

2.4.2. Hartree - Fock Theorie

Hartree Fock - Näherung ist eine Möglichkeit, die
E-E Wechselwirkung zu vereinfachen;

besteht in Reduzieren der QFT darauf,

höhere Funktionen $\langle a_i^\dagger a_j^\dagger a_k^\dagger \dots a_l a_m a_n \rangle$

auf $\{ \langle a_n^\dagger a_m \rangle \}$ also 2er Erwartungswerte

zurückzuführen.

Bsp: Erwartungswert der potentiell Energie

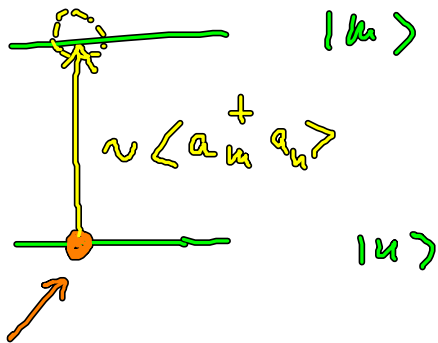
$$\frac{1}{2} \sum_{1234} V_{1234} \langle a_1^\dagger a_2^\dagger a_3 a_4 \rangle$$

zerbrechen in $\langle a_i^\dagger a_j \rangle$

zunächst ist die Bedeutg. von 2er Erwartungswerten zu klären

$\langle a_n^\dagger a_n \rangle =$ mittlere Besetzungszahl im 1 Teilchenzustand $|n\rangle$
 (im Feldgewicht z.B. Fermifunktion)

$\langle a_n^\dagger a_n \rangle =$ Wahrscheinlichkeit
 1 Teilchen in $|n\rangle$ zu erzeugen und
 1 Teilchen in $|n\rangle$ zu vernichten



$\langle a_n^\dagger a_n \rangle$

diese Größe können „in Prinzip“ gemessen

weil: $\langle a_n^\dagger a_n \rangle$ über Absorption v. Licht (Zahl ist \sim Absorption)

$\langle a_n^\dagger a_n \rangle$ bestimmt Dipoldichte $\vec{P} \sim \langle a_n^\dagger a_n \rangle$

2 Mgl. die Erwartungswert zu berechnen

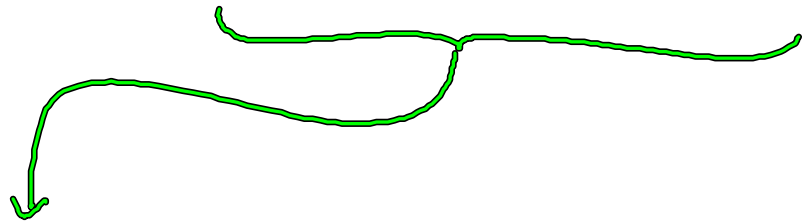
$$\langle \underline{O} \rangle = \langle \mathbb{1} | \underline{O} | \mathbb{1} \rangle, \quad \langle \underline{O} \rangle = \text{sp}(\underline{\rho} \underline{O})$$

Standard QM

statistisch Physik

(T=0)

+ Ungez. (T≠0)



stetig Operator wird dem Satz v. Observablen folgend:

$$\rho = \frac{1}{Z} \exp \left(- \sum_{\nu} f_{\nu} \lambda_{\nu} \right)$$

normiert

Kopie

Kopie

Skript. Physik VL

Kontinuum Welt

$$\rho = \frac{1}{Z} \exp \left(- \sum_{u,m} a_u^{\dagger} a_m \lambda_{um} \right)$$

$\lambda_{um} = \lambda_{mu} (+)$

Schödipbild

beliebige Nichtgleichgewichts ansatz

Hasbe-Feld - Ansatz

Die Bedeutung von $\langle a_1^{\dagger} a_2^{\dagger} a_3 a_4 \rangle =$

$$\left(\text{sp} \left(\rho a_1^{\dagger} a_2^{\dagger} a_3 a_4 \right) = \right)$$

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

(es gibt 2 Kombinationsmgl. für je 1 Orbital + 1 Energie um Überlapp d. Zustand herzustellen) → Übung

$$1 \hat{=} \{ u_1, l_1, u_2, u_3 \}$$

dann kann man z.B. sofort die mittl. Energie ausrechnen:

$$\langle H \rangle_{HF} = E_{HF} = \sum_{u_1, u_2} \int d^3r \varphi_{u_1}^*(\vec{r}) \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + U_{\text{ker}} \right) \varphi_{u_2}(\vec{r})$$

$\begin{matrix} \nearrow & \nearrow \\ \text{Orbitale} & \text{Spin} \\ (u_1, l_1, m_1) & \uparrow \\ & \text{Spin } \uparrow \downarrow \end{matrix}$

