2.3. Hartree - Fock Näherung

Energie Erwartungswert:

$$\langle \phi | H_E | \phi \rangle = \sum_{i=1}^{N} \Big(\langle \varphi_1 | \ldots \langle \varphi_i | \ldots \langle \varphi_N | \, H_i \, (|\varphi_1\rangle \ldots |\varphi_i\rangle \ldots |\varphi_N\rangle)$$

$$+ \frac{e^2}{8\pi\varepsilon_0} \sum_{\substack{ij=1 \\ i\neq j}}^{N} \langle \varphi_1 | \ldots \langle \varphi_N | \frac{1}{|r_i - r_j|} |\varphi_1\rangle \ldots |\varphi_N\rangle \Big)$$

$$\left(\text{Ansatz: } |\phi\rangle = \underset{\substack{\uparrow \\ \mathcal{H}_1}}{|\varphi_1\rangle} \cdots |\varphi_i\rangle \cdot |\varphi_N\rangle \in \mathcal{H}_N \right)$$

$$\langle \phi | H_E | \phi \rangle = \sum_{i=1}^{N} \langle \varphi_i | H_i | \varphi_i \rangle + \frac{e^2}{8\pi\varepsilon_0} \sum_{\substack{ij \\ i\neq j}} {}_i\langle \varphi_i | {}_j\langle \varphi_j | \frac{1}{|r_i - r_j|} \cdot |\varphi_i\rangle_i |\varphi_j\rangle_j$$

Variationsverfahren: $\quad E \leq \langle \phi | \hat{H}_E | \phi \rangle$

$(\langle \phi | \phi \rangle = 1)$

Minimum von $\langle \phi | \hat{H}_E | \phi \rangle$ durch Variation der $\langle \varphi_i |$'s unter den Nebenbedingungen $\langle \varphi_i | \varphi_i \rangle = 1$. (Lagrange-Par. E_i)

$$\delta \Big(\langle \phi | \hat{H}_E | \phi \rangle - \sum_i E_i (\langle \varphi_i | \varphi_i \rangle - 1) \Big) = 0$$

$$\sum_i \langle \delta\varphi_i | \hat{H}_i | \varphi_i \rangle + \frac{e^2}{8\pi\varepsilon_0} \sum_{\substack{ij \\ i\neq j}} \Big({}_i\langle \delta\varphi_i | {}_j\langle \varphi_j | + \underbrace{{}_i\langle \varphi_i | {}_j\langle \delta\varphi_j |}_{i \leftrightarrow j} \Big) \frac{1}{|r_i - r_j|} |\varphi_i\rangle_i |\varphi_j\rangle_j$$

$$- \sum E_i \langle \delta\varphi_i | \varphi_i \rangle = 0$$

$$\sum_i \langle \delta\varphi_i | \left\{ \hat{H}_i + \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0} \sum_{\substack{j=1 \\ i\neq j}}^{N} \langle \varphi_j | \frac{1}{|r_i - r_j|} | \varphi_j \rangle - E_i \right\} | \varphi_i \rangle = 0$$

für alle Variationen $\langle \delta\varphi_i |$

$$\Rightarrow \left[H_i + \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0} \sum_{j=1}^{N} \langle \varphi_j | \frac{1}{|r_i - r_j|} | \varphi_j \rangle \right] | \varphi_i \rangle = E_i | \varphi_i \rangle$$

in Ortsdarstellung:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V(r) + \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\sum_{j=1}^{N}\int d^3r'\,|\varphi_j(r')|^2\frac{1}{|\underline{r}-\underline{r}'|}\right]\varphi_i(\underline{r}) = E_i\,\varphi_i(\underline{r})$$

Hartree-Gleichung (nichtlinear in φ !)

beschreibt 1 Elektron (i) im Potential $V(\underline{r})$ der Gitterionen und Coulombpotenzial der

Ladungsdichte $-e\sum_{j \neq i}|\varphi_j|^2$ der anderen Elektronen.

Erweiterung: Pauli-Prinzip

Total antisymmetrische N-Elektronen Wellenfkt.

Ansatz: $|\phi\rangle = \sqrt{N!}\,\hat{A}\,(|\underset{\text{Quantenzahl}}{\varphi_1}\rangle_{\underset{\text{"Nummer"}}{1}} \ldots |\varphi_N\rangle_N)$

Energie-Erwartungswert

$$\langle\phi|H_E|\phi\rangle = N!\sum_{i=1}^{N}\left({}_1\langle\varphi_1| \ldots {}_N\langle\varphi_N|\,\hat{A}\,\hat{H}_i\,\hat{A}\,(|\varphi_1\rangle_1 \ldots |\varphi_N\rangle_N\right)$$

$$+\frac{e^2}{8\pi\varepsilon_0}N!\sum_{\substack{i,j=1\\ i\neq j}}^{N}\left({}_1\langle\varphi_1| \ldots {}_N\langle\varphi_N|\right)\underbrace{\hat{A}\frac{1}{|r_i-r_j|}}_{\frac{1}{|r_i-r_j|}\hat{A}}\hat{A}\,(|\varphi_1\rangle_1 \ldots |\varphi_N\rangle_N)$$

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

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

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

"Rest" von Slater Determinante

$$+ \frac{e^2}{8\pi\varepsilon_0} \sum_{\substack{ij \\ i \neq j}} {}_i\langle \varphi_i | {}_j\langle \varphi_j | \frac{1}{|r_i - r_j|} \left(|\varphi_i\rangle_i |\varphi_j\rangle_j - |\varphi_j\rangle_i |\varphi_i\rangle_j \right)$$

