

Rechnen mit Slater-Determinanten

- Beachte $|\Psi\rangle = \hat{A}^{-1} |\varphi_1\rangle |\varphi_2\rangle \dots |\varphi_N\rangle$

$$|\Phi\rangle = \hat{A}^{-1} |\varphi_1\rangle |\varphi_2\rangle \dots |\varphi_N\rangle$$

- Was ist $\langle \Phi | \Psi \rangle$?

Wir wissen (?) $\hat{A}^{-1} \hat{A} = \sqrt{N!} \hat{A}^{-1}$; $\hat{A}^{-1\dagger} = \hat{A}^{-1}$

$$\Rightarrow \langle \Phi | \Psi \rangle = \sqrt{N!} \langle \varphi_1 | \langle \varphi_2 | \dots \langle \varphi_N | \hat{A}^{-1} |\varphi_1\rangle \dots |\varphi_N\rangle$$

$$= \langle \varphi_1 | \langle \varphi_2 | \dots \langle \varphi_N | \sum_p (-1)^p \hat{P} |\varphi_1\rangle \dots |\varphi_N\rangle$$

$$= \sum_p (-1)^p \langle \varphi_1 | \varphi_{p_1} \rangle \langle \varphi_2 | \varphi_{p_2} \rangle \dots \langle \varphi_N | \varphi_{p_N} \rangle$$

$$=: \det \left(\underbrace{\langle \varphi_i | \varphi_j \rangle}_{A_{ij}} \right)$$

(III.16)

- Für Summen über Einteilchenoperatoren:

$$\langle \Phi | \sum_i \hat{V}(i) | \Psi \rangle = \langle \Phi | \Psi \rangle \sum_{ij} \langle \varphi_i | \hat{V} | \varphi_j \rangle B_{ji}$$

wobei B_{ji} die zu A_{ij} inverse Matrix ist. (III.17)

- Für Summen über Zweiteilchenoperatoren

$$\langle \Phi | \sum_{i < j} \hat{W}(i,j) | \Psi \rangle = \frac{1}{2} \langle \Phi | \Psi \rangle$$

$$\times \sum_{ijkl} \langle \varphi_i \varphi_j | \hat{W} | \varphi_k \varphi_l \rangle (B_{ki} B_{lj} - B_{li} B_{kj})$$

(III.18)

- Diese Formeln gelten auch für nicht-orthonormale Einteilchenwellenfunktionen
- Wenn sowohl $|\Phi\rangle$ als auch $|\Psi\rangle$ aus den selben orthonormalen Einteilchenwellenfunktionen aufgebaut sind

- $\langle \Phi | \Psi \rangle \neq 0$ nur wenn die gleichen Einteilchenzustände in $|\Phi\rangle$ und $|\Psi\rangle$ besetzt sind.

- $\langle \Psi | \Psi \rangle = 1$

- da in diesem Fall $A_{ij} = \delta_{ij}$

$$\Rightarrow B_{ij} = \delta_{ij}$$

$$\Rightarrow \langle \Psi | \sum_i \hat{V}(i) | \Psi \rangle = \sum_i \langle \Psi_i | \hat{V} | \Psi_i \rangle \quad (\text{III } 19)$$

- Wenn sich $|\Phi\rangle$ und $|\Psi\rangle$ nur in einem Einteilchenzustand unterscheiden.

z.B. sei Ψ_h in $|\Psi\rangle$ besetzt, aber

in $|\Phi\rangle$ sei stattdessen Ψ_p besetzt.

Wir schreiben $|\Phi\rangle = |\Psi_{ph}\rangle$

"p" für "particle", "h" für "hole"

→ Ein-Teilchen - ein - Loch - Anregung (ETE LA)

$\langle \Psi_{ph} | \Psi \rangle = 0$ (obige Formeln nicht anwendbar)

$$\text{aber } \langle \Psi_{ph} | \sum_{i=1}^N \hat{V}(i) | \Psi \rangle = \langle \Psi_p | \hat{V} | \Psi_h \rangle$$

(III 20)

(III 18) für $|\Phi\rangle = |\Psi\rangle$ vereinfacht sich zu

$$\langle \Psi | \sum_{i < j} \hat{W}(i, j) | \Psi \rangle = \frac{1}{2} \sum_{i, j} \left(\langle \psi_i \psi_j | \hat{W} | \psi_i \psi_j \rangle - \langle \psi_i \psi_j | \hat{W} | \psi_j \psi_i \rangle \right), \quad (\text{III 21})$$

dh. wir bekommen einen Austauschterm, wie schon oben aus der Rechnung für He bekannt.