$\langle a_{u_1}^\dagger a_{u_2} \rangle$

Beispiel im $f_{n,l}$ Orbital u mit Spin $\uparrow \downarrow$ z.B. Fermionen

$$+ \sum_{\{u_1, u_2\}} \frac{1}{2} \int d^3r \int d^3r' \frac{\varphi_{u_1}^*(\vec{r}) \varphi_{u_2}^*(\vec{r}') \varphi_{u_2}(\vec{r}') \varphi_{u_1}(\vec{r})}{4\pi \epsilon_0 |\vec{r} - \vec{r}'|} \delta_{u_1^\uparrow u_2^\uparrow} \delta_{u_2^\downarrow u_1^\downarrow}$$

$$\langle a_{u_1 u_1}^\dagger a_{u_2 u_2}^\dagger a_{u_3 u_3} a_{u_4 u_4} \rangle_{HF}$$

$$\underbrace{\langle a_{u_1 u_1}^\dagger a_{u_1 u_1} \rangle}_{\text{I}} \langle a_{u_2 u_2}^\dagger a_{u_2 u_2} \rangle - \underbrace{\langle a_{u_1 u_1}^\dagger a_{u_3 u_3} \rangle}_{\text{II}} \langle a_{u_2 u_2}^\dagger a_{u_4 u_4} \rangle$$

in Glied gewichtet: $\langle a_i^\dagger a_j \rangle = 0 \quad i \neq j$

$\langle a_i^\dagger a_i \rangle =$ Fermifill bei $T=0$ und

zu der Standard HF fr. 2 kommen

$$\langle a_i^\dagger a_j \rangle = \delta_{ij} \quad \forall \text{ Zustand außerhalb Fermikante}$$

2.4.3. Ortsraum glied unge f. Orbitale

Standpunkt: bis zu $\varphi_n(\vec{r})$ noch nicht festgelegt,

gilt noch in jedem Basis system,

denn so wähl, daß bestmgl. \bar{E} gilt

$\rightarrow \delta \bar{E}_{\text{HF}}$ minimieren \rightarrow bestmgl. $\varphi_n(\vec{r})$

\rightarrow unter der Nebenbedingg. der Normierung

$$\int d^3r \varphi_n^*(\vec{r}) \varphi_n(\vec{r}) = 1 \quad \text{n-Bedingg.}$$

$$\sum_{\{u_i\}} \int d^3r \int d^3r' \rightarrow \vec{r} \leftrightarrow \vec{r}'$$

Term sind identisch

Kronecker aufheben an $\langle a_i^\dagger a_j \rangle$

$$= \dots \delta \varphi_{u_1}^*(\vec{r}) |\varphi_{u_2}^*(\vec{r}')|^2 \varphi_{u_1}(\vec{r}) \int_{u_1, u_2} \int_{u_1, u_2} \delta_{u_1^\dagger u_2} \delta_{u_2^\dagger u_1}$$

(II) wie wie analog:

$$= \dots \delta \varphi_{u_1}^*(\vec{r}) \varphi_{u_2}^*(\vec{r}') \varphi_{u_1}(\vec{r}) \varphi_{u_2}(\vec{r}') \int_{u_1, u_2} \int_{u_1, u_2} \left(\delta_{u_1^\dagger u_2} \right)^2$$

$$u_1 \rightarrow \alpha \quad u_2^\dagger = u_2^\alpha$$

$$u_2 \rightarrow \beta \quad u_1^\dagger = u_1^\beta$$

$$\delta E_{HF} - \delta \left(\sum_u \varepsilon_u \int d^3r \varphi_u^\dagger \varphi_u \right) =$$

$$\sum_{\alpha, \mu_S} \int d^3 r \delta \varphi_{\alpha}^*(\vec{r}) \left(-\frac{\hbar^2 \Delta}{2m} + U_{ker} \right) \varphi_{\alpha}(\vec{r})$$

Kinetik + Kernpotential

$$+ \sum_{\alpha, \mu_S} \int d^3 r \delta \varphi_{\alpha}^*(\vec{r}) \left(\int d^3 r' \sum_{\beta, \mu_S} \frac{e^2}{4\pi \epsilon_0} \frac{|\varphi_{\beta}(\vec{r}')|^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \int_{\mu_S} \int_{\mu_S} \delta_{\mu_S \mu_S} \varphi_{\alpha}(\vec{r}) \right)$$

Coulomb I - Teil

$$- \sum_{\alpha, \mu_S} \int d^3 r \delta \varphi_{\alpha}^*(\vec{r}) \int d^3 r' \sum_{\beta, \mu_S} \frac{e^2}{4\pi \epsilon_0} \frac{\varphi_{\beta}^*(\vec{r}') \varphi_{\beta}(\vec{r})}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \int_{\mu_S} \int_{\mu_S} \delta_{\mu_S \mu_S} \varphi_{\alpha}(\vec{r})$$

