

# Hartree - Näherung, Teil II

Letzter Versuch:

Separation des 2D-Problems in 2 1D-Probleme

1D Hamiltonoperatoren:

$$\begin{aligned} \langle H \rangle_R &= \int dR \psi_R(R)^* \hat{H} \psi_R(R) \\ &= \underbrace{-\frac{\hbar^2}{2m_r} \frac{\partial^2}{\partial r^2}}_{\text{kin. Energie in } r} + \underbrace{\langle V(r, R) \rangle_R}_{\substack{\text{über } R \\ \text{gemitteltetes} \\ \text{Potential}}} + \underbrace{\left\langle -\frac{\hbar^2}{2m_R} \frac{\partial^2}{\partial R^2} \right\rangle_R}_{\substack{\uparrow \\ \text{mittlere} \\ \text{kin. Energie} \\ \text{in } R}} \end{aligned}$$

$\hat{H}_r$

$$\begin{aligned} \langle H \rangle_r &= \int dr \psi_r(r)^* \hat{H} \psi_r(r) \\ &= -\frac{\hbar^2}{2m_R} \frac{\partial^2}{\partial R^2} + \langle V(r, R) \rangle_r + \left\langle -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial r^2} \right\rangle_r \end{aligned}$$

ad hoc - Wahl der Referenzwellenfunktionen  $\psi_R(R)$  und  $\psi_r(r)$ , die die Wellenfunktion im jeweils anderen Freiheitsgrad approximieren.

Jetzt: Optimale Wahl der Funktionen  
 $\psi_R(R)$  bzw.  $\psi_r(r)$

⇒ Hartree-Näherung,  
optimale separable Wellenfunktion  
 $\psi(r, R) = \psi_r(r) \cdot \psi_R(R)$

Simultane Lösung der beiden Eigenwertgleichungen

$$\langle \hat{H} \rangle_R \psi_r(r) = E \cdot \psi_r(r)$$

$$\langle \hat{H} \rangle_r \psi_R(R) = E \cdot \psi_R(R)$$

→ nichtlineares Eigenwertproblem,  
da  $\psi_R$  in  $\langle H \rangle_R$  und  $\psi_r$  in  $\langle H \rangle_r$  eingeht.

→ Energieeigenwert  $E$  in beiden Gleichungen  
identisch

Numerische Berechnung eines selbstkonsistenten Satzes von Eigenfunktionen  $\psi_r(r)$  und  $\psi_R(R)$  ( $\rightarrow$  self consistent field, SCF):

1.) Ansatz für Startwellenfunktionen:

$$\psi_r^{(i)}(r), \psi_R^{(i)}(R) \text{ für } i=0$$

2.) Bestimmung der 1D-Hamiltonoperatoren (mean field-Operatoren) für gegebenes

$$\psi_r^{(i)}(r), \psi_R^{(i)}(R):$$

$$\langle H \rangle_R^{(i)} = \int dR \psi_R^{(i)}(R)^* \hat{H} \psi_R^{(i)}(R)$$

$$\langle H \rangle_r^{(i)} = \int dr \psi_r^{(i)}(r)^* \hat{H} \psi_r^{(i)}(r)$$

3.) Lösung der linearen Eigenwertgleichungen

$$\langle \hat{H} \rangle_R^{(i)} \psi_r^{(i+1)}(r) = E_r^{(i)} \cdot \psi_r^{(i+1)}(r)$$

$$\langle \hat{H} \rangle_r^{(i)} \psi_R^{(i+1)}(R) = E_R^{(i)} \cdot \psi_R^{(i+1)}(R)$$

Die Eigenzustände zum gewünschten Eigenwert geben den nächsten Satz von verbesserten Wellenfunktionen  $\psi_r^{(i+1)}(r)$  und  $\psi_R^{(i+1)}(R)$ .

4.) Wiederhole ab Schritt 2 bis eine konvergente, selbstkonsistente Lösung erreicht ist.

Dann gilt:

$$E_R^{(i)} = E_r^{(i)} = E$$

und

$$E_R^{(i)} = E_R^{(i+1)} \quad , \quad E_r^{(i)} = E_r^{(i+1)}$$

für  $i \geq i_{\text{konv.}}$

Typischerweise konvergiert man das SCF-Verfahren gegen den Grundzustand, wählt also in Schritt 3 die Eigenzustände zum niedrigsten Eigenwert.

Konvergenz gegen angeregte Zustände ist auch möglich, kann aber leichter zu einer nichtkonvergenten Iteration führen.