

Harbe - 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 Erstellern -  
operatoren  $\{a_i^\dagger, a_j\}$  ausreicht um wenn tiefer Physik zu

beschreiben. Erwartungswerte  $\langle \hat{O} \rangle$  mit  
stochastischen Operator  $\rho = \frac{1}{Z} e^{\sum_{ij} \lambda_{ij} a_i^\dagger a_j}$  berechnet

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

4.2. Harbe - Fock - flüchtigkeits (Orbitalraum)

Einkerbung:

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

$\uparrow$  Ort      $\uparrow$  Spin      $\downarrow$

$\begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}$

$\rightarrow \sum_{n, m_s}$

$$\langle H \rangle_{HF} = \sum_{u, s} \sum_{u', s'} \int d^3r \varphi_{us}^*(\vec{r}) \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + U_{\text{ Kern } (\vec{r})} \right) \varphi_{u's'}(\vec{r}) \langle a_{us}^\dagger a_{u's'} \rangle$$

atomares System  
in 2. Ordnung.

- kinetisch E
- Kern-potential
- el-el - WW

Interaktion der  $\varphi$ 's  
offenhalten, werden  
optimiert mit Coulomb WW

$\rightarrow$  keine quantenmechanische  
Kohärenz, keine optische  
Anregung

$$+ \sum_{\{u_i\}} \sum_{\{s_i\}} \frac{q^2}{2} \int d^3r \int d^3r' \frac{\varphi_{u_1 s_1}^*(\vec{r}) \varphi_{u_2 s_2}^*(\vec{r}') \varphi_{u_3 s_3}(\vec{r}') \varphi_{u_4 s_4}(\vec{r})}{|\vec{r} - \vec{r}'|}$$

$$\delta_{s_1 s_4} \delta_{s_2 s_3} \left\langle a_{u_1 s_1}^\dagger a_{u_2 s_2}^\dagger a_{u_3 s_3} a_{u_4 s_4} \right\rangle_{HF}$$

$$\langle a_{u_1 s_1}^\dagger a_{u_4 s_4} \rangle \langle a_{u_2 s_2}^\dagger a_{u_3 s_3} \rangle - \langle a_{u_1 s_1}^\dagger a_{u_3 s_3} \rangle \langle a_{u_2 s_2}^\dagger a_{u_4 s_4} \rangle$$

$$\underbrace{\delta_{s_1 s_4} \delta_{u_1 u_4}}_{\delta_{s_1 s_4} \delta_{u_1 u_4}}$$

keine gu. Kohärenz

Größe  $\langle a_i^\dagger a_i \rangle \rightarrow$  mittlere Besetzungszahl mit Elektron  
in Zustand 1 ( $u_i, s_i$ )

unp. Fermi-Funktion:  $T=0$   $1$  oder  $0$   
 $\uparrow$   $\uparrow$   
 besetzt  $\uparrow$   $\uparrow$   
 unbesetzt

$$\langle a_i^\dagger a_j \rangle = \delta_{ij} f_i \equiv \int_{u_i}^{s_i} f_{\text{Fermi-Funktion}}$$

$$\langle H \rangle_{HF} = \sum_{u_i s_i} \int d^3 r \varphi_{u_i s_i}^*(\vec{r}) \underbrace{h_0(\vec{r}, \vec{p})}_{\text{kin. En. + Kern}} \varphi_{u_i s_i}(\vec{r}) f_{u_i}^{s_i}$$

$$+ \frac{q^2}{2} \sum_{\substack{u_i s_i \\ u_j s_j}} \int d^3 r \int d^3 r' \frac{\varphi_{u_i s_i}^*(\vec{r}) \varphi_{u_j s_j}^*(\vec{r}') \varphi_{u_j s_j}(\vec{r}') \varphi_{u_i s_i}(\vec{r})}{4\tilde{u} \epsilon_0 |\vec{r} - \vec{r}'|} \cdot \delta_{s_i s_j} \delta_{s_i' s_j'}$$

$$\int_{u_1}^{s_1} \int_{u_2}^{s_2} \left( \delta_{u_1 u_4} \delta_{u_2 u_3} - \delta_{u_1 u_3} \delta_{u_2 u_4} \right)$$

$$\delta_{u_1 u_4} \delta_{u_2 u_3}$$

klass. Term

Kein Spin auswahl

qu. Term

Spin auswahl

$\uparrow \uparrow$

Ziel: zunächst  $\varphi_{\text{HF}}$  nicht festlegen, sondern "optimal" bestimmen

dann Aufbauprinzip f. unre Orbitale  $\psi_{el}$   
 optimiere der Wirky d. System d. Verwendung d.  
 Lagrange feldgleichungen f. Bestimmung d.  $\psi_{el}$

