

Kapitel 8

Das Hartree – Fock Verfahren

8.1 Ein Variations-Ansatz

Für die Elektronen in einem kristallinen Festkörper sind nun im Gegensatz zu den bisherigen Vorstellungen die beiden folgenden Wechselwirkungen bestimmend:

1. Die Wechselwirkung mit einem gitterperiodischen Potential $V_G(\mathbf{r})$, welches von den sich in Ruhe befindlichen Gitterionen herrührt.
2. Die abstoßende Coulomb-Wechselwirkung zwischen den Valenzelektronen

$$V(\mathbf{r} - \mathbf{r}') = \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}. \quad (8.1)$$

Für die Schrödingergleichung des gesamten Elektronensystems

$$\hat{H} |\Psi\rangle = E |\Psi\rangle \quad (8.2)$$

enthält man sodann als Hamiltonoperator in der zweiten Quantisierung [s. Glg. (6.40)] den Ausdruck

$$\hat{H} = \sum_{i,j} K_{ij} \hat{c}_i^\dagger \hat{c}_j + \frac{1}{2} \sum_{i,j,l,m} V_{ijlm} \hat{c}_i^\dagger \hat{c}_j^\dagger \hat{c}_m \hat{c}_l \quad (8.3)$$

mit

$$K_{ij} = \int dx \varphi_i^*(x) \left[-\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} + V_G(\mathbf{r}) \right] \varphi_j(x) \quad (8.4)$$

und

$$V_{ijlm} = \int \int dx dx' \varphi_i^*(x) \varphi_j^*(x') V(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \varphi_l(x) \varphi_m(x'). \quad (8.5)$$

Die Operatoren \hat{c}^\dagger und \hat{c} in Glg. (8.3) sind die im Kapitel 7 beschriebenen Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren für Fermionen, und die Einteilchen-Basis $\{\varphi(x)\}$ in den Gleichungen (8.4) und (8.5) ist noch nicht definiert; sie ist aber definitiv kein Eigenfunktionensystem des Einteilchen-Anteils des Hamiltonoperators (8.3).

In diesen Gleichungen bezeichnen die Indizes i, j, l und m die Wellenzahlen, sowie die Variablen x und x' sowohl die Orts- als auch die Spin-Koordinaten der Funktionen φ . Insbesondere ist die Integration z. B. über x als Kombination einer Integration nach den Orts- und einer Summation über die Spinkoordinaten zu verstehen:

$$i \hat{=} \mathbf{k}; \alpha \quad x \hat{=} \mathbf{r}; \zeta \quad \int dx \hat{=} \sum_{\zeta} \int d^3r.$$

Hartree-Fock-Theorie (1930) betreiben heißt, die Physik eines wechselwirkenden Elektronensystems mittels eines Variationsansatzes zu beschreiben.



Douglas Hartree (1879-1958)

Vladimir Fock (1898-1974)

Der erste Schritt dazu ist die Definition einer „Versuchsfunktion“ (*trial function*) $|\phi\rangle$. Berechnet man den Erwartungswert des Hamilton-Operators bzgl. der *trial function*

$$\langle \hat{H} \rangle_{\phi} = \langle \phi | \hat{H} | \phi \rangle \quad (8.6)$$

unter Berücksichtigung der Normierungsbedingung

$$\langle \phi | \phi \rangle = 1, \quad (8.7)$$

so kann gezeigt werden, daß

$$\langle \hat{H} \rangle_{\phi} \geq E_0 \quad (8.8)$$

gilt, wobei E_0 die Grundzustandsenergie des wechselwirkenden Systems darstellt. Das Gleichheitszeichen in Glg. (8.8) gilt nur dann, wenn $|\phi\rangle$ exakt die entsprechende Grundzustands-Wellenfunktion $|\Psi_0\rangle$ ist.

Die Aussage von Glg. (8.8) kann auch so zusammengefaßt werden: *wenn man alle nur erdenklichen Versuchsfunktionen $|\phi\rangle$ ausprobiert, dann muß diejenige, welche zum Minimum von $\langle \hat{H} \rangle_{\phi}$ gehört, die „echte“ Grundzustands-Wellenfunktion $|\Psi\rangle$ sein.*

Die obigen Aussagen führen unmittelbar zu dem allgemeinen Variationsprinzip

$$\delta_{\phi} \left\{ \langle \phi | \hat{H} | \phi \rangle - \lambda [\langle \phi | \phi \rangle - 1] \right\} = 0$$

bzw.

$$\delta_\phi \left\{ \langle \phi | \hat{H} | \phi \rangle - \lambda \langle \phi | \phi \rangle \right\} = 0, \quad (8.9)$$

wobei λ der sogenannte *Lagrange'sche Parameter* ist.

Nun ist eine alles umfassende Variation des Erwartungswertes des Hamilton-Operators bzgl. ϕ natürlich nicht möglich. In der Realität muß man sich immer mit einer mehr oder minder brauchbaren Untergruppe von *trial functions* zufriedengeben. In einem solchen Fall wird die Erfüllung der Variationsbedingung (8.9) bedeuten, daß die entsprechende *trial function* „die bestmögliche Annäherung“ an die echte Grundzustands-Wellenfunktion darstellt. Der dazugehörige Energiewert $\langle \hat{H} \rangle_\phi$ stellt dann eine obere Schranke für die echte Grundzustandsenergie dar.

Welche Wahl einer *trial function* wird nun für die Behandlung eines wechselwirkenden Elektronengases in einem kristallinen Festkörper die beste sein?

Da es im folgenden um die Grundzustands-Eigenschaften des Elektronengases geht, erscheint die folgende Überlegung plausibel:

Es ist bekannt, daß eine exakte Beschreibung der Wellenfunktion des wechselwirkenden Elektronensystems eine Linearkombination von Slater-Determinanten erfordern würde; es liegt daher nahe, eine näherungsweise Darstellung durch lediglich eine Slater-Determinante zu versuchen, welche alle Eigenschaften eines nicht-wechselwirkenden Systems von N Fermionen im quantenmechanischen Grundzustand beim absoluten Temperaturnullpunkt hat: d.h., nach Maßgabe der Fermi-Dirac-Statistik werden alle Energieniveaus nach steigenden Energien lückenlos aufgefüllt, bis alle N Teilchen „untergebracht“ sind.

In der Ortsdarstellung sieht diese Slater-Determinante so aus [s. Glg. (7.6)]:

$$\phi(x_1, x_2, \dots, x_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_{E_1}(x_1) & \varphi_{E_1}(x_2) & \dots & \varphi_{E_1}(x_N) \\ \varphi_{E_2}(x_1) & \varphi_{E_2}(x_2) & \dots & \varphi_{E_2}(x_N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \varphi_{E_N}(x_1) & \varphi_{E_N}(x_2) & \dots & \varphi_{E_N}(x_N) \end{vmatrix}. \quad (8.10)$$

Der *trial*-Aspekt liegt nun darin, daß die Einteilchenbasis $\{\varphi\}$ noch unbestimmt ist und mittels der Variationsbedingung (8.9) bestimmt werden soll.

Die Nebenbedingung $\langle \phi | \phi \rangle = 1$ lautet in diesem Fall

$$\langle \phi | \phi \rangle = \prod_{i=1}^N \int dx_i |\varphi_i(x_i)|^2 = 1, \quad (8.11)$$

was sofort erfüllt werden kann, wenn jede Basisfunktion in ihrem Koordinatenraum normiert ist:

$$\int dx |\varphi_i(x)|^2 = 1 \quad \text{für } i = 1, \dots, N \quad (8.12)$$

- Das heißt: Unter Verwendung der Variationsrechnung wird jene Einteilchenbasis $\{\varphi\}$ bestimmt, welche in der obigen Slater-Determinante die Wechselwirkungseffekte innerhalb des Elektronengases am besten beschreiben kann.

Wie Sie bemerkt haben, sind wir bei Glg. (8.10) zur Ortsdarstellung zurückgekehrt. Mit dieser *trial function* und dem Vielteilchen-Hamiltonoperator (6.2) - ebenfalls in der Ortsdarstellung! - könnte man nun die Hartree-Fock-Theorie weiterführen. Derartige Berechnungen kann man in der Literatur durchaus finden¹, es zeigt sich aber, daß das Rechnen mit *determinantal wave functions* einigermaßen mühsam ist.

Das folgende soll Ihnen demonstrieren, wieviel einfacher derartige Rechnungen im Teilchenzahlraum ablaufen!

Wie Sie aus dem Kapitel 7 wissen, kann die *trial function* - also die Slater-Determinante (8.10) - in der Teilchen- bzw. Besetzungszahl-Darstellung in Form des Dirac-Vektors

$$|\phi\rangle \equiv |1_1, 1_2, \dots, 1_N, 0_{N+1}, 0_{N+2}, \dots, 0_\infty\rangle \quad (8.13)$$

angeschrieben werden.

Nun geht es um die Berechnung des Matrixelementes $\langle \phi | \hat{H} | \phi \rangle$, welches gemäß der Glg. (8.3) aus zwei Termen E_1 und E_2 besteht:

$$\begin{aligned} \langle \phi | \hat{H} | \phi \rangle &= \underbrace{\sum_{i,j=1}^{\infty} K_{ij} \langle \phi | \hat{c}_i^\dagger \hat{c}_j | \phi \rangle}_{E_1} + \\ &\quad \underbrace{\frac{1}{2} \sum_{i,j,l,m=1}^{\infty} V_{ijkl} \langle \phi | \hat{c}_i^\dagger \hat{c}_j^\dagger \hat{c}_m \hat{c}_l | \phi \rangle}_{E_2} \end{aligned} \quad (8.14)$$

Auswertung von E_1 :

Man sieht sofort, daß die Wirkung des Vernichtungsoperators \hat{c}_j auf $|\phi\rangle$ den Summationsindex j auf den Bereich $1, 2, \dots, N$ reduziert. Weiters ist das Matrixelement offenbar nur dann von Null verschieden, wenn die Wellenfunktion $\hat{c}_i^\dagger \hat{c}_j | \phi \rangle$ proportional zu $|\phi\rangle$ ist. Dies ist aber nur für $i = j$ der Fall: dann wird nämlich ein Einzelzustand i vernichtet und sofort wieder erzeugt.

Das Ergebnis lautet somit

$$E_1 = \sum_{i=1}^N K_{ii}. \quad (8.15)$$

¹s. S. Raimes, *Many-Electron Theory*, North-Holland, Amsterdam (1972), Kap. 1.

Auswertung von E_2 :

Auch das Matrixelement $\langle \phi | \hat{c}_i^\dagger \hat{c}_j^\dagger \hat{c}_m \hat{c}_l | \phi \rangle$ ist nur dann ungleich Null, wenn die beiden Vernichtungsoperatoren dieselben Einteilchenzustände vernichten, die von den Erzeugungsoperatoren erzeugt werden. Dies ist aber nur möglich, wenn zwischen den 4 Indizes i, j, l, m die Beziehungen

$$m = j; l = i \quad \text{oder} \quad m = i; l = j$$

bestehen. E_2 läßt sich dann gemäß

$$E_2 = \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N \left\{ V_{ij,ij} \langle \phi | \hat{c}_i^\dagger \hat{c}_j^\dagger \hat{c}_j \hat{c}_i | \phi \rangle + V_{ij,ji} \langle \phi | \hat{c}_i^\dagger \hat{c}_j^\dagger \hat{c}_i \hat{c}_j | \phi \rangle \right\} \quad (8.16)$$

in zwei Terme (E_{2a} und E_{2b}) aufspalten.

