

6. Elektron-Elektron-Wechselwirkung

Im vergangenen Kapitel haben wir die Wechselwirkung der Elektronen untereinander zunächst vernachlässigt; in der statistischen Behandlung haben wir dann das Pauliprinzip berücksichtigt. Eine wichtige Konsequenz der Wechselwirkung zwischen Elektronen, die Antisymmetrie der Wellenfunktion, ist dabei noch nicht berücksichtigt worden.

Es geht in diesem Kapitel darum, den zweiten Teil des Hamiltonoperators

$$H = H_0 + H_1, H_0 = \sum_{i=1}^{N_e} h_i = \sum_{i=1}^{N_e} \frac{\vec{p}_i^2}{2m} + \sum_{i=1}^{N_e} V(\vec{r}_i), H_1 = \sum_{i < j} u(\vec{r}_i - \vec{r}_j) \quad (6.1)$$

näherungsweise zu behandeln, wobei es sich bei $u(\vec{r}_i - \vec{r}_j)$ entweder um das nackte Coulombpotential

$$u(\vec{r}_i - \vec{r}_j) = \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (6.2)$$

handelt oder um eine effektive, abgeschirmte Wechselwirkung.

6.1 Besetzungszahldarstellung für Fermionen

Für die bisherige Behandlung des Hamiltonoperators (6.1) haben wir die sogenannte 1. Quantisierung verwendet. Das impliziert, bei Berücksichtigung der Antisymmetrie der Wellenfunktion, das Arbeiten mit Slaterdeterminanten, das sehr umständlich ist. Daher geht man in den Vielteilchenrechnungen der Festkörpertheorie in der Regel zur 2. Quantisierung über und arbeitet in der Besetzungszahldarstellung.

Slaterdeterminante

Angenommen, wir können das Einteilchenproblem exakt lösen, d.h. für das i -te Elektron gilt

$$h_i |k_\alpha\rangle^{(i)} = \varepsilon_{k_\alpha} |k_\alpha\rangle^{(i)} \quad (6.3)$$

oder in Ortsdarstellung

$$\mathfrak{h}_i \varphi_{\mathbf{k}_\alpha}(\vec{\mathbf{r}}_i) = \left(\frac{\vec{\mathbf{p}}_i^2}{2\mathfrak{m}} + V(\vec{\mathbf{r}}_i) \right) \varphi_{\mathbf{k}_\alpha}(\vec{\mathbf{r}}_i) = \varepsilon_{\mathbf{k}_\alpha} \varphi_{\mathbf{k}_\alpha}(\vec{\mathbf{r}}_i) \quad (6.4)$$

mit einem vollständigen Satz von Einteilchenquantenzahlen $\mathbf{k}_\alpha = (\mathbf{l}, \vec{\mathbf{k}}, \sigma)$ der Blochzustände. Das Pauliprinzip besagt nun, dass physikalisch nur der Teilraum des Produktraums von N_e Einteilchen-Hilberträumen realisiert ist, der aus den in den Teilchenindizes total antisymmetrischen Wellenfunktionen besteht. Eine Basis dieses N_e -Teilchen-Hilbertraums bilden die Slaterdeterminanten, die man wie folgt aus Einteilchenbasiszuständen zusammensetzt:

$$\begin{aligned} |\psi_{\mathbf{k}_1, \dots, \mathbf{k}_{N_e}}(1 \dots N_e)\rangle &= \frac{1}{\sqrt{N_e!}} \sum_{\mathbf{P} \in \mathcal{S}_{N_e}} (-1)^{\chi_{\mathbf{P}}} |\mathbf{k}_{\mathbf{P}(1)}\rangle^{(1)} \dots |\mathbf{k}_{\mathbf{P}(N_e)}\rangle^{(N_e)} \\ &= \frac{1}{\sqrt{N_e!}} \det \begin{pmatrix} |\mathbf{k}_1\rangle^{(1)} & \dots & |\mathbf{k}_1\rangle^{(N_e)} \\ \vdots & & \vdots \\ |\mathbf{k}_{N_e}\rangle^{(1)} & \dots & |\mathbf{k}_{N_e}\rangle^{(N_e)} \end{pmatrix} = \frac{1}{\sqrt{N_e!}} \det(|\mathbf{k}_\alpha\rangle^{(i)}) \end{aligned} \quad (6.5)$$

wobei \mathbf{P} die Elemente der Permutationsgruppe \mathcal{S}_{N_e} von N_e Elementen bezeichnet, und $\chi_{\mathbf{P}}$ ist der Charakter der Permutation (Zahl der Transpositionen, die zur Permutation führen). Der Produktzustand

$$|\mathbf{k}_1\rangle^{(1)} |\mathbf{k}_2\rangle^{(2)} \dots |\mathbf{k}_{N_e}\rangle^{(N_e)}$$

bedeutet, dass Teilchen 1 im Zustand \mathbf{k}_1 ist, Teilchen 2 im Zustand \mathbf{k}_2 usw.; aber da die Teilchen ununterscheidbar sind, muss es gleichgültig sein, welches Teilchen im Zustand $\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2$ usw. ist, und daher muss über alle möglichen Permutationen summiert werden. Die Slaterdeterminanten eignen sich nun als Basis des N_e -Teilchen-Hilbertraums $\mathcal{H}_{\mathcal{A}}(N_e)$, auch wenn nicht alle Zustände dieses Hilbertraums einer einzelnen Slaterdeterminanten entsprechen.

Fockraum

Man kann nun die durch die Slaterdeterminanten beschriebene Basis von $\mathcal{H}_{\mathcal{A}}(N_e)$ auch in der Besetzungszahldarstellung aufschreiben, bei der einfach angegeben wird, wie viele der ununterscheidbaren N_e -Teilchen im Zustand \mathbf{k}_α sind; allerdings muss die Summe über alle Besetzungszahlen N_e ergeben. Diese Einschränkung kann man loswerden, indem man nicht genau in N_e -Teilchen-Hilbertraum arbeitet sondern im Fockraum

$$\mathcal{H}_{\mathcal{A}, \text{Fock}} = \mathcal{H}_{\mathcal{A}}(0) \oplus \mathcal{H}_{\mathcal{A}}(1) \oplus \dots \oplus \mathcal{H}_{\mathcal{A}}(N_e) \oplus \dots \quad (6.6)$$

der also als direkte Summe über Hilberträume für alle möglichen Teilchenzahlen definiert ist. Lässt man im Hilbertraum eine beliebige Anzahl von (hier: identischen) Teilchen zu so nennt man diesen (Produkt-) Raum den **Fockraum**. Man kann nun “Absteige-” und “Aufsteigeoperatoren” zwischen Segmenten des Fockraums mit verschiedenen Teilchenzahlen definieren. Diese Operatoren erzeugen und vernichten Teilchen; man nennt sie demzufolge die **Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren**. Sie spielen eine zentrale Rolle bei allen ernsthaften Rechnungen innerhalb der Quantenmechanik. Der Fockraum wird immer explizit oder implizit den großkanonischen Behandlungen zugrunde gelegt. Im folgenden notieren wir die wesentlichen Beziehungen für Fermionen und Bosonen; daher schreiben wir einfach \mathbf{N} für die Zahl der Teilchen.

Ausgangspunkt ist die Darstellung von \mathbf{N} -Teilchenzuständen. Sei eine diskrete, geordnete Einteilchenbasis gegeben: $|1\rangle, |2\rangle, \dots$, wobei \mathbf{i} in $|\mathbf{i}\rangle$ für einen Satz von Einteilchenquantenzahlen $(\vec{\mathbf{u}}\mathbf{k}\sigma)_i$ steht. Die Normierung ist $\langle \mathbf{i} | \mathbf{j} \rangle = \delta_{ij}$. Es lassen sich alle \mathbf{N} -Teilchenzustände darstellen durch Superposition von

$$\mathbf{P}_{\pm}(|r_1\rangle|r_2\rangle \dots |r_N\rangle) \quad (6.7)$$

wobei \mathbf{P}_+ für Bosonen symmetrisiert und \mathbf{P}_- für Fermionen antisymmetrisiert. Explizit haben wir

$$\mathbf{P}_-(|r_1\rangle|r_2\rangle \dots |r_N\rangle) = \frac{1}{\sqrt{\mathbf{N}!}} \sum_{\mathbf{P} \in \mathbf{S}_{\mathbf{N}}} (-1)^{\mathbf{P}} |r_{\mathbf{P}(1)}\rangle |r_{\mathbf{P}(2)}\rangle \dots |r_{\mathbf{P}(\mathbf{N})}\rangle \quad (6.8)$$

und

$$\mathbf{P}_+(|r_1\rangle|r_2\rangle \dots |r_N\rangle) = \frac{1}{\sqrt{\mathbf{N}!n_1!n_2!\dots}} \sum_{\mathbf{P} \in \mathbf{S}_{\mathbf{N}}} |r_{\mathbf{P}(1)}\rangle |r_{\mathbf{P}(2)}\rangle \dots |r_{\mathbf{P}(\mathbf{N})}\rangle \quad (6.9)$$

wobei \mathbf{P} alle Permutationen durchläuft und n_i die Zahl der Einteilchenzustände $|\mathbf{i}\rangle$ im Produkt bezeichnet.

Eine äquivalente Charakterisierung der (Basis-)Zustände ist in der Besetzungszahldarstellung möglich:

$$|\{\mathbf{n}\}\rangle \equiv |\mathbf{n}_1, \mathbf{n}_2, \dots\rangle := \mathbf{P}_{\pm}(|1\rangle \dots |1\rangle |2\rangle \dots |2\rangle \dots) \quad (6.10)$$

(Offensichtlich muss für Fermionen $n_i \in \{0, 1\}$ gelten). $|\{\mathbf{n}\}\rangle$ steht also für einen vollständigen Satz von Besetzungszahlen für alle Einteilchenzustände.

