

18.1.2008

18.1.2008

Hardy-Fock

$$H = H_0 + U \equiv \sum_{i=1}^N H_0^{(i)} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} U(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j)$$

$$H_0^{(i)} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i + V(\mathbf{r}_i)$$

Einteilchen - Anteil

$$U(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$$

Zweiteilchen - Anteil

Slater-Determinante

$$|\Psi\rangle = |\chi_1 \dots \chi_N\rangle_A = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_P \prod_P \text{sign}(P) |\chi_{P(1)} \chi_{P(2)} \dots \chi_{P(N)}\rangle$$

brauchen $\langle \Psi | H_0 | \Psi \rangle$, z.B.

$$\langle \Psi | H_0^{(1)} | \Psi \rangle = \frac{1}{N!} \sum_{P P'} \text{sign}(P) \text{sign}(P')$$

$$\cdot \underbrace{\langle \chi_{P(N)} \dots \chi_{P(1)} | H_0^{(1)} | \chi_{P'(1)} \dots \chi_{P'(N)} \rangle}_{\text{1. Teilchen}}$$

$$= \frac{1}{N!} \sum_{P P'} \text{sign}(P) \text{sign}(P') \underbrace{\langle \chi_{P(N)} \dots \chi_{P(2)} | \chi_{P'(2)} \dots \chi_{P'(N)} \rangle}_{\text{---}} \cdot \langle \chi_{P(1)} | H_0^{(1)} | \chi_{P'(1)} \rangle$$

--- 1 falls $p(2) = p'(2)$
 $p(3) = p'(3)$
 \vdots
 $p(N) = p'(N)$,
0 sonst

⇒ für $2, 3, \dots, N$ (N-1) Zahlen ist p, p' festgelegt

⇒ Permutationen p und p' sind identisch

$$\Rightarrow \text{sign}(p) = \text{sign}(p'),$$
$$\text{sign}(p) \text{sign}(p') = 1$$

$$\langle \Psi | \hat{H}_0^{(1)} | \Psi \rangle = \frac{1}{N!} \sum_p \langle \psi_{p(1)} | H_0^{(1)} | \psi_{p(1)} \rangle$$

$$\langle \Psi | \hat{H}_0^{(2)} | \Psi \rangle = \frac{1}{N!} \sum_p \langle \psi_{p(2)} | H_0^{(2)} | \psi_{p(2)} \rangle$$

⋮

$$\langle \Psi | \sum_{i=1}^N \hat{H}_0^{(i)} | \Psi \rangle = \frac{1}{N!} \sum_p \left\{ \langle \psi_{p(1)} | H_0^{(1)} | \psi_{p(1)} \rangle + \langle \psi_{p(2)} | H_0^{(2)} | \psi_{p(2)} \rangle + \dots \langle \psi_{p(N)} | H_0^{(N)} | \psi_{p(N)} \rangle \right\}$$

$H_0^{(i)}$ sind alle gleich,

l.b. $H_0^{(i)} = \hat{H}_0 = \frac{-\hbar^2}{2m} \Delta + V(\underline{r})$

deshalb $\langle \Psi | \sum_{i=1}^N \hat{H}_0^{(i)} | \Psi \rangle = \sum_{i=1}^N \langle \psi_i | H_0 | \psi_i \rangle$

Folgt für den Zweiteilchenanteil:

$$\langle \Psi | U(\xi_1, \xi_2) | \Psi \rangle = \frac{1}{N!} \sum_{pp'} \text{sgn}(p) \text{sgn}(p') \times$$

$$\times \langle \nu_{p(N)} \dots \nu_{p(2)} \nu_{p(1)} | U(\xi_1, \xi_2) | \nu_{p'(1)} \nu_{p'(2)} \nu_{p'(3)} \dots \nu_{p'(N)} \rangle$$

nur solche Terme überleben, die

$$\begin{aligned} \nu_{p(3)} &= \nu_{p'(3)}, \\ &\vdots \\ \nu_{p(N)} &= \nu_{p'(N)} \end{aligned} \quad \text{erfüllen.}$$