Am einfachsten ist die Auswertung der Matrixelemente in (8.16), wenn durch geeignete Vertauschung der Operatoren Teilchenzahloperatoren gebildet werden ($\hat{n} = \hat{c}^\dagger \hat{c}$), wie dies im folgenden gezeigt wird:

$$\begin{aligned} \langle \phi | \hat{c}_i^\dagger \hat{c}_j^\dagger \hat{c}_i \hat{c}_j | \phi \rangle &= \delta_{ij} \langle \phi | \underbrace{\hat{c}_i^\dagger \hat{c}_i}_{\hat{n}_i} | \phi \rangle - \langle \phi | \underbrace{\hat{c}_i^\dagger \hat{c}_i}_{\hat{n}_i} \underbrace{\hat{c}_j^\dagger \hat{c}_j}_{\hat{n}_j} | \phi \rangle \\ &= \delta_{ij} - 1 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \langle \phi | \hat{c}_i^\dagger \hat{c}_j^\dagger \hat{c}_j \hat{c}_i | \phi \rangle &= - \langle \phi | \hat{c}_i^\dagger \hat{c}_j^\dagger \hat{c}_i \hat{c}_j | \phi \rangle \\ &= 1 - \delta_{ij}. \end{aligned}$$

Damit ergibt sich als Gesamtergebnis für E_2 :

$$E_2 = \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N \{ V_{ij,ij} (1 - \delta_{ij}) + V_{ij,ji} (\delta_{ij} - 1) \} = \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N \{ V_{ij,ij} - V_{ij,ji} \}, \quad (8.17)$$

und die Gesamtenergie beträgt

$$\langle \phi | \hat{H} | \phi \rangle = \sum_{i=1}^N K_{ii} + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N (V_{ij,ij} - V_{ij,ji}), \quad (8.18)$$

bzw. unter Verwendung der Gleichungen (8.4) und (8.5):

$$\begin{aligned} E = \langle \phi | \hat{H} | \phi \rangle &= \sum_{i=1}^N \int dx \varphi_i^*(x) \left[-\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} + V_G(\mathbf{r}) \right] \varphi_i(x) + \\ &\quad \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N \int \int dx dx' V(\mathbf{r} - \mathbf{r}') [\varphi_i^*(x) \varphi_j^*(x') \varphi_i(x) \varphi_j(x') - \\ &\quad \varphi_i^*(x) \varphi_j^*(x') \varphi_j(x) \varphi_i(x')]. \end{aligned} \quad (8.19)$$

Die Hartree-Fock'sche Variationsgleichung (8.9) lautet also unter Verwendung der Gleichungen (8.19) und (8.11):

$$\delta\varphi_i^* \left\{ \sum_{i=1}^N \int dx \varphi_i^*(x) \left[-\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} + V_G(\mathbf{r}) \right] \varphi_i(x) + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N \int \int dx dx' V(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \right. \\ \left. [\varphi_i^*(x) \varphi_j^*(x') \varphi_i(x) \varphi_j(x') - \varphi_i^*(x) \varphi_j^*(x') \varphi_j(x) \varphi_i(x')] - \right. \\ \left. - \lambda \Pi_{i=1}^N \int dx_i \varphi_i^*(x_i) \varphi_i(x_i) \right\} = 0 \quad (8.20)$$

Variiert man nun bezüglich der zu optimierenden Einteilchenfunktionen $\varphi(x)$, so lehrt die Theorie, daß es gleichgültig ist, ob man die Variation nach den Funktionen $\varphi_i^*(x)$ oder $\varphi_i(x)$ vornimmt.

Entscheidet man sich für eine Variation nach den $\varphi_i^*(x)$, so ergibt sich aus Glg. [8.20] der Ausdruck

$$\int dx \left\{ \left[-\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} + V_G(\mathbf{r}) \right] \varphi_i(x) + \sum_{j=1}^N \int dx' V(\mathbf{r} - \mathbf{r}') [\varphi_j^*(x') \varphi_j(x') \varphi_i(x) - \varphi_j^*(x') \varphi_i(x') \varphi_j(x)] - \varepsilon_i \varphi_i(x) \right\} = 0 \quad (i = 1, \dots, N)$$

wobei für den Lagrangeschen Parameter (vorläufig) formal ε_i geschrieben wurde.

Das Null-Werden des linken Teils der obigen Gleichung ist offensichtlich dann erfüllt, wenn der Integrand bzgl. x verschwindet. Hebt man zusätzlich noch die Funktion $\varphi_i(x)$ heraus, ergibt sich die

Hartree-Fock-Gleichung

$$\left\{ -\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} + V_G(\mathbf{r}) + \sum_{j=1}^N \int dx' V(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \left[|\varphi_j(x')|^2 - \frac{\varphi_j^*(x') \varphi_i(x') \varphi_j(x)}{\varphi_i(x)} \right] \right\} \varphi_i(x) = \varepsilon_i \cdot \varphi_i(x) \quad (8.21)$$

für alle $i = 1, \dots, N$.

Diese Gleichung ist aber nichts anderes als eine Einteilchen – Schrödinger-Gleichung für die Wellenfunktion $\varphi_i(x)$ mit der Energie ε_i .

Die anfangs dieses Abschnittes erwähnte Elektron–Elektron Wechselwirkung innerhalb des Vielteilchensystems wird in (8.21) offensichtlich durch ein Einteilchenpotential approximiert. Der erste Term dieses Potentials ist das Hartree-Potential,

und der zweite Term heißt Fock'sches Austauschpotential oder einfach Austauschpotential (*exchange potential*):

$$V_{HF}^{(i)}(x) = \sum_{j=1, j \neq i}^N \int dx' V(\mathbf{r} - \mathbf{r}') |\varphi_j(x')|^2 - \sum_{j=1, j \neq i}^N \int dx' V(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \frac{\varphi_j^*(x') \varphi_i(x') \varphi_j(x)}{\varphi_i(x)}. \quad (8.22)$$

Noch eine Bemerkung zu den Bedingungen $j \neq i$ in beiden Summen: diese Bedingungen drücken natürlich aus, daß kein Teilchen mit sich selbst wechselwirken kann. Mathematisch zeigt sich aber sofort, daß sich in der Summe der beiden Potentiale diese ($j = i$)-Terme wegheben.

Ohne vorerst auf die physikalische Bedeutung dieser beiden Potentiale einzugehen, können bereits jetzt einige wichtige Feststellungen getroffen werden:

- Das Hartree – Fock – Potential wird durch die zu ermittelnden Wellenfunktionen bestimmt. Eine Lösung der Hartree – Fock – Gleichung ist daher (von speziellen Fällen abgesehen) nur iterativ möglich.
- Dieses Potential ist für jeden Index i verschieden. Daraus folgt, daß im Prinzip jedes zu berechnende $\varphi_i(x)$ sein eigenes Potential besitzt.

8.2 Physikalische Bedeutung des Hartree – Fock – Potentials

Wie erinnerlich beziehen sich die Indizes i, j sowie die Variablen x, x' in (8.22) sowohl auf den Orts- als auch auf den Spinanteil der Einteilchen – Wellenfunktionen. Diese vereinfachte Schreibweise, die sich bei der Variationsherleitung der Hartree – Fock – Gleichung sehr bewährt hat, soll nun im Interesse einer genaueren Diskussion von (8.22) aufgegeben werden. Man schreibt also für

$$i \hat{=} \mathbf{k}; \alpha \quad j \hat{=} \mathbf{k}'; \beta \quad x \hat{=} \mathbf{r}; \zeta \quad x' \hat{=} \mathbf{r}'; \zeta' \quad \int dx' \hat{=} \sum_{\zeta'} \int d^3 r' \quad (8.23)$$

sowie für die Einteilchen – Wellenfunktionen

$$\varphi_i(x) \hat{=} \varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \chi_{\alpha}(\zeta) \quad \text{usw.} \quad (8.24)$$

Der einfache Produktansatz aus Ortsfunktion und Spin – Eigenfunktionen ist möglich, weil der Operator der Hartree – Fock – Gleichung spinunabhängig ist.

8.2.1 Der Hartree – Term des Potentials

Durch Einsetzen von (8.1), (8.23) und (8.24) in den ersten Term von Glg. (8.22) erhält man

$$V_{Hartree}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{k}'(occ)} \sum_{\beta, \zeta'} \int d^3 r' \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} |\varphi_{\mathbf{k}'}(\mathbf{r}')|^2 |\chi_{\beta}(\zeta')|^2.$$

Der Zusatz (*occ*) bei der \mathbf{k}' -Summation bedeutet, daß nur die besetzten \mathbf{k}' -Zustände in die Berechnung einzubeziehen sind. Weiter ergibt sich

$$V_{Hartree}(\mathbf{r}) = \underbrace{\sum_{\beta} \sum_{\zeta'} |\chi_{\beta}(\zeta')|^2}_{=1} \cdot \sum_{\mathbf{k}'(occ)} \int d^3 r' \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} |\varphi_{\mathbf{k}'}(\mathbf{r}')|^2.$$

Faktor 2

Die Auswertung der Doppelsumme am Beginn der obigen Zeile resultiert aus der bekannten Normierung der Spin – Funktionen und aus der Tatsache, daß pro \mathbf{k}' -Zustand zwei mögliche Spinrichtungen existieren.

Man erhält also schließlich für das Hartree-Potential

$$V_{Hartree}(\mathbf{r}) = 2 \sum_{\mathbf{k}'(occ)} \int d^3 r' \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} |\varphi_{\mathbf{k}'}(\mathbf{r}')|^2. \quad (8.25)$$

Wie man unmittelbar sieht, handelt es sich bei dem obigen Ausdruck um die potentielle Energie, welche ein Elektron mit der Ladung ($-e$) im Falle einer elektrostatischen Wechselwirkung mit der *Hartree-Ladungsdichte* $\rho_{Hartree}$ erhält:

$$V_{Hartree} = (-e) \int d^3 r' \frac{\rho_{Hartree}(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \quad \text{mit} \quad \rho_{Hartree}(\mathbf{r}) = -2e \sum_{\mathbf{k}'(occ)} |\varphi_{\mathbf{k}'}(\mathbf{r})|^2. \quad (8.26)$$

Die *Hartree – Ladungsdichte* entspricht also einfach der *Summe der Ladungsdichten aller N Elektronen des Vielteilchensystemes*.

