TOTALA ENERGIER FÖR SYSTEM AV FLERA ELEKTRONER.

Inledning.

Inom de flesta kurserna i fysik på grundutbildningen diskuterar man antingen fysik för enstaka partiklar eller fysik för väldigt många partiklar. I det senare fallet ger man i allmänhet en termodynamisk beskrivning i termer av systemets makroskopiska variabler som tex. tryck, volym, etc.. Ändå är det klart att väldigt många system av intresse som tex. atomer, molekyler och fasta ämnen innehåller alltifrån få partiklar till väldigt många partiklar. Vidare är det klart, att när det gäller nästan all fysik som är relevant för våra vardagliga liv, så utgöres partiklarna ifråga av elektroner som vi vet växelverkar mycket starkt via Coulombs lag. Ändå är det så, att vi ofta lyckas få ganska bra kvalitativa och ibland tom. kvantitativa beskrivningar av olika fenomen genom att betrakta elektronerna som oberoende partiklar, som ej känner av varandra. Ibland kan denna beskrivning avsevärt förfinas genom att låta varje elektron känna av övriga partiklar genom någon medelpotential, men det är mera sällan, som våra fysikaliska modeller tar hänsyn till den direkta kraften mellan enskilda elektroner. Vi skall på dessa få sidor försöka ge en liten bakgrund till varför ofta enkla modeller i många fall kan fungera så bra.

Vi börjar här med lite repetition från kursen fys023 i fasta tillståndets fysik. I denna kurs beräknade vi den resulterande strömmen genom en metall, som utsättes för ett homogent och isotropt elektriskt växelfält. Detta fält leder till, att elektronerna accelererar och därmed ger upphov till en strömtäthet **j** i metallen. Om elektronerna inte möter något hinder, kommer accelerationen att fortsätta hur länge som helst och strömtätheten, som är proportionell mot hastigheten, kommer att växa över alla gränser. Eftersom detta klart strider mot våra vardagliga erfarenheter, antog vi att elektronerna med en viss sannolikhet per tidsenhet kolliderar mot några hinder. Vid en en sådan kollision sprids elektronen med lika sannolikhet i alla riktningar, varvid dess bidrag till strömmen upphör. Därefter börjar den just spridda elektronen att återigen accelerera, och förloppet återupprepas. Med hjälp av den kända kraftverkan på en laddad partikel i ett elektriskt fält, Newtons ekvation för accelerationens proportionalitet mot den drivande kraften samt en bromsande friktionskraft från de upprepade kollisionerna lyckades vi härleda det lineära sambandet

$$\mathbf{j} = \sigma(\omega) \cdot \mathbf{E}$$

mellan strömtätheten **j** och det elektriska fältet **E**. Sambandet kallas allmänt Ohms lag. Proportionalitetskonstanten $\sigma(\omega)$ är materialets växelströmskonduktivitet vilken har formen

$$\sigma(\omega) = \frac{\sigma_o}{1 - i\omega\tau}$$

i termer av likströmskonduktiviteten σ_o given av

$$\sigma_o = \frac{e^2 n\tau}{m}$$

där e, m och n i tur och ordning är elektronernas laddning, massa och täthet, och där τ

är medeltiden mellan succesiva kollisioner. Den i detta sammanhang så viktiga lärdomen var, vad som orsakade kollisionerna som ledde till Ohms lag ovan - eller rättare sagt vad som inte orsakade dem. Det var nämligen inte, som man skulle kunnat tro, de andra elektronerna med samma laddning. Inte heller var det de positivt laddade jonerna på regelbundna positioner i gittret i vilket elektronerna far omkring. Istället utgjordes spridarna av joner, som avvek från regelbundna positioner tex. på grund av att de vibrerade, dvs. fononer, eller att de satt på fel ställen eller var av fel slag, så kallade föroreningar. Jonernas starka attraktiva inverkan på elektronerna liksom de övriga elektronernas starka repulsiva inverkan tillmättes inte någon betydelse. Det första av dessa antaganden gav vi följande förklaring:

1. I ett regelbundet gitter är lösningarna till Schrödingerekvationen Bloch-vågor, som utgöres av planvågor, som redan "knycklats till" dvs. anpassat sig till närvaron av jonerna. Elektronerna befinner sig i dessa Bloch-tillstånd, och det pålagda fältet **E** orsakar endast att elektronerna "hoppar" mellan sådana Bloch-tillstånd, som alla "rör sig" obehindrat genom kristallen.

Det andra av dessa påståenden gavs en något luddigare förklaring. Vi sade att:

2. När två elektroner med samma spinn kommer varandra nära i rummet, måste elektronernas totala vågfunktion gå mot noll på grund av symmetriseringspostulatet - Pauli principen. Dessutom repellerar elektronerna varandra kraftigt på grund av Coulomb växelverkan. Detta gör att vågfunktionen för många elektroner blir sådan, att sannolikheten för att hitta en annan elektron i närheten av en första elektron på ett visst ställe, blir mindre än vad som antyds av elektrontätheten där. Varje elektron gräver således en "grop" i elektrontätheten kring sig själv. Denna avsaknad av elektroner kring en given elektron svarar således mot, att varje elektron omger sig med en positiv laddning, som man dessutom kan visa, är lika stor som elektronladdningen. Det är således dessa neutrala objekt, som rör sig genom kristallen, och sådana växelverkar svagt och kolliderar sällan.

Det är detta sista påstående, som vi i dessa anteckningar skall försöka belysa och troliggöra. Vidare skall vi försöka förstå, på vilket sätt detta påverkar den totala energien för ett system av många elektroner. Denna del av den totala energin kallas utbytes- och korrelationsenergi.

En elektron.

Sedan tidigare kurser vet vi hur vi beräknar energin för en partikel. Om vi tar vår "kära" väteatom som exempel, så löser vi bara Schrödingerekvationen

$$\{-\tfrac{1}{2}\nabla^2 - \frac{1}{r}\}\,\phi(\mathbf{r}) = \varepsilon\,\phi(\mathbf{r})$$

Vi har här "förminskat" oss till den atomära skalan där Bohrradien är 1 och där energin en Rydberg är 0.5. Det ger naturligtvis mycket mer att studera atomerna från deras egen horisont, och vi åstadkommer detta genom att sätta $m = \hbar = e^2/(4\pi\varepsilon_o) = 1$. Som vi lärt oss i kvantmekaniken, är Schrödingerekvationen för väteatomen en andra ordningens differentialekvation, som har fysikaliskt acceptabla lösningar endast för ett uppräkneligt antal negativa energier ε samt för ett kontinuum av positiva energier. Till de negativa energierna hör exponentiellt avtagande så kallade bundna tillstånd, och de positiva energierna svarar mot icke normerbara utbredda lösningar - så kallade spridningstillstånd. Vi har ett så kallat egenvärdesproblem med ett lägsta egenvärde som i vätefallet är $\varepsilon = 0.5$ i våra nyss införda enheter. Vi kallar detta för väteatomens grundtillståndsenergi och motsvarande grundtillstånd är

$$\phi(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-r}$$

i sfäriska koordinater.

Om vi redan har bestämt grundtillståndsvågfunktionen $\phi(\mathbf{r})$, kan vi lätt beräkna grundtillståndsenergin ε genom att multiplicera Schrödingerekvationen från vänster med $\phi^*(\mathbf{r})$ och integrera över hela rummet samtidigt som vi utnyttjar att ϕ är normerad dvs. att

$$\int |\phi(\mathbf{r})|^2 \, d^3r = 1$$

Vi får

$$\int \phi^*(\mathbf{r}) \{-\tfrac{1}{2}\nabla^2\} \phi(\mathbf{r}) \, d^3r \; - \int \frac{1}{r} |\phi(\mathbf{r})|^2 \, d^3r \; = \; \varepsilon$$

Den första termen i denna ekvation representerar tydligen den kinetiska energin medan den andra utgör den potentiella energin.