Ein weiterer Schritt zur ökonomischen Darstellung ist die Einführung von Teilchen-Erzeugern und -Vernichtern: c_i^\dagger , c_i . Dies geschieht hier zunächst für Fermionen, das Ergebnis für Bosonen zitieren wir unten. c_i und c_i^\dagger seien durch die Wirkung auf die Basiszustände wie folgt definiert:

$$\begin{aligned} c_i|\{\mathbf{n}\}\rangle &= c_i|\dots n_i \dots\rangle = (-1)^{\sum_{j=1}^{i-1} n_j} |\dots (n_i - 1) \dots\rangle \\ c_i^\dagger|\{\mathbf{n}\}\rangle &= c_i^\dagger|\dots n_i \dots\rangle = (-1)^{\sum_{j=1}^{i-1} n_j} |\dots (n_i + 1) \dots\rangle \end{aligned} \quad (6.11)$$

Zur Notation: c_i^\dagger ist tatsächlich zu c_i adjungiert:

$$\begin{aligned} \langle\{\mathbf{m}\}|c_i|\{\mathbf{n}\}\rangle &= \begin{cases} (-1)^{\sum_{j<i} n_j}, & \text{falls } m_i = n_i - 1, m_j = n_j \text{ für } j \neq i, \\ 0, & \text{sonst} \end{cases} \\ \langle\{\mathbf{n}\}|c_i^\dagger|\{\mathbf{m}\}\rangle &= \begin{cases} (-1)^{\sum_{j<i} m_j}, & \text{falls } n_i = m_i + 1, n_j = m_j \text{ für } j \neq i, \\ 0, & \text{sonst} \end{cases} \end{aligned} \quad (6.12)$$

Bemerkung: c_i bildet total antisymmetrische N -Teilchenzustände auf total antisymmetrische $(N-1)$ -Teilchenzustände ab; c_i^\dagger wirkt “umgekehrt”: Vernichter bzw. Erzeuger.

Für die Teilchenoperatoren gelten die wichtigen Antikommutatorregeln:

$$[c_i, c_j]_+ = c_i c_j + c_j c_i = 0 \quad (6.13)$$

und dann auch

$$[c_i^\dagger, c_j^\dagger]_+ = c_i^\dagger c_j^\dagger + c_j^\dagger c_i^\dagger = 0 \quad (6.14)$$

Begründung: Wir nehmen $i < j$ an (sonst vertauscht man die Benennung, $i = j$ ist klar):

$$\begin{aligned} c_i c_j |\{\mathbf{n}\}\rangle &= c_i (-1)^{\nu_j} |\dots (n_j - 1) \dots\rangle \\ &= (-1)^{\nu_i + \nu_j} |\dots (n_i - 1) \dots (n_j - 1) \dots\rangle \\ c_j c_i |\{\mathbf{n}\}\rangle &= c_j (-1)^{\nu_i} |\dots (n_i - 1) \dots\rangle \\ &= (-1)^{\nu_j - 1 + \nu_i} |\dots (n_i - 1) \dots (n_j - 1) \dots\rangle \end{aligned} \quad (6.15)$$

Dabei ist $\nu_i = \sum_{j=1}^{i-1} 1$ usw. Ferner gilt

$$[c_i, c_j^\dagger]_+ = \delta_{ij} \quad (6.16)$$

Begründung: Wir nehmen $i < j$ an (sonst vertauscht man wieder die Benennung); analog zu oben findet man

$$c_i c_j^\dagger |\{\mathbf{n}\}\rangle = (-1)^{\nu_i + \nu_j} |\dots (n_i - 1) \dots (n_j + 1) \dots\rangle$$

$$c_j c_i |\{\mathbf{n}\}\rangle = (-1)^{\nu_j - 1 + \nu_i} |\dots (\mathbf{n}_i - 1) \dots (\mathbf{n}_j + 1) \dots\rangle \quad (6.17)$$

d.h. für $i \neq j$ antivertauschen c_i und c_j^\dagger . Nun sei $i = j$:

$$\begin{aligned} c_i c_i^\dagger |\{\mathbf{n}\}\rangle &= \begin{cases} |\{\mathbf{n}\}\rangle, & \text{falls } \mathbf{n}_i = 0, \\ 0, & \text{falls } \mathbf{n}_i = 1, \end{cases} \\ c_i^\dagger c_i |\{\mathbf{n}\}\rangle &= \begin{cases} 0, & \text{falls } \mathbf{n}_i = 0, \\ |\{\mathbf{n}\}\rangle, & \text{falls } \mathbf{n}_i = 1, \end{cases} \end{aligned} \quad (6.18)$$

Aus der Summe dieser beiden Gleichungen folgt

$$(c_i c_i^\dagger + c_i^\dagger c_i) |\{\mathbf{n}\}\rangle = |\{\mathbf{n}\}\rangle \curvearrowright [c_i, c_i^\dagger]_+ = 1.$$

Definieren wir nun das Vakuum als

$$|0\rangle := |00 \dots 0 \dots\rangle \quad (6.19)$$

dann folgt

$$|\{\mathbf{n}\}\rangle = (c_1^\dagger)^{n_1} (c_2^\dagger)^{n_2} \dots |0\rangle, \quad (6.20)$$

also für N-Teilchenzustände erhalten wir

$$c_{r_1}^\dagger c_{r_2}^\dagger \dots c_{r_N}^\dagger |0\rangle, \quad (6.21)$$

Man hat also die Korrespondenz, am Beispiel von zwei Teilchen:

$$|\psi_{k_1 k_2}(12)\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} |k_1\rangle & |k_1\rangle \\ |k_2\rangle & |k_2\rangle \end{vmatrix} \leftrightarrow c_1^\dagger c_2^\dagger |0\rangle \quad (6.22)$$

$$|\psi_{k_1 k_2}(21)\rangle = -|\psi_{k_1 k_2}(12)\rangle \leftrightarrow c_2^\dagger c_1^\dagger |0\rangle = -c_1^\dagger c_2^\dagger |0\rangle \quad (6.23)$$

Sowohl bei der Slaterdeterminante in 1. Quantisierung wie in 2. Quantisierung ist die Antisymmetrie der Wellenfunktion gewährleistet.

Insbesondere folgt daraus für Fermionen

$$c_1^\dagger c_1^\dagger |0\rangle = -c_1^\dagger c_1^\dagger |0\rangle = 0$$

D.h.: *Zwei Fermionen können nicht die gleichen Quantenzahlen haben.*

Für Bosonen halten wir kurz die Definitionen fest

$$\begin{aligned} c_i |\dots \mathbf{n}_i \dots\rangle &= \sqrt{\mathbf{n}_i} |\dots (\mathbf{n}_i - 1) \dots\rangle \\ c_i^\dagger |\dots \mathbf{n}_i \dots\rangle &= \sqrt{\mathbf{n}_i + 1} |\dots (\mathbf{n}_i + 1) \dots\rangle \end{aligned} \quad (6.24)$$

sowie die Kommutatorrelationen

$$\begin{aligned} [c_i, c_j] &= [c_i^\dagger, c_j^\dagger] = 0 \\ [c_i, c_j^\dagger] &= \delta_{ij} \end{aligned} \quad (6.25)$$

Teilchenzahloperator

Aus den Vertauschungsrelationen folgt zudem, dass der Operator $n_i = c_i^\dagger c_i$ (für Bosonen: $n_i = b_i^\dagger b_i$) der Teilchenzahloperator ist: Für Fermionen gilt

$$\begin{aligned} n_i |\dots (n_i = 0) \dots\rangle &= c_i^\dagger c_i |\dots (n_i = 0) \dots\rangle = 0 \\ n_i |\dots (n_i = 1) \dots\rangle &= c_i^\dagger c_i c_i^\dagger |\dots (n_i = 1) \dots\rangle \\ &= c_i^\dagger (1 - c_i^\dagger c_i) |\dots (n_i = 0) \dots\rangle = |\dots (n_i = 1) \dots\rangle. \end{aligned} \quad (6.26)$$

Basiswechsel

Gehen wir von einer Einteilchenbasis $|i\rangle$ zu $|\tilde{i}\rangle$ über, also durch Einschieben eines Einsoperators

$$\tilde{c}_j^\dagger |0\rangle \equiv |\tilde{j}\rangle = \sum_i |i\rangle \langle i|\tilde{j}\rangle = \sum_i \langle i|\tilde{j}\rangle c_i^\dagger |0\rangle, \quad (6.27)$$

so gehen aus c_i die Operatoren \tilde{c}_j gemäß

$$\boxed{\tilde{c}_j^\dagger = \sum_i \langle i|\tilde{j}\rangle c_i^\dagger, \quad \tilde{c}_j = \sum_i \langle \tilde{j}|i\rangle c_i} \quad (6.28)$$

hervor.

Operatoren in 2. Quantisierung

Wir haben bisher eine diskrete Einteilchenbasis $|i\rangle$ betrachtet. Wir wollen nun Feldoperatoren $\hat{\Phi}(\vec{x})$ über die Einteilchenzustände zum Ortsoperator und analog $c_{\vec{k}}$ zum Impulsoperator definieren:

$$\begin{aligned} \hat{\Phi}(\vec{x}) &= \sum_i \langle \vec{x}|i\rangle c_i \\ c_{\vec{k}} &= \sum_i \langle \vec{k}|i\rangle c_i = \int d^3x \langle \vec{k}|\vec{x}\rangle \sum_i \langle \vec{x}|i\rangle c_i = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \int d^3x e^{-i\vec{k}\cdot\vec{x}} \hat{\Phi}(\vec{x}) \end{aligned} \quad (6.29)$$

Dabei wurde ein Einheitsoperator $\mathbb{1} = \int d^3\mathbf{x} |\vec{x}\rangle\langle\vec{x}|$ eingefügt. Außerdem ist

$$\hat{\Phi}(\vec{x}) = \int d^3\mathbf{k} \sum_i \langle\vec{x}|\vec{k}\rangle\langle\vec{i}|i\rangle c_i = \int d^3\mathbf{k} \langle\vec{x}|\vec{k}\rangle c_{\vec{k}} = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \int d^3\mathbf{k} e^{i\vec{k}\cdot\vec{x}} c_{\vec{k}} \quad (6.30)$$

Feldoperatoren zum Ortsoperator $\hat{\Phi}(\vec{x})$ ($\hat{\Phi}^\dagger(\vec{x})$) vernichten (erzeugen) ein Teilchen am Ort \vec{x} (während Vernichter/Erzeuger c_i , c_i^\dagger das für ein Teilchen in einem bestimmten Einteilchenzustand tun. Es gelten die Antivertauschungsrelationen

$$\begin{aligned} [\hat{\Phi}(\vec{x}), \hat{\Phi}(\vec{y})]_+ &= [\hat{\Phi}^\dagger(\vec{x}), \hat{\Phi}^\dagger(\vec{y})]_+ = 0, \\ [\hat{\Phi}(\vec{x}), \hat{\Phi}^\dagger(\vec{y})]_+ &= \sum_{i,j} \langle\vec{x}|i\rangle\langle j|\vec{y}\rangle [c_i, c_j^\dagger]_+ \\ &= \sum_i \langle\vec{x}|i\rangle\langle i|\vec{y}\rangle = \langle\vec{x}|\vec{y}\rangle = \delta^3(\vec{x} - \vec{y}) \end{aligned} \quad (6.31)$$

und analog für $c_{\vec{k}}$.

