

Hartree-Fock

1. Formulering

De Hartree Fock benadering is een methode om de energie niveaus van elektronen te bepalen wanneer we moeten rekening houden met meerdere elektronen terzelfdertijd. Dit is bijvoorbeeld het geval bij multi elektron atomen en bij bindingen tussen atomen. Hierbij verwaarlozen we in eerste instantie de beweging van de kernen, daar die een veel grotere massa hebben (adiabatische benadering). Noemen we de golffunctie van de N elektronen $\Psi(\vec{r}_1 s_1, \vec{r}_2 s_2, \dots, \vec{r}_N s_N) = \psi(\vec{r}_i s_i)$ ($i=1..N$) ($s=\text{spin}$). Enerzijds zal er een elektrostatische aantrekkingskracht van de positieve kernen zijn, wat een negatieve potentiële energie

$U^{ion}(\vec{r}_i) = -Z e^2 \sum_R \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{R}|}$ geeft, anderzijds houden we ook rekening met de invloed van de andere elektronen: $\frac{1}{2} \sum_{j \neq i} \frac{e^2}{|\vec{r}_j - \vec{r}_i|}$, de interactie term (factor $\frac{1}{2}$ omdat we bij de sommatie de termen twee maal hebben genomen). De op te lossen N-deeltjes Schrödinger vergelijking is dus:

$$\sum_i \left(H_i + \frac{1}{2} \sum_{j \neq i} \frac{e^2}{|\vec{r}_j - \vec{r}_i|} \right) \psi(\vec{r}_i s_i) = E \psi(\vec{r}_i s_i)$$

$$\text{met } H_i = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + U^{ion}(\vec{r}_i)$$

$$\text{en } U^{ion}(\vec{r}_i) = -Z e^2 \sum_R \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{R}|}$$

Daar deze zeer moeilijk op te lossen is, voeren we enkele vereenvoudigingen in. We stellen ons de vraag welke termen $U(\vec{r})$ zou moeten bevatten om de invloed van de elektronen zó te verrekenen dat we de 1-elektron Schrödinger vergelijking mogen gebruiken. Dit is het 'independent particle model' (IPM):

$$H \phi(\vec{r}) = \varepsilon \phi(\vec{r})$$

$$\text{met } H = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U(\vec{r})$$

1. $U(\vec{r})$ zou zeker de potentiaal van de ionen moeten bevatten: $U^{ion}(\vec{r}_i) = -Z e^2 \sum_R \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{R}|}$.
2. $U(\vec{r})$ moet, toch op z'n minst in benaderde wijze, de invloed van de andere elektronen bevatten. Hierbij wordt verondersteld dat deze een gemiddelde ladingsdistributie ρ geven.

De potentiaal daardoor veroorzaakt is: $U^{el}(\vec{r}_i) = -e \int \rho(\vec{r}_j) \frac{1}{|\vec{r}_j - \vec{r}_i|} d\vec{r}_j$, de directe term.

Hierbij is, in het IPM, $\rho(\vec{r}) = \sum_{j \neq i} \rho_j(\vec{r})$ met $\rho_j(\vec{r}) = -e |\phi_j(\vec{r})|^2$. Hierbij loopt de sommatie over de bezette niveaus. De invloed van de andere elektronen dus verrekend door het invoeren van een gemiddeld veld, gewogen over de verschillende elektronen via hun golffunctie: $|\phi_j(\vec{r})|^2$. Gebruik makend van de Poisson vergelijking kan dan hieruit de Hartree potentiaal gehaald worden.

Met deze vereenvoudigingen bekomen we:

$$\sum_{i=1}^N \left(H_i + e^2 \sum_{j \neq i} \int |\phi_j(\vec{r})|^2 \frac{1}{|\vec{r}_j - \vec{r}_i|} d\vec{r}_j \right) \psi_i(\vec{r}) = E \psi_i(\vec{r})$$

Daar dus $i = 1..N$, geeft dit een set van N 1-elektron vergelijkingen, de Hartree vergelijkingen:

$$\left(H_i + e^2 \sum_{j \neq i} \int |\phi_j(\vec{r})|^2 \frac{1}{|\vec{r}_j - \vec{r}_i|} d\vec{r}_j \right) \phi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \phi_i(\vec{r})$$

$$\text{met } H_i = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + U^{ion}(\vec{r}_i)$$

Daar de toestanden gekend moeten zijn om de potentiaal te bepalen en deze laatste op zijn beurt moet gekend zijn om de toestanden te bepalen, moet de oplossing worden gezocht door middel van iteratie.

Hierbij wordt een initiële waarde van $U^{el}(\vec{r})$ geschat (kan bijvoorbeeld mbv de Thomas-Fermi methode, zie verder) en de vergelijkingen worden met deze schatting opgelost. De hierbij bekomen $\phi_1(\vec{r}_1)$, $\phi_2(\vec{r}_2)$, ... worden dan gebruikt om de toestanden op te vullen zó dat de totale energie minimaal is. Daardoor bekomen we de gezochte ééndeeltjes golffuncties $\phi_1(\vec{r}_1)$, $\phi_2(\vec{r}_2)$, ... Deze zullen een nieuwe waarde voor $U^{el}(\vec{r})$ geven, waarna de Schrödinger vergelijkingen met deze laatste opnieuw worden opgelost en dus nieuwe golffuncties $\phi_i(\vec{r})$ bekomen worden. Of omgekeerd, vertrekkende van een initiële keuze van een set $\phi_i(\vec{r})$ wordt $U^{el}(\vec{r})$ bepaald, enz. Deze procedure wordt herhaald tot de waarde van $U^{el}(\vec{r})$ niet veel meer afwijkt. Daarom is deze methode ook gekend onder 'self consistent field approximation' (SCF).

refGpag236:

De energie kan bepaald worden uit de gemiddelde waarde van de totale N-deeltjes hamiltoniaan $H = \sum_i \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + U^{ion}(\vec{r}_i) + \frac{1}{2} \sum_{j \neq i} \frac{e^2}{|\vec{r}_j - \vec{r}_i|} \right)$: $E = \langle \Psi | H | \Psi \rangle / \langle \Psi | \Psi \rangle$.

Rekening houdend met de vorm van de totale golffunctie:

$$\Psi(\vec{r}_i, s_i) = \phi_1(\vec{r}_1, s_1) \phi_2(\vec{r}_2, s_2) \dots \phi_N(\vec{r}_N, s_N) = \prod_{m=1}^N \phi_m(\vec{r}_m, s_m)^{(1)}, \text{ geeft dit:}$$

$$\begin{aligned} E = \langle \Psi | H | \Psi \rangle &= \int \left[\prod_{m=1}^N \phi_m^* \right] \left[\sum_i \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + U^{ion}(\vec{r}_i) + \frac{1}{2} \sum_{j \neq i} \frac{e^2}{|\vec{r}_j - \vec{r}_i|} \right) \right] \left[\prod_{n=1}^N \phi_n \right] d\vec{r} \\ &= \sum_i \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \int \left[\prod_{m=1}^N \phi_m^* \right] \nabla_i^2 \left[\prod_{n=1}^N \phi_n \right] d\vec{r} + \int \left[\prod_{m=1}^N \phi_m^* \right] U^{ion}(\vec{r}_i) \left[\prod_{n=1}^N \phi_n \right] d\vec{r} \right. \\ &\quad \left. + \frac{1}{2} \sum_{j \neq i} \int \left[\prod_{m=1}^N \phi_m^* \right] \frac{e^2}{|\vec{r}_j - \vec{r}_i|} \left[\prod_{n=1}^N \phi_n \right] d\vec{r} \right\} \end{aligned}$$

- Eerste term: $\sum_i -\frac{\hbar^2}{2m} \int \left[\prod_{m=1}^N \phi_m^* \right] \nabla_i^2 \left[\prod_{n=1}^N \phi_n \right] d\vec{r}$

$$\begin{aligned} &= \sum_i -\frac{\hbar^2}{2m} \int \left[\phi_1^* \phi_2^* \dots \phi_N^* \right] \nabla_i^2 \left[\phi_1 \phi_2 \dots \phi_N \right] d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \dots d\vec{r}_N \\ &= -\frac{\hbar^2}{2m} \int \left[\phi_1^* \phi_2^* \dots \phi_N^* \right] \nabla_1^2 \left[\phi_1 \phi_2 \dots \phi_N \right] d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \dots d\vec{r}_N \\ &\quad -\frac{\hbar^2}{2m} \int \left[\phi_1^* \phi_2^* \dots \phi_N^* \right] \nabla_2^2 \left[\phi_1 \phi_2 \dots \phi_N \right] d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \dots d\vec{r}_N \\ &\quad \dots \\ &\quad -\frac{\hbar^2}{2m} \int \left[\phi_1^* \phi_2^* \dots \phi_N^* \right] \nabla_N^2 \left[\phi_1 \phi_2 \dots \phi_N \right] d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \dots d\vec{r}_N \\ &= -\frac{\hbar^2}{2m} \int \phi_1^* \nabla_1^2 \phi_1 d\vec{r}_1 \cdot \int \phi_2^* \phi_2 d\vec{r}_2 \dots \int \phi_N^* \phi_N d\vec{r}_N \\ &\quad -\frac{\hbar^2}{2m} \int \phi_1^* \phi_1 d\vec{r}_1 \cdot \int \phi_2^* \nabla_2^2 \phi_2 d\vec{r}_2 \dots \int \phi_N^* \phi_N d\vec{r}_N \\ &\quad \dots \\ &\quad -\frac{\hbar^2}{2m} \int \phi_1^* \phi_1 d\vec{r}_1 \cdot \int \phi_2^* \phi_2 d\vec{r}_2 \dots \int \phi_N^* \nabla_N^2 \phi_N d\vec{r}_N \\ &= -\frac{\hbar^2}{2m} \int \phi_1^* \nabla_1^2 \phi_1 d\vec{r}_1 - \frac{\hbar^2}{2m} \int \phi_2^* \nabla_2^2 \phi_2 d\vec{r}_2 \dots - \frac{\hbar^2}{2m} \int \phi_N^* \nabla_N^2 \phi_N d\vec{r}_N \\ &= -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \int \phi_i^* \nabla_i^2 \phi_i d\vec{r}_i \end{aligned}$$
- Tweede term: $\sum_i \int \left[\prod_{m=1}^N \phi_m^* \right] U^{ion}(\vec{r}_i) \left[\prod_{n=1}^N \phi_n \right] d\vec{r}$

$$\begin{aligned} &= \text{analoog} \\ &= \sum_i \int \phi_i^* U^{ion}(\vec{r}_i) \phi_i d\vec{r}_i \end{aligned}$$

⁽¹⁾ De elektroncorrelaties worden dus verwaarloosd want de golffunctie voor het i^e elektron is ϕ_i , ongeacht de positie van de andere elektronen.

- Derde term:
$$\begin{aligned} & \sum_i \frac{1}{2} \sum_{j \neq i} \int \left[\prod_{m=1}^N \phi_m^* \right] \frac{e^2}{|\vec{r}_j - \vec{r}_i|} \left[\prod_{n=1}^N \phi_n \right] d\vec{r} \\ &= \sum_i \frac{1}{2} \sum_{j \neq i} (\phi_1^* \phi_2^* \dots \phi_i^* \dots) \frac{e^2}{|\vec{r}_j - \vec{r}_i|} (\phi_1 \phi_2 \dots \phi_i \dots) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \dots d\vec{r}_i \dots \\ &= \sum_i \frac{1}{2} \left(\int \phi_1^* \phi_i^* \frac{e^2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_i|} \phi_1 \phi_i d\vec{r}_1 d\vec{r}_i \cdot \int \phi_2^* \phi_2 d\vec{r}_2 \dots \right. \\ &\quad \left. + \int \phi_1^* \phi_1 d\vec{r}_1 \cdot \int \phi_2^* \phi_i^* \frac{e^2}{|\vec{r}_2 - \vec{r}_i|} \phi_2 \phi_i d\vec{r}_2 d\vec{r}_i \right. \\ &\quad \left. + \dots \right) \\ &= \sum_i \frac{1}{2} \left(e^2 \int \frac{|\phi_1|^2 |\phi_i|^2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_i|} d\vec{r}_1 d\vec{r}_i + e^2 \int \frac{|\phi_2|^2 |\phi_i|^2}{|\vec{r}_2 - \vec{r}_i|} d\vec{r}_2 d\vec{r}_i + \dots \right) \\ &= \sum_i \frac{1}{2} \sum_{j \neq i} e^2 \int \frac{|\phi_j|^2 |\phi_i|^2}{|\vec{r}_j - \vec{r}_i|} d\vec{r}_j d\vec{r}_i \end{aligned}$$

De totale energie wordt dus gegeven door:

$$E = \sum_{i=1}^N \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \int \phi_i^*(\vec{r}) \nabla_i^2 \phi_i(\vec{r}) d\vec{r}_i + \int \phi_i^*(\vec{r}) U^{ion}(\vec{r}_i) \phi_i(\vec{r}) d\vec{r}_i \right. \\ \left. + \frac{1}{2} e^2 \sum_{j \neq i} \int \frac{|\phi_j|^2 |\phi_i|^2}{|\vec{r}_j - \vec{r}_i|} d\vec{r}_j d\vec{r}_i \right]$$

Voor golffuncties die voldoen aan de Hartree vergelijkingen, reduceert dit zich tot:

$$E = \sum_{i=1}^N \left[\varepsilon_i - \frac{1}{2} e^2 \sum_{j \neq i} \int \frac{|\phi_j|^2 |\phi_i|^2}{|\vec{r}_j - \vec{r}_i|} d\vec{r}_j d\vec{r}_i \right]$$

De laatste term, de Coulomb integraal, is er doordat bij de bepaling van ε_i de interactie van elk elektron met het i^e elektron éénmaal geteld wordt. Bij de sommatie over alle i wordt deze nogmaals verrekend, zodat de interactie energie moet afgetrokken worden van de totale energie.

