

Vielteilchentheorie

Vorlesungsskript

Andrej Postnikov

Universität Osnabrück

Fachbereich Physik

Einleitung

Moderne Vielteilchentheorie stellt eine Basis für die theoretische Beschreibung in Atom-, Molekular-, Festkörper- und Kernphysik dar. Das Ziel dieses 2-Semester-Kurses ist es, die mathematischen Konzepte der Vielteilchentheorie einzuführen und mit instruktiven Beispielen zu erläutern.

Vorausgesetzt werden die Grundkenntnisse der Quantenmechanik. Der Plan des Kurses sieht so aus:

- Vielteilchentheorie I
 - Systeme identischer Teilchen
 - Zweite Quantisierung für Fermionen und Bosonen
 - Feldoperatoren
 - Hartree–Fock-Verfahren
 - Elektronische Korrelationen in Dichtefunktionaltheorie und in der quantenchemischen Betrachtung (CI)

- Vielteilchentheorie II
 - angeregte Zustände
 - zeitabhängige Störungstheorie
 - Feynman-Graphen
 - Quasiteilchen
 - GW-Näherung

Literatur

1. E. K. U. Gross, E. Runge: *Vielteilchentheorie*, Teubner, Stuttgart, 1986
2. W. Nolting: *Grundkurs: Theoretische Physik, 7. Viel-Teilchen-Theorie*, Zimmermann-Neufang, Ulmen, 1991
3. P. Fulde: *Electron Correlations in Molecules and Solids*, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York
4. N. H. March, W. H. Young, S. Sampanthar: *The Many-Body Problem in Quantum Mechanics*, Cambridge University Press
5. J. C. Inkson: *Many-Body Theory of Solids*, Plenum Press

Chapter 1

Systeme identischer Teilchen

Unterschied zwischen klassischer Mechanik und Quantenmechanik: klassisch: man kann die Bahn jedes Teilchens verfolgen und so die Teilchen unterscheiden. In der Quantenmechanik sind die Trajektorien wechselwirkender Teilchen aufgrund der Unschärferelation nicht mehr eindeutig identifizierbar.

Wellenfunktion eines Systems identischer Teilchen:

$$\Psi(x_1 \cdots x_j \cdots x_k \cdots x_N)$$

Teilchen müssen in der Quantenmechanik als identisch angesehen werden, wenn

man sie durch keinerlei Messung unterscheiden kann

⇒ alle meßbaren Größen ändern sich nicht, wenn man die Koordinaten zweier Teilchen in den Wellenfunktionen vertauscht.

$$\begin{aligned} & \int d^N x \Psi^*(x_1 \cdots x_j \cdots x_k \cdots x_N) \hat{B} \Psi(x_1 \cdots x_j \cdots x_k \cdots x_N) \\ &= \int d^N x \Psi^*(x_1 \cdots x_k \cdots x_j \cdots x_N) \hat{B} \Psi(x_1 \cdots x_k \cdots x_j \cdots x_N) \end{aligned}$$

für alle Paare (j, k) , beliebige Systemzustände Ψ und alle Observablen \hat{B} des Systems. (⇐ Definitionsgleichung für Systeme identischer Teilchen). Unter $\int d^N x$ wird Integration in allen Ortsvariablen und die Summation in Spinvariablen verstanden, d.h.

$$\int d^N x := \int dx_1 \int dx_2 \cdots \int dx_N, \quad \int dx := \sum_s \int d^3 r.$$

1.1 Symmetriepostulat

Der Hilbertraum der Zustandsfunktion eines Systems identischer Teilchen enthält entweder **nur** symmetrische oder **nur** antimetrische Funktionen

Beweis: Paartranspositionen \rightarrow Eigenwerte der Permutationsoperatoren \rightarrow alle Eigenwerte für ein gegebenes Vielteilchensystem sind gleich.

Jede Permutation läßt sich als Produkt von Transpositionen \hat{P}_{jk} darstellen: $\hat{P} = \prod \hat{P}_{jk}$, mit der Definition von \hat{P}_{jk} :

$$\hat{P}_{jk}\Psi(x_1 \cdots x_j \cdots x_k \cdots x_N) := \Psi(x_1 \cdots x_k \cdots x_j \cdots x_N).$$

Es gilt offensichtlich $\hat{P}_{jk}\hat{P}_{jk} = 1$. Die Definitionsgleichung für Systeme identischer Teilchen läßt sich so umformulieren:

$$\langle \Psi | \hat{B} | \Psi \rangle = \langle \hat{P}_{jk}\Psi | \hat{B} | \hat{P}_{jk}\Psi \rangle = \langle \Psi | \hat{P}_{jk}^+ \hat{B} \hat{P}_{jk} | \Psi \rangle$$

für alle (j, k) . Da diese Gleichung für **alle** Zustandsfunktionen des zugrunde liegenden Vielteilchen-Hilbertraumes gilt, folgt aus der Zerlegung

$$\langle \Phi | \hat{B} | \Psi \rangle = \frac{1}{4} (\langle \Phi + \Psi | \hat{B} | \Phi + \Psi \rangle - \langle \Phi - \Psi | \hat{B} | \Phi - \Psi \rangle - i \langle \Phi + i\Psi | \hat{B} | \Phi + i\Psi \rangle + i \langle \Phi - i\Psi | \hat{B} | \Phi - i\Psi \rangle)$$

Man muß dabei beachten, daß

$$|\Phi + i\Psi\rangle = |\Phi\rangle + i|\Psi\rangle \quad \text{aber} \quad \langle \Phi + i\Psi | = \langle \Phi | - i \langle \Psi |$$

ist. Das liegt an der definition des Skalarprodukts im C^n :

$$\langle \Phi | \Psi \rangle = \sum_k \Phi_k^* \Psi_k \quad \Rightarrow \quad \langle i\Phi | \Psi \rangle = -i \sum_k \Phi_k^* \Psi_k = -i \langle \Phi | \Psi \rangle .$$

die Identität beliebiger Matrixelemente

$$\langle \Phi | \hat{B} | \Psi \rangle = \langle \Phi | \hat{P}_{jk}^+ \hat{B} \hat{P}_{jk} | \Psi \rangle \quad \text{für alle } (j, k) \quad (1.1)$$

und damit die Identität der Operatoren:

$$\hat{B} = \hat{P}_{jk}^+ \hat{B} \hat{P}_{jk} \quad \text{für alle } (j, k).$$

Wählen wir speziell die Identität $\hat{B} = 1$, so folgt

$$1 = \hat{P}_{jk}^+ \hat{P}_{jk} \Rightarrow (\text{multiplizieren von rechts mit } \hat{P}_{jk}) \Rightarrow \hat{P}_{jk} = \hat{P}_{jk}^+,$$

so daß wir insgesamt erhalten:

$$\hat{P}_{jk}^{-1} = \hat{P}_{jk} = \hat{P}_{jk}^+.$$

\Rightarrow Transpositionsoperatoren sind selbstadjungiert und unitär (solange sie auf dem Raum der Zustandsfunktionen identischer Teilchen operieren).

Multiplizieren wir Gleichung (1.1) von links mit \hat{P}_{jk} , so ergibt sich

$$\hat{P}_{jk} \hat{B} = \hat{P}_{jk} \hat{P}_{jk}^+ \hat{B} \hat{P}_{jk} = \hat{B} \hat{P}_{jk}.$$

Die Operatoren, die den Observablen von Systemen identischer Teilchen zugeordnet sind, müssen mit allen Transpositionsoperatoren vertauschen:

$$[\hat{B}, \hat{P}_{jk}] = 0 \quad \text{für alle } (j, k). \quad (1.2)$$

Wählen wir in (1.1) speziell $\hat{B} = \hat{\mathcal{H}}$, so folgt aus (1.2) $[\hat{\mathcal{H}}, \hat{P}_{jk}] = 0$ für alle (j, k) , d.h. die Lösungen der Schrödingergleichungen sind *gleichzeitig* Eigenfunktionen von $\hat{\mathcal{H}}$ und *allen* \hat{P}_{jk} . **Eigenwerte der Permutationsoperatoren:**

$$\hat{P}_{jk} \Psi = a_{(jk)} \Psi, \quad \text{dann}$$

$$\Psi = \hat{P}_{jk}^2 \Psi = [a_{(jk)}]^2 \Psi \Rightarrow [a_{(jk)}]^2 = 1.$$

Da die Operatoren \hat{P}_{jk} selbstadjungiert sind, sind ihre Eigenwerte *reell*. Es gilt somit $a_{(jk)} = \pm 1$.

Eine beliebige Transposition \hat{P}_{jk} ist wie folgt zerlegbar:

$$\hat{P}_{jk} = \hat{P}_{1j} \hat{P}_{2k} \hat{P}_{12} \hat{P}_{2k} \hat{P}_{1j},$$

dann gilt:

$$\hat{P}_{jk}\Psi = a_{(1j)}^2 a_{(2k)}^2 a_{(12)}\Psi = a_{(12)}\Psi$$

für beliebige (j, k) .

$$\begin{aligned} \hat{P}_{jk}\Psi = +\Psi & \quad \text{für alle } (j, k) & \Rightarrow & \quad \Psi \text{ ist } \textit{symmetrisch}; \\ \hat{P}_{jk}\Psi = -\Psi & \quad \text{für alle } (j, k) & \Rightarrow & \quad \Psi \text{ ist } \textit{antimetrisch}. \end{aligned}$$

Die Zustandsfunktionen eines Systems identischer Teilchen müssen entweder symmetrisch (Ψ_S) oder antimetrisch (Ψ_A) sein. Im ersten fall bezeichnet man die Teilchen als *Bosonen*, im zweiten als *Fermionen*.

Spin-Statistik-Theorem [W. Pauli, Phys. Rev. B 58, 716 (1940) – ohne Beweis]: Bosonen haben stets ganzzahligen Spin und Fermionen stets halbganzzahligen Spin.

Für eine beliebige Permutation (mehrerer Teilchen) gilt:

$$\begin{aligned} \hat{P}\Psi_S &= +\Psi_S; \\ \hat{P}\Psi_A &= \text{sign}(P) \cdot \Psi_A, \end{aligned}$$

wobei $\text{sign}(P) = 1$ wenn \hat{P} in eine gerade, und $\text{sign}(P) = -1$ wenn \hat{P} in eine ungerade Zahl von Transpositionen zerfällt.

1.2 Symmetrisierung der Wellenfunktionen

Um zu beweisen, daß es symmetrische bzw. antimetrische Funktionen überhaupt gibt, geben wir eine explizite Konstruktionsvorschrift an. Man definiere einen *Symmetrisierungsoperator* \hat{S} durch

$$\hat{S} = \sum_{P \in S_N} \hat{P}$$

und einen *Antimetrisierungsoperator* \hat{A} durch

$$\hat{A} = \sum_{P \in S_N} \text{sign}(P) \hat{P}.$$

Die Summe läuft jeweils über alle $N!$ Elemente P der Permutationsgruppe S_N . Ist nun $f(x_1 \cdots x_N)$ eine beliebige Funktion von N Variablen, so wird durch die Vorschrift

$$\Psi_S(x_1 \cdots x_N) := \hat{S}f(x_1 \cdots x_N) \quad \text{eine symmetrische}$$

und $\Psi_A(x_1 \cdots x_N) := \hat{A}f(x_1 \cdots x_N) \quad \text{eine antimetrische}$

Funktion konstruiert. Es gilt für eine beliebige Permutation \hat{P}_{jk}

$$\hat{P}_{jk}\hat{S} = \sum_{P \in S_N} \hat{P}_{jk}\hat{P} = \sum_{P \in S_N} \hat{P} = \hat{S}$$

(weil die Summation ohnehin über alle Permutationen ausgeführt wird). Bzw.

$$\begin{aligned} \hat{P}_{jk}\hat{A} &= \sum_{P \in S_N} \text{sign}(P) \cdot (\hat{P}_{jk}\hat{P}) \\ &= \sum_{P \in S_N} (-\text{sign}(\hat{P}_{jk}\hat{P})) \cdot (\hat{P}_{jk}\hat{P}) \\ &= \sum_{P \in S_N} (-\text{sign}(P)) \cdot \hat{P} \\ &= -\hat{A} \end{aligned}$$

und somit

$$\begin{aligned} \hat{P}_{jk}\Psi_S &= \Psi_S, \\ \hat{P}_{jk}\Psi_A &= -\Psi_A \quad \text{für alle } (jk). \end{aligned}$$

1.3 Vielteilchensystem ohne Wechselwirkung

Der Hamiltonoperator eines Systems von N nichtrelativistischen Teilchen, die durch Zweiteilchen-Kräfte $v(x_i, x_j)$ miteinander wechselwirken, lautet:

$$\hat{\mathcal{H}} = \sum_{i=1}^N \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 \right) + \sum_{i < j} v(x_i, x_j).$$

Als Beispiel man kann an ein System aus mehreren Elektronen denken, dann ist explizit

$$v(x_i, x_j) = \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}.$$

Wenn sich das System außerdem in einem externen Feld befindet, enthält die einfache Summe in $\hat{\mathcal{H}}$ auch die von x_i abhängigen Potentialterme $u(x_i)$:

$$\hat{\mathcal{H}} = \sum_{i=1}^N \hat{h}_i + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^{N'} v_{ij}$$

mit

$$\hat{h}_i = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + u(x_i).$$

Wir lösen das Problem zunächst ohne Berücksichtigung der Wechselwirkung v_{ij} , d.h. für den Hamiltonoperator

$$\hat{\mathcal{H}}_0 = \sum_{i=1}^N \hat{h}_i \quad (1.3)$$

und suchen dann die Lösung eines Vielteilchenproblems näherungsweise, z.B. via Störungstheorie.

Angenommen das Einteilchenproblem

$$\hat{h} \varphi_\nu(x) = \varepsilon_\nu \varphi_\nu(x) \quad (1.4)$$

sei gelöst, dann kann man die Vielteilchenwellenfunktionen bilden, die Gl.(1.3) sofort erfüllen, z.B.

$$\Phi_0(x_1 \cdots x_N) = \prod_{i=1}^N \varphi_{\nu(i)}(x_i). \quad (1.5)$$

Die $\nu(i)$ sind im allgemeinen jene N (nicht unbedingt unterschiedlichen) Funktionen, die Gl.(1.4) lösen. Der entsprechende Eigenwert ist

$$E_0 = \sum_{i=1}^N \varepsilon_{\nu(i)}.$$

Je nachdem, ob unsere Teilchen Bosonen oder Fermionen sind, kann man aus dem Funktionssystem $\{\varphi_\nu\}$ verschiedene Vielteilchenfunktionen bilden und symmetrisieren bzw. antisymmetrisieren.

$$\Phi^{(S)} \sim \sum_{P \in S_N} \hat{P}(\varphi_{\nu_1}(x_1) \cdot \varphi_{\nu_2}(x_2) \cdots \varphi_{\nu_N}(x_N)) \quad (1.6)$$

$$\begin{aligned} \Phi^{(A)} &\sim \sum_{P \in S_N} \text{sign}(P) \cdot \hat{P}(\varphi_{\nu_1}(x_1) \cdot \varphi_{\nu_2}(x_2) \cdots \varphi_{\nu_N}(x_N)) \\ &\sim \det \begin{pmatrix} \varphi_{\nu_1}(x_1) & \cdots & \varphi_{\nu_1}(x_N) \\ \vdots & & \vdots \\ \varphi_{\nu_N}(x_1) & \cdots & \varphi_{\nu_N}(x_N) \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (1.7)$$

[Man kann entweder x_i , oder ν_i permutieren. Wir werden im weiteren die Reihenfolge $\{x_1, \dots, x_N\}$ festhalten und annehmen, daß \hat{P} auf die Reihenfolge $\{\nu_1, \dots, \nu_N\}$ wirkt.]

Wir besprechen noch explizit die Normierung. Das beliebige (komplette) Einteilchen-Wellenfunktionssystem $\varphi_\nu(x)$ kann jedenfalls orthonormalisiert werden, z.B. als

$$\begin{aligned} |\varphi'_1\rangle &\rightarrow \text{Norm}_1 \cdot |\varphi_1\rangle \\ |\varphi'_2\rangle &\rightarrow \text{Norm}_2 \cdot (|\varphi_2\rangle - \langle \varphi'_1 | \varphi_2 \rangle |\varphi'_1\rangle) \\ |\varphi'_3\rangle &\rightarrow \text{Norm}_3 \cdot (|\varphi_3\rangle - \langle \varphi'_1 | \varphi_3 \rangle |\varphi'_1\rangle - \langle \varphi'_2 | \varphi_3 \rangle |\varphi'_2\rangle) \\ &\dots \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{mit } \text{Norm}_1 &= \frac{1}{\sqrt{\langle \varphi_1 | \varphi_1 \rangle}}, \\ \text{Norm}_2 &= \frac{1}{\sqrt{\langle \varphi_2 | \varphi_2 \rangle - |\langle \varphi_2 | \varphi'_1 \rangle|^2}}, \quad \text{usw.} \end{aligned}$$

Wir nehmen im weiteren an, daß die $\varphi_\nu(x)$ entsprechend orthonormiert sind und $\int dx \varphi_\nu^*(x) \varphi_\mu(x) = \delta_{\nu\mu}$. Dann enthält

$$\begin{aligned} \int dx^N \Phi^{(A)*} \Phi^{(A)} &= \langle \varphi_1 | \varphi_1 \rangle \langle \varphi_2 | \varphi_2 \rangle \cdots \langle \varphi_N | \varphi_N \rangle \\ &+ \langle \varphi_2 | \varphi_2 \rangle \langle \varphi_1 | \varphi_1 \rangle \cdots \langle \varphi_N | \varphi_N \rangle \\ &+ \cdots, \end{aligned}$$

insgesamt $N!$ (Anzahl der Permutationen) Terme. Die damit normierte Fermionen-Wellenfunktionen bezeichnet man als **Slater-Determinante**:

$$\Phi^{(A)} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \cdot \det \begin{pmatrix} \varphi_{\nu_1}(x_1) & \cdots & \varphi_{\nu_1}(x_N) \\ \vdots & & \vdots \\ \varphi_{\nu_N}(x_1) & \cdots & \varphi_{\nu_N}(x_N) \end{pmatrix} \quad (1.8)$$

Durch deren Konstruktion sind automatisch die folgenden Bedingungen erfüllt:

1. Sind zwei Zeilen gleich: $\nu_i = \nu_j$ für ein $i \neq j$, so gilt $\Phi^{(A)} = 0$;
2. Sind zwei Spalten gleich: $x_i = x_j$ für ein $i \neq j$, so gilt $\Phi^{(A)} = 0$.

In beiden Fällen verschwindet die Wellenfunktion und damit die Wahrscheinlichkeit, einen solchen Zustand zu finden. Das bedeutet automatisch:

1. Es ist unmöglich, zwei Fermionen in denselben Zustand zu bringen; ein Zustand kann höchstens mit **einem** Teilchen besetzt sein.
2. Es ist unmöglich, zwei Fermionen mit gleicher Spin-Projektion an denselben Ort zu bringen.

⇒ Pauli-Prinzip

Aus der Orthonormalität der Einteilchen-Orbitale $\{\varphi_\nu(x)\}$ folgt die Orthonormalität der Vielteilchen-Funktionen $\{\Phi_c^{(S)}\}$ und $\{\Phi_c^{(A)}\}$:

$$\int d^N x \Phi_b^* \Phi_c = \delta_{b,c}. \quad (1.9)$$

Beweis für $\Phi^{(A)}$ und $b = c$:

$$\int d^N x \Phi_c^* \Phi_c =$$

$$\begin{aligned}
&= \frac{1}{\sqrt{N!}} \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{P_1} \sum_{P_2} \text{sign}(P_1) \cdot \text{sign}(P_2) \int dx_1 \varphi_{c_{P_1(1)}}^*(x_1) \varphi_{c_{P_2(1)}}(x_1) \cdot \\
&\quad \dots \\
&\quad \cdot \int dx_N \varphi_{c_{P_1(N)}}^*(x_N) \varphi_{c_{P_2(N)}}(x_N).
\end{aligned}$$

Die beiden Summen in Permutationen enthalten insgesamt $N! \times N!$ Terme, davon bleiben allerdings nach der Integration in allen x^N nur diejenigen mit jeweils identischen Permutationen P_1 und P_2 (da $\int dx \varphi_{\nu_i}^* \varphi_{\nu_{\neq i}} = 0$), d.h. $N!$. $\text{sign}(P_1) \cdot \text{sign}(P_2)$ für $P_1 = P_2$ ergibt jeweils 1. Für $b \neq c$ verschwindet mindestens ein Integral in jedem Produkt und damit die ganze Summe.

Für eine symmetrische Wellenfunktion (Bosonen) ist der normierende Vorfaktor komplizierter, weil es mehrere Möglichkeiten gibt, die Einteilchenfunktionen zu besetzen. Sind in $\Phi^{(S)}$ nur $K < N$ *verschiedene* Orbitale besetzt, so steht n_k für die Anzahl der Teilchen, die sich im Zustand ν_k befinden. Dann gibt es $n_k!$ Möglichkeiten, die Teilchen innerhalb dieses Orbitals umzuordnen. Insgesamt gilt dann:

$$\Phi^{(S)} = \frac{1}{\sqrt{N!} \sqrt{\prod_{k=1}^K n_k!}} \cdot \sum_{P \in S_N} \hat{P} (\varphi_{\nu_1}(x_1) \cdot \varphi_{\nu_2}(x_2) \cdots \varphi_{\nu_N}(x_N)) \quad (1.10)$$

Der kleinere Normierungsfaktor als in $\Phi^{(S)}$ kommt deshalb vor, weil in $\Phi^{(S)}$ mehr erlaubte Kombinationen enthalten sind. Z.B. es gibt nur 6 Möglichkeiten, drei Fermionen auf drei Einteilchenzuständen ν_1, ν_2, ν_3 zu verteilen, und zwar

$$\left. \begin{array}{l}
\varphi_{\nu_1}(x_1) \varphi_{\nu_2}(x_2) \varphi_{\nu_3}(x_3) \\
\varphi_{\nu_2}(x_1) \varphi_{\nu_3}(x_2) \varphi_{\nu_1}(x_3) \\
\varphi_{\nu_3}(x_1) \varphi_{\nu_1}(x_2) \varphi_{\nu_2}(x_3)
\end{array} \right\} \quad (\text{gerade})$$

$$\left. \begin{array}{l}
\varphi_{\nu_2}(x_1) \varphi_{\nu_1}(x_2) \varphi_{\nu_3}(x_3) \\
\varphi_{\nu_1}(x_1) \varphi_{\nu_3}(x_2) \varphi_{\nu_2}(x_3) \\
\varphi_{\nu_3}(x_1) \varphi_{\nu_2}(x_2) \varphi_{\nu_1}(x_3)
\end{array} \right\} \quad (\text{ungerade})$$

Für Bosonen, kommen auch die Kombinationen wie z.B. $\varphi_{\nu_1}(x_1)\varphi_{\nu_2}(x_2)\varphi_{\nu_1}(x_3)$ usw. in Frage. Z.B. in einem symmetrisierten Zustand mit einfach besetztem ν_1 -Einteilchen-Orbital und doppelt besetztem ν_4 -Orbital enthält die Summe über alle Permutationen folgende Terme:

$$\left. \begin{array}{l} (1) \quad \varphi_{\nu_1}(x_1)\varphi_{\nu_4}(x_2)\varphi_{\nu_4}(x_3) \\ (2) \quad \varphi_{\nu_4}(x_1)\varphi_{\nu_4}(x_2)\varphi_{\nu_1}(x_3) \\ (3) \quad \varphi_{\nu_4}(x_1)\varphi_{\nu_1}(x_2)\varphi_{\nu_4}(x_3) \end{array} \right\} \quad (\text{gerade})$$

$$\left. \begin{array}{l} (4) \quad \varphi_{\nu_4}(x_1)\varphi_{\nu_1}(x_2)\varphi_{\nu_4}(x_3) \\ (5) \quad \varphi_{\nu_1}(x_1)\varphi_{\nu_4}(x_2)\varphi_{\nu_4}(x_3) \\ (6) \quad \varphi_{\nu_4}(x_1)\varphi_{\nu_4}(x_2)\varphi_{\nu_1}(x_3) \end{array} \right\} \quad (\text{ungerade})$$

Von diesen sind einige identisch, z.B. (1)=(5), (2)=(6), (3)=(4). Das Integral $\int dx^N \Phi^{(S)*} \Phi^{(S)}$ enthält deshalb folgende nichtverschwindenden Beiträge: (11), (15), (22), (26), (33), (34), (43), (44), (52), (55), (62), (66) – insgesamt tatsächlich $1!2!3! = 12$.

Der symmetrisierte Zustand $\Phi^{(S)}$ ist **vollständig** festgelegt durch die Angabe der in ihm enthaltenen Einteilchen-Orbitale, z.B.:

$$\Phi_{(\nu_1 \nu_4 \nu_4)}^{(S)} = \frac{1}{\sqrt{12}} \sum_{P \in S_3} \hat{P} (\varphi_{\nu_1}(x_1)\varphi_{\nu_4}(x_2)\varphi_{\nu_4}(x_3))$$

Der antisymmetrisierte Zustand $\Phi^{(A)}$ ist dagegen durch die in ihm enthaltenen Einteilchen-Orbitale nur bis auf ein Vorzeichen festgelegt. Zum Beispiel kann man den aus φ_{ν_1} und φ_{ν_4} zusammengesetzten Zweiteilchen-Zustand

$$\text{durch } \Phi_{(\nu_1 \nu_4)}^{(A)} := \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \varphi_{\nu_1}(x_1) & \varphi_{\nu_1}(x_2) \\ \varphi_{\nu_4}(x_1) & \varphi_{\nu_4}(x_2) \end{vmatrix}$$

$$\text{oder durch } \Phi_{(\nu_1 \nu_4)}^{(A)} := \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \varphi_{\nu_4}(x_1) & \varphi_{\nu_4}(x_2) \\ \varphi_{\nu_1}(x_1) & \varphi_{\nu_1}(x_2) \end{vmatrix} \quad \text{definieren.}$$

Um diese Vieldeutigkeit der Fermionen-Wellenfunktion zu beseitigen, geben wir eine beliebige, aber für die Zukunft feste Reihenfolge

der ν_i vor:

$$\begin{array}{cccc} \nu_1 & \nu_2 & \nu_3 & \cdots \\ \downarrow & \downarrow & \downarrow & \\ \varphi_1(x) & \varphi_2(x) & \varphi_3(x) & \cdots \end{array}$$

Mit der Angabe eines **geordneten** N -Tupels von Indizes

$$c = (c_1, c_2, \dots, c_N) \quad \text{mit} \quad c_1 < c_2 < \dots < c_N$$

ist die Slater-Determinante durch

$$\Phi_c^{(A)}(x_1, \dots, x_N) := \frac{1}{N!} \sum_{P \in S_N} \text{sign}(P) \cdot \hat{P}(\varphi_{c_1}(x_1) \cdot \varphi_{c_2}(x_2) \cdots \varphi_{c_N}(x_N))$$

eindeutig festgelegt.