Bemerkung: für Systeme mit endlichem Volumen V definiert man $\hat{\Phi}(\vec{x})$ und $c_{\vec{k}}$ wie oben, dabei variiert \vec{x} kontinuierlich über V und \vec{k} ist quantisiert mit zugehörigem Volumen $d^3\mathbf{k} = \frac{(2\pi)^3}{V}$. Umtransformieren von $\hat{\Phi}(\vec{x})$ auf $c_{\vec{k}}$ mit $\langle\mathbf{x}|\mathbf{k}\rangle = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{x}}$. Die (Anti) Kommutatorrelationen gelten wie oben notiert, das δ -Symbol für Operatoren $c_{\vec{k}}$, $c_{\vec{k}}^\dagger$ wird zum Kronecker-Delta.

Darstellung von Zuständen

Sei $|\psi\rangle$ ein N -Teilchenzustand, dann lässt sich $|\psi\rangle$ schreiben als

$$|\psi\rangle = \frac{1}{N!} \int d^3\mathbf{x}_1 \dots d^3\mathbf{x}_N \psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N) \hat{\Phi}^\dagger(\vec{x}_1) \dots \hat{\Phi}^\dagger(\vec{x}_N) |0\rangle \quad (6.32)$$

mit einer Funktion $\psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N)$ die o.B.d.A. total (anti-) symmetrisch gewählt sei. Wir erinnern uns dazu, dass

$$P_-(|\vec{x}_1\rangle|\vec{x}_2\rangle \dots |\vec{x}_N\rangle) =: |\vec{x}_1\vec{x}_2 \dots \vec{x}_N\rangle = \hat{\Phi}^\dagger(\vec{x}_1) \hat{\Phi}^\dagger(\vec{x}_2) \dots \hat{\Phi}^\dagger(\vec{x}_N) |0\rangle \quad (6.33)$$

Offenbar ist die Funktion $\psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N)$ gerade die Wellenfunktion in 2. Quantisierung.

[Man sieht auch durch Anwenden der (Anti-) Kommutatorregeln, dass $\langle \vec{y}_1 \vec{y}_2 \dots \vec{y}_N | \psi \rangle = \psi(\vec{y}_1, \vec{y}_2, \dots, \vec{y}_N)$:

$$\begin{aligned} \langle \vec{y}_1 \vec{y}_2 \dots \vec{y}_N | \psi \rangle &= \frac{1}{N!} \int d^3x_1 \dots d^3x_N \psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N) \times \\ &\quad \times \langle 0 | \hat{\Phi}(\vec{y}_N) \dots \hat{\Phi}(\vec{y}_1) \hat{\Phi}^\dagger(\vec{x}_1) \dots \hat{\Phi}^\dagger(\vec{x}_N) | 0 \rangle \\ &= \psi(\vec{y}_1, \vec{y}_2, \dots, \vec{y}_N) \end{aligned} \quad (6.34)$$

Dies stellt den expliziten Zusammenhang zwischen 1. und 2. Quantisierung dar!]

Wir haben bisher nur eine Teilchenspezies betrachtet. Wir werden z.B. Wechselwirkungen von Elektronen (Fermionen) und Phononen (Bosonen) behandeln. Die entsprechenden Zustände werden hier erzeugt von Produkten von fermionischen sowie bosonischen Erzeugern, z.B.

$$c_{\vec{k}_1}^\dagger c_{\vec{k}_2}^\dagger b_{\vec{q}_1}^\dagger b_{\vec{q}_2}^\dagger b_{\vec{q}_3}^\dagger | 0 \rangle \quad (6.35)$$

als Zustand von zwei Fermionen und drei Bosonen mit Impulsen \vec{k}_1 , \vec{k}_2 , und \vec{q}_1 , \vec{q}_2 , \vec{q}_3 . Dabei antikommutieren auch verschiedene Fermionen, und Bosonen untereinander sowie Bosonen und Fermionen kommutieren.

Operatoren in Besetzungszahldarstellung

Bei der Beschreibung von Vielteilchensystemen kommen sogenannte Einteilchen- und Zweiteilchenoperatoren vor. In 1. Quantisierung lässt sich ein Einteilchenoperator für ein N_e -Teilchensystem schreiben als

$$A^{(1)} = \sum_{i=1}^{N_e} A^{(1)}(\vec{r}_i) \quad (6.36)$$

Es setzt sich additiv aus Beiträgen zusammen, von denen jeder nur für eines der N_e Teilchen wirksam ist. Beispiele sind kinetische Energie und äußeres Potential des Einteilchenhamiltonoperators, der Stromoperator oder der Teilchendichteoperator. Zweiteilchenoperatoren sind in 1. Quantisierung von der Form

$$A^{(2)} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} A^{(2)}(\vec{r}_i, \vec{r}_j) \quad (6.37)$$

Alle Summanden wirken also simultan auf zwei verschiedene Teilchen. Ein Beispiel ist die Coulombwechselwirkung. Nun drücken wir den Einteilchenoperator durch Erzeuger und Vernichter aus, indem wir Einheitsoperatoren

$\sum_{\alpha} |\mathbf{k}_{\alpha}\rangle^{(i)} \langle \mathbf{k}_{\alpha}|$ einführen:

$$\begin{aligned} \mathbf{A}^{(2)} &= \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{\alpha=1}^{\infty} |\mathbf{k}_{\alpha}\rangle^{(i)} \langle \mathbf{k}_{\alpha}| \mathbf{A}^{(1)}(\vec{\mathbf{r}}_i) \sum_{\beta=1}^{\infty} |\mathbf{k}_{\beta}\rangle^{(i)} \langle \mathbf{k}_{\beta}| \\ &= \sum_{\alpha, \beta=1}^{\infty} \langle \mathbf{k}_{\alpha}| \mathbf{A}^{(1)}(\vec{\mathbf{r}}) |\mathbf{k}_{\beta}\rangle \sum_{i=1}^{N_e} |\mathbf{k}_{\alpha}\rangle^{(i)} \langle \mathbf{k}_{\beta}| \end{aligned} \quad (6.38)$$

Hier wurde verwendet, dass das Matrixelement von $\mathbf{A}^{(1)}$ bezüglich der Einteilchenzustände nicht mehr von Teilchenindex abhängt:

$$\langle \mathbf{k}_{\alpha}| \mathbf{A}^{(1)}(\vec{\mathbf{r}}_i) |\mathbf{k}_{\beta}\rangle^{(i)} = \int d^3 \mathbf{r}_i \varphi_{\mathbf{k}_{\alpha}}^*(\vec{\mathbf{r}}_i) \mathbf{A}^{(1)}(\vec{\mathbf{r}}_i) \varphi_{\mathbf{k}_{\beta}}(\vec{\mathbf{r}}_i) = \langle \mathbf{k}_{\alpha}| \mathbf{A}^{(1)}(\vec{\mathbf{r}}) |\mathbf{k}_{\beta}\rangle \quad (6.39)$$

Es gilt

$$\sum_{i=1}^{N_e} |\mathbf{k}_{\alpha}\rangle^{(i)} \langle \mathbf{k}_{\beta}| = \mathbf{c}_{\mathbf{k}_{\alpha}}^{\dagger} \mathbf{c}_{\mathbf{k}_{\beta}} \quad (6.40)$$

Denn der Operator $|\mathbf{k}_{\alpha}\rangle^{(i)} \langle \mathbf{k}_{\beta}|$, angewandt auf einen N_e -Teilchenzustand, ergibt nur etwas Nichtverschwindendes, wenn der Einteilchenzustand \mathbf{k}_{β} in diesem Vielteilchenzustand enthalten ist; in diesem Fall wird der Zustand $|\mathbf{k}_{\beta}\rangle$ in diesem Vielteilchenzustand durch $|\mathbf{k}_{\alpha}\rangle$ ersetzt; das entspricht gerade der Vernichtung eines Teilchens im Zustand \mathbf{k}_{β} und der Erzeugung eines Teilchens im Zustand \mathbf{k}_{α} .

