

Selbst-WW) werden berücksichtigt.

- Noch nicht berücksichtigt: Korrelation
- Korrelation ist per Definition der Unterschied zwischen HF und exakter Rechnung.
- Korrelation wird berücksichtigt in der Multi-Konfigurations-HF-Methode (MCHF)
- Jede antisymmetrische Wellenfunktion kann man in einer Summe von Slater-Det. entwickeln

$$|\Psi_{\text{corr}}\rangle = \sum_{\nu} c_{\nu} |\Psi_{\nu}\rangle$$

↑ Slater-Det.,
haben alle die gleichen
festen Quantenzahlen

- Variation bzgl. Einzelteilchenzustände in $|\Psi_{\nu}\rangle$ und der c_{ν} liefert MCHF
- Gleichungen, die selbstkonsistent gelöst werden
- Wenn wir mit einer annähernd vollst. Basis von Einzelteilchenzuständen arbeiten (und daraus antisymmetrische Zustände konstruieren) können wir auch direkt den Vielteilchen-Hamiltonian diagonalisieren → „configuration interaction“-Methode (CI).

- Bsp. für Edelgase: He-artige Atome / Ionen, Energien in a.u. (atomare Einheiten)
 $1 \text{ a.u.} \hat{=} \frac{13.605693 \text{ eV}}{27.21}$

	E_{HF}	E_{MCHF}	E_{CI} (exakt)	$E_{\text{exp.}}$
H^-	-0.487927	-0.527510	-0.527751	-0.52776
He	-2.861680	-2.903033	-2.903724	-2.90378
Li^+	-7.236416	-7.279019	-7.279913	-7.28041

- $E_{\text{HF}} - (E_{\text{CI}}, E_{\text{MCHF}})$ Maß für Korrelation, ca. gleich für isoelektronische Spezies, aber relativer Anteil an Gesamtenergie wird mit steigendem Z kleiner
- Relativistische und QED-Korrekturen wurden noch gar nicht berücksichtigt
- Beschreibung angeregter Zustände immer noch Gegenstand aktueller Forschung
- Berechnet man die Differenz zwischen der Gesamtenergie des N -Teilchensystems und eines $N-1$ -Teilchensystems, in dem man Elektron k entfernt hat, so findet man mit (III 34)

$$E_N - E_{N-1} = \langle \psi_k | \frac{\hat{p}^2}{2m} + V | \psi_k \rangle + \sum_i (\langle \psi_i \psi_k | \hat{W} | \psi_i \psi_k \rangle - \langle \psi_i \psi_k | \hat{W} | \psi_k \psi_i \rangle)$$

= E_k
 Koopman - Theorem (\rightarrow Übung) (III 35)

Wespi wurde angenommen, dass sich die anderen besetzten Zustände nach Herausnahme des Elektrons k (Ionisation) nicht umkonfigurieren!

Eigenschaften des Hartree-Fock-Potentials

- Für Atome oder Ionen mit geschlossenen Unterschalen (wie z.B. in He, Li⁺, Be, B⁺, C²⁺, Ne ...) ist das HF-Potential kugelsymmetrisch:

N Orbitale, N gerade $\rightarrow N' = N/2$
räumliche Orbitale

$$\psi_{nlm}(\vec{r}) = \frac{\phi_{nl}(r)}{r} Y_l^m(\vartheta, \varphi)$$

(III 27) \rightarrow für eine geschlossene Unterschale

(nl')

$$\begin{aligned} \hat{J}_{nl'e'}(\vec{r}) &= \sum_{m'=-l'}^{l'} \sum_{m'_s=-\frac{1}{2}}^{\frac{1}{2}} \int d^3r' \frac{e^2 |\psi_{n'l'm'}(\vec{r}')|^2}{|\vec{r}-\vec{r}'|} \\ &= 2 \int dr' |\phi_{n'l'}(r')|^2 \frac{e^2}{|\vec{r}-\vec{r}'|} \underbrace{\sum_{m'=-l'}^{l'} |Y_{l'}^{m'}(\Omega')|^2}_{\frac{2l'+1}{4\pi}} d\Omega' \\ &= \frac{2(2l'+1)}{4\pi} \int dr' |\phi_{n'l'}(r')|^2 \frac{e^2}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\Omega' \end{aligned}$$

$$e^2 \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l \frac{4\pi}{2l+1} \frac{r_k^l}{r_{>}^{l+1}} \times Y_l^{m*}(\Omega) Y_l^m(\Omega')$$