De Hartree vergelijkingen kunnen ook bekomen worden mbv de variationele methode. Deze stelt dat de oplossing van de exacte N-Schrödinger vergelijking wordt gegeven door elke $\psi_i(\vec{r})$ die $\langle H \rangle_\psi = \frac{\langle \Psi | H | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle}$ (*) stationair maakt. De grondtoestand wordt gegeven door die $\psi_i(\vec{r})$ die (*) minimaliseert. Dit wordt als volgt gedaan.

$$\text{Uit (*) volgt: } \delta E = \delta \langle H \rangle_\psi = \delta \frac{\langle \Psi | H | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} = \delta \frac{\int \Psi^* H \Psi d\vec{r}}{\int \Psi^* \Psi d\vec{r}}$$

Daar ψ een orthonormale golf-functie is (de één elektron golf-functies zijn orthonormaal) geeft dit:

$$\delta E = \int \Psi^* H \delta \psi d\vec{r} + \int \delta \psi^* H \psi d\vec{r}$$

$$\text{Schrijven we H onder de vorm } \sum_i (H_i + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_j - \vec{r}_i|})$$

$$\Rightarrow \int \Psi^* \sum_i (H_i + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_j - \vec{r}_i|}) \delta \psi d\vec{r} + \int \delta \psi^* \sum_i (H_i + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_j - \vec{r}_i|}) \psi d\vec{r}$$

$$\text{met: } \psi(\vec{r}_i s_i) = \prod_{m=1}^N \phi_m(\vec{r}_m s_m)$$

$$\Rightarrow \delta \prod_{m=1}^N \phi_m(\vec{r}_m s_m) = \delta (\phi_1 \phi_2 \dots \phi_N)$$

$$= \delta \phi_1 \prod_{\substack{m=1 \\ m \neq 1}}^N \phi_m + \delta \phi_2 \prod_{\substack{m=1 \\ m \neq 2}}^N \phi_m + \dots + \delta \phi_N \prod_{\substack{m=1 \\ m \neq N}}^N \phi_m = \sum_{k=1}^N \prod_{\substack{m=1 \\ m \neq k}}^N \phi_m \delta \phi_k$$

$$\begin{aligned} \square \int \Psi^* \sum_i H_i \delta \psi d\vec{r} &= \int \Psi^* \left(\sum_i H_i \right) \left(\sum_{k=1}^N \prod_{\substack{m=1 \\ m \neq k}}^N \phi_m \right) \delta \phi_k d\vec{r} \\ &= \sum_{k=1}^N \int \Psi^* \left(\sum_i H_i \right) \left(\prod_{\substack{m=1 \\ m \neq k}}^N \phi_m \right) \delta \phi_k d\vec{r} \\ &= \sum_{i=1}^N \int \Psi^* \left(\sum_k H_k \right) \left(\prod_{\substack{m=1 \\ m \neq i}}^N \phi_m \right) \delta \phi_i d\vec{r} \\ &= \sum_{i=1}^N \int \left(\prod_{n=1}^N \phi_n^* \right) \left(\sum_j H_j \right) \left(\prod_{\substack{m=1 \\ m \neq i}}^N \phi_m \right) \delta \phi_i d\vec{r} \\ &= \sum_{i=1}^N \int \left[\left(\prod_{n=1}^N \phi_n^* \right) \left(\sum_{\substack{j \\ j \neq i}} H_j \right) \left(\prod_{\substack{m=1 \\ m \neq i}}^N \phi_m \right) + \left(\prod_{n=1}^N \phi_n^* \right) H_i \left(\prod_{\substack{m=1 \\ m \neq i}}^N \phi_m \right) \right] \delta \phi_i d\vec{r} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& * \int \left(\prod_{n=1}^N \phi_n^* \right) \left(\sum_{\substack{j \\ j \neq i}} H_j \right) \left(\prod_{\substack{m=1 \\ m \neq i}}^N \phi_m \right) d\bar{r} \\
& = \sum_{\substack{j \\ j \neq i}} \int (\phi_1^* \phi_2^* \dots \phi_i^* \dots \phi_N^*) H_j (\phi_1 \phi_2 \dots \phi_{i-1} \phi_{i+1} \dots \phi_N) d\bar{r}_1 d\bar{r}_2 \dots d\bar{r}_i \dots d\bar{r}_N \\
& = \int (\phi_1^* \phi_2^* \dots \phi_i^* \dots \phi_N^*) H_1 (\phi_1 \phi_2 \dots \phi_{i-1} \phi_{i+1} \dots \phi_N) d\bar{r}_1 d\bar{r}_2 \dots d\bar{r}_i \dots d\bar{r}_N \\
& \quad + \int (\phi_1^* \phi_2^* \dots \phi_i^* \dots \phi_N^*) H_2 (\phi_1 \phi_2 \dots \phi_{i-1} \phi_{i+1} \dots \phi_N) d\bar{r}_1 d\bar{r}_2 \dots d\bar{r}_i \dots d\bar{r}_N \\
& \quad + \dots \text{(behalve voor } H_i) \\
& \quad + \int (\phi_1^* \phi_2^* \dots \phi_i^* \dots \phi_N^*) H_N (\phi_1 \phi_2 \dots \phi_{i-1} \phi_{i+1} \dots \phi_N) d\bar{r}_1 d\bar{r}_2 \dots d\bar{r}_i \dots d\bar{r}_N \\
& = \int \phi_1^* H_1 \phi_1 d\bar{r}_1 * \int \phi_2^* \phi_2 d\bar{r}_2 * \dots * \int \phi_i^* d\bar{r}_i * \dots * \int \phi_N^* \phi_N d\bar{r}_N \\
& \quad + \int \phi_1^* \phi_1 d\bar{r}_1 * \int \phi_2^* H_2 \phi_2 d\bar{r}_2 * \dots * \int \phi_i^* d\bar{r}_i * \dots * \int \phi_N^* \phi_N d\bar{r}_N \\
& \quad + \dots \text{(behalve voor } H_i) \\
& \quad + \int \phi_1^* \phi_1 d\bar{r}_1 * \int \phi_2^* \phi_2 d\bar{r}_2 * \dots * \int \phi_i^* d\bar{r}_i * \dots * \int \phi_N^* H_N \phi_N d\bar{r}_N \\
& = \int \phi_i^* d\bar{r}_i \left[\int \phi_1^* H_1 \phi_1 d\bar{r}_1 + \int \phi_2^* H_2 \phi_2 d\bar{r}_2 + \dots + \int \phi_N^* H_N \phi_N d\bar{r}_N \right] \\
& = \int \phi_i^* d\bar{r}_i \left[\sum_{k \neq i} \int \phi_k^* H_k \phi_k d\bar{r}_k \right]
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& * \int \left(\prod_{n=1}^N \phi_n^* \right) H_i \left(\prod_{\substack{m=1 \\ m \neq i}}^N \phi_m \right) d\bar{r} \\
& = \int (\phi_1^* \phi_2^* \dots \phi_i^* \dots \phi_N^*) H_i (\phi_1 \phi_2 \dots \phi_{i-1} \phi_{i+1} \dots \phi_N) d\bar{r}_1 d\bar{r}_2 \dots d\bar{r}_i \dots d\bar{r}_N \\
& = \int \phi_1^* \phi_1 d\bar{r}_1 * \int \phi_2^* \phi_2 d\bar{r}_2 * \dots * \int \phi_i^* H_i d\bar{r}_i * \dots * \int \phi_N^* \phi_N d\bar{r}_N \\
& = \int \phi_i^* H_i d\bar{r}_i
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\Rightarrow \int \psi^* \sum_i H_i \delta\psi d\bar{r} &= \sum_{i=1}^N \int \phi_i^* d\bar{r}_i \left[\sum_{k \neq i} \int \phi_k^* H_k \phi_k d\bar{r}_k \right] \delta\phi_i + \sum_{i=1}^N \int \phi_i^* H_i d\bar{r}_i \\
&= \sum_{i=1}^N \int \phi_i^* \left[\sum_{k \neq i} \int \phi_k^* H_k \phi_k d\bar{r}_k + H_i \right] d\bar{r}_i \delta\phi_i
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\Box \int \psi^* \left(\sum_i \frac{1}{2} \sum_{j \neq i} \frac{e^2}{|\bar{r}_j - \bar{r}_i|} \right) \delta \psi \, d\bar{r} &= \sum_{i=1}^N \int \psi^* \left(\frac{1}{2} \sum_{j \neq i} \frac{e^2}{|\bar{r}_j - \bar{r}_i|} \right) \delta \psi \, d\bar{r} \\
&= \sum_{i=1}^N \int \psi^* \left(\frac{1}{2} \sum_{j \neq i} \frac{e^2}{|\bar{r}_j - \bar{r}_i|} \right) \left(\sum_{k=1}^N \prod_{\substack{m=1 \\ m \neq k}}^N \phi_m \right) \delta \phi_k \, d\bar{r} \\
&= \int \psi^* \sum_{k=1}^N \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \sum_{j \neq i} \frac{e^2}{|\bar{r}_j - \bar{r}_i|} \prod_{\substack{m=1 \\ m \neq k}}^N \phi_m \delta \phi_k \, d\bar{r} \\
&= \sum_{k=1}^N \int \psi^* \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \sum_{j \neq i} \frac{e^2}{|\bar{r}_j - \bar{r}_i|} \prod_{\substack{m=1 \\ m \neq k}}^N \phi_m \delta \phi_k \, d\bar{r} \\
&= \sum_{i=1}^N \int \psi^* \sum_{k=1}^N \frac{1}{2} \sum_{j \neq k} \frac{e^2}{|\bar{r}_j - \bar{r}_k|} \prod_{\substack{m=1 \\ m \neq k}}^N \phi_m \delta \phi_i \, d\bar{r} \\
&= \sum_{i=1}^N \left[\int \psi^* \sum_{\substack{k=1 \\ k \neq i}}^N \frac{1}{2} \sum_{j \neq k} \frac{e^2}{|\bar{r}_j - \bar{r}_k|} \prod_{\substack{m=1 \\ m \neq k}}^N \phi_m \delta \phi_i \, d\bar{r} + \int \psi^* \sum_{j \neq i} \frac{e^2}{|\bar{r}_j - \bar{r}_i|} \prod_{\substack{m=1 \\ m \neq i}}^N \phi_m \delta \phi_i \, d\bar{r} \right] \\
&= \int \left(\prod_{n=1}^N \phi_n^* \right) \left(\sum_{\substack{k=1 \\ k \neq i}}^N \frac{1}{2} \sum_{j \neq k} \frac{e^2}{|\bar{r}_j - \bar{r}_k|} \right) \left(\prod_{\substack{m=1 \\ m \neq k}}^N \phi_m \right) \, d\bar{r} \\
&= \sum_{\substack{k=1 \\ k \neq i}}^N \int \left(\phi_1^* \phi_2^* \dots \phi_i^* \dots \phi_N^* \right) \frac{1}{2} \sum_{j \neq k} \frac{e^2}{|\bar{r}_j - \bar{r}_k|} (\phi_1 \phi_2 \dots \phi_{i-1} \phi_{i+1} \dots \phi_N) \, d\bar{r}_1 \, d\bar{r}_2 \dots d\bar{r}_i \dots d\bar{r}_N \\
&= \sum_{\substack{k=1 \\ k \neq i}}^N \frac{1}{2} \sum_{j \neq k} \left[\int \phi_1^* \phi_1 \, d\bar{r}_1 * \int \phi_2^* \phi_2 \, d\bar{r}_2 * \dots * \int \phi_i^* \, d\bar{r}_i * \dots * \right. \\
&\quad \left. \int e^2 \frac{\phi_j^* \phi_j \phi_k^* \phi_k}{|\bar{r}_j - \bar{r}_k|} \, d\bar{r}_j \, d\bar{r}_k * \dots * \int \phi_N^* \phi_N \, d\bar{r}_N \right] \\
&= \sum_{\substack{k=1 \\ k \neq i}}^N \frac{1}{2} \sum_{j \neq k} \left[\int \phi_i^* \, d\bar{r}_i * \int e^2 \frac{|\phi_j|^2 |\phi_k|^2}{|\bar{r}_j - \bar{r}_k|} \, d\bar{r}_j \, d\bar{r}_k \right] \\
&= \int \left(\prod_{n=1}^N \phi_n^* \right) \left(\sum_{j \neq i} \frac{e^2}{|\bar{r}_j - \bar{r}_i|} \right) \left(\prod_{\substack{m=1 \\ m \neq i}}^N \phi_m \right) \, d\bar{r} \\
&= \int \left(\phi_1^* \phi_2^* \dots \phi_i^* \dots \phi_N^* \right) \sum_{j \neq i} \frac{e^2}{|\bar{r}_j - \bar{r}_i|} (\phi_1 \phi_2 \dots \phi_{i-1} \phi_{i+1} \dots \phi_N) \, d\bar{r}_1 \, d\bar{r}_2 \dots d\bar{r}_i \dots d\bar{r}_N \\
&= \sum_{j \neq i} \left[\int \phi_1^* \phi_1 \, d\bar{r}_1 * \int \phi_2^* \phi_2 \, d\bar{r}_2 * \dots * \int \phi_i^* \, d\bar{r}_i * \dots * \right. \\
&\quad \left. \int e^2 \frac{\phi_j^* \phi_j}{|\bar{r}_j - \bar{r}_i|} e^2 \frac{|\phi_j|^2}{|\bar{r}_j - \bar{r}_i|} \, d\bar{r}_j * \dots * \int \phi_N^* \phi_N \, d\bar{r}_N \right] \\
&= \sum_{j \neq i} \left[\int \phi_i^* \, d\bar{r}_i * \int e^2 \frac{|\phi_j|^2}{|\bar{r}_j - \bar{r}_i|} \, d\bar{r}_j \right]
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\Rightarrow \int \psi^*(\mathbf{r}) \delta\psi \, d\bar{\mathbf{r}} &= \\
\sum_{i=1}^N \int \phi_i^* \left[\sum_{\substack{k=1 \\ k \neq i}}^N \frac{1}{2} \sum_{j \neq k} \int e^2 \frac{|\phi_j|^2 |\phi_k|^2}{|\bar{\mathbf{r}}_j - \bar{\mathbf{r}}_k|} d\bar{\mathbf{r}}_j d\bar{\mathbf{r}}_k + \sum_{j \neq i} \int e^2 \frac{|\phi_j|^2}{|\bar{\mathbf{r}}_j - \bar{\mathbf{r}}_i|} d\bar{\mathbf{r}}_j \right] \delta\phi_i d\bar{\mathbf{r}}_i \\
\Rightarrow \sum_i \int \phi_i^* \left(\sum_{k \neq i} \int \phi_k^* H_k \phi_k d\bar{\mathbf{r}}_k + H_i + \frac{1}{2} \sum_{j, k \neq i} e^2 \int \frac{|\phi_j|^2 |\phi_k|^2}{|\bar{\mathbf{r}}_j - \bar{\mathbf{r}}_k|} d\bar{\mathbf{r}}_j d\bar{\mathbf{r}}_k + \sum_{j \neq i} e^2 \int \frac{|\phi_j|^2}{|\bar{\mathbf{r}}_j - \bar{\mathbf{r}}_i|} d\bar{\mathbf{r}}_j \right) \\
\delta\phi_i d\bar{\mathbf{r}}_i \\
+ (\text{een symmetrische uitdrukking in } \delta\phi_i^*) &= 0
\end{aligned}$$