8.2.2 Der Fock – Term des Potentials

$$\begin{aligned}
V_{Fock}^{\mathbf{k};\alpha}(\mathbf{r};\zeta) &= - \sum_{\mathbf{k}'(occ)} \sum_{\beta,\zeta'} \int d^3r' \frac{e^2}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} \\
&\times \frac{\varphi_{\mathbf{k}'}^*(\mathbf{r}')\chi_{\beta}^*(\zeta')\varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}')\chi_{\alpha}(\zeta')\varphi_{\mathbf{k}'}(\mathbf{r})\chi_{\beta}(\zeta)}{\varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})\chi_{\alpha}(\zeta)} \\
&= \frac{-1}{\varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})\chi_{\alpha}(\zeta)} \sum_{\beta} \sum_{\zeta'} \chi_{\beta}^*(\zeta')\chi_{\alpha}(\zeta')\chi_{\beta}(\zeta) \times \\
&\quad \sum_{\mathbf{k}'(occ)} \int d^3r' \frac{e^2}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} \frac{\varphi_{\mathbf{k}'}^*(\mathbf{r}')\varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}')\varphi_{\mathbf{k}'}(\mathbf{r})}{\varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})} \\
&= \frac{-1}{\varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})\chi_{\alpha}(\zeta)} \sum_{\beta} \underbrace{\sum_{\zeta'} \chi_{\beta}^*(\zeta')\chi_{\alpha}(\zeta')\chi_{\beta}(\zeta)}_{=\delta_{\alpha,\beta}} \times \\
&\quad \sum_{\mathbf{k}'(occ)} \int d^3r' \frac{e^2}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} \frac{\varphi_{\mathbf{k}'}^*(\mathbf{r}')\varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}')\varphi_{\mathbf{k}'}(\mathbf{r})}{\varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})}.
\end{aligned}$$

Wegen des Kronecker – Deltas in der vorletzten Zeile müssen die Spinindizes α und β gleich sein!. Dies bedeutet, daß das Fock – Potential nur die Wechselwirkung spin-paralleler Teilchen beschreibt:

$$V_{Fock}^{\mathbf{k};\uparrow\uparrow}(\mathbf{r}) = - \sum_{\mathbf{k}'(occ)} \int d^3r' \frac{e^2}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} \frac{\varphi_{\mathbf{k}'}^*(\mathbf{r}')\varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}')\varphi_{\mathbf{k}'}(\mathbf{r})}{\varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})}. \quad (8.27)$$

Die entsprechende Ladungsdichte des Fock-Potentials

$$\rho_{Fock}^{\mathbf{k};\uparrow\uparrow}(\mathbf{r};\mathbf{r}') = (+e) \sum_{\mathbf{k}'(occ)} \frac{\varphi_{\mathbf{k}'}^*(\mathbf{r}')\varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}')\varphi_{\mathbf{k}'}(\mathbf{r})}{\varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})} \quad (8.28)$$

ist nicht-lokal, d.h.: ihr Wert hängt von der Aufpunktskoordinate \mathbf{r} und zusätzlich noch von einer zweiten Ortskoordinate \mathbf{r}' (und darüber hinaus noch von dem Wellenzahlvektor \mathbf{k} des betrachteten Elektrons) ab.

Alle diese exotischen Eigenschaften des Fock-Potentials zeigen deutlich, daß dieses Potential im Schema der klassischen Physik keinen Platz hat und nur quantenmechanisch erklärbar ist.

- Aus der Kombination der Gleichungen (8.21), (8.25) und (8.27) erhält man die Hartree-Fock-Gleichung

$$\left\{ -\frac{\hbar^2\nabla^2}{2m} + V_G(\mathbf{r}) + 2 \sum_{\mathbf{k}'(occ)} \int d^3r' \frac{e^2}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} |\varphi_{\mathbf{k}'}(\mathbf{r}')|^2 - \sum_{\mathbf{k}'(occ)} \int d^3r' \frac{e^2}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} \frac{\varphi_{\mathbf{k}'}^*(\mathbf{r}')\varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}')\varphi_{\mathbf{k}'}(\mathbf{r})}{\varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})} \right\} \varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \varepsilon_{\mathbf{k}} \varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}). \quad (8.29)$$

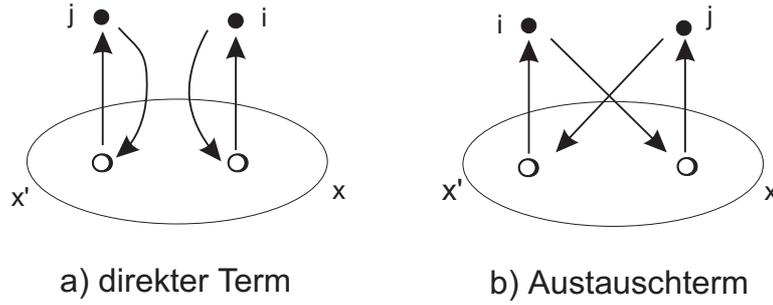


Abbildung 8.1: Zur Benennung der Hartree – Fock – Terme

8.3 Plausibilitätserklärung zu den Begriffen direkter Term und Austauschterm

In der Hartree-Fock-Theorie wird also die Elektron-Elektron-Wechselwirkung durch die Summe von zwei Termen approximiert, dem Hartree- Term und dem Fock-Term. Ersterer wird in der Literatur gewöhnlich als *direkter Term* bezeichnet, letzterer als *Austausch-(Exchange-)Term*. Der nun folgende Versuch ist keine physikalische oder mathematische Beweisführung, sondern soll nur die Bezeichnung dieser Terme plausibel machen.

Zu diesem Zweck sei die Gleichung (8.16) unter Verwendung von (8.5) nochmals ausführlich angeschrieben:

$$E_2 = \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N \int \int dx dx' V(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \times$$

$$\left\{ \underbrace{\varphi_i^*(x) \varphi_j^*(x') \varphi_i(x) \varphi_j(x') \langle \phi_0 | \hat{c}_i^\dagger \hat{c}_j^\dagger \hat{c}_j \hat{c}_i | \phi_0 \rangle}_{\text{(A)}} + \right.$$

$$\left. \underbrace{\varphi_i^*(x) \varphi_j^*(x') \varphi_j(x) \varphi_i(x') \langle \phi_0 | \hat{c}_i^\dagger \hat{c}_j^\dagger \hat{c}_i \hat{c}_j | \phi_0 \rangle}_{\text{(B)}} \right\}$$

Term A: Am Orte x wird ein Teilchen im Zustande i vernichtet, ebenso ein Teilchen j am Ort x' . Danach wird ein Teilchen j am Ort x' erzeugt und ebenso ein Teilchen i am Ort x (siehe Abb. 8.1.)

Dies ist der *direkte Term*; er führt schließlich zum *Hartree-Potential*.

Term B: Am Ort x wird ein Teilchen im Zustande j vernichtet, ebenso ein Teilchen i am Ort x' . Danach wird ein Teilchen j in x' erzeugt und ebenso ein Teilchen i am Ort x .

Dies ist der *Austausch- oder Exchange-Term*; er führt zum *Fock-Potential*.

8.4 Anwendung des Hartree-Fock-Verfahrens auf das Modell freier Elektronen (Jellium Modell)

8.4.1 Die exakte Lösung der Hartree-Fock-Gleichung

In der Hartree – Fock – Gleichung (8.29) ist der Gittereinfluß im Gitter – Elektron – Potential $V_G(\mathbf{r})$ enthalten.

Im sogenannten *Jellium Modell* (vom engl. jelly: Gelee), das bereits im Kapitel 2 über die Sommerfeld-Näherung besprochen wurde, wird nun die Gitterstruktur durch die einfachst-mögliche Näherung ersetzt, nämlich durch den *konstanten positiven Ladungshintergrund*

$$\rho_G(\mathbf{r}) \approx \rho_G = \frac{N e}{\Omega}, \quad (8.30)$$

zu dem das Elektron-Gitter-Potential

$$V_G(\mathbf{r}) = -\frac{N e^2}{\Omega} \int_{(\Omega)} \frac{d^3 r'}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}. \quad (8.31)$$

gehört. Ne ist hier die Gesamtladung aller Ionen im Grundgebiet. Bei monovalenten Metallen (einfach positiv geladene Ionen) ist N identisch der Anzahl der Valenzelektronen.

Aus Glg. (8.29) und (8.31) ergibt sich die *für das jellium-Modell* die Hartree – Fock – Gleichung

$$\left\{ -\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} - \frac{N e^2}{\Omega} \int_{(\Omega)} \frac{d^3 r'}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + 2 \sum_{\mathbf{k}'(occ)} \int_{(\Omega)} d^3 r' \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} |\varphi_{\mathbf{k}'}(\mathbf{r}')|^2 - \sum_{\mathbf{k}'(occ)} \int_{(\Omega)} d^3 r' \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \frac{\varphi_{\mathbf{k}'}^*(\mathbf{r}') \varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}') \varphi_{\mathbf{k}'}(\mathbf{r})}{\varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})} \right\} \varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \varepsilon_{\mathbf{k}}^{HF} \varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}). \quad (8.32)$$

Im folgenden wird nun gezeigt, daß das Eigenfunktionensystem dieser Hartree – Fock – Gleichung mit dem des Sommerfeld Modelles identisch ist, d.h. daß die $\varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ ebene Wellen darstellen.

Zum Beweis dieser Aussage setzt man

$$\varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \quad (8.33)$$

in die Glg. (8.32) ein und findet

$$\left\{ -\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} - \frac{N e^2}{\Omega} \int_{(\Omega)} \frac{d^3 r'}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \frac{2}{\Omega} \sum_{\mathbf{k}'(occ)} \int_{(\Omega)} d^3 r' \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} - \right.$$

$$\frac{1}{\Omega} \sum_{\mathbf{k}'(occ)} \int d^3 r' \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} e^{i(\mathbf{k}' - \mathbf{k}) \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}')} \left. \vphantom{\sum} \right\} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} = \varepsilon_{\mathbf{k}}^{HF} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}. \quad (8.34)$$

Wie man sieht, heben sich die Terme 2 und 3 in der Klammer $\{\dots\}$ weg:

$$-\frac{N e^2}{\Omega} \int_{(\Omega)} \frac{d^3 r'}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \frac{2 e^2 N}{\Omega} \frac{1}{2} \int_{(\Omega)} \frac{d^3 r'}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} = 0.$$

Nun zu den Eigenwerten $\varepsilon_{\mathbf{k}}$ von (8.34). Nachdem der Austauschterm nur von der Relativkoordinate $\mathbf{r} - \mathbf{r}'$ abhängt, kann durch eine Variablentransformation im Integral dieses Terms (bei hinlänglich großem Grundgebiet Ω) in der Form

$$\int_{(\Omega)} d^3 r' \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} e^{i(\mathbf{k}' - \mathbf{k}) \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}')} = \int_{(\Omega)} d^3 z \frac{e^2}{z} e^{-i(\mathbf{k}' - \mathbf{k}) \cdot \mathbf{z}}.$$

geschrieben werden, woraus folgt, daß der gesamte Ausdruck $\{\dots\}$ in (8.34) nicht mehr von der äußeren Ortskoordinate \mathbf{r} abhängt.

Unter Berücksichtigung von

$$-\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}$$

können die *Eigenwerte für das Jellium Modell in der Hartree-Fock-Näherung* ohne weitere Rechnung angeschrieben werden:

$$\varepsilon_{\mathbf{k}}^{HF} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} - \frac{1}{\Omega} \sum_{\mathbf{k}'(occ)} \int d^3 z \frac{e^2}{z} e^{-i(\mathbf{k}' - \mathbf{k}) \cdot \mathbf{z}} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + \varepsilon_{\mathbf{k}}^x. \quad (8.35)$$

Zusammenfassung:

- Im Falle des Jellium Modelles ist das Hartree-Fock-Problem exakt lösbar.
- Die Eigenfunktionen der Elektronen sind ebene Wellen.
- Die Energieeigenwerte sind die Summe aus den Sommerfeldeigenwerten und den Austauschenergien.
- Beim Jellium-Modell kompensieren sich die Wirkungen des positiven Hintergrundes und des Hartree-Terms der Elektronen-Elektronen-Wechselwirkung.

