

Institut für Theoretische Physik  
Technische Universität Berlin



# Quantenmechanik gebundener Atome

Udo Scherz

Sommersemester 2017

# Einleitung

- ▷ Die beobachteten Spektrallinien einzelner Atome entstehen durch Übergänge zwischen **diskreten Energieniveaus**.
- ▷ In der **klassischen Mechanik** ergibt das **Sonne-Erde-System** mit dem Gravitationspotenzial  $V_G \sim \frac{1}{r}$  zweier Massenpunkte im Abstand  $r$  kontinuierliche Energiezustände, ebenso wie beim Wasserstoffatom als **Proton-Elektron-System** mit dem elektrostatischen Potenzial  $V_{es} \sim \frac{1}{r}$  zweier Punktladungen im Abstand  $r$ .
- ▷ Dies hat zur Entwicklung der **Quantenmechanik** geführt, die alle Atome näherungsweise im Rahmen des **Zentralfeldmodells** beschreibt und zum periodischen System der Elemente führt.
- ▷ **Moleküle und Festkörper** sind gebundene Atome, also Systeme aus Atomkernen und Elektronen, zu deren Berechnung zwei Näherungen angewendet werden, wie auch in der Heitler-London-Näherung für das H<sub>2</sub>-Molekül aus zwei Protonen und zwei Elektronen:
  - 1) die **Born-Oppenheimer-Näherung**: in einem ersten Schritt ruhen die Atomkerne,
  - 2) das Elektronensystem wird bei gegebenem Potenzial der ruhenden Atomkerne mit der **Hartree-Fock-Näherung** oder der **Dichtefunktionaltheorie** berechnet.Daraus lassen sich die Eigenschaften der Moleküle, Festkörper und Flüssigkeiten bestimmen.
- ▷ Ein mächtiges Werkzeug zur Behandlung von Vielelektronensystemen wird zu Anfang eingeführt: Der **Teilchenzahlformalismus** erleichtert die Berücksichtigung des Pauli-Prinzips.

# 1 Teilchenzahlformalismus

In der quantenmechanischen Beschreibung gebundener Atome besteht der Festkörper oder das Molekül aus  $N$  Elektronen der Masse  $m_e$ , der Ladung  $e = -e_0$  und dem Spin  $1/2$  und  $M$  Atomkernen der Massen  $M_J$  und der Ladungen  $Z_J e_0$  mit  $J = 1, 2, \dots, M$ , die als geladene Massenpunkte betrachtet werden. Die Elektronen sind insoweit ununterscheidbar und werden als identische Teilchen behandelt.

Quantenmechanische Systeme aus  $N$  identischen Massenpunkten, z.B. Elektronen, werden in einem  $N$ -Teilchen-Hilbert-Raum als Produktraum aus  $N$  Einteilchen-Hilbert-Räumen  $\mathcal{H}_\nu$  beschrieben

$$\mathcal{H}^{(N)} = \mathcal{H}_1 \otimes \mathcal{H}_2 \otimes \dots \otimes \mathcal{H}_N \quad \text{mit} \quad \psi_{\nu_1}(\underline{x}_1) \in \mathcal{H}_1 \quad \text{und} \quad \underline{x}_1 = (\mathbf{r}_1, \mathbf{s}_1).$$

Hier bezeichnet  $\nu_1$  einen geeigneten Satz von Quantenzahlen der Zustände in  $\mathcal{H}_1$  und  $\underline{x}_1$  die Konfigurationskoordinate für ein Teilchen. Bilden dann die  $\psi_{\nu_1}(\underline{x}_1)$  eine Basis in  $\mathcal{H}_1$  mit  $\langle \psi_\nu | \psi_\mu \rangle = \delta_{\nu\mu}$ , so bilden die Produkte aus  $N$  Einteilchen-Basisfunktionen eine Basis in  $\mathcal{H}^{(N)}$

$$\psi_{\nu_1 \nu_2 \dots \nu_N}(1, 2, \dots, N) = \psi_{\nu_1}(1) \psi_{\nu_2}(2) \dots \psi_{\nu_N}(N) \quad \text{mit der Ersetzung} \quad \underline{x}_N \leftrightarrow N.$$

Nach dem Pauli-Prinzip sind jedoch als Zustände nur solche Elemente von  $\mathcal{H}^{(N)}$  erlaubt, die bei Bosonen symmetrisch und bei Fermionen antisymmetrisch bezüglich der Vertauschung zweier Teilchen sind. Beschreibt man also die Zustände aus Produkten von Einteilchenfunktionen, sind aufwendige Symmetrisierungen bzw. Antisymmetrisierungen erforderlich, weil die nach dem Pauli-Prinzip ununterscheidbaren Teilchen zunächst nummeriert werden, was anschließend korrigiert werden muss.

# 1.1 Teilchenzahlzustände

Eine andere Darstellungsmöglichkeit, nämlich die der Teilchenzahlzustände, besteht darin, nur die Anzahl der Teilchen  $n_\nu$  anzugeben, die sich in einem bestimmten Einteilchenzustand  $\psi_\nu(\underline{x})$  befinden. Dann ist ein  $N$ -Teilchen-Zustand  $|n_1 n_2 \dots\rangle$  durch Angabe aller  $n_\nu$  vollständig beschrieben, und es gilt

$$|n_1 n_2 \dots\rangle = \left( N! \prod_{\rho=1}^{\infty} n_\rho! \right)^{-1/2} \sum_{P \in S} (\pm 1)^p T_P \{ \psi_{\nu_1}(1) \dots \psi_{\nu_N}(N) \} \quad \text{für} \quad \begin{cases} \text{Bosonen} \\ \text{Fermionen.} \end{cases}$$

Hier bezeichnet  $T_P$  den Permutationsoperator im Hilbert-Raum  $\mathcal{H}^{(N)}$ , der eine bestimmte Permutation  $P$  der Teilchennummern erzeugt, und an Stelle von  $\underline{x}_\nu$  wurde vereinfacht nur  $\nu$  geschrieben. Die Summe läuft über alle  $N!$  Permutationen  $P$  der Permutationsgruppe  $S$  und  $p$  bezeichnet die Anzahl der Zweivertauschungen, die  $P$  in das Einselement überführen. Für die Besetzungszahlen muss dann gelten  $\sum_{\nu=1}^{\infty} n_\nu = N$ . Vertauscht man zwei **Bosonen**, so kommt in der Summe wieder jede Permutation einmal vor und der Zustand  $|n_1 n_2 \dots\rangle$  bleibt unverändert.

Im Falle von **Fermionen** können die Besetzungszahlen nach dem Pauli-Prinzip nur  $n_\nu = 0$  oder  $n_\nu = 1$  sein, und die Zustände lassen sich als Slater-Determinante schreiben

$$|n_1 n_2 \dots\rangle = \Psi_{\nu_1 \nu_2 \dots \nu_N}^{\text{SD}} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det \begin{vmatrix} \psi_{\nu_1}(1) & \psi_{\nu_1}(2) & \dots & \psi_{\nu_1}(N) \\ \psi_{\nu_2}(1) & \psi_{\nu_2}(2) & \dots & \psi_{\nu_2}(N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_{\nu_N}(1) & \psi_{\nu_N}(2) & \dots & \psi_{\nu_N}(N) \end{vmatrix}.$$

Die Vertauschung zweier Fermionen bedeutet hier die Vertauschung zweier Spalten, was einen Vorzeichenwechsel zur Folge hat. Sind dagegen zwei Teilchen im selben Zustand, enthält die Determinante zwei gleiche Zeilen und ist somit Null, sodass ein solcher Zustand nicht auftreten kann.

Mit dem obigen Normierungsfaktor gilt die Orthonormalitätsrelation der Teilchenzahlzustände

$$\langle n_1 n_2 \dots | n'_1 n'_2 \dots \rangle = \delta_{n_1 n'_1} \delta_{n_2 n'_2} \dots,$$

die den irreduziblen Teilraum von  $\mathcal{H}^{(N)}$  aufspannen, der alle möglichen **physikalischen Zustände** enthält.

Um quantenmechanische Systeme mit Teilchenzahlzuständen berechnen zu können, muss man sich überlegen, wie die Operatoren auf die  $|n_1 n_2 \dots\rangle$  anzuwenden sind. Nun lassen sich die selbstadjungierten  $N$ -Teilchen-Operatoren, die physikalischen Observablen zugeordnet sind, aus einer Summe von Einteilchen- und Zweiteilchen-Operatoren zusammensetzen und für die Energie schreiben wir

$$H(1, 2, \dots, N) = \sum_{j=1}^N A(j) + \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j \\ i \neq j}}^{1 \dots N} B(i, j)$$

mit  $B(i, j) = B(j, i)$ . Für die Elektronen gebundener Atome besteht der Einteilchenenergieoperator  $A$  aus der kinetischen Energie und einem gegebenen Einteilchenpotenzial, das z.B. von den Atomkernen herrührt, und der Zweiteilchenoperator  $B$  ist durch das elektrostatische abstoßende Potenzial gegeben

$$A(i) = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta_i + v(\mathbf{r}_i) \quad \text{und} \quad B(i, j) = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}.$$

Ein Einteilchenoperator  $A(i)$  bildet einen Einteilchenzustand  $\psi_{\nu_i}(i)$  folgendermaßen ab

$$A(i)\psi_{\nu_i}(i) = \sum_{\lambda=1}^{\infty} \psi_{\lambda}(i) A_{\lambda\nu_i} \quad \text{mit} \quad A_{\lambda\nu_i} = \langle \psi_{\lambda} | A | \psi_{\nu_i} \rangle$$

und wir erhalten speziell für **Bosonen**

$$\begin{aligned} \sum_{i=1}^N A(i) |n_1 n_2 \dots\rangle &= \\ &= \sum_{i=1}^N \frac{\sum_{P \in \mathcal{S}} T_P \{ \psi_{\nu_1}(1) \dots A(i)\psi_{\nu_i}(i) \dots \psi_{\nu_N}(N) \}}{\sqrt{N! \prod_{\rho=1}^{\infty} n_{\rho}!}} \\ &= \sum_{\lambda=1}^{\infty} \underbrace{\sum_{i=1}^N \frac{\sum_{P \in \mathcal{S}} T_P \{ \psi_{\nu_1}(1) \dots A_{\lambda\nu_i} \psi_{\lambda}(i) \dots \psi_{\nu_N}(N) \}}{\sqrt{N! \prod_{\rho=1}^{\infty} n_{\rho}!}}}_{X_{\lambda}}, \end{aligned}$$

Für ein gegebenes  $i$  und  $\lambda = \nu_i$  gilt  $X_{\lambda} = A_{\lambda\lambda} |n_1 n_2 \dots\rangle$ . Für  $\lambda \neq \nu_i$  sind jedoch in  $X_{\lambda}$  die Teilchenzahlen des Teilchenzahlzustandes verändert. Bei Beachtung des Normierungsfaktors gilt

$$X_{\lambda} = \sqrt{\frac{n_{\lambda} + 1}{n_{\nu_i}}} A_{\lambda\nu_i} |n_1 n_2 \dots n_{\nu_i} - 1 \dots n_{\lambda} + 1 \dots\rangle,$$

und beim Ausführen der Summe über  $i$  kommt es insgesamt  $n_{\nu_i} = n_{\lambda}$  mal vor, dass  $\lambda = \nu_i$  ist.

Diese Fälle ergeben also 
$$\sum_{i=1}^N A(i)|n_1 n_2 \dots\rangle = \sum_{\lambda=1}^{\infty} n_{\lambda} A_{\lambda\lambda}|n_1 n_2 \dots\rangle + \dots$$

Für  $\lambda \neq \nu_i = \mu$  kommt  $X_{\lambda} n_{\mu}$  mal unverändert vor, nämlich gerade dann, wenn  $i$  ein Teilchen bezeichnet, das sich im Zustand  $\psi_{\mu}$  befindet. Anstelle der Summe über die  $N$  Teilchen mit dem Index  $i$  ergibt sich eine Summe der Teilchenzahlen über die unendlich vielen Zustände mit Index  $\mu$

$$\sum_{i=1}^N \longrightarrow \sum_{\substack{\mu=1 \\ \mu \neq \lambda}}^{\infty} n_{\mu},$$
 und man erhält

$$\begin{aligned} \sum_{i=1}^N A(i)|n_1 n_2 \dots\rangle &= \sum_{\lambda=1}^{\infty} n_{\lambda} A_{\lambda\lambda}|n_1 n_2 \dots\rangle + \\ &+ \sum_{\substack{1 \dots \infty \\ \lambda, \mu \\ \lambda \neq \mu}} \sqrt{n_{\mu}(n_{\lambda} + 1)} A_{\lambda\mu}|n_1 n_2 \dots n_{\mu} - 1 \dots n_{\lambda} + 1 \dots\rangle. \end{aligned}$$

## 1.2 Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren

Wir definieren jetzt einen Vernichtungsoperator  $a_{\lambda}$  und einen Erzeugungsoperator  $a_{\lambda}^{+}$  durch die Festsetzung

$$a_{\lambda}|n_1 n_2 \dots n_{\lambda} \dots\rangle = \sqrt{n_{\lambda}}|n_1 n_2 \dots n_{\lambda} - 1 \dots\rangle \quad \text{und} \quad a_{\lambda}^{+}|n_1 n_2 \dots n_{\lambda} \dots\rangle = \sqrt{n_{\lambda} + 1}|n_1 n_2 \dots n_{\lambda} + 1 \dots\rangle.$$

Damit schreibt sich dann die Summe aus Einteilchenoperatoren in der Form

$$\sum_{j=1}^N A(j)|n_1 n_2 \dots\rangle = \sum_{\lambda, \mu}^{1 \dots \infty} A_{\lambda\mu} a_{\lambda}^{+} a_{\mu}|n_1 n_2 \dots\rangle \quad \text{mit} \quad A_{\lambda\mu} = \langle \psi_{\lambda} | A | \psi_{\mu} \rangle.$$

Der Erzeugungsoperator  $a_\lambda^+$  ist der zu  $a_\lambda$  adjungierte Operator, denn es ist

$$\begin{aligned} \langle n_1 n_2 \dots n_\lambda - 1 \dots | a_\lambda | n_1 n_2 \dots n_\lambda \dots \rangle &= \sqrt{n_\lambda} \langle n_1 n_2 \dots n_\lambda - 1 \dots | n_1 n_2 \dots n_\lambda - 1 \dots \rangle = \sqrt{n_\lambda} \\ \langle a_\lambda^+ | n_1 n_2 \dots n_\lambda - 1 \dots \rangle | n_1 n_2 \dots n_\lambda \dots \rangle &= \sqrt{n_\lambda} \langle n_1 n_2 \dots n_\lambda \dots | n_1 n_2 \dots n_\lambda \dots \rangle = \sqrt{n_\lambda}, \end{aligned}$$

und es gilt  $(a_\lambda^+)^+ = a_\lambda$ . Außerdem findet man

$$a_\lambda^+ a_\lambda | n_1 n_2 \dots \rangle = n_\lambda | n_1 n_2 \dots \rangle$$

und der Teilchenzahloperator  $\hat{N}$  hat die Anzahl  $N$  der Teilchen jedes Zustandes als Eigenwert

$$\hat{N} = \sum_{\lambda=1}^{\infty} a_\lambda^+ a_\lambda \quad \text{mit} \quad \hat{N} | n_1 n_2 \dots \rangle = \sum_{\lambda=1}^{\infty} a_\lambda^+ a_\lambda | n_1 n_2 \dots \rangle = \sum_{\lambda=1}^{\infty} n_\lambda | n_1 n_2 \dots \rangle = N | n_1 n_2 \dots \rangle.$$

Wir berechnen ferner

$$a_\lambda a_\lambda^+ | n_1 n_2 \dots n_\lambda \dots \rangle = a_\lambda \sqrt{n_\lambda + 1} | n_1 n_2 \dots n_\lambda + 1 \dots \rangle = (n_\lambda + 1) | n_1 n_2 \dots n_\lambda \dots \rangle,$$

sodass sich  $(a_\lambda a_\lambda^+ - a_\lambda^+ a_\lambda) | n_1 n_2 \dots \rangle = | n_1 n_2 \dots \rangle$  ergibt, und wir erhalten die Vertauschungsrelationen für **Bosonen** mit dem Kommutator  $[a, b] = ab - ba$

$$[a_\lambda, a_\mu^+] = \delta_{\lambda\mu} 1 \quad ; \quad [a_\lambda, a_\mu] = 0 = [a_\lambda^+, a_\mu^+].$$



Durch entsprechende Überlegungen findet man den Zweiteilchenoperator wie er durch die Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren ausgedrückt wird

$$\frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j \\ i \neq j}}^{1 \dots N} B(i,j) |n_1 n_2 \dots\rangle = \frac{1}{2} \sum_{\lambda, \mu, \nu, \rho}^{1 \dots \infty} B_{\lambda\mu\nu\rho} a_{\lambda}^+ a_{\mu}^+ a_{\nu} a_{\rho} |n_1 n_2 \dots\rangle$$

mit den Matrixelementen der Zweiteilchenwechselwirkung

$$B_{\lambda\mu\nu\rho} = \langle \psi_{\lambda}(1) \psi_{\mu}(2) | B(1,2) | \psi_{\nu}(2) \psi_{\rho}(1) \rangle.$$

Wählt man speziell die Eigenfunktionen von  $A$  als Basis im Einteilchen-Hilbert-Raum, so gilt

$$A(1)\psi_{\nu}(1) = \varepsilon_{\nu}\psi_{\nu}(1) \quad \text{mit} \quad A_{\lambda\mu} = \langle \psi_{\lambda} | A | \psi_{\mu} \rangle = \varepsilon_{\lambda}\delta_{\lambda\mu},$$

und der Energieoperator hat die einfachere Form

$$\hat{H} = \sum_{\lambda=1}^{\infty} \varepsilon_{\lambda} a_{\lambda}^+ a_{\lambda} + \frac{1}{2} \sum_{\lambda, \mu, \nu, \rho}^{1 \dots \infty} B_{\lambda\mu\nu\rho} a_{\lambda}^+ a_{\mu}^+ a_{\nu} a_{\rho}.$$

Die Operatoren  $a_{\lambda}^+$  und  $a_{\lambda}$  sind nicht miteinander vertauschbar und es kommt auf die Reihenfolge der Operatoren an, wobei die Erzeugungsoperatoren stets links von den Vernichtungsoperatoren stehen.

Der Zustand  $|0\rangle = |00\dots\rangle$  für die Teilchenzahl  $N = 0$  mit  $\langle 0|0\rangle = 1$  wird **Vakuum-Zustand** genannt, und es gilt für Bosonen

$$\begin{aligned} a_\lambda^+ |0\rangle &= |00\dots 10\dots\rangle & a_\lambda^+ |00\dots 10\dots\rangle &= \sqrt{2} |00\dots 20\dots\rangle \\ a_\lambda |0\rangle &= 0|0\rangle & a_\lambda |00\dots 10\dots\rangle &= |0\rangle. \end{aligned}$$

Die Teilchenzahlzustände kann man durch Erzeugungsoperatoren und das Vakuum ausdrücken

$$|n_1 n_2 \dots\rangle = \frac{1}{\sqrt{n_1! n_2! \dots}} (a_1^+)^{n_1} (a_2^+)^{n_2} \dots |0\rangle, \quad \text{denn es ist} \quad (a_\lambda^+)^{n_\lambda} |0\rangle = \sqrt{n_\lambda!} |n_\lambda\rangle.$$

Wenn die Anzahl  $N$  der Teilchen erhalten bleiben soll, müssen die Operatoren der Observablen eine gleiche Anzahl von Erzeugungs- wie Vernichtungsoperatoren aufweisen, wie das bei dem Energieoperator der Fall ist. Die Anwendung einzelner Erzeugungs- oder Vernichtungsoperatoren bildet jedoch einen Teilchenzahlzustand mit  $N$  Teilchen auf einen mit veränderter Teilchenzahl ab. Die Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren sind deshalb in einem verallgemeinerten Hilbert-Raum, dem **Fock-Raum**  $\mathcal{H}_F$  definiert, der aus der orthogonalen Summe aller  $N$ -Teilchen-Hilbert-Räume besteht

$$\mathcal{H}_F = \mathcal{H}^{(0)} \oplus \mathcal{H}^{(1)} \oplus \mathcal{H}^{(2)} \oplus \dots \oplus \mathcal{H}^{(N)} \oplus \dots$$

Die Operatoren physikalischer Observabler sind unabhängig von der Teilchenzahl und somit im ganzen Fock-Raum definiert. Dieser enthält auch den Vakuum-Zustand  $|0\rangle$  mit  $\langle 0|0\rangle = 1$ , der den eindimensionalen Hilbert-Raum  $\mathcal{H}^{(0)}$  aufspannt.

# 1.3 Antivertauschungsrelationen für Fermionen

Nach dem Pauli-Prinzip können die Besetzungszahlen für die Einteilchenzustände bei Fermionen nur die Werte Null oder Eins annehmen. Dies lässt sich formal durch die Forderung der Antivertauschungsrelationen erreichen. Man setzt mit dem Antikommutator  $\{a, b\} = ab + ba$

$$\{a_\lambda, a_\mu^+\} = \delta_{\lambda\mu} 1 \quad ; \quad \{a_\lambda, a_\mu\} = 0 = \{a_\lambda^+, a_\mu^+\}.$$

Dann folgt aus  $a_\lambda^+ a_\mu^+ |0\rangle = -a_\mu^+ a_\lambda^+ |0\rangle$ , dass der Zweiteilchenzustand für  $\lambda \neq \mu$  bei Vertauschung der beiden Teilchen sein Vorzeichen wechselt, wie nach dem Pauli-Prinzip gefordert. Im Falle  $\lambda = \mu$  folgt  $(a_\lambda^+)^2 |0\rangle = 0|0\rangle$ , sodass zwei Fermionen im gleichen Einteilchenzustand verboten sind, wie vom Pauli-Prinzip gefordert. Speziell gilt mit dem Vakuum-Zustand  $|0\rangle$ :

$$\begin{aligned} a_\lambda^+ |0\rangle &= |00 \dots 010 \dots\rangle & \text{und} & & a_\lambda^+ |00 \dots 010 \dots\rangle &= 0|00 \dots 010 \dots\rangle \\ a_\lambda |0\rangle &= 0|0\rangle & \text{und} & & a_\lambda |00 \dots 010 \dots\rangle &= |0\rangle. \end{aligned}$$

Die normierten Teilchenzahlzustände haben dann die Form mit  $n_\lambda = 0$  oder 1

$$|n_1 n_2 \dots\rangle = (a_1^+)^{n_1} (a_2^+)^{n_2} \dots |0\rangle,$$

und hängen von der Reihenfolge der Erzeugungsoperatoren ab.