Daar we werken met golffuncties die een kompleet set vormen, is $\int |\phi(\bar{\mathbf{r}}_i s_i)|^2 d\bar{\mathbf{r}}_i = 1$. Het variationeel equivalent hiervan is: $\lambda_i \left(\int \phi^*(\bar{\mathbf{r}}_i s_i) \delta\phi(\bar{\mathbf{r}}_i s_i) d\bar{\mathbf{r}}_i + \int \delta\phi^*(\bar{\mathbf{r}}_i s_i) \phi(\bar{\mathbf{r}}_i s_i) d\bar{\mathbf{r}}_i \right) = 0$, met λ_i de Lagrange multiplicatoren. Opgeteld bij het voorgaande, geeft dit:

$$\begin{aligned}
\sum_i \int \phi_i^* \left(\sum_{k \neq i} \int \phi_k^* H_k \phi_k d\bar{\mathbf{r}}_k + H_i + \frac{1}{2} \sum_{j, k \neq i} e^2 \int \frac{|\phi_j|^2 |\phi_k|^2}{|\bar{\mathbf{r}}_j - \bar{\mathbf{r}}_k|} d\bar{\mathbf{r}}_j d\bar{\mathbf{r}}_k + \frac{1}{2} \sum_{j \neq i} e^2 \int \frac{|\phi_j|^2}{|\bar{\mathbf{r}}_j - \bar{\mathbf{r}}_i|} d\bar{\mathbf{r}}_j + \lambda_i \right) \delta\phi_i d\bar{\mathbf{r}}_i \\
+ (\text{een symmetrische uitdrukking in } \delta\phi_i^*) &= 0
\end{aligned}$$

Deze beide uitdrukkingen equivalent want H is hermitisch. Daar nu ook nog $\delta\phi_i(\bar{\mathbf{r}}_i s_i)$ en $\delta\phi_i^*(\bar{\mathbf{r}}_i s_i)$ onafhankelijke variaties zijn, en onafhankelijk zijn van de variaties $\delta\phi_j$ en $\delta\phi_j^*$, ($j \neq i$) wordt de nodige en voldoende voorwaarde voor de vorige vergelijking gegeven door het nul stellen van de coëfficiënten van $\delta\phi_i(\bar{\mathbf{r}}_i s_i)$ en $\delta\phi_i^*(\bar{\mathbf{r}}_i s_i)$. Dus:

$$\begin{aligned}
\left(\sum_{k \neq i} \int \phi_k^* H_k \phi_k d\bar{\mathbf{r}}_k + H_i + \sum_{j, k \neq i} e^2 \int \frac{|\phi_j|^2 |\phi_k|^2}{|\bar{\mathbf{r}}_j - \bar{\mathbf{r}}_k|} d\bar{\mathbf{r}}_j d\bar{\mathbf{r}}_k + \frac{1}{2} \sum_{j \neq i} e^2 \int \frac{|\phi_j|^2}{|\bar{\mathbf{r}}_j - \bar{\mathbf{r}}_i|} d\bar{\mathbf{r}}_j + \lambda_i \right) \phi_i &= 0 \\
\text{en } (\text{een symmetrische uitdrukking voor } \phi_i^*(\bar{\mathbf{r}}_i s_i)) &= 0
\end{aligned}$$

Stel nu: $\sum_{k \neq i} \int \phi_k^* H_k \phi_k d\bar{\mathbf{r}}_k + \sum_{j, k \neq i} e^2 \int \frac{|\phi_j|^2 |\phi_k|^2}{|\bar{\mathbf{r}}_j - \bar{\mathbf{r}}_k|} d\bar{\mathbf{r}}_j d\bar{\mathbf{r}}_k + \lambda_i = -\varepsilon_i$, dan geeft dit:

$$\left(H_i + e^2 \sum_{j \neq i} \int \frac{|\phi_j|^2}{|\bar{\mathbf{r}}_j - \bar{\mathbf{r}}_i|} d\bar{\mathbf{r}}_j \right) \phi_i(\bar{\mathbf{r}}) = \varepsilon_i \phi_i(\bar{\mathbf{r}})$$

We bekommen dus de Hartree vergelijkingen.

De Hartree vergelijkingen geven dus de beste benadering van de N-deeltjes Hamiltoniaan, onder de vorm van een produkt van 1-elektron golffuncties.

Vorige vergelijkingen kunnen ook gevonden worden door te werken in de toestandruimte. Daartoe herschrijven we eerste de N-deeltjes hamiltoniaan onder volgende vorm:

$$\sum_i \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + U^{ion}(\vec{r}_i) + \frac{1}{2} \sum_{j \neq i} \frac{e^2}{|\vec{r}_j - \vec{r}_i|} \right) \rightarrow \sum_i \left(\hat{H}_i + \sum_{j \neq i} \hat{H}_{ji} \right)$$

Hierdoor wordt de energie gegeven door:

$$E = \sum_i \left(\langle \psi | \hat{H}_i | \psi \rangle + \sum_{j \neq i} \langle \psi | \hat{H}_{ji} | \psi \rangle \right)$$

Doordat de ééndeeltjes operator \hat{H}_i enkel werkt op ϕ_i , en de tweedeeltjes operator \hat{H}_{ji} enkel op ϕ_i en ϕ_j , vinden we:

$$E = \sum_i \left(\langle \phi_i | \hat{H}_i | \phi_i \rangle + \sum_{j \neq i} \langle \phi_j \phi_i | \hat{H}_{ji} | \phi_i \phi_j \rangle \right)$$

Daar, voor orthonormale ééndeeltjes toestanden, in de toestandruimte $\langle \phi_i | \phi_i \rangle = 1$ is, vinden we de toestanden ϕ_i die de energie minimaliseren door:

$$\delta [E - \sum_i \epsilon_i (\langle \phi_i | \phi_i \rangle - 1)] = 0$$

op te lossen. Dit geeft:

$$\sum_i \left(\langle \delta \phi_i | \hat{H}_i | \phi_i \rangle + \sum_{j \neq i} \langle \delta \phi_j \phi_i | \hat{H}_{ji} | \phi_i \phi_j \rangle \right) - \sum_i \epsilon_i (\langle \delta \phi_i | \phi_i \rangle) = 0$$

$$\sum_i \langle \delta \phi_i | \hat{H}_i + \sum_{j \neq i} \langle \phi_j | \hat{H}_{ji} | \phi_j \rangle - \epsilon_i | \phi_i \rangle = 0$$

Wat de gezochte Hartree vergelijkingen geeft, in de toestandruimte:

$$\hat{H}_i + \sum_{j \neq i} \langle \phi_j | \hat{H}_{ji} | \phi_j \rangle - \epsilon_i = 0$$

Wanneer we echter twee deeltjes van positie wisselen, dan zouden we volgens het Pauli principe een min teken moeten verkrijgen. De N-elektron golf-functie zou dus anti sym-metrisch moeten zijn: $\psi(\bar{r}_1 s_1 \dots \bar{r}_m s_m \dots \bar{r}_j s_j \dots \bar{r}_N s_N) = -\psi(\bar{r}_1 s_1 \dots \bar{r}_j s_j \dots \bar{r}_m s_m \dots \bar{r}_N s_N)$. Dit probleem kan opgelost worden door gebruik te maken van een Slater determinant van de 1-elektron golf-functies ⁽¹⁾:

$$\psi(\bar{r}_i s_i) = \phi_1(\bar{r}_1 s_1) \phi_2(\bar{r}_2 s_2) \dots \phi_N(\bar{r}_N s_N) - \phi_1(\bar{r}_2 s_2) \phi_2(\bar{r}_1 s_1) \dots \phi_N(\bar{r}_N s_N) + \dots$$

$$= \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(\bar{r}_1 s_1) & \phi_1(\bar{r}_2 s_2) & \dots & \phi_1(\bar{r}_N s_N) \\ \phi_2(\bar{r}_1 s_1) & \phi_2(\bar{r}_2 s_2) & \dots & \phi_2(\bar{r}_N s_N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_N(\bar{r}_1 s_1) & \phi_N(\bar{r}_2 s_2) & \dots & \phi_N(\bar{r}_N s_N) \end{vmatrix}$$

Doordat een determinant bij het verwisselen van twee kolommen een min teken verkrijgt, wordt voldaan aan de gestelde voorwaarde.

De energie kan nu als volgt worden bepaald: $E = \langle \psi | H | \psi \rangle / \langle \psi | \psi \rangle = \langle \psi | H | \psi \rangle$. Herschrijven we de Slater determinant eerst als:

$$\psi(\bar{r}_i s_i) = \sum_p (-1)^p P(\phi_1(\bar{r}_1 s_1) \phi_2(\bar{r}_2 s_2) \dots \phi_N(\bar{r}_N s_N))$$

Hierbij is p de pariteit, dit is het aantal verwisselingen van ϕ_i 's die nodig zijn om de normale voorstelling te verkrijgen. We bepalen de energie via de afzonderlijke termen van de hamiltoniaan.

$$\begin{aligned} & \bullet -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{N!} \sum_i \int \left[\sum_p (-1)^p P(\phi_1^*(\bar{r}_1 s_1) \phi_2^*(\bar{r}_2 s_2) \dots \phi_N^*(\bar{r}_N s_N)) \right] \\ & \quad \nabla_i^2 \left[\sum_q (-1)^q Q(\phi_1(\bar{r}_1 s_1) \phi_2(\bar{r}_2 s_2) \dots \phi_N(\bar{r}_N s_N)) \right] d\bar{\tau} \\ & \quad \text{hierbij loopt } \bar{\tau} \text{ over de spatiale en de spin variabelen} \\ & = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \int \phi_i^* \nabla_i^2 \phi_i d\bar{\tau} \\ & = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \int \phi_i^*(\bar{r}) \nabla_i^2 \phi_i(\bar{r}) d\bar{r}_i \\ & \bullet \frac{1}{N!} \sum_i \int \left[\sum_p (-1)^p P(\phi_1^*(\bar{r}_1 s_1) \phi_2^*(\bar{r}_2 s_2) \dots \phi_N^*(\bar{r}_N s_N)) \right] \\ & \quad U_i^{ion}(\bar{r}) \left[\sum_q (-1)^q Q(\phi_1(\bar{r}_1 s_1) \phi_2(\bar{r}_2 s_2) \dots \phi_N(\bar{r}_N s_N)) \right] d\bar{\tau} \\ & = \sum_i \int \phi_i^*(\bar{r}) U_i^{ion}(\bar{r}) \phi_i(\bar{r}) d\bar{r}_i \end{aligned}$$

⁽¹⁾ Daar $[H, S^2] = 0$, moeten deze ook eigenfuncties zijn van S^2 . Deze voorwaarde is echter niet altijd voldaan, zodat het beter is om een lineaire combinatie te nemen van Slater determinanten. De expansie coëfficiënten kunnen bepaald worden via configuratie interactie (zie verder). Het principe blijft echter hetzelfde.