1.4 Vollständigkeitsatz

Wir zeigen nun, daß die Produkte wie Gl.(1.5) nicht nur eine Wellenfunktion des Systems nicht-wechselwirkenden Teilchen darstellen, sondern eine vollständige Basis für die Entwicklung einer "richtigen" Vielteilchen-Wellenfunktion bilden.

Ist das System $\{\varphi_\nu(x)\}$ vollständig, so sind auch die Vielteilchen-Funktionssysteme $\{\Phi_c^{(A)}\}$ und $\{\Phi_c^{(S)}\}$ vollständig in den entsprechenden Hilberträumen der antisymmetrischen bzw. symmetrischen Vielteilchenfunktionen.

Beweis: Entwicklung in Einteilchen-Funktionen (1) \rightarrow Symmetrieeigenschaften der Entwicklungskoeffizienten (2) \rightarrow Umordnung der Summation (3):

1. Man kann eine beliebige Vielteilchen-Wellenfunktion nach Produkten von Einteilchen-Funktionen entwickeln: man halte $N-1$ Koordinaten x_2, \dots, x_N fest und entwickelt bezüglich der ersten:

$$\Psi(x_1, x_2^{(0)}, \dots, x_N^{(0)}) = \sum_{\nu_1} a_{\nu_1} \varphi_{\nu_1}(x_1).$$

Die Entwicklungskoeffizienten sind dann Funktionen der festgehaltenen Koordinaten:

$$a_{\nu_1} = a_{\nu_1}(x_2^{(0)}, x_3^{(0)}, \dots, x_N^{(0)}),$$

$$\text{d.h. } \Psi(x_1, x_2, \dots, x_N) = \sum_{\nu_1} a_{\nu_1}(x_2, \dots, x_N) \varphi_{\nu_1}(x_1).$$

Entwickeln wir wieder

$$a_{\nu_1}(x_2, \dots, x_N) = \sum_{\nu_2} a_{\nu_1\nu_2}(x_3, \dots, x_N) \varphi_{\nu_2}(x_2),$$

so folgt:

$$\begin{aligned} \Psi(x_1, x_2, x_3, \dots, x_N) &= \sum_{\nu_1} \sum_{\nu_2} a_{\nu_1\nu_2}(x_3, \dots, x_N) \varphi_{\nu_1}(x_1) \varphi_{\nu_2}(x_2) \\ &= \dots \\ &= \sum_{\nu_1, \nu_2, \dots, \nu_N} a_{\nu_1\nu_2\dots\nu_N} \varphi_{\nu_1}(x_1) \dots \varphi_{\nu_N}(x_N). \end{aligned} \quad (1.11)$$

2. Hat die Funktion Ψ nun definierte Symmetrie

$$\hat{P}_{jk} \Psi = \pm \Psi, \quad "+" \text{ f\"ur Bosonen, } "-" \text{ f\"ur Fermionen,}$$

so k\"onnen wir die gleiche Symmetrie f\"ur die Entwicklungskoeffizienten $a_{\nu_1\nu_2\dots\nu_N}$ folgern:

$$\begin{aligned} &\sum_{\nu_1 \dots \nu_N} \pm a_{\nu_1 \dots \nu_j \dots \nu_k \dots \nu_N} \varphi_{\nu_1}(x_1) \dots \varphi_{\nu_j}(x_j) \dots \varphi_{\nu_k}(x_k) \dots \varphi_{\nu_N}(x_N) \\ &= \pm \Psi(x_1, \dots, x_j, \dots, x_k, \dots, x_N) \\ &= \hat{P}_{jk} \Psi(x_1, \dots, x_j, \dots, x_k, \dots, x_N) \\ &= \Psi(x_1, \dots, x_k, \dots, x_j, \dots, x_N) \\ &= \sum_{\nu_1 \dots \nu_N} a_{\nu_1 \dots \nu_j \dots \nu_k \dots \nu_N} \varphi_{\nu_1}(x_1) \dots \varphi_{\nu_j}(x_k) \dots \varphi_{\nu_k}(x_j) \dots \varphi_{\nu_N}(x_N) \\ &\quad (\nu_j \leftrightarrow \nu_k) \\ &= \sum_{\nu_1 \dots \nu_N} a_{\nu_1 \dots \nu_k \dots \nu_j \dots \nu_N} \varphi_{\nu_1}(x_1) \dots \varphi_{\nu_k}(x_k) \dots \varphi_{\nu_j}(x_j) \dots \varphi_{\nu_N}(x_N). \end{aligned}$$

Vergleichen wir die letzte Zeile mit der ersten, so folgt aus der linearen Unabh\"angigkeit von $\varphi_{\nu}(x)$:

$$\pm a_{\nu_1 \dots \nu_j \dots \nu_k \dots \nu_N} = a_{\nu_1 \dots \nu_k \dots \nu_j \dots \nu_N} = \hat{P}_{jk} a_{\nu_1 \dots \nu_j \dots \nu_k \dots \nu_N}.$$

Heraus folgt sofort, daß sich Koeffizienten zu permutierten Indekskombinationen

$$(\nu'_1 \nu'_2 \cdots \nu'_N) = \hat{P}(\nu_1 \nu_2 \cdots \nu_N)$$

höchstens um ein Vorzeichen unterscheiden, nämlich

$$a_{\nu'_1 \cdots \nu'_N} = \left[\begin{array}{c} + \\ \text{sign}(P) \end{array} \right] \cdot a_{\nu_1 \cdots \nu_N}, \quad \begin{array}{l} \text{"+"} \quad \text{für Bosonen} \\ \text{"sign}(P)" \quad \text{für Fermionen} \end{array} .$$

3. Wir ersetzen nun die Vielfachsumme über alle Indizes in der Entwicklung (1.11) durch eine (unendliche) Summe über alle geordneten Kombinationen $c = (\nu_1, \cdots, \nu_N)$ und eine (endliche) Summe über alle Permutationen $\hat{P}(\nu_1, \cdots, \nu_N)$ dieser Kombinationen:

$$\begin{aligned} \Psi(x_1, \cdots, x_N) &= \sum_{\nu_1, \cdots, \nu_N} a_{\nu_1 \cdots \nu_N} \varphi_{\nu_1}(x_1) \cdots \varphi_{\nu_N}(x_N) \\ &= \sum_{c=(\nu_1, \cdots, \nu_N)} \sum_{P(c)=\hat{P}(\nu_1, \cdots, \nu_N)} \hat{P}(a_{\nu_1, \cdots, \nu_N} \varphi_{\nu_1}(x_1) \cdots \varphi_{\nu_N}(x_N)) . \end{aligned}$$

Explizit z.B. für eine Summation in $\nu_1, \nu_2, \nu_3 = 1, \cdots, 3$:

$$(\nu_1, \nu_2, \nu_3) = \begin{array}{ccccccccc} (111) & (112) & (113) & (121) & (122) & (123) & (131) & (132) & (133) \\ (211) & (212) & (213) & (221) & (222) & (223) & (231) & (232) & (233) \\ (311) & (312) & (313) & (321) & (322) & (323) & (331) & (332) & (333) \end{array}$$

Das läßt sich in eine Summe über *geordneten* Kombinationen $c_i := (\nu_1 \leq \nu_2 \leq \nu_3)$ und Permutationen innerhalb jeder Kombination c_i umordnen:

$$\begin{array}{l} c_1 = (111) \\ c_2 = (112) \quad (121) \quad (211) \\ c_3 = (113) \quad (131) \quad (311) \\ c_4 = (122) \quad (221) \quad (212) \\ c_5 = (123) \quad (231) \quad (312) \quad (132) \quad (321) \quad (213) \\ c_6 = (133) \quad (331) \quad (313) \\ c_7 = (222) \\ c_8 = (223) \quad (232) \quad (322) \\ c_9 = (233) \quad (332) \quad (323) \\ c_{10} = (333) \end{array}$$

Unter Verwendung des obigen Resultats

$$a_{\hat{P}(\nu_1, \dots, \nu_N)} = a_{P(c)} = \left[\begin{array}{c} + \\ \text{sign}(P) \end{array} \right] \cdot a_c$$

folgt schließlich:

$$\begin{aligned} \Psi(x_1, \dots, x_N) &= \sum_c a_c \cdot \sum_{P \in S_N} \left[\begin{array}{c} + \\ \text{sign}(P) \end{array} \right] \cdot \hat{P}(\varphi_{\nu_1}(x_1) \cdots \varphi_{\nu_N}(x_N)) \\ &=: \sum_c f_c \cdot \Phi_c^{(S/A)}(x_1, \dots, x_N). \end{aligned}$$

Damit ist gezeigt, daß wir eine beliebige symmetrische bzw. antimetrische Funktion nach den $\Phi_c^{(S)}$ bzw. den $\Phi(A)_c$ entwickeln können. Der Koeffizient a_c unterscheidet sich von f_c durch die Normierung der Funktion $\Phi_c^{(S/A)}$.

1.5 Zweite Quantisierung für Fermionen

Die Slater-Determinanten $\Phi_c(x_1, \dots, x_N)$ bilden eine Basis des N -Fermionen-Hilbertraumes:

$$\mathcal{H}(N) := L_2^{(A)} \underbrace{(\mathbb{R}^3 \times \mathbb{R}^3 \times \cdots \times \mathbb{R}^3)}_{N\text{-mal}},$$

d.h. den Hilbertraum der quadratintegrablen, auf $\mathbb{R}^3 \times \mathbb{R}^3 \times \cdots \times \mathbb{R}^3$ antisymmetrischen Funktionen.

Als Abbildungen zwischen Vielteilchen-Hilberträumen, die zu verschiedenen Teilchenzahlen gehören, führt man die Vernichtungs- \hat{a}_k bzw. Erzeugungsoperatoren \hat{a}_k^+ ein:

$$\hat{a}_k : \mathcal{H}(N) \rightarrow \mathcal{H}(N-1) \quad (1.12)$$

$$\hat{a}_k^+ : \mathcal{H}(N-1) \rightarrow \mathcal{H}(N), \quad k \in \mathbb{N}. \quad (1.13)$$

• Vernichtungsoperator

Definition:

$$\hat{a}_k \Phi_{(c_1, \dots, c_N)}(x_1, \dots, x_N) := 0 \quad \text{falls} \quad k \notin \{c_1, \dots, c_N\}$$

und falls $k = c_j$:

$$\begin{aligned} \hat{a}_k \Phi_{(c_1, \dots, c_N)}(x_1, \dots, x_N) &:= (-1)^{j-1} \Phi_{(c_1 \dots c_{j-1} c_{j+1} \dots c_N)}(x_1 \dots x_{N-1}) \\ &= \frac{(-1)^{j-1}}{\sqrt{(N-1)!}} \sum_{P \in S_{N-1}} \text{sign}(P) \cdot \\ &\quad \cdot \hat{P}(\varphi_{c_1}(x_1) \dots \varphi_{c_{j-1}}(x_{j-1}) \varphi_{c_{j+1}}(x_j) \dots \varphi_{c_N}(x_{N-1})). \end{aligned}$$

D.h., man streicht das Orbital mit Index k aus der Slater-Determinante heraus \Rightarrow das Teilchen, das sich in diesem Orbital befand, wird "vernichtet".

Die Determinante Φ_c ist *eindeutig* durch ein *geordnetes* Index- N -Tupel, d.h. $c = (c_1, c_2, \dots, c_N)$ mit $c_1 < c_2 < \dots < c_N$, $c_i \in N$ festgelegt \Rightarrow Das Orbital φ_k hat einen festen Platz innerhalb der Slater-Determinante. Man bringt die zu streichende Zeile mit $j-1$ Transpositionen in die oberste Zeile der Determinante und streicht sie dann.

$$\hat{a}_k \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_{c_1}(x_1) & \dots & \varphi_{c_1}(x_N) \\ \vdots & & \vdots \\ \varphi_{c_j}(x_1) & \dots & \varphi_{c_j}(x_N) \\ \vdots & & \vdots \\ \varphi_{c_N}(x_1) & \dots & \varphi_{c_N}(x_N) \end{vmatrix} \quad \text{entspricht den Operationen:}$$

1. Vertausche die Zeile mit $c_j = k$ so lange, bis sie in der ersten Zeile steht; dies liefert einen Vorfaktor $(-1)^{j-1}$;
2. Streiche dann die 1. Zeile und letzte Spalte heraus:

$$= \frac{(-1)^{j-1}}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \cancel{\varphi_{c_j}(x_1)} & \cdots & \cancel{\varphi_{c_j}(x_{N-1})} & \varphi_{c_j}(x_N) \\ \varphi_{c_1}(x_1) & \cdots & \varphi_{c_1}(x_{N-1}) & \varphi_{c_1}(x_N) \\ \varphi_{c_2}(x_1) & \cdots & \varphi_{c_2}(x_{N-1}) & \varphi_{c_2}(x_N) \\ \vdots & & \vdots & \vdots \\ \varphi_{c_{j-1}}(x_1) & \cdots & \varphi_{c_{j-1}}(x_{N-1}) & \varphi_{c_{j-1}}(x_N) \\ \varphi_{c_{j+1}}(x_1) & \cdots & \varphi_{c_{j+1}}(x_{N-1}) & \varphi_{c_{j+1}}(x_N) \\ \vdots & & \vdots & \vdots \\ \varphi_{c_N}(x_1) & \cdots & \varphi_{c_N}(x_{N-1}) & \varphi_{c_N}(x_N) \end{vmatrix} ;$$

3. Normiere die neue Determinante:

$$= \frac{(-1)^{j-1}}{\sqrt{(N-1)!}} \begin{vmatrix} \varphi_{c_1}(x_1) & \cdots & \varphi_{c_1}(x_{N-1}) \\ \vdots & & \vdots \\ \varphi_{c_{j-1}}(x_1) & \cdots & \varphi_{c_{j-1}}(x_{N-1}) \\ \varphi_{c_{j+1}}(x_1) & \cdots & \varphi_{c_{j+1}}(x_{N-1}) \\ \vdots & & \vdots \\ \varphi_{c_N}(x_1) & \cdots & \varphi_{c_N}(x_{N-1}) \end{vmatrix} .$$

Wir definieren \hat{a}_k als linearen Operator auf dem Hilbertraum $\mathcal{H}(N)$. Damit ist die Wirkung von \hat{a}_k auf eine allgemeine Vielteilchen-Wellenfunktion Ψ durch deren Entwicklung nach Slater-Determinanten vollständig festgelegt:

$$\hat{a}_k \Psi = \hat{a}_k \left[\sum_c f_c \cdot \Phi_c \right] := \sum_c f_c \cdot (\hat{a}_k \Phi_c) .$$

- **Erzeugungsoperator**

Definition: der zu \hat{a} adjungierte Operator.

Sei $\Phi_c \in \mathcal{H}(N-1)$ und $\Phi_b \in \mathcal{H}(N)$, dann gilt

$$\langle \hat{a}_k^+ \Phi_c | \Phi_b \rangle = \langle \Phi_c | \hat{a}_k \Phi_b \rangle$$

$$= \begin{cases} (-1)^{j-1} \langle \Phi_c | \Phi_{b-\{k\}} \rangle & \text{falls es ein } j \text{ gibt mit } k = b_j \\ 0 & \text{sonst} \end{cases}$$

[mit Gl.(1.9)]

$$= \begin{cases} (-1)^{j-1} \cdot \delta_{c,b-\{k\}} & \text{falls es ein } j \text{ gibt mit } k = b_j \\ 0 & \text{sonst} \end{cases}$$

Anschaulich es gilt für $c_l < k < c_{l+1}$:

$$\begin{aligned} \hat{a}_k^+ \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_{c_1}(x_1) & \cdots & \varphi_{c_1}(x_N) \\ \vdots & & \vdots \\ \varphi_{c_N}(x_1) & \cdots & \varphi_{c_N}(x_N) \end{vmatrix} &:= \frac{1}{\sqrt{(N+1)!}} \begin{vmatrix} \varphi_k(x_1) & \cdots & \varphi_k(x_{N+1}) \\ \varphi_{c_1}(x_1) & \cdots & \varphi_{c_1}(x_{N+1}) \\ \vdots & & \vdots \\ \varphi_{c_N}(x_1) & \cdots & \varphi_{c_N}(x_{N+1}) \end{vmatrix} \\ &= \frac{(-1)^l}{\sqrt{(N+1)!}} \begin{vmatrix} \varphi_{c_1}(x_1) & \cdots & \varphi_{c_1}(x_{N+1}) \\ \vdots & & \vdots \\ \varphi_{c_l}(x_1) & \cdots & \varphi_{c_l}(x_{N+1}) \\ \varphi_k(x_1) & \cdots & \varphi_k(x_{N+1}) \\ \varphi_{c_{l+1}}(x_1) & \cdots & \varphi_{c_{l+1}}(x_{N+1}) \\ \vdots & & \vdots \\ \varphi_{c_N}(x_1) & \cdots & \varphi_{c_N}(x_{N+1}) \end{vmatrix} . \end{aligned}$$

Aufgrund der Linearität des adjungierten Operators ist auch die Wirkung von \hat{a}_k^+ auf einen beliebigen Vielteilchenzustand Ψ klar:

$$\hat{a}_k^+ \Psi = \hat{a}_k^+ \left[\sum_c f_c \cdot \Phi_c \right] = \sum_c f_c \cdot (\hat{a}_k^+ \Phi_c) .$$

Erzeugungs- bzw. Vernichtungsoperatoren bilden Hilberträume zu *fester* Teilchenzahl ineinander ab, und zwar als *direkte Prokulte* der Einteilchen-Hilberträumen

$$\text{Vollständigkeitssatz; } \mathcal{H}(N) = \underbrace{\mathcal{H}(1) \otimes \mathcal{H}(1) \otimes \cdots \otimes \mathcal{H}(1)}_N$$

Um Probleme mit variabler Teilchenzahl zu betrachten, es ist günstig, die Hilberträume $\mathcal{H}(N)$ der antisymmetrischen Funktionen zur Teilchenzahl N zum *direkten Produkt*-Hilbertraum

$$F := \bigoplus_{N=0}^{\infty} \mathcal{H}(N) \quad \text{Fock-Raum}$$

mit dem Skalarprodukt

$$\langle \bigoplus_{N=0}^{\infty} \varphi_N | \bigoplus_{N=0}^{\infty} \psi_N \rangle := \sum_{N=0}^{\infty} \langle \varphi_N | \psi_N \rangle$$

zusammenzufassen.

• Besetzungszahl-Darstellung

Einteilchen-Quantenmechanik: Darstellung von Zuständen in der Dirac-Schreibweise durch Quantenzahlen,

z.B. $|nlm\rangle$ mit der Ortsdarstellung $\langle \mathbf{r} | nlm \rangle = \varphi_{nlm}(\mathbf{r})$

Vielteilchen-Theorie: Darstellung von Slater-Determinanten durch die zugeordneten Index- n -Tupel:

$|c\rangle$ in der Ort-Spin-Darstellung $\langle x_1, \dots, x_N | c \rangle = \Phi_c(x_1, \dots, x_N)$.

Eine andere Möglichkeit: Besetzungszahl-Darstellung

$$|c\rangle = |c_1, \dots, c_N\rangle := |n_1 n_2 \dots n_N\rangle$$

mit $n_i = 0$ falls $i \notin \{c_1, \dots, c_N\}$,
 $n_i = 1$ falls $i \in \{c_1, \dots, c_N\}$.

Beispiel: Seien φ_1 , φ_3 und φ_4 besetzt, also $c = (1, 3, 4)$, dann sieht die Beschreibung dieses Zustandes so aus:

$$\begin{aligned} |c_1, \dots, c_N\rangle & \rightarrow |n_1 n_2 n_3 \dots\rangle \\ |1\ 3\ 4\rangle & \rightarrow |1_1\ 0_2\ 1_3\ 1_4\ 0_5\ 0_6\ \dots\rangle \end{aligned}$$

Die Wirkung der Vernichtungs- und Erzeugungsoperatoren:

$$\begin{aligned}\hat{a}_k |n_1 \cdots 1_k \cdots \rangle &= (-1)^{(\sum_{j < k} n_j)} |n_1 \cdots 0_k \cdots \rangle; \\ \hat{a}_k |n_1 \cdots 0_k \cdots \rangle &= 0\end{aligned}$$

Mit dem Vorzeichen wird berücksichtigt, wieviele Transpositionen nötig sind, um die dem Zustand k entsprechende Zeile in der Slater-Determinante nach oben zu bringen.

$$\begin{aligned}\hat{a}_k^+ |n_1 \cdots 0_k \cdots \rangle &= (-1)^{(\sum_{j < k} n_j)} |n_1 \cdots 1_k \cdots \rangle; \\ \hat{a}_k^+ |n_1 \cdots 1_k \cdots \rangle &= 0\end{aligned}$$

Die Wirkung eines Vernichtungsoperator \hat{a} auf eine Determinante, die nur den Zustand φ_k enthält, erzeugt eine "nullreihige Determinante", in der überhaupt kein Zustand mehr besetzt ist \Rightarrow **Vakuum** $|0\rangle$ mit der Eigenschaft: $\hat{a}|0\rangle = 0$.

Durch Anwenden von Erzeugungsoperatoren auf das Vakuum kann man jeden beliebigen N -Teilchen-Zustand generieren:

$$|c_1, \cdots, c_N\rangle = \hat{a}_{c_1}^+ \hat{a}_{c_2}^+ \cdots \hat{a}_{c_N}^+ |0\rangle = \prod_{k=1}^{\infty} (\hat{a}_k^+)^{n_k} |0\rangle.$$

• Antivertauschungsrelationen

$$\{\hat{a}_l, \hat{a}_k\} = 0; \quad \{\hat{a}_l^+, \hat{a}_k^+\} = 0; \quad \{\hat{a}_l^+, \hat{a}_k\} = \delta_{l,k}. \quad (1.14)$$

Beweis für $\hat{a}^+ \hat{a}^+$, angenommen $l < k$:

$$\hat{a}_k^+ \hat{a}_l^+ \Phi_c^{(A)} = \frac{1}{\sqrt{(N+2)!}} \left| \begin{array}{cc} \dots & \dots \\ \dots & \varphi_l \\ \dots & \dots \\ \dots & \varphi_k \\ \dots & \dots \end{array} \right| \begin{array}{cc} 1) & 2) \\ \hat{a}_l^+ & \hat{a}_k^+ \\ \leftarrow & \leftarrow \\ & \leftarrow \\ & \leftarrow \end{array} \begin{array}{cc} & (-1)^{l-1} \\ & (-1)^{k+1-1} \end{array}$$

$$\hat{a}_l^+ \hat{a}_k^+ \Phi_c^{(A)} = \frac{1}{\sqrt{(N+2)!}} \left| \begin{array}{cc} \dots & \dots \\ \dots & \varphi_l \\ \dots & \dots \\ \dots & \varphi_k \\ \dots & \dots \end{array} \right| \begin{array}{cc} 1) & 2) \\ \hat{a}_k^+ & \hat{a}_l^+ \\ \leftarrow & \leftarrow \\ & \leftarrow \\ & \leftarrow \end{array} \begin{array}{cc} & (-1)^{k-1} \\ & (-1)^{l-1} \end{array}$$

$$\Rightarrow \hat{a}_k^+ \hat{a}_l^+ = -\hat{a}_l^+ \hat{a}_k^+,$$

wenn die entsprechende Zustände überhaupt erzeugt werden können, d.h. $n_k = 0$ und $n_l = 0$, und

$$\hat{a}_k^+ \hat{a}_l^+ \Phi_c^{(A)} \text{ sowieso } = 0,$$

wenn n_k oder $n_l = 1$. Ähnlich beweist man $\{\hat{a}_k, \hat{a}_l\} = 0$ und $\{\hat{a}_l^+, \hat{a}_k\} = 0$ für $k \neq l$.

Es ist noch zu zeigen $\{\hat{a}_k^+, \hat{a}_k\} = 1$:

$$\hat{a}_k \hat{a}_k^+ \Phi_c^{(A)} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \left| \begin{array}{cc} \dots & \dots \\ \dots & \varphi_k \\ \dots & \dots \end{array} \right| \begin{array}{cc} 1) & 2) \\ \hat{a}_k^+ & \hat{a}_k \\ \leftarrow & \leftarrow \\ & \leftarrow \end{array} \begin{array}{cc} & (-1)^{k-1} \\ & (-1)^{k-1} \end{array}$$

$$\hat{a}_k \hat{a}_k^+ \Phi_c^{(A)} = \begin{cases} 1, & n_k = 0 \\ 0, & n_k = 1 \end{cases} \Phi_c^{(A)},$$

$$\hat{a}_k^+ \hat{a}_k \Phi_c^{(A)} = \begin{cases} 0, & n_k = 0 \\ 1, & n_k = 1 \end{cases} \Phi_c^{(A)}$$

$$\Rightarrow \hat{a}_k \hat{a}_k^+ + \hat{a}_k^+ \hat{a}_k = 1$$

Auf Grund der Eigenschaft $\hat{a}_k^+ \hat{a}_k |n_1 n_2 \dots\rangle = n_k |n_1 n_2 \dots\rangle$ können wir durch

$$\hat{N} := \sum_{k=1}^{\infty} \hat{a}_k^+ \hat{a}_k \quad (1.15)$$

den **Teilchenzahloperator** einführen, denn es gilt offenbar

$$\hat{N} |n_1 n_2 \dots\rangle = \left(\sum_{k=1}^{\infty} n_k \right) \cdot |n_1 n_2 \dots\rangle$$

für Slater-Determinanten.

