4.6. Hartree - Fock - Näherung

<u>Ziel</u>: Die Elektron – Elektron – WW soll in selbstkonsistenter Weise im Potenzial $V(\underline{r})$ der Einteilchen – Schrödinger beschrieben werden:

$$\left[\frac{p^2}{2m} + V(\underline{r})\right] \varphi_{n\underline{k}}(\underline{r}) = E(\underline{k})\, \varphi_{n\underline{k}}(\underline{r})$$

- Erinnerung: zuvor wurde Bandstruktur $E(\underline{k})$ im period. Potenzial berechnet
  <u>jetzt</u>: Annahme eines konstanten Potenzials (also keine Gittereigenschaften)

- $H_E\, \phi(\underline{r}_1, \dots, \underline{r}_N) = E\, \phi(\underline{r}_1, \dots, \underline{r}_N)$ Ausgangspunkt ist Schrödingergleichung für Elektronenanteil der N Elektronen

$$\text{mit } H_E = \sum_{i=1}^{N} \underbrace{\left(\frac{p_i^2}{2m} + V(\underline{r}_i)\right)}_{H_i} + \frac{1}{2} \underbrace{\sum_{\substack{i,j \\ (i \neq j)}}^{N} \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 |r_i - r_j|}}_{H_{ij}}$$

<u>Produktansatz</u>: $\phi(\underline{r}_1, \dots \underline{r}_N) = \prod_{i=1}^{N} \varphi_i(r_i)$ Einteilchen – Wellenfunktion $\qquad \langle r|\varphi_i\rangle = \varphi_i(r)$

– Wegen Elektron – Elektron WW (H_{ij}) separiert die Schrödingergleichung nicht!
$\longrightarrow$ ϕ ist kein Energie – Eigenzustand

Trotzdem suchen wir ϕ, das den Energie – Erwartungswert bzgl. ϕ minimiert.

$$\langle\phi|H_E|\phi\rangle = \sum_{i=1}^{N} \Big(\langle\varphi_1| \dots \langle\varphi_i| \dots \langle\varphi_N|\Big) H_i \Big(|\varphi_1\rangle \dots |\varphi_i\rangle \dots |\varphi_N\rangle\Big)$$
$$+ \frac{e^2}{8\pi\varepsilon_0} \sum_{i,j=1}^{N}{}' \Big(\langle\varphi_1| \dots \langle\varphi_i| \dots \langle\varphi_j| \dots \langle\varphi_N|\Big) \frac{1}{|r_i - r_j|} \Big(|\varphi_1\rangle \dots |\varphi_i\rangle \dots |\varphi_j\rangle \dots |\varphi_N\rangle\Big)$$

mit Normierung $\langle\varphi_i|\varphi_i\rangle = 1$:

$$\langle\phi|H_E|\phi\rangle = \sum_{i=1}^{N} \langle\varphi_i|H_i|\varphi_i\rangle + \frac{e^2}{8\pi\varepsilon_0} \sum_{i,j}{}' {}_i\langle\varphi_i|\,{}_j\langle\varphi_j| \frac{1}{|r_i - r_j|} |\varphi_i\rangle_i |\varphi_j\rangle_j$$

<u>Variationsverfahren</u>: $E \leq \langle\phi|H_E|\phi\rangle$ unter der Bedingung $\langle\phi|\phi\rangle = 1$. $\qquad \langle\varphi_i| \in \mathcal{H}^{(i)}$

Minimum von $\langle\phi|H_E|\phi\rangle$ durch Variation der $\langle\varphi_i|$'s, mit $\langle\varphi_i|\varphi_i\rangle = 1$
Lagrange – Parameter E_i.

$$\delta\Big(\langle\phi|H_E|\phi\rangle - \sum_i E_i \big(\langle\varphi_i|\varphi_i\rangle - 1\big)\Big) = 0$$

$$\sum_i \langle\delta\varphi_i|H_i|\varphi_i\rangle + \frac{e^2}{8\pi\varepsilon_0}\sum_{ij}{}' \left({}_i\langle\delta\varphi_i|\,{}_j\langle\varphi_j| + {}_i\langle\varphi_i|\,{}_j\langle\delta\varphi_j| \right) \frac{1}{|r_i - r_j|} \;|\varphi_i\rangle_i|\varphi_j\rangle_j \;-\; \sum_i E_i\langle\delta\varphi_i|\varphi_i\rangle = 0$$

$$\sum_i \langle\delta\varphi_i| \left\{ H_i + \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\sum_{\substack{j=1\\ \neq i}}^{N} \langle\varphi_j|\frac{1}{|r_i-r_j|}|\varphi_j\rangle - E_i \right\} |\varphi_i\rangle = 0$$

