

**Computeralgebraische Herleitung  
und Auswertung atomarer  
Störungsreihen und deren  
Anwendung auf  
geschlossen-schalige und einfache  
offenschalige Systeme**

Inaugural-Dissertation  
zur Erlangung des Grades  
„Doktor der Naturwissenschaften“  
(Dr. rer. nat.)

vorgelegt beim Fachbereich Naturwissenschaften  
der Universität Kassel

von  
Dipl.-Phys.  
Thorsten Inghoff

Dezember 2005

1. Gutachter: Prof. Dr. Burkhard Fricke
2. Gutachter: PD Dr. Stephan Fritzsche

Tag der mündlichen Prüfung: 09. Februar 2006

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>3</b>
<b>2</b>	<b>Relativistische Einteilchensysteme – Die Dirac-Gleichung</b>	<b>5</b>
2.1	Wasserstoffähnliche Systeme . . . . .	7
2.1.1	Winkelverhalten . . . . .	8
2.1.2	Energieeigenwerte . . . . .	10
2.1.3	Radiale Wellenfunktionen . . . . .	10
2.2	Kernmodelle . . . . .	11
2.2.1	Gleichförmig geladene Kugel . . . . .	12
2.2.2	Gaußsche Ladungsverteilung . . . . .	12
2.2.3	Fermische Ladungsverteilung . . . . .	13
<b>3</b>	<b>Relativistische Vielteilchensysteme auf Dirac–Fock-Niveau</b>	<b>15</b>
3.1	Matrixelemente von Ein- und Zweiteilchenoperatoren . . . . .	17
3.2	Die Dirac–Fock-Näherung im Zentralfeld . . . . .	18
3.3	Die Matrix-Dirac–Fock-Methode . . . . .	20
3.4	Der <i>no-pair</i> -Hamiltonoperator . . . . .	22
3.5	G-Spinoren . . . . .	23
3.6	S-Spinoren . . . . .	24
3.7	Temperierte Basissätze . . . . .	24
3.8	Das Iterationsverfahren . . . . .	25
<b>4</b>	<b>Vielteilchen-Störungstheorie</b>	<b>27</b>
4.1	Brillouin–Wigner-Störungstheorie . . . . .	28
4.1.1	Grundbegriffe . . . . .	28
4.1.2	Ein Ausdruck für die Wellenfunktion . . . . .	30
4.1.3	Der Wellenoperator . . . . .	32
4.1.4	Bestimmung der Energie . . . . .	32
4.1.5	Der Feshbach-Operator . . . . .	35
4.2	Allgemeine Rayleigh–Schrödinger-Störungstheorie . . . . .	36
4.2.1	Der Modellraum . . . . .	36
4.2.2	Die verallgemeinerte Bloch-Gleichung . . . . .	37
4.2.3	Der effektive Hamiltonoperator . . . . .	42

4.3	Zweite Quantisierung . . . . .	43
4.3.1	Operatoren in Normalform . . . . .	45
4.3.2	Störungsentwicklung für geschlossenschalige Systeme . . . . .	47
<b>5</b>	<b>Auswertung der Störungsreihen</b>	<b>51</b>
5.1	Analytische Winkelreduktion . . . . .	51
5.1.1	Auswertung von Ein- und Zweiteilchenamplituden . . . . .	52
5.1.2	Winkelreduktion . . . . .	54
5.2	Das Programm APEX . . . . .	55
5.3	Schritte zur Berechnung einer Störungsreihe . . . . .	56
<b>6</b>	<b>Anwendungen</b>	<b>59</b>
6.1	Geschlossenschalige Systeme . . . . .	60
6.2	Offenschalige Systeme . . . . .	66
<b>7</b>	<b>Ausblick und Zusammenfassung</b>	<b>77</b>
<b>A</b>	<b>Wignersche <math>3j</math>-Symbole</b>	<b>81</b>
	<b>Register</b>	<b>87</b>

# Kapitel 1

## Einleitung

Nachdem die Schrödinger- bzw. Dirac-Gleichung in den 20er Jahren gefunden worden war, und das Einkörperproblem darin mit befriedigender Genauigkeit gelöst werden konnte, begannen sehr schnell Untersuchungen des Vielteilchenproblems. Schnell war klar, dass es für das allgemeine Vielkörperproblem niemals eine exakte Lösung geben würde, da es selbst für das Dreikörperproblem keine analytische Lösung gibt. In den inzwischen vergangenen 80 Jahren haben sich deshalb sehr viele Näherungen etabliert, die jeweils mit den Methoden der Zeit möglich waren. Besonders dabei hervorgetan hat sich Hartree, dem es in den 30er Jahren bereits gelungen war, Vielelektronenrechnungen in der nach ihm benannten Hartree-Methode mit damals akzeptabler Genauigkeit durchzuführen.

Die eine Schiene der Entwicklung bestand darin, prinzipielle Methoden zu entwickeln. Die Hartree- bzw. Dirac-Fock-Methode stellte sich bald als die generelle Form der Beschreibung heraus, die von vielen Programmen als eine erste Näherung der Lösung des Vielkörperproblems angenommen wurde. Aus diesem Grund wird nach einem Kapitel, in dem in Kürze das Einteilchensystem dargestellt wird, diese Dirac-Fock-Methode skizziert.

Historisch stellt die Entwicklung der Computer die wichtigste Komponente dar, derartige Systeme in dieser Näherung tatsächlich auch berechnen zu können. Die Dirac-Fock-Methode basiert darauf, dass als Wellenfunktion in die Vielteilchen-Dirac-Gleichung eine einzige Slater-Determinante eingesetzt wird, die die in Vielelektronensystemen innewohnende Antisymmetrie garantiert, was allerdings keinerlei virtuelle Anregungen ermöglicht. Als Vorstufe dazu wurden nach Einführung der Computer die ersten Systeme in der Dirac-Fock-Slater-Näherung gelöst, die aber sehr bald von der genaueren Dirac-Fock-Näherung abgelöst wurde.

Es war klar, dass mit dieser Lösung noch keine sehr guten Ergebnisse erwartet werden konnten, weil die sogenannten Korrelationseffekte noch nicht berücksichtigt wurden. Hier nun entwickelten sich drei prinzipiell verschiedene Ansätze, um auch die Korrelationsenergien mitzunehmen. Die erste war die CI-Methode (*Configuration Interaction*), bei der eine möglichst große Anzahl von Slater-

Determinanten, die aus einem großen Satz von Basisfunktionen erzeugt werden konnte, mitgenommen wurde. In dieser Methode werden die Basisfunktionen nicht von Iteration zu Iteration verändert, was dazu führt, dass die Zahl der Konfigurationen mitunter extrem groß werden muss, um genaue Ergebnisse zu erreichen. Etwas anders war es bei der Multikonfigurations-Dirac-Fock-Methode, der zwar der gleiche Ansatz wie CI zugrunde liegt, aber die Basisfunktionen von Iteration zu Iteration mit variiert werden; die Zahl der zu berücksichtigenden Konfigurationen ist hierbei wesentlich kleiner. Die dritte Methode ist die Vielteilchenstörungstheorie [*Many-Body Perturbation Theory* (MBPT)], die, ganz wie es der Name schon sagt, allein auf einer störungstheoretischen Entwicklung basiert. Der ungestörte Zustand sollte hierbei eine möglichst gute Näherung darstellen, so dass hier als Basis meist die Dirac-Fock-Näherung selbst zugrunde gelegt wird; aber auch jede andere ausreichend gute Näherung wäre möglich. Das Problem bei dieser Methode besteht darin, dass für jeden Störungsterm sowohl Radial- als auch Winkelverhalten ausgerechnet werden müssen. Im Rahmen meiner Diplomarbeit sind derartige Winkelintegrale mit Hilfe des Computeralgebrasystems MAPLE ausgewertet worden.

In dieser Arbeit gilt es nun, die störungstheoretischen Diagramme automatisch zu erstellen, die Winkelfunktionen mit Hilfe von MAPLE auszurechnen und die radialen Matrixelemente auf der Basis eines Dirac-Fock-Programms bereitzustellen.

Die Arbeit gliedert sich deshalb in fünf Teile, wobei in Kapitel 2 die relativistischen Einteilchenlösungen wiederholt werden. In Kapitel 3 wird das Dirac-Fock-Verfahren vorgestellt, auf dessen Lösungen die nachfolgende Störungstheorie aufgebaut wird. In Kapitel 4 werden die diversen Formen der Vielteilchenstörungstheorie behandelt, wobei sowohl die Brillouin-Wigner- als auch die Rayleigh-Schrödinger-Störungstheorie dargestellt werden. Es folgt ein kleiner Abschnitt über zweite Quantisierung, mit deren Hilfe die Störungsreihen auf befriedigende Weise hergeleitet werden können. In Kapitel 5 werden die Störungsreihen vorgestellt, die in dem von mir entwickelten Computerprogramm automatisch erstellt werden, wobei es im ersten Teil um computeralgebraische Winkelreduktion geht. Die numerische Auswertung der Radialanteile folgt dann im zweiten Teil.

Um zu sehen, ob mit diesem Vorgehen ein Fortschritt erzielt werden kann, möglichst genaue Lösungen des Vielteilchenproblems zu erhalten, folgt im sechsten Kapitel in den Anwendungen die Berechnung eines geschlossenschaligen Systems sowie eines offenschaligen Problems.

# Kapitel 2

## Relativistische Einteilchensysteme – Die Dirac-Gleichung

Die nichtrelativistische quantenmechanische Beschreibung eines Elektrons geschieht durch eine einkomponentige komplexwertige Wellenfunktion  $\Psi(\mathbf{r}, t)$ , welche die zeitabhängige Schrödinger-Gleichung

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V(\mathbf{r}, t)\right)\Psi(\mathbf{r}, t) = i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\Psi(\mathbf{r}, t) \quad (2.1)$$

erfüllt.  $V(\mathbf{r}, t)$  ist hierbei ein äußeres Potential, welches zum Beispiel die elektrostatische Kraft zwischen einem Elektron und einem Atomkern beschreiben kann. Formal kann man diese Gleichung erzeugen, indem man in der Energie–Impuls-Beziehung  $E = \mathbf{p}^2/2m + V(\mathbf{r}, t)$  die Ersetzungen  $E \rightarrow i\hbar\partial/\partial t$  und  $\mathbf{p} \rightarrow -i\hbar\nabla$  vornimmt. Es lässt sich leicht zeigen, dass aus der Schrödinger-Gleichung eine Kontinuitätsgleichung der Gestalt

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{j} = 0$$

folgt, wobei die Größe  $\rho \equiv \Psi^*\Psi$  als Wahrscheinlichkeitsdichte und der Vektor  $\mathbf{j} \equiv \frac{\hbar}{2mi}(\Psi^*\nabla\Psi - \Psi\nabla\Psi^*)$  als Wahrscheinlichkeitsstromdichte interpretiert werden kann.

Die Schrödinger-Gleichung ist linear in der Zeitableitung, jedoch quadratisch in den Ortsableitungen. In einer relativistischen Beschreibung hingegen müssten sowohl Orts- als auch Zeitableitungen gleichermaßen entweder linear oder quadratisch auftauchen. Um eine solche Gleichung zu finden, kann man abermals von der Energie–Impuls-Beziehung ausgehen, diesmal jedoch von der relativistischen Variante:  $E^2 - \mathbf{p}^2c^2 = m^2c^4$ . Die Gleichung, die man gemäß obiger Ersetzungen erhält, ist unter dem Namen Klein–Gordon–Schrödinger-Gleichung bekannt. Es

zeigt sich jedoch, dass diese nicht imstande ist, das Verhalten von Elektronen korrekt wiederzugeben. Insbesondere Effekte aufgrund des halbzahligen Spins können nicht beschrieben werden. Vielmehr lassen sich mit ihr Teilchen mit dem Spin Null beschreiben, wie z. B. Pionen. Diese lassen sich ebenfalls durch eine einkomponentige Wellenfunktion  $\Psi(\mathbf{r}, t)$  beschreiben.\* Auch gilt hier eine Kontinuitätsgleichung, wobei  $\mathbf{j}$  wie bei der gewöhnlichen Schrödinger-Gleichung definiert ist, jedoch  $\rho \equiv \frac{i\hbar}{2mc^2} \left( \Psi^* \frac{\partial \Psi}{\partial t} - \Psi \frac{\partial \Psi^*}{\partial t} \right)$  nun nicht mehr positiv definit ist<sup>†</sup> und damit auch nicht mehr als Wahrscheinlichkeitsdichte angesehen werden kann.<sup>‡</sup>

Dirac suchte 1928 eine relativistische Gleichung mit positiv definiter Wahrscheinlichkeitsdichte, wobei er von einer mehrkomponentigen Wellenfunktion  $\Psi_\mu(\mathbf{r}, t)$  ausging, wobei der Index  $\mu = 1, 2, \dots$  die jeweilige Komponente bezeichnet. Die Ladungsdichte hat dann die Gestalt  $e\rho \equiv e \sum_\mu \Psi_\mu^* \Psi_\mu$ , und aus der Ladungserhaltung folgt, dass die Gleichung für die  $\Psi_\mu$  linear in der Zeitableitung (und damit auch in den Ortsableitungen) sein muss. Dieser Ansatz führt für ein freies Teilchen auf die Matrixgleichung<sup>§</sup>

$$\frac{1}{c} \frac{\partial \Psi_\mu}{\partial t} + \sum_\nu \alpha_{\mu\nu}^{(k)} \frac{\partial \Psi_\nu}{\partial x_k} + ic \sum_\nu \beta_{\mu\nu} \Psi_\nu = 0. \quad (2.2)$$

Der Index  $k$  steht hierbei für die Ortskoordinaten und durchläuft die Werte  $x$ ,  $y$  und  $z$ . Man kann zeigen [1], dass die Matrizen  $\alpha_k = (\alpha_{\mu\nu}^{(k)})$  und  $\beta = (\beta_{\mu\nu})$  hermitesch sein müssen, damit für die Wahrscheinlichkeitsdichte  $\rho$  wie gewünscht eine Kontinuitätsgleichung gilt:

$$\boldsymbol{\alpha} = \boldsymbol{\alpha}^+, \quad \beta = \beta^+.$$

Andererseits muss auch noch die relativistische Energie-Impuls-Beziehung  $E^2 - \mathbf{p}^2 c^2 = m^2 c^4$  gelten, was letztendlich auf die Bedingungen

$$\begin{aligned} \alpha_i \alpha_j + \alpha_j \alpha_i &= 2\delta_{ij}, \\ \alpha_i \beta + \beta \alpha_i &= 0, \\ \beta^2 &= I \end{aligned}$$

---

\*Für ungeladene Teilchen lässt sich  $\Psi(\mathbf{r}, t)$  stets reell wählen, geladene Teilchen werden aber durch komplexwertige  $\Psi(\mathbf{r}, t)$  repräsentiert.

<sup>†</sup>Da die Klein-Gordon-Schrödinger-Gleichung eine Gleichung zweiter Ordnung in der Zeit ist, kann man die Werte von  $\Psi$  und  $\partial\Psi/\partial t$  als Anfangsbedingungen willkürlich wählen, so dass  $\rho$  ohne weiteres negativ oder Null werden kann.

<sup>‡</sup>Eine Multiplikation von  $\rho$  und  $\mathbf{j}$  mit der Teilchenladung  $e$  führt jedoch zu einer anderen Interpretation: mit  $e\rho$  als Ladungs- und  $e\mathbf{j}$  als Stromdichte folgt aus der Kontinuitätsgleichung die Erhaltung der Ladung.

<sup>§</sup>Hierbei und im folgenden sollen atomare Einheiten verwendet werden:  $\hbar = 1$ ,  $e = 1$  und  $m_e = 1$ . Für die Lichtgeschwindigkeit folgt dann in diesen Einheiten  $c = 1/\alpha \approx 137.036$ .



führt. Damit diese Bedingungen erfüllt werden können, benötigen die Matrizen mindestens vier Zeilen und Spalten, so dass auch die Wellenfunktion  $\Psi(\mathbf{r}, t) \equiv (\Psi_\mu(\mathbf{r}, t))$  (mindestens) vierkomponentig sein muss.

Die Matrizen

$$\boldsymbol{\alpha} = \begin{pmatrix} 0 & \sigma \\ \sigma & 0 \end{pmatrix}, \quad \beta = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}, \quad (2.3)$$

wobei

$$\sigma_1 = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_2 = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_3 = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$$

die Paulischen Spinmatrizen sind, genügen den obigen Beziehungen, da  $\sigma_i^2 = 1$  und  $\sigma_i \sigma_k = i \epsilon_{ikl} \sigma_l + \delta_{ik}$  gilt.

Damit kann man die *Dirac-Gleichung* in ihrer Hamiltonschen Form als

$$i \frac{\partial \Psi(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = \hat{H}_D \Psi(\mathbf{r}, t) \quad \text{mit} \quad \hat{H}_D = c \boldsymbol{\alpha} \cdot \hat{\mathbf{p}} + c^2 \beta \quad (2.4)$$

schreiben, deren formale Ähnlichkeit zur nichtrelativistischen Schrödinger-Gleichung offensichtlich ist. Jedoch ist die Dirac-Gleichung, was die vorliegende Schreibweise nicht unbedingt nahelegt, Lorentz-invariant.

Ebenso wie bei der Schrödinger-Gleichung kann man die Zeitabhängigkeit mit Hilfe des Separationsansatzes

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = \Phi(\mathbf{r}) \cdot f(t) \quad (2.5)$$

abspalten, falls  $\hat{H}_D$  nicht explizit von der Zeit abhängt; hieraus erhält man einerseits

$$f(t) \propto e^{-iEt} \quad (2.6)$$

und andererseits die zeitunabhängige Dirac-Gleichung:

$$E \Phi(\mathbf{r}) = \hat{H}_D \Phi(\mathbf{r}). \quad (2.7)$$

## 2.1 Wasserstoffähnliche Systeme

Das einfachste physikalische System, das durch die Dirac-Gleichung beschrieben werden kann, stellt sicherlich ein freies Spin-1/2-Teilchen dar. Wie auch im nichtrelativistischen Falle ergeben sich als Lösungen ebene Wellen, an denen man die Eigenschaften der relativistischen vierkomponentigen Wellenfunktionen hervorragend studieren kann. In dieser Arbeit soll das Interesse jedoch verstärkt Systemen gelten, in denen gebundene Zustände existieren. Besonderes Augenmerk wird dabei auf zentralsymmetrische Probleme gerichtet, da diese in der Atomphysik eine dominante Rolle spielen.

Um die Wechselwirkung von Elektronen der Ladung  $-1$  mit äußeren elektromagnetischen Feldern (wie z. B. dem Feld eines Atomkerns) beschreiben zu

können, müssen die entsprechenden Potentiale  $\mathbf{A}$  und  $\Phi_{\text{es}}$  noch in der Dirac-Gleichung berücksichtigt werden. Dies geschieht mit Hilfe der üblichen Ersetzung  $\hat{\mathbf{p}} \rightarrow \hat{\mathbf{p}} - \frac{1}{c} \mathbf{A}$  und  $E \rightarrow E - \Phi_{\text{es}}$ . Falls man externe magnetische Felder, wie z. B. die durch das magnetische Moment eines Atomkerns hervorgerufenen, nicht berücksichtigt, lautet der entsprechende Hamilton-Operator der Dirac-Gleichung (2.4)

$$\hat{H}_{\text{D}} = c\boldsymbol{\alpha} \cdot \hat{\mathbf{p}} + c^2(\beta - 1) + V(\mathbf{r}) \quad (2.8)$$

mit dem elektrostatischen Potential  $V(\mathbf{r}) \equiv -\Phi_{\text{es}}(\mathbf{r})$ . Hängt das Potential dabei lediglich vom Betrag  $r \equiv |\mathbf{r}|$  des Ortsvektors ab, so spricht man von einem Zentralpotential. Hierbei wurde die Ruhenergie  $c^2$  des Elektrons abgezogen, damit die auftretenden Energieeigenwerte mit denen der nichtrelativistischen Theorie vergleichbar sind. (Im Falle der zeitunabhängigen Dirac-Gleichung ist eine solche Verschiebung stets erlaubt.)

### 2.1.1 Winkelverhalten

Im Falle des Wasserstoffatoms bewegt sich ein einzelnes Elektron im Feld eines Protons der Ladung  $+1$ ; um beliebige wasserstoffähnliche Ionen beschreiben zu können, soll der Kern jedoch im folgenden nicht nur einfach, sondern  $Z$ -fach positiv geladen sein. Der Hamilton-Operator ist dann

$$\hat{H}_{\text{D}} = c\boldsymbol{\alpha} \cdot \hat{\mathbf{p}} + c^2(\beta - 1) - \frac{Z}{r} \quad (2.9)$$

Da es sich um ein Zentralpotential handelt, ist es möglich, für die Wellenfunktion eine Winkelseparation durchzuführen. Üblicherweise macht man den Ansatz

$$\Phi_{n\kappa m}(r, \theta, \phi) = \frac{1}{r} \begin{pmatrix} P_{n\kappa}(r) \Omega_{\kappa m}(\theta, \phi) \\ i Q_{n\kappa}(r) \Omega_{-\kappa m}(\theta, \phi) \end{pmatrix}. \quad (2.10)$$

Dabei ist  $n$  die Haupt- und  $m$  die magnetische Quantenzahl,  $\kappa$  stellt eine verallgemeinerte Drehimpulsquantenzahl dar (siehe dazu weiter unten). Die Funktionen  $P_{n\kappa}(r) \Omega_{\kappa m}(\theta, \phi)/r$  und  $i Q_{n\kappa}(r) \Omega_{-\kappa m}(\theta, \phi)/r$  werden auch große bzw. kleine Komponente der Wellenfunktion genannt. Häufig bezieht man sich mit dieser Benennung allerdings auch auf die reinen Radialfunktionen  $P_{n\kappa}(r)$  und  $Q_{n\kappa}(r)$ . Die zweikomponentigen Spinorkugelfunktionen  $\Omega$  sind dann durch

$$\Omega_{\kappa m}(\theta, \phi) \equiv \sum_{\sigma=-1/2}^{+1/2} \langle l, m - \sigma; \frac{1}{2} \sigma | jm \rangle Y_{l, m - \sigma}(\theta, \phi) \chi_{\sigma} \quad (2.11)$$

gegeben. Ausgeschrieben bedeutet dies für  $\kappa < 0$

$$\Omega_{\kappa m}(\theta, \phi) = \begin{pmatrix} \sqrt{\frac{l+m+\frac{1}{2}}{2l+1}} Y_{l, m - \frac{1}{2}}(\theta, \phi) \\ \sqrt{\frac{l-m+\frac{1}{2}}{2l+1}} Y_{l, m + \frac{1}{2}}(\theta, \phi) \end{pmatrix} \quad (2.12a)$$

und für  $\kappa > 0$

$$\Omega_{\kappa m}(\theta, \phi) = \begin{pmatrix} -\sqrt{\frac{l-m+\frac{1}{2}}{2l+1}} Y_{l, m-\frac{1}{2}}(\theta, \phi) \\ \sqrt{\frac{l+m+\frac{1}{2}}{2l+1}} Y_{l, m+\frac{1}{2}}(\theta, \phi) \end{pmatrix}. \quad (2.12b)$$

Hierbei sind  $Y_{l, m-\sigma}(\theta, \phi)$  die Kugelfunktionen und  $\chi_{\pm\frac{1}{2}}$  die Spinfunktionen für Spin-1/2-Teilchen. Die Spinorkugelfunktionen sind gemäß

$$\int_0^1 d \cos \theta \int_0^{2\pi} d\phi \Omega_{\kappa m}^+(\theta, \phi) \Omega_{\kappa' m'}(\theta, \phi) = \delta_{\kappa \kappa'} \delta_{m m'} \quad (2.13)$$

normiert. Hierbei wurde die Notation  $\Omega_{\kappa m}^+(\theta, \phi)$  für den zu  $\Omega_{\kappa m}(\theta, \phi)$  *adjungierten* Spinor eingeführt. (Adjunktion bedeutet hier und im folgenden stets die Kombination von komplexer Konjugierung und Transponierung.)

Ein paar Worte sollten noch über die Quantenzahl  $\kappa$  gesagt werden. Die Spinorkugelfunktionen (2.11) sind Eigenfunktionen der Quadrate von Bahn- und Spindrehimpuls  $\hat{\boldsymbol{\ell}}^2$  und  $\hat{\boldsymbol{s}}^2$ , jedoch nicht von deren  $z$ -Komponenten  $\hat{\ell}_z$  und  $\hat{s}_z$ . Sie sind allerdings Eigenvektoren des Quadrates *und* der  $z$ -Komponente des Summenoperators  $\hat{\mathbf{j}} \equiv \hat{\boldsymbol{\ell}} + \hat{\boldsymbol{s}}$ , d. h.

$$\hat{\mathbf{j}}^2 \Omega_{\kappa m} = j(j+1) \Omega_{\kappa m}, \quad (2.14)$$

$$\hat{j}_z \Omega_{\kappa m} = m \Omega_{\kappa m}. \quad (2.15)$$

Der Operator  $\hat{K} \equiv -2\hat{\boldsymbol{\ell}} \cdot \hat{\boldsymbol{s}} - 1$  erfüllt dann offenbar die Eigenwertgleichung

$$\hat{K} \Omega_{\kappa m} = \kappa \Omega_{\kappa m} \quad (2.16)$$

mit den Eigenwerten  $\kappa = \ell(\ell+1) + s(s+1) - j(j+1) - 1$ , und für  $s = 1/2$  gilt:

$$\kappa = \begin{cases} -(j + \frac{1}{2}) & \text{für } j = l + \frac{1}{2} \\ (j + \frac{1}{2}) & \text{für } j = l - \frac{1}{2}. \end{cases} \quad (2.17)$$

Man erkennt, dass  $\kappa$  sämtliche ganzzahligen Werte mit Ausnahme der Null annehmen kann.

Weiterhin gelten für die Spinorkugelfunktionen nun die Beziehungen

$$\frac{\hat{\boldsymbol{\sigma}} \cdot \hat{\mathbf{r}}}{r} \Omega_{\kappa m} = -\Omega_{-\kappa m} \quad (2.18)$$

und

$$\hat{\boldsymbol{\sigma}} \cdot \hat{\mathbf{p}} f(\mathbf{r}) \Omega_{\kappa m} = i \left( \frac{df}{dr} + \frac{1+\kappa}{r} \right) \Omega_{-\kappa m}, \quad (2.19)$$

so dass man für den Radialanteil das folgende Gleichungssystem erhält:

$$\begin{aligned} V(r) P_{n\kappa}(r) + c \left( -\frac{d}{dr} + \frac{\kappa}{r} \right) Q_{n\kappa}(r) &= \varepsilon_{n\kappa} P_{n\kappa}(r), \\ c \left( \frac{d}{dr} + \frac{\kappa}{r} \right) P_{n\kappa}(r) + (V(r) - 2c^2) Q_{n\kappa}(r) &= \varepsilon_{n\kappa} Q_{n\kappa}(r). \end{aligned} \quad (2.20)$$

### 2.1.2 Energieeigenwerte

Das diskrete positive<sup>¶</sup> Energiespektrum der Gleichung (2.20) mit dem Kernpotential  $V(r) = -\frac{Z}{r}$  ist durch den Ausdruck

$$\varepsilon_{n\kappa} = c^2 (W_{n\kappa} - 1) \quad (2.21)$$

mit

$$W_{n\kappa} \equiv \frac{c^2}{\left[ 1 + \left( \frac{\alpha Z}{n' + s} \right)^2 \right]^{1/2}} \quad (2.22)$$

gegeben. Dabei ist  $n' = n - |\kappa| \geq 0$  und  $s = \sqrt{\kappa^2 - (\alpha Z)^2}$ .

Für  $W_{n\kappa} - 1 \ll 1$  ist die folgende Entwicklung nach Potenzen von  $\alpha Z$  nützlich:

$$W_{n\kappa} - 1 = -\frac{1}{2} \frac{(\alpha Z)^2}{n^2} - \frac{1}{2} \frac{(\alpha Z)^4}{n^3} \left( \frac{1}{j + \frac{1}{2}} - \frac{3}{4n} \right) - \dots \quad (2.23)$$

Es fällt auf, dass der erste Term in der Entwicklung, multipliziert mit der Ruhenergie  $c^2 = \alpha^{-2}$  des Elektrons, dem nichtrelativistischen Ausdruck für die Bindungsenergie in wasserstoffähnlichen Ionen entspricht.

### 2.1.3 Radiale Wellenfunktionen

Die Lösungen  $P_{n\kappa}(r)$  und  $Q_{n\kappa}(r)$  der radialen Gleichungen (2.20) lassen sich mit Hilfe konfluenter hypergeometrischer Funktionen analytisch darstellen [2]:

$$P_{n\kappa}(r) = N_{n\kappa}^L r (2qr)^{s-1} e^{-qr} \left[ -n' {}_1F_1(-n' + 1; 2s + 1; 2qr) - \left( \kappa - \frac{\alpha Z}{q\lambda_c} \right) {}_1F_1(-n'; 2s + 1; 2qr) \right], \quad (2.24a)$$

$$Q_{n\kappa}(r) = N_{n\kappa}^S r (2qr)^{s-1} e^{-qr} \left[ n' {}_1F_1(-n' + 1; 2s + 1; 2qr) - \left( \kappa - \frac{\alpha Z}{q\lambda_c} \right) {}_1F_1(-n'; 2s + 1; 2qr) \right]. \quad (2.24b)$$

---

<sup>¶</sup>Dass  $\varepsilon_{n\kappa}$  negativ ist, liegt in obiger Subtraktion der Elektronruhenenergie begründet.