• Operatoren in zweiter Quantisierung

Wir werden zeigen, daß gilt

a) für Einteilchen-Operatoren

$$\hat{\mathcal{H}}_0 = \sum_{i=1}^N \hat{h}(x_i) = \sum_{i,j=1}^{\infty} \langle i | \hat{h} | j \rangle \hat{a}_i^+ \hat{a}_j \quad (1.16)$$

mit

$$\langle i | \hat{h} | j \rangle = \int \varphi_i^*(x) \hat{h}(x) \varphi_j(x) dx ;$$

b) für Zweiteilchen-Operatoren

$$\hat{V} = \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j=1 \\ i \neq j}}^N \hat{v}(x_i, x_j) = \frac{1}{2} \sum_{i,j,k,l=1}^{\infty} \langle i j | \hat{v} | k l \rangle \hat{a}_i^+ \hat{a}_j^+ \hat{a}_l \hat{a}_k \quad (1.17)$$

mit

$$\langle i j | \hat{v} | k l \rangle = \iint \varphi_i^*(x) \varphi_j^*(x') v(x, x') \varphi_k(x) \varphi_l(x') dx dx'.$$

Gleichheit der Operatoren

↑

die Wirkung auf eine beliebige Vielfermionen-Wellenfunktion führt zum selben Ergebnis

↑

die Wirkung der Operatoren auf das vollständige System der Slater-Determinanten ist identisch

↑

die Matrixelemente der Operatoren zwischen beliebigen Slater-Determinanten $|\Phi_b\rangle$ und $|\Phi_c\rangle$ sind identisch, d.h.

$$\sum_{i=1}^N \langle \Phi_b | \hat{h}(x_i) | \Phi_c \rangle = \sum_{i,j=1}^{\infty} \langle i | \hat{h} | j \rangle \langle \Phi_b | \hat{a}_i^+ \hat{a}_j | \Phi_c \rangle ,$$

$$\sum_{\substack{i,j=1 \\ i \neq j}}^N \langle \Phi_b | \hat{v}(x_i, x_j) | \Phi_c \rangle = \sum_{i,j,k,l=1}^{\infty} \langle ij | \hat{v} | kl \rangle \langle \Phi_b | \hat{a}_i^+ \hat{a}_j^+ \hat{a}_l \hat{a}_k | \Phi_c \rangle .$$

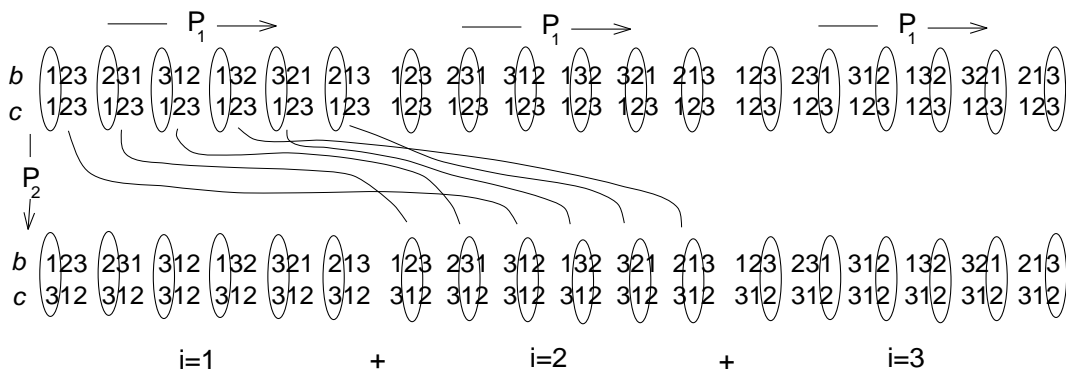
$$\Phi_{b=(b_1, b_2, \dots, b_N)} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_P \text{sign}(P) \hat{P} [\varphi_{b_1}(x_1) \varphi_{b_2}(x_2) \cdots \varphi_{b_N}(x_N)] ;$$

$$\sum_{i=1}^N \langle \Phi_b | \hat{h}(x_i) | \Phi_c \rangle = \frac{1}{N!} \sum_{i=1}^N \sum_{P_1} \sum_{P_2} \text{sign}(P_1) \cdot \text{sign}(P_2) \cdot$$

$$\int d^N x \varphi_{b_{P_1(1)}}^*(x_1) \cdots \varphi_{b_{P_1(N)}}^*(x_N) \hat{h}(x_i) \varphi_{c_{P_2(1)}}(x_1) \cdots \varphi_{c_{P_2(N)}}(x_N) .$$

Da die beiden Summe über allen Permutationen laufen *und* die Integrale faktorisieren, ist das dasselbe wie $N!$ mal die einfache Summe in allen Permutationen – die zweite Permutation liefert nur eine Umordnung der faktorierten Integrale.

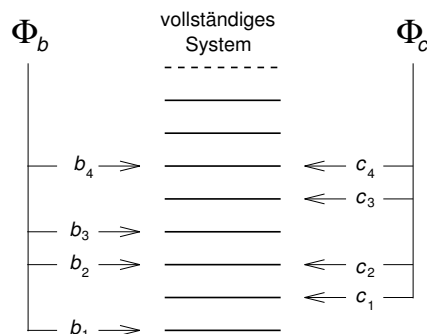
Beispiel: $N = 3$, jedes Glied der globalen Summe ist durch drei $\{b\}$ und drei $\{c\}$ Indizes gekennzeichnet; in einem Oval steht jeweils die Variable x_i , zu der auch $\hat{h}(x_i)$ gehört. Es ist klar, daß sich in jeder Zeile (d.h. für alle P_2) alle Glieder wiederholen.



Es wird deshalb im weiteren angenommen, daß die Reihenfolge $(b = b_1, b_2, \dots, b_N)$ fest bleibt, und die Permutationen \hat{P} nur auf die Reihenfolge c wirkt als $\hat{P}c = (c_{P(1)}, c_{P(2)}, \dots, c_{P(N)})$:

$$\sum_{i=1}^N \langle \Phi_b | \hat{h}(x_i) | \Phi_c \rangle = \sum_{i=1}^N \sum_P \text{sign}(P) \left[\int dx_1 \varphi_{b_1}^*(x_1) \varphi_{c_{P(1)}}(x_1) \right] \cdot \dots \left[\int dx_i \varphi_{b_i}^*(x_i) \hat{h}(x_i) \varphi_{c_{P(i)}}(x_i) \right] \cdot \dots \left[\int dx_N \varphi_{b_N}^*(x_N) \varphi_{c_{P(N)}}(x_N) \right] \cdot$$

Es ist nun zu bemerken, daß die beiden Index- N -Tupel $\{b\}$ und $\{c\}$ unterschiedlichen oder identischen Subsysteme desselben (vollständigen) Systems von Einteilchenzuständen entsprechen, je nachdem, welche von diesen Zustände in $\{b\}$ bzw. $\{c\}$ besetzt sind:



Ausserdem ist zu beachten, daß $\langle \varphi_i^* | \varphi_j \rangle = \delta_{ij}$, aber $\langle \varphi_i^* | \hat{h} | \varphi_j \rangle$ kann beliebig sein. Unterscheiden sich $\{b\}$ und $\{c\}$ in zwei oder mehr Indizes, so enthält das Produkt der $(N - 1)$ Integrale, in welchen $\hat{h}(x_i)$ nicht vorkommt, mindestens einen Faktor, in dem sich die Indizes der Einteilchen-Orbitale unterscheiden, und der somit verschwindet. Es gibt nur zwei Möglichkeiten, in denen die Summe nicht verschwindet:

1). $\{b\}$ und $\{c\}$ identisch;

$$\sum_{i=1}^N \langle \Phi_c | \hat{h}(x_i) | \Phi_c \rangle = \sum_{i=1}^N \sum_P \text{sign}(P) \left[\int dx_1 \varphi_{c_1}^*(x_1) \varphi_{c_{P(1)}}(x_1) \right] \cdot \dots \left[\int dx_i \varphi_{c_i}^*(x_i) \hat{h}(x_i) \varphi_{c_{P(i)}}(x_i) \right] \cdot \dots \left[\int dx_N \varphi_{c_N}^*(x_N) \varphi_{c_{P(N)}}(x_N) \right] .$$

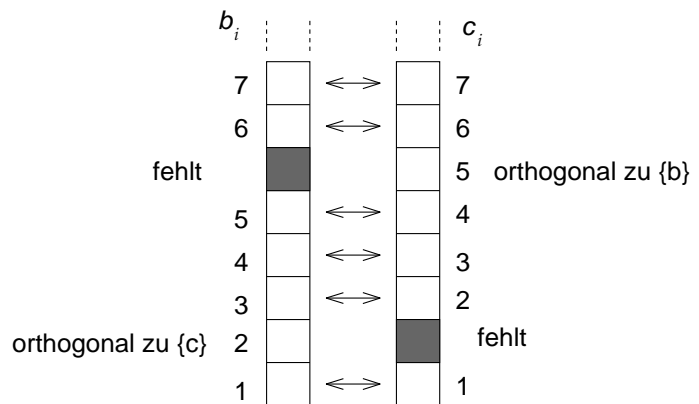
das Produkt der $(N - 1)$ Integrale, die $\hat{h}(x_i)$ nicht enthalten, verschwindet nur dann nicht, wenn gilt:

$$c_{P(1)} = c_1, \dots, c_{P(i-1)} = c_{i-1}, c_{P(i+1)} = c_{i+1}, \dots, c_{P(N)} = c_N .$$

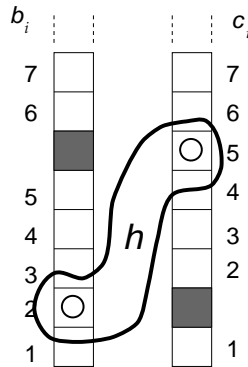
Hieraus folgt dann auch $c_{P(i)} = c_i$, so daß wir ein von Null verschiedenes Ergebnis nur für die identische Permutation erhalten:

$$\langle \Phi_c | \hat{H}_0 | \Phi_c \rangle = \sum_{i=1}^N \int dx_i \varphi_{c_i}^*(x_i) \hat{h}(x_i) \varphi_{c_i}(x_i) = \sum_{i=1}^N \langle c_i | \hat{h} | c_i \rangle . \quad (1.18)$$

2). $\{b\}$ und $\{c\}$ unterscheiden sich in *einem* Index, z.B. so:



In diesem Fall kann sich überhaupt nur dann ein von Null verschiedener Wert ergeben, wenn das Integral mit $\hat{h}(x_i)$ die beiden unterschiedlichen Orbitale, hier φ_2^* und φ_5 , enthält:



Die Permutation, die das einzige nicht-Null Term erzeugt:

$$\begin{array}{l} b_i \quad : \quad 1 \quad 2 \quad 3 \quad 4 \quad 5 \quad 6 \quad 7 \quad 8 \quad \dots \\ c_{P(i)} : \quad 1 \quad 5 \quad 2 \quad 3 \quad 4 \quad 6 \quad 7 \quad 8 \quad \dots \\ c_i \quad : \quad 1 \quad 2 \quad 3 \quad 4 \quad 5 \quad 6 \quad 7 \quad 8 \quad \dots \end{array}$$

Im allgemeinen, wenn P_0 diejenige Permutation ist, die einen von Null verschiedenen Betrag liefert, ergibt sich:

$$\langle \Phi_b | \hat{\mathcal{H}} | \Phi_c \rangle = \text{sign}(P_0) \langle b_k | \hat{h} | c_l \rangle .$$

Die Darstellung in zweiter Quantisierung:

$$\sum_{i,j=1}^{\infty} \langle i | \hat{h} | j \rangle \langle \Phi_b | \hat{a}_i^+ \hat{a}_j | \Phi_c \rangle = \sum_{i,j=1}^{\infty} \langle i | \hat{h} | j \rangle \langle \hat{a}_i \Phi_b | \hat{a}_j \Phi_c \rangle .$$

Gibt etwa $i = b_r$ und $j = c_s$, so gilt:

$$\langle \hat{a}_i \Phi_b | \hat{a}_j \Phi_c \rangle = \pm \langle b_1 \cdots b_r \cdots b_N | c_1 \cdots c_s \cdots c_N \rangle .$$

Das Matrixelement verschwindet offensichtlich, falls sich b und c in mehr als einem Index unterscheiden. Es sind also wieder die beiden Fälle zu betrachten:

$$1). \quad \{b\} = \{c\}$$

$$\langle \hat{a}_i \Phi_c | \hat{a}_j \Phi_c \rangle = \begin{cases} 0 & \text{für } i \neq j \\ \langle \Phi_c | \hat{a}_i^+ \hat{a}_i | \Phi_c \rangle = n_i \langle \Phi_c | \Phi_c \rangle = n_i & \text{für } i = j \end{cases}$$

$$\text{also: } \langle \Phi_c | \hat{\mathcal{H}}_0 | \Phi_c \rangle = \sum_{i=1}^{\infty} n_i \langle i | \hat{h} | i \rangle = \sum_{i=1}^N \langle c_i | \hat{h} | c_i \rangle .$$

2). $b_k \notin \{c\}$ und $c_l \notin \{b\}$

$$\langle \hat{a}_i \Phi_b | \hat{a}_j \Phi_c \rangle = \begin{cases} \pm 1 & \text{falls } i = b_k \text{ und } j = c_l \\ 0 & \text{sonst} \end{cases}$$

wobei das Vorzeichen genau dem obigen $\text{sign}(P_0)$ entspricht, so daß

$$\langle \Phi_b | \hat{\mathcal{H}}_0 | \Phi_c \rangle = \text{sign}(P_0) \langle b_k | \hat{h} | c_l \rangle .$$

Damit ist die Behauptung (1.16) für Einteilchen-Operatoren bewiesen.

Gleichheit der Zweiteilchen-Operatoren (1.17) in erster und zweiter Quantisierung: ohne Beweis. Im einzelnen es gibt 4 Varianten:

1). $b = c$:

$$\langle \Phi_c | \hat{V} | \Phi_c \rangle = \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N (\langle c_i c_j | \hat{v} | c_i c_j \rangle - \langle c_i c_j | \hat{v} | c_j c_i \rangle) \quad (1.19)$$

2). $b_k \neq c_k$ für ein k , aber $b_s = c_s$ für $s \neq k$:

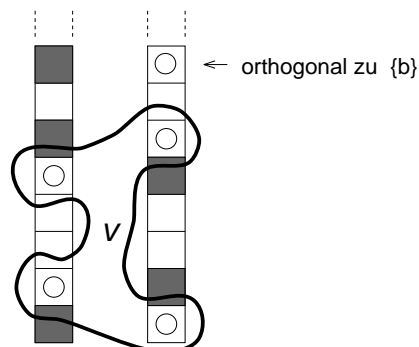
$$\langle \Phi_b | \hat{V} | \Phi_c \rangle = \sum_{i,j=1}^N (\langle c_i b_k | \hat{v} | c_i c_k \rangle - \langle b_k c_i | \hat{v} | c_i c_k \rangle)$$

3). $b_k \neq c_k$ und $b_l \neq c_l$ für ein k und ein l , aber $b_s = c_s$ für $s \neq k, l$:

$$\langle \Phi_b | \hat{V} | \Phi_c \rangle = (\langle b_i b_k | \hat{v} | c_k c_l \rangle - \langle b_l b_k | \hat{v} | c_k c_l \rangle)$$

4). Unterscheiden sich die Slater-Determinanten Φ_b und Φ_c um drei oder mehr Indizes, so verschwindet das Matrixelement:

$$\langle \Phi_b | \hat{V} | \Phi_c \rangle = 0 ,$$



weil der Produkt der Integrale mindestens ein Integral orthogonaler Zustände enthält.

Berechnung für den Fall 2). Zu beweisen ist:

$$\langle \Phi_c | \hat{V} | \Phi_c \rangle = \frac{1}{2} \sum_{ijkl=1}^N \langle ij | \hat{v} | kl \rangle \langle \Phi_c | \hat{a}_i^+ \hat{a}_j^+ \hat{a}_l \hat{a}_k | \Phi_c \rangle .$$

Das zweite Matrixelement ist nur von Null verschieden, wenn

$$\hat{a}_i^+ \hat{a}_j^+ \hat{a}_l \hat{a}_k | \Phi_c \rangle = \pm | \Phi_c \rangle .$$

Hieraus folgt, daß entweder

- 1). $k = j$ und $l = i$, oder
- 2). $k = i$ und $l = j$ gilt.

Mit Hilfe der Antivertauschungsrelationen (1.14):

$$\begin{aligned} 1). \quad \hat{a}_i^+ \hat{a}_j^+ \hat{a}_l \hat{a}_k | \Phi_c \rangle &= \hat{a}_i^+ \hat{a}_j^+ \hat{a}_i \hat{a}_j | \Phi_c \rangle = \\ &= \delta_{ij} \hat{a}_i^+ \hat{a}_j | \Phi_c \rangle - \hat{a}_i^+ \hat{a}_i \hat{a}_j^+ \hat{a}_j | \Phi_c \rangle = \\ &= \delta_{ij} n_i | \Phi_c \rangle - n_i \cdot n_j | \Phi_c \rangle ; \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} 2). \quad \hat{a}_i^+ \hat{a}_j^+ \hat{a}_l \hat{a}_k | \Phi_c \rangle &= \hat{a}_i^+ \hat{a}_j^+ \hat{a}_j \hat{a}_i | \Phi_c \rangle = \\ &= - \hat{a}_i^+ \hat{a}_j^+ \hat{a}_i \hat{a}_j | \Phi_c \rangle = \\ &= - \delta_{ij} \hat{a}_i^+ \hat{a}_i | \Phi_c \rangle + \hat{a}_i^+ \hat{a}_i \hat{a}_j^+ \hat{a}_j | \Phi_c \rangle = \\ &= -\delta_{ij} n_i | \Phi_c \rangle + n_i \cdot n_j | \Phi_c \rangle ; \end{aligned}$$

Insgesamt:

$$\begin{aligned} \langle \Phi_c | \hat{V} | \Phi_c \rangle &= \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j \\ k=j,l=i}} \langle ij | \hat{v} | ji \rangle (\delta_{ij} n_i - n_i n_j) \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j \\ k=i,l=j}} \langle ij | \hat{v} | ij \rangle (-\delta_{ij} n_i + n_i n_j) \\ &= \frac{1}{2} \sum_{ij} n_i n_j (\langle ij | \hat{v} | ij \rangle - \langle ij | \hat{v} | ji \rangle) . \end{aligned}$$

1.6 Zweite Quantisierung für Bosonen

Ähnlich wie für Fermionen; anstatt auf Slater-Determinanten, wirken die Vernichtungs- und Erzeugungs-Operatoren auf das vollständige System von symmetrischen Funktionen (1.10). Besetzungszahlen n_i besagen, daß der Zustand i in (c_1, \dots, c_N) genau n_i -mal vorkommt:

$$|c\rangle = |c_1, \dots, c_N\rangle := |n_1 n_2 \dots n_N\rangle$$

in der Ort-Spin-Darstellung :

$$\langle x_1, \dots, x_N | c \rangle = \Phi_c(x_1, \dots, x_N).$$

Definition der Bosonen-Operatoren \hat{b}^+ , \hat{b} enthält kein Vorzeichen, aber den Normierungsfaktor:

$$\begin{aligned} \hat{b}_k | \dots, n_k, \dots \rangle &: = \sqrt{n_k} | \dots, (n_k - 1), \dots \rangle ; \\ \hat{b}_k^+ | \dots, n_k, \dots \rangle &: = \sqrt{n_k + 1} | \dots, (n_k + 1), \dots \rangle . \end{aligned}$$

Die Normierung ist so, daß man den Teilchenzahloperator wie für Fermionen einführen kann:

$$\hat{N} := \sum_{k=1}^{\infty} \hat{b}_k^+ \hat{b}_k , \quad (1.20)$$

denn es gilt

$$\hat{b}_k^+ \hat{b}_k | \dots, n_k, \dots \rangle = \sqrt{n_k} \hat{b}_k^+ | \dots, (n_k - 1), \dots \rangle = n_k | \dots, n_k, \dots \rangle .$$

Durch Anwendung von Erzeugungs-Operatoren auf das Vakuum man kann alle Funktionen vom Typ (1.10) generieren:

$$|n_1 n_2 n_3 \dots \rangle = \prod_{k=1}^{\infty} \frac{(\hat{b}_k^+)^{n_k}}{\sqrt{n_k!}} |0\rangle .$$

\hat{b} und \hat{b}^+ sind zueinander adjungiert, und es gelten die folgenden Vertauschungsrelationen:

$$\left[\hat{b}_l, \hat{b}_k \right] = 0; \quad \left[\hat{b}_l^+, \hat{b}_k^+ \right] = 0; \quad \left[\hat{b}_l, \hat{b}_k^+ \right] = \delta_{l,k}. \quad (1.21)$$

Beweis: für $k \neq l$

$$\begin{aligned}\hat{b}_k^+ \hat{b}_l |\Phi_c\rangle &= \sqrt{n_k + 1} \sqrt{n_l} |\cdots n_l \cdots n_{k+1} \cdots\rangle ; \\ \hat{b}_l \hat{b}_k^+ |\Phi_c\rangle &= \sqrt{n_k + 1} \sqrt{n_l} |\cdots n_l \cdots n_{k+1} \cdots\rangle\end{aligned}$$

d.h. Operatoren vertauschen. Für $k = l$

$$\begin{aligned}\hat{b}_k^+ \hat{b}_k |\Phi_c\rangle &= \sqrt{n_k} \sqrt{n_k} |\cdots n_k \cdots\rangle ; \\ \hat{b}_k \hat{b}_k^+ |\Phi_c\rangle &= \sqrt{n_k + 1} \sqrt{n_k + 1} |\cdots \cdots n_k \cdots\rangle .\end{aligned}$$

also $\hat{b}_k \hat{b}_k^+ - \hat{b}_k^+ \hat{b}_k = 1$.

Die Darstellung von Einteilchen- und Zweiteilchen-Operatoren ist für Bosonen identisch mit jener für Fermionen:

$$\hat{\mathcal{H}}_0 = \sum_{i=1}^N \hat{h}(x_i) = \sum_{i,j=1}^{\infty} \langle i | \hat{h} | j \rangle \hat{b}_i^+ \hat{b}_j \quad (1.22)$$

$$\hat{V} = \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j=1 \\ i \neq j}}^N \hat{v}(x_i, x_j) = \frac{1}{2} \sum_{i,j,k,l=1}^{\infty} \langle i j | \hat{v} | k l \rangle \hat{b}_i^+ \hat{b}_j^+ \hat{b}_l \hat{b}_k \quad (1.23)$$

1.7 Unitäre Transformationen und Feldoperatoren

Feste Orthonormalbasis: $\{\varphi_k(x)\}$

Übergang zu einer *anderen* Orthonormalbasis: $\{\chi_k(x)\}$:

$$\varphi_k(x) = \sum_j D_{kj} \chi_j(x) \quad (1.24)$$

Basen sind orthonormal \Rightarrow Transformation unitär:

$$\mathbf{D}^+ \cdot \mathbf{D} = \mathbf{1} = \mathbf{D} \cdot \mathbf{D}^+.$$

Umkehrtransformation:

$$\chi_k(x) = \sum_j (D^+)_{kj} \varphi_j(x) = \sum_j D_{jk}^* \varphi_j(x). \quad (1.25)$$

Die Wellenfunktion $\varphi_k(x)$ ist die x -Darstellung des abstrakten Hilbertraumvektors $\hat{a}_k^+ |0\rangle$, d.h. es gilt

$$\begin{aligned} \langle x | \hat{a}_k^+ |0\rangle &= \varphi_k(x) = \sum_j D_{kj} \chi_j(x) \\ &= \sum_j D_{kj} \langle x | \hat{c}_j^+ |0\rangle = \langle x | \sum_j D_{kj} \hat{c}_j^+ |0\rangle . \end{aligned}$$

Die Wellenfunktion $\chi_j(x)$ ist die x -Darstellung des Hilbertraumvektors $\hat{c}_j^+ |0\rangle$, daher muß für die Erzeugungs-Operatoren gelten:

$$\hat{a}_k^+ = \sum_j D_{kj} \hat{c}_j^+ ; \quad (1.26)$$

$$\hat{c}_k^+ = \sum_j D_{jk}^* \hat{a}_j^+ . \quad (1.27)$$

⇒ Der Übergang zu einer neuen Einteilchenbasis entspricht einer unitären Transformation der Erzeugungs-Operatoren.