$$\text{Da } \int Y_e^m(\Omega') d\Omega' = \sqrt{4\pi} \int Y_e^m Y_0^0 d\Omega' \quad \text{85}$$

$$= \sqrt{4\pi} \delta_{e0} \delta_{m0}$$

$$\Rightarrow \int_{\text{Ker}} \hat{V}(\vec{r}) = e^2 \frac{2(2\ell'+1)}{\sqrt{4\pi}} \int dr' |\Phi_{n'e'}(r')|^2 4\pi \frac{1}{r'} Y_0^0(\Omega)$$

$$= e^2 2(2\ell'+1) \int_0^\infty dr' \frac{|\Phi_{n'e'}(r')|^2}{r'}$$

\uparrow
 $1/\sqrt{4\pi}$

unabhängig von Winkeln $\Omega = (\vartheta, \varphi)$ von \vec{r}

\Rightarrow direktes WW-Term \hat{V}_{ker} kugelsymmetrisch

- Für den Austauschterm kann man auch die Kugelsymmetrie zeigen (\rightarrow Übung?)

- Wir betrachten nun noch ein konkretes Beispiel, nämlich den Grundzustand von Beryllium

$N=4$ Elektronen $1s^2 2s^2$

Slater-Determinante

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{4!}} \begin{vmatrix} \psi_{1s}(1) |+\rangle^{(1)} & \psi_{1s}(1) |-\rangle^{(1)} & \psi_{2s}(1) |+\rangle^{(1)} & \psi_{2s}(1) |-\rangle^{(1)} \\ \psi_{1s}(2) |+\rangle^{(2)} & \psi_{1s}(2) |-\rangle^{(2)} & \vdots & \vdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ \psi_{1s}(4) |+\rangle^{(4)} & \psi_{1s}(4) |-\rangle^{(4)} & \psi_{2s}(4) |+\rangle^{(4)} & \psi_{2s}(4) |-\rangle^{(4)} \end{vmatrix}$$

\swarrow Spin

Für die Potentiale in der HF-Gl. (III 30)

bekommen wir

$$\hat{V} = -\frac{4e^2}{r}$$

$$\hat{J}(\vec{r}) = \hat{J}_{1s+}(\vec{r}) + \hat{J}_{1s-}(\vec{r}) + \hat{J}_{2s+}(\vec{r}) + \hat{J}_{2s-}(\vec{r})$$

mit z.B.

$$\hat{J}_{1s+}(\vec{r}) = \int d^3 r' \frac{e^2 |\psi_{1s}(\vec{r}')|^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|}$$

$$= \hat{J}_{1s-}(\vec{r}) = \hat{J}_{1s}(\vec{r}) \text{ und } \hat{J}_{2s\pm} \stackrel{\uparrow}{=} \hat{J}_{2s} \text{ analog}$$

und z.B.

$$\hat{K} \psi_{1s}(\vec{r}) |+\rangle \quad m_s = +\frac{1}{2}\hbar$$

$$= \int d^3 r' \hat{K}(\vec{r}, m_s, \vec{r}') |+\rangle \psi_{1s}(\vec{r}') |+\rangle$$

Summe über m_s' → nur $m_s' = +\frac{1}{2}\hbar$ trägt bei

$$= \int d^3 r' \sum_{i=1}^4 \psi_{n_i l_i}^*(\vec{r}') \chi^*(m_s') \delta_{m_s', +\frac{1}{2}\hbar} \frac{e^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \psi_{n_i l_i}(\vec{r}') \chi(m_s') \times \psi_{1s}(\vec{r}') |+\rangle$$

$$= \int d^3 r' \frac{e^2 \psi_{1s}^*(\vec{r}') \psi_{1s}(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \psi_{1s}(\vec{r}) |+\rangle \quad \hat{J}_{1s}(\vec{r})$$

$$+ \int d^3 r' \frac{e^2 \psi_{2s}^*(\vec{r}') \psi_{1s}(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \psi_{2s}(\vec{r}) |+\rangle$$

und analog für $\hat{K} \psi_{1s}(\vec{r}) |-\rangle$, also $\hat{J}_{1s}(\vec{r})$

$$\hat{K} \psi_{1s}(\vec{r}) = \psi_{1s}(\vec{r}) \left(\int d^3 r' \frac{e^2 \psi_{1s}^*(\vec{r}') \psi_{1s}(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \right) + \psi_{2s}(\vec{r}) \int d^3 r' \frac{e^2 \psi_{2s}^*(\vec{r}') \psi_{1s}(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|}$$

