

Inaugural – Dissertation

zur
Erlangung der Doktorwürde
der
Naturwissenschaftlich–Mathematischen Gesamtfakultät
der
Ruprecht – Karls – Universität
Heidelberg

vorgelegt von

Diplom–Physiker Joachim Brand

aus Aachen

Tag der mündlichen Prüfung: 16. September 1999

**Optische Potentiale und Dyson-Gleichung
jenseits der Einteilchen-Greensfunktion:
Theorie der
erweiterten Zweiteilchen-Greensfunktionen
und der
dynamischen Greensfunktion**

Gutachter: Prof. Dr. Lorenz S. Cederbaum
Prof. Dr. Bernhard Schramm

Inhaltsverzeichnis

Einleitung	1
1 Einteilchen-Greensfunktion	9
1.1 Definition der Einteilchen-Greensfunktion	9
1.2 Die Dyson-Gleichung	11
1.3 Zur Bedeutung der Dyson-Gleichung	16
I Erweiterte Zweiteilchen-Greensfunktionen	19
2 Grundlegender Formalismus	21
2.1 Erweiterte Zweiteilchenzustände	22
2.2 Das μ -Produkt	25
2.3 Superoperatoren	27
3 Effektive Zweiteilchenbeschreibung mit orthonormalen Zuständen	31
3.1 Erweiterte Zweiteilchen-Greensfunktion	31
3.2 Dyson-Gleichung und Selbstenergie	34
3.3 Der statische und der dynamische Anteil der Selbstenergie	36
3.4 Superoperatorentwicklungen	37
4 Formale Eigenschaften der erweiterten Propagatoren	39
4.1 Erweiterte Teilchen-Loch-Zustände	40
4.2 Der verallgemeinerte Anregungsenergieoperator \check{H}	42
4.3 Die analytische Struktur der erweiterten Teilchen-Loch-Greensfunktion	46
4.4 Die erweiterte Greensfunktion für reelle Argumente	48
5 Eigenschaften der Selbstenergie	51
5.1 Der statische Anteil	51

5.2	Der dynamische Anteil	54
5.3	Die entarteten K -Zustände	56
6	Teilchen-Loch-Selbstenergie erster Ordnung	59
6.1	Einleitung: Näherungsschemata erster Ordnung	59
6.2	Die FOSEP-Näherung	62
6.3	Das erweiterte Eigenwertproblem und die RPA	66
6.4	Eigenschaften der FOSEP-Näherung	69
6.4.1	Bezug zur RPA	69
6.4.2	Größenkonsistenz der FOSEP-Näherung	71
6.4.3	Unitäre Transformationen der Einteilchenbasis	72
6.4.4	Störungstheoretische Analyse der Anregungsenergien	74
6.4.5	Störungstheoretische Analyse der Übergangsmomente	77
6.4.6	Die Äquivalenz von „length-“ und „velocity-form“ der Dipol- Übergangsmomente	78
6.5	Anwendung auf ein einfaches Modell	79
6.5.1	Definition und exakte Lösung des Modells	80
6.5.2	Ergebnisse für TDA, RPA und FOSEP	82
6.6	Abschließende Bemerkungen	84
7	Optische Potentiale für Zweiteilchenstreuung	87
7.1	Beschreibung in der Zeitdomäne	88
7.2	Streutheorie	90
7.3	Allgemeine Bedingungen an den Streupropagator	92
7.4	Optisches Potential und Bezug zur T -Matrix	95
7.5	Eine effektive Lippmann-Schwinger-Gleichung	96
7.6	Eine Zweiteilchen-Eigenwertgleichung	98
8	Eigenschaften der statischen Streupotentiale	101
8.1	Optische Potentiale für Einteilchenstreuung	101
8.1.1	Das optische Potential der Einteilchen-Greensfunktion	102
8.1.2	Das optische Potential nach Feshbach	104
8.2	Statische Zweiteilchenpotentiale	106
8.3	Teilchen-Loch-Streuung	110

II Die dynamische Greensfunktion	113
9 Elektron-Molekül-Streuung	115
10 Die dynamische Einteilchen-Greensfunktion	119
10.1 Definition der dynamischen Greensfunktion	121
10.2 Die inelastische Greensfunktion	122
10.3 Dyson-Gleichung und dynamische Selbstenergie	124
11 Anwendung auf Elektron-Molekül-Streuung	129
11.1 Die S - und die T -Matrix der inelastischen Streuung	129
11.2 Eine effektive Schrödinger-Gleichung	131
11.3 Eine direkte Herleitung der Streugleichungen	134
11.4 Approximative Streugleichungen	139
11.4.1 Statische Näherungen an das optische Potential	140
11.4.2 Streuung bei festgehaltenen Kerngeometrien	141
11.4.3 Kerndynamik im optischen Potential: Entwicklung nach T_n . . .	143
11.4.4 Entwicklung des dynamischen optischen Potentials nach $H_n - E_{00}$	145
Zusammenfassung und Ausblick	149
A Formale Definition des Hilbert-Raums \mathcal{Y}	155
B Die statische Teilchen-Teilchen-Selbstenergie	157
C Die statische Teilchen-Loch-Selbstenergie	159
Literaturverzeichnis	160
Danksagung	169

Abkürzungen

ADC(n)	(n -th order) algebraic diagrammatic construction scheme (S. 60)
DFT	density functional theory (S. 85)
EOM	equation of motion (S. 61)
FOSEP	first-order static excitation potential (S. 63)
MC-SCF	multi-configurational self consistent field (S. 85)
PO	projection-operator formalism (S. 116)
RPA	random phase approximation (S. 61)
SOPPA	second-order polarization propagator approximation (S. 61)
TDA	Tamm-Dancoff approximation (S. 60)

Einleitung

Die Schrödinger-Gleichung stellt die Grundlage der quantenmechanischen Beschreibung nichtrelativistischer, mikroskopischer Systeme dar. Die Lösungen der Schrödinger-Gleichung, die Wellenfunktionen, erlauben eine relativ anschauliche Interpretation des Ergebnisses einer theoretischen Rechnung. Die Schrödinger-Gleichung für ein wechselwirkendes Vielteilchensystem kann allerdings in der Regel nicht exakt gelöst werden. Zudem sind ihre Lösungen auch schwer zu handhaben, da sie von den Koordinaten sämtlicher Teilchen im zu beschreibenden System abhängen. Die Vielteilchen-Wellenfunktionen enthalten so eine Fülle von Informationen, die zur Beantwortung konkreter Fragen an das physikalische System wie z. B. nach Anregungsenergien oder Lebenszeiten transienter Zustände nicht notwendig sind. Oft ist es sinnvoller, auf die Berechnung der vollständigen Wellenfunktion zu verzichten und stattdessen reduzierte Systemgrößen zu betrachten, die es erlauben, gezielt auf die relevante Information zuzugreifen. Ein Beispiel stellt die in den 40er und 50er Jahren entwickelte Theorie der *Vielteilchen-Greensfunktionen* oder *n*-Punkt-Funktionen [1–9] dar, durch welche die Propagation eines oder mehrerer Testteilchen bzw. -löcher im wechselwirkenden Vielteilchensystem beschrieben wird. Die Greensfunktionen hängen nur noch von den Koordinaten eines oder weniger Teilchen und von Zeit- oder Energievariablen ab und enthalten damit nur noch Informationen über ganz bestimmte physikalische Eigenschaften. Eine Hierarchie von *n*-Teilchen-Greensfunktionen beginnend bei der Einteilchen-Greensfunktion ermöglicht die Rekonstruktion der vollen Information aus der Vielteilchen-Schrödinger-Gleichung.

Die Theorie der Greensfunktionen war vor allem deshalb sehr erfolgreich, weil die Feynman-Dyson-Störungstheorie einen verhältnismäßig einfachen Zugang zu gutartigen Näherungen bietet. Ein praktischer Vorteil von Greensfunktionsmethoden gegenüber der Berechnung einzelner Wellenfunktionen ergibt sich insbesondere bei der Beschreibung von Anregungs- und Ionisierungsenergien oder Übergangsmomenten, da hierzu die Berücksichtigung verschiedener Zustände notwendig ist. Bei einer getrennten

Berechnung von Ausgangs- und Endzustand aus der Schrödingergleichung, z. B. mit der Methode der Konfigurationswechselwirkung („configuration interaction“, CI), ist es schwierig, die Güte der Näherungen für beide Zustände auszutarieren. Zudem kann es auch zu numerischen Schwierigkeiten kommen wenn die Differenz zweier großer Zahlen berechnet werden muß. Über störungstheoretische Näherungen für die entsprechende Greensfunktion [10–18] können die interessierenden Größen hingegen direkt berechnet werden, und eine balancierte Behandlung von Ausgangs- und Endzustand wird durch das störungstheoretische Verfahren garantiert.

Unter den Greensfunktionen der Vielteilchentheorie nimmt die Einteilchen-Greensfunktion [9] eine Sonderrolle ein. Einer der Gründe für ihre herausragende Bedeutung ist die Tatsache, daß die Einteilchen-Greensfunktion die sogenannte *Dyson-Gleichung* [4, 5] erfüllt. Die Dyson-Gleichung stellt den Zusammenhang zwischen der Einteilchen-Greensfunktion und der sogenannten *Selbstenergie* dar, die eine vereinfachte Störungsentwicklung gegenüber der Greensfunktion besitzt. Die Dyson-Gleichung ermöglicht somit effizientere Zugänge zur näherungsweise Berechnung der Einteilchen-Greensfunktion (für Verfahren und Anwendungen siehe Referenzen [19–23]). Andererseits erlaubt die Dyson-Gleichung, auch zweite Resolventengleichung genannt, die Einteilchen-Greensfunktion zu invertieren und somit als Resolvente eines effektiven Einteilchenoperators darzustellen [10]. Damit wird es möglich, bestimmte Prozesse in Vielteilchensystemen wie Einteilchenstreuung oder Ionisierung (in der sogenannten „sudden approximation“) exakt durch eine Einteilchen-Schrödinger-Gleichung zu beschreiben, in der die Selbstenergie die Rolle einer Potentialfunktion übernimmt und die Einflüsse des Vielteilchensystems berücksichtigt. Bell und Squires [24] haben erstmalig gezeigt, daß die Selbstenergie der Einteilchen-Greensfunktion ein sogenanntes *optisches Potential* für elastische Einteilchenstreuung darstellt. Die Bezeichnung „optisches Potential“ ist durch eine Analogie zum Bereich der Optik entstanden, wo Absorption von Licht in einem Medium durch einen komplexwertigen Brechungsindex beschrieben wird. Bei der Streuung von Einteilchenprojektilen an Vielteilchensystemen ist bei ausreichender Streuenergie neben der elastischen Streuung immer auch inelastische Streuung möglich. Der damit einhergehende Verlust an elastischer Streuamplitude läßt sich in Analogie zum Brechungsindex mittels eines komplexen Streupotentials beschreiben.

In der Kernphysik werden schon seit langer Zeit optische Modellpotentiale zur phänomenologischen Erklärung von Streuexperimenten eingesetzt. Die Vorteile der effektiven Einteilchenbeschreibung liegen vor allem darin, daß sie einen anschaulichen Zugang zur komplexen Problematik der Vielteilchensysteme bietet. Die Streuung an einem, wenn auch komplizierten Einteilchenpotential läßt sich viel leichter intuitiv er-

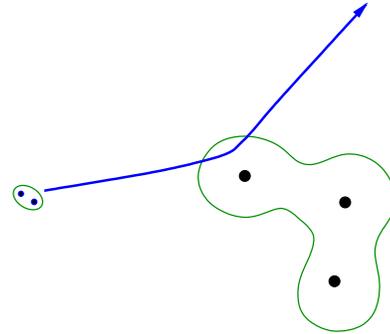
fassen als ein echtes Vielkanal-Streuproblem. Auch technisch gesehen bietet der Weg über das optische Potential Vorteile bei der Beschreibung von Streuprozessen, da sich im Gegensatz zu einem Vielteilchen-Streuproblem ein Einteilchenproblem numerisch quasi exakt lösen läßt. Ein Teil der Schwierigkeiten ist nun natürlich auf die Berechnung des optischen Potentials verlagert, die der Streurechnung vorausgehen muß. Für die *ab-initio*-Berechnung der elektronischen Selbstenergie in Atomen oder Molekülen, vergleichbar mit quantenchemischen Rechnungen an gebundenen Zuständen, stehen jedoch leistungsfähige Methoden zur Verfügung. Das optische Potential hilft somit, das Gesamtproblem in Streu- und Vielteilchenproblem zu zergliedern, die getrennt voneinander mit den jeweils geeigneten Methoden gelöst werden können.

Das optische Potential für ein gegebenes Vielteilchensystem ist in der Regel ein sehr komplizierter, energieabhängiger Operator, der zudem nicht eindeutig definiert ist (siehe auch Abbildung 1). Eine Alternative zur Definition über die Selbstenergie der Einteilchen-Greensfunktion wurde von Feshbach etwa zur gleichen Zeit vorgeschlagen [25, 26]. Sein durch Projektion der Vielteilchen-Schrödinger-Gleichung gewonnenes optisches Potential läßt sich jedoch nicht direkt störungstheoretisch berechnen. Die Unterschiede des optischen Potentials nach Feshbach und der Selbstenergie der Einteilchen-Greensfunktion wurden in der Literatur eingehend vom formalen [27] und vom praktischen Standpunkt [28] aus analysiert und deuten eine Überlegenheit des optischen Potentials der Greensfunktion an. In Abschnitt 8.1 dieser Arbeit wird zu Teilspekten dieses Problems nochmals ausführlicher Stellung genommen. Ein wesentlicher Unterschied der beiden Potentiale ist, daß die Einteilchen-Greensfunktion und damit auch die Selbstenergie sowohl Teilchen- als auch Lochpropagation beschreibt, wogegen bei Feshbach nur Teilchendynamik eine Rolle spielt. Die Kombination von Teilchen- und Lochpropagation macht die Einteilchen-Greensfunktion exakt und störungstheoretisch invertierbar und ermöglicht so die Dyson-Gleichung. Die dadurch definierte Selbstenergie bleibt dadurch störungstheoretisch entwickelbar.

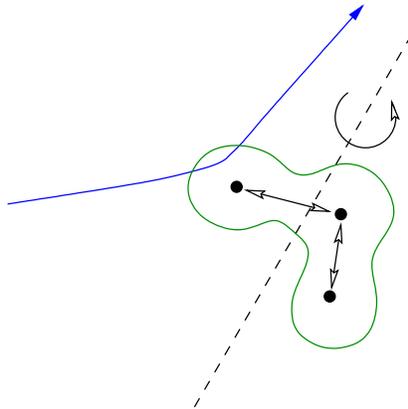
Neben der Einteilchen-Greensfunktion gibt es in der klassischen Vielteilchentheorie eine Reihe von Zwei- und Mehrteilchenpropagatoren [9, 29], die aber keiner Dyson-Gleichung genügen. Ein Analogon zur Dyson-Gleichung kann noch in der Bethe-Salpeter-Gleichung für Zweiteilchen-Greensfunktionen gesehen werden, die jedoch eine viel kompliziertere Gleichung darstellt [30, 31]. Ihr Integralkern hängt von mindestens drei voneinander unabhängigen Energie- oder Zeitvariablen ab und ist dementsprechend sehr schwer physikalisch zu deuten und zu berechnen. Die vereinfachten Zweiteilchenpropagatoren, die an Stelle von vier nur noch von zwei Zeit- bzw. einer Energievariablen abhängen, sind normalerweise nicht invertierbar und erlauben daher kei-

ne sinnvolle Definition einer Selbstenergie. In meiner dieser Arbeit zugrundeliegenden Diplomarbeit [32] wurden erstmalig Zweiteilchen-Greensfunktionen untersucht, die geeignet erweitert wurden, so daß sie einer Dyson-Gleichung genügen. In dieser Arbeit über verschiedene Varianten der erweiterten Teilchen-Teilchen-Greensfunktion wurde die Struktur dieser Propagatoren und ihrer Selbstenergie mit Hilfe einer Matrizendarstellung untersucht. Über Bewegungsgleichungen wurde desweiteren die Selbstenergie in zweiter Ordnung Störungstheorie entwickelt.

Im Rahmen dieser Doktorarbeit wurden nun die Untersuchungen an *erweiterten Zweiteilchen-Greensfunktionen* fortgesetzt. Es konnte gezeigt werden, daß die Selbstenergie der erweiterten Teilchen-Teilchen-Greensfunktion ein exaktes optisches Potential für Zweiteilchenstreuung darstellt. Die Untersuchungen wurden auf Teilchen-Loch-Propagatoren ausgedehnt und ein umfas-



ssender Formalismus zur Beschreibung und Berechnung verschiedener Varianten der erweiterten Zweiteilchen-Greensfunktionen entwickelt. Ausgehend von der Teilchen-Loch-Selbstenergie wurde ein Näherungsschema zur Berechnung von Anregungsenergien und Übergangsmomenten entwickelt, dessen Eigenschaften über störungstheoretische Entwicklungen und an Hand eines einfachen Modellsystems ausführlich untersucht wurde.



Mit ähnlichen Konstruktionsprinzipien, wie sie bei den erweiterten Zweiteilchen-Greensfunktionen erfolgreich waren, konnte die sogenannte *dynamische Greensfunktion* definiert werden, mit der die Dynamik des Kerngerüsts bei elektronischen Prozessen in Molekülen berücksichtigt werden kann. Die dynamische Greensfunktion ist eine Einteilchen-Greensfunktion, die zusätzliche, quantenmechanische Freiheitsgrade mit der Einteilchen-

dynamik gleichstellt und ebenfalls eine Dyson-Gleichung erfüllt. Die zugehörige Selbstenergie definiert ein exaktes optisches Potential für Elektron-Molekül-Streuung. Auf diese Weise konnten exakte Streugleichungen in den Koordinaten des streuenden Elektrons und des Kerngerüsts des Targetmoleküls hergeleitet werden, die besonders zur Beschreibung von Streuprozessen mit sehr langsamen Projektilgeschwindigkeiten ge-

eignet sind. Bei sehr langsamen Geschwindigkeiten des streuenden Elektrons werden nämlich die Zeitskalen der Elektronenbewegung und der Kerndynamik vergleichbar, so daß die adiabatische oder Born-Oppenheimer-Näherung in diesen Fällen aufgegeben werden muß.

Die vorliegende Arbeit ist folgendermaßen gegliedert: Im ersten Kapitel werden die formalen Grundlagen des optischen Potentials der Einteilchen-Greensfunktion analysiert, indem eine algebraische Herleitung der Dyson-Gleichung vorgestellt wird. Damit wird das wesentliche Konstruktionsprinzip aufgezeigt, das in der Projektion auf einen in der Einteilchenbasis vollständigen Satz von orthogonalen Zuständen liegt. Dieses Prinzip wird in den folgenden Teilen der Arbeit bei der Konstruktion der erweiterten Greensfunktionen Anwendung finden.

Der erste Teil dieser Doktorarbeit behandelt erweiterte Zweiteilchen-Greensfunktionen. Der grundlegende Formalismus für eine einheitlichen Behandlung der verschiedenen Typen von erweiterten Zweiteilchen-Greensfunktionen wird in Kapitel 2 abstrakt eingeführt. Das sich anschließende dritte Kapitel enthält die Definition der Zweiteilchen-Greensfunktionen und die Herleitung der Dyson-Gleichung und ist so konzipiert, daß es auch ohne die vorherige Lektüre des mathematischen Prologs aus Kapitel 2 lesbar sein sollte. In den Kapiteln 4 und 5 werden Eigenschaften der erweiterten Greensfunktionen und ihrer Selbstenergien am Beispiel der erweiterten Teilchen-Loch-Greensfunktion untersucht. Dabei steht in Kapitel 4 die Zusammensetzung der Erweiterungen und die analytische Struktur der Greensfunktion im Vordergrund, wogegen Kapitel 5 die Eigenschaften der Selbstenergie behandelt. Hier wird auch eine Besonderheit der erweiterten Greensfunktionen, nämlich das Auftreten von entarteten Zuständen in der dynamischen Selbstenergie, eingehend untersucht.

Das sechste Kapitel behandelt ein Näherungsschema zur Berechnung von Anregungsenergien und Übergangsmomenten in endlichen Vielteilchensystemen, das aus der Teilchen-Loch-Selbstenergie erster Ordnung hergeleitet wurde. Die sogenannte FOSEP-Näherung („first-order static excitation potential“) wird verglichen mit der oft verwendeten RPA („random-phase approximation“) und der einfacheren TDA („Tamm-Dancoff approximation“), die sich beide ebenfalls durch definierte Näherungen an die Teilchen-Loch-Selbstenergie herleiten lassen. Eine störungstheoretische Analyse zeigt, daß die FOSEP-Näherung eine Inkonsistenz in der Behandlung der Grundzustandskorrelation bei der RPA korrigiert. Zudem vermeidet die FOSEP-Näherung Instabilitäten der RPA. Diese Ergebnisse werden von einem sehr einfachen Modellsystem, dem sogenannten Hubbard-Modell für H_2 , bestätigt, bei dem die FOSEP-Näherung im Gegensatz zur RPA oder TDA die exakten Anregungsenergien liefert.

Die letzten beiden Kapitel des ersten Teils wenden sich der Streuproblematik zu. In Kapitel 7 wird gezeigt, daß die Teilchen-Teilchen-Selbstenergie ein exaktes optisches Potential für Zweiteilchen-Streuung darstellt. Kapitel 8 befaßt sich eingehender mit dem energieunabhängigen, dem sogenannten statischen Anteil der effektiven Streupotentiale. Nach einem kurzen Rückgriff auf optische Potentiale für Einteilchenstreuung, wobei die Potentiale von Feshbach und die Einteilchen-Selbstenergie verglichen werden, folgt eine Untersuchung der statischen Zweiteilchenpotentiale. In diesem Zusammenhang werden auch Teilchen-Loch-Potentiale diskutiert, die in Analogie zu den Zweiteilchenpotentialen verstanden werden können.

Die dynamische Einteilchen-Greensfunktion wird im zweiten Teil dieser Arbeit behandelt. Nach einer Einführung in Elektron-Molekül-Streuung in Kapitel 9, die den Rahmen für die nachfolgenden Ausführungen setzt, wird in Kapitel 10 die dynamische Greensfunktion definiert, ihre Dyson-Gleichung hergeleitet und damit auch ihre Selbstenergie definiert. In Kapitel 11 werden schließlich effektive Streugleichungen hergeleitet, in denen die Projektilodynamik und die Dynamik der Atomkerne explizit gekoppelt sind und alle Vielteilcheneinflüsse der Elektronenhülle des Targetmoleküls im optischen Potential berücksichtigt werden. Die näherungsweise Berechnung des optischen Potentials mit *ab-initio*-Methoden wird diskutiert, wobei der Einfluß der Kerndynamik auf das optische Potential besondere Aufmerksamkeit erhält.

Aus dieser Doktorarbeit gingen mehrere Veröffentlichungen hervor: In Referenz [33] wird neben der Definition und einer Herleitung der Dyson-Gleichung für die Teilchen-Teilchen-Greensfunktion gezeigt, daß die Teilchen-Teilchen-Selbstenergie ein optisches Potential für Zweiteilchenstreuung darstellt (Kapitel 7). Der grundlegende Formalismus in der in Kapitel 2 dargebotenen Form sowie die Untersuchungen der Kapitel 3 bis 5 und Kapitel 8 sind zur Veröffentlichung eingereicht [34]. In Referenz [35] sind die FOSEP-Näherung und die Ergebnisse von Kapitel 6 veröffentlicht. Die Untersuchungen an der dynamischen Greensfunktion aus dem dritten Teil dieser Arbeit wurde ebenfalls zur Veröffentlichung eingereicht [36].

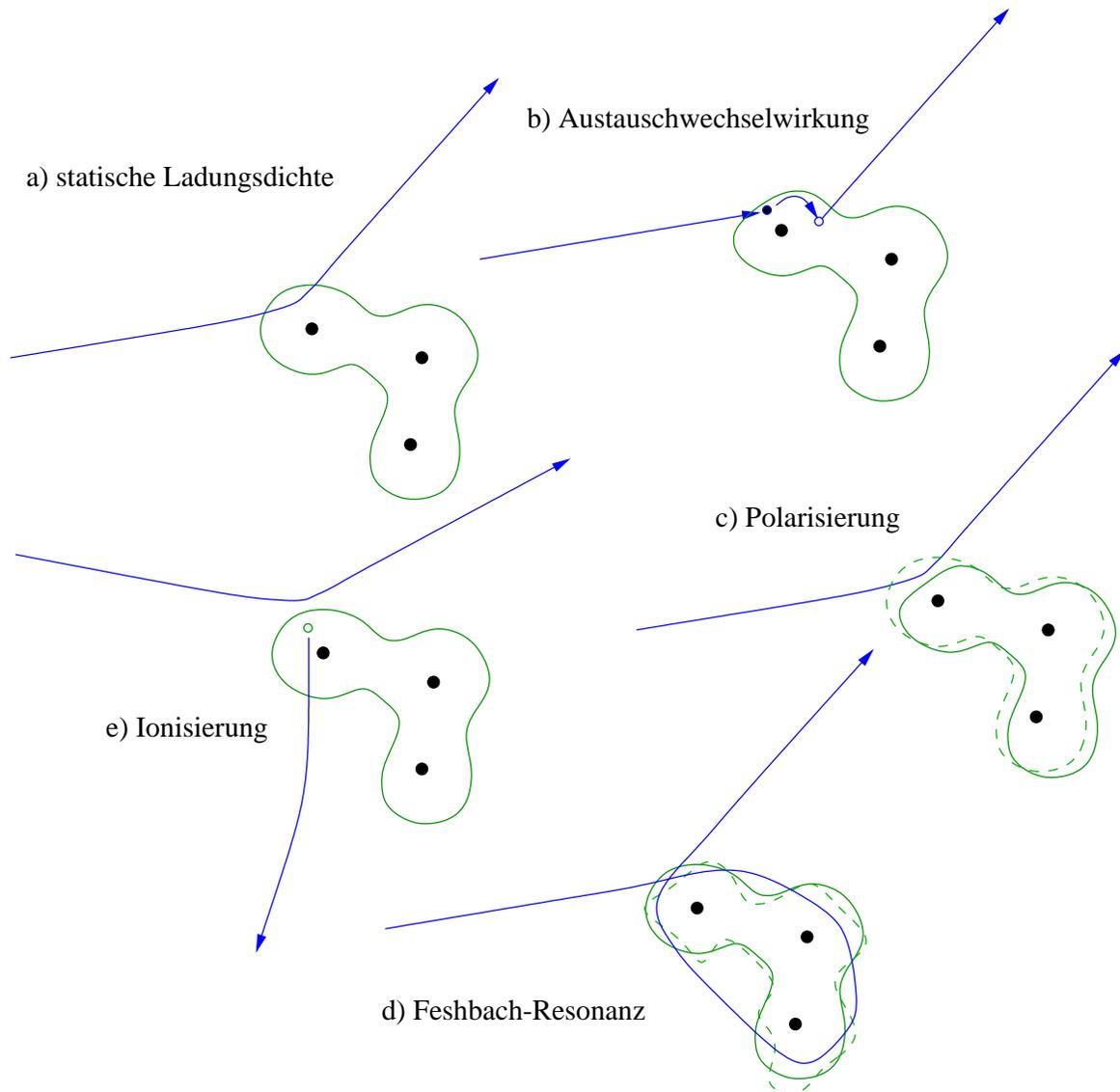


Abbildung 1: Physikalische Effekte bei der Streuung an einem Vielteilchensystem. Die a) Coulomb- und b) Austauschwechselwirkung an der statischen Ladungsverteilung des Targets liefern eine energieunabhängige Potentialfunktion, die aber durch den Austausch zu einem nichtlokalen Operator wird. Die sogenannte dynamische Korrelation beschreibt u. a. c) die Polarisierung des Targets durch das vorbeifliegende Projektil und d) Feshbach-Resonanzen. Diese Resonanzen sind metastabile gebundene Zustände des Projektilteilchens im Feld des angeregten Targetmoleküls. Reicht die Streuenergie aus, um inelastische Kanäle, wie e) Ionisierung oder Anregung des Targets zu öffnen, dann wird das optische Potential komplex, um so dem Verlust von elastischer Streuamplitude Rechnung zu tragen. Das optische Potential enthält somit nichtlokale [b), d)], energieabhängige [c), d), e)] und komplexwertige Beiträge [e)].

Kapitel 1

Einteilchen-Greensfunktion

In der Hierarchie der Greensfunktionen nimmt die Einteilchen-Greensfunktion eine Sonderrolle ein und besitzt daher eine herausragende Bedeutung für die Vielteilchentheorie. Dies ist insbesondere dadurch bedingt, daß sie die Dyson-Gleichung erfüllt und mit ihrer Selbstenergie ein optisches Potential für Einteilchenstreuung liefert. Die Einteilchen-Greensfunktion für nichtrelativistische, fermionische Vielteilchensysteme bildet den Ausgangspunkt für die in dieser Arbeit vorgestellten Studien zur Konstruktion komplizierterer Greensfunktionen, die viele Eigenschaften der Einteilchen-Greensfunktion erben werden. In diesem Kapitel soll daher die Einteilchen-Greensfunktion und ihre wichtigsten Eigenschaften in einer Weise präsentiert werden, die eine Übertragung auf die später betrachteten Zweiteilchen-Propagatoren (Teil I) und die dynamische Greensfunktion (Teil II) ermöglicht.

1.1 Definition der Einteilchen-Greensfunktion

Die sogenannte zeitgeordnete Einteilchen-Greensfunktion der nichtrelativistischen Quantenmechanik wird folgendermaßen definiert [9]:

$$\begin{aligned} iG(rt, r't') &= \langle \Psi_0^N | \psi(r, t) \psi^\dagger(r', t') | \Psi_0^N \rangle \theta(t - t') \\ &\quad - \langle \Psi_0^N | \psi^\dagger(r', t') \psi(r, t) | \Psi_0^N \rangle \theta(t' - t). \end{aligned} \quad (1.1)$$

Der Referenzzustand $|\Psi_0^N\rangle$ soll hier durch den exakten Grundzustand des betrachteten, wechselwirkenden Systems von N Fermionen realisiert werden. Der Feldoperator im Heisenberg-Bild $\psi^\dagger(r, t)$ erzeugt ein Teilchen am Ort \mathbf{r} und zur Zeit t . Obwohl im allgemeinen fermionische Teilchen, vor allem Elektronen oder auch Nukleonen, betrachtet werden, soll der Einfachheit halber die explizite Notation von Spin-Indizes

unterdrückt werden und r für das Ort-Spin-Indexpaar (\mathbf{r}, σ) stehen. Die Definition der Heavysideschen Thetafunktion lautet:

$$\theta(t) := \begin{cases} 1 & \text{für } t \geq 0 \\ 0 & \text{für } t < 0 \end{cases}. \quad (1.2)$$

Die Einteilchen-Greensfunktion setzt sich aus dem sogenannten Teilchen-Propagator G^p und dem Loch-Propagator G^h zusammen:

$$G(rt, r't') = G^p(rt, r't') + G^h(rt, r't'). \quad (1.3)$$

Berücksichtigt man die Zeitentwicklung der Heisenberg-Operatoren $\psi^\dagger(r, t)$ mit dem Hamilton-Operator des Vielteilchensystems H

$$\psi^\dagger(r, t) = e^{iHt} \psi^\dagger(r) e^{-iHt}, \quad (1.4)$$

so lassen sich Teilchen- und Loch-Propagator in folgender Weise umformen:

$$iG^p(rt, r't') = \langle \Psi_0^N | \psi(r) e^{-i[H-E_0^N](t-t')} \psi^\dagger(r') | \Psi_0^N \rangle \theta(t-t'), \quad (1.5)$$

$$iG^h(rt, r't') = -\langle \Psi_0^N | \psi^\dagger(r') e^{-i[E_0^N-H](t-t')} \psi(r) | \Psi_0^N \rangle \theta(t'-t). \quad (1.6)$$

Hier wurde ausgenutzt, daß der Grundzustand $|\Psi_0^N\rangle$ ein Eigenzustand des Hamilton-Operators H mit der Grundzustandsenergie E_0^N als Eigenwert ist:

$$H |\Psi_0^N\rangle = E_0^N |\Psi_0^N\rangle. \quad (1.7)$$

An dieser Stelle möchte ich darauf hinweisen, daß bei Anwendung der Einteilchen-Greensfunktion zur Beschreibung der elektronischen Struktur von Molekülen E_0^N für die rein elektronische Grundzustandsenergie steht und eine Hyperfläche im Raum der möglichen Kernkonfigurationen \mathbf{R} darstellt. Ebenso hängen selbstverständlich auch H und $|\Psi_0^N\rangle$ parametrisch von den Kernkoordinaten ab.

Es wird später von Nutzen sein, die Einteilchen-Greensfunktion in der Frequenz- statt in der Zeitdomäne zu betrachten und eine Orbitaldarstellung an Stelle der Ortsraumdarstellung einzuführen. Der zur Definition (1.1) äquivalente Ausdruck für die Einteilchen-Greensfunktion lautet dann:

$$\begin{aligned} G_{pq}(\omega) &= \langle \Psi_0^N | a_p \frac{1}{\omega - H + E_0^N + i\eta} a_q^\dagger | \Psi_0^N \rangle \\ &+ \langle \Psi_0^N | a_q^\dagger \frac{1}{\omega - E_0^N + H - i\eta} a_p | \Psi_0^N \rangle. \end{aligned} \quad (1.8)$$

Die Fourier-Transformation von der Zeitdomäne in die Frequenzdomäne ist hierbei folgendermaßen definiert:

$$f(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} dt (t - t') e^{i\omega(t-t')} f(t - t'). \quad (1.9)$$

Die positive infinitesimale Größe η im Nenner bleibt von einem Faktor übrig, der eingeführt werden muß, um die Konvergenz der Fourier-Transformation sicherzustellen. Der Parameter η ist als kleine, positive Größe aufzufassen, die am Ende aller Rechnungen im Limes $\eta \rightarrow 0^+$ verschwindet. Salopp nennen wir η daher gelegentlich auch „Infinitesimale“. Das Vorzeichen der $i\eta$ Terme hängt mit der Zeitordnung der Greensfunktion durch die Thetafunktionen in den Gleichungen (1.5) und (1.6) zusammen [9]. Der Übergang zur Orbitaldarstellung wird durch eine Transformation der Feldoperatoren bewerkstelligt. Der Einfachheit halber nehmen wir an, daß die Menge der Orbitale $\{\varphi_p(r)\}_p$ eine diskrete aber vollständige Menge von quadratintegrablen und normierten Basisfunktionen des Einteilchen-Hilbert-Raums ist. Der Erzeugungsoperator für ein (fermionisches) Teilchen im Orbital $\varphi_p(r)$ wird folgendermaßen definiert:

$$a_p^\dagger = \int dr \varphi_p(r) \psi^\dagger(r). \quad (1.10)$$

Wie üblich impliziert die Orthonormalität der Orbitale die kanonischen Antivertauschungsrelationen $\{a_p^\dagger, a_q\} = \delta_{pq}$ usw.

Der Orbitalsatz wurde nur aus Gründen der konzeptionellen Klarheit und der einfachen Notation diskret gewählt. Die Verallgemeinerung auf kontinuierliche Quantenzahlen stellt aber kein prinzipielles Problem dar. Nützliche Realisierungen von Orbitalen mag man in den Hartree-Fock-Orbitalen des N -Teilchen-Zustands $|\Psi_0^N\rangle$ (zusammen mit einer geeigneten Diskretisierung des Kontinuums) oder in der Impulsdarstellung (diskretisiert durch einen großen, endlichen Kasten mit periodischen Randbedingungen) finden.

1.2 Die Dyson-Gleichung

Im Gegensatz zur klassischen Vielteilchentheorie [4, 5, 9], wo die Dyson-Gleichung über eine diagrammatische Störungsentwicklung der Einteilchen-Greensfunktion mit Hilfe der Feynman-Dyson-Reihe gewonnen und die Selbstenergie durch unendliche Summation der sogenannten irreduziblen Diagrammen definiert wird, soll in dieser Arbeit die Dyson-Gleichung als algebraische Eigenschaft der Greensfunktion aufgefaßt werden. Dementsprechend werde ich eine rein algebraische Herleitung der Dyson-Gleichung

vorstellen und ebenfalls die Selbstenergie ohne Bezug auf unendliche Reihenentwicklungen definieren. Diese Sichtweise der Dyson-Gleichung bildet den Ausgangspunkt für die Konstruktion einer allgemeinen Klasse von erweiterten Zweiteilchen-Greensfunktionen, die im ersten Teil dieser Dissertation im Mittelpunkt stehen werden, wie auch für die Betrachtungen zur dynamischen Greensfunktion im zweiten Teil. Die folgende Herleitung der Dyson-Gleichung ist ähnlich zu der in den Referenzen [37] und [38] gegebenen. In der hier vorliegenden Form wurde sie schon in meiner Diplomarbeit [32] vorgestellt.

Der Einfachheit halber verwenden wir die durch Gleichung (1.8) definierte Darstellung der Einteilchen-Greensfunktion $G_{pq}(\omega)$ in der Frequenzdomäne und Orbitaldarstellung. Diese Darstellung läßt sich noch kompakter notieren, wenn man Teilchen- und Loch-Propagator zusammenfaßt. Dazu führe ich die folgenden zusammengesetzten Zustände oder Vektoren von Zuständen

$$|Y_p\rangle = \begin{pmatrix} a_p^\dagger |\Psi_0^N\rangle \\ \langle \Psi_0^N | a_p^\dagger \end{pmatrix} \quad (1.11)$$

und die Matrix

$$\tilde{H} = \begin{pmatrix} H - E_0^N & 0 \\ 0 & E_0^N - H \end{pmatrix} \quad (1.12)$$

ein. Gleichung (1.8) läßt sich nun umschreiben, indem man formal die Einteilchen-Greensfunktion als Matrixelement der Resolvente von \tilde{H} mit Bezug auf die Zustände $|Y_p\rangle$ schreibt:

$$G_{pq}(\omega) = \langle Y_p | \frac{1}{\omega - \tilde{H}} | Y_q \rangle. \quad (1.13)$$

Die $i\eta$ Terme wurden hier weggelassen, um eine umständliche Notation zu vermeiden. Die durch diese Terme bewirkte Zeitordnung ist für die meisten Betrachtungen unwichtig. Sie bekommt allerdings in der zeitabhängigen Formulierung der Streutheorie eine gewisse Bedeutung und wird dann an gegebener Stelle diskutiert werden (siehe Abschnitte 7.1 und 11.1).

Das Skalarprodukt der Vektoren $|Y_p\rangle$ beinhaltet jetzt ein Matrix-Vektor-Produkt und ein gewöhnliches Hilbert-Raum-Skalarprodukt für die Komponenten, wobei die Konvention gelten soll, daß vor der Bildung des Skalarprodukts immer „bra“-Zustände nach links und „ket“-Zustände nach rechts wandern. Bezüglich dieses kanonischen Skalarprodukts erfüllen die Zustände $|Y_p\rangle$ die folgenden Orthonormalitätsrelationen:

$$\langle Y_p | Y_q \rangle = \langle \Psi_0^N | a_p a_q^\dagger | \Psi_0^N \rangle + \langle \Psi_0^N | a_q^\dagger a_p | \Psi_0^N \rangle = \delta_{pq}.$$

Nähert man die N -Elektronen-Wellenfunktion $|\Psi_0^N\rangle$ durch eine Slater-Determinante an, dann enthält der Vektor $|Y_p\rangle$ entweder einen Ein-Loch-Zustand, wenn der Index p

ein unbesetztes Orbital kennzeichnet, oder einen Ein-Teilchen-Zustand, wenn das Orbital φ_p in der Slater-Determinante besetzt ist. Im allgemeineren Fall einer korrelierten Wellenfunktion $|\Psi_0^N\rangle$ mischen die Vektoren $|Y_p\rangle$ Zustände mit $N + 1$ und $N - 1$ Elektronen. In jedem Fall und auch für beliebige Einteilchen-Indizes p stellen die Vektoren $|Y_p\rangle$ orthogonale Zustände dar, die einen linearen Raum mit derselben Dimension wie der des Einteilchen-Hilbert-Raums aufspannen. Diesen von den Vektoren $\{|Y_p\rangle\}_p$ aufgespannten Raum nenne ich den *primären Raum*. Da die primären Zustände $|Y_p\rangle$ und ihre Linearkombinationen im allgemeinen keine exakten Eigenzustände des Hamilton-Operators H sind, koppeln sie an höhere Anregungen wie Zwei-Teilchen-Ein-Loch-Anregungen, Ein-Teilchen-Zwei-Loch-Anregungen usw. Der Raum der höheren Anregungen wird *sekundärer Raum* genannt.¹ Das Konzept der Ein-Loch-, Zwei-Teilchen-Ein-Loch-Anregungen usw. trifft natürlich nur dann wirklich zu, wenn der Referenzzustand $|\Psi_0^N\rangle$ von einer einzelnen Konfiguration dominiert wird; der verwendete Formalismus ist jedoch unabhängig hiervon gültig. Im allgemeinen wird $|\Psi_0^N\rangle$ durch eine korrelierte Wellenfunktion dargestellt werden und daher können die primären und sekundären Zustände nicht einfach durch Basiszustände mit einzelnen Konfigurationen ausgedrückt werden. Eine explizite Konstruktion einer Basis für den sekundären Raum, die auch zu nützlichen Näherungen für die Einteilchen-Greensfunktion oder ihre Selbstenergie führt, ist im Rahmen der sogenannten „intermediate state representation“ möglich und wird in den Referenzen [37, 39] beschrieben. Der in dieser Arbeit verwendete Formalismus ist zunächst völlig unabhängig von der expliziten Konstruktion der Basis des sekundären Raums. Ich werde daher einfach annehmen, daß $\{|Q_J\rangle\}_J$ eine beliebige Basis des zusammengesetzten Raumes darstellt, die aus den primären Zuständen $\{|Y_p\rangle\}_p$ und einer geeigneten Basis für den sekundären Raum besteht.

Man kann nun die Dyson-Gleichung durch Inversion von Gleichung (1.13) herleiten. Die Basis $\{|Q_J\rangle\}_J$ des zusammengesetzten Raumes definiert eine Basissatzdarstellung $\underline{\tilde{H}}$ des Matrix-Operators \tilde{H} :

$$[\underline{\tilde{H}}]_{IJ} = \langle Q_I | \tilde{H} | Q_J \rangle. \quad (1.14)$$

¹ Man kann die Vektoren $|Y_p\rangle$ als Elemente eines zusammengesetzten Hilbert-Raums Υ^G auffassen, der eine direkte Summe aus dem Hilbert-Raum mit $N + 1$ Teilchen und dem Dualraum des $(N - 1)$ -Teilchenraums bildet: $\Upsilon^G = \mathbf{H}^{(N+1)} \oplus \mathbf{H}^{(N-1)*}$, wobei N die Anzahl der Fermionen ist (z. B. der Elektronen des betrachteten Moleküles). Der durch die Zustände $|Y_p\rangle$ aufgespannte, sogenannte primäre Raum ist nur ein (kleiner) Teilraum von Υ^G . Der sekundäre Raum wird durch das orthogonale Komplement des primären Raumes in Υ^G definiert.

Durch die Unterteilung der Basis in den primären und den sekundären Teil, erhält die Matrix $\underline{\tilde{H}}$ eine Blockstruktur:

$$\underline{\tilde{H}} = \begin{pmatrix} \underline{\tilde{H}}_{aa} & \underline{\tilde{H}}_{ab} \\ \underline{\tilde{H}}_{ba} & \underline{\tilde{H}}_{bb} \end{pmatrix}. \quad (1.15)$$

Der Blockindex a bezieht sich auf die primären Zustände $\{|Y_p\rangle\}_p$ und b auf den Rest der Basis $\{|Q_J\rangle\}_J$. Der obere linke Block der Matrix läßt sich mit Hilfe der Gleichungen (1.11) und (1.12) sofort auswerten. Für seine Matrixelemente gilt:

$$[\underline{\tilde{H}}_{aa}]_{pq} = \langle Y_p | \tilde{H} | Y_q \rangle = \langle \Psi_0^N | \{a_p, [\tilde{H}, a_q^\dagger]\} | \Psi_0^N \rangle. \quad (1.16)$$

Man sieht nun leicht, daß die Einteilchen-Greensfunktion aus Gleichung (1.13) als der obere linke Block einer inversen Matrix aufgefaßt werden kann:

$$\underline{G}(\omega) = \left(\frac{1}{\omega \underline{1} - \underline{\tilde{H}}} \right)_{aa}. \quad (1.17)$$

In den Beweis dieser Aussage geht die Vollständigkeit der Basis $\{|Q_J\rangle\}_J$ und die Orthogonalität der primären Zustände $\{|Y_p\rangle\}_p$ ein. Durch einfache Matrix-Partitionierung kann die inverse Matrix der Greensfunktion $\underline{G}(\omega)$ folgendermaßen ausgedrückt werden:

$$[\underline{G}(\omega)]^{-1} = \omega \underline{1} - \underline{\tilde{H}}_{aa} - \underline{\tilde{H}}_{ab} \frac{1}{\omega \underline{1} - \underline{\tilde{H}}_{bb}} \underline{\tilde{H}}_{ba}. \quad (1.18)$$

Um die Selbstenergie definieren und damit die übliche Form der Dyson-Gleichung formulieren zu können, führe ich wie üblich eine störungstheoretische Aufspaltung des Hamilton-Operators in zwei Teile durch:

$$H = H_0 + H_1. \quad (1.19)$$

Dabei enthält H_1 die gesamte Zweiteilchenwechselwirkung [siehe auch Gln. (4.1) bis (4.4)]. Der Anteil H_0 definiert die nullte Ordnung der Störungstheorie und ist ein Einteilchenoperator der Form

$$H_0 = \sum_{ij} \varepsilon_{ij} a_i^\dagger a_j. \quad (1.20)$$

Eine geeignete Wahl für H_0 stellt oft der Hartree-Fock-Operator oder der Hamilton-Operator freier Teilchen (die kinetische Energie) dar. Es soll hier nicht generell angenommen werden, daß H_0 in der gegebenen Orbitalbasis diagonal ist, aber es ist immer möglich, eine diagonalisierende Einteilchenbasis zu finden. Falls z. B. H_0 durch den Operator der kinetischen Energie realisiert wird, dann wird die Matrix $\underline{\varepsilon}$ mit den

Matrixelementen $[\underline{\underline{\varepsilon}}]_{ij} = \varepsilon_{ij}$ in der Impulsdarstellung diagonal. Die diagonalen Einträge der Matrix lauten dann einfach $\varepsilon_p = p^2/2$ in atomaren Einheiten. Entsprechend ist die Wahl von Hartree-Fock-Orbitalen für die Einteilchenbasis oft sinnvoll, da der Hartree-Fock-Operator dann diagonal wird. Bei praktischen Anwendungen auf Atome, Moleküle oder Atomkerne wird in der Regel so vorgegangen.

Nimmt man an, daß sowohl die elektronische Grundzustandswellenfunktion $|\Psi_0^N\rangle$ und -energie E_0 gutartige Störungsentwicklungen besitzen, dann kann die nullte Ordnung der Matrix $\underline{\underline{\tilde{H}}}_{aa}$ leicht aus Gleichung (1.16) berechnet werden. Man erhält die Matrix der Orbitalenergien der nullten Ordnung:

$$\underline{\underline{\tilde{H}}}_{aa}^{(0)} = \underline{\underline{\varepsilon}}. \quad (1.21)$$

Man sieht ebenfalls leicht, daß die nichtdiagonalen Blöcke $\underline{\underline{\tilde{H}}}_{ab}$ und $\underline{\underline{\tilde{H}}}_{ba}$ in nullter Ordnung verschwinden. Für die Einteilchen-Greensfunktion nullter Ordnung $\underline{\underline{G}}^{(0)}$ findet man dann gemäß Gleichung (1.18):

$$\underline{\underline{G}}^{(0)}(\omega) = \frac{1}{\omega \underline{\underline{1}} - \underline{\underline{\varepsilon}}}. \quad (1.22)$$

Die Selbstenergie der Einteilchen-Greensfunktion wird nun folgendermaßen definiert:

$$\underline{\underline{\Sigma}}(\omega) = \underline{\underline{\tilde{H}}}_{aa} - \underline{\underline{\varepsilon}} + \underline{\underline{\tilde{H}}}_{ab} \frac{1}{\omega \underline{\underline{1}} - \underline{\underline{\tilde{H}}}_{bb}} \underline{\underline{\tilde{H}}}_{ba}, \quad (1.23)$$

womit sich Gleichung (1.18) kompakter fassen läßt:

$$\underline{\underline{G}}(\omega) = \frac{1}{\omega \underline{\underline{1}} - \underline{\underline{\varepsilon}} - \underline{\underline{\Sigma}}(\omega)}. \quad (1.24)$$

An dieser Form der *Dyson-Gleichung* sieht man schön, daß man die Einteilchen-Greensfunktion als Resolvente eines effektiven Einteilchen-Hamilton-Operators $\underline{\underline{\varepsilon}} + \underline{\underline{\Sigma}}(\omega)$ auffassen kann. Damit wird auch bereits deutlich, daß das jeweils betrachtete Gesamtproblem in zwei Teilprobleme, die Berechnung der Selbstenergie und die Lösung eines effektiven Einteilchenproblems aufgeteilt werden kann. Wie bereits in der Einleitung erwähnt wurde, kann man beispielsweise zeigen, daß die Selbstenergie ein optisches Potential für Einteilchenstreuung darstellt [10, 24].

Durch algebraische Umformung und Verwendung von Gleichung (1.22) gelangt man zur üblichen Form der Dyson-Gleichung:

$$\underline{\underline{G}}(\omega) = \underline{\underline{G}}^{(0)}(\omega) + \underline{\underline{G}}^{(0)}(\omega) \underline{\underline{\Sigma}}(\omega) \underline{\underline{G}}(\omega). \quad (1.25)$$

Damit die Dyson-Gleichung Sinn macht, muß die Greensfunktion als Matrix, d. h. im gesamten Indexraum, invertierbar sein, wie aus Gleichung (1.24) deutlich wird. Mit Ausnahme der Nullstellen des Nenners, also z. B. für beliebige nichtreelle Werte von ω , ist die Einteilchen-Greensfunktion $\underline{G}(\omega)$ als Matrix oder als Operator im *gesamten* Einteilchenraum invertierbar. Daraus wird auch klar, daß es keinen Sinn macht, die Dyson-Gleichung für einen beliebigen Propagator zu postulieren, um damit eine Selbstenergie zu definieren. Andererseits garantiert die Dyson-Gleichung auch, daß die Selbstenergie im gesamten Indexraum definiert ist und damit als Operator im Einteilchenraum aufgefaßt werden kann. Mit Hilfe der Feynman-Dyson-Störungstheorie, über welche die Dyson-Gleichung üblicherweise hergeleitet und die Selbstenergie definiert wird [9], läßt sich die Selbstenergie störungstheoretisch entwickeln. Man kann sogar zeigen, daß die Störungsreihe der Selbstenergie sehr viel einfacher und kompakter ist als die der Greensfunktion. Im Gegensatz dazu kann z. B. das optische Potential nach Feshbach [26] bei nicht vollständig korrelierten Target nicht auf dem gesamten Einteilchenraum definiert werden. Als Folge davon läßt es sich auch nicht ohne weiteres störungstheoretisch entwickeln. In Abschnitt 8.1 werde ich nochmals auf die Unterschiede zwischen der Selbstenergie und dem optischen Potential nach Feshbach eingehen. Was ist nun aber der Nutzen der Dyson-Gleichung und der durch sie definierten Selbstenergie? Dieser Frage soll im nächsten Unterabschnitt nachgegangen werden.

1.3 Zur Bedeutung der Dyson-Gleichung

Ein Skeptiker mag nun fragen [40], wozu denn überhaupt eine Dyson-Gleichung oder ein optisches Potential nötig sei? Man könne doch viele interessierenden Größen wie z. B. Anregungsenergien oder Übergangsmomente direkt aus einer geeigneten Greensfunktion berechnen, die sich auch ohne Umweg über eine Dyson-Gleichung näherungsweise berechnen lassen. Ich sehe folgende Gründe, an der Dyson-Gleichung festzuhalten:

- Das Konzept eines optischen Potentials als physikalische Größe stellt ein intuitiv ansprechendes Konzept dar. Der technische Vorteil bei Streuproblemen, die Streurechnung vom Vielteilchenproblem trennen zu können, wurde in der Einleitung schon erwähnt. Auch in Anwendungen im Bereich gebundener Zustände wie der Berechnung von Ionisierungs- oder Anregungsenergien behält das Konzept eines optischen Potentials seine Vorteile. Wenn die Selbstenergie nach einem definierten Schema genähert wird und anschließend die Dyson-Gleichung benutzt wird, um die Greensfunktion zu definieren, dann wird das „Streuproblem“ exakt

gelöst und die einzige vorgenommene Näherung betrifft das Potential. Im Rahmen der Störungstheorie manifestiert sich dieser Gedanke in der Tatsache, daß die mit Hilfe der Dyson-Gleichung gewonnene Greensfunktion Diagramme beliebiger Ordnung enthält, selbst wenn die Selbstenergie nur in endlicher Ordnung genähert wird. Wird stattdessen das „Streuproblem“ nur bis zu einer gegebenen Ordnung gelöst, so macht man einen zusätzlichen Fehler. Als Beispiel sei hier die Møller-Plesset-Störungstheorie [41] in der Atom- und Molekülphysik angeführt. Im Vergleich mit anderen quantenchemischen Methoden wie z. B. störungstheoretisch konsistenten „coupled-cluster-Methoden“ [42] liefert sie sehr schlechte Näherungen für angeregte Zustände, obwohl sie die direkte Methode darstellt, Anregungsenergien störungstheoretisch zu berechnen. Es wurde sogar gezeigt, daß die Møller-Plesset-Störungsreihe in numerischen Studien an atomaren und molekularen Systemen mit sehr großen Orbitalbasen divergieren kann, selbst wenn eine einzelne Slater-Determinante vorherrscht und damit bereits die nullte Ordnung nahe am exakten Ergebnis ist [43].

- Auch der Fall von Einteilchen-Hamilton-Operatoren verdient Beachtung. Wenn der Hamilton-Operator des Systems ein Einteilchenoperator ist und damit keine Zweiteilchenkräfte sondern nur äußere oder gemittelte Felder auftreten, dann wird die Selbstenergie der Einteilchen-Greensfunktion eine energieunabhängige Größe, deren Störungsreihe nach der ersten Ordnung abbricht, wie sich leicht zeigen läßt:

In Gleichung (1.21) wurde bereits die Matrix $\underline{\underline{\tilde{H}}}$ für den Einteilchenoperator H_0 berechnet. Lautet der vollständige Hamilton-Operator des Systems $H_0 + v$, wobei $v = \sum_{ij} v_{ij} a_i^\dagger a_j$ ein Einteilchen-Wechselwirkungsoperator ist, dann bleibt die Struktur der Matrix $\underline{\underline{\tilde{H}}}$ so wie in nullter Ordnung (mit $\underline{\underline{\tilde{H}}}_{ab} = \underline{\underline{\tilde{H}}}_{ba} = 0$), und für die Selbstenergie bleibt die energieunabhängige Matrix $\Sigma_{pq} = v_{pq}$ übrig. Die Selbstenergie ist damit linear in der Wechselwirkung, wie oben bereits behauptet wurde.

Eine Näherung der Selbstenergie in erster Ordnung stellt also schon die exakte Lösung dar. Nähert man hingegen den Propagator direkt, also ohne die Dyson-Gleichung zu verwenden, so bricht die Störungsreihe nicht ab (es sei denn, man wählt eine diagonalisierende Einteilchenbasis).

- Numerische Beispiele deuten darauf hin [44], daß die statischen Diagramme der Feynman-Dyson-Reihe für die Einteilchen-Greensfunktion [9] eine schlecht kon-

vergierende Reihe ergeben. Sie müssen renormiert werden. Eine deutlich stabilere Näherung für die statische Selbstenergie läßt sich aus dem energieabhängigen Anteil der Selbstenergie berechnen, wie in Referenz [21] beschrieben ist. Mit geeigneten numerischen Algorithmen [45] ist die Berechnung der Selbstenergie zu einer gegebenen Ordnung auch nicht langsamer als die direkte Berechnung des Propagators, da dieselbe Anzahl an Matrixelementen berechnet werden muß. Trotzdem wurden in der Literatur auch Näherungsverfahren für Eigenschaften gebundener Zustände vorgeschlagen, welche die Einteilchen-Greensfunktion ohne Dyson-Gleichung nähern [46, 47].

- Ein weiteres Argument für die Nützlichkeit der durch die Dyson-Gleichung definierten Selbstenergie wird das in dieser Arbeit vorgestellt FOSEP-Näherungsschema sein. In Kapitel 6 wird gezeigt werden, daß die einfachste nichttriviale Näherung für die Selbstenergie der erweiterten Teilchen-Loch-Greensfunktion ein gutartiges, hermitesches Schema hervorbringt. Durch diese Näherung werden Nachteile der üblicherweise verwendeten RPA, welche sich vom traditionellen Polarisierungspropagator ableitet, vermieden. Eine störungstheoretische Analyse und Untersuchungen an einem einfachen Modell werden zeigen, daß dies darauf zurückzuführen ist, daß Beiträge der Grundzustandskorrelation zu Anregungsenergien in der Selbstenergie erster Ordnung konsistent berücksichtigt werden.

Teil I

Effektive Zweiteilchenbeschreibung mit erweiterten Zweiteilchen-Greensfunktionen

Kapitel 2

Grundlegender Formalismus

Viele der algebraischen Eigenschaften der Einteilchen-Greensfunktion, insbesondere die Erfüllung der Dyson-Gleichung, lassen sich auf Zweiteilchenpropagatoren übertragen, wenn sie ausgehend von einem orthonormalen Satz von „primären“ Zuständen konstruiert werden. Im folgenden sollen Propagatoren $\mathcal{G}(\omega)$ mit der Hilfe von „erweiterten Zuständen“ $|A, B\rangle$ konstruiert werden, die in diesem Kapitel definiert werden. Die besondere Eigenschaft dieser Zustände ist, daß sie „orthonormal“ sind, wenn für A und B kanonische Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren eingesetzt werden. Die erweiterten Greensfunktionen können dann folgendermaßen definiert werden:

$$\mathcal{G}(\omega) = (A, B | \frac{1}{\omega - \check{H}} | A', B'). \quad (2.1)$$

Die runden Klammern stehen hier für das sogenannte μ -Produkt, das eine Verallgemeinerung des Skalarprodukts im Hilbert-Raum mit einer indefiniten Metrik darstellt. Der „erweiterte Operator“ \check{H} übernimmt die Rolle eines Anregungsenergieoperators, der wie die erweiterten Zustände $|A, B\rangle$ in einem „erweiterten Hilbert-Raum“ Υ lebt. Alle diese Objekte werden in diesem Kapitel formal definiert. Beim ersten Lesen können diese formalen Definitionen zunächst übersprungen werden.

Der in diesem Kapitel eingeführte, abstrakte Formalismus bildet das Fundament der Theorie der erweiterten Zweiteilchen-Greensfunktionen. Der Zugang ist sehr allgemein und erlaubt eine umfassende Behandlung der verschiedenen, erweiterten Zweiteilchen-Greensfunktionen, die in dieser Arbeit untersucht wurden. Da die betrachteten Propagatoren auf ganz unterschiedliche physikalische Situationen angewandt werden können, liegt die Betonung zunächst auf der vereinheitlichenden mathematischen Struktur. Der Formalismus wird simultan für fermionische und bosonische Teilchen entwickelt. Die erweiterten Zustände, mit denen der Modellraum für die erweiterten Greensfunktionen

aufgespannt wird werden allgemein definiert. Unter dem μ -Produkt, dessen Definition vorgestellt wird, erfüllen die erweiterten Zustände Orthonormalitätsrelationen. Schließlich wird eine kanonische Erweiterung für gewöhnliche Fock-Raum-Operatoren und Superoperatoren auf dem Raum der erweiterten Zustände eingeführt. Dieses Kapitel basiert auf Referenz [34].