I den elementära kvantmekaniken får vi lära oss, att $|\phi(\mathbf{r})|^2$ är sannolikheten för att hitta väteatomens elektron i punkten **r**. Detta är helt riktigt i den meningen att om vi tog ett stort antal, säg N, väteatomer i sina grundtillstånd och på något sätt lyckades mäta elektronens läge i var och en av atomerna, så skulle vi erhålla läget **r** i $N|\phi(\mathbf{r})|^2$ av atomerna. Många tolkar detta som om elektronen verkligen vore en punktpartikel, vars läge av någon outgrundlig anledning ej kan exakt bestämmas. Vi kan "bara" få en sannolikhetsbeskrivning av läget. En sådan tolkning är emellertid inte korrekt ur kvantmekanisk synvinkel. Låt oss titta på uttrycket för den potentiella energin i väteatomen,

$$E_{pot} = -\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_o} \int \frac{1}{r} |\phi(\mathbf{r})|^2 \, d^3r$$

där vi av pedagogiska skäl återinfört våra naturkonstanter. Vi skriver sedan ner den elektrostatiska potentialen $V(\mathbf{r})$ från en proton med laddningen $+e$ i origo.

$$V(\mathbf{r}) \; = \frac{e}{4\pi\varepsilon_o \, r}$$

Vidare betraktar vi nu elektronen som en utsmetad negativ laddningsfördelning $\rho(\mathbf{r})$ given av

$$\rho(\mathbf{r}) = -\, e \, |\phi(\mathbf{r})|^2$$

Den potentiella energin kan då skrivas som

$$E_{pot} = \int \rho(\mathbf{r})\, V(\mathbf{r})\, d^3 r$$

dvs. som den klassiska elektrostatiska växelverkan mellan en punktladdning $+e$ i origo och en utbredd laddningsfördelning $\rho(\mathbf{r})$ innehållande totalladdningen $-e$. Slutsatsen blir, att vad gäller energin, så är elektronen utbredd i hela rummet på ett sätt som ges av kvadraten på absolutbeloppet av grundtillståndsvågfunktionen. Vi påminner om att denna tolkning är helt förenlig med det berömda dubbelspaltexperimentet, där ju elektronen nödvändigtvis måste passera genom bägge spalterna samtidigt, för att ett interferensmönster skall uppstå på skärmen bakom.

Vi har tydligen kommit fram till, att kvantiteten $\rho(\mathbf{r})$ ovan är en fysikalisk laddningstäthet, och den kan faktiskt mätas med olika metoder. Eftersom vi brukar sätta $e = 1$, skiljer det bara ett minus mellan ρ och vad vi kan kalla elektrontäthet dvs. antalet elektroner per volym skrivet $n(\mathbf{r})$ och tydligen definierad som

$$n(\mathbf{r}) = |\phi(\mathbf{r})|^2$$

Eftersom $n(\mathbf{r})$ enligt ovan är en kvantmekanisk observabel som kan mätas, måste vi fråga oss vilken operator, som svarar mot denna observabel. Eftersom observabeln n är en funktion av läget $\mathbf{r}$, måste också motsvarande operator $\hat{n}$ vara det. Vi söker således en operator $\hat{n}$ sådan att

$$n(\mathbf{r}) = |\phi(\mathbf{r})|^2 = \int \phi^*(\mathbf{r}')\, \hat{n}(\mathbf{r}';\mathbf{r})\, \phi(\mathbf{r}')\, d^3 r'$$

Eftersom detta samband måste gälla för alla möjliga vågfunktioner för en partikel, är det inte svårt att inse, att den sökta operatorn är den i fysiken så ofta förekommande deltafunktionen:

$$\hat{n}(\mathbf{r}';\mathbf{r}) \;=\; \delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}') \;\; .$$

Vi avslutar denna sektion om en partikel med att införa den mera kompakta notationen som uppfanns av Dirac och i vilken tillstånd skrives som "bra's" eller "ket's". För väteatomen ges tydligen energioperatorn eller den så kallade Hamiltonoperatorn av

$$H \;=\; -\tfrac{1}{2}\nabla^2 - \frac{1}{r}$$

och vi kan skriva grundtillståndsenergin som

$$\varepsilon = \langle \phi |\, H \,| \phi \rangle$$

På samma sätt kan elektrontätheten n skrivas som

$$n(\mathbf{r}) = \langle \phi |\, \hat{n}(\mathbf{r}) \,| \phi \rangle$$

Flera elektroner.

I förgående stycke om en elektron har vi ganska noggrant gått igen begrepp som sannolikhet, elektrontäthet, potentiell och kinetisk energi etc.. Detta gör att vi förhoppningsvis kan hålla ett något högre tempo, när vi nu vill diskutera system som innehåller flera, dvs. $N > 1$ elektroner. Vi konstaterar först att vågfunktionen Ψ för N

elektroner måste vara en funktion av de N lägena $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \ldots\ldots, \mathbf{r}_N$. För att ansluta till kompendiet för fys234 konstaterar vi, att en fullständig karakterisering av varje elektron kräver dess läge men också dess spinn längs någon godtyckligt vald kvantiseringsriktning. För varje elektron måste därför vågfunktionen ha en komponent svarande mot spinn "upp" och tex. specificerad av värdet 1 för den diskreta variabeln σ och en annan komponent svarande mot spinn "ner" med tex. värdet -1 på variabeln σ.

Härefter konstaterar vi att alla elektroner i universum är identiska. Detta betyder att det inte skall gå att konstruera experiment som kan bestämma vilken elektron som är vilken eller vilken elektron som gjort vad. Detta visar sig ge kraftiga inskränkningar på den form en mångpartikelvågfunktion Ψ kan ha. På grund av detta och eftersom mätbara storheter utgör förväntansvärden av operatorer, kan vågfunktionen inte ändra sig med mer än en fasfaktor när läges- och spinnvariablerna för två godtyckliga elektroner permuteras. Denna fasfaktor kan ha olika värden, men vi postulerar här, att för Fermioner som tex. elektroner, protoner och neutroner så skall denna fasfaktor vara -1, medan den för Bosoner som tex. fotoner skall vara +1. Huruvida dessa val är korrekta får naturligtvis avgöras av experiment, men ännu tyder inget på, att vi har valt fel. För elektroner har vi således antisymmetriseringspostulatet

$$\Psi(\mathbf{r}_{1,}\sigma_1;\mathbf{r}_{2,}\sigma_2;\ldots\ldots;\mathbf{r}_{N,}\sigma_N) \;=\; -\Psi(\mathbf{r}_{2,}\sigma_2;\mathbf{r}_{1,}\sigma_1;\ldots\ldots;\mathbf{r}_{N,}\sigma_N),$$

ett postulat som även kallas Pauli-principen.

Nästa steg blir att fundera ut hur energioperatorn ser ut för ett system av flera elektroner. Därvid är vi hjälpta av två principer av vilka den ena berörts ovan. Vi kan ganska tryggt utgå från, att vår kunskap om energier i klassiska system är högst användbara även nu (se den potentiella energin för väteatomen). Vidare måste varje observabel för mångelektronsystem representeras av en operator, som är fullständigt symmetrisk i alla elektronvariabler. Detta återigen för att elektronerna skall vara fullständigt ourskiljbara. Om vi antar att elektronerna rör sig i ett konservativt kraftfält representerat av den mekaniska potentialen $w(\mathbf{r})$, kan vi nog direkt skriva ner systemets Hamiltonoperator,

$$H = \sum_{i=1}^{N} -\tfrac{1}{2}\,\nabla_i^2 \;+\; \sum_{i=1}^{N} w(\mathbf{r}_i) \;+\; \tfrac{1}{2}\sum_{i\neq j}^{N} v(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) \;\; .$$

Den första termen representerar naturligtvis kinetiska energin för alla elektronerna och är ju bara summan av alla kinetiska energier för de enskilda elektronerna. Vi ser att denna term är en symmetrisk generalisering till flera elektroner av motsvarande term i Hamiltonoperatorn för väte. Den andra termen representerar summan av de enskilda elektronernas potentiella energier i det konservativa kraftfältet $w(\mathbf{r})$. Även denna term är helt symmetrisk i elektronkoordinaterna. Denna potentiella energi kan tex. åstadkommas av Coulombattraktionen till protonerna i en atomkärna, eller till samma attraktion till protonerna i de olika kärnorna i en molekyl eller i en fast kropp, som i detta sammanhang kan betraktas som en jättemolekyl. Slutligen ser vi att den sista termen där $v(\mathbf{r}) = 1/r$ representerar Coulombrepulsion mellan de enskilda elektronerna. Naturligvis är termen $i = j$ ej med, eftersom en elektron ej växelverkar med sig själv och faktorn 1/2 gör, att varje par av växelverkningar endast kommer med en gång. Även denna term är som synes helt symmetrisk i elektronvariablerna, och vi konstaterar dessutom, att den ej beror på spinnvariablerna.