Ebenso für

$$\hat{K} \psi_{2s}(\vec{r}) = \psi_{1s}(\vec{r}) \int d^3 r' \frac{e^2 \psi_{1s}^*(\vec{r}') \psi_{2s}(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|}$$

$$+ \psi_{2s}(\vec{r}) \left(\int d^3 r' \frac{e^2 \psi_{2s}^*(\vec{r}') \psi_{2s}(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \right)$$

$\hat{J}_{2s}(\vec{r})$

Damit bekommen wir zwei gekoppelte Integralgleichungen:

$$E_{1s} \psi_{1s}(\vec{r}) = \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{4e^2}{r} + \cancel{2 \hat{J}_{1s}(\vec{r})} + 2 \hat{J}_{2s}(\vec{r}) \right) \psi_{1s}(\vec{r}) - \left(\int d^3r' \frac{e^2 \psi_{2s}^*(\vec{r}') \psi_{1s}(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \right) \psi_{2s}(\vec{r})$$

Selbst-energie-Korrektur \rightarrow $\cancel{\hat{J}_{1s}(\vec{r})}$

$$E_{2s} \psi_{2s}(\vec{r}) = \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{4e^2}{r} + \hat{J}_{2s}(\vec{r}) + 2 \hat{J}_{1s}(\vec{r}) \right) \psi_{2s}(\vec{r}) - \left(\int d^3r' \frac{e^2 \psi_{1s}^*(\vec{r}') \psi_{2s}(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \right) \psi_{1s}(\vec{r})$$

(III 36)

- Orbitaleenergien spin-unabhängig

$$E_{1s} = E_{1s+} = E_{1s-}, \quad E_{2s} = \dots$$

- beide s-Schalen abgeschlossen, daher wegen obiger Betrachtungen alle Potentiale kugelsymmetrisch und Gl.en (III 36) reduzieren sich zu Gl.en für die Radialwellenfunktionen $\phi_{1s}(r), \phi_{2s}(r)$.

III 3 Thomas-Fermi-Methode

- Idee: Betrachte Elektronendichte und verwende bekannte Ansätze für das freie Elektronengas

- Wie bereits am Anfang dieses Kapitels berechnet (vgl. (II 2)) ist für eine vorgegebene Fermi-Energie

$$E_f = \frac{\hbar^2 k_f^2}{2m}$$

die Anzahl der besetzten Zustände
gegeben durch

$$N = 2 \cdot \frac{V \frac{4}{3} \pi (\hbar k_f)^3}{(2\pi\hbar)^3} = k_f^3 \frac{V}{3\pi^2},$$

also ist die Dichte

$$g = \frac{N}{V} = \frac{k_f^3}{3\pi^2} \Rightarrow k_f = (3\pi^2 g)^{1/3} \quad (\text{III 37})$$

- Wir machen nun die Annahme, daß wir die Elektronendichte lokal als freies Elektronengas beschreiben können, also

