Hartree-Fock Gleichungen für Atome

Betrachte ein Atom mit N Elektronen und Kernladungszahl Z
-> Hamiltonoperator in zweiter Quantisierung

$$H = \sum_{i,j} a_i^\dagger \langle i| T |j\rangle a_j + \sum_{i,j} a_i^\dagger \langle i| U |j\rangle a_j + \frac{1}{2} \sum_{i,j,k,m} \langle i,j| V |k,m\rangle a_i^\dagger a_j^\dagger a_m a_k \ ,$$

$$T = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} \qquad U = -\frac{Ze^2}{r}\ ,\ r = |\mathbf{x}| \qquad V = \frac{e^2}{|\mathbf{x} - \mathbf{x}'|}$$

Für den Grundzustand machen wir folgenden Ansatz: $|\psi\rangle = a_1^\dagger \dots a_N^\dagger |0\rangle$.

Hier ist $|0\rangle$ der Vakuumzustand ohne Elektronen und $a_i^\dagger$ ist Erzeugungsoperator für den Zustand $|i\rangle \equiv |\varphi_i, m_{s_i}\rangle, m_{s_i} = \pm\frac{1}{2}$. Dabei seien die Zustände $|i\rangle$ aufeinander orthogonal und die $\varphi_i(\mathbf{x})$ noch zu bestimmende Einteilchenwellenfunktionen.

$$\sum_{i,j} \langle i| T |j\rangle \langle\psi| a_i^\dagger a_j |\psi\rangle = \sum_{i=1}^{N} \langle i| T |i\rangle \qquad \sum_{i,j} \langle i| U |j\rangle \langle\psi| a_i^\dagger a_j |\psi\rangle = \sum_{i=1}^{N} \langle i| U |i\rangle \ ,$$

$$\begin{aligned} \langle\psi| a_i^\dagger a_j^\dagger a_m a_k |\psi\rangle &= \langle\psi| (\delta_{im}\delta_{jk} a_m^\dagger a_k^\dagger + \delta_{ik}\delta_{jm} a_k^\dagger a_m^\dagger) a_m a_k |\psi\rangle \\ &= (\delta_{ik}\delta_{jm} - \delta_{im}\delta_{jk})\, \Theta(m, k \in 1, \dots, N) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \langle\psi| H |\psi\rangle = \frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^{N} \int d^3x |\nabla\varphi_i|^2 + \sum_{i=1}^{N} \int d^3x U(\mathbf{x}) |\varphi_i(\mathbf{x})|^2 \\ + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^{N} \int d^3x d^3x' V(\mathbf{x}-\mathbf{x}') \left\{ |\varphi_i(\mathbf{x})|^2 |\varphi_j(\mathbf{x}')|^2 - \delta_{m_{s_i} m_{s_j}} \varphi_i^*(\mathbf{x}) \varphi_j^*(\mathbf{x}') \varphi_i(\mathbf{x}') \varphi_j(\mathbf{x}) \right\} . \end{aligned}$$

Im Sinne des Ritzschen Variationsprinzips werden nun die Einteilchenwellenfunktionen $\varphi_i(\mathbf{x})$ so bestimmt, daß der Erwartungswert von H minimal wird. Dabei sind als Nebenbedingungen die Normierungsbedingungen $\int |\varphi_i|^2 d^3x = 1$ zu berücksichtigen, was zu den Zusatztermen $-\epsilon_i(\int d^3x |\varphi_i(\mathbf{x})|^2 - 1)$ mit Lagrange-Parametern ϵ_i führt. Insgesamt ist also die Variationsableitung von $\langle\psi| H |\psi\rangle - \sum_{i=1}^{N} \epsilon_i \left(\int d^3x |\varphi_i(\mathbf{x})|^2 - 1 \right)$ nach $\varphi_i(\mathbf{x})$ bzw. $\varphi_i^*(\mathbf{x})$ zu bilden und Nullzusetzen unter Beachtung von

$$\frac{\delta\varphi_i(\mathbf{x}')}{\delta\varphi_j(\mathbf{x})} = \delta_{ij}\delta(\mathbf{x}-\mathbf{x}') \ .$$

Variationsableitung nach ϕ^*:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 - \frac{Ze^2}{r}\right)\varphi_i(\mathbf{x}) + \sum_{j=1}^{N}\int d^3x' \frac{e^2}{|\mathbf{x}-\mathbf{x}'|}|\varphi_j(\mathbf{x}')|^2\varphi_i(\mathbf{x})$$

$$-\sum_{j=1}^{N}\delta_{m_{s_i}m_{s_j}}\int d^3x' \frac{e^2}{|\mathbf{x}-\mathbf{x}'|}\varphi_j^*(\mathbf{x}')\varphi_i(\mathbf{x}')\cdot\varphi_j(\mathbf{x}) \quad = \epsilon_i\varphi_i(\mathbf{x})$$

Austauschterm, nur für $m_{si} = m_{sj}$

Also:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 - \frac{Ze^2}{r}\right)\varphi_i(\mathbf{x}) + \int d^3x' \frac{e^2}{|\mathbf{x}-\mathbf{x}'|}\sum_j \varphi_j^*(\mathbf{x}')\left[\varphi_j(\mathbf{x}')\varphi_i(\mathbf{x}) - \varphi_j(\mathbf{x})\varphi_i(\mathbf{x}')\delta_{m_{s_i}m_{s_j}}\right] = \epsilon_i\varphi_i(\mathbf{x})$$