Vi ser att den orelativistiska Hamiltonoperatorn ovan inte innehåller några spinnvariabler överhuvudtaget. Inte heller finns några explicita strömmar. Det är tydligen så, att Hamiltonoperatorn ser lika dan ut i det omagnetiska natrium som i den magnetiska nickelmetallen. Skillnaden ligger istället i formen på vågfunktionerna i dessa material, och skillnaden är en direkt följd av styrkan av gitterpotentialen och kravet på vågfunktionens antisymmetrisering. Följaktligen ser vi av Hamiltonoperatorn ovan, att magnetism är ett kvantmekaniskt fenomen, som inte existerar i den klassiska fysiken. Detta är en sanning som ofta förbises.

Vi vill nu gå vidare och beräkna grundtillståndsenergin för mångelektronsystemet med Hamiltonoperatorn ovan. I analogi med väteatomen vill vi således beräkna

$$E = <\Psi|H|\Psi>$$

där $|\Psi>$ är grundtillståndet. Vi börjar med att beräkna förväntansvärdet av den enklaste termen, som visar sig vara den andra termen i H. Således

$$W = <\Psi|\hat{W}|\Psi> = <\Psi|\sum_{i=1}^{N} w(\mathbf{r}_i)|\Psi>$$

eller

$$W = \sum_{i=1}^{N} \int w(\mathbf{r}_i)\,|\Psi(x_1, x_2, \ldots\ldots, x_N)|^2\, dx_1 dx_2 \ldots\ldots dx_N$$

där vi förenklat notationen genom all låta variabeln x stå för $(\mathbf{r}, \sigma)$ dvs. för de tre rumskoordinaterna plus spinnet. Härvid betyder integralen över σ helt enkelt summation över de två värdena ± 1 för σ. Vi konstaterar nu, att alla termerna i den sista ekvationen ovan ger samma bidrag till energin. Detta beror på vågfunktionens totala antisymmetri, vilket vi lätt inser genom att explicit studera fallet med två elektroner:

$$\int w(x_2)\,|\Psi(x_1, x_2)|^2\, dx_1 dx_2 = \int w(x_1)\,|\Psi(x_2, x_1)|^2\, dx_1 dx_2 = \int w(x_1)\,|\Psi(x_1, x_2)|^2\, dx_1 dx_2 \; .$$

Vi har här först bytt namn på integrationsvariablerna från x_1 till x_2 och vice versa och sedan utnyttjat, att absolutbeloppet på vågfunktionen Ψ är invariant under permutation av elektronvariablerna. Vi har därför

$$\int [w(x_1)+w(x_2)]\,|\Psi(x_1, x_2)|^2\, dx_1 dx_2 = 2\int w(x_1)\,|\Psi(x_1, x_2)|^2\, dx_1 dx_{2,}$$

och vi kan skriva

$$W = N\int w(\mathbf{r}_1)\,|\Psi(x_1, x_2, \ldots\ldots, x_N)|^2\, dx_1 dx_2 \ldots\ldots dx_N$$

Vi definierar nu spinntätheten $n_\sigma(\mathbf{r})$ genom

$$n_\sigma(\mathbf{r}) = N\int |\Psi(\mathbf{r}, \sigma, x_2, \ldots\ldots, x_N)|^2\, dx_2 \ldots\ldots dx_N$$

och konstaterar, att summan av de två spinntätheterna ($\sigma = \pm 1$) är en direkt generalisering av begreppet elektrontäthet från enelektronfallet.

$$n(\mathbf{r}) = \sum_\sigma n_\sigma(\mathbf{r})$$

För det första ser vi, att eftersom vågfunktionen antages normerad till 1, så följer direkt av definitionen ovan, att

$$\int n(\mathbf{r})\, d^3r \;=\; N \;\; ,$$

dvs. tätheten integrerad över hela rummet ger det totala antalet elektroner i systemet. Vidare ser vi, att eftersom täthetsoperatorn i enelektronfallet var en deltafunktion, så bör täthetsoperatorn i fullständig analogi med tex. kinetiska energin övergå till en summa av deltafunktioner i flerelektronfallet, dvs. en deltafunktion för varje elektron,

$$\hat{n}(\mathbf{r}) \;=\; \sum_{i=1}^{N} \delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}_i) \;\; .$$

Med andra ord, den totala elektrontätheten är summan av tätheterna för varje enskild elektron. Om vi nu tar förväntansvärdet av den sålunda definierade operatorn $\hat{n}(\mathbf{r})$ med avseende på grundtillståndsvågfunktionen Ψ och återigen observerar, att varje term i summan utgörande $\hat{n}$ ger samma bidrag till förväntansvärdet så, får vi uppenbarligen tillbaka uttrycket för tätheten $n(\mathbf{r})$ ovan. Sammanfattningsvis har vi således att

$$W \;=\; \int w(\mathbf{r})\, n(\mathbf{r})\, d^3r$$

dvs. samma resultat, som vi förväntar oss från vanlig klassisk mekanik.

Den viktiga lärdomen av detta är, att man för att beräkna växelverkan mellan ett mångelektronsystem och ett externt konservativt fält endast behöver en liten del av all den information, som finns lagrad i den totala mångpartikelvågfunktionen - man behöver bara elektrontätheten dvs. en funktion av endast tre variabler.

Vi försöker nu beräkna den term i H, som står närmast i tur i svårighetsgrad nämligen den första termen representerande den totala kinetiska energin. Även denna term är en summa av enpartikeloperatorer, som alla ger samma bidrag till det slutliga resultatet. I likhet med resonemangen ovan kan vi därför direkt skriva

$$T \;=\; \sum_{i=1}^{N} < \Psi \,|- \tfrac{1}{2}\, \nabla_i^2 \,|\, \Psi >$$

$$T \;=\; -\frac{N}{2} \int \Psi^*(x_1, x_2, \ldots, x_N)\, \nabla_1^2\, \Psi(x_1, x_2, \ldots, x_N)\, dx_1 dx_2 \ldots dx_N$$

Vi ser direkt att differentialoperatorn ∇ gör att Ψ och Ψ^* behandlas olika och även att en beskrivning i termer av enbart tätheten ej är möjlig för denna term. Differentialoperatorn känner av vågfunktionen inte enbart i punkten $\mathbf{r}$ utan också i den omedelbara omgivningen av $\mathbf{r}$. Vi kan dock definiera en generaliserad täthet, den så kallade enpartikel täthetsmatrisen genom

$$\Gamma^{(1)}_{\sigma,\sigma'}(\mathbf{r},\mathbf{r}') \;=\; N \int \Psi^*(\mathbf{r}',\sigma', x_2, \ldots, x_N)\, \Psi(\mathbf{r},\sigma, x_2, \ldots, x_N)\, dx_2 \ldots dx_N$$

där vi så att säga särat på $\mathbf{r}$ och $\mathbf{r}'$ för att kunna sticka in en differentialoperator emellan. Vi har även särat på σ och σ', men detta behöver vi inte bekymra oss här. Det kan emellertid vara användbart vid behandling av problem med externa magnetfält. Vi ser direkt att beräkningen av kinetiska energin T nu förenklas till

$$T \;=\; -\tfrac{1}{2} \sum_{\sigma,\sigma'} \int [\, \nabla^2\, \Gamma^{(1)}_{\sigma,\sigma'}(\mathbf{r},\mathbf{r}')]_{\mathbf{r}'=\mathbf{r}}\, d^3r$$

dvs. kännedom om enpartikel täthetsmatrisen $\Gamma^{(1)}$, och faktiskt bara en spinnsumma över den, räcker för att man skall kunna beräkna den kinetiska energin. Återigen representerar detta en enorm förenkling jämfört med att hantera den fulla vågfunktionen. Ett samband som följer direkt ur definitionen av $\Gamma^{(1)}$ kan var bra att ha för den fortsatta diskussionen

$$n_\sigma(\mathbf{r}) \ = \ \Gamma^{(1)}_{\sigma,\sigma}(\mathbf{r},\mathbf{r})$$

dvs. "diagonalen" av täthetsmatrisen ger spinntätheterna.