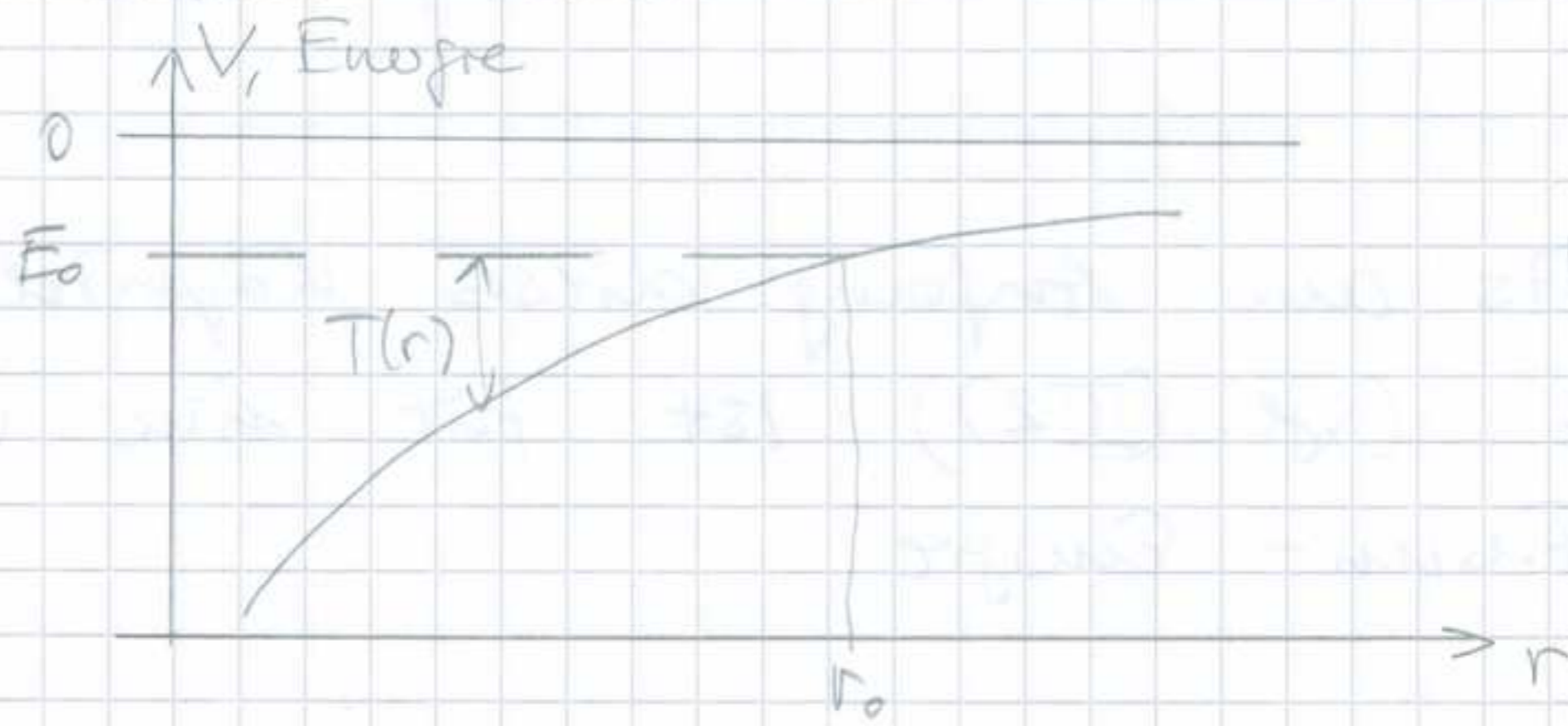
$$E_0 = \frac{\hbar^2}{2m} k_f^2(r) + V(r). \quad (\text{IV 38})$$

- Ähnlich WKB.

- Annahme in (IV 38): alles kugelsymmetrisch.

$$T(r) = E_0 - V(r) = \frac{\hbar^2}{2m} k_f^2(r) \quad (\text{IV 39})$$

ist die kinetische Energie der am wenigsten gebundenen Elektronen.



$$E_0 < 0$$

r_0 : äußere
Kante
des Atoms

- $V(r)$ wollen wir nun selbstkonstant bestimmen;

Poisson - Gleichung ($r > 0$)

$$\nabla^2 V = -4\pi e^2 g \quad (\text{III } 40)$$

und wegen (III 39) auch

$$-\nabla^2 T = -4\pi e^2 g \quad (\text{III } 41)$$

- mit (III 37), (III 39) \Rightarrow

$$g = \frac{hf^3}{3\pi^2} = \frac{1}{3\pi^2} \left(\frac{\sqrt{2mT}}{h} \right)^3 = \frac{1}{3\pi^2} \left(\frac{2mT}{h^2} \right)^{3/2} \quad (\text{III } 42)$$

- Somit folgt (mit Hilfe von $\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} - \frac{\hbar^2}{r^2 k^2}$)

$$\stackrel{(\text{III } 41)}{\Rightarrow} \left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} \right) T = \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} (rT) = \frac{4\pi e^2}{3\pi^2} \left(\frac{2mT}{h^2} \right)^{3/2}$$

$$\Rightarrow \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} (rT) = \frac{4e^2}{3\pi} \left(\frac{2mT}{h^2} \right)^{3/2} \quad (\text{III } 43)$$

- Wir führen nun die dimensionslose Thomas - Fermi (TF) Funktion

$$\chi(r) = \frac{T(r)}{Ze^2/r} = \frac{rT(r)}{Ze^2} \quad (\text{III } 44)$$

ein (Verhältnis kin. Energie zu pot. Energie).

$$\frac{Ze^2}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} \chi = \frac{4e^2}{3\pi} \left(\frac{2m}{h^2} \frac{Ze^2}{r} \chi \right)^{3/2}$$