Definieren den Vernichtungs-Operator als den zu \hat{c}_j^+ adjungierten Operator:

$$\hat{c}_j := (\hat{c}_j^+)^+$$

dann folgt die Relation zu den Vernichtungs-Operatoren \hat{a}_k :

$$\begin{aligned} \langle \Psi | \hat{a}_k | \Phi \rangle &= \langle \Phi | \hat{a}_k^+ | \Psi \rangle^* = \langle \Phi | \sum_j D_{kj} \hat{c}_j^+ | \Psi \rangle^* \\ &= \langle \sum_j D_{kj} \hat{c}_j^+ \Psi | \Phi \rangle = \sum_j D_{kj}^* \langle \hat{c}_j^+ \Psi | \Phi \rangle \\ &= \sum_j D_{kj}^* \langle \Psi | \hat{c}_j | \Phi \rangle = \langle \Psi | \sum_j D_{kj}^* \hat{c}_j | \Phi \rangle \end{aligned}$$

also:

$$\hat{a}_k = \sum_j D_{kj}^* \hat{c}_j . \quad (1.28)$$

Umkehrung:

$$\sum_k D_{ki} \hat{a}_k = \sum_j \underbrace{\sum_k D_{ki} \cdot D_{kj}^*}_{=\delta_{ij}} \hat{c}_j = \hat{c}_i . \quad (1.29)$$

Unitär transformierte Erzeugungs- und Vernichtungs-Operatoren erfüllen dieselben Vertauschungsrelationen wie die ursprünglichen Operatoren, z.B. aus $\{\hat{a}_l^+, \hat{a}_k\} = \delta_{lk}$ folgt:

$$\{\hat{c}_l^+, \hat{c}_k\} = \sum_{ij} D_{il} D_{jk}^* \underbrace{\{\hat{a}_i^+, \hat{a}_j\}}_{=\delta_{ij}} = \sum_j D_{jl} D_{jk}^* = \delta_{lk} .$$

Eine spezielle Basistransformation:

als neue Basis wählen wir Eigenfunktionen des x -Operators in x -Darstellung (x steht für $\{\mathbf{r}, s\}$), d.h. δ -Funktionen:

$$\chi_k(y) \quad \text{entspricht} \quad \delta(x - y) ;$$

wo y die Variable ist und x die Rolle von k spielt und die Funktionen numeriert. Bedeutung: das Teilchen mit bestimmtem Spinwert ist an bestimmtem Ort lokalisiert. Einzelnen $\delta(x - y)$ entsprechen keine eigentlichen Einteilchen-Wellenfunktionen (wegen der Unschärferelation), bilden allerdings eine mögliche Entwicklungsbasis für solchen Funktionen. Das System von δ -Funktionen ist

1). vollständig, da für eine beliebige $f(y)$ gilt

$$f(y) = \int dx f(x) \delta(x - y) ;$$

2). orthogonal:

$$\int dy \delta(x - y) \delta(z - y) = \delta(x - z) .$$

Die obige Basistransformation

$$\varphi_j(y) = \sum_k D_{jk} \chi_k(y)$$

nimmt jetzt folgende Gestalt an:

$$\varphi_j(y) = \int dx \varphi_j(x) \delta(x - y)$$

Die entsprechende Erzeugungs- bzw. Vernichtungs-Operatoren

$$\hat{c}_k^+ = \sum_j D_{jk}^* \hat{a}_j^+ \Rightarrow \hat{\Psi}^+(x) = \sum_j \varphi_j^*(x) \hat{a}_j^+ \quad (1.30)$$

$$\hat{\Psi}(x) = \sum_j \varphi_j(x) \hat{a}_j^+ \quad (1.31)$$

werden **Feldoperatoren** genannt. Sie erfüllen dieselben Vertauschungsrelationen, wie die ursprünglichen \hat{a}_i^+, \hat{a}_i bzw. \hat{b}_i^+, \hat{b}_i :
für Fermionen

$$\begin{aligned} \{\hat{\Psi}(x), \hat{\Psi}(x')\} &= 0; \\ \{\hat{\Psi}^+(x), \hat{\Psi}^+(x')\} &= 0; \\ \{\hat{\Psi}(x), \hat{\Psi}^+(x')\} &= \delta(x - x'); \end{aligned} \quad (1.32)$$

für Bosonen

$$\begin{aligned} [\hat{\Psi}(x), \hat{\Psi}(x')] &= 0; \\ [\hat{\Psi}^+(x), \hat{\Psi}^+(x')] &= 0; \\ [\hat{\Psi}(x), \hat{\Psi}^+(x')] &= \delta(x - x'). \end{aligned} \quad (1.33)$$

Die Darstellung von Einteilchen- und Zweiteilchen-Operatoren durch die Feldoperatoren lautet für Fermionen und Bosonen:

$$\hat{\mathcal{H}}_0 = \int dx \hat{\Psi}^+(x) h(x) \hat{\Psi}(x); \quad (1.34)$$

$$\hat{V} = \iint dx dx' \hat{\Psi}^+(x) \hat{\Psi}^+(x') v(x, x') \hat{\Psi}(x') \hat{\Psi}(x). \quad (1.35)$$

Man sieht sofort, daß das Einsetzen von (1.30) und (1.31) in Gl.(1.32) bzw. (1.33) unmittelbar Gl.(1.16) bzw. (1.17) ergibt.

1.8 Dichteoperatoren

Ein Betragsquadrat der Vielteilchen-Wellenfunktion

$$\Psi^*(x_1, x_2, \dots, x_N) \Psi(x_1, x_2, \dots, x_N)$$

stellt die Wahrscheinlichkeitsdichte dar, das Teilchen 1 um $\{\mathbf{r}, \sigma\} = x_1$, Teilchen 2 um x_2 usw. zu finden. Die Integration in allen Variablen liefert die Wahrscheinlichkeit, alle Teilchen mit irgendwelchen Spins irgendwo zu finden, und zwar 1. Die Integration in $N - 1$ Variablen erhält eine freie Variable und hat (mit entsprechender Normierung) die Bedeutung einer **Teilchendichte**, die als Diagonale von **Dichtematrix** betrachtet werden kann. Explizit:

$$\rho_{\Psi}(x) = N \int dx_2, \dots, dx_N \Psi^*(x, x_2, \dots, x_N) \Psi(x, x_2, \dots, x_N). \quad (1.36)$$

$$\int dx \rho(x) = N \quad (\text{Teilchenzahl}).$$

Dichtematrix:

$$\gamma_{\Psi}(x, x') = N \int dx_2, \dots, dx_N \Psi^*(x', x_2, \dots, x_N) \Psi(x, x_2, \dots, x_N). \quad (1.37)$$

$$\rho_{\Psi}(x) = \gamma_{\Psi}(x, x)$$

Für eine Slater-Determinante die Dichtematrix hat die Form:

$$\gamma_{\Phi}(x, x') = \sum_{k=1}^N \varphi_k^*(x') \varphi_k(x). \quad (1.38)$$

Beweis:

$$\Phi(x_1, \dots, x_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_P \text{sign}(P) \varphi_{P(1)}(x_1) \cdots \varphi_{P(N)}(x_N);$$

$$\begin{aligned} & \int dx_2, \dots, dx_N \Phi^*(x', x_2, \dots, x_N) \Phi(x, x_2, \dots, x_N) \\ &= \frac{1}{N!} \sum_{P_1} \sum_{P_2} \text{sign}(P_1) \text{sign}(P_2) \varphi_{P_1(1)}^*(x') \varphi_{P_2(1)}(x) \int dx_2 \varphi_{P_1(2)}^*(x_2) \varphi_{P_2(2)}(x_2) \cdots \\ & \quad \cdots \underbrace{\int dx_i \varphi_{P_1(i)}^*(x_i) \varphi_{P_2(i)}(x_i)}_{\delta_{P_1(i)P_2(i)}} \cdots \int dx_N \varphi_{P_1(N)}^*(x_N) \varphi_{P_2(N)}(x_N). \end{aligned}$$

Da in der zweiten Summe nur die Glieder $P_2(i) = P_1(i)$ für $i = 2, \dots, N$ und daher auch nur $P_2(1) = P_1(1)$ nicht verschwinden, ergibt sich

$$\gamma_{\Phi}(x, x') = \frac{1}{N!} \sum_P \varphi_{P(1)}^*(x') \varphi_{P(1)}(x).$$

Die Summe enthält insgesamt $N!$ Permutationen, die N unterschiedlichen Werte von $P(1)$, und zwar 1 bis N , liefern und für jeden von denen noch $(N-1)!$ Möglichkeiten darstellen, die Indizes $2 \cdots N$ zu permutieren. Da diese Indizes gar nicht in der Summe vorkommen, sind alle diese $(N-1)!$ Beiträge identisch, d.h.

$$\sum_P \varphi_{P(1)}^*(x') \varphi_{P(1)}(x) = (N-1)! \sum_{i=1}^N \varphi_i^*(x') \varphi_i(x);$$

daraus folgt Gl.(3.12).

Wir betrachten im weiteren die Teilchendichte als **Erwartungswert eines Dichteoperators**.

Einteilchenfall \rightarrow zwei Formen des Dichteoperators, $\hat{\rho}(x)$ und n_ν *rightarrow* Verallgemeinerung auf N Teilchen.

Die explizite Form des Dichteoperators hängt davon ab, ob er in Hilbertraum von x -abhängigen Funktionen oder in Hilbertraum aller möglichen Slater-Determinanten wirkt. Z.B. für ein Teilchen in einem Zustand ν es ist

$$\begin{aligned} \rho_\nu(x) &= \varphi_\nu^*(x) \cdot \varphi_\nu(x) = \langle \nu | x \rangle \langle x | \nu \rangle \\ &= \langle \nu | [| x \rangle \langle x |] | \nu \rangle \quad \text{oder} \\ &= \langle x | [| \nu \rangle \langle \nu |] | x \rangle \end{aligned}$$

Es gibt folglich zwei Möglichkeiten, einen Dichteoperator zu definieren:

$$(a) \quad \hat{\rho}(x) := | x \rangle \langle x |$$

$\Rightarrow \rho_\nu(x)$ ist der Erwartungswert des Operators $\hat{\rho}(x)$ bezüglich des Einteilchenzustandes $| \nu \rangle$;

$$\rho_\nu(x) = [\rho_{\nu\nu'}(x)]_{\nu\nu} = [\varphi_\nu^*(x) \varphi_{\nu'}(x)]_{\nu\nu},$$

$$(b) \quad \hat{n}_\nu := | \nu \rangle \langle \nu |$$

$\Rightarrow \rho_\nu(x)$ ist der Erwartungswert des Operators \hat{n}_ν bezüglich der Einteilchenwellenfunktion $| x \rangle$;

$$\rho_\nu(x) = n_\nu(x, x')|_{x=x'} = [\varphi_\nu^*(x) \varphi_\nu(x')]_{x=x'}.$$

Die ν -Darstellung des Operators $\hat{\rho}(x)$ ist explizit oben dargestellt. Wie sieht die x -Darstellung (Ort-Spin-Darstellung) dieses Operators aus?

$$\begin{aligned} \langle x'_1 | \hat{\rho}(x) | x_1 \rangle &= \langle x'_1 | x \rangle \langle x | x_1 \rangle \\ &= \delta(x'_1 - x) \cdot \delta(x - x_1) \\ &= \delta(x'_1 - x_1) \cdot \delta(x - x_1) . \end{aligned}$$

x'_1, x_1 sind hier zwei beliebige Werte der Ort-Spin-Variable für Teilchen 1. Matrixelemente sind in (x'_1, x_1) diagonal
 \Rightarrow Dichteoperator ist lokal und gleich

$$\hat{\rho}(x) = \delta(x - x_1)$$

(x_1 ist die momentane tatsächliche Koordinate des Teilchens 1; x ist die freie Variable und darf beliebige Werte in \mathbf{x} -Raum annehmen).

Verallgemeinerung auf N Teilchen; Möglichkeit (a):

$$\hat{\rho}(x) = \sum_{i=1}^N \delta(x - x_i)$$

Wir überprüfen, daß diese Definition auch für die Vielteilchenwellenfunktion zum richtigen Erwartungswert von Dichte führt:

$$\begin{aligned} \langle \Psi | \hat{\rho} | \Psi \rangle &= \int d^N x \Psi^*(x_1, \dots, x_N) \left[\sum_{i=1}^N \delta(x - x_i) \right] \Psi(x_1, \dots, x_N) \\ &= \int dx_2 \dots dx_N \Psi^*(x, x_2, \dots, x_N) \Psi(x, x_2, \dots, x_N) \\ &+ \int dx_1 dx_3 \dots dx_N \underbrace{\Psi^*(x_1, x, x_3, \dots, x_N)}_{\iff -1 \text{ für Fermionen} \quad +1 \text{ für Bosonen}} \underbrace{\Psi(x_1, x, x_3, \dots, x_N)}_{\iff -1 \text{ für Fermionen} \quad +1 \text{ für Bosonen}} \\ &+ \dots \\ &= N \int dx_2 \dots dx_N \Psi^*(x, x_2, \dots, x_N) \Psi(x, x_2, \dots, x_N) \\ &= \rho_{\Psi}(x) . \end{aligned}$$

Darstellung in zweiter Quantisierung:

$$\hat{\rho}(x) = \sum_{i,j=1}^{\infty} \langle i | \hat{\sigma} | j \rangle \hat{c}_i^+ \hat{c}_j$$

wie für jeden Einteilchen- (= lokalen) Operator, vgl. Gl.(1.16), mit

$$\langle i | \hat{\sigma} | j \rangle = \int dy \varphi_i^*(y) \delta(x-y) \varphi_j(y) = \varphi_i^*(x) \varphi_j(x) ;$$

$$\hat{\rho}(x) = \sum_{i,j=1}^{\infty} \varphi_i^*(x) \hat{c}_i^+ \varphi_j(x) \hat{c}_j = \hat{\Psi}^+(x) \hat{\Psi}(x) . \quad (1.39)$$

Interpretation: der Operator $\hat{\Psi}^+(x) \hat{\Psi}(x)$ zählt die Teilchen im Zustand x (= am Ort \mathbf{r} mit Spin s). Die Integration von $\hat{\rho}(x)$ über alle x ergibt den Teilchenzahloperator:

$$\begin{aligned} \int dx \hat{\rho}(x) &= \int dx \hat{\Psi}^+(x) \hat{\Psi}(x) = \sum_{i,j=1}^{\infty} \hat{c}_i^+ \hat{c}_j \underbrace{\int dx \varphi_i^*(x) \varphi_j(x)}_{\delta_{ij}} \\ &= \sum_{i=1}^{\infty} \hat{c}_i^+ \hat{c}_i = \hat{N} . \end{aligned}$$

Möglichkeit (b) – Verallgemeinerung von \hat{n}_ν auf ein N -Teilchensystem:

$$\hat{n}_\Psi = \sum_{k,l=1}^{\infty} |k\rangle n_{kl} \langle l|$$

mit $n_{kl} = \langle \Psi | \hat{c}_l^+ \hat{c}_k | \Psi \rangle$. Dann gilt

$$\begin{aligned} \langle x | \hat{n}_\Psi | x \rangle &= \sum_{k,l=1}^{\infty} \langle x | k \rangle n_{kl} \langle l | x \rangle \\ &= \sum_{k,l=1}^{\infty} \varphi_l^*(x) \varphi_k(x) \langle \Psi | \hat{c}_l^+ \hat{c}_k | \Psi \rangle \\ &= \langle \Psi | \hat{\rho}(x) | \Psi \rangle = \rho_\Psi(x) . \end{aligned}$$

n_{kl} sind die Matrixelemente des Operators \hat{n}_Ψ bezüglich der zugrundeliegenden Einteilchenbasis:

$$\langle i | \hat{n}_\Psi | j \rangle = \sum_{k,l=1}^{\infty} \underbrace{\langle i | k \rangle}_{=\delta_{ik}} n_{kl} \underbrace{\langle l | j \rangle}_{=\delta_{lj}} = n_{ij} .$$

Die Matrix n_{kl} ist hermitesch, denn

$$\begin{aligned} n_{kl}^* &= \langle \Psi | \hat{c}_l^+ \hat{c}_k | \Psi \rangle^* \\ &= \langle \Psi | (\hat{c}_l^+ \hat{c}_k)^+ | \Psi \rangle \\ &= \langle \Psi | \hat{c}_k^+ \hat{c}_l | \Psi \rangle = n_{lk} . \end{aligned}$$

\Rightarrow man kann eine unitäre Transformation finden, die n_{kl} diagonalisiert:

$$(\mathbf{D}^+ \mathbf{n} \mathbf{D})_{kl} = n_l \delta_{kl} .$$

Die Matrixelemente auf der Diagonalen ergeben sich aus

$$\begin{aligned} n_l &= \sum_{kj} (D^+)_{lk} n_{kj} D_{jl} \\ &= \sum_{kj} D_{kl}^* D_{jl} \langle \Psi | \hat{c}_j^+ \hat{c}_k | \Psi \rangle \\ &= \langle \Psi | \left(\sum_j D_{jl} \hat{c}_j^+ \right) \left(\sum_k D_{kl}^* \hat{c}_k \right) | \Psi \rangle . \end{aligned}$$

Setzen wir

$$\hat{a}_l := \sum_k D_{kl}^* \hat{c}_k \quad \text{und} \quad \hat{a}_l^+ := \sum_j D_{jl} \hat{c}_j^+ ,$$

so sind \hat{a}_l^+ und \hat{a}_l zueinander adjungierte Operatoren, und es gilt:

$$n_l = \langle \Psi | \hat{a}_l^+ \hat{a}_l | \Psi \rangle .$$

Mit Einteilchenbasis $\langle x | \hat{a}_l^+ | 0 \rangle$ ist die Matrix n_{kl} diagonal, und der Operator \hat{n}_Ψ hat folgende Form:

$$\hat{n}_\Psi = \sum_{k=1}^{\infty} n_k |k\rangle \langle k| . \quad (1.40)$$

Der Diagonalwert n_l stellt die Besetzungswahrscheinlichkeit für das Orbital $|k\rangle$ im Vielteilchenzustand $|\Psi\rangle$ dar.

$\hat{\rho}(x)$ ist ein Operator im Vielteilchen-Hilbertraum; \hat{n}_Ψ ist ein Operator im Einteilchen-Hilbertraum. Die Spur von \hat{n}_Ψ ist die Teilchenzahl:

$$\text{Sp}(\hat{n}_\Psi) = \int dx \langle x | \hat{n}_\Psi | x \rangle = \int dx \rho_\Psi(x) = N .$$

Erwartungswert eines beliebigen Einteilchen-Operators

$$\hat{F} = \sum_{i=1}^N \hat{f}(x_i) = \sum_{i,j=1}^{\infty} \langle i | \hat{f} | j \rangle \hat{c}_i^+ \hat{c}_j$$

[vgl. Gl.(1.16)] läßt sich als Spur schreiben:

$$\begin{aligned} \langle \Psi | \hat{F} | \Psi \rangle &= \sum_{i,j=1}^{\infty} \langle i | \hat{f} | j \rangle \underbrace{\langle \Psi | \hat{c}_i^+ \hat{c}_j | \Psi \rangle}_{=n_{ji}} \\ &= \sum_{i,j=1}^{\infty} \langle i | \hat{f} | j \rangle \langle j | \hat{n}_{\Psi} | i \rangle = \text{Sp}(\hat{f} \hat{n}_{\Psi}) . \end{aligned}$$

Chapter 2

Berechnungsmethoden

Ausgangspunkt: Hamilton-Operator eines Vielteilchensystems ist explizit bekannt; die Vielteilchen-Wellenfunktionen lassen sich in das vollständige Basissystem der Slater-Determinanten entwickeln.

Schritte:

- Zweiteilchen-Operator in $\hat{\mathcal{H}}$ durch einen effektiven Einteilchen-Operator approximieren und Einteilchen-Wellenfunktionen berechnen, die die gesuchte Slater-Determinante bilden
⇒ Hartree-Fock;
- Wechselwirkung mehrerer Slater-Determinanten
⇒ *configuration interaction* (CI)-Verfahren;
- *Nicht* nach Vielteilchen-Wellenfunktion suchen, sondern physikalisch relevante Information aus Teilchendichte (-Matrizen) extrahieren
⇒ *density functional theory* (DFT).

2.1 Hartree-Fock-Verfahren

Exakter Hamilton-Operator des Systems:

$$\hat{\mathcal{H}} = \sum_{i=1}^N \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + u(x_i) \right) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N v(x_i, x_j) .$$

Wir nehmen an, daß die Lösung der Schrödinger-Gleichung als \Rightarrow eine \Leftarrow Slater-Determinante $\Phi = 1/\sqrt{N!} \det\{\varphi_i(x_i)\}$, wenn auch näherungsweise, darstellbar ist, und suchen nach dieser Determinante – d.h. nach den Einteilchenfunktionen, aus denen sie besteht. Die gesuchten Einteilchenfunktionen sollen den Erwartungswert der Energie minimieren. Variation der Einteilchenfunktionen $\varphi_\alpha(x)$ ergibt:

$$\frac{\delta}{\delta \varphi_\alpha^*(x)} \left[\langle \Phi | \hat{\mathcal{H}} | \Phi \rangle - \sum_{i=1}^N \varepsilon_i \int dy \varphi_i(y) \varphi_i^*(y) \right] = 0. \quad (2.1)$$

$$\left[\begin{array}{l} \text{Genauer: } \delta \varphi_\alpha \rightarrow \delta(\text{Re}\varphi_\alpha) + \delta(\text{Im}\varphi_\alpha) \rightarrow \delta \varphi_\alpha + \delta \varphi_\alpha^* \\ \rightarrow \text{zwei zueinander konjugiert komplexe Gleichungen.} \end{array} \right]$$

Die Lagrangeparameter ε_i berücksichtigen die Nebenbedingung, daß die Einteilchenorbitale normiert sein sollen.

Der Erwartungswert von $\hat{\mathcal{H}}$ läßt sich nach Gl.(1.18, 1.19) berechnen, mit $\hat{h} = \hat{t} + \hat{u}$:

$$\begin{aligned} \langle \Phi | \hat{\mathcal{H}} | \Phi \rangle &= \sum_{i=1}^N \langle c_i | \hat{h} | c_i \rangle \\ &+ \frac{1}{2} \left[\underbrace{\sum_{i,j=1}^N \langle c_i c_j | \hat{v} | c_i c_j \rangle}_{\text{direkte Wechselwirkung}} - \sum_{i,j=1}^N \underbrace{\langle c_i c_j | \hat{v} | c_j c_i \rangle}_{\text{Austausch-Wechselwirkung}} \right]. \end{aligned}$$

Ausführlich lauten damit die Variationsgleichungen (2.1):

$$\begin{aligned} 0 &= \frac{\delta}{\delta \varphi_\alpha^*(x)^*} \left\{ \sum_{i=1}^N \int dy \varphi_i^*(y) \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + u(y) \right] \varphi_i(y) \right. \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N \iint dy dy' \varphi_i^*(y) \varphi_j^*(y') v(y, y') \varphi_i(y) \varphi_j(y') \\ &- \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N \iint dy dy' \varphi_i^*(y) \varphi_j^*(y') v(y, y') \varphi_j(y) \varphi_i(y') \\ &\left. - \sum_{i=1}^N \varepsilon_i \int dy \varphi_i^*(y) \varphi_i(y) \right\} \quad \text{für alle } \varphi_\alpha^* ; \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
0 &= \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + u(y) \right] \varphi_\alpha(x) \\
&+ \frac{1}{2} \sum_j^N \int dy' \varphi_j^*(y') v(x, y') \varphi_\alpha(x) \varphi_j(y') + \frac{1}{2} \sum_i^N \int dy \varphi_i^*(y) v(y, x) \varphi_i(y) \varphi_\alpha(x) \\
&- \frac{1}{2} \sum_j^N \int dy' \varphi_j^*(y') v(x, y') \varphi_j(x) \varphi_\alpha(y') - \frac{1}{2} \sum_i^N \int dy \varphi_i^*(y) v(y, x) \varphi_\alpha(y) \varphi_i(x) \\
&- \varepsilon_\alpha \varphi_\alpha(x)
\end{aligned}$$

Dabei sind [weil Coulomb-Wechselwirkung $v(x, y) = v(y, x)$] der 2. und 3. sowie 4. und 5. Term untereinander gleich. Verwenden wir noch die Darstellung (3.12) der Dichte und Dichtematrix für Slater-Determinanten

$$\rho(y) = \sum_{i=1}^N \varphi_i^*(y) \varphi_i(y) \quad \text{und} \quad \rho(x, y) = \sum_{i=1}^N \varphi_i^*(y) \varphi_i(x)$$

so ergibt sich insgesamt

$$\begin{aligned}
&\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + u(x) + \int dy \rho(y) v(x, y) \right] \varphi_\alpha(x) \\
&- \int \rho(x, y) v(x, y) \varphi_\alpha(y) dy = \varepsilon_\alpha \varphi_\alpha(x) . \quad (2.2)
\end{aligned}$$

Dies ist die sogenannte **Hartree-Fock-Gleichung**. Sie hat die Gestalt einer Einteilchengleichung

$$\hat{h}_{\text{HF}} \varphi_\alpha = \varepsilon_\alpha \varphi_\alpha \quad \text{mit} \quad \hat{h}_{\text{HF}} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + \hat{v}_{\text{HF}} ,$$

in der das Hartree-Fock-Potential \hat{v}_{HF} einen nichtlokalen Anteil (den Austausch-Operator) enthält:

$$\hat{v}_{\text{HF}} = u(x) + \int dy \rho(y) v(x, y) - \int \rho(x, y) v(x, y) \underbrace{\hspace{1cm}} dy .$$

\hat{h}_{HF} bezeichnet man manchmal als **Fock-Operator**. Das erste Integral (=direkter Term) beschreibt die Wechselwirkungsenergie eines Elektrons mit der gesamten Elektronenverteilung (inklusive

das betroffene Elektron selbst), der zweite (nichtlokale) Austausch-Term führt die notwendige Korrektur ein. Das Hartree-Fock-Potential ist für alle Einteilchenorbitale gleich und außerdem hermitesch. Beweis [mit Berücksichtigung von

$$\rho^*(x) = \rho(x); \quad v^*(x, y) = v(x, y) = v(y, x); \quad \rho^*(x, y) = \rho(y, x)]:$$

$$\begin{aligned} \langle f | \hat{v}_{\text{HF}} | g \rangle &= \langle f | \hat{u} | g \rangle \\ &+ \int dx f^*(x) \int dy \rho(y) v(x, y) g(x) - \int dx f^*(x) \int dy \rho(x, y) v(x, y) g(y) \\ &= (\langle g | \hat{u} | f \rangle)^* \\ &+ \left[\int dx g^*(x) \int dy \rho(y) v(x, y) f(x) - \int dy g^*(y) \int dx \rho(y, x) v(y, x) f(x) \right]^* \\ &= (\langle g | \hat{v}_{\text{HF}} | f \rangle)^* . \end{aligned}$$

Folgerungen: \hat{h}_{HF} hermitesch \rightarrow Eigenwerte ε_α reel und Eigenfunktionen φ_α orthogonal.

Der direkte und der Austausch-Term des Hartree-Fock-Potentials hängen (via ρ) von den noch zu bestimmenden Einteilchen-Orbitalen ab.

