

2 Vielteilchentheorie

bislang: Ein-Teilchen-Schrödinger-Gleichung

$$H \psi(\vec{r}) = \varepsilon \psi(\vec{r}) \quad H = \frac{\vec{p}^2}{2m} + V(\vec{r})$$

jetzt:

$$H = T + U + W$$

mit

$$T = \sum_{i=1}^N \frac{\vec{p}_i^2}{2m} \quad \vec{p}_i = -i\hbar \vec{\nabla}_i \quad \underline{\text{kinetische Energie}}$$

$$U = \sum_{i=1}^N u(\vec{r}_i) \quad \underline{\text{potenzielle Energie}}$$

$$W = \frac{1}{2} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j}^N \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (\text{für Elektronen})$$

Wechselwirkungsenergie

Abbildung auf ein Problem effektiv unabhängiger Teilchen?

$$H_{\text{eff}} = T + V \quad \text{mit} \quad V = \sum_i V(\vec{r}_i) = V_{\text{eff}} \neq U$$

$$H_{\text{eff}} = \sum_{i=1}^N \underbrace{\left(\frac{\vec{p}_i^2}{2m} + V(\vec{r}_i) \right)}$$

Hamiltonian des i -ten Teilchens H_i

$$H_i \psi(\vec{r}_i) = \varepsilon_i \psi(\vec{r}_i) : \text{siehe oben!}$$

Kerne ?

Born-Oppenheimer-Näherung

- $M_{\text{proton}} \sim 2000 m$
- Kernbewegung langsamer im Vergleich zu Elektronen
- Vernachlässigung der kin. Energie der Kerne

$$H_{\text{total}} = T + U + W + \frac{1}{2} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{k,k'} \frac{Z_k Z_{k'} e^2}{|\vec{R}_k - \vec{R}_{k'}|}$$

- im Grundzustand

$$E_{\text{total}} = E_{\text{total}}(\vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots) \stackrel{!}{=} \text{min}$$

- klassische Beschreibung der Kerne
Vernachlässigung von Quantenfluktuationen
($[\vec{R}_{kr}, \vec{P}_{ks}] = i\hbar \delta_{rs}$)
- elektronische Wellenfunktionen hängen parametrisch von $\vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots$ ab

Phononen:

- niederenergetische Anregungen der Kerne aus dem Grundzustand
- Grundzustand (für tiefe Temperaturen):
Einstein-Gitter
- Phononen: quantisierte Gitterschwingungen
System gekoppelter harmonischer Oszillatoren

2.1 Grundlagen

2.1.1 N-Teilchen - Hilbert-Raum

\mathcal{H}_1 : 1-Teilchen-Hilbert-Raum

$$\psi(\vec{r}) \in \mathcal{H}_1$$

$\mathcal{H}_1^{(i)}$: 1-Teilchen-Hilbert-Raum des i-ten Teilchens

$$\psi(\vec{r}_i) \in \mathcal{H}_1^{(i)}$$

ONB von $\mathcal{H}_1^{(i)}$: $\{ \psi_\alpha(\vec{r}_i) \}$, z.B.: $\alpha = (\ell, m)$

für Elektronen mit Spin $1/2$: $\{ \psi_\alpha(x_0) \}$

mit $x = (\vec{r}, \sigma)$, $\sigma = \uparrow, \downarrow$

Spin-Orbital: $\psi_\alpha(x) = \langle x | \psi_\alpha \rangle = \langle \vec{r}, \sigma | \psi_\alpha \rangle$

$$|\vec{r}, \sigma\rangle = |\vec{r}\rangle \cdot |\sigma\rangle$$

$$|\sigma = \uparrow\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad |\sigma = \downarrow\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$$

\mathcal{H}_N : N-Teilchen-Hilbert-Raum

$$\psi(x_1, \dots, x_N) \in \mathcal{H}_N$$

$$\mathcal{H}_N = \mathcal{H}_1^{(1)} \otimes \dots \otimes \mathcal{H}_1^{(N)}$$

Tensor-Produkt

ONB von \mathcal{H}_N :

Produktzustände

$$\psi_{\alpha_1 \dots \alpha_N}(x_1, \dots, x_N) = \psi_{\alpha_1}(x_1) \dots \psi_{\alpha_N}(x_N)$$

allgemeiner Zustand in \mathcal{H}_N :

$$\psi(x_1, \dots, x_N) = \sum_{\alpha_1, \dots, \alpha_N} c_{\alpha_1, \dots, \alpha_N} \psi_{\alpha_1}(x_1) \dots \psi_{\alpha_N}(x_N)$$

Wahrscheinlichkeit, Teilchen 1 bei x_1 und Teilchen 2 bei x_2, \dots, x_n finden:

$$\rho(x_1, \dots, x_n) dx_1 \dots dx_n = |\Psi(x_1, \dots, x_n)|^2 dx_1 \dots dx_n$$

für Produktzustand:

$$\rho(x_1, \dots, x_n) = |\Psi_{x_1}(x_1)|^2 \dots |\Psi_{x_n}(x_n)|^2$$

unabhängige Teilchen (WK multiplikativ)

Wahrscheinlichkeit, Teilchen 1 bei x_1 zu finden

$$\rho(x_1) = \int dx_2 \dots \int dx_n \rho(x_1, \dots, x_n)$$

$$\text{mit } \int dx \hat{=} \int d^3r \sum_c$$

für Produktzustand:

$$\rho(x_1) = |\Psi(x_1)|^2$$

2.1.2 Ununterscheidbarkeit

identische Teilchen (z.B. Elektronen) sind ununterscheidbar, d.h.

$$|\Psi(x_1, \dots, x_n)|^2 = |P_{ij} \Psi(x_1, \dots, x_n)|^2$$

mit dem Teilchenvertauschungsoperator P_{ij}

$$P_{ij} \Psi(\dots, x_i, \dots, x_j, \dots) = \Psi(\dots, x_j, \dots, x_i, \dots)$$

es gilt:

$$P_{ij}^2 = 1 \quad P_{ij}^\dagger = P_{ij}$$

somit

$$\text{Eigenwerte von } P_{ij} = \pm 1$$

aus dem Ununterscheidbarkeitsprinzip folgt:

$$\Psi(\dots, x_i, \dots, x_j, \dots) = e^{i\varphi} \Psi(\dots, x_j, \dots, x_i, \dots)$$

mit einer Phase φ

also

$$P_{ij} \Psi(\dots, x_i, \dots, x_j, \dots) = e^{-i\varphi} \Psi(\dots, x_i, \dots, x_j, \dots)$$

und daher $e^{-i\varphi} = \pm 1$

Fermionen: -1 Ψ antisymmetrisch

Bosonen: $+1$ Ψ symmetrisch

Spin-Statistik-Theorem: (ohne Beweis)