Damit ist der Einteilchenoperator in Besetzungszahldarstellung

$$\mathbf{A}^{(1)} = \sum_{\alpha, \beta=1}^{\infty} \mathbf{A}_{\mathbf{k}_{\alpha}, \mathbf{k}_{\beta}}^{(1)} \mathbf{c}_{\mathbf{k}_{\alpha}}^{\dagger} \mathbf{c}_{\mathbf{k}_{\beta}} \quad \text{mit } \mathbf{A}_{\mathbf{k}_{\alpha}, \mathbf{k}_{\beta}}^{(1)} = \langle \mathbf{k}_{\alpha}| \mathbf{A}^{(1)}(\vec{\mathbf{r}}) |\mathbf{k}_{\beta}\rangle \quad (6.41)$$

Damit ist der Einteilchenoperator als Linearkombination über alle möglichen Paare von Erzeugern und Vernichtern gegeben, mit Matrixelementen des Einteilchenoperators bezüglich der Einteilchenzustände als Koeffizienten. Entsprechend gilt für den Zweiteilchenoperator, wenn man vier Einheitsoperatoren einschiebt:

$$\begin{aligned} \mathbf{A}^{(2)} &= \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \sum_{\alpha, \beta, \gamma, \delta} |\mathbf{k}_{\alpha}\rangle^{(i)} |\mathbf{k}_{\beta}\rangle^{(j)} \langle \mathbf{k}_{\alpha}| \langle \mathbf{k}_{\beta}| \mathbf{A}^{(2)}(\vec{\mathbf{r}}_i, \vec{\mathbf{r}}_j) |\mathbf{k}_{\gamma}\rangle^{(i)} |\mathbf{k}_{\delta}\rangle^{(j)} \langle \mathbf{k}_{\gamma}| \langle \mathbf{k}_{\delta}| \\ &= \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta, \gamma, \delta} \mathbf{A}_{\mathbf{k}_{\alpha}, \mathbf{k}_{\beta}, \mathbf{k}_{\gamma}, \mathbf{k}_{\delta}}^{(2)} \sum_{i \neq j} |\mathbf{k}_{\alpha}\rangle^{(i)} |\mathbf{k}_{\beta}\rangle^{(j)} \langle \mathbf{k}_{\gamma}| \langle \mathbf{k}_{\delta}| \end{aligned}$$

(6.42)

mit den Zweiteilchenmatrixelement

$$\begin{aligned} A_{k_\alpha k_\beta, k_\gamma k_\delta}^{(2)} &= {}^{(i)}\langle k_\alpha | {}^{(i)}\langle k_\beta | A^{(2)}(\vec{r}_i, \vec{r}_j) | k_\gamma \rangle^{(i)} | k_\delta \rangle^{(i)} \\ &= \int d^3r d^3r' \varphi_{k_\alpha}^*(\vec{r}_i) \varphi_{k_\beta}^*(\vec{r}_j) A^{(2)}(\vec{r}_i, \vec{r}_j) \varphi_{k_\gamma}(\vec{r}_j) \varphi_{k_\delta}(\vec{r}_i) \end{aligned} \quad (6.43)$$

das wieder von den Teilchenindizes unabhängig ist, da bei der Berechnung des Matrixelements in Ortsdarstellung darüber integriert wird. Wenn man den Operator $\sum_{i \neq j} |k_\alpha\rangle^{(i)} |k_\beta\rangle^{(i)} {}^{(i)}\langle k_\gamma | {}^{(i)}\langle k_\delta |$ auf einen Vielteilchenzustand anwendet, erhält man nur dann etwas Nichtverschwindendes, wenn in dem Vielteilchenzustand die Einteilchenzustände k_γ und k_δ besetzt sind; in diesem Fall ersetzt der Operator diese Zustände durch k_α und k_β ; anschliessend ist in dem Vielteilchenzustand k_γ , k_δ unbesetzt und k_α , k_β sind besetzt; das entspricht

$$\sum_{i \neq j} |k_\alpha\rangle^{(i)} |k_\beta\rangle^{(i)} {}^{(i)}\langle k_\gamma | {}^{(i)}\langle k_\delta | = c_{k_\alpha}^\dagger c_{k_\beta}^\dagger c_{k_\gamma} c_{k_\delta} \quad (6.44)$$

Damit ist der Zweiteilchenoperator $A^{(2)}$ in Besetzungszahldarstellung

$$\begin{aligned} A^{(2)} &= \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta, \gamma, \delta} A_{k_\alpha k_\beta, k_\gamma k_\delta}^{(2)} c_{k_\alpha}^\dagger c_{k_\beta}^\dagger c_{k_\gamma} c_{k_\delta} \\ A_{k_\alpha k_\beta, k_\gamma k_\delta}^{(2)} &= \int d^3r d^3r' \varphi_{k_\alpha}^*(\vec{r}_i) \varphi_{k_\beta}^*(\vec{r}_j) A^{(2)}(\vec{r}_i, \vec{r}_j) \varphi_{k_\gamma}(\vec{r}_j) \varphi_{k_\delta}(\vec{r}_i) \end{aligned} \quad (6.45)$$

Damit werden alle Operatoren zu Linearkombinationen von Erzeugern und Vernichtern mit Koeffizienten, die durch die Matrixelemente des jeweiligen Operators bezüglich der Einteilchenzustände gegeben sind.

Die Operatoren kann man auch mit Hilfe der darstellungsfreien Feldoperatoren ausdrücken:

$$\begin{aligned} A^{(1)} &= \int d^3r \hat{\Phi}^\dagger(\vec{r}) A^{(1)}(\vec{r}) \hat{\Phi}(\vec{r}) \\ A^{(2)} &= \frac{1}{2} \int d^3r d^3r' \hat{\Phi}^\dagger(\vec{r}) \hat{\Phi}^\dagger(\vec{r}') A^{(2)}(\vec{r}, \vec{r}') \hat{\Phi}(\vec{r}') \hat{\Phi}(\vec{r}) \end{aligned} \quad (6.46)$$

Das prüft man durch Einsetzen der Entwicklung der Feldoperatoren nach einer Einteilchenbasis nach. Der Name 2. Quantisierung rührt nun daher, dass in diesen Beziehungen auch die Wellenfunktionen durch Operatoren ersetzt sind.

Speziell der Hamiltonoperator (6.1) lässt sich jetzt in Besetzungsdarstellung schreiben:

$$H = H_0 + H_1 = \sum_{\alpha} \varepsilon_{k_{\alpha}} c_{k_{\alpha}}^{\dagger} c_{k_{\alpha}} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta, \gamma, \delta} u_{k_{\alpha} k_{\beta}, k_{\gamma} k_{\delta}} c_{k_{\alpha}}^{\dagger} c_{k_{\beta}}^{\dagger} c_{k_{\gamma}} c_{k_{\delta}} \quad (6.47)$$

wobei die Einteilchen-Eigenbasis des Einteilchen-Hamiltonoperators verwendet ist. Es gilt

$$u_{k_{\alpha} k_{\beta}, k_{\gamma} k_{\delta}} = \int d^3 r d^3 r' \varphi_{k_{\alpha}}^*(\vec{r}) \varphi_{k_{\beta}}^*(\vec{r}') u(\vec{r} - \vec{r}') \varphi_{k_{\gamma}}(\vec{r}') \varphi_{k_{\delta}}(\vec{r}) \quad (6.48)$$

Auch die Verwendung einer anderen Einteilchenbasis ist möglich, allerdings ist der Einteilchenanteil von H dann nicht mehr diagonal.

6.2 Modelle für wechselwirkende Elektronen

Der Hamiltonoperator in 2. Quantisierung lautet explizit für die Wahl der Blochbasis $|\mathbf{n}\mathbf{k}\sigma\rangle$ als Einteilchenbasis

$$H = \sum_{\vec{n}\vec{k}\sigma} \varepsilon_{\vec{n}\vec{k}\sigma} c_{\vec{n}\vec{k}\sigma}^{\dagger} c_{\vec{n}\vec{k}\sigma} + \frac{1}{2} \sum_{(\vec{n}_1\vec{k}_1\sigma_1)\dots(\vec{n}_4\vec{k}_4\sigma_4)} u_{(\vec{n}_1\vec{k}_1\sigma_1)(\vec{n}_2\vec{k}_2\sigma_2),(\vec{n}_3\vec{k}_3\sigma_3)(\vec{n}_4\vec{k}_4\sigma_4)} \times \\ \times c_{\vec{n}_1\vec{k}_1\sigma_1}^{\dagger} c_{\vec{n}_2\vec{k}_2\sigma_2}^{\dagger} c_{\vec{n}_3\vec{k}_3\sigma_3} c_{\vec{n}_4\vec{k}_4\sigma_4} \quad (6.49)$$

mit Bandindizes \mathbf{n} , Wellenvektoren aus der 1. Brillouinzone $\vec{\mathbf{k}}$ und Spin σ . Das Wechselwirkungsmatrixelement ist

$$u_{(\vec{n}_1\vec{k}_1\sigma_1)(\vec{n}_2\vec{k}_2\sigma_2),(\vec{n}_3\vec{k}_3\sigma_3)(\vec{n}_4\vec{k}_4\sigma_4)} \\ = \int d^3 r d^3 r' \psi_{\vec{n}_1\vec{k}_1}^*(\vec{r}) \psi_{\vec{n}_2\vec{k}_2}^*(\vec{r}') \frac{e^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \psi_{\vec{n}_3\vec{k}_3}(\vec{r}') \psi_{\vec{n}_4\vec{k}_4}(\vec{r}) \delta_{\sigma_1\sigma_4} \delta_{\sigma_2\sigma_3} \quad (6.50)$$

mit Blochfunktionen $\psi_{\vec{n}\vec{k}}(\vec{r})$. Die Coulombwechselwirkung ändert den Spin nicht, sodass die Spinanteile als Deltafunktion ins Matrixelement eingehen. Da dieser volle Hamiltonoperator nicht lösbar ist, kommt als wesentlicher Schritt die Modellbildung ins Spiel: Je nach Effekt, der erklärt werden soll, betrachtet man bestimmte Anteile von H und vernachlässigt andere. Selbst wenn durch neue Näherungsmethoden und größere Rechenleistung immer mehr von H numerisch gelöst werden kann, bleibt die Modellbildung für das physikalische Verständnis wichtig.