2.1 Erweiterte Zweiteilchenzustände

Definition Seien $|\psi\rangle$ und $|\varphi\rangle$ normierte Vielteilchenzustände, d. h. Elemente des physikalischen Fock-Raums mit $\langle\psi|\psi\rangle = \langle\varphi|\varphi\rangle = 1$, und sei $Q = 1 - |\psi\rangle\langle\psi|$ der orthogonale Projektor auf das Komplement von $\{|\psi\rangle\}$. Dann ist der **erweiterten Zustand** $|A, B\rangle$ für lineare Fock-Raum-Operatoren A und B durch den Vektor

$$|A, B\rangle = \begin{pmatrix} QAB|\psi\rangle \\ \langle\psi|ABQ \\ \langle\varphi|A \otimes \langle\psi|B \mp \langle\varphi|B \otimes \langle\psi|A \\ A|\varphi\rangle \otimes \langle\psi|B \mp B|\varphi\rangle \otimes \langle\psi|A \end{pmatrix} \quad (2.2)$$

definiert, wobei das obere bzw. untere Vorzeichen für Operatoren A und B mit fermionischem bzw. bosonischem Charakter gilt.

Eigenschaften

1. Der erweiterte Zustand $|A, B\rangle$ ist linear in den beiden Argumenten A und B .
2. Wenn die beiden Operatoren A und B antikommutieren (kommutieren), dann ist der erweiterte Zustand $|A, B\rangle$ antisymmetrisch (symmetrisch) bezüglich Vertauschung von A und B :

$$|A, B\rangle = \mp |B, A\rangle \quad \text{falls} \quad [A, B]_{\pm} = 0. \quad (2.3)$$

Die eckigen Klammern $[\cdot, \cdot]_{\pm}$ bezeichnen den üblichen Antikommutator (Kommutator). Das obere bzw. untere Vorzeichen gilt wieder im Fall von Fermionen bzw. Bosonen.

3. Mit Hilfe der folgenden kanonischen Regeln für direkte Summen und Tensorprodukte [48] kann man für die erweiterten Zustände ein Skalarprodukt (inneres Produkt) konstruieren:

- Bei einer direkten Summe addieren sich die Produkte der Komponenten:

$$\left\langle \begin{pmatrix} |A\rangle \\ \langle B| \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} |C\rangle \\ \langle D| \end{pmatrix} \right\rangle = \langle A|C\rangle + \langle D|B\rangle. \quad (2.4)$$

In diesem Beispiel wurde als zweite Komponente ein sogenannter „bra“-Zustand gewählt. Wir wollen solche bra-Zustände als Elemente des Dualraums zum Hilbert-Raum der entsprechenden „ket“-Zustände verstehen. Im Sinne des Rieszschen Darstellungssatzes [48] ist die Zuordnung zwischen bra und ket eineindeutig.

- Bei Tensorprodukten multiplizieren sich die Skalarprodukte der Komponenten:

$$\langle |A\rangle \otimes |B\rangle, |C\rangle \otimes |D\rangle \rangle = \langle A|C\rangle \langle B|D\rangle. \quad (2.5)$$

Später werden wir an Hand eines Beispiels sehen [Gleichung (2.12)], wie Skalarprodukte der erweiterten Zustände (2.2) ausgewertet werden.

- Die erweiterten Zustände $|A, B\rangle$ sind Elemente eines Hilbert-Raums \mathcal{Y} , der sich durch direkte Summen und Produkte von Komponentenräumen zusammensetzt und das unter Punkt 3 beschriebene Skalarprodukt besitzt. Die erweiterten Zustände $|A, B\rangle$ können natürlich nur Elemente eines Hilbert-Raums sein, wenn alle Komponenten wie in der Quantenmechanik üblich eine endliche Norm haben. Ausgehend von einem Satz erweiterter Zustände ist die Definition des zugehörigen Hilbert-Raums \mathcal{Y} nicht eindeutig. In Anhang A wird eine formale Definition des „minimalen“ Hilbert-Raums \mathcal{Y} vorgestellt. Es ist wichtig zu beachten, daß der Raum \mathcal{Y} im allgemeinen nicht zu einem Teilraum des physikalischen Fock-Raums isomorph ist. Dies rührt daher, daß die Tensorprodukte in der dritten und vierten Komponente in Gleichung (2.2) nicht die korrekte Symmetrie von Wellenfunktion für Systeme ununterscheidbarer Teilchen aufweisen (d. h. im Falle von Fermionen das Pauli-Prinzip verletzen).

Beispiel Wählt man für die beiden Referenzzustände $|\psi\rangle$ und $|\varphi\rangle$ den N -Teilchengrundzustand $|\Psi_0^N\rangle$ eines fermionischen Systems, dann erhält man für die sogenannten **erweiterten Teilchen-Loch-Zustände** $|a_r^\dagger, a_s\rangle$, die später noch ausführlich diskutiert werden:

$$|a_r^\dagger, a_s\rangle = \begin{pmatrix} Qa_r^\dagger a_s |\Psi_0^N\rangle \\ \langle \Psi_0^N | a_r^\dagger a_s Q \\ \langle \Psi_0^N | a_r^\dagger \otimes \langle \Psi_0^N | a_s - \langle \Psi_0^N | a_s \otimes \langle \Psi_0^N | a_r^\dagger \\ a_r^\dagger |\Psi_0^N\rangle \otimes \langle \Psi_0^N | a_s - a_s |\Psi_0^N\rangle \otimes \langle \Psi_0^N | a_r^\dagger \end{pmatrix}. \quad (2.6)$$

Hier sind a_r^\dagger und a_r die Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren für ein Fermion in dem Einteilchenzustand (Orbital) $|\varphi_r\rangle$ und $Q = 1 - |\Psi_0^N\rangle\langle\Psi_0^N|$ ein Projektionsoperator. Die erweiterten Zustände $|a_r^\dagger, a_s\rangle$ sind Elemente eines Hilbert-Raums \mathcal{Y} , welcher als direkte Summe von vier Komponentenräumen dargestellt werden kann. Die erste Komponente $Qa_r^\dagger a_s |\Psi_0^N\rangle$ ist Element des physikalischen N -Teilchen-Hilbert-Raums \mathbf{H}^N . Man kann sie näherungsweise als Teilchen-Loch-Anregung verstehen. Der zweite Eintrag $\langle\Psi_0^N| a_r^\dagger a_s Q$ ist ein bra-Zustand und daher ein Element des Dualraums $(\mathbf{H}^N)^*$ des physikalischen N -Teilchen Hilbert-Raums. Der zweite Eintrag kann ebenfalls als approximativer Anregungszustand interpretiert werden, aber die Einteilchenindizes r und s haben ihre Funktion zur Beschreibung von Loch- bzw. Teilchenposition im Vergleich mit dem ersten Beitrag getauscht. Die beiden letzten Komponenten im erweiterten Zustand $|a_r^\dagger, a_s\rangle$ aus Gleichung (2.6) bestehen ihrerseits aus direkten Summen von Produkten aus bra- und ket-Zuständen, z. B. gilt

$$\langle\Psi_0^N| a_r^\dagger \otimes \langle\Psi_0^N| a_s \in \mathbf{H}^{(N-1)*} \otimes \mathbf{H}^{(N+1)*}. \quad (2.7)$$

Damit lautet der zusammengesetzte Hilbert-Raum \mathcal{Y} im betrachteten Fall folglich

$$\begin{aligned} \mathcal{Y} = \mathbf{H}^N \oplus \mathbf{H}^{N*} \oplus & \left[\mathbf{H}^{(N-1)*} \otimes \mathbf{H}^{(N+1)*} \oplus \mathbf{H}^{(N+1)*} \otimes \mathbf{H}^{(N-1)*} \right] \\ & \oplus \left[\mathbf{H}^{(N+1)} \otimes \mathbf{H}^{(N+1)*} \oplus \mathbf{H}^{(N-1)} \otimes \mathbf{H}^{(N-1)*} \right]. \end{aligned} \quad (2.8)$$

Eine Basis für diesen Raum kann leicht durch entsprechende Summen- und Produktbildung aus den Basen der Komponentenräume, welche selbst aus Slater-Determinanten aufgebaut sein können, gewonnen werden. Die Dimension des zusammengesetzten Hilbert-Raums \mathcal{Y} ist bedeutend größer als die des physikalischen N -Teilchen-Raums \mathbf{H}^N , welcher alle teilchenzahlerhaltenden Anregungen enthält. Gleichung (2.8) erlaubt jedoch lediglich eine grobe Abschätzung der Dimension des relevanten Raumes, durch die man eine obere Grenze erhält. Unter Ausnutzung von Symmetrien kann die Dimension des tatsächlich benötigten Raums eventuell noch drastisch reduziert werden. Dadurch, daß beide Referenzzustände in Gleichung (2.6) gleich gewählt wurden, ist es beispielsweise möglich, die dritte Komponente der erweiterten Zustände durch $\sqrt{2}\langle\Psi_0^N| a_r^\dagger \otimes \langle\Psi_0^N| a_s$ zu ersetzen. Dadurch fällt der Term $\mathbf{H}^{(N+1)*} \otimes \mathbf{H}^{(N-1)*}$ aus der direkten Summe (2.8) heraus. Auch dem physikalischen System inhärente Symmetrien können die Dimension des Raumes \mathcal{Y} verringern. Für eine exakte, aber nicht konstruktive Definition des minimal notwendigen Raumes \mathcal{Y} sei der Leser nochmals auf Anhang A verwiesen.

Eine Möglichkeit zur Konstruktion einer Basis für den Raum \mathcal{Y} könnte auch darin bestehen, Operatormengen \mathcal{A} und \mathcal{B} zu definieren, so daß die Menge von Zuständen $\{|A, B\rangle \mid A \in \mathcal{A}, B \in \mathcal{B}\}$ den Hilbert-Raum \mathcal{Y} aufspannt. In der Theorie der traditionellen Ein- und Zweiteilchenpropagatoren wurden derartige vollständige Operatormannigfaltigkeiten gefunden und erfolgreich zur Herleitung von Näherungsschemata eingesetzt (siehe z. B. Referenz [49] und dort zitierte Literatur). Im vorliegenden Fall ist eine ähnliche Konstruktion jedoch aufgrund der komplizierten Natur der erweiterten Zustände $|A, B\rangle$ fragwürdig.

5. *Lineare Operatoren im Raum \mathcal{Y}* sind im allgemeinen durch beliebige 4×4 Matrizen von Operatoren gegeben. In dieser Arbeit werden allerdings nur diagonale Matrixoperatoren eine Rolle spielen, welche die verschiedenen Komponenten des \mathcal{Y} -Raumes nicht mischen. Ein derartiger diagonaler Matrixoperator O wird durch Spezifizierung der Operatoren O_i bestimmt, die in den verschiedenen Teilräumen von \mathcal{Y} wirken. Man schreibt

$$O = \text{diag}(O_1, O_2, O_3, O_4). \quad (2.9)$$

In einem Dualraum agieren die Operatoren „von rechts.“ Für die zweite Komponente gilt zum Beispiel

$$[O|A, B\rangle]_2 = \langle\psi|ABQO_2. \quad (2.10)$$

Man beachte, daß es zunächst keine kanonische Möglichkeit gibt, die Anwendung eines allgemeinen Fock-Raum-Operators auf einen Zustand aus dem Raum \mathcal{Y} zu definieren. Später werde ich jedoch zeigen, wie man sogenannte erweiterte Operatoren, die auf dem Hilbert-Raum \mathcal{Y} definiert sind, aus Fock-Raum-Operatoren konstruieren kann.

2.2 Das μ -Produkt

Das Skalarprodukt (oder innere Produkt) $\langle \cdot, \cdot \rangle$ im Hilbert-Raum \mathcal{Y} ergibt sich gemäß der Regeln für Skalarprodukte in direkten Summen und Tensorprodukten von Hilberträumen, wie weiter oben schon angemerkt wurde. Wir benutzen die übliche Dirac-Schreibweise für das Matrixelement $\langle Y|O|Z\rangle$ eines Operators O und der Vektoren $|Y\rangle$ und $|Z\rangle$ im Hilbert-Raum \mathcal{Y} .

Definition Das μ -Produkt zwischen zwei Zuständen $|Y\rangle, |Z\rangle \in \mathcal{Y}$ wird durch das Matrixelement $\langle Y | \mu | Z \rangle$ definiert, wobei $\mu = \text{diag}(1, -1, 1, \pm 1)$ den sogenannten **metrischen Operator** darstellt. Hier wie auch im folgenden bezieht sich das obere Vorzeichen auf den fermionischen Fall und das untere auf den bosonischen. Für die gemäß Gleichung (2.2) definierten, erweiterten Zustände führen wir die folgende Kurzschreibweise ein:

$$(A, B | C, D) = \langle |A, B\rangle, \mu | C, D \rangle. \quad (2.11)$$

Eigenschaften

1. Man beachte, daß der metrische Operator μ mit allen diagonalen Operatoren im \mathcal{Y} -Raum kommutiert.
2. Die durch das μ -Produkt induzierte „Metrik“ ist indefinit. Dies bedeutet, daß $\langle Y | \mu | Y \rangle$ nicht notwendigerweise positiv sein muß, sondern auch negativ werden oder verschwinden kann, auch wenn $|Y\rangle$ nicht der Null-Vektor ist.
3. Das μ -Produkt der erweiterten Zustände $|A, B\rangle$ und $|C, D\rangle$ berechnet sich (gemäß der oben erwähnten kanonischen Regeln) zu

$$\begin{aligned} (A, B | C, D) &= \langle \psi | [B^\dagger A^\dagger, CD]_- | \psi \rangle \\ &+ \langle \varphi | [C, A^\dagger]_\pm | \varphi \rangle \langle \psi | DB^\dagger | \psi \rangle + \langle \varphi | [D, B^\dagger]_\pm | \varphi \rangle \langle \psi | CA^\dagger | \psi \rangle \\ &+ \langle \varphi | [C, B^\dagger]_\pm | \varphi \rangle \langle \psi | DA^\dagger | \psi \rangle + \langle \varphi | [D, A^\dagger]_\pm | \varphi \rangle \langle \psi | CB^\dagger | \psi \rangle. \end{aligned} \quad (2.12)$$

Dieser Ausdruck vereinfacht sich erheblich, wenn sich die Antikommutatoren (Kommutatoren) eines beliebigen Paares der Operatoren A^\dagger, B^\dagger, C und D durch komplexe Zahlen ausdrücken lassen:

$$(A, B | C, D) = [A^\dagger, C]_\pm [B^\dagger, D]_\pm \mp [A^\dagger, D]_\pm [B^\dagger, C]_\pm. \quad (2.13)$$

Man beachte, daß dieses Ergebnis unabhängig von der Wahl der Referenzzustände $|\psi\rangle$ und $|\varphi\rangle$ ist.

Beispiel Seien a_r^\dagger und a_r Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren, welche die kanonischen Vertauschungsrelationen erfüllen ($[a_r^\dagger, a_s]_+ = \delta_{rs}$, usw.). Die erweiterten Zustände $|a_r^\dagger, a_s\rangle$ sind dann „normiert“ und bilden bezüglich des μ -Produkts einen „orthogonalen“ Satz:

$$(a_r^\dagger, a_s | a_{r'}^\dagger, a_{s'}) = \delta_{rr'} \delta_{ss'}. \quad (2.14)$$

Definition Eine Menge von Zuständen $\{|Y_I\rangle\}_I \subset \mathcal{Y}$ heißt **μ -orthonormal**, wenn

$$\langle Y_I | \mu | Y_J \rangle = \pm \delta_{IJ} \quad (2.15)$$

gilt. Das Vorzeichen sei hier unbestimmt (und zwar sowohl im fermionischen als auch im bosonischen Fall).

Anmerkungen

1. Ein μ -orthonormaler Satz von Zuständen ist notwendigerweise linear unabhängig.
2. Ein (abzählbarer) Satz linear unabhängiger Zustände $\{|\tilde{Y}_I\rangle\}_I \subset \mathcal{Y}$ mit nicht-verschwindender „ μ -Norm“ kann mit Hilfe des Gram-Schmidt-Verfahrens μ -orthonormiert werden.
3. In diesem Kapitel wird sowohl die Notation des μ -Produkts mit runden Klammern wie auch die übliche Dirac-Schreibweise des Skalarprodukts mit eckigen Klammern für erweiterte Zustände verwendet. Während sich die Schreibweise als μ -Produkt als sehr praktisch im Zusammenhang mit Superoperatorentwicklungen erweist, liegt der Hauptvorteil der Dirac-Schreibweise darin, die Hilbert-Raum-Natur des Formalismusses zu betonen, was ein intuitives Verständnis von Basisentwicklungen und Matrixdarstellungen erlaubt.

2.3 Superoperatoren

Die Bezeichnung „Superoperator“ ist in der quantenchemischen und physikalisch-chemischen Literatur für lineare Abbildungen von Fock-Raum-Operatoren gebräuchlich. Es ist sehr hilfreich, dieses Konzept auf die erweiterten Zustände zu übertragen und die Anwendung von Superoperatoren auf den erweiterten Zustand $|A, B\rangle$ über die Wirkung auf die Operatoren A und B zu definieren. Später wird klar werden, wie diese Definition uns zu einer kompakteren Notation von iterierten Bewegungsgleichungen und Störungsentwicklungen verhelfen kann. In bestimmten Fällen ist die Anwendung eines Superoperators äquivalent zur Anwendung eines Operators im Hilbert-Raum \mathcal{Y} . Das alternative Konzept der Operatoren im \mathcal{Y} -Raum erlaubt dann Näherungen durch endliche Basisdarstellungen der Operatoren auf wohldefinierte und durchsichtige Art und Weise durchzuführen. Im folgenden soll ausschließlich von Superoperatoren die Rede sein, die folgendermaßen konstruiert sind:

Definition Ausgehend von einem Fock-Raum-Operator U definieren wir \hat{U} als die lineare Abbildung, die einen Operator A auf den Kommutator von U mit A abbildet:

$$\hat{U}(A) = [U, A]_- \quad (2.16)$$

Man nennt \hat{U} den **dem Operator U zugeordneten Superoperator**.

Die Anwendung des Superoperators \hat{U} auf die erweiterten Zustände $|A, B\rangle$ wird für beliebige Operatoren A und B folgendermaßen definiert:

$$\begin{aligned} \hat{U}|A, B\rangle &= |\hat{U}(A), B\rangle + |A, \hat{U}(B)\rangle \\ &= |[U, A]_-, B\rangle + |A, [U, B]_-\rangle. \end{aligned} \quad (2.17)$$

Beispiel Sei $a_r^{(\dagger)}$ ein fermionischer Operator wie oben und sei $v = \sum_{ij} v_{ij} a_i^\dagger a_j$ ein Einteilchenoperator in zweiter Quantisierung. Dann beschreibt

$$(a_r^\dagger, a_s | \hat{v} | a_{r'}^\dagger, a_{s'}) = v_{rr'} \delta_{ss'} - v_{s's} \delta_{rr'} \quad (2.18)$$

ein Matrixelement, welches ausschließlich durch den Operator v und die Einteilchenbasis bestimmt wird, aber unabhängig von den Referenzzuständen $|\psi\rangle$ und $|\varphi\rangle$ ist.

Eigenschaften Sind die Zustände $|\psi\rangle$ und $|\varphi\rangle$ Eigenzustände eines selbstadjungierten Operators U mit Eigenwerten u_ψ und u_φ , so ist die Anwendung des Superoperators \hat{U} auf die erweiterten Zustände völlig äquivalent zur Anwendung des diagonalen Operators

$$\check{U} = \text{diag}(U - u_\psi, u_\psi - U, u_\varphi - U \otimes 1 + u_\psi - 1 \otimes U, U \otimes 1 - u_\varphi + u_\psi - 1 \otimes U). \quad (2.19)$$

Die Behauptung $\hat{U}|A, B\rangle = \check{U}|A, B\rangle$ soll am Beispiel der Wirkung auf die zweite Komponente illustriert werden. Weil Q mit U vertauscht, gilt

$$\begin{aligned} [\check{U}|A, B\rangle]_2 &= \langle \psi | ABQ(u_\psi - U) = \langle \psi | UABQ - \langle \psi | ABQU \\ &= \langle \psi | [U, AB]Q = [\hat{U}|A, B\rangle]_2. \end{aligned} \quad (2.20)$$

Definition Man nennt \check{U} den **dem selbstadjungierten Fock-Raum-Operator U zugeordneten erweiterten Operator** im Raum Y .

Anmerkungen

1. Die Symbole $\hat{}$ und $\check{}$ sind als Operationen zu verstehen, die einen Fock-Raum-Operator auf den entsprechenden Superoperator bzw. Operator im Raum Y abbilden.

2. Ein dem Superoperator \hat{U} entsprechender Y-Raum-Operator existiert im allgemeinen nur dann, wenn $|\psi\rangle$ und $|\varphi\rangle$ Eigenzustände von U sind.
3. Die Operationen $\hat{\cdot}$ und $\check{\cdot}$ sind linear in folgendem Sinne: Ist der Operator U durch eine Linearkombination von Fock-Raum-Operatoren V und W gegeben

$$U = aV + bW \quad (2.21)$$

mit komplexen Zahlen a und b , dann gilt auch für den zugeordneten Superoperator

$$\hat{U} = a\hat{V} + b\hat{W}. \quad (2.22)$$

Falls weiterhin $|\psi\rangle$ und $|\varphi\rangle$ Eigenzustände von V und W sind, gilt auch für die zugeordneten erweiterten Operatoren

$$\check{U} = a\check{V} + b\check{W}. \quad (2.23)$$

4. Wie man leicht sieht, ist der dem selbstadjungierten Operator U zugeordnete erweiterte Operator \check{U} ebenfalls selbstadjungiert:

$$\langle |A, B\rangle, \mu\check{U}|C, D\rangle \rangle = \langle \check{U}|A, B\rangle, \mu|C, D\rangle \rangle. \quad (2.24)$$

Entsprechendes gilt für zugeordnete Superoperatoren.

Kapitel 3

Effektive Zweiteilchenbeschreibung mit orthonormalen Zuständen

Im vorhergehenden Abschnitt wurde eine in sich geschlossene Einführung in den abstrakten Formalismus der erweiterten Zustände und des μ -Produkts gegeben. Viele wichtige Eigenschaften der erweiterten Zustände werden aber auch im folgenden Text erklärt werden. In diesem Kapitel wird gezeigt werden, wie man für die erweiterten Zweiteilchenzustände eine Dyson-Gleichung herleiten und eine Selbstenergie definieren kann. Diese Herleitung wurde in Referenz [33] für das Beispiel der erweiterten Teilchen-Teilchen-Greensfunktion und in Referenz [35] in dem hier dargestellten allgemeineren Zusammenhang veröffentlicht. Die vorgestellte Herleitung gilt für eine allgemeine Klasse von fermionischen wie auch bosonischen erweiterten Zweiteilchen-Greensfunktionen. Die Analogie zur algebraischen Herleitung der Dyson-Gleichung für die Einteilchen-Greensfunktion ([37], s. a. Abschnitt 1) spiegelt sich im benutzten abstrakten Formalismus wider, welcher die zugrundeliegenden Konzepte deutlich werden läßt.

3.1 Erweiterte Zweiteilchen-Greensfunktion

Die erweiterten Greensfunktionen $\mathcal{G}(\omega)$ werden nach folgendem Schema aus erweiterten Zuständen $|A, B\rangle$ und $|A', B'\rangle$, dem verallgemeinerten Anregungsenergieoperator \check{H} und einer Energievariablen ω gebildet:

$$\mathcal{G}(\omega) = (A, B | \frac{1}{\omega - \check{H}} | A', B'). \quad (3.1)$$

Die Wahl der Operatoren A, A' und B, B' bestimmt den Typ des konstruierten Propagators. Der Hamilton-Operator und der in der Definition der erweiterten Zustände

(2.2) enthaltene Referenzzustand $|\psi\rangle$ legen dagegen das betrachtete physikalische System fest. Im Folgenden werden drei verschiedene Greensfunktionen untersucht werden, die sich vom formalen Standpunkt aus sehr ähneln, aber die Beschreibung unterschiedlicher physikalischer Situationen erlauben:

- (a) Die **erweiterte Teilchen-Loch-Greensfunktion** wird folgendermaßen definiert:

$$\mathcal{G}_{rs,r's'}^{(ph)}(\omega) = (a_r^\dagger, a_s | \frac{1}{\omega - \check{H}} | a_{r'}^\dagger, a_{s'}), \quad (3.2)$$

Sie beinhaltet Informationen über teilchenzahlerhaltende Anregungen und „linear-response“-Eigenschaften wie z. B. Polarisierbarkeiten von Molekülen. Die ihrer Konstruktion zugrundeliegenden Zustände $|Y_{rs}^{(ph)}\rangle = |a_r^\dagger, a_s\rangle$ heißen **erweiterte Teilchen-Loch-Zustände**.

- (b) Die **erweiterte Teilchen-Teilchen-Greensfunktion** wird durch

$$\mathcal{G}_{rs,r's'}^{(pp)}(\omega) = (a_r^\dagger, a_s^\dagger | \frac{1}{\omega - \check{H}} | a_{r'}^\dagger, a_{s'}^\dagger) \quad (3.3)$$

definiert und kann zur Beschreibung von Zweiteilchen-Anlagerungsprozessen oder Streuprozessen verwendet werden. Sie wird aus den **erweiterten Teilchen-Teilchen-Zuständen** $|Y_{rs}^{(pp)}\rangle = |a_r^\dagger, a_s^\dagger\rangle$ konstruiert.

- (c) Die **erweiterte Loch-Loch-Greensfunktion** wird definiert durch

$$\mathcal{G}_{rs,r's'}^{(hh)}(\omega) = (a_r, a_s | \frac{1}{\omega - \check{H}} | a_{r'}, a_{s'}). \quad (3.4)$$

Sie erlaubt die Beschreibung von Prozessen, bei denen zwei Teilchen entfernt werden, wie z. B. den atomaren oder molekularen Auger-Zerfall. Die entsprechenden **erweiterten Loch-Loch-Zustände** sind durch $|Y_{rs}^{(hh)}\rangle = |a_r, a_s\rangle$ gegeben.

Die Operatoren a_r^\dagger und a_r bezeichnen hier die kanonischen Erzeuger und Vernichter für Fermionen. Im Folgenden werde ich nicht weiter auf bosonische Greensfunktionen eingehen, obwohl ein Großteil der in diesem Kapitel entwickelten Ableitungen auch für bosonische Greensfunktionen gilt.

Als vorläufige Rechtfertigung für die oben gegebene Einteilung der erweiterten Greensfunktionen und erweiterten Zustände möchte ich anführen, daß die erste oder **physikalische Komponente** des Vektors $|A, B\rangle$ gemäß Definition (2.2) durch den Zustand $AB|\psi\rangle$ bestimmt wird. Im folgenden soll der zunächst nicht näher bestimmte

Referenzzustand $|\psi\rangle$ die exakte Grundzustandswellenfunktion $|\Psi_0^N\rangle$ eines wechselwirkenden N -Fermionen-Systems beschreiben. Die physikalischen Komponenten der erweiterten Zustände $|Y_{rs}^{(ph)}\rangle$, $|Y_{rs}^{(pp)}\rangle$ und $|Y_{rs}^{(hh)}\rangle$ beschreiben folglich Zustände mit N , $N + 2$ bzw. $N - 2$ Teilchen. Die übrigen Komponenten des Vektors $|A, B\rangle$ beschreiben andere physikalische Situationen und sollen als **unphysikalische Komponenten** klassifiziert werden. Diese zusätzlichen Komponenten sind nützlich, da durch sie die besonderen algebraischen Eigenschaften, die im Folgenden besprochen werden, erreicht werden können. Später wird ihre Bedeutung insbesondere im Zusammenhang mit Näherungslösungen genauer untersucht werden.

Die Zustände $\{|Y_{rs}\rangle\}$, deren Indizes r und s jeweils über den gesamten Satz von Einteilchenindizes laufen, spannen den sogenannten **primären Raum** oder **Modellraum** auf und werden auch **primäre Zustände** oder **Y -Zustände** genannt. Die primären Zustände bilden in jedem der drei oben genannten Fälle jeweils einen μ -orthonormalen Satz von Zuständen (im Sinne von Abschnitt 2.2):

$$(a_r^\dagger, a_s | a_{r'}^\dagger, a_{s'}) = \delta_{rr'} \delta_{ss'}, \quad (3.5)$$

$$(a_r^\dagger, a_s^\dagger | a_{r'}^\dagger, a_{s'}^\dagger) = (a_r, a_s | a_{r'}, a_{s'}) = \delta_{rr'} \delta_{ss'} - \delta_{rs'} \delta_{sr'}. \quad (3.6)$$

Diese Relationen folgen direkt aus der formalen Eigenschaft (2.13) der erweiterten Zustände $|A, B\rangle$.

Man beachte, daß sich die obigen Gleichungen auch ohne Benutzung der μ -Produkt-Schreibweise $(\cdot | \cdot)$ schreiben läßt. Stattdessen kann man die übliche Dirac-Schreibweise des Skalarprodukts im Hilbert-Raum \mathcal{Y} verwenden. In diesem Fall taucht der (in Abschnitt 2.2 definierte) metrische Operator μ explizit auf und Gleichung (3.5) wird zu

$$\langle Y_{rs}^{(ph)} | \mu | Y_{r's'}^{(ph)} \rangle = \delta_{rr'} \delta_{ss'}. \quad (3.7)$$

Im Weiteren werden beide Schreibweisen verwendet werden, da jede ihre spezifischen Vorteile besitzt.

Die Orthogonalitätsrelation (3.5) für den Teilchen-Loch Fall (a) unterscheidet sich von der Relation (3.6) für die Fälle (b) und (c). Für die beiden letzteren Fälle drückt Gleichung (3.6) Antisymmetrie bezüglich der Vertauschung der Einteilchenindizes r und s , bzw. von r' und s' aus. Antisymmetrie bezüglich der Vertauschung von Einteilchenindizes tritt auch bei den zugehörigen erweiterten Zuständen $|Y_{rs}^{(pp)}\rangle$ und $|Y_{rs}^{(hh)}\rangle$ auf, wie in Abschnitt 2.1 gezeigt wurde. Folglich spannen die primären Zustände $\{|Y_{rs}\rangle\}$ in den Fällen (b) und (c) einen Modellraum auf, der isomorph zum physikalischen Hilbert-Raum für zwei ununterscheidbare Fermionen ist. Im Teilchen-Loch-Fall (a)

hingegen ist diese Symmetrie gebrochen und die primären Zustände $\{|Y_{rs}^{(ph)}\rangle\}$ spannen einen Modellraum auf, der zum physikalischen Raum zweier unterscheidbarer Teilchen isomorph ist.

Die oben definierten Zustände $|Y_{rs}\rangle$ sind Elemente des erweiterten Hilbert-Raums \mathcal{Y} , was in Abschnitt 2.1 ausführlich diskutiert wurde. Im Raum \mathcal{Y} übernimmt der auf dem üblichen Fock-Raum-Operator basierende erweiterte Operator \check{H} (wie er in Abschnitt 2.3 definiert wurde) die Rolle eines **Anregungsenergieoperators**. Gleichung (2.19) zeigt in der Tat, daß der Operator \check{H} auf die physikalische Komponente der Zustände $|Y_{rs}\rangle$ wie $H - E_0^N$ wirkt, wobei E_0^N der Energieeigenwert des N -Teilchengrundzustands $|\Psi_0^N\rangle$ ist. Man kann folglich sagen, daß \check{H} die Energie des Systems relativ zur Grundzustandsenergie des N -Teilchensystems mißt.

Die erweiterten Zweiteilchenpropagatoren (3.2) bis (3.4) sind Projektionen der Resolvente des Anregungsenergieoperators \check{H} auf die erweiterten Zustände $|Y_{rs}\rangle$. Man kann daher, ohne einen der Fälle (a), (b) oder (c) zu spezifizieren, durch die folgenden Matrixelemente eine allgemeine **erweiterte Zweiteilchen-Greensfunktion** $\underline{\mathcal{G}}(\omega)$ als Funktion der Energievariable ω und als Matrix in den Zweiteilchenindizes (rs) definieren:

$$\mathcal{G}_{rs,r's'}(\omega) = \langle Y_{rs} | \frac{\mu}{\omega - \check{H}} | Y_{r's'} \rangle. \quad (3.8)$$

Diese Gleichung umfaßt gewissermaßen die zuvor gegebenen Definitionen (3.2), (3.3) und (3.4).

3.2 Dyson-Gleichung und Selbstenergie

Man kann nun eine Dyson-Gleichung herleiten, indem man die inverse Matrix der erweiterten Zweiteilchen-Greensfunktion $\mathcal{G}_{rs,r's'}(\omega)$ durch eine Matrixdarstellung des erweiterten Operators \check{H} ausdrückt. Es wurde schon angemerkt, daß die primären Zustände $\{|Y_{rs}\rangle\}$ nur einen Unterraum (den primären Raum) des Hilbert-Raums \mathcal{Y} aufspannen. Zur Begründung sei angemerkt, daß die von den \mathcal{Y} -Zuständen repräsentierten Teilchen-Loch-Anregungen in korrelierten Systemen keine exakten Zustände bilden, sondern an Zwei-Teilchen-Zwei-Loch- und höhere Anregungen koppeln. Da die Zustände $\{|Y_{rs}\rangle\}$ μ -orthonormal sind, sind sie auch linear unabhängig und stellen daher eine Basis des von ihnen aufgespannten Unterraums dar. Die Menge der Paare von Ein-Teilchenindizes (r, s) muß nun für die Teilchen-Teilchen- und Loch-Loch-Fälle (b) und (c) durch die Bedingung $r > s$ eingeschränkt werden, da hier die Zustände $|Y_{rs}\rangle$ antisymmetrisch unter Vertauschung von r und s sind. Im Teilchen-Loch-Fall (a) ist keine

Beschränkung notwendig. Die primären Zustände $\{|Y_{rs}\rangle\}$ können zu einer vollständigen Basis $\{|Q_J\rangle\} \supset \{|Y_{rs}\rangle\}$ des Hilbert-Raums \mathcal{Y} erweitert werden. Außerdem kann man fordern, daß die Zustände $|Q_J\rangle$ μ -orthonormal sind:

$$\langle Q_I | \mu | Q_J \rangle = \pm \delta_{IJ}. \quad (3.9)$$

Da die Metrik μ indefinit ist, treten auch Zustände mit negativer „Norm“ auf. Dies ist eine Konsequenz des Sylvesterschen Trägheitssatzes [50]. Die diagonale Überlappmatrix $\underline{\underline{\mu}}$ sei definiert durch

$$[\underline{\underline{\mu}}]_{IJ} := \langle Q_I | \mu | Q_J \rangle. \quad (3.10)$$

Entsprechend wird die Matrixdarstellung $\underline{\underline{H}}$ des erweiterten Operators \check{H} durch die Matrixelemente

$$[\underline{\underline{H}}]_{IJ} := \langle Q_I | \mu \check{H} | Q_J \rangle \quad (3.11)$$

definiert. Durch die Einteilung der Basis $\{|Q_J\rangle\}$ in die primären Zustände $\{|Y_{rs}\rangle\}$ und den Rest ergibt sich eine Blockstruktur für die Matrix $\underline{\underline{H}}$:

$$\underline{\underline{H}} = \begin{pmatrix} \underline{\underline{H}}_{aa} & \underline{\underline{H}}_{ab} \\ \underline{\underline{H}}_{ba} & \underline{\underline{H}}_{bb} \end{pmatrix}. \quad (3.12)$$

Der primäre Block $\underline{\underline{H}}_{aa}$ ist dabei gerade die Projektion des Operators \check{H} auf die primären Zustände $\{|Y_{rs}\rangle\}$:

$$[\underline{\underline{H}}_{aa}]_{rs,r's'} = \langle Y_{rs} | \mu \check{H} | Y_{r's'} \rangle. \quad (3.13)$$

Die erweiterte Greensfunktion $\underline{\underline{\mathcal{G}}}(\omega)$ kann nun als „obere linke Ecke“ einer inversen Matrix aufgefaßt werden:

$$\underline{\underline{\mathcal{G}}}(\omega) = \left[\frac{1}{\omega \underline{\underline{\mu}} - \underline{\underline{H}}} \right]_{aa}. \quad (3.14)$$

Durch diese Gleichung wird letztlich ausgedrückt, daß man die erweiterte Greensfunktion $\underline{\underline{\mathcal{G}}}(\omega)$ als Projektion einer Operatorresolvente auf eine Menge μ -orthonormaler Zustände auffassen kann. Man beachte, daß die Matrix $\underline{\underline{H}}$ hermitesch ist, falls der Hamilton-Operator H des Vielteilchensystems hermitesch ist, wovon in dieser Arbeit durchgehend ausgegangen wird. Mit Hilfe von Matrixpartitionierung läßt sich die inverse Matrix der Greensfunktion folgendermaßen ausdrücken:

$$[\underline{\underline{\mathcal{G}}}(\omega)]^{-1} = \omega \underline{\underline{1}} - \underline{\underline{H}}_{aa} - \underline{\underline{H}}_{ab} \frac{1}{\omega \underline{\underline{\mu}}_{bb} - \underline{\underline{H}}_{bb}} \underline{\underline{H}}_{ba}. \quad (3.15)$$

Diese Gleichung ist eine alternative Formulierung der Dyson-Gleichung und stellt das wichtigste Ergebnis dieses Kapitels dar. Um nun die Zweiteilchen-Selbstenergie $\underline{\underline{\mathcal{S}}}(\omega)$ zu definieren und den Bezug zur üblichen Darstellung der Dyson-Gleichung herzustellen, ist die Einführung einer störungstheoretischen Sichtweise nötig, in der eine geeignete Einteilchenbeschreibung (zum Beispiel die Hartree-Fock-Näherung) die nullte Ordnung definiert. Später wird man sehen, daß die Kopplungsblöcke $\underline{\underline{H}}_{ab}$ und $\underline{\underline{H}}_{ba}$ in einer Einteilchenbeschreibung verschwinden. In diesem Fall ist die erweiterte Greensfunktion die echte Resolvente des primären Blocks nullter Ordnung $\underline{\underline{H}}_{aa}^{(0)}$, welcher als Operator im physikalischen Zweiteilchenraum verstanden werden kann:

$$\underline{\underline{\mathcal{G}}}^{(0)}(\omega) = \frac{1}{\omega \underline{\underline{1}} - \underline{\underline{H}}_{aa}^{(0)}}. \quad (3.16)$$

Führt man nun die **Zweiteilchen-Selbstenergie**

$$\underline{\underline{\mathcal{S}}}(\omega) = \underline{\underline{H}}_{aa} - \underline{\underline{H}}_{aa}^{(0)} + \underline{\underline{H}}_{ab} \frac{1}{\omega \underline{\underline{\mu}}_{bb} - \underline{\underline{H}}_{bb}} \underline{\underline{H}}_{ba} \quad (3.17)$$

ein, so läßt sich Gleichung (3.15) in die folgende Form bringen:

$$\underline{\underline{\mathcal{G}}}(\omega) = \frac{1}{\omega \underline{\underline{1}} - \underline{\underline{H}}_{aa}^{(0)} - \underline{\underline{\mathcal{S}}}(\omega)}. \quad (3.18)$$

Durch Umformung erhält man die übliche Form einer **Dyson-Gleichung**:

$$\underline{\underline{\mathcal{G}}}(\omega) = \underline{\underline{\mathcal{G}}}^{(0)}(\omega) + \underline{\underline{\mathcal{G}}}^{(0)}(\omega) \underline{\underline{\mathcal{S}}}(\omega) \underline{\underline{\mathcal{G}}}(\omega). \quad (3.19)$$

3.3 Der statische und der dynamische Anteil der Selbstenergie

Die in Gleichung (3.17) definierte Selbstenergie $\underline{\underline{\mathcal{S}}}(\omega)$ hat eine ähnliche analytische Struktur wie die in Abschnitt 1 besprochene Selbstenergie [11, 37] der Einteilchen-Greensfunktion. In der komplexen ω -Ebene treten entsprechend dem Eigenwertspektrum des sekundären Blocks $\underline{\underline{H}}_{bb}$ Pole erster Ordnung und Verzweigungsschnitte entlang der reellen Achse auf. Für hohe Energien ω , die weit außerhalb des Eigenwertspektrums des Hamiltonoperators liegen hat die Selbstenergie $\underline{\underline{\mathcal{S}}}(\omega)$ einen endlichen Limes. Diese sogenannte **statische Selbstenergie** $\underline{\underline{\mathcal{S}}}(\infty)$ besteht aus den Beiträgen höherer Ordnung zum primären Block $\underline{\underline{H}}_{aa}$:

$$\underline{\underline{\mathcal{S}}}(\infty) = \underline{\underline{H}}_{aa} - \underline{\underline{H}}_{aa}^{(0)}. \quad (3.20)$$

Diese Gleichung liefert einen geschlossenen Ausdruck für die statische Selbstenergie. Ihre physikalische Bedeutung besteht darin, die Wechselwirkungen und Austauschphänomene zwischen zwei Testteilchen (bzw. -löchern) und der (statischen) Ladungsdichte des isolierten N -Teilchensystems zu beschreiben. Auch die zusätzlichen, unphysikalischen Komponenten der erweiterten Zustände nehmen hier Einfluß. Die Diskussion der statischen Zweiteilchen-Selbstenergien und ihrer physikalischen Bedeutung ist ein wichtiges Ziel der Kapitel 6 sowie 8.

Der verbleibende energieabhängige Teil $\underline{\underline{\mathcal{M}}}(\omega)$ der Selbstenergie wird **dynamische Selbstenergie** genannt:

$$\underline{\underline{\mathcal{M}}}(\omega) = \underline{\underline{\mathcal{S}}}(\omega) - \underline{\underline{\mathcal{S}}}(\infty) = \underline{\underline{H}}_{ab} \frac{1}{\omega \underline{\underline{\mu}}_{bb} - \underline{\underline{H}}_{bb}} \underline{\underline{H}}_{ba}. \quad (3.21)$$

Dieser Teil berücksichtigt die dynamische Korrelation zwischen den Testteilchen und dem Vielteilchensystem und wird zur vollständigen Beschreibung von Zweiteilchenanregungen benötigt. Auch in dieser Größe spielen selbstverständlich Einflüsse der unphysikalischen Komponenten der erweiterten Zustände eine Rolle.

Wählt man die Zustände $|Y_{rs}\rangle$ gemäß der drei zu Beginn des Kapitels besprochenen Fälle, dann erhält man drei verschiedene Sorten von Zweiteilchen-Selbstenergien. Bevor diskutiert werden soll, inwiefern sich diese Selbstenergien für eine effektive Zweiteilchenbeschreibung diverser Vielteilchenprobleme eignen, soll kurz ein nützlicher Zugang zur Berechnung der Selbstenergie skizziert werden.

3.4 Superoperatorentwicklungen

In der bisherigen Argumentation wurde ein Bild von Operatoren benutzt, wie z. B. \check{H} und μ , die im Hilbert-Raum \mathcal{Y} auf Zustände wie $|Y_{rs}\rangle$ und $|Q_I\rangle$ wirken. Zur Herleitung von störungstheoretischen Argumentationen ist es dagegen oft nützlich, auf das komplementäre Konzept von Superoperatoren zurückzugreifen, die so auf Fock-Raum-Operatoren wirken, wie es in Abschnitt 2.3 beschrieben wurde. Unter Benutzung des Superoperators \hat{H} kann die Definition der erweiterten Teilchen-Loch-Greensfunktion aus Gleichung (3.2) folgendermaßen umgeschrieben werden:

$$\mathcal{G}_{rs,r's'}^{(ph)}(\omega) = (a_r^\dagger, a_s | \frac{1}{\omega - \hat{H}} | a_{r'}^\dagger, a_{s'}). \quad (3.22)$$

Die „Superoperatorresolvente“ $\frac{1}{\omega - \hat{H}}$ definiert man wie üblich durch Reihenentwicklung. Die Anwendung von \hat{H} auf die erweiterten Zustände $|a_{r'}^\dagger, a_{s'}\rangle$ wurde in Gleichung (2.17)

definiert. Störungsentwicklungen der Greensfunktion und der Selbstenergie gewinnt man leicht durch Entwicklungen der Superoperatorresolventen in Verbindung mit Störungsentwicklungen der Referenzzustände. Für die Einteilchen-Greensfunktion wurde dieses Verfahren explizit von Kutzelnigg und Mukherjee durchgeführt [51]. Sie konnten zeigen, daß man die übliche Feynman-Dyson-Reihe auf diese Weise ohne Ausnutzung des Wickschen Theorems erhalten kann. Sie konnten auch geeignete Störungsentwicklungen angeben, die von Multikonfigurationszuständen als Referenzzuständen nullter Ordnung ausgingen. Ihre Techniken können auch auf die erweiterten Zweiteilchen-Greensfunktionen übertragen werden, was sehr hilfreich ist, da das Wicksche Theorem hier nicht zur Verfügung steht. Man kann diese Entwicklungen nicht auf dieselbe Weise wie in Referenz [51] rechtfertigen, da sich die mathematischen Konzepte, mit denen dort Eigenwertspektren von Superoperatoren beschrieben werden, nicht direkt auf die erweiterten Zweiteilchen-Greensfunktionen übertragen lassen. Man kann aber leicht eine entsprechende Argumentation führen, indem man die Äquivalenz zwischen dem Superoperator \hat{H} und dem Anregungsenergieoperator \check{H} ausnutzt (siehe Abschnitt 2.3).

Im folgenden Kapitel sollen einige Eigenschaften wie die Polstruktur sowie eine Näherung erster Ordnung für die Selbstenergie am Beispiel der erweiterten Teilchen-Loch-Greensfunktion besprochen werden. Im Zusammenhang mit Streupotentialen werden später (Abschnitt 8) auch noch Analogien zwischen der Teilchen-Teilchen- und der Teilchen-Loch-Selbstenergie diskutiert werden.

Kapitel 4

Formale Eigenschaften der erweiterten Propagatoren

Verschiedene formale Eigenschaften der im voranstehenden Kapitel definierten erweiterten Zustände, Greensfunktionen und Selbstenergien [Gleichungen (3.2) – (3.4) und (3.17)] sollen nun diskutiert werden. Insbesondere möchte ich die Bedeutung der einzelnen Komponenten der erweiterten Zustände betrachten und auf Auswirkungen der Erweiterungen eingehen, die sich für Entartungen der erweiterten Zustände und für die analytische Struktur der Greensfunktionen ergeben. In diesem Kapitel wird exemplarisch nur der Teilchen-Loch-Fall [Fall (a) in Abschnitt 3.1] diskutiert, obwohl sich die meisten Eigenschaften auch analog auf die anderen Fälle übertragen lassen. Die hier gegebene Darstellung basiert auf Referenz [34].

Wir betrachten ein nicht näher spezifiziertes, endliches nichtrelativistisches System von ununterscheidbaren Fermionen, die über statische Zweiteilchenkräfte miteinander wechselwirken und gegebenenfalls unter dem Einfluß äußerer statischer Felder stehen. Um Störungstheorie zu ermöglichen, spalten wir den Hamilton-Operator wie üblich auf: $H = H_0 + H_1$. Der Einteilchenoperator $H_0 = \sum_i \varepsilon_i a_i^\dagger a_i$ wird hier diagonal gewählt und definiert die nullte Ordnung der Störungstheorie. Er wird durch die diagonalisierende Basis der Einteilchenorbitale $\{|\varphi_i\rangle\}$ und die Einteilchenenergien $\{\varepsilon_i\}$ charakterisiert. Der verbleibende Wechselwirkungsanteil

$$H_1 = v + V \tag{4.1}$$

enthält in der Regel Beiträge von einem Einteilchenoperator v und einer Zweiteilchen-Wechselwirkung V :

$$v = \sum_{i,j} v_{ij} a_i^\dagger a_j, \tag{4.2}$$

$$V = \frac{1}{2} \sum_{i,j,k,l} V_{ijkl} a_i^\dagger a_j^\dagger a_l a_k. \quad (4.3)$$

Bei der Møller-Plesset-Aufteilung des Hamilton-Operators wird die nullte Ordnung H_0 durch die Hartree-Fock-Näherung definiert. Für einen nichtentarteten Grundzustand lauten die Matrixelemente v_{ij} des Einteilchenanteils von H_1 aus Gleichung (4.2) dann folgendermaßen:

$$v_{ij}^{HF} = - \sum_k n_k V_{ik[jk]}. \quad (4.4)$$

Hier steht $V_{rs[r's']} = V_{rsr's'} - V_{r'ss'r'}$ für antisymmetrisierte Matrixelemente der Zweiteilchenwechselwirkung und n_r für die Besetzungszahl des Orbitals φ_r in der Slater-Determinante $|\Phi_0^N\rangle$ der nullten Ordnung des Grundzustands:

$$|\Phi_0^N\rangle = [|\Psi_0^N\rangle]^{(0)} = \prod_i n_i a_i^\dagger |\text{vak}\rangle. \quad (4.5)$$

4.1 Erweiterte Teilchen-Loch-Zustände

In der Definition der erweiterten Teilchen-Loch-Greensfunktion $\mathcal{G}_{rs,r's'}^{(ph)}(\omega)$ von Gleichung (3.2) treten die folgenden erweiterten Zustände $|Y_{rs}^{(ph)}\rangle$ auf:

$$|Y_{rs}^{(ph)}\rangle = |a_r^\dagger, a_s\rangle = \begin{pmatrix} Q a_r^\dagger a_s |\Psi_0^N\rangle \\ \langle \Psi_0^N | a_r^\dagger a_s Q \\ \langle \varphi | a_r^\dagger \otimes \langle \Psi_0^N | a_s - \langle \varphi | a_s \otimes \langle \Psi_0^N | a_r^\dagger \\ a_r^\dagger |\varphi\rangle \otimes \langle \Psi_0^N | a_s - a_s |\varphi\rangle \otimes \langle \Psi_0^N | a_r^\dagger \end{pmatrix}. \quad (4.6)$$

Die Wahl des sekundären Referenzzustands $|\varphi\rangle$ ist irrelevant für die algebraischen Umformungen des vorangegangenen Kapitels wie auch für die folgende Diskussion der formalen Eigenschaften. Sinnvollerweise können für $|\varphi\rangle$ z. B. der N -Teilchen-Grundzustand $|\Psi_0^N\rangle$ oder das Vakuum $|\text{vak}\rangle$ gewählt werden. Die Freiheiten bei der Wahl des Fock-Raum-Zustands $|\varphi\rangle$ werden in Abschnitt 8.2 genauer betrachtet. Der Operator Q bezeichnet den Projektor, der auf das orthogonale Komplement des primären Referenzzustands $|\Psi_0^N\rangle$ projiziert.

Die erste Komponente $Q a_r^\dagger a_s |\Psi_0^N\rangle$ des erweiterten Teilchen-Loch-Zustands $|Y_{rs}^{(ph)}\rangle$ bestimmt die physikalischen Situationen, die beschrieben werden sollen. In diesem Falle sind das die teilchenzahlerhaltenden Anregungen des Systems. Die übrigen Komponenten sind lediglich notwendig, um die Orthogonalitätsrelation (3.5) zu erfüllen und damit die Herleitung der Dyson-Gleichung in Abschnitt 3.2 zu ermöglichen. Die

μ -Orthogonalität (3.5) der erweiterten Zustände ist in zweifacher Hinsicht beachtenswert: Erstens erstreckt sie sich über den gesamten Indexraum von zwei unabhängigen Einteilchenindizes, und zweitens gilt sie völlig unabhängig von den Referenzzuständen $|\Psi_0^N\rangle$ und $|\varphi\rangle$. Die Orthonormalität gilt daher auch in allen Ordnungen Störungstheorie.

Es ist hilfreich die nullte Ordnung der erweiterten Teilchen-Loch-Zustände zu betrachten, um zu verstehen, wie die Orthogonalität zustande kommt. Die Rolle der einzelnen Komponenten kann hier auf einfache Weise verstanden werden, wenn wir für den primären und den sekundären Referenzzustand die Slater-Determinante $|\Phi_0^N\rangle$, welche die nullte Ordnung der Wellenfunktion $|\Psi_0^N\rangle$ darstellt, wählen:

$$|Y_{rs}^{(ph)}\rangle^{(0)} = \begin{pmatrix} Q^{(0)} a_r^\dagger a_s |\Phi_0^N\rangle & \leftarrow ph \\ \langle \Phi_0^N | a_r^\dagger a_s Q^{(0)} & \leftarrow hp \\ \langle \Phi_0^N | a_r^\dagger \otimes \langle \Phi_0^N | a_s - \langle \Phi_0^N | a_s \otimes \langle \Phi_0^N | a_r^\dagger & \leftarrow hp \\ a_r^\dagger |\Phi_0^N\rangle \otimes \langle \Phi_0^N | a_s - a_s |\Phi_0^N\rangle \otimes \langle \Phi_0^N | a_r^\dagger & \leftarrow pp, hh \end{pmatrix} \quad (4.7)$$

Die auf der rechten Seite gegebene Klassifizierung der Einträge bezieht sich auf den Charakter der Einteilchenindizes. Dabei soll der Index r als Teilchenindex (p) bezeichnet werden, wenn er sich auf ein Einteilchenorbital $\varphi_r(x)$ bezieht, welches in der Grundzustands-Slater-Determinante $|\Phi_0^N\rangle$ unbesetzt (virtuell) ist. Im Gegensatz dazu kennzeichnet ein Lochindex (h) ein besetztes Orbital in $|\Phi_0^N\rangle$. Dementsprechend wird die erste Komponente von $|Y_{rs}^{(ph)}\rangle^{(0)}$ in Gleichung (4.7) mit ph klassifiziert, da sie nur dann beiträgt, wenn r ein Teilchen- und s ein Lochindex ist. Genauso verschwinden die zweite und die dritte Komponente falls das Indexpaar (r, s) nicht hp -Charakter besitzt und die vierte Komponente trägt nur für hh - oder pp -Indexpaare bei.

Die Rolle der Komponenten der erweiterten Zustände $|Y_{rs}^{(ph)}\rangle$ läßt sich nun auf folgende Weise interpretieren: Gemäß der Orthogonalitätsrelation (3.7) haben die erweiterten Zustände immer die μ -Norm 1. Da die erste und physikalische Komponente in nullter Ordnung nur für ph -Indexpaare beiträgt, müssen in den anderen Fällen die übrigen Komponenten (die Erweiterungen) Beiträge liefern. Die zweite Komponente des erweiterten Zustands aus Gleichung (4.6) oder (4.7) ist eine Art symmetrischer Partner der ersten Komponente und tritt auch im üblichen Polarisierungspropagator der traditionellen Vielteilchentheorie auf. Die zweite Komponente alleine liefert einen negativen Beitrag zum μ -Produkt $\langle Y_{rs}^{(ph)} | \mu | Y_{r's'}^{(ph)} \rangle$, da die Metrik μ ein Minuszeichen

für diese Komponente beiträgt:

$$\mu = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}. \quad (4.8)$$

Die dritte Komponente des erweiterten Zustands $|Y_{rs}^{(ph)}\rangle$ muß daher diesen Beitrag überkompensieren, um eine positive „ μ -Norm“ sicherzustellen. Dies bedeutet aber, daß bei einem hp -Indexpaar zwei Komponenten beitragen. Folglich muß es auch linear unabhängige „Partner“ der Y -Zustände mit negativer „ μ -Norm“ geben. Später wird man sehen, daß diese Zustände, die ich K -Zustände nennen werde, in nullter Ordnung zu den Y -Zuständen entartet sind und zum energieabhängigen Teil der Selbstenergie beitragen. Die vierte Komponente der primären Zustände $|Y_{rs}^{(ph)}\rangle$ trägt in den beiden übrigen Fällen von pp - und hh -Indexpaaren bei. Sie enthält Tensorproduktzustände, wie es auch bei der dritten Komponente der Fall ist.

Auf den ersten Blick erscheint es etwas fragwürdig, eine indefinite Metrik zu benutzen und sich dadurch negative Beiträge einzuhandeln, die kompensiert werden müssen. Der Grund für diesen seltsamen Mechanismus, mit dem die Orthogonalitätsrelation (3.7) unabhängig vom Referenzzustand gewährleistet wird, liegt darin, daß die erste Komponente des erweiterten Zustands $|Y_{rs}^{(ph)}\rangle$ zum μ -Produkt $\langle Y_{rs}^{(ph)} | \mu | Y_{r's'}^{(ph)} \rangle$ die Zweiteilchendichte des Grundzustands enthält:

$$\langle \Psi_0^N | a_s^\dagger a_r Q a_{r'}^\dagger a_{s'} | \Psi_0^N \rangle = \langle \Psi_0^N | a_s^\dagger a_r a_{r'}^\dagger a_{s'} | \Psi_0^N \rangle - \langle \Psi_0^N | a_s^\dagger a_r | \Psi_0^N \rangle \langle \Psi_0^N | a_{r'}^\dagger a_{s'} | \Psi_0^N \rangle. \quad (4.9)$$

Die zweite Komponente führt entsprechende Beiträge mit einem Minuszeichen ein. Zusammengenommen ergibt sich so der Kommutator $[a_s^\dagger a_r, a_{r'}^\dagger a_{s'}] = a_{s'}^\dagger a_s^\dagger \delta_{rr'} + a_r a_{r'}^\dagger \delta_{ss'}$, wodurch die Zweiteilchendichten zu Einteilchendichten reduziert werden. Die dritte und die vierte Komponente kompensieren dann noch die verbleibenden Einteilchendichten.

4.2 Der verallgemeinerte Anregungsenergieoperator \check{H}

Der Operator \check{H} ist der dem Hamilton-Operator H zugeordnete erweiterte Operator aus Abschnitt 2.3. Er stellt eine geeignete Verallgemeinerung des Anregungsenergieoperators für die erweiterten Greensfunktionen dar. Der Anregungsenergieoperator \check{H} erscheint in den Definitionen der erweiterten Greensfunktion $\mathcal{G}_{rs,r's'}(\omega)$ in Gleichung

(3.8) und der Matrix \underline{H} , aus der die Selbstenergie $\underline{\mathcal{S}}(\omega)$ aufgebaut wird, in Gleichung (3.11). Bei gewöhnlichen (einkomponentigen) Propagatoren steht an der Stelle von \check{H} normalerweise die Differenz des (Fock-Raum-) Hamilton-Operators H und der Grundzustandsenergie E_0^N . Dieser Operator mißt die Anregungsenergie bezogen auf den N -Teilchen-Grundzustand $|\Psi_0^N\rangle$. Da sich die erweiterten Greensfunktionen von den vierkomponentigen Zuständen $|Y_{rs}\rangle$ ableiten, ist der Operator \check{H} eine 4×4 Matrix. Die für die Teilchen-Loch-Greensfunktion geeignete Wahl ist gemäß Gleichung (2.19) gegeben durch

$$\check{H} = \begin{pmatrix} H - E_0^N & 0 & 0 & 0 \\ 0 & E_0^N - H & 0 & 0 \\ 0 & 0 & A & 0 \\ 0 & 0 & 0 & B \end{pmatrix} \quad (4.10)$$

mit

$$A = E_\varphi - H \otimes 1 + E_0^N - 1 \otimes H, \quad (4.11)$$

$$B = H \otimes 1 - E_\varphi + E_0^N - 1 \otimes H. \quad (4.12)$$

Hier bezeichnet E_φ den zum Referenzzustand $|\varphi\rangle$ gehörigen Eigenwert des Hamilton-Operators H . Gegen Ende dieses Unterabschnitts wird der Operator \check{H} explizit durch seine Eigenwerte und Eigenzustände charakterisiert werden. Zunächst soll aber noch auf den zum Anregungsenergieoperator äquivalenten Superoperator eingegangen werden.