Nun soll die Auswertung von Glg. (8.35) skizziert werden:

$$\varepsilon_{\mathbf{k}}^x = -\frac{1}{\Omega} \sum_{\mathbf{k}'(occ)} \int d^3 z \frac{e^2}{z} e^{-i(\mathbf{k}' - \mathbf{k}) \cdot \mathbf{z}}. \quad (8.36)$$

Entwickelt man das Coulombpotential e^2/z in die Fourierreihe

$$\frac{e^2}{z} = \frac{1}{\Omega} \sum_{\mathbf{q}} e^{i\mathbf{qz}} \frac{4\pi e^2}{q^2}, \quad (8.37)$$

so ergibt sich

$$\begin{aligned} \varepsilon_{\mathbf{k}}^x &= -\frac{1}{\Omega^2} \sum_{\mathbf{k}'(occ)} \sum_{\mathbf{q}} \frac{4\pi e^2}{q^2} \underbrace{\int_{(\Omega)} d^3z e^{i(\mathbf{q}-\mathbf{k}'+\mathbf{k})\cdot\mathbf{z}}}_{= \Omega \cdot \delta_{\mathbf{q}-\mathbf{k}'+\mathbf{k},0}} \\ &= -\frac{1}{\Omega} \sum_{\mathbf{k}'(occ)} \frac{4\pi e^2}{|\mathbf{k}-\mathbf{k}'|^2}. \end{aligned} \quad (8.38)$$

Diese Summe wird gemäß Glg. (1.15) in ein Integral übergeführt:

$$\begin{aligned} \varepsilon_{\mathbf{k}}^x &= -\frac{1}{(2\pi)^3} \int_{\mathbf{k}'(occ)} d^3k' \frac{4\pi e^2}{|\mathbf{k}-\mathbf{k}'|^2} \\ &= -\frac{1}{(2\pi)^2} \int_{k'=0}^{k_F} dk' k'^2 \int_{\xi=-1}^{+1} d\xi \frac{4\pi e^2}{(k^2 + k'^2 - 2k k' \xi)}. \end{aligned}$$

Die Auswertung dieses Doppelintegrals ist kein Problem², und man erhält

$$\varepsilon_{\mathbf{k}}^x = -\frac{e^2 k_F}{2\pi} \left[2 + \frac{(k_F^2 - k^2)}{k \cdot k_F} \cdot \ln \left| \frac{k + k_F}{k - k_F} \right| \right]. \quad (8.39)$$

Für die gesamte Hartree-Fock-Energie eines Elektrons im Zustand \mathbf{k} ergibt sich somit

$$\varepsilon_{\mathbf{k}}^{HF} = \varepsilon_{|\mathbf{k}|}^{HF} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} - \frac{e^2 k_F}{2\pi} \left[2 + \frac{(k_F^2 - k^2)}{k \cdot k_F} \cdot \ln \left| \frac{k + k_F}{k - k_F} \right| \right]. \quad (8.40)$$

Abgesehen von dem – im Vergleich mit der Sommerfeld Näherung – komplizierteren analytischen Zusammenhang zwischen ε und k ist die Energie wieder nur vom Betrag von \mathbf{k} abhängig, d.h. *auch in diesem Falle liegen die besetzten \mathbf{k} -Zustände innerhalb einer Fermikugel mit dem Radius k_F .*

Will man nun die **Gesamtenergie** des Elektronensystems im *jellium* berechnen, so ist zu berücksichtigen, dass die kinetische Energie von allen Elektronen - egal welchen Spins - *getragen* wird, wohingegen die Austauschenergie nur Elektronen derselben Spinrichtung betrifft. Dementsprechend tritt in der folgenden Gleichung nur beim kinetischen Term die *Spinrentartungszahl* 2 auf, und man erhält

$$E_{total} = \underbrace{2 \sum_{\mathbf{k}(occ)} \frac{\hbar^2 k^2}{2m}}_{\text{kinetische Energie}} + \underbrace{\sum_{\mathbf{k}(occ)} \varepsilon_{\mathbf{k}}^x}_{\text{Austauschenergie}}. \quad (8.41)$$

²Details dazu s. z.B.: S. Raimes, *The Wave Mechanics of Electrons in Metals*, North-Holland, Amsterdam, 1970, S. 172.

Für die weitere Auswertung verwenden wir die Beziehungen (2.7) und (2.8) zwischen dem Fermiimpuls und der Elektronendichte bzw. dem Elektronen-Parameter r_s :

$$k_F^3 = 3\pi^2 \frac{N}{\Omega} \quad \text{und} \quad k_F = \left(\frac{9\pi}{4}\right)^{1/3} \frac{1}{r_s}.$$

Für den kinetischen Anteil in Glg. (8.41) ergibt sich

$$\begin{aligned} 2 \sum_{\mathbf{k}(occ)} \frac{\hbar^2 k^2}{2m} &= 2 \frac{\Omega}{(2\pi)^3} 4\pi \int_{k=0}^{k_F} dk k^2 \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \\ &= \Omega \frac{2\hbar^2}{5(2\pi)^2 m} k_F^5 \\ &= N \left(\frac{\Omega}{N}\right) \frac{2\hbar^2}{(2\pi)^2 5 m} \left(3\pi^2 \frac{N}{\Omega}\right) \left[\left(\frac{9\pi}{4}\right)^{1/3} \frac{1}{r_s}\right]^2 \\ &= N \left(\frac{\hbar^2}{2m}\right) \left(\frac{9\pi}{4}\right)^{2/3} \frac{3}{5 r_s^2}. \end{aligned} \quad (8.42)$$

Die Auswertung des Austausch-Terms in Glg. (8.41)

$$\sum_{\mathbf{k}(occ)} \varepsilon_{\mathbf{k}}^x = -\frac{e^2 k_F}{\pi} \sum_{\mathbf{k}(occ)} \left[2 + \frac{k_F^2 - k^2}{k k_F} \ln \left| \frac{k + k_F}{k - k_F} \right| \right]$$

ist etwas mühsamer und soll hier nicht im Detail durchgeführt werden:

$$\begin{aligned} \sum_{\mathbf{k}(occ)} \varepsilon_{\mathbf{k}}^x &= -\frac{e^2 \Omega}{4\pi^3} k_F^4 \\ &= -N \frac{\Omega}{N} \frac{e^2}{4\pi^3} \left(3\pi^2 \frac{N}{\Omega}\right) \left[\left(\frac{9\pi}{4}\right)^{1/3} \frac{1}{r_s}\right] \\ &= N (-1) \left(\frac{9\pi}{4}\right)^{1/3} \frac{3e^2}{4\pi r_s}. \end{aligned} \quad (8.43)$$

Die Gesamtenergie eines freien Elektronen-Systems in der Hartree-Fock-Näherung lautet demnach

$$E_{total} = N \left\{ \left(\frac{\hbar^2}{2m}\right) \left(\frac{9\pi}{4}\right)^{2/3} \frac{3}{5 r_s^2} - \left(\frac{9\pi}{4}\right)^{1/3} \frac{3e^2}{4\pi r_s} \right\}. \quad (8.44)$$

Diese Beziehung wollen wir noch in Einheiten umschreiben, welche dem Problem adäquater sind: nimmt man nämlich die Größe r_s in Einheiten von Bohrschen Längen a_0 ($a_0 = 0.529 \cdot 10^{-10}$ m; Radius der ersten Bohrschen Elektronenbahn um den Wasserstoffkern) und verwendet man gleichzeitig

$$a_0 = \frac{\hbar^2}{m e^2},$$

so ergibt sich für die Gesamtenergie pro Elektron

$$\frac{E_{total}}{N} = \frac{e^2}{2a_0} \left\{ \left(\frac{9\pi}{4} \right)^{2/3} \frac{3}{5(r_s/a_0)^2} - \left(\frac{9\pi}{4} \right)^{1/3} \frac{3}{2\pi(r_s/a_0)} \right\}.$$

Der Vorfaktor $e^2/2a_0$ entspricht der atomaren Energieeinheit von 1 Rydberg (= 13.6 eV; Energie des Wasserstoff Elektrons auf der ersten Bohrschen Bahn). Man kann also abschließend schreiben:

$$\frac{E_{total}}{N} = \frac{2.21}{(r_s/a_0)^2} - \frac{0.916}{r_s/a_0} \quad [\text{Ryd}]. \quad (8.45)$$

8.4.2 Die physikalische Bedeutung des Austauschterms

In (8.28) wurde eine nicht-lokale Austausch-Ladungsdichte definiert, die im folgenden für das *jellium*-Modell ausgewertet werden soll:

$$\rho_x^{\mathbf{k};\uparrow\uparrow}(\mathbf{r}; \mathbf{r}') = (+e) \frac{1}{\Omega} \sum_{\mathbf{k}'(occ)} e^{i(\mathbf{k}'-\mathbf{k})\cdot(\mathbf{r}-\mathbf{r}')}. \quad (8.46)$$

Man sieht unmittelbar, daß im *jellium*-Fall das Potential nur von der Relativkoordinate zwischen den wechselwirkenden Teilchen abhängt:

$$\rho_x^{\mathbf{k};\uparrow\uparrow}(\mathbf{r}; \mathbf{r}') = \rho_x^{\mathbf{k};\uparrow\uparrow}(\mathbf{r} - \mathbf{r}'). \quad (8.47)$$

Die weitere analytische Auswertung von (8.46) ist der Berechnung von $\varepsilon_{\mathbf{k}}^x$ sehr ähnlich. Wieder wird $\sum_{\mathbf{k}(occ)} \dots$ in ein Integral $(\Omega/(2\pi)^3) \int d^3r' \dots$ umgewandelt, und das entstehende Dreifach-Integral kann zum folgenden Ausdruck reduziert werden:

$$\rho_x^{\mathbf{k}}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') = \frac{2e}{(2\pi)^2} \frac{e^{-i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{r}-\mathbf{r}')}}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \int_{k'=0}^{k_F} dk' k' \sin(k'|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|).$$

Die analytische Auswertung dieses Integrals führt zum Resultat

$$\rho_x^{\mathbf{k}}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') = \frac{2e}{(2\pi)^2} e^{-i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{r}-\mathbf{r}')} \frac{\sin(k_F|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) - k_F|\mathbf{r} - \mathbf{r}'| \cos(k_F|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|^3}. \quad (8.48)$$

Diese Ladungsdichte ist

- nicht kugelsymmetrisch um \mathbf{r} ,
- eine Funktion von \mathbf{k} ,
- komplexwertig.

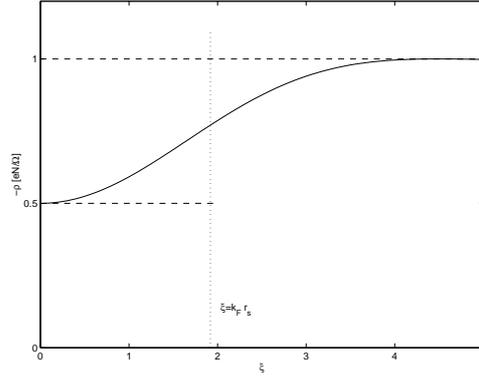


Abbildung 8.2: Ladungsdichte in der Umgebung eines Elektrons

Für die folgende Diskussion ist es von Vorteil, die Gleichung (8.48) durch eine *Mittelung über alle besetzten \mathbf{k} -Zustände* zu vereinfachen:

$$\begin{aligned}\overline{\rho_x}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') &= \frac{2}{N} \sum_{\mathbf{k}(occ)} \rho_x^{\mathbf{k}}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \\ &= 2 \frac{\Omega}{N} \frac{1}{(2\pi)^3} \int_{\mathbf{k}(occ)} d^3k \rho_x^{\mathbf{k}}(\mathbf{r} - \mathbf{r}')\end{aligned}$$

bzw. wegen $k_F^3 = 3\pi^2 (N/\Omega)$:

$$\overline{\rho_x}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') = \frac{3}{4\pi k_F^3} \int_{\mathbf{k}(occ)} d^3k \rho_x^{\mathbf{k}}(\mathbf{r} - \mathbf{r}'). \quad (8.49)$$

Das Ergebnis dieses Mittelungsprozesses ist die reelle und bzgl. der Koordinate $\mathbf{r}-\mathbf{r}'$ kugelsymmetrische Ladungsdichte

$$\overline{\rho_x}(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) = \frac{eN}{2\Omega} 9 \left[\frac{\sin(k_F |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) - k_F |\mathbf{r} - \mathbf{r}'| \cos(k_F |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|)}{k_F^3 |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|^3} \right]^2, \quad (8.50)$$

und die gesamte Ladungsdichte in der Umgebung eines bestimmten Elektrons lautet somit

$$\begin{aligned}\rho_{ges} &= \rho_{Hartree} + \overline{\rho_x} \\ &= -\frac{eN}{\Omega} + \frac{eN}{2\Omega} 9 \left(\frac{\sin \xi - \xi \cos \xi}{\xi^3} \right)^2\end{aligned} \quad (8.51)$$

mit

$$\xi = k_F |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|.$$

Wie Abb. 8.2 zeigt, ist in der unmittelbaren Umgebung eines Elektrons die Ladungsdichte auf die Hälfte des Durchschnittswertes abgesenkt. Diese Absenkung kommt dadurch zustande, daß im Umfeld eines Elektrons die Aufenthaltswahrscheinlichkeit spinparalleler Teilchen stark vermindert ist. Man

kann sich das (ungefähr) so vorstellen, daß jedes Elektron stets von einer Kugel vom Radius r_s umgeben ist, innerhalb der kein spinparalleles Elektron vorkommt. Weil diese Kugel vom Austauschterm der Hartree – Fock – Potentials herrührt, heißt sie *Austauschkugel (Fermi hole)*.

