

Schreiner Philipp Robert

Diagrammatische Methoden der theoretischen Physik

Bachelorarbeit

Technische Universität Graz
Institut für Experimentalphysik

Betreuer:
Assoc.Prof. Mag.phil. Dipl.-Ing. Dr.phil. Dr.techn. Hauser Andreas

Graz, Februar 2020

Inhaltsverzeichnis

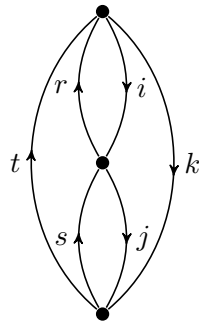
1. Einleitung	3
1.1. Hinweise zur Notation	3
2. Hartree-Fock	5
2.1. Grundlagen	5
2.2. Hartree-Fock-Gleichungen	6
2.3. Interpretation der Hartree-Fock-Gleichungen	9
2.4. Der Hartree-Fock-Hamiltonian	11
3. Störungstheorie	12
3.1. Einführung	12
3.2. Diagrammatische Darstellung der Energiekorrekturen	15
3.2.1. Hugenholtz-Diagramme	19
3.2.2. Goldstone-Diagramme	22
3.2.3. Summation von Diagrammen	26
4. Conclusio	29
Literatur	30
Appendices	31
A. Herleitungen und Beweise	31
B. Goldstone-Diagramme	38

1. Einleitung

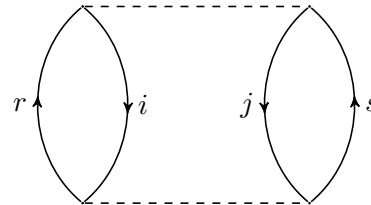
Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Elektronen-Struktur-Berechnung eines N -Elektronen-Systems. Im Speziellen wird das Hartree-Fock-Verfahren vorgestellt, welches als Grundgerüst für weiterführende Betrachtungen im zweiten Teil der Arbeit dient. Dieser beschäftigt sich mit der störungstheoretischen Verbesserung des Verfahrens und legt besonderen Wert auf einen alternativen Zugang derer: Die diagrammatische Darstellung der störungstheoretischen Korrekturterme.

Diese Herangehensweise ist in verschiedensten Bereichen der theoretischen Physik verbreitet. Das wohl berühmteste Beispiel dafür sind *Feynman-Diagramme*, die unter anderem in der Vielteilchenphysik verwendet werden. Auch können Drehimpulskopplungen, im Speziellen *Clebsch-Gordan-Koeffizienten* hervorragend mithilfe von Diagrammen dargestellt und behandelt werden.

Um mit den diagrammatischen Werkzeugen vertraut zu werden, stellt diese Arbeit im Kapitel 3.2 *Hugenholtz- und Goldstone-Diagramme* vor. Zwei ausgewählte Beispiele sind nachfolgend gezeigt:



Hugenholtz-Diagramm



Goldstone-Diagramm

Eine formale Begründung oder Herleitung dieser Diagramme wird dabei nicht gegeben. Der Fokus liegt auf einer möglichst intuitiven Zugangsweise.

Abschließend werden die Anwendung und die Stärken dieser Herangehensweise anhand eines Beispiels zur Verbesserung der Energiekorrekturterme klar werden.

1.1. Hinweise zur Notation

In dieser Arbeit werden Mehr-Elektronen-Systeme behandelt. Während zwei einzelne Elektronen in *ihren eigenen* Zustandsräumen $\mathcal{H}^{(i)}$ unabhängig voneinander beschrieben werden können, erfordert die Beschreibung deren Interaktion die Einführung eines Produkthilbertraums $\mathcal{H}_N := \mathcal{H}^{(1)} \otimes \mathcal{H}^{(2)} \otimes \dots \otimes \mathcal{H}^{(N)}$ aus den N Räumen der beteiligten Ein-Elektronen-Räumen. Dies bedeutet weiter, dass auch neue Operatoren eingeführt werden müssen, die in diesen Produkträumen wirken. Dabei gibt es ausgezeichnete Operatoren, die im N -Elektronen-System nur auf ein oder zwei Elektronen wirken, die übrigen jedoch unberührt lassen. Für diese wird gleich eine vereinfachte Schreibweise eingeführt.

Damit zu jeder Zeit klar ist, welcher Operator worauf wirkt, wird folgende Konvention vereinbart:

In einem System aus N Teilchen wirkt der Operator

$$\hat{\mathcal{A}}_1^{(i)} := \hat{\mathbb{I}}^{(1)} \otimes \hat{\mathbb{I}}^{(2)} \otimes \dots \otimes \hat{\mathcal{A}}^{(i)} \otimes \dots \otimes \hat{\mathbb{I}}^{(N)}$$

nur auf den Anteil des Elektrons mit der Koordinate \mathbf{x}_i , während

$$\hat{\mathcal{B}}_2^{(ij)} := \hat{\mathbb{I}}^{(1)} \otimes \hat{\mathbb{I}}^{(2)} \otimes \dots \otimes \hat{\mathcal{B}}^{(ij)} \otimes \dots \otimes \hat{\mathbb{I}}^{(N)}$$

auf zwei Elektronen mit Koordinaten \mathbf{x}_i und \mathbf{x}_j wirkt¹. Der hochgestellte Index zeigt also die Koordinate(n) an, auf die der Operator wirkt, der untere Index gibt an, auf wie viele Teilchen er wirkt. Der Operator

$$\hat{\mathcal{C}}_N$$

wirkt auf alle N Teilchen im Produktraum \mathcal{H}_N (der hochgestellte Index wird zweckmäßig weggelassen).

Analog wird bei Zuständen in der Dirac-Notation mittels Hochstellung angezeigt, welchem Raum dieser angehört, d.h.

$$|\phi^{(i)}\rangle \in \mathcal{H}^{(i)}$$

ist ein Zustand im Raum des Elektrons mit Koordinate \mathbf{x}_i . Tiefgestellte Indizes bei Zuständen kennzeichnen *nicht* die Anzahl der Elektronen, denn Mehr-Elektronen-Zustände werden als Produktzustände der Form

$$|\phi^{(i)}\psi^{(j)}\rangle := |\phi^{(i)}\rangle |\psi^{(j)}\rangle \in \mathcal{H}^{(i)} \otimes \mathcal{H}^{(j)}$$

notiert, wodurch klar ist, dass es sich um einen Zustand des Produkthilbertraums der Elektronen i und j handelt.

Die im Abschnitt 2.1 eingeführte *Slater-Determinante* wird ebenfalls in Dirac-Schreibweise notiert, sie ist jedoch kein einfacher Produktzustand! Da aber jeder Gesamtzustand aus N Elektronen in dieser Arbeit die Form einer Slater-Determinante hat, sollte dies zu keinen Missverständnissen führen.

Für Zustandswellenfunktionen (in der Ortsdarstellung) werden keine Hochstellungen benötigt, da hier die Koordinaten wegen $\phi(\mathbf{x}_i)$ unmissverständlich sind.

Werden für einen Operator oder einen Zustand in Dirac-Schreibweise weitere Indizes benötigt, werden diese mit einem Beistrich getrennt.

Um die Notation so kompakt wie möglich zu halten, werden außerdem atomare Einheiten verwendet.

¹Dabei ist $\hat{\mathcal{A}}^{(i)}$ ein Operator über dem Hilbertraum $\mathcal{H}^{(i)}$; $\hat{\mathcal{B}}^{(ij)}$ ein Operator über dem Hilbertraum $\mathcal{H}^{(i)} \otimes \mathcal{H}^{(j)}$

2. Hartree-Fock

2.1. Grundlagen

Wie viele andere Formalismen hat auch Hartree-Fock das Ziel, das Eigenwertproblem für den elektronischen Hamiltonoperator $\hat{\mathcal{H}}$ (in der *Born-Oppenheimer-Näherung*)

$$\hat{\mathcal{H}}_N = \sum_{i=1}^N \underbrace{\left[-\frac{1}{2} \nabla_{\mathbf{r}_i}^2 - \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_A|} \right]}_{\hat{h}_1^{(i)}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \underbrace{\frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}}_{\hat{w}_2^{(ij)}} \quad (2.1)$$

für N Elektronen (mit Koordinaten \mathbf{r}_i) im Feld von M Kernen mit Kernladungszahl Z_A und den Koordinaten \mathbf{R}_A zu approximieren, da eine exakte Lösung $|\Phi\rangle$ mit

$$\hat{\mathcal{H}}_N |\Phi\rangle = \mathcal{E}_0 |\Phi\rangle \quad (2.2)$$

i.A. nicht bekannt ist. Man kann $\hat{\mathcal{H}}_N$ in zwei Teile zerlegen,

$$\hat{\mathcal{H}}_{N,1} = \sum_{i=1}^N \hat{h}_1^{(i)} \quad \hat{\mathcal{H}}_{N,2} = \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \hat{w}_2^{(ij)} \quad (2.3)$$

wobei $\hat{\mathcal{H}}_{N,1}$ nur eine Summe aus Ein-Elektronen-Operatoren darstellt ($\hat{h}_1^{(i)}$ wirkt nur auf das i -te Elektron), welche für jedes $\hat{h}_1^{(i)}$ einen analytisch bekannten Satz von Eigenwellenfunktionen ϕ_j zu Eigenwerten ϵ_j besitzt:

$$\hat{h}_1^{(i)} \phi_j(\mathbf{x}_i) = \epsilon_j \phi_j(\mathbf{x}_i) \quad (2.4)$$

Die ϕ_j werden als **Spinorbitale** bezeichnet. Ihre Koordinaten $\mathbf{x}_i = (\mathbf{r}_i; \uparrow\downarrow)$ beinhalten dabei die Raumkoordinaten \mathbf{r} , wie auch die Spinkoordinate ($\uparrow\downarrow$). Wie man sich leicht klar macht, ist dann jedes Produkt $\Psi(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N) = \phi_i(\mathbf{x}_1) \phi_j(\mathbf{x}_2) \dots \phi_k(\mathbf{x}_N)$ der Spinorbitale der verschiedenen Elektronen eine Eigenfunktion des $\hat{\mathcal{H}}_{N,1}$ zum Eigenwert $E = \sum_{i=1}^N \epsilon_i$:

$$\hat{\mathcal{H}}_{N,1} \Psi = E \Psi$$

Ψ wird als **Hartree-Produkt** bezeichnet. Obwohl es eine Lösung des Eigenwertproblems ist, erfüllt es die physikalische Anforderung der Antisymmetrie der Gesamtwellenfunktion und das Pauli-Prinzip nicht.

Man kann jedoch weiterhin die Spinorbitale ϕ_j als Ausgangspunkt nehmen und wie folgt eine antisymmetrisierte Gesamtwellenfunktion $|\Psi\rangle$ konstruieren:

$$\begin{aligned}
|\Psi\rangle &:= \left| \phi_i^{(1)} \phi_j^{(2)} \dots \phi_k^{(N)} \right\rangle = \begin{vmatrix} \phi_i(\mathbf{x}_1) & \phi_j(\mathbf{x}_1) & \cdots & \phi_k(\mathbf{x}_1) \\ \phi_i(\mathbf{x}_2) & \phi_j(\mathbf{x}_2) & \cdots & \phi_k(\mathbf{x}_2) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \phi_i(\mathbf{x}_N) & \phi_j(\mathbf{x}_N) & \cdots & \phi_k(\mathbf{x}_N) \end{vmatrix} \\
&= \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{\mathcal{P}} (-1)^p \mathcal{P} \{ \phi_i(\mathbf{x}_1) \phi_j(\mathbf{x}_2) \dots \phi_k(\mathbf{x}_N) \}
\end{aligned} \tag{2.5}$$

Hierbei handelt es sich um eine sogenannte **Slater-Determinante**. Ihre Reihendarstellung (*Leibniz-Formel*) läuft dabei über alle Permutationen \mathcal{P} der Spinorbitale, p ist die Anzahl der Transpositionen innerhalb einer Permutation. Anhand der Determinantendarstellung erkennt man leicht, dass diese Form die nötige Antisymmetrie mitbringt: Werden zwei Elektronen vertauscht, entspricht dies einem Vertauschen der Spalten, woraufhin die Determinante ihr Vorzeichen wechselt. Haben zwei Elektronen idente Quantenzahlen \mathbf{x} , sind zwei Zeilen der Determinante gleich, diese verschwindet also und das Pauli-Prinzip ist folglich auch erfüllt.

2.2. Hartree-Fock-Gleichungen

Die Idee von Hartree-Fock ist es nun, eine Slater-Determinante - aufgebaut aus den Spinorbitalen ϕ_i - als Ausgangspunkt für ein Variationsverfahren in den ϕ_i heranzuziehen. Die beste Approximation $|\Psi_0\rangle$ der exakten Grundzustandswellenfunktion $|\Phi_0\rangle$ ist dabei jene, welche den Erwartungswerts des Hamiltonoperators minimiert:

$$E_0 = \langle \Psi_0 | \hat{\mathcal{H}}_N | \Psi_0 \rangle \rightarrow \min$$

Es ist deshalb eine Näherung, da man für eine exakte Lösung alle möglichen Linearkombinationen aus Slater-Determinanten zulassen müsste. Damit erhält man die Hartree-Fock-Grundzustandsenergie E_0 als Funktional

$$E_0 = E_0[\{\phi_i\}_{i=1}^N]$$

der Spinorbitale¹. Entsprechend dem Variationsprinzip ist dies eine obere Schranke der wahren Grundzustandsenergie. In Appendix A wird hergeleitet, dass sich E_0 wie folgt ergibt ($\hat{h}_1^{(i)}$ und $\hat{w}_2^{(ij)}$ wurden in Abschn. 2.1 definiert):

$$\begin{aligned}
E_0 &= \langle \Psi_0 | \hat{\mathcal{H}}_N | \Psi_0 \rangle \\
&= \sum_{a=1}^N \langle \phi_a^{(1)} | \hat{h}_1^{(1)} | \phi_a^{(1)} \rangle + \frac{1}{2} \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N \left[\langle \phi_a^{(1)} \phi_b^{(2)} | \hat{w}_2^{(12)} | \phi_a^{(1)} \phi_b^{(2)} \rangle - \langle \phi_a^{(1)} \phi_b^{(2)} | \hat{w}_2^{(12)} | \phi_b^{(1)} \phi_a^{(2)} \rangle \right]
\end{aligned} \tag{2.6}$$

¹Im N -Elektronen-System sind N Spinorbitale besetzt

Bei der Variation der Spinorbitale wird zusätzlich gefordert, dass diese weiterhin orthonormal bleiben, weshalb sich die Nebenbedingung

$$\langle \phi_a^{(1)} | \phi_b^{(1)} \rangle = \delta_{ab} \quad (2.7)$$

ergibt. Für die Variation mit Nebenbedingung bedient man sich dem Formalismus der *Lagrange'schen Multiplikatoren* und erhält das Lagrangefunktional

$$\mathcal{L}[\{\phi_i\}_{i \in I}] = E_0[\{\phi_i\}_{i \in I}] - \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N \lambda_{ba} \left(\langle \phi_a^{(1)} | \phi_b^{(1)} \rangle - \delta_{ab} \right) \quad (2.8)$$

mit den Lagrangeparametern λ_{ij} , welche Elemente einer hermiteschen Matrix sind (siehe Beweis unter Appendix A), d.h.

$$\lambda_{ba} = \lambda_{ab}^*. \quad (2.9)$$

Da eine hermitesche Matrix immer unitär diagonalisierbar ist und die restlichen Terme in Glg. (2.8) nur Skalarprodukte und Matrixelemente sind, welche sich unter einer beliebigen unitären Transformation nicht ändern, kann man in ein Koordinatensystem übergehen, in dem λ diagonal ist:

$$\mathcal{L}[\{\tilde{\phi}_i\}_{i=1}^N] = E_0[\{\tilde{\phi}_i\}_{i=1}^N] - \sum_{a=1}^N \lambda_a \left(\langle \tilde{\phi}_a^{(1)} | \tilde{\phi}_a^{(1)} \rangle - 1 \right) \quad (2.10)$$

Dabei sind λ_a die Diagonalterme $\tilde{\lambda}_{aa}$ und da es nur noch Diagonalterme gibt, verschwinden alle Terme für $a \neq b$ in der Doppelsumme. Die durch Minimierung von \mathcal{L} erhaltene Grundzustandsenergie E_0 ändert sich durch diese Transformation wegen der erwähnten Invarianz der Matrixelemente nicht. Die Spinorbitale, welche die Slater-Determinante $|\Psi_0\rangle$ aufbauen, ändern sich zwar, jedoch ist dies für ein Experiment unerheblich. Im Folgenden wird die Tilde über den transformierten Orbitalen wieder weggelassen.