- Substitution $r = xb$, x dimensionlose Länge

$$\Rightarrow \frac{Ze^2}{xb} \frac{1}{b^2} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \chi = \frac{4e^2}{3\pi} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \frac{Ze^2}{xb} \chi \right)^{3/2}$$

$$\frac{Ze^2}{b^3} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \chi = \frac{4e^2}{3\pi} \left(\frac{2m Ze^2}{\hbar^2 b} \right)^{3/2} \frac{\chi^{3/2}}{\sqrt{x}}$$

- Wir wollen b so bestimmen, daß

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2} \chi = \frac{\chi^{3/2}}{\sqrt{x}} \quad (\text{III 45})$$

Thomas-Fermi-Gl.

resultiert

$$\Rightarrow 1 = \frac{4}{3\pi^2} \left(\frac{b^3}{b^{3/2}} \right) \left(\frac{2m Ze^2}{\hbar^2} \right)^{3/2}$$

$$\frac{\hbar^3}{(2m Ze^2)^{3/2} e^3} \frac{3\pi^2}{4} = b^{3/2}$$

$$\frac{\hbar^2}{2m Ze^2} \left(\frac{3\pi^2}{4} \right)^{2/3} = b$$

$$= a Z^{-1/3} \left(\frac{9\pi^2}{16 \cdot 2^3} \right)^{1/3} = a Z^{-1/3} \left(\frac{9\pi^2}{128} \right)^{1/3} = b$$

$$\frac{\hbar^2}{me^2} \text{ Bohr-Radius}$$

(III 46)

- äußerer Umkehrpunkt bei $x_0 = \frac{r_0}{b}$
(wo $V(r) = E_0$ und $T(r) = 0$) $\Rightarrow \chi(x_0) = 0$

- Randbedingung bei $x=0$:
für $x \rightarrow 0$ dominiert $-\frac{Ze^2}{r}$
 \Rightarrow für (III 39) $T(r \rightarrow 0) = -V(r \rightarrow 0)$

$$\Rightarrow \frac{Ze^2}{r} = T \quad \text{für } r \rightarrow 0$$

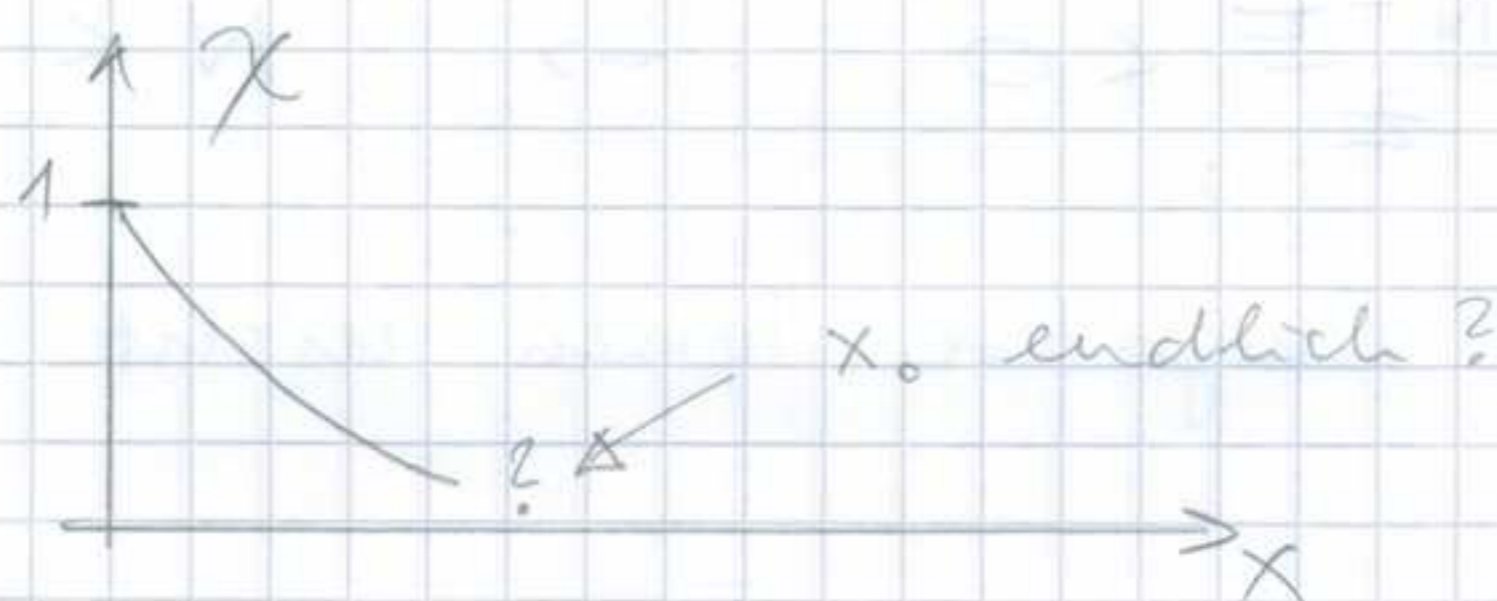
$$\Rightarrow \chi(0) = 1. \quad (\text{IV } 47)$$

