

2.4.2. Hartree - Fock Theorie

Hartree Fock - Näherung ist eine Möglichkeit, die
El - El Wechselwirkung zu vereinfachen;

besteht im Rahmen der QFT darin,

höhere Funktionen $\langle a_i^+ a_j^+ a_k^+ \dots a_l a_m a_n \rangle$

auf $\left\{ \langle a_n^+ a_m \rangle \right\}$ also 2er Erwartungswerte

zurückzuführen.

Bsp: Erwartungswert der potentiell Energie

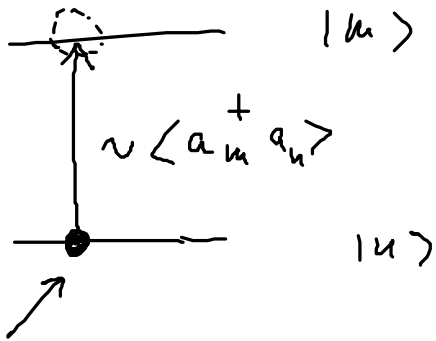
$$\frac{1}{2} \sum_{i,j,k,l} V_{ijkl} \langle a_i^+ a_j^+ a_k a_l \rangle$$

zerbrechen in $\langle a_i^+ a_j \rangle$

zunächst ist die Bedeutg. von 2er Erwartungswerten zu klären

$\langle a_n^\dagger a_n \rangle =$ mittlere Besetzungszahl im 1 Teilchen Zustand $|u\rangle$
 (im Gleichgewicht z.B. Fermifunktion)

$\langle a_n^\dagger a_n \rangle =$ Wahrscheinlichkeit \hookrightarrow Amplitude
 1 Teilchen in $|u\rangle$ zu erzeugen und
 1 Teilchen in $|u\rangle$ zu vernichten



$\langle a_n^\dagger a_n \rangle$

diese Größe können „in Prinzip“ gemessen

werden: $\langle a_n^\dagger a_n \rangle$ über Absorption v. Licht (Zahl ist \sim Absorption)

$\langle a_n^\dagger a_n \rangle$ bestimmt Dipoldichte $\vec{P} \sim \langle a_n^\dagger a_n \rangle$

2 Mgl. die Erwartungswerte zu berechnen

$$\langle \underline{O} \rangle = \langle \mathbb{1} | \underline{O} | \mathbb{1} \rangle, \quad \langle \underline{O} \rangle = \text{sp}(\rho \underline{O})$$

Standard QM

statistisch Physik

(T=0)

+ Ungeleg. (T≠0)



statistischer Operator wird dem Satz v. Observablen folgend:

$$\rho = \frac{1}{Z} \exp \left(- \sum_{\nu} g_{\nu} \lambda_{\nu} \right)$$

normierung

Meßgröße

Lagrangeparameter

Statist. Physik VL

natürliche Wahl

$$\rho = \frac{1}{Z} \exp \left(- \sum_{u,m} a_u^+ a_m \lambda_{um} \right) \quad \lambda_{um} = \lambda_{uu} (+)$$

Hasbun-Ford - Ansatz

Schrödingerbild
beliebiger Nichtgleichgewichtsansatz

Die Berechnung von $\langle a_1^+ a_2^+ a_3 a_4 \rangle =$

$$\left(\text{Sp} \left(\rho a_1^+ a_2^+ a_3 a_4 \right) = \right)$$

$$\langle a_1^\dagger a_4 \rangle \langle a_2^\dagger a_3 \rangle - \langle a_1^\dagger a_3 \rangle \langle a_2^\dagger a_4 \rangle$$

(es gibt 2 Kombinationsmgl. für je 1 Quark + 1 Lepton um Überlapp der Zustände herzustellen) → Übung

$$1 \hat{=} \{ u_1, l_1, u_2, u_3 \}$$

kann man z.B. sofort die mittlere Energie ausrechnen:

$$\langle H \rangle_{HF} = E_{HF} = \sum_{u_1, u_2} \int d^3 r \varphi_{u_1}^*(\vec{r}) \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + U_{\text{Kern}} \right) \varphi_{u_2}(\vec{r})$$