Homogenes Elektronengas

Ein wichtiger Vereinfachungsschritt ist es, die Zahl der betrachteten Bänder auf ein Minimum zu reduzieren; für manche Systeme wie z.B. bestimmte Metalle ist ein Einband-Modell gerechtfertigt:

$$H = \sum_{\vec{k}\sigma} \varepsilon_{\vec{k}\sigma} c_{\vec{k}\sigma}^\dagger c_{\vec{n}\sigma} + \frac{1}{2} \sum_{\sigma, \sigma'} \sum_{\vec{k}_1 \vec{k}_2 \vec{k}_3 \vec{k}_4} u_{\vec{k}_1 \vec{k}_2, \vec{k}_3 \vec{k}_4} c_{\vec{k}_1 \sigma}^\dagger c_{\vec{k}_2 \sigma'}^\dagger c_{\vec{k}_3 \sigma'} c_{\vec{k}_4 \sigma} \quad (6.51)$$

Wenn man weiter annimmt, dass man die nichtwechselwirkenden (unkorrelierten) Elektronen durch (quasi-)freie Elektronen beschreiben kann, dann gilt

$$\varepsilon(\vec{k}) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}, \quad \psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \quad (6.52)$$

und das Wechselwirkungsmatrixelement wird zu

$$\begin{aligned} u_{\vec{k}_1 \vec{k}_2, \vec{k}_3 \vec{k}_4} &= \frac{1}{V^2} \int d^3r d^3r' e^{-i\vec{k}_1\cdot\vec{r}} e^{i\vec{k}_2\cdot\vec{r}'} \frac{e^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} e^{i\vec{k}_3\cdot\vec{r}'} e^{i\vec{k}_4\cdot\vec{r}} \\ &= \frac{1}{V} \int d^3r \frac{1}{V} \int d^3r'' e^{i(\vec{k}_2 - \vec{k}_3)\cdot\vec{r}''} \frac{e^2}{r''} e^{i(\vec{k}_4 - \vec{k}_1 - \vec{k}_2 + \vec{k}_3)\cdot\vec{r}} \\ &= \frac{4\pi e^2}{V|\vec{k}_2 - \vec{k}_3|^2} \delta_{\vec{k}_2 - \vec{k}_3, \vec{k}_4 - \vec{k}_1} \end{aligned} \quad (6.53)$$

Dabei wurde die Substitution $\vec{r}'' = \vec{r} - \vec{r}'$ verwendet sowie die Fouriertransformation des Coulombpotentials

$$\begin{aligned} \int d^3r \frac{e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}}}{r} &= \lim_{\alpha \rightarrow 0} \int d^3r \frac{e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}} e^{-\alpha r}}{r} = \lim_{\alpha \rightarrow 0} \int_0^\infty dr r^2 2\pi \int_{-1}^1 du e^{iqr u} \frac{e^{-\alpha r}}{r} \\ &= \lim_{\alpha \rightarrow 0} \int_0^\infty dr 2\pi r e^{-\alpha r} \left[\frac{e^{iqr u}}{iqr} \right]_{-1}^1 = \lim_{\alpha \rightarrow 0} \int_0^\infty dr \frac{2\pi}{iq} \left(e^{(iq-\alpha)r} - e^{(-iq-\alpha)r} \right) \\ &= \lim_{\alpha \rightarrow 0} \left[\frac{e^{(iq-\alpha)r}}{iq - \alpha} + \frac{e^{(-iq-\alpha)r}}{iq + \alpha} \right]_0^\infty = \lim_{\alpha \rightarrow 0} \frac{2\pi}{iq} \left(-\frac{1}{iq - \alpha} - \frac{1}{iq + \alpha} \right) \\ &= \lim_{\alpha \rightarrow 0} \frac{2\pi(\alpha + iq) - (\alpha - i2)}{iq(\alpha^2 + q^2)} = \lim_{\alpha \rightarrow 0} \frac{4\pi}{q^2 + \alpha^2} = \frac{4\pi}{q^2} \end{aligned} \quad (6.54)$$

Dabei sorgt der Faktor $e^{-\alpha r}$ für die Konvergenz des Integrals. Bei einem abgeschirmten Coulombpotential wie dem Yukawapotentail $\frac{e^{-\alpha r}}{r}$ ist die Fouriertransformierte $\frac{4\pi}{q^2 + \alpha^2}$ nicht mehr divergent für $q \rightarrow 0$. Damit finden wir

explizit den Hamiltonoperator für das **homogene Elektronengas** (auch **Jellium-Modell** genannt):

$$H = \sum_{\vec{k}\sigma} \frac{\hbar^2 k^2}{2m} c_{\vec{k}\sigma}^\dagger c_{\vec{k}\sigma} + \frac{1}{2V} \sum_{\sigma, \sigma'} \sum_{\vec{k}, \vec{k}', \vec{q}} \frac{4\pi e^2}{q^2} c_{\vec{k}-\vec{q}\sigma}^\dagger c_{\vec{k}'+\vec{q}\sigma'}^\dagger c_{\vec{k}'\sigma'} c_{\vec{k}\sigma} \quad (6.55)$$

Den Wechselwirkungsterm kann man durch ein Feynmandiagramm (siehe Abb. 6.1) darstellen: ein Elektron mit Spin σ wird durch die Wechselwirkung vom Zustand \vec{k} in den Zustand $\vec{k} - \vec{q}$ gestreut, und das zweite Elektron mit Spin σ' wird vom Zustand \vec{k}' in den Zustand $\vec{k}' + \vec{q}$ gestreut; durch die Wechselwirkung wird also ein Impuls \vec{q} vom ersten auf das zweite Elektron übertragen. Diagrammatisch notiert man einlaufende Linien für Vernichter, auslaufende Linien für Erzeuger, eine gestrichelte (oder geringelte) Linie für die Wechselwirkung; an den Linien stehen die Quantenzahlen.

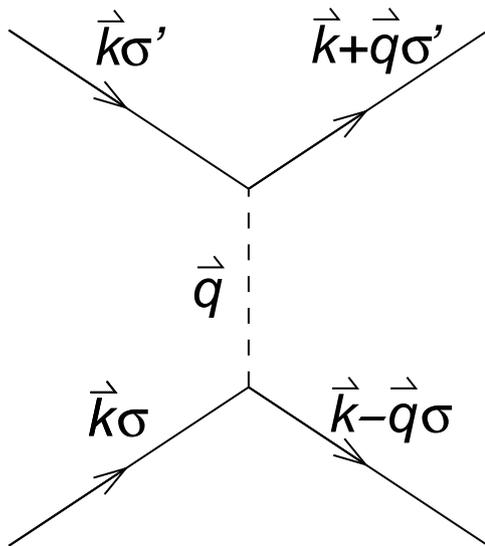


Abbildung 6.1:
Diagrammatische Darstellung der Elektron-Elektron-Wechselwirkung.

Gebräuchliche Modelle für elektronische Eigenschaften von Festkörpern

Zu realistischen Modellen des Festkörpers gelangt man, wenn man statt als Einteilchenbasis quasifreier Elektronen Wannierfunktionen $w_n(\vec{r} - \vec{R}) = \langle \vec{r} | n\vec{R} \rangle$ verwendet. Das führt zu dem allgemeinen Hamiltonoperator in Wannierdarstellung (bei dem der Einteilchenterm nicht mehr diagonal ist):

$$H = \sum_{n\vec{R}, n'\vec{R}', \sigma} t_{n\vec{R}, n'\vec{R}'} c_{n\vec{R}\sigma}^\dagger c_{n'\vec{R}'\sigma} + \frac{1}{2} \sum_{\sigma\sigma'} \sum_{(n_1\vec{R}_1) \dots (n_4\vec{R}_4)} u_{(n_1\vec{R}_1)(n_2\vec{R}_2)(n_3\vec{R}_3)(n_4\vec{R}_4)} c_{n_1\vec{R}_1\sigma}^\dagger c_{n_2\vec{R}_2\sigma'}^\dagger c_{n_3\vec{R}_3\sigma'} c_{n_4\vec{R}_4\sigma}$$

(6.56)

mit Hoppingmatrixelement

$$t_{\vec{n}\vec{R},\vec{n}'\vec{R}'} = \left\langle \vec{n}\vec{R} \left| \left(\frac{\vec{p}^2}{2m} + V(\vec{r}) \right) \right| \vec{n}'\vec{R}' \right\rangle = \int d^3r w_{\vec{n}}^*(\vec{r}-\vec{R}) \left(\frac{\vec{p}^2}{2m} + V(\vec{r}) \right) w_{\vec{n}}'(\vec{r}-\vec{R}') \quad (6.57)$$

und Wechselwirkungsmatrixelement

$$\begin{aligned} u_{(\vec{n}_1\vec{R}_1)(\vec{n}_2\vec{R}_2)(\vec{n}_3\vec{R}_3)(\vec{n}_4\vec{R}_4)} &= \left\langle \vec{n}_1\vec{R}_1 \left| \left\langle \vec{n}_2\vec{R}_2 \left| \frac{e^2}{|\vec{r}-\vec{r}'|} \right| \vec{n}_3\vec{R}_3 \right\rangle \right| \vec{n}_4\vec{R}_4 \right\rangle \\ &= \int d^3r \int d^3r' w_{\vec{n}_1}^*(\vec{r}-\vec{R}_1) w_{\vec{n}_2}^*(\vec{r}'-\vec{R}_2) \frac{e^2}{|\vec{r}-\vec{r}'|} w_{\vec{n}_3}(\vec{r}'-\vec{R}_3) w_{\vec{n}_4}(\vec{r}-\vec{R}_4) \end{aligned} \quad (6.58)$$

Das ist ein formal exakter Hamiltonoperator für die Festkörperelektronen. Durch vereinfachende Annahmen gelangt man zu Modellen, für die einerseits Lösungsansätze existieren und die andererseits ein physikalisches Verständnis von Effekten ermöglichen. Zunächst läßt man Rumpfstände außer Betracht und konzentriert sich auf Valenz- und Leitungselektronen; im Idealfall bleibt nur ein Band zu behandeln. Im Sinne der Tight-Binding-Näherung beschränkt man das Modell auf möglichst wenige Nachbarn. Minimal bleiben also die Einteilchenmatrixelemente

$$\begin{aligned} E_0 &\equiv t_{\vec{R},\vec{R}} = \left\langle \vec{R} \left| \left(\frac{\vec{p}^2}{2m} + V(\vec{r}) \right) \right| \vec{R} \right\rangle \\ t &\equiv t_{\vec{R},\vec{R}+\vec{\Delta}} = \left\langle \vec{R} \left| \left(\frac{\vec{p}^2}{2m} + V(\vec{r}) \right) \right| \vec{R} + \vec{\Delta} \right\rangle \end{aligned} \quad (6.59)$$

d.h. eine Einteilchenenergie und ein Hoppingmatrixelement zu nächsten Nachbarn ($\vec{\Delta}$ sind Gittervektoren zu nächsten Nachbarn).