## 1.4 Feldoperatoren

Zur Berechnung quantenmechanischer  $N$ -Teilchen-Systeme mit dem im vorigen Abschnitt eingeführten Teilchenzahlformalismus werden Basisfunktionen im Einteilchen-Hilbert-Raum mit den zugehörigen Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren ausgewählt. Der Formalismus lässt sich weiter verallgemeinern und vereinfachen, indem Operatoren zu beliebigen Einteilchenzuständen betrachtet werden.

Geht man von einer Basis, also einem vollständigen Orthonormalsystem  $\psi_\nu(\underline{x}) \in \mathcal{H}^{(1)}$  im Einteilchen-Hilbert-Raum  $\mathcal{H}^{(1)}$  aus, so lässt sich jedes Element  $\psi(\underline{x}) \in \mathcal{H}^{(1)}$  danach entwickeln

$$\psi(\underline{x}) = \sum_{\nu} \psi_{\nu}(\underline{x}) \langle \nu | \psi \rangle \quad \text{mit} \quad \langle \nu | \psi \rangle = \int \psi_{\nu}^*(\underline{x}) \psi(\underline{x}) \, d\tau,$$

wobei  $d\tau$  ein Volumenelement im Konfigurationsraum eines Teilchens ist und  $\underline{x}$  einen Vektor in diesem Konfigurationsraum bezeichnet. Mit Hilfe der Vernichtungs- und Erzeugungsoperatoren  $a_{\nu}$ ,  $a_{\nu}^+$  für ein Teilchen im Zustand  $\psi_{\nu}(\underline{x})$  werden Feldoperatoren in Form von Vernichtungs- und Erzeugungsoperatoren  $\hat{\psi}(\underline{x})$ ,  $\hat{\psi}^+(\underline{x})$  für ein Teilchen in einem beliebigen Zustand  $\psi(\underline{x}) \in \mathcal{H}^{(1)}$  definiert

$$\begin{aligned} \hat{\psi}(\underline{x}) &= \sum_{\nu} \psi_{\nu}(\underline{x}) a_{\nu} \quad \text{mit} \quad a_{\nu} = \int \psi_{\nu}^*(\underline{x}) \hat{\psi}(\underline{x}) \, d\tau \\ \hat{\psi}^+(\underline{x}) &= \sum_{\nu} \psi_{\nu}^*(\underline{x}) a_{\nu}^+ \quad \text{mit} \quad a_{\nu}^+ = \int \psi_{\nu}(\underline{x}) \hat{\psi}^+(\underline{x}) \, d\tau, \end{aligned}$$

wobei die Feldoperatoren im Fock-Raum zur Unterscheidung mit einem Dach versehen wurden.

## Entwicklungssatz im Hilbert-Raum

Die  $\varphi_\nu(\underline{x}) \in \mathcal{H}$  für  $\nu = 1, 2, \dots$  seien ein vollständiges Orthonormalsystem bzw. eine Basis in  $\mathcal{H}$ , mit

$$\langle \nu | \mu \rangle = \langle \varphi_\nu | \varphi_\mu \rangle = \delta_{\nu\mu} \quad \text{Orthonormalität.}$$

Dann lässt sich jedes beliebige Element  $\psi(\underline{x}) \in \mathcal{H}$  nach der Basis entwickeln:

$$\psi(\underline{x}) = \sum_{\nu=1}^{\infty} \varphi_\nu(\underline{x}) \langle \varphi_\nu | \psi \rangle \quad \text{mit} \quad \langle \varphi_\nu | \psi \rangle = \int \varphi_\nu^*(\underline{x}') \psi(\underline{x}') d\tau',$$

und man findet durch Einsetzen

$$\psi(\underline{x}) = \sum_{\nu=1}^{\infty} \varphi_\nu(\underline{x}) \int \varphi_\nu^*(\underline{x}') \psi(\underline{x}') d\tau' = \int \left[ \sum_{\nu=1}^{\infty} \varphi_\nu(\underline{x}) \varphi_\nu^*(\underline{x}') \right] \psi(\underline{x}') d\tau' = \int \delta(\underline{x} - \underline{x}') \psi(\underline{x}') d\tau'$$

mit der Deltafunktion  $\delta(\underline{x})$  im Konfigurationsraum. Es muss also gelten:

$$\sum_{\nu=1}^{\infty} \varphi_\nu(\underline{x}) \varphi_\nu^*(\underline{x}') = \delta(\underline{x} - \underline{x}') \quad \text{Vollständigkeit.}$$

Die Vertauschungsrelationen der Feldoperatoren ergeben sich direkt aus denen der Vernichtungs- und Erzeugungsoperatoren für Bosonen bzw. Fermionen:

$$\begin{aligned} [\hat{\psi}(\underline{x}), \hat{\psi}^+(\underline{x}')] &= \delta(\underline{x} - \underline{x}') 1 \quad ; \quad [\hat{\psi}(\underline{x}), \hat{\psi}(\underline{x}')] = 0 = [\hat{\psi}^+(\underline{x}), \hat{\psi}^+(\underline{x}')] \quad \text{für Bosonen} \\ \{\hat{\psi}(\underline{x}), \hat{\psi}^+(\underline{x}')\} &= \delta(\underline{x} - \underline{x}') 1 \quad ; \quad \{\hat{\psi}(\underline{x}), \hat{\psi}(\underline{x}')\} = 0 = \{\hat{\psi}^+(\underline{x}), \hat{\psi}^+(\underline{x}')\} \quad \text{für Fermionen,} \end{aligned}$$

indem man die Vertauschungsrelationen der  $a_\nu$  und  $a_\nu^+$  und die Vollständigkeitsbeziehung einsetzt:

$$[\hat{\psi}(\underline{x}), \hat{\psi}^+(\underline{x}')] = \sum_{\nu, \mu}^{1 \dots \infty} \psi_\nu(\underline{x}) [a_\nu, a_\mu^+] \psi_\mu^*(\underline{x}') = \sum_{\nu, \mu}^{1 \dots \infty} \psi_\nu(\underline{x}) \delta_{\nu\mu} \psi_\mu^*(\underline{x}') 1 = \sum_{\nu=1}^{\infty} \psi_\nu(\underline{x}) \psi_\nu^*(\underline{x}') 1 = \delta(\underline{x} - \underline{x}') 1.$$

Für den Teilchenzahloperator  $\hat{N}$  erhält man

$$\hat{N} = \sum_{\lambda=1}^{\infty} a_\lambda^+ a_\lambda = \int \hat{\psi}^+(\underline{x}) \hat{\psi}(\underline{x}) d\tau = \int \hat{n}(\underline{x}) d\tau \quad \text{mit} \quad \hat{n}(\underline{x}) = \hat{\psi}^+(\underline{x}) \hat{\psi}(\underline{x}),$$

mit dem Teilchendichteoperator  $\hat{n}(\underline{x})$ , und für den **Energieoperator** ergibt sich

$$\begin{aligned} \hat{H} &= \sum_{\lambda, \mu}^{1 \dots \infty} A_{\lambda\mu} a_\lambda^+ a_\mu + \frac{1}{2} \sum_{\lambda, \mu, \nu, \rho}^{1 \dots \infty} B_{\lambda\mu\nu\rho} a_\lambda^+ a_\mu^+ a_\nu a_\rho \\ &= \int \hat{\psi}^+(\underline{x}) A(\underline{x}) \hat{\psi}(\underline{x}) d\tau + \frac{1}{2} \int \hat{\psi}^+(\underline{x}') \hat{\psi}^+(\underline{x}) B(\underline{x}, \underline{x}') \hat{\psi}(\underline{x}) \hat{\psi}(\underline{x}') d\tau d\tau', \end{aligned}$$

wobei  $A(\underline{x})$  den Einteilchen- und  $B(\underline{x}, \underline{x}')$  den Zweiteilchenoperator bezeichnet.

Die mit einem Dach markierten Feldoperatoren im Fock-Raum beziehen sich nicht auf eine bestimmte Teilchenzahl, diese ist vielmehr durch die **Zustände** des Fock-Raumes festgelegt. Die Anwendung des Teilchenzahloperators  $\hat{N}$  auf einen solchen Zustand liefert die Anzahl  $N$  der Teilchen als Eigenwert.

Die Teilchenzahlzustände lassen sich auch aus Erzeugungsoperatoren und dem Vakuum-Zustand ausdrücken. Sei  $|0\rangle$  der Vakuum-Zustand mit  $\langle 0|0\rangle = 1$  im Fock-Raum

$$\mathcal{H}^F = \mathcal{H}^{(0)} \oplus \mathcal{H}^{(1)} \oplus \mathcal{H}^{(2)} \oplus \dots \oplus \mathcal{H}^{(N)} \oplus \dots$$

mit dem Hilbert-Raum  $\mathcal{H}^{(N)}$  für  $N$  Teilchen und  $|0\rangle \in \mathcal{H}^{(0)}$ . Dann bezeichnet  $|\underline{x}_1\rangle = \hat{\psi}^+(\underline{x}_1)|0\rangle$  einen Einteilchenzustand mit einem Teilchen an der Stelle  $\underline{x}_1$  des Konfigurationsraumes, und es gilt mit Rücksicht auf die Vollständigkeitsbeziehung

$$\begin{aligned} \langle \underline{x}_1 | \underline{x}'_1 \rangle &= \langle 0 | \hat{\psi}(\underline{x}_1) \hat{\psi}^+(\underline{x}'_1) | 0 \rangle = \sum_{\nu, \mu}^{1 \dots \infty} \psi_\nu(\underline{x}_1) \langle 0 | a_\nu a_\mu^+ | 0 \rangle \psi_\mu^*(\underline{x}'_1) = \sum_{\nu, \mu}^{1 \dots \infty} \psi_\nu(\underline{x}_1) \delta_{\nu\mu} \psi_\mu^*(\underline{x}'_1) \\ &= \sum_{\nu=1}^{\infty} \psi_\nu(\underline{x}_1) \psi_\nu^*(\underline{x}'_1) = \delta(\underline{x}_1 - \underline{x}'_1). \end{aligned}$$

Zum Beispiel lautet der Teilchenzahlzustand für  $N$  Fermionen

$$|\underline{x}_1, \underline{x}_2, \dots, \underline{x}_N\rangle = \frac{1}{\sqrt{N!}} \hat{\psi}^+(\underline{x}_1) \hat{\psi}^+(\underline{x}_2) \dots \hat{\psi}^+(\underline{x}_N) | 0 \rangle,$$

der die Orthonormalitätsbeziehung erfüllt

$$\langle \underline{x}_1, \underline{x}_2, \dots, \underline{x}_N | \underline{x}'_1, \underline{x}'_2, \dots, \underline{x}'_N \rangle = \delta_{NN'} \frac{1}{N!} \sum_{P \in S} (-1)^P T_P \{ \delta(\underline{x}_1 - \underline{x}'_1) \delta(\underline{x}_2 - \underline{x}'_2) \dots \delta(\underline{x}_N - \underline{x}'_N) \}.$$

# 1.5 Spinabhängige Feldoperatoren

## A Spinoren in Schrödinger-Darstellung

Bei Elektronen mit Spin  $\frac{1}{2}$  hat der Spin-Hilbert-Raum  $\mathcal{H}_S$  die Dimension zwei und die Behandlung vereinfacht sich bei Einführung von Zweierspinoren. Dazu entwickeln wir die Einelektronenzustände  $\psi(\mathbf{r}, \mathbf{s}) \in \mathcal{H}^{(1)} = \mathcal{H}_O \otimes \mathcal{H}_S$  nach den Basisfunktionen  $|\nu\sigma\rangle \in \mathcal{H}^{(1)}$

$$|\nu\sigma\rangle = \varphi_\nu(\mathbf{r})\chi_\sigma(\mathbf{s}) \quad \text{mit} \quad \langle\nu\sigma|\mu\tau\rangle = \langle\nu|\mu\rangle\langle\sigma|\tau\rangle = \delta_{\nu\mu}\delta_{\sigma\tau} \quad \text{und} \quad \nu, \mu = 1, 2, \dots \quad ; \quad \sigma, \tau = \pm\frac{1}{2},$$

wobei die  $\varphi_\nu(\mathbf{r})$  eine Basis in  $\mathcal{H}_O$  und die  $\chi_\sigma(\mathbf{s})$  eine Basis in  $\mathcal{H}_S$  bilden,

$$\psi(\mathbf{r}, \mathbf{s}) = \sum_{\nu=1}^{\infty} \sum_{\sigma}^{\pm 1/2} \varphi_\nu(\mathbf{r})\chi_\sigma(\mathbf{s})\langle\nu\sigma|\psi\rangle \quad \text{mit} \quad \langle\nu\sigma|\psi\rangle = \int \varphi_\nu^*(\mathbf{r}')\chi_\sigma^*(\mathbf{s}')\psi(\mathbf{r}', \mathbf{s}') d^3r' d^3s'.$$

Wir definieren die Spinorkomponenten  $\psi_\sigma(\mathbf{r}) \in \mathcal{H}_O$  von  $\psi(\mathbf{r}, \mathbf{s})$  für  $\sigma = \pm\frac{1}{2}$  durch

$$\psi_\sigma(\mathbf{r}) = \int \chi_\sigma^*(\mathbf{s}')\psi(\mathbf{r}, \mathbf{s}') d^3s'$$

mit der Entwicklung

$$\psi_\sigma(\mathbf{r}) = \sum_{\nu=1}^{\infty} \varphi_\nu(\mathbf{r})\langle\nu\sigma|\psi\rangle = \sum_{\nu=1}^{\infty} \varphi_\nu(\mathbf{r}) \int \varphi_\nu^*(\mathbf{r}')\psi_\sigma(\mathbf{r}') d^3r'.$$



Dann lässt sich die Abbildung in  $\mathcal{H}^{(1)}$  durch einen Eielektronenoperator  $h(\mathbf{r}, \mathbf{s})$

$$\boxed{\phi(\mathbf{r}, \mathbf{s}) = h(\mathbf{r}, \mathbf{s})\psi(\mathbf{r}, \mathbf{s})} \quad \text{mit} \quad h(\mathbf{r}, \mathbf{s}) = -\frac{\hbar^2}{2m_e}\Delta + v(\mathbf{r}, \mathbf{s})$$

durch Spinoren und Matrizen darstellen

$$\int \chi_\sigma^*(\mathbf{s})\phi(\mathbf{r}, \mathbf{s}) d^3s = \int \chi_\sigma^*(\mathbf{s})h(\mathbf{r}, \mathbf{s}) \int \delta(\mathbf{s} - \mathbf{s}')\psi(\mathbf{r}, \mathbf{s}') d^3s' d^3s$$

$$\underbrace{\int \chi_\sigma^*(\mathbf{s})\phi(\mathbf{r}, \mathbf{s}) d^3s}_{\phi_\sigma(\mathbf{r})} = \sum_{\sigma'}^{\pm 1/2} \underbrace{\int \chi_\sigma^*(\mathbf{s})h(\mathbf{r}, \mathbf{s})\chi_{\sigma'}(\mathbf{s}) d^3s}_{h_{\sigma\sigma'}(\mathbf{r})} \underbrace{\int \chi_{\sigma'}^*(\mathbf{s}')\psi(\mathbf{r}, \mathbf{s}') d^3s'}_{\psi_{\sigma'}(\mathbf{r})},$$

wobei die Vollständigkeitsbeziehung  $\sum_{\sigma'}^{\pm 1/2} \chi_{\sigma'}(\mathbf{s})\chi_{\sigma'}^*(\mathbf{s}') = \delta(\mathbf{s} - \mathbf{s}')$  verwendet wurde. Man erhält so eine einfache Berechnung der Spinorkomponenten in  $\mathcal{H}_O$

$$\boxed{\phi_\sigma(\mathbf{r}) = \sum_{\sigma'}^{\pm 1/2} h_{\sigma\sigma'}(\mathbf{r})\psi_{\sigma'}(\mathbf{r})}$$

$$\text{bzw.} \quad \begin{pmatrix} \phi_{\frac{1}{2}}(\mathbf{r}) \\ \phi_{-\frac{1}{2}}(\mathbf{r}) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} h_{\frac{1}{2}\frac{1}{2}} & h_{\frac{1}{2}-\frac{1}{2}} \\ h_{-\frac{1}{2}\frac{1}{2}} & h_{-\frac{1}{2}-\frac{1}{2}} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \psi_{\frac{1}{2}}(\mathbf{r}) \\ \psi_{-\frac{1}{2}}(\mathbf{r}) \end{pmatrix}$$

mit

$$h_{\sigma\sigma'}(\mathbf{r}) = \int \chi_\sigma^*(\mathbf{s})h(\mathbf{r}, \mathbf{s})\chi_{\sigma'}(\mathbf{s}) d^3s = -\frac{\hbar^2}{2m_e}\Delta\delta_{\sigma\sigma'} + v_{\sigma\sigma'}(\mathbf{r}) \quad \text{und} \quad v_{\sigma\sigma'}(\mathbf{r}) = \int \chi_\sigma^*(\mathbf{s})v(\mathbf{r}, \mathbf{s})\chi_{\sigma'}(\mathbf{s}) d^3s.$$

## B Feldoperatoren als Spinoren

Die Erzeugungsoperatoren  $a_{\nu\sigma}^+$  bzw. Vernichtungsoperatoren  $a_{\nu\sigma}$  für ein Elektron im Zustand  $|\nu\sigma\rangle$  mit  $\sigma = \pm\frac{1}{2}$  werden analog zu Abschn. 1.2 eingeführt, und die Spinorkomponenten  $\hat{\psi}_\sigma^+(\mathbf{r})$  bzw.  $\hat{\psi}_\sigma(\mathbf{r})$  der Feldoperatoren ergeben sich daraus entsprechend

$$\hat{\psi}_\sigma(\mathbf{r}) = \sum_{\nu=1}^{\infty} \varphi_\nu(\mathbf{r}) a_{\nu\sigma} \quad \text{mit} \quad a_{\nu\sigma} = \int \varphi_\nu^*(\mathbf{r}') \hat{\psi}_\sigma(\mathbf{r}') d^3r'$$

$$\hat{\psi}_\sigma^+(\mathbf{r}) = \sum_{\nu=1}^{\infty} \varphi_\nu^*(\mathbf{r}) a_{\nu\sigma}^+ \quad \text{mit} \quad a_{\nu\sigma}^+ = \int \varphi_\nu(\mathbf{r}') \hat{\psi}_\sigma^+(\mathbf{r}') d^3r'.$$

Die Antivertauschungsrelationen sind dann mit  $\{a, b\} = ab + ba$

$$\{a_{\nu\sigma}, a_{\mu\tau}^+\} = \delta_{\nu\mu} \delta_{\sigma\tau} 1 \quad ; \quad \{a_{\nu\sigma}, a_{\mu\tau}\} = 0 = \{a_{\nu\sigma}^+, a_{\mu\tau}^+\}$$

$$\{\hat{\psi}_\sigma(\mathbf{r}), \hat{\psi}_\tau^+(\mathbf{r}')\} = \delta_{\sigma\tau} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') 1 \quad ; \quad \{\hat{\psi}_\sigma(\mathbf{r}), \hat{\psi}_\tau(\mathbf{r}')\} = 0 = \{\hat{\psi}_\sigma^+(\mathbf{r}), \hat{\psi}_\tau^+(\mathbf{r}')\}.$$

Mit der Vollständigkeitsbeziehung  $\sum_{\nu=1}^{\infty} \varphi_\nu(\mathbf{r}) \varphi_\nu^*(\mathbf{r}') = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$  ergibt sich dann der Teilchenzahloperator

$$\hat{N} = \sum_{\nu=1}^{\infty} \sum_{\sigma}^{\pm 1/2} a_{\nu\sigma}^+ a_{\nu\sigma} = \sum_{\nu=1}^{\infty} \sum_{\sigma}^{\pm 1/2} \int \varphi_\nu(\mathbf{r}) \hat{\psi}_\sigma^+(\mathbf{r}) \varphi_\nu^*(\mathbf{r}') \hat{\psi}_\sigma(\mathbf{r}') d^3r d^3r'$$

$$= \sum_{\sigma}^{\pm 1/2} \int \hat{\psi}_\sigma^+(\mathbf{r}) \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \hat{\psi}_\sigma(\mathbf{r}') d^3r d^3r' = \sum_{\sigma}^{\pm 1/2} \int \hat{\psi}_\sigma^+(\mathbf{r}) \hat{\psi}_\sigma(\mathbf{r}) d^3r = \sum_{\sigma}^{\pm 1/2} \int \hat{n}_\sigma(\mathbf{r}) d^3r.$$

Hier bezeichnet  $\hat{n}_\sigma(\mathbf{r})$  den Dichteoperator der Elektronen mit Spinrichtung  $\sigma$ :  $\hat{n}_\sigma(\mathbf{r}) = \hat{\psi}_\sigma^+(\mathbf{r})\hat{\psi}_\sigma(\mathbf{r})$  und es folgt die Elektronendichte

$$\hat{n}(\mathbf{r}) = \hat{n}_{1/2}(\mathbf{r}) + \hat{n}_{-1/2}(\mathbf{r}) = \hat{\psi}_{1/2}^+(\mathbf{r})\hat{\psi}_{1/2}(\mathbf{r}) + \hat{\psi}_{-1/2}^+(\mathbf{r})\hat{\psi}_{-1/2}(\mathbf{r}) \quad \text{mit} \quad \hat{N} = \int \hat{n}(\mathbf{r}) d^3r.$$

## C Energieoperator

Der Energieoperator für ein Elektronengas aus  $N$  Elektronen lautet in Schrödinger-Darstellung

$$H = \sum_{i=1}^N \left[ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta_i + v(\mathbf{r}_i, \mathbf{s}_i) \right] + \frac{e_0^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j \\ i \neq j}}^{1 \dots N} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}.$$

Hierbei ist  $v(\mathbf{r}, \mathbf{s})$  ein gegebenes Einelektronenpotenzial. In dieser Näherung eines inhomogenen Elektronengases lassen sich Atome, Moleküle, Flüssigkeiten und Festkörper, also freie und gebundene Atome in Born-Oppenheimer-Näherung beschreiben.