Dabei ist  $\lambda_c = h/(m_e c) = 2\pi\alpha$  die Compton-Wellenlänge des Elektrons und  $q = \frac{\sqrt{1 - W_{n\kappa}^2}}{\lambda_c}$ . Die Normierungskonstanten sind hierbei durch

$$N_{n\kappa}^L = \frac{2^{1/2} q^{5/2} \lambda_c}{\Gamma(2s + 1)} \left( \frac{\Gamma(2s + n' + 1) (1 + W_{n\kappa})}{n'! (\alpha Z) (\alpha Z - \kappa q \lambda_c)} \right)^{1/2} \quad (2.25a)$$

und

$$N_{n\kappa}^S = - \left( \frac{1 - W_{n\kappa}}{1 + W_{n\kappa}} \right)^{1/2} N_{n\kappa}^L \quad (2.25b)$$

gegeben.

## 2.2 Kernmodelle

In den vorangegangenen Abschnitten wurde angenommen, dass sich ein Elektron im Feld eines punktförmigen Kernes mit dem Potential

$$V_{\text{nuc}}^{\text{p}} = -\frac{Z}{r} \quad (2.26)$$

bewegt. Dieses Potential hat den Vorteil, dass mit ihm die Dirac-Gleichung analytisch gelöst werden kann. Außerdem wird zur Beschreibung des Kernes lediglich ein Parameter, nämlich die Kernladung, vorausgesetzt.

Bei schwereren Kernen ist es jedoch zur genauen Beschreibung eines Atoms wichtig, auch die endlich Ausdehnung der Ladungsverteilung des Atomkerns zu berücksichtigen. Insbesondere für  $s_{1/2}$ - und auch  $p_{1/2}$ -Zustände ergeben sich dann Verschiebungen in der Bindungsenergie. In den folgenden Abschnitten sollen nun die hauptsächlich benutzten Kernmodelle kurz vorgestellt werden (siehe z. B. [3]). Dabei wird stets angenommen, dass die Ladungsverteilung des Kernes kugelsymmetrisch ist, so dass die Ladungsdichte  $\varrho(\mathbf{r}) = \varrho(r)$  ist. Der *mittlere quadratische Kernradius*  $R_{\text{rms}}$  ist dabei eine charakteristische Größe. Für einen Kern mit  $A$  Nukleonen (Protonen und Neutronen) gilt in guter Näherung der empirisch gefundene Zusammenhang

$$R_{\text{rms}} \equiv \sqrt{\langle R^2 \rangle} = (0.836A^{1/3} + 0.570) \text{ fm} . \quad (2.27)$$

Hierbei ist zu beachten, dass  $A$  eine ganze Zahl ist und nicht etwa die tatsächliche Kernmasse angibt. Der Vergleich mit gemessenen Kernradien zeigt, dass diese Formel  $R_{\text{rms}}$  mit einer Genauigkeit wiedergibt, die besser als 0.05 fm ist.

### 2.2.1 Gleichförmig geladene Kugel

Das einfachste Kernmodell ist eine Kugel mit dem Radius  $R_0$ , deren Ladungsdichte konstant ist:

$$\varrho^u(r) = \begin{cases} \varrho_0^u & r \leq R_0 \\ 0 & r > R_0. \end{cases} \quad (2.28)$$

Für einen  $Z$ -fach geladenen Kern ist die Kernladungsdichte offenbar  $\varrho_0^u = \frac{3Z}{4\pi R_0^3}$ , und aus der Lösung der Poisson-Gleichung,

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) V_{\text{nuc}}^u = 4\pi \varrho^u(r) \quad (2.29)$$

mit der Randbedingung  $V_{\text{nuc}}^u \rightarrow 0$  für  $r \rightarrow \infty$  folgt dann das Potential

$$V_{\text{nuc}}^u = \begin{cases} -\frac{Z}{2R_0} \left( 3 - \frac{r^2}{R_0^2} \right) & r \leq R_0 \\ -\frac{Z}{r} & r > R_0. \end{cases} \quad (2.30)$$

Der Parameter  $R_0$  ist dabei durch

$$R_0 = \sqrt{\frac{5}{3}} R_{\text{rms}} \quad (2.31)$$

gegeben.

Das Modell der gleichförmig geladenen Kugel gibt die Kernladungsdichte im Kerninneren recht gut wieder, da hier tatsächlich eine im Mittel konstante Protonendichte herrscht. Das Abklingen der Ladungsdichte über die endliche Ausdehnung des Kernrandes vermag es jedoch nicht wiederzugeben. Außerdem kann die auftretende Unstetigkeit in der zweiten Ableitung des Potentials zu numerischen Problemen führen.

### 2.2.2 Gaußsche Ladungsverteilung

Ein weiteres Kernmodell, das ebenfalls mathematisch recht einfach zu beschreiben ist, wird durch eine Gaußförmige Kernladungsdichte bestimmt:

$$\varrho^g(r) = \varrho_0^g e^{-\xi r^2}. \quad (2.32)$$

Dabei ist der Abklingfaktor  $\xi$  durch  $R_{\text{rms}}$  bestimmt,

$$\xi = \frac{3}{2R_{\text{rms}}^2}, \quad (2.33)$$

und aus der Normierung folgt der Vorfaktor

$$\varrho_0^g = Z \left( \frac{\xi}{\pi} \right)^{3/2}. \quad (2.34)$$

Mit dieser Dichte ergibt sich dann für das Kernpotential mit Hilfe von (2.29)

$$V_{\text{nuc}}^g(r) = -\frac{Z}{r} \operatorname{erf}(\sqrt{\xi} r). \quad (2.35)$$

Dieses Modell ist numerisch gut handhabbar; insbesondere lassen sich bei der Beschreibung der atomaren Wellenfunktionen durch Gaußfunktionen die auftretenden Integrale mit nur geringem Aufwand auswerten. Das tatsächliche Kernpotential wird wegen des zu starken Abfallens von  $\varrho^g$  insbesondere bei großen Nukleonenzahlen schnell unrealistisch.

### 2.2.3 Fermische Ladungsverteilung

Eine Ladungsverteilung, die die tatsächliche Gestalt des Kernes recht gut wiedergibt, ist die Fermiverteilung. Im Gegensatz zur homogen geladenen Kugel und zum Gaußschen Modell wird hier neben der räumlichen Ausdehnung  $C$  des Kernes ein weiterer Parameter, nämlich die Oberflächendicke  $T$  eingeführt.  $T$  ist definiert als die Dicke der Schicht, in der sich die Ladungsdichte von 10% auf 90% ihres Maximalwertes erhöht. In der Praxis hat sich  $T = 2.30 \text{ fm}$  für alle auftretenden Kerne bewährt. Der Parameter  $C$  kann gemäß

$$C = \sqrt{\frac{5}{3} R_{\text{rms}}^2 - \frac{7}{3} \left( \frac{\pi T}{4 \ln 3} \right)^2} \quad (2.36)$$

ermittelt werden; für kleine Kerne mit weniger als fünf Nukleonen wählt man

$$C = (2.2291 \cdot 10^{-5} A^{1/3} - 0.90676 \cdot 10^{-5}) a_0 \quad (A < 5) \quad (2.37)$$

in Einheiten des Bohrschen Radius'  $a_0$ .

Die Fermische Ladungsdichte ist dann durch

$$\varrho^f(r) = \frac{\varrho_0^f}{1 + \exp[4 \ln 3 (r - C)/T]} \quad (2.38)$$

gegeben.  $\varrho_0^f$  ergibt sich abermals aus der Normierung. Man erkennt insbesondere, dass  $\varrho^f(C) = \varrho_0^f/2$  sowie  $\varrho^f(C + T/2) = 0.1 \varrho_0^f$  und  $\varrho^f(C - T/2) = 0.9 \varrho_0^f$  gilt.

Das zugehörige Potential  $V_{\text{nuc}}^f(r)$  ist nun nicht mehr analytisch lösbar und muss über die Ladungsdichte (2.38) aus der Poisson-Gleichung (2.29) numerisch ermittelt werden.





# Kapitel 3

## Relativistische Vielteilchensysteme auf Dirac–Fock-Niveau

Während sich das letzte Kapitel mit der Dirac-Gleichung für ein einzelnes Teilchen beschäftigte, soll nun die Verallgemeinerung auf ein  $N$ -Teilchen-System untersucht werden. Das System wird wiederum durch eine vierkomponentige Wellenfunktion  $\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N, t)$  beschrieben, die aber jetzt von den  $3N$  Koordinaten aller Teilchen sowie von der Zeit  $t$  abhängt. Sie ist gemäß

$$\int d^3r_1 \int d^3r_2 \cdots \int d^3r_N \Psi^+(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N, t) \Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N, t) = 1 \quad (3.1)$$

zu jedem Zeitpunkt  $t$  normiert. Da die Wellenfunktion  $\Psi$  ein System gleichartiger (und damit ununterscheidbarer) Fermionen beschreiben soll, muss sie der Fermi–Dirac-Statistik gehorchen. (Zum Zusammenhang zwischen Spin und Statistik siehe beispielsweise §25 von [4].) Vertauscht man also zwei Teilchen  $i$  und  $j$ , so gilt:

$$\Psi(\dots, \mathbf{r}_i, \dots, \mathbf{r}_j, \dots, t) = -\Psi(\dots, \mathbf{r}_j, \dots, \mathbf{r}_i, \dots, t). \quad (3.2)$$

Die Vielteilchen-Dirac-Gleichung muss einerseits die freie Bewegung jedes einzelnen Teilchens, aber auch deren Wechselwirkungen untereinander beinhalten. Der Dirac-Hamiltonoperator nimmt infolgedessen die Form

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N \hat{h}_i + \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j=1 \\ i \neq j}}^N \hat{g}_{ij} \quad (3.3)$$

an, worin die Operatoren  $\hat{h}_i \equiv c\boldsymbol{\alpha}_i \cdot \hat{\mathbf{p}}_i + \beta_i c^2 + V_{\text{nuc}}(\mathbf{r}_i)$  nur auf die Koordinaten  $\mathbf{r}_i$  des  $i$ -ten Teilchens wirken und  $\hat{g}_{ij} = \hat{g}(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|)$  die paarweise Wechselwirkung der Teilchen  $i$  und  $j$  beschreibt. Die Elektron–Elektron-Wechselwirkung  $\hat{g}_{ij}$  besteht

einerseits aus der Coulomb-Abstoßung zweier Elektronen sowie andererseits der Breitschen Wechselwirkung\*, die in dieser Arbeit nicht näher untersucht werden soll.

Wie schon im vorigen Kapitel ist für stationäre System eine Abspaltung der Zeitabhängigkeit möglich, so dass die Operatoren  $\hat{h}_i$  wiederum um die Elektronenruhenenergie  $c^2$  verschoben werden können:  $\hat{h}_i \equiv c\boldsymbol{\alpha}_i \cdot \hat{\mathbf{p}}_i + (\beta_i - 1)c^2 + V_{\text{nuc}}(\mathbf{r}_i)$ . Außerdem soll im folgenden aus Gründen der Übersichtlichkeit die zeitunabhängige Wellenfunktion ebenfalls durch den Buchstaben  $\Psi$  gekennzeichnet werden. Die zeitunabhängige Vielteilchen-Dirac-Gleichung lautet dann

$$\left[ \sum_{i=1}^N \hat{h}_i + \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j=1 \\ i \neq j}}^N \hat{g}_{ij} \right] \Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = E \Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N). \quad (3.4)$$

Wie auch im nichtrelativistischen Falle ist es unmöglich, das Vielteilchenproblem für eine beliebige Teilchenzahl exakt zu lösen, so dass man zu dessen Lösung auf diverse Näherungsverfahren zurückgreifen muss.

Hier soll nun auf eine Näherungslösung der Vielelektronen-Dirac-Gleichung eingegangen werden, die später dem störungstheoretischen Lösungsansatz zugrunde gelegt werden soll. Dabei ist es für die Konvergenz der resultierenden Störungsreihen von großer Bedeutung, dass die zugrundeliegenden Modellzustände der tatsächlichen Lösung der Dirac-Gleichung möglichst nahe kommen.

Die zeitunabhängige  $N$ -Elektronen-Dirac-Gleichung ist äquivalent zur Lösung des Variationsproblems (siehe beispielsweise [5])

$$\delta E[\Psi] = \delta \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle = 0 \quad (3.5)$$

mit der Nebenbedingung

$$\langle \Psi | \Psi \rangle = 1;$$

die Variation der Zustände  $|\Psi\rangle$  erstreckt sich hierbei über den vollständigen Hilbertraum aller  $N$ -Teilchen-Zustände. Die Komplexität des Problems verringert sich dadurch nicht. Man kann jedoch eine Vereinfachung erreichen, indem man nur einen eingeschränkten Funktionenraum zugrunde legt. Für die folgende Näherung soll nun angenommen werden, dass  $|\Psi\rangle$  als antisymmetrisches Produkt von Einteilchenzuständen geschrieben werden kann:

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_a(\mathbf{r}_1) & \cdots & \phi_a(\mathbf{r}_N) \\ \phi_b(\mathbf{r}_1) & \cdots & \phi_b(\mathbf{r}_N) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_n(\mathbf{r}_1) & \cdots & \phi_n(\mathbf{r}_N) \end{vmatrix} \quad (3.6)$$

---

\*Die elektrostatische Abstoßung zweier Elektronen  $1/r_{ij}$  ist für die zeitunabhängige Formulierung der Dirac-Gleichung adäquat, jedoch können auf diese Weise keinerlei magnetische und Retardierungseffekte zwischen den Elektronen berücksichtigt werden. Im Rahmen der Quantenelektrodynamik kann aber auch hierfür eine zeitunabhängige Näherung hergeleitet werden, die als *Breit-Wechselwirkung* bezeichnet wird. In Kapitel 5 wird der Ausdruck hierfür angegeben.

Dies ist der einfachstmögliche Ansatz, der explizit (3.2) und damit auch das Pauli-Prinzip berücksichtigt. Die zugrundeliegenden Einteilchenfunktionen  $\phi_i(\mathbf{r})$  heißen Dirac–Fock-Zustände oder auch Dirac–Fock-Orbitale, die sich als Lösung einer *effektiven* Einteilchengleichung schreiben lassen. Die Kürzel  $a, b, \dots, n$  bezeichnen dabei alle Quantenzahlen, die zur eindeutigen Charakterisierung des betreffenden Orbitals nötig sind.

### 3.1 Matrixelemente von Ein- und Zweiteilchenoperatoren

Der nun folgende Einschub widmet sich der Berechnung von Matrixelementen zwischen zwei Zuständen, die jeweils durch Slater-Determinanten charakterisiert sind. Dazu soll zunächst eine vereinfachende Bezeichnungsweise eingeführt werden. Der Zustand (3.6) kann zunächst abkürzend als  $|\Psi\rangle = |\{ab \cdots n\}\rangle$  geschrieben werden, wobei die geschweiften Klammern an die Antisymmetrie bezüglich Vertauschungen der Einteilchenzustände  $a, b, \dots, n$  erinnern sollen.

Um auch angeregte Zustände charakterisieren zu können, soll der Bezugszustand  $|\{ab \cdots n\}\rangle$  nun durch einen einzigen griechischen Buchstaben abgekürzt werden, also beispielsweise  $|\alpha\rangle \equiv |\{ab \cdots n\}\rangle$ . Angeregte oder unbesetzte Orbitale sind dann definitionsgemäß solche, die nicht in  $|\alpha\rangle$  enthalten sind. Sie sollen mit den Buchstaben  $r, s, \dots$ , die besetzten Orbitale hingegen mit  $a, b, \dots$  bezeichnet werden. Falls es nicht wichtig ist, ob ein Orbital besetzt oder unbesetzt ist, sollen die Buchstaben  $i, j, \dots$  verwendet werden.

Geht nun im  $N$ -Teilchen-Zustand  $|\alpha\rangle$  das Elektron im Zustand  $a$  in den angeregten Zustand  $r$  über, so wird dieses im folgenden mit  $|\alpha_a^r\rangle$  abgekürzt. Eine analoge Notation gilt für zwei und mehr angeregte Teilchen:  $|\alpha_{ab}^{rs}\rangle, |\alpha_{abc}^{rst}\rangle$ , und so fort.

Es sei nun  $\hat{F} \equiv \sum_i \hat{f}(i)$  ein beliebiger Einteilchenoperator, und  $\hat{G} \equiv \sum_{i < j} \hat{g}(i, j)$  ein (in  $i$  und  $j$  symmetrischer) Zweiteilchenoperator. Dann lässt sich leicht folgendes zeigen [6]:

Für Diagonalmatrixelemente gilt

$$\langle \alpha | \hat{F} | \alpha \rangle = \sum_a \langle a | \hat{f} | a \rangle, \quad (3.7a)$$

$$\langle \alpha | \hat{G} | \alpha \rangle = \frac{1}{2} \sum_{a,b} (\langle ab | \hat{g} | ab \rangle - \langle ba | \hat{g} | ab \rangle); \quad (3.7b)$$

für Zustände, die sich um ein Orbital unterscheiden, ist

$$\langle \alpha_a^r | \hat{F} | \alpha \rangle = \langle r | \hat{f} | a \rangle, \quad (3.7c)$$

$$\langle \alpha_a^r | \hat{G} | \alpha \rangle = \sum_b (\langle rb | \hat{g} | ab \rangle - \langle br | \hat{g} | ab \rangle), \quad (3.7d)$$

und für Zustände mit zwei verschiedenen Orbitalen gilt

$$\langle \alpha_{ab}^{rs} | \hat{F} | \alpha \rangle = 0, \quad (3.7e)$$

$$\langle \alpha_{ab}^{rs} | \hat{G} | \alpha \rangle = \langle rs | \hat{g} | ab \rangle - \langle sr | \hat{g} | ab \rangle; \quad (3.7f)$$

alle anderen Matrixelemente verschwinden.

Die Indizes  $a$  und  $b$  durchlaufen in den auftauchenden Summen, wie schon erwähnt, lediglich die Zustände, die in  $|\alpha\rangle$  besetzt sind.

## 3.2 Die Dirac–Fock–Näherung im Zentralfeld

Mit Hilfe der Gleichungen (3.7) lautet der Erwartungswert des Hamilton-Operators (3.3) nun

$$\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle = \sum_a \langle a | \hat{h} | a \rangle + \frac{1}{2} \sum_{a,b} (\langle ab | \hat{g} | ab \rangle - \langle ba | \hat{g} | ab \rangle). \quad (3.8)$$

Ohne Einschränkung der Allgemeinheit kann man die Zustände  $\phi_a(\mathbf{r})$  als orthonormiert annehmen:

$$\langle \phi_a | \phi_b \rangle \equiv \langle a | b \rangle = \delta_{ab}.$$

Mit dieser Nebenbedingung führt die Gleichung (3.5) auf

$$\delta \left( \sum_a \langle a | \hat{h} | a \rangle + \frac{1}{2} \sum_{a,b} (\langle ab | \hat{g} | ab \rangle - \langle ba | \hat{g} | ab \rangle) \right) - \sum_a \varepsilon_a \delta \langle a | a \rangle = 0.$$

Führt man die Variation aus, so erhält man das Gleichungssystem

$$\langle b | \hat{h} | a \rangle + \sum_c (\langle bc | \hat{g} | ca \rangle - \langle cb | \hat{g} | ca \rangle) = \varepsilon_a \delta_{ab},$$

woraus man nach Summation über alle besetzten Zustände  $a = b$  die Gleichung

$$\sum_a \varepsilon_a = \langle \hat{F} \rangle + 2 \langle \hat{G} \rangle = E[\Psi] + \langle \hat{G} \rangle$$

erhält. Hierbei wurden die Abkürzungen  $\hat{F} = \sum_i \hat{h}_i$  und  $\hat{G} = \sum_{i<j} \hat{g}_{ij}$  benutzt.

Schließlich kann man das Dirac–Fock-Potential  $u_{\text{DF}}$  sowie den Dirac–Fock-Operator  $\hat{h}_{\text{DF}}$  gemäß

$$\langle i | u_{\text{DF}} | j \rangle \equiv \sum_c (\langle ic | \hat{g} | jc \rangle - \langle ci | \hat{g} | jc \rangle), \quad (3.9)$$

$$\hat{h}_{\text{DF}} = \hat{h} + u_{\text{DF}} \quad (3.10)$$

eingeführen.

Hiermit ergeben sich schließlich die Dirac–Hartree–Fock- oder kurz Dirac–Fock-Gleichungen

$$\hat{h}_{\text{DF}} | a \rangle = \varepsilon_a | a \rangle. \quad (3.11)$$

Diese haben die Form einer Einteilchengleichung für die Orbitale  $| a \rangle$ , wobei jedoch das Dirac–Fock-Potential selbst wiederum von den Lösungen dieser Gleichungen abhängt,  $u_{\text{DF}} = u_{\text{DF}}[\{| a \rangle\}]$ . Eine analytische Lösung dieser Integro-Differentialgleichungen ist somit im allgemeinen unmöglich, und man muss eine andere Lösungsstrategie verfolgen. Es zeigt sich jedoch, dass es sich bei (3.11) um Fixpunktgleichungen handelt, d. h. es existiert eine Folge sukzessiver Lösungen  $| a_0 \rangle$  und  $\{| a_i \rangle\}$  ( $i = 1, 2, \dots$ ) der Gleichung  $\hat{h}_{\text{DF}}[\{| a_{i-1} \rangle\}] | a_i \rangle = \varepsilon_{a_i} | a_i \rangle$  derart, dass  $\{| a_i \rangle\}$  für  $i \rightarrow \infty$  gegen die tatsächliche Lösung der Gleichung strebt. Dieses Vorgehen wird auch als *Methode des selbstkonsistenten Feldes* bezeichnet.

Eine Näherung, die über die Annahme (3.6) hinausgeht, ist die Zentralfeldnäherung. Hierbei geht man davon aus, dass das Dirac–Fock-Potential  $u_{\text{DF}}$  lediglich vom Betrag  $r = |\mathbf{r}|$  abhängt. Wie im letzten Kapitel gezeigt wurde, haben die Einteilchenfunktionen dann die Gestalt

$$\phi_a(\mathbf{r}) = \frac{1}{r} \begin{pmatrix} P_{n_a \kappa_a}(r) \Omega_{\kappa_a m_a}(\theta, \phi) \\ i Q_{n_a \kappa_a}(r) \Omega_{-\kappa_a m_a}(\theta, \phi) \end{pmatrix}. \quad (3.12)$$

Mit diesem Ansatz werden die Dirac–Fock-Gleichungen für die radialen Wellenfunktionen  $P_a \equiv P_{n_a \kappa_a}$  und  $Q_a \equiv Q_{n_a \kappa_a}$  zu

$$\begin{aligned} V(r) P_a(r) + c \left( -\frac{d}{dr} + \frac{\kappa_a}{r} \right) Q_a(r) &= \varepsilon_a P_a(r), \\ c \left( \frac{d}{dr} + \frac{\kappa_a}{r} \right) P_a(r) + (V(r) - 2c^2) Q_a(r) &= \varepsilon_a Q_a(r). \end{aligned} \quad (3.13)$$

Hierbei beinhaltet  $V(r)$  das Kern- sowie das Dirac–Fock-Potential:

$$V(r) = -\frac{Z}{r} + u_{\text{DF}}(r).$$

### 3.3 Die Matrix-Dirac-Fock-Methode

Die Lösung des Gleichungssystems (3.13) kann einerseits durch direkte numerische Integration geschehen. Eine andere Methode besteht darin, die radialen Wellenfunktionen als Linearkombination bestimmter Basisfunktionen zu schreiben und dann mit Hilfe der Gleichungen (3.13) ein lineares Gleichungssystem für die Koeffizienten aufzustellen.

Im allgemeinen ist es unmöglich, mit einer endlichen Anzahl von Basisfunktionen die exakten Lösungen von (3.13) darzustellen, der Ansatz

$$P_{n\kappa}(r) \equiv \sum_{\mu=1}^{N_{\kappa}^L} X_{n\kappa}^{L\mu} g_{\kappa\mu}^L, \quad (3.14a)$$

$$Q_{n\kappa}(r) \equiv \sum_{\mu=1}^{N_{\kappa}^S} X_{n\kappa}^{S\mu} g_{\kappa\mu}^S \quad (3.14b)$$

muss also stets als Näherung angesehen werden. Hierbei sollen die Beschriftungen „L“ und „S“ die Zugehörigkeit zur großen (*large*) bzw. kleinen (*small*) Komponente der Wellenfunktion andeuten.

Im allgemeinen kann man für die große und kleine Komponente eine unterschiedliche Anzahl von Basisfunktionen  $N_{\kappa}^L$  und  $N_{\kappa}^S$  wählen, jedoch soll im folgenden  $N_{\kappa}^L = N_{\kappa}^S \equiv N_{\kappa}$  vorausgesetzt werden, was insbesondere die Anwendung der *kinetischen Balance* sowie die Formulierung der Gleichungen in Matrixform vereinfacht.

Mit dem Ansatz (3.14) werden die radialen Dirac-Fock-Gleichungen (3.13) dann zu [7]

$$\mathbf{F}_{\kappa} \begin{pmatrix} \mathbf{X}_{\kappa}^L \\ \mathbf{X}_{\kappa}^S \end{pmatrix} = \epsilon_{\kappa} \begin{pmatrix} \mathbf{S}_{\kappa}^{LL} & 0 \\ 0 & \mathbf{S}_{\kappa}^{SS} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{X}_{\kappa}^L \\ \mathbf{X}_{\kappa}^S \end{pmatrix}. \quad (3.15)$$

Dabei ist die *Fock-Matrix* durch

$$\mathbf{F}_{\kappa} = \mathbf{f}_{\kappa} + \mathbf{g}_{\kappa} + \mathbf{b}_{\kappa} \quad (3.16)$$

mit

$$\mathbf{f}_{\kappa} = \begin{pmatrix} \mathbf{V}_{\kappa}^{LL} & c\mathbf{\Pi}_{\kappa}^{LS} \\ c\mathbf{\Pi}_{\kappa}^{SL} & \mathbf{V}_{\kappa}^{SS} - 2c^2\mathbf{S}_{\kappa}^{SS} \end{pmatrix}, \quad (3.17a)$$

$$\mathbf{g}_{\kappa} = \begin{pmatrix} \mathbf{J}_{\kappa}^{LL} - \mathbf{K}_{\kappa}^{LL} & -\mathbf{K}_{\kappa}^{LS} \\ -\mathbf{K}_{\kappa}^{SL} & \mathbf{J}_{\kappa}^{SS} - \mathbf{K}_{\kappa}^{SS} \end{pmatrix} \quad (3.17b)$$

und

$$\mathbf{b}_{\kappa} = \begin{pmatrix} \mathbf{B}_{\kappa}^{LL} & \mathbf{B}_{\kappa}^{LS} \\ \mathbf{B}_{\kappa}^{SL} & \mathbf{B}_{\kappa}^{SS} \end{pmatrix} \quad (3.17c)$$

bestimmt. Die Matrix  $\mathbf{f}_\kappa$  beschreibt dabei die Bewegung der Elektronen im Zentralfeld des Kerns, die Matrizen  $\mathbf{g}_\kappa$  und  $\mathbf{b}_\kappa$  beinhalten die Elektron–Elektron-Wechselwirkung aufgrund von Coulomb-Abstoßung und Breit-Wechselwirkung.

Die Matrizen<sup>†</sup>  $\mathbf{V}_\kappa^{\text{TT}}$ ,  $\mathbf{\Pi}_\kappa^{\text{T}\bar{\text{T}}}$  und  $\mathbf{S}_\kappa^{\text{TT}}$  sowie  $\mathbf{J}_\kappa^{\text{TT}}$ ,  $\mathbf{K}_\kappa^{\text{TT}'}$  und  $\mathbf{B}_\kappa^{\text{TT}'}$  haben die Dimensionen  $N_\kappa \times N_\kappa$ ,  $\boldsymbol{\varepsilon}_\kappa$  ist eine diagonale ( $2N_\kappa \times 2N_\kappa$ )-Matrix, und  $\mathbf{X}_\kappa^{\text{T}}$  ist ein  $N_\kappa$ -dimensionaler Spaltenvektor.

Im einzelnen sind die Matrixelemente durch

$$S_{\kappa,\mu\nu}^{\text{TT}} = \int_0^\infty g_{\kappa\mu}^{\text{T}*}(r) g_{\kappa\nu}^{\text{T}}(r) dr, \quad (3.18a)$$

$$V_{\kappa,\mu\nu}^{\text{TT}} = \int_0^\infty g_{\kappa\mu}^{\text{T}*}(r) V(r) g_{\kappa\nu}^{\text{T}}(r) dr, \quad (3.18b)$$

$$\Pi_{\kappa,\mu\nu}^{\text{LS}} = \int_0^\infty g_{\kappa\mu}^{\text{L}*}(r) \left( -\frac{d}{dr} + \frac{\kappa}{r} \right) g_{\kappa\nu}^{\text{S}}(r) dr \quad (3.18c)$$

und

$$\Pi_{\kappa,\mu\nu}^{\text{SL}} = \int_0^\infty g_{\kappa\mu}^{\text{S}*}(r) \left( \frac{d}{dr} + \frac{\kappa}{r} \right) g_{\kappa\nu}^{\text{L}}(r) dr \quad (3.18d)$$

gegeben.

Die Matrixelemente des direkten Anteils der Coulomb-Wechselwirkung sind

$$J_{\kappa\mu\nu}^{\text{TT}} = \sum_{\kappa',\lambda,\varrho} (2j' + 1) \left[ D_{\kappa'\lambda\varrho}^{\text{TT}} J_{\kappa\mu\nu,\kappa'\lambda\varrho}^{0,\text{TTTT}} + D_{\kappa'\lambda\varrho}^{\bar{\text{T}}\bar{\text{T}}} J_{\kappa\mu\nu,\kappa'\lambda\varrho}^{0,\text{TT}\bar{\text{T}}\bar{\text{T}}} \right], \quad (3.19)$$

die des Austausch-Anteils

$$K_{\kappa\mu\nu}^{\text{TT}'} = \sum_{\kappa',\lambda,\varrho} \sum_k (2j' + 1) b_k(j, j') D_{\kappa'\lambda\varrho}^{\text{TT}'} J_{\kappa\mu\nu,\kappa'\lambda\varrho}^{k,\text{TT}'\text{TT}'}. \quad (3.20)$$

Dabei ist

$$D_{\kappa\mu\nu}^{\text{TT}'} = X_{\kappa\mu}^{\text{T}} X_{\kappa\nu}^{\text{T}'}, \quad (3.21)$$

und  $b_k(j, j')$  stellt einen geeigneten Winkelkoeffizienten dar (siehe [8]).