Teilchen mit halb-(ganzzahligem) Spin s
sind Fermionen (Bosonen)

hier: Elektronen, Spin $1/2 \rightarrow$ Fermionen
 $\rightarrow \Psi$ antisymmetrisch

Bsp: $N=2$

$$\Psi(x_1, x_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\underbrace{\Psi_{\alpha_1}(x_1) \Psi_{\alpha_2}(x_2)} - \underbrace{\Psi_{\alpha_1}(x_2) \Psi_{\alpha_2}(x_1)} \right]$$

ist antisymmetrisch

Produktzustand:
 weder symmetrisch
 (für $\alpha_1 \neq \alpha_2$) noch
 antisymmetrisch

für $\alpha_1 = \alpha_2$ ist $\Psi(x_1, x_2) \equiv 0$

Pauli-Prinzip:

Ein Ein-Teilchen-Orbital kann maximal
 einfach besetzt sein

Unterscheidbarkeitsprinzip \rightarrow erlaubte Observable

$\sum_i \hat{r}_i$ nicht erlaubt

$\sum_i \hat{p}_i$ — " —

$\sum_i \hat{p}_i$ erlaubt

H — " —

$\sum_i H_i$

$\sum_{i,j} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}$ — " —

Observable müssen
 symmetrisch unter
 Teilchenvertauschung
 sein! Typisch:

$$A = \sum_i A^{(i)} + \sum_{i,j} A^{(ij)}$$

2.1.3 Slater-Determinanten

für N Teilchen ist

$$\Psi_{AS}(x_1, \dots, x_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_{\alpha_1}(x_1) & \dots & \psi_{\alpha_N}(x_1) \\ \vdots & & \vdots \\ \psi_{\alpha_1}(x_N) & \dots & \psi_{\alpha_N}(x_N) \end{vmatrix}$$

antisymmetrisch! (Slater-Determinante)

Leibniz-Formel:

$$\Psi_{AS}(x_1, \dots, x_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_P \epsilon_P P \psi_{\alpha_1}(x_1) \dots \psi_{\alpha_N}(x_N)$$

\downarrow Vorzeichen der Permutation
 \uparrow Permutation der Teilchen
 $\underbrace{\hspace{10em}}$ Produktzustand aus 1-Teilchen-Orbitalen

$N!$ Terme \rightarrow

- Ψ_{AS} ist ein erlaubter (physikalischer) Zustand
- Pauli-Prinzip: $\alpha_i = \alpha_j \Rightarrow \Psi_{AS} = 0$
- Ψ_{AS} ist normiert
(falls die 1-Teilchen-Orbitale normiert sind)

$$\int dx_1 \dots \int dx_N |\Psi_{AS}(x_1, \dots, x_N)|^2 = 1$$

- Ψ_{AS} ist ein Energieeigenzustand, falls
 - 1) $H = \sum_{i=1}^N H_i$ (d.h. nichtwechselwirkende Teilchen!)
 - und
 - 2) $H_i \psi_{\alpha}(x_i) = \epsilon_{\alpha} \psi_{\alpha}(x_i) \quad \forall \alpha$

$$H \Psi_{AS}(x_1, \dots, x_N)$$

$$= \sum_i H_i \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{\mathcal{P}} \varepsilon_{\mathcal{P}} \mathcal{P} \Psi_{\alpha_1}(x_1) \dots \Psi_{\alpha_N}(x_N)$$

$$= \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{\mathcal{P}} \varepsilon_{\mathcal{P}} \mathcal{P} \sum_i \Psi_{\alpha_1}(x_1) \dots \underbrace{H_i \Psi_{\alpha_i}(x_i) \dots \Psi_{\alpha_N}(x_N)}_{\varepsilon_{\alpha_i} \Psi_{\alpha_i}(x_i)}$$

$$\underbrace{\hspace{15em}}_{\sum_i \varepsilon_{\alpha_i} \Psi_{\alpha_1}(x_1) \dots \Psi_{\alpha_N}(x_N)}$$

$$= \left(\sum_i \varepsilon_{\alpha_i} \right) \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{\mathcal{P}} \varepsilon_{\mathcal{P}} \mathcal{P} \Psi_{\alpha_1}(x_1) \dots \Psi_{\alpha_N}(x_N) \quad \checkmark$$

Eigenenergie:
$$E = \sum_i \varepsilon_{\alpha_i}$$

- Ψ_{AS} : Zustand unkorrelierter Elektronen
(kein Eigenzustand eines wechselwirkenden
Hamiltonians / Systems)

aber: Elektronen nicht unabhängig:

Bsp:

$$\rho(x_1, x_2) = \int dx_3 \dots \int dx_N |\Psi_{AS}(x_1, \dots, x_N)|^2$$

$$= \frac{1}{N(N-1)} \sum_{\alpha, \beta} (|\Psi_{\alpha}(x_1)|^2 |\Psi_{\beta}(x_2)|^2$$

$$\uparrow - \Psi_{\alpha}^*(x_1) \Psi_{\alpha}(x_2) \Psi_{\beta}^*(x_2) \Psi_{\beta}(x_1))$$

$$\alpha, \beta \in \{\alpha_1, \dots, \alpha_N\}$$

= Wahrscheinlichkeit, ein Elektron bei x_1 und ein weiteres bei x_2 zu finden

$$\neq \rho(x_1) \cdot \rho(x_2)$$

$$\begin{aligned} \text{wobei } \rho(x_1) &= \int dx_2 \dots \int dx_N |\Psi_{AS}(x_1, \dots, x_N)|^2 \\ &= \frac{1}{N} \sum_{c=1}^N |\Psi_{\alpha_c}(x_1)|^2 \end{aligned}$$

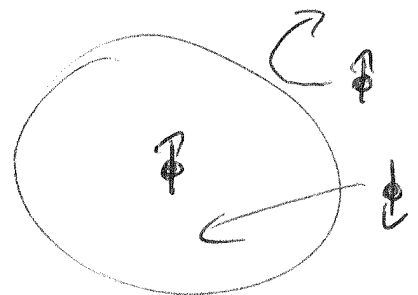
für Spin-Orbitale ist $\Psi_{\alpha}(x_1) \Psi_{\beta}(x_2) = 0$
bei unterschiedlichem Spin (Spinprojektion)

⬆ → ⬆
⬆
gleiche Spins unabhängig

⬆ → ⬆
⬆
abhängig

→ $\rho(x_1, x_1) = 0$ effektive Abstoßung
(ohne Coulomb-KW!)