Das Matrixelement von \check{H} , das auf die erste (und physikalische) Komponente der erweiterten Zustände $|Y_{rs}\rangle$ wirkt, mißt tatsächlich die Anregungsenergie. Die genaue Form der anderen Komponenten kann man am besten durch eine Herleitung über den in Abschnitt 2.3 definierten Superoperator \hat{H} motivieren. \hat{H} ist der dem Hamilton-Operator H zugeordnete Superoperator und wirkt auf die erweiterten Zustände, indem er die kanonischen Operatoren a_r^\dagger und a_s folgendermaßen durch den Kommutator mit dem Hamilton-Operator ersetzt:

$$\hat{H}|a_r^\dagger, a_s\rangle = |[H, a_r^\dagger]_-, a_s\rangle + |a_r^\dagger, [H, a_s]_-\rangle. \quad (4.13)$$

Falls der Referenzzustand $|\varphi\rangle$ ein Eigenzustand des Hamilton-Operators H ist, kann der Superoperator \hat{H} durch den zugeordneten erweiterten Operator \check{H} aus Gleichung (4.10) ersetzt werden:

$$\check{H}|a_r^\dagger, a_s\rangle = \hat{H}|a_r^\dagger, a_s\rangle, \quad \text{falls } H|\varphi\rangle \propto |\varphi\rangle. \quad (4.14)$$

Während das Konzept des (Hilbert-Raum-) Operators \check{H} die Möglichkeit eröffnet, die Matrix \underline{H} aus Gleichung (3.11) als Matrixdarstellung eines gewöhnlichen Operators zu interpretieren, bietet die äquivalente Formulierung mit dem Superoperator \hat{H} ein ansprechendes, alternatives Konzept. Die Superoperatorformulierung bietet nicht nur eine einfache und einheitliche Möglichkeit, einen Anregungsenergieoperator für alle in dieser Dissertation behandelten Familien von Zweiteilchen-Greensfunktionen zu definieren, sondern sie vereinfacht auch störungstheoretische Entwicklungen. Superoperatorentwicklungen von traditionellen Vielteilchenpropagatoren sind schon seit vielen Jahrzehnten ein beliebtes Werkzeug zur Herleitung von Näherungsschemata [19, 52]. Den praktischen Vorteil erkennt man, wenn man den Hamilton-Operator in einen Anteil nullter Ordnung und einen Wechselwirkungsanteil aufspaltet:

$$\hat{H}|a_r^\dagger, a_s\rangle = \hat{H}_0|a_r^\dagger, a_s\rangle + \hat{H}_1|a_r^\dagger, a_s\rangle. \quad (4.15)$$

Der erste Term auf der rechten Seite läßt sich sehr einfach und vor allem unabhängig von Näherungen oder einer bestimmten Wahl für die Referenzzustände $|\Psi_0^N\rangle$ und $|\varphi\rangle$ in Gleichung (4.6) berechnen:

$$\hat{H}_0|a_r^\dagger, a_s\rangle = (\varepsilon_r - \varepsilon_s)|a_r^\dagger, a_s\rangle. \quad (4.16)$$

Die Differenz von Einteilchenenergien $\varepsilon_r - \varepsilon_s$ erscheint hier als eine Art „Eigenwert“. In einem ersten Schritt zur physikalischen Interpretation der Zustände $|Y_{rs}^{(ph)}\rangle = |a_r^\dagger, a_s\rangle$ kann man nun den Index r einem Test-Teilchen und den Index s einem Test-Loch zuordnen, welche mit dem Vielteilchensystem wechselwirken. Ohne Wechselwirkung bewegen sich die Test-Teilchen wie freie Teilchen (bzw. Löcher) und werden durch die Differenz der Einteilchenenergien $\varepsilon_r - \varepsilon_s$ korrekt charakterisiert.

Gleichung (4.16) gilt für beliebige Referenzzustände. Sie wird zu einer echten Eigenwertgleichung, wenn man in Gleichung (4.6) die Slater-Determinante $|\Phi_0^N\rangle$ als Referenzzustand wählt. Dies bedeutet nämlich, daß der erweiterte Zustand $|Y_{rs}^{(ph)}\rangle = |a_r^\dagger, a_s\rangle$ durch seine nullte Ordnung $|Y_{rs}^{(ph)}\rangle^{(0)}$ aus Gleichung (4.7) ersetzt wird. In diesem Fall kann man den Superoperator \hat{H}_0 durch den entsprechenden erweiterten Operator $\check{H}^{(0)}$, welcher die nullte Ordnung des Operators \check{H} darstellt, ersetzen (vgl. Abschnitt 2.3):

$$\check{H}^{(0)}|Y_{rs}^{(ph)}\rangle^{(0)} = (\varepsilon_r - \varepsilon_s)|Y_{rs}^{(ph)}\rangle^{(0)}. \quad (4.17)$$

Tatsächlich sind also die erweiterten Zustände nullter Ordnung Eigenzustände der nullten Ordnung des Anregungsenergieoperators. Man beachte, daß die Störungsentwicklung des erweiterten Operators \check{H} im Gegensatz zum Superoperator \hat{H} im allgemeinen

nicht nach der ersten Ordnung abbricht, da die Grundzustandsenergie E_0^N eine allgemeine Funktion der Wechselwirkungsstärke darstellt.

Schließlich möchte ich eine explizite Diagonaldarstellung des erweiterten Operators \check{H} in der Form

$$\check{H} = \sum_q \omega_q |q\rangle\langle q| \quad (4.18)$$

angeben und dabei die Eigenvektoren $|q\rangle$ und Eigenwerte ω_q charakterisieren. Wenn man Entartungen zwischen den physikalisch unterschiedlichen Komponentenräumen ausschließt, dann sind die Eigenvektoren von \check{H} einkomponentige Zustände in dem vierkomponentigen Raum \mathcal{Y} , wie man aus den Gleichungen (4.10) bis (4.12) sehen kann. Die Projektoren $|q\rangle\langle q|$ auf die Eigenzustände sind daher zu den 4×4 Projektionsmatrizen $\underline{\underline{P}}_i$ proportional, in denen alle Elemente bis auf das in der i -ten Reihe und i -ten Spalte verschwinden, welches eins ist. Z. B. ist

$$\underline{\underline{P}}_3 = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}. \quad (4.19)$$

Wählt man für den sekundären Referenzzustand $|\varphi\rangle = |\Psi_0^N\rangle$, dann läßt sich Gleichung (4.18) explizit folgendermaßen schreiben:

$$\begin{aligned} \check{H} = & \sum_{\nu} (E_{\nu}^N - E_0^N) \left(\overleftarrow{|\Psi_{\nu}^N\rangle} \right) \left(\overrightarrow{\langle\Psi_{\nu}^N|} \right) \underline{\underline{P}}_1 \\ & + \sum_{\nu} (E_0^N - E_{\nu}^N) \left(\overleftarrow{\langle\Psi_{\nu}^N|} \right) \left(\overrightarrow{|\Psi_{\nu}^N\rangle} \right) \underline{\underline{P}}_2 \\ & + \sum_{\kappa, \mu} (2E_0^N - E_{\kappa}^{N-1} - E_{\mu}^{N+1}) \left(\overleftarrow{\langle\Psi_{\kappa}^{N-1}| \otimes \langle\Psi_{\mu}^{N+1}|} \right) \left(\overrightarrow{|\Psi_{\kappa}^{N-1}\rangle \otimes |\Psi_{\mu}^{N+1}\rangle} \right) \underline{\underline{P}}_3 \\ & + \left\{ \sum_{\mu, \lambda} (E_{\mu}^{N+1} - E_{\lambda}^{N+1}) \left(\overleftarrow{|\Psi_{\mu}^{N+1}\rangle \otimes \langle\Psi_{\lambda}^{N+1}|} \right) \left(\overrightarrow{\langle\Psi_{\mu}^{N+1}| \otimes |\Psi_{\lambda}^{N+1}\rangle} \right) \right. \\ & \left. + \sum_{\kappa, \sigma} (E_{\kappa}^{N-1} - E_{\sigma}^{N-1}) \left(\overleftarrow{|\Psi_{\kappa}^{N-1}\rangle \otimes \langle\Psi_{\sigma}^{N-1}|} \right) \left(\overrightarrow{\langle\Psi_{\kappa}^{N-1}| \otimes |\Psi_{\sigma}^{N-1}\rangle} \right) \right\} \underline{\underline{P}}_4 \quad (4.20) \end{aligned}$$

Die Notation $|q\rangle\langle q|$ für den Projektionsoperator auf den „ket“-Zustand $|q\rangle$ wurde hier allgemeiner mit $\left(\overleftarrow{|q\rangle} \right) \left(\overrightarrow{\langle q|} \right)$ notiert, da nicht alle Eigenzustände von \check{H} ket-Vektoren sind, sondern manche aus „bra“-Vektoren $\langle p|$ oder Tensorproduktzuständen $\langle p| \otimes \langle q|$ bestehen. Selbstverständlich kann man auf Tensorproduktzustände wie $\langle p| \otimes \langle q|$ ge-

nauso projizieren, wie man auf ket-Zustände projiziert. In der für diesen Projektionsoperator gewählten Notation

$$\mathcal{P} = \left(\overleftarrow{\langle p| \otimes \langle q|} \right) \left(\overrightarrow{|p\rangle \otimes |q\rangle} \right)$$

deuten Pfeile die relevanten Richtungen an, in die Skalarprodukte gebildet werden können. Wenn man in dem gegebenen Beispiel \mathcal{P} auf einen Produktzustand $\langle a| \otimes \langle b|$ anwendet, erhält man

$$\mathcal{P}(\langle a| \otimes \langle b|) = \langle a|p\rangle \langle b|q\rangle (\langle p| \otimes \langle q|).$$

Dieser Zustand ist ein zu $\langle p| \otimes \langle q|$ proportionaler Produktzustand mit der Proportionalitätskonstante $\langle a|p\rangle \langle b|q\rangle$.

Alle Summen in Gleichung (4.20) laufen über die vollständigen Mengen der Eigenvektoren der entsprechenden Hilbert-Räume. Insbesondere laufen die Summen über den Index ν über alle exakten Zustände mit N Teilchen, μ und λ sind die Indizes der Summen über die $(N+1)$ - und κ und σ die Indizes über die $(N-1)$ -Teilchen-Zustände. Wie schon in der Diskussion des Hilbert-Raums \mathbf{Y} aus Gleichung (2.8) angesprochen wurde, können Symmetrieüberlegungen die Anzahl der Zustände, die an die primären Zustände koppeln, drastisch verringern. Zusammen mit einem verkleinerten Hilbert-Raum \mathbf{Y} werden auch in der Diagonaldarstellung (4.20) von \check{H} weniger Terme benötigt.

Das in Gleichung (4.20) enthaltene Eigenwertspektrum des erweiterten Anregungsenergieoperators \check{H} bestimmt die Polstruktur der erweiterten Greensfunktion, die im folgenden Abschnitt besprochen wird.

4.3 Die analytische Struktur der erweiterten Teilchen-Loch-Greensfunktion

Die analytische Struktur der Teilchen-Loch-Greensfunktion $\underline{\underline{\mathcal{G}}}^{(ph)}(\omega)$ als Funktion der komplexen Variable ω wird durch einfache Pole und Verzweigungsschnitte bestimmt, deren Positionen sich aus dem Eigenwertspektrum des verallgemeinerten Anregungsenergieoperators \check{H} ergeben. Dies sieht man leicht, wenn man den (im Raum \mathbf{Y}) vollständigen Satz von Eigenvektoren $|q\rangle$ dieses Operators mit Eigenwerten ω_q in die Definition von $\underline{\underline{\mathcal{G}}}^{(ph)}(\omega)$ [in Gleichung (3.8) oder (3.2)] einsetzt:

$$\mathcal{G}_{rs,r's'}^{(ph)}(\omega) = \sum_q \frac{\langle Y_{rs}^{(ph)} | q \rangle m_q \langle q | Y_{r's'}^{(ph)} \rangle}{\omega - \omega_q}. \quad (4.21)$$

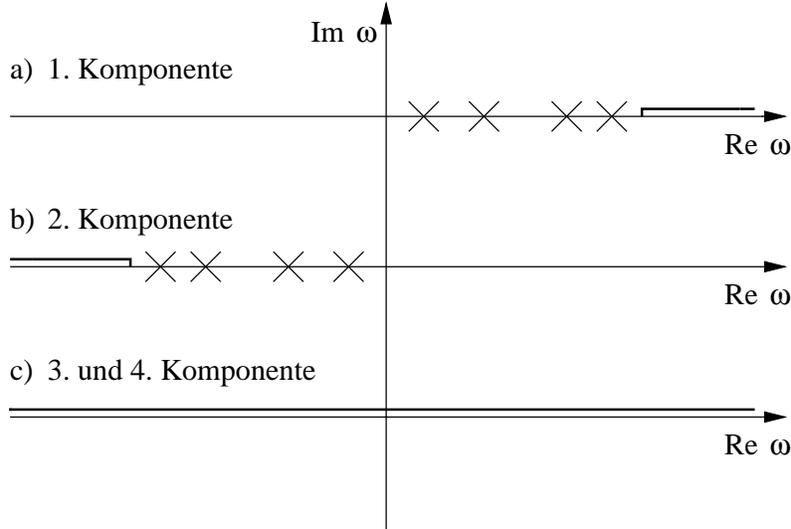


Abbildung 4.1: Skizze der Polstruktur der erweiterten Greensfunktion $\underline{\underline{G}}(\omega)$ in der komplexen ω -Ebene. Kreuze markieren einfache Pole und Linien Verzweigungsschnitte. Teil a) zeigt die von der ersten Komponente der erweiterten Zustände $|Y_{rs}^{(ph)}\rangle$ herrührenden Pole, die bei den physikalischen Anregungsenergien des Systems liegen. Da nur Anregungen aus dem Grundzustand auftreten, sind alle Energien nicht-negativ. Der Anfang des Verzweigungsschnittes markiert die Schwellenenergie zur Ionisierung eines Teilchens. Teil b) zeigt die von der zweiten Komponente eingeführten Pole und Schnitte. Sie entsprechen den Polen und Schnitten der ersten Komponente gespiegelt an der imaginären Achse. Die Beiträge der dritten und vierten Komponente sind in Teil c) aufgetragen. Im allgemeinen ergibt sich ein Schnitt entlang der gesamten reellen Achse.

Hier bezeichnet $m_q = \pm 1$ die Eigenwerte des metrischen Operators μ .

Die Eigenwerte ω_q und Eigenvektoren $|q\rangle$ wurden schon explizit in Gleichung (4.20) für $|\varphi\rangle = |\Psi_0^N\rangle$ und unter der Annahme eines diskreten Eigenwertspektrums angegeben. Im allgemeinen führen die diskreten Eigenwerte ω_q von \check{H} gemäß Gleichung (4.21) zu einfachen Polen in der erweiterten Greensfunktion. Entsprechend verursachen kontinuierliche Anteile im Eigenwertspektrum Verzweigungsschnitte in der Greensfunktion. Die Überlappintegrale $\langle q|Y_{r's'}^{(ph)}\rangle$ können allerdings auch verschwinden, wenn die Komponenten von $|Y_{rs}^{(ph)}\rangle$ aus Symmetriegründen von exakten angeregten Zuständen oder ganzen Klassen angeregter Zustände entkoppeln. In diesem Fall beeinflussen die zugehörigen Eigenwerte die Polstruktur der erweiterten Greensfunktion nicht.

Abbildung 4.1 veranschaulicht die Beiträge der verschiedenen Komponenten zum Eigenwertspektrum von \check{H} und damit zur Polstruktur von $\mathcal{G}^{(ph)}(\omega)$. Die sich von der ersten, physikalischen Komponente von \check{H} ableitenden Eigenwerte ω_q sind die exakten (diskreten und kontinuierlichen) Anregungsenergien $E_q^N - E_0^N$ des untersuchten N -Teilchen-Systems. Da E_0^N die Grundzustandsenergie darstellt, sind diese Energien immer positiv. Meistens existieren einige diskrete Anregungsenergien, doch oberhalb der Schwellenenergie für die Ionisierung eines Teilchens ist das Eigenwertspektrum kontinuierlich. Die zweite Komponente von \check{H} spiegelt das Anregungsspektrum der ersten Komponente auf die negative, reelle Halbachse. Die Anteile des Spektrums, die von der dritten und der vierten Komponente herrühren, sind nicht so leicht zu interpretieren. Wie man aus Gleichung (4.20) sehen kann, werden durch diese Komponenten u. a. die Eigenwertspektren des $(N + 1)$ - und des $(N - 1)$ -Teilchen-Systems eingeführt. Von der vierten Komponente von \check{H} kommen insbesondere die Energiedifferenzen $(E_\mu^{N+1} - E_\lambda^{N+1})$ und $(E_\kappa^{N-1} - E_\sigma^{N-1})$ hinzu. Da das Eigenwertspektrum des Hamilton-Operators in $(N \pm 1)$ -Teilchen-Systemen im allgemeinen nach oben unbeschränkt ist und von einem kontinuierlichen Anteil abgeschlossen wird, darf man den Schluß ziehen, daß das Spektrum der letzten Komponente des verallgemeinerten Anregungsenergieoperators \check{H} die gesamte reelle Achse umfaßt. Man kann das auch schon an der nullten Ordnung sehen, wo die primären Zustände $|Y_{rs}^{(ph)}\rangle^{(0)}$ die Eigenwerte $\varepsilon_r - \varepsilon_s$ besitzen. Da die Indizes r und s virtuelle Orbitale oder Streuorbitale mit beliebiger, positiver Energie bezeichnen können, kann die Differenz $\varepsilon_r - \varepsilon_s$ jeden beliebigen (reellen) Wert annehmen.

4.4 Die erweiterte Greensfunktion für reelle Argumente

Um die erweiterte Greensfunktion $\underline{\underline{\mathcal{G}}}(\omega)$ für reelle Argumente ω zu definieren, müssen die Verzweigungsschnitte, die durch das Eigenwertspektrum von \check{H} eingeführt werden, von der reellen Achse in die komplexe Ebene hineinverschoben werden. Üblicherweise erreicht man dies, indem man einen positiven (infinitesimalen) Parameter η einführt, den man nach allen Rechnungen und formalen Manipulationen durch Grenzwertbildung $\eta \rightarrow 0^+$ wieder verschwinden läßt. Auf diese Weise läßt sich durch $\underline{\underline{\mathcal{G}}}(E \pm i\eta)$ eine **retardierte**, bzw. **avancierte erweiterte Greensfunktion** definieren, wobei E nun als reelle Energievariable dient. Das Konzept einer retardierten oder avancierten Greensfunktion wird traditionell mit den Eigenschaften der Fourier-transformierten

Greensfunktion in der Zeitdarstellung verknüpft. Die Fourier-Transformation von der Energie- in die Zeitdarstellung kann unter Benutzung des Residuensatzes durchgeführt werden und erzeugt eine Funktion der Zeit, die entsprechend dem Vorzeichen von $i\eta$ nur für positive oder negative Zeiten beiträgt [9].

Die formale Definition (3.8) der erweiterten Greensfunktion impliziert eine Summe von Propagatoren entsprechend der verschiedenen Komponenten der erweiterten Zustände. Die durch die Produktzustände eingeführten Terme können, wenn wir uns auf reelle Energien festlegen, durch Faltungen von Einteilchenpropagatoren dargestellt werden. Für die retardierte Version der erweiterten Teilchen-Loch-Greensfunktion $\mathcal{G}_{rs,r's'}^{(ph)}(\omega)$ aus Gleichung (3.2) erhält man

$$\begin{aligned} \mathcal{G}_{rs,r's'}^{(ph)}(E + i\eta) &= \Pi_{rs,r's'}^{ph}(E + i\eta) - \Pi_{rs,r's'}^{hp}(E + i\eta) \\ &+ \frac{1}{i} \left\{ \langle \varphi | a_{r'}^\dagger \frac{1}{E - E_\varphi + H + i\eta} a_r | \varphi \rangle * \langle \Psi_0^N | a_{s'} \frac{1}{E - E_o + H + i\eta} a_s^\dagger | \Psi_0^N \rangle \right. \\ &+ \langle \Psi_0^N | a_{r'}^\dagger \frac{1}{E - E_o + H + i\eta} a_r | \Psi_0^N \rangle * \langle \varphi | a_{s'} \frac{1}{E - E_\varphi + H + i\eta} a_s^\dagger | \varphi \rangle \\ &+ \langle \varphi | a_r \frac{1}{E - H + E_\varphi + i\eta} a_{r'}^\dagger | \varphi \rangle * \langle \Psi_0^N | a_{s'} \frac{1}{E - E_o + H + i\eta} a_s^\dagger | \Psi_0^N \rangle \\ &\left. + \langle \Psi_0^N | a_{r'}^\dagger \frac{1}{E - E_o + H + i\eta} a_r | \Psi_0^N \rangle * \langle \varphi | a_s^\dagger \frac{1}{E - H + E_\varphi + i\eta} a_{s'} | \varphi \rangle \right\}. \quad (4.22) \end{aligned}$$

Der Stern $*$ bezeichnet hier die Faltung mit Bezug auf die Energievariable E :

$$f(E) * g(E) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dE' f(E') g(E - E'). \quad (4.23)$$

Der Teilchen-Loch-Teil $\Pi_{rs,r's'}^{ph}(\omega)$ und der Loch-Teilchen-Anteil $\Pi_{rs,r's'}^{hp}(\omega)$ des wohlbekannten Polarisierungspropagators [9] sind folgendermaßen definiert:

$$\Pi_{rs,r's'}^{ph}(\omega) = \langle \Psi_0^N | a_s^\dagger a_r \frac{Q}{\omega - H + E_0^N} a_{r'}^\dagger a_{s'} | \Psi_0^N \rangle, \quad (4.24)$$

$$\Pi_{rs,r's'}^{hp}(\omega) = \langle \Psi_0^N | a_{r'}^\dagger a_{s'} \frac{Q}{\omega - E_0^N + H} a_s^\dagger a_r | \Psi_0^N \rangle. \quad (4.25)$$

Eine andere Möglichkeit, erweiterte Greensfunktionen für reelle Energien zu definieren, besteht darin, verschiedene Infinitesimale $i\eta$ oder verschiedene Vorzeichen für $i\eta$ auf die verschiedenen Komponenten des Propagators zu verteilen. Dies ist z. B. der Fall bei den sogenannten zeitgeordneten Greensfunktionen der traditionellen Vielteilchen-Theorie [9]. In dem hier beschriebenen Formalismus kann man eine unterschiedliche Behandlung der Komponenten erreichen, indem man die imaginären Infinitesimalen $i\eta$ mit entsprechend gewähltem Vorzeichen zu jeder Komponente des verallgemeinerten

Anregungsenergieoperators \check{H} aus Gleichung (4.10) addiert. Dies hat den Effekt, daß die Eigenwertspektren der verschiedenen Komponenten in die komplexe Ebene verschoben werden und folglich das Argument ω der erweiterten Greensfunktion reell gewählt werden darf. Bei der erweiterten Teilchen-Teilchen-Greensfunktion, die ich in Abschnitt 7 besprechen werde, werden sinnvollerweise die Vorzeichen von $i\eta$ so gewählt, daß die physikalische Komponente (in diesem Fall die pp -Komponente) ein positives Vorzeichen trägt, während bei allen anderen Komponenten das Vorzeichen negativ gewählt wird. Für die Fourier-transformierte Greensfunktion in der Zeitdarstellung hat dies die Konsequenz, daß für positive Zeiten nur die physikalische Komponente beiträgt, wodurch eine korrekte Beschreibung von Streuprozessen gewährleistet wird.

Bisher wurde nur die Polstruktur der erweiterten Teilchen-Loch-Greensfunktion besprochen, die sich unmittelbar vom Eigenwertspektrum des verallgemeinerten Anregungsenergieoperators \check{H} ableitet. Formal gesehen, hat die Selbstenergie eine ähnliche analytische Struktur wie die Greensfunktion, aber die Pole und Verzweigungsschnitte erscheinen bei anderen Energien. Der Zusammenhang zwischen der Polstruktur der Greensfunktion und ihrer Selbstenergie wird natürlich durch die Dyson-Gleichung (3.18) bestimmt. Im folgenden Kapitel sollen nun Eigenschaften der erweiterten Selbstenergie besprochen werden.

Kapitel 5

Eigenschaften der Selbstenergie

Die erweiterte Selbstenergie $\underline{\underline{\mathcal{S}}}(\omega)$ kann gemäß Gleichung (3.21) in einen eindeutig bestimmten statischen, d. h. energieunabhängigen Anteil $\underline{\underline{\mathcal{S}}}(\infty)$ und den sogenannten dynamischen Anteil $\underline{\underline{\mathcal{M}}}(\omega)$ zerlegt werden:

$$\underline{\underline{\mathcal{S}}}(\omega) = \underline{\underline{\mathcal{S}}}(\infty) + \underline{\underline{\mathcal{M}}}(\omega). \quad (5.1)$$

Während die statische Selbstenergie $\underline{\underline{\mathcal{S}}}(\infty)$ von erster Ordnung ist, trägt der dynamische Teil erst ab zweiter Ordnung Störungstheorie zur Selbstenergie bei. Im Gegensatz zur Einteilchen-Greensfunktion, bei der die Selbstenergie ausgehend von einem Hartree-Fock-Ansatz in erster Ordnung verschwindet, ergibt bereits die erste Ordnung der Teilchen-Loch-Selbstenergie ein interessantes, nicht-triviales Modell für die erweiterte Teilchen-Loch-Selbstenergie.

Nach einer kurzen Betrachtung des statischen Teils der Selbstenergie und seiner besonderen Bedeutung für Einteilchenpotentiale sollen in diesem Kapitel die Bedeutung und die analytische Struktur des dynamischen Anteils der Selbstenergie besprochen werden. Abschließend werde ich auf die entarteten K -Zustände eingehen, die eine besondere Klasse der zum dynamischen Teil beitragenden Zustände bilden. Das physikalische Modell, welches hinter einer Näherung der Teilchen-Loch-Selbstenergie in erster Ordnung steht, wird dann ausführlich in Kapitel 6 behandelt werden. Die in diesem Kapitel vorgestellten Untersuchungen wurden in Referenz [34] veröffentlicht.

5.1 Der statische Anteil

Die statische Selbstenergie $\underline{\underline{\mathcal{S}}}(\infty)$ ergibt sich gemäß der Gleichungen (3.20) und (3.13) aus dem primären Block $\underline{\underline{H}}_{aa}$ der Matrix $\underline{\underline{H}}$ aus Gleichung (3.12) abzüglich seiner null-

ten Ordnung. Einen expliziten Ausdruck findet man am leichtesten durch Anwendung des Superoperator-Formalismus und unter Verwendung der Definition der erweiterten Zustände (4.6):

$$\begin{aligned}
\underline{\underline{H}}_{rs,r's'} &= (a_r^\dagger, a_s | \hat{H} | a_{r'}^\dagger, a_s') \\
&= \langle \Psi_0^N | [a_s^\dagger a_r, [H, a_{r'}^\dagger a_{s'}]] | \Psi_0^N \rangle \\
&\quad + \langle \varphi | \{ [H, a_{r'}^\dagger], a_r \} | \varphi \rangle \langle \Psi_0^N | a_{s'} a_s^\dagger | \Psi_0^N \rangle \\
&\quad + \delta_{rr'} \langle \Psi_0^N | [H, a_{s'}] a_s^\dagger | \Psi_0^N \rangle \\
&\quad + \langle \Psi_0^N | [H, a_{r'}^\dagger] a_r | \Psi_0^N \rangle \delta_{ss'} \\
&\quad + \langle \Psi_0^N | a_r a_{r'}^\dagger | \Psi_0^N \rangle \langle \varphi | \{ [H, a_{s'}], a_s^\dagger \} | \varphi \rangle. \tag{5.2}
\end{aligned}$$

Für den Einteilchenanteil $H_0 + v$ des Hamilton-Operators $H = H_0 + v + V$ vereinfacht sich dieser Ausdruck zu:

$$(a_r^\dagger, a_s | \hat{H}_0 + \hat{v} | a_{r'}^\dagger, a_s') = \delta_{rr'} \delta_{ss'} (\varepsilon_r - \varepsilon_s) + v_{rr'} \delta_{ss'} - v_{s's} \delta_{rr'}. \tag{5.3}$$

In dem Spezialfall eines Systems ohne echte Zweiteilchenwechselwirkung V , in dem lediglich Wechselwirkungen mit externen Kräften oder gemittelten Einteilchenpotentialen („mean fields“) berücksichtigt werden müssen, stellt der einfache Ausdruck (5.3) die exakte Lösung für den primären Block $\underline{\underline{H}}_{aa}$ und somit für die statische Selbstenergie dar. Weiterhin verschwindet in diesem Fall der dynamische Anteil der Selbstenergie, wie in Kürze gezeigt werden wird. Folglich ist die Teilchen-Loch-Selbstenergie für Systeme mit Einteilchenwechselwirkungen energieunabhängig und wird durch den Ausdruck

$$\mathcal{S}_{rsr's'} = v_{rr'} \delta_{ss'} - v_{s's} \delta_{rr'} \tag{5.4}$$

gegeben. Man beachte, daß diese exakte Lösung für die Selbstenergie linear (d. h. von erster Ordnung) in der Wechselwirkung und völlig unabhängig vom Grundzustand des Vielteilchensystems oder dem sekundären Referenzzustand ist. Dies sollte man selbstverständlich für effektive Einteilchensysteme auch erwarten. Offensichtlich läßt sich die Matrix $\underline{\underline{H}}_{aa}$ aus Gleichung (5.3) durch eine geeignete Wahl der Einteilchenorbitale diagonalisieren und nimmt dann die Form des Anteils nullter Ordnung $\delta_{rr'} \delta_{ss'} (\varepsilon_r' - \varepsilon_s')$ an. Folglich beschreibt die Selbstenergie aus Gleichung (5.4) Teilchen-Loch-Anregungen in einem System unabhängiger Teilchen. Die unphysikalischen Komponenten in den erweiterten Zuständen $|Y_{rs}^{(ph)}\rangle$ dienen hier gewissermaßen dazu, das Pauli-Prinzip zu umgehen, da die Gleichungen (5.3) und (5.4) Anregungen von jedem Orbital in ein beliebiges anderes Orbital erlauben, unabhängig von der Besetzung dieser Orbitale in dem

Vielteilchenzustand $|\Psi_0^N\rangle$. Dem Auftreten von unphysikalischen, d. h. nach dem Pauli-Prinzip verbotenen Anregungen, steht die Tatsache gegenüber, daß die physikalischen Anregungen schon in erster Ordnung exakt beschrieben werden. In der traditionellen Vielteilchentheorie ist dies keineswegs selbstverständlich und kann im allgemeinen, z. B. beim Polarisierungspropagator [9], nur dann erreicht werden, wenn von vornherein die diagonalisierende Einteilchenbasis zur Darstellung der Propagatoren benutzt wird. Ein entsprechendes Verhalten gegenüber Einteilchenpotentialen wie bei der Teilchen-Loch-Greensfunktion findet man auch bei den anderen in dieser Arbeit behandelten erweiterten Zweiteilchen-Greensfunktionen, sowie bei der traditionellen (zeitgeordneten) Einteilchen-Greensfunktion. Das Verhalten der Einteilchen-Greensfunktion wurde in Abschnitt 1 angesprochen. Auf eine ausführliche Diskussion der anderen erweiterten Zweiteilchen-Propagatoren verzichte ich hier, da diese Fälle ganz analog zur Teilchen-Loch-Greensfunktion zu behandeln sind.

Der Grund für das erstaunliche Verhalten der erweiterten Selbstenergie gegenüber Einteilchenpotentialen läßt sich auf zwei Eigenschaften der behandelten Theorie zurückführen: zum einen auf die Benutzung von orthonormalen Zuständen bei der Konstruktion der erweiterten Greensfunktionen, zum anderen auf die Tatsache, daß der Anregungsenergieoperator \check{H} äquivalent zum Superoperator \hat{H} ist, was zu leicht auszuwertenden Kommutatorausdrücken (5.2) führt. Um dies zu verdeutlichen, betrachten wir den zu einem beliebigen Einteilchenoperator $A = \sum_{ij} a_i^\dagger a_j A_{ij}$ assoziierten Superoperator \hat{A} . Angewandt auf die erweiterten Zustände $|Y_{rs}^{(ph)}\rangle$ ergeben sich Linearkombinationen der primären Zustände:

$$\begin{aligned} \hat{A}|Y_{rs}^{(ph)}\rangle &= |[A, a_r^\dagger]_-, a_s) + |a_r^\dagger, [A, a_s]_-) \\ &= \sum_{kl} (A_{rk}\delta_{sl} - A_{ls}\delta_{rk})|Y_{kl}^{(ph)}\rangle. \end{aligned} \quad (5.5)$$

Folglich verschwinden die μ -Produkte mit Basiszuständen aus dem sekundären Raum $|Q_I\rangle \in \{|Y_{rs}^{(ph)}\rangle\}^\perp$

$$\langle Q_I | \mu \hat{A} | Y_{rs}^{(ph)} \rangle = 0 \quad (5.6)$$

und somit auch die nicht-diagonalen Blöcke \underline{H}_{ab} und \underline{H}_{ba} . Im Falle eines reinen Einteilchen-Hamilton-Operators ist die Selbstenergie also in der Tat rein statischer Natur und liefert die exakten Energieeigenwerte für Anregungen vom Teilchen-Loch-Typ. Die höheren Anregungsklassen, wie z. B. Zwei-Teilchen-Zwei-Loch-Anregungen entkoppeln hingegen vollständig und tragen nicht zur erweiterten Greensfunktion bei.

Im allgemeinen Fall eines korrelierten Systems verschwindet der dynamische Anteil der Selbstenergie natürlich keineswegs und folglich stellen die Eigenwerte des primären Blocks \underline{H}_{aa} nur grobe Näherungen für die exakten Anregungsenergien dar.

5.2 Der dynamische Anteil

Der dynamische Anteil der erweiterten Selbstenergie $\underline{M}(\omega)$ als Funktion der komplexen Energievariable ω hat eine analytische Struktur, die der Struktur der zuvor untersuchten erweiterten Greensfunktion $\underline{G}(\omega)$ (siehe Abschnitt 4.3) sehr ähnlich ist. Die Selbstenergie wurde durch Partitionierung der Matrix \underline{H} aus Gleichung (3.12) definiert, wodurch sich der Ausdruck (3.21) für den dynamischen Anteil ergab. Aus Formel (3.21) ist ersichtlich, daß der dynamische Teil der Selbstenergie einfache Pole oder Verzweigungsschnitte an den Stellen hat, an denen der Nenner singularär wird, d. h. wenn gilt:

$$\det(\omega \underline{\mu}_{bb} - \underline{H}_{bb}) = 0. \quad (5.7)$$

Durch Anwendung einer Ähnlichkeitstransformation, welche die Matrizen $\underline{\mu}_{bb}$ und \underline{H}_{bb} simultan diagonalisiert, kann Gleichung (3.21) in die Form von Gleichung (4.21) gebracht werden. Der Unterschied zwischen Greensfunktion und Selbstenergie ist hier, daß die Pole und Schnitte der Greensfunktion $\underline{G}(\omega)$ bei den (verallgemeinerten) Eigenwerten der vollen Matrix \underline{H} erscheinen, wohingegen die Polstruktur der Selbstenergie durch die (verallgemeinerten) Eigenwerte des Blocks \underline{H}_{bb} allein bestimmt wird. Die Beziehung der Eigenwertspektren des Blocks \underline{H}_{bb} und der vollen Matrix \underline{H} hängt wesentlich von den Kopplungsblöcken \underline{H}_{ab} und $\underline{H}_{ba} = \underline{H}_{ab}^\dagger$ ab.

Im Grenzfall verschwindender Kopplung $\underline{H}_{ab} = 0$ ist das Eigenwertspektrum von \underline{H}_{bb} eine Teilmenge des Spektrums von \underline{H} . Gleichzeitig verschwindet aber dann auch der dynamische Anteil der Selbstenergie und die Selbstenergie wird energieunabhängig. Dies ist z. B. der Fall, wenn der Hamilton-Operator ein Einteilchenoperator ist und keine echten Zweiteilchenkräfte enthält, wie im letzten Abschnitt (5.1) besprochen wurde.

Im allgemeinen Fall eines vollständig korrelierten Systems tragen alle höheren Anregungen zur dynamischen Selbstenergie bei. Falls die Kopplung dieser Anregungen schwach genug ist, liefert bereits die (diagonale) nullte Ordnung der Matrix \underline{H}_{bb} einen guten Anhaltspunkt für die Lage der Pole der Selbstenergie. Natürlich können durch die Kopplung die Lage der Pole verschoben und gegebenenfalls auch Entartungen aufgehoben werden, wie es für den Fall der Einteilchen-Greensfunktion in Referenz [11]

gezeigt wurde. In der nullten Ordnung der Matrix \underline{H}_{bb} treten ähnlich wie bei den erweiterten Greensfunktionen physikalische und unphysikalische Eigenwerte auf. Wie zuvor erscheinen die physikalischen Pole der Selbstenergie bei positiven Energien. Sie liegen über der Schwelle, bei der Doppelanregungen ($2p-2h$) möglich werden. Die Schwelle für Doppelanregungen ins Kontinuum markiert die untere Grenze des physikalischen Verzweigungsschnittes in der analytischen Struktur der Selbstenergie. Der dynamische Anteil der Selbstenergie enthält aber auch verschiedene Pole und Schnitte, die ihren Ursprung in den unphysikalischen Komponenten der erweiterten Zustände $|Y_{rs}^{(ph)}\rangle$ aus Gleichung (4.6) haben. Insbesondere die sogenannten K -Zustände, die im folgenden Abschnitt eingeführt werden, führen zu Polen der dynamischen Selbstenergie, die in nullter Ordnung zu Polen aus dem primären Block entartet sind. Dies betrifft allerdings nur einen Teil des Eigenwertspektrums, der bei negativen Energien liegt und ohnehin unphysikalisch ist. Das Auftreten dieser entarteten K -Zustände läßt sich auf die Entartung der zweiten und dritten Komponente – beide sind unphysikalisch – der erweiterten Zustände $|Y_{rs}^{(ph)}\rangle$ in Gleichung (4.7) zurückführen. Diese beiden Komponenten treten in den Y -Zuständen nullter Ordnung gemeinsam auf, werden also gewissermaßen gemischt. Erweitert man nun die Menge der primären Y -Zustände um die K -Zustände, so erhält man eine minimale Erweiterung des primären Blocks \underline{H}_{aa} , in dem die entarteten Komponenten entkoppeln können. Interessanterweise führt die auf dem Hartree-Fock-Ansatz aufbauende Näherung erster Ordnung für diesen erweiterten primären Block $\underline{H}_{aa}^{\text{ext}(1)}$ zur wohlbekannten „random phase approximation“ (RPA) [9, 53–55]. In Abschnitt 6.3 werde ich eine universale unitäre Transformation vorstellen, die das erweiterte Eigenwertproblem auf die RPA transformiert.

An dieser Stelle möchte ich kurz darauf eingehen, daß die Selbstenergie $\underline{\mathcal{S}}(\omega)$ aus Gleichung (3.17) durch die Dyson-Gleichung (3.18) oder (3.19) nur für solche Energien ω vollständig bestimmt ist, bei denen die Greensfunktion $\underline{\mathcal{G}}(\omega)$ invertiert werden kann. Capuzzi und Mahaux haben am Beispiel der Einteilchen-Greensfunktion gezeigt, daß die Selbstenergie an isolierten Nullstellen der Greensfunktion modifiziert werden kann und weiterhin die Dyson-Gleichung erfüllt [38]. Diese Modifikationen können benutzt werden, um Dispersionsrelationen für Teile der Selbstenergie maßzuschneidern, aber sie haben keine physikalischen Implikationen. Die in Referenz [38] geführte Argumentation kann problemlos auf die erweiterten Zweiteilchen-Greensfunktionen übertragen werden.

5.3 Die entarteten K -Zustände

Im Folgenden soll beispielhaft eine Klasse von Zuständen besprochen werden, die außerhalb des Modellraums der primären Y -Zustände liegen. Die betrachteten Zustände heißen K -Zustände und spielen eine besondere Rolle, da sie in nullter Ordnung zu Zuständen aus dem primären Raum entartet sind, aber in erster Ordnung koppeln. Die übrigen Zustände im sekundären Raum sind im allgemeinen nicht zu Y -Zuständen entartet, obwohl zufällige Entartungen natürlich trotzdem auftreten können.

Es wurde schon früher angemerkt, daß für ein gegebenes Indexpaar (r, s) nur ganz bestimmte Komponenten der primären Zustände nullter Ordnung $|Y_{rs}^{(ph)}\rangle^{(0)}$ aus Gleichung (4.7) entsprechend der Klassifikation der Indizes als p - oder h -Indizes beitragen. Für hp -Indexpaare tragen zwei Komponenten der erweiterten Zustände gleichzeitig bei und besitzen dieselben Energien (in nullter Ordnung), da die erweiterten Zustände in nullter Ordnung Eigenzustände des verallgemeinerten Anregungsenergieoperators \check{H} sind. Folglich existiert eine linear unabhängige, entartete Kombination dieser beiden Komponenten. Eine geeignete Wahl für diese Zustände lautet:

$$|K_{\alpha n}^{(ph)}\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ \sqrt{2}\langle\Phi_0^N|a_\alpha^\dagger a_n \\ \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\langle\Phi_0^N|a_\alpha^\dagger \otimes \langle\Phi_0^N|a_n - \langle\Phi_0^N|a_n \otimes \langle\Phi_0^N|a_\alpha^\dagger\right) \\ 0 \end{pmatrix}, \quad (5.8)$$

wo die Indizes α bzw. n besetzte (h) bzw. virtuelle (p) Orbitale bezeichnen. Man kann sich leicht davon überzeugen, daß die Zustände $|K_{\alpha n}^{(ph)}\rangle$ die folgenden Orthogonalitätsrelationen erfüllen (wobei α, α' besetzte, n, n' virtuelle und r und s beliebige Orbitale bezeichnen sollen):

$$\langle K_{\alpha n}^{(ph)}|\mu|Y_{rs}^{(ph)}\rangle^{(0)} = \langle Y_{rs}^{(ph)}|^{(0)}\mu|K_{\alpha n}^{(ph)}\rangle = 0, \quad (5.9)$$

$$\langle K_{\alpha n}^{(ph)}|\mu|K_{\alpha' n'}^{(ph)}\rangle = -\delta_{\alpha\alpha'}\delta_{nn'}. \quad (5.10)$$

Die Zustände $|K_{\alpha n}^{(ph)}\rangle$ sind offensichtlich Elemente des zusammengesetzten Hilbert-Raums \mathbf{Y} , liegen aber außerhalb des primären Raums (nullter Ordnung), der von den Zuständen $\{|Y_{rs}^{(ph)}\rangle^{(0)}\}$ aufgespannt wird. Folglich tragen die „entarteten Zustände“ $|K_{\alpha n}^{(ph)}\rangle$ zum dynamischen, ω -abhängigen Teil $\underline{\underline{\mathcal{M}}}(\omega)$ der Selbstenergie $\underline{\underline{\mathcal{S}}}(\omega)$ aus Gleichung (3.21) bei, wohingegen die primären Zustände $\{|Y_{rs}^{(ph)}\rangle\}$ die statische Selbstenergie $\underline{\underline{\mathcal{S}}}(\infty)$ definieren.

Die Entartung der K - und der Y -Zustände in nullter Ordnung wird in der Spektraldarstellung der vollständig wechselwirkenden Greensfunktion aufgehoben. Die exakten Eigenzustände entkoppeln zu N -Teilchenzuständen in der zweiten Komponente

und zu Tensorprodukten von $(N - 1)$ - und $(N + 1)$ -Teilchenzuständen in der dritten Komponente. Auf die Bedeutung der entarteten Zustände $|K_{\alpha n}^{(ph)}\rangle$ im Zusammenhang mit der niedrigsten Ordnung der statischen Selbstenergie $\underline{\underline{S}}(\infty)$ wird in Abschnitt 6.3 noch ausführlich eingegangen werden.

Der Vollständigkeit möchte ich noch anmerken, daß sich die K -Zustände auch gemäß der Definition (2.2) als erweiterte Zustände in der Form $|A, B\rangle$ schreiben lassen. Der bequemerem Schreibweise halber führe ich den Teilchenzahloperator $\mathcal{N} = \sum_i a_i^\dagger a_i$ ein und definiere $m = (\mathcal{N} - N)^2 + 1$, wobei N die Anzahl der Teilchen im Zustand $|\Psi_0^N\rangle$ bezeichne. Die K -Zustände lassen sich dann auch folgendermaßen schreiben:

$$|K_{\alpha n}^{(ph)}\rangle = \sqrt{2} |a_\alpha^\dagger, a_n m^{-1}\rangle^{(0)}. \quad (5.11)$$

Außer den K -Zuständen gibt es noch andere Zustände nullter Ordnung außerhalb des primären Raumes, die in erster Ordnung an die Y -Zustände koppeln. Sie setzen sich aus höheren Anregungen der Komponenten der Y -Zustände nullter Ordnung aus Gleichung (4.7) zusammen. Z. B. gibt es Zustände mit einer Zwei-Teilchen–Zwei-Loch-Konfiguration $a_n^\dagger a_{n'}^\dagger a_{\alpha'} a_\alpha |\Phi_0^N\rangle$ in der ersten oder zweiten Komponente, Zustände mit einem Tensorprodukt aus einer Zwei-Loch–Ein-Teilchen- und einer Ein-Teilchen-Konfiguration in der dritten Komponente, usw. Alle diese Zustände tragen in zweiter Ordnung zur dynamischen Selbstenergie bei, da sie in erster Ordnung, d. h. über direkte Zweiteilchen-Coulomb-Wechselwirkung an die Y -Zustände koppeln. Höhere Anregungen koppeln entsprechend erst in höherer Ordnung, wie es auch für die Einteilchen-Greensfunktion der Fall ist [39].

Kapitel 6

Die Teilchen-Loch-Selbstenergie in erster Ordnung: ein Näherungschema für Anregungsenergien und Übergangsmomente

Die Ergebnisse dieses Kapitels wurden bis auf Abschnitt 6.3, der auf Referenz [34] beruht, in Referenz [35] veröffentlicht.

6.1 Einleitung: Näherungsschemata erster Ordnung

Die traditionelle Vielteilchentheorie hat verschiedene Standardnäherungsschemata zur Berechnung von Eigenschaften angeregter Atome, Moleküle und Atomkerne hervorgebracht. Ausgehend von einer geeigneten Einteilchenbeschreibung wie zum Beispiel der Hartree-Fock-Näherung führen diese Verfahren üblicherweise zu Matrix-Eigenwertproblemen. Diese liefern dann Näherungen für die Anregungsenergien und die Übergangoperator-Matrixelemente des betrachteten Systems. Ausgangspunkt dieser Verfahren ist oft der wohlbekannte *Polarisierungspropagator* [9], eine Zweiteilchen-Greensfunktion der nichtrelativistischen Vielteilchentheorie. Er setzt sich aus zwei symmetrischen Beiträgen zusammen (siehe z. B. [13]), die in den Gleichungen (4.24) und

(4.25) bereits definiert wurden:

$$\Pi_{rs,r's'}(\omega) = \Pi_{rs,r's'}^{ph}(\omega) + \Pi_{rs,r's'}^{hp}(\omega). \quad (6.1)$$

Der sogenannte Teilchen-Loch-Beitrag $\Pi^{ph}(\omega)$ enthält schon die gesamte, physikalisch relevante Information und hat einfache Pole als Funktion der Energievariablen ω bei den exakten Anregungsenergien des Systems. Der Leser sei daran erinnert, daß die Bezeichnungen ph oder Teilchen-Loch-Teil sich darauf beziehen, daß dieser Propagator in nullter Ordnung der Vielteilchen-Störungstheorie nur dann beiträgt, wenn r und r' Teilchenorbitale (p), d. h. in der Slater-Determinante $|\Phi_0^N\rangle$ unbesetzte (virtuelle) Orbitale, und s und s' Lochorbitale (h), d. h. in der Slater-Determinante besetzte Orbitale, indizieren. Der Teilchen-Loch-Anteil beschreibt also vorrangig Anregungen, die im Einteilchenbild als Anheben eines (fermionischen) Teilchens aus einem besetzten Orbital in ein unbesetztes Orbital beschrieben werden können. In einem korrelierten System gibt es allerdings keine vollständig besetzten oder vollständig unbesetzten Einteilchenzustände und daher trägt der exakte Teilchen-Loch-Teil Π^{ph} auch für andere Indexpaare (r, s) als Teilchen-Loch-Indizes bei.

Die unterschiedlichen Näherungsschemata können nach der Ordnung klassifiziert werden, in der die Korrelation berücksichtigt wird. Ein weiteres Kriterium zur Einteilung ist, welche Teile des Polarisierungspropagators genähert werden.

Ein einfaches Näherungsschema erster Ordnung ist die *Tamm-Dancoff-Näherung* („Tamm-Dancoff approximation“, TDA [9, 55]), die man als Näherung erster Ordnung an die Matrix-Inverse des Teilchen-Loch-Teils Π^{ph} sehen kann. Aus quantenchemischer Sicht läßt sich die TDA auch als Methode auffassen, die sowohl den angeregten als auch den Grundzustand nähert. Hierbei werden die angeregten Zustände auf dem Niveau der Konfigurationswechselwirkung mit Einzelanregungen („single-excitation configuration interaction“, SCI [56]) genähert, während dem Grundzustand eine unkorrelierte (Hartree-Fock-) Beschreibung zugrundeliegt. Die sogenannte ADC-Näherung („algebraic diagrammatic construction“ [13, 18]) ist ein Beispiel für eine Familie von systematischen Näherungen höherer Ordnung für den Teilchen-Loch-Teil Π^{ph} .

Eine weitere Gruppe von Näherungen ergibt sich bei Hinzunahme des zweiten Teils des Polarisierungspropagators Π^{hp} . Dieser zu Π^{ph} symmetrische Teil wird Loch-Teilchen-Teil genannt, weil seine nullte Ordnung verschwindet, wenn nicht sowohl r und r' Lochindizes als auch s und s' Teilchenindizes sind. Der Loch-Teilchen-Teil tritt zusammen mit dem Teilchen-Loch-Teil in der bereits ausführlich besprochenen erweiterten Teilchen-Loch-Greensfunktion auf. Die Pole von Π^{hp} treten im Gegensatz zu Π^{ph} bei den mit negativem Vorzeichen versehenen Anregungsenergien auf. Das fundamen-

tale Näherungsschema erster Ordnung, welches beide Teile des Polarisierungspropagators gleichermaßen berücksichtigt, ist die sogenannte „*random phase approximation*“ (RPA [9, 53–55]). Unter den vielen verschiedenen Möglichkeiten, die RPA herzuleiten, möchte ich die Rolle der RPA als Näherung erster Ordnung der Matrixinversen des Polarisierungspropagators (6.1) hervorheben. Diese Matrix umfaßt jetzt natürlich zusätzlich zu den Teilchen-Loch- auch die Loch-Teilchen-Konfigurationen und hat daher die doppelte Dimension der entsprechenden TDA-Matrix. Unter den Näherungsschemata höherer Ordnung, die beide Teile des Polarisierungspropagators nähern, möchte ich die SOPPA- („second-order polarization propagator“ [12, 14, 17]) und die EOM- („equation of motion“ [54, 57]) Methoden erwähnen.

Im Bild der Konfigurationswechselwirkung (CI) kann man die RPA so verstehen, daß sie die Grundzustandskorrelation zusätzlich zu der in die TDA eingehende Korrelation der angeregten Zustände berücksichtigt [14, 58]. Die Grundzustandskorrelation geht allerdings auf nichtvariationelle Weise in die RPA ein und es ist daher nicht sicher, daß die RPA gegenüber der TDA verbesserte Resultate hervorbringt. Man kann im Gegenteil beobachten, daß die mit RPA genäherten Anregungsenergien in bestimmten Fällen schlechter sind als die TDA-Ergebnisse, selbst in Systemen, in denen die Grundzustandskorrelation eine besondere Rolle spielt. Einige numerische Vergleiche kann man in den Referenzen [42, 59] finden. Tatsächlich werde ich später zeigen, daß die Grundzustandskorrelation in den RPA-Anregungsenergien nicht konsistent mit Rayleigh-Schrödinger-Störungstheorie berücksichtigt wird (siehe auch Referenz [13]). Desweiteren wird in diesem Abschnitt ein einfaches Modellsystem vorgestellt werden, für das die RPA viel schlechtere Ergebnisse liefert als die TDA. Für dieses spezielle Beispiel liefert die im Rahmen dieser Doktorarbeit entwickelte FOSEP-Näherung (first-order static excitation potential) die exakten Ergebnisse, obwohl sie auf ein Matrix-Eigenwertproblem derselben Dimension wie die RPA führt. Auch eine störungstheoretische Untersuchung belegt, daß FOSEP die Grundzustandskorrelation auf konsistente Weise berücksichtigt.

Die FOSEP-Methode basiert auf der Näherung der erweiterten Teilchen-Loch-Selbstenergie in erster Ordnung, wobei man von der Hartree-Fock-Näherung als nullte Ordnung ausgeht. Damit stellt FOSEP ein Näherungsschema erster Ordnung dar, das sich von einer Erweiterung des Polarisierungspropagators ableitet. Zusätzlich zu dem Teilchen-Loch- und dem Loch-Teilchen-Anteil treten noch andere Terme auf, die Kombinationen aus Einteilchenpropagatoren entsprechen [siehe Gleichung (4.22)].

In den folgenden Abschnitten sollen nun die Näherungen erster Ordnung an die Teilchen-Loch-Selbstenergie ausführlich diskutiert werden. Nach der Definition der

FOSEP-Näherung und ersten Diskussion des sich stellenden Eigenwertproblems wird in Abschnitt 6.3 ein erweitertes Eigenwertproblem untersucht, das sich durch Hinzunahme von entarteten Blöcken aus der dynamischen Selbstenergie zur FOSEP-Matrix definiert. Es stellt sich heraus, daß dieses erweiterte Eigenwertproblem äquivalent zur RPA ist. Abschnitt 6.4 behandelt verschiedene Eigenschaften der FOSEP-Näherung auf rein formalem Niveau. Anschließend wird die Näherung an einem sehr einfachen aber illustrativen Modell überprüft und mit der RPA und TDA verglichen.

6.2 Die FOSEP-Näherung

Die erweiterte Teilchen-Loch-Greensfunktion wurde in Abschnitt 3.1 und ihre Selbstenergie in Abschnitt 3.2 eingeführt. Nach Gleichung (3.20) berechnet sich die statische Teilchen-Loch-Selbstenergie $\underline{\underline{\mathcal{S}}}^{ph}(\infty)$ aus dem primären Block $\underline{\underline{H}}_{aa}$ der Matrixdarstellung $\underline{\underline{H}}$ des verallgemeinerten Anregungsenergieoperators \check{H} im erweiterten Hilbert-Raum \mathcal{Y} . Der primäre Block $\underline{\underline{H}}_{aa}$ besteht [nach Gl. (3.13)] aus den Matrixelementen des Operators \check{H} (im μ -Produkt) bezüglich der erweiterten Teilchen-Loch-Zustände $|Y_{rs}^{(ph)}\rangle$:

$$\left[\underline{\underline{H}}_{aa}\right]_{rs,r's'} = \langle Y_{rs}^{(ph)} | \mu \check{H} | Y_{r's'}^{(ph)} \rangle = (a_r^\dagger, a_s | \hat{H} | a_{r'}^\dagger, a_{s'}). \quad (6.2)$$

Die nullte Ordnung dieses Ausdrucks ist sehr leicht auszuwerten, da nach Gleichung (4.17) die μ -orthonormalen Zustände $|Y_{rs}^{(ph)}\rangle$ in nullter Ordnung Eigenzustände von \check{H} mit dem Eigenwert $\varepsilon_r - \varepsilon_s$ sind:

$$\left[\underline{\underline{H}}_{aa}^{(0)}\right]_{rs,r's'} = \left[\underline{\underline{\varepsilon}}\right]_{rs,r's'} = (\varepsilon_r - \varepsilon_s) \delta_{rr'} \delta_{ss'}. \quad (6.3)$$

Bei voller Wechselwirkung gilt für die Matrix $\underline{\underline{H}}_{aa}$ der Ausdruck (5.2). Für den sekundären Referenzzustand $|\varphi\rangle$ soll in diesem Kapitel der wechselwirkende Grundzustand $|\Psi_0^N\rangle$ des betrachteten Vielteilchensystems gewählt werden. Man überzeugt sich leicht, daß die nullte Ordnung des Ausdrucks (5.2) Gleichung (6.3) ergibt. Auch die Auswertung in erster Ordnung bereitet keine besonderen Schwierigkeiten, da man hier den wechselwirkenden Grundzustand $|\Psi_0^N\rangle$ durch die Slater-Determinante $|\Phi_0^N\rangle$ ersetzen kann. Für die Beiträge erster Ordnung zur (statischen) Selbstenergie erhält man

$$\begin{aligned} \left[\underline{\underline{\mathcal{S}}}(\infty)\right]_{rs,r's'}^{(1)} &= \left[\underline{\underline{\mathcal{H}}}_{aa}\right]_{rs,r's'}^{(1)} = v_{rr'} \delta_{ss'} - v_{s's} \delta_{rr'} \\ &\quad + V_{rs'[sr']} (\bar{n}_r n_s - n_r \bar{n}_s) (\bar{n}_{r'} n_{s'} - n_{r'} \bar{n}_{s'}) \\ &\quad + \delta_{ss'} \sum_k n_k V_{rk[r'k]} - \delta_{rr'} \sum_k n_k V_{s'k[sk]}. \end{aligned} \quad (6.4)$$

Hier wurde die Notation $\bar{n}_r = 1 - n_r$ eingeführt, wobei n_r die Besetzungszahl (0 oder 1) des Einteilchenzustands $|\varphi_r\rangle$ ist. In der Møller-Plesset-Störungstheorie, wo man von der Hartree-Fock-Näherung als nullter Ordnung ausgeht, vereinfacht sich die erste Ordnung noch weiter, da man Gleichung (4.4) für das Einteilchenpotential v_{ij} verwenden kann. Die erhaltene Näherung soll mit der Abkürzung FOSEP für „first-order static excitation potential“ belegt werden:

$$\left[\underline{\underline{\mathcal{S}}}^{\text{FOSEP}} \right]_{rs,r's'} = V_{rs'[sr']} (\bar{n}_r n_s - n_r \bar{n}_s) (\bar{n}_{r'} n_{s'} - n_{r'} \bar{n}_{s'}). \quad (6.5)$$

Da der energieabhängige Teil der Selbstenergie erst Beiträge ab zweiter Ordnung liefert, stellt $\underline{\underline{\mathcal{S}}}^{\text{FOSEP}}$ die korrekte Näherung der erweiterten Teilchen-Loch-Selbstenergie in erster Ordnung Møller-Plesset-Störungstheorie dar. Über die Dyson-Gleichung definiert $\underline{\underline{\mathcal{S}}}^{\text{FOSEP}}$ auch eine entsprechende Näherung für die erweiterte Greensfunktion. Um die Pole der erweiterten Greensfunktion in diesem Modell zu berechnen, muß das folgende Eigenwertproblem gelöst werden:

$$\left(\underline{\underline{\varepsilon}} + \underline{\underline{\mathcal{S}}}^{\text{FOSEP}} \right) \underline{\underline{X}} = \omega \underline{\underline{X}}. \quad (6.6)$$

Die (physikalischen) Eigenwerte ω liefern Näherungen für die Anregungsenergien des Systems und der zugehörige Eigenvektor $\underline{\underline{X}}$ kann zur Berechnung von Matrixelementen von Übergangsoperatoren (Übergangsmomenten) herangezogen werden. Die Übergangsmomente des Dipoloperators definieren die sogenannten Oszillatorstärken, welche von großer Bedeutung für Photoabsorptions- und Photoemmissionsprozesse sind [14]. Bei der erweiterten Teilchen-Loch-Greensfunktion wie auch beim herkömmlichen Polarisierungspropagator lassen sich Übergangsmomente aus den Residuen der Pole des zugehörigen Übergangs berechnen. Die FOSEP-Näherung für Übergangsmomente lautet

$$\langle \Psi_0^N | T | \Psi_\mu \rangle^{\text{FOSEP}} = \sum_{ij} T^{ij} X_{ij}^\mu, \quad (6.7)$$

wobei T^{ij} die Matrixelemente des (Einteilchen-) Übergangsoperators $T = \sum_{ij} T^{ij} a_i^\dagger a_j$ sind. X_{ij}^μ bezeichnen die Komponenten des zur Anregung in den Zustand $|\Psi_\mu\rangle$ gehörigen Eigenvektors.