Selbstkonsistentes Verfahren:

1). Anfangsnäherung $\varphi_i^{(0)}(x)$, $i = 1, \dots, N$

\Downarrow

2). Berechnung der Dichtematrix und des HF-Potentials;

\Downarrow

3). Lösen die Eigenwertgleichung

$$\hat{h}_{\text{HF}} \varphi_\alpha = \varepsilon_\alpha \varphi_\alpha$$

(Wichtig: diese besitzt im allgemeinen unendlich viele Lösungen!)

\Downarrow

4). Auswahl der zu den N niedrigsten Eigenwerten gehörenden Einteilchenorbitale $\varphi_\alpha^{(\text{neu})}$

\Downarrow

Wieder Schritt 2) usw. Wenn die in 4) ausgewählten Einteilchenorbitale sich nach den Schritten 2–4 wieder selbst reproduzieren,

spricht man von **Selbstkonsistenz**, dann ist das HF-Gleichungssystem gelöst.

Bedeutung der Lagrange-Multiplikatoren ε_α

Sind die Einteilchenlösungen bekannt, so kann man explizit die Lagrange-Multiplikatoren ε_α berechnen. Man multipliziere die Hartree-Fock Gleichung (2.2) mit $\varphi_\alpha^*(x)$ und integriere in x , so ergibt sich

$$\begin{aligned} & \int dx \varphi_\alpha^*(x) \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + u(x) \right] \varphi_\alpha(x) \\ & + \sum_{j=1}^N \int \int dx dy \varphi_\alpha^*(x) \varphi_j^*(y) v(x, y) \varphi_\alpha(x) \\ & - \sum_{j=1}^N \int \int dx dy \varphi_\alpha^*(x) \varphi_j^*(y) v(x, y) \varphi_j(x) \varphi_\alpha(y) = \varepsilon_\alpha ; \end{aligned}$$

oder in kompakter Form:

$$\varepsilon_\alpha = \langle \alpha | \hat{t} + \hat{u} | \alpha \rangle + \sum_{j=1}^N [\langle \alpha j | \hat{v} | \alpha j \rangle - \langle \alpha j | \hat{v} | j \alpha \rangle] .$$

Andererseits ist die totale Energie, d.h. Erwartungswert des Hamilton-Operators (den wir früher variiert haben),

$$E_{\text{HF}} = \sum_{i=1}^N \langle i | \hat{t} + \hat{u} | i \rangle + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N [\langle ij | \hat{v} | ij \rangle - \langle ij | \hat{v} | ji \rangle] ; \quad (2.3)$$

daher aus der Summation von ε_α über alle α

$$\sum_{i=1}^N \varepsilon_i = \sum_{i=1}^N \langle i | \hat{t} + \hat{u} | i \rangle + \sum_{i,j=1}^N [\langle ij | \hat{v} | ij \rangle - \langle ij | \hat{v} | ji \rangle]$$

folgt:

$$E_{\text{HF}} = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i - \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N [\langle ij | \hat{v} | ij \rangle - \langle ij | \hat{v} | ji \rangle] .$$

Das erste Glied dominiert, und die zweite Summe ist bloß die Korrektur zur totalen Energie, die aus der Pauli-Prinzip bzw. Antivertauschungsrelationen für Erzeugungs/Vernichtungsoperatoren für Fermionen folgt (direkte und Austausch-Wechselwirkung sind nicht identisch). Betrachten wir nun die **Ionisierungsenergie**, d.h. für die Entfernung *eines* Teilchens im Zustand k notwendige Energie. In der Annahme (=Näherung), daß die Einteilchen-Orbitale ändern sich dabei nicht (keine Relaxation), es folgt das **Theorem von Koopmans**:

$$I_k = E_{\text{HF}}(N - 1_k) - E_{\text{HF}}(N) = -\varepsilon_k. \quad (2.4)$$

Beweis:

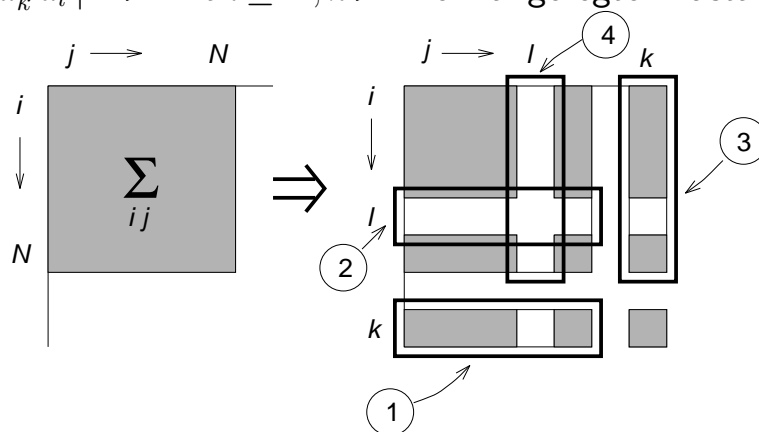
$$\begin{aligned}
E_{\text{HF}}(N-1_k) &= \sum_{\substack{i=1 \\ i \neq k}}^N \langle i | \hat{t} + \hat{u} | i \rangle + \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j=1 \\ i \neq k, j \neq k}}^N [\langle ij | \hat{v} | ij \rangle - \langle ij | \hat{v} | ji \rangle] \\
&= \sum_{i=1}^N \langle i | \hat{t} + \hat{u} | i \rangle - \langle k | \hat{t} + \hat{u} | k \rangle \\
&+ \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N [\langle ij | \hat{v} | ij \rangle - \langle ij | \hat{v} | ji \rangle] \\
&- \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N [\langle ik | \hat{v} | ik \rangle - \langle ik | \hat{v} | ki \rangle] \quad (j = k) \\
&\quad \Downarrow \qquad \qquad \qquad \Downarrow \quad =, \text{ wegen } \langle ij | \hat{v} | kl \rangle = \langle ji | \hat{v} | lk \rangle \\
&- \frac{1}{2} \sum_{j=1}^N [\langle kj | \hat{v} | kj \rangle - \langle kj | \hat{v} | jk \rangle] \quad (i = k) \\
&+ \frac{1}{2} [\langle kk | \hat{v} | kk \rangle - \langle kk | \hat{v} | kk \rangle] \quad (i = j = k) \quad \Rightarrow \quad = 0 \\
&= E_{\text{HF}} - \langle k, | \hat{t} + \hat{u} | k \rangle - \underbrace{\sum_{j=1}^N [\langle kj | \hat{v} | kj \rangle - \langle kj | \hat{v} | jk \rangle]}_{\varepsilon_k}.
\end{aligned}$$

2.2 Angeregte Zustände in der HF-Näherung

In jeder Iteration des Hartree-Fock-Verfahrens beim Lösen der Eigenwertgleichung bekommt man mehrere (prinzipiell unendlich viele) Einteilchenfunktionen, die werden dann nach ihren Energieeigenwerte angeordnet und jeweils N mit niedrigsten Energien weiter gebraucht. Welche Bedeutung haben die unbesetzte Orbitale? Wir betrachten im einzelnen:

- Hartree-Fock-Abschätzung für Anregungsenergie;
- Stabilität der Hartree-Fock-Lösung vs. Einteilchenanregungen.

Sei $|\Phi\rangle$ eine Slater-Determinante aus N Funktionen, so ist $|\Phi'\rangle = \hat{a}_k^+ \hat{a}_l |\Phi\rangle$ mit $l \leq N, k > N$ ein angeregter Zustand.



Erwartungswert der Energie für diesen Zustand [Vgl. Gl. (2.3)] ist:

$$\begin{aligned}
 E_{\text{HF}}(N - 1_l + 1_k) &= E_{\text{HF}}(N) + \langle k | \hat{t} + \hat{u} | k \rangle - \langle l | \hat{t} + \hat{u} | l \rangle \\
 (1) \quad &+ \frac{1}{2} \sum_{j=1}^N [\langle kj | \hat{v} | kj \rangle - \langle kj | \hat{v} | jk \rangle] - \frac{1}{2} [\langle kl | \hat{v} | kl \rangle - \langle kl | \hat{v} | lk \rangle] \\
 (2) \quad &- \frac{1}{2} \sum_{j=1}^N [\langle lj | \hat{v} | lj \rangle - \langle lj | \hat{v} | jl \rangle] \\
 (3) \quad &+ \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N [\langle ik | \hat{v} | ik \rangle - \langle ik | \hat{v} | ki \rangle] - \frac{1}{2} [\langle lk | \hat{v} | lk \rangle - \langle lk | \hat{v} | kl \rangle] \\
 (4) \quad &- \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N [\langle il | \hat{v} | il \rangle - \langle il | \hat{v} | li \rangle]
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= E_{\text{HF}}(N) + \langle k | \hat{t} + \hat{u} | k \rangle - \langle l | \hat{t} + \hat{u} | l \rangle \\
&\quad + \sum_{i=1}^N [\langle ik | \hat{v} | ik \rangle - \langle ik | \hat{v} | ki \rangle] - [\langle kl | \hat{v} | kl \rangle - \langle kl | \hat{v} | lk \rangle] \\
&\quad - \sum_{i=1}^N [\langle il | \hat{v} | il \rangle - \langle il | \hat{v} | li \rangle] \\
&= E_{\text{HF}}(N) + \varepsilon_k - \varepsilon_l - [\langle kl | \hat{v} | kl \rangle - \langle kl | \hat{v} | lk \rangle] .
\end{aligned}$$

In der HF-Näherung stehen die unbesetzte Orbitale mit N Teilchen in Wechselwirkung und nicht, wie es für das Orbital eines angeregten Zustandes korrekt wäre, mit $N-1$.

Folgerungen: in einem System mit wenigen Teilchen (z.B. neutrales Atom) ist die Asymptotik der angeregten Zuständen falsch. Grund: Das HF-Potential für einen unbesetzten Zustand ist abgeschirmtes Coulomb-Potential $\sim e^{-r}$; in Wirklichkeit soll die Kernladung Z mit nur $Z-1$ Elektronen abgeschirmt werden

→ Potential $\sim r^{-1}$

→ unbesetzte Orbitale zu schwach gebunden.

Wir zeigen nun, daß der Energie-Erwartungswert gegen Einteilchen-Anregungen stationär ist. Aus Gl.(??) es folgt:

$$\begin{aligned}
\langle \Psi | \mathcal{H} | \Psi \rangle &= \langle \Phi | \mathcal{H} | \Phi \rangle + \sum_{\substack{k>N \\ l \leq N}} A_l^k \langle \Phi | \mathcal{H} | \hat{a}_k^+ \hat{a}_l \Phi \rangle + k.a. \\
&\quad + \sum_{\substack{i>k>N \\ m<l \leq N}} A_{lm}^{ki} \langle \Phi | \mathcal{H} | \hat{a}_i^+ \hat{a}_k^+ \hat{a}_m \hat{a}_l \Phi \rangle + \dots
\end{aligned}$$

Zu zeigen ist: $\langle \Phi | \mathcal{H} | \hat{a}_k^+ \hat{a}_l \Phi \rangle = 0$

⇒ **Brillouin-Theorem**. Beweis: Erwartungswert des Hamiltonoperators ist gegen Variationen der Einteilchenzuständen stationär, d.h.

$$\frac{\delta \langle \Phi | \mathcal{H} | \Phi \rangle}{\delta \langle \Phi | \Phi \rangle} = 0,$$

natürlich für infinitesimalen Variationen, aber von allgemeiner Form. Wir variieren nun den Orbital $\varphi_l(x)$ in der Slater-Determinante so, daß sie eine Abmischung von unbesetzten Orbital $\psi(x) = \varphi_k(x)$

bekommt, $\delta\varphi_l(x) = \eta\psi(x)$. Dann ist offensichtlich

$$\begin{aligned}
 |\Phi_l^k\rangle &= |\Phi\rangle + \eta|\chi\rangle \sim \begin{vmatrix} \varphi_1(x_1) & \varphi_1(x_2) & \cdots \\ \cdots & \cdots & \cdots \\ (\varphi_l + \eta\psi)(x_1) & (\varphi_l + \eta\psi)(x_2) & \cdots \\ \cdots & \cdots & \cdots \\ \varphi_N(x_1) & \varphi_N(x_2) & \cdots \end{vmatrix} \\
 &= \det[\varphi_1, \dots, \varphi_l, \dots] + \eta \det[\varphi_1, \dots, \psi, \dots].
 \end{aligned}$$

Die Variationsbedingung ergibt 0 (wie bei jeder Variation) und lautet:

$$0 = \frac{\partial}{\partial \eta} \frac{\langle \Phi | \mathcal{H} | \Phi \rangle + \eta \langle \Phi | \mathcal{H} | \chi \rangle}{\underbrace{\langle \Phi | \Phi \rangle}_{=1} + \eta \underbrace{\langle \Phi | \chi \rangle}_{=0, \text{ da } \varphi_i \text{ ortho-normiert}}} \Big|_{\eta=0} = \langle \Phi | \mathcal{H} | \chi \rangle.$$

2.3 Symmetrieeinschränkungen in HF

Der Hamilton-Operator nichtrelativistischer Atome vertauscht mit \hat{L}^2 , \hat{L}_z , \hat{S}^2 , \hat{S}_z ; die exakten Lösungen der Vielteilchen-Schrödinger-Gleichung sollen gleichzeitige Eigenfunktionen all dieser Operatoren sein.

Der Hartree-Fock-Operator vertauscht dagegen mit **keinem** dieser Operatoren; die Lösungen der HF-Gleichungen sind folglich nicht symmetriegerecht. Die uneingeschränkte Variation des HF-Ansatzes liefert Einteilchenorbitale der Form

$$\varphi_\nu(x) = \varphi_\nu^{(+)}(\mathbf{r})\chi_+(\sigma) + \varphi_\nu^{(-)}(\mathbf{r})\chi_-(\sigma); \quad (2.5)$$

$$\begin{aligned}
 \chi_+(\sigma) &= \begin{cases} 1 & \text{für } \sigma = \frac{1}{2} \\ 0 & \text{für } \sigma = -\frac{1}{2} \end{cases} \\
 \chi_-(\sigma) &= \begin{cases} 0 & \text{für } \sigma = \frac{1}{2} \\ 1 & \text{für } \sigma = -\frac{1}{2} \end{cases} \quad (2.6)
 \end{aligned}$$

⇒ Pauli-Spinoren. Die allgemeine Form einer Einteilchenwellenfunktion (2.5) macht es u.a. möglich, die Systeme mit nichtkollinearen magnetischen Momente zu beschreiben.

Bemerkung: Die Systeme mit nichtkollinearen magnetischen Momente, z.B. Spinwellen, helikoidale magnetische Strukturen usw. kommen in realen Festkörpern ziemlich oft vor, lassen sich aber mit nichtrelativistischen Hamilton-Operatoren nur näherungsweise beschreiben, weil dabei die Spin-Bahn-Wechselwirkung ausgeschlossen bleibt. Die Spin-Bahn-Wechselwirkung für Elemente aus der ersten Hälfte der periodischen Tabelle ist relativ schwach und kann oft in der Praxis vernachlässigt werden, dadurch bleibt aber die Festlegung der Spin-Quantisierungsaxe im Bezug auf Atom- bzw. Kristallkoordinaten nicht definierbar. Die Wechselwirkungen zwischen den nichtkollinearen Spinorbitalen lassen sich aber auf vereinfachte Weise beschreiben und dadurch z.B. *Magnonen* untersuchen.

1. Einschränkung. Spinrichtung liegt für jeden Orbital fest, keine Mischung von $\sigma = \frac{1}{2}$ und $-\frac{1}{2}$ mehr erlaubt. Z.B. $\mu = 1, \dots, N_+$ numeriert Orbitale mit $\sigma = \frac{1}{2}$, und $\mu = N_+ + 1, \dots, N$ Orbitale mit $\sigma = -\frac{1}{2}$. (N_+ und N_- sind einzeln nicht *a priori* festgelegt, sondern nur $N = N_+ + N_-$).

$$\varphi_{\mu}^{\text{UHF}}(x) = \varphi_{\mu}^{(+)}(\mathbf{r}) \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \mu = 1, \dots, N_+$$

$$\varphi_{\mu}^{\text{UHF}}(x) = \varphi_{\mu}^{(-)}(\mathbf{r}) \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}, \quad \mu = N_+ + 1, \dots, N$$

UHF steht für *unrestricted Hartree-Fock*; es wird damit der Gegensatz zu weiter diskutierter 2.Einschränkung gemeint. UHF ist allerdings schon eine **Einschränkung** gegenüber dem allgemeinen Fall (2.5).

Die UHF-Orbitale sind Eigenfunktionen des Spinprojektionsoperators

$$\hat{S}_z \varphi_{\mu}^{\text{UHF}}(x) = \begin{cases} +\frac{\hbar}{2} \varphi_{\mu}^{\text{UHF}}(x) & \text{für } \mu = 1, \dots, N_+ \\ -\frac{\hbar}{2} \varphi_{\mu}^{\text{UHF}}(x) & \text{für } \mu = N_+ + 1, \dots, N \end{cases}$$

so daß für die zugehörige Slater-Determinante Φ^{UHF} gilt

$$\hat{S}_z \Phi^{\text{UHF}}(x_1, \dots, x_N) = (N_+ - N_-) \frac{\hbar}{2} \Phi^{\text{UHF}}(x_1, \dots, x_N).$$

Anstatt die Orbitale mit $\mu = 1, \dots, N$ durchnummerieren, zählen wir im weiteren die Orbitale mit $\sigma = \frac{1}{2}$ und $\sigma = -\frac{1}{2}$ getrennt:

$$\begin{aligned}\varphi_\nu^{\text{UHF}}(x) &= \varphi_\nu^{(+)}(\mathbf{r}) \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \nu = 1, \dots, N_+, \\ \varphi_\nu^{\text{UHF}}(x) &= \varphi_\nu^{(-)}(\mathbf{r}) \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}, \quad \nu = 1, \dots, N_-, \end{aligned}$$

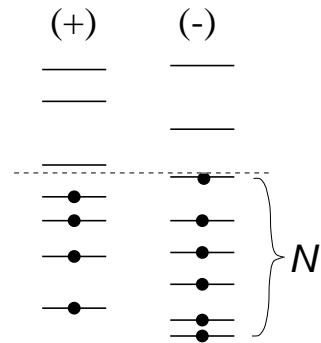
$N_+ - N_- = N \rightarrow$ Gesamtteilchenzahl. Unter UHF = *unrestricted Hartree-Fock* es wird gemeint, daß man damit auch magnetische Systeme betrachten kann. UHF ist allerdings eine **Einschränkung** gegenüber dem ganz allgemeinen Fall (2.5). Variiert man den Erwartungswert $\langle \Phi^{\text{UHF}} | \mathcal{H} | \Phi^{\text{UHF}} \rangle$ bezüglich der Orbitale φ_ν^{UHF} , so erhält man die Einteilchen-Gleichungen mit expliziter Spinabhängigkeit. Dort treten die Spin-abhängigen Dichtematrixen auf:

$$\begin{aligned}\gamma^{(\pm)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') &:= \sum_{j=1}^{N_\pm} \varphi_j^{(\pm)*}(\mathbf{r}') \varphi_j^{(\pm)}(\mathbf{r}), \\ \rho^{(\pm)}(\mathbf{r}) &:= \gamma^{(\pm)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}),\end{aligned}$$

die gesamte Teilchendichte $\rho(\mathbf{r}) = \rho^{(+)}(\mathbf{r}) + \rho^{(-)}(\mathbf{r})$. Die Gleichungen [für nicht-Spin-abhängigen Coulombwechselwirkung $v(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$] bekommt man analog zu Gl. (2.1 – 2.2):

$$\begin{aligned}\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + u(\mathbf{r}) + \int d^3 r' \rho(\mathbf{r}') v(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \right] \varphi_j^{(+)}(\mathbf{r}) \\ - \int d^3 r' \gamma^{(+)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') v(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \varphi_j^{(+)}(\mathbf{r}') = \varepsilon_j^{(+)} \varphi_j^{(+)}(\mathbf{r}); \\ \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + u(\mathbf{r}) + \int d^3 r' \rho(\mathbf{r}') v(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \right] \varphi_j^{(-)}(\mathbf{r}) \\ - \int d^3 r' \gamma^{(-)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') v(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \varphi_j^{(-)}(\mathbf{r}') = \varepsilon_j^{(-)} \varphi_j^{(-)}(\mathbf{r}). \quad (2.7)\end{aligned}$$

Man berechnet in jeder Iteration unabhängig $\varepsilon^{(+)}$ und $\varepsilon^{(-)}$ - Eigenwerte $(1, \dots, \infty)$ und besetzt insgesamt N niedrigsten davon mit fermionen. Dabei dürfen N_+ und N_- sich von einer Iteration auf die andere ändern:



Man sieht, daß die Austausch-Wechselwirkung nur die Zustände desselben Spins betrifft. Man kann den Austausch-Term

$$\int d^3 r' \gamma^{(+)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') v(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \varphi_j^{(+)}(\mathbf{r}')$$

als Coulomb-Wechselwirkung des Orbitals $\varphi_j^{(+)}(\mathbf{r})$ mit einer fiktiven "Austauschladungsdichte"

$$\Rightarrow \left[\int d^3 r' v(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \frac{\gamma^{(+)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \varphi_j^{(+)}(\mathbf{r}')}{\varphi_j^{(+)}(\mathbf{r})} \right] \varphi_j^{(+)}(\mathbf{r})$$

darstellen. Die Austauschdichte

$$\rho_{\mathbf{r},j}^{(+)}(\mathbf{r}') = \frac{\gamma^{(+)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \varphi_j^{(+)}(\mathbf{r}')}{\varphi_j^{(+)}(\mathbf{r})} \quad (2.8)$$

ist *nichtlokal* (hängt von \mathbf{r} und Orbital j ab) und integriert sich (für alle \mathbf{r} und j) exakt zu eins:

$$\int d^3 r' \rho_{\mathbf{r},j}^{(+)}(\mathbf{r}') = \sum_{i=1}^{N_+} \underbrace{\int d\mathbf{r}' \varphi_i^{(+)*}(\mathbf{r}') \varphi_j^{(+)}(\mathbf{r}')}_{=\delta_{ij}} \varphi_i^{(+)}(\mathbf{r}) \frac{1}{\varphi_j^{(+)}(\mathbf{r})} = \sum_{i=1}^{N_+} \delta_{ij} = 1.$$

Jedes Elektron ist also von einem "Austausch-Loch" umgeben, die durch Polarisierung des Mediums (= Abstoßung der Elektronen gleichen Spins) entsteht.

2. Einschränkung. Verlangt man, daß die Einteilchenorbitale auch guten Drehimpuls haben, z.B.

$$\varphi_\nu(x) = R_{n_\nu}(\mathbf{r}) Y_{l_\nu m_\nu}(\vartheta, \phi) \chi_{\sigma_\nu}(\sigma),$$

so erhält man die sog. *restricted Hartree-Fock*-Verfahren (RHF).

$$\begin{aligned}\hat{l}_z \varphi_\nu(x) &= \hbar m_\nu \varphi_\nu(x), \\ \hat{L}_z \Phi^{\text{RHF}}(x_1, \dots, x_N) &= \hbar \left(\sum_\nu m_\nu \right) \Phi^{\text{RHF}}(x_1, \dots, x_N).\end{aligned}$$

Die mit RHF berechnete Grundzustandsenergien liegen um so höher, je stärker man die Orbitale einschränkt.

Bestmögliche Energien \Rightarrow HF-Orbitale frei variierbar \Rightarrow schlechte Symmetrieverhalten.

Erzwungene Symmetrie \Rightarrow schlechte Grundzustandsenergie.

Dies bezeichnet man als "Symmetrie-Dilemma" in dem HF-Verfahren.

2.4 Praktische Aspekte der HF-Rechnungen

Praktische Rechnungen in der HF-Näherung führt man typischerweise dadurch aus, daß man ein geeignetes Basissystem $\{f_L(x)\}$ wählt, in welchen die gesuchte Einteilchenorbitale sich entwickeln lassen:

$$\varphi_i(x) = \sum_L a_{iL} f_L(x); \quad (2.9)$$

und die Einzenter- und Zweizenter-Integrale $\langle i | \hat{h} | j \rangle$ und $\langle ij | \hat{v} | kl \rangle$ ergeben sich als Kombinationen von entsprechenden Integralen mit festgelegten Basisfunktionen f_L . Z.B. wenn man $\varphi_j^{(+)}(\mathbf{r})$ bzw. $\varphi_j^{(-)}(\mathbf{r})$ in der Gl.(2.7) so entwickelt, links mit einer Basisfunktion $f_{L_1}^*(\mathbf{r})$ multipliziert und in \mathbf{r} integriert, erfolgt es für jedes Paar $\{j, L_1\}$:

$$\begin{aligned}& \sum_L a_{jL} \int d^3r f_{L_1}^*(\mathbf{r}) \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + u(\mathbf{r}) \right] f_L(\mathbf{r}) \\ & + \sum_L a_{jL} \sum_{L'L''} \sum_{i=1}^N a_{iL'}^+ a_{iL''} \iint d^3r d^3r' f_{L_1}^*(\mathbf{r}) f_{L'}^*(\mathbf{r}') v(\mathbf{r}, \mathbf{r}') f_{L''}(\mathbf{r}') f_L(\mathbf{r})\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& - \sum_L a_{jL} \sum_{L'L''} \sum_{i=1}^N a_{iL'}^+ a_{iL''} \int \int d^3r d^3r' f_{L_1}^*(\mathbf{r}) f_{L'}^*(\mathbf{r}') v(\mathbf{r}, \mathbf{r}') f_{L''}(\mathbf{r}) f_L(\mathbf{r}') \\
& \qquad \qquad \qquad = \varepsilon_j \sum_L a_{jL} \int d^3r f_{L_1}^*(\mathbf{r}) f_L(\mathbf{r}) ,
\end{aligned}$$

oder in kompakter Matrixgestalt:

$$\left[\mathcal{H} - \varepsilon \mathcal{O} \right] \begin{bmatrix} a \end{bmatrix} = 0 , \quad (2.10)$$

wo die Zeilen bzw. Spalten mit dem Index L numeriert sind; die Matrixelemente von \mathcal{H} und \mathcal{O} lauten explizit:

$$\begin{aligned}
\mathcal{H}_{L_1L} &= \int d^3r f_{L_1}^*(\mathbf{r}) \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + u(\mathbf{r}) \right] f_L(\mathbf{r}) \\
&+ \sum_{L',L''} a_{iL'}^+ a_{iL''} \left[\int \int d^3r d^3r' f_{L_1}^*(\mathbf{r}) f_{L'}^*(\mathbf{r}') v(\mathbf{r}, \mathbf{r}') f_L(\mathbf{r}) f_{L''}(\mathbf{r}') \right. \\
&- \left. \int \int d^3r d^3r' f_{L_1}^*(\mathbf{r}) f_{L'}^*(\mathbf{r}') v(\mathbf{r}, \mathbf{r}') f_L(\mathbf{r}') f_{L''}(\mathbf{r}) \right] ; \\
\mathcal{O}_{L_1L} &= \int d^3r f_{L_1}^*(\mathbf{r}) f_L(\mathbf{r}) .
\end{aligned}$$

Da die Basisfunktionen f_L müssen nicht unbedingt orthogonal sein, verschwinden die Elemente der Überlappmatrix \mathcal{O} im allgemeinen nicht. Die Gleichung (2.10) sieht zwar als standartes Matrixeigenwertproblem aus, ist aber dadurch komplizierter, daß die unbekannt Elemente des gesuchten Eigenvektors a_{jL} die Matrixelemente des Hamilton-Operators \mathcal{H} eintreten (d.h. das Gleichungssystem ist nichtlinear). Daher ist nur ein iteratives Lösungsverfahren möglich. Da die Entwicklung (2.9) im allgemeinen unendlich ist und auch in praktischen Rechnungen mehrere Glieder enthält, ist die Matrixdimension normalerweise viel größer als Anzahl der Teilchen N . In jeder Iteration der Selbstkonsistenz-Schleife wird das Eigenwertproblem (2.10) gelöst, N niedrigsten Eigenwerten ε_i ausgesucht und *nur* denentsprechende Eigenvektoren a_{iL} , $i = 1, \dots, N$ für die weiteren Ergänzung von Matrixelementen des Hamitonoperators verwendet.

