16.1.08

16.1.08 Hartree-Fock

$$H|\Psi\rangle = \varepsilon|\Psi\rangle$$

Sgl. aus Variationsprinzip:

Erwartungswert der Energie $\langle\Psi|H|\Psi\rangle \overset{!}{=} \min$

mit Nebenbedingung $\langle\Psi|\Psi\rangle = 1$.

Energie ist Funktional

$$E[\Psi] \equiv \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle .$$

Ψ = $|\Psi\rangle$

Minimum dieses Funktionals ist gesucht

Funktional-Ableitungen

Erinnerung: Abl. einer Funktion $f(x)$

$$\frac{d f(x)}{dx} = \lim_{\varepsilon \to 0} \frac{f[x + \varepsilon \delta x] - f[x]}{\varepsilon}$$

Funktional:

$$\frac{\delta F[\Psi]}{\delta \Psi} = \lim_{\varepsilon \to 0} \frac{F[\Psi + \varepsilon \delta \Psi] - F[\Psi]}{\varepsilon}$$

Für $E[\Psi]$: $E[\Psi + \varepsilon \delta \Psi] =$

$$= \int dr \, \{ \Psi(r) + \varepsilon \, \delta\Psi(r) \}^{*} \hat{H} \{ \Psi(r) + \varepsilon \, \delta\Psi(r) \}$$

$$= \int dr \, \Psi^{*}(r) \hat{H} \Psi(r) + \underline{\varepsilon} \int \underline{dr} \left[\delta\Psi^{*}(r) \hat{H} \Psi(r) + \Psi^{*}(r) \hat{H} \, \delta\Psi(r) \right]$$

$$+ \varepsilon^{2} \int dr \, \delta\Psi^{*}(r) \hat{H} \, \delta\Psi(\bar{r})$$

$$\Rightarrow \quad \frac{\delta E[\psi]}{\delta \psi} = \int dr \left[\delta\psi^*(r) H \psi(r) + \psi^*(r) H \delta\psi(r) \right]$$

$$= \langle \delta\psi | \hat{H} | \psi \rangle + \langle \psi | \hat{H} | \delta\psi \rangle$$

Zur Gewährleistung der Nebenbedingung, $\langle \psi | \psi \rangle = 1$, Einführung eines Lagrange-Multiplikators λ,

$$F[\psi] = E[\psi] + \lambda \left[\langle \psi | \psi \rangle - 1 \right]$$

$\Rightarrow$ Ableitung $\frac{\delta F[\psi]}{\delta \psi} = \langle \delta\psi | H | \psi \rangle + \langle \psi | H | \delta\psi \rangle$

$$+ \lambda \left[\langle \delta\psi | \psi \rangle + \langle \psi | \delta\psi \rangle \right]$$

$= 0$ (Minimierung)

$$\Rightarrow \quad \underbrace{\langle \delta\psi | \hat{H} + \lambda | \psi \rangle}_{=0} + \underbrace{\langle \psi | \hat{H} + \lambda | \delta\psi \rangle}_{=0} = 0$$

$\delta\psi$ ist beliebig und komplex

$$\Rightarrow \quad (\hat{H} + \lambda) | \psi \rangle = 0 \, ; \quad \langle \psi | (\hat{H} + \lambda) = 0$$

jetzt $\hat{H} | \psi \rangle = \varepsilon | \psi \rangle$, $\quad \lambda \equiv -\varepsilon$

Minimierung von $F[\psi] \equiv E[\psi] - \varepsilon \left(\langle \psi | \psi \rangle - 1 \right)$ ist äquivalent zur Bestimmung des niedrigsten EW und EZ der stationären SG $\hat{H} | \psi \rangle = \varepsilon | \psi \rangle$.