Für das Matrixelement gebildet mit einer ETELA findet man

$$\langle \Psi_{ph} | \sum_{i < j} \hat{W}(i, j) | \Psi \rangle = \sum_i \left(\langle \psi_i \psi_p | \hat{W} | \psi_i \psi_h \rangle - \langle \psi_i \psi_p | \hat{W} | \psi_h \psi_i \rangle \right) \quad (\text{III 22})$$

Beweis:

$$\begin{aligned} \langle \Psi_{ph} | \sum_{i < j} \hat{W}(i, j) | \Psi \rangle &= \langle \psi_1 \dots \psi_p \dots | \hat{A}^{-1} \sum_{i < j} \hat{W} \hat{A} | \psi_1 \dots \psi_h \dots \rangle \\ \hat{A}^{-1} \hat{A} &= \sqrt{N!} \hat{A}^{-1} \\ &= \langle \psi_1 \dots \psi_p \dots | \sum_{i < j} \hat{W} \prod_p (-1)^p | \psi_{p(1)} \dots \psi_{p(h)} \dots \rangle \\ &= \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \sum_p (-1)^p \langle \psi_1 \dots \psi_p \dots | \hat{W}(i, j) | \psi_{p(1)} \dots \psi_{p(h)} \dots \rangle \end{aligned}$$

es liegen bei 1. Erhaltungsperturbation, also Terme

$$\begin{aligned} \langle \psi_i \psi_p | \hat{W}(i, j) | \psi_i \psi_h \rangle \\ \downarrow \qquad \qquad \downarrow \\ \langle \psi_p \psi_i | \hat{W}(i, j) | \psi_h \psi_i \rangle, \end{aligned}$$

dh. ist i oder j fest, müssen j bzw. i = den Index mit der ETELA

Treffer,

2. Die Permutation, die i mit j im Ket vertauscht:

$$\langle \psi_i \psi_p | \hat{W}(i,j) | \psi_p \psi_i \rangle$$

$$\langle \psi_p \psi_j | \hat{W}(i,j) | \psi_j \psi_p \rangle$$

Wegen $\hat{W}(i,j) = \hat{W}(j,i)$ und der Summation über j und i liefern beide Terme den gleichen Betrag, daher

$$\langle \Psi_{ph} | \sum_{i,j} \hat{W}(i,j) | \Psi \rangle$$

$$= \sum_{i=1}^N \left(\langle \psi_i \psi_p | \hat{W} | \psi_i \psi_p \rangle - \langle \psi_i \psi_p | \hat{W} | \psi_p \psi_i \rangle \right)$$

q.e.d.

- Für eine zwei-Teilchen-zwei-Loch-Anregung (ZTZLA) gilt ($\psi_{h_1} = \psi_{p_1}$, $\psi_{h_2} = \psi_{p_2}$)

$$\langle \Psi_{p_1 p_2 h_1 h_2} | \sum_{i,j} \hat{W}(i,j) | \Psi \rangle$$

$$= \langle \psi_{p_1} \psi_{p_2} | \hat{W} | \psi_{h_1} \psi_{h_2} \rangle$$

$$- \langle \psi_{p_1} \psi_{p_2} | \hat{W} | \psi_{h_2} \psi_{h_1} \rangle.$$

(Tü 23)

In der Hartree-Näherung haben wir diejenige Produktwellenfunktion gesucht, welche die Energie minimiert.

In der Hartree-Fock-Näherung versuchen wir das Gleiche mit einem Slater-Determinanten, sodass das Pauli-Prinzip automatisch berücksichtigt wird.

- Subtilität: Wir müssen darauf variieren, dass $\Psi + \delta\Psi$ wieder eine Slater-Determinante ist.