$$\bullet \frac{1}{N!} \sum_i \int \left[\sum_p (-1)^p P \left(\phi_1^*(\bar{r}_1 s_1) \phi_2^*(\bar{r}_2 s_2) \dots \phi_N^*(\bar{r}_N s_N) \right) \right] \\ \frac{1}{2} \sum_{j \neq i} \frac{e^2}{|\bar{r}_j - \bar{r}_i|} \left[\sum_q (-1)^q Q \left(\phi_1(\bar{r}_1 s_1) \phi_2(\bar{r}_2 s_2) \dots \phi_N(\bar{r}_N s_N) \right) \right] d\bar{\tau}$$

Nemen we hiervan één term, bijvoorbeeld

$$\frac{1}{N!} \int \left[\sum_p (-1)^p P \left(\phi_1^*(\bar{r}_1 s_1) \phi_2^*(\bar{r}_2 s_2) \dots \phi_N^*(\bar{r}_N s_N) \right) \right] \\ \frac{1}{2} \frac{e^2}{|\bar{r}_1 - \bar{r}_2|} \left[\sum_q (-1)^q Q \left(\phi_1(\bar{r}_1 s_1) \phi_2(\bar{r}_2 s_2) \dots \phi_N(\bar{r}_N s_N) \right) \right] d\bar{\tau} \\ = \frac{1}{N!} \int \sum_{pq} (-1)^{p+q} P \left(\phi_1^*(\bar{r}_1 s_1) \phi_2^*(\bar{r}_2 s_2) \dots \phi_N^*(\bar{r}_N s_N) \right) \\ \frac{1}{2} \frac{e^2}{|\bar{r}_1 - \bar{r}_2|} Q \left(\phi_1(\bar{r}_1 s_1) \phi_2(\bar{r}_2 s_2) \dots \phi_N(\bar{r}_N s_N) \right) d\bar{\tau}$$

Bekijken we nu de invloed van P. Stel dat die \bar{r}_i omzet naar \bar{r}_1 , \bar{r}_j naar \bar{r}_2 , en de overige N-2 variabelen op een willekeurige manier naar $\bar{r}_3, \bar{r}_4, \dots, \bar{r}_N$. Dan zal in de sommatie enkel dié integraal over blijven waarvoor Q \bar{r}_i omzet naar \bar{r}_1 , \bar{r}_j naar \bar{r}_2 of omgekeerd en voor de overige hetzelfde doet als P. Daardoor wordt bovenstaande som:

$$= \frac{1}{N(N-1)} \sum_{ij} \left[\int \phi_i^*(\bar{r}_1 s_1) \phi_j^*(\bar{r}_2 s_2) \frac{e^2}{|\bar{r}_1 - \bar{r}_2|} \phi_i(\bar{r}_1 s_1) \phi_j(\bar{r}_2 s_2) d\bar{\tau}_1 d\bar{\tau}_2 \right. \\ \left. - \int \phi_i^*(\bar{r}_1 s_1) \phi_j^*(\bar{r}_2 s_2) \frac{e^2}{|\bar{r}_1 - \bar{r}_2|} \phi_i(\bar{r}_2 s_2) \phi_j(\bar{r}_1 s_1) d\bar{\tau}_1 d\bar{\tau}_2 \right]$$

Daar we dit ook moeten doen voor de overige N(N-1) termen, is deze totale energieterm:

$$\sum_i \frac{1}{2} \sum_{j \neq i} \left[\int \frac{|\phi_i(\bar{r}_i s_i)|^2 e^2 |\phi_j(\bar{r}_j s_j)|^2}{|\bar{r}_j - \bar{r}_i|} d\bar{\tau}_i d\bar{\tau}_j \right. \\ \left. - \int \phi_i^*(\bar{r}_i s_i) \phi_j^*(\bar{r}_j s_j) \frac{e^2}{|\bar{r}_j - \bar{r}_i|} \phi_i(\bar{r}_j s_j) \phi_j(\bar{r}_i s_i) d\bar{\tau}_i d\bar{\tau}_j \right]$$

Bij de eerste term heeft de sommatie over de spins geen invloed en kunnen we overstappen naar ruimtelijke coördinaten. Bij de tweede term is dit echter niet het geval. Stel bijvoorbeeld dat ϕ_i en ϕ_j dezelfde spin hebben (zelfde spingolffunctie α). Dan is die tweede term:

$$\sum_{s_i, s_j = \pm 1} \int \phi_i^*(\bar{r}_i) \alpha^*(s_i) \cdot \phi_j^*(\bar{r}_j) \alpha^*(s_j) \cdot \frac{e^2}{|\bar{r}_j - \bar{r}_i|} \cdot \phi_i(\bar{r}_j) \alpha(s_j) \cdot \phi_j(\bar{r}_i) \alpha(s_i) \cdot d\bar{r}_i d\bar{r}_j \\ = \sum_{s_i, s_j = \pm 1} \int \phi_i^*(\bar{r}_i) \phi_j^*(\bar{r}_j) \phi_i(\bar{r}_j) \phi_j(\bar{r}_i) d\bar{r}_i d\bar{r}_j |\alpha(s_i)|^2 |\alpha(s_j)|^2 \\ = \int \phi_i^*(\bar{r}_i) \phi_j^*(\bar{r}_j) \phi_i(\bar{r}_j) \phi_j(\bar{r}_i) d\bar{r}_i d\bar{r}_j$$

Wanneer ze echter een tegengestelde spin hebben, vinden we:

$$\sum_{s_i, s_j = \pm 1} \int \dots \alpha^*(s_i) \dots \beta^*(s_j) \dots \alpha(s_j) \dots \beta(s_i) d\bar{r}_i d\bar{r}_j = 0$$

Daarom kunnen we die tweede term ook als volgt schrijven:

$$\sum_i -\frac{1}{2} \sum_{j \neq i} \delta_{s_i s_j} \int \phi_i^*(\vec{r}_i) \phi_j^*(\vec{r}_j) \frac{e^2}{|\vec{r}_j - \vec{r}_i|} \phi_i(\vec{r}_j) \phi_j(\vec{r}_i) d\vec{r}_i d\vec{r}_j$$

Voor de totale energie krijgen we dus:

$$\begin{aligned} E = \sum_{i=1}^N \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \int \phi_i^*(\vec{r}) \nabla_i^2 \phi_i(\vec{r}) d\vec{r}_i + \int \phi_i^*(\vec{r}) U^{ion}(\vec{r}_i) \phi_i(\vec{r}) d\vec{r}_i \right. \\ \left. + \frac{1}{2} e^2 \sum_{j \neq i} \int \frac{|\phi_j|^2 |\phi_i|^2}{|\vec{r}_j - \vec{r}_i|} d\vec{r}_i d\vec{r}_j \right. \\ \left. - \frac{1}{2} \sum_{j \neq i} \delta_{s_i s_j} \int \phi_i^*(\vec{r}_i) \phi_j^*(\vec{r}_j) \frac{e^2}{|\vec{r}_j - \vec{r}_i|} \phi_i(\vec{r}_j) \phi_j(\vec{r}_i) d\vec{r}_i d\vec{r}_j \right] \end{aligned}$$

Daar echter de overeenstemmende termen voor $j = i$ wegvallen en de twee laatste termen, is niet langer vereist dat we bij sommatie stellen dat $j \neq i$ moet zijn. De energie is dus:

$$\begin{aligned} E = \sum_{i=1}^N \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \int \phi_i^*(\vec{r}) \nabla_i^2 \phi_i(\vec{r}) d\vec{r}_i + \int \phi_i^*(\vec{r}) U^{ion}(\vec{r}_i) \phi_i(\vec{r}) d\vec{r}_i \right. \\ \left. + \frac{1}{2} e^2 \sum_j \int \frac{|\phi_j|^2 |\phi_i|^2}{|\vec{r}_j - \vec{r}_i|} d\vec{r}_i d\vec{r}_j \right. \\ \left. - \frac{1}{2} \sum_j \delta_{s_i s_j} \int \phi_i^*(\vec{r}_i) \phi_j^*(\vec{r}_j) \frac{e^2}{|\vec{r}_j - \vec{r}_i|} \phi_i(\vec{r}_j) \phi_j(\vec{r}_i) d\vec{r}_i d\vec{r}_j \right] \end{aligned}$$

Nu kunnen we opnieuw, zoals bij het opstellen van de Hartree vergelijkingen, de golffuncties zoeken die deze energie minimaliseren (via de variationele methode). De oplossingen hiervan vormen de Hartree-Fock vergelijkingen (HF):

$$\left(H_i + U^{el}(\vec{r}) \right) \phi_i(\vec{r}) - \left\{ e^2 \sum_j \left(\int \phi_j^*(\vec{r}_j) \phi_i(\vec{r}_i) \frac{1}{|\vec{r}_j - \vec{r}_i|} \delta_{s_i s_j} d\vec{r}_j \right) \right\} \phi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \phi_i(\vec{r})$$

$$\text{met } H_i = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + U^{ion}(\vec{r}_i)$$

$$\text{en } U^{el}(\vec{r}) = e^2 \sum_{j \neq i} \int |\phi_j(\vec{r})|^2 \frac{1}{|\vec{r}_j - \vec{r}_i|} d\vec{r}_j$$

Deze vergelijkingen vormen een stelsel van $2N$ gekoppelde integraal-differentiaal vergelijkingen.

Vergelijken we deze vergelijkingen met de Hartree vergelijkingen, dan zien we dat er een extra term is: de '*exchange term*'. Deze zal de elektrostatistische interactie verminderen, en het grootst zijn wanneer de spins parallel zijn. Ze vormt als het ware een compensatie voor de Coulomb zelf-interactie van de elektronen, wat fysich niet kan. Als we enkel de i-de termen van de sommatie in de exchange term behouden, dan zijn de Hartree-Fock en de Hartree vergelijkingen identiek.

De exchange term heeft de vorm $\int V(\vec{r}, \vec{r}') \phi(\vec{r}') d\vec{r}'$ en is dus een integraal operator. Dit heeft als gevolg dat de HF vergelijkingen in de meeste gevallen moeilijk te berekenen zijn. Een uitzondering is het vrij elektron gas (zie verder)

Een volgende stap bestaat erin een onderscheid te maken tussen systemen waarbij –in de grondtoestand- alle elektronen gepaard zijn (*gesloten schil configuratie*, N is even) en andere waarbij dit niet het geval is. In het eerste geval kan de spin geëlimineerd worden zodat we in de HF vergelijkingen enkel nog een spatiaal deel overhouden. Deze vergelijkingen worden de *Roothaan vergelijkingen* (= 'Restricted HF') genoemd. Wanneer we een oneven aantal elektronen hebben of, bij een even aantal, deze niet gepaard zijn (zoals bijvoorbeeld bij O₂, dat paramagnetisch is), hebben we een *open schil configuratie* en worden de bekomen vergelijkingen de '*Pople Nesbet vergelijkingen*' genoemd. Hierbij wordt er dan nog een verder onderscheid gemaakt. In de restricted open schil HF (*ROHF*) komen in een romp alle elektronen als gepaard voor op dezelfde moleculaire ééndeeltjes orbitalen op uitzondering van sommige elektronen met spin α daarbuiten, in sommige valentiebanden. In de unrestricted open schil HF (*UOHF*) wordt een onderscheid gemaakt tussen de ééndeeltjes orbitalen met spin α en deze met spin β , maw de α en β elektronen hebben een verschillende golffunctie, zelfs al bevinden ze zich in dezelfde orbitaal.

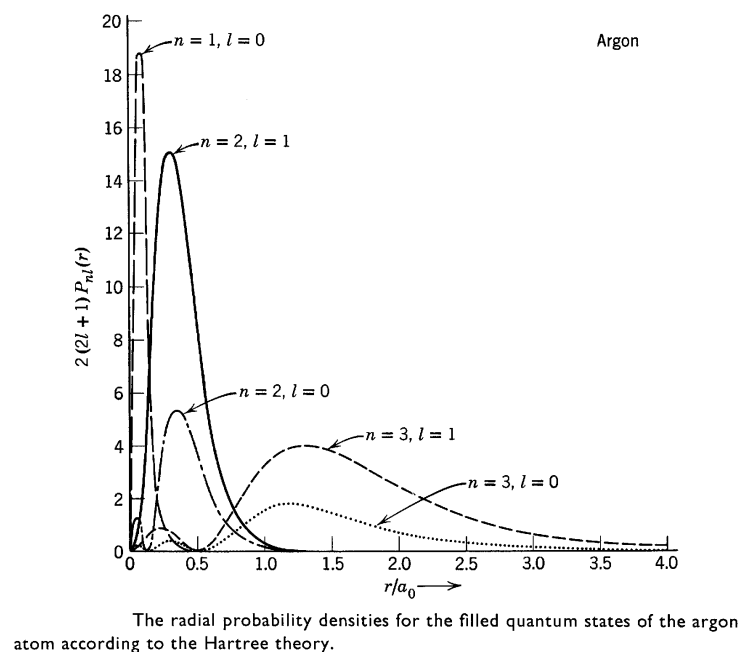
De Hartree Fock vergelijkingen werden opgesteld, werkend met onafhankelijke deeltjes (independent particle model). Daardoor wordt er echter, zoals reeds eerder vermeld, geen rekening gehouden met de correlaties tussen de elektronen. Hoewel deze slechts een minimale bijdrage geven tot de totale energie, kan dit verschil $E_{\text{corr}} = E_{\text{exact}} - E_{\text{HF}}$ toch van belang zijn voor de chemische eigenschappen en bindingen. Er bestaan verschillende methoden om dit op te berekenen zoals bijvoorbeeld via configuratie interactie, de Möller-Plesset perturbatie theorie en multi configuratie SCF (MCSCF) (self consistent field).

