(\underline{r}) - V'(\underline{r})\right]\left[n'(\underline{r}) - n(\underline{r})\right]$$

$$0 < \int d^3r \left[V - V'\right]\left[n' - n\right]$$

also $V \neq V' \Longrightarrow n \neq n'$

d.h. Vorgabe von $n(\underline{r})$ bestimmt $V(\underline{r})$ <u>eindeutig</u>,

somit $|\phi\rangle$ und $\underline{\underline{E}}$.

$\square$

$$\boxed{n(\underline{r}) \xmapsto[\text{eindeutig}]{} E\{n(\underline{r})\}}$$