\nearrow Orbital (u, l, e)
 \nwarrow Spin

$\underbrace{\langle a_{u_1}^\dagger a_{u_2} \rangle}_{\text{f.u.}}$

Besetzung im Orbital u mit Spin $u_2 = \pm \frac{1}{2}$, z.B. Fermifunktion

$$+ \sum_{\{u_1, u_2\}} \frac{1}{2} \int d^3 r \int d^3 r' \frac{\varphi_{u_1}^*(\vec{r}) \varphi_{u_2}^*(\vec{r}') \varphi_{u_3}(\vec{r}') \varphi_{u_4}(\vec{r})}{4\pi \epsilon_0 |\vec{r} - \vec{r}'|} \delta_{u_1 u_3} \delta_{u_2 u_4}$$

$$\langle a_{u_1 u_3}^\dagger a_{u_2 u_4}^\dagger a_{u_3 u_5} a_{u_4 u_5} \rangle_{HF}$$

$$\underbrace{\langle a_{u_1 u_1}^\dagger a_{u_4 u_4} \rangle}_{\text{I}} \langle a_{u_2 u_2}^\dagger a_{u_3 u_3} \rangle - \underbrace{\langle a_{u_1 u_1}^\dagger a_{u_3 u_3} \rangle}_{\text{II}} \langle a_{u_2 u_2}^\dagger a_{u_4 u_4} \rangle$$

in folgendem: $\langle a_i^\dagger a_j \rangle = 0 \quad i \neq j$

$\langle a_i^\dagger a_i \rangle =$ Fermifill bei $T=0$ und

zu den Standard HF gl. zu kommen

$$\langle a_i^\dagger a_j \rangle = \delta_{ij} \quad \forall \text{ Zustand unbesetzt Fermikante}$$

2.4.3. Ortsraum gl. ungef. Orbitale

Standpunkt: bisher $\varphi_u(\vec{r})$ noch nicht festgelegt,

gilt noch in jedem Basissystem,

denn so wählen, daß bestmgl. \bar{E} gilt

$\rightarrow \delta \bar{E}_{\text{HF}}$ minimieren \rightarrow bestimmen $\varphi_u(\vec{r})$

\rightarrow unter der Nebenbedingung der Normierung

$$\int d^3r \varphi_u^*(\vec{r}) \varphi_u(\vec{r}) = 1 \quad \text{u-Bedingg.}$$

analog Mechanik: NB mit Lagrange Multiplikator „ ϵ_u “
 multiplizieren und addieren zum E -Funktional

$$\delta E_{HF} - \delta \left(\sum_u \epsilon_u \int d^3r \varphi_u^*(\vec{r}) \varphi_u(\vec{r}) \right) = 0$$

→ Gleichungen f. die $\varphi_u(\vec{r})$, diese wieder bilden Zustandsdeterminante
 für die Verteilg. d. Vielteilchensystems

(I) minimiere nach φ^* (und φ geht analog)

$$\delta(I) \sim \frac{1}{2} \dots \delta \left(\varphi_{u_1}^*(\vec{r}) \varphi_{u_2}^*(\vec{r}') \varphi_{u_3}(\vec{r}) \varphi_{u_4}(\vec{r}) \right) \int_{u_1}^{u_4} \int_{u_2}^{u_3}$$

$$= \frac{1}{2} \dots \left\{ \left(\delta \varphi_{u_1}^* \right) \varphi_{u_2}^* \varphi_{u_3} \varphi_{u_4} + \left(\delta \varphi_{u_2}^* \right) \varphi_{u_1}^* \varphi_{u_3} \varphi_{u_4} \right\} \dots$$

