Tetthetsfunksjonalteori

Jan Myrheim

Notat til Anvendt kvantemekanikk, våren 2001

1 Mangepartikkelteori

Hamilton-operatoren for et system av N elektroner i et ytre potensial $V = V(\boldsymbol{r})$ er

$$H = \sum_{i=1}^{N}(T_i + V_i) + \sum_{i,j,i<j} W_{i,j} \ . \tag{1}$$

Elektron nr. i har posisjon $\boldsymbol{r}_i$, impuls $\boldsymbol{p}_i$, kinetisk energi

$$T_i = \frac{|\boldsymbol{p}_i|^2}{2m} \tag{2}$$

og ytre potensiell energi $V_i = V(\boldsymbol{r}_i)$. Vekselvirkningsenergien mellom elektronene nr. i og j er

$$W_{i,j} = W_{j,i} = W(\boldsymbol{r}_i, \boldsymbol{r}_j) = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\,|\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j|} \ , \tag{3}$$

og den totale vekselvirkningsenergien er en sum over alle par av elektroner,

$$W = \sum_{i,j,i<j} W_{i,j} = \frac{1}{2}\sum_{i,j,i\neq j} W_{i,j} \ . \tag{4}$$

Vi kan skrive

$$H = T + V + W \ , \tag{5}$$

der $T = \sum_i T_i$ er den totale kinetiske energien og $V = \sum_i V_i$ er den totale potensielle energien i det ytre potensialet. T og V er *enpartikkeloperatorer*, det vil si at hver av dem er en sum av operatorer som har å gjøre med bare en partikkel, mens W er en *topartikkeloperator*.

Alle de tre operatorene T, V og W er fullstendig symmetriske under ombytte av partikkelindekser, det må de nødvendigvis være, fordi partiklene er identiske. Den egenskapen at *alle* observable er fullstendig symmetriske, er nettopp kjennetegnet på et system av identiske partikler, for det som en trenger for å kunne skjelne partiklene fra hverandre, er minst en observabel som ikke er symmetrisk i partikkelindeksene.

Spinnkomponenten til elektron nr. i langs en akse, f.eks. z-aksen, kan ta to verdier $\pm\hbar/2$. Vi kan vi betegne de to verdiene med $\sigma_i = \pm 1$. Bølgefunksjonen til N-elektronsystemet er en funksjon av posisjon og spinnkomponent til alle elektronene,

$$\Psi = \Psi(\boldsymbol{r}_1, \sigma_1, \boldsymbol{r}_2, \sigma_2, \ldots, \boldsymbol{r}_N, \sigma_N) = \Psi(1, 2, \ldots, N) \ , \tag{6}$$

der den siste skrivemåten er innført bare med det formålet å forenkle notasjonen. Elektronene er fermioner, slik at bølgefunksjonen er antisymmetrisk under ombytte av to vilkårlige partikkelindekser, f.eks. er

$$\Psi(1,2,3,\ldots,N) = -\Psi(2,1,3,\ldots,N) \ . \tag{7}$$

Eller litt mer eksplisitt,

$$\Psi(\boldsymbol{r},\sigma,\boldsymbol{r}',\sigma',\boldsymbol{r}_3,\sigma_3,\ldots,\boldsymbol{r}_N,\sigma_N) = -\Psi(\boldsymbol{r}',\sigma',\boldsymbol{r},\sigma,\boldsymbol{r}_3,\sigma_3,\ldots,\boldsymbol{r}_N,\sigma_N) \ . \tag{8}$$

Før vi går videre, kan det være på sin plass å minne om at vekselvirkningsenergien W har hele skylden for at egenverdiligningen for Hamilton-operatoren $H = T + V + W$ er så vanskelig å løse. Uten W har vi en enpartikkeloperator,

$$H' = T + V = \sum_{i=1}^{N} H'_i \ . \tag{9}$$

De N operatorene $H'_i = T_i + V_i$ kommuterer innbyrdes og kan derfor kvantiseres samtidig. Det eksisterer, med andre ord, et fullstendig sett av egentilstander for H' som er felles egentilstander for alle H'_i. En egenverdi for H' er ganske enkelt en sum

$$E' = \sum_{i=1}^{N} E'_i \ , \tag{10}$$

der E'_i er en egenverdi for H'_i. Hvis vi lager en produktbølgefunksjon som i ligning (25), med $H'_i\psi_i = E'_i\psi_i$, så har vi en egentilstand for H' med egenverdi E'. Hvis vi antisymmetriserer produktbølgefunksjonen, så vi får en Slater-determinant som i ligning (35), er den fremdeles en egentilstand for H' med samme egenverdi E'.