Im Teilchenzahlformalismus setzt sich dann der Einelektronenoperator der Energie aus der Summe der kinetischen Energie  $\hat{T}$  und der potenziellen Energie  $\hat{V}$  zusammen

$$\hat{T} + \hat{V} = \sum_{\lambda, \sigma} \sum_{\mu, \tau} a_{\lambda\sigma}^+ a_{\mu\tau} \langle \lambda\sigma | \left[ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta + v(\mathbf{r}, \mathbf{s}) \right] | \mu\tau \rangle.$$

Durch Auswerten der Spinintegrale ergibt sich daraus der Eielektronenteil der Energie zu

$$\hat{T} + \hat{V} = \sum_{\sigma} \sum_{\lambda, \mu}^{\pm 1/2, 1 \dots \infty} a_{\lambda\sigma}^+ a_{\mu\sigma} \int \varphi_{\lambda}^*(\mathbf{r}) \left[ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta \right] \varphi_{\mu}(\mathbf{r}) d^3r + \sum_{\sigma, \tau} \sum_{\lambda, \mu}^{\pm 1/2, 1 \dots \infty} a_{\lambda\sigma}^+ a_{\mu\tau} \int \varphi_{\lambda}^*(\mathbf{r}) v_{\sigma\tau}(\mathbf{r}) \varphi_{\mu}(\mathbf{r}) d^3r$$

mit

$$v_{\sigma\tau}(\mathbf{r}) = \int \chi_{\sigma}^*(\mathbf{s}) v(\mathbf{r}, \mathbf{s}) \chi_{\tau}(\mathbf{s}) d^3s.$$

Setzt man die Feldoperatoren  $\hat{\psi}_{\sigma}(\mathbf{r}) = \sum_{\nu=1}^{\infty} \varphi_{\nu}(\mathbf{r}) a_{\nu\sigma}$  und  $\hat{\psi}_{\sigma}^+(\mathbf{r}) = \sum_{\nu=1}^{\infty} \varphi_{\nu}^*(\mathbf{r}) a_{\nu\sigma}^+$  ein, so erhält man

$$\hat{T} + \hat{V} = \sum_{\sigma}^{\pm 1/2} \int \hat{\psi}_{\sigma}^+(\mathbf{r}) \left[ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta \right] \hat{\psi}_{\sigma}(\mathbf{r}) d^3r + \sum_{\sigma, \tau}^{\pm 1/2} \int \hat{\psi}_{\sigma}^+(\mathbf{r}) v_{\sigma\tau}(\mathbf{r}) \hat{\psi}_{\tau}(\mathbf{r}) d^3r.$$

Im Falle eines spinunabhängigen Eielektronenpotenzials gilt  $v_{\sigma\tau}(\mathbf{r}) = v(\mathbf{r})\delta_{\sigma\tau}$  und die Energieoperatoren des Elektronengases lauten

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} + \hat{V}_{ee} \quad \text{mit} \quad \hat{V} = \sum_{\sigma}^{\pm 1/2} \int \hat{\psi}_{\sigma}^+(\mathbf{r}) v(\mathbf{r}) \hat{\psi}_{\sigma}(\mathbf{r}) d^3r = \int \hat{n}(\mathbf{r}) v(\mathbf{r}) d^3r$$

mit

$$\hat{T} + \hat{V} = \sum_{\sigma}^{\pm 1/2} \int \hat{\psi}_{\sigma}^+(\mathbf{r}) \left[ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta + v(\mathbf{r}) \right] \hat{\psi}_{\sigma}(\mathbf{r}) d^3r$$

und

$$\hat{V}_{ee} = \frac{e_0^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{2} \sum_{\sigma, \tau}^{\pm 1/2} \int \int \hat{\psi}_{\sigma}^+(\mathbf{r}) \hat{\psi}_{\tau}^+(\mathbf{r}') \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \hat{\psi}_{\tau}(\mathbf{r}') \hat{\psi}_{\sigma}(\mathbf{r}) d^3r d^3r'.$$

# 1.6 Zeitabhängige Feldoperatoren

Zur Beschreibung zeitabhängiger Prozesse mit zeitabhängigem Einteilchenoperator  $A(\underline{x}, t)$  und zeitunabhängigem Zweiteilchenoperator, lassen sich die zeitunabhängigen Operatoren leicht verallgemeinern. Wir gehen von der zeitabhängigen Einteilchen-Schrödinger-Gleichung aus

$$-\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial t} \psi(\underline{x}, t) = A(\underline{x}, t) \psi(\underline{x}, t),$$

und definieren die Zeitabhängigkeit der Feldoperatoren entsprechend als Heisenberg-Operatoren

$$\begin{aligned} -\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial t} \hat{\psi}(\underline{x}, t) &= [\hat{\psi}(\underline{x}, t), \hat{A}(t)] \\ -\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial t} \hat{\psi}^+(\underline{x}, t) &= [\hat{\psi}^+(\underline{x}, t), \hat{A}(t)] \end{aligned} \quad \text{mit} \quad \hat{A}(t) = \int \hat{\psi}^+(\underline{x}, t) A(\underline{x}, t) \hat{\psi}(\underline{x}, t) d\tau.$$

Die Vertauschungsrelationen der Vernichtungs- und Erzeugungs-Feldoperatoren werden zu einer festen Zeit  $t$  festgelegt und lauten für Bosonen bzw. Fermionen mit Antikommutatoren

$$\begin{aligned} [\hat{\psi}(\underline{x}, t), \hat{\psi}^+(\underline{x}', t)] &= \delta(\underline{x} - \underline{x}') 1 \quad ; \quad [\hat{\psi}(\underline{x}, t), \hat{\psi}(\underline{x}', t)] = 0 = [\hat{\psi}^+(\underline{x}, t), \hat{\psi}^+(\underline{x}', t)] \\ \{\hat{\psi}(\underline{x}, t), \hat{\psi}^+(\underline{x}', t)\} &= \delta(\underline{x} - \underline{x}') 1 \quad ; \quad \{\hat{\psi}(\underline{x}, t), \hat{\psi}(\underline{x}', t)\} = 0 = \{\hat{\psi}^+(\underline{x}, t), \hat{\psi}^+(\underline{x}', t)\}, \end{aligned}$$

sodass die Feldoperatoren die gewünschte Zeitabhängigkeit erhalten

$$-\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial t} \hat{\psi}(\underline{x}, t) = A(\underline{x}, t) \hat{\psi}(\underline{x}, t) \quad \text{und} \quad -\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial t} \hat{\psi}^+(\underline{x}, t) = A(\underline{x}, t) \hat{\psi}^+(\underline{x}, t).$$

Der Energieoperator wechselwirkender Teilchen im Fock-Raum hat die Form

$$\hat{H}(t) = \hat{A}(t) + \hat{B}(t)$$

mit  $\hat{A}(t)$  und dem Zweiteilchenoperator

$$\hat{B}(t) = \frac{1}{2} \int \hat{\psi}^+(\underline{x}, t) \hat{\psi}^+(\underline{x}', t) B(\underline{x}, \underline{x}') \hat{\psi}(\underline{x}', t) \hat{\psi}(\underline{x}, t) d\tau d\tau',$$

dessen Zeitabhängigkeit vom Energieoperator  $\hat{H}$  bestimmt wird

$$-\frac{\hbar}{i} \frac{d\hat{B}}{dt} = [\hat{B}, \hat{H}(t)].$$

Für den Einteilchenoperator gilt dagegen

$$-\frac{\hbar}{i} \frac{d\hat{A}(t)}{dt} = [\hat{A}(t), \hat{H}(t)] - \frac{\hbar}{i} \frac{\partial \hat{A}}{\partial t} \quad \text{mit} \quad \frac{\partial \hat{A}}{\partial t} = \int \hat{\psi}^+(\underline{x}, t) \frac{\partial A(\underline{x}, t)}{\partial t} \hat{\psi}(\underline{x}, t) d\tau.$$

# Exkurs über Heisenberg-Operatoren

Die Erwartungswerte der Observablen  $A(\underline{x}, t)$  findet man im Schrödinger-Bild und die Zeitabhängigkeit des statistischen Operators  $\rho(\underline{x}, t)$  wird bestimmt durch die von-Neumann-Gleichung

$$M(A) = \text{Sp}\{\rho A\} \quad \text{mit} \quad \frac{\partial \rho}{\partial t} = \frac{i}{\hbar}[\rho, H]$$

mit dem zeitunabhängigen Energieoperator  $H(\underline{x})$ . Eine Lösung der Gleichung erhält man mit dem unitären Zeitschiebeoperator  $U(\underline{x}, t, t_0)$  mit  $[U, H] = 0$  und  $UU^+ = 1$

$$\rho(\underline{x}, t) = U\rho(\underline{x}, t_0)U^+ \quad \text{mit} \quad \frac{\partial U}{\partial t} = -\frac{i}{\hbar}HU \quad \text{und} \quad U(\underline{x}, t, t_0) = \exp\left\{-\frac{i}{\hbar}H(\underline{x})(t - t_0)\right\}.$$

Wegen  $\frac{\partial \rho}{\partial t} = \dot{U}\rho_0U^+ + U\rho_0\dot{U}^+ = -\frac{i}{\hbar}HU\rho_0U^+ + \frac{i}{\hbar}U\rho_0U^+H = -\frac{i}{\hbar}[H, \rho]$  hat der Erwartungswert die Form

$$M(A) = \text{Sp}\{\rho(\underline{x}, t)A\} = \text{Sp}\{U\rho(\underline{x}, t_0)U^+A\} = \text{Sp}\{\rho(\underline{x}, t_0)A_H\}$$

mit dem Heisenberg-Operator  $A_H = U^+(\underline{x}, t, t_0)A(\underline{x}, t)U(\underline{x}, t, t_0)$ , dessen Zeitabhängigkeit bestimmt wird durch

$$\frac{\partial A_H}{\partial t} = \frac{i}{\hbar}[H, A_H] + U^+\frac{\partial A}{\partial t}U,$$

wobei der letzte Term verschwindet, wenn der Operator  $A$  der Observablen nicht explizit von der Zeit abhängt  $\frac{\partial A}{\partial t} = 0$ .

## 2 Moleküle

Bei  $M$  gebundenen Atomen werden die gleichen Näherungen wie bei den Atomen zugrunde gelegt, wobei aber die Koordinaten  $\mathbf{R}_J$  der Atomkerne, ihre Massen  $M_J$  und Ladungen  $Z_J e_0$  mit  $J = 1, 2, \dots, M$  zu berücksichtigen sind. In vielen Fällen genügt es die Atome in der **Näherung der unveränderlichen Ionen** zu berücksichtigen. Das Atom besteht danach aus einem **Ion mit dem Atomkern** und den **inneren abgeschlossenen Elektronenschalen**, die sich in unterschiedlicher chemischer Umgebung nicht verändern, und den **Valenzelektronen**, die die chemische Bindung verursachen. Die Ladung des Ions entspricht dabei der Anzahl der Valenzelektronen, die sich in einem kugelsymmetrischen effektiven atomaren Potenzial  $v_J(|\mathbf{r} - \mathbf{R}_J|)$  des Ions am Ort  $\mathbf{R}_J$  befinden.

Ist dann  $N$  die Anzahl der Valenzelektronen aller Atome zusammen genommen, so verwenden wir für die Kernkoordinaten bzw. die Elektronenkoordinaten die Vektoren im Konfigurationsraum

$$\mathbf{X} = (\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_M) \quad \text{und} \quad \mathbf{x} = (\mathbf{r}_1, \mathbf{s}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{s}_2, \dots, \mathbf{r}_N, \mathbf{s}_N).$$

Mit den Operatoren der kinetischen Energie der Elektronen  $T^{\text{El}}(\mathbf{x})$  bzw. der Ionen  $T^{\text{Ion}}(\mathbf{X})$

$$T^{\text{El}}(\mathbf{x}) = \sum_{j=1}^N -\frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{r}_j^2} \quad \text{und} \quad T^{\text{Ion}}(\mathbf{X}) = \sum_{J=1}^M -\frac{\hbar^2}{2M_J} \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{R}_J^2}$$

schreiben wir den Energieoperator im Produkt-Hilbert-Raum  $\mathcal{H} = \mathcal{H}^{\text{El}} \otimes \mathcal{H}^{\text{Ion}}$  in der Form

$$H(\mathbf{x}, \mathbf{X}) = H^{\text{El}}(\mathbf{x}, \mathbf{X}) + T^{\text{Ion}}(\mathbf{X}) \quad \text{mit} \quad H^{\text{El}}(\mathbf{x}, \mathbf{X}) = T^{\text{El}}(\mathbf{x}) + V^{\text{El-Ion}}(\mathbf{x}, \mathbf{X}) + V^{\text{El-El}}(\mathbf{x}) + V^{\text{Ion-Ion}}(\mathbf{X})$$



mit den Potenzialoperatoren  $V^{\text{El-Ion}}(\mathbf{x}, \mathbf{X}) = \sum_{j=1}^N \sum_{J=1}^M v_J(|\mathbf{r}_j - \mathbf{R}_J|)$ ,

$$V^{\text{El-El}}(\mathbf{x}) = \frac{e_0^2}{8\pi\epsilon_0} \sum_{\substack{i,j \\ i \neq j}}^{1,\dots,N} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \quad \text{und} \quad V^{\text{Ion-Ion}}(\mathbf{X}) = \frac{e_0^2}{8\pi\epsilon_0} \sum_{\substack{I,J \\ I \neq J}}^{1,\dots,M} \frac{Z_I Z_J}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|}.$$

Bei  $V^{\text{El-Ion}}$  und  $V^{\text{Ion-Ion}}$  wird im Falle der Näherung der unveränderlichen Ione davon ausgegangen, dass sich die Ionenladungen nicht mit denen den nächsten Nachbarn überlappen. Nur im Falle einer All-Elektronen-Rechnung hat das Ionenpotenzial die Form:  $v_J(|\mathbf{r} - \mathbf{R}_J|) = -\frac{Z_J e_0^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_J|}$ .

## 2.1 Born-Oppenheimer-Näherung

Der Massenunterschied zwischen Elektronen und Atomkernen bzw. Ionen ist außer bei Wasserstoff und Helium  $\frac{m_e}{M_J} < 10^{-4}$ , und das ermöglicht näherungsweise eine getrennte Berechnung der Zustände der Elektronen und der der Ionen. Nach der klassischen Statistik freier Teilchen hat jeder Freiheitsgrad im Mittel die gleiche Energie:  $\frac{1}{2}m_e v_e^2 = \frac{1}{2}M_J v_J^2$ , woraus  $\left|\frac{v_J}{v_e}\right| = \sqrt{\frac{m_e}{M_J}} < 10^{-2}$  folgt, sodass sich die Ionen mit  $v_J$  viel langsamer bewegen als die Elektronen mit der Geschwindigkeit  $v_e$ . Deshalb lösen wir in einer ersten Näherung die Schrödinger-Gleichung der Elektronenzustände bei ruhenden Ionen an den Orten  $\mathbf{X}_0$  und berücksichtigen anschließend die Ionenbewegung.

Mit den Kernkoordinaten  $\mathbf{X}_0$  als Parameter lautet dann die Elektronengleichung im Hilbert-Raum  $\mathcal{H}^{\text{El}}$

$$H^{\text{El}}(\mathbf{x}, \mathbf{X}_0)\phi_\nu(\mathbf{x}, \mathbf{X}_0) = E_\nu^{\text{El}}(\mathbf{X}_0)\phi_\nu(\mathbf{x}, \mathbf{X}_0) \quad \text{mit} \quad \int \phi_\nu^*(\mathbf{x}, \mathbf{X}_0)\phi_\mu(\mathbf{x}, \mathbf{X}_0) dx = \delta_{\nu\mu}.$$

Die Eigenwerte  $E_\nu^{\text{El}}$  und Eigenfunktionen  $\phi_\nu$  hängen vom Parameter  $\mathbf{X}_0$  ab, und die allgemeine Eigenwertgleichung des Moleküls im Hilbert-Raum  $\mathcal{H} = \mathcal{H}^{\text{El}} \otimes \mathcal{H}^{\text{Ion}}$  lautet

$$H(\mathbf{x}, \mathbf{X})\Psi(\mathbf{x}, \mathbf{X}) = \left[ H^{\text{El}}(\mathbf{x}, \mathbf{X}) + T^{\text{Ion}}(\mathbf{X}) \right] \Psi(\mathbf{x}, \mathbf{X}) = E\Psi(\mathbf{x}, \mathbf{X}).$$

Zur Lösung entwickeln wir die Molekülzustände  $\Psi(\mathbf{x}, \mathbf{X}) \in \mathcal{H} = \mathcal{H}^{\text{El}} \otimes \mathcal{H}^{\text{Ion}}$  nach den Eigenzuständen  $\phi_\nu(\mathbf{x}, \mathbf{X}) \in \mathcal{H}^{\text{El}}$  von  $H^{\text{El}}$  bei festgehaltenem  $\mathbf{X}$ , die  $\langle \phi_\mu(\mathbf{x}, \mathbf{X}) | \phi_\nu(\mathbf{x}, \mathbf{X}) \rangle_{\text{El}} = \delta_{\mu\nu}$  erfüllen,

$$\Psi(\mathbf{x}, \mathbf{X}) = \sum_{\mu} \phi_{\mu}(\mathbf{x}, \mathbf{X})\chi_{\mu}(\mathbf{X}) \quad \text{mit} \quad \chi_{\mu}(\mathbf{X}) = \langle \phi_{\mu}(\mathbf{x}, \mathbf{X}) | \Psi(\mathbf{x}, \mathbf{X}) \rangle_{\text{El}} \in \mathcal{H}^{\text{Ion}},$$

wobei  $\langle \dots | \dots \rangle_{\text{El}}$  das innere Produkt im Hilbert-Raum  $\mathcal{H}^{\text{El}}$  bezeichnet. Einsetzen liefert

$$\begin{aligned} H\Psi &= \left[ H^{\text{El}}(\mathbf{x}, \mathbf{X}) + T^{\text{Ion}}(\mathbf{X}) \right] \Psi(\mathbf{x}, \mathbf{X}) = \sum_{\mu} H^{\text{El}}(\mathbf{x}, \mathbf{X})\phi_{\mu}\chi_{\mu} + \sum_{\mu} T^{\text{Ion}}(\mathbf{X})\phi_{\mu}\chi_{\mu} = E \sum_{\mu} \phi_{\mu}\chi_{\mu} \\ &= \sum_{\mu} E_{\mu}^{\text{El}}(\mathbf{X})\phi_{\mu}\chi_{\mu} + \sum_{\mu} \sum_{J=1}^M -\frac{\hbar^2}{2M_J} \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{R}_J^2} \phi_{\mu}\chi_{\mu} = E \sum_{\mu} \phi_{\mu}\chi_{\mu}. \end{aligned}$$

In der Born-Oppenheimer-Näherung werden die beiden Terme der Elektron-Gitter-Wechselwirkung vernachlässigt

$$\frac{\partial^2}{\partial \mathbf{R}_J^2} \phi_\mu \chi_\mu = \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}_J} \cdot \left( \frac{\partial \phi_\mu}{\partial \mathbf{R}_J} \chi_\mu + \phi_\mu \frac{\partial \chi_\mu}{\partial \mathbf{R}_J} \right) = \phi_\mu \frac{\partial^2 \chi_\mu}{\partial \mathbf{R}_J^2} + 2 \frac{\partial \phi_\mu}{\partial \mathbf{R}_J} \cdot \frac{\partial \chi_\mu}{\partial \mathbf{R}_J} + \chi_\mu \frac{\partial^2 \phi_\mu}{\partial \mathbf{R}_J^2},$$

und man erhält mithilfe der Näherung  $\sum_\mu T^{\text{Ion}} \phi_\mu \chi_\mu \approx \sum_\mu \phi_\mu T^{\text{Ion}} \chi_\mu$ , die Gleichung

$$\sum_\mu E_\mu^{\text{El}}(\mathbf{X}) \phi_\mu \chi_\mu + \sum_\mu \phi_\mu T^{\text{Ion}} \chi_\mu = E \sum_\mu \phi_\mu \chi_\mu,$$

und nach Multiplikation mit  $\phi_\nu^*$  und Integration über die Elektronenkoordinaten  $\mathbf{x}$  mit der Orthonormalitätsrelation  $\langle \phi_\nu | \phi_\mu \rangle_{\text{El}} = \delta_{\nu\mu}$  eine Eigenwertgleichung für die Ionen im Hilbert-Raum  $\mathcal{H}^{\text{Ion}}$

$$[T^{\text{Ion}}(\mathbf{X}) + E_\nu^{\text{El}}(\mathbf{X})] \chi_\nu = E \chi_\nu.$$

Die elektronischen Eigenwerte  $E_\nu^{\text{El}}(\mathbf{X})$  bilden also die potenzielle Energie der Ionen im elektronischen Zustand  $\phi_\nu$ , und wenn alle Kräfte auf die Atome verschwinden, und das Molekül keine Translationen oder Rotationen ausführt, ergeben sich ihre Ruhelagen  $\mathbf{X}_0$  aus

$$\left( \frac{\partial E_\nu^{\text{El}}(\mathbf{X})}{\partial \mathbf{X}} \right)_{\mathbf{X}=\mathbf{X}_0} = 0.$$

Zur praktischen Anwendung zerlegen wir den Energieoperator der Moleküle in drei Teile

$$H = H_E + H_I + V_{EI} = T^{\text{El}}(\mathbf{x}) + T^{\text{Ion}}(\mathbf{X}) + V^{\text{El-Ion}}(\mathbf{x}, \mathbf{X}) + V^{\text{El-El}}(\mathbf{x}) + V^{\text{Ion-Ion}}(\mathbf{X}),$$

wobei  $H_E$  die elektronischen Zustände und  $H_I$  die der Ionen bestimmt

$$H_E = T^{\text{El}}(\mathbf{x}) + [V^{\text{El-Ion}}(\mathbf{x}, \mathbf{X}_0) + V^{\text{El-El}}(\mathbf{x}) + V^{\text{Ion-Ion}}(\mathbf{X}_0)]$$

$$H_I = T^{\text{Ion}}(\mathbf{X}) + [E_\nu^{\text{El}}(\mathbf{X}) - E_\nu^{\text{El}}(\mathbf{X}_0)]$$

$$V_{EI} = [V^{\text{El-Ion}}(\mathbf{x}, \mathbf{X}) - V^{\text{El-Ion}}(\mathbf{x}, \mathbf{X}_0)] + [V^{\text{Ion-Ion}}(\mathbf{X}) - V^{\text{Ion-Ion}}(\mathbf{X}_0)] - [E_\nu^{\text{El}}(\mathbf{X}) - E_\nu^{\text{El}}(\mathbf{X}_0)].$$

Beim Elektronensystem überwiegt das anziehende Elektron-Ion-Potenzial  $V^{\text{El-Ion}}$  das Potenzial der elektrostatischen Abstoßung der Elektronen untereinander  $V^{\text{El-El}}$  und das der Ionen  $V^{\text{Ion-Ion}}$ , sodass die eckige Klammer bei  $H_E$  insgesamt eine anziehende Wechselwirkung darstellt, die die chemische Bindung des Moleküls verursacht. Beim Ionensystem verschwindet das Potenzial, wenn sich alle Atome in ihren Ruhelagen  $\mathbf{X}_0$  befinden. Der Operator  $H_I$  beschreibt somit die Molekülschwingungen im elektronischen Zustand  $\phi_\nu$ . Der Elektron-Ion-Wechselwirkungsoperator  $V_{EI}$  ist die Differenz zwischen  $H$  und  $H_E + H_I$  und verschwindet für  $\mathbf{X} = \mathbf{X}_0$ , sodass die Kopplung zwischen Elektronen und Molekülschwingungen für kleine Auslenkungen klein ist und mit steigender Temperatur zunimmt.

