Die Hartree-Methode

In diesem Abschnitt soll die Funktionsweise der Hartree-Fock-Näherung im Umgang mit Vielteilchensystemen gezeigt werden, wobei der Spin komplett ignoriert werden soll (daher nur „Hartree-Methode").

Die Grundidee der Methode besteht in der Reduktion auf ein Einteilchenproblem (ohne die übrigen Teilchen einfach wegzulassen), d.i. die Aufstellung einer effektiv-Theorie durch Mittelung über viele Teilchen.

Wir beginnen mit der Voraussetzung, dass sich die Wellenfunktion des Systems als Produkt von Wellenfunktionen unabhängiger Teilchen schreiben lässt,

$$\psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) = \psi_{a_1}(\vec{r}_1) \dots \psi_{a_N}(\vec{r}_N),$$

mit Quantenzahlen a_i. Hierbei sind keinerlei Annahmen über die einzelnen Wellenfunktionen enthalten.

Der Hamilton-Operator eines Vielteilchensystems hat die Form

$$H = \sum_{i=1}^{N} \left(\frac{\vec{p}_i^{\,2}}{2m} + W_{stat}(\vec{r}_i) \right) + \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j=1 \\ i \neq j}}^{N} W_{int}(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|),$$

wobei für ein Atom der Ordnungszahl Z zu setzen wäre:

$$W_{stat} = W_{Coulomb} = -\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0} \frac{1}{|\vec{r}_i|},$$

$$W_{int} = W_{e-e} = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}.$$

Wir betrachten den Erwartungswert der Energie:

$$\langle E \rangle = \langle \psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) | H | \psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) \rangle = \sum_{i=1}^{N} \int d^3\vec{r} \; \psi_{a_i}^{\dagger}(\vec{r}) \left(\frac{\vec{p}_i^{\,2}}{2m} + W_{stat}(\vec{r}_i) \right) \psi_{a_i}(\vec{r})$$

$$+ \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j=1 \\ i \neq j}}^{N} \int d^3\vec{r} \int d^3\vec{r}\,' \; \psi^{\dagger}_{a_i}(\vec{r}) \, \psi^{\dagger}_{a_j}(\vec{r}\,') \, W_{int}(|\vec{r}-\vec{r}\,'|) \, \psi_{a_i}(\vec{r}) \, \psi_{a_j}(\vec{r}\,') \, .$$

Eine Variationsrechnung bezüglich der Wellenfunktionen sollte die Energie des Grundzustandes ergeben, wobei jedoch die Nebenbedingung zu erfüllen ist, dass die Zustände normiert sind.

Einschub: Lagrange-Formalismus mit Nebenbedingungen

Hat man eine Wirkung $S[x,\dot{x}] = \int dt \; L(x,\dot{x};t)$ vorliegen und zusätzliche Nebenbedingungen $G(x,\dot{x};t) = 0$, dann ist es möglich, eine zusätzliche Funktion — den Lagrange-Multiplikator $\lambda(t)$ — einzuführen und die modifizierte Wirkung

$$\tilde{S}[x,\dot{x}] = \int dt \left(L(x,\dot{x};t) - \lambda(t) \, G(x,\dot{x};t) \right)$$

zu verwenden. Die aus dieser Wirkung durch Variation folgenden Euler-Lagrange-Gleichungen werden dann die Nebenbedingungen automatisch erfüllen.

Die Normiertheit der Zustände entspricht den N Nebenbedingungen

$$G_i = \int d^3\vec{r} \; \underbrace{|\psi_{a_i}(\vec{r})|^2}_{\psi^{*}_{a_i}(\vec{r}) \, \psi_{a_i}(\vec{r})} - 1 = 0 \; , \qquad i = 1,2,\dots,N \, ,$$

sodass das zu variierende Funktional lautet:

$$F[\psi_1,\dots,\psi_N] = \langle E \rangle - \sum_{i=1}^{N} \lambda_i \, G_i \; .$$

Dabei ist zu beachten, dass $\psi(\vec r)$ und $\psi^*(\vec r)$ im Sinne der Variationsrechnung als unabhängige Größen zu betrachten sind, also die beiden Forderungen

$$\frac{\delta F[\psi_1,\dots,\psi_N]}{\delta\psi^*_{a_i}(\vec r)} \overset{!}{=} 0 \qquad \text{und} \qquad \frac{\delta F[\psi_1,\dots,\psi_N]}{\delta\psi_{a_i}(\vec r)} \overset{!}{=} 0$$

zu stellen sind. Wir betrachten im Folgenden nur die erste Bedingung.