Bij *configuratie interactie* (CI) wordt een lineaire combinatie van Slater determinanten genomen, waarbij gebruik wordt gemaakt van de onbezette, virtuele niveaus van de SCF berekening. De exacte energie kan in principe bepaald worden door alle configuraties in rekening te brengen. In de praktijk is dit echter niet mogelijk zodat we ons beperken tot enkel en dubbel geëxciteerde configuraties.

2. Enkele resultaten

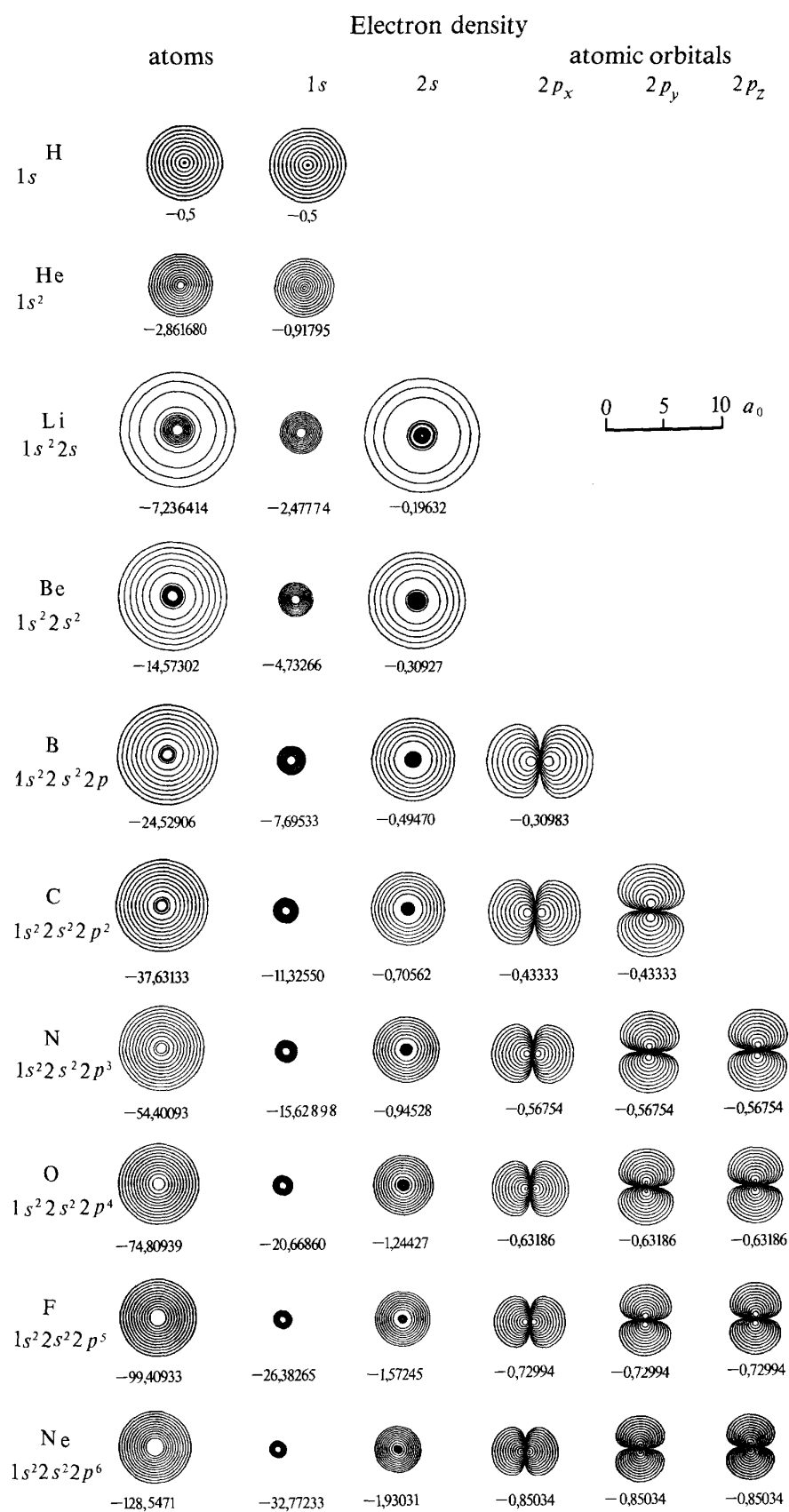
a. multi elektron atomen

De totale ladingsdistributie verkregen uit $\rho_j(\vec{r}) = -e \left| \phi_j(\vec{r}) \right|^2$ is bijna sferisch symmetrisch (zie figuur volgende bladzijde). Dit komt omdat, wanneer een multi-elektron atoom zich in de grondtoestand bevindt, de laagste-energie ééndeeltjes toestanden volledig gevuld zijn⁽¹⁾. Daar de som van de waarschijnlijkheidsdichtheden voor dergelijke elektronen sferisch symmetrisch is, zal de totale ladingsdistributie dit ook zijn. Er kan enkel een (kleine) afwijking ontstaan tgv de buitenste elektronen. Daarom wordt in vele gevallen nog een verdere vereenvoudiging doorgevoerd: de centraal veld benadering ('central field approximation'). Hierbij wordt dan verondersteld dat de totale potentiaal een zelfde sferisch verloop vertoont voor elk elektron. In dit geval zal de gezochte golffunctie ook sferische symmetrie vertonen en gebeurt de variatie slechts op het radiaal deel van de golffunctie. De bekomen $R_{nl}(r)$ zullen enigszins afwijken tov het één elektron atoom daar de potentiaal niet dezelfde r-afhankelijkheid heeft:



Hierna ziet U de berekende Hartree Fock elektrondensiteiten voor de eerste 10 atomen van het periodiek systeem, in grondtoestand. Bij deze berekeningen werd, voor grote kwantumgetallen, rekening gehouden met experimentele resultaten. Merk de sferische verdeling op voor de resulterende densiteiten, wat verondersteld werd in de 'central field approximation'. De getallen eronder zijn de totale en de orbitale energie, in atomaire eenheden (1 a.u. = 27.7eV).

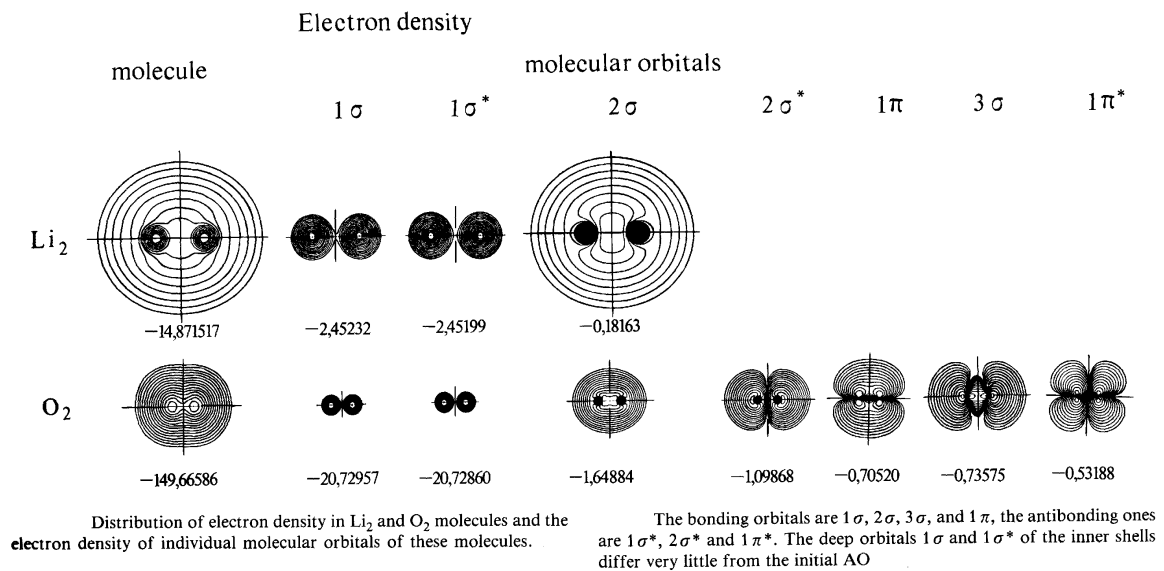
⁽¹⁾ voor bijna alle n en l zijn er elektronen in alle m_l toestanden



b. bindingen

Hierbij wordt uitgegaan van een gepaste keuze van basisfuncties en worden de geschikte Hartree-Fock vergelijkingen opgelost. Een Hartree-Fock berekening, vertrekkende van een initiële keuze van basisfuncties en waarbij rekening wordt gehouden met alle Coulomb en exchange integralen, wordt een *ab initio* berekening genoemd.

Beschouwen we eerst het eenvoudige geval van diatomaire moleculen opgebouwd uit dezelfde atomen. Hierbij verwachten we dat de elektronen nabij de kernen zelf zich zullen bevinden in atomaire orbitalen. We stellen dus een totale *moleculaire orbitaal* voorop die een lineaire combinatie vormt van dergelijke orbitalen (dit vormt de initiële keuze van de golf functies voor de HF berekening). Resultaten van een dergelijke berekening voor Li_2 en O_2 zijn hieronder gegeven.

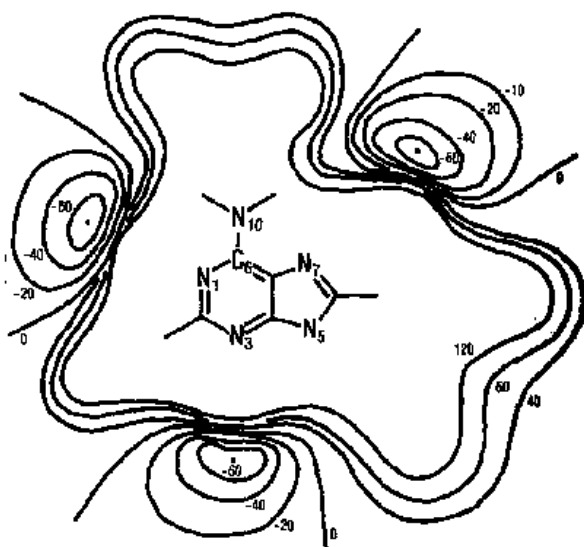


c. moleculen

Stel nu dat wij een Hartree-Fock berekening hebben uitgevoerd. Wat kan daaruit worden afgeleid? De totale potentiaal wordt gegeven door de som van $U^{el}(\vec{r}_i) = -e \int \rho(\vec{r}_j) \frac{1}{|\vec{r}_j - \vec{r}_i|} d\vec{r}_j$

en $U^{ion}(\vec{r}_i) = -Z e^2 \sum_R \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{R}|}$. De totale moleculaire elektrostatische potentiaal (MEP)

geeft dus de interactie weer van een puntlading met de ladingsdistributie van de molecule. Wanneer we nu de punten waar die totale potentiaal U constant is, verbinden, dan komen de gebieden met positieve en/of negatieve elektrostatische potentiaal naar voor. Dit is van groot belang, daar bijvoorbeeld een positief geladen deeltje zich in eerste instantie zal richten naar gebieden met grote negatieve elektrostatische potentiaal. Door U uit te zetten, kan men dus bepalen welke gebieden chemische reaktief zullen zijn, of toch in het begin van de reactie. Hieronder ziet U elektrostatische moleculaire beelden voor adenine.



3. Vrije elektronen

De golffunctie van vrije elektronen wordt gegeven door vlakke golven: $\phi_i(\vec{r}) = \varphi_i(\vec{r}) \cdot \chi_i(s) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\vec{k}_i \cdot \vec{r}} \cdot \chi_i(s)$. Daardoor wordt $U^{ion}(\vec{r}_i) + U^{el}(\vec{r}_i) = 0$. Dit komt omdat in een vrij elektronengas de ionen een positieve ladingsdistributie geven met dezelfde dichtheid als die van de elektronen.