Um das Minimum des Lagrangefunctionals zu finden, wird \mathcal{L} bezüglich der ϕ_m^* differenziert und Null gesetzt. Die Ableitung nach ϕ_m^* anstelle von ϕ_m hat dabei keine Auswirkungen auf das Ergebnis, wie man sich leicht klar machen kann, gestaltet die Rechnung jedoch übersichtlicher:

$$\frac{\delta \mathcal{L}}{\delta \phi_m^*} = \frac{\delta E_0}{\delta \phi_m^*} - \frac{\delta}{\delta \phi_m^*} \sum_{a=1}^N \lambda_a \left(\langle \tilde{\phi}_a^{(1)} | \tilde{\phi}_a^{(1)} \rangle - 1 \right) \stackrel{!}{=} 0 \quad (2.11)$$

Zusammen mit Glg. (2.6) lässt sich nun die funktionale Ableitung wie in Appendix A gezeigt, berechnen. Es stellt sich heraus, dass die ϕ_m , welche das Lagrange-Funktional minimieren, folgende Gleichung erfüllen:

$$\hat{h}_1^{(1)} \left| \phi_m^{(1)} \right\rangle + \sum_{a=1}^N \left(\left\langle \phi_a^{(2)} \left| \hat{w}_2^{(12)} \left| \phi_a^{(2)} \right\rangle \left| \phi_m^{(1)} \right\rangle - \left\langle \phi_a^{(2)} \left| \hat{w}_2^{(12)} \left| \phi_m^{(2)} \right\rangle \left| \phi_a^{(1)} \right\rangle \right) = \lambda_m \left| \phi_m^{(1)} \right\rangle \right.$$

$$\left. \left[\hat{h}_1^{(1)} + \sum_{a=1}^N \left(\hat{\mathcal{J}}_{1,a}^{(1)} - \hat{\mathcal{K}}_{1,a}^{(1)} \right) \right] \left| \phi_m^{(1)} \right\rangle = \lambda_m \left| \phi_m^{(1)} \right\rangle \quad (2.12)$$

Es wurden die beiden Operatoren

$$\hat{\mathcal{J}}_{1,a}^{(1)} \left| \phi_m^{(1)} \right\rangle = \left\langle \phi_a^{(2)} \left| \hat{w}_2^{(12)} \left| \phi_a^{(2)} \right\rangle \left| \phi_m^{(1)} \right\rangle \quad (\text{Coulomb-Operator}) \quad (2.13)$$

$$\hat{\mathcal{K}}_{1,a}^{(1)} \left| \phi_m^{(1)} \right\rangle = \left\langle \phi_a^{(2)} \left| \hat{w}_2^{(12)} \left| \phi_m^{(2)} \right\rangle \left| \phi_a^{(1)} \right\rangle \quad (\text{Austausch-Operator}) \quad (2.14)$$

über die entsprechende Wirkung auf die Spinorbitale eingeführt. Hätte man in Glg. (2.11) nach den ϕ_m anstelle der ϕ_m^* abgeleitet, hätte man die zu Glg. (2.12) adjungierte Gleichung erhalten. Man definiert nun noch den **Fock-Operator**

$$\hat{\mathcal{F}}_1^{(1)} = \hat{h}_1^{(1)} + \sum_{a=1}^N \left(\hat{\mathcal{J}}_{1,a}^{(1)} - \hat{\mathcal{K}}_{1,a}^{(1)} \right) \quad (\text{Fock-Operator}) \quad (2.15)$$

und erhält aus Glg. (2.12) schließlich die **Hartree-Fock-Gleichungen**

$$\hat{\mathcal{F}}_1^{(1)} \left| \phi_m^{(1)} \right\rangle = \lambda_m \left| \phi_m^{(1)} \right\rangle \quad (\text{Hartree-Fock-Gleichungen}) \quad (2.16)$$

Gleichung (2.16) ist die gesuchte Bestimmungsgleichung für die Spinorbitale ϕ_m , welche das Grundzustandsenergie-Funktional (2.8) minimieren. Es handelt sich um ein Eigenwertproblem. Wegen Glg. (2.13)-(2.15) ist der Fock-Operator ein Funktional $\hat{\mathcal{F}} = \hat{\mathcal{F}}[\{\phi_m\}]$ seiner Eigenfunktionen. Gleichung (2.16) muss also iterativ gelöst werden.

Sind die ϕ_m gefunden, so werden für ein System bestehend aus N Teilchen die Orbitale zu den N kleinsten Eigenwerten zur Konstruktion der Slater-Determinante des Grundzustandes $|\Psi_0\rangle$ genutzt. Da der Fock-Operator jedoch unendlich viele¹ Eigenfunktionen ϕ_m

¹In der Praxis muss zur Berechnung eine endliche Orbital-Basis eingeführt werden, wodurch die Methode auch nur endlich viele Eigenfunktionen liefert. Man kann jedoch immer eine ausreichend große Basis wählen, um überschüssige Orbitale zu erhalten.

besitzt, könnte im Grunde jede beliebige Kombination aus N Spinorbitalen zur Konstruktion verwendet werden. Es handelt sich dann lediglich nicht mehr um den Grundzustand. Man kann jedoch $|\Psi_0\rangle$ als *Referenz* verwenden und von ihm ausgehend sogenannte *angeregte* Determinanten durch Austauschen eines oder mehrerer Orbitale erzeugen:

$$\begin{aligned} |\Psi_0\rangle &= \left| \phi_1^{(1)} \phi_2^{(2)} \dots \phi_i^{(i)} \phi_j^{(j)} \dots \phi_N^{(N)} \right\rangle \\ |\Psi_j^r\rangle &= \left| \phi_1^{(1)} \phi_2^{(2)} \dots \phi_i^{(i)} \phi_r^{(j)} \dots \phi_N^{(N)} \right\rangle \\ |\Psi_{ij}^{rs}\rangle &= \left| \phi_1^{(1)} \phi_2^{(2)} \dots \phi_r^{(i)} \phi_s^{(j)} \dots \phi_N^{(N)} \right\rangle \end{aligned}$$

Im Grundzustand $|\Psi_0\rangle$ sind die Orbitale $\phi_i, \phi_j, \dots, \phi_k$ besetzt. Sie werden auch als *hole* Orbitale bezeichnet. Beim Zustand $|\Psi_j^r\rangle$ wurde das j -te Orbital gegen das zuvor unbesetzte r -te getauscht. Bei $|\Psi_{ij}^{rs}\rangle$ wurden sogar zwei Orbitale getauscht. Spinorbitale, welche im Grundzustand unbesetzt sind, werden auch als *virtual* oder *particle* Orbitale bezeichnet. Um gleich am Index erkennen zu können, ob es sich um ein Orbital handelt, welches im Grundzustand besetzt ist oder nicht, wird folgende Kennzeichnung vereinbart:

$$\begin{aligned} a - q &\rightarrow \text{im Grundzustand besetzt (hole)} \\ r - z &\rightarrow \text{im Grundzustand unbesetzt (virtual/particle)} \end{aligned}$$

Da die Näherung, dass der Grundzustand nur durch eine solche Determinante beschrieben werden kann, also eine starke Einschränkung darstellt, wird schnell klar, dass die Hartree-Fock-Grundzustandsenergie (2.6) wirklich nur eine obere Schranke für die wahre Grundzustandsenergie darstellt. Tatsächlich kann mit diesem Verfahren selbst bei unendlichen Rechenzeiten keine bessere Näherung für die wahre Grundzustandsenergie erzielt werden, was nicht technischer, sondern prinzipieller Natur ist. Deshalb wird Glg. (2.6) auch als das **Hartree-Fock-Limit** bezeichnet.

2.3. Interpretation der Hartree-Fock-Gleichungen

In erster Linie ist Glg. (2.16) eine Eigenwertgleichung zur Bestimmung der optimalen Spinorbitale ϕ_m , aus denen sich der Grundzustand in Form einer Slater-Determinante zu

$$|\Psi_0\rangle = \left| \phi_1^{(1)} \phi_2^{(2)} \dots \phi_N^{(N)} \right\rangle$$

aufbaut. Man kann sich jedoch die Frage stellen, ob man aus selbiger Gleichung physikalische Informationen gewinnen kann. Schließlich ist $\hat{\mathcal{F}}$ ein hermitescher Operator (Beweis bei A), was vermuten lässt, dass seine Eigenwerte λ_m beobachtbare Messgrößen sein könnten.

Aus Glg. (2.16) erhält man

$$\begin{aligned}
\lambda_m &= \langle \phi_m^{(1)} | \hat{\mathcal{F}}_1^{(1)} | \phi_m^{(1)} \rangle = \langle \phi_m^{(1)} | \hat{h}_1^{(1)} + \sum_{a=1}^N \left(\hat{\mathcal{J}}_{1,a}^{(1)} - \hat{\mathcal{K}}_{1,a}^{(1)} \right) | \phi_m^{(1)} \rangle \\
&= \langle \phi_m^{(1)} | \hat{h}_1^{(1)} | \phi_m^{(1)} \rangle + \sum_{a=1}^N \left(\langle \phi_a^{(1)} \phi_m^{(2)} | \hat{w}_2^{(12)} | \phi_a^{(1)} \phi_m^{(2)} \rangle - \langle \phi_m^{(1)} \phi_a^{(2)} | \hat{w}_2^{(12)} | \phi_a^{(1)} \phi_m^{(2)} \rangle \right)
\end{aligned} \tag{2.17}$$

Bei den Eigenwerten λ_m handelt es sich also um die Energie eines Elektrons im Orbital m : Der erste Term in obiger Gleichung beschreibt die kinetische Energie und die potentielle Energie im Feld der Kerne, der zweite Term berücksichtigt die Coulomb- und Austauschwechselwirkung, also näherungsweise die Wechselwirkung mit den übrigen Elektronen. Man kann jedoch noch mehr über λ_m in Erfahrung bringen: Wir betrachten im Folgenden zwei Systeme: eines bestehend aus N , das andere aus $N - 1$ Elektronen. Wir berechnen uns die Grundzustandsenergien E_0^N und E_0^{N-1} der beiden Systeme mithilfe von Glg. (2.6) und bilden die Differenz:

$$\begin{aligned}
E_0^{N-1} - E_0^N &= \sum_{a=1}^{N-1} \langle \phi_a^{(1)} | \hat{h}_1^{(1)} | \phi_a^{(1)} \rangle - \sum_{a=1}^N \langle \phi_a^{(1)} | \hat{h}_1^{(1)} | \phi_a^{(1)} \rangle \\
&+ \frac{1}{2} \sum_{a=1}^{N-1} \sum_{b=1}^{N-1} \left(\langle \phi_a^{(1)} \phi_b^{(2)} | \hat{w}_2^{(12)} | \phi_a^{(1)} \phi_b^{(2)} \rangle - \langle \phi_a^{(1)} \phi_b^{(2)} | \hat{w}_2^{(12)} | \phi_b^{(1)} \phi_a^{(2)} \rangle \right) \\
&- \frac{1}{2} \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N \left(\langle \phi_a^{(1)} \phi_b^{(2)} | \hat{w}_2^{(12)} | \phi_a^{(1)} \phi_b^{(2)} \rangle - \langle \phi_a^{(1)} \phi_b^{(2)} | \hat{w}_2^{(12)} | \phi_b^{(1)} \phi_a^{(2)} \rangle \right) \\
&= - \langle \phi_N^{(1)} | \hat{h}_1^{(1)} | \phi_N^{(1)} \rangle - \sum_{a=1}^N \left(\langle \phi_a^{(1)} \phi_N^{(2)} | \hat{w}_2^{(12)} | \phi_a^{(1)} \phi_N^{(2)} \rangle - \langle \phi_N^{(1)} \phi_a^{(2)} | \hat{w}_2^{(12)} | \phi_a^{(1)} \phi_N^{(2)} \rangle \right) \\
&= -\lambda_N
\end{aligned}$$

Da es sich bei der Differenz $E_0^{N-1} - E_0^N$ um die **Ionisierungsenergie** handelt, erhält man, dass sich aus den Eigenwerten des Fock-Operators (bis auf das Vorzeichen) die Ionisierungsenergien bestimmen lassen¹.

Dieselbe Überlegung kann man auch für die Elektronenaffinität durchführen und gelangt zum selben Ergebnis. Diese physikalische Interpretation der Eigenwerte λ_m wird als **Koopman-Theorem** bezeichnet.

Es sei daran erinnert, dass es sich bei den λ s um die bei der Minimierung des Energie-Funktionalen benutzten Lagrange-Parameter handelt. Da diese nun jedoch mit beobachtbaren Energien identifiziert wurden, sollen sie im Weiteren als ϵ_m bezeichnet werden.

¹Bei dieser Überlegung wurde angenommen, dass sich die Spinorbitale beim Entfernen des N -ten Elektrons starr verhalten. Tatsächlich sind aber die zuvor gefundenen optimalen ϕ_m des N -Elektronen-Systems nicht die idealen Spinorbitale für das $(N-1)$ -Elektronen-Systems. Die λ_m sind also nur als Näherungen für die Ionisierungsenergien zu verstehen.

2.4. Der Hartree-Fock-Hamiltonian

In Abschnitt 2.2 wurde die exakte Lösung $|\Phi_0\rangle$ des Hamilton-Operators (2.1) für den Grundzustand des Systems durch eine Slater-Determinante $|\Psi_0\rangle$ *approximiert*. Die gefundene Grundzustandswellenfunktion $|\Psi_0\rangle$ löst also *nicht* das Eigenwertproblem (2.2). Sehr wohl aber ist sie eine Eigenfunktion des Operators

$$\hat{\mathcal{H}}_{N,0} = \sum_{i=1}^N \hat{\mathcal{F}}_1^{(i)} = \sum_{i=1}^N \left(\hat{h}_1^{(i)} + \sum_{a=1}^N \left(\hat{\mathcal{J}}_{1,a}^{(i)} - \hat{\mathcal{K}}_{1,a}^{(i)} \right) \right). \quad (2.18)$$

Wie man leicht überprüfen kann, ist $|\Psi_0\rangle$ Eigenzustand zum Eigenwert $\sum_{i=1}^N \epsilon_i$, d.h. es gilt die Eigenwertgleichung

$$\hat{\mathcal{H}}_{N,0} |\Psi_0\rangle = \sum_{i=1}^N \epsilon_i |\Psi_0\rangle. \quad (2.19)$$

$\hat{\mathcal{H}}_{N,0}$ wird als **Hartree-Fock-Hamiltonian** bezeichnet. Betrachtet man weiter mit (2.1) und (2.18) die Differenz

$$\begin{aligned} \hat{\mathcal{V}}_N = \hat{\mathcal{H}}_N - \hat{\mathcal{H}}_{N,0} &= \sum_{i=1}^N \hat{h}_1^{(i)} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \hat{w}_2^{(ij)} - \sum_{i=1}^N \hat{\mathcal{F}}_1^{(i)} \\ &= \underbrace{\sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \hat{w}_2^{(ij)}}_{\text{exakte WW}} - \underbrace{\sum_{i=1}^N \sum_{a=1}^N \left(\hat{\mathcal{J}}_{1,a}^{(i)} - \hat{\mathcal{K}}_{1,a}^{(i)} \right)}_{\text{genäherte WW}}, \end{aligned} \quad (2.20)$$

so erkennt man, dass es sich bei $\hat{\mathcal{V}}_N$ um die Differenz zwischen der exakten Elektron-Elektron-Wechselwirkung und der Wechselwirkung, welche durch Coulomb- und Austauschoperator näherungsweise beschrieben wird, handelt. Unter der Annahme, dass diese Differenz klein ist, kann der exakte Hamilton-Operator $\hat{\mathcal{H}}_N$ in ungestörten und Störterm zerlegt werden:

$$\hat{\mathcal{H}}_N = \hat{\mathcal{H}}_{N,0} + \hat{\mathcal{V}}_N \quad (2.21)$$

was als Ausgangspunkt dient, um die Hartree-Fock-Methode wie im nächsten Abschnitt gezeigt durch den Formalismus der Störungstheorie zu verbessern.

