

## 2.3. Hartree - Fock Näherung

Energie Erwartungswert:

$$\langle \phi | H_E | \phi \rangle = \sum_{i=1}^N \left( \langle \varphi_1 | \dots \langle \varphi_i | \dots \langle \varphi_N | H_i (|\varphi_1\rangle \dots |\varphi_i\rangle \dots |\varphi_N\rangle) \right. \\ \left. + \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \sum_{\substack{i,j=1 \\ i \neq j}}^N \langle \varphi_1 | \dots \langle \varphi_i | \frac{1}{|r_i - r_j|} |\varphi_j\rangle \dots |\varphi_N\rangle \right)$$

$$\left( \text{Ansatz: } |\phi\rangle = |\varphi_1\rangle \dots |\varphi_i\rangle \dots |\varphi_N\rangle \in \mathcal{X}_N \right)$$

↑  
 $\mathcal{X}_1$

$$\langle \phi | H_E | \phi \rangle = \sum_{i=1}^N \langle \varphi_i | H_i | \varphi_i \rangle + \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \sum_{\substack{i,j=1 \\ i \neq j}}^N \langle \varphi_i | \langle \varphi_j | \frac{1}{|r_i - r_j|} |\varphi_j\rangle |\varphi_i\rangle$$

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

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

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

$$\sum_i \left( \langle \delta \varphi_i | \hat{H}_i | \varphi_i \rangle + \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N \left( \langle \delta \varphi_i | \langle \varphi_j | + \langle \varphi_i | \langle \delta \varphi_j | \right) \frac{1}{|r_i - r_j|} |\varphi_i\rangle |\varphi_j\rangle \right) \\ - \sum_i E_i \langle \delta \varphi_i | \varphi_i \rangle = 0$$

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

für alle Variationen  $\langle \delta q_i |$

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

in Ortsdarstellung:

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

Hartree-Gleichung (nichtlinear in  $\psi_i$ !)

beschreibt 1 Elektron (i) im Potential  $V(r)$  der Gitterionen und Coulombpotential der Ladungsdichte  $-e \sum_{j \neq i} |\psi_j|^2$  der anderen Elektronen.

Erweiterung: Pauli-Prinzip

Total antisymmetrische  $N$ -Elektronen Wellenfkt.

Ansatz:  $|\Phi\rangle = \frac{1}{\sqrt{N!}} \hat{A} (|q_1\rangle_1 \dots |q_N\rangle_N)$

Quantenzahl  
↓  
"Numer"

Energie-Erwartungswert

$$\langle \Phi | H_E | \Phi \rangle = N! \sum_{i=1}^N \left( \langle q_i | \dots \langle q_N | \hat{A} \hat{H}_i \hat{A} (|q_1\rangle_1 \dots |q_N\rangle_N) \right)$$

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

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



$$\langle \phi | \hat{H}_E | \phi \rangle = \frac{v!}{v!} \sum_{i=1}^v \langle \varphi_i | \hat{H}_E | \varphi_i \rangle + \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \sum_{\substack{i,j \\ i \neq j}} \langle \varphi_i | \langle \varphi_j | \frac{1}{|r_i - r_j|} (|\varphi_i\rangle_i |\varphi_j\rangle_j - |\varphi_j\rangle_i |\varphi_i\rangle_j) \rangle$$

"Rest" von Slater Determinant  
↓

Variation der  $|\varphi_i\rangle$

unter Nebenbed.  $\langle \varphi_i | \varphi_j \rangle = \delta_{ij}$

(Orthogonalität bezgl. Bahn- u. Spin Variablen)

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

liefert analog:

$$\left[ \hat{H}_i + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N \langle \varphi_j | \frac{1}{|r_i - r_j|} | \varphi_j \rangle_i \right] | \varphi_i \rangle_i$$

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

Die Matrixgl. (bezgl.  $i, j$ ) lässt sich durch unitäre Transformation

diagonalisieren:  $| \varphi_i' \rangle = \sum_j u_{ij} | \varphi_j \rangle$ ,  $\lambda_{ij}' = E_i \delta_{ij}$

In Ortsdarstellung:  $j \rightarrow r'$ ,  $i \rightarrow r$

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

direkte WW  
(Hartree)

Austausch WW  
(Fock)

(Spins von  $j$  und  $i$  parallel,  
wegen Orthogonalität)