Berekenen we nu nog de overige termen van de energie:

$$\begin{aligned}
 \bullet \sum_{i=1}^N -\frac{\hbar^2}{2m} \int \phi_i(\vec{r}) \nabla_i^2 \phi_i(\vec{r}) d\vec{r}_i &= -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \int \frac{1}{\sqrt{V}} e^{-i\vec{k}_i \cdot \vec{r}} \nabla_i^2 \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\vec{k}_i \cdot \vec{r}} d\vec{r}_i \\
 &= -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{V} \sum_{i=1}^N \int e^{-i\vec{k}_i \cdot \vec{r}} i^2 k_i^2 e^{i\vec{k}_i \cdot \vec{r}} d\vec{r}_i \\
 &= \frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{V} \sum_{i=1}^N k_i^2 \int d\vec{r}_i = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}
 \end{aligned}$$

$$\bullet \sum_{i=1}^N -\frac{1}{2} \sum_{j \neq i} \delta_{s_i s_j} \int \phi_i^*(\vec{r}_i) \phi_j^*(\vec{r}_j) \frac{e^2}{|\vec{r}_j - \vec{r}_i|} \phi_i(\vec{r}_i) \phi_j(\vec{r}_j) d\vec{r}_i d\vec{r}_j$$

Hier voeren we nu een Fourier transformatie op uit

$$\frac{e^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} = \frac{4\pi}{V} e^2 \sum_{\vec{q}} e^{i\vec{q} \cdot (\vec{r} - \vec{r}')} \quad (1)$$

Wanneer we nu ook nog een groot aantal elektronen hebben, en de niveaus dicht genoeg zijn, kan deze sommatie vervangen worden door een integratie:

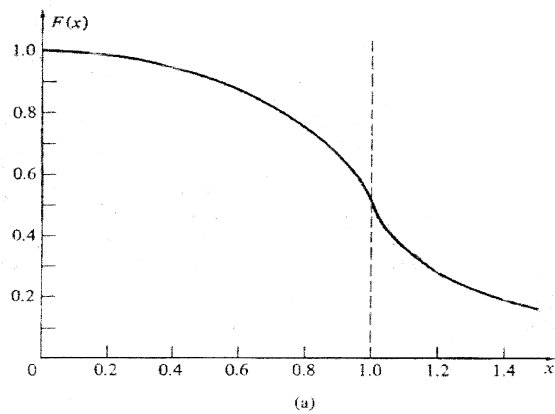
$$\frac{4\pi}{(2\pi)^3} e^2 \int \frac{1}{q^2} e^{i\vec{q} \cdot (\vec{r} - \vec{r}')} d\vec{q}$$

Zodat we voor de energie $\varepsilon(\vec{k})$ van het elektron het volgende vinden:

$$\begin{aligned}
 \frac{\hbar^2 k^2}{2m} - 4\pi e^2 \frac{1}{V} \sum_{\vec{k} < \vec{k}_F} \frac{1}{|\vec{k} - \vec{k}'|^2} &= \frac{\hbar^2 k^2}{2m} - 4\pi e^2 \int_{\vec{k} < \vec{k}_F} \frac{1}{|\vec{k} - \vec{k}'|^2} d\vec{k}' \\
 &= \frac{\hbar^2 k^2}{2m} - 2 \frac{e^2}{\pi} k_F F\left(\frac{k}{k_F}\right)
 \end{aligned}$$

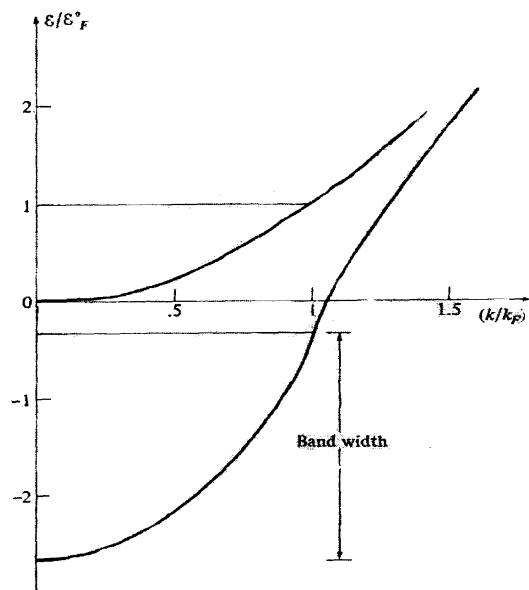
$$\text{met } F\left(\frac{k}{k_F}\right) = F(x) = \frac{1}{2} + \frac{1-x^2}{4x} \ln \left| \frac{1+x}{1-x} \right|$$

⁽¹⁾ Voor de duidelijkheid wordt hier overgegaan op r en r' ipv r_i en r_j .



Hieruit volgt dat nabij het bandminimum (dus voor $k = 0$), $\varepsilon(k) \approx \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*}$; met $\frac{m}{m^*} = 1 + 0.22(r_s/a^\circ)$.

Hieronder ziet U het verloop van de hierboven berekende HF energie (de onderste curve). De bovenste curve is de gewone vrije elektron energie.



Deze hamiltoniaan is dus van de vorm $\varepsilon(\vec{k})$, zodat de vlakke golven inderdaad oplossingen zijn van de Hartree-Fock vergelijkingen.

Bekijken we nu opnieuw de energie $\varepsilon(\bar{k})$ dan zien we dat:

1. Wanneer we de totale energie van het N elektron systeem willen kennen, moeten we $\varepsilon(\bar{k})$ sommeren over alle $\bar{k} < \bar{k}_F$ en vermenigvuldigen met 2 (=aantal spin niveaus per \bar{k}). De laatste term moet ook nog gedeeld worden door 2 (de interacties worden dubbel geteld). Dit geeft:

$$E = 2 \sum_{k < k_F} \varepsilon(\bar{k}) = 2 \sum_{k < k_F} \left(\frac{\hbar^2 k^2}{2m} - \frac{e^2}{\pi} k_F F\left(\frac{k}{k_F}\right) \right)$$

Wanneer we de sommatie vervangen wordt door een integratie, waarbij $\lim_{V \rightarrow \infty} \frac{1}{V} \sum F(\bar{k}) \rightarrow \frac{1}{8\pi^3} \int F(\bar{k}) d\bar{k}$, vinden we:

* voor de eerste term: $2 \sum_{k < k_F} \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$

$$\frac{\hbar^2}{m} \frac{V}{8\pi^3} \int k^2 d\bar{k} = \frac{\hbar^2}{m} \frac{V}{8\pi^3} \int_0^{k_F} k^4 dk \int d\Omega = \frac{\hbar^2}{m} \frac{V}{8\pi^3} \frac{1}{5} k_F^5 4\pi = \frac{V}{10\pi^2} \frac{\hbar^2}{m} k_F^5$$

$$\text{met: } 2 \frac{V}{8\pi^3} \frac{4}{3} \pi k_F^3 = N = \frac{V}{6\pi^2} k_F^3$$

$$\Rightarrow \frac{3}{5} N \varepsilon_F^{(1)}$$

* voor de tweede term: $-2 \sum_{k < k_F} \frac{e^2}{\pi} k_F F\left(\frac{k}{k_F}\right)$

Samen geeft dit dus:

$$E = N \left[\frac{3}{5} \varepsilon_F - \frac{3}{4} \frac{e^2 k_F}{\pi} \right]$$

Dit kan geschreven worden ifv de parameter r_s/a_0 :

$$\begin{aligned} \frac{E}{N} &= \frac{e^2}{2a_0} \left[\frac{3}{5} (k_F a_0)^2 - \frac{3}{2\pi} (k_F a_0) \right] \\ &= \left[\frac{2.21}{(r_s/a_0)^2} - \frac{0.916}{(r_s/a_0)} \right] \text{ Ry} \end{aligned}$$

Daar -voor metalen- $r_s/a_0 = 2$ à 6 , zijn beide termen van dezelfde grootte orde. De elektron - elektron interactie kan dus niet worden verwaarloosd.

⁽¹⁾ Of via het gemiddelde over een sfeer met straal k_F : $\int_0^{k_F} k^2 d\bar{k} / \int_0^{k_F} d\bar{k} = 4\pi \int_0^{k_F} k^4 dk / 4\pi \int_0^{k_F} k^2 dk =$

$$\frac{1}{5} k_F^5 / \frac{1}{3} k_F^3 = \frac{3}{5} k_F^2$$

2. De gemiddelde energieverandering tgv exchange energie, wordt gegeven door:

$$\langle \epsilon^{exchg} \rangle = - \frac{3}{4} \frac{e^2 k_F}{\pi} = - \frac{0.916}{(r_s / a_0)} \text{ Ry}$$

Dus, de tweede term van E/N. Daarom stelde Slater voor, om voor niet-uniforme systemen en in het bijzonder met een periodieke potentiaal, de exchange term te vervangen door de lokale energie, gegeven door 2 x deze term, met k_F bepaald op de lokale dichtheid:

$$U^{exchg}(\vec{r}) = - 2.95 \left(a_0^3 n(\vec{r}) \right)^{1/3} \text{ Ry}$$

Hierdoor worden dus gebieden met hoge dichtheid bevoordeeld, net zoals in de exchange term.

4. Screening voor vrije elektronen

1. Algemeen

Stel dat de elektronen dichtheid niet uniform is, maar plaatsafhankelijk is, zoals bijvoorbeeld wanneer we een positief deeltje op een vaste positie in het elektronen gas houden (een onzuiverheid). Rond dit positief deeltje zullen er zich meer elektronen bevinden dan elders en het deeltje wordt deels afgeschermd: '*screening*'. De totale ladingsdistributie bestaat dus uit de ladingsdistributie gegenereerd door het positief deeltje en deze geïnduceerd in het elektrongas: $\rho(\vec{r}) = \rho^{ext}(\vec{r}) + \rho^{ind}(\vec{r})$. Dit effect wordt verrekend door twee elektrostatische potentialen in te voeren:

- ϕ^{ext} : veroorzaakt door het positief deeltje. Hieruit kan, via de Poisson vergelijking, de corresponderende ladingsdistributie gehaald worden:

$$-\nabla^2 \phi^{ext}(\vec{r}) = 4\pi \rho^{ext}(\vec{r})$$

- ϕ : veroorzaakt door het positief deeltje én de wolk afschermdende elektronen die het induceert. Ook deze voldoet aan de Poisson vergelijking:

$$-\nabla^2 \phi(\vec{r}) = 4\pi \rho(\vec{r})$$

Net zoals bij diëlektrika veronderstelt men dat het verband tussen $\phi(\vec{r})$ en $\phi^{ext}(\vec{r})$ lineair is: $\phi^{ext}(\vec{r}) = \int \epsilon(\vec{r}, \vec{r}') \phi(\vec{r}') d\vec{r}'$.

Daar we hier een uniforme ladingsdistributie hebben verondersteld (ook nog met pos deeltje??), is $\epsilon(\vec{r}, \vec{r}')$ enkel afhankelijk van de afstand tussen \vec{r} en \vec{r}' . Daarom is

$$\phi^{ext}(\vec{r}) = \int \epsilon(\vec{r} - \vec{r}') \phi(\vec{r}') d\vec{r}'.$$

Noem $\epsilon(\vec{q}) = \int \epsilon(\vec{r}) e^{-i\vec{q}\cdot\vec{r}} d\vec{r}$ (of omgekeerd: $\epsilon(\vec{r}) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int \epsilon(\vec{q}) e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}} d\vec{q}$), dan geeft dit:

$$\phi^{ext}(\vec{q}) = \epsilon(\vec{q}) \cdot \phi(\vec{q}) (*)$$

De grootheid $\epsilon(\vec{q})$ is de diëlektrische konstante van het metaal.

Wanneer we deze laatste vergelijking onder de vorm $\phi(\vec{q}) = \phi^{ext}(\vec{q}) / \epsilon(\vec{q})$ schrijven, zien we dat (*) impliceert dat de q^{de} Fourier component van de totale potentiaal gelijk is aan de q^{de} component van de externe potentiaal, gereduceerd met een factor $1/\epsilon(\vec{q})$. Dit komt overeen met de theorie van diëlektrika.

Het is echter niet $\varepsilon(\bar{q})$ die meestal gemeten wordt, maar wel $\rho^{ind}(\bar{r})$. Wanneer deze lineair afhankelijk is van $\phi(\bar{r})$ (wat het geval is indien deze laatste niet groot is), is het verband tussen hun Fourier getransformeerden: $\rho^{ind}(\bar{r}) = \phi(\bar{q}) \chi(\bar{q})$.

Nu moeten we nog het verband zoeken tussen ε (de gezochte fysieke parameter) en χ (de berekende parameter). Dit kan als volgt. Voer een Fourier transformatie uit van $-\nabla^2 \phi^{ext}(\bar{r}) = 4\pi\rho^{ext}(\bar{r})$ en $-\nabla^2 \phi(\bar{r}) = 4\pi\rho(\bar{r})$. Dit geeft:

$$q^2 \phi^{ext}(\bar{q}) = 4\pi\rho^{ext}(\bar{q}) \text{ en } q^2 \phi(\bar{q}) = 4\pi\rho(\bar{q}).$$

Daar $\rho(\bar{r}) = \rho^{ext}(\bar{r}) + \rho^{ind}(\bar{r})$, volgt hieruit

$$\frac{q^2}{4\pi} (\phi(\bar{q}) - \phi^{ext}(\bar{q})) = \phi(\bar{q}) \chi(\bar{q})$$

Waaruit:

$$\phi(\bar{q}) = \phi^{ext}(\bar{q}) / \left(1 - \frac{4\pi}{q^2} \chi(\bar{q})\right)$$

Vergelijken we dit met $\phi(\bar{q}) = \phi^{ext}(\bar{q}) / \varepsilon(\bar{q})$, dan is duidelijk dat

$$\varepsilon(\bar{q}) = 1 - \frac{4\pi}{q^2} \chi(\bar{q}) = 1 - \frac{4\pi}{q^2} \frac{\rho^{ind}(\bar{q})}{\phi(\bar{q})}$$

Voor de bepaling van $\chi(\bar{q})$ moeten er benaderingen gebruikt worden. Twee werkwijzen zijn bijvoorbeeld de Thomas-Fermi theorie en de Lindhard theorie.

2. Thomas-Fermi theorie

Om de ladingsdichtheid te vinden, zou in principe de 1-elektron Schrödinger vergelijking moeten opgelost worden.

$$H \psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\vec{r}) \quad \text{met} \quad H = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - e\phi(\vec{r}) \quad \text{en} \quad \phi(\vec{r}) = \phi^{ext}(\vec{r}) + \phi^{ind}(\vec{r})$$

Met de hiermee bekomen golffuncties kan dan de elektron dichtheid bepaald worden. Hierbij wordt rekening gehouden met de elektron-elektron interacties daar $\phi(\vec{r})$ de totale potentiaal is. Wanneer de totale potentiaal echter een traag variërende functie van \vec{r} is (wat dus een semi klassieke benadering impliceert), kunnen we het volgende schrijven: $\varepsilon(\vec{k}) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} - e\phi(\vec{r})$. De laatste term geeft de afwijking tov het vrij elektron geval. De golffuncties zullen een plaats onzekerheid hebben van de grootte orde $1/k_F$ (Heisenberg). Daarom moet $\phi(\vec{r})$ traag variëren tov de Fermi golflengte. Dit heeft als gevolg dat de berekening voor $\chi(\vec{q})$ slechts betrouwbare resultaten zal geven voor $q \ll k_F$. De Thomas-Fermi benadering is dus een kwasi-statische ($\omega \rightarrow 0$) methode, te gebruiken bij grote golflengtes ($q/k_F \ll 1$).