Aufgrund der in den primären Zuständen $|Y_{rs}^{(ph)}\rangle$ enthaltenen Erweiterungen entsprechen jedoch nicht alle Eigenwerte und -vektoren aus Gleichung (6.6) „physikalischen“ Anregungen. Ein besseres Verständnis der Zusammenhänge kann man erlangen, wenn man sich die besondere Blockstruktur des Eigenwertproblems vor Augen führt. Diese zeigt sich, wenn man die Menge der Indexpaare entsprechend der Besetzung der

einzelnen Orbitale aufteilt. In nullter Ordnung bleibt nur die Diagonalmatrix $\underline{\underline{\varepsilon}}$ übrig und die Aufteilung in „physikalische“ und „unphysikalische“ Näherungen ist offensichtlich, da der Grundzustand des betrachteten Systems durch eine Slater-Determinante genähert wird. In diesem Fall sind Anregungen eines einzelnen Teilchens nur dann physikalisch möglich, wenn sie aus einem besetzten in ein unbesetztes Orbital erfolgen. Daher ist nur der ph - ph -Block physikalischer Natur. In der (FOSEP-) Näherung erster Ordnung hat die Säkularmatrix die folgende Struktur:

$$\underline{\underline{\varepsilon}} + \underline{\underline{\mathcal{S}}}^{\text{FOSEP}} = \begin{pmatrix} \underline{\underline{\varepsilon}}^{hh} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \underline{\underline{\varepsilon}}^{ph} + \underline{\underline{V}} & \underline{\underline{W}} & 0 \\ 0 & \underline{\underline{\tilde{W}}}^* & -\underline{\underline{\tilde{\varepsilon}}}^{ph} + \underline{\underline{\tilde{V}}}^* & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \underline{\underline{\varepsilon}}^{pp} \end{pmatrix} \begin{matrix} \leftarrow hh \\ \leftarrow ph \\ \leftarrow hp \\ \leftarrow pp \end{matrix}. \quad (6.8)$$

Der Stern (*) soll an dieser Stelle für die komplexe Konjugation stehen. Die Tilde (~) bezeichnet die simultane Transposition der beiden Indexpaare, die ein Matrixelement kennzeichnen, was lediglich eine Ummummerierung der Reihen und Spalten der entsprechenden Matrix zur Folge hat:

$$[\underline{\underline{\tilde{A}}}]_{rs,r's'} = [\underline{\underline{A}}]_{sr,s'r'}$$

Zunächst stellt man fest, daß die FOSEP-Selbstenergie $\underline{\underline{\mathcal{S}}}^{\text{FOSEP}}$ für Indexpaare, bei denen beide Orbitale besetzt (hh) oder beide unbesetzt (pp) sind, gar nicht beiträgt. Folglich entkoppeln die hh - hh - und pp - pp -Blöcke vom Rest der Matrix und das Eigenwertproblem (6.6) wird für diese Blöcke, die ohnehin schon diagonal sind, trivial und liefert einfach die Differenzen der Hartree-Fock-Orbitalenergien. Offensichtlich werden diese Blöcke in erster Ordnung nicht korreliert. Die Entkopplung der hh - hh - und pp - pp -Blöcke ist allerdings eine Besonderheit der Møller-Plesset-Partitionierung des Vielteilchen-Hamilton-Operators einerseits und der speziellen Wahl der erweiterten Zustände $|Y_{rs}^{(ph)}\rangle$ (mit $|\Psi_0^N\rangle$ als primärem und sekundärem Referenzzustand) andererseits. Wählt man insbesondere den sekundären Referenzzustand anders (z. B. bietet sich $|\varphi\rangle = |\text{vak}\rangle$ an), dann findet keine Entkopplung statt, wie man leicht ausgehend von Gleichung (5.2) nachrechnet. Die Entkopplung führt zu einer beachtlichen Verringerung des numerischen Aufwands bei der Lösung des Eigenwertproblems und rechtfertigt daher die getroffene Wahl. Viele der im Folgenden besprochenen Eigenschaften der FOSEP-Näherung lassen sich jedoch leicht auf andere Fälle verallgemeinern.

Der ph -Block der $\underline{\underline{\varepsilon}}$ -Matrix $\underline{\underline{\varepsilon}}^{ph}$ enthält die Energien, die zu den einfachen Teilchen-Loch-Anregungen im Einteilchenbild gehören:

$$[\underline{\underline{\varepsilon}}^{ph}]_{n\alpha,m\beta} = \delta_{nm}\delta_{\alpha\beta}(\varepsilon_n - \varepsilon_\alpha). \quad (6.9)$$

Die Indizes α und β kennzeichnen hier besetzte (h), n und m unbesetzte Orbitale (p). Der Beitrag der Wechselwirkungsmatrix

$$\left[\underline{\underline{V}} \right]_{n\alpha, m\beta} = V_{n\beta[\alpha m]} \quad (6.10)$$

im ph - ph -Block beschreibt die Wechselwirkung der unkorrelierten Slater-Determinante mit einer einfach angeregten Konfiguration. In der Tat liefert die Diagonalisierung des ph - ph -Blocks $\underline{\underline{\varepsilon}}^{ph} + \underline{\underline{V}}$ alleine die wohlbekannt Tamm-Dancoff-Näherung (TDA) [9]. Die Kopplung $\underline{\underline{W}}$ an den hp - hp -Block kann man als Einbeziehung der Grundzustandskorrelation verstehen. Diese Aussage soll später anhand von störungstheoretischen Argumenten noch untermauert werden. Eine ähnliche Kopplung tritt auch in der RPA auf [9]. Die Beziehung zwischen der vorgestellten FOSEP-Näherung und der RPA wird im weiteren Verlauf dieses Kapitels, insbesondere in Abschnitt 6.3, noch detailliert erläutert werden.

Der hp - hp -Block alleine scheint keinen physikalischen Charakter zu haben. Die Anregungsenergien nullter Ordnung sind negativ und resultieren von der Erzeugung eines Lochs in einem virtuellen Orbital und eines Teilchens in einem besetzten. Allerdings koppelt der hp - hp -Block über die Matrix

$$\left[\underline{\underline{W}} \right]_{n\alpha, m\beta} = -V_{nm[\alpha\beta]} \quad (6.11)$$

an den physikalischen ph - ph -Block und führt dadurch zusätzliche Korrelation in die Tamm-Dancoff-Anregungsenergien ein.

Aufgrund der angesprochenen Entkopplung der pp - und hh -Blöcke bleibt ein Eigenwertproblem zu lösen, welches die Blöcke der FOSEP-Matrix mit ph - und hp -Indizes umfaßt:

$$\underline{\underline{M}}^{\text{FOSEP}} \underline{\underline{x}} = \omega \underline{\underline{x}} \quad (6.12)$$

$$\underline{\underline{M}}^{\text{FOSEP}} = \underline{\underline{\varepsilon}} + \underline{\underline{S}}^{\text{FOSEP}} \Big|_{ph\text{- und } hp\text{-Blöcke}} = \begin{pmatrix} \underline{\underline{\varepsilon}}^{ph} + \underline{\underline{V}} & \underline{\underline{W}} \\ \underline{\underline{W}}^* & -\underline{\underline{\varepsilon}}^{ph} + \underline{\underline{V}}^* \end{pmatrix} \quad (6.13)$$

Im Gegensatz zur RPA findet man hier ein hermitesches Eigenwertproblem das immer reelle Eigenwerte liefert. In den meisten Fällen wird die Matrix $\underline{\underline{M}}^{\text{FOSEP}}$ sogar reellsymmetrisch sein.

Solange die Wechselwirkung schwach genug bleibt, lassen sich „physikalische“ und „unphysikalische“ Eigenwerte der FOSEP-Matrix $\underline{\underline{M}}^{\text{FOSEP}}$ am Vorzeichen dieser Energien unterscheiden. Auch bei stärkerer Wechselwirkung mag diese Unterscheidung immer noch zutreffen. Dies kann man leicht an einem einfachen Modell verstehen, wo der

ph - ph -Block die Dimension 1 hat und alle Matrixelemente reell sind: $\underline{\underline{M}}^{\text{FOSEP}}$ ist dann eine 2×2 -Matrix und ihre Eigenwerte lauten

$$\pm \sqrt{\varepsilon^{ph^2} + W^2} + V.$$

Man erhält also einen positiven und einen negativen Eigenwert vorausgesetzt, daß

$$V^2 < \varepsilon^{ph^2} + W^2$$

gilt. Diese Bedingung sagt nun, daß der schon in der TDA eingeführte Beitrag der Korrelation V klein genug sein muß im Vergleich zur Anregungsenergie in nullter Ordnung und dem zusätzlichen Wechselwirkungsterm W . Wenn diese Bedingung verletzt wird oder allgemeiner gesagt die Anzahl der positiven und negativen Eigenwerte in einer gegebenen Symmetrie nicht gleich sind, dann kann es nötig sein, die Eigenvektoren heranzuziehen, um zwischen physikalischen und unphysikalischen Eigenwerten zu unterscheiden. Trotzdem kann man wohl im allgemeinen die „physikalische“ Näherung durch die obere Hälfte der Eigenvektoren definieren.

6.3 Das erweiterte Eigenwertproblem erster Ordnung und die RPA

Die im vorangegangenen Abschnitt definierte FOSEP-Näherung stellt eine gewissermaßen natürlich vorgegebene erste Näherung an die Teilchen-Loch-Selbstenergie $\underline{\underline{S}}^{ph}(\omega)$ und daher auch an die Matrix $\underline{\underline{H}}$ dar. Andere Näherungen erhält man zum Beispiel, indem man die Menge der primären Zustände (Y -Zustände) erweitert, und somit einen größeren Block der Matrix $\underline{\underline{H}}$ nähert. Ein spezielle Näherung, die in diese Kategorie fällt und die bereits besprochenen K -Zustände (5.8) mit einbezieht, soll in diesem Abschnitt vorgestellt werden. Ich werde zeigen, daß das resultierende erweiterte Eigenwertproblem mit Hilfe einer unitären Transformation in das RPA-Eigenwertproblem transformiert werden kann.

Wir betrachten dieselbe Näherung erster Ordnung an den Block $\underline{\underline{H}}_{aa}$, der die FOSEP-Näherung definiert, und beziehen zusätzlich die Kopplung an die K -Zustände aus Gleichung (5.8) mit ein. Die Zustände $|K_{\alpha n}^{(ph)}\rangle$ stellen aufgrund ihrer in Abschnitt 5.3 diskutierten Entartung zu den Y -Zuständen eine sinnvolle minimale Erweiterung der Menge der primären erweiterten Zustände $\{|Y_{rs}^{(ph)}\rangle\}$ dar. Gemäß der Gleichungen (3.9) bis (3.11) erhält man nun zusätzlich einen Block $\underline{\underline{H}}_{bb}$ und die Kopplungsblöcke $\underline{\underline{H}}_{ab}$ und $\underline{\underline{H}}_{ba}$. Die Matrixelemente dieser Blöcke bis zu erster Ordnung

berechnen sich zu

$$\left[\underline{\underline{H}}_{ba} \right]_{\alpha m, r s}^{(1)} = \langle K_{\alpha m}^{(ph)} | \mu \hat{H} | Y_{rs}^{(ph)} \rangle^{(0)} = -\sqrt{2} V_{\alpha s [r m]} (n_r - n_s), \quad (6.14)$$

$$\left[\underline{\underline{H}}_{bb} \right]_{\alpha m, \alpha' m'}^{(0)+(1)} = -\delta_{\alpha \alpha'} \delta_{m m'} (\varepsilon_{\alpha} - \varepsilon_m) - 2V_{\alpha m' [\alpha' m]}. \quad (6.15)$$

Unter Beachtung der Blockstruktur der Matrix $\underline{\underline{H}}_{aa}$ in der FOSEP-Näherung sieht man, daß die pp - pp - und hh - hh -Blöcke der primären Matrix auch nicht an die K -Zustände koppeln. Die Struktur der nun betrachteten Näherung an die Matrix $\underline{\underline{H}}$ sieht also folgendermaßen aus:

$$\underline{\underline{H}}^{\text{ext}} = \begin{pmatrix} * & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & * & * & 0 & * \\ 0 & * & * & 0 & * \\ 0 & 0 & 0 & * & 0 \\ 0 & * & * & 0 & * \end{pmatrix} \begin{array}{l} \leftarrow hh \\ \leftarrow ph \\ \leftarrow hp \\ \leftarrow pp \\ \leftarrow K(hp) \end{array}. \quad (6.16)$$

Läßt man die nicht an den Rest der Matrix koppelnden hh - und pp -Reihen und Spalten weg, bleibt eine 3×3 -Blockmatrix mit quadratischen Blöcken übrig, die man auf folgende Weise schreiben kann:

$$\underline{\underline{M}}^{\text{ext}} = \begin{pmatrix} \underline{\underline{\varepsilon}}^{ph} + \underline{\underline{V}} & \underline{\underline{W}} & \sqrt{2}\underline{\underline{W}} \\ \underline{\underline{W}} & -\underline{\underline{\varepsilon}}^{ph} + \underline{\underline{V}} & \sqrt{2}\underline{\underline{V}} \\ \sqrt{2}\underline{\underline{W}} & \sqrt{2}\underline{\underline{V}} & \underline{\underline{\varepsilon}}^{ph} + 2\underline{\underline{V}} \end{pmatrix} \begin{array}{l} \leftarrow ph \\ \leftarrow hp \\ \leftarrow K(hp) \end{array}. \quad (6.17)$$

Die Matrix nullter Ordnung $\underline{\underline{\varepsilon}}^{ph}$ und die Kopplungsblöcke erster Ordnung $\underline{\underline{V}}$ und $\underline{\underline{W}}$ sind wie in Abschnitt 6.2 definiert. Der Einfachheit halber wurde angenommen, daß alle Matrixelemente reell sind. Außerdem wurden hier die Zeilen und Spalten der Blöcke in den mit hp und $K(hp)$ gekennzeichneten Zeilen vertauscht, wodurch die Tilde (\sim) gegenüber Gleichung (6.8) wegfällt.

Das Eigenwertproblem der verbleibenden Matrix $\underline{\underline{M}}^{\text{ext}}$ lautet

$$\underline{\underline{M}}^{\text{ext}} \underline{\underline{x}} = \omega \underline{\underline{S}} \underline{\underline{x}}. \quad (6.18)$$

Die diagonale Überlappmatrix $\underline{\underline{S}}$ ist der zu $\underline{\underline{M}}^{\text{ext}}$ passende Teil der Matrix $\underline{\underline{\mu}}$ aus Gleichung (3.10), die in Blockschreibweise folgendermaßen aussieht:

$$\underline{\underline{S}} = \begin{pmatrix} \underline{\underline{1}} & 0 & 0 \\ 0 & \underline{\underline{1}} & 0 \\ 0 & 0 & -\underline{\underline{1}} \end{pmatrix} \begin{array}{l} \leftarrow ph \\ \leftarrow hp \\ \leftarrow K(hp) \end{array}. \quad (6.19)$$

Man kann nun das Eigenwertproblem (6.18) unter Beibehaltung der Eigenwerte mit einer Transformationsmatrix \underline{T} transformieren, die orthogonal bezüglich der Metrik \underline{S} ist:

$$\underline{T}^\dagger \underline{S} \underline{T} = \underline{S}. \quad (6.20)$$

Mit Hilfe der inversen Matrix

$$\underline{T}^{-1} = \underline{S}^{-1} \underline{T}^\dagger \underline{S} \quad (6.21)$$

läßt sich Gleichung (6.18) umformulieren und ergibt dann

$$\underline{T}^\dagger \underline{M}^{\text{ext}} \underline{T} \underline{T}^{-1} \underline{x} = \omega \underline{T}^\dagger \underline{S} \underline{T} \underline{T}^{-1} \underline{x}. \quad (6.22)$$

Führt man nun die folgenden Größen ein

$$\underline{M}' = \underline{T}^\dagger \underline{M}^{\text{ext}} \underline{T}, \quad (6.23)$$

$$\underline{x}' = \underline{T}^{-1} \underline{x}, \quad (6.24)$$

dann erhält man für die transformierte Eigenwertgleichung

$$\underline{M}' \underline{x}' = \omega \underline{S} \underline{x}'. \quad (6.25)$$

Mit der speziellen Wahl

$$\underline{T} = \begin{pmatrix} \underline{1} & 0 & 0 \\ 0 & \sqrt{2}\underline{1} & \underline{1} \\ 0 & \underline{1} & -\sqrt{2}\underline{1} \end{pmatrix} \begin{array}{l} \leftarrow ph \\ \leftarrow hp \\ \leftarrow K(hp) \end{array} \quad (6.26)$$

für die Transformationsmatrix läßt sich das Eigenwertproblem (6.18) weiter entkoppeln:

$$\underline{M}' = \begin{pmatrix} \underline{\varepsilon}^{ph} + \underline{V} & 0 & -\underline{W} \\ 0 & -\underline{\varepsilon}^{ph} & 0 \\ -\underline{W} & 0 & \underline{\varepsilon}^{ph} + \underline{V} \end{pmatrix}. \quad (6.27)$$

Läßt man die entkoppelte mittlere Reihe und Spalte dieser Blockmatrix weg, so bleibt das folgende 2×2 Blockmatrix-Eigenwertproblem übrig:

$$\begin{pmatrix} \underline{\varepsilon}^{ph} + \underline{V} & -\underline{W} \\ -\underline{W} & \underline{\varepsilon}^{ph} + \underline{V} \end{pmatrix} \underline{x}'' = \omega \begin{pmatrix} \underline{1} & 0 \\ 0 & -\underline{1} \end{pmatrix} \underline{x}''. \quad (6.28)$$

Dies ist das RPA-Eigenwertproblem, auf welches anschließend noch näher eingegangen werden soll und wie es in ähnlicher Notation in Referenz [60] diskutiert wird.

Wie wir gesehen haben, führt also die in diesem Abschnitt besprochene Näherung $\underline{H}_{aa}^{\text{ext}}$ an die Matrix \underline{H} zur RPA. Vom Standpunkt der Selbstenergie aus wird in dem hier diskutierten Modell der statische Teil der Selbstenergie wie in der FOSEP-Näherung beschrieben und zusätzlich ein Teil der dynamischen Selbstenergie hinzugenommen. Im dynamischen Teil der Selbstenergie werden allerdings nur die in nullter Ordnung zu den primären Zuständen entarteten K -Zustände berücksichtigt. Die resultierende Näherung (die RPA) ist selbstverständlich genau wie die FOSEP-Näherung von erster Ordnung. Zur zweiten Ordnung wäre die Berücksichtigung aller in erster Ordnung an die primären Zustände koppelnden Konfigurationen im sekundären Raum notwendig, so z. B. die Kopplung an $2p$ - $2h$ -Anregungen.

Es ist leicht zu zeigen, daß die aus der Näherung $\underline{H}_{aa}^{\text{ext}}$ resultierende Beschreibung der Übergangsmomente die RPA ergibt. Die so genäherten Übergangsmomente haben folglich auch alle Eigenschaften der RPA, wie z. B. die Äquivalenz von „length-“ und „velocity-Form“ der Dipol-Übergangsmomente, auf die ich in Abschnitt 6.4.6 noch näher eingehen werde.

6.4 Eigenschaften der FOSEP-Näherung

In diesem Abschnitt sollen einige allgemeine Eigenschaften der FOSEP-Näherung besprochen werden. Um den Zusammenhang mit den bekannten Näherungsschemata TDA und RPA zu beleuchten, werde ich die RPA kurz in die bisher benutzte Notation umschreiben. Anschließend sollen zwei fundamentale Invarianzen betrachtet werden, die FOSEP mit der RPA und der TDA teilt, nämlich die Größenkonsistenz und die Invarianz unter unitären Transformationen der Einteilchenbasis. Um die Unterschiede der drei Näherungen zu untersuchen, wird eine störungstheoretische Analyse der Näherungen für Anregungsenergien und Übergangsmomente durchgeführt werden. Zum Schluß wird noch die Äquivalenz zwischen „length-“ und „velocity-Form“ der Dipol-Übergangsmomente angesprochen.

6.4.1 Bezug zur RPA

Die RPA [9, 55] zur Berechnung von Anregungsenergien und Übergangsmomenten in endlichen Fermi-Systemen kann auf viele verschiedene Weisen hergeleitet und verstanden werden. Traditionell wird die RPA durch die unendliche Summation von Diagrammen eines bestimmten Typs in der Feynman-Dyson-Störungsreihe des Polarisierungspropagators hergeleitet [53]. Alternativ kann man die RPA aber auch als Näherung

erster Ordnung an den Integralkern der Bethe-Salpeter-Gleichung [61] oder als spezielle Näherung erster Ordnung an die Bewegungsgleichung des Polarisierungspropagators verstehen [14,54]. Hier möchte ich die RPA in einer Form vorstellen, die einen Vergleich mit FOSEP ermöglicht.

Die auf der Hartree-Fock-Näherung als nullter Ordnung aufbauende RPA ist durch das folgende Eigenwertproblem definiert [60]:

$$\left(\underline{\underline{\varepsilon}} \underline{\underline{m}} + \underline{\underline{R}}\right) \underline{\underline{x}} = \omega \underline{\underline{m}} \underline{\underline{x}} \quad (6.29)$$

Die Matrixelemente von $\underline{\underline{\varepsilon}}$ sind wie in Gleichung (6.3) definiert, aber die Indexmenge für alle Matrizen und Vektoren ist hier auf Paare von Einteilchenindizes eingeschränkt, die entweder ph - oder hp -Charakter haben (also entweder unbesetzt-besetzt oder besetzt-unbesetzt). Der RPA-Kern $\underline{\underline{R}}$ besteht aus den Matrixelementen $R_{rs,r's'} = V_{rs'[sr']}$ und die metrische Matrix $\underline{\underline{m}}$ aus

$$\left[\underline{\underline{m}}\right]_{rs,r's'} = \delta_{rr'} \delta_{ss'} (\bar{n}_r n_s - n_r \bar{n}_s). \quad (6.30)$$

Man beachte, daß $\underline{\underline{m}}$ in Blockschreibweise folgendermaßen geschrieben werden kann:

$$\underline{\underline{m}} = \begin{pmatrix} \underline{\underline{1}} & \underline{\underline{0}} \\ \underline{\underline{0}} & -\underline{\underline{1}} \end{pmatrix}, \quad (6.31)$$

wobei jeder Block dieser Matrix die Dimension eines ph - (bzw. hp -) Blocks hat. Das RPA-Eigenwertproblem hat also dieselbe Dimension wie die FOSEP-Gleichungen (6.12). Der entscheidende Unterschied besteht im Auftreten der indefiniten Metrik $\underline{\underline{m}}$ im RPA-Fall, wodurch die RPA-Gleichungen zu einem nichthermiteschen Eigenwertproblem werden. Als Konsequenz dieser Nichthermitizität kann die RPA instabil werden und komplexe Eigenwerte liefern [14]. Der RPA-Kern $\underline{\underline{R}}$ ist auf folgende Weise mit der FOSEP-Selbstenergie $\underline{\underline{\mathcal{S}}}^{\text{FOSEP}}$ verknüpft:

$$\underline{\underline{\mathcal{S}}}^{\text{FOSEP}} = \underline{\underline{m}} \underline{\underline{R}} \underline{\underline{m}}. \quad (6.32)$$

Führt man die Matrix

$$\underline{\underline{M}}^{\text{RPA}} = \underline{\underline{\varepsilon}} \underline{\underline{m}} + \underline{\underline{\mathcal{S}}}^{\text{FOSEP}} \Big|_{ph \text{ und } hp \text{ Blöcke}} = \begin{pmatrix} \underline{\underline{\varepsilon}}^{ph} + \underline{\underline{V}} & \underline{\underline{W}} \\ \underline{\underline{\tilde{W}}}^* & \underline{\underline{\tilde{\varepsilon}}}^{ph} + \underline{\underline{\tilde{V}}}^* \end{pmatrix} \quad (6.33)$$

mit derselben Nomenklatur wie in den Gleichungen (6.10) und (6.11) ein, dann läßt sich das RPA-Eigenwertproblem folgendermaßen schreiben:

$$\underline{\underline{M}}^{\text{RPA}} \underline{\underline{x}}' = \omega \underline{\underline{m}} \underline{\underline{x}}' \quad (6.34)$$

mit $\underline{x}' = \underline{m}\underline{x}$. Vergleicht man nun die RPA-Gleichungen (6.34) und (6.33) mit dem FOSEP-Eigenwertproblem (6.12) und (6.13), so fällt auf, daß beide Gleichungssysteme dieselbe Dimension besitzen und dieselben Ausgangsdaten benötigen und der Unterschied eigentlich nur in einigen Minuszeichen besteht. Bevor die sich daraus ergebenden Unterschiede beider Näherungen eingehender untersucht werden sollen, möchte ich die Aufmerksamkeit des Lesers auf zwei grundlegende Eigenschaften richten, die für beide Näherungen zutreffen.

6.4.2 Größenkonsistenz der FOSEP-Näherung

Die Frage der Größenkonsistenz einer Vielteilchenmethode besteht darin, ob die resultierenden Näherungen für physikalische Größen korrekt mit der Größe des untersuchten Systems skalieren [62, 63]. Diese Frage ist schwer in voller Allgemeinheit zu beantworten. In der Regel muß man sich auf einfache Modelle oder numerische Rechnungen beschränken. Trotzdem wird die Frage der Größenkonsistenz bei Anwendungen auf große oder ausgedehnte Systeme sehr wichtig.

Im Bereich endlicher Systeme (z. B. für Moleküle) ist das Modell der separierten Fragmente sehr hilfreich, um das Skalierungsverhalten eines Näherungsschemas zu überprüfen. Betrachten wir dazu ein Vielteilchensystem, das aus zwei oder mehr getrennten (nicht-wechselwirkenden) Teilsystemen (Fragmenten) besteht. Größenkonsistenz der Anregungsenergien und Übergangsmomente bedeutet dann, daß eine Anregung, die an einem Teilsystem lokalisiert ist, mit demselben Ergebnis genähert wird, wenn das Näherungsschema auf das gesamte System oder nur auf das betroffene Fragment angewandt wird. Eine ausreichende aber nicht notwendige Bedingung für diese Eigenschaft ist, daß die Säkulargleichungen des Näherungsschemas bei lokalen Anregungen an Subsystemen in unabhängige Gleichungssysteme für die Fragmente zerfallen. Diese *a priori*-Entkopplung von unabhängigen lokalen Gleichungen nennt man Separabilität [64].

Die Separabilität von FOSEP und RPA beweist man mit den folgenden Argumenten: Im Modell der separierten Fragmente ist der Hamilton-Operator des Gesamtsystems eine Summe aus den Hamilton-Operatoren der Subsysteme. Dies impliziert, daß die (Hartree-Fock-) Einteilchenzustände φ_r lokal für jedes Fragment gewählt werden können und daß die Matrixelemente der Zweiteilchen-Wechselwirkung V_{ijkl} verschwinden, wenn nicht alle vier Indizes i, j, k und l Orbitale bezeichnen, die zum selben Subsystem gehören. Aus den Definitionen der FOSEP-Matrix (6.5) und (6.13) und der RPA-Matrix (6.33) wird daher sofort klar, daß beide Methoden separabel sind und

man sie daher auch als größenkonsistent bezeichnen kann. Dieselben Argumente treffen auch auf die TDA zu, auf die sich FOSEP und die RPA im Falle des Verschwindens des Kopplungsblocks \underline{W} reduzieren, wie in Abschnitt 6.2 gezeigt wurde. Im Falle von nicht-lokalen Anregungen (bei denen ein Loch an einem bestimmten Fragment lokalisiert ist und ein Teilchen an einem anderen) werden die Anregungsenergien in allen drei Schemata durch Differenzen der Einteilchenenergien genähert. In diesem Fall stimmt das Niveau der Näherung mit dem auf Koopmans Theorem beruhenden Schema überein, welches eine in erster Ordnung Störungstheorie konsistente Beschreibung liefert. Ich möchte hier noch darauf hinweisen, daß die Separabilitätseigenschaft für die genaueren Näherungsmethoden der Vielteilchentheorie wie z. B. für die CI-Methode [56] in keiner Weise selbstverständlich ist.

6.4.3 Unitäre Transformationen der Einteilchenbasis

Um den Einfluß der endlichen Näherung der zugrundeliegenden Einteilchenbasis von den systematischen Unzulänglichkeiten eines Näherungsschemas unterscheiden zu können, ist es wichtig, daß die Näherung invariant unter Rotationen (d. h. unitären Transformationen) der zugrundeliegenden Einteilchenbasis ist. Eine globale Invarianz ist nur für sogenannte „exakte“ Methoden wie „full CI“¹ selbstverständlich. Systematisches Abschneiden der CI-Matrix, bei dem man Einfach-, Doppel- oder Dreifachanregungen bezüglich einer gegebenen Referenzkonfiguration mitnimmt, sind immerhin noch invariant unter solchen Transformationen, die besetzte und virtuelle Orbitale nicht miteinander mischen. Eine derartige Invarianz trifft auf störungstheoretische Propagatormethoden im allgemeinen nicht zu. Die FOSEP-Methode wie auch die RPA und die TDA teilen diese Invarianz mit der CI-Methode, wohingegen die Näherungsverfahren höherer Ordnung dies normalerweise nicht tun. Bei der SOPPA-Methode, einer Näherung zweiter Ordnung an den Polarisierungspropagator, wurden die Einflüsse von Rotationen der Einteilchenbasis numerisch untersucht [65].

Eine physikalische Motivation für eine Modifikation der Einteilchenfunktionen kann man daraus beziehen, daß die virtuellen Hartree-Fock-Orbitale ein zusätzliches Teilchen in einem gemittelten Feld beschreiben und daher eher diffuse Funktionen darstel-

¹Mit „full configuration interaction (full CI)“ bezeichnet man die Diagonalisierung des Vielteilchen-Hamilton-Operators in einer Basis, die sich aus allen möglichen Slater-Determinanten (Konfigurationen) aus einer gegebenen endlichen Einteilchenbasis mit vorgegebener, fester Teilchenzahl zusammensetzt. Die zugrundegelegte endliche Einteilchenbasis kann die Physik natürlich nur näherungsweise beschreiben, aber darauf aufbauend wird dann das Vielteilchenproblem exakt gelöst.

len, wohingegen die wesentlichen Effekte der Korrelation eher bei kleinen Abständen auftreten, da hier Abschirmungseffekte noch nicht so wirksam sind wie bei größeren Abständen. Folglich kann man hoffen, durch Transformation auf Orbitale, die stärker lokalisiert sind als Hartree-Fock-Orbitale, eine bessere Beschreibung der Korrelation zu erreichen.

In einem störungstheoretischen Ansatz kann eine unitäre Transformation in der Menge der virtuellen Einteilchenzustände realisiert werden, indem man ein (hermitesches) Einteilchenpotential zu H_0 aus Gleichung (1.20) addiert, das nur auf die virtuellen Zustände Einfluß nimmt. Dieses Einteilchenpotential wird von H_1 aus Gleichung (4.1) wieder abgezogen. Die neue Einteilchenbasis wird dann als die Orbitalbasis definiert, die den modifizierten Hamiltonoperator nullter Ordnung diagonalisiert. Offensichtlich ist nun die neue Basis mit der ursprünglichen durch eine unitäre Transformation verknüpft, welche die besetzten Einteilchenzustände nicht verändert und auch die Slater-Determinante $|\Phi_0^N\rangle$ unberührt läßt, wodurch die Unterscheidung zwischen besetzten und virtuellen Orbitalen erhalten bleibt. Aus den Definitionen (6.3) und (6.5) der Matrizen $\underline{\underline{\epsilon}}$ und $\underline{\underline{\mathcal{S}}}^{\text{FOSEP}}$ kann man sehen, daß eine solche Transformation der Einteilchenbasis auch eine unitäre Transformation der Säkulargleichung (6.6) bewirkt, die ihre Blockstruktur (6.8) erhält. Das FOSEP-Eigenwertproblem (6.12) und (6.13) wird also transformiert, ohne daß sich die Eigenwerte ändern. Diese Argumentation läßt sich analog auch auf die verwandten Näherungen RPA und TDA übertragen. Zusammenfassend kann man sagen, daß sowohl die FOSEP-Näherung wie auch die RPA und die TDA invariant unter unitären Transformationen innerhalb der Menge der virtuellen Einteilchenorbitale sind. Diese Eigenschaft läßt sich leicht auf unitäre Transformationen der Orbitalbasis verallgemeinern, die besetzte und unbesetzte Orbitale nicht mischen.

In einem viel allgemeineren Sinn ist die Matrix $\underline{\underline{H}}_{aa}$, die den primären Block der Matrixdarstellung $\underline{\underline{H}}$ des verallgemeinerten Anregungsenergieoperators \check{H} darstellt, invariant unter beliebigen unitären Transformationen im Einteilchenraum. Da die einzige unbekannte Größe bei der Auswertung von $\underline{\underline{H}}_{aa}$ aus Gleichung (5.2) der exakte Grundzustand $|\Psi_0^N\rangle$ ist (wir haben hier $|\varphi\rangle = |\Psi_0^N\rangle$ gewählt), folgen die Invarianzeigenschaften einer Näherung an $\underline{\underline{H}}_{aa}$ aus der für den Grundzustand gewählten Näherung. In anderen Worten: Die Eigenwerte der Matrix $\underline{\underline{H}}_{aa}$ aus Gleichung (5.2) hängen *nur* von der gewählten Näherung für den Grundzustand ab und *nicht* von den Einzelheiten der Einteilchenbasis. Im speziellen Fall eines Systems von Teilchen, die nur mit Einteilchenpotentialen wechselwirken, ist der primäre Block $\underline{\underline{H}}_{aa}$ sogar unabhängig vom Grundzustand. In diesem schon in Abschnitt 5.1 diskutierten Fall liefert die erste Ord-

nung der Matrix \underline{H}_{aa} schon die exakte Lösung für die Anregungsenergien, die natürlich invariant unter beliebigen unitären Transformationen der Einteilchenbasis ist.

6.4.4 Störungstheoretische Analyse der Anregungsenergien

Um die Unterschiede zwischen der FOSEP-Näherung, der RPA und der TDA zu untersuchen, soll nun eine störungstheoretische Analyse der Anregungsenergien bis zu zweiter Ordnung Rayleigh-Schrödinger-Störungstheorie ähnlich der in Referenz [13] gegebenen durchgeführt werden. Die Rayleigh-Schrödinger-Störungsreihe stellt selbst keine zuverlässige Methode zur Berechnung der Energien angeregter Zustände dar, ist aber zur Analyse und zum Vergleich verschiedener Näherungsmethoden sehr nützlich.

Wir nehmen an, daß die von der einfach angeregten Slater-Determinante

$$|\Phi_{\alpha\beta}\rangle = a_{\alpha}^{\dagger} a_{\beta} |\Phi_0^N\rangle \quad (6.35)$$

ausgehende Rayleigh-Schrödinger-Reihe gegen den angeregten Zustand $|\Psi_{\alpha\beta}\rangle$ konvergiert. Man beachte, daß hier α ein Teilchenindex und β ein Lochindex sein muß. Einen Ausdruck für die Anregungsenergie zweiter Ordnung erhält man, indem man den Ausdruck zweiter Ordnung für die Grundzustandsenergie E_0^N vom entsprechenden Ausdruck für die Energie des angeregten Zustands $E_{\alpha\beta}$ abzieht.

Für die Grundzustandsenergie zweiter Ordnung gilt der bekannte Ausdruck

$$E_0(2) = E_0(1) + U_0^{(2p-2h)}, \quad (6.36)$$

wobei $E_0(1) = \langle \Phi_0^N | \hat{H} | \Phi_0^N \rangle$ die Grundzustandsenergie erster Ordnung darstellt. Der Term

$$U_0^{(2p-2h)} = - \sum_{\substack{i < j \\ k < l}} \frac{|V_{ij|kl}|^2}{\varepsilon_i + \varepsilon_j - \varepsilon_k - \varepsilon_l} \bar{n}_i \bar{n}_j n_k n_l \quad (6.37)$$

bezeichnet die Beiträge zweiter Ordnung zur Grundzustandskorrelation. Die in der Quantenchemie sehr gebräuchliche Näherung (6.36) für die Grundzustandsenergie bezeichnet man auch als Møller-Plesset-Näherung zweiter Ordnung (MP-2). In der Sprache der CI-Methode kann der Term zweiter Ordnung $U_0^{(2p-2h)}$ als Wechselwirkung der Grundzustands-Slater-Determinante $|\Phi_0^N\rangle$ mit Zwei-Teilchen-Zwei-Loch-Konfigurationen interpretiert werden. Die Energie des angeregten Zustands in zweiter Ordnung kann ebenfalls leicht ausgewertet werden. Man findet den entsprechenden Ausdruck in Referenz [13].

Die Anregungsenergie in zweiter Ordnung lautet dann

$$\begin{aligned}\Delta E_{\alpha\beta}(2) &= E_{\alpha\beta}(2) - E_0(2) \\ &= \Delta E_{\alpha\beta}(1) + U_{\alpha\beta}^{(p-h)} + U_{\alpha\beta}^{(2p-2h)} + R_{\alpha\beta}\end{aligned}\quad (6.38)$$

wobei $\Delta E_{\alpha\beta}(1) = \varepsilon_\alpha - \varepsilon_\beta - V_{\alpha\beta[\alpha\beta]}$ die Anregungsenergie erster Ordnung ist. Die Terme $U_{\alpha\beta}^{(p-h)}$ und $U_{\alpha\beta}^{(2p-2h)}$ bezeichnen Beiträge zweiter Ordnung zur Energie des angeregten Zustands, die von Wechselwirkungen der Konfiguration $|\Phi_{\alpha\beta}\rangle$ mit anderen p - h - und mit $2p-2h$ -Konfigurationen herrühren und in Referenz [13] zu finden sind. Der Teil $R_{\alpha\beta}$ ist der Rest einer teilweisen Auslöschung des Korrelationsanteils $U_0^{(2p-2h)}$ der Grundzustandsenergie aus Gleichung (6.37) mit einem Beitrag zur Korrelation des angeregten Zustands. Man kann ihn als Summe dreier Terme schreiben:

$$R_{\alpha\beta} = R_{\alpha\beta}^1 + R_{\alpha\beta}^2 + R_{\alpha\beta}^3, \quad (6.39)$$

wobei

$$\begin{aligned}R_{\alpha\beta}^1 &= \sum_{\substack{j,k,l \\ k < l \\ k,l \neq \beta}} \frac{|V_{\alpha j[kl]}|^2}{\varepsilon_\alpha + \varepsilon_j - \varepsilon_k - \varepsilon_l} \bar{n}_j n_k n_l \\ R_{\alpha\beta}^2 &= \sum_{\substack{i,j,l \\ i < j \\ i,j \neq \alpha}} \frac{|V_{ij[\beta l]}|^2}{\varepsilon_i + \varepsilon_j - \varepsilon_\beta - \varepsilon_l} \bar{n}_i \bar{n}_j n_l \\ R_{\alpha\beta}^3 &= \sum_{j,l} \frac{|V_{\alpha j[\beta l]}|^2}{\varepsilon_\alpha + \varepsilon_j - \varepsilon_\beta - \varepsilon_l} \bar{n}_j n_l\end{aligned}\quad (6.40)$$

Diese Terme verbleiben von $U_0^{(2p-2h)}$ und entsprechen den Summanden aus Gleichung (6.37) mit $i = \alpha$ oder $k = \beta$. Die übrigen Terme von $U_0^{(2p-2h)}$ heben sich mit Beiträgen des angeregten Zustands weg.

Wir können nun Ausdruck (6.38) mit den Anregungsenergien zweiter Ordnung der TDA, der RPA und der FOSEP-Methode vergleichen. Die Näherungen für die Anregungsenergien in diesen Schemata findet man durch Lösen des entsprechenden Matrix-Eigenwertproblems. Einfache Störungstheorie für Matrizen führt zur Näherung zweiter Ordnung für die Eigenwerte. Man findet die folgenden Ausdrücke:

$$\Delta E_{\alpha\beta}^{\text{TDA}}(2) = \Delta E_{\alpha\beta}(1) + U_{\alpha\beta}^{(p-h)} \quad (6.41)$$

$$\Delta E_{\alpha\beta}^{\text{RPA}}(2) = \Delta E_{\alpha\beta}(1) + U_{\alpha\beta}^{(p-h)} - R_{\alpha\beta}^3 \quad (6.42)$$

$$\Delta E_{\alpha\beta}^{\text{FOSEP}}(2) = \Delta E_{\alpha\beta}(1) + U_{\alpha\beta}^{(p-h)} + R_{\alpha\beta}^3 \quad (6.43)$$

Alle drei Näherungen sind also in erster Ordnung konsistent mit dem Ausdruck der Rayleigh-Schrödinger-Theorie (6.38). Demnach bezeichnet man sie gerechtfertigterweise als Näherungsschemata erster Ordnung. Die Beiträge nullter und erster Ordnung $\Delta E_{\alpha\beta}(1)$ stammen aus den diagonalen Matrixelementen des ph - ph -Blocks (also des TDA-Blocks) der Matrizen $\underline{\underline{M}}^{\text{FOSEP}}$ und $\underline{\underline{M}}^{\text{RPA}}$ der Gleichungen (6.12) und (6.33), wohingegen die Terme zweiter Ordnung durch die Diagonalisierung erzeugt werden. Selbstverständlich reproduziert keines der drei Schemata den Rayleigh-Schrödinger-Ausdruck zweiter Ordnung (6.38) vollständig. Eine konsistente Beschreibung in zweiter Ordnung erreicht man nur mit genaueren und aufwendigeren Näherungen wie ADC(2) oder SOPPA.

Der Term $U_{\alpha\beta}^{(p-h)}$ beschreibt einen Teil der Korrelation zweiter Ordnung des angeregten Zustands, wie man aus Gleichung (6.38) sieht. Er stellt den einzigen Beitrag zweiter Ordnung zur TDA-Anregungsenergie dar und stammt aus dem außerdiagonalen Teil der TDA-Matrix, welche ja auch als ph - ph -Block Teil der FOSEP-Matrix $\underline{\underline{M}}^{\text{FOSEP}}$ ist. In den FOSEP- und den RPA-Ausdrücken kommt zusätzlich noch der Term $R_{\alpha\beta}^3$ vor, der schon als Teil der Grundzustandskorrelation identifiziert wurde. Vergleicht man mit der Störungsentwicklung (6.38) der exakten Anregungsenergie, so fällt auf, daß dieser Term in der RPA-Anregungsenergie (6.42) mit falschem Vorzeichen auftritt. Bei der FOSEP-Näherung (6.43) hingegen ist das Vorzeichen mit der Rayleigh-Schrödinger-Entwicklung konsistent. Der Term $R_{\alpha\beta}^3$ entsteht durch die Kopplung des ph - mit dem hp -Block in der FOSEP-Matrix $\underline{\underline{M}}^{\text{FOSEP}}$ aus Gleichung (6.12), bzw. in der RPA-Matrix $\underline{\underline{M}}^{\text{RPA}}$ aus Gleichung (6.33). Der Leser sei daran erinnert, daß der einzige Unterschied zwischen den FOSEP- und den RPA-Gleichungen in negativen Vorzeichen im hp - hp -Block der Säkulargleichungen und der RPA-Metrik bestand. Diese Vorzeichen ziehen sich hier in die Ausdrücke zweiter Ordnung durch und zeigen die Inkonsistenz der RPA mit der Rayleigh-Schrödinger-Störungstheorie.

Interessanterweise liefern alle drei Teile von $R_{\alpha\beta}$ aus Gleichung (6.40) positive Korrekturen zur Anregungsenergie. Daher liegen die RPA-Anregungsenergien in zweiter Ordnung immer niedriger als die TDA-Werte, wohingegen die FOSEP-Näherung im Einklang mit dem Vorzeichen des vollständigen Terms $R_{\alpha\beta}$ die TDA-Energie nach oben korrigiert. Berücksichtigt man, daß die TDA die Grundzustandsenergie mit der variationellen Hartree-Fock-Methode approximiert, dann ist es sinnvoll, eine Vergrößerung der Anregungsenergie zu erwarten, wenn Grundzustandskorrelation zusätzlich berücksichtigt wird. Folglich können wir den Schluß ziehen, daß die FOSEP-Methode im Gegensatz zur RPA Grundzustandskorrelation auf konsistente Weise berücksichtigt.

Der in allen drei Näherungen fehlende Term $U_{\alpha\beta}^{(2p-2h)}$ aus der Rayleigh-Schrödinger-Entwicklung zweiter Ordnung (6.38) trägt kein definiertes Vorzeichen, wie man aus Gleichung (68c) in Referenz [13] sehen kann. Dieser Beitrag kann natürlich auch die Anregungsenergie absenken und möglicherweise den Einfluß der Grundzustandskorrelation überkompensieren. In diesem Fall kann die RPA also durch zufällige numerische Kompensation zu besseren Ergebnissen führen.

6.4.5 Störungstheoretische Analyse der Übergangsmomente

Ich möchte nun zeigen, daß mit FOSEP auch die Matrixelemente eines Übergangsope-
rators zwischen dem Grundzustand und einem angeregten Zustand im Gegensatz zur
RPA in erster Ordnung konsistent genähert werden können. Betrachten wir hierzu das
Übergangsmoment

$$\mathcal{T}_{\alpha\beta} = \langle \Psi_0^N | T | \Psi_{\alpha\beta} \rangle \quad (6.44)$$

des (Einteilchen-) Übergangsope-
rators T für den Teilchen-Loch-angeregten Zustand $|\Psi_{\alpha\beta}\rangle$, der im letzten Abschnitt eingeführt wurde. Bis zu erster Ordnung lautet die
Störungsentwicklung

$$\mathcal{T}_{\alpha\beta}(1) = \langle \Phi_0^N | T | \Phi_{\alpha\beta} \rangle + \langle \Phi_0^N | T | \Psi_{\alpha\beta}^{(1)} \rangle + \langle \Psi_o^{(1)} | T | \Phi_{\alpha\beta} \rangle. \quad (6.45)$$

Explizite Ausdrücke für diese Terme erhält man durch direkte Anwendung der
Rayleigh-Schrödinger-Störungstheorie und kann man in Referenz [13] finden.

In analoger Weise zum vorangegangenen Abschnitt kann man den obigen Ausdruck
nun mit den Ergebnissen der Matrix-Störungstheorie für die TDA, die RPA und die
FOSEP-Näherung für Übergangsmomente vergleichen. Man sieht so leicht, daß das
FOSEP-Eigenwertproblem (6.6) und (6.12) zusammen mit der Näherung für die Über-
gangsmomente (6.7) zu einer konsistenten Näherung erster Ordnung der Übergangs-
momente führt. Für die TDA, die RPA und die ADC-Schemata erster und zweiter Ord-
nung wurde die störungstheoretische Analyse in Referenz [13] ausgeführt. Dort wurde
gezeigt, daß der TDA-Ausdruck in erster Ordnung unvollständig ist, weil der Term
 $\langle \Psi_o^{(1)} | T | \Phi_{\alpha\beta} \rangle$ fehlt. Dieser Term beschreibt Grundzustandskorrelation erster Ordnung,
die in der TDA vernachlässigt wird. In der RPA wird dieser Term korrekt beschrieben
und folglich die Übergangsmomente in erster Ordnung konsistent genähert. Diese Tat-
sache mag die Einschätzung rechtfertigen, das die RPA im Gegensatz zur TDA Grund-
zustandskorrelation berücksichtigt. Ich möchte hier noch erwähnen, daß die Übergangs-
momente auch in der ADC(1)-Näherung in erster Ordnung konsistent beschrieben wer-

den. ADC(1) ist äquivalent zur TDA, was die Näherung von Anregungsenergien betrifft, unterscheidet sich aber in der Behandlung der Übergangsmomente [13].

6.4.6 Die Äquivalenz von „length-“ und „velocity-form“ der Dipol-Übergangsmomente

Die Übergangsmomente des Dipoloperators spielen in vielen physikalischen Systemen eine besondere Rolle. Aus ihnen berechnet man die sogenannten Oszillatorstärken [66], die als wichtige Parameter die Wechselwirkung eines Vielteilchensystems mit Strahlung charakterisieren. Für die exakten Dipol-Übergangsmomente gibt es eine Hierarchie von äquivalenten Darstellungen ausgehend von der „length“- und der „velocity“-Darstellung. Die Äquivalenz der length- und der velocity-Darstellungen der Dipol-Übergangsmomente wird durch die Identität

$$(E_\mu - E_0)\langle\Psi_\mu|Z|\Psi_0^N\rangle = -i\langle\Psi_\mu|P_z|\Psi_0^N\rangle \quad (6.46)$$

ausgedrückt. Die rechte und linke Seite dieser Gleichung definieren gleichzeitig die length- bzw. velocity-Darstellungen der Dipol-Übergangsmomente. Ohne Beschränkung der Allgemeinheit betrachten wir nur die z -Komponente Z des Dipoloperators. Die z -Komponente des Impulsoperators P_z ist mit dem Dipoloperator durch $[H, Z] = -iP_z$ verknüpft, vorausgesetzt der Hamilton-Operator enthält nur lokale Potentiale, wie es z. B. für Coulomb-wechselwirkende Elektronen in Atomen oder Molekülen der Fall ist. Gleichung (6.46) folgt dann aus der Identität $(E_\mu - E_0)\langle\Psi_\mu|Z|\Psi_0^N\rangle = \langle\Psi_\mu|[H, Z]|\Psi_0^N\rangle$.

Es ist eine ganz besondere Eigenschaft der RPA, diese Äquivalenz exakt zu erhalten, vorausgesetzt die zugrundeliegende Hartree-Fock-Basis ist vollständig [67]. Tatsächlich haben Hansen und Bouman [58] sogar gezeigt, daß man die RPA-Gleichungen mit ihrer besonderen, nichthermiteschen Struktur ausgehend von einer CI-Darstellung der Wellenfunktionen des Grund- und des angeregten Zustands herleiten kann, wenn man spezielle „hyperviriale Beziehungen“ fordert, die man als direkte Verallgemeinerung der Äquivalenz von length- und velocity-Darstellung verstehen kann. In Hinsicht auf die exakte Erfüllung dieser Relationen muß man also die RPA als einzigartig ansehen.

Um die störungstheoretische Entwicklung durchsichtig zu machen, führe ich den üblichen Störparameter λ im Hamilton-Operator $H = H_0 + \lambda H_1$ ein. Die Diskrepanzfunktion $\Delta_\mu(\lambda)$ sei dann definiert durch die Differenz der linken und der rechten Seite von Gleichung (6.46). Sie ist eine Funktion von λ , die bei voller Wechselwirkung

(d. h. $\lambda = 1$) verschwindet. Für $\lambda = 0$, was der Hartree-Fock-Näherung für die Übergangsmomente entspricht, verschwindet sie jedoch keineswegs, da das Hartree-Fock-Potential nichtlokal ist, womit die oben gegebene Argumentation für die Äquivalenz von length- und velocity-Darstellung nicht mehr zutrifft. Die Störungsentwicklung von $\Delta_\mu(\lambda)$ verschwindet daher auch nicht Term für Term, sondern wird im allgemeinen in jeder Ordnung einen eigenen, nicht-verschwindenden Beitrag liefern.

Die TDA nähert nur die nullte Ordnung der Diskrepanzfunktion $\Delta_\mu(\lambda)$ korrekt und macht daher bereits einen Fehler von erster Ordnung in λ . Die FOSEP-Näherung reproduziert $\Delta_\mu(\lambda)$ dagegen in erster Ordnung korrekt und macht somit einen Fehler in zweiter Ordnung. Das gleiche gilt auch für die RPA, die aber zusätzlich noch die besondere Eigenschaft hat, die Nullstelle $\Delta(\lambda = 1) = 0$ zu reproduzieren. Der Vollständigkeit halber soll erwähnt werden, daß ADC(1) [68] die Funktion $\Delta_\mu(\lambda)$ in erster Ordnung nähert, während SOPPA [69] und ADC(2) [68] in zweiter Ordnung konsistent sind. Keine dieser Näherungen reproduziert jedoch das Verschwinden der Diskrepanzfunktion bei $\lambda = 1$.

Die FOSEP-Näherung verhält sich also in Bezug auf die Äquivalenz von length- und velocity-Darstellung so, wie man es von einer konsistenten Näherung erster Ordnung erwarten kann. Die verbleibende Diskrepanz der beiden Darstellungen, also der Fehler zweiter Ordnung zur Diskrepanzfunktion $\Delta_\mu(\lambda)$ läßt sich als Test für die Gültigkeit der Näherung nützlich verwerten. In Abhängigkeit von den besonderen Zielen einer Näherungsrechnung mag dies gegenüber einer *a-priori*-Erfüllung der Äquivalenz wie bei der RPA, durch die der tatsächliche Fehler einer Näherung verschleiert werden kann, vorteilhaft erscheinen.

6.5 Anwendung auf ein einfaches Modell

In diesem Abschnitt sollen die Ergebnisse der FOSEP-Näherung für die Anregungsenergien eines sehr einfachen Modellsystems mit denen der RPA, der TDA und den exakten Ergebnissen verglichen werden. Das untersuchte Modell ist als Hubbard-Modell für das Wasserstoff-Molekül H_2 bekannt [70]. Im Rahmen dieses Modells können alle Anregungsenergien in Abhängigkeit von zwei Parametern berechnet werden, welche die Auswirkungen der Coulomb-Wechselwirkung simulieren können.

6.5.1 Definition und exakte Lösung des Modells

Im Hubbard-Modell für das Wasserstoffmolekül wird jedes der beiden Atome durch ein einziges elektronisches Energieniveau (Atomorbital) modelliert. Jedes Niveau, im Folgenden mit $|\mathbf{R}\rangle$ und $|\mathbf{R}'\rangle$ bezeichnet, kann bis zu zwei Elektronen mit entgegengesetztem Spin aufnehmen. Der Einteilchenteil h des Hamilton-Operators enthält den diagonalen Beitrag

$$\langle \mathbf{R} | \hat{h} | \mathbf{R} \rangle = \langle \mathbf{R}' | \hat{h} | \mathbf{R}' \rangle = \mathcal{E}, \quad (6.47)$$

der eine Energie \mathcal{E} für jedes Elektron beisteuert. Der nebendiagonale Term beschreibt eine Anziehung durch den benachbarten Atomkern und stellt eine Amplitude für das „Tunneln“ oder „Springen“ eines Elektrons von einem Kern zum anderen dar:

$$\langle \mathbf{R} | \hat{h} | \mathbf{R}' \rangle = \langle \mathbf{R}' | \hat{h} | \mathbf{R} \rangle = -t \quad (< 0). \quad (6.48)$$

Zusätzlich gibt es eine Zweiteilchen-Wechselwirkung, die einen positiven Energiebeitrag U liefert, wenn ein Niveau gleichzeitig von zwei Elektronen besetzt wird. Dieser Term soll die intraatomare Coulomb-Abstoßung zweier lokalisierter Elektronen modellieren. Man beachte, daß alle Wechselwirkungen unabhängig vom Elektronenspin sind.

Im Folgenden betrachten wir ein neutrales Wasserstoffmolekül [d. h. zwei Elektronen in zwei Orbitalen]. Die Lösung der Hartree-Fock-Gleichungen liefert die beiden (molekularen) Orbitalfunktionen

$$|g\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\mathbf{R}\rangle + |\mathbf{R}'\rangle) \quad (6.49)$$

$$|u\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\mathbf{R}\rangle - |\mathbf{R}'\rangle) \quad (6.50)$$

mit den zugehörigen Hartree-Fock-Einteilchenenergien $\varepsilon_{g/u} = \mathcal{E} \mp t + \frac{1}{2}U$. In der Hartree-Fock-Grundzustands-Slater-Determinante $|\Phi_0^N\rangle = |g \uparrow g \downarrow\rangle$ ist das Orbital $|g\rangle$ doppelt besetzt. Um den Übergang zwischen der Hartree-Fock-Näherung zum korrelierten Problem deutlich zu machen, führen wir wieder den Störparameter λ ein, indem wir den Hamilton-Operator

$$H = H_0 + \lambda H_1 \quad \text{mit } \lambda \in [0, 1] \quad (6.51)$$

verwenden. Der Fock-Operator H_0 und der Wechselwirkungsteil H_1 sind hierbei wie zuvor definiert [Gleichungen (4.1) bis (4.4)]. Die Matrixelemente der Zweiteilchenwechselwirkung V_{ijkl} , die H_1 definieren, sind durch die Transformation (6.49) und (6.50) ins Bild der Atomorbitale bestimmt.

