Hartree-Fock-Faktorisierung:

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

kommt aus Ansatz, daß Beobachtungsebene von Einteilchen-operatoren $\{ a_i^\dagger a_j \}$ ausreicht um wesentliche Physik zu beschreiben. Erwartungswerte $\langle \hat{O} \rangle$ mit statistischem Operator $\rho = \frac{1}{Z} e^{\sum_{ij} \lambda_{ij} a_i^\dagger a_j}$ berechnet

(analog Gleichgewichtsstatistik: $\rho_k = \frac{1}{Z} e^{-\beta H}$)

4.2. Hartree-Fock-Gleichungen (Ortsraum)

Einschub:

$$\vec{\psi}_s(\vec{r}) = \sum_{n, m_s} \varphi_{n m_s} \vec{\chi}_{ms} \, a_{n m_s}$$

n ↗ Ort, m_s ↗ Spin

$\vec{\chi}_{ms}$ ↓ $\begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}$

$$\langle H \rangle_{HF} = \sum_{n,s} \sum_{n',s'} \int d^3r \, \varphi^*_{ns}(\vec{r}) \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + U_{Kern}(\vec{r}) \right) \varphi_{n's'}(\vec{r}) \underbrace{\langle a^+_{ns} a_{n's'} \rangle}_{\to \delta^{ss'}_{nn'}}$$

$s = m_s$

atomares System in 2. Quantisierung:
- kinetische E
- Kernpotential
- El - El - WW

Integralkern der φ's offen lassen, werden optimiert mit Coulomb-WW

→ Keine quantenmechanische Kohärenz, keine optische Anregung

$$+ \sum_{\{n_i\}, \{s_i\}} \frac{q^2}{2} \int d^3r \int d^3r' \, \frac{\varphi^*_{n_1 s_1}(\vec{r}) \varphi^*_{n_2 s_2}(\vec{r}') \varphi_{n_3 s_3}(\vec{r}') \varphi_{n_4 s_4}(\vec{r})}{|\vec{r} - \vec{r}'|}$$

$$\cdot \delta_{s_1 s_4} \delta_{s_2 s_3} \underbrace{\langle a^+_{n_1 s_1} a^+_{n_2 s_2} a_{n_3 s_3} a_{n_4 s_4} \rangle_{HF}}$$

$$\underbrace{\langle a^+_{n_1 s_1} a_{n_4 s_4} \rangle}_{\delta^{s_1 s_4}_{n_1 n_4}} \langle a^+_{n_2 s_2} a_{n_3 s_3} \rangle - \langle a^+_{n_1 s_1} a_{n_3 s_3} \rangle \langle a^+_{n_2 s_2} a_{n_4 s_4} \rangle$$

Keine qm. Kohärenzen

Größe $\langle a_1^+ a_1 \rangle \rightarrow$ "mittlere Besetzungszahl mit Elektronen in Zustand 1 $(n_1 s_1)$"

unendl. Fermigkeit(?) : $T = 0$ 1 oder 0

besetzt ↗ ↖ unbesetzt

$$\langle a_i^+ a_j \rangle = \delta_{ij} f_i \equiv f_{n_i}^{s_i}$$

↖ Fermifunktion

$$\langle H \rangle_{HF} = \sum_{n's'} \int d^3r \, \varphi^*_{n's'}(\vec r) \underbrace{H_0(\vec r, \vec p)}_{\text{kin. En. + Kern}} \varphi_{n's'}(\vec r) \, f_{n'}^{s'}$$

$$+ \frac{e^2}{2} \sum_{\substack{\{s_i\} \\ \{n_i\}}} \int d^3r \int d^3r' \, \frac{\varphi^*_{n_1 s_1}(\vec r)\, \varphi^*_{n_2 s_2}(\vec r')\, \varphi_{n_3 s_2}(\vec r')\, \varphi_{n_4 s_1}(\vec r)}{4\pi\varepsilon_0 \, |\vec r - \vec r'|} \cdot \delta_{s_1 s_4} \delta_{s_2 s_3}$$

$$f_{n_1}^{s_1} f_{n_2}^{s_2} \Big(\underbrace{\delta_{n_1 n_4}^{s_1 s_4} \, \delta_{n_2 n_3}^{s_2 s_3}}_{\delta_{n_1 n_4} \delta_{n_2 n_3}} - \delta_{n_1 n_3}^{s_1 s_3} \, \delta_{n_2 n_4}^{s_2 s_4} \Big)$$

klass. Term — kein Spinauswahl

qu. Term — Spinauswahl ↑↑

Ziel: zunächst φ_{ns} nicht festlegen, sondern „optimal" bestimmen danach Aufbauprinzip f. eine Orbitale φ_{ns}

optimiere die Wirkg. d. Systems d. Verwendg. d.