Stort mer er det ikke å si om det overforenklede tilfellet at elektronene ikke vekselvirker med hverandre. Modellen med ikke-vekselvirkende elektroner er forbausende nyttig i mange sammenhenger, ikke minst fordi den er løsbar. Men til syvende og sist er vi likevel nødt til å inkludere vekselvirkningspotensialet W.

1.1 Enpartikkeltetthetsmatrisen

For å beregne forventningsverdien av en enpartikkeloperator er det tilstrekkelig å kjenne *enpartikkeltetthetsmatrisen*, definert som

$$\rho(1;1') = \int \mathrm{d}^3\boldsymbol{r}_2 \sum_{\sigma_2} \cdots \int \mathrm{d}^3\boldsymbol{r}_N \sum_{\sigma_N} \ \Psi^*(1,2,3,\ldots,N)\,\Psi(1',2,3,\ldots,N) \ . \tag{11}$$

Her bruker vi den forkortete skrivemåten for argumentene: $1 = \boldsymbol{r}_1,\sigma_1$, $1' = \boldsymbol{r}'_1,\sigma'_1$, $2 = \boldsymbol{r}_2,\sigma_2$, osv. Vi integrerer og summerer over alle argumentene i funksjonene Ψ^* og Ψ, så nær som argumentet 1 i den ene og $1'$ i den andre. Siden bølgefunksjonen Ψ er antisymmetrisk i hvilke som helst to argument, kunne vi like gjerne ha definert f.eks.

$$\rho(1;1') = \int \mathrm{d}^3\boldsymbol{r}_2 \sum_{\sigma_2} \cdots \int \mathrm{d}^3\boldsymbol{r}_N \sum_{\sigma_N} \ \Psi^*(2,1,3,\ldots,N)\,\Psi(2,1',3,\ldots,N) \ . \tag{12}$$

Vi kan innføre betegnelsene

$$\nabla_1 = \frac{\partial}{\partial \boldsymbol{r}_1} \qquad \text{og} \qquad \nabla_1' = \frac{\partial}{\partial \boldsymbol{r}_1'} \tag{13}$$

for gradientoperatorene med hensyn på $\boldsymbol{r}_1$ og $\boldsymbol{r}_1'$. Da har vi at

$$\begin{aligned}\langle T_1\rangle &= \int \mathrm{d}^3\boldsymbol{r}_1 \sum_{\sigma_1} \int \mathrm{d}^3\boldsymbol{r}_2 \sum_{\sigma_2} \cdots \int \mathrm{d}^3\boldsymbol{r}_N \sum_{\sigma_N} \Psi^*(1,2,3,\ldots,N) \left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_1{}^2\right) \Psi(1,2,3,\ldots,N)) \\ &= \int \mathrm{d}^3\boldsymbol{r}_1 \int \mathrm{d}^3\boldsymbol{r}_1' \sum_{\sigma_1} \delta(\boldsymbol{r}_1 - \boldsymbol{r}_1') \left(-\frac{\hbar^2}{2m}(\nabla_1')^2\right) \rho(\boldsymbol{r}_1,\sigma_1;\boldsymbol{r}_1',\sigma_1)\ . \end{aligned} \tag{14}$$

På grunn av antisymmetrien til bølgefunksjonen får vi at

$$\langle T_1\rangle = \langle T_2\rangle = \ldots = \langle T_N\rangle\ . \tag{15}$$

Derfor gjelder for den totale kinetiske energien $T = \sum_i T_i$ at $\langle T\rangle = N\,\langle T_1\rangle$, altså

$$\langle T\rangle = N \int \mathrm{d}^3\boldsymbol{r} \sum_{\sigma} \int \mathrm{d}^3\boldsymbol{r}' \sum_{\sigma'} \delta(\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}')\,\delta_{\sigma,\sigma'} \left(-\frac{\hbar^2}{2m}(\nabla')^2\right) \rho(\boldsymbol{r},\sigma;\boldsymbol{r}',\sigma')\ . \tag{16}$$