Wenn man beim Wechselwirkungsmatrixelement dieselben Annahmen macht

und nur nächste und übernächste Nachbarn berücksichtigt, erhält man:

$$\begin{aligned}
\mathbf{U} &\equiv \mathbf{u}_{\vec{R}\vec{R},\vec{R}\vec{R}} = \int d^3\mathbf{r} \int d^3\mathbf{r}' |\mathbf{w}(\vec{r})|^2 |\mathbf{w}(\vec{r}')|^2 \frac{e^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \\
\mathbf{V} &\equiv \mathbf{u}_{\vec{R}\vec{R}+\vec{\Delta},\vec{R}+\vec{\Delta}\vec{R}} = \int d^3\mathbf{r} \int d^3\mathbf{r}' |\mathbf{w}(\vec{r})|^2 |\mathbf{w}(\vec{r}' - \vec{\Delta})|^2 \frac{e^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \\
\mathbf{X} &\equiv \mathbf{u}_{\vec{R}\vec{R},\vec{R}\vec{R}+\vec{\Delta}} = \int d^3\mathbf{r} \int d^3\mathbf{r}' \mathbf{w}^*(\vec{r}) \mathbf{w}(\vec{r} - \vec{\Delta}) |\mathbf{w}(\vec{r}')|^2 \frac{e^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \\
\mathbf{u}_{\vec{R},\vec{R}+\vec{\Delta},\vec{R}\vec{R}+\vec{\Delta}} &= \int d^3\mathbf{r} \int d^3\mathbf{r}' \mathbf{w}^*(\vec{r}) \mathbf{w}^*(\vec{r}' - \vec{\Delta}) \frac{e^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \mathbf{w}(\vec{r}') \mathbf{w}(\vec{r} - \vec{\Delta}) \\
\mathbf{u}_{\vec{R}\vec{R}+\vec{\Delta},\vec{R}\vec{R}+\vec{\Delta}'} &= \int d^3\mathbf{r} \int d^3\mathbf{r}' \mathbf{w}^*(\vec{r}) \mathbf{w}^*(\vec{r}' - \vec{\Delta}) \frac{e^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \mathbf{w}(\vec{r}') \mathbf{w}(\vec{r} - \vec{\Delta}')
\end{aligned} \tag{6.60}$$

und andere Beiträge, bei denen nur in benachbarten Zellen lokalisierte Wannierfunktionen auftreten. Da wir nur ein Band betrachten, sollte die nackte Coulombwechselwirkung durch eine abgeschirmte Wechselwirkung ersetzt werden. Die Bestimmung der Größen \mathbf{U} , \mathbf{V} usw. für komplexe Systeme wie etwa Ladungstranfersalze ist Gegenstand aktueller Forschung.

Hubbardmodell

Auch mit den fünf Wechselwirkungsmatrixelementen (6.60) ist der Hamiltonoperator (6.56) noch fast unlösbar, und er enthält noch zu viele Terme für ein einfaches physikalisches Bild. Eine radikale Vereinfachung wurde von J. Hubbard eingeführt. Da \mathbf{U} deutlich größer als die übrigen Wechselwirkungen ist, wird nur diese gitterplatzdiagonale (lokale) Wechselwirkung \mathbf{U} berücksichtigt:

$$\begin{aligned}
\mathbf{H} &= \sum_{\vec{R}\sigma} \sum_{\vec{\Delta}} t \mathbf{c}_{\vec{R}\sigma}^\dagger \mathbf{c}_{\vec{R}+\vec{\Delta}\sigma} + \frac{\mathbf{U}}{2} \sum_{\vec{R}\sigma\sigma'} \mathbf{c}_{\vec{R}\sigma}^\dagger \mathbf{c}_{\vec{R}\sigma'}^\dagger \mathbf{c}_{\vec{R}\sigma'} \mathbf{c}_{\vec{R}\sigma} \\
&= \sum_{\vec{R}\sigma} \sum_{\vec{\Delta}} t \mathbf{c}_{\vec{R}\sigma}^\dagger \mathbf{c}_{\vec{R}+\vec{\Delta}\sigma} + \mathbf{U} \sum_{\vec{R}} \underbrace{\mathbf{c}_{\vec{R}\uparrow}^\dagger \mathbf{c}_{\vec{R}\uparrow}}_{=n_{\vec{R}\uparrow}} \underbrace{\mathbf{c}_{\vec{R}\downarrow}^\dagger \mathbf{c}_{\vec{R}\downarrow}}_{=n_{\vec{R}\downarrow}}
\end{aligned} \tag{6.61}$$

Δ ist ein Gittervektor, der nächste Nachbarn verbindet. Dabei kann \mathbf{U} wegen des Pauliprinzips nur zwischen Elektronen unterschiedlichen Spins wirken, da die Elektronen ja im selben Orbital sind. Dieses denkbar einfache Modell eines wechselwirkenden Elektronensystems hat nur zwei Parameter,

das Hoppingmatrixelement \mathbf{t} , das die Bandbreite und die Delokalisierung der Elektronen bestimmt, und die Coulombkorrelation \mathbf{U} .

Die sehr langreichweitige Coulombwechselwirkung wird also durch eine extrem kurzreichweitige, nur lokale Wechselwirkung ersetzt. Trotz seiner Einfachheit und trotz 40 Jahren Forschung ist das Hubbardmodell auch heute noch nicht in allen Parameterbereichen lösbar. Es enthält Eigenschaften wie isolierendes Verhalten, metallisches Verhalten, Metall-Isolatorübergang, Antiferromagnetismus, eventuell auch Ferromagnetismus und Supraleitung. Dabei ist das Verhalten abhängig von den Parametern \mathbf{t} , \mathbf{U} , Bandfüllung (Elektronenzahl Z_e), Art des Gitters und räumliche Dimension. Etwas realistischer wird das Modell, wenn man auch die Nächste-Nachbar-Wechselwirkung \mathbf{V} mitnimmt:

$$H = \sum_{\vec{R}\sigma} \sum_{\vec{\Delta}} \mathbf{t} c_{\vec{R}\sigma}^\dagger c_{\vec{R}+\vec{\Delta}\sigma} + \mathbf{U} \sum_{\vec{R}} c_{\vec{R}\uparrow}^\dagger c_{\vec{R}\uparrow} c_{\vec{R}\downarrow}^\dagger c_{\vec{R}\downarrow} + \frac{1}{2} \mathbf{V} \sum_{\vec{R}\sigma} \sum_{\sigma\sigma'} c_{\vec{R}\sigma}^\dagger c_{\vec{R}\sigma} c_{\vec{R}+\vec{\Delta}\sigma'}^\dagger c_{\vec{R}+\vec{\Delta}\sigma'}$$
(6.62)

Dies ist als **erweitertes Hubbard-Modell** (extended Hubbard model) bekannt und ist beispielsweise geeignet, um Materialien mit Landungsdichtewellen zu beschreiben. Das Hubbardmodell wurde zwar zur Beschreibung von Bandmagnetismus in Übergangsmetallen, also mit $3d$ -Elektronen am Fermienergielevel vorgeschlagen. Allerdings berücksichtigt es in der Form (6.61) weder die räumliche Anisotropie der d -Orbitale, die zu einer Richtungsabhängigkeit der Hoppingmatrixelemente \mathbf{t} führen sollte, noch die Tatsache, dass mehrere dieser d -Orbitale entartet sein sollten oder zumindest energetisch so nah beieinander liegen sollten, dass es unrealistisch ist, nur ein einzelnes dieser d -Bänder herauszugreifen. Realistischer für Übergangsmetalle ist das **Mehrband-Hubbard-Modell**

$$H = \sum_{\vec{R}\vec{\Delta}\sigma} \sum_{nn'} \mathbf{t}_{n\vec{R},n'\vec{R}+\vec{\Delta}} d_{n\vec{R}\sigma}^\dagger d_{n'\vec{R}+\vec{\Delta}\sigma} + \frac{1}{2} \sum_{\vec{R},n,n',\sigma,\sigma'} \left(\mathbf{U} d_{n\vec{R}\sigma}^\dagger d_{n\vec{R}\sigma} d_{n'\vec{R}\sigma'}^\dagger d_{n'\vec{R}\sigma'} + \mathbf{I} d_{n\vec{R}\sigma}^\dagger d_{n'\vec{R}\sigma} d_{n'\vec{R}\sigma'}^\dagger d_{n\vec{R}\sigma'} \right)$$
(6.63)

Die fermionischen Erzeuger und Vernichter sind hier mit \mathbf{d}^\dagger und \mathbf{d} bezeichnet, um auf d -Elektronen hinzuweisen. Die zweite lokale Wechselwirkung wirkt zwischen den Bändern n und n' und stellt eine Austauschwechsel-

wirkung dar. Dieser Austauschterm I begünstigt das Auftreten von magnetischer Ordnung.