- χ ist irgendwo 0 im Intervall $x \in [0, x_0]$
(wieso?)

\Rightarrow aus TF-Gleichung, daß $\chi'' \neq 0$

$\Rightarrow \chi'$ ändert nicht das Vorzeichen

\Rightarrow monoton abnehmende Funktion



- x_0 bestimmt sich durch Bedingung, daß
Integral über Teilchendichte N sein
muß.

$$4\pi \int_0^{r_0} \rho(r) r^2 dr = N \quad (\text{IV } 48)$$

- Das kann man umschreiben (Übung) in
 χ und x :

$$2 \int_0^{x_0} [\chi(x)]^{3/2} \sqrt{x} dx = N \quad (\text{IV } 49)$$

- Mit der TF-Gl. (IV 45)

$$\Rightarrow N = 2 \int_0^{x_0} x \chi'' dx$$

$$= 2 \left\{ x \chi' \Big|_0^{x_0} - \int_0^{x_0} \chi' dx \right\}$$

$$\begin{aligned}
 &= Z \left[x \chi' - \chi \right]_0^{x_0} \\
 &= Z \left[x_0 \chi'(x_0) - \underbrace{\chi(x_0)}_0 - 0 + \underbrace{\chi(0)}_1 \right] \\
 &= Z \left[x_0 \chi'(x_0) + 1 \right] = N
 \end{aligned}$$

$$\Rightarrow x_0 \chi'(x_0) = \frac{N}{Z} - 1 = \frac{N-Z}{Z} \quad (\text{IV 50})$$