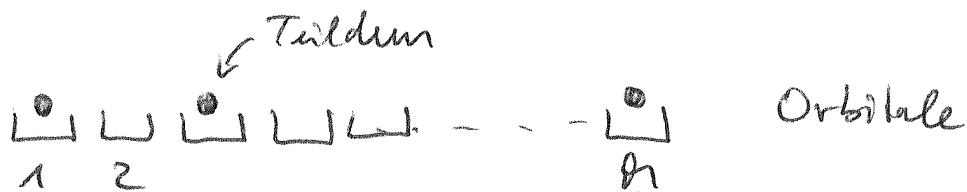
"Austausch-Leder"



- $\Psi_{AS} = \Psi_{AS, \alpha_1, \dots, \alpha_N}(\alpha_1, \dots, \alpha_N)$ gibt an, von wie vielen Teilchen ein Orbital $\psi_\alpha(x)$ besetzt ist
 → Besetzungszahl n_α

Fermionen $n_\alpha = 0$ oder $n_\alpha = 1$
 (Bosonen $n_\alpha = 0, 1, 2, \dots$)

Ψ_{AS} gibt keine Informationen darüber, welches Teilchen in einem Orbital sitzt. Dies wäre nach dem Ununterscheidbarkeitsprinzip physikalisch sinnlos!



$n < \infty$, falls \mathcal{H}_1 endlichdimensional, $n = \dim \mathcal{H}_1$

sämtliche $\binom{n}{N} = \frac{n!}{N!(n-N)!}$ Kombinationen

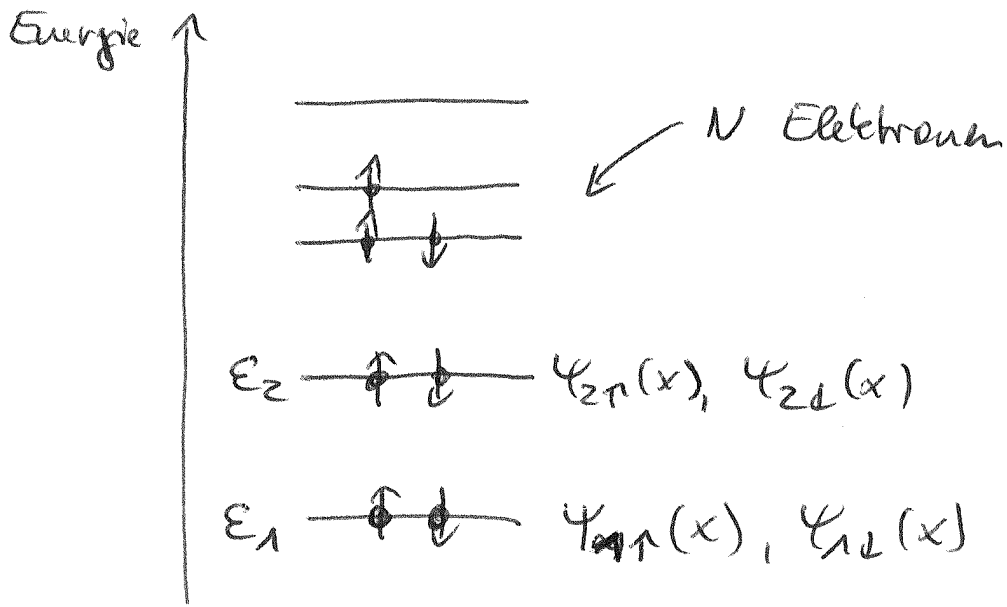
von Besetzungen liefern einen vollständigen und orthonormalen Satz von Slater-Determinanten

$$\left\{ \Psi_{AS, \alpha_1, \dots, \alpha_N}(\alpha_1, \dots, \alpha_N) \right\} \text{ ONB}$$

(des physikalischen Unterraums von \mathcal{H}_N)

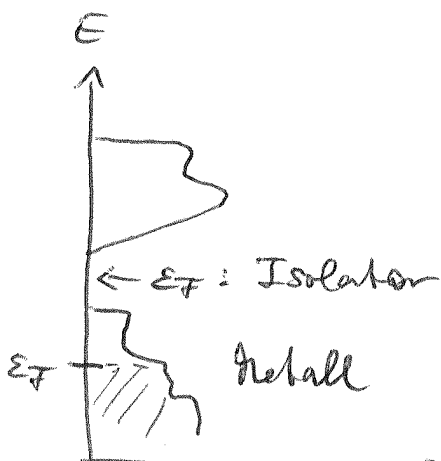
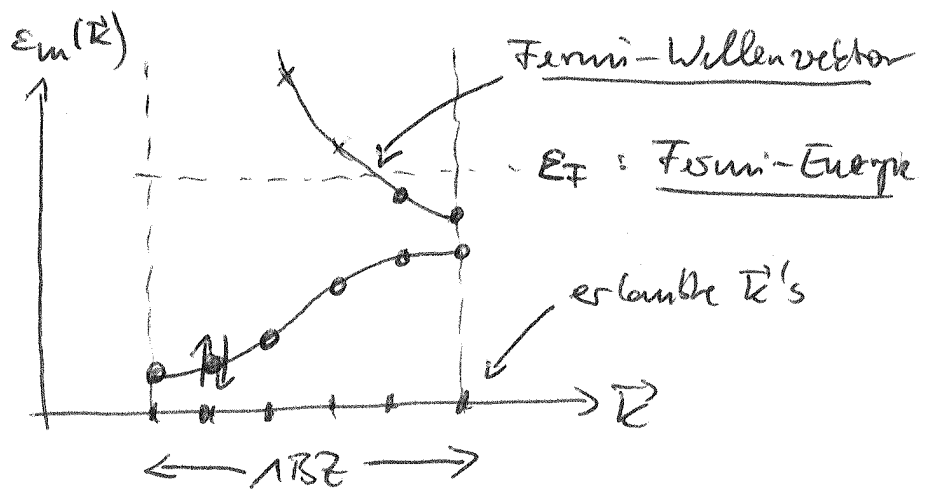
- sei $H = \sum_i H_i$ (wechselwirkungsloses System)

seien die Orbitale $\psi_\alpha(x)$ Eigenzustände von H_i ,
 dann läßt sich der Grundzustand von H nach
 dem Aufbauprinzip konstruieren



z.B. atomar: $1s, 2s, 2p, \dots \rightarrow$ Periodensystem der Elemente

- Festkörper:
(keine Wv!)