---

<sup>†</sup>Der Index „T“ kann sowohl die Werte „L“ als auch „S“ annehmen; „ $\bar{\text{T}}$ “ bezeichnet im weiteren stets den zu „T“ komplementären Wert.

### 3.4 Der *no-pair*-Hamiltonoperator

Bei der Lösung der Matrix-Dirac-Fock-Gleichungen treten für jeden  $\kappa$ -Symmetrieblock  $2N_\kappa$  Basisfunktionen auf. Falls diese voneinander linear unabhängig sind, so sorgt das Variationsprinzip dafür, dass die Zustände niedrigster Energie mit der höchsten Genauigkeit repräsentiert werden. Unglücklicherweise sind dies im vorliegenden Fall diejenigen des negativen Kontinuums, und wegen der Unbeschränktheit nach unten wird eine Erhöhung der Basisfunktionen nicht zu Konvergenz, sondern zu einem divergenten Verhalten führen. Um diese „Brown-Ravenhall-Katastrophe“ [9] zu beseitigen, müssen die Basisfunktionen der großen und kleinen Komponenten, wie beispielsweise die Untersuchungen von Grant ([10]) zeigen, die folgende Beziehung erfüllen:

$$g_{\kappa\mu}^S \xrightarrow{c \rightarrow \infty} \left( -\frac{d}{dr} + \frac{\kappa}{r} \right) g_{\kappa\mu}^L \quad \text{mit } \mu = 1, \dots, N_\kappa. \quad (3.22)$$

Dies ist als *Spinorgrenzwerttheorem* bekannt. Insbesondere wird hierdurch gewährleistet, dass die Wellenfunktionen im nichtrelativistischen Grenzfall  $c \rightarrow \infty$  gegen die Lösungen der nichtrelativistischen Hartree-Fock-Gleichungen streben.

In der hier vorliegenden Arbeit wird diese Beziehung mit Hilfe der Bedingung der *kinetischen Balance* erfüllt:

$$g_{\kappa\mu}^S = \left( -\frac{d}{dr} + \frac{\kappa}{r} \right) g_{\kappa\mu}^L \quad \text{mit } \mu = 1, \dots, N_\kappa. \quad (3.23)$$

Ein weiterer wichtiger Punkt ist, dass der Berechnung des Dirac-Fock-Potentials (3.9) die richtigen besetzten Zustände zugrunde gelegt werden. Diese dürfen *nicht* die Zustände der niedrigsten Energie sein, da diese – im Bild des Dirac-Sees – keinerlei elektromagnetische Auswirkungen auf die Elektronen positiver Energie haben. Stattdessen müssen die Zustände des positiven Spektrums in das Dirac-Fock-Potential eingehen.

Die Zustände des negativen Kontinuums haben noch eine weitere Auswirkung. Bei der Berechnung einer Störungsreihe (siehe Kapitel 4) treten Ausdrücke auf, in denen über das vollständige Spektrum der angeregten, d. h. nicht besetzten, Zustände summiert werden muss, also auch über die des negativen Kontinuums. Dies führt natürlicherweise zu verschwindenden Energienennern, was eine effektive Berechnung der Ausdrücke sehr erschwert.

Der sogenannte *no-virtual-pair-Hamiltonoperator* oder kurz *no-pair-Hamiltonoperator* umgeht dieses Problem, indem die Zustände des negativen Spektrums „ausgeblendet“ werden. Dies lässt sich dadurch erreichen, dass das Potential der Elektron-Elektron-Wechselwirkung durch eines ersetzt wird, das lediglich auf Zustände positiver Energie wirkt. Formal kann dies mit Hilfe des Projektionsoperators des positiven Spektrums  $\hat{\Lambda}_+(i) \equiv \hat{\Lambda}_+^+(i)$  ausgedrückt werden:

$$V_{\text{n.p.}} = \sum_{i < j} \hat{\Lambda}_+(i) \hat{\Lambda}_+(j) \hat{g}(i, j) \hat{\Lambda}_+(j) \hat{\Lambda}_+(i). \quad (3.24)$$



Diese Näherung des tatsächlichen Hamiltonoperators schließt dabei *a priori* virtuelle Elektron–Positron-Paarerzeugungsprozesse aus, die erst bei Energieskalen von  $2c^2 \approx 1 \text{ MeV}$  wichtig werden. Für niederenergetische Prozesse können solche Prozesse praktisch vernachlässigt werden, was die Verwendung des *no-pair*-Hamiltonoperators an dieser Stelle rechtfertigt.

### 3.5 G-Spinoren

Die Basisfunktionen sollten dergestalt sein, dass schon eine möglichst geringe Anzahl  $N_\kappa$  von ihnen genügt, um das korrekte Verhalten der Wellenfunktion wiederzugeben. Andererseits ist es jedoch auch notwendig, die auftretenden Integrale der Elektron–Elektron-Wechselwirkung effizient berechnen zu können. Besonders geeignet sind hier Gaußsche Funktionen, die im folgenden *G-Spinoren* genannt werden sollen. Allgemein haben sie die Gestalt

$$g_{\kappa\mu}^L = A_{\kappa\mu}^L r^{l+1} e^{-\alpha_\mu r^2}. \quad (3.25)$$

Hierbei ist wie üblich  $l = |\kappa| - 1$  für  $\kappa < 0$  und  $l = \kappa$  für  $\kappa > 0$ . Die Normierungskonstante ist gegeben durch

$$A_{\kappa\mu}^L = \left( \frac{2^{2l+7/2} \alpha_\mu^{l+3/2}}{(2l+1)!! \sqrt{\pi}} \right)^{1/2}. \quad (3.26)$$

Für die Basisfunktionen der kleinen Komponente folgt aus der Bedingung (3.23)

$$g_{\kappa\mu}^S = A_{\kappa\mu}^S r^l e^{-\alpha_\mu r^2} + B_{\kappa\mu}^S r^{l+2} e^{-\alpha_\mu r^2} \quad (3.27)$$

mit den Normierungskonstanten

$$A_{\kappa\mu}^S = \begin{cases} 0 & \text{für } \kappa < 0, \\ \frac{2l+1}{\alpha_\mu} \left( \frac{2^{2l+3/2} \alpha_\mu^{l+5/2}}{(2l+3)!! \sqrt{\pi}} \right)^{1/2} & \text{für } \kappa > 0. \end{cases} \quad (3.28)$$

$$B_{\kappa\mu}^S = - \left( \frac{2^{2l+11/2} \alpha_\mu^{l+5/2}}{(2l+3)!! \sqrt{\pi}} \right)^{1/2}. \quad (3.29)$$

In [11] wird ein universeller Satz von 32 Exponenten  $\alpha_\mu$  angegeben und diskutiert, der es ermöglichen soll, die Gesamtenergien (geschlossenschaliger) atomarer Systeme von Helium ( $Z = 2$ ) bis hin zu Nobelium ( $Z = 102$ ) mit einer relativen Genauigkeit von  $10^{-8}$  oder besser zu berechnen. Der Vorteil einer solchen Basis liegt offensichtlich darin, dass man sie für nahezu beliebige Systeme anwenden kann, ohne eine zusätzliche Basisoptimierung durchzuführen. Außerdem kann sie für Zustände benutzt werden, die die Gesamtenergie nicht beeinflussen (d. h. unbesetzte Orbitale), so dass hier eine Optimierung bezüglich der Gesamtenergie gar nicht möglich ist.

### 3.6 S-Spinoren

*Slater-* oder *S-Spinoren* sind in ihrer allgemeinen Form durch

$$g_{\kappa\mu}^\dagger = A_{\kappa\mu}^\top r^\gamma e^{-\alpha_\mu r} + B_{\kappa\mu}^\top r^{\gamma+1} e^{-\alpha_\mu r}. \quad (3.30)$$

gegeben, wobei  $\gamma \equiv (\kappa^2 - Z^2/c^2)^{1/2}$  ist.

Für  $\kappa < 0$  ist

$$A_{\kappa\mu}^L = A_{\kappa\mu}^S = \left( \frac{(2\alpha_\mu)^{2\gamma+1}}{\Gamma(2\gamma+1)} \right)^{1/2} \quad \text{und} \quad B_{\kappa\mu}^L = B_{\kappa\mu}^S = 0, \quad (3.31)$$

für  $\kappa > 0$  hingegen kann man schreiben:

$$A_{\kappa\mu}^\top = N_{\kappa\mu}^\top C_\kappa^\top \quad \text{und} \quad B_{\kappa\mu}^\top = N_{\kappa\mu}^\top \alpha_\mu \quad (3.32)$$

mit

$$C_\kappa^L = \frac{(\kappa + 1 - K)(2\gamma + 1)}{2(K - \kappa)} \quad \text{und} \quad C_\kappa^S = \frac{(\kappa - 1 - K)(2\gamma + 1)}{2(K - \kappa)}. \quad (3.33)$$

Hierbei ist  $K \equiv (1 + 2\gamma + \kappa^2)^{1/2}$  und

$$N_{\kappa\mu}^\top = \left( (C_\kappa^\top)^2 \frac{\Gamma(2\gamma + 1)}{(2\alpha_\mu)^{2\gamma+1}} + 2 C_\kappa^\top \alpha_\mu \frac{\Gamma(2\gamma + 2)}{(2\alpha_\mu)^{2\gamma+2}} + \alpha_\mu^2 \frac{\Gamma(2\gamma + 3)}{(2\alpha_\mu)^{2\gamma+3}} \right)^{-1/2}. \quad (3.34)$$

### 3.7 Temperierte Basissätze

Die in den vorhergehenden beiden Abschnitten dargelegten Funktionensätze beinhalten jeweils  $N_\kappa$  verschiedene Parameter  $\alpha_\mu$ . Von diesen hängt es auch ab, wie genau die Lösungen der Gleichung (3.13) durch die Basis repräsentiert werden können. Deshalb ist es notwendig, jeden einzelnen Parameter  $\alpha_\mu$  so lange zu variieren, bis die totale Energie ein Minimum einnimmt. Für eine große Anzahl von Basisfunktionen ist dies recht aufwändig. Außerdem muss man diese Optimierung stets neu durchführen, sobald man  $N_\kappa$  erhöhen möchte, um die Konvergenzeigenschaften des Systems zu untersuchen.

Ein sehr viel einfacherer Ansatz ist die Einführung *temperierter Basissätze*, deren Parameter  $\alpha_\mu$  Elemente einer geometrischen Folge sind:

$$\alpha_\mu \equiv \bar{\alpha}_{N_\kappa} \bar{\beta}_{N_\kappa}^{\mu-1} \quad \text{mit} \quad \mu = 1, \dots, N_\kappa. \quad (3.35)$$

In diesem Falle müssen lediglich zwei Parameter  $\bar{\beta}_{N_\kappa}$  und  $\beta_{N_\kappa}$  optimiert werden. Außerdem kann die Basis gemäß eines einfachen Zusammenhangs leicht erweitert werden:

$$\ln \ln \bar{\beta}_{N_\kappa} = b_\kappa \ln N_\kappa + b'_\kappa \quad (3.36)$$

$$\ln \bar{\alpha}_{N_\kappa} = a_\kappa \ln(\bar{\beta}_{N_\kappa} - 1) + a'_\kappa. \quad (3.37)$$

Die Parameter  $a_\kappa, a'_\kappa$  und  $b_\kappa, b'_\kappa$  müssen für jedes System und jeden Symmetrieblock  $\kappa$  separat bestimmt werden, siehe hierzu [12].

## 3.8 Das Iterationsverfahren

Zur Verdeutlichung des Verfahrens sollen hier die benötigten Schritte angegeben werden, die zur Lösung des Selbstkonsistenzproblems (3.15) erforderlich sind:

1. Da zur Berechnung des Dirac–Fock-Potentials die Kenntnis der Einteilchenwellenfunktionen nötig ist, muss zunächst eine Näherungslösung für die Wellenfunktionen ermittelt werden. Im einfachsten Falle kann dies durch die Lösung der Dirac-Gleichung ohne Berücksichtigung der Elektron–Elektron-Wechselwirkung geschehen.
2. Die Matrizen  $\mathbf{\Pi}_\kappa^{\text{TT}}$ ,  $\mathbf{S}_\kappa^{\text{TT}}$  und  $\mathbf{V}_\kappa^{\text{TT}}$  sowie  $\mathbf{J}_\kappa^{\text{TT}}$ ,  $\mathbf{K}_\kappa^{\text{TT}'}$  und gegebenenfalls  $\mathbf{B}_\kappa^{\text{TT}'}$  werden berechnet, wobei für die letzteren die Einteilchenwellenfunktionen der letzten Iteration (bzw. von Schritt 1) verwendet werden.
3. Man löse die Gleichung (3.15) durch Diagonalisierung, so dass man genau  $2N$  Eigenvektoren und  $2N$  Eigenwerte erhält.
4. Das Sortieren der Eigenvektoren nach den (Energie-)Eigenwerten ermöglicht die explizite Auswahl der besetzten Zustände. Hier muss darauf geachtet werden, dass die  $N$  energetisch niedrigsten Zustände nicht als besetzt betrachtet werden, da sie zum negativen Spektrum gehören, was aber aufgrund der Verwendung des *no-pair*-Hamiltonoperators ausgeschlossen werden soll.
5. Falls die gewünschte Genauigkeit bezüglich der Eigenwerte noch nicht erreicht ist, fahre man mit Schritt 2 fort.

Die Gleichungen (3.15) müssen dabei abwechselnd für jeden Symmetrieblock  $\kappa$  gelöst werden, bis die Selbstkonsistenz erreicht ist. Die Erfahrung zeigt, dass dieses Verfahren in praktisch allen Fällen zur Konvergenz der Energieeigenwerte und Wellenfunktionen führt.



# Kapitel 4

## Vielteilchen-Störungstheorie

Mit Hilfe der im vorigen Kapitel dargelegten Dirac–Fock-Theorie ist es möglich, eine Näherungslösung der Vielteilchen-Dirac-Gleichung zu bestimmen. Man erhält dadurch die *beste* Wellenfunktion, die durch eine Beschreibung durch unabhängige Teilchen möglich ist. Um jedoch *echte* Vielteilcheneffekte (sogenannte *Korrelationen*) zu untersuchen, muss man über die einfache Darstellung der Wellenfunktion durch eine einzige Slater-Determinante hinausgehen. Eine Möglichkeit besteht darin, die Wellenfunktion als Linearkombination mehrerer Slater-Determinanten zu schreiben, deren Symmetrieeigenschaften durch die des zu beschreibenden Atoms bestimmt sind. Mit Hilfe des Variationsprinzips (3.5) können dann die Koeffizienten dieser Entwicklung ermittelt werden (Methode der *Konfigurationswechselwirkung*). Alternativ werden bei der Multikonfigurations-Dirac–Fock-Methode nicht nur die Entwicklungskoeffizienten, sondern auch die in den Slaterdeterminanten vorkommenden Einteilchenzustände variiert, so dass die totale Energie wiederum ein Minimum annimmt.

Neben den soeben erwähnten Variationsmethoden gibt es aber auch perturbative Methoden. Dabei soll nun davon ausgegangen werden, dass die Lösung der stationären Schrödinger- oder Dirac-Gleichung für ein bestimmtes physikalisches System exakt (oder zumindest mit hinreichender Genauigkeit) bekannt ist, d. h. die Eigenvektoren und -werte eines Operator  $\hat{H}_0$  werden als bekannt vorausgesetzt. Ein anderes, durch den Operator  $\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V}$  charakterisiertes System möge sich von dem ursprünglichen nur geringfügig unterscheiden. (Das bedeutet insbesondere, dass die Matrixelemente von  $\hat{V}$  zwischen Eigenfunktionen von  $\hat{H}$  nicht beliebig groß werden dürfen.) Mit Hilfe der Störungstheorie ist es dann möglich, Eigenvektoren und -werte des Operators  $\hat{H}$  als eine Reihenentwicklung in den Matrixelementen von  $\hat{V}$  zu schreiben und prinzipiell beliebig genau zu berechnen.

Die wesentliche Aufgabe ist es dann, die Schrödinger-Gleichung

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \tag{4.1}$$

zu lösen, wobei der Hamiltonoperator  $\hat{H}$  gemäß

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V} \quad (4.2)$$

aufgeteilt werden kann. Dabei ist es für die folgenden Abschnitte zunächst lediglich wichtig, dass  $\hat{H}_0$  ein linearer hermitescher Operator ist. Die genaue Form (nichtrelativistisch oder relativistisch, Mehrteilchensystem, Kugelsymmetrie zumindest von  $\hat{H}_0$ ) wird später festgelegt und ausgewertet.

## 4.1 Brillouin–Wigner-Störungstheorie

### 4.1.1 Grundbegriffe

Zu Beginn der formalen Behandlung der Störungstheorie müssen einige Grundbegriffe definiert werden. Zunächst benötigt man einen Hamiltonoperator nullter Ordnung bzw. einen Modell-Hamiltonoperator, der eine vernünftige Näherung an den vollen Hamiltonoperator darstellt und einfach zu handhaben ist. Für Atome ist die Zentralfeldnäherung naheliegend:

$$\hat{H}_0 = \sum_{i=1}^N \left[ -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \frac{Z}{r_i} + u(r_i) \right]. \quad (4.3)$$

Die Störung ist dabei der nichtzentrale Teil der elektrostatischen Wechselwirkung. Sie kann auch die magnetische Wechselwirkung zwischen den Elektronen  $\hat{V}_{\text{mag}}$  und andere Wechselwirkungen, z. B. die Wechselwirkung mit externen Feldern  $\hat{V}_{\text{ext}}$  oder die Hyperfeinwechselwirkung  $\hat{h}_{\text{hfs}}$  beinhalten.

$$\hat{V} = \sum_{i < j} \frac{1}{r_{ij}} - \sum_{i=1}^N u(r_i) + \hat{V}_{\text{mag}} + \hat{V}_{\text{ext}} + \hat{h}_{\text{hfs}}. \quad (4.4)$$

Im relativistischen Falle entfallen die letzten drei Terme, jedoch muss noch die Breitwechselwirkung berücksichtigt werden.

Zunächst ist die genaue Gestalt von  $\hat{H}_0$  jedoch nicht wichtig, es soll lediglich angenommen werden, dass es sich um einen hermiteschen Operator handelt, dessen Eigenwertspektrum bekannt ist,

$$\hat{H}_0 \Phi^\alpha = E_0^\alpha \Phi^\alpha. \quad (4.5)$$

Die Eigenzustände sollen orthonormiert sein,

$$\langle \Phi^\alpha | \Phi^\beta \rangle = \delta_{\alpha\beta},$$

außerdem soll keinerlei Entartung vorliegen.

Im vorliegenden Abschnitt wird angenommen, dass die Eigenwerte von  $\hat{H}_0$ ,  $\Phi^\alpha$ , eine vernünftige Näherung an die exakte Wellenfunktion  $\Psi$  des zu untersuchenden Zustandes darstellen. Diese Näherung nullter Ordnung nennt man *Referenzfunktion* oder *Modellfunktion*,

$$\Psi_0 = \Phi^\alpha. \quad (4.6)$$

Es ist nun der Zweck der Störungstheorie, ein Schema zu finden, mit dessen Hilfe eine Sequenz sukzessiver Verbesserungen dieser Näherung nullter Ordnung generiert werden kann. Man führt einen sogenannten *Projektionsoperator* ein, der mit Hilfe der Modellfunktion (4.6) gemäß

$$\hat{P} = |\Psi_0\rangle\langle\Psi_0| = |\Phi^\alpha\rangle\langle\Phi^\alpha| \quad (4.7)$$

definiert wird, und einen entsprechenden Projektionsoperator für den komplementären Teil des Funktionsraums, der als *orthogonaler Raum* oder *Q-Raum* bezeichnet wird

$$\hat{Q} = \sum_{\beta \neq \alpha} |\Phi^\beta\rangle\langle\Phi^\beta|. \quad (4.8)$$

Der  $\hat{P}$ -Operator projiziert aus jeder Funktion, die das hier untersuchte System repräsentiert, den Teil, der proportional zur Modellfunktion ist, während der  $\hat{Q}$ -Operator den Teil projiziert, der orthogonal zu dieser Funktion ist. Wegen der Hermitezität von  $\hat{H}_0$  und der daraus folgenden Vollständigkeit seines Spektrums folgt

$$\hat{P} + \hat{Q} = 1. \quad (4.9)$$

Man kann leicht eine Anzahl wichtiger Relationen zwischen den Projektionsoperatoren ableiten:

$$\begin{aligned} \hat{P}^+ &= \hat{P}; & \hat{Q}^+ &= \hat{Q} \\ \hat{P}\hat{P} &= \hat{P}; & \hat{Q}\hat{Q} &= \hat{Q} \\ \hat{P}\hat{Q} &= \hat{Q}\hat{P} = 0 \\ [\hat{P}, \hat{H}_0] &= [\hat{Q}, \hat{H}_0] = 0 \end{aligned} \quad (4.10)$$

Insbesondere vertauschen die Projektionsoperatoren mit dem Modell-Hamiltonoperator  $\hat{H}_0$ .

Wenn man  $\hat{P}$  auf die exakte Wellenfunktion  $\Psi$  anwendet, so erhält man

$$\hat{P}\Psi = |\Psi_0\rangle\langle\Psi_0|\Psi\rangle.$$

An dieser Stelle *definieren* wir aufgrund der Normierungsfreiheit, dass das dabei auftretende Normierungsintegral gleich eins ist:

$$\langle\Psi_0|\Psi\rangle = 1, \quad (4.11)$$

so dass

$$\hat{P}\Psi = \Psi_0. \quad (4.12)$$

Da die Modellfunktion  $\Psi_0$  für sich genommen ebenfalls auf eins normiert ist, folgt, dass dies im allgemeinen für die tatsächliche Wellenfunktion  $\Psi$  nicht mehr gilt. Diese besondere Art der Normierung heißt *intermediäre Normierung* und soll im folgenden zugrunde gelegt werden.

Mit Hilfe der Gleichungen (4.9) und (4.12) kann die exakte Wellenfunktion in der Form

$$\Psi = (\hat{P} + \hat{Q})\Psi = \Psi_0 + \hat{Q}\Psi. \quad (4.13)$$

geschrieben werden.

Wie oben bereits erwähnt, repräsentiert die Modellfunktion  $\Psi_0$  die Näherung nullter Ordnung, und der verbleibende Teil  $\hat{Q}\Psi$  kann als eine „Korrektur“ betrachtet werden. Wenn  $\Psi_0$  in einem Modell unabhängiger Teilchen wie Dirac–Fock generiert wird, bezeichnet man  $\hat{Q}\Psi$  oft als *Korrelationsfunktion*.

### 4.1.2 Ein Ausdruck für die Wellenfunktion

Angenommen, die Modellfunktion  $\Psi_0$  ist bekannt, und man möchte eine Reihenentwicklung des verbleibenden Teils,  $\hat{Q}\Psi$ , der exakten Wellenfunktion (4.13) finden. Um dies zu erreichen, greift man auf die Schrödinger-Gleichung (4.1) zurück, die in der Form

$$(E - \hat{H}_0)\Psi = \hat{V}\Psi$$

geschrieben wird, wobei der Hamiltonoperator gemäß Gleichung (4.2) in zwei Komponenten aufgeteilt wird. Wendet man nun  $\hat{Q}$  von links an, so folgt wegen der Vertauschbarkeit mit  $\hat{H}_0$

$$(E - \hat{H}_0)\hat{Q}\Psi = \hat{Q}\hat{V}\Psi. \quad (4.14)$$

Dies ist eine inhomogene Differentialgleichung, die für  $\hat{Q}\Psi$  durch die Einführung einer Resolvente  $\hat{T}_E$  gelöst werden kann.  $\hat{T}_E$  ist definiert durch

$$\hat{T}_E(E - \hat{H}_0) = \hat{Q}; \quad \hat{T}_E\hat{Q} = \hat{Q}\hat{T}_E = \hat{T}_E. \quad (4.15)$$

Dieser Operator, der oft als

$$\hat{T}_E = \frac{\hat{Q}}{E - \hat{H}_0} \quad (4.16)$$

geschrieben wird, ist die Umkehrfunktion von  $(E - \hat{H}_0)$  im  $Q$ -Raum und ergibt auf die Modellfunktion angewandt Null. Der Effekt der Anwendung der Resolvente auf die Eigenfunktionen von  $\hat{H}_0$  kann direkt aus Gleichung (4.15) abgelesen



werden.

$$\begin{aligned}\hat{T}_E(E - \hat{H}_0)|\Phi^\beta\rangle &= \hat{T}_E(E - E_0^\beta)|\Phi^\beta\rangle = \hat{Q}|\Phi^\beta\rangle \\ \hat{T}_E|\Phi^\beta\rangle &= \frac{\hat{Q}}{E - E_0^\beta}|\Phi^\beta\rangle.\end{aligned}$$

Dies zeigt, dass  $\hat{T}_E$  die gleichen Eigenfunktionen wie  $\hat{H}_0$  besitzt und dass die entsprechenden Eigenwerte  $(E - E_0^\beta)^{-1}$  für  $\beta \neq \alpha$  und Null für  $\beta = \alpha$  sind. Benutzt man die Vollständigkeitsbedingung für die Zustände  $\{\Phi^\beta\}$ , erhält man dann die folgende *Spektraldarstellung* der Resolvente:

$$\hat{T}_E = \sum_{\beta} \hat{T}_E|\Phi^\beta\rangle\langle\Phi^\beta| = \sum_{\beta \neq \alpha} \frac{|\Phi^\beta\rangle\langle\Phi^\beta|}{E - E_0^\beta}. \quad (4.17)$$

Wendet man  $\hat{T}_E$  von links auf (4.14) an und benutzt (4.15), so erhält man

$$\hat{Q}\Psi = \hat{T}_E\hat{V}\Psi. \quad (4.18)$$

Dieser Ausdruck für den Teil der Wellenfunktion im  $Q$ -Raum kann dann in (4.13) eingesetzt werden, wodurch sich

$$\Psi = \Psi_0 + \hat{T}_E\hat{V}\Psi \quad (4.19)$$

ergibt. Diese Beziehung ist sehr nützlich, denn sie ist exakt und kann zur Erzeugung einer Reihenentwicklung für die Wellenfunktion benutzt werden. Ersetzt man  $\Psi$  auf der rechten Seite der Gleichung durch die vollständige rechte Seite, ergibt sich

$$\Psi = \Psi_0 + \hat{T}_E\hat{V}\Psi_0 + \hat{T}_E\hat{V}\hat{T}_E\hat{V}\Psi. \quad (4.20)$$

Wenn man diesen Prozess fortsetzt, erhält man die unendliche Reihe

$$\Psi = (1 + \hat{T}_E\hat{V} + \hat{T}_E\hat{V}\hat{T}_E\hat{V} + \hat{T}_E\hat{V}\hat{T}_E\hat{V}\hat{T}_E\hat{V} + \dots)\Psi_0 = \sum_{k=0}^{\infty} (\hat{T}_E\hat{V})^k \Psi_0 \quad (4.21)$$

oder, unter Anwendung der Form (4.16) der Resolvente,

$$\Psi = \sum_{k=0}^{\infty} \left( \frac{\hat{Q}}{E - \hat{H}_0} \hat{V} \right)^k \Psi_0. \quad (4.22)$$

Dies ist die *Brillouin–Wignersche Störungsentwicklung*. Verwendet man die spektrale Darstellung (4.17) der Resolvente, sieht man, dass der Term erster Ordnung

$$\Psi^{(1)} = \sum_{\beta \neq \alpha} \frac{|\Phi^\beta\rangle\langle\Phi^\beta|\hat{V}|\Psi_0\rangle}{E - E_0^\beta} \quad (4.23)$$

wird. Ebenso wird der Term zweiter Ordnung

$$\Psi^{(2)} = \sum_{\beta, \gamma \neq \alpha} \frac{|\Phi^\beta\rangle\langle\Phi^\beta|\hat{V}|\Phi^\gamma\rangle\langle\Phi^\gamma|\hat{V}|\Psi_0\rangle}{(E - E_0^\beta)(E - E_0^\gamma)} \quad (4.24)$$

und so fort.

### 4.1.3 Der Wellenoperator

Der Wert in Klammern in den Gleichungen (4.21,4.22)

$$\begin{aligned}\Omega_E &= 1 + \hat{T}_E \hat{V} + \hat{T}_E \hat{V} \hat{T}_E \hat{V} + \dots \\ &= 1 + \frac{\hat{Q}}{E - \hat{H}_0} \hat{V} + \frac{\hat{Q}}{E - \hat{H}_0} \hat{V} \frac{\hat{Q}}{E - \hat{H}_0} \hat{V} + \dots,\end{aligned}\tag{4.25}$$

definiert einen Operator gemäß

$$\Psi = \hat{\Omega}_E \Psi_0.\tag{4.26}$$

Mit anderen Worten, dieser Operator erzeugt die vollständige Wellenfunktion, wenn er auf die Modellfunktion in Gleichung (4.12) angewandt wird, so dass andererseits

$$\Psi_0 = \hat{P} \Psi.\tag{4.27}$$

Einen solchen Operator bezeichnet man als *Modell-Operator* oder *Wellenoperator*. Es ist zu beachten, dass dieser Operator in der hier angegebenen Form explizit von der exakten Energie des betrachteten Zustands abhängt. In Abschnitt 4.2, der die Rayleigh–Schrödinger- Störungstheorie behandelt, wird eine Form des Wellenoperators abgeleitet, der keine solche explizite Energieabhängigkeit aufweist.