- χ monoton fallend $\Rightarrow \chi' < 0$

$$\Rightarrow \frac{N-Z}{Z} < 0 \quad \rightarrow \quad N < Z$$

\rightarrow negative Ionen nicht stabil

- $N = Z$ beschreibt neutrales Atom,

$$x_0 \chi'(x_0) = 0$$

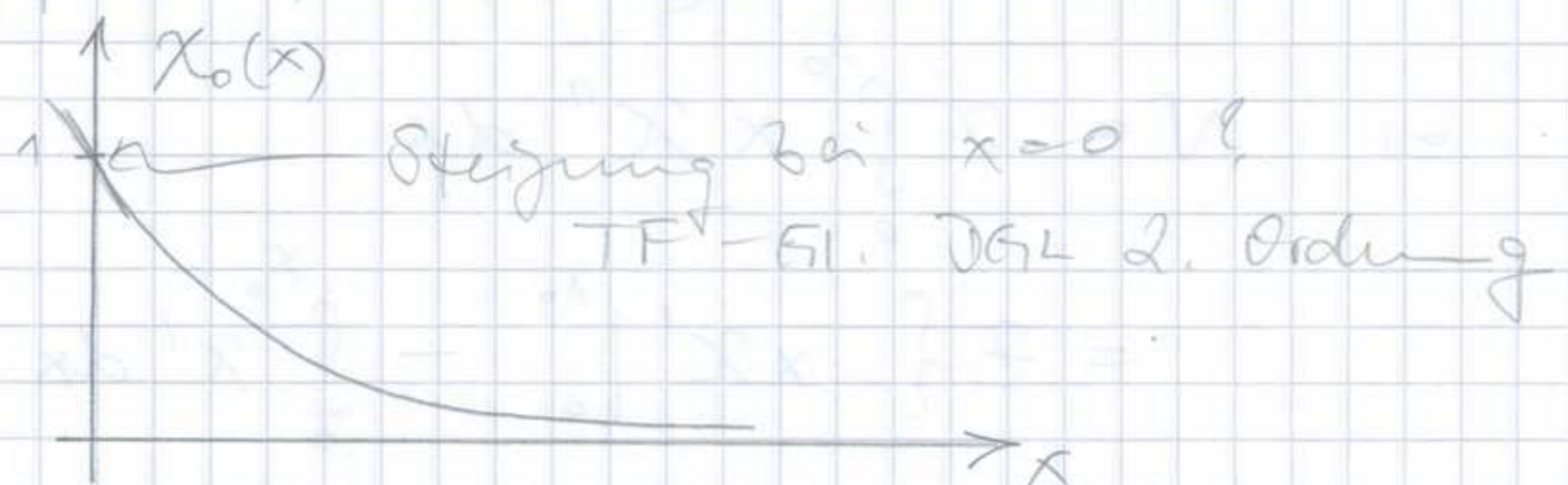
$\rightarrow x_0$ liegt im Unendlichen

$$\rightarrow E_0 = 0$$

$$\Rightarrow -V(r) = T(r) = \frac{Ze^2}{r} \chi_0(r)$$

$$\Rightarrow V(r) = -\frac{Ze^2}{r} \chi_0(r) \quad (\text{IV 51})$$

- χ_0 ist die universelle TF-Funktion für neutrale Atome; eindeutige Lösung des TF-Gl. für $\chi(0) = 1$ und $x_0 \rightarrow \infty$



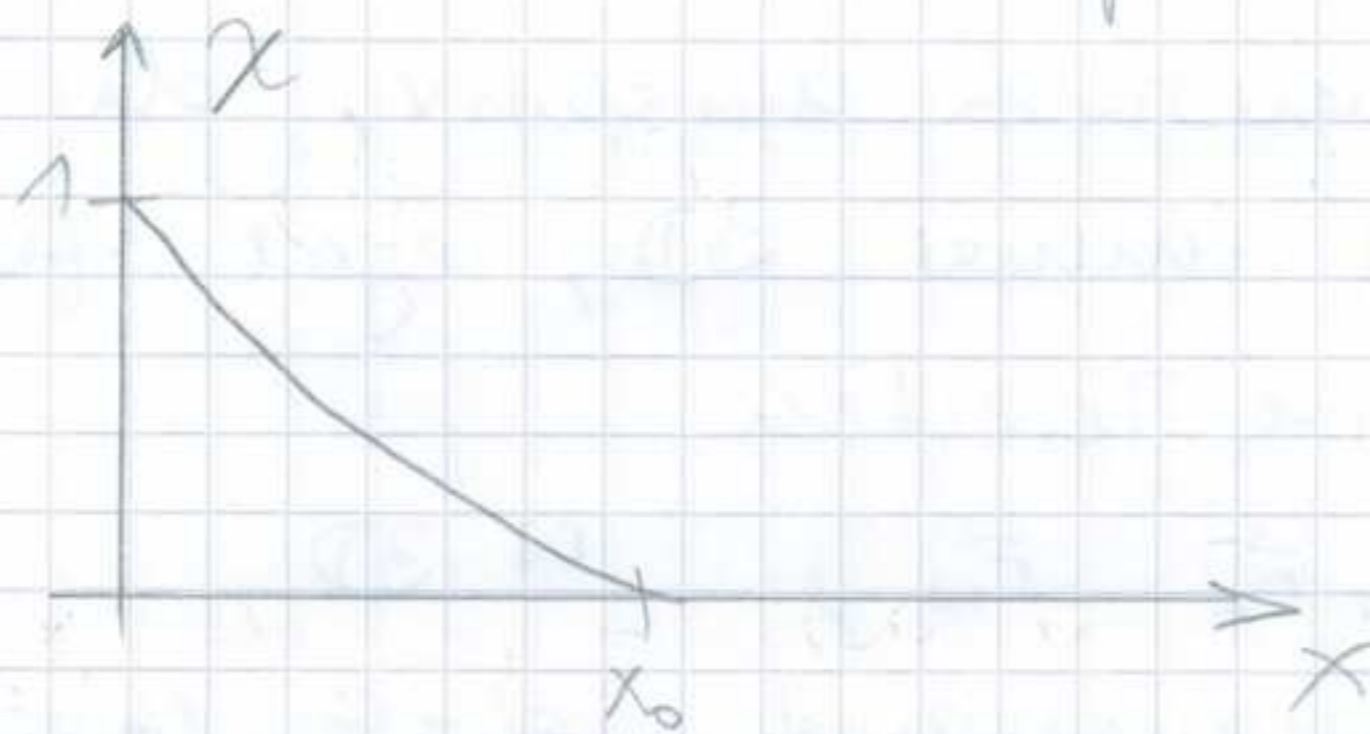
- Man findet allgemein

$$\chi(x) \stackrel{x \rightarrow 0}{=} 1 + Bx + \frac{4}{3}x^{3/2} + \mathcal{O}(x^{5/2})$$