Beispiel: $\left. \begin{aligned} p(1) &= 4 \\ p(2) &= 7 \end{aligned} \right\} \begin{aligned} &4 \text{ und } 7 \text{ müssen} \\ &\text{unter } p'(1) \text{ und } p'(2) \text{ sein.} \end{aligned}$

$p(1)$ kann nicht unter den $p'(3) \dots p'(N)$ sein.

p	1	2	3	4	5	6	7		12	34	5	6	7
	<u>4</u>	<u>7</u>	5	3	2	1	6	p'	<u>47</u>	53	2	1	6
									<hr style="width: 50%; margin: 0;"/>				
									74				

Wir haben zwei Möglichkeiten

für p und p' , nämlich $\left. \begin{aligned} a) \nu_{p(1)} &= \nu_{p'(1)} \\ \nu_{p(2)} &= \nu_{p'(2)} \end{aligned} \right\} p = p'$

$$b) \left. \begin{aligned} \psi_{p(1)} &= \psi_{p'(2)} \\ \psi_{p(2)} &= \psi_{p'(1)} \end{aligned} \right\} p \text{ gleich } p' \text{ bis auf eine} \\ \text{zusätzliche Vertauschung} \\ \Rightarrow \text{sign}(p) = -\text{sign}(p')$$

$$\Rightarrow \langle \Psi | U(\mathbb{R}_1, \mathbb{R}_2) | \Psi \rangle = \frac{1}{N!} \sum_p \langle \psi_{p(2)} \psi_{p(1)} | U | \psi_{p(1)} \psi_{p(2)} \rangle \\ - \frac{1}{N!} \sum_p \langle \psi_{p(1)} \psi_{p(2)} | U | \psi_{p(1)} \psi_{p(2)} \rangle$$

$$\text{Jetzt } \langle \Psi | \hat{U} | \Psi \rangle = \frac{1}{N!} \sum_{p, i+j} \frac{1}{2} \left\{ \langle \psi_{p(i)} \psi_{p(j)} | U | \psi_{p(i)} \psi_{p(j)} \rangle \right. \\ \left. - \langle \psi_{p(j)} \psi_{p(i)} | U | \psi_{p(i)} \psi_{p(j)} \rangle \right\} \\ = \frac{1}{2} \sum_{i+j} \left\{ \langle \psi_i \psi_j | U | \psi_i \psi_j \rangle \right. \\ \left. - \langle \psi_i \psi_j | U | \psi_i \psi_j \rangle \right\}$$

Bemerkung: $\langle \psi_i \psi_j | U | \psi_i \psi_j \rangle \equiv$

$$\int d\mathbf{r}' d\mathbf{r} \underbrace{\psi_i^*(\mathbf{r}') \chi_{\psi_i}}_{\text{Bahn-WF}} \underbrace{\psi_j^*(\mathbf{r}) \chi_{\psi_j}}_{\text{Spin-WF}} U(|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|) \underbrace{\psi_i(\mathbf{r}') \chi_{\psi_i}}_{\psi_i} \underbrace{\psi_j(\mathbf{r}) \chi_{\psi_j}}_{\psi_j}$$

z.B. $\chi_{\uparrow} = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}$, $\chi_{\downarrow} = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$ $\sigma = \pm 1$

Spin zum Orbital ν_j muß gleich

Spin zum Orbital ν_i sein.

$$\sigma_j = \sigma_i.$$

Hartree-Fock-Gleichungen →

$$\begin{aligned} & \left[\hat{H}_0 + \sum_i \int dr' |\Psi_{\nu_i}(r')|^2 U(r-r') \right] \Psi_{\nu_j}(r) \\ & - \sum_i \int dr' \Psi_{\nu_i}^*(r') U(r-r') \Psi_{\nu_j}(r') \Psi_{\nu_i}(r) \delta_{\sigma_i \sigma_j} = \\ & = \epsilon_j \Psi_{\nu_j}(r) \end{aligned}$$

----- direkter Term.

