16.1.08

16.1.08

Hartree-Fock

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

Sgl. aus Variationsprinzip:

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

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

Energie ist Funktional

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

$$\overset{\shortparallel}{|\Psi\rangle}$$

Minimum dieses Funktionals ist gesucht

Funktional-Ableitungen

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Minimierung von $F[\psi] = E[\psi] - \varepsilon \left(\langle\psi|\psi\rangle - 1 \right)$ 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: $\hat{H}_0^{(i)} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i + V(\underline{r}_i)$

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

$\Rightarrow$ $F[\psi]$ 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) Vereinfachung, 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.

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

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

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

↪ Hermitesch konjugiert

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

Definiert über

Ausdruck + H.c

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

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

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

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

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

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

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,

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

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

$$\downarrow$$

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

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

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

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

$$= \varepsilon_j \Psi_{\nu_j}(r)$$

$\delta_{\sigma_i \sigma_j}$

HF-Gleichungen in Ortsdarstellung.

$$\Big[\hat{H}_0 + \underbrace{\sum_i \int dr' \, |\Psi_{\nu_i}(r')|^2 \, U(|r-r'|)}_{\text{Hartree-Term (Direkter Term)}} \Big] \Psi_{\nu_j}(r)$$

$$- \sum_i \int dr' \, \Psi^*_{\nu_i}(r') \, U(|r-r'|) \, \Psi_{\nu_j}(r') \Psi_{\nu_i}(r) \, \delta_{\sigma_i \sigma_j} =$$

$$= \varepsilon_j \Psi_{\nu_j}(r)$$

gekoppeltes System von N nichtlinearen Gleichungen