Für diesen Formalismus genügt es jedoch nicht, eine einzige Lösung ($|\Psi_0\rangle$) des ungestörten Problems (2.19) zu kennen. Man überprüft jedoch leicht, dass die in Abschn. 2.2 eingeführten *angeregten* Determinanten ebenfalls Lösungen der Eigenwertgleichung sind:

$$\hat{\mathcal{H}}_{N,0} |\Psi_j^r\rangle = \left(\sum_{\substack{m=1 \\ m \neq j}}^N \epsilon_m + \epsilon_r \right) |\Psi_j^r\rangle.$$

3. Störungstheorie

3.1. Einführung

Da die Ableitung der Ergebnisse der Störungstheorie sowohl bei [1] (s.311ff), als auch bei [2] (s.167ff) ausführlich behandelt wird, soll hier nur eine kleine Einführung erfolgen: Ziel des Verfahrens ist es, das nicht exakt lösbare Problem

$$\hat{\mathcal{H}} |\Phi_m\rangle = (\hat{\mathcal{H}}_0 + \hat{\mathcal{V}}) |\Phi_m\rangle = \mathcal{E}_m |\Phi_m\rangle$$

bestmöglich zu approximieren. Dabei ist das Eigenwertproblem

$$\hat{\mathcal{H}}_0 |\Psi_m^{(0)}\rangle = E_m^{(0)} |\Psi_m^{(0)}\rangle$$

exakt bekannt und $\hat{\mathcal{V}}$ lediglich eine *kleine* Störung des Hamiltonoperators. Die Theorie besagt nun, dass sich die exakten Energien \mathcal{E}_m näherungsweise als

$$\mathcal{E}_m \approx E_m^{(0)} + E_m^{(1)} + E_m^{(2)} \dots$$

entwickeln lassen, wobei

$$E_m^{(0)} = \langle \Psi_m^{(0)} | \hat{\mathcal{H}}_0 | \Psi_m^{(0)} \rangle \quad (3.1)$$

$$E_m^{(1)} = \langle \Psi_m^{(0)} | \hat{\mathcal{V}} | \Psi_m^{(0)} \rangle \quad (3.2)$$

$$E_m^{(2)} = \sum_{n \neq m} \frac{|\langle \Psi_m^{(0)} | \hat{\mathcal{V}} | \Psi_n^{(0)} \rangle|^2}{E_m^{(0)} - E_n^{(0)}}. \quad (3.3)$$

Für den speziellen Fall des Hartree-Fock-Problems wird dieses Verfahren oft **Møller-Plesset-Störungstheorie** genannt, dabei liegt nach Glg. (2.19) die exakte Lösung für den Hartree-Fock-Hamiltonian vor. Nachdem wir nur an der Verbesserung der Grundzustandsenergie interessiert sind, beschränken wir uns auf den Index $m = 0$. Der Störterm $\hat{\mathcal{V}}$ ist explizit in (2.20) gegeben. Somit werden Glg. (3.1)-(3.3) zu

$$E_0^{(0)} = \langle \Psi_0 | \hat{\mathcal{H}}_{N,0} | \Psi_0 \rangle = \sum_{m=1}^N \epsilon_m \quad (3.4)$$

$$E_0^{(1)} = \langle \Psi_0 | \hat{\mathcal{V}}_N | \Psi_0 \rangle = \langle \Psi_0 | \hat{\mathcal{H}}_N - \hat{\mathcal{H}}_{N,0} | \Psi_0 \rangle \quad (3.5)$$

$$E_0^{(2)} = \sum_{n \neq 0} \frac{|\langle \Psi_0 | \hat{\mathcal{V}}_N | \Psi_n \rangle|^2}{E_0^{(0)} - E_n^{(0)}} = \sum_{n \neq 0} \frac{|\langle \Psi_0 | \hat{\mathcal{H}}_N - \hat{\mathcal{H}}_{N,0} | \Psi_n \rangle|^2}{E_0^{(0)} - E_n^{(0)}} \quad (3.6)$$

Der Ausdruck $E_0^{(1)}$ für die Energiekorrektur erster Ordnung kann dabei leicht berechnet werden:

$$\begin{aligned}
E_0^{(1)} &= \langle \Psi_0 | \hat{\mathcal{H}}_N | \Psi_0 \rangle - \overbrace{\langle \Psi_0 | \hat{\mathcal{H}}_{N,0} | \Psi_0 \rangle}^{E_0^{(0)}} \\
&\stackrel{(A.7)}{=} \sum_{a=1}^N \langle \phi_a^{(1)} | \hat{h}_1^{(1)} | \phi_a^{(1)} \rangle + \frac{1}{2} \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N \left[\langle \phi_a^{(1)} \phi_b^{(2)} | \hat{w}_2^{(12)} | \phi_a^{(1)} \phi_b^{(2)} \rangle \right. \\
&\quad \left. - \langle \phi_a^{(1)} \phi_b^{(2)} | \hat{w}_2^{(12)} | \phi_b^{(1)} \phi_a^{(2)} \rangle \right] - \sum_{m=1}^N \epsilon_m \\
&\stackrel{(2.17)}{=} -\frac{1}{2} \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N \left[\langle \phi_a^{(1)} \phi_b^{(2)} | \hat{w}_2^{(12)} | \phi_a^{(1)} \phi_b^{(2)} \rangle - \langle \phi_a^{(1)} \phi_b^{(2)} | \hat{w}_2^{(12)} | \phi_b^{(1)} \phi_a^{(2)} \rangle \right] \quad (3.7)
\end{aligned}$$

In erster Ordnung Störungstheorie erhält man also mit Glg. (3.4) und (3.7) unter Berücksichtigung von Ausdruck (2.17) (zur Erinnerung: $\epsilon_m = \lambda_m$) schließlich

$$\begin{aligned}
\mathcal{E}_0 &\approx E_0^{(0)} + E_0^{(1)} \\
&= \sum_{a=1}^N \langle \phi_a^{(1)} | \hat{h}_1^{(1)} | \phi_a^{(1)} \rangle + \frac{1}{2} \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N \left[\langle \phi_a^{(1)} \phi_b^{(2)} | \hat{w}_2^{(12)} | \phi_a^{(1)} \phi_b^{(2)} \rangle - \langle \phi_a^{(1)} \phi_b^{(2)} | \hat{w}_2^{(12)} | \phi_b^{(1)} \phi_a^{(2)} \rangle \right]
\end{aligned}$$

was genau dem Hartree-Fock-Limit aus Abschn. 2.1 entspricht. In erster Ordnung ergibt sich also *keine* Verbesserung der bisherigen Theorie, weshalb wir uns dem zweiten Energiekorrekturterm widmen:

Die $|\Psi_n\rangle$ in Glg. (3.6) sind dabei die übrigen Eigenzustände von $\mathcal{H}_{N,0}$. Wie am Ende des vorigen Abschnitts besprochen handelt es sich dabei um *angeregte* Determinanten, also

$$|\Psi_i^r\rangle, |\Psi_{ij}^{rs}\rangle, |\Psi_{ijk}^{rst}\rangle, \dots$$

welche allesamt orthogonal zu $|\Psi_0\rangle$ sind (weil die ϕ_m orthogonal sind). Wir untersuchen den Zähler im Ausdruck (3.6) mit diesen Zuständen genauer:

$$\begin{aligned}
\langle \Psi_0 | \hat{\mathcal{V}}_N | \Psi_i^r \rangle &= \langle \Psi_0 | \hat{\mathcal{H}}_N | \Psi_i^r \rangle - \overbrace{\langle \Psi_0 | \hat{\mathcal{H}}_{N,0} | \Psi_i^r \rangle}^{=0 \text{ (Orthogonalität)}} \\
&\stackrel{(A.8)}{=} \langle \phi_i^{(1)} | \hat{h}_1^{(1)} | \phi_r^{(1)} \rangle + \sum_{a=1}^N \left[\langle \phi_i^{(1)} \phi_a^{(2)} | \hat{w}_2^{(12)} | \phi_r^{(1)} \phi_a^{(2)} \rangle - \langle \phi_i^{(1)} \phi_a^{(2)} | \hat{w}_2^{(12)} | \phi_a^{(1)} \phi_r^{(2)} \rangle \right] \\
&\stackrel{(2.15)}{=} \langle \phi_i^{(1)} | \hat{\mathcal{F}}_1^{(1)} | \phi_r^{(1)} \rangle \\
&= \epsilon_r \underbrace{\langle \phi_i^{(1)} | \phi_r^{(1)} \rangle}_{=0 \text{ (Orthogonalität)}} = 0 \\
\langle \Psi_0 | \hat{\mathcal{V}}_N | \Psi_{ijk}^{rst} \rangle &= \underbrace{\langle \Psi_0 | \hat{\mathcal{H}}_N | \Psi_{ijk}^{rst} \rangle}_{=0 \text{ (A.10)}} - \underbrace{\langle \Psi_0 | \hat{\mathcal{H}}_{N,0} | \Psi_{ijk}^{rst} \rangle}_{=0 \text{ (Orthogonalität)}} = 0
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\langle \Psi_0 | \hat{\mathcal{V}}_N | \Psi_{ij}^{rs} \rangle &= \langle \Psi_0 | \hat{\mathcal{H}}_N | \Psi_{ij}^{rs} \rangle - \underbrace{\langle \Psi_0 | \hat{\mathcal{H}}_{N,0} | \Psi_{ij}^{rs} \rangle}_{=0 \text{ (Orthogonalität)}} \\
&\stackrel{\text{(A.9)}}{=} \left\langle \phi_i^{(1)} \phi_j^{(2)} \left| \hat{w}_2^{(12)} \right| \phi_r^{(1)} \phi_s^{(2)} \right\rangle - \left\langle \phi_i^{(1)} \phi_j^{(2)} \left| \hat{w}_2^{(12)} \right| \phi_s^{(1)} \phi_r^{(2)} \right\rangle \\
&=: V_{ij,rs}
\end{aligned} \tag{3.8}$$

Es ist zu erkennen, dass nur doppelt angeregte Determinanten einen Beitrag liefern können. Deren Energie ist jedoch aus Glg. (2.19) bekannt, sodass sich der Nenner zu

$$E_0^{(0)} - E_n^{(0)} = \sum_{m=1}^N \epsilon_m - \left(\sum_{\substack{m=1 \\ m \neq i, j}}^N \epsilon_m + \epsilon_r + \epsilon_s \right) = \epsilon_i + \epsilon_j - \epsilon_r - \epsilon_s$$

umschreiben lässt. Glg. (3.6) wird dann zu

$$E_0^{(2)} = \sum_{\substack{i < j \\ r < s}} \frac{|V_{ij,rs}|^2}{\epsilon_i + \epsilon_j - \epsilon_r - \epsilon_s} = \frac{1}{4} \sum_{ijrs} \frac{|V_{ij,rs}|^2}{\epsilon_i + \epsilon_j - \epsilon_r - \epsilon_s}. \tag{3.9}$$

Die Summe läuft dabei über alle *hole* Orbitale (Indizes i, j) und alle *particle* Orbitale (Indizes r, s), wobei $i < j$ und $r < s$ die Doppelzählung berücksichtigt (alternativ kann die Doppelzählung auch durch den Faktor $1/4$ berücksichtigt werden).

Noch komplizierter würde der Korrekturterm dritter Ordnung aussehen (siehe [1] s. 353):

$$\begin{aligned}
E_0^{(3)} &= \frac{1}{8} \sum_{ijklrs} \frac{V_{ij,rs} V_{kl,ij} V_{rs,kl}}{(\epsilon_i + \epsilon_j - \epsilon_r - \epsilon_s)(\epsilon_k + \epsilon_l - \epsilon_r - \epsilon_s)} \\
&+ \frac{1}{8} \sum_{ijrstu} \frac{V_{ij,rs} V_{rs,tu} V_{tu,ij}}{(\epsilon_i + \epsilon_j - \epsilon_r - \epsilon_s)(\epsilon_i + \epsilon_j - \epsilon_t - \epsilon_u)} \\
&+ \sum_{ijkrst} \frac{V_{ij,rs} V_{ks,tj} V_{rt,ik}}{(\epsilon_i + \epsilon_j - \epsilon_r - \epsilon_s)(\epsilon_i + \epsilon_k - \epsilon_r - \epsilon_t)}
\end{aligned} \tag{3.10}$$

Auch wenn es anhand der immer komplexer werdenden Terme so scheint, als wäre die Störungstheorie umständlich, so bietet sie doch eine Eigenschaft, welche sie gegen viele konkurrierende Theorien auszeichnet: Sie ist *größenkonsistent*, d.h. sie liefert für ein System aus N wechselwirkungsfreien Teilchen genau N -mal die Energie, welche man für ein einzelnes Teilchen erhalten würde. Diese Eigenschaft ist weder selbstverständlich noch trivial und wird im *Linked-Cluster-Theorem* bewiesen.

Der Rest dieser Arbeit soll einen Formalismus vorstellen, der es erlaubt, einen Überblick über die Korrekturterme zu behalten. Wie sich zeigt, beinhaltet dieser bereits die Folgerungen aus der Größenkonsistenz, und auch wenn letztere in dieser Arbeit nicht bewiesen wird, wird zumindest die Basis für den Beweis des Linked-Cluster-Theorems geschaffen.

3.2. Diagrammatische Darstellung der Energiekorrekturen

Ziel dieses Abschnittes ist es, eine übersichtliche Herangehensweise an die Störungstheorie aus dem letzten Abschnitt zu vermitteln. Dies soll mithilfe von Diagrammen erfolgen, welche die Energiekorrekterterme aus Glg. (3.2)-(3.3)

$$E_i^{(1)} = \langle \Psi_i^{(0)} | \hat{\mathcal{V}} | \Psi_i^{(0)} \rangle$$

$$E_i^{(2)} = \sum_{n \neq i} \frac{|\langle \Psi_i^{(0)} | \hat{\mathcal{V}} | \Psi_n^{(0)} \rangle|^2}{E_i^{(0)} - E_n^{(0)}}$$

$$E_i^{(3)} = \dots$$

möglichst intuitiv darstellen. Es wird schnell klar, dass Matrixelemente des Störoperators eine wichtige Rolle spielen, weshalb wir zwei diagrammatische *Bausteine* einführen wollen, um diese darzustellen:

$$\begin{array}{ccc} \hat{\mathcal{V}} & \longleftrightarrow & \bullet \\ |\Psi_i\rangle & \longleftrightarrow & \downarrow i \\ |\Psi_r\rangle & \longleftrightarrow & \uparrow r \end{array}$$

Die Störung wird also als Punkt/Knoten gekennzeichnet, Zustände werden durch Pfade mit Pfeilen dargestellt. Pfade, die nach unten zeigen, werden *hole lines* genannt, die nach oben zeigenden werden als *particle lines* bezeichnet (deren Bedeutung wird später klar werden). Nach unten zeigende Pfade können vorerst nur den Index i tragen, die nach oben zeigenden werden entsprechend der Benennung in Abschn. 2.4 mit r, s, t, \dots nummeriert. Mit diesen Elementen lassen sich nun Matrixelemente wie folgt darstellen:

$$V_{ii} = \langle \Psi_i | \hat{\mathcal{V}} | \Psi_i \rangle \longleftrightarrow \begin{array}{c} \downarrow i \\ \bullet \\ \uparrow i \end{array} \quad V_{ir} = \langle \Psi_i | \hat{\mathcal{V}} | \Psi_r \rangle \longleftrightarrow \begin{array}{c} \swarrow i \\ \bullet \\ \nwarrow r \end{array}$$

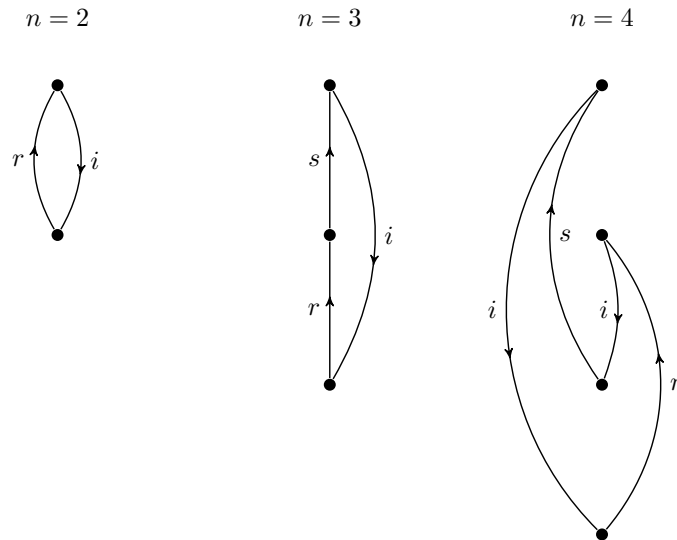
Das zu einem Knoten gehörende Matrixelement ergibt sich also als

$$\langle \Psi_{Label \text{ eingehender Pfad}} | \hat{\mathcal{V}} | \Psi_{Label \text{ ausgehender Pfad}} \rangle \quad (3.11)$$

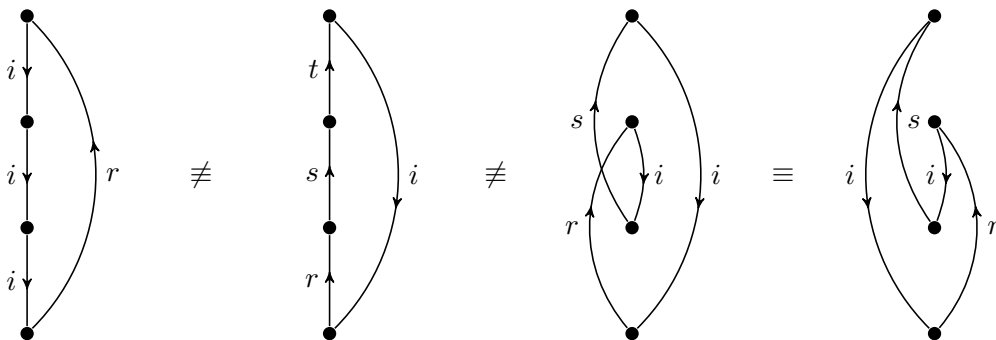
Diese Vorschrift kann später problemlos auch auf umfangreichere Matrixelemente erweitert werden.