Et tilsvarende resultat gjelder for en hvilken som helst enpartikkeloperator. Spesielt gjelder for den totale ytre potensielle energien $V = \sum_i V_i$ at

$$\langle V\rangle = N\,\langle V_1\rangle \ = N \int \mathrm{d}^3\boldsymbol{r} \sum_{\sigma} V(\boldsymbol{r})\,\rho(\boldsymbol{r},\sigma;\boldsymbol{r},\sigma) = \int \mathrm{d}^3\boldsymbol{r}\ V(\boldsymbol{r})\,n(\boldsymbol{r})\ , \tag{17}$$

der

$$n(\boldsymbol{r}) = N \sum_{\sigma} \rho(\boldsymbol{r},\sigma;\boldsymbol{r},\sigma) \tag{18}$$

er *partikkeltettheten*, i vårt tilfelle altså elektrontettheten. Merk at det er diagonalelementene til enpartikkeltetthetsmatrien $\rho(\boldsymbol{r},\sigma;\boldsymbol{r}',\sigma')$ som bestemmer partikkeltettheten. Grunnen til at vi trenger bare diagonalelementene til tetthetsmatrien for å beregne forventningsverdien av den potensielle energien, er naturligvis at vi her har definert tetthetsmatrisen i koordinatrepresentasjonen, der den potensielle energien er representert som en diagonalmatrise.

Normeringen av bølgefunksjonen betyr at *trasen* til tetthetsmatrisen er lik 1. Trasen er summen av diagonalelementene, og "sum" i dette tilfellet betyr både integral og sum,

$$\begin{aligned}\mathrm{Tr}\,\rho &= \int \mathrm{d}^3\boldsymbol{r} \sum_{\sigma} \rho(\boldsymbol{r},\sigma;\boldsymbol{r},\sigma) \\ &= \int \mathrm{d}^3\boldsymbol{r}_1 \sum_{\sigma_1} \int \mathrm{d}^3\boldsymbol{r}_2 \sum_{\sigma_2} \cdots \int \mathrm{d}^3\boldsymbol{r}_N \sum_{\sigma_N} |\Psi(1,2,3,\ldots,N)|^2 = 1\ . \end{aligned} \tag{19}$$

Det betyr i sin tur at integralet av partikkeltettheten er lik antallet partikler,

$$\int \mathrm{d}^3\boldsymbol{r}\ n(\boldsymbol{r}) = N\ . \tag{20}$$

Mer generelt er integralet av $n(\boldsymbol{r})$ over et vilkårlig volum lik forventningsverdien av antallet partikler innenfor volumet, derfor kaller vi $n(\boldsymbol{r})$ for partikkeltetthet.

1.2 Topartikkeltetthetsmatrisen

Vi kan beregne forventningsverdien av en hvilken som helst topartikkeloperator dersom vi kjenner *topartikkeltetthetsmatrisen*, definert som

$$\rho(1,2;1',2') = \int \mathrm{d}^3\boldsymbol{r}_3 \sum_{\sigma_3} \cdots \int \mathrm{d}^3\boldsymbol{r}_N \sum_{\sigma_N} \Psi^*(1,2,3,\ldots,N)\,\Psi(1',2',3,\ldots,N)\ . \tag{21}$$

Topartikkeltetthetsmatrisen er antisymmetrisk i de to første og i de to siste argumentene,

$$\rho(1,2;1',2') = -\rho(2,1;1',2') = -\rho(1,2;2',1') = \rho(2,1;2',1')\ . \tag{22}$$

Og den bestemmer enpartikkeltetthetsmatrisen ved at

$$\rho(1;1') = \int \mathrm{d}^3\boldsymbol{r}_2 \sum_{\sigma_2} \rho(1,2;1',2)\ . \tag{23}$$

Tilsvarende som ovenfor får vi at forventningsverdien av vekselvirkningsenergien er

$$\langle W\rangle = \frac{N(N-1)}{2}\,\langle W_{1,2}\rangle = \frac{N(N-1)}{2} \int \mathrm{d}^3\boldsymbol{r}_1 \sum_{\sigma_1} \int \mathrm{d}^3\boldsymbol{r}_2 \sum_{\sigma_2} W_{1,2}\,\rho(1,2;1,2)\ . \tag{24}$$

Faktoren $N(N-1)/2$ er antallet par av partikler. Vekselvirkningsenergien er diagonal i koordinatrepresentasjonen, slik at bare diagonalelementene av topartikkeltetthetsmatrisen kommer inn.

1.3 Ukorrelerte tilstander: produktbølgefunksjoner

Hvis vi ser bort fra kravet om at bølgefunksjonen skal være antisymmetrisk under ombytte av partikkelindekser, så er den enkleste muligheten for N-partikkelbølgefunksjonen at den er et produkt av enpartikkelbølgefunksjoner,

$$\Psi(\boldsymbol{r}_1,\sigma_1,\boldsymbol{r}_2,\sigma_2,\ldots,\boldsymbol{r}_N,\sigma_N) = \psi_1(\boldsymbol{r}_1,\sigma_1)\,\psi_2(\boldsymbol{r}_2,\sigma_2)\,\cdots\,\psi_N(\boldsymbol{r}_N,\sigma_N)\ , \tag{25}$$

eller med vår forenklete notasjon,

$$\Psi(1,2,\ldots,N) = \psi_1(1)\,\psi_2(2)\,\cdots\,\psi_N(N)\ . \tag{26}$$

En slik produktbølgefunksjon er ikke antisymmetrisk, som den burde være, men vi kan likevel bygge inn Paulis eksklusjonsprinsipp ved å forlange at de N enpartikkeltilstandene ψ_i er ortonormale.

