

18.1.2008

18.1.2008

Hartree-Fock

$$H = H_0 + U \equiv \sum_{i=1}^N H_0^{(i)} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} U(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j)$$

$$H_0^{(i)} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i + V(\mathbf{r}_i)$$

Einteilchen-Anteil

$$U(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$$

Zweitteilchen-Anteil

Slater-Determinante

$$|\Psi\rangle = |\chi_1 \dots \chi_N\rangle_A = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_p \prod_p \text{sign}(p) |\chi_{p(1)} \chi_{p(2)} \dots \chi_{p(N)}\rangle$$

Berechnen  $\langle \Psi | H_0 | \Psi \rangle$ , z.B.

$$\langle \Psi | H_0^{(1)} | \Psi \rangle = \frac{1}{N!} \sum_{pp'} \text{sign}(p) \text{sign}(p')$$

$$\cdot \underbrace{\langle \chi_{p(N)} \dots \chi_{p(1)} | H_0^{(1)} | \chi_{p'(1)} \dots \chi_{p'(N)} \rangle}_{1. \text{ Teilchen}}$$

$$= \frac{1}{N!} \sum_{pp'} \text{sign}(p) \text{sign}(p') \underbrace{\langle \chi_{p(N)} \dots \chi_{p(2)} | \chi_{p'(2)} \dots \chi_{p'(N)} \rangle}_{\text{---}} \cdot \langle \chi_{p(1)} | H_0^{(1)} | \chi_{p'(1)} \rangle$$

$\text{---}$  1 falls  $p(2) = p'(2)$   
 $p(3) = p'(3)$   
 $\vdots$   
 $p(N) = p'(N)$ ,  
0 sonst

$\Rightarrow$  für  $2, 3, \dots, N$  ( $N-1$ ) Zahlen ist  $p, p'$  festgelegt

$\Rightarrow$  Permutationen  $p$  und  $p'$  sind identisch

$$\Rightarrow \text{sign}(p) = \text{sign}(p'),$$

$$\text{sign}(p) \text{sign}(p') = 1$$

$$\langle \Psi | \hat{H}_0^{(1)} | \Psi \rangle = \frac{1}{N!} \sum_p \langle \psi_{p(1)} | H_0^{(1)} | \psi_{p(1)} \rangle$$

$$\langle \Psi | \hat{H}_0^{(2)} | \Psi \rangle = \frac{1}{N!} \sum_p \langle \psi_{p(2)} | H_0^{(2)} | \psi_{p(2)} \rangle$$

$\vdots$

$$\langle \Psi | \sum_{i=1}^N \hat{H}_0^{(i)} | \Psi \rangle = \frac{1}{N!} \sum_p \left\{ \langle \psi_{p(1)} | H_0^{(1)} | \psi_{p(1)} \rangle + \langle \psi_{p(2)} | H_0^{(2)} | \psi_{p(2)} \rangle + \dots \langle \psi_{p(N)} | H_0^{(N)} | \psi_{p(N)} \rangle \right\}$$

$H_0^{(i)}$  sind alle gleich,

l.b.  $H_0^{(i)} \equiv \hat{H}_0 = \frac{-\hbar^2}{2m} \Delta + V(\underline{r})$

deshalb  $\langle \Psi | \sum_{i=1}^N \hat{H}_0^{(i)} | \Psi \rangle = \sum_{i=1}^N \langle \psi_i | H_0 | \psi_i \rangle$

Jetzt für den Zweiteilchenanteil:

$$\langle \Psi | U(\xi_1, \xi_2) | \Psi \rangle = \frac{1}{N!} \sum_{pp'} \text{sgn}(p) \text{sgn}(p') \times$$

$$\times \langle v_{p(N)} \dots v_{p(2)} v_{p(1)} | U(\xi_1, \xi_2) | v_{p'(1)} v_{p'(2)} v_{p'(3)} \dots v_{p'(N)} \rangle$$

nur solche Terme überleben, die

$$\begin{aligned} v_{p(3)} &= v_{p'(3)}, \\ &\vdots \\ v_{p(N)} &= v_{p'(N)} \end{aligned} \quad \text{erfüllen.}$$