Variation der $|\varphi_i\rangle$

unter Nebenbed. $\underbrace{\langle \varphi_i}_{r_i m_s} | \varphi_j \rangle = \delta_{ij}$ (Orthonormalität bzgl. Bahn- u. Spin Variablen)

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

liefert analog:

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

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

Die Matrixgl. (bezgl. 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: $j \rightarrow \underline{r}'$, $i \rightarrow \underline{r}$

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

(Spins von j und i parallel, wegen Orthogonalität)

<u>Bemerkung</u>

E_i hat die Bedeutung der Ein-Elektronen-Energie

<u>Denn</u>: Energieänderung des N-Elektronen-Systems bei Entnahme eines Elektrons: (Koopman's Theorem)

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

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

↑ i-te Spalte

$\Rightarrow$ nur Terme mit Index i bleiben

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

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

$$= E_i$$

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

mittlere Austauschladungsdichte $\varrho_i^{HF}(\underline{r}, \underline{r}') = -e \sum_j \frac{\tilde{\varrho}_i(\underline{r}, \underline{r}') \tilde{\varrho}_j(\underline{r}, \underline{r}')}{|\varphi_i(\underline{r})|^2}$

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

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

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

0. Näherung ⟶ Ansatz für $|\varphi_j\rangle$ ⟶ Hartree Fock Gl.

↓

Lösen des EW Problems

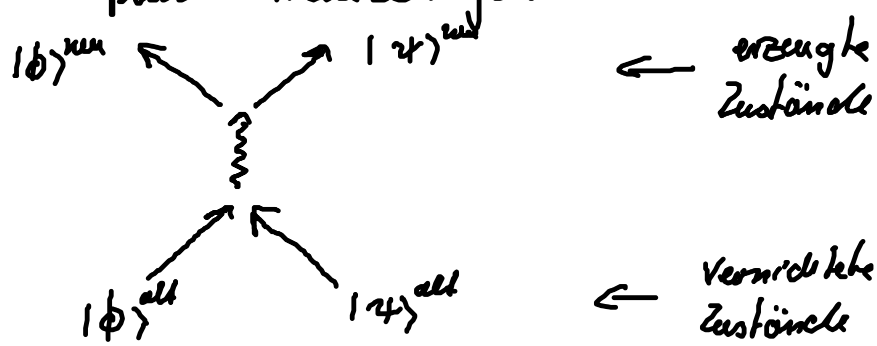
3. Zweite Quantisierung

3.1 Erzeuger + Vernichter Operatoren

- Beschreibung von Vielteilchensystemen ist mühselig durch aufwendige Summen zur Symmetrisierung

jetzt: Vereinfachung durch Umformulierung

d.h. Formulierung durch Erzeuger + Vernichter Operatoren plus Vertauschungsrelationen



Erzeugungsoperator a_k^+ erzeugt Teilchen im Zustand $|\varphi_k\rangle$ $|k\rangle$

Wirkung auf antisymmetrischen Vielteilchenzustand

$$a_k^+ \, |\varphi_1^{1} \dots \varphi_N^{N}\rangle^- = \sqrt{N+1}\, |\varphi_k, \varphi_1^{1} \dots \varphi_N^{N}\rangle^-$$

Nummer

Zustand

- Neue Wellenfunktion im Produktzustand vereinbarungsgemäß an erster Stelle

es gilt:

$$a_k^+ a_\ell^+ \, |\varphi_1^{1} \dots \varphi_N^{N}\rangle^- = \sqrt{N+1}\sqrt{N+2}\, |\varphi_k, \varphi_\ell, \varphi_1^{1} \dots \varphi_N^{N}\rangle^-$$

$$a_\ell^+ a_k^+ \, |\varphi_1^{1} \dots \varphi_N^{N}\rangle^- = - a_k^+ a_\ell^+ \, |\varphi_1^{1} \dots \varphi_N^{N}\rangle^-$$

Symmetrieeigenschaft

$$\{a_k^+ a_l^+\} = 0$$ Antikommutator

$$|\varphi_1 \ldots \varphi_N\rangle^- = \frac{1}{\sqrt{N!}} \quad a_1^+ a_2^+ \ldots a_N^+ |0\rangle$$

Vakuumzustand

Vernichtungsoperator $\quad a_k = (a_k^+)^* \quad$ vernichtet Teilchen im Zustand $|\varphi_k\rangle$

$$a_k |\varphi_1^1 \ldots \varphi_N^N\rangle^- = \sqrt{N}\, |\varphi_1^1 \ldots \cancel{\varphi_k} \ldots \varphi_N\rangle^-$$

Bemerkung: Erzeuger und Vernichtungs Operatoren führen aus dem Hilbertraum $\mathcal{H}_N$ hinaus

$$a^+ : \mathcal{H}_N \to \mathcal{H}_{N+1}$$

Idee: Neuer Raum: Fock Raum

= Summe aller N-Teilchen Hilberträume

$$\mathcal{H}^{Fock} = \mathcal{H}_0 \oplus \mathcal{H}_1 \ldots \oplus \mathcal{H}_{N-1} \oplus \mathcal{H}_N \ldots$$

irreduzibler Unterraum $\mathcal{H}_{N-1}$ von $\mathcal{H}^{Fock}$