Atom-Modell $(\hbar = 2m = |e| = 1)$

$$H = \sum_{k=1}^{N} \left(\vec{p}_k^{\,2} - \frac{Z}{|\vec{x}_k|} \right) + \sum_{i<j} \frac{1}{|\vec{x}_i - \vec{x}_j|}$$

$$\equiv \sum_{k=1}^{N} h_k + \sum_{i<j} w_{ij}$$

auf $\mathcal{H}_a^{(N)} = \mathcal{A}\left(\otimes^N \underbrace{L^2(\mathbb{R}^3, \mathbb{C}^2)}_{\text{1-Teilchen HR } \mathcal{H}} \right)$

$|\psi\rangle \in \mathcal{H}$: $\quad \psi(\xi)$, $\xi = (\vec{x}, \sigma)$, $\int d\xi = \sum_\sigma \int d^3x$

Quantenmechanische(r) Grundzustand(e)

$$E_0 = \min_{\|\psi\|=1} \langle \psi | H | \psi \rangle$$

Hartree - Fock Näherung

$$E_{HF} = \min_{\psi \in SD} \langle \psi | H | \psi \rangle$$

ψ ist Slater-Determinante

Slater-Determinante:

$$|\psi\rangle = \sqrt{N!}\, \mathcal{A}\, |\varphi_1 \otimes \cdots \otimes \varphi_N\rangle$$

mit $|\varphi_\alpha\rangle \in \mathcal{H}$, $\langle\varphi_\alpha|\varphi_\beta\rangle = \delta_{\alpha\beta}$.
(Orbitale)

- $|\psi\rangle$ invariant (bis auf Phase) unter unitären Transformationen unter den Orbitalen:

$$|\varphi'_\alpha\rangle = \sum_{\beta=1}^{N} U_{\alpha\beta} |\varphi_\beta\rangle, \quad \text{bzw.}$$

$$\varphi'_\alpha(\xi) = \sum_\beta U_{\alpha\beta}\, \varphi_\beta(\xi)$$

→ $|\psi\rangle$ bestimmt durch N-dimensionalen Unterraum

$$M = [\varphi_1 \cdots \varphi_N] \subset \mathcal{H}$$

- Erwartungswert von H

$$\langle \Psi | H | \Psi \rangle = \sum_k \langle \varphi_k | h | \varphi_k \rangle +$$

$$+ \sum_{i<j} \underbrace{\langle \varphi_i \otimes \varphi_j | w | \varphi_i \otimes \varphi_j \rangle}_{\text{Direkter Term}} - \underbrace{\langle \varphi_j \otimes \varphi_i | w | \varphi_i \otimes \varphi_j \rangle}_{\text{Austausch-Term}}$$

$$= \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} = \frac{1}{2} \sum_{i,j}$$

Hartree – Fock Gleichungen

$$h_{HF} |\varphi_\alpha\rangle = \varepsilon_\alpha |\varphi_\alpha\rangle \qquad (\alpha = 1, \dots N)$$

bzw.

$$\Big(\vec{p}_1^{\,2} - \frac{Z}{|\vec{x}_1|}\Big)\varphi_\alpha(\xi_1)$$

$$+ \sum_\beta \int d\xi_2 \, \overline{\varphi_\beta(\xi_2)} \frac{1}{|\vec{x}_1 - \vec{x}_2|} \big(\varphi_\alpha(\xi_1)\varphi_\beta(\xi_2) - \varphi_\beta(\xi_1)\varphi_\alpha(\xi_2)\big)$$

$$= \varepsilon_\alpha \varphi_\alpha(\xi_1)$$

bestimmen die Orbitale $|\varphi_\alpha\rangle$, damit Slater – Determinante

$$|\psi\rangle = \sqrt{N!}\,\mathcal{A}(|\varphi_1 \otimes \cdots \varphi_N\rangle)$$

ein stationärer Punkt der Energie

$$\langle\psi|H|\psi\rangle$$

ist. Insbesondere wenn $|\psi\rangle$ Minimisierer von

$$E_{HF} = \min_{|\psi\rangle \in SD} \langle\psi|H|\psi\rangle$$

ist.

Energien des GZ in Ry

Atom	E_{HF}	E_0 (exakt)	einfacher Variationsansatz E_{QMI}
He	−5.724	−5.808	−5.685
Be	−29.146	−29.334	
Ne	−257.1	−257.86	