Die Born-Oppenheimer-Näherung besteht also darin den Operator  $V_{EI}$  zu vernachlässigen und die Energie durch den Operator  $H_E + H_I$  zu bestimmen, was eine getrennte Berechnung der elektronischen und der Schwingungseigenschaften ermöglicht.

## 2.2 Kinetische Energie der Atomkerne

Die Bewegung der Ionen eines Moleküls lässt sich genähert in Translationen und Rotationen des gesamten Moleküls und in Molekülschwingungen einteilen. Dazu führen wir den Schwerpunkt  $\mathbf{R}_S$ , die Gesamtmasse  $G$  und die Relativkoordinaten  $\mathbf{R}'_J$  ein

$$\mathbf{R}_S = \frac{1}{G} \sum_{J=1}^M M_J \mathbf{R}_J \quad \text{mit} \quad G = \sum_{J=1}^M M_J \quad \text{und} \quad \mathbf{R}'_J = \mathbf{R}_J - \mathbf{R}_S.$$

Dann erhält man im Rahmen der **klassischen Mechanik** für die kinetische Energie wegen  $\sum_{J=1}^M M_J \mathbf{R}'_J = 0$

$$T^{\text{Ion}} = \sum_{J=1}^M \frac{1}{2} M_J (\dot{\mathbf{R}}_S + \dot{\mathbf{R}}'_J)^2 = \frac{1}{2} G \dot{\mathbf{R}}_S^2 + \sum_{J=1}^M \frac{1}{2} M_J (\dot{\mathbf{R}}'_J)^2.$$

Wir führen näherungsweise eine feste Winkelgeschwindigkeit  $\vec{\Omega}$  des gesamten starren Moleküls ein, und schließen zweiatomige und lineare Moleküle aus, die gesondert behandelt werden. Setzt man dann für den Drehimpuls des starren Moleküls  $\mathbf{L}$  und die Relativgeschwindigkeit  $\dot{\mathbf{R}}'_J$  genähert

$$\mathbf{L} = \sum_{J=1}^M \mathbf{R}'_J \times (M_J \vec{\Omega} \times \mathbf{R}'_J) \quad \text{und} \quad \dot{\mathbf{R}}'_J = \vec{\Omega} \times \mathbf{R}'_J + \dot{\mathbf{R}}_J^{\text{Schw}} \quad \text{mit} \quad \sum_{J=1}^M \mathbf{R}'_J \times M_J \dot{\mathbf{R}}_J^{\text{Schw}} = 0,$$

so wird die Kopplung zwischen der Rotation und den Schwingungen vernachlässigt, und die kinetische

Energie zerlegt sich in die Teile

$$T^{\text{Ion}} = T^{\text{Trans}} + T^{\text{Rot}} + T^{\text{Schw}},$$

mit

$$T^{\text{Trans}} = \frac{1}{2} G \dot{\mathbf{R}}_S^2 \quad ; \quad T^{\text{Rot}} = \sum_{J=1}^M \frac{1}{2} M_J (\vec{\Omega} \times \mathbf{R}'_J)^2 = \frac{1}{2} \vec{\Omega} \cdot \mathbf{L} \quad \text{und} \quad T^{\text{Schw}} = \sum_{J=1}^M \frac{1}{2} M_J (\dot{\mathbf{R}}_J^{\text{Schw}})^2.$$

Verwendet man für die Rotation das Hauptachsensystem mit einem vereinfachten Trägheitstensor

$\theta = \theta 1$  mit der Einheitsmatrix  $1$ , so gilt  $\mathbf{L} = \theta \vec{\Omega}$  und es folgt  $T^{\text{Rot}} = \frac{\mathbf{L}^2}{2\theta}$ .

Beim Übergang zur Quantenmechanik werden für die kanonisch konjugierten Variablen Operatoren im Hilbert-Raum  $\mathcal{H}^{\text{Ion}}$  eingeführt, und der Energieoperator hat die Form

$$H^{\text{Ion}} = T^{\text{Trans}} + T^{\text{Rot}} + T^{\text{Schw}} + E_\nu^{\text{El}}(\mathbf{X}) - E_\nu^{\text{El}}(\mathbf{X}_0),$$

mit den Ruhelagen  $\mathbf{X}_0$  der Atomkerne, die definiert sind durch  $\left( \frac{\partial E_\nu^{\text{El}}(\mathbf{X})}{\partial \mathbf{X}} \right)_{\mathbf{X}=\mathbf{X}_0} = 0$ .

Bei der Separation liefern  $T^{\text{Trans}}$  und  $T^{\text{Rot}}$  die Energieeigenwerte mit dem Wellenvektor  $\mathbf{K}$

$$E^{\text{Trans}} = \frac{\hbar^2 \mathbf{K}^2}{2G} \quad \text{und} \quad E^{\text{Rot}} = \frac{\hbar^2 L(L+1)}{2\theta} \quad \text{mit} \quad L = 0, 1, 2, \dots,$$

wobei  $\theta$  an den Ruhelagen  $\mathbf{X}_0$  zu berechnen ist.

## 2.3 Molekülschwingungen

Ein Molekül aus  $M > 2$  Atomen, das nicht linear ist, hat  $J = 3M - 6$  Schwingungsfreiheitsgrade, für die wir durchnummerierte Koordianten  $\mathbf{X} - \mathbf{X}_0 = (X_1, X_2, \dots, X_J)$  einführen. Der Operator für den Schwingungsanteil der kinetischen Energie ergibt sich aus den Eigenwerten der elektronischen Energie

$$T^{\text{Schw}} + E_\nu^{\text{El}}(\mathbf{X}) - E_\nu^{\text{El}}(\mathbf{X}_0) \quad \text{mit} \quad \left( \frac{\partial E_\nu^{\text{El}}(\mathbf{X})}{\partial \mathbf{X}} \right)_{\mathbf{X}=\mathbf{X}_0} = 0 \quad \text{an den Ruhelagen} \quad \mathbf{X}_0.$$

Die Reihenentwicklung bis zur zweiten Ordnung liefert die harmonische Näherung

$$E_\nu^{\text{El}}(\mathbf{X}) = E_\nu^{\text{El}}(\mathbf{X}_0) + \frac{1}{2}(\mathbf{X} - \mathbf{X}_0) \cdot \left( \frac{\partial^2 E_\nu^{\text{El}}(\mathbf{X})}{\partial \mathbf{X} \partial \mathbf{X}} \right)_{\mathbf{X}=\mathbf{X}_0} \cdot (\mathbf{X} - \mathbf{X}_0),$$

und der Energieoperator der Molekülschwingungen hat dann die Form

$$H^{\text{Schw}} = \sum_{j=1}^J -\frac{\hbar^2}{2M_j} \frac{\partial^2}{\partial X_j^2} + \frac{1}{2} \sum_{j,k}^{1,\dots,J} X_j \left( \frac{\partial^2 E_\nu^{\text{El}}}{\partial X_j \partial X_k} \right)_0 X_k.$$

Bei Einführung neuer Koordianten  $Q_j = \sqrt{M_j} X_j$  und  $P_j = \frac{\hbar}{i\sqrt{M_j}} \frac{\partial}{\partial X_j}$  mit  $[P_j, Q_k] = \frac{\hbar}{i} \delta_{jk} 1$  erhält man

$$H^{\text{Schw}} = \sum_{j=1}^J \frac{1}{2} P_j^2 + \frac{1}{2} \sum_{j,k}^{1,\dots,J} Q_j D_{jk} Q_k \quad \text{mit der dynamischen Matrix} \quad D_{jk} = \frac{1}{\sqrt{M_j M_k}} \left( \frac{\partial^2 E_\nu^{\text{El}}}{\partial X_j \partial X_k} \right)_0.$$

Die reelle und symmetrische dynamische Matrix lässt sich durch eine unitäre  $J \times J$ -Matrix  $U$  mit  $UU^T = \mathcal{E}$  auf Diagonalgestalt transformieren. Unter der Voraussetzung, dass  $D = (D_{jk})$  positiv definit ist, gilt dann  $UDU^T = (\omega_j^2 \delta_{jk})$  mit reellen  $\omega_j$ . Durch Einführung der **Normalkoordinaten**

$$q_k = \sum_{j=1}^J U_{kj} Q_j \quad \text{und} \quad p_k = \sum_{j=1}^J U_{kj} P_j \quad \text{bzw.} \quad Q_j = \sum_{k=1}^J U_{kj} q_k \quad \text{und} \quad P_j = \sum_{k=1}^J U_{kj} p_k$$

mit  $[p_j, q_k] = \frac{\hbar}{i} \delta_{jk} 1$  erhält man den Energieoperator **ungekoppelter harmonischer Schwingungen**

$$H^{\text{Schw}} = \sum_{j=1}^J \left[ \frac{1}{2} p_j^2 + \frac{1}{2} \omega_j^2 q_j^2 \right] \quad \text{mit den Eigenwerten} \quad E_{n_1 n_2 \dots n_J}^{\text{Schw}} = \sum_{j=1}^J \hbar \omega_j \left( n_j + \frac{1}{2} \right),$$

wobei die Schwingungsfrequenzen  $\omega_j$  nicht notwendig voneinander verschieden sind. Zusammen erhält man für die Energie der Atomkerne nichtlinearer Moleküle in harmonischer Näherung vereinfacht

$$E^{\text{Ion}} = \underbrace{\frac{\hbar^2 \mathbf{K}^2}{2G}}_{\text{Translation}} + \underbrace{\frac{\hbar^2 L(L+1)}{2\theta}}_{\text{Rotation}} + \underbrace{\sum_{j=1}^{3M-6} \hbar \omega_j \left( n_j + \frac{1}{2} \right)}_{\text{Schwingungen}}.$$

Hier bezeichnet  $G$  die Gesamtmasse und  $\theta$  das Trägheitsmoment des Moleküls, ferner sind  $\mathbf{K}$  die Ausbreitungsvektoren freier Teilchen,  $L = 0, 1, 2, \dots$  und  $n_j = 0, 1, 2, \dots$



Aufgrund des Massenunterschiedes zwischen den Massen der Elektronen  $m_e$  und der Kerne  $M_J$  in der Größenordnung  $\left[\frac{m_e}{M_J}\right] = \gamma^4$  mit  $\gamma \leq 10^{-1}$  ergibt eine Reihenentwicklung der Energie nach  $\gamma$  die Größenordnungen für:

$$\text{elektronische Energien} \quad \sim \gamma^0 = 1$$

$$\text{Schwingungsenergien} \quad \sim \gamma^2$$

$$\text{Rotationsenergien} \quad \sim \gamma^4.$$

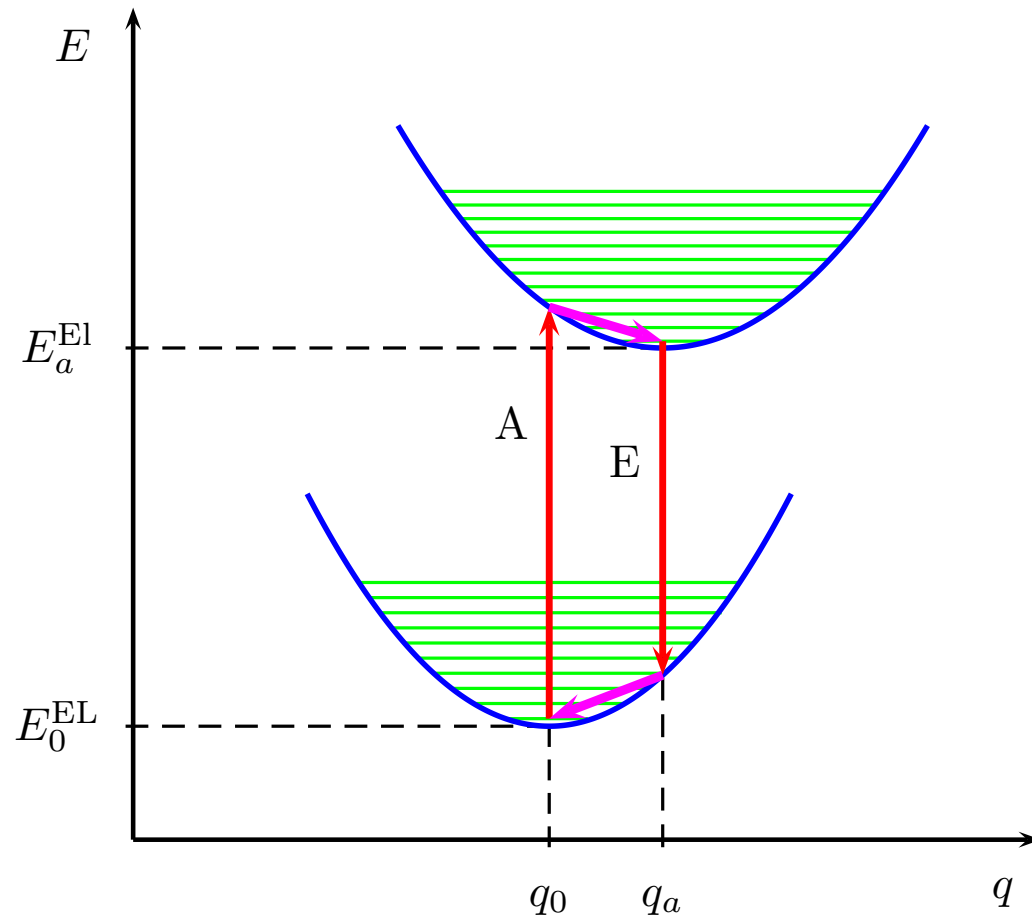
Die diskreten Energieniveaus sind bei endlicher Temperatur  $T$  nach der Boltzmann-Verteilung besetzt und der Mittelwert der Translationsenergie hat die Form  $\left\langle \frac{\hbar^2 \mathbf{K}^2}{2G} \right\rangle = \frac{3}{2} k_B T$ , wobei  $k_B$  die Boltzmann-Konstante bezeichnet. Bei Zimmertemperatur  $T = 300$  K liegt die Translationsenergie meist in der Größenordnung der Schwingungsenergien  $[\hbar\omega_j]$ .

Für die optischen Übergänge zwischen den elektronischen Energieniveaus gilt das **Franck-Condon-Prinzip**, wonach die Absorption und Emission eines Photons so schnell geschieht, dass dabei die Schwingungs- und Rotationszustände erhalten bleiben. Die Änderung des elektronischen Zustandes verursacht aber eine Änderung der Ruhelagen, der Schwingungsfrequenzen und der Trägheitsmomente, sodass sich das Molekül nach dem elektronischen Übergang nicht mehr im Grundzustand befindet und relaxiert, was zu einer **Stokes-Verschiebung** zwischen der Absorptionslinie und der Emissionslinie führt.

Die hier getrennt betrachteten Zustände der Elektronen, Schwingungen und Rotationen sind in Wirklichkeit jedoch gekoppelt, sodass kompliziertere Spektren entstehen.

# Konfigurationskoordinatenmodell

Optische Übergänge zwischen elektronischen Energieniveaus nach dem Franck-Condon-Prinzip.



- $E$  elektronische und Schwingungsenergien
- $q$  Konfigurationskoordinate
- $E_0^{\text{El}}$  elektronischer Grundzustand
- $E_a^{\text{El}}$  elektronischer angeregter Zustand
- $q_0$  Ruhelage im Grundzustand
- $q_a$  Ruhelage im angeregten Zustand
- A Absorptionsübergang
- E Emissionsübergang

Die Emissionslinie E ist gegenüber der Absorptionslinie A um die Stokes-Energie in Richtung niedrigerer Energien verschoben, weil nach dem elektronischen Übergang eine Relaxation in die neue Ruhelage stattfindet.

## 2.4 Wasserstoffmolekül

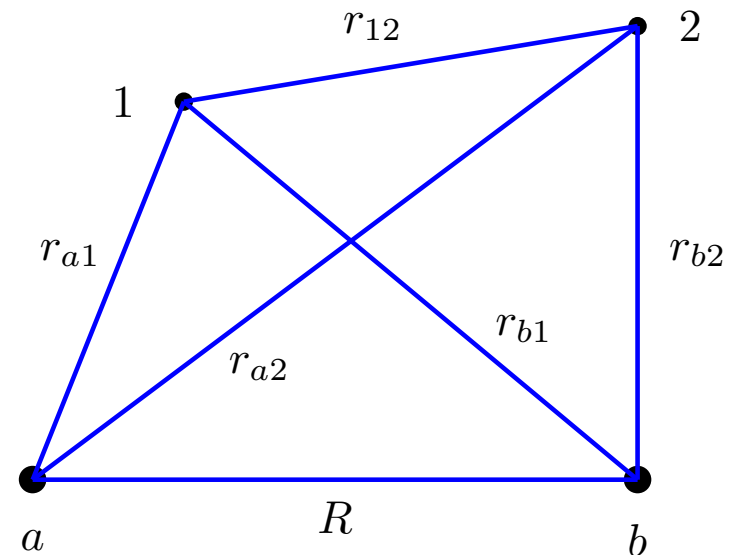
Zum Verständnis der chemischen Bindung sei  $\text{H}_2$  betrachtet, das aus zwei Protonen mit den Koordinaten  $\mathbf{R}_a$  bzw.  $\mathbf{R}_b$  und zwei Elektronen an den Orten  $\mathbf{r}_1$  und  $\mathbf{r}_2$  besteht. Wir gehen von der Born-Oppenheimer-Näherung aus und berechnen die elektronischen Zustände mit festgehaltenen Kernkoordinaten, indem wir ihren Abstand  $R = |\mathbf{R}_a - \mathbf{R}_b|$  als Parameter betrachten.

In der Heitler-London-Näherung schreiben wir den Energieoperator in der Form

$$H = H_0 + H_1 \quad \text{mit} \quad H_0 = H_a + H_b$$

$$H_a = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta_1 - \frac{e_0^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r_{a1}}$$
$$H_b = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta_2 - \frac{e_0^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r_{b2}}$$
$$H_1 = \frac{e_0^2}{4\pi\epsilon_0} \left( \frac{1}{r_{12}} - \frac{1}{r_{a2}} - \frac{1}{r_{b1}} + \frac{1}{R} \right).$$

$H_0$  beschreibt zwei isolierte Wasserstoffatome, und das Molekül  $\text{H}_2$  soll genähert mit der Störungstheorie durch  $H_1$  berechnet werden.



$$r_{a1} = |\mathbf{R}_a - \mathbf{r}_1|, \quad r_{b2} = |\mathbf{R}_b - \mathbf{r}_2|$$

$$r_{a2} = |\mathbf{R}_a - \mathbf{r}_2|, \quad r_{b1} = |\mathbf{R}_b - \mathbf{r}_1|$$

$$r_{12} = |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|, \quad R = |\mathbf{R}_a - \mathbf{R}_b|$$

Die normierten Wellenfunktionen der beiden H-Atome im Grundzustand sind

$$\varphi_a(\mathbf{r}_1) = \frac{1}{\sqrt{\pi a_B^3}} \exp\left\{-\frac{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{R}_a|}{a_B}\right\} \quad \text{und} \quad \varphi_b(\mathbf{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{\pi a_B^3}} \exp\left\{-\frac{|\mathbf{r}_2 - \mathbf{R}_b|}{a_B}\right\}$$

mit dem Bohr'schen Wasserstoffradius  $a_B$ .

Zur der Konstruktion des Grundzustandes des Operators  $H_0 = H_a + H_b$  von  $\text{H}_2$  in nullter Näherung werden zunächst die orthogonalen und normierten Zweielektronenspinzustände  $\chi_{SM_S}$

$$\chi_{00} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left( \chi_{\frac{1}{2}}(\mathbf{s}_1) \chi_{-\frac{1}{2}}(\mathbf{s}_2) - \chi_{-\frac{1}{2}}(\mathbf{s}_1) \chi_{\frac{1}{2}}(\mathbf{s}_2) \right)$$

$$\chi_{11} = \chi_{\frac{1}{2}}(\mathbf{s}_1) \chi_{\frac{1}{2}}(\mathbf{s}_2)$$

$$\chi_{10} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left( \chi_{\frac{1}{2}}(\mathbf{s}_1) \chi_{-\frac{1}{2}}(\mathbf{s}_2) + \chi_{-\frac{1}{2}}(\mathbf{s}_1) \chi_{\frac{1}{2}}(\mathbf{s}_2) \right)$$

$$\chi_{1-1} = \chi_{-\frac{1}{2}}(\mathbf{s}_1) \chi_{-\frac{1}{2}}(\mathbf{s}_2)$$

gebildet. Dabei ist  $\chi_{00}$  zum Gesamtspin  $S = 0$  antisymmetrisch und  $\chi_{1M_S}$  zum Gesamtspin  $S = 1$  symmetrisch bezüglich der Vertauschung der beiden Elektronen.

Nach dem Pauli-Prinzip müssen die Eigenzustände  $\Psi_{SM_S}$  von  $H_0$  antisymmetrisch sein:

$$\Psi_{00} = \psi_+(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \chi_{00} \quad \text{und} \quad \Psi_{1M_S} = \psi_-(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \chi_{1M_S} \quad \text{mit} \quad \langle \Psi_{SM_S} | \Psi_{S'M'_S} \rangle = \delta_{SS'} \delta_{M_S M'_S}$$

mit den symmetrischen bzw. antisymmetrischen Ortsfunktionen

$$\psi_{\pm}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2(1 \pm J^2)}} \left( \varphi_a(\mathbf{r}_1) \varphi_b(\mathbf{r}_2) \pm \varphi_b(\mathbf{r}_1) \varphi_a(\mathbf{r}_2) \right)$$

mit  $\langle \psi_{\nu} | \psi_{\mu} \rangle = \delta_{\nu\mu}$  und dem Überlappungsintegral  $J(R) = \langle \varphi_a(\mathbf{r}) | \varphi_b(\mathbf{r}) \rangle = \int \varphi_a^*(\mathbf{r}) \varphi_b(\mathbf{r}) d^3r$ .