Till sist ger vi oss på den svåraste termen i H nämligen elektron-elektron växelverkan. Liksom tidigare inser vi, att summan över i och j ger termer som alla är lika stora, och det finns uppenbarligen $N\,(N-1)$ termer i summan eftersom termerna med $i = j$ ej ingår. Således får vi

$$U \ = \ \tfrac{1}{2} \sum_{i \neq j}^{N} < \Psi \,|\, v(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) \,|\, \Psi >$$

$$U \ = \ \tfrac{1}{2}\, N\,(N-1) \int |\, \Psi(x_1, x_2, \ldots.., x_N)\,|^2\, v(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)\; dx_1 dx_2 \ldots.. dx_N$$

För att förenkla uttrycket för växelverkansenergin kan vi även nu definiera en "sammandragning" av vågfunktionen Ψ dvs. en kvantitet med många av vågfunktionens variabler bortintegrerade och som därför innehåller mycket mindre information än Ψ själv. Vi definierar

$$\Gamma^{(2)}_{\sigma,\sigma'}(\mathbf{r},\mathbf{r}') \ = \ N\,(N-1) \int |\, \Psi(\mathbf{r}, \sigma, \mathbf{r}', \sigma', x_3, \ldots.., x_N)\,|^2 dx_3 \ldots. dx_N$$

en kvantitet som i litteraturen går under benämningen diagonalen av tvåpartikel täthetsmatrisen. Liksom diagonalen av $\Gamma^{(1)}$ har även denna en mycket fysikalisk tolkning. Låt oss fråga oss vilken operator som mäter tätheten av elektroner med spinn σ i punkten $\mathbf{r}$ förutsatt att det redan finns en elektron med spinn σ' i punkten $\mathbf{r}'$. Som vi diskuterat ovan så är spinn-σ tätheten för elektron 1 $\delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}_1)\,\delta_{\sigma,\sigma_1}$ och för elektron 2 $\delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}_2)\,\delta_{\sigma,\sigma_2}$. Den sökta två-elektrontätheten har naturligtvis bidrag från samtliga par av elektroner, och vi har

$$\hat{n}_{\sigma,\sigma'}(\mathbf{r},\mathbf{r}') \ = \ \sum_{i \neq j}^{N} \delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}_i)\,\delta_{\sigma,\sigma_i}\; \delta(\mathbf{r}'-\mathbf{r}_j)\,\delta_{\sigma',\sigma_j} \quad ,$$

där vi naturligtvis inte tar med termerna med $i = j$, eftersom samma elektron inte skall befinna sig på två olika ställen $\mathbf{r}$ och $\mathbf{r}'$ i rummet. Om vi nu tar förväntansvärdet av två-elektrontätheten $\hat{n}$ ett par rader upp, och liksom förut observerar, att varje term i $\hat{n}$ ger samma bidrag, eftersom $|\Psi|$ är invariant under permutation av elektroner, så ser vi lätt att

$$\Gamma^{(2)}_{\sigma,\sigma'}(\mathbf{r},\mathbf{r}') \ = \ < \Psi \,|\, \hat{n}_{\sigma,\sigma'}(\mathbf{r},\mathbf{r}') \,|\, \Psi > \ .$$

Detta betyder i sin tur att $\Gamma^{(2)}$ är en fysikalisk observabel dvs. en mätbar storhet.

Liksom $\Gamma^{(1)}$ hängde ihop med spinntätheten, så är även $\Gamma^{(2)}$ associerad med tidigare kända kvantiteter. Att sätta både rums- och spinnargumenten lika i $\Gamma^{(2)}$ betyder att fråga efter sannolikheten för att hitta en elektron med ett visst spinn i en viss punkt när man vet att det redan finns en elektron med samma spinn i den punkten. På grund av Pauli-principen är följaktligen

$$\Gamma^{(2)}_{\sigma,\sigma}(\mathbf{r},\mathbf{r}) \;=\; 0$$

Vidare är det klart att $\Gamma^{(2)}$ är symmetrisk i sina argument, vilket vi direkt ser av definitionen och vågfunktionens symmetri,

$$\Gamma^{(2)}_{\sigma,\sigma'}(\mathbf{r},\mathbf{r}') \;=\; \Gamma^{(2)}_{\sigma',\sigma}(\mathbf{r}',\mathbf{r}) \;\; .$$

Detta uttrycker ju bara, att sannolikheten att hitta en elektron i "$(\mathbf{r},\sigma)$" förutsatt att det finns en i "$(\mathbf{r}',\sigma')$", måste vara samma som att hitta en i "$(\mathbf{r}',\sigma')$" förutsatt att den andra är i "$(\mathbf{r},\sigma)$". Om vi integrerar ett argument över hela rummet och summerar över det tillhörande spinnet, måste vi uppenbarligen komma tillbaka till spinntätheten, eftersom vi då frågar oss, var den första elektronen finns och har för spinn, oavsett var den andra befinner sig eller har för spinn. Låt oss börja med att integrera över $\mathbf{r}'$ utan att summera över σ' och låt oss först göra operationerna direkt på operatorn $\hat{n}$ svarande mot två-elektrontätheten. Vi får

$$\begin{aligned}
\int \hat{n}_{\sigma,\sigma'}(\mathbf{r},\mathbf{r}')\, d^3r' \;&=\; \sum_{i\neq j}^{N} \delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}_i)\; \delta_{\sigma,\sigma_i}\; \delta_{\sigma',\sigma_j} \\
&=\; \sum_{i,j}^{N} \delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}_i)\; \delta_{\sigma,\sigma_i}\; \delta_{\sigma',\sigma_j} \;-\; \sum_{i=1}^{N} \delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}_i)\; \delta_{\sigma,\sigma_i}\; \delta_{\sigma',\sigma_i} \\
&=\; \hat{n}_\sigma(\mathbf{r})\; \hat{N}_{\sigma'} \;-\; \hat{n}_\sigma(\mathbf{r})\; \delta_{\sigma,\sigma'}
\end{aligned}$$

där naturligtvis $\hat{n}_\sigma(\mathbf{r})$ är operatorn svarande mot spinntätheten,

$$\hat{n}_\sigma(\mathbf{r}) \;=\; \sum_{i=1}^{N} \delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}_i)\; \delta_{\sigma,\sigma_i}$$

och där operatorn $\hat{N}_\sigma$ mäter det totala antalet elektroner med spinn σ,

$$\hat{N}_\sigma \;=\; \sum_{i=1}^{N} \delta_{\sigma,\sigma_i} \quad .$$

Denna senare operator är inget annat än en konstant $(2/\hbar)$ gånger z-komponenten av det totala spinnet. Eftersom Hamiltonoperatorn inte har några spinnvariabler, kan vågfunktionen alltid väljas som en egenfunktion till $\hat{N}_\sigma$, och tillhörande egenvärde kallar vi N_σ. Genom att ta förväntansvärdet av den sålunda integrerade operatorn för två-elektrontätheten får vi nu

$$\int \Gamma^{(2)}_{\sigma,\sigma'}(\mathbf{r},\mathbf{r}')\, d^3r' \;=\; n_\sigma(\mathbf{r})\; [\, N_\sigma - \delta_{\sigma,\sigma'}\,]$$