Das kann man erreichen durch hinzuzufügen kleiner Anteile von in Ψ nicht besetzten Einpartikelnzuständen:

$$\psi_i \rightarrow \psi_i' = \psi_i + \lambda_i \psi_{p_i} \quad \delta\psi_i$$

$$\text{also } \Psi' = \Psi + \lambda \underbrace{\Psi_{ph}}_{\text{ETEL A}} \quad \delta\Psi$$

Zwei-, drei- ... Teilchen-Lochanregungen wären von Ordnung $\lambda^2, \lambda^3 \dots$

- Wie oben

$$\langle \hat{H} \rangle = \langle \hat{H} \rangle + \sum_i \varepsilon_i (\langle \psi_i | \psi_i \rangle - 1)$$

$$\delta \langle \hat{H} \rangle = \underbrace{\langle \delta\Psi | \hat{H} | \Psi \rangle}_{\lambda \Psi_{ph}} + \sum_i \varepsilon_i \underbrace{\langle \delta\psi_i | \psi_i \rangle}_0$$

da $\langle \psi_{p_i} | \psi_i \rangle = 0$

$$\stackrel{!}{=} 0$$

$$\Rightarrow \langle \Psi_{ph} | \hat{H} | \Psi \rangle = 0 \quad \forall \Psi_{ph} \quad (\text{III 24})$$

(Brillouin Theorem)

- Mit den oben hergeleiteten Formeln für ETEL Aen folgt sofort

$$\langle \psi_p | \frac{\hat{p}^2}{2m} + \hat{V} | \psi_h \rangle + \sum_{i=1}^N \left(\langle \psi_i \psi_p | \hat{W} | \psi_i \psi_h \rangle - \langle \psi_i \psi_p | \hat{W} | \psi_h \psi_i \rangle \right) = 0$$

$\uparrow - \frac{ze^2}{r}$ $\leftarrow \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}$

- Dies wird sicherlich erfüllt, wenn

$$\begin{aligned} \langle \psi_\alpha | \frac{\hat{p}^2}{2m} + \hat{V} | \psi_\beta \rangle + \sum_{i=1}^N \left(\langle \psi_i \psi_\alpha | \hat{W} | \psi_i \psi_\beta \rangle - \langle \psi_i \psi_\alpha | \hat{W} | \psi_\beta \psi_i \rangle \right) \\ =: \langle \psi_\alpha | \hat{H}_{\text{HF}} | \psi_\beta \rangle = \varepsilon_\alpha \delta_{\alpha\beta} \quad (\text{III 25}) \end{aligned}$$

gilt. ψ_α, ψ_β sind irgendwelche besetzten oder unbesetzten Eineteilchenzustände; die Summe (über $i=1, \dots, N$) läuft nur über die in $|\Psi\rangle$ besetzten Zustände.

- Wir identifizieren in (III 25) den schon aus dem He-Problem bekannten dritten Term

$$J_{\alpha\beta} = \langle \psi_\alpha | \hat{J} | \psi_\beta \rangle = \sum_{i=1}^N \langle \psi_i \psi_\alpha | \hat{W} | \psi_i \psi_\beta \rangle \quad (\text{III 26})$$

also in Ortsdarstellung

$$\hat{J}(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N \int d^3r' \sum_{m_s} \frac{e^2 |\psi_i(\vec{r}', m_s)|^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \quad (\text{III 27})$$

$$\begin{aligned} \text{mit } g(\vec{r}') &:= \sum_{i=1}^N \sum_{m_s} |\psi_i(\vec{r}', m_s)|^2 \\ &= \langle \Psi | \sum_{i=1}^N \delta(\vec{r}' - \vec{r}_i) | \Psi \rangle \quad (\text{III 28}) \end{aligned}$$

als Eineteilchendichte.

- Das zweite Term in (III 25) ist der im He-Problem bereits aufgetretene Austauschterm

$$K_{\alpha\beta} = \sum_{i=1}^N \langle \psi_i \psi_\alpha | \hat{W} | \psi_\beta \psi_i \rangle \tag{III 29}$$

$$= \sum_{i=1}^N \int d^3r \int d^3r' \sum_{m_s} \sum_{m_s'} \psi_i^*(\vec{r}', m_s') \psi_\alpha^*(\vec{r}, m_s) \times \frac{e^2}{|\vec{r}-\vec{r}'|} \psi_\beta(\vec{r}', m_s') \psi_i(\vec{r}, m_s)$$

- Wenn wir nun (III 25) als Schrödingergleichung für Elektronenorbitale schreiben wollen,

$$\hat{H}_{HF} |\psi_\beta\rangle = \epsilon_\beta |\psi_\beta\rangle,$$

$$\left(\frac{\hat{p}^2}{2m} + \hat{V} \right) |\psi_\beta\rangle + \hat{J} |\psi_\beta\rangle - \hat{K} |\psi_\beta\rangle = \epsilon_\beta |\psi_\beta\rangle \tag{III 30}$$

was ist \hat{K} ?