Variationsprinzip für Mehr-Elektronensysteme

- Minimierung nicht über gesamten Hilbertraum $\mathcal{H}$, sondern über Teilmenge
- Slater-Determinanten mit Einteilchen-Orbitalen $|\nu_i\rangle$, die selbstkonsistent bestimmt werden müssen

$$|\nu_i\rangle \longleftrightarrow \psi_{\nu_i}(\underline{r}, \sigma)$$

$i = 1, \dots, N$ (Teilchenzahl)

Hamiltonian:

$$\hat{H} \equiv \hat{H}_0 + \hat{U}$$

$$\equiv \sum_{i=1}^{N} \hat{H}_0^{(i)} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^{N} U_{ij}$$

Einteilchen Hamiltonians: $\hat{H}_0^{(i)} \equiv -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i + V(\underline{r}_i)$

$$U_{ij} = U(\underline{\xi}_i, \underline{\xi}_j)$$

$\Rightarrow$ $F[\psi]$ hängt von den N Wellenfunktionen $\psi_{\nu_i}(\underline{r}, \sigma)$ ab

$$F[\psi] = F[\psi_{\nu_1}, \dots, \psi_{\nu_N}] = F[\{\psi_{\nu_i}\}]$$

$i = 1, \dots, N$ unabhängige Variationen $\delta\Psi_{\nu_i}$

entsprechend N " Lagrange Multiplikatoren λ_i

Antisymm.

$$\Rightarrow \quad F[\Psi] = {}_A\langle \nu_1, \dots, \nu_N | \hat{H} | \nu_1 \dots \nu_N \rangle_A$$

$$+ \sum_{i=1}^{N} \lambda_i \left\{ \langle \nu_i | \nu_i \rangle - 1 \right\}$$

$$= \sum_{i=1}^{N} \langle \nu_i | \hat{H}_0^{(i)} | \nu_i \rangle + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^{N} \Big[\langle \nu_j \nu_i | U_{ij} | \nu_i \nu_j \rangle - \langle \nu_i \nu_j | U_{ij} | \nu_i \nu_j \rangle \Big] + \sum_{i=1}^{N} \lambda_i \left[\langle \nu_i | \nu_i \rangle - 1 \right]$$

$\hat{H}_0^{(i)} \equiv H_0$ für identische Teilchen

$$\langle \nu_j \nu_i | U_{ij} | \nu_i \nu_j \rangle \equiv \int dr\, dr' \, \Psi_{\nu_j}^*(r') \Psi_{\nu_i}^*(r) \cdot U_{ij}(r - r') \Psi_{\nu_i}(r) \Psi_{\nu_j}(r')$$

Jetzt $\frac{\delta F}{\delta \Psi}$:

$$\frac{\delta}{\delta \Psi} \sum_{i=1}^{N} \langle \nu_i | H_0 | \nu_i \rangle = \sum_{i=1}^{N} \Big[\langle \delta\nu_i | H_0 | \nu_i \rangle + \langle \nu_i | H_0 | \delta\nu_i \rangle \Big]$$

Der Wechselwirkungsterm ergibt

$$\frac{\delta}{\delta \Psi} \frac{1}{2} \sum_{ij} \Big[\langle \nu_j \nu_i | U | \nu_i \nu_j \rangle - \langle \nu_i \nu_j | U | \nu_i \nu_j \rangle \Big]$$

$$= \frac{1}{2}\sum_{ij}\Big[\langle \delta\nu_j \nu_i|U|\nu_i\nu_j\rangle + \langle \nu_j\,\delta\nu_i|U|\nu_i\nu_j\rangle +$$

$$\langle \nu_j\nu_i|U|\delta\nu_i\nu_j\rangle + \langle \nu_j\nu_i|U|\nu_i\,\delta\nu_j\rangle$$

$$- \langle \delta\nu_i\nu_j|U|\nu_i\nu_j\rangle - \langle \nu_i\,\delta\nu_j|U|\nu_i\nu_j\rangle$$

$$- \langle \nu_i\nu_j|U|\delta\nu_i\nu_j\rangle - \langle \nu_i\nu_j|U|\nu_i\,\delta\nu_j\rangle\Big]$$

Symmetrie-Eigenschaft:

$$\langle \nu_i\nu_k|U|\nu_l\nu_m\rangle = \langle \nu_k\nu_i|U|\nu_m\nu_l\rangle$$

$\Rightarrow$ a) Vereinfachungen, z.B. $\langle \nu_j\,\delta\nu_i|U|\nu_i\nu_j\rangle$

$$= \langle \delta\nu_i\nu_j|U|\nu_j\nu_i\rangle.$$

b) Summations-Indizes i, j ändern.

