

S129 angefangen — Hartree Methode

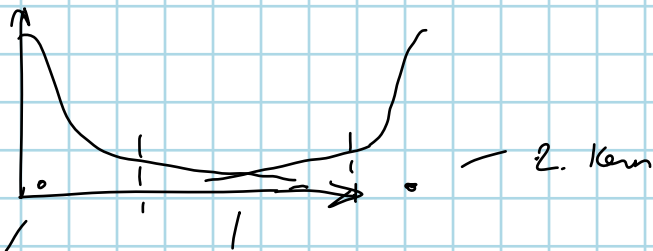
Verstoß gegen Pauli Prinzip  $\rightarrow$  auf Slater Det  
übergehen (HF als Zustände)

// Vertauschen von 2 T muss  $V_2$  ändern ---

vertauschen von 2 Faktoren von Det ändert  $V_2$ !

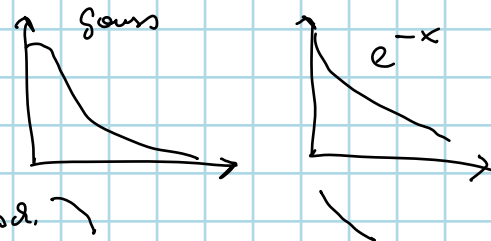
$\rightarrow$  Neuer Term für Austausch Term bei d Energie  
— zusätzl. Beitrag zum Potential & zur Wellenfkt

Man kann zusätzlich Gauss Fkt als WF verwenden



man benutzt nun den Teil d Gauss Fkt im Bereich  
der Überlappung  $\rightarrow$  asymptotische geht zu  $e^{-x}$

Im Bereich des Kerns stimmt es nicht, da



Vielteilchenproblem in effizientem Einteilchenmodell rechnen.

Potentialterm kommt f. WW hinzu

HF - Gleichung für das freie  $e^-$  Gas lösbar

$\epsilon_k$  : Austauschenergie

$\Omega$  : Volumen

$\epsilon_k$  f. freies  $e^-$  Gas ausrechnen f. best  $\vec{k}$  Vektor

Beitrag zur Gesamtenergie ausrechnen - über alle  $k$  Vektoren

summieren  $\rightarrow$  Basis f. Dichtefunktionaltheorie

$e^-$  Dichte ist nur d. 1 Koord im Raum gegeben -

WF ist jedoch an jed. Pkt d.  $10^{23}$  T parametrisiert  $\rightarrow$

lieber mit Dichto rechnen LDA

$\rightarrow$   $2e^-$  spüren neben normaler Coulomb abstoßung

die Coulomb Abst. d. Austausch WW

(nur f.  $e^-$  mit gleichem Spin)

$\rightarrow$  reduzierte Dichte von  $e^-$  mit gleichem Spin um ein

$e^-$  siehe 6.5

Austausch WW reduziert die Gesamtenergie (Gesamt-Coulomb

ist reduziert  $\rightarrow$  Coulomb. Pot im Met. ist reduziert)

Ist auch Grund f. 1. Hund'sche Regel

$\uparrow$

$\oplus$

$\uparrow$

|| zusätzliche Austausch WW -  $e^-$

|| weichen sich gegenseitig aus

|| alle T haben autom. maximales

|| Abstand - energetisch günstiger

Bei geringem  $l$  ist Spin - Bahn vernachlässigbar  $\rightarrow$

diese Regel gilt. Bei höheren ist auch Spin / Bahn relevant

Bohr:

Abb 6.6

1 & 2 :  $e^-$

a & b : Kerne || fix

Skizzierung des HF - Verfahrens

Erkennen der Terme f. zwei getrennte H-Atome

2 Wasserstoff zusammen haben mehr E als 1  $H_2$ -Molekül  
(günstiger)

$$S=0 : s_1 \uparrow s_2 \downarrow$$

$$S=1 : s_1 \uparrow s_2 \uparrow \quad // \text{ od } \downarrow \downarrow$$

Ist  $S=0$  od  $S=1$  Grundzustand?

Determinanten WF f. Teilchen charakterisieren f. Werte  $\approx 58 M_s$

Siehe Verteilung  $\approx \alpha \& \beta$  in Det

$$\psi_{\alpha} \propto \chi(1) : e^{-1} \text{ am Kern } a \text{ mit Spin } +\frac{1}{2}$$

$$\psi_{\beta} \propto \chi(2) : e^{-2} \text{ am Kern } b \text{ mit Spin } -\frac{1}{2}$$

Schreibvereinfachungen - gleich wie bei ABM

Überlappungs  $\int$  mit untersch Spin Ind  $= \emptyset$

WF an versch Orten  $\rightarrow$  von  $\emptyset$  versch Beiträge

Unter Spins - WF orthogonal

$$S_{ik} : \text{Überlappungs } \int \quad \int \alpha \alpha \text{ od } \beta \beta : \int \text{ über Spin - Anteil}$$

$$H_{ik} : \text{Potential Term } \int$$

$\rightarrow$  homogenes Gl. System für  $C_i$

Block in der Mitte muss extra diagonalisiert werden

$S_{11}$  &  $H_{11}$  ausrechnen

$$\text{Coulomb } \int : C \quad \text{Austausch } \int : J$$

$$\left. \begin{array}{l} S_{11} = 1 - S \\ H_{11} = C - J \end{array} \right\} \Rightarrow U \text{ ausrechnen}$$

Man bekommt 4  $U$  Terme und schaut welche am niedrigsten ist ...

$$\text{Hypothese: } U(s=1) - U(s=0) < 0$$

// Vermutung: Triplett  $U$  ist kleiner als Singulett

Größe &  $U_2$  von  $J$  (Austausch  $J$ ) ist verantwortlich für Grundzustand  $\rightarrow$  Singulett ist  $G_2$