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

$$\begin{aligned} & \swarrow \quad \downarrow \\ & \text{kinetische Energie} \\ & \left( i\hbar \partial_t \psi \text{ und} \right. \\ & \left. - \frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi \right) \end{aligned}$$

- um zu stationäre Schrödingeragl. zu kommen machen wir  
 Separationsansatz (jeweils) und  
 ersetzen gleich  $i\hbar \partial_t \psi$  - Anteil in  $\mathcal{L}_0$  durch

$$\sum_{u, s'} \epsilon_{u, s'} \psi_{u, s'}^* (\vec{r}) \psi_{u, s'} (\vec{r})$$

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

Übergang zu Lagrange dichte: 1 Integral weglassen,

es existieren 2 Mgl. dazu

beste immer weg, dafür  $\frac{1}{2} \rightarrow 1$

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

$$+ \sum_{u's'} \varphi_{u's'}^*(\vec{r}) f(\vec{r}) \varphi_{u's'}(\vec{r}) \quad : \text{ liefert } \frac{-\Delta \hbar^2}{2m} \text{ als kinet. Energie}$$

$$- \sum_{\{u_i, s_i\}} q^2 \int d\vec{r}' \frac{\varphi_{u_1 s_1}^*(\vec{r}) \varphi_{u_2 s_2}^*(\vec{r}') \varphi_{u_3 s_3}(\vec{r}') \varphi_{u_4 s_4}(\vec{r})}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \delta_{s_1 s_4} \delta_{s_2 s_3}$$

$$\rho_{u_1}^{s_1} \rho_{u_2}^{s_2} \left( \delta_{u_1 u_4}^{s_1 s_4} \delta_{u_2 u_3}^{s_2 s_3} - \delta_{u_1 u_3}^{s_1 s_3} \delta_{u_2 u_4}^{s_2 s_4} \right)$$

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

Interessant:

$$\partial_t \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \varphi_{us}^*} + \sum_{\alpha} \partial_{\alpha} \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \varphi_{us}^* / \alpha} = \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \varphi_{us}^*}$$

↙ Modifikation  
dunkel  
Coulomb-WW

$\alpha$ : kartesische Koordinate

$$\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \varphi_{us}^*} = \sum_{u's'} \varepsilon_{u's'} \delta_{uu'} \delta_{ss'} \varphi_{u's'}(\vec{r}) \longrightarrow \varepsilon_{us} \varphi_{us}(\vec{r})$$

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

$$\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \varphi_{us}^*} \Big|_{\text{Coulomb}} = - \sum_{\{u, s\}} \delta_{s_1 s_4} \delta_{s_2 s_3} q^2 \int d^3 r' \frac{\delta_{u_1 u_2}^{\delta_{s_1 s_2}} \varphi_{u_2 s_2}^*(\vec{r}') \varphi_{u_3 s_3}(\vec{r}') \varphi_{u_4 s_4}(\vec{r}')}{4\pi \epsilon_0 |\vec{r} - \vec{r}'|}$$

$$\int_{u_1}^{\delta_{s_1}} \int_{u_2}^{\delta_{s_2}} (\delta_{u_1 u_4}^{\delta_{s_1 s_4}} \delta_{u_2 u_3}^{\delta_{s_2 s_3}} - \delta_{u_1 u_3}^{\delta_{s_1 s_3}} \delta_{u_2 u_4}^{\delta_{s_2 s_4}})$$

$$= -q^2 \sum_{s_2 u_2} \int d^3 r' \frac{\varphi_{u_2 s_2}^*(\vec{r}') \varphi_{u_2 s_2}(\vec{r}')}{4\pi \epsilon_0 |\vec{r} - \vec{r}'|} \varphi_{us}(\vec{r}) \int_{u_4}^s \int_{u_2}^{\delta_{s_2}}$$

$$+ q^2 \sum_{s_1 s_2 u_2} \int d^3 r' \frac{\varphi_{u_2 s_2}^*(\vec{r}') \varphi_{us}(\vec{r}')}{4\pi \epsilon_0 |\vec{r} - \vec{r}'|} \varphi_{u_2 s_2}(\vec{r}) \int_{u_4}^{\delta_{s_1}} \int_{u_4}^{\delta_{s_2}} \delta_{s_1 s_2} \delta_{s_1 s_4}$$

im Vergleich zum ersten Term ist dies  
ein Austauschterm

$$u_2 s_2 \rightarrow u'_1 s'_1$$

alle Terme sortieren:

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

$$+ q \int d^3 r' \frac{q \sum_{u'_1 s'_1} \varphi_{u'_1 s'_1}^*(\vec{r}') \varphi_{u'_1 s'_1}(\vec{r}') \int_{u'_1}^{\delta_{s'_1}}}{4\pi \epsilon_0 |\vec{r} - \vec{r}'|} \varphi_{us}(\vec{r}) \int_{u_4}^s$$

$$- q \int d^3 r' \frac{q \sum_{u'_1 s'_1} \varphi_{u'_1 s'_1}^*(\vec{r}') \varphi_{u'_1 s'_1}(\vec{r}') \int_{u'_1}^{\delta_{s'_1}}}{4\pi \epsilon_0 |\vec{r} - \vec{r}'|} \varphi_{us}(\vec{r}') \int_{u_4}^s \delta_{s s'_1}$$

- effektive Schrödinger Gleichung f. Einteilchenorbitale  $\psi_{4s}$

" Hartree-Fock-Gleichung f. ein Vielteilchensystem  
in Potential  $U_{\text{Kern}}$  "

- Konsistentste Beschreibung v. 1 Teilchenorbitale  $\psi_{4s}$  mit  $f_{4s}^s = 1$

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

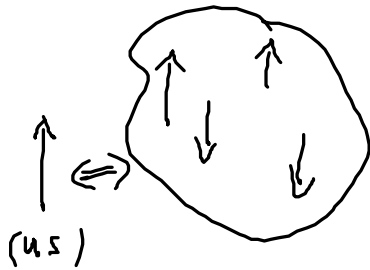
$$\left( H_0 + q \phi_{\text{Hartree}}(\vec{r}) \right) \psi_{4s}(\vec{r}) - q \phi_{\text{Fock}}(\psi_{4s}(\vec{r})) = \epsilon_n \psi_{4s}$$

hat Form klassisch WW

$$\phi_{\text{Hartree}}(\vec{r}) = \int d^3r' \frac{\rho_{\text{Kern}}(\vec{r}')}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r} - \vec{r}'|} \leftarrow \begin{matrix} \text{klassisch} \\ \text{Ladensdichte} \\ \text{"Kern"} \end{matrix}$$

$$\rho_{\text{Kern}}(\vec{r}) = q \sum_{4s'} \psi_{4s'}^*(\vec{r}') \psi_{4s'}(\vec{r}') f_{4s'}^s$$

wird über alle Spins summiert  
alle haben zu WW bei!



hat Form einer Austausch WW  
und ist nicht lokal

$$\phi_{\text{Fock}} = \int d^3r' \frac{\rho_A(\vec{r}, \vec{r}')}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r} - \vec{r}'|}$$

$$\rho_A = q \sum_{4s'} \psi_{4s'}^*(\vec{r}') \psi_{4s'}(\vec{r}) f_{4s'}^s$$

wird nur über parallele Spins  
summiert  $\uparrow \uparrow$   $\downarrow \downarrow$

Spin sensitive Wechselwirkung



Bemerkungen:

a) die HF - Gleichungen sind ein nichtlineares Dgl. - System zur Bestimmung der  $\varphi_{us}(\vec{r}), E_{us}$

b) direkter Term: klassische Abstoßung d. ee

Austauschterm: hat keine klass. Entsprechung

und beschreibt Austauschloch (siehe letzte VL)

„parallel spins stoßen sich ab, erzeugen Magnet an

negativer Ladung  $\rightarrow$  „effektiver Anziehung“  $\rightarrow$  E-Absenkung.“

c) Heliumatom ist enthalten in erster Ordnung Störperturbationstheorie

d) Achtg.: Gesamtenergie ist  $\neq \sum_{us} E_{us} \varphi_{us}$

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

### 4.3. Hartree - Verfahren

- Lösung der HF - Gleichungen erfolgt iterativ

- man startet mit Satz  $\varphi_{us}^{(0)}, E_{us}^{(0)}$  (bekannt)

und findet neue  $\varphi_{us}^{(1)}, E_{us}^{(1)}$  durch Lösen in Coulomb Termen

bis Konvergenz erreicht ist



- Hartree hat klass. Fern wirkungswert

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

→ zentralymmetrisches Potential