De geïnduceerde ladingsdichtheid is $\rho^{ind}(\vec{r}) = -e n(\vec{r}) + e n_0$. Daar we uit het Sommerfeld model halen dat $n = \frac{1}{4\pi^3} \int \varepsilon(\vec{k}) f(\varepsilon(\vec{k})) d\vec{k}$, hebben we voor de elektron dichtheid:

$$n(\vec{r}) = \frac{1}{4\pi} \int \frac{1}{1 + \exp\left[\beta \frac{\hbar^2 k^2}{2m} - e\phi(\vec{r}) - \mu\right]} d\vec{k}$$

Hierbij is μ de chemische potentiaal, daar het Fermi niveau kan worden opgevat als een chemische potentiaal voor de elektronen.

De laatste term n_0 is de ladingsdichtheid tgv de uniforme positieve achtergrond. Dit is dus de dichtheid wanneer we geen $\phi^{ext}(\vec{r})$ en dus ook geen $\phi(\vec{r})$ hebben. Wanneer we veronderstellen dat $\phi(\vec{r})$ enkel een merkbare rol speelt in een beperkt gebied (buiten dit gebied wijkt de elektron dichtheid slechts weinig af van zijn evenwichtswaarde), dan vinden we voor deze ladingsdichtheid:

$$n_0(\mu) = \frac{1}{4\pi} \int \frac{1}{1 + \exp\left[\beta \frac{\hbar^2 k^2}{2m} - \mu\right]} d\vec{k}$$

Kombineren we deze laatste twee vergelijkingen, dan vinden we:

$$\rho^{ind}(\vec{r}) = -e \left[n_0(\mu + e\phi(\vec{r})) - n_0(\mu) \right]$$

Dit vormt de basis van de Thomas-Fermi theorie.

Stel dat $\phi(\vec{r})$ klein genoeg is om de laatste vergelijking in een reeks te kunnen ontwikkelen, waarvan we enkel de eerste term behouden:

$$\rho^{ind}(\vec{r}) = -e^2 \frac{\partial n_0}{\partial \mu} \phi(\vec{r})$$

Vergelijken we dit nu opnieuw met $\rho^{ind}(\vec{r}) = \phi(\vec{q}) \chi(\vec{q})$, dan zien we dat $\chi(\vec{q})$ gegeven wordt door $-e^2 \frac{\partial n_0}{\partial \mu}$, dus onafhankelijk van \vec{q} ! Hiermee kan de Thomas-Fermi diëlektrische konstante bepaald worden uit $\varepsilon(\vec{q}) = 1 - \frac{4\pi}{q^2} \chi(\vec{q}) = 1 - \frac{4\pi}{q^2} \rho^{ind}(\vec{q})$, wat het volgende geeft:

$$\varepsilon(\vec{q}) = 1 + \frac{4\pi e^2}{q^2} \frac{\partial n_0}{\partial \mu}$$

Opmerking: voor een uniform verdeeld veld ($\vec{q} \rightarrow 0$), wordt deze konstante oneindig.

Definiëren we nu de Thomas-Fermi golfvektor k_0 als: $k_0^2 = 4\pi e^2 \frac{\partial n_0}{\partial \mu}$, dan is

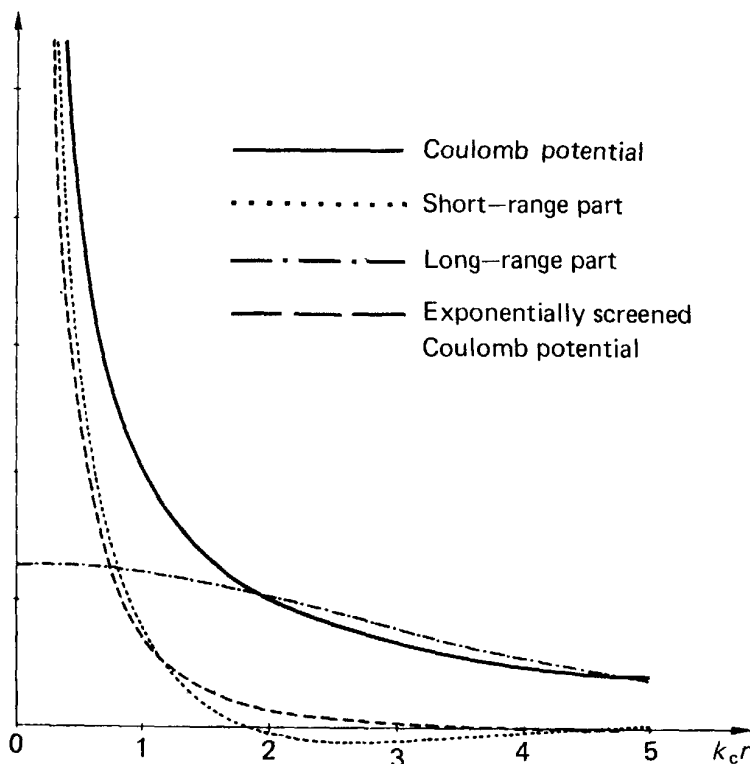
$$\varepsilon(\vec{q}) = 1 + \frac{k_0^2}{q^2}$$

Voorbeeld: externe potentiaal tgv een puntlading $\Rightarrow \phi^{ext}(\vec{r}) = \frac{Q}{r}$ en $\phi^{ext}(\vec{q}) = \frac{4\pi Q}{q^2}$

De totale potentiaal is dan: $\phi(\vec{q}) = \phi^{ext}(\vec{r}) / \epsilon(\vec{q}) = \frac{4\pi Q}{q^2 + k_0^2}$. Wanneer we hier een inverse Fourier transformatie op uitvoeren, dan vinden we:

$$\phi(\vec{r}) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}} \frac{4\pi Q}{q^2 + k_0^2} d\vec{q} = \frac{Q}{r} e^{-k_0 r}$$

Dus: de totale potentiaal heeft dezelfde vorm als de externe potentiaal, op een exponentiële dempingsfactor na. Door deze demping zal de totale potentiaal verwaarloosbaar worden voor afstanden groter dan ongeveer $1/k_0$. We hebben dus een gescreende Coulomb potentiaal, de Yukawa potentiaal.



The Coulomb potential and its division into a short-range component ($k > k_c$) and a long-range component ($k < k_c$). For comparison an exponentially screened potential [$\sim \exp(-k_c r)$] is also shown

Een gevolg van screening is dat hierbij we moeten rekening houden voor onze keuze van de set basis golffuncties. Zo zal bijvoorbeeld voor het H atoom de radiale 1s golffunctie $\phi_{1s}(r) = 2 Z^{3/2} e^{-Zr}$ vervangen worden door $2 \zeta^{3/2} e^{-\zeta r}$.

3. Lindhard theorie

a. de geïnduceerde densiteit en de totale potentiaal vertonen een lineair verband

In dit geval is het mogelijk de Schrödinger vergelijking

$$H \psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\vec{r}) \quad \text{met } H = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - e\phi(\vec{r}) \quad \text{en } \phi(\vec{r}) = \phi^{ext}(\vec{r}) + \phi^{ind}(\vec{r})$$

op te lossen met 1^e orde tijdsafhankelijke storingsrekening. Het principe is als volgt. Rekening houdend met de formule voor de golffunctie bij dergelijke perturbatie theorie:

$$\psi_k = \psi_k^o + \sum_n \frac{\langle \psi_n^o | V | \psi_k^o \rangle}{\varepsilon_k - \varepsilon_n} \psi_n^o$$

en een ladingsdichtheid volgens

$$\rho(\vec{r}) = -e \sum_k f_k |\psi_k(\vec{r})|^2 = \rho_o(\vec{r}) + \rho^{ind}(\vec{r})$$

waarbij f_k de Fermi evenwichts functie is:

$$f_{\vec{k}} = \frac{1}{1 + \exp\left[\beta\left(\frac{\hbar^2 k^2}{2m} - \mu\right)\right]}$$

kan de Fourier getransformeerde (tot op eerste orde) van de ladingsdichtheid geïnduceerd in een potentiaal $\phi(\vec{r}) = \phi^{ext}(\vec{r}) + \phi^{ind}(\vec{r})$ bepaald worden:

$$\rho^{ind}(\vec{q}) = -\frac{e^2}{4\pi^3} \int \frac{f_{\vec{k}-\frac{1}{2}\vec{q}} - f_{\vec{k}+\frac{1}{2}\vec{q}}}{\hbar^2 \vec{k} \cdot \vec{q} / m} \phi(\vec{q}) d\vec{k}$$

Hieruit volgt dan:

$$\chi(\vec{q}) = -\frac{e^2}{4\pi^3} \int \frac{f_{\vec{k}-\frac{1}{2}\vec{q}} - f_{\vec{k}+\frac{1}{2}\vec{q}}}{\hbar^2 \vec{k} \cdot \vec{q} / m} d\vec{k}$$

Wanneer \bar{q} klein is tov k_F , kan de teller van het integrandum in een reeks ontwikkeld worden rond $\bar{q} = 0$:

$$f_{\bar{k} \pm \frac{1}{2}\bar{q}} = f_{\bar{k}} \mp \frac{\hbar^2}{2} \frac{\bar{k} \cdot \bar{q}}{m} \frac{\partial f_{\bar{k}}}{\partial \mu} + O(q^2)$$

De lineaire term geeft zoals verwacht het Thomas-Fermi resultaat (traag variërende storing). De Thomas-Fermi theorie kan dus beschouwd worden als de limiet voor $\bar{q} \rightarrow 0$ van de Lindhard theorie.

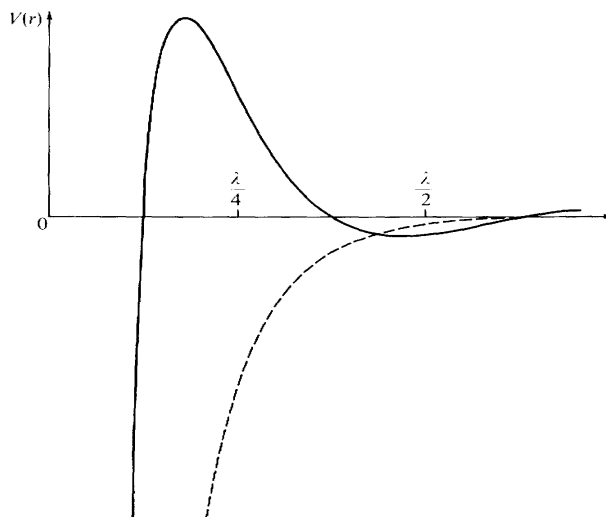
Wanneer \bar{q} van dezelfde grootte-orde wordt als k_F , kunnen we voor $T = 0$ de integralen berekenen, wat het volgende geeft:

$$\chi(\bar{q}) = -e^2 \frac{m k_F}{\hbar^2 \pi^2} \left[\frac{1}{2} + \frac{1-x^2}{4x} \ln \left| \frac{1+x}{1-x} \right| \right] \quad \text{met } x = q/2k_F$$

De term tussen vierkante haakjes is de Lindhard correctie op het Thomas-Fermi model. Voor $q = 2k_F$ ($x = 1$) is de diëlektrische constante $\epsilon(\bar{q}) = 1 - \frac{4\pi}{q^2} \chi(\bar{q})$ niet analytisch. Daardoor kan aangetoond worden dat voor grote afstanden, de screened potentiaal $\phi(\vec{r})$ van een puntlading zich als volgt gedraagt:

$$\phi(\vec{r}) \sim \frac{1}{r^3} \cos 2k_F r$$

De screening voor grote afstand neemt dus sneller oscillerend af dan de Yukawa potentiaal. Naargelang de toepassing worden deze 'Friedel oscillaties' of 'Ruderman-Kittel oscillaties' genoemd (zie hfdst 26).



A screened coulomb potential showing Friedel oscillations. The λ is the electron wavelength at the Fermi energy. On this scale and for parameters appropriate for a simple metal the unscreened coulomb potential would be out of the figure to the bottom while linearized Fermi-Thomas screening would give the potential shown by the broken line.

Deze oscillaties zullen exponentieel afnemen volgens $e^{-r/l}$, waarbij l de gemiddeld vrije weglengte is van de elektronen. Oscillaties in de ladingsdichtheid kunnen gezien worden in eigenschappen die afhangen van de lokale elektron dichtheid. Zo zal bijvoorbeeld NMR een verschuiving vertonen in de resonantie frekwentie.

b. de uitwendige densiteit is t-afhankelijk volgens $e^{-i\omega t}$

In dit geval zal ook de geïnduceerde potentiaal en de ladingsdichtheid een dergelijke tijdsafhankelijkheid vertonen. De diëlektrische constante zal dus afhankelijk zijn van enerzijds de frekwentie en anderzijds de golfvector. Wanneer we botsingen verwaarlozen, kan de Lindhard theorie toegepast worden met t-afhankelijke storings rekening. De Lindhard diëlektrische constante is in dit geval:

$$\epsilon(\bar{q}, \omega) = 1 + \frac{4\pi^2}{q^2} \frac{1}{4\pi^3} \int \frac{f_{\bar{k}-\frac{1}{2}\bar{q}} - f_{\bar{k}+\frac{1}{2}\bar{q}}}{\hbar^2 \bar{k} \cdot \bar{q} / m} d\bar{k}$$

Voor $q \rightarrow 0$ en ω konstant, vinden we hetzelfde resultaat als voor het Drude model: $\epsilon(\omega) = 1 - \omega_p^2/\omega^2$, waarbij werd uitgegaan van een ruimtelijk uniforme storing.