Man kann ebenfalls eine implizite Gleichung für den Wellenoperator ableiten. Aus den Gleichungen (4.19, 4.26) ergibt sich

$$\hat{\Omega}_E \Psi_0 = \Psi_0 + \hat{T}_E \hat{V} \hat{\Omega}_E \Psi_0.\tag{4.28}$$

Im  $P$ -Raum gilt also die Operatorgleichung

$$\hat{\Omega}_E = 1 + \hat{T}_E \hat{V} \hat{\Omega}_E.\tag{4.29}$$

Diese Beziehung kann für die Entwicklung (4.25) verwendet werden; sie gilt aber auch dann, wenn eine solche Reihe nicht konvergiert.

### 4.1.4 Bestimmung der Energie

Wie schon erwähnt, ist der im vorigen Abschnitt eingeführte Operator von der exakten Energie des Zustands abhängig, die *a priori* nicht bekannt ist. Deshalb muss vor der Anwendung dieses Operators die Energie – bis zum gewünschten Genauigkeitsgrad – bestimmt werden.

Bei der intermediären Normierung (4.11) ergibt sich unmittelbar aus der Schrödinger-Gleichung (4.1)

$$E = \langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi \rangle\tag{4.30}$$

oder, unter Verwendung der Aufteilung (4.2),

$$E = \langle \Psi_0 | \hat{H}_0 | \Psi \rangle + \langle \Psi_0 | \hat{V} | \Psi \rangle. \quad (4.31)$$

Anwendung mit  $\hat{H}_0$  von links reduziert den ersten Term auf

$$\langle \Psi_0 | \hat{H}_0 | \Psi \rangle = E_0 \langle \Psi_0 | \Psi \rangle = E_0, \quad (4.32)$$

wobei  $E_0$  der Eigenwert der Modellfunktion

$$\hat{H}_0 \Psi_0 = E_0 \Psi_0 \quad (4.33)$$

ist. Dies stellt die Energie nullter Ordnung dar. Benutzt man die Definition des Wellenoperators (4.26), ergibt sich aus (4.31) die Gleichung

$$E = E_0 + \langle \Psi_0 | \hat{V} \hat{\Omega}_E | \Psi_0 \rangle. \quad (4.34)$$

Der Operator im letzten Term,

$$\hat{W}_E = \hat{V} \hat{\Omega}_E, \quad (4.35)$$

kann als eine „effektive Wechselwirkung“ betrachtet werden. Er hat die gleiche Wirkung auf die Modellfunktion wie die Störung  $\hat{V}$  auf die exakte Wellenfunktion,

$$\hat{W}_E \Psi_0 = \hat{V} \Psi, \quad (4.36)$$

wie direkt aus der Beziehung (4.26) zu erkennen ist. Die exakte Energie hat dann die Form

$$E = E_0 + \langle \Psi_0 | \hat{W}_E | \Psi_0 \rangle. \quad (4.37)$$

Die Entwicklung (4.25) des Wellenoperators kann ebenfalls benutzt werden, um eine Entwicklung der effektiven Wechselwirkung (4.35) zu erhalten:

$$\hat{W}_E = \hat{V} + \hat{V} \hat{T}_E \hat{V} + \hat{V} \hat{T}_E \hat{V} \hat{T}_E \hat{V} + \dots \quad (4.38)$$

Mit (4.37) führt dies zur Energieentwicklung

$$E = E_0 + \langle \Psi_0 | \hat{V} + \hat{V} \hat{T}_E \hat{V} + \hat{V} \hat{T}_E \hat{V} \hat{T}_E \hat{V} + \dots | \Psi_0 \rangle \quad (4.39)$$

oder, unter Anwendung der expliziten Form (4.16) der Resolvente,

$$E = E_0 + \langle \Psi_0 | \hat{V} + \hat{V} \frac{\hat{Q}}{E - \hat{H}_0} \hat{V} + \hat{V} \frac{\hat{Q}}{E - \hat{H}_0} \hat{V} \frac{\hat{Q}}{E - \hat{H}_0} \hat{V} + \dots | \Psi_0 \rangle. \quad (4.40)$$

Gleichung (4.40) ist die *Brillouin–Wignersche Energieentwicklung*. Die effektive Wechselwirkung (4.38), die im letzten Term auftaucht, ist äquivalent zur *Übergangsmatrix* oder *T-Matrix*, die in der Streutheorie benutzt wird. Die Entwicklung

(4.38) ist dann unter der Bezeichnung *Born-Reihe* bekannt. In der Brueckner-Theorie zur Kernmaterie wird die effektive Wechselwirkung üblicherweise als *Reaktionsmatrix* oder *Kernmatrix* bezeichnet.

Die Energieentwicklung (4.40) kann in der Form

$$E = E_0 + E^{(1)} + E^{(2)} + E^{(3)} + \dots \quad (4.41)$$

geschrieben werden, wobei  $E^{(n)}$  der allgemeine Energiebeitrag  $n$ -ter Ordnung ist und  $n$  Wechselwirkungen mit der Störung  $\hat{V}$  enthält,

$$E^{(n)} = \langle \Psi_0 | \hat{V} \left( \frac{\hat{Q}}{E - \hat{H}_0} \hat{V} \right)^{n-1} | \Psi_0 \rangle. \quad (4.42)$$

Dadurch ergeben sich im Besonderen die folgenden bekannten Ausdrücke für Terme niedriger Ordnung:

$$\begin{aligned} E^{(1)} &= \langle \Psi_0 | \hat{V} | \Psi_0 \rangle \\ E^{(2)} &= \sum_{\beta \neq \alpha} \frac{\langle \Psi_0 | \hat{V} | \Phi^\beta \rangle \langle \Phi^\beta | \hat{V} | \Psi_0 \rangle}{E - E_0^\beta} \\ E^{(3)} &= \sum_{\beta, \gamma \neq \alpha} \frac{\langle \Psi_0 | \hat{V} | \Phi^\beta \rangle \langle \Phi^\beta | \hat{V} | \Phi^\gamma \rangle \langle \Phi^\gamma | \hat{V} | \Psi_0 \rangle}{(E - E_0^\beta)(E - E_0^\gamma)} \\ &\vdots \end{aligned} \quad (4.43)$$

wobei die spektrale Auflösung (4.17) der Resolvente benutzt wird. Hier ist insbesondere zu erkennen, dass die Summe der Energiebeiträge nullter und erster Ordnung

$$E_0 + E^{(1)} = \langle \Psi_0 | \hat{H}_0 + \hat{V} | \Psi_0 \rangle = \langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_0 \rangle = \langle E \rangle \quad (4.44)$$

beträgt. Dies ist der erwartete Wert für die Energie in dem Zustand, der durch die Modellfunktion repräsentiert wird. Genau diese Größe wird durch das Dirac–Fock-Verfahren minimiert. Sie wird deshalb als Dirac–Fock-Energie bezeichnet; der verbleibende Teil der Energie als *Korrelationsenergie*.

Da die exakte Energie  $E$  nicht *a priori* bekannt ist, können die Energiebeiträge nicht Ordnung für Ordnung ausgewertet werden. Stattdessen muss ein Selbstkonsistenzproblem gelöst werden. Aus diesem Grund kann man die Energie in den Nennern durch einen Parameter  $\varepsilon$  ersetzen und eine Funktion

$$F(\varepsilon) = E_0 + E^{(1)}(\varepsilon) + E^{(2)}(\varepsilon) + \dots \quad (4.45)$$

definieren. Die echte Energie  $E$  ist dann durch die Lösung der Gleichung

$$F(\varepsilon) = \varepsilon \quad (4.46)$$

gegeben. Diese Gleichung kann iterativ mittels einer schrittweisen Näherung, z. B. dem Newton–Raphson-Verfahren gelöst werden.

### 4.1.5 Der Feshbach-Operator

Es ist auch möglich, einen expliziten „effektiven Operator“ zu finden, der auf die Modellfunktion angewandt die exakte Energie liefert, wie von Feshbach und anderen Autoren gezeigt wurde. Zu diesem Zweck wird die Schrödinger-Gleichung in der Form

$$H(P + Q)\Psi = E\Psi$$

geschrieben und  $\hat{P}$  und  $\hat{Q}$  jeweils von links beziehungsweise rechts angewendet:

$$\begin{aligned}\hat{H}_{PP}\Psi_P + \hat{H}_{PQ}\Psi_Q &= E\Psi_P \\ \hat{H}_{QP}\Psi_P + \hat{H}_{QQ}\Psi_Q &= E\Psi_Q\end{aligned}$$

mit den Abkürzungen

$$\hat{H}_{PP} = \hat{P}\hat{H}\hat{P}, \quad \hat{H}_{PQ} = \hat{P}\hat{H}\hat{Q}$$

sowie

$$\Psi_P = \hat{P}\Psi, \quad \Psi_Q = \hat{Q}\Psi.$$

Diese Gleichungen können auch in Matrix-Form

$$\begin{pmatrix} \hat{H}_{PP} & \hat{H}_{PQ} \\ \hat{H}_{QP} & \hat{H}_{QQ} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \Psi_P \\ \Psi_Q \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} \Psi_P \\ \Psi_Q \end{pmatrix} \quad (4.47)$$

geschrieben werden. Eliminiert man nun  $\Psi_Q$ , erhält man für  $\Psi_P$  die Gleichung

$$\begin{aligned}\Psi_Q &= (E - \hat{H}_{QQ})^{-1}\hat{H}_{QP}\Psi_P \\ [\hat{H}_{PP} + \hat{H}_{PQ}(E - \hat{H}_{QQ})^{-1}\hat{H}_{QP}]\Psi_P &= E\Psi_P.\end{aligned} \quad (4.48)$$

Der Operator in der letzten Gleichung kann als „effektiver Hamiltonoperator“ betrachtet werden, da er auf die Modellfunktion angewandt die exakte Energie liefert. Allerdings ist auch dieser Operator explizit von der Energie abhängig. Ein äquivalenter Operator ohne derartige Energieabhängigkeit wird in Verbindung mit der Rayleigh–Schrödinger–Störungstheorie im nächsten Abschnitt vorgestellt. Der Operator in (4.48) ist in der Kernphysik als *Feshbach-Operator* bekannt.

Die Brillouin–Wigner-Form der Störungstheorie ist formal sehr einfach. Die Operatoren sind jedoch von der exakten Energie des betrachteten Zustands abhängig. Dies erfordert ein Selbstkonsistenzverfahren und beschränkt die Anwendung auf jeweils ein Energieniveau nach dem anderen. Darüber hinaus treten bei der Brillouin–Wigner-Theorie noch weitere grundlegende Schwierigkeiten auf, insbesondere für erweiterte Systeme. Die Rayleigh–Schrödinger–Störungstheorie, die im folgenden Abschnitt beschrieben wird, weist diese Mängel nicht auf und ist deshalb eine geeignetere Basis für Vielkörperrechnungen als die Brillouin–Wigner-Form dieser Theorie.

## 4.2 Allgemeine Rayleigh–Schrödinger-Störungstheorie

In diesem Abschnitt wird die Rayleigh–Schrödinger-Störungstheorie behandelt, die die Grundlage für die folgende Vielkörperbehandlung darstellt.

Wie im letzten Abschnitt dargestellt wurde, erfordert die Brillouin–Wigner-Störungstheorie ein Selbstkonsistenzverfahren, da jeder Term der Störungsexpansion von der anfangs unbekanntem exakten Energie abhängt. Dies hat zur Folge, dass immer nur ein Energielevel nach dem anderen behandelt werden kann. Wenn man andererseits mehr an der Aufspaltung der Energielevel eines offenschaligen Systems interessiert ist, wäre die Anwendung der Brillouin–Wigner-Störungstheorie recht langwierig und unpraktikabel. In solchen Fällen ist es zweckmäßiger, eine Störungstheorie zu haben, die gleichzeitig auf eine Gruppe von Energielevels angewandt werden kann. Die Rayleigh–Schrödinger-Störungstheorie ist solch ein energieunabhängiges Verfahren. Zusätzlich hat diese Methode die wichtige Eigenschaft, dass die Energie in jeder Ordnung die korrekte lineare  $N$ -Abhängigkeit aufweist, wobei  $N$  die Anzahl der Teilchen des Systems ist. Die Brillouin–Wigner-Theorie besitzt diese Eigenschaft nicht, was insbesondere bei der Berechnung von Größen wie der Dissoziationsenergie von Bedeutung ist, wenn verschieden große Systeme verglichen werden sollen. Aus diesem Grund ist die Rayleigh–Schrödinger-Theorie besser als Basis für eine allgemeine Vielkörperbehandlung geeignet als die Brillouin–Wigner-Theorie.

Die Rayleigh–Schrödinger-Theorie kann von der energieabhängigen Brillouin–Wigner-Theorie abgeleitet werden, indem die Energie im Nenner vergrößert wird. Hier soll die Rayleigh–Schrödinger-Theorie stattdessen auf direktere Weise hergeleitet werden, indem die Energieabhängigkeit frühzeitig eliminiert wird.

### 4.2.1 Der Modellraum

Bei der Behandlung der Brillouin–Wigner-Störungstheorie wurde der Einfachheit halber davon ausgegangen, dass die Eigenzustände des Modell-Hamiltonoperators nichtentartet waren. Bei der Betrachtung der Rayleigh–Schrödinger-Theorie wird diese Einschränkung jedoch gelockert.

Wie vorher nimmt man an, dass die Eigenfunktionen des Modell-Hamiltonoperators bekannt sind

$$\hat{H}_0\Phi^\alpha = E_0^\alpha\Phi^\alpha.$$

Wenn es mehrere unabhängige Eigenfunktionen gibt, die demselben Eigenwert entsprechen, so sind diese Funktionen nicht automatisch orthogonal. Solche Funktionen können aber z. B. durch das Schmidt-Verfahren orthogonalisiert werden. Dadurch ergibt sich ein kompletter orthonormierter Satz von Eigenfunktionen von  $\hat{H}_0$ :

$$\langle\Phi^\alpha|\Phi^\beta\rangle = \delta(\alpha, \beta).$$

Wenn eine Mehrdeutigkeit ausgeschlossen ist, benutzt man der Einfachheit halber häufig die Symbole  $|\alpha\rangle, |\beta\rangle, \dots$  zur Bezeichnung der Basisfunktionen  $|\Psi^\alpha\rangle, |\Psi^\beta\rangle, \dots$ . Dadurch können die obigen Gleichungen in vereinfachter Form als

$$\hat{H}_0|\alpha\rangle = E_0^\alpha|\alpha\rangle \quad \text{mit} \quad \langle\alpha|\beta\rangle = \delta(\alpha, \beta). \quad (4.49)$$

geschrieben werden.

Für ein entartetes System können die Modellfunktionen oder Funktionen nullter Ordnung nicht immer im Voraus bestimmt werden. Wie sich die entarteten Eigenfunktionen in nullter Ordnung verteilen, hängt von der Störung ab. Deshalb kann man im Allgemeinen die Modellfunktion nur auf einen bestimmten Unterraum des gesamten Funktionsraums begrenzen. Man bezeichnet diesen Unterraum als *Modellraum* oder vereinfacht als *P-Raum*. Er wird durch die Eigenfunktionen von  $\hat{H}_0$  bestimmt, was einem oder mehreren Eigenwerten entspricht. Der verbleibende Teil des Funktionsraums wird als *Orthogonaler Raum* oder *Q-Raum* bezeichnet. Man geht immer davon aus, dass Eigenfunktionen von  $H_0$ , die dem gleichen Eigenwert entsprechen, auch dem gleichen Unterraum angehören.

Die Projektionsoperatoren für den Modellraum und den orthogonalen Raum sind

$$\begin{aligned} \hat{P} &= \sum_{\alpha \in P} |\alpha\rangle\langle\alpha| \\ \hat{Q} &= \sum_{\beta \notin P} |\beta\rangle\langle\beta|. \end{aligned} \quad (4.50)$$

Der Operator  $\hat{P}$  projiziert aus jeder Funktion den Anteil, der im Modellraum liegt, und der Operator  $\hat{Q}$  projiziert den Anteil im orthogonalen Raum.

Wie gehabt, gilt

$$\hat{P} + \hat{Q} = 1,$$

und die Relationen (4.10) sind nach wie vor gültig.

In der Zentralfeldnäherung repräsentiert der Modellraum alle Funktionen, die mit einer oder mehreren *Konfigurationen* verbunden sind. Der Grund für die Einbeziehung mehrerer Konfigurationen in den Modellraum ist, dass es auf diese Weise möglich ist, stark wechselwirkende Konfigurationen in allen Ordnungen zu berücksichtigen und die schwach wechselwirkenden durch eine Entwicklung niedriger Ordnung zu behandeln. Ein größerer Modellraum sollte daher zu einer besseren Näherung nullter Ordnung und zu besserer Konvergenz führen, was jedoch auf Kosten höherer Komplexität geht. Die richtige Wahl des Modellraums kann deshalb von entscheidender Bedeutung für den Erfolg der Störungsrechnung sein.

### 4.2.2 Die verallgemeinerte Bloch-Gleichung

An dieser Stelle soll ein allgemeiner Modellraum betrachtet werden, der von den Eigenfunktionen des Modell-Hamiltonoperators aufgespannt wird, die einem oder

mehreren Eigenwerten entsprechen. Wenn der Modellraum  $d$  Dimensionen hat, gibt es normalerweise auch  $d$  genau definierte Eigenzustände  $\Psi^\alpha$  des vollständigen Hamiltonoperators, deren größter Anteil im Modellraum liegt. Die Projektionen dieser exakten Zustände auf den Modellraum

$$\Psi_0^a = \hat{P}\Psi^a \quad (a = 1, 2, \dots, d) \quad (4.51)$$

repräsentieren die *Modellfunktionen*. Angenommen, die Modellfunktionen seien linear unabhängig, so dass sie den kompletten Modellraum aufspannen. Dies bedeutet, dass es eine Eins-zu-eins-Übereinstimmung zwischen den  $d$  exakten Lösungen der Schrödinger-Gleichung und den Modellfunktionen gibt. Man kann dann einen *einzelnen Wellenoperator*  $\hat{\Omega}$  definieren, der alle Modellzustände wieder in die entsprechenden exakten Zustände umwandelt:

$$\Psi^a = \hat{\Omega}\Psi_0^a \quad (a = 1, 2, \dots, d) \quad (4.52)$$

Man beachte, dass in der Rayleigh–Schrödinger-Theorie der Wellenoperator für alle betrachteten Zustände der gleiche ist.

Die Modellfunktionen (4.51) sind im Allgemeinen *nicht* orthogonal, da sie Projektionen orthogonaler Funktionen auf einen kleineren Raum darstellen. Wenn sie linear unabhängig sind, kann man immer „duale“ Funktionen  $\Psi_0'^a$  im Modellraum finden, die die Bedingung der Orthogonalität erfüllen:

$$\langle \Psi_0'^b | \Psi_0'^a \rangle = \delta(a, b). \quad (4.53)$$

Der Projektionsoperator für den Modellraum kann dann in der Form

$$\hat{P} = \sum_{b=1}^d |\Psi_0^b\rangle \langle \Psi_0'^b| \quad (4.54)$$

ausgedrückt werden. Dieser Operator lässt offensichtlich jede Funktion im  $\hat{Q}$ -Raum verschwinden und alle Funktionen im  $P$ -Raum unbeeinflusst:

$$\hat{P}|\Psi_0^a\rangle = \sum_{b=1}^d |\Psi_0^b\rangle \langle \Psi_0'^b | \Psi_0^a \rangle = |\Psi_0'^a\rangle.$$

Somit ist er identisch mit dem  $\hat{P}$ -Operator.

Nun sollen die Eigenschaften des Wellenoperators untersucht und eine rekursive Formel für seine Erzeugung hergeleitet werden.

Wenn man  $\hat{P}$  von links auf (4.52) anwendet und dabei Gleichung (4.51) benutzt, erhält man in der Dirac-Schreibweise

$$|\Psi_0^a\rangle = \hat{P}\hat{\Omega}|\Psi_0^a\rangle \quad (a = 1, 2, \dots, d)$$



Dies ergibt sofort

$$\sum_{a=1}^d |\Psi_0^a\rangle \langle \Psi_0'^a| = \hat{P} \hat{\Omega} \sum_{a=1}^d |\Psi_0^a\rangle \langle \Psi_0'^a|$$

oder, mit Gleichung (4.54)

$$\hat{P} \hat{\Omega} \hat{P} = \hat{P}. \quad (4.55)$$

Im Folgenden soll aus Gründen der Bequemlichkeit noch ein weiterer Operator  $\hat{\chi}$  eingeführt werden, der als

$$\hat{\Omega} = 1 + \hat{\chi}. \quad (4.56)$$

definiert ist. Wendet man diesen Operator auf die Modellfunktion an, erzeugt er die Projektion der vollständigen Wellenfunktion im  $Q$ -Raum

$$\hat{\chi} \Psi_0^a = (\hat{\Omega} - 1) \Psi_0^a = \Psi^a - \hat{P} \Psi^a = \hat{Q} \Psi^a.$$

Da dies identisch mit der zuvor erwähnten Korrelationsfunktion [siehe (4.13)] ist, wird  $\hat{\chi}$  als *Korrelationsoperator* bezeichnet. Aus (4.55) und der Definition (4.56) folgt, dass dieser Operator die Eigenschaften

$$\hat{P} \hat{\chi} \hat{P} = 0 \quad \text{mit} \quad \hat{Q} \hat{\Omega} \hat{P} = \hat{Q} \hat{\chi} \hat{P} = \hat{\chi} \hat{P} \quad (4.57)$$

hat, was obiges Ergebnis auf eine andere Art und Weise darstellt.

Es ist zu beachten, dass die Definition (4.52) den Wellenoperator nur dann bestimmt, wenn sie von rechts auf den Modellraum angewandt wird, d. h. nur der  $\hat{\Omega} \hat{P}$ -Teil definiert ist. Der verbleibende  $\hat{\Omega} \hat{Q}$ -Teil tritt in der Theorie nie in Erscheinung, weshalb er hier nicht näher beschrieben wird. In späteren Abschnitten, in denen der Wellenoperator in zweiter Quantisierung formuliert wird, wird eine zweckmäßigere Form verwendet, die auch im  $Q$ -Raum definiert ist.

Im Folgenden wird die Herleitung einer Gleichung für den Wellenoperator, der in (4.52) definiert ist, beschrieben. Da dieser Operator für alle Zustände im Modellraum gleich ist, kann er nicht von der exakten Energie abhängig sein, wie es beim entsprechenden Brillouin–Wigner-Operator der Fall war. Um das gewünschte Resultat zu erhalten, muss man deshalb die Energie aus den Basisgleichungen eliminieren. Man geht von der Schrödinger-Gleichung

$$\hat{H} \Psi^a = E^a \Psi^a$$

aus, die als

$$(E^a - \hat{H}_0) \Psi^a = \hat{V} \Psi^a$$

umgeschrieben wird, wobei die Partitionierung (4.2) verwendet wird. Die Anwendung des Operators  $\hat{P}$

$$(E^a - \hat{H}_0) \Psi_0^a = \hat{P} \hat{V} \Psi^a,$$

und  $\hat{\Omega}$  von links ergibt

$$E^a \Psi^a - \hat{\Omega} \hat{H}_0 \Psi_0^a = \hat{\Omega} \hat{P} \hat{V} \hat{\Omega} \Psi_0^a$$

Dabei benutzt man die Gleichungen (4.51, 4.52) zusammen mit der Tatsache, dass  $\hat{P}$  mit  $\hat{H}_0$  vertauscht. Man kann nun  $E^a$  eliminieren, indem man diese Gleichung von der oben genannten Schrödinger-Gleichung subtrahiert. Dadurch erhält man

$$(\hat{\Omega}\hat{H}_0 - \hat{H}_0\hat{\Omega})\Psi_0^a = (\hat{V}\hat{\Omega} - \hat{\Omega}\hat{P}\hat{V}\hat{\Omega})\Psi_0^a.$$

Diese Gleichung gilt für alle Modellfunktionen ( $a = 1, 2, \dots, d$ ) und kann in der Operatorform

$$[\hat{\Omega}, \hat{H}_0]\hat{P} = \hat{V}\hat{\Omega}\hat{P} - \hat{\Omega}\hat{P}\hat{V}\hat{\Omega}\hat{P} \quad (4.58)$$

geschrieben werden. Dies ist eine Verallgemeinerung einer Gleichung von Bloch für einen vollständig entarteten Modellraum. Die obige Gleichung gilt jedoch auch für einen Modellraum, der mehrere ungestörte Energien enthält, z. B. mehrere atomare Konfigurationen. Diese Gleichung ist die Grundlage für die folgende Vielkörperbehandlung und wird als *verallgemeinerte Bloch-Gleichung* bezeichnet.

Mit der Identität  $\hat{P} + \hat{Q} = 1$  kann der erste Term in (4.58) umgeschrieben werden als

$$\hat{V}\hat{\Omega}\hat{P} = \hat{P}\hat{V}\hat{\Omega}\hat{P} + \hat{Q}\hat{V}\hat{\Omega}\hat{P}.$$

Der zweite Term auf der rechten Seite von (4.58) kann mit der Definition des Korrelationsoperators (4.56) in der Form

$$-\hat{\Omega}\hat{P}\hat{V}\hat{\Omega}\hat{P} = -\hat{P}\hat{V}\hat{\Omega}\hat{P} - \hat{\chi}\hat{P}\hat{V}\hat{\Omega}\hat{P}$$

geschrieben werden. Damit kann man die verallgemeinerte Bloch-Gleichung in folgende alternative Form bringen:

$$[\hat{\Omega}, \hat{H}_0]\hat{P} = \hat{Q}\hat{V}\hat{\Omega}\hat{P} - \hat{\chi}\hat{P}\hat{V}\hat{\Omega}\hat{P}. \quad (4.59)$$

Offensichtlich gilt

$$[\hat{\chi}, \hat{H}_0] = [\hat{\Omega}, \hat{H}_0],$$

so dass in den obigen Kommutatoren  $\hat{\Omega}$  durch  $\hat{\chi}$  ersetzt werden kann.

Die verallgemeinerte Bloch-Gleichung (4.58, 4.59) ist exakt und für die betrachteten Zustände völlig äquivalent zur Schrödinger-Gleichung. In der hier dargestellten Form ist sie sehr geeignet für die Entwicklung einer Störungsexpansion, die als *Rayleigh-Schrödinger-Expansion* bezeichnet wird, wie nun gezeigt werden soll.

Der Korrelationsoperator generiert den Teil der Wellenfunktion im orthogonalen Raum und muss deshalb wenigstens eine Störung haben. Er kann dann in der Form

$$\hat{\chi} = \hat{\Omega}^{(1)} + \hat{\Omega}^{(2)} + \dots \quad (4.60)$$

entwickelt werden, wobei  $\hat{\Omega}^{(n)}$   $n$  Wechselwirkungen mit der Störung  $\hat{V}$  enthält. Verwendet man die Definition (4.56), erhält man die folgende Expansion des Wellenoperators:

$$\hat{\Omega} = 1 + \hat{\Omega}^{(1)} + \hat{\Omega}^{(2)} + \dots$$

Setzt man diese Entwicklung in (4.59) ein und identifiziert Terme gleicher Ordnung in  $\hat{V}$ , so erhält man die Sequenz

$$\begin{aligned} [\hat{\Omega}^{(1)}, \hat{H}_0] \hat{P} &= \hat{Q} \hat{V} \hat{P} \\ [\hat{\Omega}^{(2)}, \hat{H}_0] \hat{P} &= \hat{Q} \hat{V} \hat{\Omega}^{(1)} \hat{P} - \hat{\Omega}^{(1)} \hat{P} \hat{V} \hat{P} \\ [\hat{\Omega}^{(3)}, \hat{H}_0] \hat{P} &= \hat{Q} \hat{V} \hat{\Omega}^{(2)} \hat{P} - \hat{\Omega}^{(2)} \hat{P} \hat{V} \hat{P} - \hat{\Omega}^{(1)} \hat{P} \hat{V} \hat{\Omega}^{(1)} \hat{P}, \end{aligned} \quad (4.61)$$

die in der Form

$$[\hat{\Omega}^{(n)}, \hat{H}_0] \hat{P} = \hat{Q} \hat{V} \hat{\Omega}^{(n-1)} \hat{P} - \sum_{m=1}^{n-1} \hat{\Omega}^{(n-m)} \hat{P} \hat{V} \hat{\Omega}^{(m-1)} \hat{P} \quad (4.62)$$

verallgemeinert werden kann.

Als Alternative zu der oben demonstrierten Entwicklung Ordnung für Ordnung kann die exakte Gleichung (4.59) iterativ gelöst werden. Angenommen, der Wellenoperator ist bis zu einer bestimmten Näherung bekannt,

$$\hat{\Omega}^n = 1 + \hat{\chi}^n. \quad (4.63)$$

Dann erhält man die nächsthöhere Näherung, indem man dies in die rechte Seite von (4.59) einsetzt

$$[\hat{\Omega}^{n+1}, \hat{H}_0] \hat{P} = \hat{Q} \hat{V} \hat{\Omega}^n \hat{P} - \hat{\chi}^n \hat{P} \hat{V} \hat{\Omega}^n \hat{P}. \quad (4.64)$$

Dies ist eine rekursive Formel, die wiederholt angewandt werden kann, wobei mit  $\hat{\Omega}^0 = 1$  ( $\hat{\chi}^0 = 0$ ) begonnen wird. Dies führt zu einer Folge von Approximationen, die sich von der Expansion Ordnung für Ordnung unterscheidet und andere Konvergenzeigenschaften haben kann. Zusammen mit dem Formalismus der zweiten Quantisierung kann dieses iterative Verfahren benutzt werden, um Ein-, Zwei-, und Mehrteilcheneffekte selbstkonsistent zu behandeln.