Coulomb II - Teil

$$- \sum_{\alpha, \mu_S} \int d^3 r \delta \varphi_{\alpha}^*(\vec{r}) \epsilon_{\alpha} \varphi_{\alpha}(\vec{r})$$

$\delta \varphi_{\alpha}$ sind voneinander unabhängig $\rightarrow \int d^3 r \delta \varphi_{\alpha}(\vec{r}) (\dots) = 0$

Kern $\rightarrow 1$ ($T=0$), α, β nur über beschr. Zustände

$$\epsilon_{\alpha} \varphi_{\alpha}(\vec{r}) = \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + U_{ker} + \frac{e^2}{4\pi \epsilon_0} \int d^3 r' \frac{\sum_{\beta} |\varphi_{\beta}(\vec{r}')|^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \right) \varphi_{\alpha}(\vec{r})$$

aus Normierung.

Kinetische Energie + Kern f. 1 Elektron

bedeutet alle Elektronen in allen Zuständen, unabhängig von Spinzustand

$$-\left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int d^3r' \frac{\sum_{\beta} \varphi_{\beta}^*(\vec{r}') \varphi_{\beta}(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} \right) \varphi_{\alpha}(\vec{r}) \Bigg|_{\text{Spin}}$$

nur für parallel
Spin
 $u_S^{\alpha} = u_S^{\beta}$

mittlere Ladung dicht als Elektron
mit $\alpha \propto \parallel \text{Spin}$

$$\varphi_{\alpha}(\vec{r}) \sim \int d^3r' V(\underline{r}, \underline{r}') \varphi_{\alpha}(\underline{r}') \quad (\text{I})$$

$$\varphi_{\alpha}(\vec{r}) \sim \int d^3r' V(\underline{r}, \underline{r}') \varphi_{\alpha}(\underline{r}') \quad (\text{I})$$

Just because left \underline{r} can be interpreted as

Bemerkung

a) Die Gleichung für $\varphi_{\alpha}(\vec{r})$ nennt man Hartree-Fock-Gleichung, beinhaltet die $\mathbb{E} \mathbb{E} - \text{WW}$ als effektives Feld (mittleres Feld) aller anderen Elektronen β .

„effektives Ein-Elektron-Potential“

b) ϵ_{α} kann als Energie des φ_{α} -Zustands interpretiert werden

c) Conda I: klassischer Anteil - WW mit Ladungswelle $(\varphi_p(r))$
 „Hartke - Anteil“

Conda II: nicht klassischer Anteil - WW „nichtlokaler“
 Ladungsdichte, Int. Form, Form
 „Austauschform“ für $\vec{r} \leftrightarrow \vec{r}'$ könnte man
 klassisch Diff. herstellen

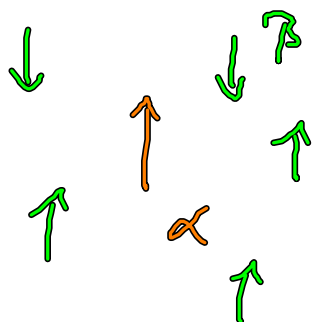
d) HF - Gleichung stellt ein nichtlineares Feld dar, implizit!

für φ_2 das, typischerweise iterativ gelöst

φ_α (H-Atom) = unabh. Lösung im Periodischen Gitter

$\rightarrow \varphi_\alpha^{(n)}$ verbessert gewinn \rightarrow wieder einsetzen

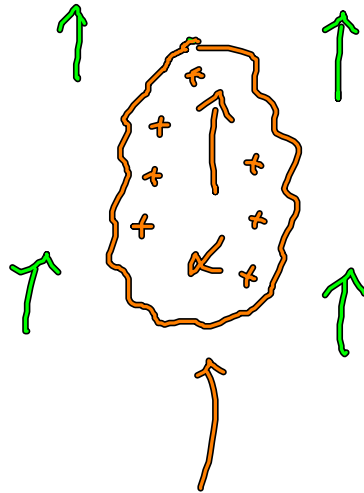
e) das Hartke-Formel beinhaltet die Abschätzung von Elektronen
 (klassisch ladungswellen), unabhängig v. Spin



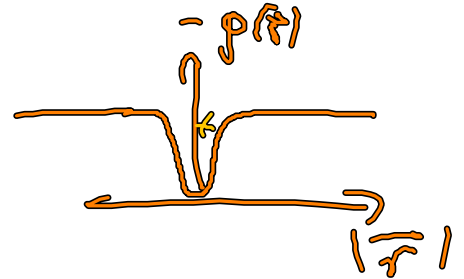
„alle spins sind auf“

→ Energieerhöhung (+)

1) das Fock-Term (Austauschterm) hat - Vorzeichen und verringert die Energie



„als parallele Spins werden
mit“



Interpretation: positive Ladungswelle
führt zu E -Absenkung \Rightarrow Austausch

weil gewisse β an α lokalisiert sind (das ist +)
spricht man davon, daß sich $\uparrow \uparrow$ Spins als Paare