Lagrangefeldgleichungen f. Bestimmung. d. φ_{ns}

Lagrangedichte $\mathcal{L}$ besteht aus $\mathcal{L}_0 + \mathcal{L}_{Coulomb}$

kinetische Energie

$\left(i\hbar \partial_t \Psi \right.$ und

$\left. -\frac{\hbar^2 \Delta}{2m} \Psi \right)$

- um zu stationären Schrödingergl. zu kommen machen wir Separationsansatz (jedoch klar) und ersetzen gleich $i\hbar\partial_t \Psi$ - Anteil in $\mathcal{L}_0$ durch

$$\sum_{n',s'} \varepsilon_{n's'} \varphi^*_{n's'}(\vec{r}) \varphi_{n's'}(\vec{r})$$

- Coulombanteil : $V_{HF} = \frac{1}{2} \int d^3r \int d^3r' \ldots \varphi(\vec{r}') \varphi(\vec{r})$

Übergang zu Lagrangedichte : 1 Integral weglassen, es existieren 2 Mgl. dazu

lasse einen weg, dafür $\frac{1}{2} \to 1$

$$\mathcal{L}_{HF} = \sum_{n',s'} \varphi^*_{n's'}(\vec r)\, \varepsilon_{n's'}\, \varphi_{n's}(\vec r)$$: liefert stationäre Schrödingergl.

$$+ \sum_{n',s'} \varphi^*_{n's}(\vec r)\, f(\vec\nabla)\, \varphi_{n's'}(\vec r)$$: liefert $-\frac{\Delta\hbar^2}{2m}$ als kinet. Energie

$$-\sum_{\{n,s\}} q^2 \int d^3r' \, \frac{\varphi^*_{n_1 s_1}(\vec r)\, \varphi^*_{n_2 s_2}(\vec r\,')\, \varphi_{n_3 s_2}(\vec r\,')\, \varphi_{n_4 s_1}(\vec r)}{|\vec r - \vec r\,'|}\, \delta_{s_1 s_4}\, \delta_{s_2 s_3}$$

$$f^{s_1}_{n_1}\, f^{s_2}_{n_2} \left(\delta^{s_1 s_4}_{n_1 n_4}\, \delta^{s_2 s_3}_{n_2 n_3} - \delta^{s_1 s_3}_{n_1 n_3}\, \delta^{s_2 s_4}_{n_2 n_4} \right)$$

Lagrange-Feldgl. f. $\varphi_{ns}(\vec r)$

$$\partial_t \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \varphi^*_{ns|t}} + \sum_\alpha \partial_\alpha \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \varphi^*_{ns|\alpha}} = \underbrace{\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \varphi^*_{ns}}}$$

Interessant: Modifikation durch Coulomb-WW

α : kartesische Koordinate

$$\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \varphi^*_{ns}} = \sum_{n's'} \varepsilon_{n's'}\, \delta^{ss'}_{nn'}\, \varphi_{n's'}(\vec r) \longrightarrow \varepsilon_{ns}\, \varphi_{ns}(\vec r)$$

aus 2. Zeile $\longrightarrow \left(-\frac{\hbar^2 \Delta}{2m} + U_{kern}(\vec r) \right) \varphi_{ns}(\vec r)$

$$\left.\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \varphi^*_{us}}\right|_{\text{Coulomb}} = -\sum_{\{u,s\}} \delta_{s_1 s_4}\,\delta_{s_2 s_3}\, q^2 \int d^3r' \,\frac{\delta^{s_1 s}_{u_1 u}\,\varphi^*_{u_2 s_2}(\vec r\,')\,\varphi_{u_3 s_2}(\vec r\,')\,\varphi_{u_4 s_1}(\vec r\,')}{4\pi\varepsilon_0\,|\vec r-\vec r\,'|}$$

$$\delta^{s_1}_{u_1}\,\delta^{s_2}_{u_2}\left(\delta^{s_1 s_4}_{u_1 u_4}\,\delta^{s_2 s_3}_{u_2 u_3} - \delta^{s_1 s_3}_{u_1 u_3}\,\delta^{s_2 s_4}_{u_2 u_4}\right)$$

$$= -q^2 \sum_{s_2 u_2} \int d^3r' \,\frac{\varphi^*_{u_2 s_2}(\vec r\,')\,\varphi_{u_2 s_2}(\vec r\,')}{4\pi\varepsilon_0\,|\vec r-\vec r\,'|}\,\varphi_{us}(\vec r)\,\delta^{s}_{u}\,\delta^{s_2}_{u_2}$$

$$+ q^2 \sum_{s_1 s_2 u_2} \int d^3r' \,\frac{\varphi^*_{u_2 s_2}(\vec r\,')\,\underline{\underline{\varphi_{us}}}(\vec r\,')}{4\pi\varepsilon_0\,|\vec r-\vec r\,'|}\,\underline{\underline{\varphi_{u_2 s_1}}}(\vec r)\,\delta^{s_1}_{u}\,\delta^{s_2}_{u}\,\delta_{s s_2}\,\delta_{s_1 s}$$

im Vergleich zum ersten Term ist dies ein Austauschterm

$u_2\, s_2 \to u', s'$

alle Terme sortieren:

$$\varepsilon_{us}\,\varphi_{us}(\vec r) = \left(-\frac{\hbar^2\Delta}{2m} + U_{\text{Kern}}(\vec r)\right)\varphi_{us}(\vec r)$$

$$+ q\int d^3r' \,\frac{q\sum_{u's'}\varphi^*_{u's'}(\vec r\,')\,\varphi_{u's'}(\vec r\,')\,\delta^{s'}_{u'}}{4\pi\varepsilon_0\,|\vec r-\vec r\,'|}\,\varphi_{us}(\vec r)\,\delta^{s}_{u}$$

$$- q\int d^3r' \,\frac{q\sum_{u's'}\varphi^*_{u's'}(\vec r\,')\,\varphi_{u's'}(\vec r)\,\delta^{s'}_{u'}}{4\pi\varepsilon_0\,|\vec r-\vec r\,'|}\,\varphi_{us}(\vec r\,')\,\delta^{s}_{u}\,\delta_{ss'}$$

- effektive Schrödingergleichung f. Einteilchenorbitale φ_{ks}

"Hartree-Fock-Gleichungen f. ein Vielelektronensystem im Potential U_{Kern}"

- Konsistente Beschreibung v. 1 Teilchenorbitalen φ_{ks} mit $f_k^s = 1$

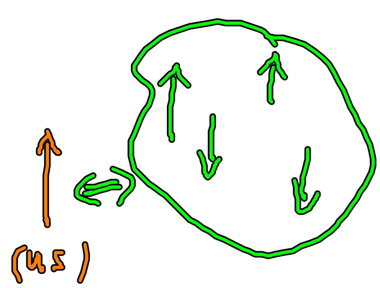
besteht aus: • $H_0(\vec{r},\vec{p})$: kinet. Energie + Kern

$$\left(H_0 + \underbrace{q\,\phi_{Hartree}(\vec{r})}_{\text{hat Form klassisch WW}}\right)\varphi_{ks}(\vec{r}) - \underbrace{q\,\phi_{Fock}\left(\varphi_{ks}(\vec{r}\,')\right)}_{\text{hat Form eines Austausch WW und ist nicht lokal}} = \varepsilon_n \varphi_{ks}$$

$$\phi_{Hartree}(\vec{r}) = \int d^3r' \frac{\rho_{kl}(\vec{r}\,')}{4\pi\varepsilon_0 |\vec{r}-\vec{r}\,'|}$$

← klassische Ladungsdichte

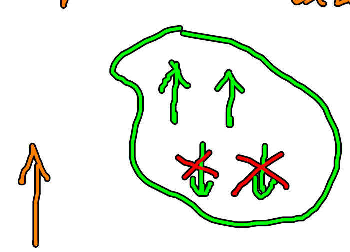
$$\rho_{kl}(\vec{r}\,') = \underbrace{q \sum_{k's'} \varphi^*_{k's'}(\vec{r}\,')\, \varphi_{k's'}(\vec{r}\,')\, f_{k'}^{s'}}_{\text{wird über alle Spins summiert, alle tragen zur WW bei!}}$$



$$\phi_{Fock} = \int d^3r' \frac{\rho_A(\vec{r},\vec{r}\,')}{4\pi\varepsilon_0 |\vec{r}-\vec{r}\,'|}$$

$$\rho_A = \underbrace{q \sum_{k'} \varphi^*_{k's}(\vec{r}\,')\, \varphi_{k's}(\vec{r})\, f_{k'}^{s}}_{\text{wird nur über parallele Spins summiert } s \uparrow\uparrow s'}$$

Spinsensitive Wechselwirkung



Bemerkungen:

a/ die HF – Gleichungen sind ein nichtlineares Dgl.-System zur Bestimmung der $\varphi_{\nu s}(\vec{r})$, $\varepsilon_{\nu s}$

b/ direkter Term: klassische Abstoßung d. El.

Austauschterm: hat kein klass. Entsprechung und beschreibt Austauschloch (siehe Lehrb. VL)

„parallele Spins stoßen sich ab, erzeugen Mangel an negativer Ladung → „effektiver Anziehung" → E-Absenkung."

c/ Heliumatom ist enthalten in erster Ordnung Störungstheorie

d/ Achtg.: Gesamtenergie ist $\neq \sum_{\nu s} \varepsilon_{\nu s} f_{\nu s}$

man muß $\langle H \rangle_{HF}$ ausrechnen

4.3. Hartree-Verfahren

- Lösung der HF-Gleichungen erfolgt iterativ
- man startet mit Satz $\varphi_{\nu s}^{(0)}$, $\varepsilon_{\nu s}^{(0)}$ (bekannt)

  und findet neue $\varphi_{\nu s}^{(1)}$, $\varepsilon_{\nu s}^{(1)}$ durch Mitteln im Coulombterm

  bis Konvergenz erreicht ist

– Hartree hat klass. Term eingemittelt

$$V_{klass} \rightarrow \langle V_{klass} \rangle = \frac{1}{4\pi} \int d\Omega \; V_{klass.}$$

$\longrightarrow$ zentralsymmetrisches Potential