Aus den Termen für die Energiekorrekturen erkennt man, dass für die Korrektur n -ter

Ordnung n solche Matrixelemente im Zähler auftreten. Es ist also naheliegend, dass in diesem Fall der Graph n Knoten besitzen wird. Da für ein Matrixelement je ein Operator und zwei Zustände nötig sind, liegt weiters nahe, dass jeder Knoten mit zwei Pfaden verbunden sein muss. Damit eindeutig ist, ob $\langle \Psi_i | \hat{\mathcal{V}} | \Psi_r \rangle$ oder $\langle \Psi_r | \hat{\mathcal{V}} | \Psi_i \rangle$ gemeint ist, muss dabei entsprechend der Konvention (3.11) jeder Knoten einen ein- und einen ausgehenden Pfad besitzen. Dies ist insbesondere dann gewährleistet, wenn man die n Knoten mit *einem* Pfad (mit einheitlicher Umlaufrichtung) verbindet. Mögliche Beispiele sind die folgenden Graphen



Am Graphen für $n = 4$ erkennt man, dass es oft mehrere Möglichkeiten gibt, die Punkte zu verbinden, und es gibt immer zwei Möglichkeiten für die Umlaufrichtung. Wenn bei zwei optisch verschiedenen Varianten jedoch jeweils dieselben Punkte im selben Umlaufsinn untereinander verbunden sind, gelten die Graphen als *ident*. Im nachfolgenden Beispiel sind die ersten beiden Graphen *nicht* ident, da sie einen anderen Umlaufsinn haben und ihre Pfadbezeichnungen daher verschieden sind. Der zweite und dritte Graph sind zwei unterschiedliche Graphen für $n = 4$, der vierte Graph ist hingegen ident zum dritten (Knoten 1 führt zu Knoten 4, 4 zu 2, etc.):

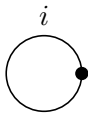


Die vorangegangenen Überlegungen sollen nun in präzisen Regeln zur Erstellung von Diagrammen n -ter Ordnung zusammengefasst werden:

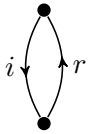
Zur Findung der Diagramme n -ter Ordnung:

- (i) Man zeichne n Punkte **untereinander**
- (ii) Man verbinde alle n Punkte mit **einem durchgezogenen Pfad**, sodass jeder Punkt **genau einen eingehenden und einen ausgehenden Pfad besitzt**
- (iii) Man benenne alle nach unten zeigenden (*hole*) Linien mit i und alle nach oben zeigenden (*particle*) Linien mit r, s, t, \dots (die genaue Abfolge ist beliebig)
- (iv) Man wiederhole Punkt 2 und 3 bis alle möglichen, unterschiedlichen Graphen dieser Ordnung gefunden sind (wann zwei Graphen ident sind, wurde oben erläutert)

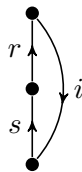
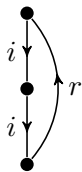
Diese Regeln funktionieren für alle $n > 1$, denn für $n = 1$ gibt es nur einen Pfad, von dem unerheblich ist, ob er nach unten oder nach oben zeigt. Für diesen einen Fall wird deshalb definiert, dass es sich um eine *hole* Linie handelt. Damit und mit den oben angeführten Regeln lassen sich bis zur vierten Ordnung folgende Diagramme konstruieren:



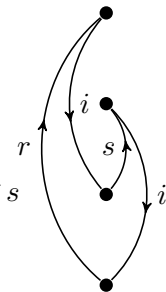
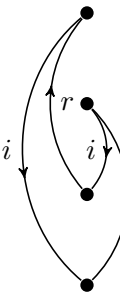
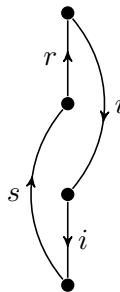
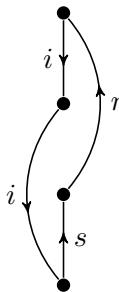
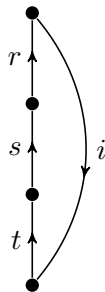
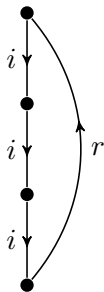
$n = 1$



$n = 2$



$n = 3$



$n = 4$

Die Findung ist in diesem Fall also relativ unkompliziert, doch wäre sie wenig hilfreich, wenn man die Graphen nicht in algebraische Ausdrücke *rückübersetzen* könnte. Aus diesem Grund werden nachfolgend auch die Regeln dafür angeführt:

Übersetzung der Diagramme in algebraische Ausdrücke:

- (i) Jeder **Knoten** trägt zum **Zähler** des Terms einen Faktor in Form des Matrixelements

$$\langle \Psi_{\text{Label eingehender Pfad}} | \hat{\mathcal{V}} | \Psi_{\text{Label ausgehender Pfad}} \rangle$$

bei

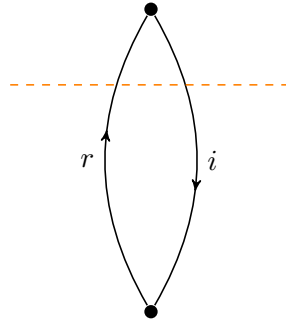
- (ii) Jedes benachbarte **Knotenpaar** liefert im **Nenner** des Terms einen Faktor

$$\sum_{\text{hole}} E_m^{(0)} - \sum_{\text{particle}} E_n^{(0)},$$

wobei m und n über die *hole* und *particle* Indizes der Pfade laufen, welche eine gedachte Linie zwischen dem Knotenpaar schneiden (siehe unten)

- (iii) Der Ausdruck wird über alle *particle* Indizes $\neq i$ summiert (daher ist ins besondere auch die Abfolge der Benennung irrelevant)
- (iv) Das **Vorzeichen** des Ausdrucks ist $(-)^{1+h}$, wobei h die Anzahl der *hole* Linien ist
- (v) Der **Energiekorrekturterm** n -ter Ordnung ergibt sich aus der **Summe aller Graphen**, die in n -ter Ordnung konstruiert werden können

Um diese Regeln zu illustrieren betrachten wir das obige Diagramm für $n = 2$:

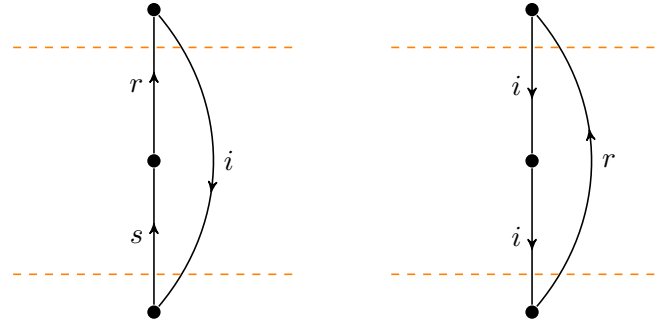


Die beiden Knoten liefern wegen (i) die Faktoren $\langle \Psi_r | \hat{\mathcal{V}} | \Psi_i \rangle \langle \Psi_i | \hat{\mathcal{V}} | \Psi_r \rangle = |\langle \Psi_r | \hat{\mathcal{V}} | \Psi_i \rangle|^2$. Es gibt nur ein Knotenpaar; die gedachte Linie ist orange strichliert eingezeichnet. Sie wird von zwei Pfaden geschnitten, wodurch man den Ausdruck $E_i^{(0)} - E_r^{(0)}$ im Nenner gemäß (ii) erhält. Es gibt für $n = 2$ nur ein Diagramm, die Summation aus (v) ist daher hinfällig. Man hat in diesem Fall nur eine *hole* Linie, weshalb der Ausdruck wegen (iv) ein positives Vorzeichen erhält. Nach Summation über alle *particle* Indizes (gemäß (iv));

hier nur r) ergibt sich folglich der Ausdruck

$$E_i^{(2)} = \sum_{r \neq i} \frac{|\langle \Psi_r | \hat{V} | \Psi_i \rangle|^2}{E_i^{(0)} - E_r^{(0)}},$$

welcher mit Glg. (3.3) übereinstimmt. Als weiteres Beispiel soll der Term für $n = 3$ ebenfalls ausgewertet werden:



In diesem Fall gibt es zwei Diagramme und somit zwei Beiträge zur Energiekorrektur. Der rechte Graph liefert wegen der beiden *hole* Linien einen negativen Beitrag, ansonsten erfolgt die *Übersetzung* analog:

$$E_i^{(3)} = \sum_{r \neq i} \sum_{s \neq i} \frac{\langle \Psi_r | \hat{V} | \Psi_i \rangle \langle \Psi_i | \hat{V} | \Psi_s \rangle \langle \Psi_s | \hat{V} | \Psi_r \rangle}{(E_i^{(0)} - E_r^{(0)})(E_i^{(0)} - E_s^{(0)})} - \langle \Psi_i | \hat{V} | \Psi_i \rangle \sum_{r \neq i} \frac{|\langle \Psi_r | \hat{V} | \Psi_i \rangle|^2}{(E_i^{(0)} - E_r^{(0)})^2}$$

Die graphische Darstellung ist hier also schon deutlich übersichtlicher. Um unserem Ziel, die Hartree-Fock-Methode zu verbessern, näher zu kommen, wird der Formalismus im nächsten Abschnitt erweitert.

3.2.1. Hugenholtz-Diagramme

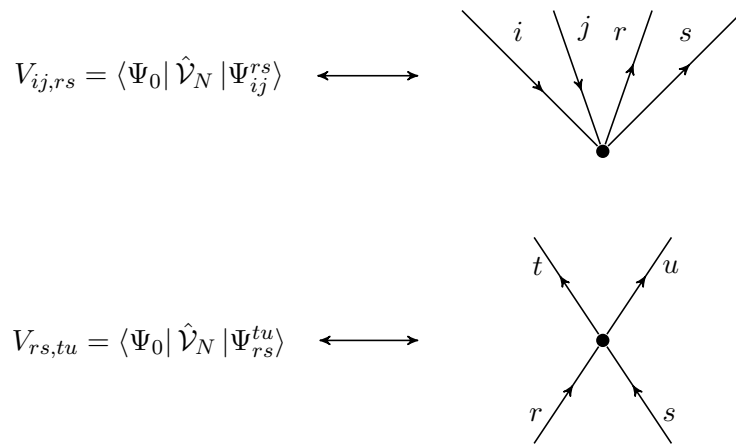
Bisher beinhalten unsere Überlegungen einen beliebigen Störoperator. Dieser soll nun durch den Operator aus Glg. (2.20)

$$\hat{V}_N = \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \hat{w}_2^{(ij)} - \sum_{i=1}^N \sum_{a=1}^N \left(\hat{\mathcal{J}}_{1,a}^{(i)} - \hat{\mathcal{K}}_{1,a}^{(i)} \right),$$

welcher die Hartree-Fock-Korrelationsenergie darstellt, konkretisiert werden. Weiters interessieren wir uns nur noch für Energiekorrekturen $E_0^{(1)}$, $E_0^{(2)}$, ... des Grundzustands. Wie in Abschn. 3.1 gezeigt wurde, liefern nur Matrixelemente mit doppelt angeregten Determinanten und dem Grundzustand einen nicht verschwindenden Beitrag. Diese haben nach Glg. (3.8) die Form

$$\langle \Psi_0 | \hat{V}_N | \Psi_{ij}^{rs} \rangle = \left\langle \phi_i^{(1)} \phi_j^{(2)} \left| \hat{w}_2^{(12)} \right| \phi_r^{(1)} \phi_s^{(2)} \right\rangle - \left\langle \phi_i^{(1)} \phi_j^{(2)} \left| \hat{w}_2^{(12)} \right| \phi_s^{(1)} \phi_r^{(2)} \right\rangle =: V_{ij,rs}$$

Das Ziel wird es jetzt also sein, die Matrixelemente $V_{ij,rs}$ diagrammatisch darzustellen: An der Darstellung des Störoperators als Knoten wird sich dabei nichts ändern. Da das Matrixelement nun auf *vier* Teilchenindizes angewiesen ist, erscheint es plausibel, vier anstatt anfangs zwei Pfade pro Knoten zu verwenden. Dabei muss jeder Knoten genau zwei eingehende und zwei ausgehende Pfade besitzen, damit die Reihenfolge der Indizes eindeutig ist. An die Stelle der $E_m^{(0)}$ treten die Orbitalenergien ϵ_m . Eine weitere kleine Änderung ist, dass für *hole lines* nun nicht mehr nur i in Frage kommt, sondern diese wie auch die *particle lines* durchnummeriert werden. An dieser Stelle wird klar, warum die Benennung eingeführt wurde: Es entsprechen nun nämlich alle nach unten zeigenden Pfade *hole* Orbitalen (im Grundzustand besetzt) und alle nach oben zeigenden *particle* Orbitalen (im Grundzustand unbesetzt) in der Slater-Determinante. Es lassen sich nun also Matrixelemente



darstellen, wobei die Übersetzung eines Knotens gemäß

$$V_{\text{Label eingehende Pfade}, \text{Label ausgehende Pfade}} = \langle \Psi_0 | \hat{\mathcal{V}}_N | \Psi_{\text{Label eingehende Pfade}}^{\text{Label ausgehende Pfade}} \rangle \quad (3.12)$$

erfolgt. Die Reihenfolge der beiden Indizes ist wiederum beliebig¹. Bezüglich der Diagramm-Erstellung ändert sich im Wesentlichen nichts zum vorherigen Abschnitt. Für die Korrektur n -ter Ordnung werden n Knoten gezeichnet, diese werden wiederum mit einem durchgezogenen Pfad verbunden, sodass nun jeder Knoten *zwei* eingehende und *zwei* ausgehende Pfade besitzt. Zwei Graphen sind weiterhin *ident*, wenn alle ihre Knoten in gleicher Weise verbunden sind. Die Regeln für die Übersetzung der Diagramme in algebraische Ausdrücke müssen jedoch leicht modifiziert werden:

¹D.h. ob das Matrixelement im obigen Beispiel als $V_{ij,rs}$, $V_{ji,rs}$, $V_{ij,sr}$ oder $V_{ji,sr}$ abgelesen wird, hat keinen Einfluss auf den finalen Ausdruck. Zwar sind die Matrixelemente per se nicht dieselben, wegen der Antisymmetrie des Ausdrucks unterscheiden sie sich jedoch nur im Vorzeichen. Das richtige Vorzeichen wird durch den Exponenten l garantiert (siehe unten).