Für die Zwei-Elektronen-Eigenzustände des Systems gibt es sechs unabhängige Lösungen. Entsprechend der möglichen Kombinationen der Elektronenspins findet man drei Zustände mit Singulett-Symmetrie $|\Psi_{0/1}\rangle$ und $|S_u\rangle$ und einen entarteten Triplett-Zustand $|T_{-1/0/1}\rangle$:

$$\begin{aligned}
|\Psi_0\rangle_\lambda &= \alpha_\lambda |g \uparrow g \downarrow\rangle + \beta_\lambda |u \uparrow u \downarrow\rangle, \\
|\Psi_1\rangle_\lambda &= \beta_\lambda |g \uparrow g \downarrow\rangle + \alpha_\lambda |u \uparrow u \downarrow\rangle, \\
|S_u\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}}(|u \uparrow g \downarrow\rangle - |g \uparrow u \downarrow\rangle), \\
|T_0\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}}(|u \uparrow g \downarrow\rangle + |g \uparrow u \downarrow\rangle), \\
|T_1\rangle &= |u \uparrow g \uparrow\rangle, \\
|T_{-1}\rangle &= |u \downarrow g \downarrow\rangle,
\end{aligned} \tag{6.52}$$

wobei

$$\begin{aligned}
\alpha_\lambda &= \frac{4t + \sqrt{16t^2 + \lambda^2 U^2}}{\sqrt{\lambda^2 U^2 + (4t + \sqrt{16t^2 + \lambda^2 U^2})^2}}, \\
\beta_\lambda^2 &= 1 - \alpha_\lambda^2.
\end{aligned} \tag{6.53}$$

Die Abhängigkeit vom Störparameter λ zeigt den Einfluß der Korrelation an, die nur zwischen den Singulett-Slater-Determinanten $|g \uparrow g \downarrow\rangle$ und $|u \uparrow u \downarrow\rangle$ mit gerader Symmetrie auftritt wird. Zur Vereinfachung der Notation soll im Folgenden der Index λ weggelassen werden. Man beachte, daß der unkorrelierte Fall $\lambda = 0$ entspricht, in dem $\alpha = 1$ und $\beta = 0$ sind. Dabei wird deutlich, daß $|\Psi_0^N\rangle$ aus dem Hartree-Fock-Grundzustand $|\Phi_0^N\rangle = |g \uparrow g \downarrow\rangle$ entsteht, wogegen $|\Psi_1\rangle$ mit der angeregten $2p$ - $2h$ -Konfiguration $|u \uparrow u \downarrow\rangle$ verknüpft wird und daher von den hier besprochenen Näherungsschemata erster Ordnung nicht approximiert wird. Die exakten Energieeigenwerte der Zustände (6.52) lauten

$$\begin{aligned}
E_0 &= 2\mathcal{E} + U - \frac{\lambda}{2}U - \sqrt{4t^2 + \frac{\lambda^2}{4}U^2}, \\
E_1 &= 2\mathcal{E} + U - \frac{\lambda}{2}U + \sqrt{4t^2 + \frac{\lambda^2}{4}U^2}, \\
E_{S_u} &= 2\mathcal{E} + U, \\
E_T &= 2\mathcal{E} + U - \lambda U.
\end{aligned} \tag{6.54}$$

Die Anregungsenergien ΔE_i werden wie üblich durch die Differenz der Energien der angeregten Zustände E_i mit der Grundzustandsenergie E_0 definiert. Die zur Anregung in den Triplett-Zustand benötigte Energie lautet z. B.

$$\Delta E_T = E_T - E_0 = -\frac{\lambda}{2}U + \sqrt{4t^2 + \frac{\lambda^2}{4}U^2}. \tag{6.55}$$

Man beachte, daß die Entwicklung der ΔE_i in einer Potenzreihe in λ (um $\lambda = 0$) die Rayleigh-Schrödinger-Reihe der Anregungsenergien liefert.

6.5.2 Ergebnisse für TDA, RPA und FOSEP

Da die Anregung vom Grundzustand in den Zustand $|\Psi_1\rangle$ nicht mit den behandelten Näherungen erster Ordnung approximiert werden kann, verbleibt eine Singulett-Anregung von $|\Psi_0^N\rangle$ in den Zustand $|S_u\rangle$ und die Anregung in einen der drei Triplett-Zustände $|T_i\rangle$. Die Triplett-Anregung nach $|T_{-1}\rangle$ wird zum Beispiel durch eine Teilchen-Loch-Anregung vom $|g \downarrow\rangle$ in das $|u \uparrow\rangle$ Orbital beschrieben. Die TDA-Matrix für diese Triplett-Anregung ist eindimensional, da der angeregte Zustand unkorreliert ist. Das TDA-Ergebnis für diese Triplett-Anregung

$$\Delta E_T^{\text{TDA}} = 2t - \frac{\lambda}{2}U \quad (6.56)$$

stimmt mit der ersten Ordnung der Rayleigh-Schrödinger-Störungstheorie überein.

Die FOSEP-Matrix $\underline{\underline{M}}^{\text{FOSEP}}$ wie auch die RPA-Matrix sind jedoch wegen der Kopplung an die entsprechende Loch-Teilchen-Konfiguration zweidimensional. Die FOSEP-Matrix für die Triplett-Anregung lautet

$$\underline{\underline{M}}_T^{\text{FOSEP}} = \begin{pmatrix} 2t - \frac{\lambda}{2}U & \frac{\lambda}{2}U \\ \frac{\lambda}{2}U & -2t - \frac{\lambda}{2}U \end{pmatrix}. \quad (6.57)$$

Für ihre Eigenwerte findet man

$$\Delta E_T^{\text{FOSEP}(p/u)} = -\frac{\lambda}{2}U \pm \sqrt{4t^2 + \frac{\lambda^2}{4}U^2}. \quad (6.58)$$

Wie in Abschnitt 6.2 ausgeführt, erhält man physikalische und unphysikalische Eigenwerte, von denen die letzteren keine physikalisch relevante Information tragen. Die Unterscheidung zwischen physikalischem und unphysikalischem Eigenwert ist im vorliegenden Fall klar, da $\Delta E_T^{\text{FOSEP}(p)}$ stets nicht-negativ ist, während $\Delta E_T^{\text{FOSEP}(u)}$ für keine Wahl der Parameter positiv wird. Man beachte, daß der physikalische Eigenwert hier die *exakte* Anregungsenergie reproduziert, d. h. $\Delta E_T^{\text{FOSEP}(p)} = \Delta E_T!$

Der enge Zusammenhang des RPA-Eigenwertproblems mit der FOSEP-Matrix wurde schon in Abschnitt 6.4.1 aufgezeigt. Die Lösungen der RPA-Gleichungen für die Triplett-Anregungen lauten

$$\Delta E_T^{\text{RPA}(p/u)} = \pm \sqrt{4t^2 - 2\lambda tU}. \quad (6.59)$$

Offensichtlich kann der Ausdruck unter der Quadratwurzel bei entsprechender Wahl der Parameter durchaus negativ werden. In diesem Fall wird die RPA instabil.

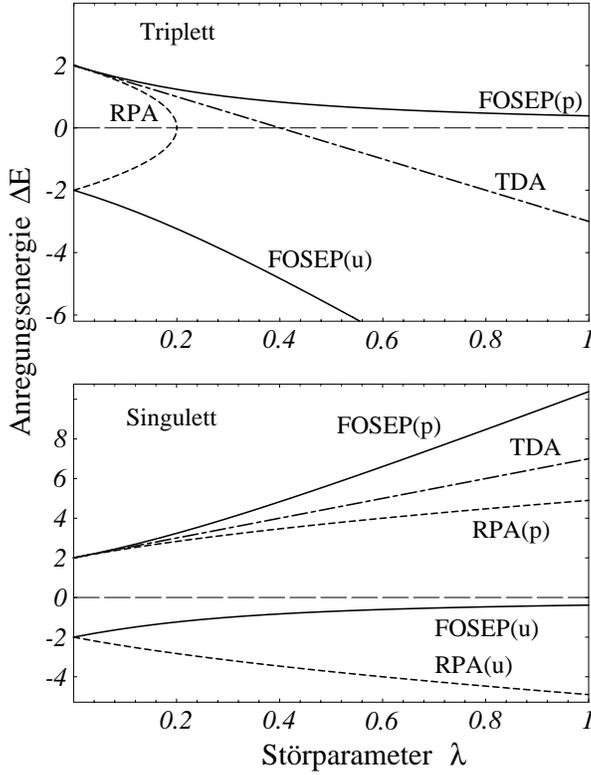


Abbildung 6.1: Eigenwerte der FOSEP-, RPA- und TDA-Gleichungen für die Triplet- und Singulett-Anregung wie im Text beschrieben. Für die Parameter des Hubbard-Modells wurde $t = 1$ und $U = 10$ gewählt. Die physikalischen FOSEP-Anregungsenergien $\Delta E^{\text{FOSEP}(p)}$ (in der Abbildung mit $\text{FOSEP}(p)$ bezeichnet) stimmen jeweils mit den exakten Anregungsenergien überein. Für die Triplet-Anregung bricht die RPA zusammen und liefert für $\lambda > 0.2$ komplexe Eigenwerte.

Der obere Teil von Abbildung 6.1 zeigt die Lösungen der FOSEP-, der RPA- und der TDA-Gleichungen für die Triplet-Anregung als Funktion des Störparameters λ für eine bestimmte Wahl der Hubbard-Parameter t und U . Bei dieser Wahl der Parameter, die einer starken intraatomaren Coulomb-Abstoßung entspricht, wird die RPA instabil. Wie im Rahmen der störungstheoretischen Analyse in Abschnitt 6.4.4 besprochen, liegt die RPA- unter der TDA-Lösung, wohingegen die FOSEP-Näherung darüber liegt. Wie schon erwähnt wurde, ist in diesem Modell nur der Grundzustand $|\Psi_0^N\rangle$ korreliert, während der angeregte Zustand $|T_{-1}\rangle$ unkorreliert ist. Die Grundzustandskorrelation wird hier von der FOSEP-Näherung aber nicht von der RPA richtig berücksichtigt. Man beachte, daß diese Aussage hier, d. h. für das betrachtete Modell, auch jenseits der zweiten Ordnung gilt. Damit liefert diese Modellstudie zur störungstheoretischen Analyse von Abschnitt 6.4.4 komplementäre Information über die Behandlung der Grundzustandskorrelation.

Für die Singulett-Anregung findet man ähnliche Ergebnisse wie für die Triplet-Anregung. Das FOSEP-Ergebnis $\Delta E_{S_u}^{\text{FOSEP}(p)}$ stimmt wieder mit der exakten Anregungsenergie $\Delta E_{S_u} = E_{S_u} - E_0$ überein. Das TDA-Ergebnis lautet

$$\Delta E_{S_u}^{\text{TDA}} = 2t + \frac{\lambda}{2}U, \quad (6.60)$$

während man mit der RPA

$$\Delta E_{S_u}^{\text{RPA}(p)} = \sqrt{4t^2 + 2\lambda tU} \quad (6.61)$$

erhält. Diese Ergebnisse sind mit denselben Parametern wie im Triplett-Fall im unteren Teil von Abbildung 6.1 gezeigt.

Da die Wellenfunktion des $|S_u\rangle$ -Zustands nicht durch eine einzelne Slater-Determinante gegeben ist, kann sie nicht durch einfache Teilchen-Loch-Anregung erreicht werden. Stattdessen koppelt die Anregung von $|g \uparrow\rangle$ nach $|u \uparrow\rangle$ in der TDA-Matrix mit der Anregung von $|g \downarrow\rangle$ nach $|u \downarrow\rangle$. Bei Diagonalisierung der TDA-Matrix entkoppeln diese p - h -Anregungen zu reinen Singulett- und Triplett-Anregungen. Entsprechend hat hier die FOSEP- wie auch die RPA-Matrix die Dimension vier, wenn man von reinen Teilchen-Loch-Anregungen ausgeht. Unter Berücksichtigung der Spin-Symmetrien zerfallen beide Matrizen in zweidimensionale Matrizen.

Die in Abbildung 6.1 verwendeten Hubbard-Parameter wurden so gewählt, daß die Unterschiede zwischen den drei besprochenen Näherungen groß und deutlich sind. Bei einem niedrigeren Abstoßungs-Parameter U gegenüber dem Tunnel-Parameter t wird die RPA stabil und die Unterschiede zwischen den Näherungen werden kleiner. Aus Gleichung (6.53) kann man sehen, daß U die Quelle der Grundzustandskorrelation in diesem Modell darstellt. Die vorgestellte Analyse unterstützt daher die Ergebnisse aus Abschnitt 6.4.4 und führt zu dem Schluß, daß unter den drei vorgestellten Näherungen nur die FOSEP-Methode die Grundzustandskorrelation in konsistenter Weise berücksichtigt.

Natürlich ist es eine außergewöhnliche Besonderheit des vorgestellten, einfachen Modells, daß die FOSEP-Näherung die korrekten Anregungsenergien liefert. Dieses Modell ist selbstverständlich nicht angemessen, um Rückschlüsse auf das Verhalten der FOSEP-Näherung für realistische, große endliche Quantensysteme vorherzusagen, die ja ein mögliches Hauptanwendungsgebiet darstellen. Das vorgestellte Modell sollte daher auch nicht als Test für große numerische Rechnungen verstanden werden, sondern eher als das einfachst mögliche System, an dem der Einfluß der Grundzustandskorrelation beleuchtet und analytisch untersucht werden konnte.

6.6 Abschließende Bemerkungen

Der Nutzen der FOSEP-Näherung für Rechnungen an realistischen Systemen muß sich noch erweisen. Vom derzeitigen Standpunkt der Untersuchungen aus hat die FOSEP-Methode beste Aussichten auf eine weite Verbreitung. Insbesondere zur Klärung der

elektronischen Struktur von größeren Molekülen, bei denen die Grundzustandskorrelation eine wichtige Rolle spielt, könnte sie sehr hilfreich sein. Die Anwendbarkeit der FOSEP-Methode könnte dadurch ausgeweitet werden, daß man von einem aus mehreren Konfigurationen aufgebauten Referenzzustand anstatt der Hartree-Fock-Slater-Determinante $|\Phi_0^N\rangle$ ausgeht (z. B. im Rahmen der „multi-configurational-self-consistent-field“-Methode, MC-SCF [56]). Dies würde eine angemessene Behandlung offenschaliger und anderer Systeme erlauben, in denen starke Grundzustandskorrelation die Beschreibung durch eine einzige Slater-Determinante in nullter Ordnung verbietet. Die statische Teilchen-Loch-Selbstenergie ist für eine solche Erweiterung ideal geeignet, da die zu diagonalisierende Matrix (5.2) im Gegensatz zur RPA- oder TDA-Methode primär ohne Referenz auf besetzte oder unbesetzte Hartree-Fock-Orbitale definiert ist. Daher stellt die Einbeziehung von Referenzzuständen, die mehrere Konfigurationen enthalten, eine natürliche Erweiterung des FOSEP-Schemas dar. Naheliegende Näherungen für die statische Teilchen-Loch-Selbstenergie lassen sich auch von einer Beschreibung des Grundzustands mit Hilfe der Dichtefunktionalmethode („density functional theory“, DFT [71]) ableiten. Obwohl die DFT schon sehr erfolgreich bei der Berechnung von Grundzustandseigenschaften ist, stellt die Beschreibung angeregter Zustände ein lebendiges und offenes Feld der aktuellen Forschung dar [59, 72–74]. In dieser Beziehung scheint sich eine Adaption der statischen Teilchen-Loch-Selbstenergie an die Dichtefunktionaltheorie anzubieten, da sie ein einfaches Modell für Anregungseigenschaften darstellt, das lediglich eine vernünftige näherungsweise Beschreibung von Ein- und Zweiteilchendichten des Grundzustands benötigt. Andererseits könnte auch eine direkte Formulierung der Teilchen-Loch-Selbstenergie durch Dichtefunktionale zu leistungsfähigen Näherungen führen. Eine weitere offene Frage stellt sich nach der Entwicklung von Näherungen höherer Ordnung für die Teilchen-Loch-Selbstenergie. Eine Realisierung von systematischen Näherungen höherer Ordnung könnte dem in den Referenzen [39, 75] entwickelten Konzept der sogenannten „intermediate state representations“ folgen und verbleibt als Aufgabe für die Zukunft.

Kapitel 7

Optische Potentiale für Zweiteilchenstreuung

In diesem Kapitel soll gezeigt werden, daß erweiterte Zweiteilchen-Greensfunktionen, die eine Dyson-Gleichung erfüllen, benutzt werden können, um effektive Zweiteilchengleichungen für die Streuung von aus zwei Fermionen bestehenden Projektilen an einem korrelierten Vielteilchensystem herzuleiten.¹ Die Herleitung erfolgt hier am Beispiel der in Gleichung (3.3) definierten erweiterten Teilchen-Teilchen-Greensfunktion, ist jedoch etwas allgemeiner gehalten, indem sie von einem zunächst nicht näher spezifizierten, sogenannten Streupropagator ausgeht, der alleine über seine Eigenschaften definiert wird. Der Umweg über den Streupropagator läßt nicht nur deutlich werden, welche Eigenschaften der erweiterten Greensfunktionen für das optische Potential notwendig sind, sondern erlaubt auch die elegante Beschreibung beliebiger gebundener oder ungebundener Zustände des Zweiteilchenprojektils. Ich werde zeigen, daß die reduzible Selbstenergie des Streupropagators mit der T -Matrix der Streutheorie identifiziert werden kann. Im übrigen wird eine effektive Lippmann-Schwinger-Gleichung und eine der Schrödinger-Gleichung analoge Eigenwertgleichung für eine Zweiteilchen-Streumplitude mit optischem Potential hergeleitet. Das optische Potential ist dabei durch die (gewöhnliche, d. h. irreduzible) Selbstenergie des Streupropagators gegeben. Die Ergebnisse dieses Kapitels wurden in Referenz [33] veröffentlicht.

Mit den Zweiteilchen-Greensfunktionen des in dieser Arbeit untersuchten Typs kann man unmittelbar elastische Streuprozesse eines Zweiteilchenprojektils an einem Vielteilchentarget beschreiben. Elastisch soll in diesem Zusammenhang bedeuten, daß das

¹Eine frühere Arbeit über optische Zweiteilchenpotentiale im Zusammenhang mit Streuung von Deuteronen am Atomkern findet man in Referenz [76].

Target nach dem Streuprozeß in demselben Zustand vorzufinden ist, in dem es vorher präpariert wurde. In dem hier benutzten Zweiteilchenformalismus ist aber eine beliebige Zustandsänderung des Zweiteilchenprojektils vorgesehen, so z. B. auch das Auseinanderbrechen eines gebundenen Zustands. Somit können also auch spezielle inelastische Prozesse beschrieben werden. Der Einfachheit halber nehmen wir an, daß alle Teilchen ununterscheidbare Fermionen sind, obwohl eine Verallgemeinerung auf unterschiedliche Teilchensorten, z. B. zur Beschreibung des Positroniums, einfach durchgeführt werden können und die durchzuführenden Rechnungen in der Regel sogar vereinfachen.

7.1 Beschreibung in der Zeitdomäne

Zu Beginn des zu beschreibenden Streuprozesses befinde sich das Target in einem (nichtentarteten,) gebundenen Grundzustand $|\Psi_0^N\rangle$ mit N fermionischen Teilchen. Das Projektil mag im einfachsten Fall aus zwei (asymptotisch) freien Fermionen bestehen; d. h. der Zustand läßt sich schreiben als $a_p^\dagger a_q^\dagger |\text{vak}\rangle$. Dies ist ein Eigenzustand des Hamilton-Operators für freie Teilchen, der mit dem Hamilton-Operator nullter Ordnung H_0 identifiziert werden kann.

Die gesamte relevante Information über den Streuprozeß ist nun im Teilchen-Teilchen-Anteil $\Pi^{pp}(\omega)$ des bekannten Teilchen-Teilchen-Propagators („particle-particle propagator“) [77] enthalten:

$$\Pi_{rs,r's'}^{pp}(\omega) = \langle \Psi_0^N | a_s a_r \frac{1}{\omega - H + E_0^N} a_{r'}^\dagger a_{s'}^\dagger | \Psi_0^N \rangle. \quad (7.1)$$

Der im Teilchen-Teilchen-Propagator ebenfalls enthaltene Loch-Loch-Anteil $\Pi^{hh}(\omega)$ enthält keinerlei im Zusammenhang mit dem betrachteten Streuprozeß relevante Informationen. Die erweiterte Teilchen-Teilchen-Greensfunktion $\mathcal{G}_{rs,r's'}^{(pp)}(\omega)$ aus Gleichung (3.3) stellt in dem gleichen Sinne eine Erweiterung des herkömmlichen Teilchen-Teilchen-Propagators dar, wie die in Kapitel 4 diskutierte erweiterte Teilchen-Loch-Greensfunktion eine Erweiterung des Polarisierungspropagators ist [siehe z. B. Gleichung (4.22)].

Zur Beschreibung von Streuprozessen wird durch eine Formulierung in der Zeitdomäne eine größere Anschaulichkeit und auch konzeptionelle Klarheit erreicht als in der Energiedomäne. Dazu betrachten wir kurz die Fourier-Transformation der verwendeten Propagatoren in die Zeitdomäne. Dabei wird der Fourier-Transformation folgende Konvention zugrundegelegt:

$$f(t) := \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega}{2\pi} e^{-i\omega t} f(\omega). \quad (7.2)$$

In Übereinstimmung mit der üblichen Notation definiere ich

$$\begin{aligned}\mathcal{G}_{rs,r's'}(t,t') &:= \mathcal{G}_{rs,r's'}(t-t'), \\ \Pi_{rs,r's'}(t,t') &:= \Pi_{rs,r's'}(t-t').\end{aligned}$$

Einen expliziten Ausdruck für die erweiterte Teilchen-Teilchen-Greensfunktion $\mathcal{G}_{rs,r's'}^{(pp)}(t,t')$ findet man über einen zu Gleichung (4.22) analogen Ausdruck ausgehend von der Definition (3.3) für $\mathcal{G}_{rs,r's'}^{(pp)}(\omega)$. Entsprechend der Diskussion der erweiterten Greensfunktionen für reelle Argumente in Abschnitt 4.4 können wir die Zeitordnung der erweiterten Greensfunktionen durch die Wahl der Vorzeichen des infinitesimalen Parameters $i\eta$ für die einzelnen Komponenten jeweils frei wählen. Eine geeignete Wahl für das Zweiteilchen-Streuproblem besteht darin, den Teilchen-Teilchen-Anteil Π^{pp} für Zeiten $t > t'$ beitragen zu lassen, alle anderen Komponenten dagegen für Zeiten $t < t'$. Setzt man den sekundären Referenzzustand mit $|\varphi\rangle = |\text{vak}\rangle$ an, ergibt sich folgender Ausdruck:

$$\begin{aligned}\mathcal{G}_{rs,r's'}^{(pp)}(t,t') &= \Pi_{rs,r's'}^{pp}(t,t') - \Pi_{rs,r's'}^{hh}(t,t') \\ &+ \theta(t' - t) \left\{ \frac{1}{i} \langle \text{vak} | a_s(t) a_{s'}^\dagger(t') | \text{vak} \rangle \cdot \langle \Psi_0^N | a_{r'}^\dagger(t') a_r(t) | \Psi_0^N \rangle \right\} \\ &- \{r \longleftrightarrow s\} - \{r' \longleftrightarrow s'\} + \{r \longleftrightarrow s, r' \longleftrightarrow s'\}.\end{aligned}\quad (7.3)$$

Die Zeitdarstellung der Komponenten des Teilchen-Teilchen-Propagators $\Pi_{rs,r's'}^{pp}(t,t') - \Pi_{rs,r's'}^{hh}(t,t')$ lautet

$$\begin{aligned}\Pi_{rs,r's'}^{pp}(t,t') &= \frac{1}{i} \theta(t - t') \langle \Psi_0^N | a_r(t) a_s(t) a_{s'}^\dagger(t') a_{r'}^\dagger(t') | \Psi_0^N \rangle \\ \Pi_{rs,r's'}^{hh}(t,t') &= \frac{1}{i} \theta(t' - t) \langle \Psi_0^N | a_{s'}^\dagger(t') a_{r'}^\dagger(t') a_r(t) a_s(t) | \Psi_0^N \rangle.\end{aligned}\quad (7.4)$$

Die kanonischen Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren stehen hier im Heisenberg-Bild, das für einen beliebigen Operator A im Schrödinger-Bild folgendermaßen definiert ist:

$$A(t) = e^{iHt} A e^{-iHt}.\quad (7.5)$$

Die Heavysidesche Thetafunktion ist gemäß Gleichung (1.2) definiert. Die Zeitordnung, d. h. das Vorzeichen des Arguments der Thetafunktion wird wie üblich jeweils vom Vorzeichen des Parameters $i\eta$ geerbt [9]. Die Zeitordnung ist bei der Beschreibung von Streuprozessen in der Zeitdomäne wichtig, da durch sie die Randbedingungen kontrolliert werden. Für die algebraischen Eigenschaften ist die Zeitordnung allerdings

ohne Bedeutung. Die Dyson-Gleichung für die erweiterten Greensfunktionen liest sich daher unabhängig von der Zeitordnung

$$\begin{aligned} \mathcal{G}_{rs,r's'}(t,t') &= \mathcal{G}_{rs,r's'}^{(0)}(t,t') \\ &+ \sum_{\substack{pq \\ p'q'}} \int_{-\infty}^{\infty} dt_1 \int_{-\infty}^{\infty} dt_2 \mathcal{G}_{rs,pq}^{(0)}(t,t_1) \mathcal{S}_{pq,p'q'}(t_1,t_2) \mathcal{G}_{p'q',r's'}(t_2,t'). \end{aligned} \quad (7.6)$$

Die erweiterte Teilchen-Teilchen-Greensfunktion in nullter Ordnung lautet in der Zeitdomäne

$$\begin{aligned} \mathcal{G}_{rs,r's'}^{(pp)(0)}(t,t') &= (\delta_{rr'}\delta_{ss'} - \delta_{rs'}\delta_{sr'}) \frac{1}{i} e^{i(\varepsilon_r + \varepsilon_s)(t-t')} \\ &\times [\bar{n}_r \bar{n}_s \theta(t-t') - (1 - \bar{n}_r \bar{n}_s) \theta(t' - t)]. \end{aligned} \quad (7.7)$$

Solange der Parameter η nicht verschwindet, ist die Selbstenergie in der Zeitdomäne eindeutig definiert. Selbstverständlich wirkt sich die Zeitordnung der Greensfunktion auch auf die Selbstenergie aus; die Dyson-Gleichung (7.6) gilt aber in jedem Fall.

7.2 Streutheorie

Wir wollen nun zur Beschreibung eines allgemeineren Projektils übergehen. Der Zweiteilchenzustand $|K\rangle$ sei Eigenzustand des Hamilton-Operators H_p , der das freie Projektil (ohne Wechselwirkung mit dem Streutarget) beschreibt:

$$H_p |K\rangle = \mathcal{E}_K |K\rangle \quad (7.8)$$

$$|K\rangle := A_K^\dagger |\text{vak}\rangle \quad (7.9)$$

wobei A_K^\dagger der Erzeugungsoperator für das Projektil ist:

$$A_K^\dagger = \int dp dq \phi_K(p,q) a_p^\dagger a_q^\dagger. \quad (7.10)$$

Der kumulative Index K umfaßt alle Quantenzahlen, die nötig sind, um den Zweiteilchenzustand K mit Energie \mathcal{E}_K zu charakterisieren. Die Parameter p und q kennzeichnen Einteilchenquantenzahlen, die z. B. Impuls \mathbf{p} und Spin σ beinhalten, d. h. $p = (\mathbf{p}, \sigma)$. Da es bei der Beschreibung von Streuproblemen natürlicher erscheint, kontinuierliche Sätze von Quantenzahlen zu verwenden als diskrete Orbitale, wird in diesem Abschnitt von der bisherigen Notation abgewichen und Summen über Ein- und Zweiteilchenindizes durch Integrale ersetzt. Dies ist natürlich nur ein rein formaler Schritt, insbesondere da die Integrale auch weiterhin diskrete Summen enthalten, z. B. über

Spinindizes. Die Operatoren a_p^\dagger und a_q^\dagger erzeugen Einteilchenzustände mit den gegebenen Quantenzahlen. Die Größe $\phi_K(p, q)$ spielt die Rolle einer Zweiteilchen-Wellenfunktion.

Der einfache Fall eines Projektils, das aus zwei freien Teilchen besteht, ist als Spezialfall in der allgemeinen Behandlung enthalten. Der Hamilton-Operator H_p für das freie Projektil reduziert sich auf den Operator der kinetischen Energie und die Operatoren a_p^\dagger und a_q^\dagger können als Erzeuger für ebene Wellen gewählt werden. In diesem Fall kann die Wellenfunktion die Form

$$\phi_K(p, q) = \delta_{k_1 p} \delta_{k_2 q} \quad (7.11)$$

annehmen, wobei $K \equiv (k_1, k_2)$ gilt. Die im Folgenden zu entwickelnde Theorie wird für einen allgemeinen Projektilzustand ausgearbeitet, wobei es aber hilfreich sein wird, gelegentlich auf den einfacheren Fall der freien Projektilteilchen zurückzukommen.

Die wichtigste, theoretisch berechenbare Größe zur Beschreibung der Ergebnisse von Streuexperimenten ist die sogenannte **Streumatrix** oder kurz **S-Matrix**:

$$S(K \leftarrow K') = \langle \Psi_K^- | \Psi_{K'}^+ \rangle. \quad (7.12)$$

Wir möchten die elastische Streuung der Zweiteilchenzustände $|K\rangle$ beschreiben. Die S -Matrix gibt dann die Wahrscheinlichkeitsamplitude für die Streuung des Zweiteilchenprojektils $|K'\rangle$ am Targetzustand $|\Psi_0^N\rangle$ in den Projektilzustand $|K\rangle$ an, wobei das Target in dem Zustand $|\Psi_0^N\rangle$ verbleibt. Gleichung (7.12) definiert die S -Matrix als Skalarprodukt der sogenannten **stationären Streuzustände**:

$$|\Psi_K^\pm\rangle = \lim_{t \rightarrow \mp\infty} A_K^\dagger(t) |\Psi_0^N\rangle e^{-i\mathcal{E}_K t}. \quad (7.13)$$

Der Erzeugungsoperator für das Projektil A_K^\dagger steht hier in dem in Gleichung (7.5) definierten Heisenberg-Bild. Die stationären Streuzustände können als Zustände im Heisenberg-Bild aufgefaßt werden, die sich asymptotisch in der fernen Vergangenheit bzw. Zukunft wie ein freies Projektil $|K\rangle$ und Target $|\Psi_0^N\rangle$ ohne Wechselwirkung verhalten.

Streng genommen konvergiert der Grenzwert in Gleichung (7.13) nicht im üblichen Sinn und sollte als Abelscher Limes [78] verstanden werden:

$$|\Psi_K^\pm\rangle = \lim_{\varepsilon \searrow 0} \int_0^{\mp\infty} d\tau e^{\pm\varepsilon\tau} A_K^\dagger(\tau) |\Psi_0^N\rangle e^{-i\mathcal{E}_K \tau}. \quad (7.14)$$

Eine derartige Beschreibung von Streuzuständen geht auf Gell-Mann und Goldberger [79] zurück. Im Folgenden wird diese Beschreibung mit dem Abelschen Limes ohne weiteren Hinweis immer dort verwendet, wo sie angebracht ist.

Für die S -Matrix findet man nun

$$S(K \leftarrow K') = \lim_{\substack{t \rightarrow \infty \\ t' \rightarrow -\infty}} e^{i\mathcal{E}_K t} \langle \Psi_0^N | A_K(t) A_{K'}^\dagger(t') | \Psi_0^N \rangle e^{-i\mathcal{E}_{K'} t'}. \quad (7.15)$$

Benutzt man die Definition (7.10) des Erzeugungsoperators A_K^\dagger für das Zweiteilchenprojektil, so läßt sich die S -Matrix folgendermaßen umformen:

$$S(K \leftarrow K') = \lim_{\substack{t \rightarrow \infty \\ t' \rightarrow -\infty}} e^{i(\mathcal{E}_K t - \mathcal{E}_{K'} t')} \int dp dq dp' dq' \\ \times \phi_K^*(p, q) \langle \Psi_0^N | a_q(t) a_p(t) a_{p'}^\dagger(t') a_{q'}^\dagger(t') | \Psi_0^N \rangle \phi_{K'}(p', q') \quad (7.16)$$

$$= \lim_{\substack{t \rightarrow \infty \\ t' \rightarrow -\infty}} e^{i(\mathcal{E}_K t - \mathcal{E}_{K'} t')} \int dp dq dp' dq' \\ \times \phi_K^*(p, q) \Pi_{pq, p' q'}^{pp}(t, t') \phi_{K'}(p', q'). \quad (7.17)$$

Das letzte Gleichheitszeichen folgt aus der Definition (7.1) des Propagators $\Pi^{pp}(\omega)$ in der Zeitdomäne. Gleichung (7.17) zeigt, daß der Teilchen-Teilchen-Anteil $\Pi^{pp}(\omega)$ des Teilchen-Teilchen-Propagators die gesamte relevante Information über den Streuprozess enthält. Offensichtlich kann man $\Pi^{pp}(\omega)$ durch die erweiterte Teilchen-Teilchen-Greensfunktion $\mathcal{G}^{(pp)}(\omega)$ oder auch durch den Teilchen-Teilchen-Propagator ersetzen, wenn die Zeitordnung der zusätzlichen Komponenten entsprechend gewählt ist, da die Zeitrichtung $t > t'$ in Gleichung (7.17) vorgegeben ist.

7.3 Allgemeine Bedingungen an den Streupropagator

Wie schon früher angemerkt, soll dieses Kapitel im Wesentlichen zeigen, wie die erweiterte Zweiteilchen-Greensfunktion benutzt werden kann, um das Vielteilchen-Streuproblem auf effektive Zweiteilchen-Streugleichungen zu reduzieren. Die im folgenden gegebene Herleitung beruht aber nur auf wenigen fundamentalen Eigenschaften dieser Greensfunktionen. Die wesentlichen Voraussetzungen für die Herleitung von effektiven Streugleichungen mit einem gutartigen optischen Potential sind, daß die benutzte Greensfunktion den Propagator $\Pi^{pp}(\omega)$ (bzw. den einfachsten, die physikalische Situation beschreibenden Propagator) enthält und die Dyson-Gleichung erfüllt. Da man möglicherweise andere Greensfunktionen als die vorgestellten erweiterten Greensfunktionen mit den geforderten Eigenschaften finden kann oder die gegebene Herleitung auf andere physikalische Situationen (z. B. Excitonenprobleme als Teilchen-Loch-Streuung)

übertragen können möchte, soll das Symbol $\tilde{\mathcal{G}}_{K,K'}(t, t')$ für den sogenannten **Streupropagator** eingeführt werden, der durch die weiter unten beschriebenen Eigenschaften charakterisiert wird. Der Einfachheit halber wird dieser Propagator mit Zweiteilchenquantenzahlen wie K und K' indiziert, welche die Paare von Einteilchenindizes ersetzen. Zwischen den beiden Möglichkeiten, die Zweiteilchen-Greensfunktionen zu indizieren, vermittelt eine Transformation, die durch (einen vollständigen Satz von) Zweiteilchen-Wellenfunktionen $\phi_K(p, q)$ wie in Gleichung (7.10) gegeben ist.

Im Folgenden sollen die **benötigten Eigenschaften für den Streupropagator** explizit genannt werden.

- (i) Für Zeiten $t > t'$ reduziert sich der Streupropagator auf den transformierten Teilchen-Teilchen-Anteil $\Pi^{pp}(\omega)$ des Teilchen-Teilchen-Propagators:

$$i \tilde{\mathcal{G}}_{K,K'}(t, t') = \langle \Psi_0^N | A_K(t) A_{K'}^\dagger(t') | \Psi_0^N \rangle \quad \text{für } t > t' \quad (7.18)$$

Diese Bedingung erlaubt die Verknüpfung der S -Matrix aus Gleichung (7.15) für die S -Matrix mit dem Streupropagator. Die zweite Bedingung verlangt die wichtigste neue Eigenschaft der erweiterten Zweiteilchenpropagatoren:

- (ii) Der Streupropagator erfüllt eine Dyson-Gleichung:

$$\begin{aligned} \tilde{\mathcal{G}}_{K,K'}(t, t') &= \tilde{\mathcal{G}}_{K,K'}^{(p)}(t, t') \\ &+ \int dK_1 dK_2 dt_1 dt_2 \tilde{\mathcal{G}}_{K,K_1}^{(p)}(t, t_1) \tilde{\mathcal{S}}_{K_1,K_2}(t_1, t_2) \tilde{\mathcal{G}}_{K_2,K'}(t_2, t'). \end{aligned} \quad (7.19)$$

Hier erscheint der Propagator $\tilde{\mathcal{G}}^{(p)}$, der das freie Projektil beschreibt:

$$i \tilde{\mathcal{G}}_{K,K'}^{(p)}(t, t') = \theta(t - t') \delta_{K,K'} e^{i\mathcal{E}_K(t-t')}, \quad (7.20)$$

wobei K oder K' einer Teilmenge von Zweiteilchenquantenzahlen angehören, mit der die möglichen Projektilzustände beschrieben werden.

Die Integrale über K_i in Gleichung (7.19) laufen über den gesamten Zweiteilchenraum. Die Deltafunktion $\delta_{K,K'}$ steht für eine geeignete Normierungsbedingung. Die tatsächliche Form dieser Bedingung hängt von dem benutzten Satz an Zweiteilchenquantenzahlen ab. Im Beispiel zweier freier Projektilteilchen lautet die Normierungsbedingung

$$\delta_{K,K'} = \delta_{k_1 k'_1} \delta_{k_2 k'_2} - \delta_{k_1 k'_2} \delta_{k_2 k'_1}. \quad (7.21)$$

Der antisymmetrische zweite Term auf der rechten Seite trägt der Ununterscheidbarkeit der fermionischen Komponententeilchen des Projektils Rechnung. Im Falle eines gebundenen Zustands als Projektil kann der Index K andererseits eine interne Quantenzahl

n des Projektils mit einem Wellenvektor des Massenschwerpunkts \vec{k} zusammenfassen und eine zugehörige Delta-Funktion lautet

$$\delta_{K,K'} = \delta_{nn'} \delta_{\vec{k}\vec{k}'}. \quad (7.22)$$

Die dritte Bedingung besitzt einen eher unbedeutenden, technischen Grund. Die in der Zeitdomäne definierten Greensfunktionen, die von zwei Zeitvariable abhängen, lassen sich in der Regel auch als Funktion der Zeitdifferenz auffassen, wenn die totale Energie des betrachteten Systems erhalten bleibt. Dementsprechend wird gefordert:

- (iii) Als Konsequenz der Energieerhaltung sollen die Funktion $\tilde{\mathcal{G}}$ und die anderen Funktionen, die in der Dyson-Gleichung (7.19) vorkommen, nur von der Zeitdifferenz $t - t'$ abhängen.

Man sieht leicht, daß diese Bedingungen von der erweiterten Teilchen-Teilchen-Greensfunktion $\mathcal{G}_{k_1 k_2, k'_1 k'_2}^{(pp)}(t, t')$ aus Gleichung (7.3) erfüllt wird, wenn das Projektil aus zwei asymptotisch freien Teilchen besteht und dementsprechend $K \equiv (k_1, k_2)$ gilt. Die Greensfunktion nullter Ordnung $\mathcal{G}_{k_1 k_2, k'_1 k'_2}^{(pp)(0)}(t, t')$ aus Gleichung (7.7) kann dann mit dem Propagator für das freie Projektil $\tilde{\mathcal{G}}_{K,K'}^{(p)}(t, t')$ identifiziert werden.

Im allgemeineren Fall eines Projektils, das sich in einem beliebigen, möglicherweise gebundenen Zweiteilchenzustand befindet, erfüllt die transformierte Funktion

$$\tilde{\mathcal{G}}_{K,K'}(t, t') := \int dp dq dp' dq' \phi_K^*(p, q) \mathcal{G}_{pq, p'q'}(t, t') \phi_{K'}(p', q') \quad (7.23)$$

die Bedingungen. Falls der Projektilzustand $|K\rangle$ keine Slater-Determinante ist und daher auch kein Eigenzustand eines Einteilchenoperators, was normalerweise für gebundene Zweiteilchenprojekte der Fall ist, muß man noch Vorsicht walten lassen. Da der in der Vielteilchen-Störungstheorie verwendete Hamilton-Operator nullter Ordnung H_0 ein Einteilchenoperator sein muß, wird sich der Propagator des freien Projektils $\tilde{\mathcal{G}}^{(p)}(t, t')$ aus Gleichung (7.20) normalerweise von der erweiterten Greensfunktion nullter Ordnung $\mathcal{G}^{(pp)(0)}(t, t')$ sowohl in den Phasen wie auch in dem Satz der Quantenzahlen, die diesen Propagator diagonalisieren, unterscheiden. Dies stellt aber kein wirkliches Problem dar, da die Dyson-Gleichung (7.6) für \mathcal{G} auch problemlos so umgeschrieben werden kann, daß $\mathcal{G}^{(0)}$ durch den Projektilpropagator $\tilde{\mathcal{G}}^{(p)}$ ersetzt wird. Diese Prozedur beinhaltet eine triviale Renormierung des energieunabhängigen (statischen) Teils der Selbstenergie $\underline{\underline{\mathcal{S}}}(\omega)$, die sich aus Gleichung (3.17) ergibt.

Falls auch für echte Zweiteilchen-Projektilzustände die Verbindung zur Störungstheorie in dem Sinn gewahrt bleiben soll, daß $\tilde{\mathcal{G}}^{(p)}$ die nullte Ordnung von $\tilde{\mathcal{G}}$ darstellt, muß ein Weg gefunden werden, den Projektil-Hamilton-Operator H_p , der primär

einen Operator im Zweiteilchen-Hilbert-Raum darstellt, in den Fockraum-Hamilton-Operator nullter Ordnung H_0 einzuschließen. Man muß dann dafür sorgen, daß der Zustand $|K\rangle$ des freien Projektils orthogonal zum Grundzustand des Targets in nullter Ordnung, der Slater-Determinante $|\Phi_0^N\rangle$, ist, damit beide Zustände Eigenzustände eines neu zu konstruierenden Operators \tilde{H}_0 sein können. Dies kann man z. B. erreichen, indem man den Projekttilzustand nur aus virtuellen (Hartree-Fock-) Orbitalen konstruiert, wie es in Referenz [76] beschrieben wird.

7.4 Optisches Potential und Bezug zur T -Matrix

Unter Benutzung der ersten geforderten Eigenschaft (7.18) können wir nun mit Hilfe von Gleichung (7.15) die S -Matrix durch den Streupropagator ausdrücken:

$$S(K \leftarrow K') = \lim_{\substack{t \rightarrow \infty \\ t' \rightarrow -\infty}} i \tilde{\mathcal{G}}_{K,K'}(t, t') e^{i(\mathcal{E}_K t - \mathcal{E}_{K'} t')}. \quad (7.24)$$

Um die Verbindung mit der populären T -Matrix-Beschreibung der Streutheorie herzustellen, schreiben wir die Dyson-Gleichung (7.19) um, indem wir die sogenannte **reduzible Selbstenergie** oder T -Matrix der Greensfunktion $\tilde{\mathcal{T}}_{K,K'}(t, t')$ einführen:

$$\begin{aligned} \underline{\tilde{\mathcal{G}}} &= \underline{\tilde{\mathcal{G}}}^{(p)} + \underline{\tilde{\mathcal{G}}}^{(p)} \underline{\tilde{\mathcal{T}}} \underline{\tilde{\mathcal{G}}}^{(p)} \\ \underline{\tilde{\mathcal{T}}} &= \underline{\tilde{\mathcal{S}}} + \underline{\tilde{\mathcal{S}}} \underline{\tilde{\mathcal{G}}}^{(p)} \underline{\tilde{\mathcal{T}}} \end{aligned} \quad (7.25)$$

In der hier benutzten Kurznotation sind Größen wie $\underline{\tilde{\mathcal{G}}}$ „Matrizen“ mit den Paaren (K, t) und (K', t') als Indizes. Das Matrixprodukt beinhaltet dabei die Integration über alle inneren Indizes, d. h. über die Zweiteilchen-Quantenzahlen und die Zeitvariable. Zum Beispiel gilt:

$$\begin{aligned} \left[\underline{\tilde{\mathcal{G}}}^{(p)} \underline{\tilde{\mathcal{T}}} \underline{\tilde{\mathcal{G}}}^{(p)} \right]_{(K,t)(K',t')} &= \\ \int dK_1 dK_2 dt_1 dt_2 \tilde{\mathcal{G}}_{K,K_1}^{(p)}(t, t_1) \tilde{\mathcal{T}}_{K_1,K_2}(t_1, t_2) \tilde{\mathcal{G}}_{K_2,K'}^{(p)}(t_2, t'). \end{aligned} \quad (7.26)$$

Wie man leicht durch Einsetzen von (7.25) in den Ausdruck (7.24) für die S -Matrix unter Benutzung der Eigenschaft (i) sieht, gilt

$$S(K \leftarrow K') = \delta_{KK'} - 2\pi i \tilde{\mathcal{T}}_{K,K'}(\mathcal{E}_K) \delta(\mathcal{E}_K - \mathcal{E}_{K'}). \quad (7.27)$$

Die Größe $\tilde{\mathcal{T}}_{K,K'}(\mathcal{E}_K)$ bezeichnet hier die Fourier-Transformierte der reduzierbaren Selbstenergie $\tilde{\mathcal{T}}_{K,K'}(t, t')$ bei der Energie \mathcal{E}_K . Die Fourier-Transformation der reduzierbaren

Selbstenergie $\underline{\tilde{T}}$ auf eine einzelne Energievariable ist möglich, da $\underline{\tilde{T}}$ nur Funktion der Zeitdifferenz ist, was aus der Eigenschaft (iii) folgt.

Gleichung (7.27) erlaubt nun, die reduzierbare Selbstenergie $\tilde{T}_{K,K'}(\mathcal{E}_K)$ mit der sogenannten „on-shell“- T -Matrix $t(K \leftarrow K')$ der Streutheorie [80] zu identifizieren, die folgendermaßen definiert wird:

$$S(K \leftarrow K') = \delta_{KK'} - 2\pi i \delta(\mathcal{E}_K - \mathcal{E}_{K'}) t(K \leftarrow K'). \quad (7.28)$$

Damit ist nun die Verbindung zwischen der Zweiteilchen-Greensfunktion $\tilde{\mathcal{G}}$ und den effektiven Zweiteilchengrößen der Streutheorie, nämlich der S - und der T -Matrix hergestellt. In Gleichung (7.25) übernimmt die Selbstenergie $\tilde{\mathcal{S}}$ die Rolle des Streupotentials und kann daher mit dem optischen Potential für Zweiteilchenstreuung identifiziert werden. Im analogen Fall der Einteilchenstreuung am korrelierten Vielteilchentarget übernimmt die Einteilchen-Greensfunktion $\underline{\mathcal{G}}(t, t')$ die Rolle des Streupropagators. In diesem Zusammenhang sind auch die in den Referenzen [10, 55] gegebenen Herleitungen für Einteilchenstreuung mit dem optischen Potential der Einteilchen-Greensfunktion von Interesse.

7.5 Eine effektive Lippmann-Schwinger-Gleichung

Die Analogie zur Einteilchenstreuung soll nun weitergeführt und effektive Streugleichungen hergeleitet werden. Dazu definiere ich zunächst Streuamplituden, welche die Rolle von effektiven Zweiteilchen-Wellenfunktionen einnehmen werden:

$$f^{K'+}(K, t) := \langle \Psi_0^N | A_K(t) | \Psi_{K'}^+ \rangle. \quad (7.29)$$

Diese Amplituden enthalten schon die gesamte für den Streuprozess relevante Information, da man die S -Matrix durch

$$S(K \leftarrow K') = \lim_{t \rightarrow \infty} e^{i\mathcal{E}_K t} f^{K'+}(K, t) \quad (7.30)$$

ausdrücken kann. Die Beziehung zur Greensfunktion erhält man unter Verwendung von (7.18):

$$f^{K'+}(K, t) = \lim_{t' \rightarrow -\infty} i \tilde{\mathcal{G}}_{K,K'}(t, t') e^{-i\mathcal{E}_{K'} t'}. \quad (7.31)$$

Die Zeitabhängigkeit ihrer Streuamplituden läßt sich aus der Definition berechnen, wenn man berücksichtigt, daß $|\Psi_0^N\rangle$ und $|\Psi_{K'}^+\rangle$ Eigenfunktionen des Hamilton-Operators sind:

$$f^{K'+}(K, t) = \langle \Psi_0^N | A_K(t) | \Psi_{K'}^+ \rangle$$

$$\begin{aligned}
&= \langle \Psi_0^N | e^{iHt} A_K e^{-iHt} | \Psi_{K'}^+ \rangle \\
&= e^{-i\mathcal{E}_{K'}t} f^{K'+}(K).
\end{aligned} \tag{7.32}$$

Das letzte Gleichheitszeichen definiert die **zeitunabhängige Streuamplitude**. Für sie gilt:

$$f^{K'+}(K) = e^{i\mathcal{E}_{K'}t} f^{K'+}(K, t) \tag{7.33}$$

$$= \langle \Psi_0^N | A_K | \Psi_{K'}^+ \rangle. \tag{7.34}$$

Man kann nun die Dyson-Gleichung für $\tilde{\mathcal{G}}$ ausnutzen, um eine effektive Lippmann-Schwinger-Gleichung für die zeitunabhängige Streuamplitude $f^{K'+}(K)$ herzuleiten. Setzt man die Dyson-Gleichung (7.19) in Gleichung (7.31) ein und benutzt Gleichung (7.33), dann gelangt man nach einigen einfachen Manipulationen zu den folgenden Gleichungen:

$$\begin{aligned}
f^{K'+}(K) &= \lim_{t' \rightarrow -\infty} i e^{i\mathcal{E}_{K'}t} \tilde{\mathcal{G}}_{K, K'}(t, t') e^{-i\mathcal{E}_{K'}t'} \\
&= \delta_{KK'} + \lim_{t' \rightarrow -\infty} i \int dK_1 dK_2 dt_1 dt_2 \times \\
&\quad e^{i\mathcal{E}_{K'}t} \tilde{\mathcal{G}}_{K, K_1}^{(p)}(t, t_1) \tilde{\mathcal{S}}_{K_1, K_2}(t_1, t_2) \tilde{\mathcal{G}}_{K_2, K'}(t_2, t') e^{-i\mathcal{E}_{K'}t'}
\end{aligned} \tag{7.35}$$

Ausführen der Zeitintegration unter Ausnutzung von Eigenschaft (iii) des Streupropagators führt zur gewünschten Arbeitsgleichung für die zeitunabhängige Streuamplitude:

$$f^{K'+}(K) = \delta_{KK'} + \int dK_1 dK_2 \tilde{\mathcal{G}}_{K, K_1}^{(p)}(\mathcal{E}_{K'}) \tilde{\mathcal{S}}_{K_1, K_2}(\mathcal{E}_{K'}) f^{K'+}(K_2). \tag{7.36}$$

Diese Integralgleichung kann benutzt werden, um die Streuamplitude z. B. iterativ auszurechnen, wenn die Selbstenergie $\underline{\underline{\tilde{\mathcal{S}}}}(\omega)$ bekannt ist. Gleichung (7.36) steht in starker Analogie zur Lippmann-Schwinger-Gleichung der herkömmlichen Streutheorie. Die Selbstenergie steht hier an Stelle des Potentials. Damit wurde also eine exakte Beschreibung unseres vorgegebenen Vielteilchen-Streuproblems in einem optischen Modell hergeleitet: Das ursprüngliche $(N + 2)$ -Teilchen-Problem wurde reduziert auf das Problem der Streuung von zwei Teilchen an einem optischen Potential. Das durch die Selbstenergie $\underline{\underline{\tilde{\mathcal{S}}}}(\omega)$ realisierte optische Potential ist im allgemeinen energieabhängig, nichtlokal und möglicherweise komplex und berücksichtigt vollständig die Korrelation innerhalb des Targets wie auch die Wechselwirkung zwischen dem Target und den Projektil-Teilchen. Wie bereits in Abschnitt 5.1 für die Selbstenergie der erweiterten Teilchen-Loch-Greensfunktion gezeigt wurde, wird die Selbstenergie energieunabhängig und nahezu trivial für Systeme, bei denen nur Wechselwirkungen mit Einteilchenpotentialen und keine echten Zweiteilchenkräfte eine Rolle spielen.

Diese Formulierung der Zweiteilchenstreuung entwickelt sich also in vollständiger Analogie zur elastischen Streuung eines Fermions an einem Vielteilchentarget. Dort übernimmt die Selbstenergie $\underline{\Sigma}(\omega)$ der Einteilchen-Greensfunktion die Rolle des optischen Potentials [10, 24, 55, 81], das für Einteilchenpotentiale unabhängig von der Energie wird.

7.6 Eine Zweiteilchen-Eigenwertgleichung

In der herkömmlichen Streutheorie stellt die Lippmann-Schwinger-Integralgleichung eine Alternative zu Schrödingers Eigenwertgleichung dar. Man kann folglich erwarten, daß es durch eine Beschreibung im Rahmen eines optischen Modells ebenfalls möglich ist, eine effektive Eigenwertgleichung für die Streuamplituden zu formulieren. Multipliziert man die Integralgleichung (7.36) mit der Energiedifferenz $(\mathcal{E}_{K'} - \mathcal{E}_K)$, erhält man durch Fourier-Transformation der Gleichung (7.20) die gewünschte Gleichung:

$$(\mathcal{E}_K - \mathcal{E}_{K'}) f^{K'+}(K) + \int dK_2 \tilde{\mathcal{S}}_{K,K_2}(\mathcal{E}_{K'}) f^{K'+}(K_2) = 0 \quad (7.37)$$

Dies ist eine Eigenwertgleichung im Hilbert-Raum für zwei Teilchen. Sie wurde in einer Basis von Zweiteilchen-Wellenfunktionen formuliert, die den in Abschnitt 7.2 definierten Hamilton-Operator für das freie Projektil H_p diagonalisieren. Führt man H_p wieder ein und wechselt von der Darstellung in Quantenzahlen zur abstrakten Dirac-Schreibweise, kann man Gleichung (7.36) folgendermaßen umschreiben:

$$\{H_p + \mathcal{S}(\mathcal{E}_{K'})\} |f^{K'+}\rangle = \mathcal{E}_{K'} |f^{K'+}\rangle. \quad (7.38)$$

Die effektiven Streuzustände $|f^{K'+}\rangle$ sind die abstrakten Vektoren der über die Zustände der freien Projektilteilchen $|K\rangle$ aus Gleichung (7.9) gewonnenen Zweiteilchen-Streuamplituden

$$\langle K | f^{K'+}\rangle = f^{K'+}(K). \quad (7.39)$$

Der Operator $\mathcal{S}(\mathcal{E}_{K'})$ wird über seine Matrixelemente definiert:

$$\langle K_1 | \mathcal{S}(\omega) | K_2 \rangle = \tilde{\mathcal{S}}_{K_1, K_2}(\omega). \quad (7.40)$$

Die Greensfunktion $\tilde{\mathcal{G}}_{K_1, K_2}(\omega)$ läßt sich nun interpretieren als eine Darstellung der Resolvente $\mathcal{G}(\omega)$, die folgende Operatoridentität im Zweiteilchenraum erfüllt:

$$\{H_p + \mathcal{S}(\omega) - \omega\} \mathcal{G}(\omega) \equiv \mathbf{id}. \quad (7.41)$$

Hier drückt sich also aus, daß der Streupropagator, der ja durch eine erweiterte Zweiteilchen-Greensfunktion realisiert wird, die Resolvente des für die Zweiteilchenstreuung zutreffenden effektiven und energieabhängigen Hamilton-Operators ist.

Ich möchte an dieser Stelle noch kurz auf eine ältere Arbeit von Junkin und Villars aus dem Jahr 1967 eingehen, in der auch schon ein optisches Potential für Zweiteilchenstreuung beschrieben wird [76]. In dieser Arbeit wird ein optisches Potential ausgehend von dem Teilchen-Teilchen-Anteil $\Pi^{pp}(\omega)$ des Teilchen-Teilchen-Propagators aus Gleichung (7.1) ohne Erweiterungen konstruiert. Formal läßt sich ein effektiver Zweiteilchen-Hamilton-Operator auch durch Inversion dieses Propagators definieren. Der so definierte energieabhängige Zweiteilchenoperator enthält allerdings einen linear mit der Energievariablen ω anwachsenden Term, der bei großen Energien divergiert, wie im analogen Fall der Einteilchenstreuung von Capuzzi und Mahaux angemerkt wurde [27]. Um diese Divergenz zu umgehen, müssen Junkin und Villars das Projektilteilchen so einschränken, daß es nur aus virtuellen Hartree-Fock-Orbitalen aufgebaut sein kann. Sie entwickeln dann das optische Potential in den Potenzen einer Restwechselwirkung, die keine Streuung zwischen unbesetzten Orbitalen erlaubt. Das in dieser Arbeit vorgestellte optische Potential für Zweiteilchenstreuung erscheint vom konzeptionellen Standpunkt aus betrachtet befriedigender, da keine Beschränkungen des Zweiteilchen-(Projektil-)Raums nötig sind. Generell wird nicht zwischen besetzten und unbesetzten Orbitalen unterschieden. Auch das in Abschnitt 5.1 besprochene Verhalten der erweiterten Zweiteilchen-Greensfunktionen gegenüber Einteilchenpotentialen bietet einen Kontrast zwischen beiden Vorgehensweisen. Während die erweiterten Zweiteilchen-Greensfunktionen Einteilchenpotentiale schon in erster Ordnung exakt berücksichtigen, führt der Ansatz von Junkin und Villars zu einer unendlichen Reihe.

Zusammenfassend können wir nun folgendes vermerken: Ausgehend von einem beliebigen Propagator sind es die Eigenschaften (i), (ii) und (iii) aus Abschnitt 7.3, die zu den zuletzt besprochenen effektiven Streugleichungen führen. Der Nutzen dieser Gleichungen für die näherungsweise Berechnung von Streuparametern ergibt sich aus den Eigenschaften der Selbstenergie. Wie an verschiedenen Stellen schon gezeigt wurde, besitzen die Selbstenergien der erweiterten Zweiteilchen-Greensfunktionen eine gutartige, zur Einteilchen-Greensfunktion analoge analytische Struktur und verhalten sich sinnvoll gegenüber Einteilchenpotentialen. Aus diesen Gründen stellen die erweiterten Zweiteilchen-Greensfunktionen ein nützliches Werkzeug für Zweiteilchenstreuung dar. Im folgenden Kapitel soll nun der statische Anteil des optischen Potentials für Zweiteilchenstreuung weitergehend analysiert werden.

Kapitel 8

Eigenschaften der statischen Streupotentiale

In diesem Kapitel soll die statische Selbstenergie der erweiterten Zweiteilchen-Greensfunktionen in ihrer Funktion als statisches Streupotential weiter untersucht werden. Da das optische Potential für ein gegebenes Streuproblem nicht eindeutig bestimmt ist [27], erscheint es sinnvoll, das hergeleitete optische Potential vom formalen, praktischen und intuitiven Standpunkt aus kritisch zu beurteilen. Man kann dabei eine nützliche Analogie zum etablierten optischen Potential für Einteilchenstreuung aus der Einteilchen-Greensfunktion ziehen. Ich beginne daher mit einer Betrachtung der Einteilchenstreuung und vergleiche dabei die alternativen Beschreibungen über die Greensfunktion und das optische Potential von Feshbach. Die eingehende Diskussion der Einteilchenpotentiale wird dann hilfreich sein, einzelne Terme der Teilchen-Teilchen-Selbstenergie zu identifizieren. Die Betrachtung eines Coulomb-wechselwirkenden Systems in Ortsraumdarstellung erlaubt es, die wichtigsten Terme im energieunabhängigen Teil des optischen Potentials zu interpretieren. Schließlich soll die Interpretation der statischen Selbstenergie als Streupotential auch auf die Teilchen-Loch-Selbstenergie übertragen werden. Die in diesem Kapitel vorgestellten Betrachtungen basieren auf Referenz [34].

8.1 Optische Potentiale für Einteilchenstreuung

Wir betrachten im Folgenden die physikalische Situation der Streuung von einem einzelnen Teilchen an einem N -Teilchen-Target, das sich im gebundenen Grundzustand $|\Psi_0^N\rangle$ befindet. Alle Teilchen sind ununterscheidbare Fermionen und wir betrachten nur

den elastischen Streukanal, also die Streuereignisse, bei denen das Target sich auch nach dem Streuprozeß wieder im Grundzustand $|\Psi_0^N\rangle$ befindet. Die Einflüsse der Wechselwirkung des Projektilteilchens mit dem Vielteilchentarget können durch ein optisches Potential berücksichtigt werden [82]. Wie schon in der Einleitung angemerkt wurde, ist das optische Potential hier ein energieabhängiger, nichtlokaler Operator im Einteilchenraum, der es erlaubt durch Lösung von Einteilchen-Streugleichungen die Effekte des Vielteilchentargets exakt zu berücksichtigen. Falls inelastische Streuung energetisch möglich ist, wird das optische Potential zu einem nichthermiteschen Operator, der den Verlust von Streuamplitude in inelastische Kanäle beschreiben kann.