Fermi-Flächen: $\{ \vec{k} \mid \epsilon_m(\vec{k}) = \epsilon_F \}$

$$\rho_{\text{tot}}(E) = \frac{1}{L} \sum_{\vec{k}} \sum_m \delta(E - \epsilon_m(\vec{k}))$$

2.2 Hartree-Fock-Theorie

Elektronensystem mit Wechselwirkung

$$H = T + U + W$$

$$= \sum_{i=1}^N \left(\frac{\vec{p}_i^2}{2m} + u(\vec{r}_i) \right) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}$$

Berechnung des Grundzustands mit dem
Ritz'schen Variationsprinzip:

$$\langle \psi | H | \psi \rangle \stackrel{!}{=} \min \quad \text{für } |\psi\rangle = \text{GE von } H$$

(Nebenbedingung: $\langle \psi | \psi \rangle = 1$)

$$\text{ONB } \{ |n\rangle \} \quad |\psi\rangle = \sum_n c_n |n\rangle$$

$$\min \stackrel{!}{=} \langle \psi | H | \psi \rangle - \lambda \langle \psi | \psi \rangle \quad \lambda: \text{Lagrange-Parameter}$$

$$= \sum_{nm} c_n^* c_m \langle n | H | m \rangle - \sum_n |c_n|^2 \cdot \lambda$$

$$\Rightarrow 0 = \frac{\partial}{\partial c_n^*} (\dots) = \sum_m c_m \langle n | H | m \rangle - 2c_n$$

($\frac{\partial}{\partial c_n}$ liefert dann äquivalente Gleichung)

$$\text{d.h. } \underline{H} \underline{c} = \lambda \underline{c} \quad \underline{H} = (\langle n | H | m \rangle) \quad \underline{c} = \begin{pmatrix} c_1 \\ \vdots \end{pmatrix}$$

also $|\psi\rangle$ Eigenzustand von H

und $\langle \psi | H | \psi \rangle = \min$ (unter der NB)

falls $|\psi\rangle$ Grundzustand

In der Praxis:

Optimierung eines einfachen Testzustands
(z.B. parameterbehaftet)

Hartree-Fock-Theorie (Approximation):

Slater-Determinante mit freien 1-Teilchen-Orbitalen als Testzustand

$$|\Psi_{\text{Test}}\rangle = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_{\alpha_1}(x_1) & \dots & \psi_{\alpha_N}(x_N) \\ \vdots & & \vdots \\ \psi_{\alpha_N}(x_1) & \dots & \psi_{\alpha_N}(x_N) \end{vmatrix}$$

$\psi_{\alpha_i}(x_j)$ zu bestimmen!

- optimale unkorrelierte N -Teilchen-Wellenfunktion
- beste Möglichkeit wechselwirkende Fermionen durch nicht-wechselwirkenden Zustand (effektiv) zu beschreiben

2.2.1 Berechnung des Erwartungswerts von H

$$\langle \psi_{\text{test}} | H | \psi_{\text{test}} \rangle = ?$$

Betrachtet $\langle T+U \rangle$ d.h. $\langle \sum_{i=1}^N H_i \rangle$

$$\begin{aligned} & \int dx_1 \dots \int dx_N \psi_{\text{test}}^*(x_1, \dots, x_N) \sum_i H_i \psi_{\text{test}}(x_1, \dots, x_N) \\ &= \frac{1}{N!} \sum_i \sum_{\mathcal{P}} \epsilon_{\mathcal{P}} \epsilon_{\mathcal{P}'} \int dx_1 \dots \int dx_N \psi_{\alpha_1}^*(x_1) \dots \psi_{\alpha_N}^*(x_N) \mathcal{P}^\dagger H_i \mathcal{P} \psi_{\alpha_1}(x_1) \dots \psi_{\alpha_N}(x_N) \end{aligned}$$

$$\uparrow \quad = \frac{1}{N!} \sum_i \sum_{\mathcal{P}} \int dx_1 \dots \int dx_N \psi_{\alpha_1}^*(x_1) \dots \psi_{\alpha_N}^*(x_N) \mathcal{P}^\dagger H_i \mathcal{P} \psi_{\alpha_1}(x_1) \dots \psi_{\alpha_N}(x_N)$$

kein Beitrag für $\mathcal{P} \neq \mathcal{P}'$, $\epsilon_{\mathcal{P}}^2 = +1$

$$\uparrow \quad = \frac{(N-1)!}{N!} \sum_i \sum_{m=1}^N \int dx_i \psi_{\alpha_m}^*(x_i) H_i \psi_{\alpha_m}(x_i)$$

für festes α_i : $(N-1)!$ Perm. mit gleichem Beitrag, bleiben N Summanden

$$\uparrow \quad = \sum_m \int dx \psi_{\alpha_m}^*(x) H_1 \psi_{\alpha_m}(x)$$

gleiches Resultat \forall $\int dx_i$ -Integrationen, \sum liefert Faktor N

$H_1 = H_i$ 1-Teilchen-Hamiltonian

$$\langle T+U \rangle_{\text{test}} = \sum_{m=1}^N \int dx \psi_{\alpha_m}^*(x) \left(\frac{\vec{p}^2}{2m} + U(\vec{r}) \right) \psi_{\alpha_m}(\vec{r})$$

$$\langle W \rangle_{\text{test}} = \int d^N x \Psi_{\text{test}}^*(x) \frac{1}{2} \sum'_{c_{ij}} H_{c_{ij}} \Psi_{\text{test}}(x)$$