Der rechnerische Aufwand legt sich aus der Berechnung der Integrale von f -Funktionen und der Matrixdiagonalisierung zusammen. Die gestrebte Genauigkeit erfordert möglichst vollständige Basis, d.h. die Berechnung mehrerer Integrale und die Diagonalisierung großer Matrizen. Die Minimierung des Rechenaufwandes kann entweder in der Richtung kompakterer (optimaler) Basissysteme oder durch die Benutzung gut integrierbarer Basisfunktionen erfolgen. (Normalerweise schließen die letzten beiden Tendenzen einander aus). In praktischen Rechnungen finden die folgenden Basissysteme besonders Verwendung:

- Slater-type-orbitals (STO):

$$f_L(\mathbf{r}) \sim r^{n-1} \exp(-\zeta_i r) Y_{lm}(\vartheta, \phi)$$

(+): gute Näherung für Wellenfunktionen in einem Atom.

(Allerdings haben die STO keine Knoten, daher sind z.B. für die Beschreibung von $4d$ -Wellenfunktion mindestens 2 STO notwendig).

(-): schwierige Berechnung der Integrale

$$\iint d^3r d^3r' f_{L_1}^*(\mathbf{r}) f_{L_2}^*(\mathbf{r}') \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} f_{L_3}^*(\mathbf{r}) f_{L_4}^*(\mathbf{r}') .$$

- Gaussian-type-orbitals (GTO):

$$f_L(\mathbf{r}) \sim x^l y^m z^n \exp(-\zeta_i r^2)$$

(+): 3- und 4-Zenter-Integrale lassen sich einfach berechnen

(Produkt $\text{GTO} \times \text{GTO} \Rightarrow \text{GTO}$);

(-): schlechtere Raumverhalten als für STO. Für vergleichbare

Genauigkeit braucht man $\sim 3-3$ mal so viele GTO als STO.

Beispiel. HF-Grundzustandsenergie des B Atoms
 nach J.Chem.Phys. **42**, 1293 (1965); **51**, 398 (1968)

Basis	E , a.u.	
(2s1p)	-20.7667	GTO (minimale Basis)
(4s2p)	-24.3359	...
(5s3p)	-24.4646	
(7s4p)	-24.5185	
(9s5p)	-24.5271	
(11s7p)	-24.5287	
$\rightarrow \infty$	-24.5291	(HF-Asymptotik)
(2s1p)	-24.4984	STO (minimale Basis)
expt.	-24.659	Phys. Rev. 127 , 830 (1962)

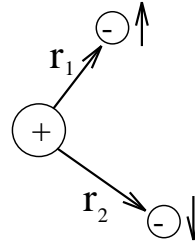
2.5 Korrelationen

Das HF-Verfahren liefert näherungsweise eine Abbildung des *exakten* wechselwirkenden Systems auf ein System *unabhängiger* Elektronen in einem selbstkonsistenten nichtlokalen effektiven Potential. Die dabei (d.h. im HF-Grenzfall, mit vollständiger Basis) vernachlässigten Anteile in der Wechselwirkung bezeichnet man als **Korrelationen**.

$$\text{Korrelationsenergie} = E_0^{\text{exakt}} - E_0^{\text{HF}} .$$

Die Korrelationsenergie rührt hauptsächlich her von der wegen der gegenseitigen Coulombabstoßung korrelierten Bewegung von Elektronen mit *antiparallelem* Spin. Die Korrelation von Elektronen mit *parallelem* Spin ist demgegenüber weniger bedeutsam, da wegen des Pauliprinzipis solche Elektronen kaum eng benachbart sind und somit die Coulombsabstoßung wenig wirksam wird.

Beispiel: H^- -Ion
(exp: stabil, HF: instabil)



$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_1^2 - \frac{e^2}{r_1} \right] \varphi_1 + \langle \varphi_2 | \frac{e^2}{r_{12}} | \varphi_2 \rangle \varphi_1 - \langle \varphi_2 | \frac{e^2}{r_{12}} | \varphi_1 \rangle \varphi_2 = \varepsilon_1 \varphi_1 ;$$

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_2^2 - \frac{e^2}{r_2} \right] \varphi_2 + \langle \varphi_1 | \frac{e^2}{r_{12}} | \varphi_1 \rangle \varphi_2 - \langle \varphi_1 | \frac{e^2}{r_{12}} | \varphi_2 \rangle \varphi_1 = \varepsilon_1 \varphi_1 .$$

Aus der Invarianz der Teilchen $\varepsilon_1 = \varepsilon_2 = \varepsilon$, zweimal entartet.
In der Annahme daß Spin gute Quantenzahl ist

$$\Rightarrow \varphi_1 = \varphi(\mathbf{r}_1) \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \varphi_2 = \varphi(\mathbf{r}_2) \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix},$$

berechnen wir explizit die Matrixelemente im Spin-Raum:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_1^2 - \frac{e^2}{r_1} \right] \varphi(\mathbf{r}_1) \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} + \langle \varphi(\mathbf{r}_2) | \frac{e^2}{r_{12}} | \varphi(\mathbf{r}_2) \rangle \begin{pmatrix} 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \varphi(\mathbf{r}_1) \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}$$

$$- \underbrace{\langle \varphi(\mathbf{r}_2) | \frac{e^2}{r_{12}} | \varphi(\mathbf{r}_2) \rangle}_{=0} \begin{pmatrix} 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = \varepsilon \varphi(\mathbf{r}_1) \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix},$$

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{e^2}{r} \right] \varphi(\mathbf{r}) + \left[\int d^3r' \frac{e^2 |\varphi(\mathbf{r}')|^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \right] \varphi(\mathbf{r}) = \varepsilon \varphi(\mathbf{r}).$$

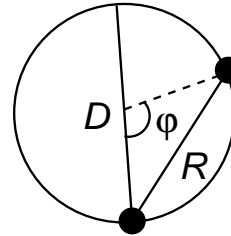
Ergebnis: Austauschterm wegen der antiparallelen Spinstellung unwirksam; beide Elektronen bewegen sich *unabhängig* in einem effektiven Coulomb-Potential = positive Größe, das von dem jeweils anderen Elektron erzeugt wird.

Coulombpotential $\sim e^2/\bar{R}$;

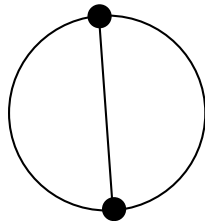
$$R = D \sin \frac{\varphi}{2};$$

$$\bar{R} = \frac{D}{\pi} \int_0^\pi \sin \frac{\varphi}{2} d\varphi = \frac{2D}{\pi}$$

$$\bar{V}_{\text{HF}} \sim \frac{\pi}{2} \frac{e^2}{D}.$$



Die tatsächliche Bewegung ist aber *korreliert*, da die energetisch günstigere Situation die strenge Gegenüberstellung der beiden Elektronen im Abstand D ist:



$$\bar{V} \sim \frac{e^2}{D} < \bar{V}_{\text{HF}}$$

\Rightarrow Korrelation senkt die Energie weiter ab.

2.6 Configuration Interactions

Die "exakte" Vielteilchen-Wellenfunktion kann in eine Reihe von Slater-Determinanten entwickelt werden:

$$|\Psi\rangle = \left[1 + \sum_{kl} A_l^k \hat{a}_k^+ \hat{a}_l + \sum_{kiln} A_{ln}^{ki} \hat{a}_k^+ \hat{a}_i^+ \hat{a}_l \hat{a}_n + \dots \right] |\Phi\rangle, \quad (2.11)$$

$$\begin{aligned} \langle \Phi | \mathcal{H} | \Phi \rangle &= \sum_{kl} \langle \Phi | \hat{a}_k^+ \hat{a}_l | \Phi \rangle A_l^k \\ &+ \sum_{kiln} \langle \Phi | \hat{a}_k^+ \hat{a}_i^+ \hat{a}_l \hat{a}_n | \Phi \rangle A_{ln}^{ki} = E_0. \end{aligned}$$

(die Reihe ist finit, weil \mathcal{H} nur Ein- und Zweiteilchenterme enthält). Die Entwicklung (2.11) kann als eine Reihe von *Konfigurationen*

$|\Phi_I\rangle$ angesehen werden

$$|\Psi\rangle = \sum_I \alpha_I |\Phi_I\rangle,$$

daraus folgen die *configuration interactions* (CI)-Gleichungen für die Entwicklungskoeffizienten:

$$\sum_J \mathcal{H}_{IJ} \alpha_J = E \alpha_I; \quad \mathcal{H}_{IJ} = \langle \Phi_I | \hat{\mathcal{H}} | \Phi_J \rangle.$$

Für N Teilchen und L Basisfunktionen entstehen insgesamt

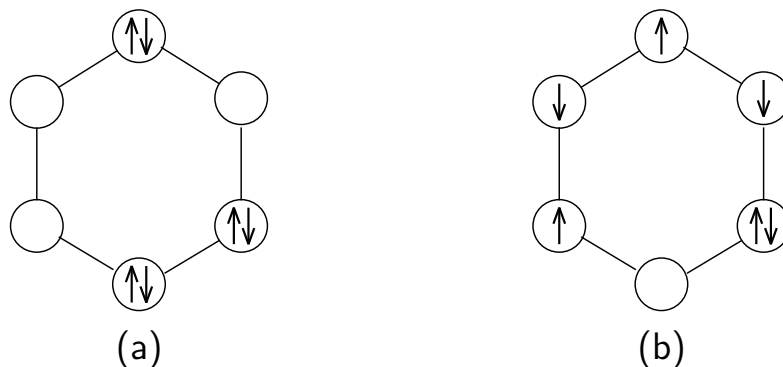
$$\binom{2L}{N} = \frac{(2L)!}{N!(2L-N)!}$$

Konfigurationen. Beispiel: CH_4 -Molekül, $N = 10$, minimale Basis ($1s, 2s, 3 \times 2p$) für C, ($4 \times 1s$) für H \Rightarrow 9 Funktionen.

$$\binom{18}{10} = 43758 \quad \text{Slater-Determinanten,}$$

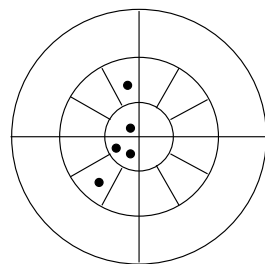
GTO mit 35 Basisfunktionen $\Rightarrow \binom{70}{10} \sim 4 \cdot 10^{11}$.

Man unterscheidet zwischen intraatomaren und interatomaren Korrelationen. (a) stellt eine energetisch günstige und (b) energetisch ungünstige Konfigurationen von π -Elektronen in einer Benzol-Molekül.

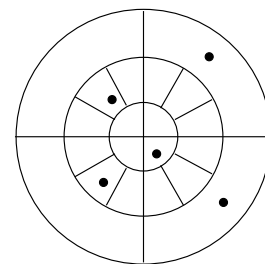


Das nächste Bild zeigt eine schematische Segmentation eines C-Atoms mit 5 Elektronen. Die Segmente entsprechen der Besetzung

von Wellenfunktionen mit unterschiedlichen Drehmomentzahlen. Ohne Berücksichtigung der Korrelationseffekten ist die Wahrscheinlichkeit der Konfigurationen, in welchen die Elektronen nah aneinander liegen [Fall (a)], zu groß. Fall (b) stellt eine energetisch günstigere Konfiguration dar.



(a)



(b)

Chapter 3

Dichtefunktionaltheorie

Die Vielteilchen-Wellenfunktion, die man prinzipiell aus einer CI-Rechnung bekommen kann, enthält viel mehr Information, als für alle denkbare Anwendungen notwendig ist. Physikalisch relevante Information ist z.B. Teilchendichte, sowie Erwartungswerte physikalischen Operatoren. Viel davon kann dadurch gewonnen werden, daß man die explizite Berechnung von Wellenfunktion als Ziel aufgibt und sich auf die Teilchendichte bzw. Dichtenmatrizen als Grundvariablen konzentriert.

In Einteilchen-Näherung, z.B. im Hartree-Fock-Verfahren, spielt die Teilchendichte schon eine wichtige Rolle; das Austausch-Term stellt die Wechselwirkung eines Teilchens mit der effektiven Austausch-Dichte dar. Man kann die Austausch-Dichte auch so ergänzen, daß sie auch (teilweise) Korrelationseffekte jenseits der Hartree-Fock-Näherung berücksichtigt. Historisch gesehen, kann man drei Entwicklungslinien anmerken, die der modernen Dichtefunktionaltheorie zugrunde liegen.

1) Hartree-Fock-Näherung → Konzept von Austausch-Dichte → Austausch-Potential als explizite Funktion von Teilchendichte (Slater) → Verallgemeinerung auf Austausch-Korrelations-Potential (*eXchange-Correlation, XC*).

2) Thomas-Fermi-Näherung als eine praktisch unbefriedigende, aber

geschlossene Theorie, in welcher die Teilchendichte als Hauptvariable vorkommt.

3) Hohenberg-Kohn-Theorem als Beweis, daß die totale Energie *in einem Grundzustand* das Funktional von Teilchendichte ist → Untersuchung von allgemeiner Eigenschaften dieses Funktional; → Kohn-Sham-Verfahren; → Ergänzung von Rezepten fürs Austausch-Korrelation-Potential.

3.1 Teilchendichte und Dichtematrizen – Definitionen

Einteilchen-Dichtematrix (oder Dichte-Matrix 1.Ordnung) vom Vielteilchenzustand Ψ :

$$\gamma(x, x') = N \int dx_2, \dots, x_N \Psi^*(x', x_2, \dots, x_N) \Psi(x, x_2, \dots, x_N)$$

Die Diagonale von γ ergibt die Teilchendichte:

$$\rho_{\Psi}(x) = \gamma(x, x)$$

Das wurde schon früher im Abschnitt über die Dichteoperatoren eingeführt.

Neu: Zweiteilchen-Dichtematrix, oder Dichte-Matrix 2.Ordnung:

$$\Gamma(x_1, x_2; x'_1, x'_2) = \frac{N(N-1)}{2} \int dx_3, \dots, x_N \Psi^*(x'_1, x'_2, x_3, \dots, x_N) \Psi(x_1, x_2, x_3, \dots, x_N)$$

Relation zur Einteilchen-Dichtematrix:

$$\gamma(x, x') = \frac{2}{N-1} \int dx_2 \Gamma(x, x_2; x', x_2)$$

Die Diagonale von γ_2 ergibt die Zweiteilchen-Dichte,

$$\rho(x, x') = 2\Gamma(x, x'; x, x')$$

d.h. die Wahrscheinlichkeitsdichte, ein Teilchen am x und ein anderes am x' zu finden. Für den Fall wenn Ψ eine reine Slater-Determinante ist, haben wir die Einteilchen-Dichtematrix schon bestimmt:

$$\gamma(x, x') = \sum_i^N \varphi_i^*(x') \varphi_i(x) .$$

Nun berechnen wir explizit die Zweiteilchen-Dichtematrix.

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_P (-1)^P \varphi_{P(1)}(x_1) \varphi_{P(2)}(x_2) \cdots \varphi_{P(N)}(x_N) ;$$

$$\Gamma(x_1, x_2; x'_1, x'_2) = \frac{N(N-1)}{2N!} \sum_{P_1 P_2} \varphi_{P_1(1)}^*(x'_1) \varphi_{P_1(2)}^*(x'_2) \varphi_{P_2(1)}(x_1) \varphi_{P_2(2)}(x_2) \cdot \\ \delta_{P_1(3)P_2(3)} \delta_{P_1(4)P_2(4)} \cdots \delta_{P_1(N)P_2(N)} .$$

Da Permutationen P_1 und P_2 von Indizen 3 bis N identisch sein müssen, läßt es für $P_{1,2}(1, 2)$ nur die folgenden Möglichkeiten:

$$\text{entweder } \left\{ \begin{array}{l} P_1(1)=P_2(1) \\ P_1(2)=P_2(2) \end{array} \right\} \rightarrow (-1)^{P_1} (-1)^{P_2} = 1 , \\ \text{oder } \left\{ \begin{array}{l} P_1(1)=P_2(2) \\ P_1(2)=P_2(1) \end{array} \right\} \rightarrow (-1)^{P_1} (-1)^{P_2} = -1 .$$

Dies ergibt explizit mit einer einfachen Summe in P :

$$\Gamma(x_1, x_2; x'_1, x'_2) = \frac{N(N-1)}{2N!} \sum_P [\varphi_{P(1)}^*(x'_1) \varphi_{P(2)}^*(x'_2) \varphi_{P(1)}(x_1) \varphi_{P(2)}(x_2) - \\ - \varphi_{P(1)}^*(x'_1) \varphi_{P(2)}^*(x'_2) \varphi_{P(2)}(x_1) \varphi_{P(1)}(x_2)] .$$

Die Summe enthält insgesamt $N!$ Permutationen, davon N , die unterschiedlichen $P(1)$ liefern, mal $(N-1)$, die für jedes $P(1)$ unterschiedliche $P(2)$ enthalten, und schließlich für jedes Paar $\{P(1), P(2)\}$ noch $(N-2)!$ Terme, die $P(3)$ usw. permutieren, aber keinen Einfluß auf $P(1)$ und $P(2)$ haben.

$$\Gamma(x_1, x_2; x'_1, x'_2) = \frac{N(N-1)}{2N!} \sum_i^N \sum_{j \neq i}^N [\varphi_i^*(x'_1) \varphi_j^*(x'_2) \varphi_i(x_1) \varphi_j(x_2) - \\ - \varphi_i^*(x'_1) \varphi_j^*(x'_2) \varphi_j(x_1) \varphi_i(x_2)] (N-2)! .$$

Man kann das Glied $j = i$ in die Summe mitzunehmen, weil es sowieso $= 0$ ist. Dann gilt es:

$$\Gamma(x_1, x_2; x'_1, x'_2) = \frac{1}{2} \sum_{ij}^N [\varphi_i^*(x'_1) \varphi_j^*(x'_2) \varphi_i(x_1) \varphi_j(x_2) - \varphi_i^*(x'_1) \varphi_j^*(x'_2) \varphi_j(x_1) \varphi_i(x_2)] .$$

$$\Gamma(x_1, x_2; x'_1, x'_2) = \frac{1}{2} \left[\left(\sum_i^N \varphi_i^*(x'_1) \varphi_i(x_1) \right) \left(\sum_j^N \varphi_j^*(x'_2) \varphi_j(x_2) \right) - \left(\sum_i^N \varphi_i^*(x'_1) \varphi_i(x_2) \right) \left(\sum_j^N \varphi_j^*(x'_2) \varphi_j(x_1) \right) \right] = \frac{1}{2} \begin{vmatrix} \gamma(x_1, x'_1) & \gamma(x_1, x'_2) \\ \gamma(x_2, x'_1) & \gamma(x_2, x'_2) \end{vmatrix} .$$

Dichte-Matrix 1.Ordnung bestimmt eindeutig die Dichte-Matrix 2.Ordnung – so ist es im Falle Slater-Determinante-Wellenfunktion, gilt aber nicht allgemein.

$$\rho_2(x, x') = 2 \Gamma(x, x'; x, x') = \gamma(x, x) \gamma(x', x') - \gamma(x, x') \gamma(x', x) = \rho(x) \rho(x') - |\gamma(x, x')|^2 .$$

Die x -Variable bezeichnet jeweils die (\mathbf{r}, σ) -Kombination. Wenn die Spin-Achse gut definiert ist (Spin eine gute Quantenzahl) und keine Vermischung von Spin-Up und -Down-Zuständen vorkommt (d.h. man betrachtet nur kollinearen Spin-Strukturen), ist es

$$\varphi_i(x) = \varphi_i^{(+)}(\mathbf{r}) \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} , \quad \sigma = \frac{1}{2} ,$$

$$\varphi_i(x) = \varphi_i^{(-)}(\mathbf{r}) \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} , \quad \sigma = -\frac{1}{2} .$$

Angenommen das Fermionensystem ist nichtmagnetisiert, es gibt $N/2$ Teilchen mit $\sigma = \frac{1}{2}$ und $N/2$ mit $\sigma = -\frac{1}{2}$. Wir berechnen nun die Dichtematrizen als Funktionen von Raumkoordinaten, ohne Rücksicht auf Spinrichtung.

$$\gamma(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \sum_{\sigma\sigma'} \gamma(\mathbf{r}\sigma, \mathbf{r}'\sigma')$$

$$\begin{aligned}
&= \sum_{i=1}^{N/2} \left[\varphi_i^{(+)*}(\mathbf{r}') (1 \ 0) \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \varphi_i^{(+)}(\mathbf{r}) + \underbrace{\varphi_i^{(-)*}(\mathbf{r}') (0 \ 1) \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \varphi_i^{(+)}(\mathbf{r})}_{=0} + \right. \\
&\quad \left. + \underbrace{\varphi_i^{(+)*}(\mathbf{r}') (1 \ 0) \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \varphi_i^{(-)}(\mathbf{r})}_{=0} + \varphi_i^{(-)*}(\mathbf{r}') (0 \ 1) \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \varphi_i^{(-)}(\mathbf{r}) \right] = \\
&= \sum_i^{N/2} [\varphi_i^{(+)*}(\mathbf{r}') \varphi_i^{(+)}(\mathbf{r}) + \varphi_i^{(-)*}(\mathbf{r}') \varphi_i^{(-)}(\mathbf{r})] = \gamma^{(+)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') + \gamma^{(-)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') .
\end{aligned}$$

Daraus folgt $\rho(\mathbf{r}) = \rho^{(+)}(\mathbf{r}) + \rho^{(-)}(\mathbf{r})$.

$$\begin{aligned}
\Gamma(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; \mathbf{r}'_1, \mathbf{r}'_2) &= \sum_{\substack{\sigma_1 \sigma_2 \\ \sigma'_1 \sigma'_2}} \Gamma(\mathbf{r}_1 \sigma_1, \mathbf{r}_2 \sigma_2; \mathbf{r}'_1 \sigma'_1, \mathbf{r}'_2 \sigma'_2) && \sigma_1 & \sigma_2 & \sigma'_1 & \sigma'_2 \\
&= \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^{N/2} \left[\begin{array}{llll} \varphi_i^{(+)*}(\mathbf{r}'_1) \varphi_j^{(+)*}(\mathbf{r}'_2) \varphi_i^{(+)}(\mathbf{r}_1) \varphi_j^{(+)}(\mathbf{r}_2) & (+) & (+) & (+) & (+) \\ + \varphi_i^{(+)*}(\mathbf{r}'_1) \varphi_j^{(-)*}(\mathbf{r}'_2) \varphi_i^{(+)}(\mathbf{r}_1) \varphi_j^{(-)}(\mathbf{r}_2) & (+) & (-) & (+) & (-) \\ + \varphi_i^{(-)*}(\mathbf{r}'_1) \varphi_j^{(+)*}(\mathbf{r}'_2) \varphi_i^{(-)}(\mathbf{r}_1) \varphi_j^{(+)}(\mathbf{r}_2) & (-) & (+) & (-) & (+) \\ + \varphi_i^{(-)*}(\mathbf{r}'_1) \varphi_j^{(-)*}(\mathbf{r}'_2) \varphi_i^{(-)}(\mathbf{r}_1) \varphi_j^{(-)}(\mathbf{r}_2) & (-) & (-) & (-) & (-) \\ \\ - \varphi_i^{(+)*}(\mathbf{r}'_1) \varphi_j^{(+)*}(\mathbf{r}'_2) \varphi_j^{(+)}(\mathbf{r}_1) \varphi_i^{(+)}(\mathbf{r}_2) & (+) & (+) & (+) & (+) \\ - \varphi_i^{(-)*}(\mathbf{r}'_1) \varphi_j^{(-)*}(\mathbf{r}'_2) \varphi_j^{(-)}(\mathbf{r}_1) \varphi_i^{(-)}(\mathbf{r}_2) & (-) & (-) & (-) & (-) \end{array} \right] .
\end{aligned}$$

Sonstige Terme (von insgesamt 32) enthalten entweder $\varphi_i^{(+)*}(\) \varphi_i^{(-)}(\)$ oder $\varphi_j^{(+)*}(\) \varphi_j^{(-)}(\)$, die im Spin-Raum orthogonal sind, und sind daher gleich Null. Es ist zu bemerken, daß der Austausch-Term nur Beiträge von i, j -Zuständen mit paralleler Spinrichtung hat.

$$\begin{aligned}
\Gamma(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; \mathbf{r}'_1, \mathbf{r}'_2) &= \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^{N/2} \left[4 \varphi_i^*(\mathbf{r}'_1) \varphi_j^*(\mathbf{r}'_2) \varphi_i(\mathbf{r}_1) \varphi_j(\mathbf{r}_2) - \right. \\
&\quad \left. - 2 \varphi_i^*(\mathbf{r}'_1) \varphi_j^*(\mathbf{r}'_2) \varphi_j(\mathbf{r}_1) \varphi_i(\mathbf{r}_2) \right] .
\end{aligned}$$

Daraus folgt

$$\rho_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \rho(\mathbf{r}_1) \rho(\mathbf{r}_2) - \frac{1}{2} |\gamma(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)|^2 \quad (3.1)$$

und nicht etwa $\rho_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \rho(\mathbf{r}_1) \rho(\mathbf{r}_2)$, wie es für völlig unabhängigen Teilchen der Fall wäre.