6.3 Die Hartree-Fock-Näherung

Die Hartree-Fock-Näherung ist eine fundamentale Näherung zur Behandlung wechselwirkender Elektronensysteme in Atomen, Molekülen und im Festkörper. Da sie bei einer Vielzahl von Anwendungen auftritt und auch bei komplizierteren Methoden häufig den ersten Schritt darstellt, sollte die Kernidee jedem Physiker vertraut sein. Während hier die Herleitung in 1. Quantisierung gewählt ist, kann man die Näherung auch in 2. Quantisierung und mit diagrammatischen Methoden herleiten. Das Ritzsche Variationsverfahren besagt, dass das Energiefunktional

$$E[\psi] = \frac{\langle \psi | H | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} \quad (6.64)$$

sein absolutes Minimum für den Grundzustand $|\psi_0\rangle$ von H annimmt. Wenn man parametrisierte Ansätze für $|\psi\rangle$ macht, kann man die Parameter variieren, bis $E[\psi]$ minimal wird. Für die Hartree-Fock-Näherung wird der Grundzustand des Hamiltonoperators (6.1) als Slaterdeterminante aus Einteilchenzuständen angesetzt:

$$|\psi\rangle = \frac{1}{\sqrt{N_e!}} \sum_{P \in S_{N_e}} (-1)^{X_P} |k_{P(1)}\rangle^{(1)} \cdots |k_{P(N_e)}\rangle^{(N_e)} \quad (6.65)$$

Wie bereits erwähnt kann der Grundzustand des wechselwirkenden Problems nicht durch eine einzelne Slaterdeterminante dargestellt werden; damit wird die hier vorgestellte Methode nur die optimale Lösung im Rahmen des Ansatzes liefern (die sogenannte Konfigurationswechselwirkungsmethode (configuration interaction, CI) geht darüber hinaus, indem sie Linearkombinationen von Slaterdeterminanten verwendet). Angenommen, die Einteilchenzustände sind orthonormal, dann ist auch der Zustand $|\psi\rangle$ orthonormiert, und nur das Matrixelement des Hamiltonoperators muss berechnet werden:

$$\begin{aligned} \langle \psi | H | \psi \rangle &= \langle \psi | H_0 | \psi \rangle + \langle \psi | H_1 | \psi \rangle \\ &= \frac{1}{N_e!} \sum_{P, \tilde{P} \in S_{N_e}} (-1)^{X_P + X_{\tilde{P}}} \langle k_{\tilde{P}(N_e)} | \cdots \langle k_{\tilde{P}(1)} | H | k_{P(1)} \rangle \cdots | k_{\tilde{P}(N_e)} \rangle^{(N_e)} \end{aligned} \quad (6.66)$$

mit

$$\begin{aligned}
\langle \psi | H_0 | \psi \rangle &= \langle \psi | \sum_{i=1}^{N_e} h_i | \psi \rangle \\
&= \sum_{i=1}^{N_e} \frac{1}{N_e!} \sum_{P, \tilde{P} \in S_{N_e}} (-1)^{X_P + X_{\tilde{P}}} \binom{N_e}{i} \langle \mathbf{k}_{\tilde{P}(N_e)} | \cdots \binom{1}{i} \langle \mathbf{k}_{\tilde{P}(1)} | h_i | \mathbf{k}_{P(1)} \rangle \binom{1}{i} \cdots | \mathbf{k}_{P(N_e)} \rangle \binom{N_e}{i} \\
&= \sum_{i=1}^{N_e} \frac{1}{N_e!} \sum_{P, \tilde{P} \in S_{N_e}} (-1)^{X_P + X_{\tilde{P}}} \binom{N_e}{i} \langle \mathbf{k}_{\tilde{P}(i)} | h_i | \mathbf{k}_{P(i)} \rangle \binom{i}{i} \prod_{j=1, j \neq i}^{N_e} \delta_{P(j), \tilde{P}(j)}
\end{aligned} \tag{6.67}$$

Für jeden Teilchenindex i müssen also wegen der Orthonormalität der Einteilchenwellenfunktionen die Permutationen P und \tilde{P} für alle $j \neq i$ übereinstimmen; dann können sie aber auch für i nur übereinstimmen: $P(i) = \tilde{P}(i)$, und damit muss insgesamt $P = \tilde{P}$ gelten. Also gilt

$$\langle \psi | H_0 | \psi \rangle = \sum_{i=1}^{N_e} \frac{1}{N_e!} \sum_{P \in S_{N_e}} \binom{N_e}{i} \langle \mathbf{k}_{P(i)} | h_i | \mathbf{k}_{P(i)} \rangle \binom{i}{i} \tag{6.68}$$

Wenn P alle $N_e!$ Permutationen durchläuft, nimmt $P(i)$ alle Zahlen von 1 bis N_e genau $(N_e - 1)!$ mal an, denn so groß ist die Zahl der Permutationen der übrigen $(N_e - 1)$ Indizes. Damit ist

$$\langle \psi | H_0 | \psi \rangle = \sum_{i=1}^{N_e} \frac{(N_e - 1)!}{N_e!} \sum_{\alpha=1}^{N_e} \binom{N_e}{i} \langle \mathbf{k}_\alpha | h_i | \mathbf{k}_\alpha \rangle \binom{i}{i} = \sum_{\alpha=1}^{N_e} \langle \mathbf{k}_\alpha | h | \mathbf{k}_\alpha \rangle \tag{6.69}$$

Dabei wurde wieder die Unabhängigkeit des Matrixelements vom Teilchenindex i verwendet. Damit ist also die Gesamtenergie des N_e -Teilchensystems zu H_0 die Summe der Einteilchenenergien. Genauso wird der Erwartungswert von H_1 berechnet:

$$\begin{aligned}
\langle \psi | H_1 | \psi \rangle &= \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{N_e!} \sum_{P, \tilde{P} \in S_{N_e}} (-1)^{X_P + X_{\tilde{P}}} \binom{N_e}{i} \langle \mathbf{k}_{\tilde{P}(N_e)} | \cdots \binom{1}{i} \langle \mathbf{k}_{\tilde{P}(1)} | u_{ij} | \mathbf{k}_{P(1)} \rangle \binom{1}{i} \cdots | \mathbf{k}_{P(N_e)} \rangle \binom{N_e}{i} \\
&= \frac{1}{2} \frac{1}{N_e!} \sum_{P, \tilde{P} \in S_{N_e}} (-1)^{X_P + X_{\tilde{P}}} \binom{N_e}{i} \langle \mathbf{k}_{\tilde{P}(i)} | \binom{j}{i} \langle \mathbf{k}_{\tilde{P}(j)} | u_{ij} | \mathbf{k}_{P(j)} \rangle \binom{j}{i} | \mathbf{k}_{P(i)} \rangle \binom{i}{i} \prod_{l=1, l \neq i, j}^{N_e} \delta_{P(l), \tilde{P}(l)}
\end{aligned}$$

(6.70)

Die Permutationen $\mathbf{P}, \tilde{\mathbf{P}}$ müssen für $\mathbf{N}_e - 2$ Terme ($\mathbf{l} \neq \mathbf{i}, \mathbf{l} \neq \mathbf{j}$) übereinstimmen, da die Einteilchenzustände orthonormiert sind. Diesmal verbleiben zwei Möglichkeiten, $\mathbf{P}(\mathbf{i}) = \tilde{\mathbf{P}}(\mathbf{i})$ und $\mathbf{P}(\mathbf{j}) = \tilde{\mathbf{P}}(\mathbf{j})$ oder $\mathbf{P}(\mathbf{i}) = \tilde{\mathbf{P}}(\mathbf{j})$ und $\mathbf{P}(\mathbf{j}) = \tilde{\mathbf{P}}(\mathbf{i})$. Im ersten Fall sind $\mathbf{P}, \tilde{\mathbf{P}}$ wieder identisch, im zweiten unterscheiden sie sich um eine Vertauschung der Teilchen \mathbf{i}, \mathbf{j} wobei $(-1)^{\chi_{\mathbf{P}} + \chi_{\tilde{\mathbf{P}}}} = -1$ ist, und somit

$$\begin{aligned} \langle \psi | \mathbf{H}_1 | \psi \rangle = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{i} \neq \mathbf{j}} \frac{1}{\mathbf{N}_e!} \sum_{\mathbf{P}, \tilde{\mathbf{P}} \in \mathbf{S}_{\mathbf{N}_e}} & \left[\binom{\mathbf{i}}{\mathbf{k}_{\mathbf{P}(\mathbf{i})}} \binom{\mathbf{j}}{\mathbf{k}_{\mathbf{P}(\mathbf{j})}} \langle \mathbf{k}_{\mathbf{P}(\mathbf{j})} | \mathbf{u}_{\mathbf{ij}} | \mathbf{k}_{\mathbf{P}(\mathbf{j})} \rangle^{(\mathbf{j})} | \mathbf{k}_{\mathbf{P}(\mathbf{i})} \rangle^{(\mathbf{i})} \right. \\ & \left. - \binom{\mathbf{i}}{\mathbf{k}_{\mathbf{P}(\mathbf{j})}} \binom{\mathbf{j}}{\mathbf{k}_{\mathbf{P}(\mathbf{i})}} \langle \mathbf{k}_{\mathbf{P}(\mathbf{i})} | \mathbf{u}_{\mathbf{ij}} | \mathbf{k}_{\mathbf{P}(\mathbf{j})} \rangle^{(\mathbf{j})} | \mathbf{k}_{\mathbf{P}(\mathbf{i})} \rangle^{(\mathbf{i})} \right] \end{aligned} \quad (6.71)$$

Wenn \mathbf{P} alle Permutationen durchläuft, durchläuft $\mathbf{P}(\mathbf{i})$ alle Zahlen von 1 bis \mathbf{N}_e und wegen $\mathbf{i} \neq \mathbf{j}$ durchläuft $\mathbf{P}(\mathbf{j})$ diese Zahlen mit Ausnahme von $\mathbf{P}(\mathbf{i})$; für die restlichen Werte von $\mathbf{P}(\mathbf{l})$ mit $\mathbf{l} \neq \mathbf{i}, \mathbf{l} \neq \mathbf{j}$ gibt es dann $(\mathbf{N}_e - 2)!$ Möglichkeiten:

$$\begin{aligned} \langle \psi | \mathbf{H}_1 | \psi \rangle = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{i} \neq \mathbf{j}} \frac{(\mathbf{N}_e - 2)!}{\mathbf{N}_e!} \sum_{\alpha \neq \gamma} & \left[\binom{\mathbf{i}}{\mathbf{k}_{\alpha}} \binom{\mathbf{j}}{\mathbf{k}_{\gamma}} \langle \mathbf{k}_{\gamma} | \mathbf{u}_{\mathbf{ij}} | \mathbf{k}_{\gamma} \rangle^{(\mathbf{j})} | \mathbf{k}_{\alpha} \rangle^{(\mathbf{i})} \right. \\ & \left. - \binom{\mathbf{i}}{\mathbf{k}_{\gamma}} \binom{\mathbf{j}}{\mathbf{k}_{\alpha}} \langle \mathbf{k}_{\alpha} | \mathbf{u}_{\mathbf{ij}} | \mathbf{k}_{\gamma} \rangle^{(\mathbf{j})} | \mathbf{k}_{\alpha} \rangle^{(\mathbf{i})} \right] \end{aligned} \quad (6.72)$$