Den gir f.eks. følgende forventningsverdi av den kinetiske energien,

$$\begin{aligned}\langle T\rangle &= \sum_{i=1}^{N} \langle T_i\rangle = \sum_{i=1}^{N} \int \mathrm{d}^3\boldsymbol{r}_1 \sum_{\sigma_1} \int \mathrm{d}^3\boldsymbol{r}_2 \sum_{\sigma_2} \cdots \int \mathrm{d}^3\boldsymbol{r}_N \sum_{\sigma_N} \Psi^* \left(-\frac{\hbar^2}{2m}\,\nabla_i{}^2\right)\Psi \\ &= \sum_{i=1}^{N} \int \mathrm{d}^3\boldsymbol{r} \sum_{\sigma} \psi_i^*(\boldsymbol{r},\sigma) \left(-\frac{\hbar^2}{2m}\,\nabla^2\right)\psi_i(\boldsymbol{r},\sigma)\ . \end{aligned}\tag{27}$$

Vi ser at vi kan bruke ligning (16) til å beregne $\langle T\rangle$, dersom vi regner med enpartikkeltetthetsmatrisen

$$\rho(\boldsymbol{r},\sigma;\boldsymbol{r}',\sigma') = \frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N} \psi_i^*(\boldsymbol{r},\sigma)\,\psi_i(\boldsymbol{r}',\sigma')\ . \tag{28}$$

Spesielt gir det at partikkeltettheten for produktbølgefunksjonen er

$$n(\boldsymbol{r}) = N \sum_{\sigma} \rho(\boldsymbol{r},\sigma;\boldsymbol{r},\sigma) = \sum_{i=1}^{N} \sum_{\sigma} |\psi_i(\boldsymbol{r},\sigma)|^2 \; . \tag{29}$$

Forventningsverdien av vekselvirkningsenergien er

$$\begin{aligned} \langle W \rangle &= \sum_{i,j,i<j} \langle W_{i,j} \rangle = \sum_{i,j,i<j} \int \mathrm{d}^3\boldsymbol{r}_1 \sum_{\sigma_1} \int \mathrm{d}^3\boldsymbol{r}_2 \sum_{\sigma_2} \cdots \int \mathrm{d}^3\boldsymbol{r}_N \sum_{\sigma_N} W_{i,j}\,|\Psi|^2 \\ &= \sum_{i,j,i<j} \int \mathrm{d}^3\boldsymbol{r}_i \sum_{\sigma_i} \int \mathrm{d}^3\boldsymbol{r}_j \sum_{\sigma_j} W_{i,j}\,|\psi_i(\boldsymbol{r}_i,\sigma_i)\,\psi_j(\boldsymbol{r}_j,\sigma_j)|^2 \\ &= \frac{1}{2} \sum_{i,j,i\neq j} \int \mathrm{d}^3\boldsymbol{r}_i \sum_{\sigma_i} \int \mathrm{d}^3\boldsymbol{r}_j \sum_{\sigma_j} W_{i,j}\,|\psi_i(\boldsymbol{r}_i,\sigma_i)\,\psi_j(\boldsymbol{r}_j,\sigma_j)|^2 \; , \end{aligned} \tag{30}$$

der det siste likhetstegnet begrunnes med at $W_{i,j} = W_{j,i}$. En sammenligning med ligning (24) antyder at vi kan definere topartikkeltetthetsmatrisen for produktbølgefunksjonen som

$$\rho(\boldsymbol{r}_1,\sigma_1,\boldsymbol{r}_2,\sigma_2;\boldsymbol{r}'_1,\sigma'_1,\boldsymbol{r}'_2,\sigma'_2) = \frac{1}{N(N-1)} \sum_{i,j,i\neq j} \psi_i^*(\boldsymbol{r}_1,\sigma_1)\,\psi_j^*(\boldsymbol{r}_2,\sigma_2)\,\psi_i(\boldsymbol{r}'_1,\sigma'_1)\,\psi_j(\boldsymbol{r}'_2,\sigma'_2). \tag{31}$$

Eller mer kortfattet,

$$\rho(1,2;1',2') = \frac{1}{N(N-1)} \sum_{i,j,i\neq j} \psi_i^*(1)\,\psi_j^*(2)\,\psi_i(1')\,\psi_j(2') \; . \tag{32}$$