3.2 Theorem von Hohenberg und Kohn

P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. Phys. **136**, B864 (1964).

Der Erwartungswert des Hamilton-Operators, d.h. Gesamtenergie, in einem Grundzustand ist das Funktional der Elektronendichte.

D.h. nicht nur die Wellenfunktion des Grundzustandes $\Psi(x_1, \dots, x_N)$, sondern schon (Ein-)Teilchendichte $\rho(x)$ bestimmt die Gesamtenergie eindeutig.

Beweis *ad absurdum*. Der Hamiltonoperator eines Systems von N nichtrelativistischen Teilchen:

$$\hat{\mathcal{H}} = \sum_{i=1}^N \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 \right) + \sum_{i=1}^N u(x_i) + \sum_{i<j}^N \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} = \hat{T} + \hat{U} + \hat{W}.$$

Es wird angenommen, die Wechselwirkung sei Coulombsch, aber das ist fürs folgende nicht relevant. Betrachten wir nun das externe Potential u (das normalerweise festgelegt ist) als Funktionalvariable, d.h. $\hat{\mathcal{H}} \rightarrow \hat{\mathcal{H}}[u]$. Es gilt offensichtlich

$$\hat{\mathcal{H}}[\alpha u_1 + \beta u_2] = \alpha \hat{\mathcal{H}}[u_1] + \beta \hat{\mathcal{H}}[u_2] \quad \text{für } \alpha + \beta = 1$$

und

$$E[u] = \min_{\Psi} \{ \langle \Psi | \hat{\mathcal{H}}[u] | \Psi \rangle \}$$

ist die Gesamtenergie in einem Grundzustand $|\Psi_0\rangle$.

$$E[u] = \langle \Psi_0 | \hat{\mathcal{H}} | \Psi_0 \rangle = \langle \Psi_0 | \hat{T} + \hat{W} | \Psi_0 \rangle + \langle \Psi_0 | \sum_{i=1}^N u(x_i) | \Psi_0 \rangle$$

$$\begin{aligned}
&= \langle \Psi_0 | \hat{T} + \hat{W} | \Psi_0 \rangle + \sum_{i=1}^N \int \Psi_0^*(x_1, \dots, x_N) u(x_i) \Psi_0(x_1, \dots, x_N) dx_1 \cdots dx_N \\
&\quad (x_i \text{ in } x_1 \text{ umnennen und } x_i \leftrightarrow x_1 \text{ in } \Psi_0^* \text{ und } \Psi_0) \\
&= \langle \Psi_0 | \hat{T} + \hat{W} | \Psi_0 \rangle + N \int u(x_1) \Psi_0^*(x_1, \dots, x_N) \Psi_0(x_1, \dots, x_N) dx_1 \cdots dx_N \\
&= \langle \Psi_0 | \hat{T} + \hat{W} | \Psi_0 \rangle + \int u(x) \rho(x) dx .
\end{aligned}$$

Man nimmt an, $\hat{\mathcal{H}}[u_1]$ hat $\Psi_1(x_1, \dots, x_N)$ als Wellenfunktion des Grundzustandes und ergibt die Teilchendichte $\rho(x)$. Erwartungswert der Gesamtenergie im Grundzustand:

$$\begin{aligned}
E_1 &= \langle \Psi_1 | \hat{\mathcal{H}}[u_1] | \Psi_1 \rangle = \langle \Psi_1 | \hat{T} + \hat{W} | \Psi_1 \rangle + \int u_1(x) \rho(x) dx ; \\
E_1 &< \langle \Psi_2 | \hat{\mathcal{H}}[u_1] | \Psi_2 \rangle \quad \text{für alle } \Psi_2 \neq \Psi_1 .
\end{aligned} \tag{3.2}$$

Weiterhin liefert das andere externe Potential u_2 eine andere Wellenfunktion des Grundzustandes $\Psi_2(x_1, \dots, x_N)$, die aber *dieselbe* Teilchendichte $\rho(x)$ ergibt. Wir zeigen, daß es zu einem Widerspruch führt.

$$\begin{aligned}
E_2 &= \langle \Psi_2 | \hat{\mathcal{H}}[u_2] | \Psi_2 \rangle = \langle \Psi_2 | \hat{T} + \hat{W} | \Psi_2 \rangle + \int u_2(x) \rho(x) dx ; \\
E_2 &< \langle \Psi_1 | \hat{\mathcal{H}}[u_2] | \Psi_1 \rangle \quad \text{für alle } \Psi_1 \neq \Psi_2 .
\end{aligned} \tag{3.3}$$

Es folgt aus Gl. (3.2):

$$E_1 < \underbrace{\langle \Psi_2 | \hat{\mathcal{H}}[u_2] | \Psi_2 \rangle}_{E_2} + \int [u_1(x) - u_2(x)] \rho(x) dx ,$$

aus Gl. (3.3):

$$E_2 < \underbrace{\langle \Psi_1 | \hat{\mathcal{H}}[u_1] | \Psi_1 \rangle}_{E_1} + \int [u_2(x) - u_1(x)] \rho(x) dx .$$

Addieren von beiden Gleichungen ergibt: $E_1 + E_2 < E_2 + E_1 \Rightarrow$ Widerspruch.

Ergebnis: für vorgegebene Dichte $\rho(x)$ gibt es nur *ein* (bis auf eine Konstante) Potential, das mit $\rho(x)$ kompatibel ist.

Folgerung: der Grundzustand (E_0, Ψ_0) ist ein eindeutiges Funktional von $\rho(x)$.

$\rho(x)$ bestimmt $u(x) \Rightarrow \hat{\mathcal{H}} \Rightarrow (E_0, \Psi_0)$.

Bemerkungen zum HK-Theorem:

- gilt nur für Grundzustand (das Theorem basiert sich auf dem Variationsprinzip);
- es wurde anenommen, daß der Grundstand nicht entartet ist;
- Teilchenzahl bleibt konstant. • über angeregten Zustände sat das Theorem nichts.

Verwendung vom HK-Theorem: Übertragung von jeder Funktionalabhängigkeit von $[u]$ auf Funktionalabhängigkeit von $\rho(x)$ via $u[\rho]$. Dann (hogffentlich) läßt sich $\rho(x)$ (aus Variationsprinzip oder auf andere Weise) *direkt* berechnen, ohne zuerst Vielteilchen-Wellenfunktion zu konstruieren.

Möglicher Ansatz: Gesamtenergie = Funktional von Dichte als Summe von bekannten und unbekanntem Terme:

$$E[\rho] = \underbrace{\int dx u(x) \rho(x)}_{\text{Wechselwirkung mit externen Felder } u} + \underbrace{\frac{e^2}{2} \iint dx dx' \frac{\rho(x) \rho(x')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}}_{\text{klassische Coulombenergie, inklusive selbst-WW}} + \underbrace{G[\rho]}_{\text{kinetische Energie, Austausch-Energie, Korrelationsenergie}} .$$

Man berücksichtigt als Nebenbedingung $\int dx \rho(x) = N$ und benutzt das Variationsverfahren:

$$\delta \left\{ E[\rho] - \mu \left[\int dx \rho(x) - N \right] \right\} = 0 ;$$

$$\mu = \frac{\delta E[\rho]}{\delta \rho(x)} = u(x) + e^2 \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3 r' + \frac{\delta G[\rho]}{\delta \rho(x)} .$$

Die explizite Form von $G[\rho]$ ist nicht bekannt, aber sie kann gezielt untersucht und ergänzt werden.

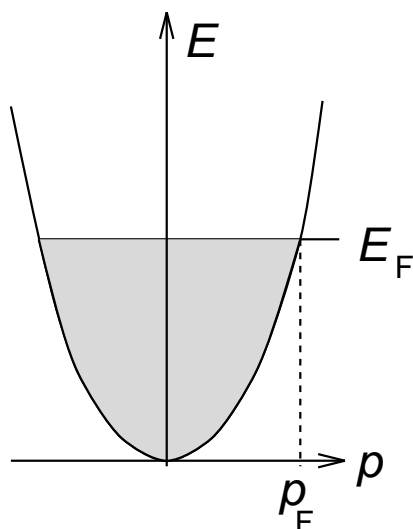
3.3 Thomas-Fermi-Theorie

L. H. Thomas, Proc.Camb.Phil.Soc. **23**, 542 (1927);

E. Fermi, Rend.Acad.Naz.Lincei **6**, 602 (1927).

Der Ausgangspunkt ist das Gas freier Elektronen im Grundzustand. Die Wechselwirkung ist rein Coulombsch (Austausch wurde nicht berücksichtigt). Angenommen die Teilchenverteilung ist uniform,

$$\rho(\mathbf{r}) = \frac{N \text{ (Teilchenzahl)}}{V \text{ (Volumen)}} = \text{const.}$$



Kinetische Energie eines Elektrons lautet $E_{\text{kin}} = p^2/2m$, und die Impulswerte p dürfen zwischen 0 und maximalem Wert p_F , der der Fermi-Energie E_F entspricht, liegen. Die besetzten füllen im p -Raum das Volumen

$$V_p = \frac{4\pi}{3} p_F^3 .$$

aus, so daß das Phasenvolumen $V \cdot V_F$ beträg. Aus der Unschärferelation $\Delta x \cdot \Delta p \sim h$

as folgt, daß im Grundzustand (minimale Energie \rightarrow möglichst dichte Besetzung der p -Zuständen)

$$\Delta x \cdot \Delta p = 2\pi\hbar \quad \Rightarrow \quad V \cdot V_p = 8\pi^3\hbar^3 .$$

Das Phasenvolumen *pro Elektron* beträgt $8\pi^3\hbar^3/2$ (zwei Spin-Zustände), dann ist die Anzahl der Elektronen

$$N = V \frac{4\pi}{3} p_F^3 \frac{2}{8\pi^3\hbar^3}$$

und Fermi-Impuls

$$p_F = (3\pi^2\hbar^3)^{1/3} \rho^{1/3} . \tag{3.4}$$

Kinetische Energie

$$\begin{aligned}
 E_{\text{kin}} &= \int \frac{p^2}{2m} dN \quad (\text{mit } dN = 4\pi p^2 dp \cdot V \cdot \frac{2}{8\pi^3 \hbar^3} = \frac{V}{\pi^2 \hbar^3} p^2 dp) \\
 &= \frac{V}{2m\pi^2 \hbar^3} \int_0^{p_F} p^4 dp = \frac{V}{2m\pi^2 \hbar^3} \frac{p_F^5}{5} \\
 &= \frac{V}{10m\pi^2 \hbar^3} (3\pi^2 \hbar^3)^{5/3} \rho^{5/3}.
 \end{aligned}$$

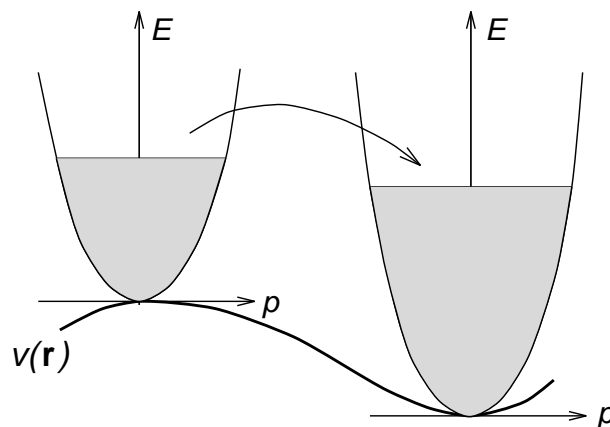
Kinetische Energiedichte

$$\frac{E_{\text{kin}}}{V} = \frac{3}{10m} (3\pi^2 \hbar^3)^{2/3} \rho^{5/3} = C_F \rho^{5/3},$$

C_F : Thomas-Fermi -Konstante.

Nehmen wir nun an, daß die Teilchendichte ρ nicht mehr uniform, aber sie variiert sich im Raum langsam und ist zeitlich stationär. Die räumliche Variation kann z.B. durch ein externes Potential $v(\mathbf{r})$ verursacht werden. Wir versuchen nun, die Dichte $\rho(\mathbf{r})$ als Funktion von $v(\mathbf{r})$ zu berechnen. Die Teilchendichte soll sich vom Ort zum Ort auf solche Weise ändern, daß die Einteilchenzustände überall bis zum gleichen Energieniveau besetzt werden:

$$\frac{p_F^2}{2m} + v(\mathbf{r}) = E_F = \text{const.}$$



Die Gesamtenergie als Funktion von $\rho(\mathbf{r})$ im externen Potential

$v(\mathbf{r})$ beträgt:

$$E = C_F \int [\rho(\mathbf{r})]^{5/3} d^3r + \frac{e^2}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3r d^3r' + e \int v(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d^3r .$$

Um die selbstkonsistente Teilchendichte zu bestimmen, variieren wir nun die Gesamtenergie und fordern, daß die Energie im Grundzustand extremal ist. Die Erhaltung der Teilchenzahl gilt als Nebenbedingung:

$$\delta [E - \mu N] = 0 ; \quad \int \rho(\mathbf{r}) d^3r = N . \quad (3.5)$$

Der Lagrange-Multiplikator ist offensichtlich $\mu = \partial E / \partial N$ und daher (im thermodynamischen Sinne) das chemische Potential. Wenn man die Variationsgleichung (3.5) als $\int [\dots] \delta \rho(\mathbf{r}) d^3r = 0$ gestaltet, dann folgt aus der Bedingung $[\dots] = 0$ die Thomas-Fermi-Gleichung, die die gesuchte Teilchendichte im angegebenen externen Potential $v(\mathbf{r})$ bestimmt:

$$\frac{5}{3} C_F \rho(\mathbf{r})^{2/3} + e^2 \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3r' + e v(\mathbf{r}) - \mu = 0 . \quad (3.6)$$

Diese Integralgleichung läßt sich in eine Differentialgleichung umwandeln. Betrachten wir das Hartree-Potential $v_H(\mathbf{r})$, das durch Ladungsverteilung $\rho(\mathbf{r})$ verursachtes Coulombpotential ist:

$$v_H(\mathbf{r}) = e \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3r' ,$$

dann gilt die Poisson-Gleichung:

$$\Delta v_H(\mathbf{r}) = -4\pi \rho(\mathbf{r}) .$$

es folgt aus der Gl.(3.6)

$$\rho(\mathbf{r}) = \frac{(2m)^{3/2}}{3\pi^2 \hbar^3} [\mu - e v(\mathbf{r}) - e v_H(\mathbf{r})]^{3/2} ;$$

dann schließlich

$$\Delta v_H(\mathbf{r}) = -\frac{8\sqrt{2}}{3\pi} \left(\frac{\sqrt{m}}{\hbar} \right)^3 [\mu - ev(\mathbf{r}) - ev_H(\mathbf{r})]^{3/2} . \quad (3.7)$$

Beispiel: neutrales **Thomas-Fermi-Atom**,

$$N = Z, \quad v(\mathbf{r}) = -\frac{eZ}{r}, \quad \Delta v(\mathbf{r}) = 4\pi eZ\delta(\mathbf{r}),$$

die Lösung erfolgt durch sphärisch symmetrische Dichte $\rho(r)$.

[die Energieminimierende Teilchendichte im Thomas-Fermi-Formalismus ist eindeutig (ohne Beweis) $\Rightarrow \rho(r)$ ist die Lösung] .

Wir suchen nach dem effektiven Potential

$$v_{eff} = v_H + v, \quad \Delta v_{eff}(\mathbf{r}) = \Delta v_H(\mathbf{r}) + 4\pi eZ\delta(\mathbf{r}).$$

Genügend weit weg vom Atomkern ($r > r_0$, evtl. $r_0 \rightarrow \infty$) $\rho(\mathbf{r})=0$, dann ist das Coulombpotential von *sphärisch symmetrischer* und *neutraler* Ladungsverteilung gleich Null. Aus der Gl.(3.6) $\mu = 0$ für $r > r_0$, dann gilt $\mu = 0$ überall. Die Gleichung (3.7) nimmt für $v_{eff}(\mathbf{r})$ die Gestalt:

$$-\Delta v_{eff}(\mathbf{r}) = \frac{8\sqrt{2}}{3\pi} \left(\frac{\sqrt{m}}{\hbar} \right)^3 [-v_{eff}(\mathbf{r})]^{3/2} - 4\pi eZ\delta(\mathbf{r}).$$

δ -Funktion sorgt für die Randbedingung $v_{eff} \rightarrow -Z/r$ für $r \rightarrow 0$, die andere Randbedingung ist $v_{eff} \rightarrow 0$ für $r \rightarrow \infty$, damit ist die Lösung $v_{eff}(r)$ eindeutig. Für $r \neq 0$, zu lösen ist die Gleichung

$$-\frac{1}{r} \frac{d^2}{dr^2} r v_{eff}(r) = \frac{8\sqrt{2}}{3\pi} [-v_{eff}(r)]^{3/2} .$$

Angenommen $v_{eff} \sim r^{-\nu}$ asymptotisch ($r \rightarrow \infty$), ist es

$$-\frac{1}{r} \frac{d^2}{dr^2} r v_{eff}(r) \sim r^{-(\nu+2)} \quad \text{und} \quad [-v_{eff}(r)]^{3/2} \sim r^{-3\nu/2},$$

daher $\nu=4$ und $\rho(r) \sim \Delta v_{eff}(r) \sim [-v_{eff}(r)]^{3/2} \rightarrow \sim r^{-6}$.
 Für $r \rightarrow 0$, $v_{eff}(r) \sim -Z/r$ und daher $\rho(r) \sim r^{-3/2}$.

Abschätzungen für Gesamtenergie: In atomaren Einheiten
 (1 a.e.u. = 2 Ry = 27.2 eV)

$$E^{TF}[Z] = -0.7687 Z^{7/3} ,$$

d.h. zu tief um 54% für Wasserstoff (exakt: -0.5 a.e.u.), um 35% für Helium usw., um 15% für schweren Elemente ($Z \approx 100$).

Zusammenfassung:

- Thomas-Fermi-Theorie liefert eine Lösung für eines neutralen Atom oder positiv geladenen Ion (keine Lösung für negativen Ionen!);
- Radiale Asymptotik ist falsch: $\rho(r) \sim r^{-6}$ für $r \rightarrow \infty$
 (in Wirklichkeit: $\rho(r) \sim e^{-r}$);
 $\rho(r) \sim r^{-3/2}$ (divergiert) für $r \rightarrow 0$
 (in Wirklichkeit: $\rho(r=0)$ endlich);
- Gesamtenergie: zu tief, besonders für leichten Atome.
- Keine Schalenstruktur, keine Winkelabhängigkeit der Dichte \Rightarrow keine chemische Bindung.
- Die Thomas-Fermi-Theorie fürs Atom ist allerdings *asymptotisch exakt* für $N \rightarrow \infty$ (das nutzt für praktische Zwecke nicht, weil die Genauigkeit für $Z \approx 100$ immer noch zu schlecht ist).
- Das Funktional der kinetischen Energie ist explizit angegeben, aber ist zu grob.
- Pauli-Prinzip nicht berücksichtigt \Rightarrow Austauschpotential fehlt.

3.4 Statistische Näherung fürs Austauschpotential

Die Austausch-Wechselwirkung kommt in der Hartree-Fock-Näherung vor, allerdings in komplizierter Form, s. Gl. (2.7) – als Coulomb-Wechselwirkung jenes Orbitals mit einer fiktiven Austauschladungsdichte $\rho_{\mathbf{r},j}^{(\pm)}(\mathbf{r}')$ – s. Gl. (2.8). Die Tatsache, daß die Austauschdichte nichtlokal ist, schildert die Existenz eines Austausch-Lochs (d.h. verdrängte Dichte der Teilchen mit gleichem Spin), das der Elektron mit sich schleppt. Die Orbital-Abhängigkeit der Austauschdichte, zwar kommt in der Hartree-Fock-Näherung automatisch vor, hat keine grundlegende physikalische Ursache. Slater [Phys. Rev. 81, 385 (1951)] hat vorgeschlagen, die Austauschdichte über allen (besetzten) Orbitalen gemitteln, mit Wahrscheinlichkeitsdichten der jeweiligen Orbitalen als Gewichtungsfaktoren:

$$\rho_{\mathbf{r},j}^{(\pm)}(\mathbf{r}') \Rightarrow \frac{\sum_j [\rho_{\mathbf{r},j}^{(\pm)}(\mathbf{r}')] \varphi_j^{(\pm)*}(\mathbf{r}) \varphi_i^{(\pm)}(\mathbf{r})}{\sum_j \varphi_j^{(\pm)*}(\mathbf{r}) \varphi_j^{(\pm)}(\mathbf{r})}$$

dann ist

$$\rho_X^{(\pm)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \frac{\sum_{ij} \varphi_i^{(\pm)*}(\mathbf{r}') \varphi_i^{(\pm)}(\mathbf{r}) \varphi_j^{(\pm)*}(\mathbf{r}) \varphi_j^{(\pm)}(\mathbf{r}')}{\sum_j \varphi_j^{(\pm)*}(\mathbf{r}) \varphi_j^{(\pm)}(\mathbf{r})} \quad (3.8)$$

nichtlokal, aber nicht mehr Orbitalabhängig. Das ist eine Näherung innerhalb des HF-Verfahrens, die aber nützlich ist, um explizite Dichteabhängigkeit vom Austauschpotential bzw. -Energie zu berechnen.

Wir berechnen nun die Austauschdichte in einem freien Elektronengas. Wenn kein externes Potential (bis auf eine Konstante) gibt, sind die Einteilchen-Wellenfunktionen durch ebene Wellen darstellbar. Wir nehmen an, daß unseres System N Teilchen im Volumen V enthält, $\rho = N/V$, dann sind die normierte Einteilchenfunktionen

$$\varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}$$

durch \mathbf{k} -Werte numeriert; die entsprechende Energie- und Impuls-Werte sind

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}, \quad \mathbf{p} = \hbar \mathbf{k}.$$

Im Grundzustand sind alle Einteilchenzustände mit niedrigsten Energien besetzt, d.h. mit $k \leq k_F$,

$$k_F = \frac{p_F}{\hbar} = [\text{analog zu (3.4)}] = (3\pi^2)^{1/3} \rho^{1/3}.$$

Das Summieren über besetzten Orbitale j ersetzen wir durch k -Integration,

$$\sum_i \rightarrow \int_0^{k_F} dN, \quad dN = \frac{2V}{(2\pi)^3} d^3k = \frac{V}{4\pi^3} k^2 dk \sin \theta_k d\theta_k d\phi_k.$$

Wenn unseres Teilchensystem Spin-entartet ist, d.h. $N_+ = N_- = N/2$, die Summation über Orbitale mit nur einer Spin-Richtung erfolgt gemäß

$$dN_{\pm} = \frac{V}{8\pi^3} k^2 dk \sin \theta_k d\theta_k d\phi_k.$$

Der Nenner von Gl. (3.8) ergibt

$$\sum_j \varphi_j^{(\pm)*}(\mathbf{r}) \varphi_j^{(\pm)}(\mathbf{r}) \rightarrow \frac{V}{(2\pi)^3} \cdot \frac{1}{V} \cdot \frac{4\pi}{3} k_F^3 = \frac{\rho}{2}.$$

$$\sum_{ij} \varphi_i^{(\pm)*}(\mathbf{r}') \varphi_i^{(\pm)}(\mathbf{r}) \varphi_j^{(\pm)*}(\mathbf{r}) \varphi_j^{(\pm)}(\mathbf{r}')$$

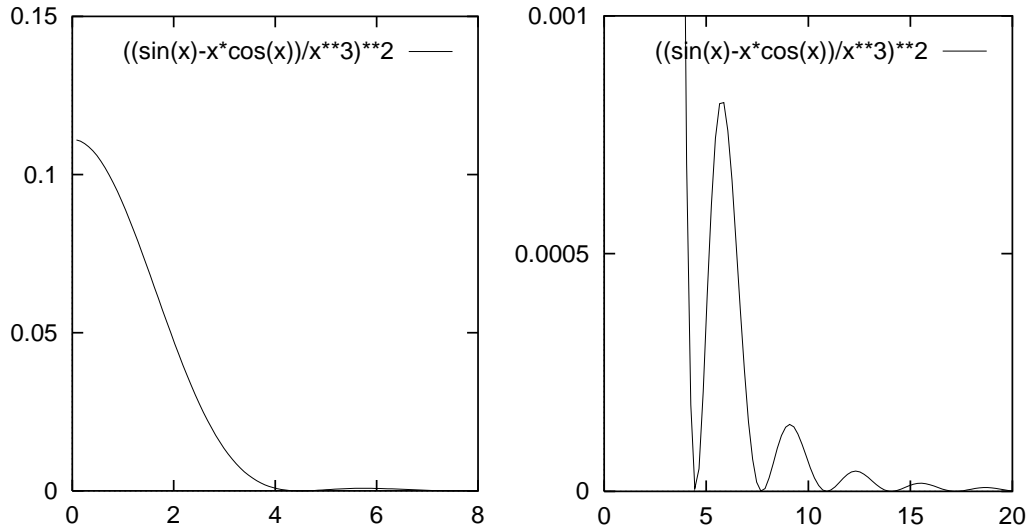
$$\begin{aligned} &\rightarrow \frac{1}{V^2} \left[\int d^3k \frac{V}{(2\pi)^3} e^{i\mathbf{k}(\mathbf{r}-\mathbf{r}')} \right] \left[\int d^3k' \frac{V}{(2\pi)^3} e^{i\mathbf{k}'(\mathbf{r}-\mathbf{r}')} \right] \\ &= \left[\frac{1}{(2\pi)^3} \int d^3k e^{i\mathbf{k}(\mathbf{r}-\mathbf{r}')} \right]^2. \end{aligned}$$

$$\left[\begin{aligned} \int d^3k e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} &= 2\pi \int_0^{k_F} k^2 dk \int_0^\pi \sin \theta d\theta e^{ikr \cos \theta} = 2\pi \int_0^{k_F} k^2 dk \frac{e^{ikr} - e^{-ikr}}{2i} \frac{2}{kr} \\ &= \frac{4\pi}{r} \int_0^{k_F} k \sin(kr) dk = \frac{4\pi}{r^3} [\sin(k_F r) - (k_F r) \cos(k_F r)]. \end{aligned} \right]$$

$$\sum_{ij} \dots = \left(\frac{4\pi k_F^3}{8\pi^3} \right)^2 \left[\frac{\sin(k_F |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) - (k_F |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) \cos(k_F |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|)}{(k_F |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|)^3} \right]^2, \quad (3.9)$$

$$\sum_j \dots = \frac{4\pi k_F^3}{3 \cdot 8\pi^3};$$

$$\rho_X^\pm(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \frac{\sum_{ij} \dots}{\sum_j \dots} = \frac{3k_F^3}{2\pi^2} \left[\frac{\sin(k_F |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) - (k_F |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) \cos(k_F |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|)}{(k_F |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|)^3} \right]^2.$$



Austausch-Potential (=eXchange)

$$\begin{aligned} -v_X(\mathbf{r}) &= e \int d^3 r' \frac{\rho_X(\mathbf{r}, \mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \\ &= 4\pi e \int_0^\infty r'^2 dr' \cdot \frac{1}{r'} \cdot \frac{3k_F^3}{2\pi^2} \left[\frac{\sin(k_F r') - (k_F r') \cos(k_F r')}{(k_F r')^3} \right]^2 \\ &= e \frac{6}{\pi} k_F \int_0^\infty x dx \left[\frac{\sin(x) - x \cos(x)}{x^3} \right]^2 = e \frac{3}{2\pi} k_F \\ &= e \frac{3}{2} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3} \rho(\mathbf{r})^{1/3}. \end{aligned} \quad (3.10)$$

Austausch-Energiedichte ist dann proportional zu $\rho(\mathbf{r})^{4/3}$. Dieses Ergebnis wurde für homogenes Elektronengas mit uniformer Teilchendichte ($\rho = \text{const}$) bekommen und dann auf langsam variierende Dichte $\rho(\mathbf{r})$ verallgemeinert.