Beispiel:  $\left. \begin{aligned} p(1) &= 4 \\ p(2) &= 7 \end{aligned} \right\} \begin{aligned} &4 \text{ und } 7 \text{ müssen} \\ &\text{unter } p'(1) \text{ und } p'(2) \text{ sein.} \end{aligned}$

$p(1)$  kann nicht unter den  $p'(3) \dots p'(N)$  sein.

$p$	1	2	3	4	5	6	7		12	34	5	6	7
	4	7	5	3	2	1	6	$p'$		53	2	1	6
									$\frac{47}{74}$				

Wir haben zwei Möglichkeiten

$$\text{für } p \text{ und } p', \text{ nämlich } \left. \begin{aligned} a) \quad v_{p(1)} &= v_{p'(1)} \\ v_{p(2)} &= v_{p'(2)} \end{aligned} \right\} p = p'$$

$$b) \left. \begin{aligned} \chi_{p(1)} &= \chi_{p'(2)} \\ \chi_{p(2)} &= \chi_{p'(1)} \end{aligned} \right\} p \text{ gleich } p' \text{ bis auf eine zusätzliche Vertauschung}$$

$$\Rightarrow \text{sign}(p) = -\text{sign}(p')$$

$$\Rightarrow \langle \Psi | U(\mathbb{R}_1, \mathbb{R}_2) | \Psi \rangle = \frac{1}{N!} \sum_p \langle \chi_{p(2)} \chi_{p(1)} | U | \chi_{p(1)} \chi_{p(2)} \rangle - \frac{1}{N!} \sum_p \langle \chi_{p(1)} \chi_{p(2)} | U | \chi_{p(1)} \chi_{p(2)} \rangle$$

$$\text{Jetzt } \langle \Psi | \hat{U} | \Psi \rangle = \frac{1}{N!} \sum_{i \neq j} \frac{1}{2} \left\{ \langle \chi_{p(i)} \chi_{p(i)} | U | \chi_{p(i)} \chi_{p(j)} \rangle - \langle \chi_{p(i)} \chi_{p(j)} | U | \chi_{p(i)} \chi_{p(j)} \rangle \right\}$$

$$= \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \left\{ \langle \chi_i \chi_i | U | \chi_i \chi_j \rangle - \langle \chi_i \chi_j | U | \chi_i \chi_j \rangle \right\}$$

Bemerkung:  $\langle \chi_i \chi_j | U | \chi_i \chi_j \rangle \equiv$

$$\int d\mathbf{r}' d\mathbf{r} \underbrace{\Psi_{\chi_i}^*(\mathbf{r}')}_{\text{Bahn-WF}} \underbrace{\chi_{\chi_i}}_{\text{Spin-WF}} \underbrace{\Psi_{\chi_j}^*(\mathbf{r})}_{\text{Spin-WF}} \underbrace{\chi_{\chi_j}}_{\text{Spin-WF}} U(|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|) \underbrace{\Psi_{\chi_i}(\mathbf{r})}_{\text{Spin-WF}} \underbrace{\chi_{\chi_i}}_{\text{Spin-WF}} \underbrace{\Psi_{\chi_j}(\mathbf{r}')}_{\text{Spin-WF}} \underbrace{\chi_{\chi_j}}_{\text{Spin-WF}}$$

z.B.  $\chi_{\uparrow} = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}$ ,  $\chi_{\downarrow} = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$   $\sigma = \pm 1$

Spin zum Orbital  $\nu_j$  muß gleich

Spin zum Orbital  $\nu_i$  sein.

$$\sigma_j = \sigma_i.$$

Hartree-Fock-Gleichungen

$$\begin{aligned} & \left[ \hat{H}_0 + \sum_i \int dr' |\Psi_{\nu_i}(r')|^2 U(r-r') \right] \Psi_{\nu_j}(r) \\ & - \sum_i \int dr' \Psi_{\nu_i}^*(r') U(r-r') \Psi_{\nu_j}(r') \Psi_{\nu_i}(r) \delta_{\sigma_i \sigma_j} = \\ & = \epsilon_j \Psi_{\nu_j}(r) \end{aligned}$$

----- direkter Term.