$$= \frac{1}{2} \sum'_{c_{ij}} \frac{1}{N!} \sum_{\mathcal{P}} \epsilon_{\mathcal{P}} \epsilon_{\mathcal{P}'} \int \Psi_{\alpha_1}^*(\alpha_1) \dots \Psi_{\alpha_N}^*(\alpha_N) \mathcal{P} H_{c_{ij}} \mathcal{P}' \times \\ \times \Psi_{\alpha_1}(\alpha_1) \dots \Psi_{\alpha_N}(\alpha_N) d^N \alpha$$

$$= \frac{1}{2} \sum'_{c_{ij}} \frac{1}{N!} \sum_{\mathcal{P}} \int d^N \alpha \Psi_{\alpha_1}^*(\alpha_1) \dots \Psi_{\alpha_N}^*(\alpha_N) \mathcal{P} H_{c_{ij}} \mathcal{P} \Psi_{\alpha_1}(\alpha_1) \dots \Psi_{\alpha_N}(\alpha_N) \\ \text{-----} \text{-----} \mathcal{P} H_{c_{ij}} \mathcal{P}' \text{-----} \text{-----}$$

$$= \frac{1}{2} \sum'_{c_{ij}} \frac{(N-2)!}{N!} \sum_{m,n=1}^N \int d\alpha_1 \int d\alpha_2 \Psi_{\alpha_m}^*(\alpha_1) \Psi_{\alpha_n}^*(\alpha_2) H_{12} \Psi_{\alpha_m}(\alpha_1) \Psi_{\alpha_n}(\alpha_2) \\ \text{-----} \text{-----} \Psi_{\alpha_m}(\alpha_2) \Psi_{\alpha_n}(\alpha_1)$$

$$\langle W \rangle_{\text{test}} = \frac{1}{2} \sum_{m,n=1}^N \int d\alpha \int d\alpha' \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \times$$

$$\times \frac{\Psi_{\alpha_m}^*(\alpha) \Psi_{\alpha_n}^*(\alpha') \Psi_{\alpha_m}(\alpha) \Psi_{\alpha_n}(\alpha') - \Psi_{\alpha_m}^*(\alpha) \Psi_{\alpha_n}^*(\alpha') \Psi_{\alpha_m}(\alpha') \Psi_{\alpha_n}(\alpha)}{|\vec{r} - \vec{r}'|}$$

2.2-2 Hartree-Fock - Gleichungen

$$\langle \Psi_{\text{Test}} | H | \Psi_{\text{Test}} \rangle \stackrel{!}{=} \min \Rightarrow$$

$$0 = \delta \left(\langle T + N + W \rangle_{\text{Test}} - \sum_m \epsilon_m \int dx \psi_{\alpha m}^*(x) \psi_{\alpha m}(x) \right)$$

↑
Variation aller Orbitale $\psi_{\alpha}(x)$

↑
Lagrange-Parameter für NB $\psi_{\alpha m}(x)$ normiert

unabhängige Variation von ψ und ψ^* oder $\text{Re } \psi$, $\text{Im } \psi$

⇒ (bei Variation von ψ^* , Variation von $\psi \rightarrow$ äquiv. Bg.)

$$0 = \sum_m \int dx \delta \psi_{\alpha m}^*(x) \left(\frac{\vec{p}^2}{2m} + u(\vec{r}) \right) \psi_{\alpha m}(x)$$

$$+ 2 \cdot \frac{1}{2} \sum_{m,n} \int dx \int dx' \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \delta \psi_{\alpha m}^*(x) \left[\frac{\psi_{\alpha n}^*(x') \psi_{\alpha m}(x) \psi_{\alpha n}(x')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \right.$$

$$\left. \begin{array}{l} \uparrow \\ \text{(Produktregel)} \end{array} \right] - \frac{\psi_{\alpha n}^*(x') \psi_{\alpha m}(x') \psi_{\alpha n}(x)}{|\vec{r} - \vec{r}'|}$$

$$- \sum_m \epsilon_m \int dx \delta \psi_{\alpha m}^*(x) \psi_{\alpha m}(x)$$

$$= \sum_m \int dx \delta \psi_{\alpha m}^*(x) [\dots] \Rightarrow [\dots] = 0$$

also:

$$\left(\frac{\vec{p}^2}{2m} + u(\vec{r}) + v_H(\vec{r}) + \hat{v}_x(\vec{r}) \right) \psi_{\alpha m}(x) = \epsilon_m \psi_{\alpha m}(x)$$

Hartree-Fock - Gleichungen

mit:

$$V_H(\vec{r}) \psi_{\alpha_m}(x) = \sum_n \int dx' \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{\psi_{\alpha_n}^*(x') \psi_{\alpha_m}(x') \psi_{\alpha_n}(x)}{|\vec{r}-\vec{r}'|}$$

$$V_H(\vec{r}) = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int dx' \frac{\rho(x')}{|\vec{r}-\vec{r}'|}$$

Hartree-Potenzial

$$\rho(x') = \sum_n \psi_{\alpha_n}^*(x') \psi_{\alpha_n}(x')$$

Klassische Interpretation: V_H Potenzial der Ladungsverteilung mit Dichte $\rho(x)$

und:

$$\hat{V}_K \psi_{\alpha_m}(x) = - \sum_n \int dx' \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{\psi_{\alpha_n}^*(x') \psi_{\alpha_m}(x') \psi_{\alpha_n}(x)}{|\vec{r}-\vec{r}'|}$$

linearer, hermitescher aber nicht-lokaler Operator

Austausch-Potenzial

Keine klassische Interpretation möglich

beachte: keine Selbstwechselwirkung

$$\rho(x') = \sum_{n \neq m} \psi_{\alpha_n}^*(x') \psi_{\alpha_n}(x') + \psi_{\alpha_m}^*(x') \psi_{\alpha_m}(x')$$

hebt sich heraus gegen $m=n$ -Term im Austausch-Potenzial!

somit:

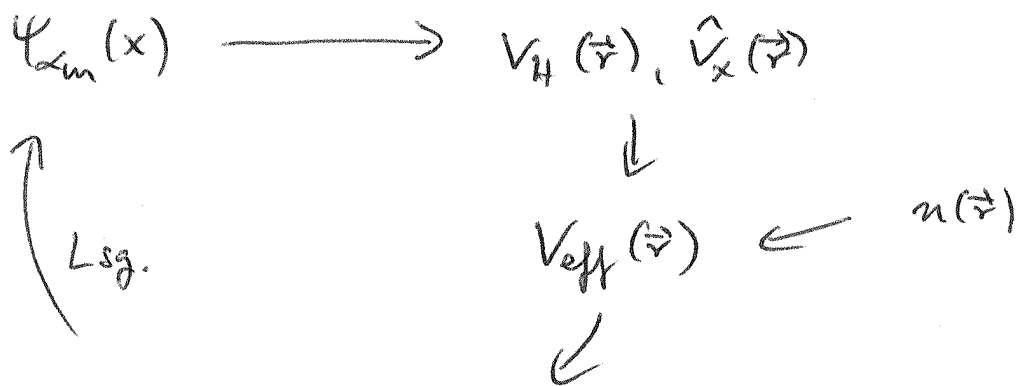
effektives Ein-Teilchen-Problem zu $H = \frac{\vec{p}^2}{2m} + V_{\text{eff}}(\vec{r})$

$$V_{\text{eff}}(\vec{r}) = u(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) + \hat{V}_x(\vec{r})$$

aber:

V_{eff} abhängig von der Lösung der eff. Schrödinger-Gleichung, nichtlineare DGL

selbstkonsistentes HF-Verfahren:



$$\left(\frac{\vec{p}^2}{2m} + V_{\text{eff}}(\vec{r}) \right) \Psi_{\alpha m}(x) = E_m \Psi_{\alpha m}(x)$$

✓ (bei Selbstkonsistenz)

$E_m, \Psi_{\alpha m}(x)$

↓

N -Teilchen-Grundzustand

$$\Psi^{(\text{HF})}(x_1, \dots, x_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \Psi_{\alpha_1}(x_1) & \dots & \Psi_{\alpha_N}(x_1) \\ \vdots & & \vdots \\ \Psi_{\alpha_1}(x_N) & \dots & \Psi_{\alpha_N}(x_N) \end{vmatrix}$$

Slater-Determinante aus den N HF-Orbitalen $\Psi_{\alpha m}(x)$ mit den niedrigsten Energien E_m (Aufbauprinzip)

beachte: V_{eff} für jedes zu berechnende $\Psi_{km}(x)$ verschieden!

Spin-Orbitale

$$\Psi_{km}(x) = \langle x | \Psi_{km} \rangle = \langle \vec{r} | \langle s | \Psi_{km} \rangle | \sigma \rangle$$

↑ ↑
Orts-(orbitaler) Spin-Teil

HF-Gleichungen für Ortsanteil:

$$\left[\frac{\nabla^2}{2m} + u(\vec{r}) + 2 \sum_n \int d^3 r' \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{|\Psi_n(\vec{r}')|^2}{|\vec{r}-\vec{r}'|} - \sum_n \int d^3 r' \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{\Psi_n^*(\vec{r}') \Psi_m(\vec{r}') \Psi_n(\vec{r})}{\Psi_m(\vec{r}) \cdot |\vec{r}-\vec{r}'|} \right] \Psi_m(\vec{r}) = \epsilon_m \Psi_m(\vec{r})$$

$\uparrow \epsilon$
 \equiv
 \equiv
 $\uparrow \downarrow$
 $\uparrow \downarrow$

2.2.3 Gesamtenergie

$$E^{(\text{HF})} = 2 \sum_n^{\text{besetzt}} \left(\epsilon_n - \frac{1}{2} \int d^3 r \Psi_n^*(\vec{r}) (V_H(\vec{r}) + V_X(\vec{r})) \Psi_n(\vec{r}) \right)$$

≠ Summe der Einzelenergien ϵ_n !

$$E^{(\text{HF})} = \langle \Psi^{(\text{HF})} | T + u + W | \Psi^{(\text{HF})} \rangle$$

totale Energie (in 30-Approximation):

$$E_{\text{total}} = E^{(\text{HF})} + \frac{1}{2} \sum_{k \neq l} \frac{z_k z_l e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{|\vec{R}_k - \vec{R}_l|}$$

2.3 Dichtefunktional - Theorie

Probleme der HF-Theorie

- \hat{V}_x nicht lokal
- keine Korrelationseffekte (4: Slater - Determin.)
- aufwändig für große Teilchenzahlen N

ad-hoc-Vorschlag von Slater (Theorie des Jellidiums)

$$V_{\text{eff}}(\vec{r}) = u(\vec{r}) + v_H(\vec{r}) - 3 \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \right) \left(\frac{3}{8\pi^2} \rho(\vec{r}) \right)^{1/3}$$

- V_{eff} nur von $\rho(\vec{r})$ (und nicht von $\psi_{\text{ex}}(\vec{r})$) abhängig
- V_{eff} lokal
- Austausch- und Korrelationseffekte im $6Z$ exakt durch ein Funktional der Dichte $\rho(\vec{r})$ beschreibbar?

DFT: Hohenberg, Kohn PR 136, 3864 (1964)
Kohn, Sham PR 140, A1133 (1965)

2.3.1 Elektronendichte

N Elektronen, \vec{r}_i keine physikalische Messgröße

Dichteoperator

$$\hat{\rho}(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N \delta(\vec{r} - \vec{r}_i)$$

es gilt

$$\int d^3r \hat{\rho}(\vec{r}) = \hat{N} = N$$

Elektronendichte im Zustand $\Psi(x_1, \dots, x_N)$:

$$\rho(\vec{r}) = \langle \Psi | \hat{\rho} | \Psi \rangle$$

$$= \sum_{i=1}^N \int dx_1 \dots \int dx_N \Psi(x_1, \dots, x_N)^* \delta(\vec{r} - \vec{r}_i) \Psi(x_1, \dots, x_N)$$

$$= N \int dx_1 \dots \int dx_N \Psi(x_1, \dots, x_N)^* \delta(\vec{r} - \vec{r}_1) \Psi(x_1, \dots, x_N)$$

$$= N \cdot \sum_{\sigma_1} \int dx_2 \dots \int dx_N |\Psi(\vec{r}, \sigma_1, x_2, \dots, x_N)|^2$$

$$\int \rho(\vec{r}) d^3r = N$$

falls Ψ eine Slater-Determinante ist:

$$\rho(\vec{r}) = 2 \sum_m |\Psi_m(\vec{r})|^2$$

2.3.2 Dichtefunktionale

$$H = T + U + W$$

- potenzielle Energie

$$\begin{aligned} E_{\text{pot}} &= \langle U \rangle = \left\langle \sum_{i=1}^N u(\hat{r}_i) \right\rangle \\ &= \left\langle \int d^3r \, n(\vec{r}) \sum_{i=1}^N \delta(\vec{r} - \hat{r}_i) \right\rangle \\ &= \int d^3r \, n(\vec{r}) \langle \rho(\vec{r}) \rangle \end{aligned}$$

$$E_{\text{pot}} = \int d^3r \, n(\vec{r}) \rho(\vec{r})$$

$E_{\text{pot}} = E_{\text{pot}}[\rho]$ Funktional der Dichte

- Hartree-Energie

$$E_{\text{H}} = \frac{1}{2} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \int d^3r \int d^3r' \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|}$$