und $B = -1.588$ für χ_0

- Für schneller abfallende Lösungen der TF-Gl. (d.h. für $B < -1.588$) ist x_0 endlich, und man hat

$$N < Z \quad (\text{positive Ionen})$$



Bsp: $B = -1.608 \rightarrow x_0 \approx 2.9$

und $\frac{N-Z}{Z} = -\frac{1}{2}$, also Ionen, wo die Hälfte der Elektronen fehlt.

- TF-Theorie ist sehr grob (keine Schalen, falsches (nicht-exponentielles) Abfall der Ladungsdichte),

aber: Schabensungsverhalten schon erkennbar: eine Kurve für alle Atome

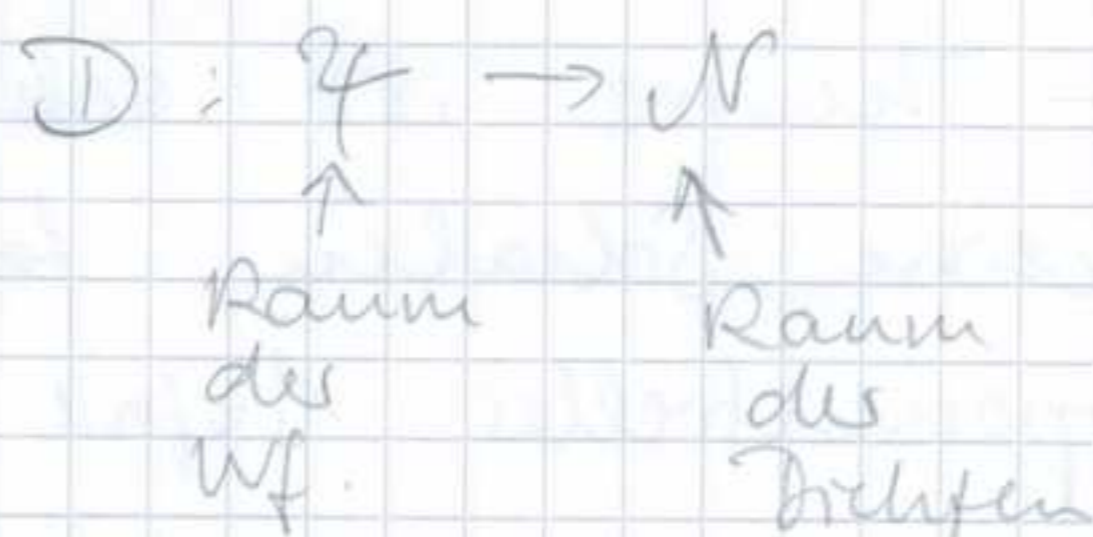
wird immer besser, je mehr Elektronen im System sind.

- Thomas Fermi ist eine frühe Form von Dichtefunktionaltheorie, denn als elementare Größen treten dort nicht mehr Wellenfunktionen auf, sondern nur noch die Dichte
- Läßt sich vielleicht beweisen, daß die Dichte im Prinzip ausreicht, um alle Observablen zu formulieren? Ist eine wellenfunktionsfreie QM möglich?
- Falls ja, numerisch attraktiv, da
 - $\rho(\vec{r})$ immer 3D, egal für wieviel Teilchen
 - $\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$ N · 3D, \rightarrow Rechenaufwand skaliert exponentiell

- Entkeildendichte

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N \sum_{m_{si}} \int_{\vec{r}_i \neq \vec{r}} \prod_{j \neq i} d^3r_j |\Psi(\vec{r}_1 m_{s1}, \dots, \vec{r}_N m_{sN})|^2$$

- Dies definiert Abb.



- Abb. $\mathcal{C}: \mathcal{V} \rightarrow \mathcal{F}$

\uparrow
 Raum aller
 Entkeilchenpot.

wir beschränken uns auf Grundzustände

\downarrow
 durch Schrödingers - Gl. $\hat{H}|\psi\rangle = E_0 |\psi\rangle$