↑ ↑ ↑ ↑ Induktionsweg

$\sum_{\{u_i\}}$ \uparrow $\int d^3r \int d^3r'$ $\vec{r} \leftrightarrow \vec{r}'$

Term sind identisch

Kronecker aufheben an $\langle a_i^\dagger a_j \rangle$

$$= \dots \delta \varphi_{u_1}^* (\vec{r}) |\varphi_{u_2}^* (\vec{r}')|^2 \varphi_{u_1} (\vec{r}) \int_{u_1 u_1} \int_{u_2 u_2} \delta_{u_1}^1 u_1^4 \delta_{u_2}^2 u_2^3$$

(II) wie wie analog:

$$= \dots \delta \varphi_{u_1}^* (\vec{r}) \varphi_{u_2}^* (\vec{r}') \varphi_{u_1} (\vec{r}') \varphi_{u_2} (\vec{r}) \int_{u_1 u_1} \int_{u_2 u_2} \left(\delta_{u_1}^1 u_1^4 \delta_{u_2}^2 u_2^3 \right)^2$$

$u_1 \rightarrow \alpha$

$u_1^1 = u_1^\alpha$

$u_2 \rightarrow \beta$

$u_2^2 = u_2^\beta$

$$\delta E_{HF} - \delta \left(\sum_u \epsilon_u \int d^3r \varphi_u^* \varphi_u \right) =$$

$$\sum_{\alpha, m_s^{\alpha}} \int d^3 r \delta \varphi_{\alpha}^*(\vec{r}) \left(-\frac{\hbar^2 \Delta}{2m} + U_{\text{ker}} \right) \varphi_{\alpha}(\vec{r})$$

kinetisch + Kernpotential

$$+ \sum_{\alpha, m_s^{\alpha}} \int d^3 r \delta \varphi_{\alpha}^*(\vec{r}) \left(\int d^3 r' \sum_{\beta, m_s^{\beta}} \frac{e^2}{4\pi \epsilon_0} \frac{|\varphi_{\beta}(\vec{r}')|^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \int_{m_s^{\alpha}} \int_{m_s^{\beta}} \right) \varphi_{\alpha}(\vec{r})$$

Coulomb I - Teil

$$- \sum_{\alpha, m_s^{\alpha}} \int d^3 r \delta \varphi_{\alpha}^*(\vec{r}) \int d^3 r' \sum_{\beta, m_s^{\beta}} \frac{e^2}{4\pi \epsilon_0} \frac{\varphi_{\beta}^*(\vec{r}') \varphi_{\beta}(\vec{r})}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \int_{m_s^{\alpha}} \int_{m_s^{\beta}} \sum_{m_s^{\alpha}, m_s^{\beta}} \varphi_{\alpha}(\vec{r})$$

Coulomb II - Teil

$$- \sum_{\alpha, m_s^{\alpha}} \int d^3 r \delta \varphi_{\alpha}^*(\vec{r}) \epsilon_{\alpha} \varphi_{\alpha}(\vec{r})$$

$\delta \varphi_{\alpha}$ sind voneinander unabhängig $\rightarrow \int d^3 r \delta \varphi_{\alpha}(\vec{r}) (\dots) = 0$

Fermi $\rightarrow 1$ ($T=0$), α, β nur über besetzte Zustände

$$\epsilon_{\alpha} \varphi_{\alpha}(\vec{r}) = \left(-\frac{\hbar^2 \Delta}{2m} + U_{\text{ker}} + \frac{e^2}{4\pi \epsilon_0} \int d^3 r' \frac{\sum_{\beta} |\varphi_{\beta}(\vec{r}')|^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \right) \varphi_{\alpha}(\vec{r})$$

aus Normierung.