På grund av symmetrin hade vi naturligtvis fått ett liknande resultat, om vi istället hade integrerat över $\mathbf{r}$ bara med primade och oprimade variabler omkastade. Av detta resultat ser vi att spinntätheten $n_\sigma(\mathbf{r})$ och därmed även $n_{\sigma'}(\mathbf{r}')$ måste vara faktorer i $\Gamma^{(2)}$. Vi kan således definiera en kvantitet g genom

$$\Gamma^{(2)}_{\sigma,\sigma'}(\mathbf{r},\mathbf{r}') \;=\; n_\sigma(\mathbf{r})\, n_{\sigma'}(\mathbf{r}')\, g_{\sigma,\sigma'}(\mathbf{r},\mathbf{r}')$$

Eftersom $\Gamma^{(2)}$ är förväntansvärdet av två-partikeltätheten, är $\Gamma^{(2)}$ mer relaterad till tätheter än till sannolikheter. I den ovan definierade så kallade parkorrelationsfunktionen g har vi emellertid dividerat bort spinn-tätheterna, så att g ligger betydligt närmare till för att tolkas som en sannolikhet. Om elektronerna vore helt oberoende, dvs. om de vore icke växelverkande och olika partiklar, så skulle ju två-partikeltätheten $\Gamma^{(2)}$ vara en produkt av två tätheter, och g skulle bli 1. Storheten g och hur mycket mindre än 1 den är, mäter således hur korrelerade elektronerna är - därav namnet. Om vi observerar att

$$\int n_\sigma(\mathbf{r})\, d^3r \;=\; N_\sigma$$

och inför parkorrelationsfunktionen g, så kan vi dividera med $n_\sigma(\mathbf{r})$ i formeln ovan, och vår integralformel för $\Gamma^{(2)}$ får utseendet

$$\int n_{\sigma'}(\mathbf{r}')\,[\,g_{\sigma,\sigma'}(\mathbf{r},\mathbf{r}') - 1\,]\, d^3r' \;=\; -\,\delta_{\sigma,\sigma'}$$

Eftersom $\Gamma^{(2)} \geq 0$ är $g \geq 0$, och i allmänhet är $g < 1$. Vidare är $g-1$ dimensionslös, så att $n\,[\,g-1]$ representerar en negativ täthet, som tydligen integrerar upp till –1 för lika spinn och till 0 för olika spinn. Detta är det *berömda* utbytes- och korrelationshålet, som en elektron med spinn σ i $\mathbf{r}$ gräver omkring sig.

Vi är nu redo att sammanfatta vårt resultat för den totala växelverkansenergin U. Uttryckt i g blir den

$$U \;=\; \tfrac{1}{2} \sum_{\sigma,\sigma'} \int n_\sigma(\mathbf{r})\, n_{\sigma'}(\mathbf{r}')\, g_{\sigma,\sigma'}(\mathbf{r},\mathbf{r}')\, v(\mathbf{r}-\mathbf{r}')\, d^3r\, d^3r'$$

Det är vidare brukligt att separera ut den rent klassiska delen av växelverkansenergin genom att skriva $g = 1 + g - 1$. Vi får då

$$U \;=\; \tfrac{1}{2} \int n(\mathbf{r})\, n(\mathbf{r}')\, v(\mathbf{r}-\mathbf{r}')\, d^3r\, d^3r' \;+\; \tfrac{1}{2} \sum_{\sigma,\sigma'} \int n_\sigma(\mathbf{r})\, n_{\sigma'}(\mathbf{r}')\,[\,g_{\sigma,\sigma'}(\mathbf{r},\mathbf{r}') \;-1\,]\, v(\mathbf{r}-\mathbf{r}')\, d^3r\, d^3r' \,.$$

Den sista termen i detta uttryck kallas för utbytes- och korrelationsenergi och vi ser, att denna energi helt enkelt är den klassiska Coulombväxelverkan mellan varje elektron och sitt tillhörande utbytes- och korrelationshål. Detta faktum blir kanske ännu tydligare, om vi definierar en parkorrelationsfunktion, som är medelvärdesbildad över spinn-variablerna. För omagnetiska system utan externa magnetfält är detta egentligen det enda som behövs för en fullständig beskrivning av växelverkansenergin. Sålunda

$$n(\mathbf{r})\, n(\mathbf{r}')\, g(\mathbf{r},\mathbf{r}') \;=\; \sum_{\sigma,\sigma'} n_\sigma(\mathbf{r})\, n_{\sigma'}(\mathbf{r}')\, g_{\sigma,\sigma'}(\mathbf{r},\mathbf{r}') \,.$$

Sumregeln ovan, som säger att utbytes- och korrelationshålet integrerar upp till –1 elektron, får nu den mera lättolkade formen

$$\int n(\mathbf{r}')\,[\,g(\mathbf{r},\mathbf{r}') - 1\,]\, d^3r' \;=\; -1 \,,$$

och växelverkansenergin U blir

$$U \;=\; \tfrac{1}{2} \int n(\mathbf{r})\, n(\mathbf{r}')\, v(\mathbf{r}-\mathbf{r}')\, d^3r\, d^3r' \;+\; \tfrac{1}{2} \int n(\mathbf{r})\, n(\mathbf{r}')\,[\,g(\mathbf{r},\mathbf{r}') \;-1\,]\, v(\mathbf{r}-\mathbf{r}')\, d^3r\, d^3r' \,.$$

Systemets totala energi får vi nu som

$$E = T + W + U$$

med de olika uttryck på T, W och U, som vi fått fram i diskussionen ovan. En viktig lärdom av detta är, att vi för att beräkna E endast behöver känna parkorrelationsfunktionen g samt enpartikel täthetsmatrisen $\Gamma^{(1)}$, varur vi får spinntätheterna n_σ. Vi behöver aldrig beräkna den totala vågfunktionen Ψ med alla sina variabler.

Täthetsfunktionalteori.

Det har visat sig, att det inte är så väldigt svår att hitta någorlunda noggranna approximationer till parkorrelationsfunktionen g (se nedan). Det kan däremot vara betydligt svårare, att få rimliga approximationer till enpartikel täthetsmatrisen $\Gamma^{(1)}$, som behövs för att vi skall kunna beräkna den kinetiska energin för ett mångelektronsystem. Genom ett i fysiken mycket använt samband, som kallas Hellman-Feynman's teorem, kan man emellertid få fram den kinetiska energin utan att först beräkna $\Gamma^{(1)}$. Genom att visa hur detta går till, leds vi också på ett naturligt sätt till så kallad täthetsfunktionalteori, med vars hjälp mångelektronsystemets täthet kan beräknas med hjälp av en Schrödinger-liknande ekvation för endast en elektron. Vi visar här först Hellman-Feynman's teorem. Vi antager, att vi har en Hamiltonoperator som förutom de vanliga elektronkoordinaterna beror på en kontinuerlig parameter λ. Både grundtillståndet $|\Psi_\lambda>$ och grundtillståndsenergin E_λ blir härigenom funktioner av λ. Låt oss formellt ta derivatan av E_λ med avseende på λ,

$$\begin{aligned}
\frac{\partial E_\lambda}{\partial\lambda} &= \frac{\partial}{\partial\lambda} <\Psi_\lambda|H_\lambda|\Psi_\lambda> \\
&= \frac{\partial}{\partial\lambda}[<\Psi_\lambda|]H_\lambda|\Psi_\lambda> + <\Psi_\lambda|\frac{\partial H_\lambda}{\partial\lambda}|\Psi_\lambda> + <\Psi_\lambda|H_\lambda\frac{\partial}{\partial\lambda}[|\Psi_\lambda>] \\
&= <\Psi_\lambda|\frac{\partial H_\lambda}{\partial\lambda}|\Psi_\lambda> + E_\lambda\left[\frac{\partial}{\partial\lambda}[<\Psi_\lambda|]|\Psi_\lambda> + <\Psi_\lambda|\frac{\partial}{\partial\lambda}[|\Psi_\lambda>]\right] \\
&= <\Psi_\lambda|\frac{\partial H_\lambda}{\partial\lambda}|\Psi_\lambda> + E_\lambda\frac{\partial}{\partial\lambda}<\Psi_\lambda|\Psi_\lambda> \\
&= <\Psi_\lambda|\frac{\partial H_\lambda}{\partial\lambda}|\Psi_\lambda> \ .
\end{aligned}$$