In erster Näherung der Störungstheorie sind die Störenergien die Eigenwerte der  $4 \times 4$ -Matrix

$$\langle \Psi_{SM_S} | H_1 | \Psi_{S'M'_S} \rangle = \delta_{SS'} \delta_{M_S M'_S} E_S(R)$$

mit

$$E_{S=0}(R) = \langle \Psi_{00} | H_1 | \Psi_{00} \rangle = \langle \psi_+ | H_1 | \psi_+ \rangle = E^{\uparrow\downarrow}(R) \quad \text{nicht entartet}$$

$$E_{S=1}(R) = \langle \Psi_{1M_S} | H_1 | \Psi_{1M_S} \rangle = \langle \psi_- | H_1 | \psi_- \rangle = E^{\uparrow\uparrow}(R) \quad \text{dreifach spinentartet.}$$

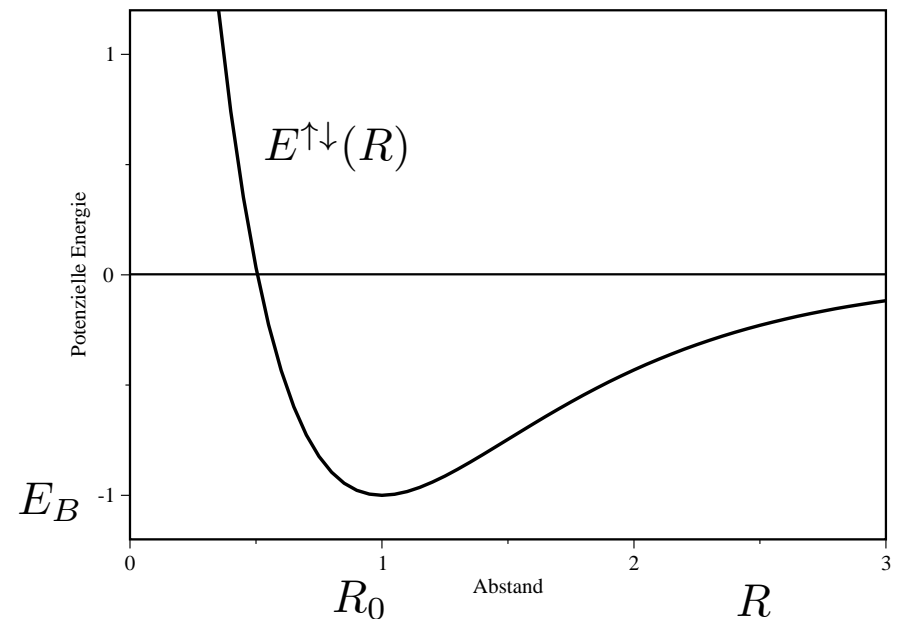
Die Ausrechnung ergibt für den nichtentarteten Grundzustand mit antiparallelen Spins  $E^{\uparrow\downarrow}(R)$  einen gebundenen Zustand mit der richtigen negativen Energie. Der Abstand der Protonen  $R_0$  am Minimum ist die Bindungslänge und ergibt sich zu  $0,80 \text{ \AA}$  während der experimentelle Wert  $0,74 \text{ \AA}$  ist.

Die Bindungsenergie, also die Energie die aufzubringen ist, um die beiden H-Atome unendlich weit auseinander zu bringen, ergibt sich zu  $E_B = E^{\uparrow\downarrow}(R_0) = -3,2 \text{ eV}$ , wohingegen  $-4,4 \text{ eV}$  gemessen wurden.

Die Wahrscheinlichkeit dafür, dass sich beide Elektronen am gleichen Ort aufhalten,  $|\psi_+(\mathbf{r}, \mathbf{r})|^2$  hat zwischen den beiden Protonen ein Maximum, während  $|\psi_-(\mathbf{r}, \mathbf{r})|^2$  bei parallelen Spins verschwindet.

Der Verlauf von  $E^{\uparrow\downarrow}(R)$  ist näherungsweise durch ein Morse-Potenzial  $U_M(R) = E_B \left( 1 - \exp \left\{ -\frac{R - R_0}{a} \right\} \right)^2$  gegeben. Hierbei ist  $a$  ein Parameter, der die Frequenz der Molekülschwingung der beiden Protonen gegeneinander bei kleinen Auslenkungen aus der Ruhelage  $R_0$  bestimmt.

Morse-Potenzial



# 3 Hartree-Fock-Verfahren

Zur Berechnung von Atomen, Molekülen, Flüssigkeiten und Festkörpern geht man zweckmäßig von der Born-Oppenheimer-Näherung aus, bei der die elektronischen Eigenschaften getrennt von denen der Schwingungen der Atome behandelt werden. Das **inhomogene Elektronengas** besteht dabei aus den  $N$  Elektronen aller beteiligten Atome, die sich in einem gemeinsamen Eielektronenpotenzial  $v(\mathbf{r})$  der  $M$  Atomkerne mit Ladungen  $Z_J e_0$  bewegen, die an gegebenen Orten  $\mathbf{R}_J$  mit  $J = 1, 2, \dots, M$  festgehalten werden. Der Energieoperator der Elektronen im Hilbertraum  $\mathcal{H}^{(N)}$  hat so die Form

$$H = \sum_{j=1}^N \left[ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta_j + v(\mathbf{r}_j) \right] + \frac{e_0^2}{8\pi\epsilon_0} \sum_{\substack{i,j \\ i \neq j}} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \quad \text{mit} \quad v(\mathbf{r}) = -\frac{e_0^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{J=1}^M \frac{Z_J}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_J|}.$$

Die Eigenwerte  $E$  des Energieoperators hängen dann von den Kernkoordinaten  $\mathbf{R}_J$  ab, die hier als Parameter betrachtet werden. Zur Berechnung der  $N$ -Elektronenenergien wird in diesem Kapitel die **Hartree-Fock-Näherung** besprochen, während die **Dichtefunktionaltheorie** getrennt behandelt wird.

Die Zustände  $\Psi(\mathbf{r}_1 \mathbf{s}_1, \mathbf{r}_2 \mathbf{s}_2, \dots, \mathbf{r}_N \mathbf{s}_N)$  des Elektronengases als Lösung der Schrödinger-Gleichung  $H\Psi = E\Psi$  lassen sich nach Slater-Determinanten aus Eielektronenfunktionen entwickeln, die eine Basis im antisymmetrischen Unterraum von  $\mathcal{H}^{(N)}$  darstellen

$$\Psi(\mathbf{r}_1 \mathbf{s}_1, \mathbf{r}_2 \mathbf{s}_2, \dots, \mathbf{r}_N \mathbf{s}_N) = \sum_{\nu_1, \nu_2, \dots, \nu_N}^{1, 2, \dots, \infty} \Psi_{\nu_1 \nu_2 \dots \nu_N}^{\text{SD}} \langle \Psi_{\nu_1 \nu_2 \dots \nu_N}^{\text{SD}} | \Psi \rangle.$$

Die numerische Durchführung im Rahmen dieser sogenannten Konfigurationswechselwirkung ist leider nur mit groben Näherungen möglich. Eine bedeutende Vereinfachung besteht jedoch darin, als Zustandsfunktion  $\Psi$  nur eine einzige Determinante zuzulassen, wobei die Einteilchenfunktionen optimal so gewählt werden, dass die damit berechnete Hartree-Fock-Grundzustandsenergie  $E^{\text{HF}}$  minimal wird. Der dabei entstehende Fehler  $E^{\text{Kor}} = E^{\text{exakt}} - E^{\text{HF}}$  wird Korrelationsenergie genannt.

## 3.1 Hartree-Fock-Gleichungen

Seien  $|\nu\rangle = \psi_\nu(\mathbf{r}, \mathbf{s}) = |k\sigma\rangle = \varphi_k(\mathbf{r})\chi_\sigma(\mathbf{s})$  mit  $\psi_\nu \in \mathcal{H}^{(1)} = \mathcal{H}_O \otimes \mathcal{H}_S$  und  $\varphi_k(\mathbf{r}) \in \mathcal{H}_O$ ,  $\chi_\sigma \in \mathcal{H}_S$  und  $\sigma = \pm\frac{1}{2}$  die Eielektronenfunktionen, so ergibt sich die Grundzustandsenergie  $E_g$  in Hartree-Fock-Näherung aus dem Energiefunktional

$$E_g = E[\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_N] = \langle \Psi^{\text{SD}} | H | \Psi^{\text{SD}} \rangle \quad \text{mit der Slater-Determinante } \Psi^{\text{SD}} \text{ nach Abschn. 1.1.}$$

Um das Minimum von  $E_g$  zu finden, berechnen wir die Variationsableitung des Energiefunktionals nach den Eielektronenortsfunktionen  $\varphi_k(\mathbf{r})$ , indem wir die Nebenbedingungen der Orthonormierung  $\langle \nu | \nu' \rangle = \langle k | k' \rangle \langle \sigma | \sigma' \rangle = \delta_{\nu\nu'} = \delta_{kk'} \delta_{\sigma\sigma'}$  mithilfe von Lagrange-Parametern  $\lambda_{k_i k_j}$  berücksichtigen

$$\frac{\delta}{\delta \varphi_k^*(\mathbf{r})} \left[ E[\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_N] - \sum_{i,j}^{1,\dots,N} \lambda_{k_i k_j} \left( \int \varphi_{k_i}^*(\mathbf{r}') \varphi_{k_j}(\mathbf{r}') d^3r' - \delta_{k_i k_j} \right) \right] = 0 \quad \text{für } k = 1, 2, \dots, N.$$

Die  $N^2$  komplexen Bedingungen bestehen aus  $N$  reellen Normierungsbedingungen und  $(N - 1)N/2$  komplexen Orthogonalitätsbedingungen, also zusammen  $N^2$  reelle linear unabhängige Bedingungen. Wählt man als Lagrange-Parameter eine selbstadjungierte Matrix  $\Lambda = (\lambda_{kl})$  mit  $\lambda_{lk} = \lambda_{kl}^*$ , so hat man gerade die richtige Anzahl von  $N^2$  reellen Parametern.

Die im Allgemeinen komplexen Einelektronenfunktionen  $\varphi_k(\mathbf{r})$  und  $\varphi_k^*(\mathbf{r})$  sind bei komplexer Variation als linear unabhängig anzusehen, sodass es genügt nach  $\varphi_k^*$  oder  $\varphi_k$  zu variieren.

## Funktionalableitung oder Variationsableitung

Sei  $\mathbf{r} \in R^3$ ,  $\varphi(\mathbf{r}) \in R^N$ ,  $F \in C$ , dann heißt  $\varphi(\mathbf{r}) \xrightarrow{F} C$  bzw.  $F[\varphi]$  ein Funktional von  $\varphi$ .

Wenn für  $\eta(\mathbf{r}) \in R^N$  und  $\alpha \in R$  für ein gegebenes Funktional  $F[\varphi + \alpha\eta]$  die Ableitung nach  $\alpha$  existiert und sich in der Form

$$\left. \frac{d}{d\alpha} F[\varphi + \alpha\eta] \right|_{\alpha=0} = \int_V \sum_{k=1}^N \frac{\delta F[\varphi]}{\delta \varphi_k(\mathbf{r})} \eta_k(\mathbf{r}) d^3r$$

schreiben läßt, dann heißt  $\frac{\delta F[\varphi]}{\delta \varphi_k(\mathbf{r})}$  Funktionalableitung des Funktionals  $F[\varphi]$ .



Wir berechnen zuerst den Eielektronenterm  $E^E$  des Energiefunktionals  $E[\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_N] = E^E + E^{ES}$

$$\begin{aligned}
 E^E[\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_N] &= \left\langle \Psi^{\text{SD}} \left| \sum_{j=1}^N \left[ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta_j + v(\mathbf{r}_j) \right] \right| \Psi^{\text{SD}} \right\rangle \\
 &= \sum_{j=1}^N \left\langle \psi_{\nu_j}(\mathbf{r}_j, \mathbf{s}_j) \left| \left[ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta_j + v(\mathbf{r}_j) \right] \right| \psi_{\nu_j}(\mathbf{r}_j, \mathbf{s}_j) \right\rangle \\
 &= \sum_{j=1}^N \int \varphi_{k_j}^*(\mathbf{r}_j) \left[ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta_j + v(\mathbf{r}_j) \right] \varphi_{k_j}(\mathbf{r}_j) d^3r_j = E_T + E_V,
 \end{aligned}$$

der sich in das Funktional der kinetischen Energie  $E_T$  und der potenziellen Energie  $E_V$  zerlegen lässt. Für das Funktional der elektrostatischen Wechselwirkung  $E^{ES}$  ergibt sich

$$\begin{aligned}
 E^{ES}[\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_N] &= \left\langle \Psi^{\text{SD}} \left| \frac{e_0^2}{8\pi\epsilon_0} \sum_{\substack{i,j \\ i \neq j}}^{1, \dots, N} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \right| \Psi^{\text{SD}} \right\rangle \\
 &= \frac{e_0^2}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i,j}^{1, \dots, N} \left[ \underbrace{\left\langle \psi_{\nu_i}(i) \psi_{\nu_j}(j) \left| \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \right| \psi_{\nu_j}(j) \psi_{\nu_i}(i) \right\rangle}_{\text{Coulomb-Term}} - \underbrace{\left\langle \psi_{\nu_i}(i) \psi_{\nu_j}(j) \left| \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \right| \psi_{\nu_i}(j) \psi_{\nu_j}(i) \right\rangle}_{\text{Austausch-Term}} \right].
 \end{aligned}$$

Der Term  $i = j$  braucht nicht ausgeschlossen zu werden, da er sich heraushebt.

Die elektrostatische Abstoßungsenergie  $E^{\text{ES}}[\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_n] = E_{\text{H}}[\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_n] + E_{\text{x}}[\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_n]$  zerfällt somit in das Funktional der **Hartree-Energie**

$$E_{\text{H}}[\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_N] = \frac{e_0^2}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i,j}^{1,\dots,N} \int \frac{\varphi_{k_i}^*(\mathbf{r}_i)\varphi_{k_j}^*(\mathbf{r}_j)\varphi_{k_j}(\mathbf{r}_j)\varphi_{k_i}(\mathbf{r}_i)}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} d^3r_i d^3r_j$$

und das Funktional der **Austauschenergie**

$$E_{\text{x}}[\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_N] = -\frac{e_0^2}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i,j}^{1,\dots,N} \delta_{\sigma_i\sigma_j} \int \frac{\varphi_{k_i}^*(\mathbf{r}_i)\varphi_{k_j}^*(\mathbf{r}_j)\varphi_{k_i}(\mathbf{r}_j)\varphi_{k_j}(\mathbf{r}_i)}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} d^3r_i d^3r_j,$$

das durch das Pauli-Prinzip entsteht. Das Funktional der Grundzustandsenergie berechnet sich also aus den vier Teilen

$$E[\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_N] = E_{\text{T}}[\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_N] + E_{\text{V}}[\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_N] + E_{\text{H}}[\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_N] + E_{\text{x}}[\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_N].$$

Bei komplexer Variation sind  $\varphi_i^*$  und  $\varphi_l$  linear unabhängig und es genügt, die Variation nach  $\varphi_l^*$  auszuführen. Man erhält

$$\frac{\delta(E_{\text{T}} + E_{\text{V}})}{\delta\varphi_l^*(\mathbf{r})} = \left[ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta + v(\mathbf{r}) \right] \varphi_l(\mathbf{r}) \quad \text{und} \quad \frac{\delta E_{\text{H}}}{\delta\varphi_l^*(\mathbf{r})} = \frac{e_0^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{j=1}^N \int \frac{\varphi_{k_j}^*(\mathbf{r}_j)\varphi_{k_j}(\mathbf{r}_j)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_j|} d^3r_j \varphi_l(\mathbf{r})$$

$$\frac{\delta E_{\text{x}}}{\delta\varphi_l^*(\mathbf{r})} = -\frac{e_0^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{j=1}^N \delta_{\sigma\sigma_j} \int \frac{\varphi_{k_j}^*(\mathbf{r}_j)\varphi_l(\mathbf{r}_j)\varphi_{k_j}(\mathbf{r})}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_j|} d^3r_j.$$

Die Variationsableitung des Funktionals der Nebenbedingung mit den Lagrange-Parametern liefert

$$\frac{\delta}{\delta\varphi_l^*(\mathbf{r})} \left[ - \sum_{i,j}^{1,\dots,N} \lambda_{k_i k_j} \left( \int \varphi_{k_i}^*(\mathbf{r}') \varphi_{k_j}(\mathbf{r}') d^3r' - \delta_{k_i k_j} \right) \right] = - \sum_{j=1}^N \lambda_{l k_j} \varphi_{k_j}(\mathbf{r}).$$

Damit erhält man aus der Variationsableitung eine Bestimmungsgleichung für die Einelektronenfunktionen  $\varphi_l(\mathbf{r})$ , die das Minimum der Grundzustandsenergie ergeben

$$\begin{aligned} \left[ - \frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta + v(\mathbf{r}) \right] \varphi_l(\mathbf{r}) + \frac{e_0^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{j=1}^N \int \frac{|\varphi_{k_j}(\mathbf{r}_j)|^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_j|} d^3r_j \varphi_l(\mathbf{r}) \\ - \frac{e_0^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{j=1}^N \delta_{\sigma\sigma_j} \int \frac{\varphi_{k_j}^*(\mathbf{r}_j) \varphi_l(\mathbf{r}_j) \varphi_{k_j}(\mathbf{r})}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_j|} d^3r_j - \sum_{j=1}^N \lambda_{l k_j} \varphi_{k_j}(\mathbf{r}) = 0. \end{aligned}$$

Zur Vereinfachung der Gleichungen beachten wir, dass die Matrix der Lagrange-Parameter  $\Lambda = (\lambda_{lk})$  selbstadjungiert ist, und durch eine unitäre Transformation des Orthonormalsystems der  $\varphi_l(\mathbf{r})$  in die  $\phi_k(\mathbf{r})$  auf Hauptachse gebracht werden kann. Dann ergeben sich die **Hartree-Fock-Gleichungen** mit  $\lambda_{kk} = \epsilon_k$  in der Form

$$\begin{aligned} \left[ - \frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta + v(\mathbf{r}) \right] \phi_k(\mathbf{r}) + \frac{e_0^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{j=1}^N \int \frac{|\phi_{k_j}(\mathbf{r}')|^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3r' \phi_k(\mathbf{r}) \\ - \frac{e_0^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{j=1}^N \delta_{\sigma\sigma_j} \int \frac{\phi_{k_j}^*(\mathbf{r}') \phi_k(\mathbf{r}') \phi_{k_j}(\mathbf{r})}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3r' = \epsilon_k \phi_k(\mathbf{r}). \end{aligned}$$

Der Austauschterm tritt nur bei parallelen Spins der beiden beteiligten Elektronen auf und hat das entgegengesetzte Vorzeichen wie der Coulomb-Term. Die elektrostatische Abstoßungsenergie der Elektronen untereinander wird durch die negative Austauschenergie verkleinert, sodass die durch das Pauli-Prinzip erforderliche Antisymmetrisierung der Mehrelektronenfunktionen zu einer Energieerniedrigung führt, was eine stärkere chemische Bindung zwischen Atomen verursacht.

Der Hartree-Term lässt sich mithilfe des **Hartree-Potenzials**  $v_H[n](\mathbf{r})$  als Funktional der Elektronendichte  $n(\mathbf{r})$  schreiben

$$v_H[n](\mathbf{r}) = \frac{e_0^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3r' \quad \text{mit} \quad n(\mathbf{r}) = \sum_{j=1}^N |\phi_{k_j}(\mathbf{r})|^2 = \sum_k^{\text{besetzt}} |\phi_k(\mathbf{r})|^2 \quad \text{und} \quad \int n(\mathbf{r}') d^3r' = N.$$

Die **Hartree-Fock-Gleichungen** haben dann die Form

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta + v(\mathbf{r}) + v_H[n](\mathbf{r}) \right] \phi_k(\mathbf{r}) - \frac{e_0^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{j=1}^N \delta_{\sigma\sigma_j} \int \frac{\phi_{k_j}^*(\mathbf{r}') \phi_k(\mathbf{r}') \phi_{k_j}(\mathbf{r})}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3r' = \epsilon_k \phi_k(\mathbf{r}).$$

Die Hartree-Fock-Gleichungen lassen sich nicht auf direktem Wege zur Bestimmung der  $\phi_k$  und  $\epsilon_k$  lösen, denn im Hartree-Potenzial und im Austauschterm treten die unbekanntene Eielektronenfunktionen  $\phi_k(\mathbf{r})$  auf. Bei der iterativen Lösung des **selbstkonsistenten Feldes** geht man von genähert angenommenen Eielektronenfunktionen  $\phi_k^{\text{alt}}(\mathbf{r})$  aus, berechnet damit  $v_H[n](\mathbf{r})$  und den Austauschterm, und erhält aus der Lösung der Hartree-Fock-Gleichungen neue Funktionen  $\phi_k^{\text{neu}}(\mathbf{r})$  und  $\epsilon_k$ .

Das Verfahren wird mit den neuen Funktionen  $\phi_k^{\text{neu}}(\mathbf{r}) \rightarrow \phi_k^{\text{alt}}(\mathbf{r})$  wiederholt, um schrittweise zu immer besseren Lösungen zu gelangen, bis sich die Elektronendichte und die  $\varepsilon_k$  praktisch nicht mehr ändern. Sind die Startfunktionen hinreichend gut gewählt, z.B. aus einer Überlagerung der atomaren Funktionen der beteiligten Atome, so konvergiert das Verfahren rasch.

Dann berechnet sich die Grundzustandsenergie mit den Kernkoordinaten  $\mathbf{R}_J$  als Parameter aus den Funktionalen

$$E_g(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_M) = E[\phi_1, \phi_2, \dots, \phi_N] = E_T + E_V + E_H + E_x.$$

Multipliziert man die Hartree-Fock-Gleichungen mit  $\phi_k^*(\mathbf{r})$ , integriert und summiert über alle besetzten Zustände, so erhält man die Grundzustandsenergie  $E_g$  in der leichter zu berechnenden Form

$$E_T + E_V + 2E_H + 2E_x = \sum_k^{\text{besetzt}} \varepsilon_k \quad \text{oder} \quad E_g = \frac{1}{2} \sum_k^{\text{besetzt}} \varepsilon_k + \frac{1}{2}(E_T + E_V).$$

Aus der Lösung der Hartree-Fock-Gleichungen erhält man also die  $N$  tiefsten besetzten Einelektro-nenniveaus und die Grundzustandsenergie. Man kann jedoch auch  $N$ -Elektronen-Anregungsenergien berechnen, indem zusätzliche Einelektronenfunktionen, die zu denen des Grundzustandes orthogo-nal sind, mit veränderten Besetzungszahlen zugelassen werden. Solche Rechnungen enthalten dann mehrere Slater-Determinanten zu verschiedenen Konfigurationen der Elektronen und werden mit dem Begriff der Konfigurationswechselwirkung bezeichnet. Elektronische Anregungsenergien können damit in Hartree-Fock-Näherung berechnet werden.