8.1.1 Das optische Potential der Einteilchen-Greensfunktion

Von Bell und Squires [24] wurde gezeigt, daß die Selbstenergie $\underline{\underline{\Sigma}}(\omega)$ der Einteilchen-Greensfunktion ein exaktes optisches Potential für elastische Einteilchenstreuung darstellt. Traditionell wird die Selbstenergie durch eine unendliche Summation irreduzibler Diagramme aus der Feynman-Dyson-Störungsentwicklung der Einteilchen-Greensfunktion definiert [9]. Die algebraische Herleitung der Dyson-Gleichung und die entsprechende Definition der Selbstenergie [37,38] lieferten die Motivation zur Entwicklung der erweiterten Zweiteilchen-Greensfunktionen und wurden in Kapitel 1 ausführlich besprochen.

Ähnlich wie bei den erweiterten Zweiteilchen-Greensfunktionen kann auch die Einteilchen-Greensfunktion als Resolvente eines energieabhängigen effektiven Hamiltonoperators im Einteilchenraum verstanden werden [siehe Gleichung (1.24)]:

$$\underline{\underline{G}}(\omega) = \frac{1}{\omega \underline{\underline{1}} - \underline{\underline{H}}_{aa}^{(G)(0)} - \underline{\underline{\Sigma}}(\omega)}. \quad (8.1)$$

Betrachten wir nun den statischen, d. h. energieunabhängigen Teil des optischen Hamilton-Operators der Einteilchen-Greensfunktion:

$$\mathcal{R}_{pq}^{(G)} := \left[\underline{\underline{H}}_{aa}^{(G)(0)} \right]_{pq} + \Sigma_{pq}(\infty) = \langle \Psi_0^N | \left[a_p, \left[H, a_q^\dagger \right]_- \right]_+ | \Psi_0^N \rangle. \quad (8.2)$$

Die Kommutatoren der Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren mit dem Hamilton-Operator H aus (1.19), (1.20) und (4.1) – (4.3) sind leicht auszuwerten. Wir erhalten den Ausdruck

$$\mathcal{R}_{pq}^{(G)} = \varepsilon_p \delta_{pq} + v_{pq} + \mathcal{V}_{pq}^{(G)} \quad (8.3)$$

für den statischen Anteil des effektiven Hamilton-Operators der Einteilchen-Greensfunktion. Die ersten beiden Terme auf der rechten Seite sind leicht als

Auswirkungen des Einteilchen-Anteils des Hamilton-Operators wie die kinetische Energie und externe Kräfte auf das Projektilteilchen zu interpretieren. Der dritte Term

$$\begin{aligned}\mathcal{V}_{pq}^{(G)} &= \langle \Psi_0^N | \left[a_p \left[V, a_q^\dagger \right]_- \right]_+ | \Psi_0^N \rangle \\ &= \sum_{kl} V_{pk[ql]} \rho_{lk}\end{aligned}\quad (8.4)$$

beschreibt die Zweiteilchenwechselwirkungen zwischen dem Projektil und den Target-Teilchen. Die Einteilchendichte ρ_{ij} ist folgendermaßen definiert:

$$\rho_{ij} = \langle \Psi_0^N | a_j^\dagger a_i | \Psi_0^N \rangle. \quad (8.5)$$

Der Wechselwirkungsteil der statischen Selbstenergie wird anschaulich zugänglicher, wenn man ein lokales Wechselwirkungspotential berücksichtigt und die Formeln in die Ortsraumdarstellung überträgt. Wir betrachten im folgenden Coulombwechselwirkende Elektronen, bei denen das Wechselwirkungsmatrixelement im Ortsraum

$$V_{r_1 r_2 r'_1 r'_2} = \frac{\delta_{r_1 r'_1} \delta_{r_2 r'_2}}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \quad (8.6)$$

lautet. Die Indizes $r = (\mathbf{r}, \sigma)$ sind aus einem Ortsvektor \mathbf{r} und einem Spin-Anteil σ zusammengesetzt. Die zutreffende Delta-Funktion lautet hier $\delta_{rr'} := \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \delta_{\sigma\sigma'}$.

In der Ortsraumdarstellung lautet der Wechselwirkungsanteil der statischen Selbstenergie (oder des energieunabhängigen Anteils des optischen Hamilton-Operators der Einteilchen-Greensfunktion)

$$\mathcal{V}_{rr'}^{(G)} = \delta_{rr'} \int d\mathbf{r}_1 \frac{\rho_{r_1}}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_1|} - \frac{\rho_{rr'}}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}, \quad (8.7)$$

wobei die Integration hier über den dreidimensionalen Konfigurationsraum läuft und zusätzlich eine Summation über die Spinindizes beinhaltet. Die Größe $\rho_r = \rho_{rr}$ bezeichnet den diagonalen Anteil der Einteilchendichte. Im Falle eines Targets, das sich in einem nichtentarteten Singulett-Zustand befindetet, läßt sich der Spinanteil leicht abseparieren und der folgende räumliche Anteil bleibt übrig [83]:

$$\mathcal{V}^{(G)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \int d\mathbf{r}_1 \frac{\rho(\mathbf{r}_1)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_1|} - \frac{\rho(\mathbf{r}, \mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}. \quad (8.8)$$

Hier wird offensichtlich, daß die statische Selbstenergie die Coulomb-Abstoßung des Projektils von der statischen Ladungsdichte des Targets beschreibt. Diese Repulsion wird allerdings dadurch vermindert, daß sich das Projektil-Elektron mit einem der

Target-Elektronen austauschen kann. Diesem Austauschprozeß wird durch den zweiten Term auf der rechten Seite Rechnung getragen. Falls die Wellenfunktion des Streutargets durch eine Slater-Determinante genähert wird, dann approximiert der statische effektive Streu-Hamilton-Operator $\underline{\mathcal{R}}^{(G)}$ die Projektil-Target-Wechselwirkung auf dem sogenannten „**static-exchange**“ Niveau. Berechnet man dagegen $\underline{\mathcal{R}}^{(G)}$ mit einer korrelierten Grundzustandsdichte, so erhält man die sogenannte „**correlated static-exchange**“ Näherung [84–86]. Diese Näherungen können selbstverständlich Effekte, die durch die Änderung der Wellenfunktion des Targets in Antwort auf das ankommende Projektil entstehen, nicht berücksichtigen. Diese als dynamische Effekte bezeichneten Einflüsse werden durch den energieabhängigen (dynamischen) Teil der Selbstenergie berücksichtigt.

8.1.2 Das optische Potential nach Feshbach

Das optische Potential von Feshbach [26] war das erste optische Potential, das streng hergeleitet wurde. Es gibt jedoch unendlich viele physikalisch äquivalente optische Potentiale. Die mathematischen Eigenschaften von einigen effektiven Einteilchenpotentialen wurden von Capuzzi und Mahaux untersucht [27]. Eine äquivalente Formulierung des von Feshbach hergeleiteten effektiven Hamilton-Operators, der die kinetische Energie für das Projektilteilchen und das optische Potential enthält, lautet in Matrixschreibweise

$$\underline{h}^{(F)}(E) = [\underline{\mathcal{R}}^{(F)} + \underline{\mathcal{D}}(E)]\underline{\sigma}^{-1}. \quad (8.9)$$

Der Zusammenhang mit den von Feshbach angegebenen Formeln [26] findet sich in Referenz [27]. Die Matrix $\underline{\sigma}$ steht für die Differenz der Einheitsmatrix und der Einteilchendichte des Grundzustands mit den Matrixelementen

$$\begin{aligned} \sigma_{pq} &= \langle \Psi_0^N | a_p a_q^\dagger | \Psi_0^N \rangle \\ &= \delta_{pq} - \rho_{pq}. \end{aligned} \quad (8.10)$$

Man beachte, daß die Eigenwerte dieser Matrix durch Eins abzüglich der natürlichen Besetzungszahlen des Grundzustands des Targets gegeben sind. Falls das Target einen unkorrelierten Kern („hard core“) enthält, verschwinden Eigenwerte der Matrix $\underline{\sigma}$ und sie kann nicht im ganzen Einteilchenraum invertiert werden. Stattdessen muß man den unkorrelierten Kern explizit von dem für die Projektil-Wellenfunktion zugänglichen Raum ausschließen. Wenn die Wellenfunktion gar durch eine Slater-Determinante beschrieben wird, wird die Matrix $\underline{\sigma}$ zum Projektor auf den Raum der virtuellen Orbitale.

Die Matrix $\underline{\mathcal{R}}^{(F)}$ nennen wir den statischen Teil des effektiven Hamilton-Operators nach Feshbach. Sie wird durch die Matrixelemente

$$\mathcal{R}_{pq}^{(F)} = \langle \Psi_0^N | a_p [H, a_q^\dagger]_- | \Psi_0^N \rangle \quad (8.11)$$

definiert. Der dynamische Teil $\underline{\underline{D}}(E)$ (siehe Referenz [27]) besitzt Pole, die man Resonanzen von Zwei-Teilchen-Loch- und höheren Anregungen zuordnen kann, und einen Verzweigungsschnitt oberhalb der Ionisierungsschwelle. Die analytische Struktur des dynamischen Teils ist vom formalen Standpunkt aus gesehen ähnlich zur dynamischen Selbstenergie (3.21). Das ist nicht sehr überraschend, da die Projektionsmethode, mit der das Feshbach-Potential hergeleitet wird [26], formal sehr der in Kapitel 1 oder in den Referenzen [37, 38] beschriebenen Herleitung der Dyson-Gleichung ähnelt. Bei der Einteilchen-Greensfunktion wird eine Partitionierung durchgeführt, die eine Projektion auf einen von orthonormalen Zuständen aufgespannten primären Raum bewirkt. Beim Feshbach-Potential dagegen wird auf die nichtorthogonalen Zustände $a_r^\dagger | \Psi_0^N \rangle$ projiziert.

Wie beim optischen Potential der Selbstenergie im vorausgegangenen Abschnitt soll nun der statische Anteil $\mathcal{R}_{pq}^{(F)}$ von Feshbachs optischem Hamilton-Operator näher untersucht werden:

$$\mathcal{R}_{pq}^{(F)} = \varepsilon_p \sigma_{pq} + \sum_j v_{pj} \sigma_{jq} + \mathcal{V}_{pq}^{(F)}, \quad (8.12)$$

wobei

$$\mathcal{V}_{pq}^{(F)} = \langle \Psi_0^N | [a_p, V]_- a_q^\dagger | \Psi_0^N \rangle. \quad (8.13)$$

Zunächst bemerkt man, daß der reine Einteilchenanteil in $\underline{\underline{h}}^{(F)}(E)$ nach herauskürzen der Matrix $\underline{\underline{\sigma}}$ in (8.9) mit dem Einteilchenanteil des optischen Hamilton-Operators der Einteilchen-Greensfunktion übereinstimmt. Der Wechselwirkungsteil $\mathcal{V}_{pq}^{(F)}$ unterscheidet sich jedoch von der analogen Größe der Greensfunktion $\mathcal{V}_{pq}^{(G)}$ aus Gleichung (8.7) dadurch, daß er die Zweiteilchendichte

$$\gamma_{ijkl} = \langle \Psi_0^N | a_i^\dagger a_k^\dagger a_i a_j | \Psi_0^N \rangle \quad (8.14)$$

des Target-Zustands enthält. Die Zweiteilchendichte spielt hier eine Rolle, weil der Erwartungswert $\langle \Psi_0^N | [a_p, V]_- a_q^\dagger | \Psi_0^N \rangle$ Produkte von je drei Erzeugungs- und drei Vernichtungsoperatoren enthält. Nachdem je ein Erzeuger und ein Vernichter durch Auswerten des Kommutators verschwindet, bleibt eine Zweiteilchendichte übrig. Um einen übersichtlichen Ausdruck für $\mathcal{V}_{pq}^{(F)}$ herzuleiten, beachte man nun, daß die Zweiteilchendichte einer Slater-Determinante gemäß

$$\gamma_{ijkl}^{\text{sd}} = \rho_{ik} \rho_{jl} - \rho_{il} \rho_{jk} \quad (8.15)$$

in Produkte von Einteilchendichten zerfällt. Wenn man nun die verbleibende Zweiteilchendichte

$$\tilde{\gamma}_{ijkl} = \gamma_{ijkl} - \gamma_{ijkl}^{\text{Sd}} \quad (8.16)$$

einführt, so kann man $\mathcal{R}_{pq}^{(\text{F})}$ folgendermaßen ausdrücken:

$$\mathcal{R}_{pq}^{(\text{F})} = \sum_i \mathcal{R}_{pi}^{(\text{G})} \sigma_{iq} + \sum_{jkl} \tilde{\gamma}_{plji} V_{ijlq}. \quad (8.17)$$

Im Fall eines unkorrelierten (also durch eine Slater-Determinante beschriebenen) Targets, reduziert sich der statische Anteil des optischen Hamilton-Operators nach Feshbach (8.9) also auf die wohlbekannte „static-exchange“-Näherung. Bei korrelierten Targets bleibt jedoch ein Term übrig, der von dem nicht-faktorisierenden Anteil $\tilde{\gamma}_{plji}$ der Zweiteilchendichte herrührt und nicht leicht anschaulich gedeutet werden kann. Wir schließen daraus, daß im Vergleich mit dem Feshbach-Potential das optische Potential der Einteilchen-Greensfunktion, das auch für nur teilweise korrelierte Targets im gesamten Einteilchenraum wohldefiniert ist, den einfacher zu berechnenden und intuitiveren statischen Anteil besitzt. Der Vollständigkeit halber soll noch erwähnt werden, daß der Zugang von Feshbach auch im dynamischen Anteil des optischen Potentials mehr Probleme mit sich bringt, die sich bei Studien an Kernmaterie zumindest für niedrige Energien in einer komplizierteren Energieabhängigkeit und Nichtlokalität manifestieren [27, 87].

8.2 Statische Zweiteilchenpotentiale

In Kapitel 7 wurde gezeigt, daß die Selbstenergie der erweiterten Teilchen-Teilchen-Greensfunktion $\underline{\underline{\mathcal{G}}}^{(pp)}(\omega)$ ein exaktes optisches Potential für elastische Streuung von zwei Projektilteilchen an einem Vielteilchentarget darstellt. Wenn beide Projektilteilchen asymptotisch frei sind, kann man einfach die kinetische Energie als Projektil-Hamilton-Operator H_p und als nullte Ordnung H_0 wählen. Der effektive Hamilton-Operator für das Zweiteilchen-Streuproblem ist dann wie gewöhnlich die Summe des Anteils nullter Ordnung $\underline{\underline{H}}_{aa}^{(pp)(0)}$, der jetzt die kinetische Energie der beiden Projektilteilchen beschreibt, und der Selbstenergie $\underline{\underline{\mathcal{S}}}^{(pp)}(E)$, welche die gesamte Wechselwirkung berücksichtigt. Wechselwirkung tritt sowohl zwischen den Projektilteilchen untereinander auf, als auch zwischen den Projektil- und Targetteilchen, innerhalb des Targets und gegebenenfalls mit externen Kräften auf. Der statische Teil des optischen Hamilton-Operators lautet

$$\mathcal{R}_{rs,r's'}^{(pp)} = \left[\underline{\underline{H}}_{aa}^{(pp)} \right]_{rs,r's'} = (a_r^\dagger, a_s^\dagger | \hat{H} | a_{r'}^\dagger, a_{s'}^\dagger). \quad (8.18)$$

Die Beiträge des Einteilchenanteils des Hamilton-Operators H können wegen der Linearität der Superoperatoren $\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{v} + \hat{V}$ wieder einfach abgespalten werden:

$$\mathcal{R}_{rs,r's'}^{(pp)} = (\varepsilon_r + \varepsilon_s)(\delta_{rr'}\delta_{ss'} - \delta_{rs'}\delta_{rs'}) + \mathcal{S}_{rs,r's'}(\infty) \quad (8.19)$$

mit

$$\mathcal{S}_{rs,r's'}^{(pp)}(\infty) = v_{rr'}\delta_{ss'} + \delta_{rr'}v_{ss'} - v_{rs'}\delta_{rs'} - \delta_{rs'}v_{rs'} + \mathcal{V}_{rs,r's'}^{(pp)}. \quad (8.20)$$

Die kinetische Energie und der Einfluß äußerer Kräfte wird also schon durch den statischen Anteil des effektiven Hamilton-Operators *exakt* beschrieben und ist unabhängig von möglichen Näherungen an der Targetwellenfunktion. Man beachte, daß sich die Möglichkeit, die beiden mit r und s gekennzeichneten Projektilteilchen auszutauschen, explizit im Einteilchenanteil des effektiven Hamilton-Operators niederschlägt. Aus den Gleichungen (8.19) und (8.20) sieht man, daß die von der kinetischen Energie und von äußeren Feldern herrührenden Teile antisymmetrisch bezüglich Vertauschung der Indizes sind. Der ebenfalls antisymmetrische Wechselwirkungsteil $\mathcal{V}_{rs,r's'}^{(pp)}$ der statischen Selbstenergie läßt sich durch Anwendung der Definitionen (2.2) und (2.11) aus Kapitel 2 berechnen:

$$\begin{aligned} \mathcal{V}_{rs,r's'}^{(pp)} &= (a_r^\dagger, a_s^\dagger | \hat{V} | a_{r'}^\dagger, a_{s'}^\dagger) \\ &= \langle \Psi_0^N | [a_s a_r, [V, a_{r'}^\dagger, a_{s'}^\dagger]_-]_- | \Psi_0^N \rangle + \\ &\quad \left\{ \langle \varphi | [[V, a_{r'}^\dagger]_-, a_r]_+ | \varphi \rangle \langle \Psi_0^N | a_{s'}^\dagger a_s | \Psi_0^N \rangle + \right. \\ &\quad \left. \delta_{ss'} \langle \Psi_0^N | [V, a_{r'}^\dagger]_+ a_r | \Psi_0^N \rangle \right\} - \\ &\quad \left\{ r \leftrightarrow s \right\} - \left\{ r' \leftrightarrow s' \right\} + \left\{ r \leftrightarrow s \ \& \ r' \leftrightarrow s' \right\}, \end{aligned} \quad (8.21)$$

wobei der Ausdruck in geschweiften Klammern insgesamt vier mal mit vertauschten Indizes auftritt, wie in der letzten Zeile von Gleichung (8.21) angedeutet wird. Betrachtet man wieder den Fall von Coulomb-wechselwirkenden Elektronen und transformiert die Gleichung (8.21) in die Ortsraumdarstellung, so erhält man, bedingt durch die vielen Möglichkeiten, die beiden Elektronen miteinander und mit den Targetteilchen auszutauschen, eine Vielzahl von Termen. In Anhang B sind alle auftretenden Terme aufgeführt. Im Folgenden sollen nur die wichtigsten Terme motiviert und besprochen werden.

Auf den ersten Blick erwartet man zunächst Terme, welche die Abstoßung der Projektilteilchen untereinander und die Coulomb-Wechselwirkung der Projektilteilchen mit

der statischen Ladungsverteilung des Targets beschreiben. Diese Terme treten auch dann auf, wenn die Projektilteilchen von den Targetteilchen unterscheidbar sind, also z. B. für Streuung von Positronen oder Protonen an einem elektronischen Target (z. B. Atom oder Molekül). Um diese Terme zu isolieren, führe ich daher positronische Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren c_r^\dagger und c_r ein, die mit elektronischen Operatoren a_r^\dagger und a_r vertauschen. Berücksichtigt man nun die Coulomb-Wechselwirkung der Positronen im Wechselwirkungsoperator $V_{\text{composite}}$ für das zusammengesetzte System aus Elektronen und Positronen¹, so ergibt sich der folgende Ausdruck für den Wechselwirkungsteil der statischen Selbstenergie für die erweiterte Teilchen-Teilchen-Greensfunktion:

$$\begin{aligned} \mathcal{V}_{rs,r's'}^{(\text{Positronen})} &= (c_r^\dagger, c_s^\dagger | \hat{V}_{\text{composite}} | c_{r'}^\dagger, c_{s'}^\dagger) \\ &= (\delta_{rr'}\delta_{ss'} - \delta_{rs'}\delta_{r's'}) \left(\frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{s}|} - \int d\mathbf{r}_1 \frac{\rho_{r_1}}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}|} - \int d\mathbf{r}_1 \frac{\rho_{r_1}}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{s}|} \right). \end{aligned} \quad (8.22)$$

Dieses sehr intuitive Ergebnis zeigt, daß die statische Teilchen-Teilchen-Selbstenergie bereits die gesamte Zweiteilchenwechselwirkung im Projektil wie auch die Coulomb-Wechselwirkung mit der statischen Ladungsdichte des Targets enthält. Die Möglichkeit des Austausches der beiden Projektilteilchen ist in Gleichung (8.22) explizit durch die antisymmetrischen Delta-Funktionen gegeben.

Kehrt man zurück zur Streuung von Projektilteilchen, die ununterscheidbar von den Teilchen des Targets sind, erwartet man zusätzliche Austauschsterme. Diese Terme treten tatsächlich auf und die Berechnung aus Gleichung (8.21) ergibt neun verschiedene Terme:

$$\begin{aligned} (a_r^\dagger, a_s^\dagger | \hat{V} | a_{r'}^\dagger, a_{s'}^\dagger) &= A + B + C + D + E + F + G + I + J \\ &\quad - (r \leftrightarrow s) - (r' \leftrightarrow s') + (r \leftrightarrow s \ \& \ r' \leftrightarrow s'). \end{aligned} \quad (8.23)$$

Wie zuvor schon erwähnt, sind alle Terme in Anhang B aufgeführt. Man beachte, daß außerhalb des Target, d. h. wenn die Positionen r , r' , s und s' so gewählt werden, daß die Einteilchendichte des Targets dort verschwindet, nur die Terme A und B mit ihren antisymmetrischen Kombinationen übrigbleiben. Diese Terme reproduzieren bis auf den offensichtlichen Wechsel im Vorzeichen der Projektil-Target-Wechselwirkung wieder Gleichung (8.22).

¹Der zu illustrativen Zwecken gewählte Operator $V_{\text{composite}}$ wurde aus Referenz [88] übernommen und berücksichtigt die statische Coulomb-Wechselwirkung aber keine relativistischen Effekte, insbesondere nicht die Möglichkeit der Paarvernichtung.

Von den übrigen Termen läßt sich der Term $C = -\delta_{ss'} \frac{\rho_{rr'}}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}$ am einfachsten identifizieren. Dieser Beitrag stellt eine Art Austauschwechselwirkung eines einzelnen Projektilteilchens mit dem Target dar, die schon bei der Einteilchenstreuung in Gleichung (8.7) aufgetreten ist. Alle anderen Terme müssen entweder als Coulomb-Wechselwirkung innerhalb des Projektils mit simultanem Austausch zwischen Projektil und Target ($D - G$) gedeutet werden oder als Austausch zwischen Projektil und Target mit simultaner Projektil-Target-Wechselwirkung (I und J). Das Auftreten von Zweiteilchen-Dichten in den Termen F und I erscheint in diesem Zusammenhang nicht unnatürlich, obwohl sich diese gemischten oder simultanen Austauschsterme einer intuitiven Interpretation entziehen.

Man beachte, daß die Terme G und J zur Einteilchendichte $\rho_{ij}^{\varphi} = \langle \varphi | a_j^{\dagger} a_i | \varphi \rangle$ des sekundären Referenzzustands $|\varphi\rangle$ proportional sind, der in der Definition (2.2) der erweiterten Zustände $|A, B\rangle$ eingeführt wurde. Die Wahl dieses Referenzzustands hat keine Auswirkungen auf die algebraischen Eigenschaften der erweiterten Zustände, insbesondere nicht für die Herleitung der Dyson-Gleichung. Für die hier betrachtete statische Selbstenergie ergeben sich offensichtlich Unterschiede und die Freiheit in der Wahl des sekundären Referenzzustands kann nun genutzt werden, um die statische Selbstenergie zu modifizieren. Die einzige Bedingung an $|\varphi\rangle$ ist, daß $|\varphi\rangle$ eine Eigenfunktion des Hamilton-Operators im Fock-Raum H sein muß (vgl. Abschnitt 2.3). Die beiden auf der Hand liegenden Wahlmöglichkeiten für $|\varphi\rangle$ sind der Targetzustand $|\Psi_0^N\rangle$ und das Vakuum des Fock-Raums $|\text{vak}\rangle$. Wählt man das Vakuum, so verschwinden die Terme G und J , da die Teilchendichte im Vakuum verschwindet. Wählt man stattdessen den Grundzustand $|\Psi_0^N\rangle$ des Targets, so ähneln die Terme G und J den Termen F und I , die Zweiteilchendichten mit entgegengesetztem Vorzeichen enthalten. Unterstellt man eine Faktorisierung der Zweiteilchendichten [vgl. Gleichung (8.15)], können sich diese Terme also teilweise wegheben.

Wie schon bei der Einteilchenstreuung gibt es auch bei der Zweiteilchenstreuung andere Möglichkeiten, um optische Potentiale zu definieren. Ohne zu sehr ins Detail zu gehen, sollte erwähnt werden, daß ein zum effektiven Hamilton-Operator von Feshbach (8.9) analoger Ausdruck auch für Zweiteilchenstreuung hergeleitet werden kann. Der statische Teil $\underline{\mathcal{R}}^{(F)}$ enthält hier die Matrixelemente $\mathcal{R}_{rsr's'}^{(F)} = \langle \Psi_0^N | a_s a_r [H, a_r^{\dagger} a_{s'}^{\dagger}]_- | \Psi_0^N \rangle$. Nimmt man Positronen als Projektilteilchen (also vom Target unterscheidbare Teilchen), so erhält man dasselbe Ergebnis wie in Gleichung (8.22). In diesem Spezialfall sind die statische Teilchen-Teilchen-Selbstenergie und der statische Teil des Feshbach-Potentials identisch. Falls jedoch alle Teilchen (also von Projektil und Target) ununterscheidbare Fermionen sind, dann beinhaltet $\underline{\mathcal{R}}^{(F)}$ Drei-

teilchendichten, die sehr mühsam auszuwerten und noch schwieriger zu interpretieren sind.

8.3 Teilchen-Loch-Streuung

Die strenge formale Analogie zwischen den in den Kapitel 2 und 3 vorgestellten erweiterten Zweiteilchen-Greensfunktionen legt es nahe, im Zusammenhang der Deutung der Teilchen-Teilchen-Selbstenergie als optisches Potential auch über den Nutzen der Teilchen-Loch-Selbstenergie nachzudenken. Die Teilchen-Loch-Selbstenergie könnte als optisches Potential z. B. in der Festkörperphysik Anwendung finden: In ausgedehnten, elektronischen Systemen ziehen sich Teilchen und Löcher bekanntermaßen gegenseitig an und bilden gebundene Zustände, die sogenannten Exzitonen. Die Exzitonen können dann ihrerseits wieder als Projektile wirken und an Defekten, an anderem möglichen Wechselwirkungszentren oder auch nur durch die Anwesenheit der elektronischen Korrelation gestreut werden.

Ein Ausdruck für den statischen Teil des effektiven Hamilton-Operators für das Teilchen-Loch-Problem kann aus Gleichung (5.2) gewonnen werden:

$$(a_p^\dagger, a_q | \hat{H} | a_{p'}^\dagger, a_{q'}) = \delta_{pp'} \delta_{qq'} (\varepsilon_p - \varepsilon_q) + \mathcal{S}_{pp'q'q}^{(ph)}(\infty). \quad (8.24)$$

Man sieht hier, daß der Anteil der kinetischen Energie zwei unterscheidbare Teilchen mit Massen von entgegengesetztem Vorzeichen beschreibt². Die Wechselwirkung mit externen (und Einteilchen-) Potentialen ist in der statischen Selbstenergie enthalten und zeigt auch verschiedene Vorzeichen wie für Teilchen, die entgegengesetzte Ladungen tragen:

$$\mathcal{S}_{pp'q'q}^{(ph)}(\infty) = v_{pp'} \delta_{qq'} - \delta_{pp'} v_{q'q} + (a_p^\dagger, a_q | \hat{V} | a_{p'}^\dagger, a_{q'}). \quad (8.25)$$

Das Wechselwirkungspotential $(a_p^\dagger, a_q | \hat{V} | a_{p'}^\dagger, a_{q'})$ beschreibt die Zweiteilchen-Wechselwirkungen und läßt sich wiederum leichter interpretieren, wenn man zur Ortsraumdarstellung übergeht. Der sich so ergebende Ausdruck ist immer noch ziemlich kompliziert und kann in Anhang C gefunden werden. Der Wechselwirkungsteil der statischen Selbstenergie vereinfacht sich wieder sehr stark, wenn sich die Projektteilchen außerhalb des Targets aufhalten, d. h. an Orten, wo die Einteilchendichte

²Wählt man für H_0 wieder den Operator der kinetischen Energie für Elektronen, so sollten die Einteilchenindizes p und q in Gleichung (8.24) als Impulsraumdarstellung verstanden werden, in der dann die kinetische Energie diagonal ist. Später wird dann in die Ortsraumdarstellung übergegangen (mit Indizes r und s), wo sich das lokale Coulomb-Potential vereinfacht.

auf Null zurückgegangen ist. In dieser „äußeren Region“ bleibt nur die Coulomb-Wechselwirkung zweier entgegengesetzt geladener Teilchen mit der Ladungsdichte des Targets übrig:

$$(a_r^\dagger, a_s | \hat{V} | a_{r'}^\dagger, a_{s'}) \Big|_{\text{äußere Region}} = \delta_{rr'} \delta_{ss'} \int d\mathbf{r}_1 \frac{\rho_{r_1}}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}|} - \delta_{rr'} \delta_{ss'} \int d\mathbf{r}_1 \frac{\rho_{r_1}}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{s}|}. \quad (8.26)$$

In der äußeren Region gibt es keine direkte Kopplung zwischen dem Teilchen und dem Loch. Es gibt jedoch keine formalen Beschränkungen, die es dem Loch verbieten würden, sich außerhalb des Targets aufzuhalten. In Gebieten mit verschwindender Teilchendichte bewegen sich Löcher mit negativer Masse und wechselwirken mit positiver Ladung mit den externen Potentialen und der Ladungsdichte des Targets. Innerhalb des Targets kommt es allerdings zu Wechselwirkungen zwischen Teilchen und Löchern. Man sieht dies am besten, wenn man den Wechselwirkungsteil weitergehend durch die Annahme vereinfacht, daß alle Zweiteilchendichten in Gleichung (C.1) faktorisieren. Dies ist in dem Fall exakt, wenn der Targetzustand durch eine Slater-Determinante beschrieben werden kann. Wählt man außerdem für den sekundären Referenzzustand $|\varphi\rangle$ die Wellenfunktion des Targets, so erhält man den folgenden Ausdruck:

$$\begin{aligned} (a_r^\dagger, a_s | \hat{V} | a_{r'}^\dagger, a_{s'}) \Big|_{\text{faktorisiert}} &= \delta_{rr'} \delta_{ss'} \int d\mathbf{r}_1 \frac{\rho_{r_1}}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}|} - \delta_{ss'} \frac{\rho_{rr'}}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \\ &\quad - \delta_{rr'} \delta_{ss'} \int d\mathbf{r}_1 \frac{\rho_{r_1}}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{s}|} + \delta_{rr'} \frac{\rho_{s's}}{|\mathbf{s} - \mathbf{s}'|} \\ &\quad - \delta_{rr'} \int d\mathbf{r}_1 \frac{\rho_{s'r_1} \rho_{r_1 s}}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}|} \\ &\quad - \delta_{ss'} \int d\mathbf{r}_1 \frac{\rho_{rr_1} \rho_{r_1 r'}}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{s}|} \\ &\quad + \rho_{rr'} \rho_{s's} \left(\frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{s}'|} + \frac{1}{|\mathbf{r}' - \mathbf{s}|} \right) \\ &\quad + \mathcal{V}_{rs, r's'}^A. \end{aligned} \quad (8.27)$$

Zusätzlich zu den Termen aus Gleichung (8.26) finden wir nun die üblichen Austausch-terme für das Teilchen (zweiter Term auf der rechten Seite) und einen analogen Austausch-terme für das Loch (vierter Term). Die folgenden beiden Terme (der fünfte und der sechste) beschreiben attraktive Kräfte zwischen dem Teilchen und dem Loch, die über das Target vermittelt werden. Dies wird vor allem klar, falls die Einteilchendichten nahezu diagonal werden. Der vorletzte (siebte) Term kann als Austauschkorrektur zu den vorangegangenen Coulomb-Termen gedeutet werden. Der letzte Term $\mathcal{V}_{rs, r's'}^A$ wird „Anihilationspotential“ genannt und lautet

$$\mathcal{V}_{rs, r's'}^A = \rho_{rs} \rho_{s'r'} \left(\frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \frac{1}{|\mathbf{s} - \mathbf{s}'|} - \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{s}'|} - \frac{1}{|\mathbf{r}' - \mathbf{s}|} \right). \quad (8.28)$$

Er spielt eine besondere Rolle, da die auftretenden Einteilchendichten Teilchen- (r, r') und Lochindizes (s, s') mischen. Dieser Term entspringt daher der Möglichkeit von Teilchen-Loch-Anregungen zu zerfallen. Man beachte auch, daß dieser Term verschwindet, wenn sich das Target in einem Singulett-Zustand befindet (wie auch bisher immer angenommen wurde) und das Teilchen-Loch-Paar eine Triplet-Anregung darstellt, also z. B. die Spins entgegengesetzt stehen [$r = (\mathbf{r}, \uparrow)$, und $s = (\mathbf{s}, \downarrow)$].

Teil II

Die dynamische Greensfunktion

Kapitel 9

Elektron-Molekül-Streuung

In der traditionellen Vielteilchentheorie [9] werden Systeme mit ununterscheidbaren Teilchen behandelt. Bei Anwendungen auf Moleküle und insbesondere bei der Behandlung von Elektron-Molekül-Streuung wird in der Regel nur die Elektronenbewegung mit den Methoden der Vielteilchentheorie behandelt, während die Kernkoordinaten bei der elektronischen Rechnung festgehalten (fixed nuclei, fn) werden und damit nur parametrisch in die Bewegungsgleichungen eingehen. In den meisten Streurechnungen wird auch das elektronische Problem nur als effektives Einteilchenproblem behandelt, indem die Eigenschaften des komplexen Vielteilchentargets mit einem phänomenologischen Polarisationspotential modelliert werden [89] (siehe dazu auch Abbildung 1 auf Seite 7). Es wurden aber auch erfolgreich Streurechnungen mit *ab-initio*-berechneten optischen Potentialen durchgeführt, die sich entweder auf Feshbachs Herleitung des optischen Potentials [26] oder auf die Selbstenergie des Einteilchen-Greensfunktion [24] stützen (siehe auch Abschnitt 8.1).

Numerische Anwendungen mit Feshbachs optischem Potential wurden bisher durch Projektion von Matrizen aus der Konfigurationswechselwirkungsmethode (CI) realisiert [90, 91], gingen aber selten über eine unkorrelierte Hartree-Fock-Beschreibung der Grundzustandswellenfunktion des Targets hinaus. Die Beschreibung des Targets mit korrelierten, d. h. aus mehreren Konfigurationen bestehenden Wellenfunktionen stellt in diesem Zusammenhang ein delikates Problem dar [92, 93]. Das durch die Dyson-Gleichung definierte optische Potential der Einteilchen-Greensfunktion (siehe Kapitel 1) hat sich dagegen in numerischen Rechnungen bewährt. Mit leicht zugänglichen störungstheoretischen Näherungen wird eine ausgewogene Berücksichtigung der Grundzustandskorrelation automatisch erreicht. Für die Berechnung der Selbstener-

gie von Molekülen stehen verschiedene Näherungsschemata zur Verfügung [15, 21, 94]. Anwendungen auf Elektron-Molekülstreuung findet man in den Referenzen [28, 95–98].

Für die Lösung der Einteilchenstreugleichungen bei festgehaltenen Kerngeometrien gibt es eine Vielzahl von Methoden und numerischen Verfahren. So haben sich z. B. die R-Matrix-Methode [99–101], das sogenannte „Schwinger-variational“- [102], das „complex-Kohn“- [103, 104] und das „close-coupling“-Verfahren [89, 105] etabliert. Die Dynamik des Kerngerüsts der Targetmoleküle wird oft nachträglich im Rahmen der Born-Oppenheimer-Näherung berücksichtigt. Bei dieser sogenannten „adiabatic-nuclei“-Näherung [89, 106, 107] werden die Elemente der fixed-nuclei- S -Matrix über verschiedene Kerngeometrien \mathbf{R} gemittelt, wobei sie mit den Kernwellenfunktionen des isolierten Targetmoleküls gewichtet werden. Diese Näherung bricht jedoch für niedrige Projektilenergien und insbesondere bei resonanter Vibrationsanregung zusammen (siehe z. B. Referenz [108]). Wenn Situationen auftreten, in denen sich die Projektil-elektronen mit vergleichbaren Geschwindigkeiten wie die Atomkerne bewegen, wird es schließlich unabdingbar, die Kopplung von Projektil- und Kernbewegung explizit zu berücksichtigen.

Eine direkte Methode, um die nichtadiabatische Kopplung von Kern- und Projektilbewegung zu berücksichtigen, stellt die „close-coupling“-Methode dar [89, 105]. In diesem Formalismus wird die Wellenfunktion des vollen, molekularen Streuproblems (in den Koordinaten der Atomkerne und der $N + 1$ Elektronen!) in einer endlichen Menge von Basisfunktionen entwickelt, welche gemäß exakter und ungefährender Erhaltungsgrößen gewählt werden. In der Regel ist eine Einbeziehung angeregter Targetzustände in die close-coupling-Entwicklung nicht durchführbar. Diese Zustände sind jedoch notwendig, um Polarisierungseffekte korrekt zu beschreiben. Um diesen Mißstand zu beheben, sind in der Literatur bisher in der Regel phänomenologisch motivierte Modellpotentiale verwendet worden [89, 109–111]. Ein weiteres Problem des close-coupling-Formalismus besteht darin, daß die numerischen Rechnungen bei sehr niedrigen Projektilenergien schlecht konvergieren [112].

Im Gegensatz zur direkten, gekoppelten Behandlung der Kernbewegung im close-coupling-Formalismus steht die Lösung des Streuproblems in zwei Schritten im Rahmen des sogenannten Projektionsoperatorformalismus („projection-operator“-Formalismus, PO [113–115]). Der PO-Formalismus fußt auf der Annahme, daß es eine Resonanz in der Elektronenstreuung bei festgehaltenen Kerngeometrien gibt. Das entspricht einem metastabilen, anionischen Zustand des (starren) Targetmoleküls. Ausgehend von dieser Annahme, kann man mit der PO-Methode die Kerndynamik jenseits der adiabatic-nuclei Näherung behandeln. Im PO-Formalismus wird das elektronische

Streuproblem durch Feshbach-Projektion von der Behandlung der Kerndynamik getrennt, so daß nur einige Resonanzparameter aus der Streuung bei festgehaltenen Kerngeometrien die zu lösenden Gleichungen für die Kerndynamik bestimmen. Die Kopplung an das Kontinuum elektronischer Wellenfunktionen geht in die Kerndynamik als komplexes, nichtlokales Potential ein. Verschiedene Ebenen von Näherungen für die nichtadiabatische Kopplung der elektronischen Dynamik mit der Kerndynamik werden durch lokale und nichtlokale Modelle für das komplexe Potential erreicht [113]. Die PO-Methode hat viele Aspekte resonanter Elektron-Molekül-Streuung erfolgreich erklärt und kann ein sehr anschauliches Bild für die Mechanismen verschiedener physikalischer Prozesse vermitteln, wie z. B. resonante Vibrationsanregung [114]. Andererseits ist sie *per se* keine exakte Methode, da nur resonante Beiträge zur Streuamplitude behandelt werden können. Es gibt immer nichtresonante Beiträge, sogenannte Hintergrundbeiträge, die im PO-Formalismus nicht berechnet werden können, aber bei Streuung außerhalb von Resonanzen die Wirkungsquerschnitte sogar dominieren können. In manchen Fällen ist keine vorherrschende Resonanz vorhanden, und manchmal tragen zahlreiche Resonanzen bei, die sich nur schwer identifizieren und voneinander trennen lassen. In diesen Fällen scheitert letztendlich die getrennte Behandlung von Kern- und Elektronenbewegung. Auch wird die Nichtlokalität des komplexen Potentials für sehr langsame Streuelektronen sehr kompliziert und schwer zu modellieren: Details der Elektron-Molekül-Wechselwirkung und der dynamischen Kopplung der elektronischen, Schwingungs- und Rotationsfreiheitsgrade werden wichtig, wenn die Zeitskalen der Projektil- und Kernbewegung vergleichbar werden. Als Beispiel sei die Streuung an einem polaren Molekül mit einem superkritischen Dipolmoment genannt. Es ist bekannt, daß ein superkritischer, nichtrotierender Dipol ($D > 1,625$ Debye) ein zusätzliches Elektron binden kann. Dieser gebundene Zustand wird aber geschwächt oder verschwindet, wenn der Dipol rotieren kann [116]. Es ist sehr schwierig, die Kopplung der Rotationsfreiheitsgrade im Modell des nichtlokalen, komplexen Potentials korrekt zu berücksichtigen.¹ Daher kann eine voll dynamische Rechnung, die alle relevanten Freiheitsgrade einschließt, notwendig werden, um die Physik der Elektronenstreuung mit sehr niedriger Energie an polaren Molekülen richtig zu beschreiben.

Meines Wissens wurde bisher keine strenge Herleitung eines optischen Potentials für Elektron-Molekülstreuung vorgestellt, das die Kernbewegung vollständig berück-

¹In der Literatur wurde bisher immer nur der Fall $J = 0$ behandelt und damit den Problemen bei höheren Drehimpulsen aus dem Weg gegangen. Grundsätzlich können im PO-Formalismus auch höhere Drehimpulse berücksichtigt werden, aber es ist schwierig, ihre Kopplungen direkt zu berechnen oder zu modellieren (siehe z. B. Referenzen [117,118]).

sichtigt. Mit dem zweiten Teil dieser Arbeit soll diese Lücke geschlossen werden. Im folgenden Kapitel wird ein optisches Potential vorgestellt, das sich vom gewöhnlichen optischen Potential der Einteilchen-Greensfunktion ableitet, es aber zusätzlich erlaubt, die Kernbewegung gleichberechtigt zur Projektilbewegung zu behandeln. Dieses sogenannte dynamische optische Potential wird durch die Selbstenergie der dynamischen Greensfunktion definiert, welche eine Erweiterung der gewöhnlichen Einteilchen-Greensfunktion unter Einbeziehung der kinetischen Energie der Atomkerne darstellt. Das dynamische optische Potential ist ein optisches Potential für die Prozesse der Elektron-Molekül-Streuung, die elastisch in Bezug auf die elektronischen Anregungen des Targets sind, aber inelastisch bezüglich der Kernbewegung sein dürfen. Darunter fallen insbesondere Rotations- oder Schwingungsanregung, Umlagerungsreaktionen, dissoziative Anlagerung und assoziative Dissoziation. Die einzige Annahme, die den folgenden Betrachtungen zugrundeliegt, ist, daß die Born-Oppenheimer-Näherung für den elektronischen Grundzustand des Targets gilt. Ansonsten ist das dynamische optische Potential exakt. Es berücksichtigt die Vielteilcheneffekte der Elektronstreuung einschließlich der Polarisierung und des Austausches und ermöglicht die nichtadiabatische Kopplung zwischen Projektilbewegung und Kernbewegung des Targets. Die herleitenden Ausdrücke für das exakte optische Potential können den Weg zur Auswahl geeigneter Modellpotentiale weisen, sind aber auch *ab-initio*-Näherungen zugänglich und können mit quantenchemischen Standardmethoden berechnet werden. Im sich anschließenden Kapitel 10 wird die dynamische Greensfunktion definiert und ihre Dyson-Gleichung hergeleitet. Der Bezug zur Elektron-Molekülstreuung wird dann in Kapitel 11 hergestellt, wo auch diskutiert wird, wie man das dynamische optische Potential näherungsweise berechnen könnte. Die in den Kapiteln 10 und 11 vorgestellten Ergebnisse wurden in Referenz [36] veröffentlicht.

Kapitel 10

Die dynamische Einteilchen-Greensfunktion

Bei Anwendungen der Vielteilchentheorie in der Molekülphysik oder Quantenchemie setzt man in der Regel eine Entkopplung der Elektronenbewegung von der Kernbewegung an und berücksichtigt nur die elektronischen Freiheitsgrade explizit. Mittels der in Kapitel 1 definierten Einteilchen-Greensfunktion $G(rt, r't')$ wird dann ein System von Elektronen, die sich im statischen Potential der Kernkonfiguration \mathbf{R} bewegen, beschrieben. Wir werden im Folgenden die Funktion $G(rt, r't')$, die nur parametrisch von \mathbf{R} abhängt, auch die rein elektronische Greensfunktion nennen. Die \mathbf{R} -Abhängigkeit der elektronischen Greensfunktion G ergibt sich aus ihren Konstruktionselementen $|\Psi_0^N\rangle$, H und E_0^N , wie man aus den definierenden Gleichungen (1.5) und (1.6) bzw. (1.8) erkennen kann. H ist hier der rein elektronische Hamilton-Operator, die elektronische Grundzustandsenergie E_0^N und -wellenfunktion $|\Psi_0^N\rangle$ sind sein niedrigster Eigenwert und der zugehörige Eigenzustand [siehe Gleichung (1.7)]. Um die Bewegung des Moleküls vollständig zu beschreiben, d. h. um die gekoppelte Dynamik der konstituierenden Elektronen und Atomkerne zu berücksichtigen, muß der elektronische Hamilton-Operator H durch den vollständigen Hamilton-Operator H_{mol} des Moleküls ersetzt werden:

$$H_{\text{mol}} = T_{\text{n}} + H. \quad (10.1)$$

Der Operator T_{n} beschreibt die kinetische Energie der Kernbewegung. Die Coulomb-Abstoßung der Atomkerne untereinander, eine \mathbf{R} -abhängige Potentialfunktion, ist nach Konvention im elektronischen Hamilton-Operator H enthalten und steuert lediglich einen hinsichtlich der Elektronenbewegung konstanten Energiebeitrag bei. Der elektronische Hamilton-Operator H enthält außerdem noch die kinetische Energie der Elek-

tronen und die Coulomb-Anziehung zwischen Elektronen und Kernen sowie die abstoßenden Coulomb-Kräfte zwischen den Elektronen untereinander. Der Operator der kinetischen Energie der Kerne T_n beschreibt im allgemeinen alle Vibrations-, Rotations- und Translationsbewegungen der Kerne. Der Einfachheit halber soll angenommen werden, daß die Translation des Gesamtmoleküls absepariert worden ist. Rotation, Vibration, Dissoziation und bei größeren Molekülen eventuell Umlagerungen sind dann die verbleibenden Freiheitsgrade. In jedem Fall ist T_n ein Differentialoperator in den Kernkoordinaten \mathbf{R} . Daher vertauscht T_n auch nicht ohne weiteres mit H oder E_0^N , die ja beide Funktionen der Kernkoordinaten sind. Der Kommutator von T_n mit der Wellenfunktion des elektronischen Grundzustands $|\Psi_0^N\rangle$ soll dagegen vernachlässigt werden. Dies bedeutet, daß die Gültigkeit der Born-Oppenheimer-Näherung für den elektronischen Grundzustand des Target-Moleküls angenommen wird. Hierzu dürfen die $|\Psi_0^N\rangle$ bestimmenden elektronischen Konfigurationen nur schwach von den Kernkoordinaten abhängen.

Wir führen nun den Hamilton-Operator der Kernbewegung H_n ein:

$$H_n = T_n + E_0^N. \quad (10.2)$$

Man beachte, daß E_0^N eine Funktion der Kernkoordinaten \mathbf{R} ist und hier die Rolle der Potentialhyperfläche des elektronischen Grundzustandes spielt. Die Wellenfunktion $\phi_k(\mathbf{R})$ sei Eigenfunktion von H_n zum Eigenwert E_{0k} :

$$H_n \phi_k(\mathbf{R}) = E_{0k} \phi_k(\mathbf{R}). \quad (10.3)$$

Im Folgenden soll gelegentlich auch von der abstrakten Dirac-Notation $|\phi_k\rangle$ für die Eigenzustände der Kernbewegung Gebrauch gemacht werden. Die Wellenfunktion $\phi_k(\mathbf{R})$ ist dann die Koordinatendarstellung des Zustands $|\phi_k\rangle$ durch $\phi_k(\mathbf{R}) = \langle \mathbf{R} | \phi_k \rangle$.

Unter der Annahme, daß T_n mit $|\Psi_0^N\rangle$ vertauscht, sieht man leicht, daß die Produktwellenfunktion $|\Psi_0^N\rangle \phi_k(\mathbf{R})$ einen molekularen Eigenzustand mit Energie E_{0k} darstellt:

$$H_{\text{mol}} |\Psi_0^N\rangle \phi_k(\mathbf{R}) = E_{0k} |\Psi_0^N\rangle \phi_k(\mathbf{R}). \quad (10.4)$$

Dieses Born-Oppenheimer-Bild ergibt gewöhnlich eine adäquate Beschreibung für Moleküle mit einer abgeschlossenen Elektronenschale im elektronischen Grundzustand (auch „closed-shell“-Moleküle genannt). Die Vernachlässigbarkeit des Kommutators $[T_n, |\Psi_0^N\rangle]$ ist die einzige fundamentale Annahme der Theorie, die im Folgenden entwickelt werden soll. Gegen Ende von Abschnitt 11.3 werde ich nochmals die Gültigkeit dieser Näherung diskutieren und zeigen, wie die Theorie verallgemeinert werden kann,

falls diese Annahme nicht zutrifft. An dieser Stelle soll nochmals betont werden, daß die Born-Oppenheimer-Näherung nur auf die Kerndynamik im elektronischen Grundzustand angewandt wird. Es wird weder für das Streuelektron noch für die elektronisch angeregten Targetzustände adiabatisches Verhalten angenommen!

10.1 Definition der dynamischen Greensfunktion

Die **dynamische Greensfunktion** $\mathcal{G}(rt, r't')$ wird nun als Summe zweier Komponenten für Teilchen- und für Loch-Propagation definiert:

$$\mathcal{G}(rt, r't') = \mathcal{G}^p(rt, r't') + \mathcal{G}^h(rt, r't'). \quad (10.5)$$

Der Teilchenanteil \mathcal{G}^p sei dabei durch den folgenden Ausdruck gegeben:

$$i\mathcal{G}^p(rt, r't') = \langle \Psi_0^N | \psi(r) e^{-i(H_{\text{mol}} - E_{00})(t-t')} \psi^\dagger(r') | \Psi_0^N \rangle \theta(t - t'). \quad (10.6)$$

Dieser Propagator ähnelt dem gewöhnlichen Teilchen-Propagator G^p aus Gleichung (1.5), im Unterschied zu dem bei \mathcal{G}^p der elektronische Hamilton-Operator H durch den molekularen Hamilton-Operator H_{mol} ersetzt ist und die molekulare Grundzustandsenergie E_{00} an Stelle der elektronischen Grundzustandsenergie E_0^N steht. Man beachte, daß H_{mol} jetzt auch die kinetische Energie der Kerne T_n und damit einen Differentialoperator in den Kernkoordinaten \mathbf{R} enthält. Daher stellt auch \mathcal{G} einen Operator in \mathbf{R} dar. Wie in Abschnitt 11.4.4 explizit gezeigt werden wird, kann man die dynamische Greensfunktion \mathcal{G} auch als nichtlokalen Integraloperator in den Kernkoordinaten auffassen:

$$\langle \mathbf{R} | \mathcal{G}(rt, r't') | \phi \rangle = \int d\mathbf{R}' \mathcal{G}(r\mathbf{R}t, r'\mathbf{R}'t') \phi(\mathbf{R}'). \quad (10.7)$$

Der Einfachheit halber wird die Notation der \mathbf{R} -Abhängigkeit der dynamischen Greensfunktion \mathcal{G} unterdrückt.

Der Teilchenteil \mathcal{G}^h wird mit einem modifizierten Hamilton-Operator definiert, was bei der später erfolgenden Formulierung der Dyson-Gleichung Vorteile hat:

$$i\mathcal{G}^h(rt, r't') = \langle \Psi_0^N | \psi^\dagger(r') e^{i[H_{\text{mol}} - E_{00} - 2(H_n - E_{00})](t-t')} \psi(r) | \Psi_0^N \rangle \theta(t' - t). \quad (10.8)$$

Der Hamilton-Operator der Kernbewegung H_n wurde in Gleichung (10.2) definiert. Solange Streu- oder Anlagerungsprozesse beschrieben werden sollen, trägt nur der Teilchenanteil \mathcal{G}^p der dynamischen Greensfunktion eine physikalische Bedeutung und die Propagation mit dem „falschen“ Hamilton-Operator $H_{\text{mol}} - E_{00} - 2(H_n - E_{00})$ spielt

für die Physik keine Rolle. Falls jedoch Ionisierungsprozesse untersucht werden sollen, bei denen der Lochanteil die physikalische Relevanz besitzt, dann muß die Definition der dynamischen Greensfunktion \mathcal{G} so modifiziert werden, daß \mathcal{G}^h mit dem korrekten Hamilton-Operator $H_{\text{mol}} - E_{00}$ propagieren kann. In diesem Fall kann man dann \mathcal{G}^p entsprechend abändern, um eine gutartige Dyson-Gleichung zu erhalten. Im Folgenden soll die Wahl der Gleichungen (10.6) und (10.8) beibehalten werden, da die Streuproblematik in diesem Teil der Arbeit im Vordergrund stehen soll.

Man beachte, daß sich der Teilchenteil \mathcal{G}^p als Erwartungswert eines Produktes von Heisenberg-Feldoperatoren schreiben läßt:

$$i\mathcal{G}^p(rt, r't') = e^{-i(H_n - E_{00})t} \langle \Psi_0^N | \psi_m(rt) \psi_m^\dagger(r't') | \Psi_0^N \rangle e^{i(H_n - E_{00})t'} \theta(t - t'). \quad (10.9)$$

Im Gegensatz zur Definition (1.1) der rein elektronischen Einteilchen-Greensfunktion wird die Zeitentwicklung der Feldoperatoren $\psi_m(rt)$ und $\psi_m^\dagger(r't')$ nun durch den gesamten molekularen Hamilton-Operator $H_{\text{mol}} = T_n + H$ bestimmt und enthält damit auch die Dynamik der Atomkerne. Der Teilchenteil \mathcal{G}^h läßt sich nicht auf so einfache Weise ausdrücken wie \mathcal{G}^p in Gleichung (10.9).

Zum Abschluß dieses Abschnittes betrachten wir noch den Ausdruck für die dynamische Greensfunktion in der Frequenzdomäne und Orbitaldarstellung:

$$\begin{aligned} \mathcal{G}_{pq}(\omega) &= \langle \Psi_0^N | a_p \frac{1}{\omega - H_{\text{mol}} + E_{00} + i\eta} a_q^\dagger | \Psi_0^N \rangle \\ &\quad + \langle \Psi_0^N | a_q^\dagger \frac{1}{\omega - 2H_n + E_{00} + H_{\text{mol}} - i\eta} a_p | \Psi_0^N \rangle. \end{aligned} \quad (10.10)$$

Dieser Ausdruck ist völlig äquivalent zur Definition der dynamischen Greensfunktion in der Zeitdomäne (10.5) bis (10.8). Die Transformation in die Frequenz- und Orbitaldarstellung ist dabei wie in Kapitel 1 [siehe Gleichung (1.8)] definiert.

10.2 Die inelastische Greensfunktion

Wie schon der rein elektronische Propagator G stellt die dynamische Greensfunktion \mathcal{G} eine Matrix (oder den Kern eines Integraloperators) in der Zeit und in den Koordinaten eines einzelnen Elektrons dar. Darüberhinaus ist \mathcal{G} auch ein Operator in den Kernkoordinaten \mathbf{R} . Da es später nützlich sein wird und den direkten Vergleich mit der inelastischen Theorie von Referenz [119] ermöglicht, definiere ich die sogenannte **inelastische Greensfunktion** $\mathcal{G}^{[m,n]}$ durch das Matrixelement von \mathcal{G} bezüglich der Kernwellenfunktionen $\phi_n(\mathbf{R})$ und $\phi_m(\mathbf{R})$ aus Gleichung (10.3):

$$\mathcal{G}^{[m,n]}(rt, r't') = \langle \phi_m | \mathcal{G}(rt, r't') | \phi_n \rangle. \quad (10.11)$$

Diese inelastische Greensfunktion steht in direkter Beziehung zur S -Matrix der inelastischen Streuung zwischen verschiedenen Rotations- oder Vibrationsniveaus, wie wir später sehen werden.

Der Bezug zu der elektronisch inelastischen Greensfunktion, die von Cederbaum [119] untersucht wurde, wird deutlich, wenn man den Teilchenteil von $\mathcal{G}^{[m,n]}$ betrachtet. Ich führe dazu noch die symbolische Notation $|0k\rangle$ für den molekularen Zustand $|\Psi_0^N\rangle\phi_k(\mathcal{R})$ aus Gleichung (10.4) ein. Dieser Zustand beschreibt eine (ro-)vibratorische Anregung im elektronischen Grundzustand, die durch die Quantenzahl k charakterisiert ist. Aus den Gleichungen (10.3) und (10.9) folgt dann, daß sich der Teilchenteil der inelastischen Greensfunktion folgendermaßen schreiben läßt:

$$i\mathcal{G}^{[m,n]+}(rt, r't') = \langle\langle 0m | \psi_m(rt) \psi_m^\dagger(r't') | 0n \rangle\rangle e^{-i[(E_{0m}-E_{00})t - (E_{0n}-E_{00})t']}\theta(t-t'), \quad (10.12)$$

wobei die Doppelklammern $\langle\langle \cdot | \cdot \rangle\rangle$ sowohl die Integration über die elektronischen Koordinaten wie auch über die Freiheitsgrade der Kernbewegung kennzeichnen. Der Ausdruck (10.12) ist in direkter Analogie zur Definition der elektronisch inelastischen Greensfunktion in Referenz [119] zu sehen. Während dort inelastische Streuung zwischen verschiedenen elektronischen Anregungen des Targets betrachtet wird und die Freiheitsgrade der Kernbewegung außer Acht gelassen werden, stehen hier inelastische Prozesse bezüglich der Vibrationen und Rotationen in derselben elektronischen Konfiguration im Vordergrund. Im Gegensatz zu Referenz [119], wo das Projektilteilchen, z. B. ein Positron, von den Targetelektronen unterscheidbar ist, betrachten wir hier ein Elektron und berücksichtigen die ununterscheidbare Natur von Projektil- und Targetelektronen. Aus diesem Grund wird die Einbeziehung des Lochteils \mathcal{G}^h notwendig, der zugegebenermaßen eine weniger intuitive Form als der Teilchenteil \mathcal{G}^p aufweist, aber später zur Formulierung der Dyson-Gleichung nützlich sein wird.