Vi har ovan dels utnyttjat, att $|\Psi_\lambda>$ är en egenfunktion till H_λ med egenvärdet E_λ och dels, att vågfunktionen $|\Psi_\lambda>$ antages normerad för alla λ dvs. $<\Psi_\lambda|\Psi_\lambda>=1$ så, att derivatan av normen med avseende på λ måste vara 0. Första och sista raden av dessa likheter utgör Hellman-Feynman's teorem dvs., när vi deriverar energin med avseende på en parameter λ, behöver vi endast derivera med avseende på det explicita λ-beroendet i Hamiltonoperatorn. Det implicita beroendet genom förändringen av vågfunktionen kan man bortse från. Nästa steg blir nu, att vi tänker oss att studera växelverkande system med olika styrka på elektron-elektron-växelverkan dvs., vi multiplicerar växelverkanstermen med en parameter λ, så att $\lambda=1$ svarar mot det fulla problemet, som vi egentligen intresserar oss för, medan $\lambda = 0$ svarar mot icke växelverkande partiklar. När vi skalar ner λ från 1, kommer naturligtvis elektrontätheten att ändra sig, men detta vill vi inte skall ske. Samtidigt med nedskalningen av λ ändrar vi därför den externa enpartikelpotentialen $w(\mathbf{r})$ på ett sådant sätt, att elektrontätheten förblir densamma. Vi poängterar nu, att det ännu inte har bevisats, att detta alltid är möjligt i alla mångelektronsystem. I praktiken har det dock alltid visat sig möjligt i system, där exakta resultat kan erhållas på annat sätt. Detta antagande ligger i själva verket till grund för den mycket användbara täthetsfunktionalteorin. Vi skall därför antaga, att vi alltid kan finna en extern potential $w_\lambda(\mathbf{r})$, så att tätheten förblir densamma, och vi inser, att w_λ därigenom blir en funktion av λ, där w_1 svarar mot det fysikaliska systemet. Om vi nu deriverar totala energin med avseende på λ, behöver vi enligt Hellman-Feynman-teoremet endast ta förväntansvärdet av de termer i Hamiltonoperatorn, som explicit beror på λ dvs. av den externa potentialen w_λ, som är en komplicerad och okänd funktion av λ, och av växelverkanstermen $\hat{U}$, som av definition är lineär i λ. Vi får

$$\begin{aligned}\frac{\partial E_\lambda}{\partial \lambda} &= <\Psi_\lambda \,|\, \frac{\partial \hat{W}_\lambda}{\partial \lambda} \,|\, \Psi_\lambda> \;+\; <\Psi_\lambda \,|\, \hat{U} \,|\, \Psi_\lambda> \\ &= \int \frac{\partial w_\lambda(\mathbf{r})}{\partial \lambda}\, n(\mathbf{r})\, d^3r \;+\; \tfrac{1}{2} \int n(\mathbf{r})\, n(\mathbf{r}')\, g_\lambda(\mathbf{r},\mathbf{r}')\, v(\mathbf{r}-\mathbf{r}')\, d^3r\, d^3r'\end{aligned}$$

Låt oss härefter återigen integrera derivatan över intervallet $0 \le \lambda \le 1$. Det kan kanske tyckas konstigt att först derivera och sedan integrera. Man borde ju då få tillbaka vad man startade ifrån. Och det är ju också vad man får. Men slutresultatet bara ser annorlunda ut på grund av, att man vid deriveringen utnyttjade Hellman-Feynman-teoremet. Vad vi har gjort, är således bara att uttrycka Hellman-Feynman-resultatet i något annorlunda termer. Vi får

$$E \;-\; E_o \;=\; \int [\, w(\mathbf{r}) - w_o(\mathbf{r})\,]\, n(\mathbf{r})\, d^3r \;+\; \tfrac{1}{2} \int n(\mathbf{r})\, n(\mathbf{r}')\, \tilde{g}(\mathbf{r},\mathbf{r}')\, v(\mathbf{r}-\mathbf{r}')\, d^3r\, d^3r'$$

där $\tilde{g}$ är parkorrelationsfunktionen integrerad över växelverkansstyrkan λ,

$$\tilde{g}(\mathbf{r},\mathbf{r}') \;=\; \int_0^1 d\lambda\, g_\lambda(\mathbf{r},\mathbf{r}')\,.$$

Potentialen $w_o(\mathbf{r})$ är ju definitionsmässigt den externa potential, som upprätthåller samma elektrontäthet $n(\mathbf{r})$ i ett system av N icke växelverkande elektroner, som potentialen $w(\mathbf{r})$ ger i närvaro av den fulla elektron-elektron växelverkan. Vad är då E_o? Jo, vi ser att detta är den totala energin för ett system av N elektroner i den externa potentialen w_o, men där det inte finns någon elektron-elektron växelverkan. Hamiltonoperatorn för detta system är ju

$$H_o = \sum_{i=1}^{N} -\tfrac{1}{2}\nabla_i^2 \;+\; \sum_{i=1}^{N} w_o(\mathbf{r}_i)$$

Denna Hamiltonoperator är en summa av enpartikeloperatorer, och det är lätt att bestämma egenfunktioner och egenvärden till en sådan operator genom separation av koordinaterna. Låt oss illustrera detta med hjälp av två spinnlösa partiklar i en dimension. Vi skriver

$$H_o = h(x_1) + h(x_2)$$

där h är en Hamiltonoperator för en partikel. Antag att vi har löst egenvärdesproblemet för h, så att vi känner lösningarna till ekvationen

$$h(x)\,\phi_k(x) = \varepsilon_k\,\phi_k(x)$$

Låt nu ϕ_k och ϕ_l vara två godtyckliga lösningar till detta enpartikelproblem och definiera tvåpartikelfunktionen Ψ genom

$$\Psi(x_1, x_2) = \phi_k(x_1)\,\phi_l(x_2)$$

Vi får

$$\begin{aligned} H_o\,\Psi(x_1, x_2) &= [\,h(x_1) + h(x_2)\,]\,\phi_k(x_1)\,\phi_l(x_2) \\ &= \phi_l(x_2)\,h(x_1)\,\phi_k(x_1) \;+\; \phi_k(x_1)\,h(x_2)\,\phi_l(x_2) \\ &= [\,\varepsilon_k + \varepsilon_l\,]\,\phi_k(x_1)\,\phi_l(x_2) \;=\; [\,\varepsilon_k + \varepsilon_l\,]\,\Psi(x_1, x_2) \end{aligned}$$

Tydligen är den sålunda definierade Ψ en egenfunktion till H_o med egenvärdet $\varepsilon_k + \varepsilon_l$. Olyckligtvis uppfyller inte Ψ vårt fundamentala antisymmetriseringspostulat, som måste gälla för Fermioner som elektroner. Detta kan vi emellertid lätt avhjälpa. Vi observerar, att om vi hade kastat om k och l ovan, så hade den nya Ψ också varit en egenfunktion, och egenvärdet hade varit detsamma. Om två funktioner är lösningar till samma Schrödingerekvation och har samma egenvärden, så är en godtycklig lineärkombination av dem också en lösning med samma egenvärde. Speciellt kan vi välja

$$\Psi(x_1, x_2) = \frac{1}{\sqrt{2}}\,[\,\phi_k(x_1)\,\phi_l(x_2) - \phi_l(x_1)\,\phi_k(x_2)\,] \ ,$$