Übersetzung der Diagramme in algebraische Ausdrücke (Hugenholtz-Diagramme):

- (i) Jeder Knoten trägt zum Zähler des Terms einen Faktor in Form des Matrixelements

$$V_{\text{Label eingehende Pfade, Label ausgehende Pfade}}$$

bei

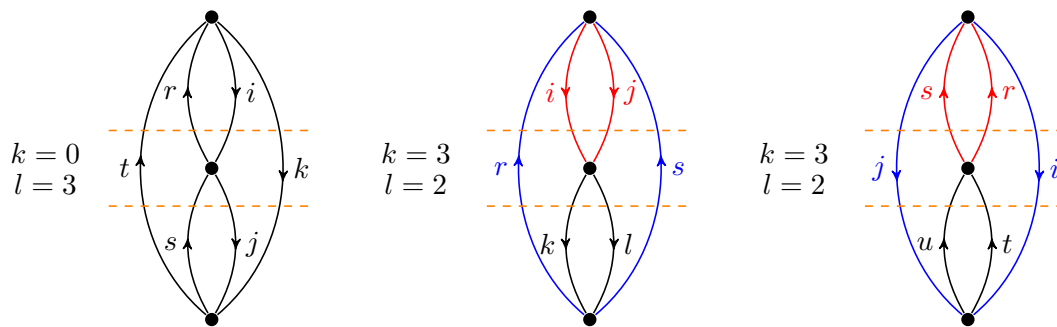
- (ii) Jedes benachbarte Knotenpaar liefert im Nenner des Terms einen Faktor

$$\sum_{\text{hole}} \epsilon_m - \sum_{\text{particle}} \epsilon_n,$$

wobei m und n über die hole und particle Indizes der Pfade laufen, welche eine gedachte Linie zwischen dem Knotenpaar schneiden

- (iii) Der Ausdruck wird über alle **particle UND hole** Indizes summiert. Da sich diese auf hole und particle Orbitale beziehen ist automatisch immer $i, j, k, \dots \neq r, s, t, \dots$
- (iv) Das Vorzeichen des Ausdrucks ist $(-)^{h+l}$, wobei h die Anzahl der hole Linien ist und l die **Anzahl der geschlossenen Kurven**
- (v) Außerdem erhält der Ausdruck einen Faktor 2^{-k} , wobei k die **Anzahl von Paaren gleichwertiger Pfade** ist (siehe unten)
- (vi) Der Energiekorrekturterm n -ter Ordnung ergibt sich aus der Summe aller Graphen, die in n -ter Ordnung konstruiert werden können

Im Wesentlichen beschränken sich die entscheidenden Änderungen also auf den Vorfaktor und das Vorzeichen des Ausdrucks. Nachstehend sind die drei Graphen für die dritte Ordnung gezeigt, anhand jener die eben gegebenen Regeln erläutert werden:



Da l alleine aus den Graphen nicht bestimmt werden kann und sich die Ermittlung umständlich gestaltet, wird der Wert hier vorerst angegeben, später werden wir eine elegante Methode zur Bestimmung kennen lernen.

Der Wert für k hingegen lässt sich leicht ablesen: Die Pfade i und j (rot) führen im

mittleren Beispiel beide vom obersten zum mittleren Punkt und diese sind daher *gleichwertig*, selbes gilt für die Pfade k, l (schwarz) und r, s (blau). Insgesamt hat man also drei Paare gleichwertiger Pfade und demnach ist $k = 3$. Analog gilt dies auch für den rechten Graphen. Im linken Beispiel gibt es kein Paar und k ist entsprechend Null.

Explizit erhält man für das erste Diagramm im Zähler die Matrixelemente $V_{tr,ik}V_{si,rj}V_{kj,st}$ für die drei Knoten. Im Nenner erhält man (mit zwei gedachten Linien) die Faktoren $(\epsilon_i + \epsilon_k - \epsilon_r - \epsilon_t)(\epsilon_j + \epsilon_k - \epsilon_s - \epsilon_t)$. Summiert wird über alle Indizes, d.h. $\sum_{ijklrst}$. Der Ausdruck ist wegen $h = 3$ und $l = 3$ positiv, wegen $k = 0$ ergibt sich kein weitere Vorfaktor. Gesammelt erhält man folglich den Term

$$\sum_{ijklrst} \frac{V_{tr,ik}V_{si,rj}V_{kj,st}}{(\epsilon_i + \epsilon_k - \epsilon_r - \epsilon_t)(\epsilon_j + \epsilon_k - \epsilon_s - \epsilon_t)}.$$

Analog verfährt man mit den anderen beiden Diagrammen, wobei diese noch wegen $k = 3$ einen Vorfaktor $1/8$ erhalten. Der gesamte Energiekorrekturterm ergibt sich anschließend aus der Summe der drei Terme

$$E_0^{(3)} = \sum_{ijklrst} \frac{V_{tr,ik}V_{si,rj}V_{kj,st}}{(\epsilon_i + \epsilon_k - \epsilon_r - \epsilon_t)(\epsilon_j + \epsilon_k - \epsilon_s - \epsilon_t)} \quad (3.13)$$

$$+ \frac{1}{8} \sum_{ijklrs} \frac{V_{rs,ij}V_{ij,kl}V_{kl,rs}}{(\epsilon_i + \epsilon_j - \epsilon_r - \epsilon_s)(\epsilon_k + \epsilon_l - \epsilon_r - \epsilon_s)} \quad (3.14)$$

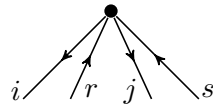
$$+ \frac{1}{8} \sum_{ijrstu} \frac{V_{sr,ij}V_{ut,rs}V_{ji,ut}}{(\epsilon_i + \epsilon_j - \epsilon_r - \epsilon_s)(\epsilon_i + \epsilon_j - \epsilon_u - \epsilon_t)}, \quad (3.15)$$

in perfekter Übereinstimmung mit Glg. (3.10)!

Wie bereits erwähnt, kann die Zahl der geschlossenen Kurven (l) nicht ohne Weiters abgelesen werden, weshalb die *Hugenholtz-Diagramme* eine letzte Erweiterung erhalten, in der man schließlich alle nötigen Informationen *direkt* aus den Graphen ablesen kann.

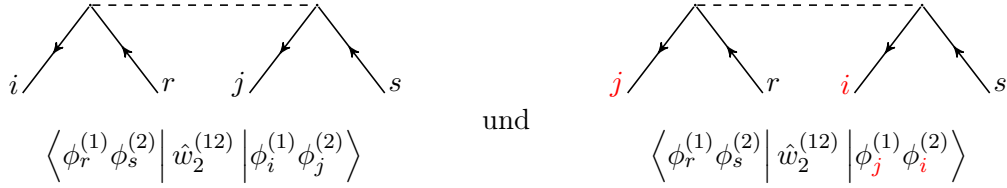
3.2.2. Goldstone-Diagramme

Das Zeichen eines Matrixelements, welches bei den Hugenholtz-Diagrammen ein Knoten war, wird bei den Goldstone-Diagrammen durch eine gepunktete Linie, die *Interaktionslinie*, ersetzt. Obwohl jede Interaktionslinie – gleich wie bei den Knoten – vier Pfade besitzt (jeweils zwei ein-/ausgehende), ist die Reihenfolge der Indizes nun nicht mehr beliebig: Die Linie lässt im Vergleich zum Knoten nämlich eine Unterscheidung zwischen links und rechts zu. Konkret bedeuten diese Änderungen, dass das Element



$$\left\langle \phi_r^{(1)} \phi_s^{(2)} \left| \hat{w}_2^{(12)} \right| \phi_i^{(1)} \phi_j^{(2)} \right\rangle - \left\langle \phi_r^{(1)} \phi_s^{(2)} \left| \hat{w}_2^{(12)} \right| \phi_j^{(1)} \phi_i^{(2)} \right\rangle$$

für die Goldstone-Diagrammen durch

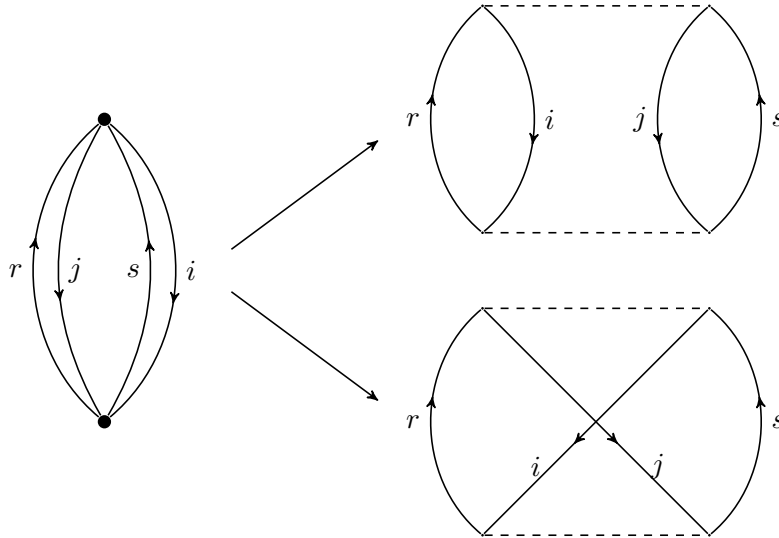


zu ersetzen ist. Eine Interaktionslinie stellt dabei das Matrixelement

$$W_{le\ re,\ la\ ra} = \langle \phi_{le}^{(1)} \phi_{re}^{(2)} | \hat{w}_2^{(12)} | \phi_{la}^{(1)} \phi_{ra}^{(2)} \rangle \quad (3.16)$$

dar¹. Während bei Hugenholtz ein Knoten einem *antisymmetrisierten* Matrixelement entspricht, handelt es sich hier nur um ein *einfaches* Matrixelement!

Es gibt nun zwei Möglichkeiten, die Indizes zu gruppieren, da zwischen links und rechts unterschieden wird². Entsprechend erhält man auch für jeden Knoten *zwei* mögliche Interaktionslinien und in weiterer Folge in jeder Ordnung *mehr* Diagramme. Man kann sich als Hilfestellung vorstellen, dass die Goldstone-Diagramme durch ein *Auseinanderziehen* von Hugenholtz-Diagrammen entstehen:



Die beiden so erzeugten Diagramme zweiter Ordnung heißen **Coulomb-Diagramm** und **Austausch-Diagramm**. Da es bis zur dritten Ordnung bereits 14 Goldstone-Diagramme gibt, werden diese erst in Appendix B tabellarisch angeführt, und wir beschränken uns vorerst auf die beiden eben genannten Diagramme. Wie diese ausgewertet werden, wird

¹le = Label links eingehend, ra = Label rechts ausgehend, etc.

²Es ist nur die Kombination der Indizes auf einer Seite der Interaktionslinie relevant. Ob diese Kombination links oder rechts steht, ist beliebig, denn dadurch ändern sich nur die Integrationsvariablen.

nachfolgend in Regeln zusammengefasst:

Übersetzung der Diagramme in algebraische Ausdrücke (Goldstone-Diagramme):

- (i) Jede **Interaktionslinie** trägt zum Zähler des Terms einen Faktor in Form des Matrixelements

$$W_{l_e r_e, l_a r_a}$$

bei

- (ii) Jedes benachbarte Interaktionslinien-Paar liefert im Nenner des Terms einen Faktor

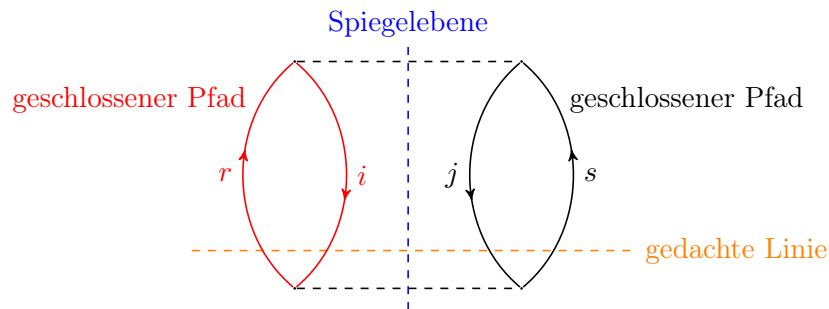
$$\sum_{\text{hole}} \epsilon_m - \sum_{\text{particle}} \epsilon_n,$$

wobei m und n über die hole und particle Indizes der Pfade laufen, welche eine gedachte Linie zwischen dem Interaktionslinien-Paar schneiden

- (iii) Der Ausdruck wird über alle particle und hole Indizes summiert
- (iv) Das Vorzeichen des Ausdrucks ist $(-)^{h+l}$, wobei h die Anzahl der hole Linien ist und l die Anzahl der geschlossenen Kurven
- (v) Diagramme, die **horizontal spiegelsymmetrisch** sind, erhalten einen Faktor $1/2$
- (vi) Der Energiekorrekturterm n -ter Ordnung ergibt sich aus der Summe aller Graphen n -ter Ordnung

Im Wesentlichen hat sich an den Regeln für die Auswertung der Diagramme also nur das Matrixelement und der Faktor $1/2$ bei Spiegelsymmetrie geändert.

Betrachten wir nun das Coulomb-Diagramm etwas näher:

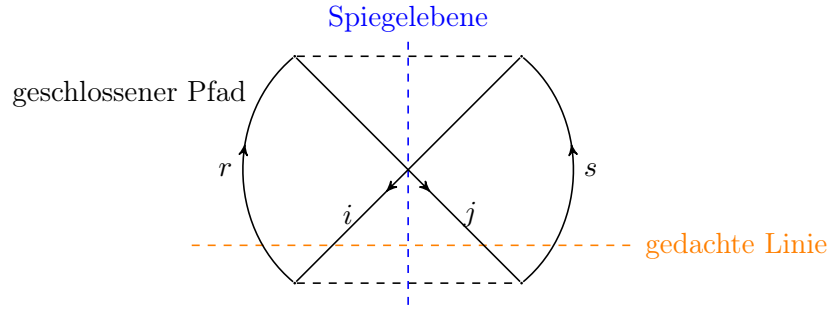


Die obere Interaktionslinie liefert den Faktor $W_{rs,ij}$, die untere $W_{ij,rs}$. Eine gedachte horizontale Linie (orange) zwischen den beiden wird von den hole-Linien i und j und von den particle-Linien r und s geschnitten, was einen Faktor $(\epsilon_i + \epsilon_j - \epsilon_r - \epsilon_s)$ im Nenner

bedeutet. Es gibt zwei *hole*-Linien und zwei geschlossene Pfade, weshalb der Ausdruck wegen $(-)^{2+2}$ positiv ist. Das Diagramm ist spiegelsymmetrisch an der blauen Linie¹, weshalb der Gesamtausdruck noch einen Faktor 1/2 erhält. Der algebraische Ausdruck, der dem Coulomb-Diagramm entspricht, ist also

$$\frac{1}{2} \sum_{ijrs} \frac{W_{ij,rs} W_{rs,ij}}{\epsilon_i + \epsilon_j - \epsilon_r - \epsilon_s}$$

Analog dazu verfährt man mit dem Austausch-Diagramm:



Die Interaktionslinien erzeugen dabei die beiden Matrixelemente $W_{ij,rs} W_{rs,ji}$. Außerdem hat dieses Diagramm nur *einen* geschlossenen Pfad, weshalb der Term (bei gleicher Anzahl an *hole*-Linien) negativ wird:

$$-\frac{1}{2} \sum_{ijrs} \frac{W_{ij,rs} W_{rs,ji}}{\epsilon_i + \epsilon_j - \epsilon_r - \epsilon_s}$$

Man erkennt hieran den Vorteil der Goldstone-Diagramme gegenüber den Hugenholtz-Diagrammen: Das Ablesen der Anzahl der geschlossenen Pfade ist problemlos möglich! In zweiter Ordnung erhalten wir durch die Goldstone-Diagramme also die Energiekorrektur

$$\begin{aligned} E_0^{(2)} &= \frac{1}{2} \sum_{ijrs} \frac{W_{ij,rs} W_{rs,ij} - W_{ij,rs} W_{rs,ji}}{\epsilon_i + \epsilon_j - \epsilon_r - \epsilon_s} \quad (3.17) \\ &= \frac{1}{4} \sum_{ijrs} \frac{W_{ij,rs} W_{rs,ij} + \overbrace{W_{ij,rs} W_{rs,ij}}^{(1)} - \overbrace{W_{ij,rs} W_{rs,ji}}^{(2)} - \overbrace{W_{ij,rs} W_{rs,ji}}^{(3)}}{\epsilon_i + \epsilon_j - \epsilon_r - \epsilon_s} \end{aligned}$$

Es wurden die beiden Terme im Zähler verdoppelt und der Vorfaktor daher durch 1/4 ersetzt. Wir tauschen im Ausdruck (1) die Indizes s und r . Dies ist erlaubt, da über beide gleichermaßen summiert wird. In (2) wird $W_{rs,ji}$ durch $W_{sr,ij}$ ersetzt. Dies entspricht im

¹Die Indizes ändern sich zwar bei Spiegelung, da aber über alle Indizes summiert wird, erhält man durch Umbenennen dieser denselben Ausdruck.