- *Das Austauschpotential trägt der Tatsache Rechnung, daß sich spinparallele Fermionen nicht am selben Ort befinden können. Es stellt somit die Berücksichtigung des Pauliprinzips im Vielteilchensystem dar. Das Austauschpotential ist also ein rein quantenmechanisches Phänomen, welches klassisch nicht interpretiert werden kann!*

8.4.3 Die Slater-Näherung für das Austauschpotential

Im vorigen Abschnitt wurde für die Summe aller Austauschenergien der Einteilchenzustände

$$\sum_{\mathbf{k}(\text{occ})} \varepsilon_{\mathbf{k}}^x = -\frac{e^2 \Omega}{4\pi^3} k_F^4$$

erhalten. Mittelt man diesen Ausdruck über die $N/2$ besetzten Orbitalzustände, schreibt man also

$$\overline{\varepsilon^x} = \frac{2}{N} \sum_{\mathbf{k}(\text{occ})} \varepsilon_{\mathbf{k}}^x = -\frac{2 e^2 \Omega}{4\pi^3 N} k_F^4,$$

so erhält man unter Berücksichtigung von $k_F^3 = 3\pi^2 (N/\Omega)$

$$\overline{\varepsilon^x} = -\frac{2 e^2 \Omega}{4\pi^3 N} 3\pi^2 \frac{N}{\Omega} \left(3\pi^2 \frac{N}{\Omega} \right)^{1/3} = -3 e^2 \left(\frac{3}{8\pi} \frac{N}{\Omega} \right)^{1/3}, \quad (8.52)$$

wobei N/Ω die gesamte Elektronendichte im *jellium*-Modell ist.



John C. Slater (1900-1976).

Slaters Vorschlag (1951) geht nun dahin, diese mittlere Austauschenergie *als Näherung für das Austauschpotential in der Hartree-Fock-Gleichung* auch für allgemeine Vielteilchensysteme zu nehmen, wobei anstelle der *jellium*-Dichte N/Ω die konkrete, ortsabhängige Gesamtelektronendichte

$$n_{el}(\mathbf{r}) = 2 \sum_{\mathbf{k}(occ)} |\varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})|^2 \quad (8.53)$$

zu setzen ist:

$$V_{Fock}^{\mathbf{k};\uparrow\uparrow}(\mathbf{r}) \approx V_{Slater}(\mathbf{r}) = -3 e^2 \left(\frac{3}{8\pi} n_{el}(\mathbf{r}) \right)^{1/3}. \quad (8.54)$$

- Man nennt eine derartige Näherung, bei der die komplizierte Ortsabhängigkeit des Fock'schen Austauschpotentials durch eine Funktion approximiert wird, die ausschließlich durch die am Aufpunkt \mathbf{r} existierende Elektronendichte bestimmt ist, eine „Lokale-Dichte-Näherung“ (*local density approximation* LDA).

Die Hartree-Fock-Gleichung lautet demnach in der Slater-Näherung

$$\left\{ -\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} + V_G(\mathbf{r}) + e^2 \int d^3 r' \frac{n_{el}(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} - 3 e^2 \left(\frac{3}{8\pi} n_{el}(\mathbf{r}) \right)^{1/3} \right\} \varphi_{\nu}(\mathbf{r}) = \varepsilon_{\nu} \varphi_{\nu}(\mathbf{r}), \quad (8.55)$$

wobei ν die entsprechenden, zum Problem passenden Quantenzahlen bedeuten.

In dieser Form ist die Hartree-Fock-Gleichung seit ihrer Publikation im Jahr 1951 in manchen Gebieten der Physik (vor allem in der Atomphysik) sehr erfolgreich angewendet worden.

Diesen Erfolgen stehen aber einige problematische Punkte gegenüber:

1. Die Slater'sche Austausch-Näherung ist eine weitgehend intuitive Idee dieses Autors und hat in diesem Sinne keine theoretische Basis.
2. Die offensichtlichen Erfolge der LDA-Näherung (8.54) sind nur schwer verständlich, wenn man z.B. bedenkt, daß die sehr signifikante Impulsabhängigkeit des Fock'schen Potentials einfach „wegemittelt“ wurde!

8.5 Grundlagen der Dichtefunktional-Theorie



Pierre C. Hohenberg
(geb. 1934 Neuilly)

Walter Kohn
(geb. 1923 Wien)
Nobelpreis 1998

Lu J. Sham
(geb. 1938 HongKong)

Ein wesentlicher Aspekt der *Hartree-Fock-Slater*-Gleichung (8.55) besteht darin, daß man mittels der aus dieser Schrödingergleichung erhaltenen Einteilchen-Wellenfunktionen $\varphi_\nu(\mathbf{r})$ und -Energien ϵ_ν näherungsweise die *Grundzustandsenergie des Vielteilchensystems* berechnen kann. Entscheidend dabei ist, daß der in (8.55) auftretende Hamilton-Operator ein sogenanntes *effektives* Einteilchenpotential

$$V_{eff}(\mathbf{r}) = V_G(\mathbf{r}) + e^2 \int d^3r' \frac{n_{el}(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} - 3e^2 \left(\frac{3}{8\pi} n_{el}(\mathbf{r}) \right)^{1/3} \quad (8.56)$$

enthält, welches - abgesehen vom Gitterpotential $V_G(\mathbf{r})$ - ausschließlich von der Gesamtelektronendichte $n_{el}(\mathbf{r})$ (8.53) bestimmt wird. Was allerdings beim Hartree-Term eine exakte Beschreibung darstellt, funktioniert beim Austausch-Term nur unter Verwendung der sehr weitgehenden Slater'schen Näherung (8.54).

Es stellt sich nun die folgende Frage:

- *Ist es prinzipiell möglich, die Austausch-Wechselwirkung bzw. Wechselwirkungsterme, die über den Hartree-Fock-Ansatz hinausgehen, in Form eines effektiven Einteilchenpotentials als Funktion von $n_{el}(\mathbf{r})$ so geschickt zu beschreiben, daß man aus den resultierenden $\varphi_\nu(\mathbf{r})$ und ϵ_ν die exakte Grundzustandsenergie E_0 berechnen kann?*

Die Theorie, welche diese Frage positiv beantwortet und damit Ansätze wie die Slater'sche Näherung (8.54) auf eine sichere theoretische Basis stellt, ist die berühmte Dichtefunktional-Theorie (*density functional theory* DFT), die im wesentlichen in den folgenden beiden Publikationen begründet wurde:

P. Hohenberg and W. Kohn, *Inhomogeneous Electron Gas*, Phys. Rev. **136**, B 864 (1964).

W. Kohn and L.J. Sham, *Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects*, Phys. Rev. **140**, A 1133 (1965).

Anmerkung in eigener Sache: Die nun folgende knappe Darstellung der DFT folgt in den Grundzügen dem Abschnitt 5.8 des Buches von G. Czycholl, *Theoretische Festkörperphysik*, Vieweg-Verlag, Braunschweig, 2000.

Die Grundidee der DFT beruht auf den folgenden Überlegungen:

- Um die Grundzustandsenergie E_0 eines aus N Teilchen bestehenden Elektronensystems zu erhalten, muß man im Prinzip die stationäre Schrödingergleichung dieses Vielteilchenproblems mit dem Hamiltonoperator

$$\hat{H} = \sum_{j=1}^N \left(-\frac{\hbar^2 \nabla_j^2}{2m} \right) + \sum_{j=1}^N v(\mathbf{r}_j) + \frac{1}{2} \underbrace{\sum_{\substack{1 \dots N \\ i,j \\ i \neq j}}}_{i \neq j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} = \hat{T} + \hat{V} + \hat{U} \quad (8.57)$$

lösen, wobei $v(\mathbf{r})$ das vorgegebene externe Einteilchenpotential darstellt. Der entsprechende Eigenzustand $\Psi_0(x_1, \dots, x_N)$ mit der kleinsten Eigenenergie ist der gesuchte Grundzustand³.

- Da die komplizierte, antisymmetrische Grundzustands-Wellenfunktion Ψ_0 nicht zur Verfügung steht, ist es sinnvoll, an deren Stelle die entsprechende *Grundzustands-Teilchendichte* $n_0(\mathbf{r})$ zu betrachten, die mit Ψ_0 in folgender Beziehung steht:

$$\begin{aligned} n_0(\mathbf{r}) &= \int d^4x_1 \cdots \int d^4x_N \Psi_0^*(x_1, \dots, x_N) \sum_{i=1}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \Psi_0(x_1, \dots, x_N) \\ &= \langle \Psi_0 | \sum_{i=1}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) | \Psi_0 \rangle . \end{aligned} \quad (8.58)$$

Mittels dieser Relation kann man auch den Erwartungswert des externen Potentials \hat{V} bzgl. der Grundzustands-Wellenfunktion in der folgenden Form schreiben⁴:

$$\langle \Psi_0 | \hat{V} | \Psi_0 \rangle = \int d^3r v(\mathbf{r}) n_0(\mathbf{r}) . \quad (8.59)$$

Andererseits gilt natürlich auch

$$E_0 = \langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_0 \rangle . \quad (8.60)$$

³ x steht für die Orts- und Spinkoordinaten.

⁴Versuchen Sie selbst, die Gleichung (8.59) zu verifizieren.