Sammenlign dette uttrykket med

$$\rho(1;1')\,\rho(2;2') = \frac{1}{N^2} \sum_{i,j} \psi_i^*(1)\,\psi_i(1')\,\psi_j^*(2)\,\psi_j(2') \; . \tag{33}$$

Vi ser at differansen mellom dem er liten for store N, idet

$$\rho(1,2;1',2') = \frac{N}{N-1}\,\rho(1;1')\,\rho(2;2') - \frac{1}{N(N-1)} \sum_{i} \psi_i^*(1)\,\psi_i^*(2)\,\psi_i(1')\,\psi_i(2') \; . \tag{34}$$

1.4 Minimalt korrelerte tilstander: Slater-determinanter

En vesentlig feil med topartikkeltetthetsmatrisen i ligning (32) er at den ikke har den antisymmetrien den burde ha, se ligning (22). For å reparere det kan vi bruke en produktbølgefunksjon som ovenfor, med ortonormale enpartikkelbølgefunksjoner, og antisymmetrisere den. Det gir Slater-determinanten

$$\Psi(1,2,\ldots,N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(1) & \psi_2(1) & \ldots & \psi_N(1) \\ \psi_1(2) & \psi_2(2) & \ldots & \psi_N(2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_1(N) & \psi_2(N) & \ldots & \psi_N(N) \end{vmatrix} . \tag{35}$$

Determinaten er en sum over de $N!$ mulige permutasjonene av funksjonsargumentene, eller ekvivalent av enpartikkelbølgefunksjonene, med et fortegnskifte for hver ombytting av to.

Permutasjonsgruppen S_N, den symmetriske gruppen av grad N, består av alle permutasjoner av N objekter, og hvis vi lar ϵ_p stå for fortegnet til permutasjonen p, så kan vi skrive

$$\Psi(1,2,\ldots,N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{p\in S_N} \epsilon_p \, \psi_{p(1)}(1)\, \psi_{p(2)}(2) \, \cdots \, \psi_{p(N)}(N) \; . \tag{36}$$

Hvis f.eks. $N = 5$, og p er permutasjonen $3,1,5,2,4$ av tallene $1,2,3,4,5$, dvs. at $p(1) = 5$, $p(2) = 1$, $p(3) = 5$, $p(4) = 2$, $p(5) = 4$, så bytter den om i alt 4 tallpar: $(3,1)$, $(3,2)$, $(5,2)$ og $(5,4)$, slik at $\epsilon_p = (-1)^4 = +1$.

Denne Slater-determinanten gir enpartikkeltetthetsmatrisen

$$\begin{aligned}\rho(1;1') \;=\; & \int \mathrm{d}^3\boldsymbol{r}_2 \sum_{\sigma_2} \cdots \int \mathrm{d}^3\boldsymbol{r}_N \sum_{\sigma_N} \frac{1}{N!} \sum_{p,q\in S_N} \epsilon_p \, \epsilon_q \, \psi^*_{p(1)}(1)\, \psi^*_{p(2)}(2) \, \cdots \, \psi^*_{p(N)}(N) \\ & \times \psi_{q(1)}(1')\, \psi_{q(2)}(2) \, \cdots \, \psi_{q(N)}(N) \; .\end{aligned} \tag{37}$$

Siden det forutsettes at enpartikkelbølgefunksjonene er ortonormale, kan et ledd i dobbeltsummen over permutasjonene p og q gi bidrag bare dersom $p(i) = q(i)$ for $i = 2,3,\ldots,N$. Det betyr at de to permutasjonene er identiske, så dobbeltsummen reduseres til en enkeltsum,

$$\rho(1;1') = \frac{1}{N!} \sum_{p\in S_N} (\epsilon_p)^2 \, \psi^*_{p(1)}(1)\, \psi_{p(1)}(1') = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^{N} \psi^*_i(1)\, \psi_i(1') \; . \tag{38}$$

Vi setter $p(1) = i$ og bruker at for hver verdi av i er det $(N-1)!$ ulike permutasjoner p med $p(1) = i$. Vi ser at enpartikkeltetthetsmatrisen er nøyaktig den samme for Slater-determinanten som for produktbølgefunksjonen uten antisymmetrisering.