som tydligen uppfyller Pauli-principen, och som dessutom är normerad. Vi känner igen Ψ som en så kallad Slater-determinant. Tydligen är varje sådan Slater-determinant för godtyckligt val av olika k och l en antisymmetriserad egenfunktion till H_o, och man kan omvänt visa, att varje egenfunktion är en sådan Slater-determinant. Observera att om $k = l$, så blir Slater-determinanten 0, vilket brukar uttryckas, som att två elektroner inte kan ha samma kvanttal. Grundtillståndet till H_o fås tydligen genom att välja k och l (låt vara 1 och 2) så, att de svarar mot de två lägsta egenvärdena ε_1 och ε_2 till h. Observera att dessa två lägsta egenvärden kan vara lika (degeneration hos h) och ofta är det, åtminstone om man räknar med spinnet. Om h, som ofta är fallet, har formen

$$h(x) = -\tfrac{1}{2}\,\frac{\partial^2}{\partial x^2} + w_o(x)$$

så får vi

$$\begin{aligned} E_o &= \varepsilon_1 + \varepsilon_2 \\ &= \langle \phi_1 | -\tfrac{1}{2}\frac{\partial^2}{\partial x^2} | \phi_1 \rangle + \int w_o(x)\,|\phi_1(x)|^2\,dx + \langle \phi_2 | -\tfrac{1}{2}\frac{\partial^2}{\partial x^2} | \phi_2 \rangle + \int w_o(x)\,|\phi_2(x)|^2\,dx \\ &= \langle \phi_1 | -\tfrac{1}{2}\frac{\partial^2}{\partial x^2} | \phi_1 \rangle + \langle \phi_2 | -\tfrac{1}{2}\frac{\partial^2}{\partial x^2} | \phi_2 \rangle + \int w_o(x)\,n(x)\,dx \ , \end{aligned}$$

där

$$n(x) = |\phi_1(x)|^2 + |\phi_2(x)|^2$$

En direkt generalisering av detta till tre dimensioner och spinn ger

$$E_o = \sum_{k=1}^{N} < \phi_k \,|-\tfrac{1}{2}\nabla^2\,|\,\phi_k > + \int w_o(\mathbf{r})\, n(\mathbf{r})\, d^3r$$

där elektrontätheten $n(\mathbf{r})$ ges av

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{k=1}^{N} |\phi_k(\mathbf{r})|^2$$

och där enpartikelfunktionerna ϕ_k är egenfunktioner till enpartikelekvationen

$$\{-\tfrac{1}{2}\nabla^2 + w_o(\mathbf{r})\}\,\phi_k(\mathbf{r}) = \varepsilon_k\, \phi_k(\mathbf{r})$$

Vi observerar än en gång att potentialen w_o är sådan att tätheten ovan är den exakta elektrontätheten för det växelverkande mångpartikelproblemet. Om vi nu lägger detta resultat för E_o till vad vi hade förut för totala energin E så får vi uppenbarligen

$$E = \sum_{k=1}^{N} < \phi_k \,|-\tfrac{1}{2}\nabla^2\,|\,\phi_k > + \int w(\mathbf{r})\, n(\mathbf{r})\, d^3r + \tfrac{1}{2}\int n(\mathbf{r})\, n(\mathbf{r}')\, \tilde{g}(\mathbf{r},\mathbf{r}')\, v(\mathbf{r}-\mathbf{r}')\, d^3r\, d^3r'$$

Vi kan nu se, hur man inom täthetsfunktionalteori kan beräkna den totala energin för ett växelverkande mångelektronsystem. Först försöker man konstruera generellt tillämpbara approximationer till potentialen w_o. Härefter löser man enpartikelproblemet ovan och får fram dels en elektrontäthet ur formeln ovan och dels en kinetisk energi för icke växelverkande elektroner dvs. första termen i totala energin ovan. Detta är en av de största termerna i energin och denna blir exakt beräknad. Elektrontätheten användes sedan, för att beräkna energin sammanhängande med växelverkan med den externa potentialen w. Även detta är en stor del av totala energin i en molekyl eller i ett gitter. Till sist försöker man konstruera generellt giltiga approximationer till kvantiteten $\tilde{g}$ ovan. Härigenom får vi en approximation till växelverkansenergin. Därvid bör man observera, att den stora biten av denna energi, är den klassiska delen som sammanhänger med "ettan" i $\tilde{g}$. Utbytes- och korrelationsdelen av energin, vilken sammanhänger med den i rummet begränsade och relativt lätt approximerbara funktionen $\tilde{g}-1$, är betydligt mindre. Vad beträffar potentialen $w_o(\mathbf{r})$ så skall ju den i enpartikelschemat ovan ge upphov till den korrekta tätheten $n(\mathbf{r})$. Den bör därför innehålla den verkliga externa potentialen $w(\mathbf{r})$ samt potentialen verkande på en elektron och orsakad av alla övriga elektroner. Man brukar därför skriva

$$w_o(\mathbf{r}) = w(\mathbf{r}) + \int v(\mathbf{r}-\mathbf{r}')\, n(\mathbf{r}')\, d^3r' + v_{xc}(\mathbf{r}) \quad ,$$

där den andra termen känns igen som den rent klassiska elektrostatiska repulsiva potentialen från laddningsfördelningen $e\,n(\mathbf{r})$, $(e = 1)$. Vi förväntar oss, att de första två termerna utgör de största bitarna av potentialen, så att vi kan koncentrera oss på att hitta approximationer till den mindre korrektionstermen $v_{xc}(\mathbf{r})$. Denna kallas utbytes- och korrelationspotentialen (därav xc vilket står för exchange-correlation på engelska), och redan den enklaste approximationen för denna, den så kallade lokaltäthetsapproximationen ger tätheter i verkliga molekyler som är noggranna till bättre än 2 %.

Vi har ovan sett, hur vi från helt allmänna samband och kända symmetrier lyckats reducera problemet att beräkna den totala energien för många elektroner till ett sökande efter potentialer $w_o(\mathbf{r})$, ett letande efter noggranna sätt att representera $\tilde{g}(\mathbf{r},\mathbf{r}')-1$, en funktion av endast två punkter i rummet, och ett lösande av en relativt enkel Schrödingerekvation för en elektron i tre dimensioner. Vi har således åstadkommit en enorm förenkling jämfört med att lösa egenvärdesproblemet till den fulla Hamiltonoperatorn H. Längre kan vi knappast komma utan att utnyttja kunskap om det specifika problemet vi försöker lösa.

Vi avslutar detta lilla avsnitt med att beräkna den totala energin för en växelverkande elektrongas. Detta system är en lekstuga för teoretiker, där man har att göra med det fulla mångelektronproblemet men slipper de komplikationer, som sammanhänger med inhomogeniteter och anisotropi. Man tänker sig nämligen ett system, där det finns elektroner med en viss täthet n_o, men där de enorma Coulombkrafter, som skulle uppstå mellan många elektroner, kompenseras av en utsmetad positiv laddning med samma täthet. Växelverkan med bakgrunden blir då

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

och för att få ett ändligt resultat, måste vi till totala energin lägga den oändliga konstant, som svarar mot bakgrundens växelverkan med sig själv. Observera att i en stor fast kropp kommer även energin, som den beräknats ovan, att bli nästan oändlig. För att få ett fysikaliskt relevant och ändligt resultat, måste vi naturligtvis lägga till den konstant, som svarar mot jonernas inbördes växelverkan. Bakgrundens växelverkan med sig själv är ju

$$\tfrac{1}{2}\int n_o\, v(\mathbf{r}-\mathbf{r}')\, n_o\, d^3r\, d^3r' \ ,$$

vilket är precis hälften så mycket med omvänt tecken som elektronernas växelverkan med bakgrunden eftersom $n(\mathbf{r})=n_o$. Vi ser då, att termerna svarande mot den klassiska växelverkan bakgrund-bakgrund, elektron-elektron och elektron-bakgrund precis tar ut varandra, och kvar blir endast utbytes- och korrelationsenergin samt den kinetiska energin. Vi får

$$E \;=\; \sum_{k=1}^{N} <\phi_k\,|-\tfrac{1}{2}\nabla^2\,|\,\phi_k> \;+\; \tfrac{1}{2}\int n_o\, n_o\,[\,\tilde{g}(\mathbf{r},\mathbf{r}')-1\,]\, v(\mathbf{r}-\mathbf{r}')\, d^3r\, d^3r'$$