- Die Gleichungen (8.58) und (8.60) bedeuten, daß die Grundzustandsdichte und die Grundzustandsenergie Funktionale der Grundzustands-Wellenfunktion sind:

$$n_0(\mathbf{r}) = n_0[|\Psi_0 \rangle], \quad (8.61)$$

$$E_0 = E_0[|\Psi_0 \rangle]. \quad (8.62)$$

- Es war nun die Idee von Hohenberg und Kohn, die beiden obigen Ausdrücke im folgenden Sinn zu kombinieren:

Wenn die Grundzustands-Wellenfunktion $|\Psi_0 \rangle$ des Operators \hat{H} die entsprechenden Größen $n_0(\mathbf{r})$ und E_0 determiniert, so verbindet sie gleichsam diese Größen, d.h., die Energie E_0 ist ein Funktional der Teilchendichte $n_0(\mathbf{r})$:

$$E_0 = E_0[n_0(\mathbf{r})]. \quad (8.63)$$

Dieses Funktional stellt eine enorme Vereinfachung für die Lösung des Vielteilchenproblems dar, denn die *trial function*, welche E_0 minimalisieren soll, ist nicht mehr eine Wellenfunktion mit $3N$ Ortskoordinaten und N Spinkoordinaten, sondern nur mehr eine Ortsfunktion mit der Nebenbedingung

$$\int d^3r n(\mathbf{r}) = N. \quad (8.64)$$

Allerdings stellt sich bei der Glg. (8.63) sofort die Frage, ob der Zusammenhang zwischen $n_0(\mathbf{r})$ und E_0 eindeutig ist. Dies ist nur dann gegeben, wenn beide Zuordnungen (8.61) und (8.62) eindeutig in folgendem Sinne sind:

- es gibt *eine und nur eine* Grundzustands-Wellenfunktion Ψ_0 eines N -Teilchen-Operators \hat{H} , welche zur Grundzustands-Dichte $n_0(\mathbf{r})$ „gehört“,
- es gibt *eine und nur eine* Grundzustands-Wellenfunktion Ψ_0 eines N -Teilchen-Operators \hat{H} , welche zur Grundzustands-Energie E_0 „gehört“.

Die zweite der obigen Aussagen ist in jedem Fall richtig, wenn man annimmt (was in sehr vielen konkreten Fällen der Fall ist), daß der gesuchte Vielteilchen-Grundzustand E_0 *nicht entartet* ist.

Die Erfüllung der ersten obigen Bedingung ist hingegen nicht so einfach zu zeigen. Es war der zentrale Punkt der grundlegenden Arbeit von Hohenberg und Kohn (1964), die Gültigkeit auch dieser Aussage durch das

Hohenberg-Kohn-Theorem

zu beweisen.

Man kann daher zusammenfassen:

- Die Grundzustandsenergie E_0 ist ein eindeutiges Funktional der Grundzustandsdichte $n_0(\mathbf{r})$.
- Allerdings gilt das Hohenberg-Kohn-Theorem nur für den elektronischen Grundzustand. Aussagen der DFT über angeregte Zustände sind daher nur unter Einschränkungen möglich.
- Diejenige Teilchendichte $n_0(\mathbf{r})$, für die das Energie-Dichte-Funktional $E[n(\mathbf{r})]$ sein absolutes Minimum annimmt, ist die Grundzustands-Teilchendichte und der zugehörige Wert des Funktionals

$$E_0 = E[n_0(\mathbf{r})]$$

die Grundzustands-Energie von \hat{H} .

Das zu lösende Variationsproblem lautet demnach

$$\delta E[n(\mathbf{r})] = 0, \quad (8.65)$$

wobei die Nebenbedingung

$$\int d^3r n(\mathbf{r}) = N \quad (8.66)$$

zu berücksichtigen ist. Dies kann - wie üblich - durch einen Lagrangeparameter μ geschehen, was zur Gleichung

$$\delta \left\{ E[n(\mathbf{r})] - \mu \left(\int d^3r n(\mathbf{r}) - N \right) \right\} = 0 \quad (8.67)$$

führt. Zu variieren ist dabei auf der Menge aller möglichen Teilchendichten $n(\mathbf{r})$, die über Glg. (8.58)

$$n(\mathbf{r}) = \langle \Psi | \sum_{i=1}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) | \Psi \rangle$$

aus einem N -Teilchen-Zustand $|\Psi\rangle$ bestimmbar sind.

Um in der Theorie weiterzukommen, muß man nun das Energie-Dichte-Funktional genauer diskutieren. Dazu schreibt man es zunächst entsprechend dem Hamilton-Operator (8.57) als Summe von drei Funktionalen an:

$$E[n(\mathbf{r})] = T[n(\mathbf{r})] + V[n(\mathbf{r})] + U[n(\mathbf{r})] \quad (8.68)$$

Von diesen drei Termen ist nur der zweite Term (das Dichtefunktional des externen Potentials) bereits „erledigt“ [s. Glg. (8.59)]:

$$V[n(\mathbf{r})] = \int d^3r v(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}). \quad (8.69)$$

Vom zweiten Term (dem Dichtefunktional der Elektron-Elektron-Wechselwirkung) wissen wir nur (aus der Hartree-Fock-Theorie), daß diese Wechselwirkung aus der klassisch-elektrostatischen Hartree-Wechselwirkung und aus der quantenmechanischen Austausch-Wechselwirkung besteht. Geht man bei der Entwicklung der Elektronentheorie - durch die Einbeziehung von sogenannten *Korrelationstermen* - über Hartree-Fock hinaus, so kann man vorläufig nur schreiben:

$$U[n(\mathbf{r})] = \frac{e^2}{2} \int d^3r \int d^3r' \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + E_x[n(\mathbf{r})] + E_c[n(\mathbf{r})]. \quad (8.70)$$

- Es ist Ihnen sicher aufgefallen, daß in den bisherigen Ausführungen zum Thema DFT kein einziges Mal der Begriff „Einteilchenfunktionen“ verwendet wurde: es war immer nur von der Teilchendichte die Rede.

Wie steht es nun mit dem Dichtefunktional der kinetischen Energie? Um dieses Problem in den Griff zu bekommen, geht man vom nicht-wechselwirkenden Elektronengas aus. Wie Sie wissen, kann in diesem Fall die Vielteilchen-Wellenfunktion exakt durch die Slater-Determinante

$$\Psi(x_1, \dots, x_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det \{ \psi_i(x_j) \} \quad (8.71)$$

dargestellt werden. Die entsprechende Teilchendichte lautet einfach

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(\mathbf{r})|^2, \quad (8.72)$$

und das zugehörige „Dichtefunktional“ hat die Form

$$T[n(\mathbf{r})] = \sum_{i=1}^N \int d^3r \psi_i^*(\mathbf{r}) \left(-\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} \right) \psi_i(\mathbf{r}). \quad (8.73)$$

Zur Erinnerung: die Gleichungen (8.71)-(8.73) gelten streng für ein wechselwirkungsfreies System.

Nun kommt ein wichtiger und problematischer Punkt:

Man nimmt an, daß auch für wechselwirkende Elektronensysteme die Gleichungen (8.71)-(8.73) gelten.

Zitat aus G. Czycoll, *Theoretische Festkörperphysik*, S. 167:

Man setzt damit implizit voraus, daß die noch unbekannte Grundzustands-Teilchendichte des wechselwirkenden Hamilton-Operators auch Teilchendichte zu einem noch unbekanntem effektiven Einteilchen-Hamilton-Operator sein kann. Dies ist allerdings nicht sicher, für Wellenfunktionen zumindest gilt es ja nicht. Auch wenn es möglich ist, die exakte Grundzustands-Dichte durch Einteilchen-Wellenfunktionen darzustellen, ist nicht sicher, daß sich die kinetische Energie in der gleichen Weise wie beim wechselwirkungsfreien System durch diese Einteilchen-Wellenfunktionen darstellen läßt. Der obige Ansatz für das Funktional der kinetischen Energie soll trotzdem benutzt werden, dann halt mit bestmöglich bestimmten Einteilchen-Wellenfunktionen, und Korrekturen zur kinetischen Energie, die letztlich auch Konsequenzen der Elektron-Elektron-Wechselwirkung sein müssen, können mit in das auch noch unbestimmte Austausch-Korrelationspotential gesteckt werden.

Das Energie-Dichte-Funktional eines wechselwirkenden, aus N Teilchen bestehendes Elektronengases wird demnach durch die beiden folgenden Gleichungen beschrieben:

$$\begin{aligned} E[n(\mathbf{r})] &= \sum_{i=1}^N \int d^3r \psi_i^*(\mathbf{r}) \left(-\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} \right) \psi_i(\mathbf{r}) + \int d^3r v(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) + \\ &+ \frac{e^2}{2} \int d^3r \int d^3r' \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + E_x[n(\mathbf{r})] + E_c[n(\mathbf{r})] \end{aligned} \quad (8.74)$$

und

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (8.75)$$

mit den Normierungsbedingungen

$$\int d^3r |\psi_i(\mathbf{r})|^2 = 1. \quad (8.76)$$

Der Zusammenhang zwischen $n(\mathbf{r})$ und den $\psi_i(\mathbf{r})$ gibt uns nun die Möglichkeit, den Energieausdruck (8.74) nicht bzgl. der Dichte, sondern bzgl. der noch unbekanntem Einteilchen-Wellenfunktionen $\psi_i(\mathbf{r})$ zu variieren. Dies führt zum Variationsproblem

$$\delta_{\psi_i^*} \left\{ E[n(\mathbf{r})] - \sum_{j=1}^N \epsilon_j \left(\int d^3r |\psi_j(\mathbf{r})|^2 - 1 \right) \right\} = 0, \quad (8.77)$$

und die Ausführung dieser Variation ergibt die sogenannte Kohn-Sham-Gleichung

$$\left\{ -\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} + v(\mathbf{r}) + e^2 \int d^3 r' \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \frac{\delta E_x[n(\mathbf{r})]}{\delta n(\mathbf{r})} + \frac{\delta E_c[n(\mathbf{r})]}{\delta n(\mathbf{r})} \right\} \psi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \psi_i(\mathbf{r}). \quad (8.78)$$

Natürlich ist ihnen die Ähnlichkeit dieser Vorgangsweise mit dem Hartree-Fock-Verfahren aufgefallen. In beiden Fällen erhält man eine Einteilchen-Schrödingergleichung mit einem *effektiven* Einteilchen-Potential.

Bei der Kohn-Sham-Gleichung lautet dieses effektive Potential

$$v_{eff}(\mathbf{r}) = v(\mathbf{r}) + e^2 \int d^3 r' \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \frac{\delta E_x[n(\mathbf{r})]}{\delta n(\mathbf{r})} + \frac{\delta E_c[n(\mathbf{r})]}{\delta n(\mathbf{r})}. \quad (8.79)$$

Vergleichen Sie dieses Potential mit dem effektiven Potential in der Hartree-Fock-Gleichung (8.22):

$$v_{eff-HF}^{(i;\uparrow\uparrow)}(\mathbf{r}) = v(\mathbf{r}) + e^2 \int d^3 r' \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} - \frac{1}{2} \sum_{j=1}^N \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \frac{\psi_i^*(\mathbf{r}') \psi_i(\mathbf{r}') \psi_j(\mathbf{r})}{\psi_i(\mathbf{r})}. \quad (8.80)$$

Zurück zur Kohn-Sham-Gleichung (8.78): diese ist formal exakt unter der Bedingung, daß alle Einflüsse von Austausch und Korrelation sowie alle Wechselwirkungsbeiträge zur kinetischen Energie durch die (noch unbekannt)en Funktionale $E_x[n(\mathbf{r})]$ und $E_c[n(\mathbf{r})]$ korrekt beschrieben werden. Weiters muß gewährleistet sein, daß sich die Elektronendichte in der Form (8.75) darstellen läßt.

Beachten Sie bitte, daß die Eigenfunktionen $\psi_i(\mathbf{r})$ bzw. die Eigenenergien ϵ_i in der KS-Gleichung nur Hilfsgrößen sind, um die Dichte zu bestimmen, und - streng genommen - keine direkte physikalische Bedeutung haben.

In der Praxis ist dies freilich nicht so: die ϵ_i bzw. $\psi_i(\mathbf{r})$ aus der KS-Gleichung werden durchaus als mehr oder minder gute Approximationen für das tatsächliche Verhalten der Elektronen im Festkörper angesehen, aus denen sich wichtige Grundzustands-Eigenschaften berechnen lassen, wie z.B. die Fermifläche, die Impulsverteilung der Elektronen usw.