Integral des Matrixelements einem Vertauschen der Integrationsvariablen, was ebenfalls erlaubt ist. Abschließend werden diese beiden Schritte gemeinsam auf den Ausdruck (3) angewendet:

$$\begin{aligned}
&= \frac{1}{4} \sum_{ijrs} \frac{W_{ij,rs} W_{rs,ij} + W_{ij,sr} W_{sr,ij} - W_{ij,rs} W_{sr,ij} - W_{ij,sr} W_{rs,ij}}{\epsilon_i + \epsilon_j - \epsilon_r - \epsilon_s} \\
&= \frac{1}{4} \sum_{ijrs} \frac{(W_{ij,rs} - W_{ij,sr})(W_{rs,ij} - W_{sr,ij})}{\epsilon_i + \epsilon_j - \epsilon_r - \epsilon_s}
\end{aligned}$$

An Glg. (3.16) ist zu erkennen, dass $W_{ij,rs} = W_{rs,ij}^*$. Außerdem ist wegen Glg. (3.8) $W_{ij,rs} - W_{ij,sr} = V_{ij,rs}$ und man erhält

$$\begin{aligned}
E_0^{(2)} &= \frac{1}{4} \sum_{ijrs} \frac{(W_{ij,rs} - W_{ij,sr})(W_{ij,rs} - W_{ij,sr})^*}{\epsilon_i + \epsilon_j - \epsilon_r - \epsilon_s} \\
&= \frac{1}{4} \sum_{ijrs} \frac{|(W_{ij,rs} - W_{ij,sr})|^2}{\epsilon_i + \epsilon_j - \epsilon_r - \epsilon_s} \\
&= \frac{1}{4} \sum_{ijrs} \frac{|V_{ij,rs}|^2}{\epsilon_i + \epsilon_j - \epsilon_r - \epsilon_s}, \tag{3.18}
\end{aligned}$$

wodurch es uns gelungen ist, den algebraischen Ausdruck (3.9) für die Energiekorrektur zweiter Ordnung in der Møller-Plesset-Störungstheorie zu rekonstruieren.

Mit den Goldstone-Diagrammen haben wir nun die nötigen Hilfsmittel in der Hand, um die Diagrammatik zu unserem Vorteil zu nutzen:

3.2.3. Summation von Diagrammen

In den vorangegangenen Abschnitten wurde nach und nach ein Formalismus entwickelt, um die Hartree-Fock-Methode mittels diagrammatischer Störungstheorie zu verbessern. Bislang scheint dies jedoch keinen wirklichen Mehrwert zu bringen, da zum Berechnen der Ausdrücke diese schlussendlich erst wieder in algebraische Ausdrücke überführt werden müssen. Die Stärke und der Nutzen dieses Zugangs liegt jedoch nicht darin, explizit Terme bis zur n -ten Ordnung auszurechnen, sondern einen strukturierten Überblick über diese zu bekommen. So lassen sich durch die übersichtliche Darstellung diverse *Klassen* von Diagrammen finden. Im Folgenden werden gezielt Graphen aus allen Ordnungen Störungstheorie gemäß einfacher Konstruktionsvorschriften ausgewählt und summiert:

Gehen wir dafür zunächst vom Coulomb-Diagramm aus und fügen nach und nach Interaktionslinien hinzu, so gelangt man zur folgenden Serie von Diagrammen:

$$\frac{1}{2} \sum_{ijrs} \frac{W_{ij,rs} W_{rs,ij}}{\epsilon_i + \epsilon_j - \epsilon_r - \epsilon_s} \quad \frac{1}{2} \sum_{ijrs} \frac{W_{ij,rs} W_{rs,rs} W_{rs,ij}}{(\epsilon_i + \epsilon_j - \epsilon_r - \epsilon_s)^2} \quad \frac{1}{2} \sum_{ijrs} \frac{W_{ij,rs} W_{rs,rs} W_{rs,rs} W_{rs,ij}}{(\epsilon_i + \epsilon_j - \epsilon_r - \epsilon_s)^3} \quad \dots$$

Man erhält dadurch jeweils zwei neue *particle*-Linien, die für unsere Zwecke dieselben Indizes r und s beibehalten sollen¹. Die korrespondierenden algebraischen Ausdrücke sind unter den jeweiligen Diagrammen angegeben. Summiert man diese auf, so ist zu erkennen, dass man den Term des Coulomb-Diagramms aus allen Graphen herausheben kann, was *halb-diagrammatisch* wie folgt ausgedrückt werden kann:

$$\Delta_1 = \left[i \begin{array}{c} \curvearrowright \\ \curvearrowleft \end{array} \begin{array}{c} r \\ s \end{array} j \right] \left[1 + \begin{array}{c} r \\ \diagdown \quad \diagup \\ s \end{array} \dots \begin{array}{c} s \\ \diagup \quad \diagdown \\ r \end{array} + \begin{array}{c} r \\ \diagdown \quad \diagup \\ r \end{array} \dots \begin{array}{c} s \\ \diagup \quad \diagdown \\ s \end{array} + \dots \right]$$

Auch aus dem Austausch-Diagramm lässt sich nach selbiger Vorschrift eine Folge von Diagrammen konstruieren:

$$-\frac{1}{2} \sum_{ijrs} \frac{W_{ij,rs} W_{rs,ji}}{\epsilon_i + \epsilon_j - \epsilon_r - \epsilon_s} \quad -\frac{1}{2} \sum_{ijrs} \frac{W_{ij,rs} W_{rs,rs} W_{rs,ji}}{(\epsilon_i + \epsilon_j - \epsilon_r - \epsilon_s)^2} \quad -\frac{1}{2} \sum_{ijrs} \frac{W_{ij,rs} W_{rs,rs} W_{rs,rs} W_{rs,ji}}{(\epsilon_i + \epsilon_j - \epsilon_r - \epsilon_s)^3} \quad \dots$$

¹Durch genannte Vorgehensweise kommen in dieser Klasse nicht alle Diagramme einer Ordnung vor, jedoch aus jeder Ordnung genau eines (jenes, welches in r und s diagonal ist)

$$\Delta_2 = r \left(\text{diagram} \right) s \left[1 + \text{diagram} + \text{diagram} + \dots \right]$$

Wie sich zeigt, sind die zusätzlich auftretenden Interaktionslinien also in beiden Fällen ident. Wir addieren Δ_1 und Δ_2 , heben die Summe der Interaktionslinien heraus

$$\left[\text{diagram} + \text{diagram} \right] \left[1 + \text{diagram} + \text{diagram} + \dots \right]$$

und erkennen dabei, dass sich die Summe aus Coulomb- und Austauschdiagramm ergibt, welche wir zuvor schon als Energiekorrekturterm zweiter Ordnung identifiziert haben. In der Klammer dahinter steht des Weiteren eine geometrische Reihe, was leicht erkennbar wird, wenn man die algebraischen Ausdrücke dafür einsetzt:

$$\underbrace{\left[\text{diagram} + \text{diagram} \right]}_{E_0^{(2)}} \underbrace{\left[1 + \frac{W_{rs,rs}}{\epsilon_i + \epsilon_j - \epsilon_r - \epsilon_s} + \left(\frac{W_{rs,rs}}{\epsilon_i + \epsilon_j - \epsilon_r - \epsilon_s} \right)^2 + \dots \right]}_{\text{geometrische Reihe}}$$

Mit dem Ausdruck aus Glg. (3.18) für $E_0^{(2)}$ und der Summenformel der geometrischen Reihe erhält man schließlich

$$\Delta = \Delta_1 + \Delta_2 = \frac{1}{4} \sum_{ijrs} \frac{|V_{ij,rs}|^2}{\epsilon_i + \epsilon_j - \epsilon_r - \epsilon_s} \left[\frac{\epsilon_i + \epsilon_j - \epsilon_r - \epsilon_s}{\epsilon_i + \epsilon_j - \epsilon_r - \epsilon_s - W_{rs,rs}} \right]$$

$$\Delta = \frac{1}{4} \sum_{ijrs} \frac{|V_{ij,rs}|^2}{\epsilon_i + \epsilon_j - \epsilon_r - \epsilon_s - W_{rs,rs}} \quad (3.19)$$

Es handelt sich hierbei um den Ausdruck für die Energiekorrektur zweiter Ordnung, allerdings mit einem *Korrekturterm im Nenner*! Das heißt, man hat quasi Störungstheorie bis zur zweiten Ordnung betrieben, allerdings mit einer anderen Partitionierung des Hamiltonoperators! Es ist im Zuge der Summation von unendlich vielen Diagrammen also gelungen, einen Teil des Störoperators \hat{V} exakt zu lösen und in den \hat{H}_0 zu verschieben! Durch Hinzunahme weiterer Klassen von Diagrammen können so nach und nach Teile des Störoperators exakt gelöst und dieser Schritt für Schritt abgebaut werden.

Abschließende Bemerkung: Die in dieser Arbeit vorgestellte Herangehensweise an die diagrammatische Darstellung der Energiekorrekturterme stützte sich auf Plausibilitäts-erklärungen. Es sollte dem Leser möglichst intuitiv klar gemacht werden, dass eine Bijektion zwischen Graphen und algebraischen Termen sinnvoll erscheint. Zu zeigen, dass eine solche wirklich existiert, ist eine Aufgabe für die Graphentheorie. Speziell für die Summation ist diese Frage besonders entscheidend: Es wurden nämlich rekursiv Diagramme *geraten*, welche einem praktischen Muster folgen. Dass diese aber wirklich Energiekorrekturtermen entsprechen, ist dadurch nicht garantiert! Auch wurde als selbstverständlich angenommen, dass alle Knoten/Interaktionslinien mit allen anderen verbunden sind. Dies ist ebenso nicht trivial. Durch diese Annahme wurde implizit schon die Größenkonsistenz der Störungstheorie in den Formalismus mit verpackt.

Es sei dem Leser jedoch versichert, dass all diese Annahmen mathematisch gerechtfertigt werden können, insbesondere auch, dass es keine alleinstehenden, d.h. nicht verbundenen Knoten/Interaktionslinien geben kann. Dies wird im *Linked-Cluster-Theorem* bewiesen und hat die Größenkonsistenz zur Konsequenz.

4. Conclusio

Die Hartree-Fock-Methode beruht auf der Annahme, dass sich die Gesamt-Elektronen-Wellenfunktion eines Systems als Slater-Determinante beschreiben lässt. Die Spinorbitale, welche die Slater-Determinante aufbauen, werden durch ein Energie-Minimierungs-Verfahren gefunden und es stellt sich heraus, dass diese optimalen Orbitale Eigenfunktionen des Fock-Operators sind. Somit reduziert sich die Fragestellung auf das Eigenwertproblem des Fock-Operators. Dieses muss jedoch iterativ gelöst werden, da der Fock-Operator von seinen Eigenfunktionen abhängt, und selbst bei unendlicher Rechenzeit ist die Genauigkeit der Methode durch das Hartree-Fock-Limit beschränkt.

Durch eine störungstheoretische Weiterführung des Problems in der sogenannten Møller-Plesset-Störungstheorie können weitgehend zufriedenstellende Energiekorrekturterme gefunden werden. Ein diagrammatischer Zugang zu diesen Korrekturtermen hilft dabei, den Überblick zu bewahren und Klassen von Termen zu identifizieren, die sich durch einfache Rekursionen beschreiben lassen. Durch Grenzwertbildung dieser Terme kann das Hartree-Fock-Limit maßgeblich verbessert werden, wobei Ausdrücke aus allen störungstheoretischen Ordnungen einfließen.

Die in dieser Arbeit vorgestellte Verbesserung der Hartree-Fock-Methode ist nur eine von vielen. Die mittlerweile schon in die Jahre gekommene Idee dient immer noch als Ausgangspunkt für viele anspruchsvollere *Post-Hartree-Fock-Methoden*.

Außerdem wurde in dieser Arbeit ein alternativer Zugang zu vielen physikalischen Aufgabenstellungen vorgestellt: Die diagrammatische Darstellung von Problemen beschränkt sich dabei nicht nur auf die Störungstheorie: Beispielsweise können auch Drehimpulskopplungen und Teilcheninteraktionen (*Feynman-Diagramme*) auf diese Art beschrieben werden. Wie zuvor schon angedeutet, dienen die Goldstone-Diagramme auch als Grundlage, um das *Linked-Cluster-Theorem* zu beweisen, wodurch die Größenkonsistenz der Störungstheorie in jeder Ordnung gewährleistet wird.

Literatur

- [1] Neil S. Ostlund Attila Szabo. *Modern Quantum Chemistry. Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*. English. 1st ed., rev. New York: McGraw-Hill Publishing Company (republished by Dover Publications Inc.), 1989. 466 S. ISBN: 978-0-486-69186-2.
- [2] Wolfgang Nolting. *Grundkurs Theoretische Physik 5/2. Quantenmechanik - Methoden und Anwendungen*. Deutsch. 8. Auflage. 5/2 Bde. Grundkurs Theoretische Physik 5/2. Berlin: Springer-Verlag, 2015. 630 S. ISBN: 978-3-662-44229-6.

Appendices

A. Herleitungen und Beweise

Herleitung: (Slater-Condon-Regeln) Oft ist man an Matrixelementen der Form

$$\langle \Psi_0 | \hat{\mathcal{H}}_N | \Psi_0 \rangle \quad \langle \Psi_0 | \hat{\mathcal{H}}_N | \Psi_i^r \rangle \quad \langle \Psi_0 | \hat{\mathcal{H}}_N | \Psi_{ij}^{rs} \rangle \quad \langle \Psi_0 | \hat{\mathcal{H}}_N | \Psi_{ijk}^{rst} \rangle$$

interessiert, wobei

$$|\Psi_0\rangle = \left| \phi_1^{(1)} \phi_2^{(2)} \dots \phi_N^{(N)} \right\rangle = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{n=1}^{N!} (-1)^{p_n} \mathcal{P}_n \{ \phi_i(\mathbf{x}_1) \phi_j(\mathbf{x}_2) \dots \phi_k(\mathbf{x}_N) \} \quad (\text{A.1})$$

die Slater-Determinante aus den N besten (d.h. jene zu den kleinsten Eigenwerten) Spinorbitalen ϕ_m ist, welche durch das Hartree-Fock-Verfahren ermittelt wurden. $|\Psi_i^r\rangle$, $|\Psi_{ij}^{rs}\rangle$ und $|\Psi_{ijk}^{rst}\rangle$ sind sogenannte *angeregte* Determinanten. Sie entstehen aus $|\Psi_0\rangle$ durch Austausch eines (oder mehrerer) der N im Grundzustand besetzten, *besten* Orbitale mit einem (oder mehreren) im Grundzustand unbesetzten, d.h.

$$\begin{aligned} |\Psi_i^r\rangle &= \left| \phi_1^{(1)} \phi_2^{(2)} \dots \phi_r^{(i)} \phi_j^{(j)} \dots \phi_N^{(N)} \right\rangle \\ |\Psi_{ij}^{rs}\rangle &= \left| \phi_1^{(1)} \phi_2^{(2)} \dots \phi_r^{(i)} \phi_s^{(j)} \dots \phi_N^{(N)} \right\rangle \end{aligned}$$

Um gleich am Index des Spinorbitals erkennen zu können, ob es sich um ein sogenanntes *hole* Orbital (im Grundzustand besetzt) oder um ein *particle* Orbital (im Grundzustand unbesetzt) handelt, wird folgende Konvention verwendet:

$$\begin{aligned} a - q &\rightarrow \textit{hole} \text{ Orbital} \\ r - z &\rightarrow \textit{particle} \text{ Orbital} \end{aligned}$$

$\hat{\mathcal{H}}_N$ ist der elektronische Hamilton-Operator eines Systems aus N Elektronen im Feld von M Kernen, der sich aus einem Ein-Elektronen-Anteil $\hat{\mathcal{H}}_{N,1}$ und einem Zwei-Elektronen-Anteil $\hat{\mathcal{H}}_{N,2}$ zusammensetzt, wie sie in Glg. (2.1) und (2.3) definiert wurden.