----- "Austausch-Term" (exchange term)

$\Psi_{\nu_i}(r)$ kann nicht
aus dem δ Integral herausgezogen werden

$N=2$ Elektronen:

$$\Psi_{\nu_j}(\underline{r}, \sigma) = \Psi(\underline{r}) |\uparrow\rangle$$

$$\Psi_{1/2}(\underline{r}, \sigma) = \Psi(\underline{r}) |\downarrow\rangle$$

als Ansatz.

$$\Rightarrow \left[\hat{H}_0 + \sum_{i=1}^2 \int d\underline{r}' |\Psi(\underline{r}')|^2 u(|\underline{r}-\underline{r}'|) \right] \Psi(\underline{r}) - \sum_{i=1}^2 \underbrace{\int d\underline{r}' \Psi^*(\underline{r}') u(|\underline{r}-\underline{r}'|) \Psi(\underline{r}') \Psi(\underline{r})}_{\delta_{\sigma_i, \sigma_j}} = \epsilon_j \Psi(\underline{r})$$

$$\left[\hat{H}_0 + \int d\underline{r}' |\Psi(\underline{r}')|^2 u(|\underline{r}-\underline{r}'|) \right] \Psi(\underline{r}) = \epsilon \Psi(\underline{r})$$

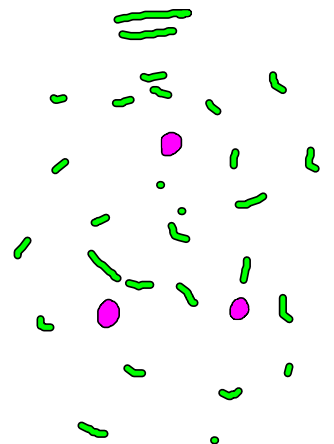
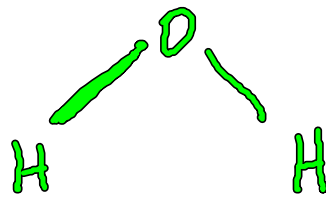
$$(\epsilon_1 = \epsilon_2 = \epsilon)$$

$$\rightarrow \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(\underline{r}) + \int d\underline{r}' |\Psi(\underline{r}')|^2 u(|\underline{r}-\underline{r}'|) \right] \Psi(\underline{r}) = \epsilon \Psi(\underline{r})$$

nur eine Gleichung für das Orbital-WF $\Psi(\underline{r})$.

Muß numerisch ausgewertet werden.

Moleküls



Hamiltonian

$$H = \underbrace{H_e}_e + \underbrace{H_n}_n + \underbrace{H_{en}}_{en}$$

System 1 System 2 WW

kleiner Parameter $\kappa = \left(\frac{m}{M}\right)^{1/4}$, M Kernmasse
 m Elektronenmasse

Die Born-Oppenheimer-Näherung →

Ortendarstellung $q = (\underline{x}_1, \dots, \underline{x}_N)$ Koordinaten der Elektronen

$X = (\underline{X}_1, \dots, \underline{X}_N)$ Ko. der Kerne

Entsprechend P Impulse der e

P Impulse der n

$$H = H(q, P; X, P) = H_e(q, P) + H_n(X, P) + H_{en}(q, X)$$

Wollen $H\Psi = E\Psi$ für Gesamtsystem

1. Versuch (nichts erfolgreich): Versuch $\Psi(q, X) = \Psi_e(q) \Phi_n(X)$

$$H \Psi_e(q) \Phi_n(X) = E \Psi_e(q) \Phi_n(X)$$

aber $H_{en}(q, X)$ hängt von sowohl q als auch X ab.

Etwas besser

"Ansatz"

$$\Psi(q, X) = \Psi_e(q; X) \Phi_n(X)$$

+ E +

Beobachtung:

$$[H_e(r_1, r_2) + H_{en}(r_1, X)] \Psi_e(r_1, X) = E(X) \Psi_e(r_1, X)$$

X als Parameter aufpassen

elektronischer
Anteil

\Rightarrow Eigenenergie $E(X)$ des elektronischen Problems hängt von den Kern-Koordinaten X ab.

Dann: $[H_n + E(X)] \phi_n(X) = E \phi_n(X)$