Klassischer Anteil der Wechselwirkungsenergie,
kein Austausch, keine Korrelationen

- Gesamtenergie:

$$E[\rho] = T[\rho] + E_{\text{pot}}[\rho] + E_{\text{H}}[\rho] + E_{\text{xc}}[\rho]$$

↑
?
kinetische
Energie

↑
✓

↑
✓

↑
?

Austausch-
Korrelations-
Energie

2.3.3 Hohenberg-Kohn-Theorem

Existenz des Funktionals $E[\rho]$?

es ist:

$$\boxed{E = E[\psi]} \quad (= \langle \psi | H | \psi \rangle)$$

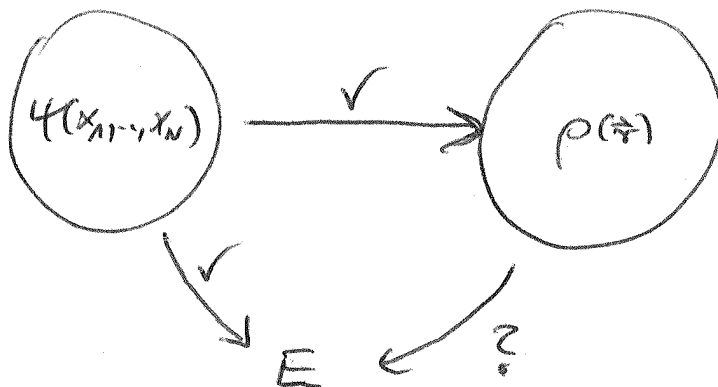
\uparrow \uparrow
 GZE GZ

(Die GZE ist ein Funktional des GZ)

und:

$$\boxed{\rho = \rho[\psi]} \quad (= \langle \psi | \sum \delta(\vec{r} - \vec{r}_0) | \psi \rangle)$$

\uparrow \uparrow
 GZ-Dichte GZ



Hohenberg-Kohn-Theorem:

(für Systeme mit nichtentartetem GZ)

Die GZE ist ein Funktional der GZ-Dichte!

beachte: $E[\rho]$ ρ : Funktion von 3 Koordinaten
 $E[\psi]$ ψ : Funktion von 3N Koordinaten

→ drastische Vereinfachung!

Beweis:

Annahme: $\exists |\psi_1\rangle, |\psi_2\rangle$ mit

$$|\psi_1\rangle \neq |\psi_2\rangle \quad (1)$$

$$\text{und } \rho[|\psi_1\rangle] = \rho[|\psi_2\rangle] \quad (2)$$

Ziel: Herbeiführen eines Widerspruchs!

Dann wäre bewiesen, dass $\rho[|\psi\rangle]$ umkehrbar ist, dass also $|\psi\rangle = |\psi\rangle[\rho]$ existiert, und damit $E[\rho] = E[|\psi\rangle[\rho]]$!

es gilt: (1) $\Rightarrow |\psi_1\rangle, |\psi_2\rangle$ sind \mathcal{BZ} 'e zu verschiedenen Hamiltonians
(sonst wäre der \mathcal{BZ} entartet)

$$(2) \Rightarrow N_1 = N_2$$

$$\Rightarrow T_1 = T_2 = \sum_{c=1}^N \frac{\vec{p}_c^2}{2m}$$

$$W_1 = W_2 = \frac{1}{2} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}$$

also: $U_1 \neq U_2$

d.h. $|\psi_1\rangle, |\psi_2\rangle$ sind \mathcal{BZ} 'e von Hamiltonians

$$H[U_1], H[U_2] \text{ mit } u_1(\vec{r}) \neq u_2(\vec{r})$$

($u_1 = u_2 + \text{const}$ ist auch ausgeschlossen)

weiter gilt:

$$E_1 = \langle \psi_1 | H[u_1] | \psi_1 \rangle < \langle \psi_2 | H[u_1] | \psi_2 \rangle$$

(nach dem Ritz'sdem Prinzip)

$$= \langle \psi_2 | H[u_2] | \psi_2 \rangle + \langle \psi_2 | H[u_1] - H[u_2] | \psi_2 \rangle$$

$$= E_2 + \langle \psi_2 | u_1 - u_2 | \psi_2 \rangle$$

also:

$$E_1 < E_2 + \int d^3r (u_1(\vec{r}) - u_2(\vec{r})) \rho_2(\vec{r})$$

analog

$$E_2 < E_1 + \int d^3r (u_2(\vec{r}) - u_1(\vec{r})) \rho_1(\vec{r})$$

(2) \Rightarrow

$$E_1 + E_2 < E_1 + E_2 \quad \Downarrow \quad \text{q.e.d.}$$

Damit haben wir $E[\rho] := E[\psi[\rho]]$ und

$$E[\rho] = \min \quad (NB \int d^3r \rho(\vec{r}) = N)$$

für die zu $H = T + U + W$ gehörige ρ^z -Dichte $\rho[\vec{r}]$

Hönlung-Kohn-Variationsprinzip

2.3.4 Kohn-Sham-Gleichungen

$$T[\rho] = ? \quad \text{Exc}[\rho] = ?$$

↑

für ein nichtwechselwirkendes System ist ($H_0 = T + U'$):

$$\Psi(x_1, \dots, x_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det(\Psi_{m_i}(x_j))$$

und

$$T = \sum_m \int d^3r \Psi_m^*(\vec{r}) \frac{\vec{p}^2}{2m} \Psi_m(\vec{r})$$

unter der Annahme, dass man das gesuchte $\rho(\vec{r})$ als GZ-Dichte von $H_0 = T + U'$ (mit einem geeigneten U') auffassen kann,

$$\rho(\vec{r}) = 2 \sum_m |\Psi_m^*(\vec{r})|^2,$$

kann man

$$T_{\text{KS}}[\rho] = \sum_m \int d^3r \Psi_m^*(\vec{r}) \frac{\vec{p}^2}{2m} \Psi_m(\vec{r})$$

definieren und somit

$$E_{\text{KS}}[\rho] = T_{\text{KS}}[\rho] + E_{\text{pot}}[\rho] + E_{\text{H}}[\rho] + E_{\text{xc}}^{\text{KS}}[\rho]$$

wobei

$$E_{\text{xc}}^{\text{KS}}[\rho] = E_{\text{xc}}[\rho] + T[\rho] - T_{\text{KS}}[\rho]$$