muss für alle Variationen $\langle\delta\varphi_i|$ gelten

$$\Rightarrow \left[H_i + \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\sum_{\substack{j=1\\ \neq i}}^{N} \langle\varphi_j|\frac{1}{|r_i-r_j|}|\varphi_j\rangle \right] |\varphi_i\rangle = E_i|\varphi_i\rangle$$

in Ortsdarstellung

$$\boxed{\left[\frac{-\hbar^2}{2m}\Delta + V(\underline{r}) + \overbrace{\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\sum_{\substack{j=1\\ \neq i}}^{N}\int d^3r'\,\frac{|\varphi_j(r')|^2}{|\underline{r}-\underline{r}'|}}^{V_{Hartree}} \right] \varphi_i(\underline{r}) = E_i\,\varphi_i(\underline{r})}$$

<u>Hartree – Gleichung</u> (nichtlinear in φ_i !)

beschreibt 1 Elektron (φ_i) im Potenzial $V(\underline{r})$ der Ionen und im Coulomb-Potenzial ($V_{Hartree}$) der Ladungsdichte $-e\sum_{\substack{j\\ i\neq j}} |\varphi_j|^2$ der anderen Elektronen ($i\neq j$).

<u>Problem</u>: Ununterscheidbarkeit der Teilchen ist noch nicht berücksichtigt
(d.h. Pauli-Prinzip noch nicht beachtet)

$\Rightarrow$ <u>Total antisymmetrische</u> N-Elektronen-Wellenfunktion als Ansatz für das Energie-Funktional.
bezgl. beliebiger Permutationen zweier Teilchen

$$\hat{A} = \frac{1}{N!}\sum_{\rho=1}^{N!} (-1)^{p}\,\hat{P}_{(\rho)}$$

Zahl nötiger 2-er Vertauschungen

ρ: Permutation

$$|\phi\rangle = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} |\varphi_1\rangle_1 & |\varphi_1\rangle_2 & \cdots & |\varphi_1\rangle_N \\ |\varphi_2\rangle_1 & & & \vdots \\ |\varphi_3\rangle_1 & & & \vdots \\ \vdots & & & \\ |\varphi_N\rangle_1 & \cdots & & |\varphi_N\rangle_N \end{vmatrix} = \sqrt{N!}\,\hat{A}\left(|\varphi_1\rangle_1 \cdots |\varphi_N\rangle_N\right)$$

Slater Determinante

Faktor kommt aus der Normierung
$\langle\phi|\phi\rangle = 1$

$$\Rightarrow \langle\phi|H_E|\phi\rangle = N!\sum_{i=1}^{N} \left({}_1\langle\varphi_1|\cdots{}_N\langle\varphi_N|\right) \underbrace{\hat{A}\,H_i\,\hat{A}}_{H_i\hat{A}} \left(|\varphi_1\rangle_1\cdots|\varphi_N\rangle_N\right)$$

$$\hat{A}\hat{A} = \hat{A}$$
$$[H,\hat{A}] = 0$$

$$+ \frac{e^2}{8\pi\varepsilon_0} N! \sum_{\substack{i,j=1\\ i\neq j}} \left({}_1\langle\varphi_1|\cdots{}_N\langle\varphi_N|\right) \underbrace{\hat{A}\frac{1}{|r_i-r_j|}\hat{A}}_{\frac{1}{|r_i-r_j|}\hat{A}} \left(|\varphi_1\rangle_1\cdots|\varphi_N\rangle_N\right)$$

$$= \frac{N!}{N!}\sum_{i=1}^{N} {}_i\langle\varphi_i|H_i|\varphi_i\rangle_i + \frac{e^2}{8\pi\varepsilon_0}\sum_{\substack{ij\\ i\neq j}}^{N} \langle\varphi_i|\langle\varphi_j|\frac{1}{|r_i-r_j|}\left(|\varphi_i\rangle_i|\varphi_j\rangle_j - |\varphi_j\rangle_i|\varphi_i\rangle_j\right)$$