Ich möchte jetzt zeigen, wie die dynamische Greensfunktion \mathcal{G} in die gewöhnliche elektronische Greensfunktion G übergeht, wenn die Kerndynamik keine Rolle spielt. Formal kann der Übergang von \mathcal{G} zu G erreicht werden, wenn man annimmt, daß der Hamilton-Operator der Kernbewegung $H_n = T_n + E_0^N$ durch seinen kleinsten Eigenwert E_{00} ersetzt werden kann. Dabei sei der Leser daran erinnert, daß die elektronische Grundzustandsenergie E_0^N im Gegensatz zur molekularen Grundzustandsenergie E_{00} von den Kernkoordinaten \mathbf{R} abhängt. Wenn man die kinetische Energie der Kernbewegung T_n im molekularen Hamilton-Operator $H_{\text{mol}} = T_n + H$ durch $H_n - E_0^N$ ausdrückt und H_n durch E_{00} ersetzt, dann reduzieren sich die beiden Teile der dynamischen Greensfunktion \mathcal{G}^p und \mathcal{G}^h in den Gleichungen (10.6) und (10.8) auf die konventionellen Ausdrücke (1.5) und (1.6) für die elektronische Greensfunktion G^p und G^h . Auch im

inelastischen Formalismus kann der Übergang zur rein elektronischen Greensfunktion erreicht werden. Die Komponente des elastischen Kanals $\mathcal{G}^{[0,0]}$ kann durch die rein elektronische Greensfunktion ausgedrückt werden, wenn man annimmt, daß die kinetische Energie T_n mit dem elektronischen Hamilton-Operator H vertauscht:

$$\mathcal{G}^{[0,0]}(rt, r't') \xrightarrow{[T_n, H] \rightarrow 0} \int d\mathbf{R} \phi_0^*(\mathbf{R}) G(rt, r't') \phi_0(\mathbf{R}). \quad (10.13)$$

10.3 Dyson-Gleichung und dynamische Selbstenergie

In diesem Abschnitt soll die Dyson-Gleichung für die dynamische Greensfunktion hergeleitet und die zugehörige dynamische Selbstenergie definiert werden. Wir werden sehen, daß die dynamische Selbstenergie leicht als Verallgemeinerung der rein elektronischen Selbstenergie aufgefaßt werden kann. Die Herleitung der Dyson-Gleichung folgt in sehr strenger Analogie der in Abschnitt 1 gegebenen Herleitung für die traditionelle Einteilchen-Greensfunktion unter besonderer Beachtung der Freiheitsgrade der Kernbewegung.

Die dynamische Greensfunktion \mathcal{G} aus Gleichung (10.10) kann ebenso wie die rein elektronische Greensfunktion G in Gleichung (1.13) durch Zusammenfassen des Ionisierungs- und Anlagerungsanteils sehr kompakt geschrieben werden. Mit den zusammengesetzten Zuständen $|Y_p\rangle$ aus Gleichung (1.11) und dem elektronischen Matrix-Hamilton-Operator \tilde{H} aus Gleichung (1.12) läßt sich der Ausdruck (10.10) für die dynamische Greensfunktion folgendermaßen umschreiben:

$$\mathcal{G}_{pq}(\omega) = \langle Y_p | \frac{1}{\omega - \tilde{H} - H_n + E_{00}} | Y_q \rangle. \quad (10.14)$$

Die $i\eta$ -Terme wurden hier der Einfachheit halber wieder ebenso weggelassen wie die 2×2 Einheitsmatrix, die es erlaubt, die Größen ω , H_n und E_{00} auf den zweikomponentigen Vektor $|Y_p\rangle$ anzuwenden. Die besonders einfache und kompakte Erscheinung des Ausdrucks (10.14) mag man als vorläufige Rechtfertigung für die spezielle Wahl des Lochteils \mathcal{G}^- in der Definition (10.8) sehen. Die Dyson-Gleichung kann nun analog zu Kapitel 1 hergeleitet werden.

Vergleicht man mit dem Ausdruck (1.13) für die elektronische Greensfunktion, dann sieht man, daß in der dynamischen Greensfunktion in Gleichung (10.14) nur der Term $-H_n + E_{00}$ zusätzlich auftritt. Die molekulare Grundzustandsenergie E_{00} ist lediglich eine Konstante, die den Nullpunkt der ω -Skala definiert. Der Hamilton-Operator der

Kernbewegung $H_n = T_n + E_0^N$ führt den Operator der kinetischen Energie der Kernbewegung T_n ein, der einen Differentialoperator in den Kernkoordinaten \mathbf{R} darstellt. Es ist daher notwendig, die \mathbf{R} -Abhängigkeit aller Größen zu betrachten, die in der Dyson-Gleichung vorkommen.

Der Matrix-Operator \tilde{H} enthält den elektronischen Hamilton-Operator H und die elektronische Grundzustandsenergie E_0^N . Da beide Größen von den Kernkoordinaten \mathbf{R} abhängen, vertauschen \tilde{H} und H_n nicht. Wir wollen vorübergehend annehmen, daß die Basis der elektronischen Orbitale, welche die Erzeugungsoperatoren a_p^\dagger definiert, nicht von den Kernkoordinaten \mathbf{R} abhängt. Dies ist z. B. der Fall bei Verwendung der Orts- oder Impulsdarstellung. Diese Einschränkung vereinfacht die Herleitung der Dyson-Gleichung, aber sie ist nicht notwendig. In Abschnitt 11.3 wird klar werden, wie diese Einschränkung aufgehoben werden kann. Die \mathbf{R} -Abhängigkeit der zusammengesetzten Zustände $|Y_p\rangle$ aus Gleichung (1.11) leitet sich daher vollständig vom elektronischen Grundzustand $|\Psi_0^N\rangle$ ab. Wie schon in Abschnitt 10.1 erwähnt, setzen wir voraus, daß die Born-Oppenheimer-Näherung für den elektronischen Grundzustand gilt und daher die kinetische Energie T_n mit $|\Psi_0^N\rangle$ vertauscht. Folglich vertauscht dann auch der Hamilton-Operator der Kernbewegung H_n mit den zusammengesetzten Zuständen $|Y_p\rangle$. Wir können weiterhin davon ausgehen, daß die Basiszustände $|Q_J\rangle$ des sekundären Raumes geeignet gewählt sind, so daß der Kommutator mit T_n oder H_n vernachlässigt werden kann.¹ Der Hamilton-Operator der Kernbewegung H_n kann folglich aus jedem Matrixelement von Basiszuständen des zusammengesetzten Raumes herausgezogen werden und die Matrixdarstellung von H_n in dieser Basis ist folglich proportional zur Einheitsmatrix:

$$\langle Q_I | H_n | Q_J \rangle = \delta_{IJ} H_n. \quad (10.15)$$

In Analogie zu Gleichung (1.17) kann man die dynamische Greensfunktion \mathcal{G} als den oberen linken Block einer inversen Matrix auffassen:

$$\underline{\underline{\mathcal{G}}}(\omega) = \left(\frac{1}{(\omega - H_n + E_{00})\underline{\underline{1}} - \underline{\underline{\tilde{H}}}} \right)_{aa}. \quad (10.16)$$

¹Die hier vorgestellte Herleitung der Dyson-Gleichung kann auch ohne Bezug auf eine konkrete Basis des primären oder sekundären Raumes mit der Hilfe von Projektionsoperatoren durchgeführt werden [38]. Die \mathbf{R} -Abhängigkeit der Projektionsoperatoren ist wohldefiniert und leitet sich direkt vom elektronischen Grundzustand $|\Psi_0^N\rangle$ ab. In Abschnitt 11.3 werde ich diese Technik im Zusammenhang mit der Herleitung von Streugleichungen aufgreifen.

Die Elemente dieser Matrix sind jetzt Operatoren bezüglich der Kernkoordinaten. Man kann nun in formaler Analogie zum Fall der elektronischen Greensfunktion Matrixpartitionierung anwenden.

Durch die Aufteilung (1.19) des elektronischen Hamilton-Operators H in den Operator der nullten Ordnung und den Wechselwirkungsanteil ergibt sich für die dynamisch Greensfunktion in nullter Ordnung

$$\underline{\underline{\mathcal{G}}}^{(0)}(\omega) = \frac{1}{(\omega - H_n + E_{00})\underline{\underline{1}} - \underline{\underline{\varepsilon}}}, \quad (10.17)$$

wobei $\underline{\underline{\varepsilon}}$ wieder die Matrix der Einteilchenenergien in nullter Ordnung aus Abschnitt 1.2 ist. Im einfachen Fall, in dem die elektronische kinetische Energie als nullte Ordnung für den elektronischen Hamilton-Operator gewählt wird, ist die Matrix $\underline{\underline{\varepsilon}}$ diagonal in der Impulsdarstellung und unabhängig von den Kernkoordinaten \mathbf{R} , wie in Abschnitt 1.2 bereits erwähnt wurde. Die dynamische Greensfunktion ist dann in nullter Ordnung diagonal und beschreibt sowohl die Vibrationen bzw. Rotationen des isolierten Targetmoleküls wie auch die davon unabhängige Bewegung eines freien Elektrons.

Im allgemeineren Fall, wenn die Matrix $\underline{\underline{\varepsilon}}$ von \mathbf{R} abhängt (z. B. wenn H_0 den \mathbf{R} -abhängigen Hartree-Fock-Operator beschreibt), dann beschreibt der Propagator nullter Ordnung $\underline{\underline{\mathcal{G}}}^{(0)}$ die gekoppelte Bewegung eines vibrierenden bzw. rotierenden Moleküls im elektronischen Grundzustand mit einem Elektron, daß sich im \mathcal{R} -abhängigen Hartree-Fock-Potential (einem sogenannten „mean field“) bewegt. Da der elektronische Hamilton-Operator nullter Ordnung H_0 einen Einteilchenoperator darstellt, ist die Bewegung des streuenden Elektrons von den Targetelektronen entkoppelt. Der effektive Hamilton-Operator für die gekoppelte Projektil- und Kernbewegung ist daher unabhängig von der Streuenergie und lautet einfach $H_n + H_0 - E_{00}$. Die Greensfunktion nullter Ordnung $\underline{\underline{\mathcal{G}}}^{(0)}$ ist die Resolvente dieses effektiven Hamilton-Operators.

Für die vollständig korrelierte dynamische Greensfunktion findet man

$$\underline{\underline{\mathcal{G}}}(\omega) = \frac{1}{(\omega - H_n + E_{00})\underline{\underline{1}} - \underline{\underline{\varepsilon}} - \underline{\underline{\mathcal{A}}}(\omega)}, \quad (10.18)$$

wobei die dynamische Selbstenergie $\underline{\underline{\mathcal{A}}}$ folgendermaßen definiert wird:

$$\underline{\underline{\mathcal{A}}}(\omega) = \underline{\underline{\tilde{H}}}_{aa} - \underline{\underline{\varepsilon}} + \underline{\underline{\tilde{H}}}_{ab} \frac{1}{(\omega - H_n + E_{00})\underline{\underline{1}} - \underline{\underline{\tilde{H}}}_{bb}} \underline{\underline{\tilde{H}}}_{ba}. \quad (10.19)$$

Im Vergleich mit der nullten Ordnung berücksichtigt die dynamische Selbstenergie $\underline{\underline{\mathcal{A}}}(\omega)$ jetzt die Vielteilchennatur des molekularen Targets. Im folgenden Kapitel werde ich zeigen, daß $\underline{\underline{\mathcal{A}}}(\omega)$ auch ein optisches Potential für (elektronisch elastische) Elektron-Molekül-Streuung darstellt. Es ist bemerkenswert, daß der Hamilton-Operator der

Kernbewegung H_n in der Selbstenergie $\mathcal{A}(\omega)$ zusammen mit der Energievariablen ω auftritt und Ableitungen nach den Kernkoordinaten einführt. Wie wir später noch im Detail sehen werden, wird die dynamische Selbstenergie dadurch ein nichtlokaler Operator und zwar nicht nur in den elektronischen sondern auch in den Kernkoordinaten. In Abschnitt 11.4 werde ich die Bedeutung des Auftretens von H_n in der dynamischen Selbstenergie diskutieren und auf mögliche Näherungen eingehen.

Auf sehr formale Weise kann die dynamische Selbstenergie $\mathcal{A}(\omega)$ auch durch die elektronische Selbstenergie $\Sigma(\omega)$ ausgedrückt werden:

$$\underline{\underline{\mathcal{A}}}(\omega) = \underline{\underline{\Sigma}}(\omega - H_n + E_{00}). \quad (10.20)$$

Bevor wir uns der Diskussion der S -Matrix der Streutheorie und des optischen Potentials zuwenden, möchte ich noch die Dyson-Gleichung für die inelastische Greensfunktion $\mathcal{G}^{[m,n]}$ aus Gleichung (10.11) besprechen. Die Analogie zum inelastischen Formalismus von Referenz [119] erlaubt es, im nächsten Kapitel die dynamische Selbstenergie mit dem optischen Potential zu identifizieren. Außerdem beleuchtet der inelastische Formalismus die Dyson-Gleichung von einer etwas anderen Seite, da die Einführung von Eigenfunktionen der Kernbewegung $\phi_n(\mathbf{R})$ formal zu einer gleichberechtigten Behandlung der elektronischen Freiheitsgrade und der Freiheitsgrade der Kernbewegung führt.

An Stelle der rein elektronischen Basis $\{|Q_J\rangle\}_J$ benutze ich die Produktbasis $\{|Q_J\rangle \otimes |\phi_n\rangle\}_{J,n}$, wobei $|\phi_n\rangle$ weiterhin die abstrakte Notation für die Kernwellenfunktion $\phi_n(\mathbf{R})$ ist. Der Ausdruck (10.11) für die inelastische Greensfunktion in der Frequenzdomäne und Orbitaldarstellung lautet dann

$$\mathcal{G}^{[m,n]}(\omega) = \langle \phi_m | \langle Y_p | \frac{1}{\omega - \tilde{H} - H_n + E_{00}} | Y_q \rangle | \phi_n \rangle. \quad (10.21)$$

Die äußere der beiden Klammern steht hier für eine Integration über die Kernkoordinaten \mathbf{R} . Die Herleitung der Dyson-Gleichung kann nun mit der durch die Produktbasis definierten Matrixdarstellung wiederholt werden. Im Folgenden werden Matrizen in den Indizes der Kernzustände n, m durch Fettdruck und Matrizen in den Indizes der elektronischen Zustände I, J, p, q durch doppeltes Unterstreichen gekennzeichnet. In nullter Ordnung lautet die inelastische Greensfunktion

$$\underline{\underline{\mathcal{G}}}^{(0)}(\omega) = \frac{1}{(\omega + E_{00})\underline{\underline{\mathbf{1}}} - \underline{\underline{\mathbf{H}}}_n \underline{\underline{\mathbf{1}}} - \underline{\underline{\mathcal{E}}}}. \quad (10.22)$$

Die Matrix des Hamilton-Operators der Kernbewegung H_n ist diagonal, da seine Eigenzustände als Basis der Kernwellenfunktionen gewählt wurden:

$$[\underline{\underline{\mathbf{H}}}_n]^{[m,n]} = \delta_{mn} E_{0n}. \quad (10.23)$$

Die vollständige inelastische Greensfunktion läßt sich jetzt folgendermaßen ausdrücken:

$$\underline{\underline{\mathcal{G}}}(\omega) = \frac{1}{(\omega + E_{00})\underline{\underline{\mathbf{1}}} - \underline{\underline{\mathbf{H}}}_n \underline{\underline{\mathbf{1}}} - \underline{\underline{\boldsymbol{\varepsilon}}} - \underline{\underline{\mathcal{A}}}(\omega)}, \quad (10.24)$$

wobei

$$\underline{\underline{\mathcal{A}}}(\omega) = \underline{\underline{\check{\mathbf{H}}}}_{aa} - \underline{\underline{\boldsymbol{\varepsilon}}} + \underline{\underline{\check{\mathbf{H}}}}_{ab} \frac{1}{(\omega + E_{00})\underline{\underline{\mathbf{1}}} - \underline{\underline{\mathbf{H}}}_n \underline{\underline{\mathbf{1}}} - \underline{\underline{\check{\mathbf{H}}}}_{bb}} \underline{\underline{\check{\mathbf{H}}}}_{ba} \quad (10.25)$$

die inelastische Selbstenergie darstellt. Matrixprodukte und -inversion beziehen sich jetzt natürlich auf beide Sorten von Matrixindizes. Durch Umformung erhält man die Dyson-Gleichung für die inelastische Greensfunktion:

$$\underline{\underline{\mathcal{G}}}(\omega) = \underline{\underline{\mathcal{G}}}^{(0)}(\omega) + \underline{\underline{\mathbf{G}}}^{(0)}(\omega) \underline{\underline{\mathcal{A}}}(\omega) \underline{\underline{\mathcal{G}}}(\omega). \quad (10.26)$$

Man beachte, daß die inelastische Selbstenergie $\underline{\underline{\mathcal{A}}}$ lediglich eine andere Darstellung der dynamischen Selbstenergie \mathcal{A} ist. Der Zusammenhang ergibt sich wie folgt:

$$\mathcal{A}_{pq}^{[m,n]}(\omega) = \langle \phi_m | \mathcal{A}_{pq}(\omega) | \phi_n \rangle. \quad (10.27)$$

Kapitel 11

Anwendung auf Elektron-Molekül-Streuung

In diesem Kapitel soll die dynamische Greensfunktion auf die Elektron-Molekül-Streuung angewandt werden. Dazu werde ich die S - und T -Matrizen einführen, die hinsichtlich der elektronischen Targetzustände elastische aber bezüglich der Kernbewegung inelastische Streuung beschreiben. Diese Größen können mit Hilfe der dynamischen Greensfunktion und dem im vorangegangenen Kapitel entwickelten Formalismus berechnet werden. In einer effektiven Schrödinger-Gleichung übernimmt die dynamische Selbstenergie die Rolle eines optischen Potentials. Eine direkte Herleitung dieser effektiven Schrödinger-Gleichung wird gegeben und mögliche Näherungen an die exakten Gleichungen besprochen. Dieses Kapitel beruht auf Referenz [36].

11.1 Die S - und die T -Matrix der inelastischen Streuung

Die Beziehung der dynamischen Greensfunktion zur S - und zur T -Matrix der Streutheorie ist sehr ähnlich wie bei der elastischen Elektronenstreuung an Atomen oder starren Molekülen (fixed-nuclei-Streuung) [10, 55] und verhält sich völlig analog zum Fall der elektronisch inelastischen Streuung [119]. Die Herleitung wird daher nur knapp zusammengefaßt.

Die S -Matrix für den betrachteten Prozeß lautet

$$S(p'm \leftarrow pn) = \langle\langle \Psi_{p'}^{m-} | \Psi_p^{n+} \rangle\rangle, \quad (11.1)$$

wobei die stationären Streuzustände $|\Psi_p^{m\pm}\rangle$ mit einlaufenden (–) oder auslaufenden (+) Randbedingungen folgendermaßen definiert sind:

$$|\Psi_p^{n\pm}\rangle = \lim_{t \rightarrow \mp\infty} e^{-i(\varepsilon_p + E_{0n} - H)t} a_p^\dagger |\Psi_0^N\rangle |\phi_n\rangle. \quad (11.2)$$

Die Doppelklammern stehen hier wieder für Integration sowohl über die Freiheitsgrade der $N + 1$ Elektronen des Streusystems wie auch über die Kernkoordinaten \mathbf{R} . Die asymptotischen Zustände bestehen nach Gleichung (11.2) aus einem freien Elektron mit Impuls p und Energie $\varepsilon_p = p^2/2$ (in atomaren Einheiten) und aus einem Molekülzustand $|\Psi_0^N\rangle |\phi_n\rangle$ mit N Elektronen im n -ten angeregten Vibrations-/Rotationszustand und im elektronischen Grundzustand mit Energie E_{0n} . In diesem Kapitel wird der Einfachheit halber für den elektronischen Hamilton-Operator H_0 die kinetische Energie der Elektronen, also der Hamilton-Operator der freien Elektronen, gewählt.

Die S -Matrix läßt sich nun durch den Teilchenteil der inelastischen Greensfunktion aus Gleichung (10.11) ausdrücken, wie aus der Definition (10.6) und den Gleichungen (11.1) und (11.2) folgt:

$$S(p'm \leftarrow pn) = \lim_{\substack{t \rightarrow +\infty \\ t' \rightarrow -\infty}} e^{i(\varepsilon_{p'} + E_{0m} - E_{00})t} \mathcal{G}_{p'p}^{[m,n]p}(t, t') e^{-i(\varepsilon_p + E_{0n} - E_{00})t'}. \quad (11.3)$$

Aus zwei Gründen kann man den Teilchenteil $\mathcal{G}^{[m,n]p}$ auch durch die volle Greensfunktion $\mathcal{G}^{[m,n]}$ ersetzen:

- Der Lochteil $\mathcal{G}^{[m,n]h}$ trägt in Gleichung (11.3) nicht bei, da die S -Matrix nur Informationen über die asymptotische Region der Streuung enthält, wo $\mathcal{G}^{[m,n]h}$ verschwindet, da $a_p |\Psi_0^N\rangle$ verschwindet. Für die anschließend hergeleiteten effektiven Einteilchen-Streugleichungen bedeutet dies, daß eine Beachtung der korrekten auslaufenden Randbedingungen eine Kontamination der Wellenfunktion durch unphysikalische Beimischungen verhindert.
- Der Lochteil $\mathcal{G}^{[m,n]h}$ trägt im betrachteten Zeitlimites aufgrund der Theta-Funktionen nicht bei, die explizit in den Gleichungen (10.6) und (10.8) auftreten. Wenn die Zeitordnung korrekt beachtet wird, darf man also den Teilchenteil durch die volle dynamische Greensfunktion ersetzen.

In Analogie zur reduzierten Selbstenergie (auch „improper self energy“) der traditionellen Einteilchen-Greensfunktion [9, 55] führe ich jetzt die **inelastische reduzierbare Selbstenergie** $\underline{\underline{\mathcal{I}}}(\omega)$ ein. Dazu wird Gleichung (10.26) wie üblich umgeschrieben:

$$\underline{\underline{\mathcal{G}}}(\omega) = \underline{\underline{\mathcal{G}}}^{(0)}(\omega) + \underline{\underline{\mathcal{G}}}^{(0)}(\omega) \underline{\underline{\mathcal{I}}}(\omega) \underline{\underline{\mathcal{G}}}^{(0)}(\omega), \quad (11.4)$$

$$\underline{\underline{\mathcal{I}}}(\omega) = \underline{\underline{\mathcal{A}}}(\omega) + \underline{\underline{\mathcal{A}}}(\omega) \underline{\underline{\mathcal{G}}}^{(0)}(\omega) \underline{\underline{\mathcal{I}}}(\omega). \quad (11.5)$$

Obwohl der Terminus „reduzible Selbstenergie“ seinen Ursprung in der diagrammatischen Störungstheorie hat, die sich nicht unmittelbar auf die dynamische Greensfunktion anwenden läßt, übernehme ich hier diesen Begriff aufgrund der starken Analogie zur elektronischen Einteilchen-Greensfunktion. Folgt man den Herleitungen aus den Referenzen [55, 119], so läßt sich die S -Matrix durch die reduzible Selbstenergie ausdrücken:

$$S(p'm \leftarrow pn) = \delta_{nm}\delta_{pp'} - 2\pi i \mathcal{T}_{p'p}^{[m,n]}(\varepsilon_p + E_{0n}) \delta(\varepsilon_{p'} + E_{0m} - \varepsilon_p - E_{0n}). \quad (11.6)$$

Die inelastische reduzible Selbstenergie $\mathcal{T}^{[m,n]}$ ausgewertet bei der Streuenergie $\varepsilon_p + E_{0n}$ kann folglich mit der sogenannten „on-shell“ T -Matrix der Streutheorie identifiziert werden. Durch Vergleich mit der Theorie der Streuung am Potential [80] sieht man aus Gleichung (11.5), daß die inelastische Selbstenergie $\mathcal{A}^{[m,n]}(\omega)$ das „Potential“ für den Streuprozess darstellt. $\mathcal{A}^{[m,n]}$ ist damit das optische Potential für Vielkanalstreuung, wobei die Kanäle durch die Eigenzustände $|\phi_n\rangle$ der Kernbewegung definiert werden.

Der Zusammenhang zwischen der inelastischen reduzierten Selbstenergie \mathcal{T} und der reduzierten Selbstenergie der gewöhnlichen (elektronischen) Einteilchen-Greensfunktion (siehe Referenzen [9, 55] und auch [51] für explizite Ausdrücke, die zur Berechnung nützlich sein können) kann in Analogie zu Gleichung (10.20) folgendermaßen dargestellt werden:

$$\underline{\underline{\mathcal{T}}}^{[m,n]}(\omega) = \langle \phi_m | \underline{\underline{\mathcal{T}}}(\omega - H_n + E_{00}) | \phi_n \rangle. \quad (11.7)$$

Man beachte, daß dieser formale Ausdruck tatsächlich eine ziemlich komplizierte Beziehung zwischen der rein elektronischen reduzierten Selbstenergie und der T -Matrix der inelastischen Streuung beschreibt, da die in H_n enthaltene kinetische Energie der Kernbewegung T_n formal als Energievariable der Größe $\underline{\underline{\mathcal{T}}}(\omega)$ auftritt, die ihrerseits eine komplizierte Abhängigkeit von den Kernkoordinaten \mathbf{R} aufweist. Falls jedoch in diesem Ausdruck T_n vernachlässigt und H_n durch E_0^N ersetzt wird, dann erhält man die wohlbekanntes adiabatische Näherung (auch „adiabatic-nuclei“, an) der Elektron-Molekül-Streuung:

$$\mathcal{T}_{p'p}^{[m,n](\text{an})}(\omega) = \langle \phi_m | T_{p'p}(\omega - E_0^N + E_{00}) | \phi_n \rangle. \quad (11.8)$$

11.2 Eine effektive Schrödinger-Gleichung

Im vorangegangenen Abschnitt wurde die inelastische Selbstenergie $\mathcal{A}^{[m,n]}$ mit dem optischen Potential für Vielkanalstreuung identifiziert. Folglich lassen sich effekti-

ve Einteilchengleichungen von der Art einer Lippmann-Schwinger- oder Schrödinger-Gleichung herleiten. Im Bild der Vielkanalstreuung erhält man Systeme gekoppelter Gleichungen und zwar eine Gleichung für jede Kombination von Eingangs- und Ausgangskanal. Anstatt diese Gleichungen, die in Referenz [119] für den analogen Fall der elektronisch inelastischen Streuung zu finden sind, von neuem herzuleiten, soll im Folgenden direkt die zeitunabhängige Schrödingergleichung in der Ortsraumdarstellung besprochen werden.

Jede effektive Einteilchengleichung muß explizit in den Koordinaten des Streuelektrons und den Indizes der Eigenzustände der Kernbewegung oder den dazu äquivalenten Kernkoordinaten \mathbf{R} formuliert werden. An Stelle der vollständige Streuwellenfunktion

$$\begin{aligned} |\Psi_p^{n+}(\mathbf{R})\rangle &= \langle \mathbf{R} | \Psi_p^{n+} \rangle \\ &= \lim_{t \rightarrow -\infty} e^{-i(\varepsilon_p + E_{0n} - H)t} a_p^\dagger |\Psi_0^N\rangle \phi_n(\mathbf{R}), \end{aligned} \quad (11.9)$$

welche die Kernkoordinatendarstellung der Streuwellenfunktion aus Gleichung (11.2) ist und eine Wellenfunktion in den Kernkoordinaten aber einen abstrakten „ket“ in $N + 1$ -Teichen-Raum darstellt, führe ich die effektive oder **optische Wellenfunktion** $f(r, \mathbf{R})$ ein:

$$f_p^{[n]+}(r, \mathbf{R}) = \langle \Psi_0^N | \psi(r) | \Psi_p^{n+}(\mathbf{R}) \rangle. \quad (11.10)$$

Die optische Wellenfunktion kann auch aus der dynamischen Greensfunktion berechnet werden:

$$f_p^{[n]+}(r, \mathbf{R}) = \lim_{t' \rightarrow \infty} \int dr' \langle \mathbf{R} | \mathcal{G}(r, 0; r', t') | \phi_n \rangle \varphi_p(r') e^{-i(\varepsilon_p + E_{0n} - E_{00})t'}, \quad (11.11)$$

wobei $\varphi_p(r)$ eine ebene Welle darstellt. Die Beziehung zur S -Matrix ist folgendermaßen [10, 119] gegeben:

$$S(p'm \leftarrow pn) = \int d\mathbf{R} \int dr \phi_m^*(\mathbf{R}) \varphi_{p'}^*(r) f_p^{[n]+}(r, \mathbf{R}). \quad (11.12)$$

Eine effektive Schrödinger-Gleichung für das betrachtete Streuproblem lautet

$$[H_0 + H_n + \mathcal{A}(E) - E_{00}] f_p^{[n]+}(r, \mathbf{R}) = E f_p^{[n]+}(r, \mathbf{R}), \quad (11.13)$$

wie aus Analogie zu [10, 55, 119] folgt. Eine alternative Herleitung dieser Gleichung mit Hilfe von Projektionsoperatoren wird in Abschnitt 11.3 vorgestellt werden. In der effektiven Schrödinger-Gleichung (11.13) steht E für die totale Energie bezogen auf den durch die molekulare Grundzustandsenergie E_{00} definierten Nullpunkt. Dieser Nullpunkt bezieht sich auf die Situation, in der das Streuelektron und das Targetmolekül

in Ruhe sind, das Elektron so weit entfernt ist, daß es keine vom Target ausgehenden Kräfte mehr spürt, und das Targetmolekül sich im Grundzustand befindet. Der elektronische Hamilton-Operator nullter Ordnung H_0 ist ein Operator, der nur auf die Koordinaten r des Streuelektrons wirkt. Gemäß der in Abschnitt 11.1 getroffenen Wahl besteht er aus der elektronischen kinetischen Energie und beschreibt die Bewegung eines freien Elektrons. Gleichung (11.13) gilt jedoch ebenso, wenn der Hartree-Fock-Operator als nullte Ordnung gewählt wird. In diesem Fall enthält H_0 zusätzlich das „static-exchange“-Potential des Targetmoleküls. Der Hamilton-Operator der Kernbewegung H_n wirkt nur auf die Kernkoordinaten \mathbf{R} und beschreibt die Kerndynamik des Targetmoleküls auf der Potentialfläche des elektronischen Grundzustands. Die dynamische Selbstenergie $\mathcal{A}(E)$ aus den Gleichungen (10.19) und (10.20) erscheint hier in der Koordinatendarstellung und berücksichtigt die komplexe Vielteilchennatur des molekularen Targets. Sie wirkt als nichtlokaler (Integral-) Operator in den elektronischen Koordinaten und in den Kernkoordinaten:

$$\mathcal{A}(E) f(r, \mathbf{R}) = \int d\mathbf{R}' \int dr' \mathcal{A}(r, \mathbf{R}, r', \mathbf{R}', E) f(r', \mathbf{R}'). \quad (11.14)$$

Mit dem Operator

$$\mathcal{L}(E) = H_0 + H_n + \mathcal{A}(E) - E_{00}, \quad (11.15)$$

der als Analogon zum Layzer-Operator [120] der gewöhnlichen Einteilchengreensfunktion gesehen werden kann, läßt sich die effektive Schrödinger-Gleichung (11.13) folgendermaßen schreiben:

$$\mathcal{L}(E) f(r, \mathbf{R}) = E f(r, \mathbf{R}). \quad (11.16)$$

Dies ist formal eine Pseudoeigenwertgleichung, da der Eigenwert E auch den Operator $\mathcal{L}(E)$ bestimmt. Bei Streuenergien $E > 0$ gibt es natürlich für jeden Wert von E eine Lösung, und das Problem besteht darin, für eine gegebene Energie E eine Wellenfunktion $f(r, \mathbf{R})$ mit den richtigen Randbedingungen zu finden, die Gleichung (11.16) erfüllt. In der Regel werde ich die dynamische Selbstenergie $\mathcal{A}(E)$ mit dem optischen Potential gleichsetzen, obwohl $\mathcal{A}(E)$ nicht die einzige nicht kinetische Energiekomponente von $\mathcal{L}(E)$ aus Gleichung (11.15) darstellt.

Die effektive Schrödinger-Gleichung (11.13) oder (11.16) ist zunächst eine exakte Gleichung. Um den Operator $\mathcal{L}(E)$ zu bestimmen, müssen jedoch in der Regel Näherungen eingeführt werden. Einige Möglichkeiten dazu werden in Abschnitt 11.4 besprochen. Die beste Strategie, um dann Gleichung (11.13) zu lösen, hängt sicherlich vom betrachteten physikalischen Problem und von dem Niveau ab, auf dem $\mathcal{L}(E)$ genähert wurde.

Eine Vielzahl von Methoden steht hierfür zur Auswahl. Mit close-coupling [89,105] oder einer anderen der in Kapitel 9 erwähnten Methoden kann die Gleichung (11.13) direkt nach Streuwellenfunktionen gelöst werden. Resonanzen können auch mit gewöhnlichen Methoden für gebundene Zustände berechnet werden, indem man z. B. Koordinatenrotation in die komplexe Ebene („complex rotation“ [121, 122]), die Methode der komplex-absorbierenden Potentiale („complex absorbing potentials“ [123–125]) oder die Stabilisierungsmethode [126] anwendet. Falls nötig können die Eigenwerte E durch Iteration gefunden werden. Da die effektive Schrödinger-Gleichung auch in die entsprechende Lippmann-Schwinger-Gleichung oder die zeitabhängige Schrödinger-Gleichung übergeführt werden können, stehen auch noch weitere Möglichkeiten zur Lösung des effektiven Streuproblems offen.

11.3 Eine direkte Herleitung der Streugleichungen

Im Folgenden werde ich zeigen, wie die effektive Schrödinger-Gleichung (11.13) direkt aus der Schrödinger-Gleichung des vollen Streuproblems, welches $N + 1$ Elektronen und die Kernbewegung umfaßt, hergeleitet werden kann. Diese Herleitung ist völlig äquivalent zu der in Abschnitt 11.1 skizzierten Herleitung. Obwohl die dynamische Greensfunktion und ihre Dyson-Gleichung nicht explizit vorkommen, basiert die direkte Herleitung, die Projektionsoperatoren in einem zusammengesetzten Hilbert-Raum mit Teilchen- und Lochzuständen benutzt, auf der Theorie der Vielteilchen-Greensfunktionen. Während die traditionelle Vielteilchentheorie mächtige Methoden bereithält, mit denen das dynamische optische Potential approximativ berechnet werden kann (siehe Abschnitt 11.4), ermöglicht die Formulierung der Dyson-Gleichung mit Projektionsoperatoren [38] eine komplementäre Betrachtungsweise des Zugangs über Greensfunktionen und seiner Beziehung zur Feshbach-Projektion. Im Folgenden kann durch die alternative Formulierung der Herleitung von Abschnitt 10.3 die Rolle einer \mathbf{R} -Abhängigkeit in der elektronischen Einteilchenbasis und dem elektronischen Grundzustand $|\Psi_0^N\rangle$ geklärt werden. Ebenfalls wird die Bedeutung von unphysikalischen Beimischungen in der optischen Wellenfunktion diskutiert.

Den Ausgangspunkt der Herleitung bildet die zeitunabhängige Schrödinger-Gleichung für das volle Streuproblem der $N + 1$ Elektronen und der Atomkerne:

$$(H_{\text{mol}} - E_{00}) |\Psi_{\text{tot}}(\mathbf{R})\rangle = E |\Psi_{\text{tot}}(\mathbf{R})\rangle. \quad (11.17)$$

Die Gesamtwellenfunktion $|\Psi_{\text{tot}}(\mathbf{R})\rangle$ sei hier eine beliebige Lösung der Schrödinger-Gleichung wie z. B. die Streuwellenfunktion $|\Psi_p^{n+}(\mathbf{R})\rangle$ aus Gleichung (11.9). Der Ei-

genwert E hat die Bedeutung der Energie des Streusystems relativ zur molekularen Grundzustandsenergie E_{00} . Gemäß Gleichung (10.1) besteht der molekulare Hamilton-Operator H_{mol} aus dem elektronischen Teil H und der kinetischen Energie der Kerne T_n . Addiert und subtrahiert man das elektronische Grundzustandspotential E_0^N und führt den Hamiltonoperator der Kernbewegung $H_n = T_n + E_0^N$ aus Gleichung (10.2) ein, so erhält man

$$[H - E_0^N + H_n - E_{00}] |\Psi_{\text{tot}}(\mathbf{R})\rangle = E |\Psi_{\text{tot}}(\mathbf{R})\rangle. \quad (11.18)$$

Führt man nun die 2×2 Matrix von Operatoren \tilde{H} aus Gleichung (1.12) ein, so läßt sich Gleichung (11.18) auch als zweikomponentige Gleichung schreiben:

$$\left[\tilde{H} + (H_n - E_{00}) \underline{\underline{1}}_2 \right] \begin{pmatrix} |\Psi_{\text{tot}}(\mathbf{R})\rangle \\ 0 \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} |\Psi_{\text{tot}}(\mathbf{R})\rangle \\ 0 \end{pmatrix}, \quad (11.19)$$

wobei $\underline{\underline{1}}_2$ die 2×2 Einheitsmatrix darstellt. Da die zweite Komponente des Vektors $(|\Psi_{\text{tot}}(\mathbf{R})\rangle, 0)^t$ auf Null gesetzt ist, bleibt Gleichung (11.19) selbstverständlich völlig äquivalent zur ursprünglichen Schrödinger-Gleichung (11.17). Der Vektor $(|\Psi_{\text{tot}}(\mathbf{R})\rangle, 0)^t$ kann jedoch nun auch als Element des zusammengesetzten Hilbert-Raums \mathbf{Y}^G (siehe Fußnote von Seite 13) aufgefaßt werden. Ich führe nun den Projektionsoperator P ein

$$P = \sum_q |Y_q\rangle \langle Y_q|, \quad (11.20)$$

der auf den von den Vektoren $\{|Y_p\rangle\}$ aus Gleichung (1.11) aufgespannten primären Raum projiziert. Gemäß seiner Definition wirkt der Operator P primär auf die elektronischen Freiheitsgrade. Wir müssen jedoch auch seine Abhängigkeit von den Kernkoordinaten \mathbf{R} berücksichtigen, da die in H_n enthaltene kinetische Energie der Kernbewegung T_n Ableitungen nach \mathbf{R} enthält. Die Kernkoordinatenabhängigkeit von P leitet sich nach Gleichung (1.11) direkt von der elektronischen Grundzustands-Wellenfunktion $|\Psi_0^N\rangle$ ab, da die Basis der elektronischen Einteilchenorbitale $\varphi_p(r)$ unabhängig von den Kernkoordinaten gewählt werden kann. Der primäre Raum und damit der Projektor P sind jedoch invariant unter einem Wechsel der Orbitalbasis. Solange also eine vollständige Einteilchenbasis gewählt wird, ist die Aussage gerechtfertigt, daß P dieselbe \mathbf{R} -Abhängigkeit wie $|\Psi_0^N\rangle$ besitzt, selbst wenn die einzelnen Orbitalfunktionen von \mathbf{R} abhängen, wie das z. B. bei Hartree-Fock-Orbitalen der Fall ist. Mit Hilfe der Projektionsoperatoren P und $Q = 1 - P$ formulierte Gleichungen sind also unabhängig von der Wahl der Orbitalbasis, und daher spielt eine \mathbf{R} -Abhängigkeit der Orbitale keine Rolle.

Wie schon in Abschnitt 10.3 angemerkt, wird für den elektronischen Grundzustand $|\Psi_0^N\rangle$ die Born-Oppenheimer-Näherung zugrundegelegt. Insbesondere kann daher eine vernachlässigbare \mathbf{R} -Abhängigkeit der Wellenfunktion $|\Psi_0^N\rangle$ angenommen werden. Folglich kommutiert dann der Projektionsoperator P mit der kinetischen Energie der Kerne T_n und mit H_n :

$$[P, T_n] = [P, H_n] = 0. \quad (11.21)$$

Hier soll nochmals betont werden, daß die Born-Oppenheimer-Näherung nur für die Kernbewegung im elektronischen Grundzustand des N -Elektronen-Moleküls angenommen wird, was für viele Moleküle physikalisch sinnvoll ist. Das bedeutet jedoch weder Adiabaticität für das Streuelektron noch für den Streukomplex. Im Gegenteil wird die nichtadiabatische Kopplung von Projektil- und Kernbewegung, die für langsame Projektile sehr wichtig sein kann, in dem vorgestellten Formalismus explizit berücksichtigt.

Definiert man mit dem Operator $Q = 1 - P$ einen Projektor auf den sekundären Raum (1 ist hier der Identitätsoperator im Raum \mathcal{Y}^G), so läßt sich Gleichung (11.19) leicht partitionieren und in eine effektive Gleichung im primären Raum umformen. Ausgehend von Gleichung (11.19) fügt man zunächst die Identität $1 = P + Q$ in ein und erhält:

$$\tilde{H}(P + Q) \begin{pmatrix} |\Psi_{\text{tot}}(\mathbf{R})\rangle \\ 0 \end{pmatrix} = (E - H_n + E_{00}) \begin{pmatrix} |\Psi_{\text{tot}}(\mathbf{R})\rangle \\ 0 \end{pmatrix}. \quad (11.22)$$

Läßt man nun von links Q wirken und benutzt $[Q, H_n] = 0$, was aus $[P, H_n] = 0$ folgt, so ergibt sich eine Gleichung für die Komponente der Wellenfunktion im sekundären Raum $Q(|\Psi_{\text{tot}}(\mathbf{R})\rangle, 0)^t$:

$$\tilde{H}_{QP} P \begin{pmatrix} |\Psi_{\text{tot}}(\mathbf{R})\rangle \\ 0 \end{pmatrix} = (E - H_n + E_{00} - \tilde{H}_{QQ}) Q \begin{pmatrix} |\Psi_{\text{tot}}(\mathbf{R})\rangle \\ 0 \end{pmatrix}. \quad (11.23)$$

Dabei steht die Notation \tilde{H}_{QP} für das Produkt $Q\tilde{H}P$, \tilde{H}_{QQ} für $Q\tilde{H}Q$, usw. Benutzt man nun Gleichung (11.23), um die Komponente des sekundären Raums aus der P -Projektion von Gleichung (11.22) zu eliminieren, dann führt das zur gewünschten Gleichung für die Komponente der Wellenfunktion im primären Raum:

$$\left[\tilde{H}_{PP} + H_n - E_{00} - \tilde{H}_{PQ} \frac{1}{E - H_n + E_{00} - \tilde{H}_{QQ}} \tilde{H}_{QP} \right] P \begin{pmatrix} |\Psi_{\text{tot}}(\mathbf{R})\rangle \\ 0 \end{pmatrix} = EP \begin{pmatrix} |\Psi_{\text{tot}}(\mathbf{R})\rangle \\ 0 \end{pmatrix}. \quad (11.24)$$

Dies ist das Ergebnis für die in den primären Raum projizierte zeitunabhängige Schrödinger-Gleichung. Die projizierte Komponente der Wellenfunktion genügt einer

Pseudoeigenwertgleichung mit einem energieabhängigen Operator auf der linken Seite. Dieser Operator wirkt auf die Kernkoordinaten \mathbf{R} und auf die elektronischen Koordinaten, die nun auf den zum physikalischen Einteilchenraum isomorphen primären Raum eingeschränkt sind (siehe dazu auch Abschnitt 1.2).

Nun möchte ich an die Formulierung der vorangegangenen Abschnitte anschließen und die Selbstenergie der dynamischen Greensfunktion mit dem optischen Potential identifizieren. Die Komponente der Wellenfunktion im primären Raum läßt sich folgendermaßen ausdrücken:

$$P \begin{pmatrix} |\Psi_{\text{tot}}(\mathbf{R})\rangle \\ 0 \end{pmatrix} = \sum_q |Y_q\rangle \left[\langle Y_q | \begin{pmatrix} |\Psi_{\text{tot}}(\mathbf{R})\rangle \\ 0 \end{pmatrix} \right] = \sum_q |Y_q\rangle f_q(\mathbf{R}), \quad (11.25)$$

wobei $f_q(\mathbf{R}) = \langle \Psi_0^N | a_q | \Psi_{\text{tot}}(\mathbf{R}) \rangle$ die effektive Wellenfunktion aus Gleichung (11.10) in der Orbitaldarstellung ist. Nimmt man nun das Skalarprodukt von Gleichung (11.24) mit $\langle Y_p |$ von links, so erhält man

$$\sum_q \left(\langle Y_p | \tilde{H} | Y_q \rangle + (H_n - E_{00}) \delta_{pq} - \langle Y_p | \tilde{H} Q \frac{1}{E - H_n + E_{00} - \tilde{H}_{QQ}} Q \tilde{H} | Y_q \rangle \right) f_q(\mathbf{R}) = E f_p(\mathbf{R}). \quad (11.26)$$

Der erste Term in der Summe auf der linken Seite kann als der primäre Block \underline{H}_{aa} aus Gleichung (1.16) identifiziert werden, der nach Gleichung (10.19) in die Matrix der Orbitalenergien in nullter Ordnung $\underline{\varepsilon}$ und den statischen (d. h. energieunabhängigen) Teil der Selbstenergie $\underline{A}(\infty)$ zerfällt. Auch der energieabhängige Teil der Selbstenergie kann in Gleichung (11.26) entdeckt werden, wenn eine Basisdarstellung für den Projektor auf den sekundären Raum Q gewählt wird:

$$Q = \sum_J' |Q_J\rangle \langle Q_J|. \quad (11.27)$$

Die Summe \sum' läuft nur über die Basiszustände $|Q_J\rangle$ des sekundären Raumes [vgl. mit den Gleichungen (1.14) und (1.15)]. Aus Gleichung (11.26) wird nun

$$\sum_q [\varepsilon_{pq} + (H_n - E_{00}) \delta_{pq} + \mathcal{A}_{pq}(\omega)] f_q(\mathbf{R}) = E f_p(\mathbf{R}). \quad (11.28)$$

Man erhält die effektive Schrödinger-Gleichung in der Form von Gleichung (11.13), wenn man die Koordinaten- an Stelle der Orbitaldarstellung wählt und realisiert, daß die Matrix $\underline{\varepsilon}$ die Orbitaldarstellung des elektronischen Hamilton-Operators nullter Ordnung H_0 aus Gleichung (1.20) im Einteilchenraum ist. Wie zuvor schon diskutiert wurde, sind die Operatoren P und Q völlig unabhängig von der Wahl der Einteilchenbasis

und folglich gilt Gleichung (11.28) in der Impuls-, Koordinaten- und einer beliebigen Orbitaldarstellung. Auch für H_0 kann jeder Einteilchenoperator mit beliebiger \mathbf{R} -Abhängigkeit gewählt werden, wobei der Hartree-Fock-Operator sicher eine geeignete Wahl für die Elektron-Molekül-Streuung darstellt, da sich dadurch die Berechnung der Selbstenergie $\mathcal{A}(\omega)$ vereinfacht. In diesem Fall enthält H_0 außer der kinetischen Energie des Streuelektrons auch noch das „static-exchange“-Potential des Targets.

Bisher wurde gezeigt, daß die optische Wellenfunktion $f(r, \mathbf{R})$ aus Gleichung (11.10), die eine Projektion der physikalischen Streuwellenfunktion darstellt, die effektive Schrödinger-Gleichung (11.13) erfüllt. Es gibt aber auch unphysikalische Lösungen dieser Gleichung, die aufgrund der Einführung der zweiten Komponente in Gleichung (11.19) möglich werden. Die unphysikalische Komponente lebt im Hilbert-Raum der $N-1$ Elektronen, die an dieselben Freiheitsgrade der Kernbewegung gekoppelt sind wie die physikalische Komponente. Da der Hamilton-Operator für die zweite Komponente von Gleichung (11.19) folgendermaßen lautet:

$$E_0^N - H + H_n - E_{00} = -[H - T_n - 2E_0^N + E_{00}], \quad (11.29)$$

wird die Kerndynamik nicht korrekt behandelt, um ein ionisiertes Molekül zu beschreiben, da H und T_n entgegengesetzte Vorzeichen haben. Wenn der Formalismus des dynamischen optischen Potentials auf die Dynamik von ionisierten Molekülen angewendet werden soll, dann muß die Definition des Hamilton-Operators entsprechend geändert werden.

Wie kann man nun unphysikalische Lösungen identifizieren und erkennen, ob die unphysikalische Komponente die physikalischen Lösungen stören kann? Dieses Problem kann leicht durch Beachtung der korrekten Streurandbedingungen gelöst werden: Da der elektronische Grundzustand des Streutargets $|\Psi_0^N\rangle$ ein gebundener Zustand ist, wird jeder Überlapp $\langle \Psi | \psi(r) | \Psi_0^N \rangle$ eine quadratintegrale Funktion von r darstellen und für $|r| \rightarrow \infty$ asymptotisch verschwinden. Dasselbe trifft folglich für eine effektive Wellenfunktion $f^{\text{unphys}}(r, \mathbf{R})$ zu (als Funktion von r), die zu einer unphysikalischen Lösung von Gleichung (11.19) gehört:

$$f^{\text{unphys}}(r, \mathbf{R}) = \left[\langle Y(r) | \left(\begin{array}{c} 0 \\ \langle \Psi_{\text{unphys}}^{N-1}(\mathbf{R}) | \end{array} \right) \right] = \langle \Psi_{\text{unphys}}^{N-1}(\mathbf{R}) | \psi(r) | \Psi_0^N \rangle. \quad (11.30)$$

Solange man die effektive Schrödinger-Gleichung (11.13) oder die entsprechende Lippmann-Schwinger-Gleichung mit den korrekten Streurandbedingungen für die effektive Wellenfunktion $f(r, \mathbf{R})$ löst, bekommt man daher eine physikalische Lösung.

Auch eine eventuelle Kontamination der physikalischen Lösung mit einer unphysikalischen Beimengung von kurzer Reichweite wird keine schädlichen Auswirkungen für Streurechnungen haben, da bei der Berechnung der S -Matrixelemente nur das asymptotische Verhalten der effektiven Wellenfunktion eingeht.

Betrachten wir nun noch kurz die einzige Näherung, die in der Herleitung von Gleichung (11.24) angewandt wurde. Ohne die Born-Oppenheimer-Näherung für den elektronischen Grundzustand des Targetmoleküls (11.21), welche das Vertauschen des Operators der kinetischen Energie der Kerne T_n mit den Projektionsoperatoren P und Q erlaubt, treten in der projizierten Schrödinger-Gleichung Terme auf, die proportional zu PH_nQ und QH_nP sind. Diese Terme beschreiben virtuelle Anregungen vom primären in den sekundären Raum, die eine elektronische Anregung im Targetmolekül bedeuten, welche durch die kinetische Energie der Kernbewegung vermittelt wird. Diese Terme konkurrieren mit Anregungen durch den elektronischen Hamilton-Operator beschrieben durch PHQ und QHP , gegen die sie gewöhnlich vernachlässigt werden können. Die einzige Ausnahme mag in Fällen gegeben sein, in denen die Born-Oppenheimer-Näherung für den elektronischen Grundzustand zusammenbricht und sich die Potentialflächen des elektronischen Grundzustands und angeregter elektronischer Zustände des Targetmoleküls nahe kommen. In diesen seltenen Fällen müssen vibronische Wechselwirkungen berücksichtigt werden und eine diabatische Darstellung für den Grundzustand mag angemessen sein. Das dynamische optische Potential muß dann um Terme erweitert werden, welche die entsprechenden vibronischen Übergänge beschreiben.

11.4 Approximative Streugleichungen

In diesem Abschnitt sollen verschiedene Näherungen an die exakten Streugleichungen und die durch sie implizierten physikalischen Modelle diskutiert werden. Die ersten beiden Unterabschnitte behandeln Möglichkeiten, wohlbekannte Näherungen für Elektron-Molekül-Streuung zu erhalten, indem in der exakten Gleichung (11.16) entweder das energieabhängige optische Potential vernachlässigt wird oder die Kernkoordinaten eingefroren werden. Die letzten beiden Unterabschnitte behandeln das optische Potential selbst. Neben einer Diskussion des Einflusses der Kerndynamik auf das optische Potential werden Möglichkeiten zur *ab-initio*-Berechnung des dynamischen optischen Potentials erörtert.

11.4.1 Statische Näherungen an das optische Potential

Zunächst betrachten wir die einfachste Näherung für das optische Potential $\mathcal{A}(\omega)$, die darin besteht, es völlig zu vernachlässigen. Formal ist diese Näherung dazu äquivalent, den Wechselwirkungsteil H_1 im elektronischen Hamilton-Operator H aus Gleichung (1.19) zu vernachlässigen. Diese Äquivalenz folgt leicht aus Gleichung (10.20), in der die dynamische Selbstenergie $\mathcal{A}(\omega)$ mit der gewöhnlichen, elektronischen Selbstenergie $\Sigma(\omega)$ verknüpft wird, die definitionsgemäß mindestens von erster Ordnung in H_1 ist. Anders ausgedrückt ist die effektive Schrödinger-Gleichung (11.13) unter Vernachlässigung der dynamischen Selbstenergie $\mathcal{A}(\omega)$ in solchen physikalischen Systemen korrekt, in denen das Streuelektron nicht mit den anderen Elektronen des Systems korreliert ist und durch H_0 gut beschrieben wird. Der Einteilchenoperator H_0 kann selbstverständlich gemittelte („mean fields“) oder durch die Atomkerne oder äußere Felder verursachte Kräfte enthalten.

Die Qualität der Näherung, die durch den statischen (d. h. energieunabhängigen) Layzer-Operator $\mathcal{L}^{\text{st}} = H_0 + H_n - E_{00}$ erreicht wird, hängt von der Wahl des Operators H_0 ab:

- Wählt man für H_0 den Operator der kinetischen Energie der Elektronen, so erhält man einen Layzer-Operator \mathcal{L}^{st} , der die separable Bewegung eines freien Elektrons und eines vibrierenden oder rotierenden Moleküls im elektronischen Grundzustand beschreibt.
- Wählt man hingegen für H_0 den R -abhängigen Hartree-Fock-Operator, so beschreibt der zugehörige Layzer-Operator die Bewegung von Streuelektron und Kernfreiheitsgraden. Das Streuelektron sieht den Einfluß der Coulomb- und Austauschwechselwirkung mit der statischen Ladungswolke des Targetmoleküls auf Hartree-Fock-Niveau und die Kernbewegung erfolgt im üblichen Grundzustandspotential E_0^N , das durch die Coulomb-Anziehung zwischen den Kernen und dem elektronischen Projektil modifiziert wird. Diese Näherung liefert eine konsistente Beschreibung der Elektron-Molekül-Streuung im strikten Einteilchenbild. Die Bewegung von Projektil und Atomkernen ist vollständig gekoppelt, aber die Natur dieser statischen Näherung schließt Polarisierungseffekte und die Möglichkeit von elektronischen Anregungen des Targetmoleküls aus, die durch den Elektronenstoß verursacht werden könnten. Ein anderer Mangel dieser auf der Hartree-Fock-Näherung basierenden „static-exchange“-Näherung ist, daß die statische

Ladungsdichte des Targetmoleküls durch die Hartree-Fock-Wellenfunktion nur näherungsweise (unkorreliert) beschrieben wird.

Eine andere, naheliegende Möglichkeit für eine energieunabhängige Näherung an das optische Potential besteht darin, den Limes der Selbstenergie für hohe Energien $\mathcal{A}(\infty)$ zu berücksichtigen, der auch statische Selbstenergie genannt wird. Der statische Teil der dynamischen Selbstenergie $\mathcal{A}(\infty)$ ist identisch zur rein elektronischen Selbstenergie $\Sigma(\infty)$, wie man aus den Gleichungen (1.23) und (10.19) [siehe auch Gl. (10.20)] sieht. Wie in Abschnitt 8.1 gezeigt wurde [83], korrigiert dieser nichtlokale Operator die Hartree-Fock-Beschreibung der Wellenfunktion des Targets, indem er ihre Korrelation berücksichtigt. Diese Näherung an den Layzer-Operator $\mathcal{L}^{\text{cse}} = H_0 + H_n + \mathcal{A}(\infty) - E_{00}$ ist unabhängig von der Wahl des Hamilton-Operators nullter Ordnung H_0 in Gleichung (1.19), da die statische Selbstenergie den Wechselwirkungsanteil H_1 berücksichtigt. Der Layzer-Operator \mathcal{L}^{cse} entspricht einem Streupotential, das seinen Ursprung in der korrelierten aber statischen Ladungsverteilung des Targetmoleküls hat und auch „correlated static exchange potential“ (cse) genannt wird.

Näherungen an den energieabhängigen Teil des dynamischen optischen Potentials werden in den Abschnitten 11.4.3 und 11.4.4 untersucht. In dem folgenden Abschnitt wird ein vereinfachter Fall besprochen, in dem die Kerndynamik vollständig vernachlässigt wird.

11.4.2 Streuung bei festgehaltenen Kerngeometrien

Mit Hilfe von Gleichung (10.20) läßt sich der volle Layzer-Operator \mathcal{L} folgendermaßen ausdrücken

$$\mathcal{L}(E) = H_0 + T_n + E_0^N + \Sigma(E - T_n - E_0^N + E_{00}) - E_{00}. \quad (11.31)$$

Im Grenzwert unendlich schwerer Atomkerne kann die kinetische Energie der Kernbewegung T_n vernachlässigt werden. Dieser Grenzwert wird „fixed-nuclei“-Limes (fn) oder Limes der festgehaltenen Kerngeometrien genannt, da der Layzer-Operator

$$\mathcal{L}^{\text{fn}}(E) = H_0 + \Sigma(E - E_0^N + E_{00}) + E_0^N - E_{00} \quad (11.32)$$

und die zugehörige Wellenfunktion $f(r, \mathbf{R})$ aus Gleichung (11.13) jetzt nur noch parametrisch von den Kernkoordinaten \mathbf{R} abhängen. Der Operator $\mathcal{L}^{\text{fn}}(E)$ ist abgesehen von der \mathbf{R} -abhängigen Energieverschiebung $E_0^N - E_{00}$ identisch mit dem in

der Literatur benutzten Layzer-Operator für Streuung an Atomen oder starren Molekülen [10, 24, 120]. Die Energieverschiebung setzt den Nullpunkt der Energieskala von E_{00} auf E_0^N .

Im vorliegenden Fall der Streuung bei festgehaltenen Kerneometrien wird das optische Potential durch die rein elektronische Selbstenergie $\Sigma(\omega)$ bestimmt. Wie schon erwähnt wurde, verbessert der statische Teil $\Sigma(\infty)$ das static-exchange-Potential hinsichtlich der Korrelation der elektronischen Grundzustandswellenfunktion des Streutargets. Der energieabhängige Teil $M(\omega) = \Sigma(\omega) - \Sigma(\infty)$ lautet nach Gleichung (1.23)

$$\underline{\underline{M}}(\omega) = \underline{\underline{\tilde{H}}}_{ab} \frac{1}{\omega \underline{\underline{1}} - \underline{\underline{\tilde{H}}}_{bb}} \underline{\underline{\tilde{H}}}_{ba}. \quad (11.33)$$

Der Einfachheit halber wird hier wieder die schon früher eingeführte Matrixnotation für die elektronischen Koordinaten verwendet. Selbstverständlich können die Matrizen auch in der Koordinatendarstellung ausgedrückt werden. $M(\omega)$ berücksichtigt die sogenannte dynamische Korrelation einschließlich der Polarisation des Targets durch das ankommende elektronische Projektil [127]. Die Energieabhängigkeit von $M(\omega)$ wurde in der Literatur bereits diskutiert [11]. Auch die Folgen einer Energieabhängigkeit des optischen Potentials für Streusysteme wurden studiert [25]. An dieser Stelle soll noch folgendes bemerkt werden:

Der energieabhängige (oder dynamische) Teil der elektronischen Selbstenergie $M(\omega)$ führt Pole und Verzweigungsschnitte in das optische Potential ein, die durch Diagonalisieren des Nenners von Gleichung (11.33) gefunden werden können. In der nullten Ordnung, z. B. der Hartree-Fock-Näherung, ist die Matrix $\underline{\underline{\tilde{H}}}_{bb}$ aus dem Nenner bereits diagonal. Die Diagonalelemente entsprechen den elektronischen Anregungen des $N + 1$ und $N - 1$ Elektronen-Systems und können durch Konfigurationen vom $2p-h$ -, $3p-2h$ -, bzw. $p-2h$ -, $2p-3h$ -Typ usw. klassifiziert werden. Explizite Matrixdarstellungen für $\underline{\underline{\tilde{H}}}_{ab}$, $\underline{\underline{\tilde{H}}}_{ba}$ und $\underline{\underline{\tilde{H}}}_{bb}$ findet man in Referenz [37].