Um die Rayleigh–Schrödinger-Entwicklung (4.61) in eine Matrixform umzuwandeln, benutzt man die Eigenfunktionen von  $\hat{H}_0$  (4.49) als Basisfunktionen. Der Kommutator in (4.59) ist dann

$$\langle \beta | \hat{\Omega} \hat{H}_0 - \hat{H}_0 \hat{\Omega} | \alpha \rangle = (E_0^\alpha - E_0^\beta) \langle \beta | \hat{\Omega} | \alpha \rangle \quad (4.65)$$

Die Kommutatoren in (4.61) können auf die gleiche Weise behandelt werden. Angenommen,  $|\alpha\rangle$  liege im Modellraum ( $P$ ) und  $|\beta\rangle$  im orthogonalen Raum ( $Q$ ). In diesem Fall werden die Matrixelemente von  $\hat{Q} \hat{V} \hat{P}$  in (4.61a) zu

$$\langle \beta | \hat{Q} \hat{V} \hat{P} | \alpha \rangle = \langle \beta | \hat{V} | \alpha \rangle.$$

Zusammen mit (4.65) ergibt dies

$$\langle \beta | \hat{\Omega}^{(1)} | \alpha \rangle = \frac{\langle \beta | \hat{V} | \alpha \rangle}{E_0^\alpha - E_0^\beta}. \quad (4.66)$$

Auf dieselbe Weise ergibt sich durch (4.61b) unter Benutzung der Vollständigkeitsrelation

$$\langle \beta | \hat{\Omega}^{(2)} | \alpha \rangle = \sum_{\gamma} \frac{\langle \beta | \hat{V} | \gamma \rangle \langle \gamma | \Omega^{(1)} | \alpha \rangle}{E_0^{\alpha} - E_0^{\beta}} - \sum_{\alpha'} \frac{\langle \beta | \hat{\Omega}^{(1)} | \alpha' \rangle \langle \alpha' | \hat{V} | \alpha \rangle}{E_0^{\alpha} - E_0^{\beta}},$$

wobei  $\alpha, \alpha'(\beta, \gamma)$  im  $P(Q)$ -Raum liegen. Setzt man den Ausdruck (4.66a) für  $\hat{\Omega}^{(1)}$  ein, erhält man

$$\langle \beta | \hat{\Omega}^{(2)} | \alpha \rangle = \sum_{\gamma} \frac{\langle \beta | \hat{V} | \gamma \rangle \langle \gamma | \hat{V} | \alpha \rangle}{(E_0^{\alpha} - E_0^{\beta})(E_0^{\alpha} - E_0^{\gamma})} - \sum_{\alpha'} \frac{\langle \beta | \hat{V} | \alpha' \rangle \langle \alpha' | \hat{V} | \alpha \rangle}{(E_0^{\alpha} - E_0^{\beta})(E_0^{\alpha'} - E_0^{\gamma})}$$

Diese Gleichungen repräsentieren die ersten beiden Terme der allgemeinen Rayleigh–Schrödinger-Entwicklung. Dabei ist zu beachten, dass bezüglich der ungestörten Energien im Modellraum keine Annahme getroffen wurde.

### 4.2.3 Der effektive Hamiltonoperator

Nun steht ein Verfahren zur Erzeugung des Rayleigh–Schrödinger-Wellenoperators zur Verfügung, das auf die Modellfunktion angewandt die exakte Wellenfunktion (4.52) – bis zu der Genauigkeit, zu der auch der Wellenoperator bestimmt wurde – liefert. Im Normalfall ist die Modellfunktion jedoch anfangs nicht bekannt. Wenn es im Modellraum mehrere Zustände gibt, die durch die Störung vermischt werden können, muss diese Mischung zuerst genau bestimmt werden, bevor der Wellenoperator angewendet werden kann. Dies kann durch die Konstruktion eines effektiven Hamiltonoperators geschehen.

Setzt man  $\hat{P}$  auf der linken Seite der Schrödinger-Gleichung

$$\hat{H} \hat{\Omega} \Psi_0^a = E^a \Psi^a,$$

ein, so erhält man

$$\hat{P} \hat{H} \hat{\Omega} \Psi_0^a = E^a \Psi_0^a. \quad (4.67)$$

Daraus folgt, dass der Operator

$$\hat{H}_{\text{eff}} = \hat{P} \hat{H} \hat{\Omega} \hat{P}, \quad (4.68)$$

der in der Rayleigh–Schrödinger-Störungstheorie als *effektiver Hamiltonoperator* bezeichnet wird, vollständig im Modellraum wirkt und die Eigenwertgleichung

$$\hat{H}_{\text{eff}} \Psi_0^a = E^a \Psi_0^a \quad (4.69)$$

erfüllt. Dies impliziert, dass *die Eigenvektoren des effektiven Hamiltonoperators die Modellfunktionen repräsentieren und die Eigenwerte die exakten Energien der entsprechenden echten Zustände sind.*

Hier wird ein grundlegender Unterschied zwischen der Brillouin–Wigner- und der Rayleigh–Schrödinger-Formulierung deutlich. Im ersten Fall gibt es einen effektiven Hamiltonoperator für jede Energie, während im zweiten Fall ein einziger Operator alle Modellzustände und die entsprechenden Energien liefert. Dies ist eine Konsequenz der Tatsache, dass der effektive Hamiltonoperator im Brillouin–Wigner-Formalismus energieabhängig ist, nicht aber im Rayleigh–Schrödinger-Modell.

Der effektive Hamiltonoperator (4.68) kann auch in der Form

$$\hat{H}_{\text{eff}} = \hat{P}(\hat{H}_0 + \hat{V})\hat{\Omega}\hat{P} = \hat{P}\hat{H}_0\hat{P} + \hat{P}\hat{V}\hat{\Omega}\hat{P} \quad (4.70)$$

geschrieben werden, wobei man (4.55) benutzt und die Tatsache berücksichtigt, dass  $\hat{P}$  mit  $\hat{H}_0$  kommutiert. Zusammen mit der Definition  $\hat{\Omega} = 1 + \hat{\chi}$  kann dieser Operator im weiteren Verlauf ausgedrückt werden als

$$\hat{H}_{\text{eff}} = \hat{P}\hat{H}\hat{P} + \hat{P}\hat{V}\hat{\chi}\hat{P} \quad (4.71)$$

Die Konstruktion des effektiven Hamiltonoperators und die Lösung der Eigenwertgleichung (4.69) sind die grundlegenden Probleme in dieser Näherung an das Vielkörperproblem. Im Prinzip kann dieses Problem auf radikale Weise behandelt werden, indem man, wie oben angegeben, umfangreiche Matrixgleichungen konstruiert. Stattdessen soll in den nächsten Abschnitten ein wesentlich effektiver Formalismus entwickelt werden, der besonders für diese Art von Problemen geeignet ist.

### 4.3 Zweite Quantisierung

Vielteilchensysteme lassen sich besonders elegant und auch effizient behandeln, indem man die Sprache der zweiten Quantisierung benutzt. Dabei bezieht man sich im allgemeinen stets auf einen besonders einfachen Zustand hoher Symmetrie, der im folgenden *Vakuumzustand* genannt werden soll. Dieser Zustand muss nicht notwendigerweise mit dem tatsächlichen Vakuum übereinstimmen; es wird lediglich ein Referenzzustand sein, der eine hohe Symmetrie besitzt, wie z. B. eine geschlossene Schale im Atom mit dem Gesamtdrehimpuls  $J = 0$ . Dieser lässt sich (für fermionische Systeme) durch eine einzige Slaterdeterminante, bestehend aus geeigneten Einteilchenzuständen, ausdrücken.

Es sei im folgenden  $|\{q_1 q_2 \dots q_n\}\rangle$  ein antisymmetrischer Vielteilchenzustand. Der *Erzeugungsoperator*  $\hat{a}_q^+$  soll dann folgendermaßen definiert werden:

$$\hat{a}_q^+ |\{q_1 q_2 \dots q_n\}\rangle \equiv |\{q q_1 q_2 \dots q_n\}\rangle. \quad (4.72)$$

Der  $n$ -Teilchen-Zustand  $|\{q_1 q_2 \dots q_n\}\rangle$  wird hierdurch zu einem Zustand mit  $n+1$  Teilchen, der ebenfalls die benötigte Asymmetrie erfüllt. Der adjungierte Operator  $\hat{a}_q$  hat die umgekehrte Wirkung: er überführt einen  $n$ -Teilchen-Zustand in

einen  $(n - 1)$ -Teilchen-Zustand. Man kann zeigen [13], dass gilt:

$$\begin{aligned}\hat{a}_q |\{q_1 q_2 \dots q_n\}\rangle &= \sum_{j=1}^n (-1)^{j+1} \delta_{qq_j} |\{q_1 q_2 \dots q_{j-1} q_{j+1} \dots q_n\}\rangle \\ &= \begin{cases} (-1)^{i+1} |\{q_1 q_2 \dots q_{i-1} q_{i+1} \dots q_n\}\rangle & \text{falls } q = q_i \in \{q_1 q_2 \dots q_n\} \\ 0 & \text{falls } q \notin \{q_1 q_2 \dots q_n\} \end{cases}\end{aligned}\quad (4.73)$$

Die Anwendung von  $\hat{a}_q$  bedeutet also die „Vernichtung“ des Zustandes  $|q\rangle$ , falls dieser in  $|\{q_1 q_2 \dots q_n\}\rangle$  enthalten ist, andererseits ergibt sich Null.

Bezogen auf den Vakuumzustand  $|0\rangle$  ist dann

$$\hat{a}_q^+ |0\rangle = |q\rangle \quad \text{und} \quad \hat{a}_q |0\rangle = 0 \quad (4.74a)$$

beziehungsweise

$$\langle 0 | \hat{a}_q = \langle q | \quad \text{und} \quad \langle 0 | \hat{a}_q^+ = 0. \quad (4.74b)$$

Die Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren erfüllen die folgenden Gleichungen:

$$\{\hat{a}_q^+, \hat{a}_{q'}^+\} = \hat{a}_q^+ \hat{a}_{q'}^+ + \hat{a}_{q'}^+ \hat{a}_q^+ = 0, \quad (4.75a)$$

$$\{\hat{a}_q, \hat{a}_{q'}\} = \hat{a}_q \hat{a}_{q'} + \hat{a}_{q'} \hat{a}_q = 0, \quad (4.75b)$$

$$\{\hat{a}_q, \hat{a}_{q'}^+\} = \hat{a}_q \hat{a}_{q'}^+ + \hat{a}_{q'}^+ \hat{a}_q = \delta_{qq'}. \quad (4.75c)$$

Aus der letzten dieser Beziehungen folgt dann unmittelbar die Orthonormiertheit zweier Zustände  $|q\rangle$  und  $|q'\rangle$ :

$$\langle q | q'\rangle = \langle 0 | \hat{a}_q \hat{a}_{q'}^+ |0\rangle = \langle 0 | \delta_{qq'} - \hat{a}_{q'}^+ \hat{a}_q |0\rangle = \delta_{qq'} \langle 0 | 0\rangle = \delta_{qq'}. \quad (4.76)$$

Auf ähnliche Weise kann man die Orthonormiertheit von 2-, 3- und  $n$ -Teilchen-Zuständen zeigen, was hier jedoch nicht geschehen soll. Es soll jedoch darauf hingewiesen werden, dass der  $n$ -Teilchen-Zustand  $|\{q_1 q_2 \dots q_n\}\rangle$  sich aufgrund von (4.72) folgendermaßen darstellen lässt:

$$|\{q_1 q_2 \dots q_n\}\rangle = \hat{a}_{q_1}^+ \hat{a}_{q_2}^+ \dots \hat{a}_{q_n}^+ |0\rangle. \quad (4.77)$$

Mit Hilfe dieser Darstellung der Wellenfunktion lassen sich bequem Matrixelemente beliebiger Operatoren berechnen, solange diese auch durch Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren ausgedrückt werden. Als einfaches Beispiel hierfür soll der ungestörte Hamiltonoperator dienen:

$$\hat{H}_0 = \sum_i \varepsilon_i \hat{a}_i^+ \hat{a}_i \quad (4.78)$$

Die Summe erstreckt sich hierbei über *alle* Einteilchenzustände. Wie eine kurze Rechnung unter Benutzung der Gleichungen (4.74) und (4.75) zeigt, ist der Erwartungswert dieses Operators im Zustand  $|\{q_1 q_2 \dots q_n\}\rangle$

$$\langle \{q_1 q_2 \dots q_n\} | \hat{H}_0 | \{q_1 q_2 \dots q_n\} \rangle = \sum_{i=1}^n \varepsilon_i, \quad (4.79)$$

wobei hier lediglich über die besetzten Zustände summiert wird.

### 4.3.1 Operatoren in Normalform

Ähnlich wie der Hamiltonoperator lassen sich beliebige hermitesche Operatoren durch eine Summe über Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren darstellen. Der Vorteil einer solchen Darstellung tritt schnell zutage, wenn man sich beispielsweise Gleichung (4.76) betrachtet. Hier wird das Produkt  $\hat{a}_q \hat{a}_{q'}^+$  mit Hilfe der Antivertauschungsrelationen (4.75) so umgeformt, dass alle Terme, die Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren enthalten, bei der Bildung des Erwartungswertes im Vakuumzustand  $|0\rangle$  verschwinden, d. h. Erzeugungsoperatoren befinden sich links von Vernichtungsoperatoren. Die Auswertung der verbleibenden Matrixelemente ist dann trivial.

Das motiviert zu der folgenden Definition: Ein Produkt von Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren ist *normalgeordnet* oder befindet sich in *Normalform*, wenn alle Operatoren, die, von links auf das Vakuum angewendet, Null ergeben (Vernichtungsoperatoren), rechts von all denjenigen stehen, die, auf von rechts auf das Vakuum angewendet, Null ergeben (Erzeugungsoperatoren). Daraus folgt offenbar, dass der Erwartungswert eines normalgeordneten Produktes bezüglich des Vakuumzustandes stets verschwindet.

In diesem Zusammenhang soll nun eine neue Notation eingeführt werden: Das normalgeordnete Produkt, ausgedrückt durch geschweifte Klammern, bringt eine Sequenz von Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren durch paarweise Permutation in Normalform, wobei für jede Vertauschung ein Vorzeichenwechsel stattfindet:

$$\{\hat{a}_q \hat{a}_{q'}^+\} \equiv -\hat{a}_{q'}^+ \hat{a}_q, \quad (4.80a)$$

$$\{\hat{a}_{q'}^+ \hat{a}_q\} \equiv \hat{a}_{q'}^+ \hat{a}_q, \quad (4.80b)$$

$$\{\hat{a}_{q'}^+ \hat{a}_q^+\} \equiv \hat{a}_{q'}^+ \hat{a}_q^+ = -\hat{a}_q^+ \hat{a}_{q'}^+, \quad (4.80c)$$

$$\{\hat{a}_{q'} \hat{a}_q\} \equiv \hat{a}_{q'} \hat{a}_q = -\hat{a}_q \hat{a}_{q'}. \quad (4.80d)$$

Ähnliche Beziehungen gelten auch für eine beliebige Anzahl von Operatoren.

Für die nachfolgenden Betrachtungen ist es nützlich, verschiedene Klassen von Zuständen zu definieren, die wesentlich vom gewählten Referenzzustand  $|0_c\rangle$

abhängig sind. Alle Zustände, die zu  $|0_c\rangle$  gehören, werden als *Core-* oder *Lochzustände*, alle übrigen als virtuelle oder *Teilchenzustände* bezeichnet.\* Lochzustände sollen im einzelnen mit den Buchstaben  $a, b, c, \dots$  markiert werden, Teilchenzustände mit  $r, s, t, \dots$ . Falls eine derartige Unterscheidung nicht getroffen wird, sollen die Buchstaben  $i, j, k, \dots$  verwendet werden. Man beachte, dass die Anwendung von Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren für Teilchen- und Lochzustände verschiedene Resultate liefert:

$$\hat{a}_r|0_c\rangle = 0, \quad \hat{a}_r^+|0_c\rangle = |r\rangle, \quad (4.81a)$$

$$\hat{a}_a|0_c\rangle = |a\rangle, \quad \hat{a}_a^+|0_c\rangle = 0. \quad (4.81b)$$

Damit muss auch die Definition der Normalordnung erweitert werden: Ein Operatorprodukt ist normalgeordnet, wenn  $\hat{a}_{\text{core}}$  und  $\hat{a}_{\text{virt}}^+$  links von  $\hat{a}_{\text{virt}}$  und  $\hat{a}_{\text{core}}^+$  stehen. Man erhält dann beispielsweise

$$\{\hat{a}_r^+\hat{a}_s\} = \hat{a}_r^+\hat{a}_s, \quad \{\hat{a}_r^+\hat{a}_a\} = \hat{a}_r^+\hat{a}_a = -\hat{a}_a\hat{a}_r^+, \quad (4.82a)$$

$$\{\hat{a}_a^+\hat{a}_b\} = -\hat{a}_b\hat{a}_a^+, \quad \{\hat{a}_a^+\hat{a}_r\} = \hat{a}_a^+\hat{a}_r = -\hat{a}_r\hat{a}_a^+. \quad (4.82b)$$

Der Referenzzustand  $|0_c\rangle$  kann mit Hilfe entsprechender Erzeugungsoperatoren auf das *tatsächliche* Vakuum<sup>†</sup>  $|0\rangle$  zurückgeführt werden:

$$|0_c\rangle = \left( \prod_a^{\text{core}} \hat{a}_a^+ \right) |0\rangle. \quad (4.83)$$

In zweiter Quantisierung kann man für den Hamiltonoperator nun schreiben:

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V}, \quad (4.84)$$

wobei

$$\begin{aligned} \hat{H}_0 &= \sum_{i=1}^N (c\boldsymbol{\alpha}_i \cdot \hat{\mathbf{p}}_i + c^2(\beta_i - 1) + V_{\text{nuc}}(\mathbf{r}_i) + u(\mathbf{r}_i)) \equiv \sum_{i=1}^N \hat{h}_0(i) \\ &= \sum_{i,j} \hat{a}_i^+ \hat{a}_j \langle i | \hat{h}_0 | j \rangle = \sum_i \hat{a}_i^+ \hat{a}_i \varepsilon_i, \end{aligned} \quad (4.85)$$

$$\begin{aligned} \hat{V} &= - \sum_{i=1}^N u(\mathbf{r}_i) + \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j=1 \\ i \neq j}}^N \hat{g}_{ij} \\ &= - \sum_{i,j} \hat{a}_i^+ \hat{a}_j \langle i | u | j \rangle + \frac{1}{2} \sum_{i,j,k,l} \hat{a}_i^+ \hat{a}_j^+ \hat{a}_l \hat{a}_k \langle ij | \hat{g} | kl \rangle. \end{aligned} \quad (4.86)$$

\*In der (englischsprachigen) Literatur werden Teilchen- und Lochzustände auch durch die Buchstaben „p“ (*particle*) und „h“ (*hole*) unterschieden.

†Das physikalische Vakuum ist derjenige Zustand, in dem *keinerlei* Teilchen vernichtet werden können:  $\hat{a}_r|0\rangle = \hat{a}_a|0\rangle = 0$ .



Die Summen in den Termen, die Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren enthalten, laufen hier über sämtliche Orbitale. Die Operatorprodukte sind somit bezüglich des Referenzzustandes nicht normalgeordnet. Mit Hilfe der Antivertauschungsrelationen (4.75) findet man nach kurzer Rechnung (siehe beispielsweise [6]) für den ungestörten Hamiltonoperator

$$\hat{H}_0 = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i + \sum_i \{\hat{a}_i^+ \hat{a}_i\} \varepsilon_i. \quad (4.87)$$

Die Störung  $\hat{V}$  kann als Summe von Null-, Ein- und Zweiteilchenoperatoren geschrieben werden:

$$\begin{aligned} \hat{V} &= \hat{V}_0 + \hat{V}_1 + \hat{V}_2, \\ \hat{V}_0 &= \sum_a^{\text{core}} \langle a | u | a \rangle + \frac{1}{2} \sum_{a,b}^{\text{core}} (\langle ab | \hat{g} | ab \rangle - \langle ba | \hat{g} | ab \rangle), \\ \hat{V}_1 &= \sum_{i,j} \langle i | v | j \rangle \{\hat{a}_i^+ \hat{a}_j\}, \\ \hat{V}_2 &= \frac{1}{2} \sum_{i,j,k,l} \langle ij | \hat{g} | kl \rangle \{\hat{a}_i^+ \hat{a}_j^+ \hat{a}_l \hat{a}_k\}. \end{aligned} \quad (4.88)$$

Hierbei bezeichnet  $v = u_{\text{DF}} - u$  das *effektive Potential*,

$$\langle i | v | j \rangle \equiv \langle i | -u | j \rangle + \sum_{k=1}^N (\langle ik | \hat{g} | jk \rangle - \langle ki | \hat{g} | jk \rangle). \quad (4.89)$$

Hieraus wird klar, dass  $\hat{V}_1$  verschwindet, sofern als Referenzzustände Lösungen der Dirac-Fock-Gleichungen benutzt werden [vgl. (3.9)].

### 4.3.2 Störungsentwicklung für geschlossenschalige Systeme

Im folgenden Abschnitt soll der Referenzzustand mit der ungestörten Wellenfunktion des Systems zusammenfallen,  $|0_c\rangle = |\Psi_0\rangle$ . Zweckmäßigerweise wird dies auch ein geschlossenschaliger Zustand sein, da nur dann die im nächsten Kapitel gezeigte Winkelreduktion anwendbar ist. Dann ist

$$E_0 = \langle 0_c | \hat{H}_0 | 0_c \rangle = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i = \sum_a^{\text{core}} \varepsilon_a. \quad (4.90)$$

Der Energiebeitrag erster Ordnung ist einfach der Erwartungswert der Störung bezogen auf den Referenzzustand

$$E^{(1)} = \langle 0_c | \hat{V} | 0_c \rangle = \hat{V}_0. \quad (4.91)$$

Die Summe der Energiebeiträge nullter und erster Ordnung ist also nichts weiter als die Dirac–Fock-Energie (3.8).

Die Beiträge zur Wellenfunktion lassen sich mit Hilfe der Gleichungen (4.61) für den Wellenoperator allgemein als

$$(\hat{H}_0 - E_0) \Psi^{(1)} = (E^{(1)} - \hat{V}) \Psi_0, \quad (4.92a)$$

$$(\hat{H}_0 - E_0) \Psi^{(2)} = (E^{(1)} - \hat{V}) \Psi^{(1)} + E^{(2)} \Psi_0, \quad (4.92b)$$

$$(\hat{H}_0 - E_0) \Psi^{(3)} = (E^{(1)} - \hat{V}) \Psi^{(2)} + E^{(2)} \Psi^{(1)} + E^{(3)} \Psi_0 \quad (4.92c)$$

⋮

schreiben. Mit Hilfe von  $E^{(1)} = \hat{V}_0$  folgt nun aus (4.92a)

$$\begin{aligned} (\hat{H}_0 - E_0) \Psi^{(1)} &= -(\hat{V}_1 + \hat{V}_2) \Psi_0 \\ &= - \left[ \sum_{a,r} \langle r | v | a \rangle \hat{a}_r^+ \hat{a}_a + \frac{1}{2} \sum_{a,b,r,s} \langle rs | \hat{g} | ab \rangle \hat{a}_r^+ \hat{a}_s^+ \hat{a}_b \hat{a}_a \right] |0_c\rangle. \end{aligned} \quad (4.93)$$

Andererseits kann  $\Psi^{(1)}$  mit Hilfe des Wellenoperators  $\hat{\Omega}^{(1)} = \hat{\chi}^{(1)}$  als  $\Psi^{(1)} = \hat{\chi}^{(1)} \Psi_0$  ausgedrückt werden, wobei man hierbei den den Ansatz

$$\hat{\chi}^{(1)} = \sum_{a,r} \chi_{ra}^{(1)} \hat{a}_r^+ \hat{a}_a + \sum_{a,b,r,s} \chi_{rsab}^{(1)} \hat{a}_r^+ \hat{a}_s^+ \hat{a}_b \hat{a}_a \quad (4.94)$$

machen kann. Somit erhält man aus (4.93)

$$\begin{aligned} &\left[ \sum_{a,r} (\varepsilon_r - \varepsilon_a) \chi_{ra}^{(1)} \hat{a}_r^+ \hat{a}_a + \sum_{a,b,r,s} (\varepsilon_r + \varepsilon_s - \varepsilon_a - \varepsilon_b) \chi_{rsab}^{(1)} \hat{a}_r^+ \hat{a}_s^+ \hat{a}_b \hat{a}_a \right] |0_c\rangle \\ &= - \left[ \sum_{a,r} \langle r | v | a \rangle \hat{a}_r^+ \hat{a}_a + \frac{1}{2} \sum_{a,b,r,s} \langle rs | \hat{g} | ab \rangle \hat{a}_r^+ \hat{a}_s^+ \hat{a}_b \hat{a}_a \right] |0_c\rangle, \end{aligned} \quad (4.95)$$

und durch Koeffizientenvergleich findet man

$$\chi_{ra}^{(1)} = - \frac{\langle r | v | a \rangle}{\varepsilon_r - \varepsilon_a}, \quad (4.96a)$$

$$\chi_{rsab}^{(1)} = - \frac{1}{2} \frac{\langle rs | \hat{g} | ab \rangle}{\varepsilon_r + \varepsilon_s - \varepsilon_a - \varepsilon_b}. \quad (4.96b)$$

Hierdurch ist die Wellenfunktion erster Ordnung bekannt, und für die Energie in

zweiter Ordnung folgt

$$\begin{aligned}
E^{(2)} &= \langle \Psi_0 | \hat{V} | \Psi^{(1)} \rangle = \langle \Psi_0 | \hat{V} \hat{\chi}^{(1)} | \Psi_0 \rangle \\
&= \langle 0_c | \left[ \hat{V}_0 + \sum_{i,j} \langle i | v | j \rangle \{ \hat{a}_i^+ \hat{a}_j \} + \frac{1}{2} \sum_{i,j,k,l} \langle ij | \hat{g} | kl \rangle \{ \hat{a}_i^+ \hat{a}_j^+ \hat{a}_l \hat{a}_k \} \right] \times \\
&\quad \times \left[ \sum_{a,r} \chi_{ra}^{(1)} \hat{a}_r^+ \hat{a}_a + \sum_{a,b,r,s} \chi_{rsab}^{(1)} \hat{a}_r^+ \hat{a}_s^+ \hat{a}_b \hat{a}_a \right] | 0_c \rangle. \tag{4.97}
\end{aligned}$$

Bringt man dieses Produkt auf Normalordnung, so bleiben letztendlich nur die drei Terme

$$\begin{aligned}
E^{(2)} &= \sum_{a,r} \langle a | v | r \rangle \chi_{ra}^{(1)} + \sum_{a,b,r,s} \langle ab | \hat{g} | rs \rangle \chi_{rsab}^{(1)} - \sum_{a,b,r,s} \langle ab | \hat{g} | sr \rangle \chi_{rsab}^{(1)} \\
&= - \sum_{a,r} \frac{\langle a | v | r \rangle \langle r | v | a \rangle}{\varepsilon_r - \varepsilon_a} - \\
&\quad - \frac{1}{2} \sum_{a,b,r,s} \frac{\langle ab | \hat{g} | rs \rangle \langle rs | \hat{g} | ab \rangle}{\varepsilon_r + \varepsilon_s - \varepsilon_a - \varepsilon_b} + \frac{1}{2} \sum_{a,b,r,s} \frac{\langle ab | \hat{g} | sr \rangle \langle rs | \hat{g} | ab \rangle}{\varepsilon_r + \varepsilon_s - \varepsilon_a - \varepsilon_b} \tag{4.98}
\end{aligned}$$

übrig. Benutzt man weiterhin Dirac-Fock-Orbitale, so entfällt der erste Term.



# Kapitel 5

## Auswertung der Störungsreihen

In diesem Kapitel wird gezeigt, auf welche Weise das in den vorhergehenden Abschnitten dargestellte Verfahren in die Praxis umgesetzt wurde. Der erste Schritt hierzu ist offenbar die Herleitung der Störungsreihen und die hierbei vorausgesetzte Aufteilung des Hamiltonoperators. Dies wurde im vorigen Kapitel für die Energiekorrekturen zweiter Ordnung im Falle geschlossenschaliger Systeme vorgeführt.

In der vorliegenden Arbeit werden die benötigten Störungsreihen mit Hilfe des Programmpaketes APEX hergeleitet, welches weiter unten und auch in [14] genauer beschrieben wird. Für die allgemeine Form der Störungsreihen ist dabei lediglich die Kenntnis der Gestalt des Modellraumes, d. h. dessen Abweichung von einer geschlossenschaligen Konfiguration, nötig.

### 5.1 Analytische Winkelreduktion

Bisher wurden die Terme einer Störungsreihenentwicklung bezüglich eines Vakuumzustandes  $|0_c\rangle$  betrachtet, ohne die genauen Eigenschaften dieses Zustandes zu kennen. Eine wesentliche Vereinfachung der einzelnen Terme lässt sich jedoch erreichen, wenn man annimmt, dass der Zustand  $|0_c\rangle$  eine abgeschlossene Elektronenschale bildet, d. h. er besitzt den Gesamtdrehimpuls Null. Das führt dazu, dass in den Störungsdiagrammen Summationen über sämtliche Einteilchenzustände von  $|0_c\rangle$  und damit auch über die magnetischen Quantenzahlen der einzelnen Symmetrieböcke  $\kappa$  vorkommen. Das gleiche gilt auch für das angeregte Spektrum. Da sich weiterhin sämtliche physikalischen Operatoren durch sphärische Tensoren ausdrücken lassen (Beispiele hierzu sind unten gezeigt), kann man die Abhängigkeit der Matrixelemente von den magnetischen Quantenzahlen ausnutzen, um eine *analytische* Summation durchzuführen.