- Anhand (III 29) sehen wir

$$\hat{K} \psi_\beta(\vec{r}, m_s) = \int d^3r' \sum_{m_s'} \tilde{K}(\vec{r} m_s, \vec{r}' m_s') \psi_\beta(\vec{r}', m_s') \tag{III 31}$$

ist ein nicht-lokaler Operator, d.h. die Wellenfkt., auf die \hat{K} angewandt wird, "rutscht" unter das Integral.

Offenbar ist (vgl. (III 31) mit (III 29))

$$\tilde{K}(\vec{r} m_s, \vec{r}' m_s') = \sum_{i=1}^N \psi_i^*(\vec{r}', m_s') \frac{e^2}{|\vec{r}-\vec{r}'|} \psi_i(\vec{r}, m_s) \tag{III 32}$$

- Berechnen wir (III 25) für

$$\alpha = \beta = j$$

wobei j ein besetzter Einteilchenzustand sei, so erhalten wir

$$\begin{aligned} \epsilon_j &= \langle \psi_j | \hat{H}_{HF} | \psi_j \rangle \\ &= \langle \psi_j | \frac{\hat{p}^2}{2m} + \hat{V} | \psi_j \rangle + \sum_{i=1}^N \left(\langle \psi_i \psi_j | \hat{W} | \psi_i \psi_j \rangle - \langle \psi_i \psi_j | \hat{W} | \psi_j \psi_i \rangle \right) \end{aligned}$$

(III 3)

In der Summe können wir $i=j$ ausnehmen, da sich dann direktes und Austausch-
terme sowieso wegheben \rightarrow kein Selbstenergie-
problem

- Die Hartree-Fock-Gleichungen sind nicht linear, nicht lokale Einteilchen-Schrödinger-Gleichungen, die iterativ gelöst werden müssen:

Starte mit Slater-Det. Ψ_0

\rightarrow diagonalisiere $\hat{H}_{HF}[\Psi_0]$

\rightarrow Eigenzustände bilden neue

Slater-Det Ψ_1

\rightarrow diagonalisiere $\hat{H}_{HF}[\Psi_1]$

...

bis Konvergenz erreicht.

(unrestricted Hartree-Fock)

- Restricted Hartree-Fock:

$$\psi_i(\vec{r}, m_s) = \frac{\phi_{ie}(r)}{r} Y_l^m(\vartheta, \varphi) \chi_{m_s}$$

→ l, m , "gute Quantenzahlen"

→ alle Radialwellenfunktionen gleich für eine Unterschale n, l

- Nehmen wir an, wir haben die konvergierte Slater-Determinante gefunden, die \hat{H}_{HF} diagonalisiert und nennen sie $|\Psi_{HF}\rangle$, dann ist

$$E[\Psi_{HF}] = \langle \Psi_{HF} | \hat{H}_{HF} | \Psi_{HF} \rangle$$

$$\stackrel{\substack{\text{(III 19)} \\ \text{(III 21)}}}{=} \sum_{i=1}^N \langle \psi_i | \frac{\hat{p}^2}{2m} + \hat{V} | \psi_i \rangle + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \left(\langle \psi_i \psi_j | \hat{W} | \psi_i \psi_j \rangle - \langle \psi_i \psi_j | \hat{W} | \psi_j \psi_i \rangle \right)$$

$$\stackrel{\substack{\text{vgl. mit} \\ \text{(III 25)}}}{=} \sum_{i=1}^N \epsilon_i - \frac{1}{2} \sum_{i,j} \left(\right)$$

$$\begin{aligned} & \alpha = \beta \\ & + \sum_{\alpha} \end{aligned}$$

(III 34)

d.h. wie in (III 15) muss die Hälfte der NN-Energie abgezogen werden, da diese in der Summe der Einzelenergien ϵ_i doppelt gezählt wird.

- In der HF-Theorie arbeitet man mit antisymmetrischen Einleichen-Produktzuständen (Slater-Det.). Die unmittelbare NN zwischen den Elektronen und Austauscheffekte (Pauli-Verbot,