Erweiterung der Hartree-Gleichung durch das Pauli-Prinzip:

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

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

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

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

$$+ \frac{e^2}{8\pi\varepsilon_0} N! \sum_{i,j=1}^{N}{}' \left({}_1\langle\varphi_1|\dots{}_N\langle\varphi_N|\right) \underbrace{\hat{A} \frac{1}{|\underline{r}_i - \underline{r}_j|} \hat{A}}_{\frac{1}{|\underline{r}_i - \underline{r}_j|}\hat{A}} \left(|\varphi_1\rangle_1 \dots |\varphi_N\rangle_N\right)$$

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

$$+ \frac{e^2}{8\pi\varepsilon_0} \sum_{ij}{}' \; {}_i\langle\varphi_i|\,{}_j\langle\varphi_j| \frac{1}{|\underline{r}_i - \underline{r}_j|} \left(|\varphi_i\rangle_i |\varphi_j\rangle_j - |\varphi_j\rangle_i |\varphi_i\rangle_j\right)$$

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:

$$\left[H_i + \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0} \sum_{\substack{j=1 \\ \neq i}}^{N} {}_j\langle\varphi_j| \frac{1}{|\underline{r}_i - \underline{r}_j|} |\varphi_j\rangle_j\right] |\varphi_i\rangle_i$$

$$- \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0} \sum_{\substack{j=1 \\ \neq i}}^{N} {}_j\langle\varphi_j| \frac{1}{|\underline{r}_i - \underline{r}_j|} |\varphi_i\rangle_j |\varphi_j\rangle_i = \sum_j \lambda_{ij} |\varphi_j\rangle_i$$

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

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

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

<u>Hartree-Fock-Gl.</u> (mean field Näherung)

Spins von j und i <u>parallel</u> wegen Orthogonalität

<u>Bemerkung</u>

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

i-te Spalte gestrichen

$\Longrightarrow$ nur Terme mit Index i bleiben

$$\Rightarrow \; -\Delta E = \int \varphi_i^*(\underline{r})\, H_i\, \varphi_i(\underline{r})\, d^3r + \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0} \sum_{j \neq i} \iint \frac{|\varphi_i(\underline{r})|^2 |\varphi_j(\underline{r}')|^2}{|\underline{r}-\underline{r}'|}\, d^3r\, d^3r'$$

Coulomb-Energie der Lad.dichten ρ_i, ρ_j

$$- \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0} \sum_{\substack{j \neq i \\ \text{Spin}\,\uparrow\uparrow}} \int \frac{\varphi_i^*(\underline{r})\varphi_i(\underline{r}')\varphi_j^*(\underline{r}')\varphi_j(\underline{r})}{|\underline{r}-\underline{r}'|}\, d^3r\, d^3r' \;=\; E_i \qquad \square$$

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

nichtlokale Austauschladungsdichte $\rho_i^{HF}(\underline{r},\underline{r}') := -e \sum_{\substack{j \\ \text{Spin}\,\uparrow\uparrow}} \frac{\tilde{\rho}_i(\underline{r},\underline{r}')\tilde{\rho}_j(\underline{r}',\underline{r})}{|\varphi_i(\underline{r})|^2}$

Gesamtladungsdichte $\rho(\underline{r}) = -e \sum_j |\varphi_j|^2$

$$\Rightarrow \boxed{\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V(\underline{r}) - \frac{e}{4\pi\varepsilon_0}\int \frac{\rho(\underline{r}') - \rho_i^{HF}(\underline{r},\underline{r}')}{|\underline{r}-\underline{r}'|}\, d^3r'\right]\varphi_i(\underline{r}) = E_i\, \varphi_i(\underline{r})}$$

Hartree-Fock-Gl.

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

0. Näherung $\longrightarrow$ Ansatz für φ_j

$\uparrow$ $\qquad\qquad\qquad\downarrow$

Hartree-Fock-Gl. $\longleftarrow$

4.6 Dichtefunktionaltheorie

- Wichtigste moderne Methode zur Berechnung von Bandstrukturen unter Einschluss von El.-El.-WW
- Mean-field-Theorie (wie Hartree-Fock)
- Variationsverfahren $\longrightarrow$ 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 nichtentarteten 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

$$E_{Hartree}\{n(\underline{r})\} = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\int d^3r\, d^3r' \frac{n(\underline{r})\,n(\underline{r}')}{|\underline{r}-\underline{r}'|} \quad \text{El.stat. WW-Energie}$$

nichtlinear

Beweis des Theorems (indirekt):

$$H = \sum_i\left(\frac{p_i^2}{2m} + V(\underline{r}_i)\right) + \frac{1}{2}\sum_{ij}{}' \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0|\underline{r}_i-\underline{r}_j|} \qquad N\text{-El.-Ham.op.}$$

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

analog

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

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

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

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

d.h. Vorgabe von $n(\underline{r})$ bestimmt $V(\underline{r})$ eindeutig,
somit $|\phi\rangle$ und E.

$\square$

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