Was die numerische Auswertung der KS-Gleichung betrifft, so muß diese natürlich iterativ erfolgen, weil man zur Berechnung des KS-Operators in Glg. (8.78) genau jene Größen benötigt, die man erst durch Lösung der KS-Gleichung zur Verfügung hat. Dieser Iterationsprozess - welcher der Hartree-Fock-Iteration sehr ähnlich ist - ist im folgenden schematisch dargestellt:

Die Variation der LDA-Näherung bzgl. der Dichtefunktion $n(\mathbf{r})$ ergibt sich daraus zu

$$\frac{\delta E_x^{(LDA)}}{\delta n(\mathbf{r})} = \epsilon_x(n(\mathbf{r})) + n(\mathbf{r}) \left. \frac{d\epsilon_x(n)}{dn} \right|_{n=n(\mathbf{r})}. \quad (8.82)$$

Die Funktion $\epsilon_x(n)$ kann direkt der Hartree-Fock-Theorie des homogenen Elektronengases (*jellium*) entnommen werden. Aus der Gleichung (8.44) folgt sofort

$$\frac{E_x}{N} = \epsilon_x^{hom} = - \left(\frac{9\pi}{4} \right)^{1/3} \frac{3e^2}{4\pi} \frac{1}{r_s}.$$

Verwendet man die Beziehung (2.8),

$$\frac{1}{r_s} = \left(\frac{4\pi}{3} \right)^{1/3} n^{1/3},$$

so erhält man daraus

$$\epsilon_x^{hom} = - \frac{3e^2}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3} n^{1/3}. \quad (8.83)$$

Setzt man diesen Ausdruck in die Glg. (8.82) ein, so ergibt sich nach kurzer Rechnung

$$\frac{\delta E_x^{(LDA)}}{\delta n(\mathbf{r})} \equiv v_x^{KSG}(\mathbf{r}) = -2e^2 \left(\frac{3}{8\pi} n(\mathbf{r}) \right)^{1/3}. \quad (8.84)$$

Diese LD-Näherung für das Austauschpotential wird in der Literatur als *Kohn-Sham-Gaspar-Potential* bezeichnet. Wie man durch einen Vergleich mit Glg. (8.54) ersehen kann, gilt

$$v_x^{KSG}(\mathbf{r}) = \frac{2}{3} V_{Slater}(\mathbf{r}). \quad (8.85)$$

Die aus der DFT resultierende LD-Näherung für das Austauschpotential ist also um ein Drittel kleiner als die intuitive Slater'sche Näherung.

Auch für das Dichtefunktional der Korrelationsenergie $E_c[n(\mathbf{r})]$ läßt sich unter Verwendung entsprechender Ergebnisse für das homogene Elektronengas eine LD-Näherung herleiten. Da Korrelationseffekte im Elektronengas nicht zum Thema dieser LV gehören, will ich diese hier nicht im Detail behandeln⁵. Ich möchte aber im folgenden zumindest die am häufigsten verwendete LD-Näherung präsentieren, bei welcher der Austausch- und der Korrelationsterm zu einem Ausdruck zusammengefaßt werden:

$$\frac{\delta E_x[n(\mathbf{r})]}{\delta n(\mathbf{r})} + \frac{\delta E_c[n(\mathbf{r})]}{\delta n(\mathbf{r})} \approx v_{xc}^{VWN}(\mathbf{r}) = -3e^2 \alpha[n(\mathbf{r})] \left(\frac{3}{8\pi} n(\mathbf{r}) \right)^{1/3}, \quad (8.86)$$

⁵Ich verweise in diesem Zusammenhang auf meine LV 515.471 *Elektronentheorie des Festkörpers*.

wobei VWN für die Autoren-Namen Vosko, Wilk und Nusair⁶ steht: in diesem Ausdruck ist $\alpha[n(\mathbf{r})]$ eine Interpolationsfunktion der Monte-Carlo-Resultate für die Korrelationsenergie im homogenen Elektronengas von Ceperley und Alder⁷.

Zusammenfassend kann also die folgende Kohn-Sham-Gleichung angeschrieben werden, die bis heute in zahlreichen theoretischen Untersuchungen über Elektronen in Festkörpern verwendet wird:

$$\left\{ -\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} + v(\mathbf{r}) + e^2 \int d^3 r' \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + v_{xc}^{VWN}(\mathbf{r}) \right\} \psi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \psi_i(\mathbf{r}). \quad (8.87)$$

⁶S. H. Vosko, L. Wilk, and M. Nusair, *Can. J. Phys.* **58**, 1200 (1980).

⁷D. M. Ceperley and B. J. Alder, *Phys. Rev. Lett.* **45**, 566 (1980).

8.6 Versagen des Hartree-Fock-Verfahrens

In diesem Abschnitt sollen Ergebnisse der Hartree-Fock-Theorie der Sommerfeld-Theorie bzw. experimentellen Ergebnissen gegenübergestellt werden.

8.6.1 Energie-Wellenzahl-Dispersion und Bandbreite

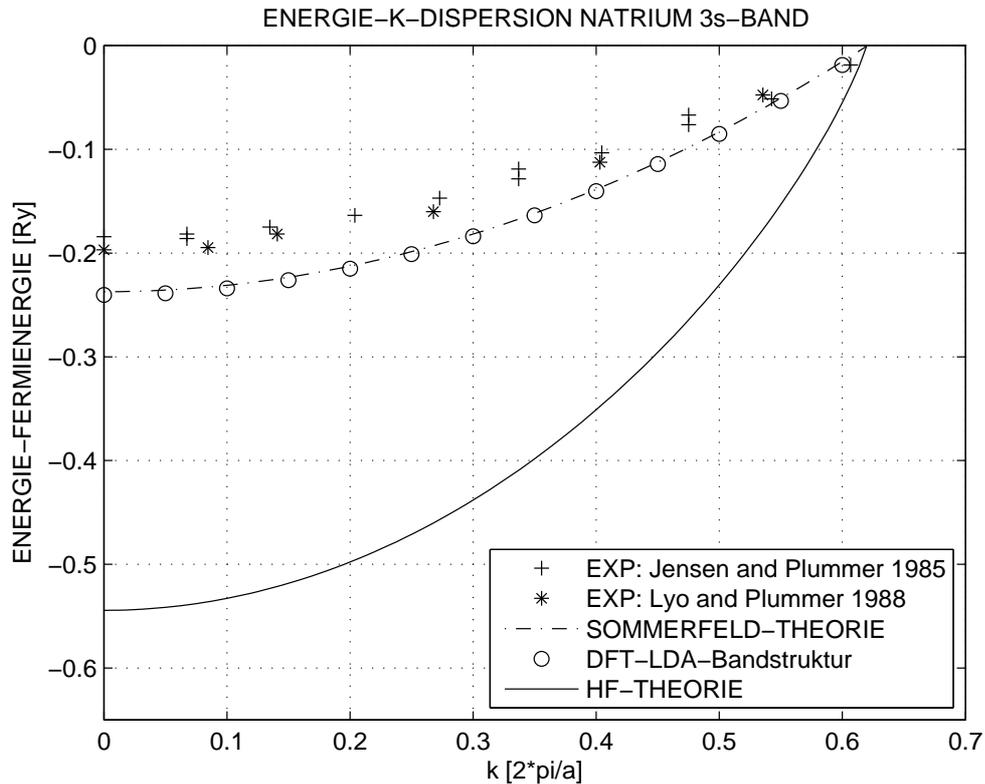


Abbildung 8.3: Das 3s-Valenzband der Elektronen im Natrium-Metall.

Die obige Abbildung zeigt eine Zusammenfassung verschiedener Resultate bzgl. der Energie-Wellenzahl-Abhängigkeit des 3s-Valenzbandes von Elektronen in metallischem Natrium. Die Abszisse zeigt die Wellenzahlen k in Einheiten $2\pi/a$ (a = Gitterkonstante), und die Ordinate zeigt die Energien der 3s-Elektronen in *Rydberg*-Einheiten⁸. Energie=0 bedeutet die Fermienergie, d.h., mit der oberen Kante des Bildes endet der besetzte Energiebereich der Elektronen.

Man weiß aus zahlreichen Untersuchungen, daß die Alkalimetalle, insbesondere Natrium, Valenzelektronen haben, die „fast-freie“ (*nearly-free*) Teilchen

⁸Zur Erinnerung: 1 Rydberg (Ry) entspricht 13.6 eV.

darstellen. Das heißt weiters, daß das Valenzelektronengas in Na dem theoretischen Modell eines homogenen Elektronengases (*jellium*) sehr nahe kommt und daher sehr gut geeignet ist, die Qualität von *jellium*-Theorien zu testen.

Beginnen wir mit dem Experiment: ohne auf die Details einzugehen, kann die sogenannte „winkel-aufgelöste Photoemissions-Spektroskopie“ (*angle-resolved photoemission spectroscopy* ARPES) als die gegenwärtig leistungsfähigste Methode bezeichnet werden, wenn es darum geht, die $E - k$ -Dispersion von Elektronenbändern in Kristallen zu messen⁹. Die Ergebnisse zweier ARPES-Messungen^{10 11} des 3s-Valenzbandes im Natrium sind durch Sterne und Pluszeichen dargestellt.

Abgesehen von unvermeidlichen Meßungenauigkeiten liefern die Experimente sehr deutlich die zu erwartende parabelförmige $E - k$ -Bandkurve. Der besetzte Energiebereich (die Bandbreite) beträgt etwa 0.19-0.20 Ry (= 2.6-2.7 eV).

Das erste theoretische Modell, das getestet werden soll, ist das Sommerfeld-Modell. Das entsprechende Valenzband (das natürlich wegen $E(k) \propto k^2$ exakt eine Parabel ist) hat eine Breite von 0.2372 Ry (= 3.23 eV) und ist deutlich, nämlich mehr als 20 Prozent, breiter als das per ARPES gemessene Band.

Dieser deutliche Unterschied zwischen Experiment und Sommerfeld-Theorie kommt natürlich daher, daß diese Theorie (1) kein realistisches Gitterpotential enthält und (2) die Elektron-Elektron-Wechselwirkung komplett vernachlässigt. Um das zu untersuchen, wurde für die Abb. 8.3 das 3s-Valenzband in Na auch mit einem modernen Bandstrukturprogramm berechnet, das auf der im vorigen Abschnitt besprochenen DFT-LDA-Methode beruht [s. die Kohn-Sham-Gleichung (8.87)]. Das Ergebnis dieser Rechnung (die Kreise in der Abbildung) ist eine fast perfekte Übereinstimmung mit dem Sommerfeld-Ergebnis. Dieses Resultat bestätigt das *jellium-like behavior* von metallischem Natrium.

Bei einer Diskussion der bisherigen Ergebnisse liegt die Vermutung nahe, daß die Unterschiede zwischen Experiment und Theorie darin bestehen, daß die Elektron-Elektron-Wechselwirkung *weder in der Sommerfeld-Näherung noch in der DFT-LD-Näherung* korrekt beschrieben wurde. Dies ist auf den ersten Blick verwunderlich, weil ja die DFT-LDA-Gleichung (8.87) den Austausch-Korrelationsterm $v_{xc}(\mathbf{r})$ enthält. Offenbar ist aber die dabei verwendete lokale-Dichte-Approximation (die u. a. die k -Abhängigkeit von Austausch- und Korrelationspotential „wegmittelt“) keine sehr gute Näherung.