## 3.2 Koopmans-Theorem

Betrachtet man ein Elektronengas aus sehr vielen Teilchen  $N \gg 1$ , so kann man davon ausgehen, dass sich die Eielektronenzustände  $\phi_k(\mathbf{r})$  praktisch nicht ändern, wenn ein Elektron entfernt, hinzugefügt oder in einen unbesetzten energetisch höheren Zustand angeregt wird. Dann ergibt sich aus der Grundzustandsenergie

$$E_g^{(N)} = E_T + E_V + E_H + E_x$$

für die Ionisierungsenergie  $-I_k$  des Elektronengases genähert

$$-I_k = E_g^{(N)} - E_k^{(N-1)} = h_k + \sum_l^{\text{besetzt}} C_{kl} - \sum_l^{\text{besetzt}} A_{kl}$$

mit der Eielektronenenergie  $h_k$ , den Hartree-Integralen  $C_{kl}$  und den Austauschintegralen  $A_{kl}$

$$h_k = \int \phi_k^*(\mathbf{r}) \left[ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta + v(\mathbf{r}) \right] \phi_k(\mathbf{r}) d^3r \quad ; \quad C_{kl} = \frac{e_0^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{|\phi_k(\mathbf{r})|^2 |\phi_l(\mathbf{r}')|^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3r d^3r'$$
$$A_{kl} = \frac{e_0^2}{4\pi\epsilon_0} \delta_{\sigma_k \sigma_l} \int \frac{\phi_k^*(\mathbf{r}) \phi_l^*(\mathbf{r}') \phi_k(\mathbf{r}') \phi_l(\mathbf{r})}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3r d^3r'.$$

Multipliziert man die Hartree-Fock-Gleichungen mit  $\phi_k^*(\mathbf{r})$  und integriert, so erhält man genähert

$$-I_k = E_g^{(N)} - E_k^{(N-1)} = \varepsilon_k. \quad \text{Koopmans-Theorem.}$$

Entsprechend gilt genähert für die Elektronenaffinität

$$A_a = E_a^{(N+1)} - E_g^{(N)} = \varepsilon_a,$$

wobei  $\varepsilon_a$  die Energie eines im Grundzustand  $E_g^{(N)}$  unbesetzten, angeregten Zustandes ist. Dann wird das chemische Potenzial  $\mu$  genähert durch den Mittelwert berechnet

$$\mu = \frac{dE_g^{(N)}}{dN} = \frac{1}{2}(E_a^{(N+1)} - E_g^{(N)}) + \frac{1}{2}(E_g^{(N)} - E_k^{(N-1)}) = \frac{1}{2}(A_a - I_k) = \frac{1}{2}(\varepsilon_a + \varepsilon_k),$$

wobei  $\varepsilon_k$  hier das oberste im Grundzustand besetzte Einelektronenniveau und  $\varepsilon_a$  das tiefste unbesetzte ist. Für die Anregungsenergie von einem im Grundzustand besetzten Niveau  $\varepsilon_k$  in ein unbesetztes, angeregtes Niveau  $\varepsilon_a$  findet man mit den gleichen Näherungen

$$E_{ak}^{(N)} = E_g^{(N)} + \varepsilon_a - \varepsilon_k - C_{ak} + A_{ak},$$

und erhält für die Anregungsenergie

$$\begin{aligned} \Delta E_{ak}^{(N)} = E_{ak}^{(N)} - E_g^{(N)} = \varepsilon_a - \varepsilon_k - \frac{e_0^2}{4\pi\varepsilon_0} \int \frac{|\phi_a(\mathbf{r})|^2 |\phi_k(\mathbf{r}')|^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3r d^3r' \\ + \frac{e_0^2}{4\pi\varepsilon_0} \delta_{\sigma_a \sigma_k} \int \frac{\phi_a^*(\mathbf{r}) \phi_k^*(\mathbf{r}') \phi_a(\mathbf{r}') \phi_k(\mathbf{r})}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3r d^3r'. \end{aligned}$$

Dies bedeutet bei Halbleitern, mit einer Energielücke zwischen den besetzten Energieniveaus im Valenzband und den unbesetzten Niveaus im Leitungsband, eine anziehende Wechselwirkung zwischen dem angeregtem Elektron im Leitungsband und dem unbesetzten Zustand oder Loch im Valenzband, was zu den beobachteten Exzitonen führt, die eine Anregungsenergie unterhalb der Energielücke haben.

# 4 Dichtefunktionaltheorie

Festkörper kann man quantenmechanisch im Rahmen der Born-Oppenheimer-Näherung durch ein inhomogenes Elektronengas beschreiben mit einer zusätzlichen Behandlung der Schwingungen der Atomkerne. Die Berechnung des Elektronengases ergibt nicht nur die elektronischen, optischen und chemischen Eigenschaften der Festkörper, sondern ermöglicht auch die Bestimmung der zwischenatomaren Kräfte und daraus die mechanischen und thermischen Eigenschaften, die durch die Gitterschwingungen dominiert werden. Die Dichtefunktionaltheorie ist wie das Hartree-Fock-Verfahren eine ab-initio-Methode für das inhomogene Elektronengas, die als Eingangsgrößen nur die Masse, Ladungen und Spins der Atomkerne und Elektronen sowie die Naturkonstanten wie das Planck'sche Wirkungsquantum voraussetzt. Daraus lassen sich Festkörpereigenschaften wie das Kristallgitter mit den Gitterkonstanten, den Kompressionsmodul, die elektronischen Energiebänder, die Gitterschwingungen und die Oberflächeneigenschaften usw. berechnen, ohne unbekannte Festkörperparameter einzuführen.

Der Energieoperator für ein Elektronengas aus  $N$  Elektronen in einem gegebenen Potenzial  $v(\mathbf{r})$

$$H = \sum_{i=1}^N \left[ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta_i + v(\mathbf{r}) \right] + \frac{e_0^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j \\ i \neq j}}^{1,\dots,N} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \quad \Rightarrow \quad H = \sum_{i=1}^N \left[ -\frac{1}{2} \Delta_i + v(\mathbf{r}) \right] + \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j \\ i \neq j}}^{1,\dots,N} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}$$

hat in **atomaren Einheiten** mit  $a_B = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{e_0^2 m_e} \approx 0,529 \text{ \AA}$  für die Länge und  $\text{Ha} = \frac{e_0^2}{4\pi\epsilon_0 a_B} \approx 27,2 \text{ eV}$  für die Energie die einfachere Form.



Im Teilchenzahlformalismus hat der Energieoperator mit den Feldoperatoren  $\hat{\psi}_\sigma^+(\mathbf{r})$  bzw.  $\hat{\psi}_\sigma(\mathbf{r})$  das Aussehen, vergl. Abschn. 1.5,

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} + \hat{V}_{ee}$$

mit dem Potenzialoperator

$$\hat{V} = \sum_{\sigma}^{\pm 1/2} \int \hat{\psi}_\sigma^+(\mathbf{r}) v(\mathbf{r}) \hat{\psi}_\sigma(\mathbf{r}) d^3r = \int v(\mathbf{r}) \hat{n}(\mathbf{r}) d^3r \quad \text{und} \quad \hat{n}(\mathbf{r}) = \sum_{\sigma}^{\pm 1/2} \hat{\psi}_\sigma^+(\mathbf{r}) \hat{\psi}_\sigma(\mathbf{r})$$

sowie den Operatoren der kinetischen und der elektrostatischen Energie

$$\hat{T} = \sum_{\sigma}^{\pm 1/2} \int \hat{\psi}_\sigma^+(\mathbf{r}) \left[ -\frac{1}{2} \Delta \right] \hat{\psi}_\sigma(\mathbf{r}) d^3r \quad ; \quad \hat{V}_{ee} = \frac{1}{2} \sum_{\sigma, \sigma'}^{\pm 1/2} \int \hat{\psi}_\sigma^+(\mathbf{r}) \hat{\psi}_{\sigma'}^+(\mathbf{r}') \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \hat{\psi}_{\sigma'}(\mathbf{r}') \hat{\psi}_\sigma(\mathbf{r}) d^3r d^3r'.$$

## 4.1 Hohenberg-Kohn-Theorem

Wir betrachten den Grundzustand  $|g\rangle$  des inhomogenen Elektronengases, von dem wir der Einfachheit halber annehmen wollen, dass er nicht entartet ist. Dann ist die Grundzustandsenergie gegeben durch

$$E_g = \langle g | \hat{H} | g \rangle = \langle g | \hat{T} | g \rangle + \langle g | \hat{V} | g \rangle + \langle g | \hat{V}_{ee} | g \rangle \quad \text{mit} \quad \langle g | g \rangle = 1,$$

und die potenzielle Energie ist ein Funktional der Grundzustandselektronendichte  $n(\mathbf{r})$

$$\langle g | \hat{V} | g \rangle = \langle g | \int v(\mathbf{r}) \hat{n}(\mathbf{r}) d^3r | g \rangle = \int v(\mathbf{r}) \langle g | \hat{n}(\mathbf{r}) | g \rangle d^3r = \int v(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) d^3r \quad \text{mit} \quad n(\mathbf{r}) = \langle g | \hat{n}(\mathbf{r}) | g \rangle.$$

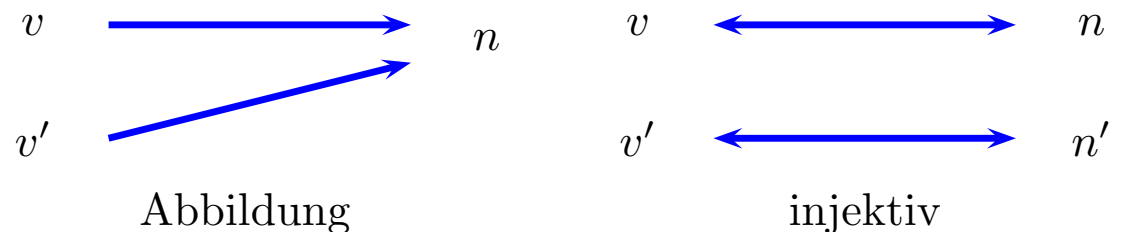
Dann schreibt sich die Grundzustandsenergie in der Form

$$E_g = \langle g | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | g \rangle + \int v(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) d^3r.$$

**Hohenberg-Kohn-Theorem I.** *Bei nicht entartetem Grundzustand ist die Grundzustandsenergie des inhomogenen Elektronengases ein Funktional der Grundzustandselektronendichte  $E_g = E[n]$ .*

Zum Beweise beachtet man, dass die Grundzustandselektronendichte  $n(\mathbf{r})$  über den Grundzustand  $|g\rangle$  ein Funktional des Eielektronenpotenzials  $v(\mathbf{r})$  ist:  $n = n[v](\mathbf{r})$ . Es wird nun gezeigt, dass umgekehrt das Potenzial  $v(\mathbf{r})$  ein Funktional der Grundzustandselektronendichte  $n(\mathbf{r})$  ist:  $v = v[n](\mathbf{r})$ . Dazu genügt es zu zeigen, dass aus zwei verschiedenen Potenzialen  $v'(\mathbf{r}) \neq v(\mathbf{r})$  auch zwei verschiedene Elektronendichten  $n'(\mathbf{r}) \neq n(\mathbf{r})$  resultieren, wobei  $v'(\mathbf{r})$  sich von  $v(\mathbf{r})$  um mehr als eine Konstante unterscheiden muss, weil sonst  $|g'\rangle = |g\rangle$  und  $n'(\mathbf{r}) = n(\mathbf{r})$  gelten würden. Zu  $v'$  und  $v$  gehören die Energieoperatoren  $\hat{H}'$  und  $\hat{H}$  mit  $\hat{V}'$  bzw.  $\hat{V}$  und die Grundzustände  $|g'\rangle$  und  $|g\rangle$ , sowie die Grundzustandsenergien  $E'_g$  bzw.  $E_g$

$$E'_g = \langle g' | \hat{H}' | g' \rangle \quad \text{und} \quad E_g = \langle g | \hat{H} | g \rangle.$$



Nach dem Variationsprinzip folgt dann

$$E'_g < \langle g | \hat{H}' | g \rangle = \langle g | \hat{H} - \hat{V} + \hat{V}' | g \rangle = E_g + \int (v'(\mathbf{r}) - v(\mathbf{r})) n(\mathbf{r}) d^3r.$$

Entsprechend gilt auch

$$E_g < E'_g + \int (v(\mathbf{r}) - v'(\mathbf{r}))n'(\mathbf{r}) d^3r,$$

und durch Addition beider Gleichungen erhält man

$$0 < \int (v'(\mathbf{r}) - v(\mathbf{r}))(n(\mathbf{r}) - n'(\mathbf{r})) d^3r,$$

sodass aus  $v' \neq v$  auch  $n' \neq n$  folgt. Da nun  $E_g$  ein Funktional von  $v$  ist  $E_g = \langle g|\hat{H}|g\rangle = F[v]$ , und  $v$  ein Funktional von  $n$ :  $v[n](\mathbf{r})$ , ist auch  $E_g$  ein Funktional von  $n$ :  $E_g = F[v[n]] = E[n]$ , was zu beweisen war.

**Hohenberg-Kohn-Theorem II.** *Ist der Grundzustand nicht entartet, so nimmt das Energiefunktional  $E_g = E[n]$  bei Variation der Elektronendichte sein Minimum bei der Grundzustandselektronendichte  $n(\mathbf{r}) = \langle g|\hat{n}(\mathbf{r})|g\rangle$  an.*

Zum Beweise sei im Falle  $v$ -darstellbarer Elektronendichten angenommen, dass  $E_g = E[n]$  sein Minimum bei einer anderen Elektronendichte  $n_a(\mathbf{r}) = \langle a|\hat{n}|a\rangle$  annimmt. Dann gilt

$$E_g \geq E[n_a] = \langle a|\hat{H}|a\rangle.$$

Nach dem Variationsprinzip muss aber  $\langle a|\hat{H}|a\rangle \geq \langle g|\hat{H}|g\rangle = E_g$  sein, woraus  $\langle a|\hat{H}|a\rangle = \langle g|\hat{H}|g\rangle$  folgt, was im Widerspruch zur Voraussetzung steht, dass der Grundzustand nicht entartet ist.

Durch die Hohenberg-Kohn-Theoreme ist es möglich, aus dem Energiefunktional durch Variation der Elektronendichte eine Bestimmungsgleichung für  $n(\mathbf{r})$  zu erhalten, deren Lösung sowohl die Grundzustandselektronendichte als auch die Grundzustandsenergie liefern.

Die Voraussetzungen eines nicht entarteten Grundzustandes sowie der  $v$ -darstellbaren Elektronendichten – es wurden nur solche  $n(\mathbf{r})$  zur Konkurrenz zugelassen, die die Grundzustandselektronendichte eines Potentials  $v(\mathbf{r})$  darstellen – sind nicht wesentlich, weil allgemeinere Beweise ohne diese Voraussetzungen existieren.

Die Hohenberg-Kohn-Theoreme beweisen nur die Existenz eines Energiefunktionals und sagen nichts über seine Struktur aus. Da die potenzielle Energie als Funktional der Elektronendichte exakt gegeben ist, bleibt nur das Funktional  $\langle g | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | g \rangle$  der kinetischen und der Elektron-Elektron-Wechselwirkungsenergie unbekannt. Hierbei handelt es sich jedoch um ein universelles Funktional, d.h. es ist unabhängig vom äußeren Potenzial  $v(\mathbf{r})$ . Ist es wenigstens in einer gewissen Näherung bekannt, so kann es für alle inhomogenen Elektronengase bei Atomen, Molekülen, Flüssigkeiten und Festkörpern verwendet werden. Die eingeführten Näherungen können sich allerdings bei unterschiedlichen physikalischen Systemen auch unterschiedlich auswirken.

Die Hohenberg-Kohn-Theoreme gelten wegen des angewandten Variationsverfahrens nur für den elektronischen Grundzustand. Angeregte Energien lassen sich aus den unbesetzten Kohn-Sham-Niveaus mithilfe anderer Näherungsmethoden ermitteln.

## 4.2 Kohn-Sham-Gleichungen

Mit der Grundzustandsenergie ist auch  $\langle g | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | g \rangle$  ein Funktional der Elektronendichte. Zur Bestimmung dieses noch unbekanntes universellen Funktionals, zerlegen wir es in drei Teile

$$\begin{aligned} E_g = E[n] &= \langle g | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | g \rangle + \int v(\mathbf{r})n(\mathbf{r}) d^3r \\ &= T_s[n] + \int v(\mathbf{r})n(\mathbf{r}) d^3r + \frac{1}{2} \int \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3r d^3r' + E_{xc}[n], \end{aligned}$$

und das doppelte sogenannte Hartree-Integral beschreibt die elektrostatische Abstoßungsenergie, wie es auch in den Hartree-Fock-Gleichungen anzutreffen ist. Das Funktional  $T_s[n]$  ist die kinetische Energie wechselwirkungsfreier Elektronen und wird später definiert. Der letzte Term  $E_{xc}[n]$  heißt Austausch- und Korrelationsfunktional, beinhaltet das Austauschintegral und die Korrelationsenergie, und ist als Differenz zu den übrigen definiert, und somit ebenfalls ein Funktional der Elektronendichte.

Auf Grund des Hohenberg-Kohn-Theorems berechnen wir das Minimum des Energiefunktionals bei Variation der Elektronendichte  $n(\mathbf{r})$  mit der Nebenbedingung fester Teilchenzahl  $N = \int n(\mathbf{r}') d^3r'$ , die wir mit Hilfe eines Lagrange-Parameters  $\mu$  berücksichtigen

$$\frac{\delta}{\delta n(\mathbf{r})} \left[ T_s[n] + \int v(\mathbf{r}')n(\mathbf{r}') d^3r' + \frac{1}{2} \int \frac{n(\mathbf{r}')n(\mathbf{r}'')}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}''|} d^3r' d^3r'' + E_{xc}[n] + \mu \left( N - \int n(\mathbf{r}') d^3r' \right) \right] = 0.$$

Ausführen der Variationsableitung liefert

$$\frac{\delta T_s[n]}{\delta n(\mathbf{r})} + v(\mathbf{r}) + v_H[n](\mathbf{r}) + v_{xc}[n](\mathbf{r}) - \mu = 0$$

Mit dem Hartree-Potenzial und dem Austausch-Korrelations-Potenzial

$$v_{\text{H}}[n](\mathbf{r}) = \frac{\delta}{\delta n(\mathbf{r})} \frac{1}{2} \int \frac{n(\mathbf{r}')n(\mathbf{r}'')}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}''|} d^3r' d^3r'' = \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3r' \quad ; \quad v_{\text{xc}}[n](\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{\text{xc}}[n]}{\delta n(\mathbf{r})}.$$

Nun setzen wir einmal voraus, dass das Eielektronenpotenzial bekannt ist, und betrachten ein System aus  $N$  Elektronen in diesem gegebenen Potenzial  $U(\mathbf{r})$  mit dem Energie-Operator

$$\tilde{H} = \sum_{j=1}^N \left[ -\frac{1}{2} \Delta_j + U(\mathbf{r}_j) \right] \quad \text{mit} \quad U(\mathbf{r}) = v(\mathbf{r}) + v_{\text{H}}[n](\mathbf{r}) + v_{\text{xc}}[n](\mathbf{r})$$

der keine Elektron-Elektron-Wechselwirkung enthält. Die zugehörige Eigenwertgleichung lässt sich mit einem Produktansatz separieren und führt auf die Eielektronen-Schrödinger-Gleichung

$$\left[ -\frac{1}{2} \Delta + U(\mathbf{r}) \right] \psi_j(\mathbf{r}) = \varepsilon_j \psi_j(\mathbf{r}) \quad \text{mit} \quad \int \psi_j^*(\mathbf{r}) \psi_j(\mathbf{r}) d^3r = 1.$$

Die daraus resultierende  $N$ -Elektronen Grundzustandsenergie  $\tilde{E}_g$  und Elektronendichte  $\tilde{n}(\mathbf{r})$  sind

$$\tilde{E}_g = \sum_j^{\text{besetzt}} \varepsilon_j \quad \text{und} \quad \tilde{n}(\mathbf{r}) = \sum_j^{\text{besetzt}} |\psi_j(\mathbf{r})|^2,$$

wobei über die besetzten Zustände bei Beachtung des Spins zu summieren ist. Der zugehörige Operator im Teilchenzahlformalismus hat die Form

$$\hat{\tilde{H}} = \sum_{\sigma}^{\pm \frac{1}{2}} \int \hat{\psi}_{\sigma}^{\dagger}(\mathbf{r}) \left[ -\frac{1}{2} \Delta + U(\mathbf{r}) \right] \hat{\psi}_{\sigma}(\mathbf{r}) d^3r.$$

Die Anwendung der Hohenberg-Kohn-Theoreme liefert für die Grundzustandsenergie das Funktional

$$\tilde{E}_g = \tilde{E}[\tilde{n}] = T_s[\tilde{n}] + \int U(\mathbf{r})\tilde{n}(\mathbf{r}) d^3r,$$

dessen Variationsableitung mit der Nebenbedingung dieselbe Gleichung ergibt, wie  $E_g = E[n]$

$$\frac{\delta T_s[\tilde{n}]}{\delta \tilde{n}(\mathbf{r})} + U(\mathbf{r}) - \mu = \frac{\delta T_s[\tilde{n}]}{\delta \tilde{n}(\mathbf{r})} + v(\mathbf{r}) + v_H[\tilde{n}](\mathbf{r}) + v_{xc}[\tilde{n}](\mathbf{r}) - \mu = 0.$$