Statistische Näherung für Austausch-Energie wurde auch ins Thomas-Fermi-Verfahren eingebaut und ist als Thomas-Fermi-Dirac-Theorie bekannt.

3.5 Die Kohn-Sham-Gleichung

[W. Kohn, L. Sham, Phys. Rev. 140, A1133 (1965)]

Das Funktional der Gesamtenergie, das nach dem Hohenberg-Kohnschen theorem eindeutig durch Dichte $\rho(\mathbf{r})$ definiert werden muß, stellt man als Summe folgender Beiträge dar:

$$E[\rho] = \int u(x)\rho(x) dx + \frac{e^2}{2} \iint \frac{\rho(x)\rho(x')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} dx dx' + G[\rho] .$$

Das HF-Theorem gilt aber für beliebige Form der Zweiteilchen-Wechselwirkung, auch wenn sie anstatt $e^2/|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|$ bloß Null ist. Betrachten wir nun kas künstliche System der Fermionen, die miteinander *nicht* wechselwirken. Jedes fermion spürt allerdings das (beliebige) externe Feld $u^0(x)$. Im weiteren wir betrachten so eine spezielle Form von $u^0(x)$, die genau richtige Dichte eines Systems mit Wechselwirkung wiederherstellt. $G[\rho]$ ist in diesem Falle einfach die kinetische Energie im Grundzustand eines Systems nichtwechselwirkenden Fermionen:

$$T^0[\rho] := E^0[\rho] - \int u^0(x)\rho(x) dx . \quad (3.11)$$

Das Funktional $T^0[\rho]$ ist auch explizit nicht bekannt, aber die Tatsache, daß es existiert, folgt aus dem HK-Theorem.

Der Grundzustand eines Vielteilchensystems *ohne* Wechselwirkung, wenn nicht entartet, ist garantiert *eine* Slater-Determinante (d.h.

eine völlig antisymmetrisierte Kombination unabhängiger Einteilchenorbitale)

$$\Psi_0^0(x_1, \dots, x_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det \|\varphi_i(x_k)\|$$

mit der Dichte

$$\rho(x) = \sum_{i=1}^N \varphi_i^*(x) \varphi_i(x) . \quad (3.12)$$

Die kinetische Energie solches Systems läßt sich berechnen wie Erwartungswert jenes Einteilchenoperators in Determinanten-Darstellung:

$$E_{kin}^0 = \langle \Psi_0^0 | \hat{T} | \Psi_0^0 \rangle = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \langle \varphi_i | \nabla_i^2 | \varphi_i \rangle . \quad (3.13)$$

Die Variation einzelnen Orbitale ergibt:

$$\begin{aligned} \delta E_{kin}^0 &= -\frac{\hbar^2}{2m} \langle \delta \varphi_i | \nabla_i^2 | \varphi_i \rangle ; \\ \frac{\delta E_{kin}^0}{\delta \varphi_i^*(x)} &= -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 \varphi_i(x) . \end{aligned} \quad (3.14)$$

Andererseits man kann es als Funktionalableitung eines Funktionals der kinetischen Energie berechnen, und zwar für $T^0[\rho[\varphi]]$ gilt:

$$\frac{\delta T^0}{\delta \varphi_i^*(x)} = \int \frac{\delta T^0}{\delta \rho(x')} \frac{\delta \rho(x')}{\delta \varphi_i^*(x)} dx' \quad (3.15)$$

$$\left[\begin{array}{l} \text{mit Berücksichtigung formeller Analogie} \\ \frac{\partial}{\partial y} f(z_1(y), z_2(y), \dots) = \sum_i \frac{\partial f}{\partial z_i} \frac{\partial z_i}{\partial y} \\ \Rightarrow \frac{\delta}{\delta y(x)} F[z[y]] = \int \frac{\delta F}{\delta z(x')} \frac{\delta z(x')}{\delta y} dx' \end{array} \right]$$

Aus der Gl. (3.12) folgt:

$$\frac{\delta \rho(x)}{\delta \varphi_i^*(x')} = \delta(x - x') \varphi_i(x) ,$$

dann nimmt Gl. (3.15) die Gestalt:

$$\frac{\delta T^0}{\delta \varphi_i^*(x)} = \frac{\delta T^0}{\delta \rho(x)} \varphi_i(x) . \quad (3.16)$$

Die Gleichungen (3.14) und (3.16) sind nun identisch, d.h.

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 \varphi_i(x) = \frac{\delta T[\rho]}{\delta \rho(x)} \varphi_i(x) .$$

Dies gilt allerdings nicht für alle Einteilchenfunktionen, die das komplette Basissystem bilden, sondern nur für diejenigen, die in der Grundzustand-Determinante beteiligen.

Wir variieren nun das Gesamtenergiefunktional eines nichtwechselwirkenden Systems $E^0[\rho]$ in $\varphi_i^*(x)$ und fordern die Stationarität, d.h.

$$\frac{\delta}{\delta \varphi_i^*(x)} \left\{ T^0[\rho] + \int u^0(x) \rho(x) dx - \epsilon_i \left[\int \rho(x) dx - N \right] \right\} = 0$$

mit Berücksichtigung von Nebenbedingung $\int \rho(x) dx = N$ (Teilchenzahl konstant). Die Variationsableitungen einzelnen Terme sehen so aus:

$$\begin{aligned} \frac{\delta T^0[\rho]}{\delta \varphi_i^*(x)} &= -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 \varphi_i(x) ; \\ \frac{\delta}{\delta \varphi_i^*(x)} \int u(x') \rho(x') dx' &= \int u(x') \underbrace{\frac{\delta \rho(x')}{\delta \varphi_i^*(x)}}_{\delta(x'-x) \varphi_i(x)} dx' = u(x) \varphi_i(x) ; \\ \frac{\delta}{\delta \varphi_i^*(x)} \int \rho(x') dx' &= \varphi_i(x) . \end{aligned}$$

Dann ergibt die Variationsgleichung schließlich:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + u^0(x) - \epsilon_i \right] \varphi_i(x) = 0 . \quad (3.17)$$

Das ist (natürlich!) die Einteilchen-Schrödingergleichung für ein wechselwirkungsfreies N -Teilchen-System. Multiplizieren mit $\varphi_i^*(x)$ und Integrieren in x ergibt

$$E^0[u] = \sum_{i=1}^N \epsilon_i, \quad \epsilon_1 \leq \epsilon_2 \leq \dots \quad (3.18)$$

für N niedrigsten Eigenwerte. Die Idee dabei ist, man löst die Einteilchen-Gleichungen (3.17), findet die Einteilchen-Funktionen $\varphi_i(x)$, und daher ist die kinetische Energie eines wechselwirkungsfreien Systems definiert.

Wir interessieren uns aber für ein reelles System, mit Wechselwirkung $\sim e^2/|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|$. Das Gesamtenergie-Funktional

$$E[\rho] = \underbrace{T[\rho]}_{\text{unbekannt}} + \int u(x)\rho(x) dx + \frac{e^2}{2} \iint \frac{\rho(x)\rho(x')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} dx dx' + \underbrace{E_{XC}[\rho]}_{\substack{\text{Austausch und} \\ \text{Korrelation} \\ \text{jenseits der} \\ \text{HF-Näherung}}}$$

gestalten wir als

$$E[\rho] = \underbrace{T^0[\rho]}_{\substack{\text{genau} \\ \text{bekannt}}} + \int u(x)\rho(x) dx + \frac{e^2}{2} \iint \frac{\rho(x)\rho(x')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} dx dx' + \underbrace{E'_{XC}[\rho]}_{\substack{\text{alles} \\ \text{sonst}}} . \quad (3.19)$$

Das ist im weiteren die **Definition** der **Austausch-Korrelationsenergie**, also der Strich in E'_{XC} wird weggelassen. Die neu definierte E_{XC} umfasst nun, außer der herkömmlichen Austausch-Wechselwirkung und Korrelationseffekten, auch eine (kleine) Korrektur zur kinetischen Energie eines realen Systems gegenüber der kinetischen Energie eines wechselwirkungsfreien Systems.

Die Variationsgleichung fürs "richtige" Energiefunktional lautet dann:

$$\int dx \delta\rho(x) \left\{ \frac{\delta T^0[\rho]}{\delta\rho(x)} + u(x) + e^2 \int \frac{\rho(x')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} dx' + \frac{\delta E_{XC}[\rho]}{\delta\rho(x)} \right\} = 0 .$$

Andererseits, die Variationsgleichung fürs wechselwirkungsfreien System ist:

$$\int dx \delta\rho(x) \left\{ \frac{\delta T^0[\rho]}{\delta\rho(x)} + u^0(x) \right\} = 0 .$$

Öffensichtlich, die beiden Gleichungen sind identisch, wenn man für $u^0(x)$ (das vom Anfang an als beliebiges externe Potential angesehen wurde) eine spezielle Form

$$u^0(x) = u(x) + e^2 \int \frac{\rho(x')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} dx' + \frac{\delta E_{XC}[\rho]}{\delta\rho(x)} \quad (3.20)$$

annimmt. Dann findet man die Dichte bzw. Energie in einem Grundzustand, wenn man die folgende gekoppelte Gleichungen (iterativ) löst:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + u(x) + e^2 \int \frac{\rho(x')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} dx' + v_{XC}(x) \right] \varphi_i(x) = \epsilon_i \varphi_i(x) ;$$

$$\rho(x) = \sum_{i=1}^N \varphi_i^*(x) \varphi_i(x) , \quad \text{mit} \quad v_{XC}(x) := \frac{\delta E_{XC}}{\delta\rho(x)}$$

$\varphi_i(x)$ haben dabei keine physikalische Bedeutung und dienen nur dazu, die gesuchte Teilchendichte auf eine geeignete Weise darzustellen. Es wäre u.a. sinnlos, etwa eine Slater-Determinante aus dieser Zuständen zu bauen, um eine Wellenfunktion eines *reellen* Systems zu modellieren. Der Grundzustand eines reellen Systems (mit Wechselwirkung) ist höchstwahrscheinlich *nicht* als einzige Determinante darstellbar. Über die Wellenfunktion sagt die Dichtefunktionaltheorie **nichts**, nur über Dichte.

Um die Kohn-Sham-Gleichungen zu lösen, braucht man noch eine explizite Form vom Austausch-Korrelationspotential v_{XC} zu kennen. Eine Möglichkeit wäre es, die Slatersche Mittelung des Austauschpotentials $\sim \rho(\mathbf{r})^{1/3}$ zu benutzen, dann ergeben die KS-Gleichungen im Grunde genommen dasselbe wie die HF-Gleichung mit statistischer Näherung fürs Austausch. Die KS-Gleichungen sind aber von allgemeinerer Bedeutung.

Gesamtenergie nach Kohn-Sham, Gl. (3.19):

$$E[\rho] = T^0[\rho] + \int u(x)\rho(x) dx + \frac{e^2}{2} \iint \frac{\rho(x)\rho(x')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} dx dx' + E_{XC}[\rho],$$

und gemäß Gl. (3.11) und (3.18) gilt:

$$E^0[\rho] = T^0[\rho] + \int u^0(x)\rho(x) dx = \sum_{i=1}^n \epsilon_i,$$

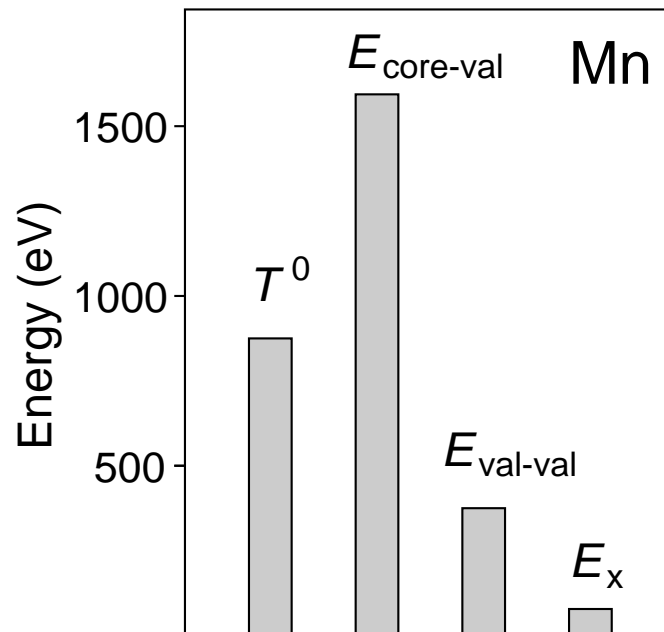
$$\text{mit } u^0(x) = u(x) + e^2 \int \frac{\rho(x')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} dx' + v_{XC}(x).$$

Daraus folgt:

$$E[\rho] = \sum_{i=1}^N \epsilon_i - \frac{e^2}{2} \iint \frac{\rho(x)\rho(x')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} dx dx' - \int v_{XC}(x)\rho(x) dx + E_{XC}[\rho].$$

Die Bedeutung vom Kohn-Shamschen Verfahren liegt daran, daß die kinetische Energie dadurch ziemlich genau abgeschätzt wird. Die wichtige Beiträge zur Gesamtenergie eines Mn-Atoms sind dem folgenden Bild zu entnehmen [R.O.Jones and O.Gunnarsson, *Rev. Mod. Phys.* **61**, 689 (1989)]. Die drei dominierenden Beiträge: kinetische Energie T^0 , die Coulomb-Wechselwirkung zwischen Rumpf- und Valenzzuständen ($E_{\text{core-val}}$) sowie innerhalb der Valenzschale ($E_{\text{val-val}}$) sind schon exakt berechnet. Nur die Austauschenergie

E_X und noch kleinere Korrelationsenergie erfordern Näherungen.



3.6 Explizite Form von Austausch-Korrelations-Energie und -Potential

Die XC-Energie ist die Energie der elektrostatischen Wechselwirkung eines Fermions mit seinem Austausch-Korrelations-Loch. In der Hartree-Fock-Näherung für das homogenen Elektronengas haben wir eine explizite Formel Gl.(3.10) abgeleitet. Im allgemeinen funktioniert das Verfahren immer so, sobald man die exakte Form der Austausch-Korrelations-Dichte (= des -Lochs) kennt. Es ist allerdings zu beachten, daß wir auch die Änderung der kinetischen Energie gegenüber dem Fall des wechselwirkungsfreien Elektronengases in die E_{XC} eingeschlossen haben. Dieses letzte Problem kann man mit Hilfe vom **adiabatischen Prinzip** beseitigen. Wir multiplizieren wir die Zweiteilchen-Wechselwirkung im Hamilton-Operator eines

Vielteilchensystems

$$\hat{\mathcal{H}} = \hat{\mathcal{H}}_0 + \hat{\mathcal{W}} \equiv \sum_i \hat{h}_i + \sum_{ij} \hat{w}_{ij} \quad \Rightarrow \quad \sum_i \hat{h}_i + \lambda \sum_{ij} \hat{w}_{ij}$$

mit einer Konstante λ , die für physikalischen Zwecke $= 1$ sein muß, formellweise aber als frei variierbare $0 \leq \lambda \leq 1$ angesehen wird. Für jeden λ -Wert, es gibt ein normierter Grundzustand Ψ_λ und dementsprechende Grundzustandsenergie E_λ . Mit Berücksichtigung von

$$\frac{\partial}{\partial \lambda} \langle \Psi_\lambda | \Psi_\lambda \rangle = 0 = \langle \frac{\partial \Psi_\lambda}{\partial \lambda} | \Psi_\lambda \rangle + \langle \Psi_\lambda | \frac{\partial \Psi_\lambda}{\partial \lambda} \rangle$$

es folgt:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial \lambda} E_\lambda &= \langle \frac{\partial \Psi_\lambda}{\partial \lambda} | \hat{\mathcal{H}}_\lambda | \Psi_\lambda \rangle + \langle \Psi_\lambda | \frac{\partial \hat{\mathcal{H}}_\lambda}{\partial \lambda} | \Psi_\lambda \rangle + \langle \Psi_\lambda | \hat{\mathcal{H}}_\lambda | \frac{\partial \Psi_\lambda}{\partial \lambda} \rangle \\ &= E_\lambda [\langle \frac{\partial \Psi_\lambda}{\partial \lambda} | \Psi_\lambda \rangle + \langle \Psi_\lambda | \frac{\partial \Psi_\lambda}{\partial \lambda} \rangle] + \langle \Psi_\lambda | \frac{\partial \hat{\mathcal{H}}_\lambda}{\partial \lambda} | \Psi_\lambda \rangle \\ &= \langle \Psi_\lambda | \hat{\mathcal{W}} | \Psi_\lambda \rangle \end{aligned} \quad (3.21)$$

\Rightarrow das **Hellmann-Feynmann-Theorem**.

Unter Annahme, daß der differenzierbare Pfad von Grundzuständen $|\Psi_\lambda\rangle$ für alle Werte $0 \leq \lambda \leq 1$ existiert, findet man die Gesamtenergie wie folgend:

$$E = E_0 + E_{\text{int.}} = E_0 + \int_0^1 d\lambda \langle \Psi_\lambda | \hat{\mathcal{W}} | \Psi_\lambda \rangle .$$

Unter *Adiabadizität* versteht man, daß die Änderung von λ in der Zeitskala genügend langsam ($d\lambda/dt \rightarrow 0$) vorgeht, so daß das System sich jeweils im Grundzustand befindet. Wir verwenden nun das Hellmann-Feynmansche Theorem für die Berechnung von XC-Energie. Weil die Struktur der Wechselwirkung $\hat{\mathcal{W}}$ beliebig sein darf, wie berachten als solche die λ -skalierte Zweiteilchen-Coulomb-Wechselwirkung $e^2\lambda/|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|$ **plus** eine solche Änderung des externen Potentials $u_\lambda(x)$, die für jeden λ -Wert immer die gleiche

Teilchendichte erzeugt: $\rho_\lambda(x) \equiv \rho(x)$. Dann ist

$$\frac{d\hat{\mathcal{H}}_\lambda}{d\lambda} = \sum_i \frac{du_\lambda(x_i)}{d\lambda} + e^2 \sum_{i \neq j} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} . \quad (3.22)$$

Der erwartungswert eines Einteilchenoperators, wie etwa $\sum_i u(x_i)$ (s. Sek. "Hohenberg-Kohn-Theorem") ist im Grundzustand allgemeiner Form:

$$\langle \Psi | \sum_{i=1}^N u(x_i) | \Psi \rangle = \int u(x) \rho(x) dx .$$

Für einen Zweiteilchenoperator $\sum_{i \neq j} w(x_i, x_j)$ gilt analog:

$$\begin{aligned} & \langle \Psi | \sum_{i \neq j} w(x_i, x_j) | \Psi \rangle = \\ &= \sum_{i \neq j} \int dx_1 \cdots dx_N \Psi^*(x_1, \cdots, x_N) w(x_i, x_j) \Psi(x_1, \cdots, x_N) \\ &= \sum_{i \neq j} \int dx_1 \cdots dx_N \Psi^*(x_i, x_j, \cdot, x_1, \cdot, x_2 \cdots) w(x_1, x_2) \Psi(x_i, x_j, \cdot, x_1, \cdot, x_2 \cdots) \\ &= \frac{N(N-1)}{2} \int dx_1 dx_2 w(x_1, x_2) \int dx_3 \cdots x_N \Psi^*(x_1, x_2, x_3, \cdots) \Psi(x_1, x_2, x_3, \cdots) \\ &= \int dx_1 dx_2 w(x_1, x_2) \Gamma(x_1 x_2; x_1 x_2) = \int dx_1 dx_2 w(x_1, x_2) \rho(x_1, x_2) = \\ & \quad (\text{weil Coulomb-Wechselwirkung nicht Spin-abhängig ist}) \\ &= \iint d^3r d^3r' \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \sum_{\sigma\sigma'} \rho(\mathbf{r}\sigma; \mathbf{r}'\sigma') . \end{aligned}$$

Fürs homogenen Elektronengas in der HF-Näherung haben wir die Zweiteilchen-Dichte $\sum_{\sigma, \sigma'} \rho(\mathbf{r}\sigma, \mathbf{r}'\sigma') \equiv \rho(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ direkt berechnet. In allgemeinem Falle, man führt eine Paarkorrelationsfunktion ein. Eine übliche Definition ist

$$g(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{\rho(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)}{\rho(\mathbf{r}_1) \rho(\mathbf{r}_2)} \quad (\rightarrow 1 \text{ für } |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2| \rightarrow \infty).$$

Für eine mit λ skalierte Wechselwirkung ist $g(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ (sowie Zweiteilchendichte $\rho(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$) von λ abhängig. Aus Gl. (3.22) folgt:

$$\frac{dE_\lambda}{d\lambda} = \int \rho(x) \frac{\partial u_\lambda(x)}{\partial \lambda} dx + \frac{e^2}{2} \int d^3r d^3r' \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} g(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \lambda) .$$

Dann ist

$$E - E_0 = \int_0^1 \frac{dE_\lambda}{d\lambda} d\lambda = \int \rho(x) [u_{\lambda=1}(x) - u_{\lambda=0}(x)] dx + \frac{e^2}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3r d^3r' \int_0^1 g(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \lambda) d\lambda$$

$$\text{mit } E_0 = T^0[\rho] + \int \rho(x) u_{\lambda=0}(x) dx .$$

Andererseits, gemäß der Definition der XC-Energie Gl. (3.19) enthält die Gesamtenergie die folgende Beiträge:

$$E = T^0[\rho] + \int \rho(x) u_{\lambda=1}(x) dx + \frac{e^2}{2} \iint d^3r d^3r' \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + E_{XC}[\rho] ;$$

daraus folgt für die XC-Energie *exakt*

$$E_{XC}[\rho] = \frac{e^2}{2} \iint d^3r d^3r' \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} [\tilde{g}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') - 1] ,$$

$$\text{mit } \tilde{g}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \int_0^1 g(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \lambda) d\lambda ,$$

d.h. die im Sinne von Gl. (3.19) eingeführte XC-Energie ist *vollständig* durch die Form von Austausch-Korrelationsloch (allerdings für ganze Reihe von Wechselwirkungsstärken λ) bestimmt.

Die Korrelationsfunktion $g(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ in einem freien Elektronengas in der HF-Näherung läßt sich einfach berechnen; mit Gl.(3.1)

$$g(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = 1 - \frac{1}{2} \frac{|\sum_i \varphi_i^*(x') \varphi_i(x)|^2}{\rho(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}')} .$$

Der Zähler ergibt analog zu Gl. (3.9)

$$\left(\frac{4\pi k_F^3}{8\pi^3} \right)^2 \left[\frac{\sin(k_F |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) - (k_F |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) \cos(k_F |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|)}{(k_F |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|)^3} \right]^2 ,$$

und mit $\rho = 4\pi k_F^3 / (8\pi^3)$

$$g(r \equiv |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) = 1 - \frac{9}{2} \left[\frac{\sin(k_F r) - (k_F r) \cos(k_F r)}{(k_F r)^3} \right]^2 .$$