$$\frac{\delta}{\delta\psi}\,\frac{1}{2}\sum\Big[\langle \nu_j\nu_i|U|\nu_i\nu_j\rangle - \langle \nu_i\nu_j|U|\nu_i\nu_j\rangle\Big]$$

$$= \sum_{ij}\Big[\langle \delta\nu_j\nu_i|U|\nu_i\nu_j\rangle - \langle \delta\nu_j\nu_i|U|\nu_j\nu_i\rangle$$

$$+ \text{H.c.}\Big]$$

Hermitesch konjugiert

Zwei Operatoren, $\mathcal{J}_i$ und K_i

Definiert über

Ausdruck + H.c

$$\langle \mu | \mathcal{J}_i | \nu \rangle \equiv \langle \mu \nu_i | U | \nu_i \nu \rangle \quad = \text{Ausdruck} + \text{Ausdruck}^*$$

$$\Rightarrow \quad \langle \delta \nu_j | \mathcal{J}_i | \nu_j \rangle = \langle \delta \nu_j \nu_i | U | \nu_i \nu_j \rangle$$

$$\langle \mu | K_i | \nu \rangle \equiv \langle \mu \nu_i | U | \nu \nu_i \rangle$$

$$\Rightarrow \quad \langle \delta \nu_j | K_i | \nu_j \rangle = \langle \delta \nu_j \nu_i | U | \nu_j \nu_i \rangle$$

$$\Rightarrow \quad \frac{\delta}{\delta \psi} \frac{1}{2} \sum_{ij} \left\{ \langle \nu_j \nu_i | U | \nu_i \nu_j \rangle - \langle \nu_i \nu_j | U | \nu_i \nu_j \rangle \right\}$$

$$= \sum_{j=1}^{N} \langle \delta \nu_j | \hat{\mathcal{J}} - \hat{K} | \nu_j \rangle + \text{H.c.}$$

wobei $\hat{\mathcal{J}} \equiv \sum_{i=1}^{N} \hat{\mathcal{J}}_i \, ; \; \hat{K} \equiv \sum_{i=1}^{N} \hat{K}_i$

$$\Rightarrow \quad \frac{\delta F[\psi]}{\delta \psi} = \sum_{j=1}^{N} \langle \delta \nu_j | H_0 + \lambda_j + \mathcal{J} - K | \nu_j \rangle + \text{H.c.} = 0$$

$\Rightarrow$ $\delta\nu_j$ sind unabhängige Variationen,
damit

$$\left(H_0 + \lambda_j + J - K\right)|\nu_j\rangle = 0$$

$\lambda_j = -\varepsilon_j$. Damit erhält man die

Hartree-Fock-Gleichungen,

$$\langle r|\left(\hat{H}_0 + \hat{J} - \hat{K}\right)|\nu_j\rangle = \langle r|\varepsilon_j|\nu_j\rangle$$

$$\downarrow \qquad \langle r|\nu\rangle \equiv \Psi_\nu(r)$$

$$\underbrace{\langle r|H_0|\nu_j\rangle} + \sum_i \langle r\nu_i|U|\nu_i\nu_j\rangle - \sum_i \langle r\nu_i|U|\nu_j\nu_i\rangle$$

$$= \varepsilon_j \langle r|\nu_j\rangle, \; j = 1..,N$$

$$H_0\Psi_{\nu_j}(r) + \sum_i \int dr' \, \Psi^*_{\nu_i}(r') U(|r-r'|) \Psi_{\nu_i}(r') \Psi_{\nu_j}(r)$$
$$- \sum_i \int dr' \, \Psi^*_{\nu_i}(r') U(|r-r'|) \Psi_{\nu_j}(r') \Psi_{\nu_i}(r)_\wedge$$

$$= \varepsilon_j \Psi_{\nu_j}(r) \qquad \delta_{\sigma_i \sigma_j}$$

HF-Gleichungen in Ortsdarstellung.

$$\boxed{\begin{aligned} &\Big[\hat{H}_0 + \underbrace{\sum_i \int dr' \, |\Psi_{\nu_i}(r')|^2 \, U(|r-r'|)}_{\text{Hartree-Term (Direkter Term)}}\Big] \Psi_{\nu_j}(r) \\ &- \sum_i \int dr' \, \Psi^*_{\nu_i}(r') \, U(|r-r'|) \, \Psi_{\nu_j}(r') \Psi_{\nu_i}(r) \, \delta_{\sigma_i \sigma_j} = \\ &= \varepsilon_j \Psi_{\nu_j}(r) \end{aligned}}$$

Gekoppeltes System von N <u>nichtlinearen</u> Gleichungen