### Bemerkung

$E_i$  hat die Bedeutung der Ein-Elektronen-Energie

Dann: Energieänderung des  $N$ -Elektronen-Systems bei Einführung eines Elektrons (Koopman's Theorem)

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

wobei  $|\phi\rangle = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \dots & \dots \\ \dots & \dots \\ \dots & \dots \end{vmatrix} \leftarrow i\text{-te Zeile}$

$\uparrow$   
i-te Spalte

$\Rightarrow$  nur Terme mit Index  $i$  bleiben

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

$$- \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{\substack{j \\ \neq i \\ (\text{Spin II})}} \int \frac{\psi_i^*(\underline{r}) \psi_i(\underline{r}') \psi_j^*(\underline{r}') \psi_j(\underline{r})}{|\underline{r} - \underline{r}'|} d^3r d^3r'$$

$= E_i$

Definitore: Austauschladung  $\tilde{\rho}_i(\underline{r}, \underline{r}') = \psi_i^*(\underline{r}) \psi_i(\underline{r}')$

mittlere Austauschladung  $\rho_i^{\text{HF}}(\underline{r}, \underline{r}') = -e \sum_j \frac{\tilde{\rho}_i(\underline{r}, \underline{r}') \tilde{\rho}_j(\underline{r}, \underline{r}')}{|\psi_i(\underline{r})|^2}$

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

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

Lösung: Iterationsverfahren (self consistent field approximation)

0. Näherung  $\longrightarrow$  Ansatz für  $|\psi_j\rangle \longrightarrow$  Hartree-Fock Gl.



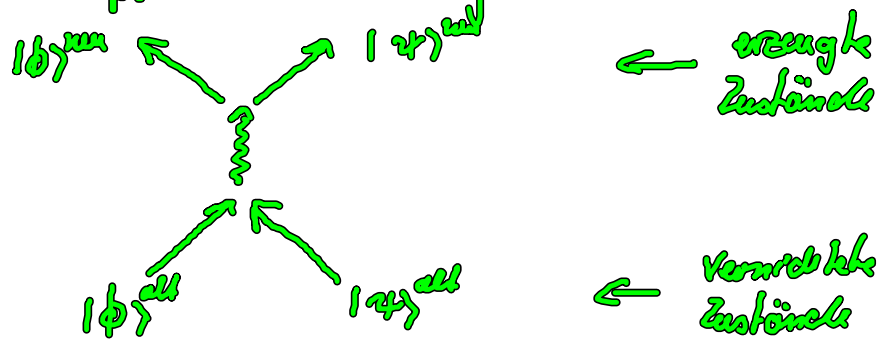
### 3. Zweite Quantisierung

#### 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  $|q_k\rangle$

Wirkung auf antisymmetrischen Vielteilchenzustand

$$a_k^+ |q_1^1 \dots q_n^u\rangle^- = \sqrt{n+1} |q_k, q_1^1 \dots q_n^u\rangle^-$$

$\uparrow$   
Zustand
 $\uparrow$   
Namen

• Neue Wellenfunktion im Produktzustand kreisförmig an erster Stelle

es gilt:

$$a_k^+ a_l^+ |q_1^1 \dots q_n^u\rangle^- = \sqrt{n+1} \sqrt{n+2} |q_k, q_l, q_1^1 \dots q_n^u\rangle^-$$

$$a_l^+ a_k^+ |q_1^1 \dots q_n^u\rangle^- = - a_k^+ a_l^+ |q_1^1 \dots q_n^u\rangle^-$$

↖ Symmetrieeigenschaft

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

Antikommutator

$$|q_1 \dots q_N\rangle^- = \frac{1}{\sqrt{N!}}$$

$$a_1^+ a_2^+ \dots a_N^+ |0\rangle$$

↖ Vakuumzustand

Vernichtungsoperator

$$a_k = (a_k^+)^*$$

vernichtet Teilchen im Zustand  $|q_k\rangle$

$$a_k |q_1^+ \dots q_N^+\rangle^- = \sqrt{N} |q_1^+ \dots q_k^- \dots q_N^+\rangle^-$$

Bemerkung

Erzeuger und Vernichtungsoperatoren führen aus dem Hilbertraum  $\mathcal{H}_N$  hinaus

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

Idee : Neuer Raum : Fock Raum

= Summe aller  $N$ -Teilchen Hilberträume

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

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