Der folgende Abschnitt widmet sich dem Wigner–Eckart-Theorem für Ein- und Zweiteilchenmatrixelemente, welches gerade die Abspaltung der  $m$ -Abhängigkeit beinhaltet. Danach wird kurz vorgeführt, wie die anschließende Vereinfachung

der Störungsterme durch die Summation über die magnetischen Quantenzahlen geschieht.

### 5.1.1 Auswertung von Ein- und Zweiteilchenamplituden

#### Das Wigner–Eckart-Theorem

Es sei  $\mathbf{T}^{(k)}$  ein irreduzibler Tensoroperator des Ranges  $k$ . Gemäß dem Wigner–Eckart-Theorem kann man dann für seine Matrixelemente schreiben:

$$\langle jm | T_q^{(k)} | j'm' \rangle = (-1)^{j-m} \begin{pmatrix} j & k & j' \\ -m & q & m' \end{pmatrix} \langle j \| \mathbf{T}^{(k)} \| j' \rangle. \quad (5.1)$$

Das *reduzierte Matrixelement*  $\langle j \| \mathbf{T}^{(k)} \| j' \rangle$  ist dabei unabhängig von sämtlichen magnetischen Quantenzahlen  $m$ ,  $m'$  und  $q$ .

#### Einteilchenoperatoren

Als einfachstes Beispiel soll der Einheitsoperator dienen, dessen Matrixelemente durch  $\langle jm | 1 | j'm' \rangle \equiv \langle jm | j'm' \rangle = \delta_{jj'}\delta_{mm'}$  gegeben sind. Mit Hilfe von  $\begin{pmatrix} j & 0 & j' \\ -m & 0 & m' \end{pmatrix} = (-1)^{j+m} \delta_{jj'}\delta_{mm'}/\sqrt{2j+1}$  ist dann

$$\langle j \| 1 \| j' \rangle = \delta_{jj'}\delta_{mm'}\sqrt{2j+1}. \quad (5.2)$$

Besonders häufig tauchen in der Atomphysik die reduzierten Matrixelemente der Kugelflächenfunktionen  $Y_{kq}(\Omega)$  bzw.  $C_{kq}(\Omega) = \sqrt{4\pi/(2l+1)} Y_{kq}(\Omega)$  auf. Wie man leicht zeigt (siehe z. B. [6]), sind diese

$$\langle l \| \mathbf{C}^k \| l' \rangle = (-1)^l \sqrt{(2l+1)(2l'+1)} \begin{pmatrix} l & k & l' \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}. \quad (5.3)$$

Aus den Eigenschaften des hierbei auftauchenden  $3j$ -Symbols folgt, dass dieser Ausdruck nur dann ungleich Null ist, wenn die Summe  $l+k+l'$  gerade ist. Außerdem gilt er nur zwischen Eigenzuständen des *Bahndrehimpulses*. Für Elektronen im Zustand  $\kappa$  bzw.  $\kappa'$  mit dem *Gesamtdrehimpuls*  $j$  bzw.  $j'$  ist dann

$$\langle \kappa \| \mathbf{C}^k \| \kappa' \rangle = (-1)^{j+\frac{1}{2}} \sqrt{(2j+1)(2j'+1)} \begin{pmatrix} j & k & j' \\ \frac{1}{2} & 0 & -\frac{1}{2} \end{pmatrix} \Pi^e(l, k, l'). \quad (5.4)$$

Hierbei ist

$$\Pi^e(l, k, l') \equiv \begin{cases} 1 & \text{falls } l+k+l' \text{ gerade,} \\ 0 & \text{sonst.} \end{cases} \quad (5.5)$$

## Zweiteilchenoperatoren

Jeder skalare symmetrische Zweiteilchenoperator kann als Skalarprodukt zweier sphärischer Tensoren  $\mathbf{T}^{(k)}(1)$  und  $\mathbf{T}^{(k)}(2)$  geschrieben werden, wobei 1 und 2 die Abhängigkeit von den Koordinaten des ersten bzw. zweiten Teilchens bedeuten:

$$g(1, 2) = \sum_k \gamma_k(r_1, r_2) [\mathbf{T}^{(k)}(1) \cdot \mathbf{T}^{(k)}(2)] . \quad (5.6)$$

Die Funktionen  $\gamma_k(r_1, r_2)$  beinhalten die vollständige Radialverhalten des Operators. Mit Hilfe von (5.1) erhält man dann für die Matrixelemente

$$\begin{aligned} \langle ab | g | cd \rangle &= \sum_{k,q} (-1)^{j_a - m_a + j_b - m_b + k - q} \begin{pmatrix} j_a & k & j_c \\ -m_a & q & m_c \end{pmatrix} \times \\ &\times \begin{pmatrix} j_b & k & j_d \\ -m_b & -q & m_d \end{pmatrix} X_g^k(a, b, c, d) . \end{aligned} \quad (5.7)$$

Um die Notation übersichtlich zu halten, beschreibt beispielsweise der Buchstabe  $a$  den Zustand mit den Quantenzahlen  $n_a$ ,  $\kappa_a$  und  $m_a$ . Die *effektive Wechselwirkungsstärke*  $X_g^k(a, b, c, d)$  ist unabhängig von magnetischen Quantenzahlen und muss im allgemeinen numerisch ausgewertet werden. Die verbleibende Summation über magnetische Quantenzahlen kann hingegen analytisch mit Hilfe der Racah-Algebra (siehe z. B. [15]) vereinfacht werden.

Die effektive Wechselwirkungsstärke lässt sich dann schreiben als

$$X_g^k(a, b, c, d) = (-1)^k \langle a || \mathbf{T}^{(k)} || c \rangle \langle b || \mathbf{T}^{(k)} || d \rangle R_g^k(a, b, c, d) , \quad (5.8)$$

wobei das reine Radialintegral

$$R_g^k(a, b, c, d) = \int_0^\infty dr_1 \int_0^\infty dr_2 \rho_{ac}^e(r_1) \gamma(r_1, r_2) \rho_{bd}^e(r_2) , \quad (5.9)$$

mit

$$\rho_{ac}^e(r) \equiv P_a(r) P_c(r) + Q_a(r) Q_c(r) . \quad (5.10)$$

verbleibt.  $P_a(r) \equiv P_{n_a \kappa_a}(r)$  und  $Q_a(r) \equiv Q_{n_a \kappa_a}(r)$  sind die großen und kleinen Komponenten der Wellenfunktion, vgl. hierzu (3.12). Die tatsächliche Auswertung dieser Radialintegrale wird weiter unten detailliert beschrieben.

## Die Elektron–Elektron-Wechselwirkung

Die dominierende elektromagnetische Wechselwirkung zwischen zwei Elektronen ist die elektrostatische oder auch *Coulomb-Wechselwirkung*:

$$g_C = \frac{1}{|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1|} \equiv \frac{1}{r_{12}} . \quad (5.11)$$

Sie lässt sich als Skalarprodukt zweier sphärischer Tensoren  $\mathbf{C}^{(k)}$  schreiben,

$$\begin{aligned} r_{12} &= \sum_k \frac{r_{<}^k}{r_{>}^{k+1}} \mathbf{C}^{(k)} \cdot \mathbf{C}^{(k)} = \sum_{kq} \frac{r_{<}^k}{r_{>}^{k+1}} C_{kq}^*(\Omega_1) C_{kq}(\Omega_2) \\ &= \sum_{kq} (-1)^q \frac{4\pi}{2k+1} \frac{r_{<}^k}{r_{>}^{k+1}} Y_{k,-q}(\Omega_1) Y_{kq}(\Omega_2), \end{aligned} \quad (5.12)$$

wobei  $r_{<}$  und  $r_{>}$  der kleinere bzw. größere Wert von  $r_1$  und  $r_2$  ist.

Für die Coulomb-Wechselwirkung ist dann nach (5.8) die effektive Wechselwirkungsstärke

$$\begin{aligned} X_C^k(a, b, c, d) &= \delta(j_a, j_c, k) \delta(j_b, j_d, k) \Pi^e(\kappa_a, \kappa_c, k) \Pi^e(\kappa_b, \kappa_d, k) \times \\ &\quad \times (-1)^k \langle a \parallel \mathbf{C}^{(k)} \parallel c \rangle \langle b \parallel \mathbf{C}^{(k)} \parallel d \rangle R_C^k(a, b, c, d) \end{aligned} \quad (5.13)$$

mit den Radialintegralen

$$R_C^k(a, b, c, d) = \int_0^\infty dr_1 \int_0^\infty dr_2 \rho_{ac}^e(r_1) \frac{r_{<}^k}{r_{>}^{k+1}} \rho_{bd}^e(r_2). \quad (5.14)$$

Die Coulomb-Wechselwirkung berücksichtigt weder Retardierungs- noch spinabhängige Effekte. Die wesentliche Korrektur, die sich in der Quantenelektrodynamik zur Elektrostatik ergibt, ist die *Breit-Wechselwirkung* [16, 17, 18]

$$\hat{g}_B^\omega = \frac{\boldsymbol{\alpha}_1 \cdot \boldsymbol{\alpha}_2}{r_{12}} + (\boldsymbol{\alpha}_1 \cdot \nabla_1) (\boldsymbol{\alpha}_2 \cdot \nabla_2) \frac{\cos(\omega r_{12} - 1)}{\omega^2 r_{12}}, \quad (5.15)$$

die in der Näherung  $\omega \rightarrow 0$  in die frequenzunabhängige Breit-Wechselwirkung übergeht:

$$\hat{g}_B^0 = -\frac{1}{2r_{12}} \left( \boldsymbol{\alpha}_1 \cdot \boldsymbol{\alpha}_2 + \frac{\boldsymbol{\alpha}_1 \cdot \mathbf{r}_{12} \boldsymbol{\alpha}_2 \cdot \mathbf{r}_{12}}{r_{12}^2} \right). \quad (5.16)$$

### 5.1.2 Winkelreduktion

Für geschlossenschalige Systeme ist der Energiebeitrag zweiter Ordnung in einer Dirac-Fock-Basis

$$E^{(2)} = -\frac{1}{2} \sum_{abrs} \frac{\langle rs | v | ab \rangle \langle ab | v | rs \rangle}{\varepsilon_r + \varepsilon_s - \varepsilon_a - \varepsilon_b} + \frac{1}{2} \sum_{abrs} \frac{\langle rs | v | ab \rangle \langle ba | v | rs \rangle}{\varepsilon_r + \varepsilon_s - \varepsilon_a - \varepsilon_b} \quad (5.17)$$

(vgl. Kapitel 4). Mit Hilfe von (5.7) kann man dann eine Separation in einen von magnetischen Quantenzahlen abhängigen und unabhängigen Anteil durchgeführt werden. Die Summation über die magnetischen Quantenzahlen kann dann analytisch durchgeführt werden. Für den zweiten Term soll dies hier exemplarisch gezeigt werden.



Der  $m$ -abhängige Anteil lässt sich dann gemäß

$$\begin{aligned} \sum_{m_a, m_b, m_r, m_s} \langle rs | v | ab \rangle \langle ba | v | rs \rangle &= \sum_{\substack{m_a, m_b, m_r, m_s \\ k_1, q_1, k_2, q_2}} (-1)^p \begin{pmatrix} j_r & k_1 & j_a \\ -m_r & q_1 & m_a \end{pmatrix} \times \\ &\times \begin{pmatrix} j_s & k_1 & j_b \\ -m_s & -q_1 & m_b \end{pmatrix} \begin{pmatrix} j_b & k_2 & j_r \\ -m_b & q_2 & m_r \end{pmatrix} \begin{pmatrix} j_a & k_2 & j_s \\ -m_a & -q_2 & m_s \end{pmatrix} \times \\ &\times X^{k_1}(r, s, a, b) X^{k_2}(b, a, r, s) \quad (5.18) \end{aligned}$$

schreiben, wobei die Phase  $p = j_r - m_r + j_s - m_s + k_1 - q_1 + j_b - m_b + j_a - m_a + k_2 - q_2$  ist.

Mit Hilfe des Programmpaketes RACA [19, 20, 21] kann dieser Ausdruck nun ausgewertet werden. Dabei werden hauptsächlich die Summationsregeln für Wignersche  $3j$ -Symbole benötigt, die in Anhang A dargestellt sind (sogenannte *loop rules*). Damit erhält man dann den Ausdruck

$$\begin{aligned} \sum_{m_a, m_b, m_r, m_s} \langle rs | v | ab \rangle \langle ba | v | rs \rangle &= \\ &\sum_{k_1, k_2} (-1)^{j_s - j_a - j_b - j_r} \left\{ \begin{matrix} j_a & j_s & k_2 \\ j_b & j_r & k_1 \end{matrix} \right\} X^{k_1}(r, s, a, b) X^{k_2}(b, a, r, s), \quad (5.19) \end{aligned}$$

der nun keinerlei  $m$ -Abhängigkeit mehr aufweist.

In höheren Ordnungen der Störungstheorie erhöht sich die Anzahl und Komplexität dieser Diagramme dramatisch, so dass in diesen Fällen die Benutzung eines Computeralgebrasystems beinahe unumgänglich ist. Dann ist die Winkelreduktion mit Bleistift und Papier allein nicht mehr praktikabel.

## 5.2 Das Programm APEX

Das Programmpaket APEX (*A*tomic *P*erturbation *E*xpansions) wurde entwickelt [14], um atomare Störungsreihen analytisch herzuleiten, wie dies am Ende von Kapitel 4 für einen einfachen Fall vorgeführt wurde. Dies geschieht im Rahmen des Computeralgebrasystems MAPLE\*, welches durch seine flexiblen Datenstrukturen eine zuverlässige Behandlung analytischer Ausdrücke möglich macht.

Für die Herleitung der Störungsreihen ist es zunächst nötig, den Störoperator (4.88) in zweiter Quantisierung zugrunde zu legen. Die Lösung der Bloch-Gleichung Ordnung für Ordnung liefert dann die jeweiligen Beiträge zum Wellenoperator  $\hat{\Omega}$  und zur Korrelationsenergie  $E$ . Es ist noch wichtig anzumerken, dass die auftauchenden Operatorprodukte auf Normalform gebracht werden müssen,

---

\*MAPLE ist ein eingetragenes Warenzeichen von Waterloo Inc.

was die Auswertung der Vakuumamplituden erst ermöglicht. Dies geschieht formal mit Hilfe von Wicks Theorem, das beispielsweise in [6] ausführlich diskutiert wird.

Eine von mir durchgeführte Erweiterung von APEX befaßt sich damit, für Ausdrücke der Form (4.98) unter Anwendung des Wigner–Eckart-Theorems (5.1) bzw. (5.7) eine Separation in Winkelkoeffizienten und Radialintegrale durchzuführen. Der Winkelanteil kann dabei zu seinem sogenannten *Racah-Ausdruck* zusammengefasst werden, der im weiteren Verlauf im Rahmen des (ebenfalls computeralgebraischen) Programmpaketes RACAH (siehe hierzu [19, 20, 21]) behandelt wird. Dabei können insbesondere Summationen über Wignersche  $3j$ -Symbole mit Hilfe der in Anhang A dargelegten Regeln analytisch vereinfacht werden. Für *jeden* Term der Störungsreihe kann auf diese Weise die Abhängigkeit von den magnetischen Quantenzahlen, die zu den Orbitalen geschlossener Schalen gehören, beseitigt werden.

Die weitere Vereinfachung der Ausdrücke durch Anwendung von Summenregeln für  $6j$ - und  $9j$ -Symbole (vgl. Kapitel 12 von [15]) sorgt dafür, dass die spätere numerische Auswertung der Winkelanteile möglichst ökonomisch geschehen kann.

Erst zu diesem Zeitpunkt muss dann festgelegt werden, welche Orbitale (ausgedrückt durch die Quantenzahlen  $n$  und  $\kappa$ ) den Teilchen- und welche den Lochzuständen zuzuordnen sind. Zuletzt wird dann – immer noch im Rahmen von APEX – zu jedem Diagramm eine Fortran-Routine erzeugt, die schließlich die numerische Auswertung mit Hilfe von Dirac–Fock-Funktionen bewerkstelligt.

### 5.3 Schritte zur Berechnung einer Störungsreihe

Um zu zeigen, auf welche Weise die Korrekturen zur Gesamtenergie eines Atoms oder Ions im nachfolgenden Kapitel berechnet wurden, sollen hier die benötigten Schritte kurz dargelegt werden.

1. ***Partitionierung des Hamiltonoperators und Festlegung des Modellraumes für das betrachtete System.*** Da im weiteren Verlauf stets Dirac–Fock-Wellenfunktionen als Basiszustände benutzt werden, entspricht der ungestörte Hamiltonoperator dem Operator (3.10), und die Störung ist durch Gleichung (4.86) gegeben. Weiterhin muss man sich überlegen, inwiefern das System von einem geschlossenschaligen Zustand abweicht. Innerhalb APEX wird die Störung durch den Befehl<sup>†</sup>

```
> Vop:=apex_addoperators(apex_setoperator(v0),
                        apex_setoperator(v2));
```

---

<sup>†</sup>Diese Befehle werden interaktiv während einer MAPLE-Sitzung eingegeben; das Symbol „>“ stellt hier lediglich den zugehörigen Eingabeprompt dar.

definiert. Der Modellraum für ein geschlossenschaliges System wird weiterhin durch

```
> apex_setmodelspaceoccupation(0,0);
```

charakterisiert.

2. ***Herleitung der Störungsreihen mit APEX.*** Die Störungsreihen werden mit Hilfe des Formalismus der zweiten Quantisierung hergeleitet und abgespeichert.
3. ***Winkelseparation der erhaltenen Ausdrücke mit RACAH.*** Mit Hilfe der im letzten Abschnitt gezeigten Techniken werden die Störungsdiagramme unter der Annahme, dass der Referenzzustand ein geschlossenschaliger ist, analytisch vereinfacht. Dadurch entfallen die Summationen über magnetische Quantenzahlen.
4. ***Erzeugung von Fortran-Routinen.*** Für jedes Diagramm wird (von Maple) eine Fortran-Routine ausgegeben, die, im Rahmen des Dirac-Fock-Programmes, in der Lage ist, den numerischen Wert dieses Diagrammes zu berechnen. Anschließend muss das Fortran-Programm entsprechend kompiliert werden.
5. ***Numerische Auswertung.*** Das Dirac-Fock-Programm wird nun mit den richtigen Parametern aufgerufen und berechnet einerseits Dirac-Fock-Energien und -Wellenfunktionen, die dann in einem zweiten Schritt zur Berechnung der Störungsreihe weiterverwendet werden.



# Kapitel 6

## Anwendungen

In diesem Kapitel werden Anwendungen des in den vorhergehenden Abschnitten dargelegten Verfahrens gezeigt.

Hierbei wird als Lichtgeschwindigkeit der Wert 137.0359895 verwendet. Um den nichtrelativistischen Grenzfall zu simulieren, wird wie auch bei Ishikawa und Koc [22]  $c = 10^4$  gesetzt, was für die meisten Systeme ausreichend ist. (Noch größere Werte von  $c$  führen bei den hier benutzten Basissätzen zu numerischen Instabilitäten.) Desweiteren wird das Kernmodell einer gleichförmig geladenen Kugel (vgl. Abschnitt 2.2.1) angewendet.

Es wurden geschlossenschalige Systeme und Systeme mit einem aktiven Teilchen bzw. Loch untersucht. Um zu verdeutlichen, wie stark der rechnerische Aufwand hierbei mit der störungstheoretischen Ordnung anwächst, zeigt Tabelle 6.1 die Anzahl der zu berechnenden Terme in Dirac–Fock-Näherung für verschiedene Konfigurationen.

Mit wachsender Ordnung wächst nicht nur die Komplexität der Störungsreihen, auch der rechnerische Aufwand pro Term steigt an. So ist in zweiter Ordnung höchstens eine Zweifachsumme über das angeregte Spektrum zu berechnen, in dritter Ordnung jedoch schon eine Vierfachsumme und in vierter Ordnung so-

Ordnung	Anzahl	Ordnung	Anzahl	Ordnung	Anzahl
(0,0)		(1,0), (0,1)		(1,1)	
				1	2
2	2	2	6	2	34
3	12	3	96	3	1432
4	832	4	11536		

Tabelle 6.1: Anzahl der Störungsdiagramme für verschiedene Konfigurationen unter Verwendung von Dirac–Fock-Orbitalen. Die erste Ziffer in Klammern bedeutet die Anzahl der Teilchen, um die der Referenzzustand von einer geschlossenen Schale abweicht, die zweite Zahl die Anzahl der Löcher.

$Z$	$N_{s_{1/2}}$	$E_{\text{DC}}$	$\varepsilon_{1s_{1/2}}$
2	16	-2.861788284	-0.917982706
	20	-2.861812960	-0.917990576
	24	-2.861813305	-0.917990686
	26	-2.861813310	-0.917990688
	28	-2.861813311	-0.917990688

Tabelle 6.2: Dirac–Fock-Energien für Helium.

gar eine Sechsfachsumme. Insofern kann es nützlich sein, von der Summation die Zustände auszuschließen, deren Beitrag vernachlässigbar ist. Diese Möglichkeit ist im verwendeten Computerprogramm verwirklicht, indem man für jeden Symmetrieblock  $\kappa$  eine Energieobergrenze angeben kann, so dass Terme mit einem genügend großen Energienenner nicht berücksichtigt werden.

## 6.1 Geschlossenschalige Systeme

### Heliumartige Ionen

Als einfachstes Beispiel eines geschlossenschaligen atomaren Systems soll ein Zweielektronensystem im Feld eines Kerns untersucht werden. Dazu muss zunächst eine entsprechende Dirac–Fock-Lösung gefunden werden, deren Lösungen dann als Basis der störungstheoretischen Berechnung der Korrelationsenergie dienen werden.

#### Dirac–Fock-Energien

Die totale Energie ergibt sich hierbei in Dirac–Fock-Näherung gemäß

$$E_{\text{DC}} = \sum_a \langle a | \hat{h} | a \rangle + \frac{1}{2} \sum_{a,b} (\langle ab | \hat{g} | ab \rangle - \langle ba | \hat{g} | ab \rangle), \quad (6.1)$$

wobei  $\hat{h}$  die Bewegung eines Elektrons im Feld des Kerns und  $\hat{g}$  die Coulomb-Abstoßung der Elektronen untereinander darstellen. Der Index „DC“ (Dirac–Coulomb) soll dies verdeutlichen. Tabelle 6.2 zeigt die Gesamtenergien sowie die Dirac–Fock-Energie des  $1s_{1/2}$ -Zustandes für verschiedene Basissatzgrößen  $N_{s_{1/2}}$ , wobei der universelle Basissatz von Malli *et al.* [11] verwendet wurde.

Man sieht, dass eine Basissatzgröße von  $N_{s_{1/2}} = 26$  ausreicht, um die totale Energie mit einer relativen Genauigkeit von etwa  $10^{-9}$  wiederzugeben.

## Energiekorrekturen

Die bei der Berechnung der Korrelationsenergie auftretenden Störungsreihen nehmen bei geschlossenschaligen Systemen eine relativ einfache Form an. Insbesondere die Verwendung von Dirac–Fock-Orbitalen führt dazu, dass die Energiekorrektur zu (6.1) in der ersten Ordnung verschwindet,

$$E^{(1)} = 0. \quad (6.2)$$

Für die zweite Ordnung ergeben sich nach der Winkelseparation genau zwei Diagramme:

$$\begin{aligned} E^{(2)} = & -\frac{1}{2} \sum_{r,s,a,b} \sum_k \frac{(-1)^{j_r+j_s-j_a-j_b}}{2k+1} \frac{X^k(a,b,r,s) X^k(s,r,b,a)}{\varepsilon_r + \varepsilon_s - \varepsilon_a - \varepsilon_b} + \\ & + \frac{1}{2} \sum_{r,s,a,b} \sum_{k_1,k_2} (-1)^{j_r+j_s-j_a-j_b} \begin{Bmatrix} j_s & j_b & k_1 \\ j_r & j_a & k_2 \end{Bmatrix} \frac{X^{k_1}(a,b,r,s) X^{k_2}(s,r,a,b)}{\varepsilon_r + \varepsilon_s - \varepsilon_a - \varepsilon_b}. \end{aligned} \quad (6.3)$$

Die Summe über die *core*-Zustände  $a, b$  erstreckt sich bei Helium lediglich über das  $1s$ -Orbital. Die angeregten Zustände  $r, s$  repräsentieren das übrige Spektrum. Da die Zahl der Basisfunktionen aus praktischen Gründen aber stets endlich sein muss, stehen hierfür höchstens  $N_\kappa$  Zustände zur Verfügung. Hier wird  $N_\kappa$  den Wert 32 nicht übersteigen, da der hauptsächlich benutzte Basissatz von Malli [11] aus maximal 32 Funktionen für jeden Symmetrieblock besteht.

In dritter Ordnung sind weiterhin für ein geschlossenschaliges System zwölf Diagramme zu berechnen, die beispielsweise bei Johnson *et al.* [23] angegeben sind.

## Extrapolation der Energiebeiträge für hohe Drehimpulse

Um das Konvergenzverhalten der einzelnen Störungsterme zu untersuchen, kann man einerseits die Anzahl der Basisfunktionen für jeden Symmetrieblock  $\kappa$  erhöhen. Man kann aber auch die Anzahl der *Symmetrieböcke*  $\kappa$  vergrößern und die so hinzugekommenen Korrekturen untersuchen.

Sortiert man die Beiträge zur Korrelationsenergie zweiter Ordnung (6.3) nach dem Summationsindex  $k$ , so erhält man im Falle des Heliumatoms die in Tabelle 6.3 dargestellten Werte. Laut [24] gilt für die Beiträge zu großen Drehimpulse  $k$  in  $n$ -ter Ordnung die Beziehung:

$$E^{(n)}(k) \approx \frac{\text{const.}}{(k + \frac{1}{2})^{2n}}. \quad (6.4)$$

Im hier betrachteten Beispiel zweiter Ordnung ist die auftauchende Konstante näherungsweise  $-0.14$ , so dass die Extrapolation in diesem Falle eine Korrektur

$k$	$E^{(2)}(k)$	$(k + \frac{1}{2})^4 \cdot E^{(2)}(k)$
0	-0.0134982	-0.000844
1	-0.0189749	-0.096060
2	-0.0031881	-0.124535
3	-0.0009276	-0.139198
4	-0.0003568	-0.146310
5	-0.0001629	-0.149064
6	-0.0000835	-0.149053
7	-0.0000458	-0.144914
8	-0.0000270	-0.140942
Summe:	-0.0372648	

Tabelle 6.3: Korrelationsenergiebeiträge zweiter Ordnung für Helium. Es wurden Wellenfunktionen für die Drehimpulse  $\kappa = -9, \dots, 8$  in der Berechnung berücksichtigt.

von  $-0.14 \cdot (9.5^{-4} + 10.5^{-4} + \dots) = -0.0000636$  liefert.\* Der extrapolierte Wert beträgt dann  $E_{\text{extrapoliert}}^{(2)} = -0.0373284$ .

### Korrelationsenergien heliumartiger Ionen

In Tabelle 6.4 sind die Dirac–Fock–Coulomb-Gesamtenergien und die Korrekturen zweiter und dritter Ordnung für heliumartige Systeme (Kernladungszahl  $Z$ , Nukleonenzahl  $A$ ) angegeben. Für alle Beispiele wurde der universelle Gaußsche Basissatz aus [11] benutzt. Dieser ist einerseits für alle betrachteten Ionen geeignet, andererseits kann er systematisch vergrößert werden, um die Konvergenzeigenschaften zu studieren. Ein Nachteil ist jedoch, dass er lediglich 32 Basisfunktionen beinhaltet, so dass die Genauigkeit – insbesondere bei angeregten Zuständen von Ionen hoher Kernladungszahl – leidet. Die Notation  $19s\ 15p$  bedeutet dabei beispielsweise, dass 19  $s_{1/2}$ -Basisfunktionen sowie 15  $p_{1/2}$ - und ebenfalls 15  $p_{3/2}$ -Basisfunktionen in die Rechnung einbezogen wurden.

Zunächst ist ersichtlich, dass eine Erhöhung der Anzahl der Basisfunktionen, wie zu erwarten, zu einer Konvergenz der totalen Energien in Dirac–Fock-Näherung  $E_{\text{DC}}$  sowie zu den störungstheoretischen Beiträgen  $E^{(2)}$  und  $E^{(3)}$  führt. Die Extrapolation im obigen Sinne wurde hierbei angewendet. Einerseits muss hierbei darauf geachtet werden, dass die Wellenfunktionen selbst – insbesondere die besetzten Zustände – hinreichend genau wiedergegeben werden, was gegebenenfalls durch eine Erhöhung der Basisfunktionen für einen bestimmten Symmetrieblock

---

\*Wenn  $k_{\text{max}}$  der höchste mitgenommene Drehimpuls und  $n$  die Ordnung der Störungsreihe ist, so kann die Korrektur allgemein durch eine Polygammafunktion  $(2n - 1)$ -ter Ordnung ausgedrückt werden:  $\Delta E_{\text{extrapoliert}}^{(n)} = \text{const.} \cdot \Psi(2n - 1, k_{\text{max}} + 3/2)/(2n - 1)!$ .