Antisymmetriseringen har derimot betydning for topartikkeltetthetsmatrisen,

$$\begin{aligned}\rho(1,2;1',2') \;=\; & \int \mathrm{d}^3\boldsymbol{r}_3 \sum_{\sigma_3} \cdots \int \mathrm{d}^3\boldsymbol{r}_N \sum_{\sigma_N} \frac{1}{N!} \sum_{p,q\in S_N} \epsilon_p \, \epsilon_q \, \psi^*_{p(1)}(1)\, \psi^*_{p(2)}(2)\, \psi^*_{p(3)}(3) \, \cdots \, \psi^*_{p(N)}(N) \\ & \times \psi_{q(1)}(1')\, \psi_{q(2)}(2')\, \psi_{q(3)}(3) \, \cdots \, \psi_{q(N)}(N) \; .\end{aligned} \tag{39}$$

De leddene som kan bidra i dobbeltsummen over p og q, er de der $p(i) = q(i)$ for $i = 3,4,\ldots,N$. Dette kravet kan oppfylles på to måter: enten kan $p(1) = q(1)$ og $p(2) = q(2)$, eller så må $p(1) = q(2)$ og $p(2) = q(1)$. Den første muligheten gir $\epsilon_p\epsilon_q = 1$, mens den andre gir $\epsilon_p\epsilon_q = -1$. For gitte verdier av i og j med $i \neq j$ fins det $(N-2)!$ permutasjoner p med $p(1) = i$ og $p(2) = j$. Det gir da at

$$\rho(1,2;1',2') = \frac{1}{N(N-1)} \sum_{i,j,i\neq j} \psi^*_i(1)\, \psi^*_j(2) \, \left(\psi_i(1')\, \psi_j(2') - \psi_j(1')\, \psi_i(2')\right) \; . \tag{40}$$

I denne summen gjør det ingen forskjell om vi sløyfer kravet $i \neq j$. I sammenligning med ligning (32) ser vi at vi har fått med et nytt ledd, et “utvekslingsbidrag” som sørger for de rette antisymmetriene i topartikkeltetthetsmatrisen.

Merk forøvrig at vi kan skrive

$$\begin{aligned}\rho(1,2;1',2') \;&=\; \frac{1}{N(N-1)} \sum_{i,j,i\neq j} \Psi^*_{i,j}(1,2)\, \Psi_{i,j}(1',2') \; , \\ &= \frac{2}{N(N-1)} \sum_{i,j,i<j} \Psi^*_{i,j}(1,2)\, \Psi_{i,j}(1',2') \; ,\end{aligned} \tag{41}$$

der $\Psi_{i,j} = -\Psi_{j,i}$ er en 2×2 Slater-determinant,

$$\Psi_{i,j}(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2!}} \begin{vmatrix} \psi_i(1) & \psi_j(1) \\ \psi_i(2) & \psi_j(2) \end{vmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\psi_i(1)\, \psi_j(2) - \psi_j(1)\, \psi_i(2) \right) . \tag{42}$$

2 Tetthetsfunksjonalteori, Kohn–Sham-ligningene

Å beregne grunntilstanden for et system av N elektroner, beskrevet av Hamilton-operatoren gitt i ligning (1), er det samme som å minimalisere forventningsverdien

$$\langle H \rangle = \int \mathrm{d}^3\boldsymbol{r}_1 \sum_{\sigma_1} \int \mathrm{d}^3\boldsymbol{r}_2 \sum_{\sigma_2} \cdots \int \mathrm{d}^3\boldsymbol{r}_N \sum_{\sigma_N} \Psi^* \left(H\Psi \right) , \tag{43}$$

med den føringen at den antisymmetriske bølgefunksjonen Ψ, ligning (6), er normert,

$$\int \mathrm{d}^3\boldsymbol{r}_1 \sum_{\sigma_1} \int \mathrm{d}^3\boldsymbol{r}_2 \sum_{\sigma_2} \cdots \int \mathrm{d}^3\boldsymbol{r}_N \sum_{\sigma_N} |\Psi|^2 = 1 . \tag{44}$$

Mer generelt kan egenverdiligningen $H\Psi = E\Psi$ for en hvilken som helst energiegenverdi E utledes som en ekstremalbetingelse for $\langle H \rangle$. Se Appendix B.

Vi har at

$$\langle H \rangle = \langle T \rangle + \langle V \rangle + \langle W \rangle , \tag{45}$$

og vi har sett at forventningsverdien av det ytre potensialet V kan uttrykkes ved elektrontettheten $n = n(\boldsymbol{r})$ som

$$\langle V \rangle = \int \mathrm{d}^3\boldsymbol{r}\; V(\boldsymbol{r})\, n(\boldsymbol{r}) . \tag{46}$$

Dette er utgangspunktet for Kohns måte å angripe problemet på. Men la oss først utlede Hartree-metoden og Hartree–Fock-metoden som tilnærmete løsninger av variasjonsproblemet.