$$\begin{aligned}
0 \overset{!}{=} \frac{\delta F[\psi_1,\dots,\psi_N]}{\delta\psi^*_{a_i}(\vec r)} &= \frac{\delta\langle E\rangle}{\delta\psi^*_{a_i}(\vec r)} - \sum_{i=1}^{N} \lambda_i \frac{\delta G_i}{\delta\psi^*_{a_i}(\vec r)} \\
&= \sum_{j=1} \int d^3\vec r' \Bigg[\frac{\delta\psi^*_{a_j}(\vec r')}{\delta\psi^*_{a_i}(\vec r)} \left(\frac{\vec p_j^{\,2}}{2m} + W_{stat}(\vec r_j)\right) \psi_{a_j}(\vec r') \\
&\qquad + \psi^*_{a_j}(\vec r') \left(\frac{\vec p_j^{\,2}}{2m} + W_{stat}(\vec r_j)\right) \cancelto{0}{\frac{\delta\psi_{a_j}(\vec r')}{\delta\psi^*_{a_i}(\vec r)}} \Bigg] \\
&\quad + \frac{1}{2} \sum_{\substack{j,k=1 \\ j\neq k}}^{N} \int d^3\vec r' \int d^3\vec r'' \Bigg[\frac{\delta\psi^*_{a_j}(\vec r')}{\delta\psi^*_{a_i}(\vec r)} \psi^*_{a_k}(\vec r'')\, W_{int}(|\vec r' - \vec r''|)\, \psi_{a_j}(\vec r')\, \psi_{a_k}(\vec r'') \\
&\qquad + \psi^*_{a_j}(\vec r') \frac{\delta\psi^*_{a_k}(\vec r'')}{\delta\psi^*_{a_i}(\vec r)} W_{int}(|\vec r' - \vec r''|)\, \psi_{a_j}(\vec r')\, \psi_{a_k}(\vec r'') \Bigg] \\
&\quad - \sum_{j=1}^{N} \lambda_j \int d^3\vec r' \frac{\delta\psi^*_{a_j}(\vec r')}{\delta\psi^*_{a_i}(\vec r)} \psi_{a_j}(\vec r')
\end{aligned}$$

$$\boxed{\frac{\delta\psi^*_{a_j}(\vec r')}{\delta\psi^*_{a_i}(\vec r)} = \delta_{ij}\, \delta^{(3)}(\vec r - \vec r') \quad \text{bzw.} \quad \frac{\delta\psi^*_{a_k}(\vec r'')}{\delta\psi^*_{a_i}(\vec r)} = \delta_{ik}\, \delta^{(3)}(\vec r - \vec r'')}$$

$$\begin{aligned}
&= \left(\frac{\vec p_i^{\,2}}{2m} + W_{stat}(\vec r_i)\right) \psi_{a_i}(\vec r) + \frac{1}{2} \sum_{k=1}^{N} \int d^3\vec r''\, \psi^*_{a_k}(\vec r'')\, W_{int}(|\vec r - \vec r''|)\, \psi_{a_i}(\vec r)\, \psi_{a_k}(\vec r'') \\
&\quad + \frac{1}{2} \sum_{j=1}^{N} \int d^3\vec r'\, \psi^*_{a_j}(\vec r')\, W_{int}(|\vec r - \vec r'|)\, \psi_{a_j}(\vec r')\, \psi_{a_i}(\vec r) - \lambda_i\, \psi_{a_i}(\vec r)
\end{aligned}$$

$$\Rightarrow \left[\frac{\vec{p}_i^{\,2}}{2m} + W_{stat}(\vec{r}_i) + \sum_{\substack{j=1 \\ j\neq i}}^{N} \int d^3\vec{r}\,' \; \psi^*_{a_j}(\vec{r}\,') \, W_{int}(|\vec{r}-\vec{r}\,'|) \, \psi_{a_j}(\vec{r}\,') \right] \psi_{a_i}(\vec{r}) = \lambda_i \, \psi_{a_i}(\vec{r})$$

(Hartree - Gleichungen)

$i = 1, \ldots, N \rightarrow N$ Gleichungen
analog für komplex konj.
$\Big\}$ 2N Gleichungen

Das Resultat ähnelt einer Schrödinger-Gleichung, $H \psi_{a_i}(\vec{r}) = \lambda_i \psi_{a_i}(\vec{r})$, jedoch ist $H = H[\psi_{a_j}(\vec{r}\,')]$ ein Funktional aller Wellenfunktionen der anderen Teilchen.
Tatsächlich kommt den Lagrange-Multiplikatoren λ_i die Rolle von Einteilchen-Energien (genauer: einer oberen Schranke) zu; Multiplikation der Hartree-Gleichungen mit $\psi^*_{a_i}(\vec{r})$ und Integration über $\vec{r}$ liefert:

$$\lambda_i = \int d^3\vec{r} \; \psi^*_{a_i}(\vec{r}) \left[\frac{\vec{p}_i^{\,2}}{2m} + W_{stat}(\vec{r}_i) + \sum_{j=1}^{N} \int d^3\vec{r}\,' \; \psi^*_{a_j}(\vec{r}\,') \, W_{int}(|\vec{r}-\vec{r}\,'|) \, \psi_{a_j}(\vec{r}\,') \right] \psi_{a_i}(\vec{r}),$$

sodass $\langle E \rangle$ geschrieben werden kann als

$$\langle E \rangle = \sum_{i=1}^{N} \lambda_i - \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j=1 \\ i\neq j}}^{N} \int d^3\vec{r} \int d^3\vec{r}\,' \; \psi^*_{a_i}(\vec{r}) \, \psi^*_{a_j}(\vec{r}\,') \, W_{int}(|\vec{r}-\vec{r}\,'|) \, \psi_{a_i}(\vec{r}) \, \psi_{a_j}(\vec{r}\,') .$$

Das Lösungsverfahren besteht nun darin, ein physikalisch „sinnvolles" Potential anzunehmen, die Schrödinger-Gleichung dafür zu lösen und das Ergebnis in $H[\psi_{a_j}(\vec{r}\,')]$ einzusetzen. Man löse dann die Hartree-Gleichungen für $\psi_{a_i}(\vec{r})$, setze das Ergebnis erneut in H ein, löse wieder, u.s.w. Mit etwas Glück konvergiert das Verfahren...