	Basissatz	$E_{\text{DC}}$	$E^{(2)}$	$E^{(3)}$
$Z = 2,$	$19s\ 15p\ 11d\ 9f\ 7g\ 6h$	-2.86181229	-0.03677444	-0.00394644
$A = 4$	$22s\ 17p\ 13d\ 11f\ 9g\ 8h$	-2.86181326	-0.03718852	-0.00380915
	$25s\ 19p\ 15d\ 13f\ 11g\ 9h\ 8i$	-2.86181330	-0.03722780	-0.00375535
	$25s\ 22p\ 17d\ 15f\ 13g\ 11h\ 10i\ 9j$	-2.86181330	-0.03730127	-0.00371178
	$32s\ 27p\ 22d\ 19f\ 18g\ 16h\ 15i\ 12j$	-2.86181330	-0.03733554	-0.00370326
	$32s\ 27p\ 22d\ 19f\ 18g\ 16h\ 15i\ 12j\ 12k$	-2.86181330	-0.03733355	-0.00368941
	nichtrelativistisch:			
	$32s\ 27p\ 22d\ 19f\ 18g\ 16h\ 15i\ 12j\ 12k$	-2.86167999	-0.03733673	-0.00368741
	Literatur [25]:	-2.861812	-0.03707	-0.00377
	Literatur [28]:	-2.8618133	-0.0373736	-0.0036756
$Z = 3,$	$22s\ 17p\ 13d\ 11f\ 9g\ 8h$	-7.23720496	-0.03975998	-0.00296522
$A = 7$	$25s\ 22p\ 17d\ 15f\ 13g\ 11h\ 10i\ 9j$	-7.23720532	-0.04005902	-0.00286057
	$32s\ 27p\ 22d\ 19f\ 18g\ 16h\ 15i\ 12j$	-7.23720534	-0.04016528	-0.00284198
	$32s\ 27p\ 22d\ 19f\ 18g\ 16h\ 15i\ 12j\ 12k$	-7.23720534	-0.04016238	-0.00283275
	$32s\ 27p\ 22d\ 19f\ 18g\ 16h\ 15i\ 12j\ 12k$ (Punktkern)	-7.23720548	-0.04016238	-0.00283275
	nichtrelativistisch:			
	$25s\ 22p\ 17d\ 15f\ 13g\ 11h\ 10i\ 9j$	-7.23641516	-0.04006614	-0.00285722
$Z = 26,$	$22s\ 17p\ 13d\ 11f\ 9g\ 8h$	-665.7828247	-0.0411502	-0.0005640
$A = 56$	$25s\ 19p\ 15d\ 13f\ 11g\ 9h\ 8i$	-665.8314950	-0.0435202	-0.0005211
	$25s\ 22p\ 17d\ 15f\ 13g\ 11h\ 10i\ 9j$	-665.8314950	-0.0445948	-0.0004907
	$32s\ 27p\ 22d\ 19f\ 18g\ 16h\ 15i\ 12j\ 12k$	-665.8359477	-0.0453574	-0.0004628
	nichtrelativistisch:			
	$25s\ 22p\ 17d\ 15f\ 13g\ 11h\ 10i\ 9j$	-659.8584163	-0.0447503	-0.0004611
	Literatur [29]:	-665.836018	-0.0456080	-0.000435
$Z = 36,$	$32s\ 27p\ 22d\ 19f\ 18g\ 16h\ 15i\ 12j\ 12k$	-1296.1651280	-0.045633	-0.0003572
$A = 84$	nichtrelativistisch:			
	$32s\ 27p\ 22d\ 19f\ 18g\ 16h\ 15i\ 12j\ 12k$	-1273.6011210	-0.045711	-0.0003166
$Z = 92,$	$32s\ 27p\ 24d\ 21f\ 18g\ 16h$ (Punktkern)	-9650.3857721	-0.0575837	-0.0002338
$A = 238$	$32s\ 32p\ 29d\ 25f\ 22g\ 22h$ (Punktkern)	-9650.3857721	-0.0584512	-0.0002264
	$32s\ 32p\ 29d\ 25f\ 22g\ 22h$ (Fermi-Kern)	-9637.3261021	-0.0582776	-0.0002259
	nichtrelativistisch:			
	$32s\ 32p\ 29d\ 25f\ 22g\ 22h$ (Punktkern)	-8406.7880289	-0.0463919	-0.0001247
	$32s\ 32p\ 29d\ 25f\ 22g\ 22h$ (Fermi-Kern)	-8405.6863625	-0.0463905	

Tabelle 6.4: Energiekorrekturen zweiter und dritter Ordnung He-artiger Systeme für verschiedene Basissatzgrößen. Soweit nichts anderes angegeben ist, wurde das Kernmodell der gleichförmig geladenen Kugel zugrunde gelegt.

$\kappa$  erreicht wird. Dadurch wird auch sichergestellt, dass die totale Energie mit der benötigten Genauigkeit berechnet wird. Andererseits hängt die Genauigkeit der Ergebnisse der Störungsrechnung wesentlich davon ab, wie viele Symmetrieblocks berücksichtigt werden. So wurden im Falle von Helium Orbitale mit einem Bahndrehimpuls bis zu  $l_{\max} = 8$  einbezogen.

Wie zu erwarten, spielt die endliche Ausdehnung des Kerns bei leichten Ionen nur eine sehr geringe Rolle. Bei heliumartigem Lithium bedeutet er nur eine Verschiebung der Gesamtenergie um  $1.4 \cdot 10^{-7}$  a. u., auf die Störungsbeiträge hat er praktisch keine Wirkung. Anders sieht das jedoch bei heliumartigem Uran aus, wo sich die Gesamtenergie um etwa 13.06 a. u. nach oben verschiebt. Interessant ist es zu bemerken, dass die nichtrelativistische Verschiebung infolge des ausgedehnten Kerns lediglich etwa 1.10 a. u. beträgt. Hierzu muss man bemerken, dass die relativistische Kontraktion der Wellenfunktionen (insbesondere der  $s$ -Zustände) eine wesentlich höhere Aufenthaltswahrscheinlichkeit in Kernnähe hervorruft, was eine Erklärung für dieses Verhalten liefert. Auch in den Energiekorrekturen zweiter und dritter Ordnung zeigt sich eine kleine Veränderung gegenüber dem Punktkernmodell.

Auch werden die relativistischen Effekte mit zunehmender Kernladung  $Z$  stärker. Für Helium ergibt sich relativistisch eine Verschiebung gegenüber dem nichtrelativistischen Wert um 0.00013213 a. u. nach unten, was man mit dem Wert 0.00013249 a. u. von Ishikawa [25] vergleichen kann. Verfolgt man nun die Verschiebung aufgrund der relativistischen Beschreibung hin zu höheren Kernladungen, so erreicht diese bei  $Z = 92$  einen Wert von  $-1231.64$  a. u. Schließlich erkennt man, dass relativistische Effekte in der totalen Energie ein wenig stärker als mit der vierten Potenz der Kernladung zunehmen

### Abschätzung der Größenordnung der Beiträge $n$ -ter Ordnung

Betrachtet man Tabelle 6.4, so fällt ins Auge, dass die Korrekturen zweiter Ordnung nahezu unabhängig von der Kernladungszahl sind, während sich die Effekte dritter Ordnung – der Größenordnung nach – umgekehrt proportional zur Kernladung verhalten. Dieses Verhalten lässt sich verstehen, wenn man das Verhalten typischer Größen mit variierender Kernladungszahl studiert. Der Vergleich mit wasserstoffartigen Ionen zeigt, dass typische Energie proportional zu  $Z^2$  sind, während sich typische Abstände wie  $1/Z$  verhalten. Damit sind die Matrixelemente der Elektron–Elektron-Wechselwirkung ( $1/r_{12}$ ) im wesentlichen proportional zu  $Z$ .

Störungsterme  $n$ -ter Ordnung enthalten ein Produkt von  $n$  Matrixelementen der Elektron–Elektron-Wechselwirkung und werden durch  $n - 1$  Energieterme dividiert. Damit verhalten sie sich wie

$$E^{(n)} \sim \frac{\langle \dots | r_{12}^{-1} | \dots \rangle^n}{(\Delta E)^{n-1}} \sim \frac{Z^n}{Z^{2(n-1)}} = Z^{2-n}. \quad (6.5)$$

Dieses Ergebnis bestätigt das eingangs festgestellte Verhalten der Energiekorrekturen zweiter und dritter Ordnung. Insbesondere bedeutet das auch, dass für ein bestimmtes  $N$ -Elektronen-System höhere Störungsordnungen mit wachsender Kernladungszahl zunehmend unwichtig werden.

## Neon, Argon und Quecksilber

Ebenso wie Helium ist Neon ein geschlossenschaliges System, wobei jedoch nun zusätzlich zur K-Schale auch noch die L-Schale besetzt ist. Die *core*-Zustände sind also nun  $1s_{1/2}$ ,  $2s_{1/2}$ ,  $2p_{1/2}$  und  $2p_{3/2}$ , das angeregte Spektrum wird durch alle übrigen Zustände repräsentiert. Die Basisfunktionen entstammen abermals der Veröffentlichung von Malli *et al.* [11], wobei ein  $(25s\ 12p\ 20d\ 18f\ 16g\ 16h\ 14i\ 14j)$ -Basissatz für die Berechnung des Störungsbeitrages zweiter Ordnung genügte. Im Falle von Argon und Quecksilber sind die Teilchen- und Lochzustände entsprechend zu modifizieren; Argon hat die Elektronenkonfiguration  $[\text{Ne}]\ 3s^2\ 3p^6$ , Quecksilber  $[\text{Xe}]\ 4f^{14}\ 5d^{10}\ 6s^2$ . Die Ergebnisse sind in Tabelle 6.5 gezeigt.

Die Korrelationsenergie von Neon in zweiter Ordnung zeigt eine gute Übereinstimmung mit den Literaturwerten, wobei Jankowski und Malinowski [26] Funktionen mit einem Drehimpuls bis zu  $l_{\max} = 9$  berücksichtigten. Aufgrund des erhöhten Rechenbedarfs wurden die Beiträge dritter Ordnung hier nicht ermittelt. Es zeigt sich aber [26], dass diese für Neon weniger als ein Prozent des Beitrags zweiter Ordnung betragen.

	$E_{\text{DC}}$	$E^{(2)}$	Literatur
Ne	-128.6919294	-0.3857683	diese Arbeit
	-128.6919254	-0.3833856	[22]
		-0.386378	[26]
		-0.38355	[27] (nichtrelativistisch)
Ar	-528.6837461	-0.7017547	diese Arbeit
	-528.6838208	-0.6981223	[22]
Hg	-19648.83929	-5.2675269	diese Arbeit
	-19648.84818	-5.2894722	[22]
	-19648.8585		[24]

Tabelle 6.5: Energiekorrekturen zweiter Ordnung von Neon ( $Z = 10$ ,  $A = 20$ ), Argon ( $Z = 18$ ,  $A = 40$ ) und Quecksilber ( $Z = 80$ ,  $A = 202$ ). Für Neon wurde der Basissatz  $22s\ 18p\ 18d\ 18f\ 17g\ 17h\ 16i\ 16j\ 16k$  aus [11] benutzt, für Argon ein  $(25s\ 12p\ 20d\ 18f\ 16g\ 16h\ 14i\ 14j)$ -Basissatz aus [12] und für Quecksilber der Satz  $32s\ 29p\ 29d\ 25f\ 22g\ 22h\ 20i$  aus [11]. Ishikawa und Koc [22] benutzten ebenfalls Gaußsche Basisfunktionen, wobei sie Funktionen bis zu einem maximalen Bahndrehimpuls von  $l_{\max} = 6$  berücksichtigten.

Auch für Argon und Quecksilber zeigt sich eine relativ gute Übereinstimmung, wobei insbesondere für Quecksilber nicht nur die Größe des Basissatzes, sondern auch die Wahl des Kernmodells und der Kernmasse eine Rolle spielen. Im Falle der (häufig verwendeten) mittleren Kernmasse von  $A = 200.59$  erhält man so eine Dirac–Fock-Energie von  $-19648.85537$  a. u., während für das (häufigste) Isotop  $A = 202$  die Energie  $-19648.83929$  a. u. beträgt.

## 6.2 Offenschalige Systeme

### Lithiumartige Ionen

Für Li-artige Ionen besteht der Modellraum aus dem geschlossenschaligen Modellraum He-artiger Ionen und einem zusätzlichen Valenzelektron. Abermals verschwinden die Beiträge erster Ordnung zur Korrelationsenergie, und für die zweite Ordnung ergeben sich aufgrund des erweiterten Modellraumes vier weitere Diagramme. Diese Erweiterung soll durch den Index  $v$  ausgedrückt werden, der für die Quantenzahlen des Valenzelektrons steht. Die gesamte Energiekorrektur zweiter Ordnung ist dann die Summe der beiden Terme (6.3) sowie der vier Diagramme

$$\begin{aligned}
E_v^{(2)} = & - \sum_{r,s,b} \sum_k \frac{(-1)^{j_r+j_s-j_v-j_b}}{(2k+1)(2j_v+1)} \frac{X^k(v,b,r,s) X^k(r,s,v,b)}{\varepsilon_r + \varepsilon_s - \varepsilon_v - \varepsilon_b} - \\
& - \sum_{r,s,b} \sum_{k_1,k_2} \frac{(-1)^{j_r+j_s-j_v-j_b}}{2j_v+1} \begin{Bmatrix} j_v & j_r & k_1 \\ j_b & j_s & k_2 \end{Bmatrix} \frac{X^{k_1}(v,b,r,s) X^{k_2}(s,r,v,b)}{\varepsilon_r + \varepsilon_s - \varepsilon_a - \varepsilon_b} + \\
& + \sum_{s,a,b} \sum_k \frac{(-1)^{j_v+j_s-j_a-j_b}}{(2k+1)(2j_v+1)} \frac{X^k(a,b,v,s) X^k(v,s,a,b)}{\varepsilon_v + \varepsilon_s - \varepsilon_a - \varepsilon_b} + \\
& + \sum_{r,s,b} \sum_{k_1,k_2} \frac{(-1)^{j_r+j_s-j_v-j_b}}{2j_v+1} \begin{Bmatrix} j_v & j_a & k_1 \\ j_s & j_b & k_2 \end{Bmatrix} \frac{X^{k_1}(a,b,v,s) X^{k_2}(v,s,b,a)}{\varepsilon_r + \varepsilon_s - \varepsilon_a - \varepsilon_b}.
\end{aligned} \tag{6.6}$$

Weiterhin liefert die Korrektur dritter Ordnung hier bereits 84 zusätzliche Diagramme, die hier nicht wiedergegeben werden sollen.

Unterschiedliche Valenzzustände  $v$  ergeben damit auch unterschiedliche Korrekturen zur Energie. Die *core*-Energie und deren Korrektur hingegen ist für alle Zustände die gleiche und wurde im Abschnitt über heliumartige Ionen bereits berechnet. Der Zustand  $v$  liefert dann in dritter Ordnung den Beitrag

$$E_v = \varepsilon_v + E_v^{(2)} + E_v^{(3)}$$

zur totalen Energie. Für die niedrigsten Zustände ist dieser in den Tabellen 6.6 bis 6.9 für verschiedene Kernladungszahlen  $Z$  gezeigt. Dabei wurde wieder die Gauß-Basis von Malli *et al.* [11] benutzt und so lange vergrößert, bis sich Konvergenz eingestellt hat.

$v$	$\varepsilon_v$	$E_v^{(2)}$	$E_v^{(3)}$	Summe	Literatur
Li ( $Z = 3, A = 7$ )					
$2s_{1/2}$	-0.196320	-0.001648	-0.000117	-0.198085	diese Arbeit
	-0.196320	-0.001649	-0.000125		[23]
$2p_{1/2}$	-0.128612	-0.001376	-0.000131	-0.130119	diese Arbeit
	-0.128638	-0.001375	-0.000145		[23]
$2p_{3/2}$	-0.128610	-0.001376	-0.000126	-0.130112	diese Arbeit
	-0.128636	-0.001374	-0.000145		[23]
$3s_{1/2}$	-0.063973	-0.000582	-0.000039	-0.064594	diese Arbeit
$3d_{3/2}$	-0.051259	-0.000060	-0.000006	-0.051325	diese Arbeit
$3d_{5/2}$	-0.051258	-0.000060	-0.000006	-0.051324	diese Arbeit
$3p_{1/2}$	-0.042213	-0.000885	-0.000079	-0.043177	diese Arbeit
$3p_{3/2}$	-0.042211	-0.000884	-0.000080	-0.043175	diese Arbeit

Tabelle 6.6: Einteilchenenergien der Valenzzustände von Lithium.

$v$	$\varepsilon_v$	$E_v^{(2)}$	$E_v^{(3)}$	Summe	Literatur
$\text{Fe}^{23+}$ ( $Z = 26, A = 56$ )					
$2s_{1/2}$	-75.211648	-0.006580	-0.000062	-75.218290	diese Arbeit
	-75.211664	-0.006605	-0.000065		[23]
$2p_{1/2}$	-73.419673	-0.013203	-0.000126	-73.433002	diese Arbeit
	-73.419685	-0.013260	-0.000142		[23]
$2p_{3/2}$	-72.812966	-0.012425	-0.000140	-72.825531	diese Arbeit
	-72.812977	-0.012470	-0.000139		[23]
$3s_{1/2}$	-32.956866	-0.001858			diese Arbeit
$3p_{1/2}$	-32.459914	-0.003267			diese Arbeit
$3p_{3/2}$	-32.280550	-0.003071			diese Arbeit

Tabelle 6.7: Einteilchenenergien der Valenzzustände von lithiumartigem Eisen.

$v$	$\varepsilon_v$	$E_v^{(2)}$	$E_v^{(3)}$	Summe	Literatur
$\text{Kr}^{33+} (Z = 36, A = 84)$					
$2s_{1/2}$	-151.110874	-0.006905	-0.000049	-151.117828	diese Arbeit
	-151.110904	-0.006933	-0.000050	-151.117887	[23]
	-151.110900	-0.006956			[30]
$2p_{1/2}$	-148.483678	-0.014347	-0.000101	-148.498126	diese Arbeit
	-148.483703	-0.014410	-0.000109	-148.498222	[23]
	-148.483705	-0.014416			[30]
$2p_{3/2}$	-146.039353	-0.012739	-0.000108	-146.052200	diese Arbeit
	-146.039376	-0.012780	-0.000106	-146.052262	[23]
	-146.039376	-0.012816			[30]
$3s_{1/2}$	-66.296852	-0.001979	-0.000018	-66.298849	diese Arbeit
$3p_{1/2}$	-65.567441	-0.003577	-0.000026	-65.571044	diese Arbeit
$3p_{3/2}$	-64.843752	-0.003169	-0.000028	-64.846949	diese Arbeit

Tabelle 6.8: Einteilchenenergien der Valenzzustände von lithiumartigem Krypton.

$v$	$\varepsilon_v$	$E_v^{(2)}$	$E_v^{(3)}$	Summe	Literatur
$\text{U}^{89+} (Z = 92, \text{Fermi})$					
$2s_{1/2}$	-1209.74728	-0.0107137	-0.0000322	-1209.75803	diese Arbeit
	-1209.71251	-0.01072	-0.00003	-1209.72326	[31]
$2p_{1/2}$	-1199.18027	-0.0305299	-0.0000783	-1199.21088	diese Arbeit
	-1199.17688	-0.03066	-0.00008	-1199.20762	[31]
$2p_{3/2}$	-1043.79414	-0.0122073	-0.0000492	-1043.80640	diese Arbeit
	-1043.79449	-0.01227	-0.00005	-1043.80681	[31]
$3s_{1/2}$	-517.12542	-0.0034197	-0.0000149	-517.12885	diese Arbeit
$3p_{1/2}$	-514.31624	-0.0083614	-0.0000220	-514.32462	diese Arbeit
$3p_{3/2}$	-467.96567	-0.0033832	-0.0000137	-467.96907	diese Arbeit
$3d_{3/2}$	-467.21766	-0.0013626	-0.0000053	-467.21903	diese Arbeit
$3d_{5/2}$	-455.54870	-0.0010104	-0.0000044	-455.54971	diese Arbeit

Tabelle 6.9: Einteilchenenergien der Valenzzustände von lithiumartigem Uran.

$Z$	$E_1^{\text{ion}}$	$E_2^{\text{ion}}$	$E_3^{\text{ion}}$	Literatur
3	0.19809	2.77967	4.50054	diese Arbeit
	0.19814	2.77981	4.50027	[32]
26	75.21829	324.78590	341.09586	diese Arbeit
	75.21834	324.78616	341.09590	[29]
36	636.65867	636.63872	659.57240	diese Arbeit
92	1209.75803	4783.29560	4854.08900	diese Arbeit

Tabelle 6.10: Ionisierungsenergien lithiumartiger Ionen.

Es lassen sich nun auch leicht die Ionisierungsenergien von Lithium angeben. Die erste Ionisierungsenergie ist einfach die Differenz der totalen Energien von heliumartigem Lithium und Lithium im Grundzustand,

$$E_1^{\text{ion}} = -E_{2s_{1/2}} \approx -\varepsilon_{2s_{1/2}} - E_{2s_{1/2}}^{(2)} - E_{2s_{1/2}}^{(3)} = 0.19809 \text{ a. u.} \quad (6.7)$$

Entfernt man ein weiteres Elektron, so erhält man wasserstoffartiges Lithium, dessen Grundzustandsenergie einfach durch die Einteilchenenergie des  $1s_{1/2}$ -Zustandes (2.21) und (2.22) gegeben ist.

$$E_2^{\text{ion}} = -4.50054 + 7.28021 = 2.77967 \text{ a. u.} \quad (6.8)$$

Die dritte Ionisierungsenergie ist schließlich die Grundzustandsenergie des wasserstoffartigen Systems:

$$E_3^{\text{ion}} = -4.50054 \text{ a. u.} \quad (6.9)$$

Auf dieselbe Weise erhält man auch alle weiteren in Tabelle 6.10 gezeigten Werte.

## Lithium als Ein-Loch-System

Bisher wurde Lithium als System betrachtet, in dem sich außerhalb des geschlossenen Helium-cores ein Valenzelektron im  $2s_{1/2}$ -Zustand bewegt [Beschreibung durch ein (1,0)-System]. Alternativ kann man jedoch auch ein geschlossenes Beryllium-core zugrunde legen, in dessen Feld sich ein Loch bewegt [Beschreibung durch ein (0,1)-System]. Hier sollen nun die beiden Ergebnisse verglichen werden.

Im ersten Falle ergibt sich eine Gesamtenergie von

$$\begin{aligned} E_{\text{He},v}(2s_{1/2}) &= E_{\text{He}}(Z=3) + E_{\text{He}}(2s_{1/2}) \\ &= -7.280200 - 0.198085 = -7.478285. \end{aligned}$$

Für das Beryllium-core mit einem  $2s_{1/2}$ -Loch ist die totale Energie

$$\begin{aligned} E_{\text{Be},h}(2s_{1/2}) &= E_{\text{Be}}(Z=3) - E_{\text{Be}}(2s_{1/2}) \\ &= -7.493675 + 0.016696 = -7.476979. \end{aligned}$$

Die Gesamt- und Einteilchenenergien wurden hierbei bis zur dritten Ordnung ausgewertet. Es fällt auf, dass die Abweichung der beiden Werte von einander,  $|E_{\text{He},v}(2s_{1/2}) - E_{\text{Be},h}(2s_{1/2})| = 0.001306$  etwa die Größe der Korrekturen dritter Ordnung hat. Diese verhältnismäßig große Diskrepanz kann dadurch erklärt werden, dass die hier verwendete Beschreibung des Berylliumatoms als geschlossenschaliges System eine weniger gute Näherung ist. Das rührt daher, dass im  $^1S$ -Grundzustand eine starke Mischung der  $2s$ - und  $2p$ -Zustände vorliegt. Die Behandlung von Beryllium als offenschaliges System liefert hier bessere Ergebnisse, siehe hierzu [6].

## Natrium, Kalium und Kupfer

Als Beispiele für Atome, deren Komplexität über die von Lithium hinausgeht, sollen Natrium, Kalium und Kupfer untersucht werden. Als *core*-Konfigurationen dienen hier diejenigen von Neon und Argon sowie  $[\text{Ar}] 3d^{10}$  für Kupfer. Es wurden abermals die Basisfunktionen von Malli *et al.* [11] zugrunde gelegt, wobei für Natrium, Kalium bzw. Kupfer die Basissätze  $22s 18p 18d 18f 17g 17h 16i 16j 16k$ ,  $25s 22p 20d 18f 16g 16h 14i 14j$  bzw.  $30s 25p 20d 18f 16g 14h 12i$  verwendet wurden.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 6.11 gezeigt. Auch hier zeigt sich eine recht gute Übereinstimmung mit den Literaturwerten von Johnson *et al.*, die allerdings hauptsächlich nichtrelativistisch sind. Für Kupfer jedoch liegen auch relativistische Vergleichswerte vor. Die etwas größere Abweichung bei den  $d$ -Orbitalen ist verständlich, wenn man bedenkt, dass die hier verwendeten Gauß-Funktionen für zunehmende Bahndrehimpulse und schwächere Bindungsenergien zunehmend ungenaue Lösungen liefern. Die von Johnson *et al.* benutzten sogenannten  $B$ -Spline-Basisfunktionen ermöglichen dagegen eine weitaus bessere Beschreibung der Wellenfunktionen auch für größere Kernabstände [34].

## Thallium

Zur Beschreibung der Valenzzustände von Thallium wird hier ein quecksilberartiger *core*-Zustand mit der Kernladung  $Z = 81$  zugrunde gelegt. Es wurden die gleichen Basisfunktionen verwendet, die auch schon weiter oben für Quecksilber selbst benutzt wurden. Die niedrigsten Valenzzustände und deren Korrekturen sind in Tabelle 6.12 zusammengefasst. Zu ihrer Berechnung wurden abermals die Störungsreihen (6.6) herangezogen. Da außerdem die Breit-Wechselwirkung für die Valenzzustände nur eine sehr geringe Bedeutung hat, können die erhaltenen Energien auch unmittelbar mit dem Experiment verglichen werden.

Die Energie des am *stärksten* gebundenen Valenzzustandes liefert hierbei die erste Ionisierungsenergie von Thallium,

$$E_1^{\text{ion}}(\text{Tl}) = 0.226032 \text{ a. u.} \quad (6.10)$$



$v$	$\varepsilon_v$	$E_v^{(2)}$	Summe	Literatur
Na ( $Z = 11, A = 23$ )				
$3s_{1/2}$	-0.182031	-0.005872	-0.187903	diese Arbeit
	-0.18180	-0.00586	-0.18766	[24] (nichtrelativistisch)
$3p_{1/2}$	-0.109324	-0.001806	-0.111130	diese Arbeit
$3p_{3/2}$	-0.109249	-0.001798	-0.111047	diese Arbeit
	-0.10944	-0.00178	-0.11122	[24] (nichtrelativistisch)
$3d_{3/2}$	-0.051423	-0.000335	-0.051758	diese Arbeit
$3d_{5/2}$	-0.051423	-0.000335	-0.051758	diese Arbeit
	-0.05567	-0.00023	-0.05590	[24] (nichtrelativistisch)
K ( $Z = 19, A = 39$ )				
$4s_{1/2}$	-0.147450	-0.012446	-0.159896	diese Arbeit
	-0.14695	-0.01233	-0.15928	[24] (nichtrelativistisch)
$4p_{1/2}$	-0.095126	-0.004821	-0.099947	diese Arbeit
$4p_{3/2}$	-0.094900	-0.004767	-0.099667	diese Arbeit
	-0.09555	-0.00459	-0.10014	[24] (nichtrelativistisch)
$3d_{3/2}$	-0.054998	-0.003786	-0.058784	diese Arbeit
$3d_{5/2}$	-0.055015	-0.003784	-0.058799	diese Arbeit
	-0.05812	-0.00282	-0.06094	[24] (nichtrelativistisch)
Cu ( $Z = 29, A = 63$ )				
$4s_{1/2}$	-0.238305	-0.034052	-0.272357	diese Arbeit
	-0.23830	-0.03540	-0.27370	[33]
	-0.23285	-0.03310	-0.26595	[24] (nichtrelativistisch)
$4p_{1/2}$	-0.124055	-0.012126	-0.136181	diese Arbeit
	-0.12410	-0.01244	-0.13654	[33]
$4p_{3/2}$	-0.123297	-0.011777	-0.135074	diese Arbeit
	-0.12334	-0.01205	-0.13539	[33]
	-0.12286	-0.01154	-0.13440	[24] (nichtrelativistisch)
$4d_{3/2}$	-0.050503	-0.001059	-0.051562	diese Arbeit
$4d_{5/2}$	-0.050464	-0.001037	-0.051501	diese Arbeit
	-0.05508	-0.00070	-0.05578	[24] (nichtrelativistisch)

Tabelle 6.11: Einteilchenenergien der Valenzzustände von Natrium, Kalium und Kupfer.

$v$	$\varepsilon_v$	$E_v^{(2)}$	Summe
$6p_{1/2}$	-0.199677	-0.026355	-0.226032*
$6p_{3/2}$	-0.166928	-0.025968	-0.192896
$7s_{1/2}$	-0.094014	-0.008602	-0.102616
$6d_{5/2}$	-0.051048	-0.004578	-0.055626
$6d_{3/2}$	-0.051407	-0.003144	-0.054551
$5f_{5/2}$	-0.012663	-0.001520	-0.014183
$5f_{7/2}$	-0.012669	-0.001513	-0.014182

Tabelle 6.12: Einteilchenenergien der Valenzzustände von Thallium ( $Z = 81$ ,  $A = 204$ ). Der niedrigste Zustand ist mit einem \* gekennzeichnet.

$v$	$\varepsilon_v$	$E_v^{(2)}$	Summe
$6s_{1/2}$	-0.689514	-0.056658	-0.746171*
$5d_{5/2}$	-1.073293	+0.053450	-1.019843
$5d_{3/2}$	-1.161202	+0.062050	-1.099152
$5p_{3/2}$	-3.484407	+0.706417	-2.777990
$5p_{1/2}$	-4.251587	+0.251397	-4.000184
$4f_{7/2}$	-5.281634	+0.675958	-4.605675
$4f_{5/2}$	-5.457626	+0.744523	-4.713103

Tabelle 6.13: Einteilchenenergien der Lochzustände von quecksilberartigem Thallium ( $Z = 81$ ,  $A = 204$ ). Der am schwächsten gebundene Zustand ist mit einem \* gekennzeichnet.