kinetische Energie +
Kern f. 1 Elektron

Wahrscheinlichkeit alle Elektronen
in alle Zuständen, unabhängig
von Spinzustand

$$- \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int d^3r' \frac{\sum_{\beta} \varphi_{\beta}^*(\vec{r}') \varphi_{\beta}(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \right) \varphi_{\alpha}(\vec{r})$$

nur für parallel
Spin

$$u_s^{\alpha} = u_s^{\beta}$$

mittlere Ladungsdichte aller Elektronen
mit $\alpha \propto \parallel$ Spin

$$\varphi_{\alpha}(\vec{r}) \sim \int d^3r' V(\underline{r}, \underline{r}') \varphi_{\alpha}(\underline{r}') \quad (\text{II})$$

$$\varphi_{\alpha}(\vec{r}) \sim \int d^3r' V(\underline{r}, \underline{r}') \varphi_{\alpha}(\underline{r}') \quad (\text{I})$$

Insbesondere läßt II keine Ladungsdichteinterpretation zu

Bemerkungen

a) Die Gleichungen für $\varphi_{\alpha}(\vec{r})$ nennt man Hartree-Fock-Gleichungen, beinhaltet die $el\ el$ -WW als effektives Feld (mittleres Feld) aller anderen Elektronen β .

„effektives Eifeldpotential“

b) ϵ_{α} kann als Energie des φ_{α} -Zustands interpretiert werden

c) Coulor I : klassischer Anteil - WW mit Ladungswellen $|\varphi_p(\vec{r})|^2$
 „Hashe - Anteil“

Coulor II : nicht klassischer Anteil - WW „nichtlokaler“
 Ladungsdichten, Intenfunktoren
 „Austauschterm“ für $\vec{r} \leftrightarrow \vec{r}'$ könnte man
 klassische Dichte herstellen

d) HF - Gleichung stellt ein nichtlineares Gleichungssystem, implizit!

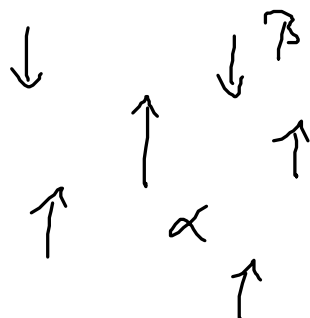
für φ_α das, typischerweise iterativ gelöst

φ_α (H-Atom) = unendliche Lösung im Potentiale einsetzen

$\rightarrow \varphi_\alpha^{(1)}$ verbessert gewinnen \rightarrow wieder einsetzen

e) das Hartree Verfahren beschreibt die Abschätzung von Elektronen

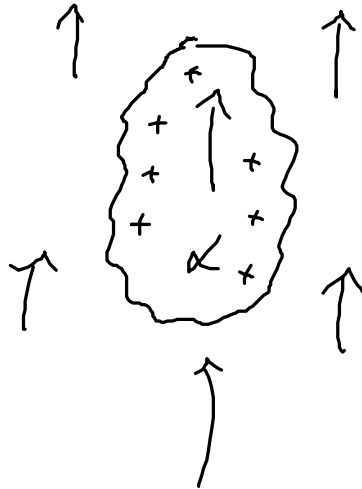
(klassisch Ladungswellen), unabhängig v. Spin



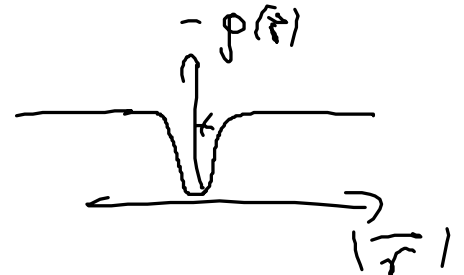
„alle spins sind mit“

→ Energieerhöhung (+)

f) das Fock-Term (Austauschterm) hat - Vorzeichen und verringert die Energie



"wie parallele Spins werden mit"



Interpretation: positive Ladungswelle führt zu F -Absenkung \Rightarrow Austauschwell

weil wenige β um α lokalisiert sind (dort ist +)
spricht man davon, daß sich $\uparrow \uparrow$ Spins abstoßen