Also muss die Lösung dieser Gleichung die Grundzustandselektronendichte sowohl für das durch  $H$  als auch für das durch  $\tilde{H}$  beschriebene System sein, sodass  $\tilde{n}(\mathbf{r}) = n(\mathbf{r})$  folgt. Dann berechnet sich die Grundzustandsenergie  $\tilde{E}_g$  aus

$$\tilde{E}_g = \sum_j^{\text{besetzt}} \varepsilon_j = T_s[n] + \int v(\mathbf{r})n(\mathbf{r}) d^3r + \int v_H[n](\mathbf{r})n(\mathbf{r}) d^3r + \int v_{xc}[n](\mathbf{r})n(\mathbf{r}) d^3r,$$

wodurch sich das Funktional der **kinetischen Energie wechselwirkungsfreier Elektronen**  $T_s[n]$  bestimmen lässt

$$T_s[n] = \sum_j^{\text{besetzt}} \varepsilon_j - \int v(\mathbf{r})n(\mathbf{r}) d^3r - \int v_H[n](\mathbf{r})n(\mathbf{r}) d^3r - \int v_{xc}[n](\mathbf{r})n(\mathbf{r}) d^3r.$$

Einsetzen in das Funktional  $E_g = E[n]$  liefert dann die gesuchte Grundzustandsenergie

$$E_g = E[n] = \sum_j^{\text{besetzt}} \varepsilon_j - \frac{1}{2} \int \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3r d^3r' - \int v_{xc}[n](\mathbf{r})n(\mathbf{r}) d^3r + E_{xc}[n].$$

Die Grundzustandsenergie  $E_g$  kann berechnet werden, wenn die folgenden **Kohn-Sham-Gleichungen**

$$\left[ -\frac{1}{2}\Delta + v(\mathbf{r}) + v_H[n](\mathbf{r}) + v_{xc}[n](\mathbf{r}) \right] \psi_j = \varepsilon_j \psi_j \quad \text{mit} \quad \int |\psi_j(\mathbf{r})|^2 d^3r = 1$$

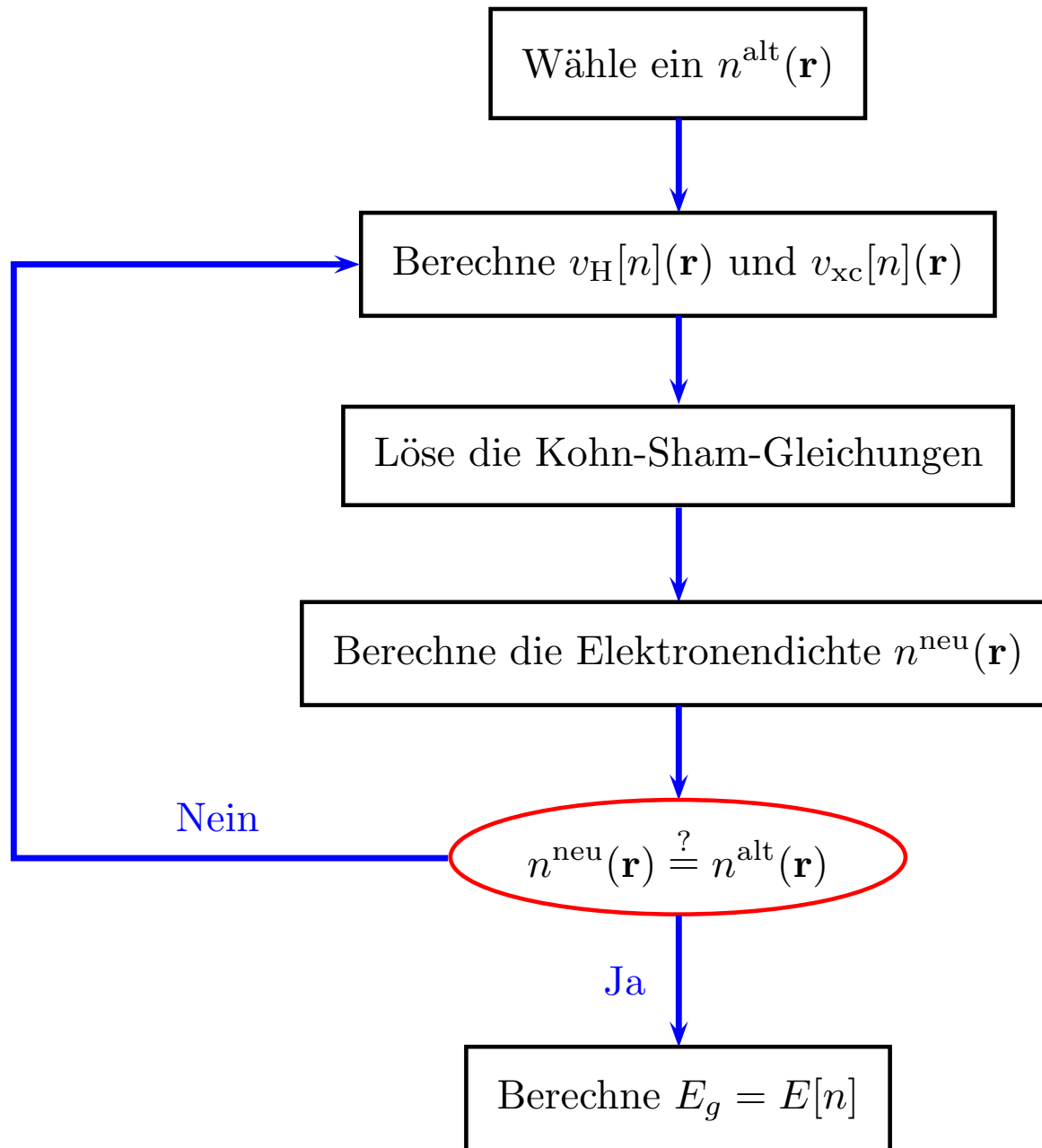
gelöst sind, mit der Grundzustandselektronendichte

$$n(\mathbf{r}) = \sum_j^{\text{besetzt}} |\psi_j(\mathbf{r})|^2.$$

Die Lösungen der Kohn-Sham-Gleichungen liefern also  $n(\mathbf{r})$ , das in  $E_g = E[n]$  eingesetzt auch die Grundzustandsenergie ergibt, wobei der Term  $T_s[n]$  exakt berücksichtigt wurde. Unbekannt ist hier nur noch  $E_{xc}[n]$ , das jedoch einen im Vergleich zu den übrigen Termen kleinen Beitrag zu  $E_g$  liefert. Der durch eine Näherung eingeführte relative Fehler von  $E_{xc}[n]$  ist dann bezüglich  $E_g$  deutlich kleiner.

Die Kohn-Sham-Gleichungen müssen in einem selbstkonsistenten Verfahren gelöst werden. Dabei geht man zu Beginn von ad hoc Ansätzen für  $n(\mathbf{r})$  aus, die z.B. bei gebundenen Atomen die Summe der Elektronendichten der Einzelatome sein können. Aus  $n(\mathbf{r})$  lassen sich dann die Potenziale  $v_H[n](\mathbf{r})$  und  $v_{xc}[n](\mathbf{r})$  berechnen, mit denen die Kohn-Sham-Gleichungen gelöst werden. Aus den  $\psi_j$  wird die Elektronendichte bestimmt und mit der Anfangsdichte verglichen. Die neu berechnete Elektronendichte wird als Anfangsdichte für einen weiteren Lösungszyklus verwendet, und dies wird so lange wiederholt, bis sich die Elektronendichte nicht mehr ändert.





Die Eigenfunktionen  $\psi_j(\mathbf{r})$  des Kohn-Sham-Operators und die Eigenwerte  $\varepsilon_j$  haben keine direkte physikalische Bedeutung, sondern sind nur Hilfsgrößen zu Berechnung der Grundzustandselektronendichte  $n(\mathbf{r}) = \sum_j^{\text{besetzt}} |\psi_j(\mathbf{r})|^2$  und der Grundzustandsenergie  $E_g$ . Bei großen Elektronenzahlen  $N \gg 1$  ist jedoch das oberste besetzte Kohn-Sham-Niveau  $\varepsilon_N$  im Rahmen des Koopmans-Theorems genähert gleich dem chemischen Potenzial des inhomogenen Elektronengases.

Fügt man etwa ein weiteres Elektron hinzu, so kann man näherungsweise für die Änderung der Elektronendichte  $\delta n(\mathbf{r}) \approx |\psi_{N+1}(\mathbf{r})|^2$  setzen. Nach dem Hohenberg-Kohn-Theorem gilt

$$\frac{\delta}{\delta n(\mathbf{r})} \left[ E[n] - \mu \int n(\mathbf{r}') d^3r' \right] = \frac{\delta E[n]}{\delta n(\mathbf{r})} - \mu = 0,$$

und man erhält für die Elektronenaffinität in linearer Näherung wegen  $\int |\psi_{N+1}(\mathbf{r})|^2 d^3r = 1$

$$E[n + \delta n] - E[n] \approx \int \frac{\delta E[n]}{\delta n(\mathbf{r})} \delta n(\mathbf{r}) d^3r = \int \mu \delta n(\mathbf{r}) d^3r \approx \mu.$$

Damit findet man für hinreichend kleines  $|\delta n(\mathbf{r})| \ll n(\mathbf{r})$  näherungsweise

$$\mu \approx E[n + \delta n] - E[n] \approx \sum_{j=1}^{N+1} \varepsilon_j - \sum_{j=1}^N \varepsilon_j = \varepsilon_{N+1}.$$

In dieser Näherung sind dann Elektronenaffinität, Ionisierungsenergie und das chemischen Potenzial gleich dem obersten besetzten Einelektronenenergieniveau zu setzen  $\mu = \varepsilon_N$ .

## 4.3 Austausch-Korrelations-Funktional

Das Austausch- und Korrelationsfunktional  $E_{xc}[n]$  ist der einzige unbekannt Teil des Grundzustandsdichtefunktionals, der für alle inhomogenen Elektronengase gleich ist, und für den eine Näherung gefunden werden muss. In den meisten Fällen liefert die Lokale-Dichte-Näherung gute Ergebnisse, die von der Grundzustandsenergie des homogenen Elektronengases abgeleitet ist. Diese lässt sich praktisch beliebig genau auf numerischem Wege berechnen. Sei  $n$  die konstante Elektronendichte, so ist die Austausch- und Korrelationsenergie des homogenen Elektronengases pro Elektron gegeben durch

$$\varepsilon_{xc}^{\text{hE}}(n) = \varepsilon_x^{\text{hE}}(n) + \varepsilon_c^{\text{hE}}(n) \quad \text{mit} \quad \varepsilon_x^{\text{hE}}(n) = -\frac{3}{4\pi}(3\pi^2 n)^{1/3},$$

wobei sich  $\varepsilon_x^{\text{hE}}(n)$  in atomaren Einheiten aus der exakten Lösung der Hartree-Fock-Gleichungen ergibt. Aus numerischen Monte-Carlo-Rechnungen erhielten Ceperly und Alder für die Korrelationsenergie pro Elektron  $\varepsilon_c^{\text{hE}}(n)$  in parametrisierter Form

$$\varepsilon_c = \begin{cases} -0,1423 (1 + 1,0529\sqrt{r_s} + 0,3334 r_s)^{-1} & \text{für } r_s \geq 1; \\ -0,0480 + 0,0311 \ln r_s - 0,0116 r_s + 0,0020 r_s \ln r_s & \text{für } r_s < 1. \end{cases}$$

Hierbei bezeichnet  $r_s$  den Radius der Wigner-Seitz-Kugel mit dem Volumen pro Elektron  $v$

$$r_s = \left(\frac{3}{4\pi n}\right)^{1/3} \quad \text{oder} \quad n = \left(\frac{4\pi}{3} r_s^3\right)^{-1} \quad \text{mit} \quad v = \frac{V}{N} = \left(\frac{4\pi}{3} r_s^3\right) = \frac{1}{n}.$$

Bei einem inhomogenen Elektronengas betrachten wir ein infinitesimal kleines Volumen  $d^3r$  am Ort  $\mathbf{r}$ , in dem sich  $n(\mathbf{r}) d^3r$  Elektronen befinden. Die Lokale-Dichte-Näherung besteht nun darin anzunehmen, dass für diese die Austausch- und Korrelationsenergie den gleichen Wert hat, wie beim homogenen Elektronengas gleicher Elektronendichte, nämlich  $\varepsilon_{xc}^{\text{hE}}(n(\mathbf{r}))$ . Integriert über das ganze Volumen ergibt sich daraus die Austausch- und Korrelationsenergie des inhomogenen Elektronengases in **Lokaler-Dichte-Näherung** zu

$$E_{xc}^{\text{LDN}}[n] = \int \varepsilon_{xc}^{\text{hE}}(n(\mathbf{r})) n(\mathbf{r}) d^3r,$$

und für das Austausch- und Korrelationspotenzial findet man

$$v_{xc}^{\text{LDN}}[n](\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}^{\text{LDN}}[n]}{\delta n(\mathbf{r})} = \varepsilon_{xc}^{\text{hE}}(n(\mathbf{r})) + \left( \frac{d\varepsilon_{xc}^{\text{hE}}(n)}{dn} \right)_{n=n(\mathbf{r})} n(\mathbf{r}).$$

Die Lokale-Dichte-Näherung hat sich insbesondere in der Festkörperphysik vielfach bewährt, obwohl das Funktional nicht vom Gradienten der Elektronendichte abhängt. Andererseits findet bei der räumlichen Integration eine Mittelung für Dichteschwankungen mit kleinen Wellenlängen statt, die auf diese Weise richtig beschrieben werden. Es gibt eine Reihe kleinerer Korrekturen dieser Näherung, auf die hier aber nicht näher eingegangen werden kann.

## 4.4 Berechnung der Atomlagen

Bei der Anwendung der Dichtefunktionaltheorie auf gebundene Atome mit der Born-Oppenheimer-Näherung enthält das äußere Potenzial der Elektronen  $v(\mathbf{r})$  noch die Orte  $\mathbf{R}_J$  der beteiligten Atomkerne  $v = v(\mathbf{r}, \mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_M)$ , sodass sich die Grundzustandsenergie als Funktion der Kernorte darstellt  $E_g = E_g(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_M)$ .

Geht man zunächst von ad hoc angenommenen Orten der Kerne aus, kann man durch zusätzliche Rechnungen mit veränderten Kernorten die zwischenatomaren Kräfte  $\mathbf{F}_J = -\frac{\partial E_g(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_M)}{\partial \mathbf{R}_J}$  bestimmen. Daraus lässt sich einerseits im Rahmen der klassischen Mechanik eine Molekulardynamik berechnen, wenn die Bewegungsgleichung  $M_J \ddot{\mathbf{R}}_J = \mathbf{F}_J$  schrittweise gelöst wird. So ergeben sich Eigenschaften von Flüssigkeiten auf quantenmechanischer Grundlage wie z.B. die Kristallbildung aus der Schmelze, indem die kinetischen Energien bzw. die Geschwindigkeiten  $\dot{\mathbf{R}}_J$  im Laufe der Rechenschritte reduziert werden, was einer Temperaturerniedrigung entspricht. Da die zwischenatomaren Kräfte quantenmechanisch ermittelt werden, ergibt sich so die richtige Kristallstruktur mit einer bestimmten Anzahl nächster Nachbarn.

Will man lediglich die Ruhelagen der Atomkerne bei Festkörpern oder Molekülen, d.h. die atomare Struktur bestimmen, genügt es das Minimum der Grundzustandsenergie  $E_g(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_M)$  bei Variation der  $\mathbf{R}_J$  aufzusuchen, wozu es numerisch effiziente Verfahren gibt wie z.B. die Methode der konjugierten Gradienten.

Wähle die Anfangslagen  $\mathbf{R}_J^{\text{alt}}$  der Ionen

Löse die Kohn-Sham-Gleichung selbstkonsistent  
und berechne  $E_g(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_M)$

Berechne die Kräfte auf die Ionen  $\mathbf{F}_J = -\frac{\partial E_g}{\partial \mathbf{R}_J}$

Sind alle  $\mathbf{F}_J \stackrel{?}{=} 0$

Ja

$\mathbf{R}_{0J} = \mathbf{R}_J^{\text{neu}}$

Nein

Berechne neue Atomlagen  $\mathbf{R}_J^{\text{neu}}$

## 4.5 Numerische Durchführung

Zur Anwendung der Dichtefunktionaltheorie auf konkrete Fragestellungen seien hier die wichtigsten Verfahren aufgeführt, die den numerischen Aufwand verringern.

### A Näherung der unveränderlichen Ionen

Bei der Berechnung der Bindungen sind praktisch nur die äußeren Valenzelektronen der Atome beteiligt. So liegt z.B. die Grundzustandsenergie eines Si-Atoms in der Größenordnung von  $10^5$  eV, während die Bindungsenergie im Si-Kristall etwa 5 eV beträgt. Es genügt also im Rahmen der Näherung der unveränderlichen Ionen nur die Kohn-Sham-Energien  $\varepsilon_j$  und die Elektronendichte der Valenzelektronen zu berechnen. Dazu wird zunächst eine All-Elektronen-Rechnung der Einzelatome durchgeführt, aus der sich das Potenzial  $\phi^{\text{Ion}}(\mathbf{r})$  der inneren abgeschlossenen Elektronenschalen und des Atomkerns bestimmen lässt, in dem sich die äußeren Valenzelektronen bewegen. Dies muss so durchgeführt werden, dass die Kohn-Sham-Energieniveaus  $\varepsilon_j$  und die Kohn-Sham-Zustände  $\psi_j(\mathbf{r})$  der Valenzelektronen die gleichen sind, wie bei der All-Elektronen-Rechnung.

Die Kohn-Sham-Gleichung eines Einzelatoms hat dann die Form

$$\left[ -\frac{1}{2}\Delta + \phi^{\text{Ion}}(\mathbf{r}) + v_{\text{H}}[n](\mathbf{r}) + v_{\text{xc}}[n](\mathbf{r}) \right] \psi_j(\mathbf{r}) = \varepsilon_j \psi_j(\mathbf{r}) \quad \text{mit} \quad n(\mathbf{r}) = \sum_j^{\text{besetzt}} |\psi_j(\mathbf{r})|^2,$$

und bei der Elektronendichte  $n(\mathbf{r})$  wird nur über die Valenzelektronen summiert.

## B Pseudopotenziale

In der Näherung der unveränderlichen Ionen ist das Ionenpotenzial  $\phi^{\text{Ion}}(\mathbf{r})$  nicht eindeutig bestimmt, es lässt sich vielmehr in der Weise abändern, dass nur die Energien und Zustände der Rumpfelektronen, nicht aber die der Valenzelektronen geändert werden. Die Freiheiten, die man dadurch hat, kann man für die Berechnung gebundener Atome mit der Dichtefunktionaltheorie zur Reduzierung des numerischen Aufwandes nutzen. Die Grundzustandsenergie

$$E_g = \sum_j \varepsilon_j - \frac{1}{2} \int v_{\text{H}}[n](\mathbf{r})n(\mathbf{r}) \, d^3r - \int v_{\text{xc}}[n](\mathbf{r})n(\mathbf{r}) \, d^3r + E_{\text{xc}}[n]$$

hängt nicht direkt vom Ionenpotenzial  $\phi^{\text{Ion}}(\mathbf{r})$  ab, sondern nur indirekt über die  $\varepsilon_j$  und die Dichte  $n(\mathbf{r})$  der Valenzelektronen. Es ist also möglich, das Ionenpotenzial  $\phi^{\text{Ion}}(\mathbf{r})$  durch ein **Pseudopotenzial**  $v^{\text{Ps}}(\mathbf{r})$  zu ersetzen, wenn dabei die  $\varepsilon_j$  und  $n(\mathbf{r})$  der Valenzelektronen unverändert bleiben. Das Pseudopotenzial und die zugehörigen Kohn-Sham-Zustände sollen dabei numerisch einfach zu behandeln sein, d.h. sie sollen keine Singularitäten und stärkere Schwankungen enthalten. Außerdem sollen die Pseudozustände des Atoms  $\psi_{nlm}^{\text{Ps}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{r} R_{nl}^{\text{Ps}}(r) Y_{lm}(\vartheta, \varphi)$  keine Nullstellen haben, damit man das Pseudopotenzial eines Atoms aus der radialen Form der Kohn-Sham-Gleichung

$$\left[ -\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + v_{nl}^{\text{Ps}}(r) + v_{\text{H}}[n](r) + v_{\text{xc}}[n](r) \right] R_{nl}^{\text{Ps}}(r) = \varepsilon_{nl} R_{nl}^{\text{Ps}}(r)$$

durch Auflösen berechnen kann

$$v_{nl}^{\text{Ps}}(r) = \varepsilon_{nl} + \frac{1}{2} \frac{1}{R_{nl}^{\text{Ps}}(r)} \frac{d^2 R_{nl}^{\text{Ps}}(r)}{dr^2} - \frac{l(l+1)}{r^2} - v_{\text{H}}[n](r) - v_{\text{xc}}[n](r).$$



Zur Konstruktion der atomaren Pseudopotenziale wird ein Rumpfradius  $r_R$  eingeführt, sodass die Dichte der Rumpfelektronen außerhalb vernachlässigt werden kann. Dabei muss  $r_R$  deutlich kleiner sein, als der halbe Abstand zweier Atome im gebundenen Zustand. Ferner muss die Dichte der Valenzelektronen für  $r > r_R$  die gleiche sein wie die Dichte einer All-Elektronen-Rechnung des Atoms.

Insbesondere für eine Lösung der Kohn-Sham-Gleichung durch Entwicklung nach ebenen Wellen, werden die Valenzzustände im Rumpfbereich  $r < r_R$  möglichst glatt und nullstellenfrei gewählt, sodass auch das Pseudopotenzial mit wenigen ebenen Wellen dargestellt werden kann.

Die atomaren Pseudopotenziale werden dann unter den folgenden Bedingungen konstruiert:

- ▷ Die Eigenwerte der Valenzelektronen sollen mit denen der All-Elektronen-Rechnung übereinstimmen.
- ▷ Die Eigenfunktionen der Valenzelektronen sollen mit denen der All-Elektronen-Rechnung außerhalb des Rumpfradius  $r > r_R$  übereinstimmen.
- ▷ Die Integrale der Ladungsdichten des Pseudoatoms innerhalb des Rumpfradius  $r < r_R$  sollen mit denen der All-Elektronen-Rechnung übereinstimmen.
- ▷ Die logarithmischen Ableitungen der Eigenfunktionen und ihre erste Ableitung nach der Energie sollen beim Pseudoatom und bei einer All-Elektronen-Rechnung für  $r > r_R$  übereinstimmen.

Die letzten beiden Bedingungen sind für eine gute Übertragbarkeit der Pseudoatome auf verschiedene chemische Umgebungen wichtig, denn das Pseudoatom soll die gleichen chemischen Bindungen verursachen wie bei einer All-Elektronen-Rechnung.