Permutation der Quantenzahlen $i \Leftrightarrow j$

Variation der φ_i unter Nebenbedingungen $\langle \varphi_i | \varphi_j \rangle = \delta_{ij}$ (Orthonormalität bzgl. Bahn- und Spin Variablen)

$$\delta\left(\langle \phi | H_E | \phi \rangle - \sum_{ij} \lambda_{ij} \left(\langle \varphi_i | \varphi_j \rangle - \delta_{ij} \right) \right) = 0$$

liefert analog zu vorhin:

$$\left[H_i + \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0} \sum_{j=1}^{N} {}_j\langle \varphi_j | \frac{1}{|\underline{r}_i - \underline{r}_j|} | \varphi_j \rangle_j \right] |\varphi_i\rangle_i - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0} \sum_{\substack{j=1 \\ \neq i}}^{N} {}_j\langle \varphi_j | \frac{1}{|\underline{r}_i - \underline{r}_j|} | \varphi_i \rangle_j | \varphi_j \rangle_i = \sum_j \lambda_{ij} | \varphi_j \rangle_i$$

Die Matrixgleichung (bzgl. ij) lässt sich durch unitäre Trafo Diagonalisieren

$$|\varphi_i'\rangle = \sum_j u_{ij} | \varphi_j \rangle \; , \qquad \lambda_{ij}' = E_i \delta_{ij}$$

In Ortsdarstellung: $j \to \underline{r}'$, $i \to \underline{r}$

$$\boxed{\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V(\underline{r}) \right] \varphi_i(\underline{r}) + \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0} \sum_{\substack{j=1 \\ \neq i}}^{N} \left[\underbrace{\int d^3r' \frac{|\varphi_j(\underline{r}')|^2}{|\underline{r} - \underline{r}'|} \varphi_i(\underline{r})}_{\substack{\text{direkt WW} \\ \text{(Hartree)}}} - \underbrace{\int d^3r' \frac{\varphi_j^*(\underline{r}')\, \varphi_i(\underline{r}')}{|\underline{r} - \underline{r}'|} \varphi_j(\underline{r})}_{\substack{\text{Austausch-WW} \\ \text{(Fock)}}} \right] = E_i \varphi_i(\underline{r})}$$

<u>Hartree-Fock-Gleichung</u>

(Spins von j und i <u>parallel</u> wegen Orthogonalität) für antiparallele gibt es keine Austausch-term

<u>Bemerkung</u>:

- E_i hat die Bedeutung der Ein-Elektronen-Energie

  $\hat{=}$ Energieänderung des N-Elektronensystems bei <u>Entnahme</u> eines Elektrons

$$\Delta E = \langle \underset{\text{nachher}}{\phi'} | H_E | \phi' \rangle - \langle \underset{\text{vorher}}{\phi} | H_E | \phi \rangle$$

$$|\phi'\rangle = \frac{1}{\sqrt{N!}} \left| \cdots \right| \leftarrow \text{i'te Zeile}$$

↑ i'te Spalte gestrichen

$$\Rightarrow \quad -\Delta E = \int \varphi_i^*(\underline{r})\, H_i\, \varphi_i(\underline{r})\, d^3r + \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0} \sum_{j \neq i} \int \frac{|\varphi_i(\underline{r})|^2 |\varphi_j(\underline{r}')|^2}{|\underline{r} - \underline{r}'|} d^3r\, d^3r' - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0} \sum_{j \neq i} \int \frac{\varphi_i^*(\underline{r})\, \varphi_i(\underline{r}')\, \varphi_j^*(\underline{r})\, \varphi_j(\underline{r}')}{|\underline{r} - \underline{r}'|} d^3r\, d^3r'$$

$= E_i$

- Definiere: Austauschdichte $\tilde{\varrho}_i(\underline{r},\underline{r}') = \varphi_i^*(\underline{r})\,\varphi_i(\underline{r}')$

nichtlokale Austauschdichte: $\varrho_i^{HF}(\underline{r},\underline{r}') := -e \sum\limits_{\substack{j \\ \parallel \text{ Spin}}} \dfrac{\tilde{\varrho}_i(\underline{r},\underline{r}')\,\varrho_j(\underline{r},\underline{r}')}{|\varphi_i(\underline{r})|^2}$

gesamte Ladungsdichte: $\varrho(\underline{r}) = -e \sum\limits_j |\varphi_j|^2$

$$\boxed{\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V(\underline{r}) - \frac{e}{4\pi\varepsilon_0}\int \frac{\varrho(\underline{r}') - \varrho_i^{HF}(\underline{r},\underline{r}')}{|\underline{r}-\underline{r}'|}\, d^3r' \right] \varphi_i(\underline{r}) = E_i\,\varphi_i(\underline{r})}$$

<u>Lösung:</u> Iterationsverfahren (self-consistent field approximation)

0. Näherung $\longrightarrow$ Ansatz für φ_j $\longrightarrow$ Hartree-Fock-Gl. $\longrightarrow$ φ_j $\xrightarrow{\text{1. Näherung}}$ Ansatz für φ_j

numerisch
bis Konvergenz erreicht ist.