Zur Berechnung von $\Sigma(\omega)$ stehen verschiedene Standardnäherungsverfahren zur Verfügung. Basierend auf der Vielteilchen-Störungstheorie liefert das sogenannte ADC-Schema („algebraic diagrammatic construction“) [21] zum Beispiel eine Hierarchie von Näherungen für $\Sigma(\omega)$, die im Gegensatz zur gewöhnlichen Störungstheorie die analytische Struktur von $\Sigma(\omega)$ als Funktion von ω bewahren. Die ADC-Näherung für $\Sigma(\omega)$ hat dieselbe Struktur wie Gleichung (1.23), aber die Matrizen $\underline{\underline{\tilde{H}}}_{i,j}$ werden im ADC-Schema n -ter Ordnung so konstruiert, daß die approximative Selbstenergie $\Sigma^{\text{ADC}}(\omega)$ bis zur n -ten Ordnung in H_1 mit der üblichen Feynman-Dyson-Reihe von $\Sigma(\omega)$ übereinstimmt.

Da die dem ionisierten Molekül zugehörigen Pole und Verzweigungsschnitte bei negativen Energien auftreten, haben sie nur einen geringen Einfluß auf die Energieabhängigkeit des optischen Potentials bei den relevanten Streuenergien. Die Pole und Schnitte bei positiven Energien können dagegen den angeregten Zuständen des physikalischen Streusystems mit $N + 1$ Elektronen zugeordnet werden. Signaturen von Feshbach-Resonanzen können daher im energieabhängigen Teil des optischen Potentials gefunden werden, obwohl die genaue Position und Breite der Resonanz natürlich mit dem vollständigen effektiven Hamilton-Operator berechnet werden müssen. Oberhalb der ersten elektronischen Anregungsenergie des Moleküls erscheint ein Verzweigungsschnitt in der analytischen Struktur der Selbstenergie, da bei genügend großer Streuenergie mit der elektronischen Anregung ein neuer Streukanal geöffnet wird, d. h. inelastische Streuung möglich. Der Schnitt von $\Sigma(\omega)$ hat zur Folge, daß das optische Potential eine imaginäre Komponente enthält, also nichthermitesch wird, womit dem Verlust von Streuamplitude in den inelastischen Kanal Rechnung getragen wird.

11.4.3 Kerndynamik im optischen Potential: Entwicklung nach T_n

Im Folgenden soll der Einfluß der Kerndynamik auf das optische Potential $\mathcal{A}(E)$ diskutiert werden. Die durch Gleichung (10.19) gegebene dynamische Selbstenergie $\mathcal{A}(E)$ besteht aus einem energieunabhängigen (statischen) Teil $\mathcal{A}(\infty)$ und einem energieabhängigen Teil $\mathcal{M}(E) = \mathcal{A}(E) - \mathcal{A}(\infty)$, der bei hohen Energien E verschwindet. Der energieabhängige Teil $\mathcal{M}(E)$ beinhaltet wieder die Effekte der dynamischen Korrelation einschließlich Polarisierung. Im Unterschied zur „fixed-nuclei“-Streuung aus dem vorangehenden Abschnitt wird $\mathcal{M}(E)$ nur durch den Einfluß der Kernbewegung modifiziert. Wie aus Gleichung (10.19) folgt, lautet der energieabhängige Teil in Matrixschreibweise

$$\underline{\underline{\mathcal{M}}}(E) = \underline{\underline{\tilde{H}}}_{ab} \frac{1}{[E - T_n - E_0^N + E_{00}] \underline{\underline{1}} - \underline{\underline{\tilde{H}}}_{bb}} \underline{\underline{\tilde{H}}}_{ba}. \quad (11.34)$$

Wie zuvor bezeichnet T_n die kinetische Energie der Kernbewegung, E_0^N das (elektronische) Grundzustandspotential und E_{00} die molekulare Grundzustandsenergie. Die Matrizen $\underline{\underline{\tilde{H}}}_{i,j}$ sind Teile der in Abschnitt 1.2 eingeführten Matrixdarstellung des zweikomponentigen elektronischen Anregungsenergieoperators \tilde{H} und hängen von den Kernkoordinaten \mathbf{R} ab. Möchte man nun den Nenner diagonalisieren, um die Polstruktur von $\mathcal{M}(E)$ zu berechnen, so werden nicht nur die Eigenvektoren von $\underline{\underline{\tilde{H}}}_{bb}$, die den elektronischen Eigenzuständen im sekundären Raum entsprechen, benötigt, sondern es müssen

auch die zusätzlichen Freiheitsgrade der Kernbewegung berücksichtigt werden. Da die Energieskala der Kernbewegung normalerweise deutlich unter den typischen elektronischen Anregungsenergien liegt, können wir annehmen, daß die Grobstruktur der Energieabhängigkeit von $\mathcal{M}(E)$ nicht wesentlich vom Fall der „fixed-nuclei“-Streuung aus Abschnitt 11.4.2 abweicht. Die Kerndynamik wird jedoch eine Feinstruktur bedingen, die sehr wichtig werden kann. Dies kann entweder bei Energien auftreten, bei denen elektronische Anregungen möglich oder fast möglich sind, oder in Situationen die sehr empfindlich für kleine Störungen des Streupotentials sind, so z. B. in der Nähe von vibratorisch inelastischen Schwellen.

Solange die Streuenergien weit genug von Feshbach-Resonanzen oder elektronisch inelastischen Schwellen entfernt sind, kann der Einfluß der Kerndynamik auf das optische Potential entweder vernachlässigt werden oder näherungsweise durch Entwicklungen des Nenners in Gleichung (11.34) berücksichtigt werden.

Der nächste logische Schritt jenseits der „fixed-nuclei“-Näherung ist die Annahme, daß T_n als kleine Störung aufgefaßt werden kann, was die folgende Entwicklung nahelegt:

$$\underline{\underline{\mathcal{M}}}(E) = \underline{\underline{\tilde{H}}}_{ab} \frac{1}{[E - E_0^N + E_{00}] \underline{\underline{1}} - \underline{\underline{\tilde{H}}}_{bb}} \sum_{\nu=0}^{\infty} \left(T_n \frac{1}{[E - E_0^N + E_{00}] \underline{\underline{1}} - \underline{\underline{\tilde{H}}}_{bb}} \right)^{\nu} \underline{\underline{\tilde{H}}}_{ba}. \quad (11.35)$$

Der erste Term dieser Entwicklung (für $\nu = 0$) soll hier **adiabatisches optisches Potential (aop)** genannt werden:

$$\begin{aligned} \underline{\underline{\mathcal{A}}}^{\text{aop}}(E) &= \underline{\underline{\tilde{H}}}_{aa} - \underline{\underline{\varepsilon}} + \underline{\underline{\tilde{H}}}_{ab} \frac{1}{[E - E_0^N + E_{00}] \underline{\underline{1}} - \underline{\underline{\tilde{H}}}_{bb}} \underline{\underline{\tilde{H}}}_{ba} \\ &= \underline{\underline{\Sigma}}(E - E_0^N + E_{00}). \end{aligned} \quad (11.36)$$

Formal gesehen ist das adiabatische optische Potential $\mathcal{A}^{\text{aop}}(E)$ identisch mit dem in der „fixed-nuclei“-Streuung verwendeten optischen Potential aus Abschnitt 11.4.2. Der Unterschied liegt darin, daß die Kernkoordinaten \mathbf{R} nun dynamische Variable darstellen. Das adiabatische optische Potential $\mathcal{A}^{\text{aop}}(E)$ ist ein lokaler Operator in den Kernkoordinaten \mathbf{R} , da E_0^N und die Matrizen $\underline{\underline{\tilde{H}}}_{ij}$ von \mathbf{R} abhängen, aber in $\mathcal{A}^{\text{aop}}(E)$ keine Ableitungen nach \mathbf{R} vorkommen. Da $\mathcal{A}^{\text{aop}}(E)$ für jedes \mathbf{R} aus der rein elektronischen Selbstenergie $\Sigma(E)$ berechnet werden kann, lassen sich hier Standardverfahren zur Berechnung der elektronischen Selbstenergie wie die in Abschnitt 11.4.2 erwähnte ADC-Methode zur Anwendung bringen.

Der Layzer-Operator, der die gerade diskutierte approximative Behandlung des optischen Potentials $\mathcal{A}^{\text{aop}}(E)$ beschreibt, lautet

$$\mathcal{L}^{\text{aop}}(E) = H_0 + H_n + \mathcal{A}^{\text{aop}}(E) - E_{00}. \quad (11.37)$$

Obwohl das dynamische optische Potential hier in einer adiabatischen Näherung behandelt wird, beschreibt der Layzer-Operator $\mathcal{L}^{\text{aop}}(E)$ die vollständig nichtadiabatisch gekoppelte Bewegung des Projektilelektrons und der Atomkerne mit einem vereinfachten optischen Potential. In dieser Näherung wird die Kernbewegung in den elektronisch angeregten Zuständen des Targetmoleküls adiabatisch behandelt! Obwohl diese Näherung nicht geeignet sein mag, um Experimente zu beschreiben, bei denen die elektronische Anregungsstruktur des Targetmoleküls im Detail abgetastet wird, ist die Situation bei niedrigen (aber nicht zu niedrigen) Streuenergien anders. Wenn elektronische Anregungen wegen der Energieerhaltung nicht erlaubt sind, weil die Stoßenergie des ankommenden Elektrons zu niedrig ist, dann kann die adiabatische Näherung $\mathcal{A}^{\text{aop}}(E)$ sehr gut sein. Bei niedrigen Streuenergien können elektronische Anregungen als virtuelle Prozesse auftreten und zur Polarisation des Moleküls führen, sind aber der Energie-Zeit-Unschärferelation unterworfen. Wenn die typischen Zeiten für diese virtuellen Anregungen sehr viel kleiner sind als die Zeitskala der Molekülschwingungen, was gewöhnlich der Fall sein dürfte, dann sollte die adiabatische Näherung für das optische Potential $\mathcal{A}^{\text{aop}}(E)$ angemessen sein.

Für sehr langsame Streuelektronen andererseits kann es notwendig sein, die Näherung $\mathcal{A}^{\text{aop}}(E)$ zu verbessern, wenn die Wirkungsquerschnitte das optische Potential sehr genau abtasten. In dem adiabatischen optischen Potential $\mathcal{A}^{\text{aop}}(E)$ wird die dynamische Relaxation des Kerngerüsts nicht korrekt beschrieben, die während der Polarisation der elektronischen Ladungswolke durch das ankommende Projektil stattfindet. Bei sehr kleinen Projektilgeschwindigkeiten, bei denen die zugehörigen Trajektorien besonders empfindlich auf die Kopplung an die Kernbewegung reagieren, kann dies ein wichtiges Manko der Theorie bedeuten. In diesem Fall kann die im folgenden Abschnitt beschriebene Entwicklung des dynamischen optischen Potentials sinnvoll sein, die eine näherungsweise Berücksichtigung der vernachlässigten Effekte erlaubt.

11.4.4 Entwicklung des dynamischen optischen Potentials nach $H_n - E_{00}$

Der Operator der kinetischen Energie der Kerne T_n führt in die Terme der Entwicklung (11.35) mit $\nu \geq 1$ Ableitungen nach den Kernkoordinaten \mathbf{R} ein. In der Regel werden

diese Terme schwer zu berechnen sein, da die approximativen und exakten Matrizen $\tilde{\underline{H}}_{ij}$ aufgrund der enthaltenen Coulomb-Abstoßung zwischen Elektronen und Kernen stark von den Kernkoordinaten \mathbf{R} abhängen. Eine Entwicklung, die sich besser für Näherungen höherer Ordnung eignet erhält man, wenn man $T_n + E_0^N - E_{00} = H_n - E_{00}$ als „kleine“ Störung ansieht. Diese Annahme ist dann gerechtfertigt, wenn die Energien der im Laufe des Streuprozesses auftretenden Anregungen der Kerndynamik klein im Vergleich mit den elektronischen Anregungsenergien des Targets sind. Die entsprechende Entwicklung des energieabhängigen Teils der dynamischen Selbstenergie lautet

$$\underline{\underline{M}}(E) = \tilde{\underline{H}}_{ab} \frac{1}{E_{\underline{1}} - \tilde{\underline{H}}_{bb}} \sum_{\nu=0}^{\infty} \left[(H_n - E_{00}) \frac{1}{E_{\underline{1}} - \tilde{\underline{H}}_{bb}} \right]^{\nu} \tilde{\underline{H}}_{ba}. \quad (11.38)$$

Der erste Term $\underline{\underline{M}}^0(E)$ dieser Entwicklung (für $\nu = 0$) kann mit dem energieabhängigen (dynamischen) Teil der rein elektronischen Selbstenergie (11.33) identifiziert werden und soll **Nullpunkt-optisches-Potential** genannt werden, da es das optische Potential der Kernbewegung im molekularen Grundzustand des Targets widerspiegelt:

$$\underline{\underline{M}}^0(E) = \tilde{\underline{H}}_{ab} \frac{1}{E_{\underline{1}} - \tilde{\underline{H}}_{bb}} \tilde{\underline{H}}_{ba} = \underline{\underline{M}}(E)$$

Das Nullpunkt-optische-Potential ist wie das zuvor besprochene adiabatische optische Potential $\underline{\underline{M}}^{\text{aop}}(E)$ ein lokaler Operator bezüglich der Kernkoordinaten \mathbf{R} .

Die höheren Terme in der Entwicklung für $\nu \geq 1$ sind hingegen Differentialoperatoren in den Kernkoordinaten. Man kann sie in nichtlokale Integraloperatoren $\underline{\underline{M}}^{\nu}(E) \underline{f}(\mathcal{R}) = \int d\mathcal{R}' \underline{\underline{M}}^{\nu}(E, \mathcal{R}, \mathcal{R}') \underline{f}(\mathcal{R}')$ transformieren, indem man eine Darstellung der Identität bezüglich der Kernbewegung $\sum_k |\phi_k\rangle \langle \phi_k|$ einfügt. In der Koordinatendarstellung für die Freiheitsgrade der Kernbewegung \mathbf{R} lautet der Integrkern für den zweiten Term in der Entwicklung (11.38)

$$\underline{\underline{M}}^1(E, \mathbf{R}, \mathbf{R}') = \sum_k \tilde{\underline{H}}_{ab}(\mathbf{R}) \frac{1}{E_{\underline{1}} - \tilde{\underline{H}}_{bb}(\mathbf{R})} \phi_k(\mathbf{R}) [E_{0k} - E_{00}] \phi_k^*(\mathbf{R}') \frac{1}{E_{\underline{1}} - \tilde{\underline{H}}_{bb}(\mathbf{R}')} \tilde{\underline{H}}_{ba}(\mathbf{R}'). \quad (11.39)$$

Die Kernkoordinatenabhängigkeit der Matrizen $\tilde{\underline{H}}_{ij}$ wurde hier ausnahmsweise explizit angegeben. Die numerische Realisierung dieser Näherung ist nicht sehr schwierig, da die Eigenwerte E_{0k} und Eigenfunktionen $\phi_k(\mathcal{R})$ der Kernbewegung leicht aus dem Grundzustandpotential $E_0^N(\mathbf{R})$ berechnet werden können. Näherungen für die Matrizen $\tilde{\underline{H}}_{ij}$ gewinnt man z. B. wie in Abschnitt 11.4.2 beschrieben durch die ADC-Näherung.

Gleichung (11.39) ist auch insofern interessant, da sie uns erlaubt, die Bedeutung der Terme höherer Ordnung in der Entwicklung (11.38) abzuschätzen. Falls die Kerndynamik im Targetmolekül trotz virtueller Anregungen durch das Streuelektron gut

durch die Nullpunktsschwingung des isolierten Moleküls im elektronischen Grundzustand genähert werden kann, dann können alle Terme mit $k \neq 0$ in Gleichung (11.39) vernachlässigt werden. Da jedoch die Energiedifferenz $[E_{0k} - E_{00}]$ für $k = 0$ verschwindet, liefern $\underline{\underline{\mathcal{M}}}^1(E)$ und die Terme höherer Ordnung in Gleichung (11.38) keinen Beitrag. In anderen Worten: $\underline{\underline{\mathcal{M}}}(E)$ ist ein lokaler Operator in den Kernkoordinaten, wenn die Kernkoordinatenabhängigkeit der effektiven Streuwellenfunktion $f(r, \mathbf{R})$ durch die Eigenfunktion $\phi_0(\mathbf{R})$ bestimmt wird und die \mathbf{R} -Abhängigkeit der Matrizen $\underline{\underline{\tilde{H}}}_{bb}$ und $\underline{\underline{\tilde{H}}}_{ba}$ vernachlässigt werden kann. Dies wird aber nicht immer der Fall sein. Während einer Rechnung könnte jedoch überprüft werden, für welche Werte von k das Integral

$$\int d\mathbf{R} \phi_k^*(\mathbf{R}) \frac{1}{E_{\underline{\underline{1}}} - \underline{\underline{\tilde{H}}}_{bb}(\mathbf{R})} \underline{\underline{\tilde{H}}}_{ba}(\mathbf{R}) \underline{\underline{f}}(\mathbf{R}) \quad (11.40)$$

den größten Beitrag liefert. Die Näherung $\underline{\underline{\mathcal{M}}}^0(E)$ kann dann durch Entwicklung um $H_n - \tilde{E}$ statt um $H_n - E_{00}$ verbessert werden, wobei \tilde{E} eine geeignet gewählte mittlere Energie der Kernbewegung darstellt. Damit ergibt sich dann folgende nullte Näherung:

$$\underline{\underline{\mathcal{M}}}^{\tilde{0}} = \underline{\underline{\Sigma}}(E + E_{00} - \tilde{E}) - \underline{\underline{\Sigma}}(\infty) \quad (11.41)$$

und entsprechende höhere Näherungen wie in Gleichung (11.38).

Der Unterschied zwischen dem adiabatischen optischen Potential $\mathcal{A}^{\text{aop}}(E)$ und dem Nullpunkt-optischen-Potential $\mathcal{A}^0(E)$ oder der verbesserten Lösung $\mathcal{A}^{\tilde{0}}(E)$ liegt in dem Bezugspunkt des Energienenners des optischen Potentials. Man kann erwarten, daß $\mathcal{A}^0(E)$ oder $\mathcal{A}^{\tilde{0}}(E)$ geeignete Näherungen für $\mathcal{A}(E)$ darstellen, wenn die Kernbewegung mehr oder weniger auf die unmittelbare Umgebung der Gleichgewichtskonfiguration \mathcal{R}_{eq} des Moleküls beschränkt bleibt. Die adiabatische Näherung $\mathcal{A}^{\text{aop}}(E)$ wird hingegen besser geeignet sein für Prozesse, bei denen verschiedene Ebenen der Potentialfläche involviert sind wie es bei assoziativer Abspaltung oder dissoziativer Anlagerung vorkommt. Ich möchte hier noch einmal betonen, daß die Kerndynamik innerhalb des optischen Potentials sicherlich weniger wichtig ist als die unmittelbare Kopplung zwischen Projektil- und Kernbewegung in der effektiven Schrödinger-Gleichung (11.13), solange die Streuenergie deutlich unterhalb der Schwelle für elektronische Anregungen des molekularen Targets liegt. Die Entwicklung (11.38) stellt eine systematische Möglichkeit dar, das adiabatische oder Nullpunkt-optische-Potential zu verbessern. Sie läßt sich anwenden, wenn der Streuprozess zu geringe Energie hat, um elektronisch angeregte Zustände des Targets zu erreichen. Der Term erster Ordnung $\underline{\underline{\mathcal{M}}}^1$ aus Gleichung (11.39) und die entsprechenden höheren Ordnungen ermöglichen systematische Verbesserungen der diskutierten Näherungen, die mit *ab-initio*-Methoden der Quantenchemie berechnet werden können. Diese Verbesserungen können nötig sein, um die

dynamischen Kopplungen in Prozessen mit sehr niedriger Streuenergie korrekt zu beschreiben, bei denen eine hohe Empfindlichkeit bezüglich der genauen Form des optischen Potentials vorliegt. Falls die Streuenergie oberhalb oder in der unmittelbaren Nähe der elektronischen Anregungsschwelle des Targetmoleküls liegt, bleibt die effektive Schrödinger-Gleichung natürlich richtig, aber es müssen andere Näherungen für das optische Potential als die in diesem Abschnitt vorgestellten angewendet werden.

Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurden verschiedene erweiterte Zweiteilchen-Greensfunktionen und die sogenannte dynamische Greensfunktion vorgestellt. Diesen Propagatoren ist gemein, daß sie eine Dyson-Gleichung erfüllen und damit eine Selbstenergie definieren. Die Selbstenergie übernimmt die Funktion eines optischen Potentials, das zur effektiven Beschreibung von Vielteilchenproblemen in einer stark reduzierten Anzahl von Koordinaten geeignet ist. Die erweiterten Zweiteilchen-Greensfunktionen und die dynamische Greensfunktion erlauben damit eine Ausweitung der für die Einteilchen-Greensfunktion bekannten Eigenschaften auf zusätzliche Freiheitsgrade. Um die Konstruktion der erweiterten Greensfunktionen zu motivieren, wurden zunächst am Beispiel der Einteilchen-Greensfunktion die der Dyson-Gleichung zugrundeliegenden Prinzipien demonstriert. Dabei wurde gezeigt, daß es im Wesentlichen darauf ankommt, daß die Greensfunktion sich als Projektion einer Vielteilchenresolvente auf einen vollständigen, orthonormalen Satz von Zuständen formulieren läßt.

Im ersten Teil dieser Arbeit wurde eine allgemeine Theorie der erweiterten Zweiteilchen-Greensfunktionen vorgestellt und als exemplarische Anwendung der Theorie ein Näherungsschema erster Ordnung für Anregungsenergien und Übergangsmomente vorgestellt und näher untersucht. Zunächst wurde ein allgemeiner Formalismus entwickelt und benutzt, um drei Sorten erweiterter fermionischer Zweiteilchen-Greensfunktionen zu definieren: die Teilchen-Loch-, Teilchen-Teilchen- und Loch-Loch-Funktionen. Das fundamentale Konstruktionsprinzip, das zur Erfüllung der Dyson-Gleichung führt, ist die Definition der Greensfunktion ausgehend von einem orthonormalen Satz von Zuständen. Um diese Orthogonalität zu erreichen, müssen die physikalischen Zweiteilchenzustände durch zusätzliche „unphysikalische“ Komponenten erweitert und es muß eine indefinite Metrik eingeführt werden. Die neuen Komponenten bedingen zusätzliche Pole und Verzweigungsschnitte in der analytischen Struktur der erweiterten Greensfunktionen. Wenn die Greensfunktionen für reelle Argumente definiert werden, kann man jedoch die Singularitäten immer noch manipulieren, indem

man sie nach Bedarf in die komplexe Ebene verschiebt oder in Hauptwertsingularitäten verwandelt. Eine weitere Folge der Erweiterungen ist das Auftreten von in nullter Ordnung entarteten Zuständen.

Viele Eigenschaften der erweiterten Greensfunktionen erklären sich durch die konstruktionsbedingte starke Analogie zur Einteilchen-Greensfunktion: Die Dyson-Gleichung definiert eine Selbstenergie, die sich störungstheoretisch entwickeln läßt. Es konnte sogar gezeigt werden, daß die Teilchen-Teilchen-Selbstenergie ein exaktes optisches Potential für Zweiteilchenstreuung darstellt. Der Untersuchung der Selbstenergieoperatoren und vor allem ihren statischen Anteilen wurde besondere Aufmerksamkeit gewidmet. In dem Spezialfall eines Vielteilchensystems ohne echte Zweiteilchenkräfte, in denen die Teilchen nur mit externen oder über gemittelte Felder wechselwirken, nehmen die Selbstenergien der erweiterten Zweiteilchen-Greensfunktionen eine besonders einfache, energieunabhängige Form an. Die erste Ordnung der Selbstenergie löst dann schon das exakte Problem in strenger Analogie zur Einteilchen-Greensfunktion.

Für ein vollständig korreliertes Vielteilchensystem stellt sich heraus, daß die statische Näherung erster Ordnung schon eine nichttriviale Näherung mit günstigen Eigenschaften darstellt. In diesem Zusammenhang wurde ausführlich das FOSEP-Schema („first-order static excitation potential“) untersucht, das auf eine Näherung an die Teilchen-Loch-Selbstenergie zurückgeht. Die resultierenden Näherungen für Anregungsenergien und Übergangsmomente erweisen sich als konsistent mit den Ergebnissen in erster Ordnung Störungstheorie, berücksichtigen aber auch Terme höherer Ordnung. Ausgehend vom Einteilchenbild des Hartree-Fock-Modells liefert die FOSEP-Näherung ein Matrix-Eigenwert-Problem von derselben Dimension wie die wohlbekannte „random-phase approximation“ (RPA). Im Gegensatz zur RPA stellt FOSEP ein hermitesches Eigenwertproblem dar und vermeidet somit die Instabilitäten der RPA. Obwohl die FOSEP-Näherung viele Eigenschaften mit der RPA gemein hat wie die Größenkonsistenz und die Invarianz bezüglich unitärer Transformationen der unbesetzten Hartree-Fock-Orbitale, finden sich auch grundsätzliche Verschiedenheiten. Mit einer störungstheoretischen Analyse bis zu zweiter Ordnung wurde gezeigt, daß die FOSEP-Näherung für Anregungsenergien Beiträge der Grundzustandskorrelation auf konsistente Weise berücksichtigt, wogegen sich die RPA in dieser Hinsicht als inkonsistent erweist. Diese Erkenntnis wird durch die Ergebnisse eines sehr einfachen, exakt lösbaren Modells gestützt. In dem betrachteten Hubbard-Modell für H_2 ist der Grundzustand im Gegensatz zu den untersuchten, angeregten Zuständen korreliert. Es zeigt sich, daß die FOSEP-Näherung exakte Ergebnisse für die Anregungsenergien liefert, wogegen die RPA noch schlechtere Näherungswerte liefert als die einfachere

Tamm-Dancoff-Näherung (TDA). Die Äquivalenz von length- und velocity-Form der Übergangsmomente wurde ebenfalls untersucht. Die exakte Erhaltung dieser Äquivalenz ist eine einzigartige Eigenschaft der RPA. Innerhalb der FOSEP-Näherung wird diese Äquivalenz nur in erster Ordnung gewahrt, wie es für ein Näherungsschema erster Ordnung zu erwarten ist. Der auftretende Fehler in zweiter Ordnung kann sich jedoch zum Abschätzen der Anwendbarkeit der Näherung als sehr nützlich erweisen. Im Gegensatz zum FOSEP-Schema und der RPA ist die TDA hingegen nicht in der Lage, Übergangsmomente in erster Ordnung konsistent zu beschreiben.

Das FOSEP-Schema nähert die Teilchen-Loch-Selbstenergie in erster Ordnung ausgehend von einer Hartree-Fock-Einteilchenbeschreibung und stellt damit die nächstliegende, nichttriviale Näherung dar. Interessanterweise können sowohl die TDA, wie auch die RPA, ebenfalls als spezifische Näherungen an die Teilchen-Loch-Selbstenergie verstanden werden. Die TDA erhält man durch Ausschluß der unphysikalischen Zustände nullter Ordnung und die RPA durch Hinzunahme einer Klasse von in nullter Ordnung entarteten Zuständen, die zum energieabhängigen, dynamischen Teil der Teilchen-Loch-Selbstenergie beitragen.

Die statische Selbstenergie der erweiterten Zweiteilchen-Greensfunktionen wurde schließlich auch noch auf ihre Eignung als statisches Streupotential hin untersucht. Am Beispiel Coulomb-wechselwirkender Elektronen konnten verschiedene Terme des statischen Teils der Teilchen-Teilchen-Selbstenergie durch Vergleich mit Feshbachs optischem Potential und der Selbstenergie für Einteilchenstreuung interpretiert werden. Es konnte auch eine Analogie zur statischen Selbstenergie der erweiterten Teilchen-Loch-Greensfunktion gezogen werden. Abgesehen von den Wechselwirkungen zwischen Projektil und Target treten auch Kräfte innerhalb des Projektils auf, die durch das Targetsystem vermittelt werden. Eine denkbare Anwendung optischer Teilchen-Loch-Potentiale ist die Streuung von Exzitonen in ausgedehnten Systemen.

Die Entwicklung von Näherungen an die Selbstenergie jenseits der führenden Ordnung stellt sicher eine Herausforderung für die Zukunft dar. In diesem Zusammenhang wird auch noch zusätzliche Erkenntnis über die Struktur und Bedeutung der energieabhängigen Anteile der Selbstenergie benötigt. Überlegungen zur Anwendung und Ausweitung der FOSEP-Näherung wurden schon in Abschnitt 6.6 angestellt. Die zugrundeliegenden Konzepte des vorgestellten Formalismus, insbesondere die Benutzung eines orthonormalen Satzes von primären Zuständen, der unter einem Wechsel der Einteilchenbasis invariant ist, stellen eine solide Grundlage für die Entwicklung von leistungsfähigen Näherungsschemata dar. Diese Näherungen können über die von einer einzelnen Slater-Determinante ausgehenden Störungstheorie hinausgehen, da die Wahl

des Referenzzustands $|\Psi_0^N\rangle$ in der Definition der Greensfunktion in keiner Weise eingeschränkt ist. Wellenfunktionen aus Multikonfigurations-, coupled-cluster- oder Dichtefunktionalnäherungen können hier Verwendung finden. Die Freiheit bei der Wahl des sekundären Referenzzustands $|\varphi\rangle$ kann andererseits genutzt werden, um Näherungen mit spezifischen Eigenschaften zu erzeugen.

Im zweiten Teil dieser Arbeit wurde eine exaktes optisches Potential für die gekoppelte Bewegung des Projektilelektrons und der Atomkerne in der Elektron-Molekülstreuung hergeleitet. Das dynamische optische Potential ist besonders geeignet für die Untersuchung der nichtadiabatischen Kopplung der Projektil- und Kernbewegung bei Streuung in der Nähe inelastischer Schwellen, wo die Projektilgeschwindigkeit mit den typischen Geschwindigkeiten der Kerndynamik vergleichbar ist. Der Vielteilchenformalismus der optischen Potentiale wurde damit über die Näherung festgehaltener Kerngeometrien hinaus erweitert. Andererseits geben die strenge Herleitung und die expliziten Ausdrücke für das dynamische optische Potential eine Rechtfertigung und eine Perspektive für die Weiterentwicklung der in „close-coupling“- und R -Matrixrechnungen oft verwendeten Modellpotentiale zur Beschreibung der Polarisierung und anderer Effekte der dynamischen Korrelation.

Das dynamische optische Potential kann alle Arten von elektronisch elastischen Streuprozessen wie elastische Streuung, Schwingungs- und Rotationsanregung und -abregung, dissoziative Anlagerung und assoziative Abspaltung beschreiben. Auch wenn elektronische Anregungen energetisch möglich sind, kann das dynamische optische Potential verwendet werden, um die (elektronisch) elastischen partiellen Wirkungsquerschnitte wie auch Resonanzpositionen und -breiten zu berechnen.

Ein zentrales Ergebnis dieser Untersuchungen ist, daß für Streuenergien, die weit genug von elektronischen Anregungen des Targets entfernt liegen, das dynamische optische Potential in einer ersten Näherung durch das gewöhnliche „static-exchange“-Potential erweitert durch die Selbstenergie $\Sigma(\omega)$ der rein elektronischen Greensfunktion gegeben ist. Diese Näherung liefert einen lokalen Operator bezüglich der Kernkoordinaten für das optische Potential, die durch eine Hierarchie von nichtlokalen Termen verbessert werden kann. Wegen dem engen Bezug zur gewöhnlichen Selbstenergie $\Sigma(\omega)$ können alle Terme mit *ab-initio*-Methoden unter Benutzung von wohldefinierten Standardnäherungen berechnet werden.

Das dynamische optische Potential stellt eine solide Grundlage für theoretische Untersuchungen der gekoppelten Projektil- und Kerndynamik für Elektron-Molekülstreuung bei besonders niedrigen Energien dar, die sich aufgrund von jüngsten experimentellen Fortschritten (siehe z. B. Referenz [128]) zu einem aktuellen Forschungsge-

biet entwickelt. Die in dieser Arbeit vorgestellten effektiven Streugleichungen können z. B. mit Hilfe von „close-coupling“-Entwicklungen oder anderen zeitunabhängigen Techniken gelöst werden. Besonders aufschlußreiche Einblicke in die Mechanismen der Streuprozesse kann man aber von zeitabhängigen Wellenpacketrechnungen erwarten. Die Lösung dieser Gleichungen stellt sicher eine numerisch anspruchsvolle Aufgabe dar, die aber mit modernen Rechnern und Dank dem Fortschritt bei numerischen Methoden [129] in den Bereich der Machbarkeit rückt.

Anhang A

Formale Definition des Hilbert-Raums \mathcal{Y}

Die folgende formale Definition des Raumes \mathcal{Y} bezieht sich auf eine gegebene Wahl der Referenzzustände $|\psi\rangle$ und $|\varphi\rangle$ [aus Gleichung (2.2)], die eigentliche Eigenzustände des Hamilton-Operators H im Fock-Raum sind. Die in diesem formalen Abschnitt verwendeten mathematischen Konzepte sind in gebräuchlichen Lehrbüchern der Funktionalanalysis nachzulesen wie z. B. in Referenz [48].

Definition Gegeben sei eine Menge von primären Zuständen $\mathcal{P} = \{|A, B\rangle \mid A \in \mathcal{A}, B \in \mathcal{B}\}$, die durch Mengen von Fock-Raum-Operatoren \mathcal{A} und \mathcal{B} definiert wird. Wir definieren den Raum \mathcal{Y} als den kleinsten abgeschlossenen Vektorraum, der \mathcal{P} als Teilmenge enthält [$\mathcal{P} \subset \mathcal{Y}$] und unter der Anwendung des erweiterten Operators \check{H} abgeschlossen ist, d. h.

$$|y\rangle \in \mathcal{Y} \quad \Rightarrow \quad \check{H}|y\rangle \in \mathcal{Y}. \quad (\text{A.1})$$

Anmerkungen

1. Der „kleinste“ Raum, der die geforderten Bedingungen erfüllt, ist wie üblich als Durchschnitt aller Räume definiert, welche die Bedingungen erfüllen.
2. Es sollte klar sein, daß diese Definition eines minimalen Raumes \mathcal{Y} angebracht ist, da die erweiterten Greensfunktionen über Matrixelemente der Resolvente von \check{H} zwischen den primären Zuständen definiert werden. Folglich sind alle Zustände relevant, die über \check{H} an die primären Zustände „koppeln“.

Lemma Zusammen mit dem kanonischen Skalarprodukt aus Abschnitt 2.1 bildet der Raum \mathcal{Y} einen Hilbert-Raum.

Dies kann man folgendermaßen zeigen: Ein beliebiges Element $|p\rangle$ von \mathcal{P} ist gemäß Gleichung (2.2) durch direkte Summen und Produkte von Komponentenzuständen $|\phi_i\rangle$ definiert:

$$|p\rangle = |\phi_1\rangle \oplus |\phi_2\rangle \oplus |\phi_3\rangle \otimes |\phi_4\rangle \oplus |\phi_5\rangle \otimes |\phi_6\rangle \oplus |\phi_7\rangle \otimes |\phi_8\rangle \oplus |\phi_9\rangle \otimes |\phi_{10}\rangle. \quad (\text{A.2})$$

Die Komponenten $|\phi_i\rangle$ sind Elemente physikalischer Hilbert-Räume H_i mit definierter Teilchenzahl (falls dies die Operatormengen \mathcal{A} und \mathcal{B} zulassen). Der erweiterte Zustand $|p\rangle$ ist daher ein Element des zusammengesetzten Raumes C , der durch die folgende Summe von Tensorprodukträumen gegeben ist:

$$C = H_1 \oplus H_2 \oplus H_3 \otimes H_4 \oplus H_5 \otimes H_6 \oplus H_7 \otimes H_8 \oplus H_9 \otimes H_{10}. \quad (\text{A.3})$$

Aufgrund seiner Definition durch direkte Summen und Tensorprodukte von Hilbert-Räumen ist der Raum C selbst ein Hilbert-Raum. Da der Hamilton-Operator H ein die Teilchenzahl erhaltender Operator ist (wir betrachten hier nur nichtrelativistische Systeme), führt die Anwendung von H auf einen Komponentenzustand $|\phi_i\rangle$ nicht aus dem entsprechenden Komponentenraum H_i heraus. Es ist auch leicht zu sehen, daß eine Anwendung von \check{H} auf einen erweiterten Zustand $|p\rangle$ (oder eine beliebiges anderes Element von C) nicht aus dem Raum C hinausführt. Folglich ist der oben definierte Raum \mathcal{Y} ein linearer Teilraum von C . Ein abgeschlossener Teilraum eines Hilbert-Raums ist aber selbst wieder ein Hilbert-Raum. Damit ist der Beweis des Lemmas abgeschlossen.

Offensichtlich ist die oben gegebene Definition für einen minimalen Raum \mathcal{Y} nicht konstruktiv. Für die meisten Zwecke ist es nicht wirklich notwendig, den minimalen Raum genau zu kennen und man kann stattdessen den Raum C verwenden. Eine Basis für den Raum C kann man leicht aus den Basen der Teilräume H_i konstruieren, die man ihrerseits problemlos aus Slater-Determinanten aufbauen kann.

Anhang B

Die statische Teilchen-Teilchen-Selbstenergie für Elektronen

Als Ergänzung zu Abschnitt 8.2 sollen im Folgenden alle Terme der statischen Teilchen-Teilchen-Selbstenergie für Coulomb-wechselwirkende Elektronen in der Ortsraumdarstellung angegeben werden. Wie üblich berechnet sich die statische Selbstenergie folgendermaßen:

$$\begin{aligned}\mathcal{S}_{rsr's'}^{(pp)}(\infty) &= (a_r^\dagger, a_s^\dagger | \hat{H}_1 | a_{r'}^\dagger, a_{s'}^\dagger) \\ &= \delta_{rr'} v_{ss'} - \delta_{sr'} v_{rs'} - \delta_{rs'} v_{sr'} + \delta_{ss'} v_{rr'} \\ &\quad + (a_r^\dagger, a_s^\dagger | \hat{V} | a_{r'}^\dagger, a_{s'}^\dagger).\end{aligned}\tag{B.1}$$

Wertet man den Anteil der Zweiteilchenwechselwirkung $(a_r^\dagger, a_s^\dagger | \hat{V} | a_{r'}^\dagger, a_{s'}^\dagger)$ nach Gleichung (8.21) aus, so erhält man insgesamt neun verschiedene Terme:

$$\begin{aligned}(a_r^\dagger, a_s^\dagger | \hat{V} | a_{r'}^\dagger, a_{s'}^\dagger) &= A + B + C + D + E + F + G + I + J \\ &\quad - (r \leftrightarrow s) - (r' \leftrightarrow s') + (r \leftrightarrow s \ \& \ r' \leftrightarrow s').\end{aligned}\tag{B.2}$$

Jeder der neun Terme erscheint mehrfach mit vertauschten Einteilchenindizes, wie in der zweiten Zeile von Gleichung (B.2) angedeutet wird. Die statische Selbstenergie wird dadurch antisymmetrisch in Bezug auf Vertauschung der Einteilchenindizes innerhalb des ersten oder zweiten Indexpaares. Diese Antisymmetrie beruht auf der ununterscheidbaren Natur der Projektilteilchen. In der in Abschnitt 8.1 eingeführten Ortsraumdarstellung findet man folgende Ausdrücke für die neun Terme:

$$A = \frac{\delta_{rr'} \delta_{ss'}}{2|\mathbf{r} - \mathbf{s}|},\tag{B.3}$$

$$B = \delta_{rr'} \delta_{ss'} \int d\mathbf{r}_1 \frac{\rho_{r_1}}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}|}, \quad (\text{B.4})$$

$$C = -\delta_{ss'} \frac{\rho_{rr'}}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}, \quad (\text{B.5})$$

$$D = -\delta_{ss'} \frac{\rho_{rr'}}{|\mathbf{r} - \mathbf{s}|}, \quad (\text{B.6})$$

$$E = -\delta_{ss'} \frac{\rho_{rr'}}{|\mathbf{r}' - \mathbf{s}|}, \quad (\text{B.7})$$

$$F = \frac{\gamma_{rsr's'}}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}, \quad (\text{B.8})$$

$$G = -\rho_{ss'} \frac{\rho_{rr'}^\varphi}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}, \quad (\text{B.9})$$

$$I = -\delta_{ss'} \int d\mathbf{r}_1 \frac{\gamma_{rr_1r'r_1}}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{s}|}, \quad (\text{B.10})$$

$$J = \delta_{ss'} \rho_{rr'} \int d\mathbf{r}_1 \frac{\rho_{r_1}^\varphi}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{s}|}. \quad (\text{B.11})$$

Die Größen ρ_r und $\rho_{rr'}$ bezeichnen wie gewöhnlich die diagonale bzw. volle Einteilchendichte im Targetzustand $|\Psi_0^N\rangle$. Der hochgestellte Index φ bedeutet, daß die Dichte $\rho_{rr'}^\varphi = \langle \varphi | a_{r'}^\dagger a_r | \varphi \rangle$ bezüglich des sekundären Referenzzustands $|\varphi\rangle$ definiert ist [siehe dazu auch die Definition (2.2) der erweiterten Zustände]. Für die Wahl $|\varphi\rangle = |\Psi_0^N\rangle$ stimmt ρ^φ mit der gewöhnlichen Einteilchendichte im Target überein; für $|\varphi\rangle = |\text{vak}\rangle$ verschwindet ρ^φ . Die Zweiteilchendichte γ_{ijkl} wurde in Gleichung (8.14) definiert.

Anhang C

Die statische Teilchen-Loch-Selbstenergie für Elektronen

Der Wechselwirkungsteil $(a_p^\dagger, a_q | \hat{V} | a_{p'}^\dagger, a_{q'})$ der statischen Teilchen-Loch-Selbstenergie wird in Abschnitt 8.3 behandelt und soll im Folgenden für Coulomb-wechselwirkende Elektronen in Ortsraumdarstellung angegeben werden. Mit der Darstellung (8.6) der Coulomb-Wechselwirkung V erhält man den Wechselwirkungsteil entweder direkt aus der Definition (2.2) der erweiterten Zustände oder aus Gleichung (5.2):

$$\begin{aligned} (a_r^\dagger, a_s | \hat{V} | a_{r'}^\dagger, a_{s'}) &= \delta_{rr'} \delta_{ss'} \int d\mathbf{r}_1 \frac{\rho_{r_1}^\varphi}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}|} - \delta_{ss'} \frac{\rho_{rr'}^\varphi}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \\ &\quad - \delta_{rr'} \delta_{ss'} \int d\mathbf{r}_1 \frac{\rho_{r_1}}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{s}|} + \delta_{rr'} \frac{\rho_{s's}}{|\mathbf{s} - \mathbf{s}'|} \\ &\quad + \delta_{ss'} \int d\mathbf{r}_1 \frac{\gamma_{rr_1 r' r_1}}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{s}|} - \delta_{ss'} \rho_{rr'} \int d\mathbf{r}_1 \frac{\rho_{r_1}^\varphi}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{s}|} \\ &\quad + \delta_{rr'} \int d\mathbf{r}_1 \frac{\gamma_{s' r_1 s r_1}}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}|} - \delta_{rr'} \rho_{s's} \int d\mathbf{r}_1 \frac{\rho_{r_1}^\varphi}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}|} \\ &\quad - \frac{\gamma_{rs'r's}}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \frac{\rho_{rr'}^\varphi \rho_{s's}}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \\ &\quad - \frac{\gamma_{rs'r's}}{|\mathbf{s} - \mathbf{s}'|} + \frac{\rho_{s's}^\varphi \rho_{rr'}}{|\mathbf{s} - \mathbf{s}'|} \\ &\quad + \frac{\gamma_{rs'r's}}{|\mathbf{r} - \mathbf{s}'|} + \frac{\gamma_{rs'r's}}{|\mathbf{r}' - \mathbf{s}|}. \end{aligned} \tag{C.1}$$

Hierbei wurde dieselbe Nomenklatur wie in Anhang B und Kapitel 8 benutzt.

Literaturverzeichnis

- [1] K. Husimi, Proc. Phys.-Math. Soc. Japan **22**, 264 (1940).
- [2] R. P. Feynman, Phys. Rev. **76**, 749 (1949).
- [3] R. P. Feynman, Phys. Rev. **76**, 769 (1949).
- [4] F. J. Dyson, Phys. Rev. **75**, 486 (1949).
- [5] F. J. Dyson, Phys. Rev. **75**, 1736 (1949).
- [6] H. Koppe, Ann. Physik **9**, 423 (1951).
- [7] J. Schwinger, Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. **37**, 452 (1951).
- [8] P. C. Martin und J. Schwinger, Phys. Rev. **115**, 1342 (1959).
- [9] A. L. Fetter und J. D. Walecka, *Quantum Theory of Many-Particle Systems*, 1st ed. (McGraw-Hill, New York, 1971).
- [10] G. Y. Csanak, H. S. Taylor und R. Yaris, Adv. Mol. Phys. **7**, 287 (1971).
- [11] L. S. Cederbaum und W. Domcke, Adv. Chem. Phys. **36**, 205 (1977).
- [12] E. S. Nielsen, P. Jørgensen und J. Oddershede, J. Chem. Phys. **73**, 6238 (1980).
- [13] J. Schirmer, Phys. Rev. A **26**, 2395 (1982).
- [14] J. Oddershede, P. Jørgensen und D. L. Yeager, Comp. Phys. Rep. **2**, 33 (1984).
- [15] J. V. Ortiz, J. Chem. Phys. **89**, 6348 (1988).
- [16] L. S. Cederbaum, Int. J. Quantum Chem. **24**, 393 (1990).
- [17] M. J. Packer *et al.*, J. Chem. Phys. **105**, 5886 (1996).

- [18] A. B. Trofimov und J. Schirmer, Chem. Phys. **214**, 153 (1997).
- [19] B. T. Pickup und O. Goscinski, Mol. Phys. **26**, 1013 (1973).
- [20] G. D. Purvis und Y. Öhrn, J. Chem. Phys. **62**, 2045 (1975).
- [21] J. Schirmer, L. S. Cederbaum und O. Walter, Phys. Rev. A **28**, 1237 (1983).
- [22] L. S. Cederbaum, W. Domcke, J. Schirmer und W. von Niessen, Adv. Chem. Phys. **65**, 115 (1986).
- [23] L. S. Cederbaum, J. Zobeley und F. Tarantelli, Phys. Rev. Lett. **79**, 4778 (1997).
- [24] J. S. Bell und E. J. Squires, Phys. Rev. Lett. **3**, 96 (1959).
- [25] H. Feshbach, Ann. of Phys. (N.Y.) **5**, 357 (1958).
- [26] H. Feshbach, Ann. of Phys. (N.Y.) **19**, 287 (1962).
- [27] F. Capuzzi und C. Mahaux, Ann. of Phys. (N.Y.) **239**, 57 (1995).
- [28] H.-D. Meyer, Phys. Rev. A **40**, 5605 (1989).
- [29] D. N. Zubarev, Usp. Fiz. Nauk. **71**, 71 (1960).
- [30] H. A. Bethe und E. E. Salpeter, Phys. Rev. **82**, 309 (1951).
- [31] H. A. Bethe und E. E. Salpeter, Phys. Rev. **84**, 1232 (1951).
- [32] J. Brand, Der erweiterte Teilchen-Teilchen-Propagator und seine Dysongleichung: Ein Versuch, Diplomarbeit, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, 1995.
- [33] J. Brand und L. S. Cederbaum, Ann. of Phys. (N.Y.) **252**, 276 (1996).
- [34] J. Brand und L. S. Cederbaum, Theory of extended two-particle Green's functions, 1999, eingereicht bei Ann. Physik (Leipzig).
- [35] J. Brand und L. S. Cederbaum, Phys. Rev. A **57**, 4311 (1998).
- [36] J. Brand, L. S. Cederbaum und H.-D. Meyer, The dynamical Green's function and an exact optical potential for electron-molecule scattering including nuclear dynamics, 1999, im Druck, Phys. Rev. A.
- [37] A. Tarantelli und L. S. Cederbaum, Phys. Rev. A **45**, 2790 (1992).

- [38] F. Capuzzi und C. Mahaux, *Ann. of Phys. (N.Y.)* **245**, 147 (1996).
- [39] F. Mertins, J. Schirmer und A. Tarantelli, *Phys. Rev. A* **53**, 2153 (1996).
- [40] A. Diaboli, persönliche Mitteilung.
- [41] C. Møller und M. S. Plesset, *Phys. Rev.* **46**, 618 (1934).
- [42] H. Koch, O. Christiansen, P. Jørgensen und J. Olsen, *Chem. Phys. Lett.* **244**, 75 (1995).
- [43] O. Christiansen *et al.*, *Chem. Phys. Lett.* **261**, 369 (1996).
- [44] L. S. Cederbaum, persönliche Mitteilung.
- [45] H.-G. Weikert, H.-D. Meyer, L. S. Cederbaum und F. Tarantelli, *J. Chem. Phys.* **104**, 7122 (1996).
- [46] M. Nooijen und J. G. Snijders, *Int. J. Quantum Chem. Symp.* **26**, 55 (1992).
- [47] J. Schirmer, A. B. Trofimov und G. Stelter, *J. Chem. Phys.* **109**, 4734 (1998).
- [48] M. Reed und B. Simon, *Functional Analysis*, No. 1 in *Methods of Modern Mathematical Physics* (Academic Press, New York, 1980).
- [49] M. F. Herman, K. F. Freed und D. L. Yeager, *Adv. Chem. Phys.* **48**, 1 (1981).
- [50] G. Fischer, *Lineare Algebra*, 9th ed. (Vieweg, Braunschweig/Wiesbaden, 1986).
- [51] W. Kutzelnigg und D. Mukherjee, *J. Chem. Phys.* **90**, 5578 (1989).
- [52] P. O. Löwdin, *Phys. Rev.* **139**, 357 (1965).
- [53] D. J. Thouless, *Nucl. Phys.* **22**, 78 (1961).
- [54] D. J. Rowe, *Rev. Mod. Phys.* **40**, 153 (1968).
- [55] P. Ring und P. Schuck, *The Nuclear Many-Body Problem* (Springer, New York, 1980), S. 623 ff.
- [56] A. Szabo und N. S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory* (Macmillan, London, 1982).
- [57] J. Rose, T. Shibuya und V. McKoy, *J. Chem. Phys.* **58**, 74 (1973).

- [58] A. E. Hansen und T. D. Bouman, *Mol. Phys.* **37**, 1713 (1979).
- [59] R. Bauernschmitt und R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **256**, 454 (1996).
- [60] J. Schirmer und F. Mertins, *J. Phys. B* **29**, 3559 (1996).
- [61] W. Czyż, *Acta Phys. Pol.* **20**, 737 (1961).
- [62] N. H. March, W. H. Young und S. Sampanthar, *The Many-Body Problem in Quantum Mechanics* (Cambridge University Press, Cambridge, 1967).
- [63] R. McWeeny, *Methods of Molecular Quantum Mechanics*, 2nd ed. (Academic Press, London, 1989).
- [64] J. Schirmer und F. Mertins, *Int. J. Quantum Chem.* **58**, 329 (1996).
- [65] J. Oddershede und J. R. Sabin, *J. Chem. Phys.* **79**, 2295 (1983).
- [66] A. S. Davydov, *Quantum Mechanics*, 2nd ed. (Pergamon Press, Oxford, 1976).
- [67] R. A. Harris, *J. Chem. Phys.* **50**, 3947 (1969).
- [68] A. B. Trofimov und J. Schirmer, *J. Phys. B* **28**, 2299 (1995).
- [69] P. Jørgensen und J. Oddershede, *J. Chem. Phys.* **78**, 1898 (1983).
- [70] N. W. Ashcroft und N. D. Mermin, *Solid State Physics* (Saunders College, Philadelphia, 1976), Kapitel 32, S. 689.
- [71] R. G. Parr und W. Yang, *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules* (Oxford University Press, New York, 1989).
- [72] M. E. Casida, in *Recent Advances in Density Functional Methods*, herausgegeben von D. P. Chong (World Scientific, Singapore, 1995), Vol. 1.
- [73] M. Petersilka, U. J. Gossmann und E. K. U. Gross, *Phys. Rev. Lett.* **76**, 1212 (1996).
- [74] S. Grimme, *Chem. Phys. Lett.* **259**, 128 (1996).
- [75] F. Mertins und J. Schirmer, *Phys. Rev. A* **53**, 2140 (1996).
- [76] W. F. Junkin und F. Villars, *Ann. of Phys. (N.Y.)* **45**, 93 (1967).

- [77] N. Fukuda, F. Iwamoto und K. Sawada, Phys. Rev. A **135**, 932 (1964).
- [78] B. Simon, *Quantum Mechanics for Hamiltonians Defined as Quadratic Forms* (Princeton University Press, Princeton, New Jersey, 1971), S. 137.
- [79] M. Gell-Mann und M. L. Goldberger, Phys. Rev. **91**, 398 (1953).
- [80] J. R. Taylor, *Scattering Theory* (Wiley, New York, 1972).
- [81] M. Namiki, Prog. Theor. Phys. **23**, 629 (1960).
- [82] H. Feshbach, *Theoretical Nuclear Physics: Nuclear Reactions* (Wiley, New York, 1992).
- [83] H.-G. Weikert und L. S. Cederbaum, Few-Body Systems **2**, 33 (1987).
- [84] J. R. Rumble, W. J. Stevens und D. Truhlar, J. Phys. B **17**, 3151 (1984).
- [85] C. A. Weatherford, F. B. Brown und A. Temkin, Phys. Rev. A **35**, 4561 (1987).
- [86] H.-D. Meyer, S. Pal und U. V. Riss, Phys. Rev. A **46**, 186 (1992).
- [87] C. Mahaux und R. Sartor, Nucl. Phys. A **530**, 303 (1991).
- [88] M. Müller und L. S. Cederbaum, Phys. Rev. A **42**, 170 (1990).
- [89] N. F. Lane, Rev. Mod. Phys. **52**, 29 (1980).
- [90] B. I. Schneider und L. A. Collins, J. Phys. B **15**, L 335 (1982).
- [91] B. I. Schneider und L. A. Collins, Phys. Rev. A **27**, 2847 (1983).
- [92] B. H. Lengsfeld III und T. N. Rescigno, Phys. Rev. A **44**, 2913 (1991).
- [93] T. J. Gil, C. W. McCurdy, T. N. Rescigno und B. H. Lengsfeld III, Phys. Rev. A **47**, 255 (1993).
- [94] B. Schneider, H. S. Taylor und R. Yaris, Phys. Rev. A **1**, 855 (1970).
- [95] A. Klonover und U. Kaldor, Chem. Phys. Lett. **51**, 321 (1977).
- [96] A. Klonover und U. Kaldor, J. Phys. B **11**, 1623 (1978).
- [97] A. Klonover und U. Kaldor, J. Phys. B **12**, 323 (1979).

- [98] M. Berman, O. Walter und L. S. Cederbaum, Phys. Rev. Lett. **50**, 1979 (1983).
- [99] E. P. Wigner und L. Eisenbud, Phys. Rev. **26**, 29 (1947).
- [100] C. J. Gillan, O. Nagy, P. G. Burke, L. A. Morgan und C. J. Noble, J. Phys. B **20**, 4585 (1987).
- [101] K. Pfingst, B. M. Nestmann und S. D. Peyerimhoff, J. Phys. B **27**, 2283 (1994).
- [102] R. R. Lucchese, K. Takatsuka und V. McKoy, Phys. Reports **131**, 147 (1986).
- [103] W. H. Miller und B. M. D. B. Jansen op de Haar, J. Chem. Phys. **86**, 6213 (1987).
- [104] C. W. McCurdy, T. N. Rescigno und B. I. Schneider, Phys. Rev. A **36**, 2061 (1987).
- [105] M. A. Morrison und W. Sun, in *Computational Methods for Electron-Molecule Collisions*, herausgegeben von W. M. Huo und F. A. Gianturco (Plenum Press, New York, 1995), Kapitel 6, S. 131.
- [106] D. M. Case, Phys. Rev. **104**, 838 (1956).
- [107] A. Temkin und K. V. Vasavada, Phys. Rev. **160**, 109 (1967).
- [108] M. A. Morrison, A. N. Feldt und B. C. Saha, Phys. Rev. A **30**, 2811 (1984).
- [109] J. K. O'Connell und N. F. Lane, Phys. Rev. A **27**, 1893 (1983).
- [110] M. A. Morrison, B. C. Saha und T. L. Gibson, Phys. Rev. A **36**, 3682 (1987).
- [111] M. A. Morrison und W. K. Trail, Phys. Rev. A **48**, 2874 (1993).
- [112] M. A. Morrison, W. Sun, W. A. Isaacs und W. K. Trail, Phys. Rev. A **55**, 2786 (1997).
- [113] L. S. Cederbaum und W. Domcke, J. Phys. B **14**, 4665 (1981).
- [114] W. Domcke, Phys. Reports **208**, 97 (1991).
- [115] M. Čížek, J. Horáček und W. Domcke, J. Phys. B **31**, 2571 (1998).
- [116] O. H. Crawford, Mol. Phys. **40**, 585 (1971).

- [117] W. Domcke und C. Mündel, J. Phys. B **18**, 4491 (1985).
- [118] J. Horáček, M. Čížek und W. Domcke, Theor. Chem. Acc., im Druck.
- [119] L. S. Cederbaum, Few-Body Systems **21**, 211 (1996).
- [120] A. J. Layzer, Phys. Rev. **129**, 897 (1963).
- [121] J. Aguilar und J. M. Combes, Commun. Math. Phys. **22**, 269 (1971).
- [122] W. P. Reinhardt, Annu. Rev. Phys. Chem. **33**, 223 (1982).
- [123] G. Jolicard und E. J. Austin, Chem. Phys. Lett. **121**, 106 (1985).
- [124] U. V. Riss und H.-D. Meyer, J. Phys. B **26**, 4503 (1993).
- [125] T. Sommerfeld, U. V. Riss, H.-D. Meyer, L. S. Cederbaum, B. Engels und H. U. Suter, J. Phys. B **31**, 4107 (1998).
- [126] V. A. Mandelshtam, T. R. Ravuri und H. S. Taylor, J. Chem. Phys. **101**, 8792 (1994).
- [127] H.-D. Meyer, J. Phys. B **21**, 3777 (1988).
- [128] A. Schramm, J. M. Weber, J. Kreil, D. Klar, M.-W. Ruf und H. Hotop, Phys. Rev. Lett. **81**, 778 (1998).
- [129] *Numerical Grid methods and their Application to Schrödinger's Equation*, herausgegeben von C. Cerjan (Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1993).

Danksagung

Herrn Prof. Dr. Lorenz S. Cederbaum danke ich für die interessante Themenstellung. Die motivierende und ausgezeichnete wissenschaftliche Betreuung trug wesentlich zum Gelingen dieser Arbeit bei.

Ich danke Herrn Prof. Dr. Jochen Schirmer für zwar teils kontroverse aber auch anregende Diskussionen.

Bei Frau Eva Zanders bedanke ich mich für ihre freundliche Hilfe in allen bürokratischen Belangen.

Ich bedanke mich herzlich bei Elke Pahl für das sorgfältige Korrekturlesen dieser Arbeit, was stets mit wertvollen Anregungen einherging.