Die Ein- und Zwei-Elektronen-Anteile werden gesondert betrachtet, außerdem wird zuerst das Matrixelement $\langle \Psi_0 | \hat{\mathcal{H}}_N | \Psi_0 \rangle$ behandelt und anschließend davon auf die übrigen geschlossen:

$$\langle \Psi_0 | \hat{\mathcal{H}} | \Psi_0 \rangle = \langle \Psi_0 | \hat{\mathcal{H}}_{N,1} + \hat{\mathcal{H}}_{N,2} | \Psi_0 \rangle \quad (\text{A.2})$$

Da die Summanden von $\hat{\mathcal{H}}_{N,1}$ immer nur auf ein Elektron wirken, liefert wegen deren Ununterscheidbarkeit jeder Term der Summe denselben Beitrag:

$$\langle \Psi_0 | \hat{\mathcal{H}}_{N,1} | \Psi_0 \rangle = \langle \Psi_0 | \hat{h}_1^{(1)} + \hat{h}_1^{(2)} + \dots + \hat{h}_1^{(N)} | \Psi_0 \rangle = N \langle \Psi_0 | \hat{h}_1^{(1)} | \Psi_0 \rangle \quad (\text{A.3})$$

wobei o.B.d.A. das erste Elektron als Repräsentant herausgegriffen wurde. Mit (A.1) in (A.3) erhält man

$$\begin{aligned} \langle \Psi_0 | \hat{\mathcal{H}}_{N,1} | \Psi_0 \rangle &= \frac{N}{N!} \sum_{n=1}^{N!} \sum_{m=1}^{N!} (-1)^{p_n} (-1)^{p_m} \int d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \dots d\mathbf{x}_N \times \\ &\quad \times \mathcal{P}_n \{ \phi_i^*(\mathbf{x}_1) \phi_j^*(\mathbf{x}_2) \dots \phi_k^*(\mathbf{x}_N) \} \hat{h}_1^{(1)} \mathcal{P}_m \{ \phi_i(\mathbf{x}_1) \phi_j(\mathbf{x}_2) \dots \phi_k(\mathbf{x}_N) \}. \end{aligned}$$

Da $\hat{h}_1^{(1)}$ nur auf das erste Elektron wirkt, kann man alle Orbitale, die von den übrigen Elektronenkoordinaten abhängen, an diesem vorbeiziehen, sodass man $N - 1$ Faktoren der Form $\int d\mathbf{x}_s \phi_m^*(\mathbf{x}_s) \phi_n(\mathbf{x}_s) = \delta_{mn}$ erhält. Der Ausdruck ist also nur ungleich Null, falls es sich um zwei idente Permutationen handelt. Dann ist aber die Integration über jede Koordinate $\mathbf{x}_2 \dots \mathbf{x}_N$ gleich 1 und man erhält für jede der N Möglichkeiten, das Elektron 1 auf die Orbitale zu verteilen, $(N - 1)!$ gleichwertige Permutationen (die Aufteilung der restlichen Elektronen auf die Orbitale ist beliebig):

$$\begin{aligned} \langle \Psi_0 | \hat{\mathcal{H}}_{N,1} | \Psi_0 \rangle &= (N - 1)! \frac{N}{N!} \sum_{a=1}^N \int d\mathbf{x}_1 \phi_a^*(\mathbf{x}_1) \hat{h}_1^{(1)} \phi_a(\mathbf{x}_1) \\ &= \sum_{a=1}^N \left\langle \phi_a^{(1)} \left| \hat{h}_1^{(1)} \right| \phi_a^{(1)} \right\rangle \end{aligned} \quad (\text{A.4})$$

Für die *angeregten* Determinanten gilt das obige Argument, dass die Aufteilung des Referenzelektrons auf die Orbitale beliebig ist und dass daher N Beiträge für die N Orbitale entstehen, *nicht* mehr. Die r -, s -, ...-ten Orbitale sind nämlich orthogonal zu den i -, j -, ...-ten, weshalb man im Fall von $|\Psi_i^r\rangle$ für den Ein-Elektronen-Anteil nur einen Term ungleich Null erhält, wenn sich das Elektron 1 im r -ten Orbital befindet, für $|\Psi_{ij}^{r,s}\rangle$ gibt es für besagten Anteil keine einzige Möglichkeit, einen Beitrag ungleich Null zu erhalten, denn $\hat{h}_1^{(1)}$ wirkt nur auf ein Elektron, weshalb das zweite *particle* Orbital immer am Operator vorbeigezogen werden kann, was nach der Integration wegen der Orthogonalität zum Verschwinden führt:

$$\begin{aligned} \langle \Psi_0 | \hat{\mathcal{H}}_{N,1} | \Psi_i^r \rangle &= \left\langle \phi_a^{(1)} \left| \hat{h}_1^{(1)} \right| \phi_a^{(1)} \right\rangle \\ \langle \Psi_0 | \hat{\mathcal{H}}_{N,1} | \Psi_{ij}^{r,s} \rangle &= 0 \end{aligned}$$

Wenden wir uns nun dem zweiten Zeil zu:

$$\begin{aligned} \langle \Psi_0 | \hat{\mathcal{H}}_{N,2} | \Psi_0 \rangle &= \langle \Psi_0 | \hat{w}_2^{(12)} + \hat{w}_2^{(13)} + \dots + \hat{w}_2^{(23)} + \dots + \hat{w}_2^{(N-1,N)} | \Psi_0 \rangle \\ &= \frac{N(N-1)}{2} \langle \Psi_0 | \hat{w}_2^{(12)} | \Psi_0 \rangle \end{aligned} \quad (\text{A.5})$$

Wieder wurde ausgenutzt, dass die Elektronen ununterscheidbar sind und sich somit für jedes der $N(N-1)/2$ Elektronenpaare dieselbe Energie ergibt. Man verfährt wie zuvor:

$$\begin{aligned} \langle \Psi_0 | \hat{\mathcal{H}}_{N,2} | \Psi_0 \rangle &= \frac{N(N-1)}{2N!} \sum_{n=1}^{N!} \sum_{m=1}^{N!} (-1)^{p_n} (-1)^{p_m} \int d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \dots d\mathbf{x}_N \times \\ &\quad \times \mathcal{P}_n \{ \phi_i^*(\mathbf{x}_1) \phi_j^*(\mathbf{x}_2) \dots \phi_k^*(\mathbf{x}_N) \} \hat{w}_2^{(12)} \mathcal{P}_m \{ \phi_i(\mathbf{x}_1) \phi_j(\mathbf{x}_2) \dots \phi_k(\mathbf{x}_N) \}. \end{aligned}$$

Aus demselben Grund wie zuvor sind die Permutationen \mathcal{P}_m und \mathcal{P}_n bezüglich der Koordinaten 3, 4, ... beliebig, aber in beiden Fällen ident. Die Elektronen 1 und 2 können bei ihren $N(N-1)$ Anordnungsmöglichkeiten allerdings auch vertauscht werden (die Permutation ist dann ungerade). Bei fixen Plätzen der Elektronen 1 und 2 ergeben sich so nach der Integration über die Koordinaten 3, 4, ... $(N-2)!$ idente Terme (Integration liefert in jedem Fall 1) und es bleiben zwei (nicht)vertauschte Ausdrücke für die Elektronen 1 und 2 stehen:

$$\begin{aligned} \langle \Psi_0 | \hat{\mathcal{H}}_{N,2} | \Psi_0 \rangle &= \frac{(N-2)!}{2(N-2)!} \sum_{a=1}^N \sum_{\substack{b=1 \\ b \neq a}}^N \int d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \phi_a^*(\mathbf{x}_1) \phi_b^*(\mathbf{x}_2) \hat{w}_2^{(12)} [\phi_a(\mathbf{x}_1) \phi_b(\mathbf{x}_2) - \phi_a(\mathbf{x}_2) \phi_b(\mathbf{x}_1)] \\ &= \frac{1}{2} \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N \left[\left\langle \phi_a^{(1)} \phi_b^{(2)} \left| \hat{w}_2^{(12)} \right| \phi_a^{(1)} \phi_b^{(2)} \right\rangle - \left\langle \phi_a^{(1)} \phi_b^{(2)} \left| \hat{w}_2^{(12)} \right| \phi_b^{(1)} \phi_a^{(2)} \right\rangle \right] \end{aligned} \tag{A.6}$$

Es wurde ausgenutzt, dass der Term für $a = b$ verschwindet.

Für die Matrixelemente der *angeregten* Determinanten gelangt man mit zum Ein-Elektronen-Anteil analogen Überlegungen zu:

$$\begin{aligned} \langle \Psi_0 | \hat{\mathcal{H}}_{N,2} | \Psi_i^r \rangle &= \sum_{b=1}^N \left[\left\langle \phi_i^{(1)} \phi_b^{(2)} \left| \hat{w}_2^{(12)} \right| \phi_r^{(1)} \phi_b^{(2)} \right\rangle - \left\langle \phi_i^{(1)} \phi_b^{(2)} \left| \hat{w}_2^{(12)} \right| \phi_b^{(1)} \phi_r^{(2)} \right\rangle \right] \\ \langle \Psi_0 | \hat{\mathcal{H}}_{N,2} | \Psi_{ij}^{rs} \rangle &= \left\langle \phi_i^{(1)} \phi_j^{(2)} \left| \hat{w}_2^{(12)} \right| \phi_r^{(1)} \phi_s^{(2)} \right\rangle - \left\langle \phi_i^{(1)} \phi_j^{(2)} \left| \hat{w}_2^{(12)} \right| \phi_s^{(1)} \phi_r^{(2)} \right\rangle \end{aligned}$$

Ebenfalls leicht einzusehen ist, dass für höhere Anregungen $|\Psi_{ijk}^{rst}\rangle$ beide Anteile verschwinden und alle weiteren Matrixelemente Null werden. Zusammenfassend erhält man also die **Slater-Condon-Regeln**:

$$\langle \Psi_0 | \hat{\mathcal{H}}_N | \Psi_0 \rangle = \sum_{a=1}^N \langle \phi_a^{(1)} | \hat{h}_1^{(1)} | \phi_a^{(1)} \rangle + \frac{1}{2} \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N V_{ab,ab} \quad (\text{A.7})$$

$$\langle \Psi_0 | \hat{\mathcal{H}}_N | \Psi_i^r \rangle = \langle \phi_a^{(1)} | \hat{h}_1^{(1)} | \phi_a^{(1)} \rangle + \sum_{b=1}^N V_{ib,rb} \quad (\text{A.8})$$

$$\langle \Psi_0 | \hat{\mathcal{H}}_N | \Psi_{ij}^{rs} \rangle = V_{ij,rs} \quad (\text{A.9})$$

$$\langle \Psi_0 | \hat{\mathcal{H}}_N | \Psi_{ijk}^{rst} \rangle = 0 \quad (\text{A.10})$$

Der Übersichtlichkeit wegen wurde die Abkürzung

$$V_{ij,rs} := \langle \phi_i^{(1)} \phi_j^{(2)} | \hat{w}_2^{(12)} | \phi_r^{(1)} \phi_s^{(2)} \rangle - \langle \phi_i^{(1)} \phi_j^{(2)} | \hat{w}_2^{(12)} | \phi_s^{(1)} \phi_r^{(2)} \rangle$$

verwendet. Man erkennt, dass man effektiv mit dem Anregen einer Determinante schrittweise die Zahl der Summationen reduziert.

Beweis: (Variation des Lagrange-Funktional) Sei $\mathcal{L}[\{\phi_i\}_{i=1}^N]$ das Lagrange-Funktional

$$\mathcal{L}[\{\phi_i\}_{i=1}^N] = E_0[\{\phi_i\}_{i=1}^N] - \sum_{a=1}^N \lambda_a \left(\langle \phi_a^{(1)} | \phi_a^{(1)} \rangle - 1 \right).$$

mit E_0 aus Glg. (2.6).

z.z.: Die ϕ_m , für die \mathcal{L} minimal wird, sind gegeben durch

$$\hat{h}_1^{(1)} | \phi_m^{(1)} \rangle + \sum_{a=1}^N \left(\langle \phi_a^{(2)} | \hat{w}_2^{(12)} | \phi_a^{(2)} \rangle | \phi_m^{(1)} \rangle - \langle \phi_a^{(2)} | \hat{w}_2^{(12)} | \phi_m^{(2)} \rangle | \phi_a^{(1)} \rangle \right) = \lambda_m | \phi_m^{(1)} \rangle$$

$$\begin{aligned}
\frac{\delta \mathcal{L}}{\delta \phi_m^*} &= \frac{\delta}{\delta \phi_m^*} \sum_{a=1}^N \left[\langle \phi_a^{(1)} | \hat{h}_1^{(1)} | \phi_a^{(1)} \rangle + \frac{1}{2} \sum_{b=1}^N \left[\langle \phi_a^{(1)} \phi_b^{(2)} | \hat{w}_2^{(12)} | \phi_a^{(1)} \phi_b^{(2)} \rangle \right. \right. \\
&\quad \left. \left. - \langle \phi_a^{(1)} \phi_b^{(2)} | \hat{w}_2^{(12)} | \phi_b^{(1)} \phi_a^{(2)} \rangle \right] - \lambda_a \left(\langle \phi_a^{(1)} | \phi_a^{(1)} \rangle - 1 \right) \right] \\
&= \frac{\delta}{\delta \phi_m^*} \sum_{a=1}^N \left[\int d\mathbf{x}_1 \phi_a^*(\mathbf{x}_1) \hat{h}_1^{(1)} \phi_a(\mathbf{x}_1) + \frac{1}{2} \sum_{b=1}^N \int d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \left(\phi_a^*(\mathbf{x}_1) \phi_b^*(\mathbf{x}_2) \hat{w}_2^{(12)} \phi_a(\mathbf{x}_1) \phi_b(\mathbf{x}_2) \right. \right. \\
&\quad \left. \left. - \phi_a^*(\mathbf{x}_1) \phi_b^*(\mathbf{x}_2) \hat{w}_2^{(12)} \phi_b(\mathbf{x}_1) \phi_a(\mathbf{x}_2) \right) - \lambda_a \int d\mathbf{x}_1 (\phi_a^*(\mathbf{x}_1) \phi_a(\mathbf{x}_1) - 1) \right] \\
&= \sum_{a=1}^N \int d\mathbf{x}_1 \delta_{ma} \hat{h}_1^{(1)} \phi_a(\mathbf{x}_1) + \frac{1}{2} \sum_{a,b=1}^N \int d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \underbrace{(\delta_{ma} \phi_b^*(\mathbf{x}_2) \hat{w}_2^{(12)} \phi_a(\mathbf{x}_1) \phi_b(\mathbf{x}_2))}_{(1)} \\
&\quad - \underbrace{\delta_{ma} \phi_b^*(\mathbf{x}_2) \hat{w}_2^{(12)} \phi_b(\mathbf{x}_1) \phi_a(\mathbf{x}_2)}_{(2)} + \frac{1}{2} \sum_{a,b=1}^N \int d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \underbrace{(\phi_a^*(\mathbf{x}_1) \delta_{mb} \hat{w}_2^{(12)} \phi_a(\mathbf{x}_1) \phi_b(\mathbf{x}_2))}_{(3)} \\
&\quad - \underbrace{\phi_a^*(\mathbf{x}_1) \delta_{mb} \hat{w}_2^{(12)} \phi_b(\mathbf{x}_1) \phi_a(\mathbf{x}_2)}_{(4)} - \lambda_a \int d\mathbf{x}_1 \delta_{ma} \phi_a(\mathbf{x}_1) \stackrel{!}{=} 0
\end{aligned}$$