(alles Unbekannte wird in $E_{\text{xc}}^{\text{KS}}$ "gesteckt")

$$E_{KS}[\rho] = \min, \quad \text{NB} \quad \int d\vec{r} \rho(\vec{r}) = N, \quad \rho(\vec{r}) = \sum_m |\psi_m(\vec{r})|^2$$

\Rightarrow

$$\delta \left(E_{KS}[\rho] - \sum_m \epsilon_m |\psi_m(\vec{r})|^2 \right) = 0$$

Ausführung der Variation ($\delta/\delta\psi_m^*(\vec{r})$; $\delta/\delta n$; $\delta n/\delta\psi_m^* = \psi_m$) liefert:

$$\left(\frac{\vec{p}^2}{2m} + u(\vec{r}) + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int d\vec{r}' \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} + \frac{\delta E_{KS}[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} \right) \psi_m(\vec{r}) = \epsilon_m \psi_m(\vec{r})$$

Kohn-Sham-Gleichung

effektives Ein-Teilchen-Problem $H = \frac{\vec{p}^2}{2m} + V_{\text{eff}}(\vec{r})$

$$V_{\text{eff}}(\vec{r}) = u(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) + V_{xc}^{KS}(\vec{r})$$

exakt! lokal!

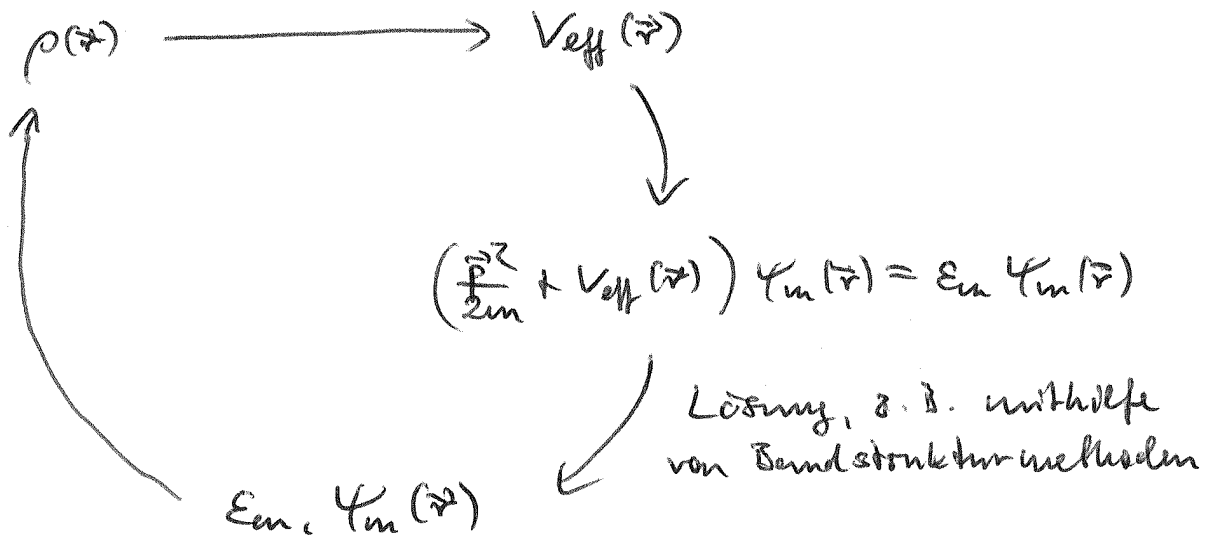
vergleiche HF:

$$V_{\text{eff}}(\vec{r}) = u(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) + V_x(\vec{r})$$

keine Korrelationen, nichtlokal

- Repräsentierbarkeitsproblem (formal)
- $V_{xc}^{KS}(\vec{r}) = ?$ (praktisch)

DFT - Selbstkonsistenzzyklus:



bei Selbstkonsistenz:

$E_m, \psi_m(\vec{r})$ ohne direkte phys. Bedeutung!

$\rho(\vec{r}), E[\rho(\vec{r})]$ GE-Dichte, GEE

2.3.5 Lokale Dichte-Näherung (LDA)

$$E_{\text{XC}}^{\text{KS}}[\rho(\vec{r})] \approx E_{\text{LDA}}[\rho(\vec{r})] \quad \text{mit} \quad (*)$$

$$E_{\text{LDA}}[\rho(\vec{r})] = \int d^3\vec{r} \underbrace{\varepsilon(\rho(\vec{r}))}_{\text{LDA}} \cdot \rho(\vec{r})$$

aber ε gemittelte XC-Energie eines Elektrons in einem homogenen Elektronengas (T+W) der Dichte $\rho_0 = \text{const}$ (Jellium)

$\varepsilon(\rho(\vec{r}))$ Funktion (kein Funktionswert)

- $\varepsilon(\rho_0)$ kann mittels Quanten-Monte-Carlo-Verfahren sehr gut bestimmt werden
- die entscheidende Approximation besteht in $(*)$, LDA
- LDA gut für Systeme mit $\rho(\vec{r}) \approx \text{const}$
- Verbesserung der LDA: Gradientenkorrekturen
- DFT-LDA ist ab initio, d.h. parameterfrei
- jenseits der DFT:
 - Theorie elementarer Anregungen (nicht nur GZ)
 - Temperatur $T > 0$
 - Green-Funktionen, Feynman-Diagramme
- DFT-LDA in der Praxis extrem erfolgreich
 - Mehrelektronenatome, Moleküle, Cluster, Festkörper
 - GZE abhängig von der Geometrie
 - Geometrieoptimierung
 - Fermi-Flächen
 - Photoemission (aber: strenggenommen Ein(\vec{k}))
 - Lagrange-Parameter ohne phys. Bedeutung in DFT-LDA)