Zum Vergleich findet man beispielsweise in [32] hierfür den Wert 0.2245 a. u. Die kleine Abweichung kann dabei zum einen dadurch erklärt werden, dass keine Effekte dritter und höherer Ordnung berücksichtigt wurden. Andererseits würde auch eine Erhöhung der Anzahl der Basisfunktionen noch eine kleine Änderung liefern, was jedoch den Rechenaufwand sehr stark erhöhen würde.

Tabelle 6.13 zeigt weiterhin die Einteilchenenergien der Lochzustände in quecksilberartigem Thallium  $Tl^+$ . Zu ihrer Berechnung wurde die Störungsentwicklung eines  $(0, 1)$ -Systems verwendet. Für dieses Ion ist die Ionisierungsenergie durch die Einteilchenenergie des am *schwächsten* gebundenen Zustandes gegeben,

$$E_2^{\text{ion}}(Tl) = 0.746171 \text{ a. u.} \quad (6.11)$$

Der Literaturwert hierfür ist ebenfalls in [32] enthalten, und er beträgt 0.7507 a. u.

$v$	$\varepsilon_v$	$E_v^{(2)}$	Summe
$7p_{1/2}$	-0.251789	-0.021893	-0.277682*
$7p_{3/2}$	-0.143900	-0.025893	-0.169793
$8s_{1/2}$	-0.099806	-0.008886	-0.108692
$7d_{5/2}$	-0.049262	-0.003965	-0.053227
$7d_{3/2}$	-0.050054	-0.003095	-0.053149
$6f_{7/2}$	-0.012682	-0.001503	-0.014185
$6f_{5/2}$	-0.012661	-0.001506	-0.014167

Tabelle 6.14: Einteilchenenergien der Valenzzustände von Ununtrium ( $Z = 113$ ,  $A = 284$ ). Der niedrigste Zustand ist mit einem \* gekennzeichnet.

### Element 113 (Ununtrium) und Element 119 (Ununennium)

Die gute Übereinstimmung der Ionisierungsenergien für Thallium ermutigt nun zur Anwendung derselben Theorie auf Atome noch höherer Kernladungszahl. Für die Elemente 113 und 119 soll dies hier geschehen. In beiden Fällen wurde eine  $(32s\ 32p\ 32d\ 25f\ 20g\ 20h\ 18i\ 16j)$ -Basis von Gaußfunktionen aus [11] zugrunde gelegt. Für das Element 113 wurde die Kernmasse  $A = 284$ , für das Element 119 lediglich ein Schätzwert von  $A = 300$  benutzt. Als Kernmodell wurde aufgrund der hohen Kernmasse eine Fermische Ladungsverteilung mit den in Abschnitt 2.2.3 gezeigten Parametern gewählt, siehe hierzu auch [35].

$v$	$\varepsilon_v$	$E_v^{(2)}$	Summe
$8s_{1/2}$	-0.153016	-0.028504	-0.181519*
$8p_{1/2}$	-0.090865	-0.010098	-0.100963
$8p_{3/2}$	-0.072688	-0.007711	-0.080398
$7d_{5/2}$	-0.061239	-0.012498	-0.073737
$7d_{3/2}$	-0.059321	-0.012854	-0.072174
$6f_{7/2}$	-0.013126	-0.003070	-0.016196
$6f_{5/2}$	-0.013004	-0.001891	-0.014895

Tabelle 6.15: Einteilchenenergien der Valenzzustände von Ununennium ( $Z = 119$ ,  $A = 300$ ). Der niedrigste Zustand ist mit einem \* gekennzeichnet.

Abermals wurden die Einteilchenenergien eines Valenzelektrons mit 112 bzw. 118 *core*-Elektronen und deren Störungen zweiter Ordnung berechnet. Die Ergebnisse zeigen die Tabellen 6.14 und 6.15, wobei der jeweils am stärksten gebundene Zustand mit einem \* markiert wurde. Die Ionisierungsenergie ist dann das Negative dieses Wertes. Für Ununtrium beträgt sie

$$E_1^{\text{ion}}(113) = 0.277682 \text{ a. u.} = 7.55611 \text{ eV.} \quad (6.12)$$

$v$	$\varepsilon_v$	$E_v^{(2)}$	Summe
$7p_{3/2}$	-0.627877	-0.033641	-0.661517*
$7p_{1/2}$	-1.152280	+0.039187	-1.113093
$7s_{1/2}$	-1.760574	+0.188360	-1.572214
$6d_{5/2}$	-2.006131	+0.074099	-1.932032
$6d_{3/2}$	-2.305020	+0.145516	-2.159505
$5f_{7/2}$	-7.028148	+0.438711	-6.589437
$5f_{5/2}$	-7.423189	+0.439726	-6.983463

Tabelle 6.16: Einteilchenenergien der Lochzustände von  $119^+$  ( $Z = 119$ ,  $A = 293$ ). Der am schwächsten gebundene Zustand ist mit einem \* gekennzeichnet.

In [36] findet man den (ebenfalls nur rechnerisch bestimmten) Wert von 7.306 eV, wobei der Effekt der Breitschen Wechselwirkung berücksichtigt wurde. Er beträgt allerdings nur etwa 0.04 eV.

Die Ionisierungsenergie von Element 119 ist weiterhin

$$E_1^{\text{ion}}(119) = 0.181519 \text{ a. u.} = 4.93939 \text{ eV}, \quad (6.13)$$

wofür allerdings kein Literaturwert zum Vergleich existiert.

Wie auch schon für Thallium kann man die zweite Ionisierungsenergie bestimmen, indem man den am schwächsten gebundenen *core*-Zustand sucht. Dies wurde für das Element 119 in Tabelle 6.16 und für das Element 118 in Tabelle 6.17 durchgeführt. Man findet so

$$E_2^{\text{ion}}(119) = 0.661517 \text{ a. u.} = 18.0008 \text{ eV} \quad (6.14)$$

und

$$E_1^{\text{ion}}(118) = 0.334408 \text{ a. u.} = 9.09971 \text{ eV}. \quad (6.15)$$

$v$	$\varepsilon_v$	$E_v^{(2)}$	Summe
$7p_{3/2}$	-0.305627	-0.028781	-0.334408*
$7p_{1/2}$	-0.739466	+0.047274	-0.692192
$7s_{1/2}$	-1.297006	+0.122838	-1.174167
$6d_{5/2}$	-1.492966	+0.089913	-1.403052
$6d_{3/2}$	-1.763958	+0.132277	-1.631681
$5f_{7/2}$	-6.141397	+0.426360	-5.715037
$5f_{5/2}$	-6.511719	+0.461041	-6.050679

Tabelle 6.17: Einteilchenenergien der Lochzustände von Ununoctium ( $Z = 118$ ,  $A = 293$ ). Der am schwächsten gebundene Zustand ist mit einem \* gekennzeichnet.



# Kapitel 7

## Ausblick und Zusammenfassung

### Ausblick

Abschließend darf es nicht versäumt werden zu erwähnen, dass in der hier vorliegenden Arbeit stets Korrekturen zur totalen Energie berechnet wurden, welche die instantane Coulomb-Wechselwirkung berücksichtigen. Um mit Experimenten vergleichbare Werte zu erhalten, muss man jedoch noch weitere Beiträge untersuchen, die in diesem Abschnitt kurz aufgezählt werden sollen.

Die mit Hilfe der Dirac–Hartree–Fock-Gleichungen (3.13) mit einem entsprechenden Kernpotential (siehe Abschnitt 2.2) bestimmten Wellenfunktionen beinhalten alle relevanten *Einteilchenbeiträge* der Elektronenhülle, insbesondere die in nichtrelativistischen Modellen als Störung berücksichtigte Spin–Bahn-Wechselwirkung. Weitere Beiträge sind:

- **Breit-Wechselwirkung.** Die frequenzabhängige oder transversale Breit-Wechselwirkung

$$\hat{g}_B^\omega = \frac{\boldsymbol{\alpha}_1 \cdot \boldsymbol{\alpha}_2}{r_{12}} + (\boldsymbol{\alpha}_1 \cdot \boldsymbol{\nabla}_1) (\boldsymbol{\alpha}_2 \cdot \boldsymbol{\nabla}_2) \frac{\cos(\omega r_{12} - 1)}{\omega^2 r_{12}} \quad (7.1)$$

beinhaltet, wie man an deren Struktur erkennt, die Spin–Spin- und Spin–Bahn-Wechselwirkungen der Elektronen *untereinander*, was insbesondere bei großer Elektronenzahl zu nicht vernachlässigbaren Auswirkungen in den Einteilchenenergien und der Gesamtenergie führt. {Laut [11] beträgt etwa die Verschiebung des  $1s_{1/2}$ -Niveaus für Nobelium ( $Z = 102$ ) etwa 25.8 Hartree nach oben.} Wegen ihrer Größe für schwere Atome ist es deshalb vorteilhaft, diese Wechselwirkung schon in den selbstkonsistenten Dirac–Fock-Zyklus mit einzubeziehen (siehe beispielsweise [37]) und später weiterhin im Rahmen der Störungstheorie gleichberechtigt mit der Coulomb-Wechselwirkung zu behandeln. Weitere Details sind etwa in [38, 39] zu finden.

- **Kernmitbewegung und Massenspolarisation.** Die endliche Masse  $M$  des Atomkerns kann teilweise durch die Transformation ins Schwerpunktsystem mit Hilfe einer reduzierten Elektronenmasse, was zu relativen Energiekorrekturen der Größenordnung  $-m_e/(M + m_e)$  führt, und teilweise störungstheoretisch durch die Massenspolarisation

$$\Delta H = \frac{1}{M} \sum_{i,j,k,l} \langle ij | \hat{\mathbf{p}}_1 \cdot \hat{\mathbf{p}}_2 | lk \rangle \hat{a}_i^+ \hat{a}_j^+ \hat{a}_k \hat{a}_l \quad (7.2)$$

mitgenommen werden.

- **Strahlungskorrekturen.** Die QED-Beiträge der Selbstenergie und Vakuumpolarisation sind besonders bei hochgeladenen Ionen mit wenig Elektronen relevant.
- **Hyperfeinstruktur.** Die Wechselwirkung zwischen einem nichtverschwindenden magnetischen Moment des Atomkerns und der Elektronenhülle führt zu geringfügigen Energieverschiebungen.
- **Zustände negativer Energie.** Die beim *no-pair*-Hamiltonoperator ausgeschlossenen Zustände des negativen Energiespektrums führen nur bei Ionen mit hoher Kernladungszahl  $Z$  zu nennenswerten Korrekturen.

Um zukünftig genauere Lösungen der Dirac-Fock-Gleichungen – besonders für höher angeregte Zustände – zu erhalten, wird es nötig sein, bessere Basisfunktionen zu verwenden. Eine sehr flexible Möglichkeit bieten hierzu *B*-Splines, die bereits von Johnson *et al.* [34] in die Atomphysik eingeführt wurden. Sie beschreiben nicht nur den kernnahen Anteil der Wellenfunktionen sehr gut, sondern auch die Außenbereiche können aufgrund ihrer stückweisen Definition hinreichend genau beschrieben werden.



## Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde gezeigt, wie mit Hilfe der atomaren Vielteilchenstörungstheorie totale Energien und auch Anregungsenergien von Atomen und Ionen berechnet werden können. Dabei war es zunächst erforderlich, die Störungsreihen mit Hilfe computeralgebraischer Methoden herzuleiten. Dies wurde für geschlossenschalige Systeme und Systeme mit einem aktiven Elektron bzw. Loch bis zur vierten Ordnung durchgeführt, wobei die entsprechenden Terme aufgrund ihrer großen Anzahl hier nicht wiedergegeben werden konnten.

Als nächster Schritt folgte die analytische Winkelreduktion unter Anwendung des Maple-Programmpaketes RACA, was für diesen Zwecke entsprechend angepasst und weiterentwickelt wurde. Erst hier wurde von der Kugelsymmetrie des atomaren Referenzzustandes Gebrauch gemacht. Eine erhebliche Vereinfachung der Störungsterme war die Folge.

Der zweite Teil dieser Arbeit befasst sich mit der numerischen Auswertung der bisher rein analytisch behandelten Störungsreihen. Dazu wurde, aufbauend auf dem Fortran-Programmpaket RATIP (siehe z. B. [40, 41]), ein Dirac-Fock-Programm für geschlossenschalige Systeme entwickelt, welches auf der in Kapitel 3 dargestellten Matrix-Dirac-Fock-Methode beruht. Innerhalb dieser Umgebung war es nun möglich, die Störungsterme numerisch auszuwerten. Dabei zeigte sich schnell, dass dies nur dann in einem angemessenen Zeitrahmen stattfinden kann, wenn die radialen Integrale  $X^k$  im Hauptspeicher des Computers gehalten werden. Wegen der sehr hohen Anzahl dieser Integrale stellte dies auch hohe Ansprüche an die verwendete Hardware. Das war auch insbesondere der Grund dafür, dass die Korrekturen dritter Ordnung nur teilweise und die vierter Ordnung gar nicht berechnet werden konnten.

Schließlich wurden die Korrelationsenergien He-artiger Systeme sowie von Neon, Argon und Quecksilber berechnet und mit Literaturwerten verglichen. Außerdem wurden noch Li-artige Systeme, Natrium, Kalium und Thallium untersucht, wobei hier die niedrigsten Zustände des Valenzelektrons betrachtet wurden. Die Ionisierungsenergien der superschweren Elemente 113 und 119 bilden den Abschluss dieser Arbeit.



# Anhang A

## Wignersche $3j$ -Symbole

### Summenregeln

Bei der Winkelreduktion von Störungsreihen tauchen immer wieder Summen über  $3j$ -Symbole auf, die auf eine bestimmte Weise zyklisch miteinander verbunden sind. Durch bestimmte Summenregeln (sogenannte *loop rules*, vgl. [21]) können diese Ausdrücke vereinfacht werden, so dass die Anzahl der  $3j$ -Symbole stets abnimmt. Auf diese Weise ist es möglich, die  $m$ -Abhängigkeit der Störungsreihen zu eliminieren. Die wichtigsten Regeln sollen hier noch einmal kurz zusammengestellt werden (siehe [15], Kapitel 12).

### Ein $3j$ -Symbol

$$\sum_{m_a} (-1)^{j_a - m_a} \begin{pmatrix} j_a & j_a & j_b \\ m_a & -m_a & m_b \end{pmatrix} = (2j_a + 1) \delta_{j_b 0} \delta_{m_b 0}. \quad (\text{A.1})$$

### Zwei $3j$ -Symbole

$$\sum_{m_a, m_b} (-1)^{j_a - m_a + j_b - m_b} \begin{pmatrix} j_c & j_a & j_b \\ -m_c & m_a & m_b \end{pmatrix} \begin{pmatrix} j_a & j_b & j_d \\ -m_a & -m_b & m_d \end{pmatrix} = \frac{(-1)^{j_c + m_c}}{2j_c + 1} \delta(j_c, j_a, j_b) \delta j_c j_d \delta_{m_c m_d}. \quad (\text{A.2})$$

### Drei 3j-Symbole

$$\sum_{m_a, m_b, m_c} (-1)^{j_a - m_a + j_b - m_b + j_c - m_c} \begin{pmatrix} j_a & j_d & j_b \\ m_a & m_d & -m_b \end{pmatrix} \begin{pmatrix} j_b & j_e & j_c \\ m_b & m_e & -m_c \end{pmatrix} \times \\ \times \begin{pmatrix} j_c & j_f & j_a \\ m_c & m_f & -m_a \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} j_d & j_e & j_f \\ -m_d & -m_e & -m_f \end{pmatrix} \begin{Bmatrix} j_d & j_e & j_f \\ j_c & j_a & j_b \end{Bmatrix}. \quad (\text{A.3})$$

### Vier 3j-Symbole

$$\sum_{m_a, m_b, m_c, m_d} (-1)^{j_a - m_a + j_b - m_b + j_c - m_c + j_d - m_d} \begin{pmatrix} j_a & j_e & j_b \\ m_a & m_e & -m_b \end{pmatrix} \times \\ \times \begin{pmatrix} j_b & j_f & j_c \\ m_b & m_f & -m_c \end{pmatrix} \begin{pmatrix} j_c & j_g & j_d \\ m_c & m_g & -m_d \end{pmatrix} \begin{pmatrix} j_d & j_h & j_a \\ m_d & m_h & -m_a \end{pmatrix} \\ = (-1)^{j_d - j_e - j_h - j_b} \sum_{k, q} (-1)^{k-q} (2k+1) \begin{pmatrix} j_e & k & j_h \\ m_e & -q & m_h \end{pmatrix} \begin{pmatrix} j_f & k & j_g \\ m_f & q & m_g \end{pmatrix} \times \\ \times \begin{Bmatrix} j_e & k & j_h \\ j_d & j_a & j_b \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} j_f & k & j_g \\ j_d & j_c & j_b \end{Bmatrix}. \quad (\text{A.4})$$

# Literaturverzeichnis

- [1] A. S. Dawydow, *Quantenmechanik*, (Johann Ambrosius Barth, Leipzig, Berlin, Heidelberg, 1992).
- [2] J. Eichler and W. E. Meyerhof, *Relativistic Atomic Collisions*, (Academic Press Inc., London, 1995).
- [3] L. Visscher and K. G. Dyall, *Dirac–Fock atomic electronic structure calculations using different nuclear charge distributions*, *At. Data Nucl. Data Tables* **67**, 207 (1997).
- [4] L. D. Landau und E. M. Lifschitz, *Lehrbuch der Theoretischen Physik, Band 4: Quantenelektrodynamik*, (Akademie-Verlag, Berlin, 1991).
- [5] Albert Messiah, *Quantenmechanik, Band 2*, (Walter de Gruyter, Berlin, New York, 1990).
- [6] I. Lindgren and J. Morrison, *Atomic Many-Body Theory*, 2nd ed. (Springer, Berlin, 1986).
- [7] I. P. Grant, *Relativistic Atomic Structure in Atomic, Molecular, & Optical Physics Handbook*, edited by Gordon W. F. Drake, 258 (AIP Press, Woodbury, 1996).
- [8] H. M. Quiney, I. P. Grant, and S. Wilson, *The Dirac equation in the algebraic approximation. V. Self-consistent field studies including the Breit interaction*, *J. Phys.* **B 20**, 1413 (1987).
- [9] G. E. Brown and D. G. Ravenhall, *On the interaction of two electrons*, *Proc. Roy. Soc.* **A208**, 552 (1951).
- [10] I. P. Grant, *Variational methods for Dirac wave equations*, *J. Phys.* **B 19**, 3187 (1986).
- [11] G. L. Malli, A. B. F. Da Silva, and Y. Ishikawa, *Universal Gaussian basis set for accurate ab initio relativistic Dirac–Fock calculations*, *Phys. Rev.* **A 47**, 143 (1993).

- [12] M. W. Schmidt and K. Ruedenberg, *Effective convergence to complete orbital basis and to the atomic Hartree–Fock limit through systematic sequences of Gaussian primitives*, J. Chem. Phys. **71**, 3951 (1979).
- [13] S. Weinberg, *The Quantum Theory of Fields, Volume I: Foundation*, (Cambridge University Press, Cambridge, 1995).
- [14] S. Fritzsche, *Relativistische Theorie offenschaliger Atome*, (Kassel University Press, Kassel, 1998).
- [15] D. A. Varshalovich, A. N. Moskalev, V. K. Khersonskii, *Quantum Theory of Angular Momentum*, (World Scientific, Singapore, 1988).
- [16] G. Breit, *The fine-structure of helium as a test of the spin interactions of two electrons*, Phys. Rev. **36**, 383 (1930).
- [17] G. Breit, *Dirac’s equation and the spin–spin interactions of two electrons*, Phys. Rev. **39**, 616 (1932).
- [18] H. A. Bethe and E. E. Salpeter, *Quantum Mechanics of One- and Two-Electron Atoms*, (Springer-Verlag, Berlin, 1957).
- [19] S. Fritzsche, *Maple procedures for the coupling of angular momenta, I. Data structures and numerical computations*, Comput. Phys. Commun. **102**, 51 (1997).
- [20] S. Fritzsche, S. Varga, D. Geschke, B. Fricke, *Maple procedures for the coupling of angular momenta, II. Sum rule evaluation*, Comput. Phys. Commun. **111**, 167 (1998).
- [21] S. Fritzsche, T. Inghoff, T. Bastug, M. Tomaselli, *Maple procedures for the coupling of angular momenta, V. Recoupling coefficients*, Comput. Phys. Commun. **139**, 314 (2001).
- [22] Y. Ishikawa and K. Koc, *Relativistic many-body perturbation theory based on the no-pair Dirac-Coulomb-Breit Hamiltonian: Relativistic correlation energies for the noble-gas sequence through Rn ( $Z = 86$ ), the group-IIB atoms through Hg, and the ions of the Ne isoelectronic sequence*, Phys. Rev. **A 50**, 4733 (1994).
- [23] W. R. Johnson, S. A. Blundell, and J. Sapirstein, *Many-body perturbation-theory calculations of energy levels along the lithium isoelectronic sequence*, Phys. Rev. **A 37**, 2764 (1988).
- [24] W. R. Johnson, *Lectures on Atomic Physics*, (2002).

- [25] Y. Ishikawa, *Relativistic Dirac-Dock and many-body perturbation calculations on He, He-like ions, Ne, and Ar*, Phys. Rev. **A 42**, 1142 (1990).
- [26] K. Jankowski and P. Malinowski, *Application of symmetry-adapted pair functions in atomic structure calculations: A variational-perturbation treatment of the Ne atom*, Phys. Rev. **A 21**, 45 (1980).
- [27] I. Lindgren and S. Salomonson, Phys. Scr. **21**, 335 (1980).
- [28] W. R. Johnson, K. T. Cheng, and M. H. Chen, *Accurate Relativistic Calculations Including QED Contributions for Few-Electron Systems*, in Relativistic Electronic Structure Theory: Part 2. Applications (Theoretical and Computational Chemistry 14), edited by Peter Schwerdtfeger, Chap. 3, (Elsevier, 2004).
- [29] W. R. Johnson, *Relativistic Many-Body Theory Applied to Highly-Charged Ions in Many-body Theory of Atomic Structure and Photoionization*, edited by T.-N. Chang, (World Scientific, Singapore, 1993).
- [30] S. Madzunkov, E. Lindroth, N. Eklöv, M. Tokman, A. Paál, and R. Schuch, *QED effects in lithiumlike krypton*, Phys. Rev. **A 65**, 032505 (2002).
- [31] S. A. Blundell, W. R. Johnson, and J. Sapirstein, *Improved many-body perturbation-theory calculations of the  $n = 2$  states of lithiumlike uranium*, Phys. Rev. **A 41**, 1698 (1990).
- [32] <http://www.webelements.com>
- [33] W. R. Johnson, S. A. Blundell, and J. Sapirstein, *Many-body perturbation-theory calculations of energy levels along the copper isoelectronic sequence*, Phys. Rev. **A 42**, 1087 (1990).
- [34] W. R. Johnson, S. A. Blundell, and J. Sapirstein, *Finite basis sets for the Dirac equation constructed from B Splines*, Phys. Rev. **A 37**, 307 (1988).
- [35] F. A. Parpia and A. K. Mohanty, *Relativistic basis-set calculations for atoms with Fermi nuclei*, Phys. Rev. **A 46**, 3735 (1992).
- [36] E. Eliav, U. Kaldor, Y. Ishikawa, M. Seth, and P. Pyykkö, *Calculated energy levels of thallium and eka-thallium (element 113)*, Phys. Rev. **A 53**, 3926 (1996).
- [37] Y. Ishikawa, H. M. Quiney, and G. L. Malli, *Dirac-Fock-Breit self-consistent-field method: Gaussian basis-set calculations on many-electron atoms*, Phys. Rev. **A 43**, 3270 (1991).

- [38] I. P. Grant and N. C. Pyper, *Breit interaction in multi-configuration relativistic atomic calculations*, J. Phys. B **9**, 761 (1976).
- [39] I. P. Grant and B. J. McKenzie, *The transverse electron–electron interaction in atomic structure calculations*, J. Phys. B **13**, 2671 (1980).
- [40] S. Fritzsche, *RATIP – a toolbox for studying the properties of open-shell atoms and ions*, J. Elec. Spec. Rel. Phen. **114–116**, 1155 (2001).
- [41] S. Fritzsche, *UTILITIES for the RATIP package*, Comput. Phys. Commun. **141**, 163 (2001).



# Register

- N*-Elektronen-Dirac-Gleichung, 16
- no-pair*-Hamiltonoperator, 22
  
- Adjunktion, 9
- Antikommutatoren von Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren, 44
- Apex-Programmpaket, 51, 55
- Argon, 66
- atomare Einheiten, 6
  
- Basisentwicklung, 20
- Breit-Wechselwirkung, 54, 77
- Brillouin–Wignersche Störungsentwicklung, 31
  
- Coulomb-Wechselwirkung, 53
  
- Dirac–Fock-Gleichungen, 19
- Dirac–Fock-Potential, 19
  
- effektive Wechselwirkungsstärke, 53
- effektiver Hamiltonoperator, 42
- effektives Potential, 47
- Element 113, 73
- Element 119, 73
- Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren, 43, 44
  
- Fermischer Kern, 13
- Feshbach-Operator, 35
- Fock-Matrix, 20
  
- G-Spinoren, 23
- Gaußscher Kern, 12
  
- heliumartige Ionen, 60
- homogener Kern, 12
  
- intermediäre Normierung, 30
- Iterationsverfahren, 25
  
- Kalium, 70
- kinetische Balance, 20, 22
- Klein–Gordon–Schrödinger-Gleichung, 5
- Kontinuitätsgleichung, 5
- Korrelation, 27
- Korrelationsenergie, 34
- Korrelationsfunktion, 30
- Korrelationsoperator, 39, 40
- Kupfer, 70
  
- lithiumartige Ionen, 66
  
- Matrix-Dirac–Fock-Gleichungen, 20
- Matrixelemente von Operatoren, 17
- Methode des selbstkonsistenten Feldes, 19
- mittlerer quadratischer Kernradius, 11
- Modellfunktion, 38
- Modellraum, 37
  
- Natrium, 70
- Neon, 65
- normalgeordnetes Produkt, 45
  
- Pauli-Matrizen, 7
- Projektionsoperator, 29
- punktförmiger Kern, 11
  
- Quecksilber, 66
  
- Racah-Algebra, 53
- Racah-Programmpaket, 55, 56
- radiale Dirac–Fock-Gleichungen, 19

radiale Dirac-Gleichung, 10  
Rayleigh–Schrödinger-Störungstheorie,  
36  
Resolvente, 30  
  
S-Spinoren, 24  
Schrödinger-Gleichung, 5  
Spektraldarstellung der Resolvente, 31  
Spinorgrenzwerttheorem, 22  
Spinorkugelfunktionen, 8  
  
temperierte Basissätze, 24  
Thallium, 70  
  
Vakuumzustand, 43  
Variationsprinzip, 16  
verallgemeinerte Bloch-Gleichung, 40  
  
Wahrscheinlichkeitsdichte, 5, 6  
Wahrscheinlichkeitsstromdichte, 5  
Wasserstoffatom, 7  
Wellenoperator, 32, 38  
Wigner–Eckart-Theorem, 52  
  
zeitabhängige Dirac-Gleichung, 7  
zeitunabhängige Dirac-Gleichung, 7  
Zentralfeldnäherung, 19  
zweite Quantisierung, 43

# Danksagung

Zunächst möchte ich dem Kuratorium des Otto-Braun-Fonds danken, das die finanzielle Unterstützung meiner Arbeit für eine Dauer von zwei Jahren ermöglicht hat.

Außerdem danke Herrn PD Dr. Stephan Fritzsche, der mir die ausgezeichneten Grundgerüste der hier verwendeten Computerprogramme zur Verfügung gestellt hat und es stets verstand, die richtigen Fragen zu stellen.

Herrn Prof. Dr. Burkhard Fricke ist es zu verdanken, dass diese Arbeit schließlich ein Ende gefunden hat. Insbesondere möchte ich auch die guten Arbeitsbedingungen und die angenehme Atmosphäre in der Arbeitsgruppe „Theoretische Physik“ erwähnen.

Herrn Dr. Wolf-Dieter Sepp danke ich für die vielen hilfreichen Diskussionen und das Aufzeigen wichtiger und nützlicher Details.

Ich danke ferner Frau Andrea Wecker, Herrn Dr. Josef Anton sowie Herrn Dr. Wolf-Dieter Sepp für das kritische Lesen des Manuskriptes, so dass sicher nicht alle, aber vielleicht die schwerwiegendsten Fehler vermieden werden konnten.

Schließlich möchte ich noch besonders Herrn Dr. Josef Anton für seine Hilfsbereitschaft und Geduld danken.



# Lebenslauf

Name: Inghoff  
Vorname: Thorsten  
geboren am: 12. 06. 1975  
geboren in: Kassel  
Anschrift: Raiffeisenstraße 28  
34355 Staufenberg  
Telefon: 05543/1774  
Eltern: Dietmar und Irene Inghoff, geb. Steinbach

Schulbesuche: 1981–1985 Grundschule Landwehrhagen  
1985–1994 Engelsburg-Gymnasium Kassel mit Abschluß Abitur

Grundwehrdienst: 01. 07. 1994–30. 06. 1995 in Wolfhagen

seit 01. 10. 1995 Studium der Physik an der Universität Gesamthochschule Kassel  
Mai 2000 Diplom-Abschluß über „Winkelreduktion von Ein- und Vielteilchenmatrixelementen unter Verwendung computeralgebraischer Methoden“ mit der Gesamtnote „sehr gut“



Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Dissertation selbständig und ohne unerlaubte Hilfe angefertigt und andere als die in der Dissertation angegebenen Hilfsmittel nicht benutzt habe. Alle Stellen, die wörtlich oder sinngemäß aus veröffentlichten oder unveröffentlichten Schriften entnommen sind, habe ich als solche kenntlich gemacht. Kein Teil dieser Arbeit ist in einem anderen Promotions- oder Habilitationsverfahren verwendet worden.