Weil nun beim Na die *jellium*-Näherung offenbar sehr gut funktioniert, liegt es nahe, die $E - k$ -Dispersionskurve der Na-3s-Valenzzustände mittels der Gleichung (8.40) zu berechnen. erinnern Sie sich: diese Gleichung gibt die Dispersion zwar nur für *jellium*, aber dafür unter Verwendung des exakten

⁹Diese und andere Meßmethoden werden im Kapitel „Streuexperimente“ des Skriptums „Theoretische Festkörperphysik - Bandstrukturmethoden“ ausführlich behandelt.

¹⁰E. Jensen and E. W. Plummer, Phys. Rev. Lett. **55**, 1912 (1985).

¹¹I. Lyo and E. W. Plummer, Phys. Rev. Lett. **60**, 1558 (1988).

Austauschpotentials. Das entsprechende Ergebnis sehen Sie in Abb. 8.3 unter „HF-THEORIE“, und es stellt eine herbe Enttäuschung dar! Durch die Einbeziehung des exakten Austauschpotentials anstelle der k -gemittelten LD-Näherung kommt es anstelle der erhofften Verschmälerung (*narrowing*) des 3s-Bandes zu einer grotesken Verbreiterung: die erhaltene Bandbreite ist beinahe dreimal so groß wie die experimentelle Bandbreite.

8.6.2 Zustandsdichte

Die Zustandsdichte $N(\varepsilon)$ eines Elektronengases wurde im Abschnitt 2.3 dieses Skriptums durch die allgemein gültige Beziehung

$$N(\varepsilon) = \frac{d\nu(\varepsilon)}{d\varepsilon}$$

definiert. Dabei stellt $\nu(\varepsilon)$ die Gesamtzahl aller Elektronenzustände bis (einschließlich) zur Energie ε dar. Diese Gleichung kann wie folgt umgewandelt werden:

$$N(\varepsilon) = \frac{d\nu(\varepsilon(k))}{dk} \frac{dk}{d\varepsilon} = \frac{\frac{d\nu(k)}{dk}}{\frac{d\varepsilon(k)}{dk}}.$$

Für *kugelsymmetrische* Fermiflächen ist $\frac{d\nu(k)}{dk}$ leicht zu bestimmen:

$$\nu(k) = \sum_{\substack{\mathbf{k}' \\ (|\mathbf{k}'| \leq k)}} 1 = \frac{\Omega}{(2\pi)^3} \int_{k'=0}^k d^3k' = \frac{\Omega}{(2\pi)^3} \frac{4\pi k^3}{3}.$$

Daraus folgt

$$\frac{d\nu(k)}{dk} = \frac{2\Omega}{(2\pi)^2} k^2, \quad (8.88)$$

und die entsprechende Zustandsdichte lautet

$$N(\varepsilon) = \frac{2\Omega}{(2\pi)^2} \frac{k^2}{\left(\frac{d\varepsilon(k)}{dk}\right)}, \quad (8.89)$$

wobei $\varepsilon(k)$ die gültige Energie-Wellenzahl-Relation (Dispersionsrelation) darstellt.

Setzt man für $\varepsilon(k)$ das Hartree-Fock-Ergebnis für *jellium* (8.40) ein, so ergibt sich

$$N^{HF}(\varepsilon) = \frac{2\Omega}{(2\pi)^2} \frac{k^2}{\frac{\hbar^2}{m}k - \frac{e^2}{2\pi} \left[\frac{2k_F}{k} - \left(1 + \frac{k_F^2}{k^2}\right) \ln \left| \frac{k+k_F}{k-k_F} \right| \right]}. \quad (8.90)$$

Für die Sommerfeld-Näherung ist im Nenner der obigen Gleichung nur der erste Term maßgebend, und man erhält

$$N^{So}(\varepsilon) = \frac{\Omega}{(2\pi)^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right) k$$

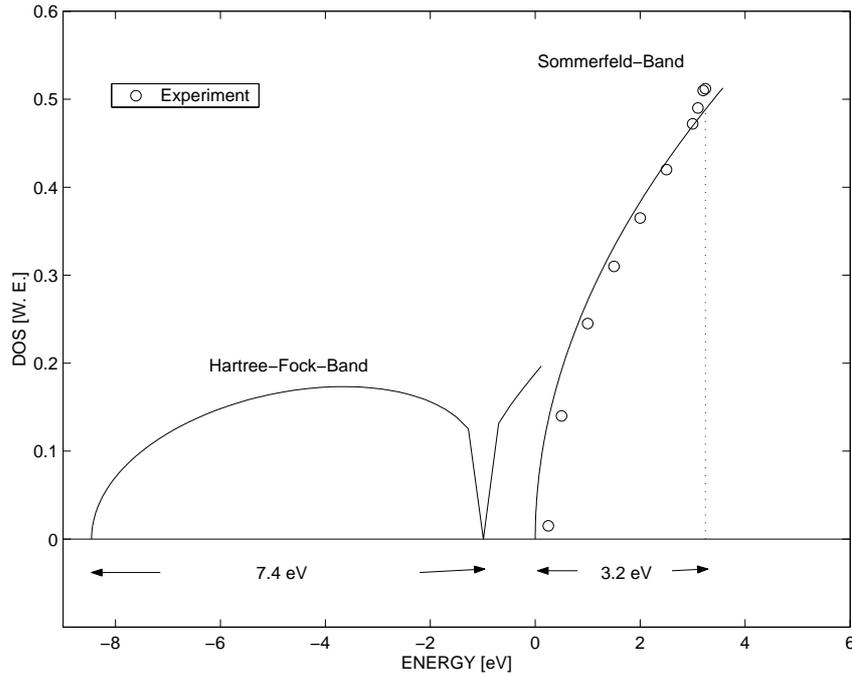


Abbildung 8.4: Elektronen-Zustandsdichte in metallischem Natrium.

bzw. wegen

$$\varepsilon(k) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \quad \text{und} \quad k = \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{1/2} \varepsilon^{1/2}$$

den bereits bekannten Ausdruck [s.Glg. (2.13)]

$$N^{So}(\varepsilon) = \frac{\Omega}{4\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \varepsilon^{1/2}.$$

Das HF-Ergebnis (8.90) läßt sich nicht so geschlossen als Funktion von ε darstellen, weil keine analytische Umkehrfunktion von $\varepsilon^{HF}(k)$ existiert. In diesem Fall müssen also die Funktionen (8.40) und (8.90) simultan ausgewertet werden.

Abb. 8.4 zeigt nun die Ergebnisse einer solchen Rechnung für metallisches Natrium ($k_F = 0.92 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-1}$) zusammen mit einer experimentell erhaltenen Dichtekurve (Emissionsverteilung weicher Röntgenstrahlung, s. Abschnitt 3.4 dieses Skriptums). Wie man sieht, unterscheidet sich die Zustandsdichteverteilung $N(\varepsilon)$ in der Hartree-Fock-Näherung stark von der $N(\varepsilon)$ -Kurve nach der Sommerfeldtheorie. Das Hartree-Fock-Band ist, als Folge der durch die Austausch-Wechselwirkung verminderten (positiven) Elektron-Elektron-Wechselwirkung, in den negativen Energiebereich verschoben, was eine durchaus plausible Änderung darstellt.

Ansonsten aber fällt der Vergleich Theorie-Experiment in allen wichtigen Punkten *zuungunsten* der Hartree-Fock-Theorie aus:

1. Bandbreite: Darüber wurde bereits bei der Diskussion von Abb. 8.3 gesprochen. Nun folgen dazu einige Formeln:

Unter der Bandbreite versteht man die Energiedifferenz zwischen dem niedrigsten ($k = 0$) und dem höchsten ($k = k_F$) besetzten Elektronenzustand.

Die Sommerfeld-Bandbreite lautet demnach einfach

$$\Delta \varepsilon^{So} = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m}.$$

Nach der Hartree-Fock-Theorie erhält man hingegen unter Verwendung der Glg. (8.40):

$$\varepsilon_{k=0}^{HF} = -4 \frac{e^2 k_F}{2\pi} \quad \text{wegen} \quad \lim_{k \rightarrow 0} \frac{k_F^2 - k^2}{k k_F} \ln \left| \frac{k + k_F}{k - k_F} \right| = 2,$$

und für

$$\varepsilon_{k=k_F}^{HF} = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m} - 2 \frac{e^2 k_F}{2\pi} \quad \text{wegen} \quad \lim_{k \rightarrow k_F} \frac{k_F^2 - k^2}{k k_F} \ln \left| \frac{k + k_F}{k - k_F} \right| = 0.$$

Es ergibt sich somit eine Hartree-Fock-Bandbreite von

$$\Delta \varepsilon^{HF} = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m} + \frac{e^2 k_F}{\pi}. \quad (8.91)$$

$\Delta \varepsilon^{HF}$ ist also um $e^2 k_F / \pi$ größer als $\Delta \varepsilon^{So}$, was zu der bereits diskutierten starken Diskrepanz zwischen Theorie und Experiment führt.

2. Form der $N(\varepsilon)$ -Kurve: Auch hier favorisieren die experimentellen Daten eindeutig die Sommerfeld-Theorie! Insbesondere zeigt die Hartree-Fock-Theorie auf der Oberfläche der Fermikugel ein Verschwinden der Elektronenzustandsdichte. Ein derartiges Verhalten steht aber in diametralem Gegensatz zu allen experimentellen Befunden!

Zusammenfassung:

Die Ergebnisse zeigen ganz klar, daß die Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment bei der Sommerfeld-Theorie viel besser ist als bei der Hartree-Fock-Theorie.

Eine realistische theoretische Beschreibung von Metallen muß bei der Berücksichtigung der Elektron-Elektron-Wechselwirkung über die Hartree-Fock-Näherung hinausgehen!

8.6.3 Gründe für das Versagen der Hartree-Fock–Theorie

Im letzten Abschnitt wurde gezeigt, daß die Hartree-Fock–Theorie völlig unglaubwürdige Ergebnisse bzgl. der Bandbreite und der Zustandsdichte von Valenzelektronenbändern in einfachen Metallen liefert.

Wo liegen die Gründe für dieses Versagen?

In der Hartree-Fock–Näherung wird die Coulomb-Wechselwirkung der Elektronen untereinander im wesentlichen dadurch beschrieben, daß das Verhalten eines typischen Teilchens im Potentialfeld aller übrigen Teilchen untersucht wird (Hartree-Potential). Nirgends aber ist in dieser Theorie berücksichtigt, daß jedes Elektron als geladenes Teilchen natürlich seine Umgebung durch die abstoßende Wirkung auf die übrigen Elektronen verändert, *daß also die Bewegungen des betrachteten Teilchens und der übrigen Teilchen auf Grund der Coulomb-Wechselwirkung korreliert sind.*

Man könnte nun argumentieren, daß eine Teilchen-Teilchen–Korrelation durch den Fock’schen Austauschterm ja durchaus in die Rechnung einbezogen worden sei. Dem ist jedoch entgegenzuhalten, daß dieser Austausch-Korrelation zwischen spinparallelen Fermionen nicht die Coulomb-Wechselwirkung zugrunde liegt, sondern das Pauliprinzip!

Die Ursache des Versagens der Hartree-Fock–Theorie liegt in der Vernachlässigung der Coulomb – Korrelation.

Leider ist die Einbeziehung von Coulomb-Korrelationseffekten selbst im Falle des *jellium*-Modells eine äußerst schwierige Sache, die im Rahmen dieser Lehrveranstaltung nicht behandelt werden kann¹².

¹²Ich verweise in diesem Zusammenhang nochmals auf meine LV 515.471 *Elektronentheorie des Festkörpers*, wo diese Korrelationseffekte eine Hauptrolle spielen.