Durch Umbenennen sowohl der Indizes $a \leftrightarrow b$, als auch der Integrationsvariablen $\mathbf{x}_1 \leftrightarrow \mathbf{x}_2$ in den Termen (3) und (4), erkennt man, dass diese ident zu den Termen (1) und (2) sind. Die Umbenennung der Integrationsvariablen ist erlaubt, da der Operator \hat{w}_2 symmetrisch in $\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2$ ist. Man erhalt nach dem Auswerten der Kronecker-Deltas:

$$\begin{aligned}
\frac{\delta \mathcal{L}}{\delta \phi_m^*} &= \int d\mathbf{x}_1 \left[\hat{h}_1^{(1)} \phi_m(\mathbf{x}_1) \right. \\
&\quad \left. + \sum_{b=1}^N \int d\mathbf{x}_2 (\phi_b^*(\mathbf{x}_2) \hat{w}_2^{(12)} \phi_b(\mathbf{x}_2) \phi_m(\mathbf{x}_1) - \phi_b^*(\mathbf{x}_2) \hat{w}_2^{(12)} \phi_m(\mathbf{x}_2) \phi_b(\mathbf{x}_1)) - \lambda_m \phi_m(\mathbf{x}_1) \right] \stackrel{!}{=} 0 \\
&\Rightarrow \hat{h}_1^{(1)} | \phi_m^{(1)} \rangle + \sum_{a=1}^N \left(\langle \phi_a^{(2)} | \hat{w}_2^{(12)} | \phi_a^{(2)} \rangle | \phi_m^{(1)} \rangle - \langle \phi_a^{(2)} | \hat{w}_2^{(12)} | \phi_m^{(2)} \rangle | \phi_a^{(1)} \rangle \right) = \lambda_m | \phi_m^{(1)} \rangle
\end{aligned} \tag{A.11}$$

□

Beweis: (Hermitizität der Lagrange-Parameter-Matrix) Sei $\mathcal{L}[\{\phi_i\}_{i=1}^N]$ das zu minimierende Lagrange-Funktional der gewählten Spinorbitale ϕ_i unter den Randbedingungen der Orthonormalität $\langle \phi_a^{(1)} | \phi_b^{(1)} \rangle := \int d\mathbf{x}_1 \phi_a^*(\mathbf{x}_1) \phi_b(\mathbf{x}_1) = \delta_{ab}$ und $E_0 = \langle \Psi_0 | \mathcal{H}_N | \Psi_0 \rangle$ der Erwartungswert der Grundzustands-Slater-Determinante bestehend aus einem idealen Satz der $\{\phi_i\}$:

$$\mathcal{L}[\{\phi_i\}_{i=1}^N] = E_0[\{\phi_i\}_{i=1}^N] - \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N \lambda_{ba} \left(\langle \phi_a^{(1)} | \phi_b^{(1)} \rangle - \delta_{ab} \right) \quad (\text{A.12})$$

z.z.: Die λ_{ab} sind Elemente einer hermiteschen Matrix, d.h. $\lambda_{ab} = \lambda_{ba}^*$

Die Lagrangefunktion \mathcal{L} ist reell, ebenso wie der quantenmechanische Erwartungswert E_0 . Es folgt somit, dass auch die Doppelsumme rein reell sein muss. Wegen der Orthonormalität der Spinorbitale verschwinden alle Terme mit $a = b$. Wegen $\langle \phi_a^{(1)} | \phi_b^{(1)} \rangle = \langle \phi_b^{(1)} | \phi_a^{(1)} \rangle^*$ kann man die verbleibenden Terme paarweise gruppieren und einzeln fordern, dass ihr Imaginärteil verschwindet:

$$\begin{aligned} \text{Im} \left\{ \lambda_{ba} \left(\langle \phi_a^{(1)} | \phi_b^{(1)} \rangle - \delta_{ab} \right) + \lambda_{ab} \left(\langle \phi_b^{(1)} | \phi_a^{(1)} \rangle - \delta_{ba} \right) \right\} &= 0 \\ \text{Im} \left\{ \lambda_{ba} \langle \phi_a^{(1)} | \phi_b^{(1)} \rangle + \lambda_{ab} \langle \phi_b^{(1)} | \phi_a^{(1)} \rangle \right\} &= 0 \\ \text{Im} \left\{ \lambda_{ba} \langle \phi_a^{(1)} | \phi_b^{(1)} \rangle + \lambda_{ab} \langle \phi_a^{(1)} | \phi_b^{(1)} \rangle^* \right\} &= 0 \\ \text{Im} \left\{ e^{i\phi} e^{i\psi} + e^{i\rho} e^{-i\psi} \right\} &= 0 \\ \sin(\phi + \psi) + \sin(\rho - \psi) &= 0 \end{aligned}$$

Diese letzte Gleichung ist i.A. nur für $\rho = -\phi$ erfüllt:

$$\sin(\phi + \psi) + \sin(-\phi - \psi) = \sin(\phi + \psi) - \sin(\phi + \psi) = 0$$

Daraus folgt unmittelbar

$$\lambda_{ab} = \lambda_{ba}^*$$

□

Beweis: (Hermitizität des Fock-Operators) Sei $\hat{\mathcal{F}}$ der Fock-Operator aus Glg. (2.15).

z.z.: $\hat{\mathcal{F}}$ ist ein hermitescher Operator, d.h.

$$\mathcal{F}_{ij} := \langle \phi_i^{(1)} | \hat{\mathcal{F}}_1^{(1)} | \phi_j^{(1)} \rangle = \langle \phi_j^{(1)} | \hat{\mathcal{F}}_1^{(1)} | \phi_i^{(1)} \rangle^* = \mathcal{F}_{ji}^*$$

Mit Glg. (2.13)-(2.15) erhält man zusammen mit der Abkürzung $h_{ij} := \langle \phi_i^{(1)} | \hat{h}_1^{(1)} | \phi_j^{(1)} \rangle$

$$\begin{aligned} \mathcal{F}_{ij} &= h_{ij} + \sum_{a=1}^N \left(\langle \phi_i^{(1)} \phi_a^{(2)} | \hat{w}_2^{(12)} | \phi_j^{(1)} \phi_a^{(2)} \rangle - \langle \phi_i^{(1)} \phi_a^{(2)} | \hat{w}_2^{(12)} | \phi_a^{(1)} \phi_j^{(2)} \rangle \right) \\ &= h_{ji}^* + \sum_{a=1}^N \left(\langle \phi_j^{(1)} \phi_a^{(2)} | \hat{w}_2^{(12)} | \phi_i^{(1)} \phi_a^{(2)} \rangle^* - \langle \phi_a^{(1)} \phi_j^{(2)} | \hat{w}_2^{(12)} | \phi_i^{(1)} \phi_a^{(2)} \rangle^* \right) \end{aligned}$$

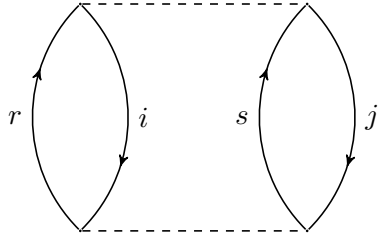
Es wurde ausgenutzt, dass $\hat{h}_1^{(1)}$ und $\hat{w}_2^{(12)}$ hermitesche Operatoren sind. Im letzten Term können nun noch die Koordinaten ausgetauscht werden:

$$\begin{aligned} &= h_{ji}^* + \sum_{a=1}^N \left(\langle \phi_j^{(1)} \phi_a^{(2)} | \hat{w}_2^{(12)} | \phi_i^{(1)} \phi_a^{(2)} \rangle^* - \langle \phi_j^{(1)} \phi_a^{(2)} | \hat{w}_2^{(12)} | \phi_a^{(1)} \phi_i^{(2)} \rangle^* \right) \\ &= \mathcal{F}_{ji}^* \end{aligned}$$

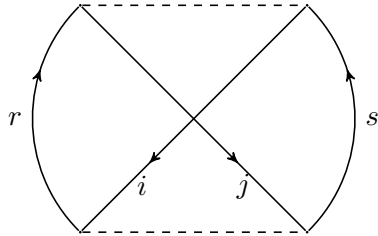
□

B. Goldstone-Diagramme

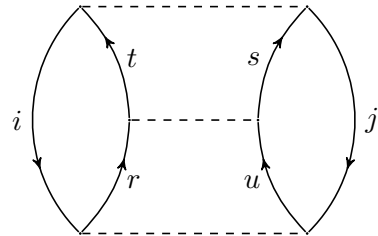
Nachfolgend sind alle Goldstone-Diagramme der zweiten und dritten Ordnung zusammen mit ihren algebraischen Entsprechungen aufgelistet. Die Tabelle wurde dabei in leicht abgeänderter Form von [1] (s.364-365) übernommen.



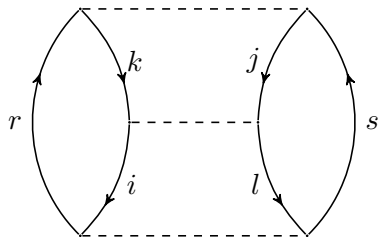
$$\frac{1}{2} \sum_{ijrs} \frac{V_{ij,rs} V_{rs,ij}}{\epsilon_i + \epsilon_j - \epsilon_r - \epsilon_s}$$



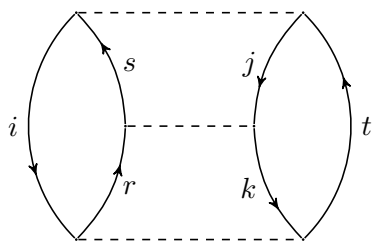
$$-\frac{1}{2} \sum_{ijrs} \frac{V_{ij,rs} V_{rs,ji}}{\epsilon_i + \epsilon_j - \epsilon_r - \epsilon_s}$$



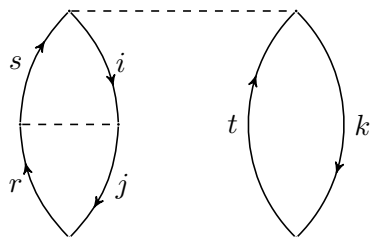
$$\frac{1}{2} \sum_{ijrstu} \frac{V_{ij,ru} V_{ru,ts} V_{ts,ij}}{(\epsilon_i + \epsilon_j - \epsilon_r - \epsilon_u)(\epsilon_i + \epsilon_j - \epsilon_t - \epsilon_s)}$$



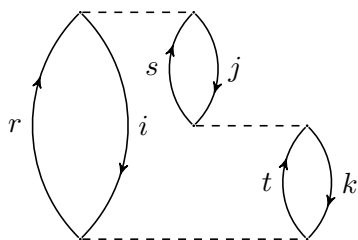
$$\frac{1}{2} \sum_{ijklrs} \frac{V_{il,rs} V_{kj,il} V_{rs,kj}}{(\epsilon_i + \epsilon_l - \epsilon_r - \epsilon_s)(\epsilon_k + \epsilon_j - \epsilon_r - \epsilon_s)}$$



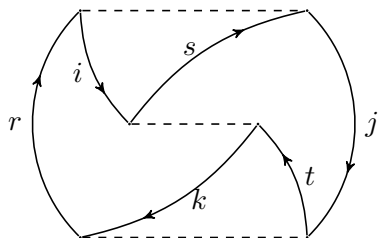
$$- \sum_{ijklrst} \frac{V_{ik,rt} V_{rj,sk} V_{st,ij}}{(\epsilon_i + \epsilon_k - \epsilon_r - \epsilon_t)(\epsilon_i + \epsilon_j - \epsilon_s - \epsilon_t)}$$



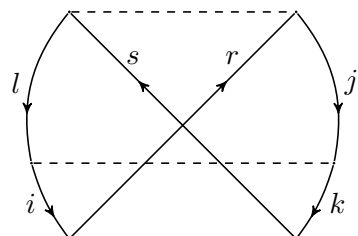
$$- \sum_{ijklrst} \frac{V_{jk,rt} V_{ri,sj} V_{st,ik}}{(\epsilon_j + \epsilon_k - \epsilon_r - \epsilon_t)(\epsilon_i + \epsilon_k - \epsilon_s - \epsilon_t)}$$



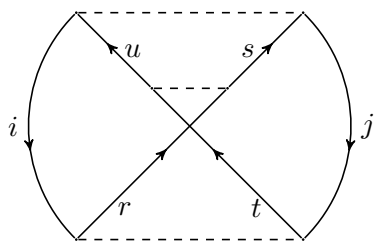
$$\sum_{ijklrst} \frac{V_{ik,rt} V_{jt,sk} V_{rs,ij}}{(\epsilon_i + \epsilon_k - \epsilon_r - \epsilon_t)(\epsilon_i + \epsilon_j - \epsilon_r - \epsilon_s)}$$



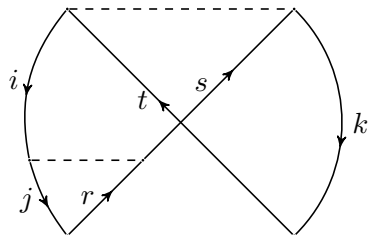
$$\sum_{ijklrst} \frac{V_{kj,rt} V_{it,sk} V_{rs,ij}}{(\epsilon_k + \epsilon_j - \epsilon_r - \epsilon_t)(\epsilon_i + \epsilon_j - \epsilon_r - \epsilon_s)}$$



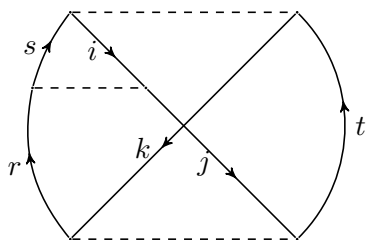
$$-\frac{1}{2} \sum_{ijklrs} \frac{V_{ik,rs} V_{lj,ik} V_{sr,lj}}{(\epsilon_i + \epsilon_k - \epsilon_r - \epsilon_s)(\epsilon_l + \epsilon_j - \epsilon_r - \epsilon_s)}$$



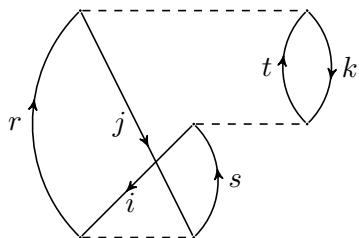
$$-\frac{1}{2} \sum_{ijrstu} \frac{V_{ij,rt} V_{tr,us} V_{us,ij}}{(\epsilon_i + \epsilon_j - \epsilon_t - \epsilon_r)(\epsilon_i + \epsilon_j - \epsilon_u - \epsilon_s)}$$



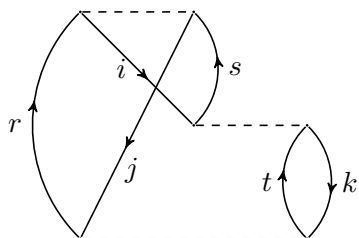
$$\sum_{ijkrst} \frac{V_{jk,rt} V_{ir,js} V_{ts,ik}}{(\epsilon_k + \epsilon_j - \epsilon_r - \epsilon_t)(\epsilon_i + \epsilon_k - \epsilon_s - \epsilon_t)}$$



$$\sum_{ijkrst} \frac{V_{kj,rt} V_{ri,sj} V_{st,ik}}{(\epsilon_k + \epsilon_j - \epsilon_r - \epsilon_t)(\epsilon_i + \epsilon_k - \epsilon_s - \epsilon_t)}$$



$$-\sum_{ijkrst} \frac{V_{ij,rs} V_{sk,it} V_{rt,jk}}{(\epsilon_i + \epsilon_j - \epsilon_r - \epsilon_s)(\epsilon_k + \epsilon_j - \epsilon_r - \epsilon_t)}$$



$$-\sum_{ijkrst} \frac{V_{jk,rt} V_{it,sk} V_{rs,ij}}{(\epsilon_j + \epsilon_k - \epsilon_t - \epsilon_r)(\epsilon_i + \epsilon_j - \epsilon_r - \epsilon_s)}$$