4. Opmerking

Screening zal ook de onderlinge interactie van de elektronen beïnvloeden. Dit kan als volgt worden ingezien. Vervang in de exchange term die term die aanleiding geeft tot de elektron-elektron interactie door zijn gescreende vorm, waarbij $\frac{1}{(\bar{k} - \bar{k}')^2}$ vervangen wordt door $\frac{1}{\varepsilon(\bar{k} - \bar{k}')}.$ Daardoor zal bij de berekening van de snelheid voor $k = k_F$ nabij $\bar{q} = 0$ de interactie niet meer naar e^2/q^2 gaan maar naar e^2/k_0^2 . De singulariteit bekomen in het niet gescreende geval zal dus niet meer optreden. Ook zal de in dit geval bekomen snelheid slechts ongeveer 5% lager liggen dan voor vrije elektronen. De invloed van elektron-elektron interacties wordt dus verminderd door screening.

5. (Landau) Fermi vloeistof theorie

1. Gevolgen van het uitsluitings beginsel op elektron-elektron verstrooiing nabij de Fermi energie

Bij het opstellen van de uitdrukking voor de energie $\varepsilon(\bar{k})$ van het elektron:

$$\begin{aligned}\frac{\hbar^2 k^2}{2m} - 4\pi e^2 \frac{1}{V} \sum_{k < k_F} \frac{1}{|\bar{k} - \bar{k}'|^2} &= \frac{\hbar^2 k^2}{2m} - 4\pi e^2 \int_{k < k_F} \frac{1}{|\bar{k} - \bar{k}'|^2} d\bar{k}' \\ &= \frac{\hbar^2 k^2}{2m} - 2 \frac{e^2}{\pi} k_F F\left(\frac{k}{k_F}\right)\end{aligned}$$

werd als basis het IPM gebruikt, aangepast voor de elektron-elektron interacties. Stel nu bijvoorbeeld dat de elektron-elektron interacties zo sterk zijn dat gebonden toestanden van gepaarde elektronen ontstaan.

Beschouw een systeem van niet-interagerende elektronen waarbij we langzaam de interacties doen toenemen. Dit zal tot gevolg hebben dat:

- elk 1-elektron niveau krijgt een andere energie zoals te zien in de HF theorie en aanpassingen ervan.
- elektronen worden in en uit de 1-elektron niveaus verstrooid. Deze laatste zijn niet meer stationair, iets wat niet verrekend wordt in de HF theorie. Als deze verstrooiing traag gebeurt, kunnen we een relaxatie konstante invoeren en de verstrooiing op dezelfde manier behandelen als in de transport theorieën. Wanneer deze relaxatie konstante zelfs veel groter is dan voor andere relaxaties, blijft het IPM geldig, mits kleine aanpassingen door de andere $\varepsilon(\bar{k})$. Voor vlugge verstrooiing is het IPM niet meer geldig.

Daar de Coulomb interactie groot is -zelfs indien gescreend- kan verwacht worden dat de elektron-elektron verstrooiing snel gebeurt. Wanneer de elektron 'configuration' slechts weinig verschilt van de thermische evenwichts toestand, zal de verstrooiing sterk afnemen tgv het Pauli uitsluitings beginsel.

Beschouw bijvoorbeeld een N-elektron toestand bestaande uit een gevulde Fermi bol (thermisch evenwicht) én een enkel geëxciteerd elektron in niveau $\varepsilon_1 > \varepsilon_F$. Omdat dit elektron zou verstrooid worden, moet er een interactie gebeuren met een elektron met energie $\varepsilon_2 < \varepsilon_F$. Ten gevolge van het exclusie principe kunnen deze twee elektronen enkel verstrooid worden in onbezette niveaus met energieën $\varepsilon_3, \varepsilon_4 > \varepsilon_F$. Behoud van energie vereist: $\varepsilon_1 + \varepsilon_2 = \varepsilon_3 + \varepsilon_4$. Als $\varepsilon_1 = \varepsilon_F$, moet dan ook $\varepsilon_2, \varepsilon_3$ en $\varepsilon_4 = \varepsilon_F$. De elektronen 2, 3 en 4 hebben dus $\underline{k} = 0$ en geven dus enkel een kleine bijdrage tot de werkzame doorsnede. De 'lifetime' van een elektron op het Fermi oppervlak is dus oneindig.

Wanneer $\varepsilon_1 \cong \varepsilon_F$, zal het verstrooiings tempo van de orde $(\varepsilon_1 - \varepsilon_F)^2$ zijn. Hierbij werd gekwadraterd ipv macht $\frac{1}{2}$ omdat, eens ε_2 en ε_3 gekozen, ε_4 bepaald is door de behoudswet voor energie.

Wanneer $T \neq 0$ is (maar toch thermisch evenwicht), zullen er deels gevulde niveaus zijn in een schil tussen ε_F en $\varepsilon_F + k_B T$. Daardoor zal het verstrooiings tempo een gedrag $(k_B T)^2$ vertonen, zelfs voor $\varepsilon_1 = \varepsilon_F$.

Dus, voor een elektron met energie ε_1 nabij ε_F , zal het verstrooiingstempo $1/\tau$ volgend verloop hebben:

$$\frac{1}{\tau} = a (\varepsilon_1 - \varepsilon_F)^2 + b (k_B T)^2$$

Hierbij zijn a en b onafhankelijk van ε_1 en T.

Daar de elektronen met $\varepsilon < \varepsilon_F$ 'ingevrozen' zijn, zullen vooral de elektronen met een energie $\varepsilon + k_B T$ de lage-energie metallische eigenschappen bepalen (er zijn minder elektronen met hogere energie). Daarom zal de fysisch relevante relaxatie tijd voor zulke elektronen zich gedragen als $1/T^2$.

Men kan dus de 'lifetime' van een elektron tgv elektron-elektron verstrooiing kan zo groot doen worden als men wil, enkel door bij lage T te werken en te werken met elektronen dicht bij het Fermi oppervlak. Een ruwe schatting van deze 'lifetime' kan bepaald worden door gebruik te maken van de laagste orde perturbatie theorie (Born benadering). Hierdoor wordt de invloed van de elektron-elektron interacties op τ gegeven door het kwadraat van de Fourier getransformeerde van de interactie potentiaal. Uit het Thomas-Fermi model weten we dat deze maximaal $4\pi e^2/k_0$ is. Daarom veronderstellen we dat de volledige T en elektron-elektron afhankelijkheid verrekend wordt via:

$$\frac{1}{\tau} \sim (k_B T)^2 \left(\frac{4\pi e^2}{k_0^2} \right)$$

Met $k_0 = 0.815 k_F \sqrt{r_s/a_0} = 2.95 \frac{1}{\sqrt{r_s/a_0}} \text{ \AA}^{-1}$ (zie bij de Lindhard theorie), geeft dit

$$\frac{1}{\tau} \sim (k_B T)^2 \left(\frac{\pi^2 \hbar^2}{m k_0} \right)^2$$

Door gebruik te maken van dimensie analyse, wordt de evenredigheidsfactor bepaald. Daarvoor kunnen we enkel nog gebruik maken van de T-onafhankelijke parameters van het niet-interagerende elektron gas, namelijk k_F , m en \hbar . Met deze factoren kunnen we geen dimensieloze parameter verkrijgen. Wanneer we de vorige vergelijking echter vermenigvuldigen met m^3/\hbar^7 , verkrijgen we (met dimensie s^{-1}):

$$\frac{1}{\tau} = A \frac{1}{\hbar \epsilon_F} (k_B T)^2$$

Hierbij is A een dimensieloze grootheid met grootte tussen 1 en 2^{10} .

Bij kamertemperatuur zij $k_B T$ en ϵ_F respectievelijk van de grootte orde 10^{-2}eV en eV . Daardoor is $(k_B T/\epsilon_F)^2$ van de orde 10^{-4} en τ dus ongeveer 10^{-10}s . In hfdst 1 werd gevonden dat de relaxatie tijd voor metalen bij kamertemperatuur, ongeveer 10^{-14}s is. Vergeleken met het vorige resultaat, kan dus besloten worden dat -bij kamertemperatuur- elektron-elektron verstrooiing zowat 10^4 keer trager gebeurt dan het dominante verstrooiings proces. Dit is groot genoeg om fouten 'for the power or two or ten' op te vangen, veroorzaakt door de ruwe benaderingswijze. We kunnen dus besluiten dat bij kamertemperatuur elektron-elektron verstrooiing van weinig belang zal zijn in metalen. Daar, bij afnemende T , deze verstrooiing slechts toeneemt met een factor $1/T^2$, kan met gerust gemoed gesteld worden dat dit geldt voor alle temperaturen.

Slechts bij zeer lage T (geen thermische verstrooiing door roostervibraties) en voor zeer zuiver materiaal (geen verstrooiing aan onzuiverheden) kan men hopen om effecten van elektron-elektron verstrooiing waar te nemen.

Dus, als het IPM een goede eerste benadering is, dan kan voor niveaus met energie dicht bij ϵ_F , dit model blijven gebruikt worden bij elektron-elektron verstrooiing, zelfs bij sterke interacties.

2. Quasideeltjes

De besluiten van de vorige paragraaf waren gebaseerd op de veronderstelling dat het IPM een goede eerste benadering is, zelfs bij sterke elektron-elektron interacties. Vraag is echter of dit wel zo is.

Landau stelde voorop dat dit niet zo is. Het IPM model kan echter wel blijven gebruikt worden wanneer er gewerkt wordt met 'quasi-deeltjes' ipv elektronen. Hierbij worden deze als volgt gedefinieerd. Stel dat we, vertrekkend van een niet-interagerend N-elektron systeem, langzaam -op continue wijze- de interactie aandraaien. De geëxciteerde toestanden van het niet-interagerende systeem kunnen vastgelegd worden door ze te referen tov de grondtoestand:

- de bezette niveaus met golfvectoren $\bar{k}_1, \bar{k}_2, \dots, \bar{k}_n > \bar{k}_F$
- de onbezette niveaus met golfvectoren $\bar{k}_1', \bar{k}_2', \dots, \bar{k}_m' < \bar{k}_F$

De energie van de geëxciteerde toestand is dus:

$$\varepsilon(\bar{k}_F) + \varepsilon(\bar{k}_1) + \varepsilon(\bar{k}_2) + \dots \varepsilon(\bar{k}_n) - \varepsilon(\bar{k}_1') - \varepsilon(\bar{k}_2') \dots - \varepsilon(\bar{k}_m')$$

We stellen nu dat hetzelfde geldt voor het interagerende systeem, maar hierbij is \bar{k}_i de golfvector van het ⁱde quasideeltje. Dit impliceert dus dat het excitatiespectrum van het interagerende systeem dezelfde structuur heeft als voor het niet-interagerende systeem. Uit vorige paragraaf weten we echter dat wanneer dit het geval is, tgv het uitsluitingsbeginsel, interacties tussen twee quasideeltjes deze structuur niet veel zullen veranderen voor quasideeltjes met energie $\approx \varepsilon_F$.

3. f-Funktie

Landau merkte op dat bij elektrische of thermische stromen, de distributiefunctie voor quasi-deeltjes $g(\vec{k})$ zal afwijken van zijn evenwichtsvorm $f(\vec{k})$. Wanneer deze evenwichtsafwijking van de vorm $\delta n(\vec{k}) = g(\vec{k}) - f(\vec{k})$ is, zal de energie van het kwasi-deeltje een (in lineaire orde) verandering ondergaan van $\delta \varepsilon(\vec{k}) = \frac{1}{V} \sum_{\vec{k}'} f(\vec{k}, \vec{k}') \delta n(\vec{k}')$.

De functie $f(\vec{k}, \vec{k}')$ heeft in de HF theorie de vorm: $\frac{4\pi e^2}{(\vec{k} - \vec{k}')^2}$ en voor de gescreende HF

theorie: $\frac{4\pi e^2}{(\vec{k} - \vec{k}')^2 + k_0^2}$. Voor t-onafhankelijke processen zal deze f-functie niet voorkomen

in de opgestelde transport theorie en elektron-elektron interacties spelen enkel een rol wanneer ze bijdragen tot het totale verstrooiingsproces. Dit betekent dat voor stationaire processen in een magnetisch veld met hoge ω_c , τ onafhankelijk zal zijn van de elektron-elektron interacties en we dus het IPM voor elektronen mogen toepassen. De Fermi oppervlakken kunnen dus bepaald worden zonder dat men zich vragen moet stellen of de gevolgde theorie wel toepasbaar is.

4. Besluit

Het IPM zal goede resultaten geven wanneer we

- werken met elektronen met energie $\varepsilon_F + k_B T$
- werken met quasi-deeltjes
- rekening houden met de gevolgen van de interactie op de relatie ε vs \vec{k}
- een f-functie invoeren in de transport theorie