# 5 Anwendung der Dichtefunktionaltheorie

Im Rahmen der Born-Oppenheimer-Näherung lässt sich der elektronische Grundzustand  $E_g$  mithilfe der Dichtefunktionaltheorie berechnen, wobei das Eielektronenpotenzial  $v(\mathbf{r})$  in der Kohn-Sham-Gleichung von den Koordinaten  $\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_M$  der Atomkerne bestimmt wird. Dadurch hängt auch die Grundzustandselektronendichte  $n(\mathbf{r})$  und die Grundzustandsenergie  $E_g(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_M)$  von den Kernkoordinaten ab, wodurch sich Festkörpereigenschaften ab initio berechnen lassen.

## 5.1 Atomare und elektronische Struktur

### ▷ Gitterkonstante

Besitzt ein Kristallgitter die Gitterkonstanten  $a, b, \dots, c$ , so liegen dadurch alle Kernkoordinaten fest und man berechnet die Grundzustandsenergie als Funktion der Gitterkonstanten und das Minimum von  $E_g$  wird bestimmt durch

$$\frac{\partial E_g}{\partial a} = 0 \quad ; \quad \frac{\partial E_g}{\partial b} = 0 \quad ; \quad \dots \quad \frac{\partial E_g}{\partial c} = 0.$$

Speziell bei Silicium hat das Diamantgitter nur eine Gitterkonstante  $a$  und das Volumen der Elementarzelle ist  $\Omega = \frac{a^3}{4}$ , sodass wegen  $\Omega \frac{d}{d\Omega} = \frac{1}{3} a \frac{d}{da}$  das Minimum auch aus  $\frac{dE_g}{d\Omega} = 0$  bestimmt werden kann.

▷ **Gittertyp**

Berechnet man die Grundzustandsenergie für verschiedene Kristallgitter, so wird in der Regel das Gitter mit der niedrigsten Energie angenommen, das sich auf diese Weise bestimmen lässt.

▷ **Elektronendichte**

Die Elektronendichte setzt sich aus der Dichte der Valenzelektronen und der der Rumpfelektronen zusammen, wobei sich erstere unmittelbar aus der Dichtefunktionalrechnung ergibt und letztere durch die atomaren Pseudopotenziale gegeben ist. Experimentell lässt sich die Massenverteilung der Elektronen periodischer Kristalle aus hochaufgelösten Röntgenspektren ermitteln, indem die Spektren mit einer Fourier-Transformation ausgewertet werden. Nicht beobachtbar sind aber die Elektronenverteilungen an Störstellen in Kristallen und an Oberflächen, sodass hier die Dichtefunktionaltheorie wichtige Informationen liefern kann.

▷ **Energiebänder**

Die Energiebänder  $E_n(\mathbf{k})$  der periodischen Kristalle ergeben sich direkt aus den mit Elektronen besetzten Kohn-Sham-Niveaus  $\varepsilon_n(\mathbf{k})$ . Die bei Halbleitern und Isolatoren unbesetzten Leitungsbänder sind jedoch Anregungsenergien, die sich aus dem Grundzustand mithilfe der Dichtefunktionaltheorie nicht erschließen. Bei dem selbstkonsistenten Lösungsverfahren der Kohn-Sham-Gleichung sind die unbesetzten Zustände auch gar nicht beteiligt worden.

### ▷ Zustandsdichte

Die Kohn-Sham-Niveaus  $\varepsilon_n(\mathbf{k})$  der Kristalle sind die Energiebänder der Valenzelektronen. Sei  $Z(E)$  die Anzahl der Niveaus  $\varepsilon_n(\mathbf{k})$ , die zwischen  $-\infty$  und  $E$  liegen, so gilt bei Berücksichtigung des Elektronenspins durch einen Faktor 2

$$Z(E) = \sum_{\substack{n, \mathbf{k} \\ -\infty < E_n(\mathbf{k}) \leq E}} 2 = \int_{-\infty}^E g(E') dE' \quad \text{mit der Zustandsdichte} \quad g(E) = \frac{dZ(E)}{dE},$$

wobei über alle besetzten Energiebänder  $n$  und Ausbreitungsvektoren  $\mathbf{k}$  in der Brillouin-Zone zu summieren ist. Die Zustandsdichte lässt sich experimentell mithilfe der Photoelektronenspektroskopie bestimmen.

### ▷ Bindungsenergie

Die Bindungsenergie  $E_B$  eines Kristalles ist die isotherm aufzubringende Arbeit bei  $T = 0$  K pro Elementarzelle, um den Kristall mit dem Volumen  $V$  in Einzelatome zu zerlegen. Sie berechnet sich zum Beispiel bei einem zweiatomigen Kristall AB genähert aus

$$E_B(AB) = E_g(A) + E_g(B) - E_g(AB),$$

und kann experimentell nur indirekt aus den Bildungsenergien der chemischen Herstellungsprozesse mit einem Born-Haber-Kreisprozess bestimmt werden.

### ▷ **Atomare und elektronische Struktur von Störstellen in Kristallen**

Viele technische Bauelemente der Mikroelektronik und Optoelektronik beruhen auf den Eigenschaften von Störstellen in Kristallen, die durch Fremdatome, Leerstellen, Atome auf Zwischen-gitterplätzen und bei heteropolaren Kristallen auch durch Atome auf einem falschen Gitterplatz entstehen. Hierbei treten auch Verschiebungen der nächsten und weiterer Nachbarn von ihren Gitterplätzen auf, was sich ebenfalls mithilfe der Dichtefunktionaltheorie bestimmen lässt. Experimentell sind solche Strukturen nicht direkt zugänglich.

### ▷ **Oberflächenrelaxation und Adsorption**

Die Atome an der Oberfläche haben eine geringere Anzahl nächster Nachbarn und deshalb kommt es zu Verschiebungen der Oberflächenatome mit einer Energieerniedrigung. Neben dieser Gitterrelaxation kann man auch berechnen, wie z.B. adsorbierte Moleküle an Metalloberflächen dissoziieren, oder etwa bei der Katalyse neue Moleküle gebildet und desorbiert werden.

### ▷ **Elastische Konstanten**

Die elastischen Konstanten lassen sich ebenfalls mit der Dichtefunktionaltheorie bestimmen, indem die Grundzustandsenergie des Kristalles mit entsprechend verzerrtem Gitter berechnet wird, um aus der Ableitung nach der Verzerrungskordinate die Spannungen zu erhalten.

### ▷ **Phononen**

Aus der Grundzustandsenergie eines Kristalles bei der die Atome in der Elementarzelle aus ihren Ruhelagen ausgelenkt sind, lassen sich die zwischenatomaren Kräfte, und daraus die Schwingungsfrequenzen der Phononen berechnen.

## 5.2 Kanonische Gesamtheit

Da fast alle Kristalleigenschaften von der Temperatur abhängen, muss auch der Wärmespeicher der Gitterschwingungen oder Phononen in die Berechnung mit einbezogen werden. Die temperaturabhängigen Eigenschaften lassen sich quantenmechanisch mithilfe der kanonischen Gesamtheit berechnen.

Messungen an Feststoffen werden meist bei gegebener Temperatur  $T$  und gegebenem Druck  $p$  durchgeführt, und das thermodynamische Gleichgewicht ist dabei durch das Minimum der freien Enthalpie  $G(T, p) = F(T, V) + pV$  bestimmt. Allgemein hängt die freie Energie  $F(T, V)$  von allen Kernkoordinaten  $\mathbf{R}_J$  ab, die bei Kristallen mit dem Volumen  $V$ , und bei periodischen Randbedingungen und ohne Oberflächrelaxation, durch die Gitterkonstanten festgelegt sind. Der Einfachheit halber betrachten wir nur kubische Kristalle mit nur einer Gitterkonstanten, die das Volumen festlegt, und lassen hier nur Volumenarbeiten bei  $p$ - $V$ - $T$ -Systemen zu.

Die freie Energie  $F(T, V)$  eines quantenmechanischen Systems berechnet sich als Funktion von  $T$  und  $V$  aus der kanonischen Gesamtheit mit dem **statistischen Operator**

$$\rho(T, V) = \frac{1}{Z(T, V)} \exp \left\{ -\frac{H(V)}{k_B T} \right\} \quad \text{mit der Zustandssumme} \quad Z(T, V) = \text{Sp} \left\{ \exp \left\{ -\frac{H(V)}{k_B T} \right\} \right\},$$

wobei  $\text{Sp}\{\rho\} = 1$  gilt. Hier bezeichnet  $k_B$  die Boltzmann-Konstante und  $V$  das Volumen des Kristalles, wie es durch die Kernkoordinaten oder die Gitterkonstante festgelegt ist.

Freie Energie  $F$ , Entropie  $S$  und hydrostatischer Druck  $p$  ergeben sich dann im thermodynamischen Gleichgewicht nach den Postulaten der Quantenstatistik zu

$$F(T, V) = -k_B T \ln Z(T, V) \quad ; \quad S(T, V) = - \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_V \quad \text{und} \quad p(T, V) = - \left( \frac{\partial F}{\partial V} \right)_T ,$$

wobei  $p = p(T, V)$  auch Zustandsgleichung genannt wird.

Die Zustandssumme berechnet sich aus den Eigenwerten des Energieoperators  $H(V)$  im Rahmen der Born-Oppenheimer-Näherung zu  $E_{\nu\mu}^{\text{BON}} = E_{\nu}^{\text{El}}(\underline{X}_0) + E_{\nu\mu}^{\text{Ion}}(\underline{X}_0)$  mit den Energieeigenwerten der Elektronen  $E_{\nu}^{\text{El}}(\underline{X}_0)$  und der der Ionen  $E_{\nu\mu}^{\text{Ion}}(\underline{X}_0)$  an den Ruhelagen der Atomkerne  $\underline{X}_0 = (\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_M)$ . Verwendet man zur Berechnung der Spur die Eigenfunktionen der Energieoperators, so erhält man

$$Z(T, V) = \text{Sp} \left\{ \exp \left\{ - \frac{H(V)}{k_B T} \right\} \right\} = \sum_{\nu, \mu} \exp \left\{ - \frac{E_{\nu}^{\text{El}} + E_{\nu\mu}^{\text{Ion}}}{k_B T} \right\} = \sum_{\nu} \exp \left\{ - \frac{E_{\nu}^{\text{El}}}{k_B T} \right\} \sum_{\mu} \exp \left\{ - \frac{E_{\nu\mu}^{\text{Ion}}}{k_B T} \right\}.$$

Bei Halbleitern ist die Energielücke  $E_L$  zwischen Leitungsband und Valenzband  $E_L \gg k_B T$  bei Zimmertemperatur  $T = 300 \text{ K}$  groß gegen die thermische Anregungsenergie  $k_B T$ , sodass nur der Term für den elektronischen Grundzustand  $\nu = 0$  eine Rolle spielt. Man erhält dann

$$Z(T, V) = \exp \left\{ - \frac{E_0^{\text{El}}}{k_B T} \right\} \sum_{\mu} \exp \left\{ - \frac{E_{0\mu}^{\text{Ion}}}{k_B T} \right\}.$$

Bei Metallen sind an den temperaturabhängigen Eigenschaften nur die Energieniveaus in einer Umgebung der Fermi-Energie  $E_F$  von der Größenordnung  $k_B T$  beteiligt. Die Frequenzen der Gitterschwingungen ändern sich aber in solchen Energiebereichen praktisch nicht, sodass man schreiben kann

$$Z(T, V) = \sum_{\nu} \exp \left\{ -\frac{E_{\nu}^{\text{El}}}{k_B T} \right\} \sum_{\mu} \exp \left\{ -\frac{E_{0\mu}^{\text{Ion}}}{k_B T} \right\}.$$

In beiden Fällen lässt sich also die freie Energie als Summe aus einem elektronischen und einem Gitteranteil schreiben

$$F(T, V) = -k_B T \ln \{ Z(T, V) \} = F^{\text{El}}(T, V) + F^{\text{Ion}}(T, V)$$

mit

$$F^{\text{El}}(T, V) = -k_B T \ln \left\{ \sum_{\nu} \exp \left\{ -\frac{E_{\nu}^{\text{El}}}{k_B T} \right\} \right\}$$

und

$$F^{\text{Ion}}(T, V) = -k_B T \ln \left\{ \sum_{\mu} \exp \left\{ -\frac{E_{0\mu}^{\text{Ion}}}{k_B T} \right\} \right\}.$$



## 5.3 Thermodynamische Potenziale

Mit der freien Energie  $F$  besteht auch die freie Enthalpie  $G = F + pV$  aus einem Elektronenanteil  $G^{\text{El}}(T, p)$  und einem Ionenanteil  $G^{\text{Ion}}(T, p)$

$$G(T, p) = pV + F^{\text{El}}(T, V) + F^{\text{Ion}}(T, V) \quad \text{mit} \quad p(T, V) = - \left( \frac{\partial F}{\partial V} \right)_T = - \left( \frac{\partial F^{\text{El}}}{\partial V} \right)_T - \left( \frac{\partial F^{\text{Ion}}}{\partial V} \right)_T.$$

Zur Berechnung der freien Enthalpie wird die Zustandsgleichung  $p(T, V) = - \left( \frac{\partial F}{\partial V} \right)_T$  nach dem Volumen  $V$  aufgelöst  $V = V(T, p)$  und in  $G(T, V)$  eingesetzt. Anders als bei Gasen wird die Zustandsgleichung mithilfe der Observablen Kompressionsmodul  $B$  und thermischer Ausdehnungskoeffizient  $\alpha$

$$B(T, p) = -V \left( \frac{\partial p}{\partial V} \right)_T = V \left( \frac{\partial^2 F}{\partial V^2} \right) \quad \text{und} \quad \alpha(T, p) = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$$

dargestellt, die durch die Zustandsgleichung  $\alpha B = p\beta$  mit dem Spannungskoeffizienten  $\beta = \frac{1}{p} \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V$  verknüpft sind. Bei Halbleitern hat der Elektronenanteil der freien Energie die einfache Form

$$F^{\text{El}}(T, V) = -k_{\text{B}}T \ln \left\{ \sum_{\nu}^{\text{Zustände}} \exp \left\{ - \frac{E_g(V)}{k_{\text{B}}T} \right\} \right\} = -k_{\text{B}}T \ln \{d_0\} + E_g(V),$$

wobei  $d_0$  die Entartung des Grundzustandes  $E_g$  bezeichnet. Der Entartungsterm kann gegen  $E_g$  vernachlässigt werden, wodurch der Elektronenanteil der freien Energie von  $T$  unabhängig wird.

In harmonischer Näherung besteht die Energie der Gitterschwingungen aus einer Summe ungekoppelter harmonischer Oszillatoren mit den Schwingungsfrequenzen  $\omega_j$

$$E_{0\mu}^{\text{Ion}} = E_{n_1 n_2 \dots n_L}^{\text{Ion}} = \sum_{l=1}^L \hbar \omega_l \left( n_l + \frac{1}{2} \right) \quad \text{mit} \quad n_l = 0, 1, 2, \dots,$$

sodass sich die freie Energie der Ionen analytisch ausrechnen lässt. Man erhält mit  $x_l = \frac{\hbar \omega_l}{k_B T}$

$$F^{\text{Ion}}(T, V) = -k_B T \ln \left\{ \sum_{\mu} \exp \left\{ -\frac{E_{0\mu}^{\text{Ion}}}{k_B T} \right\} \right\} = k_B T \sum_{l=1}^L \left[ \frac{x_l}{2} + \ln \{ 1 - \exp \{ -x_l \} \} \right].$$

Die innere Energie der Gitterschwingungen ergibt sich daraus zu

$$U^{\text{Ion}}(T, V) = F^{\text{Ion}}(T, V) + T S^{\text{Ion}}(T, V) = F^{\text{Ion}} - T \left( \frac{\partial F^{\text{Ion}}}{\partial T} \right)_V = \sum_{l=1}^L \hbar \omega_l \left[ \frac{1}{\exp \left\{ \frac{\hbar \omega_l}{k_B T} \right\} - 1} + \frac{1}{2} \right],$$

und man findet die Energieniveaus der harmonischen Oszillatoren nach der **Bose-Verteilung**

$$F_B(E, T) = \frac{1}{\exp \{ E/k_B T \} - 1}$$

besetzt.

## 5.4 Temperaturabhängige Eigenschaften

### ▷ Gitterkonstante

Die Gitterkonstante oder das Volumen eines Halbleiterkristalles erhält man aus dem Druck

$$p = - \left( \frac{\partial F}{\partial V} \right)_T = - \left( \frac{\partial F^{\text{El}}}{\partial V} \right)_T - \left( \frac{\partial F^{\text{Ion}}}{\partial V} \right)_T \approx - \frac{dE_g(V)}{dV} - \frac{9}{8} \frac{M}{V} k_B \Theta \gamma \approx 0.$$

Der zweite Term bildet eine kleine Korrektur durch die Volumenabhängigkeit der Schwingungsfrequenzen der Phononen, die mithilfe der Grüneisen-Näherung mit dem Grüneisen-Parameter  $\gamma$ , der Debye-Temperatur  $\Theta$  und der Anzahl der Atome  $M$  im Grundgebiet abgeschätzt wurde.

### ▷ Phasenübergang

Übergänge zwischen verschiedenen Kristallgittern sind im thermodynamischen Gleichgewicht bei gegebener Temperatur  $T$  und gegebenem Druck  $p$  möglich, wenn die freien Enthalpien beider Modifikationen übereinstimmen  $G_1(T, p) = G_2(T, p)$  bzw.  $F_1 + pV_1 = F_2 + pV_2$ . Der für den Phasenübergang erforderliche Druck ergibt sich aus den freien Energien der beiden Kristalle zu

$$p = - \frac{F_1 - F_2}{V_1 - V_2} \approx - \frac{E_g^{(1)} - E_g^{(2)}}{V_1 - V_2},$$

wobei  $F_1$  und  $F_2$  genähert durch die elektronische Grundzustandsenergie ersetzt wurden. Damit lassen sich nicht nur die Bedingungen für die Herstellung von Diamanten aus Graphit berechnen, sondern auch die Frage beantworten, unter welchen Bedingungen metallischer Wasserstoff existiert.

## ▷ Bindungsenergie

Durch die Berechnung der Grundzustandsenergie ist es ferner möglich, die Bindungsenergie  $E_B$  eines Kristalles zu bestimmen. Diese ist definiert durch die bei  $T = 0$  K isotherm aufzubringende Arbeit pro Elementarzelle, um den Kristall mit dem Volumen  $V$  in seine Einzelatome zu zerlegen

$$E_B = - \int_V^\infty p(T = 0, V) dV = \int_V^\infty dF = F(T = 0, V = \infty) - F(T = 0, V).$$

Vernachlässigt man die Nullpunktsenergie der Gitterschwingungen, ist die freie Energie dabei genähert durch die Grundzustandsenergie  $E_g$  zu ersetzen, wobei man einmal den Kristall zu berechnen, und dann für jedes isolierte Atom eine eigene Rechnung durchzuführen hat.

Die Bindungsenergie ist experimentell nur über einen Born-Haber-Kreisprozess zugänglich. Dabei werden die Bildungswärmen für die einzelnen chemischen Prozesse gemessen, die zur Züchtung der Kristalle aus den Ausgangssubstanzen erforderlich sind. Diese müssen außerdem von den Prozesstemperaturen auf  $T = 0$  K umgerechnet werden.

## ▷ Kompressionsmodul

Aus der Zustandsgleichung  $p = - \left( \frac{\partial F}{\partial V} \right)_T$  lässt sich der Kompressionsmodul berechnen

$$B(T, V) = -V \left( \frac{\partial p(T, V)}{\partial V} \right)_T = V \left( \frac{\partial^2 F(T, V)}{\partial V^2} \right)_T.$$

Zur Umrechnung auf den experimentell beobachteten Kompressionsmodul bei konstantem Druck  $p$  geht man davon aus, dass im experimentell zugänglichen Druckbereich  $p < 10^{11}$  Pa der Kompressionsmodul linear vom Druck abhängt, und man setzt

$$B(T, p) = B_0(T) + B'_0(T)p \quad \text{mit} \quad B_0(T) = B(T, p = 0) \\ B'_0(T) = \left( \frac{\partial B(T, p)}{\partial p} \right)_{p=0}.$$

Damit ist die freie Energie als Funktion von  $T$  und  $V$  durch die Murnaghan-Formel gegeben

$$F(T, V) = F(T, V_0) + \frac{B_0(T)V}{B'_0(T)(B'_0(T) - 1)} \left[ B'_0(T) \left( 1 - \frac{V_0}{V} \right) + \left( \frac{V_0}{V} \right)^{B'_0(T)} - 1 \right],$$

mit der man aus der berechneten freien Energie  $F(T, V)$  durch numerische Anpassung die Größen  $B_0(T)$  und  $B'_0(T)$  bestimmen kann. Unter Vernachlässigung der Temperaturabhängigkeit und der Druckabhängigkeit  $B'_0 = 0$  erhält man für den Kompressionsmodul speziell die Näherungsformel

$$B = V \frac{d^2 E_g(V)}{dV^2}.$$

## ▷ Thermische Ausdehnung

Der thermische Ausdehnungskoeffizient

$$\alpha(T, p) = \frac{1}{V(T, p)} \left( \frac{\partial V(T, p)}{\partial T} \right)_p$$

berechnet sich aus der Zustandsgleichung  $p = p(T, V)$

$$dp = \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V dT + \left( \frac{\partial p}{\partial V} \right)_T dV \quad \text{oder} \quad \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V + \left( \frac{\partial p}{\partial V} \right)_T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = 0,$$

mit dem Kompressionsmodul

$$\alpha(T, p)B(T, V) = - \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \left( \frac{\partial p}{\partial V} \right)_T = \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = - \frac{\partial^2 F(T, V)}{\partial T \partial V} = - \frac{\partial^2 F^{\text{Ion}}}{\partial T \partial V}.$$

Nach Absch. 7.3 ist der Ionenanteil der freien Energie in harmonischer Näherung

$$F^{\text{Ion}}(T, V) = k_B T \sum_{l=1}^L \left[ \frac{1}{2} x_l + \ln(1 - \exp\{-x_l\}) \right] \quad \text{mit} \quad x_l = \frac{\hbar \omega_l}{k_B T},$$

und man erhält

$$\alpha(T, p)B(T, V) = - \frac{\partial^2 F^{\text{Ion}}}{\partial T \partial V} = -k_B \sum_{l=1}^L \frac{1}{\hbar \omega_l} \frac{d\hbar \omega_l}{dV} \frac{x_l^2 \exp\{x_l\}}{(\exp\{x_l\} - 1)^2}.$$

Der thermische Ausdehnungskoeffizient berechnet sich also in harmonischer Näherung aus der Volumenabhängigkeit der Schwingungsfrequenzen  $\omega_l = \omega_l(V)$ .