Die Matrixelemente sind wieder unabhängig von den Teilchenindizes \mathbf{i}, \mathbf{j} , sodass die \mathbf{i}, \mathbf{j} -Doppelsumme einfach den Faktor $\mathbf{N}_e(\mathbf{N}_e - 1)$ ergibt:

$$\langle \psi | \mathbf{H}_1 | \psi \rangle = \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \gamma} \left[\binom{\mathbf{i}}{\mathbf{k}_{\alpha}} \binom{\mathbf{j}}{\mathbf{k}_{\gamma}} \langle \mathbf{k}_{\gamma} | \mathbf{u}_{\mathbf{ij}} | \mathbf{k}_{\gamma} \rangle^{(\mathbf{j})} | \mathbf{k}_{\alpha} \rangle^{(\mathbf{i})} - \binom{\mathbf{i}}{\mathbf{k}_{\gamma}} \binom{\mathbf{j}}{\mathbf{k}_{\alpha}} \langle \mathbf{k}_{\alpha} | \mathbf{u}_{\mathbf{ij}} | \mathbf{k}_{\gamma} \rangle^{(\mathbf{j})} | \mathbf{k}_{\alpha} \rangle^{(\mathbf{i})} \right] \quad (6.73)$$

Die Summationseinschränkung $\alpha \neq \gamma$ ist nicht notwendig, da sich die Terme für $\alpha = \gamma$ wegheben. Wir setzen jetzt an, dass die Zustände in der Regel aus einem Bahn- und einem Spinanteil bestehen, und dass es sich bei der Wechselwirkung um die Coulombwechselwirkung handelt:

$$| \mathbf{k}_{\alpha} \rangle = | \tilde{\mathbf{k}}_{\alpha} \sigma \rangle = | \tilde{\mathbf{k}}_{\alpha} \rangle | \sigma \rangle, \quad \mathbf{u}_{\mathbf{ij}} = \frac{e^2}{|\vec{\mathbf{r}}_{\mathbf{i}} - \vec{\mathbf{r}}_{\mathbf{j}}|} \quad (6.74)$$

Da das Coulombpotential nicht auf den Spin wirkt, entsteht im zweiten

Term eine Deltafunktion $\delta_{\sigma\sigma'}$; der Term gilt nur für gleiche Spins. In Ortsdarstellung ergibt sich dann für das Energiefunktional:

$$E[\psi] = E[\varphi_{\mathbf{k}_\alpha}(\vec{r})] = \sum_{\alpha\sigma} \int d^3\mathbf{r} \varphi_{\tilde{\mathbf{k}}_\alpha}(\vec{r}) h(\vec{r}) \varphi_{\tilde{\mathbf{k}}_\alpha}(\vec{r}) + \frac{1}{2} \sum_{\alpha\gamma\sigma} \int d^3\mathbf{r} \int d^3\mathbf{r}' \frac{e^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \left[\sum_{\sigma'} |\varphi_{\tilde{\mathbf{k}}_\alpha}(\vec{r})|^2 |\varphi_{\tilde{\mathbf{k}}_\gamma}(\vec{r}')|^2 - \varphi_{\tilde{\mathbf{k}}_\alpha}^*(\vec{r}) \varphi_{\tilde{\mathbf{k}}_\gamma}^*(\vec{r}') \varphi_{\tilde{\mathbf{k}}_\alpha}(\vec{r}') \varphi_{\tilde{\mathbf{k}}_\gamma}(\vec{r}) \right] \quad (6.75)$$

Dieses Energiefunktional hängt von allen Einteilchenwellenfunktionen des Ansatzes ab, und wir suchen die optimalen Wellenfunktionen, die das Funktional minimieren; für diese muss die Variation des Funktionals verschwinden. Wir variieren für festes $\mathbf{k}_\beta = (\tilde{\mathbf{k}}_\beta \sigma)$ nach dem Zustand $|\mathbf{k}_\beta\rangle$ bzw. nach der Wellenfunktion $\varphi_{\tilde{\mathbf{k}}_\beta}^*(\vec{r})$ unter der Nebenbedingung der Normiertheit der Zustände; diese Bedingung erreichen wir durch Lagrange-Multiplikatoren ε_β :

$$\delta \left(E[\varphi_{\tilde{\mathbf{k}}_\beta}] - \varepsilon_\beta \left(\int d^3\mathbf{r} |\varphi_{\tilde{\mathbf{k}}_\beta}(\vec{r})|^2 - 1 \right) \right) = 0 \quad (6.76)$$

Dies muss zu festen $\tilde{\mathbf{k}}_\beta \sigma$ bestimmt werden; dabei tritt diese Wellenfunktion im zweiten Wechselwirkungsbeitrag zweimal auf, in der α - und in der γ -Summe. Man erhält:

$$h(\vec{r}) \varphi_{\tilde{\mathbf{k}}_\beta}(\vec{r}) + \sum_{\gamma', \sigma'} \int d^3\mathbf{r}' \frac{e^2 |\varphi_{\tilde{\mathbf{k}}_\gamma}(\vec{r}')|^2}{|\vec{r}' - \vec{r}|} \varphi_{\tilde{\mathbf{k}}_\gamma}(\vec{r}) - \sum_{\gamma} \int d^3\mathbf{r}' \varphi_{\tilde{\mathbf{k}}_\gamma}^*(\vec{r}') \frac{e^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \varphi_{\tilde{\mathbf{k}}_\beta}(\vec{r}') \varphi_{\tilde{\mathbf{k}}_\gamma}(\vec{r}) = \varepsilon_\beta \varphi_{\tilde{\mathbf{k}}_\beta}(\vec{r}) \quad (6.77)$$

Das sind die **Hartree-Fock-Gleichungen** zur Bestimmung der Einteilchenwellenfunktionen, mit denen die Slaterdeterminante die beste Näherung für den wahren Grundzustand gibt. Ohne Wechselwirkung bleibt gerade die Schrödingergleichung für die Einteilchenwellenfunktionen übrig. Bei der Wechselwirkung nennt man den ersten Anteil **Hartree-Beitrag**, den zweiten **Fock- oder Austauschbeitrag**. Ignoriert man den zweiten Wechselwirkungsterm, dann heißen die Gleichungen **Hartree-Gleichungen**. In der Praxis löst man dieses System von N_e nichtlinearen Gleichungen durch

Iteration. Die physikalische Interpretation des Hartreebeitrags ist einfach: Die Ladungsdichte der Elektronen mit Quantenzahlen \mathbf{k}_γ bewirken eine Ladungsdichte

$$\rho(\vec{\mathbf{r}}') = e \sum_{\gamma\sigma'} |\varphi_{\tilde{\mathbf{k}}_\gamma}(\vec{\mathbf{r}}')|^2 \quad (6.78)$$

und diese wiederum erzeugt am Ort $(\vec{\mathbf{r}})$ ein elektrostatisches Potential

$$\Phi(\vec{\mathbf{r}}) = \int d^3\mathbf{r}' \frac{\rho(\vec{\mathbf{r}}')}{|\vec{\mathbf{r}} - \vec{\mathbf{r}}'|} = \int d^3\mathbf{r}' \sum_{\gamma\sigma'} |\varphi_{\tilde{\mathbf{k}}_\gamma}(\vec{\mathbf{r}})|^2 \frac{e}{|\vec{\mathbf{r}} - \vec{\mathbf{r}}'|} \quad (6.79)$$

Das Elektron im Zustand \mathbf{k}_β am Ort $\vec{\mathbf{r}}$ spürt dieses von allen anderen Elektronen erzeugte effektive Potential, wie ein äußeres Potential. Allerdings handelt es sich um ein **Selbstkonsistenzproblem**: Die Stärke des Potentials liegt erst fest, wenn die Wellenfunktionen selbstkonsistent bestimmt sind. Näherungen von dieser Art, bei der die Wirkung der übrigen Teilchen als ein effektives Feld beschrieben wird, nennt man auch **Meanfield-Näherung** oder **Molekularfeldnäherung**. Der Fockterm ist komplizierter als der Hartree-Beitrag, da die zu bestimmende Funktion im Integranden steht. Das Austauschpotential ist daher ein nichtlokales Potential, und die zu bestimmende Wellenfunktion $\varphi_{\tilde{\mathbf{k}}_\beta}(\vec{\mathbf{r}})$ geht nicht nur am Ort $\vec{\mathbf{r}}$ sondern auch an allen anderen Orten $\vec{\mathbf{r}}'$ ein. Damit handelt es sich um eine nichtlineare Integro-Differentialgleichung. Der Austauschterm hat kein klassisches Analogon wie der Hartreeterm, sondern ist ein Quanteneffekt und Folge der Ununterscheidbarkeit der Teilchen. Bei den Energien ε_β , die ursprünglich als Lagrangeparameter eingeführt wurden, handelt es sich nicht um einfache Einteilchenenergien; stattdessen kann man diese Energien nach dem **Koopmans-Theorem** als Energie auffassen, die aufzubringen ist, um einem N_e -Teilchensystem ein $(N_e + 1)$ -tes Teilchen hinzuzufügen. In zweiter Quantisierung findet man für den effektiven Einteilchen-Hamiltonoperator in Hartree-Fock-Näherung

$$\mathbf{H}_{\text{eff}} = \sum_{\mathbf{k}} (\varepsilon_{\mathbf{k}} + \sum_{\mathbf{k}_2} (\mathbf{u}_{\mathbf{k}\mathbf{k}_2, \mathbf{k}_2\mathbf{k}} - \mathbf{u}_{\mathbf{k}\mathbf{k}_2, \mathbf{k}\mathbf{k}_2}) \langle \mathbf{c}_{\mathbf{k}_2}^\dagger \mathbf{c}_{\mathbf{k}_2} \rangle_{\text{eff}}) \mathbf{c}_{\mathbf{k}}^\dagger \mathbf{c}_{\mathbf{k}} \quad (6.80)$$

wobei $\langle \dots \rangle_{\text{eff}}$ den thermodynamischen Mittelwert bezeichnet.