2.1 Hartree-ligningene

Hartree-ligningene får vi ved å minimalisere over produktbølgefunksjoner, som gitt i ligning (25) eller (26). Problemet reduserer seg til å minimalisere

$$\begin{aligned} \langle H \rangle \;=\; & \sum_{i=1}^{N} \int \mathrm{d}^3\boldsymbol{r} \sum_{\sigma} \psi_i^*(\boldsymbol{r},\sigma) \left(\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\boldsymbol{r}) \right) \psi_i(\boldsymbol{r},\sigma) \right) \\ & + \frac{1}{2} \sum_{i,j,i\neq j} \int \mathrm{d}^3\boldsymbol{r} \sum_{\sigma} \int \mathrm{d}^3\boldsymbol{r}' \sum_{\sigma'} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \, |\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}'|} \, |\psi_i(\boldsymbol{r},\sigma)|^2 \, |\psi_j(\boldsymbol{r}',\sigma')|^2 \end{aligned} \tag{47}$$

over alle sett av N ortonormale enpartikkelfunksjoner $\psi_i = \psi_i(\boldsymbol{r},\sigma)$. Med N normeringsbetingelser, og en Lagrange-multiplikator E_i for hver, får vi funksjonalen

$$F[\psi_1, \ldots, \psi_N] = \langle H \rangle - \sum_{i=1}^{N} E_i \left(\int \mathrm{d}^3\boldsymbol{r} \sum_{\sigma} |\psi_i(\boldsymbol{r},\sigma)|^2 - 1 \right) , \tag{48}$$

som skal ekstremaliseres. Siden det vil vise seg at vi er så heldige at framgangsmåten vår automatisk gir ortogonale enpartikkelfunksjoner ψ_i, trenger vi ikke innføre ortogonalitetsbetingelsene som eksplisitte føringer.

Variasjon av ψ_k^* for $k = 1, \ldots, N$ gir de N enpartikkelligningene

$$\frac{\delta F}{\delta \psi_k^*} = \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{\mathrm{H,k}} - E_k \right) \psi_k = 0 \ , \tag{49}$$

med $k = 1, \ldots, N$, som er ikke-lineært koplet gjennom det *effektive potensialet* $V_{\mathrm{H,k}}$ for partikkel nr. k, der indeksen "H" står for "Hartree". Vi har at

$$\begin{aligned} V_{\mathrm{H,k}}(\boldsymbol{r}) &= V(\boldsymbol{r}) + \sum_{j, j \neq k} \int \mathrm{d}^3\boldsymbol{r}' \sum_{\sigma'} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \, |\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}'|} \, |\psi_j(\boldsymbol{r}', \sigma')|^2 \\ &= V(\boldsymbol{r}) + \int \mathrm{d}^3\boldsymbol{r}' \, \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \, |\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}'|} \left(n(\boldsymbol{r}') - \sum_{\sigma'} |\psi_k(\boldsymbol{r}', \sigma')|^2 \right) . \end{aligned} \tag{50}$$

Hartree-potensialet for elektron nr. k er den ytre potensielle energien V pluss en elektrostatisk potensiell energi fra de andre elektronene.

For å få grunntilstanden må vi formodentlig velge Lagrange-multiplikatorene E_k som de N laveste enpartikkelenergiene. Men grunntilstandsenergien er *ikke* summen av disse N enpartikkelenergiene, for i den summen regner vi vekselvirkningsenergien dobbelt opp: to ganger pr. partikkelpar. Når Hartree-ligningene (49) er oppfylt, så er, i følge ligning (47),

$$\begin{aligned} \langle H \rangle &= \sum_{i=1}^{N} \int \mathrm{d}^3\boldsymbol{r} \sum_{\sigma} \psi_i^*(\boldsymbol{r}, \sigma) \left(E_i - V_{\mathrm{H,i}}(\boldsymbol{r}) + V(\boldsymbol{r}) \right) \psi_i(\boldsymbol{r}, \sigma) \\ &\quad + \frac{1}{2} \sum_{i,j,i \neq j} \int \mathrm{d}^3\boldsymbol{r} \sum_{\sigma} \int \mathrm{d}^3\boldsymbol{r}' \sum_{\sigma'} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \, |\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}'|} \, |\psi_i(\boldsymbol{r}, \sigma)|^2 \, |\psi_j(\boldsymbol{r}', \sigma')|^2 \\ &= \sum_{i=1}^{N} E_i - \frac{1}{2} \sum_{i,j,i \neq j} \int \mathrm{d}^3\boldsymbol{r} \sum_{\sigma} \int \mathrm{d}^3\boldsymbol{r}' \sum_{\sigma'} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \, |\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}'|} \, |\psi_i(\boldsymbol{r}, \sigma)|^2 \, |\psi_j(\boldsymbol{r}', \sigma')|^2 \ . \end{aligned} \tag{51}$$