På grund av den fullständiga translationssymmetrin i elektrongasen måste potentialen w_o i detta fall var en konstant, vars värde saknar betydelse, och lösningarna till enpartikel Schrödingerekvationen blir därför planvågor,

$$\phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \;=\; \frac{1}{\sqrt{\Omega}}\, e^{i\mathbf{kr}}$$

där Ω är hela systemets volym, $N=\Omega\, n_o$. Totala kinetiska energin för N sådana planvågor med två spinn per **k**-vektor räknades ut i grundkursen i fasta tillståndets fysik. Resultatet var

$$T_o \;=\; N\,\frac{C}{r_s^2}$$

där r_s är medelavståndet mellan elektronerna i gasen, $n_o 4\pi r_s^3 = 3$, och där C är en numerisk konstant med värdet $0.45\pi(1.5/\pi)^{1/3} = 1.105$. På grund av translationssymmetrin måste $\tilde{g}$ vara en funktion av $\mathbf{r}-\mathbf{r}'$, och vi kan addera $\mathbf{r}'$ till $\mathbf{r}$, varvid en integration över hela rummet endast ger volymen Ω, som med tätheten n_o ger totala antalet elektroner N. Vi får

$$E = N\frac{C}{r_s^2} + N\frac{n_o}{2}\int[\tilde{g}(\mathbf{r})-1]\,v(\mathbf{r})\,d^3r \ .$$

För att komma vidare måste vi nu ha en modell för $\tilde{g}-1$, och vi väljer enklast tänkbara lösning konsistent med sumregeln. Vi säger, att varje elektron trycker bort samtliga elektroner inom en radie R kring sig själv, men utanför R finns ingen påverkan på övriga elektroner. Matematiskt uttryckt i Heaviside's stegfunktion θ (som är 1 för positiva argument och 0 för negativa) väljer vi således $\tilde{g}(r) = \theta(r-R)$. Det faktum att hålet bör integrera upp till –1 elektron ger då,

$$-1 = n_o\int[\tilde{g}(r)-1]d^3r = n_o\int_0^R[-1]\,4\pi r^2\,dr = -n_o 4\pi R^3/3$$

dvs. vi måste välja $R = r_s$. Energin per elektron blir nu

$$\frac{E}{N} = \frac{C}{r_s^2} + \frac{n_o}{2}\int_0^{r_s}[-1]\,4\pi r\,dr = \frac{C}{r_s^2} - \frac{3}{4r_s}$$

För r_s-värdena 1, 2, 5 och 10 ger detta de totala energierna 0.36, –0.10, –0.11 respektive –0.06, och vi påpekar därvid att de tätheter, som finns för valenselektronerna i de flesta metaller, svarar mot $r_s = 2-5$. Vi kan då fråga oss, vad de korrekta energierna är. På grund av sin roll som laboratorium för olika mångpartikelteorier har ganska stor möda lagts ner på att beräkna de korrekta totala energierna i elektrongasen. De noggrannaste värdena har producerats av enormt tidskrävande datorräkningar baserade på Monte-Carlo metoder, och man har funnit resultaten 0.587, 0.002, –0.076 och –0.053 för de valda tätheterna. Som vi ser, ligger resultaten från vår mycket enkla modell alldeles för djupt. Detta beror naturligtvis på, att vi har valt den mest lokaliserade form på utbytes- och korrelationshålet, som man kan tänka sig. Låt oss pröva med en aningen mer sofistikerad modell

$$\tilde{g}(r) - 1 = -A\,(1+\alpha\,r)\,e^{-\beta r}$$

Sumregeln ger nu

$$6A\,(1+3\alpha/\beta) = (\beta r_s)^3$$

och energin blir

$$\frac{E}{N} = \frac{C}{r_s^2} - \frac{\beta}{4}\,\frac{\beta+2\alpha}{\beta+3\alpha}$$

Nu vet man, att för mycket låga tätheter dvs. mycket stora r_s, så kommer elektronerna att kristallisera på ett gitter, och utbytes- och korrelationsenergin blir en ren elektrostatisk energi av formen $-M/r_s$. Konstanten M beror på vilken typ av gitter, som kommer ifråga, men M ligger mycket nära 0.9. Vidare måste konstanten A gå mot 1 för ett gitter, eftersom $1 - A$ tydligen uttrycker sannolikheten att finna ytterligare en elektron i origo, när det redan finns en där. För mycket stora tätheter blir elektron-elektron växleverkan mer och mer försumbar, energin domineras helt av den kinetiska energin, och nästa term i storleksordning är utbytesenergin. Korrelationsenergin blir försumbar. Även utbytesenergin har formen $-C_x/r_s$ där utbyteskonstanten C_x finns beräknad i kompendiet, $C_x = -0.75\,(2\pi/3)^{(-2/3)} = -0.4582$. Eftersom korrelationen nu är försumbar, blir $A = 1/2$ i denna gräns, ty vi erinrar oss, att parkorrelationsfunktionen är medelvärdet av den för lika spinn ($\tilde{g}_{+,+}(0) = 0$) och den för olika spinn ($\tilde{g}_{+,-}(0) = 1$). Dessa kända samband gör, att vi kan lösa ut konstanterna α och β i modellen ovan, och vi får $\alpha, \beta = -0.227/r_s, 0.901/r_s$ för små r_s och $\alpha, \beta = -0.246/r_s, 0.808/r_s$ för stora r_s. Vi ser, att så fort man tar bort den relevanta skalfaktorn r_s ur α och β, så får vi ett ganska svagt resterande täthetsberoendet i dessa konstanter. Detta ger ett visst förtroende för modellens giltighet. Om vi nu tex. låter $r_s = 3$ svara mot övergångstätheten mellan höga och låga tätheter, och väljer enklast tänkbara interpolationen mellan dessa gränser för α och β, så får vi

$$\alpha = -\frac{.227 + .082\, r_s}{r_s\,(1 + r_s/3)} \quad ; \quad \beta = \frac{.901 + .269\, r_s}{r_s\,(1 + r_s/3)} \quad .$$

Om vi stoppar in detta i uttrycket för den totala energin, så får vi

$$\frac{E}{N} = \frac{C}{r_s^2} - 0.458\,\frac{(1 + .3\, r_s)\,(1 + .24\, r_s)}{r_s\,(1 + r_s/3)\,(1 + .11\, r_s)}$$

vilket ger de numeriska värdena $0.606, -0.010, -0.078$ och -0.057 för r_s-värdena $1, 2, 5$ och 10. Dessa värden är mycket närmare de korrekta resultaten, än vad man har rätt att kräva av en så osofistikerad modell!

Epilog.

Den lilla sifferexercisen ovan är naturligvis inte ämnad att förmedla intrycket, att alla till synes svåra problem kan förvandlas till en relativt enkel beräkning. Det är visserligen sant, att vi med en mycket enkel räkning lyckats få en relativt god uppfattning av grundtillståndsenergin för 10^{23} elektroner per cm^{-3}. Och vi är verkligen långt ifrån att löst Schrödingerekvationen för så många elektroner! De erhållna energierna är dock mycket känsliga för valet av interpolationer, och vi har ingen aning om hur vi skall gå vidare, vilket faktiskt är nödvändigt för att förstå många experiment. Ändå är det så, att tillvägagångssättet ovan på ett bra sätt illustrerar hur, man ofta går tillväga för att angripa till synes olösliga problem. Man börjar med att ta fram så många generellt giltiga samband, som man kan komma på, samband som ej har med problemets detaljer att göra. Sedan försöker man sortera olika fysikaliska effekter efter betydelse för det uppställda problemet. Vidare försöker man göra detta på ett sätt, så att de stora effekterna skall vara relativt enkla att beräkna. Förhoppningsvis har man då endast kvar en mindre del av det sökta resultatet, och för denna tvingas man till slut lita till sin fysikaliska intuition, ibland kombinerad med ett oerhört krävande formelmanipulerande och till sist numeriska räkningar på dator.