----- "Austausch-Term" (exchange term)  
 $\Psi_{\nu_i}(r)$  kann nicht  
 aus dem  $i$  Integral herausgezogen werden

$N=2$  Elektronen:

$$\Psi_{\nu_i}(\underline{r}, \sigma) = \Psi(\underline{r}) |\uparrow\rangle$$

$$\Psi_{v_2}(\underline{r}, \sigma) = \Psi(r) |\downarrow\rangle.$$

als Ansatz.

$$\Rightarrow \left[ \hat{H}_0 + \sum_{i=1}^2 \int dr' |\Psi(r')|^2 u(|r-r'|) \right] \Psi(r) - \sum_{i=1}^2 \underbrace{\int dr' \Psi^*(r') u(|r-r'|) \Psi(r') \Psi(r)}_{\delta_{\sigma_i, \sigma_j} = \varepsilon_j} = \varepsilon_j \Psi(r)$$

$$\left[ \hat{H}_0 + \int dr' |\Psi(r')|^2 u(|r-r'|) \right] \Psi(r) = \varepsilon \Psi(r).$$

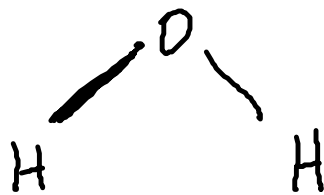
$$(\varepsilon_1 = \varepsilon_2 = \varepsilon)$$

$$\rightarrow \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(r) + \int dr' |\Psi(r')|^2 u(|r-r'|) \right] \Psi(r) = \varepsilon \Psi(r)$$

nur eine Gleichung für das Orbital-WF  $\Psi(r)$ .

Muß numerisch ausgewertet werden.

Moleküle



Hamiltonian

$$H = \underbrace{H_e}_e + \underbrace{H_n}_n + \underbrace{H_{en}}_{en}$$

System 1    System 2    WW

Kleiner Parameter  $K = \left(\frac{m}{M}\right)^{1/4}$ ,  $M$  Kernmasse  
 $m$  Elektronenmasse

Die Born-Oppenheimer-Näherung

Ortendarstellung  $q = (\underline{x}_1, \dots, \underline{x}_N)$     Koordinaten der Elektronen

$X = (\underline{X}_1, \dots, \underline{X}_N)$     Ko. der Kerne

Entsprechend  $P$     Impulse der  $e$

$P$     Impulse der  $n$

$$H = H(q, p; X, P) = H_e(q, p) + H_n(X, P) + H_{en}(q, X)$$

Wollen  $H\Psi = E\Psi$  für Gesamtsystem

1. Versuch (nichts erfolgreich):    Versuch  $\Psi(q, X) = \Psi_e(q) \Phi_n(X)$

$$H \Psi_e(q) \Phi_n(X) = E \Psi_e(q) \Phi_n(X)$$

aber  $H_{en}(q, X)$  hängt von sowohl  $q$  als auch  $X$  ab.

Etwas besser

Ansatz

$$\Psi(q, X) = \Psi_e(q; X) \Phi_n(X)$$

+ . F . +



Beobachtung:

$$\left[ H_e(q, p) + H_{en}(q, X) \right] \Psi_e(q, X) = E(X) \Psi_e(q, X)$$

X als Parameter aufpassen

elektronischer Anteil

⇒ Eigenenergie  $E(X)$  des elektronischen Problems hängt von den Kern-Koordinaten  $X$  ab.

Dann:  $[H_n + E(X)] \phi_n(X) = E \phi_n(X)$