Det siste resultatet kan føres tilbake til det faktum at funksjonalen F som vi ekstremaliserer, er delvis kvadratisk og delvis kvartisk i argumentene ψ_i. La oss ta et analogt eksempel, med to reelle variable u, v og en normeringsbetingelse $u^2 + v^2 = 1$. La F være en funksjon

$$F(u, v, \lambda) = F_2(u, v) + F_4(u, v) - \lambda(u^2 + v^2 - 1) \ , \tag{52}$$

der F_2 er kvadratisk og F_4 kvartisk,

$$\begin{aligned} F_2(u, v) &= \alpha_1 u^2 + \alpha_2 uv + \alpha_3 v^2 \ , \\ F_4(u, v) &= \beta_1 u^4 + \beta_2 u^3 v + \beta_3 u^2 v^2 + \beta_4 u v^3 + \beta_5 v^4 \ . \end{aligned} \tag{53}$$

Ekstremalbetingelsene er at

$$\begin{aligned} \frac{\partial F}{\partial u} &= \frac{\partial F_2}{\partial u} + \frac{\partial F_4}{\partial u} - 2\lambda u = 0 \ , \\ \frac{\partial F}{\partial v} &= \frac{\partial F_2}{\partial v} + \frac{\partial F_4}{\partial v} - 2\lambda v = 0 \ , \\ \frac{\partial F}{\partial \lambda} &= u^2 + v^2 - 1 \qquad\qquad = 0 \ . \end{aligned} \tag{54}$$

Her multipliserer vi første ligning med u og andre ligning med v og legger sammen. Så bruker vi at $u^2 + v^2 = 1$, og at

$$\begin{aligned} u\,\frac{\partial F_2}{\partial u} + v\,\frac{\partial F_2}{\partial v} &= 2F_2\ , \\ u\,\frac{\partial F_4}{\partial u} + v\,\frac{\partial F_4}{\partial v} &= 4F_4\ . \end{aligned} \tag{55}$$

Det gir at for de verdiene av λ, u, v som ekstremaliserer $F(u, v, \lambda)$, er

$$F_2(u,v) + 2F_4(u,v) = \lambda\ . \tag{56}$$

Derav følger det generelle resultatet at ekstremalverdien av $F(u, v, \lambda)$ er

$$F_2(u,v) + F_4(u,v) = \lambda - F_4(u,v)\ . \tag{57}$$

2.2 Hartree–Fock-ligningene

Det er rimelig å tro at vi kan forbedre Hartree-metoden ved å antisymmetrisere de produktbølgefunksjonene vi minimaliserer over, og det gjorde altså Fock. Antisymmetriseringen gir oss Slater-determinanter, og som vi har sett, består hele forskjellen i at vi dermed får et ekstra såkalt utvekslingsbidrag i topartikkeltetthetsmatrisen. Forventningsverdien av Hamiltonoperatoren blir da

$$\begin{aligned} \langle H\rangle = {} & \sum_{i=1}^{N} \int \mathrm{d}^3\boldsymbol{r} \sum_{\sigma} \psi_i^*(\boldsymbol{r},\sigma) \left(\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\,\nabla^2 + V(\boldsymbol{r}) \right) \psi_i(\boldsymbol{r},\sigma) \right) \\ & + \frac{1}{2} \sum_{i,j,i\neq j} \int \mathrm{d}^3\boldsymbol{r} \sum_{\sigma} \int \mathrm{d}^3\boldsymbol{r}' \sum_{\sigma'} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\,|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|}\, |\psi_i(\boldsymbol{r},\sigma)|^2\, |\psi_j(\boldsymbol{r}',\sigma')|^2 \\ & - \frac{1}{2} \sum_{i,j,i\neq j} \int \mathrm{d}^3\boldsymbol{r} \sum_{\sigma} \int \mathrm{d}^3\boldsymbol{r}' \sum_{\sigma'} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\,|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|}\, \psi_i^*(\boldsymbol{r},\sigma)\, \psi_j^*(\boldsymbol{r}',\sigma')\, \psi_j(\boldsymbol{r},\sigma)\, \psi_i(\boldsymbol{r}',\sigma')\ , \end{aligned} \tag{58}$$

og igjen skal den minimaliseres over alle sett av N ortonormale enpartikkelfunksjoner ψ_i.

Ved variasjon av ψ_k^* for $k = 1, \ldots, N$ får vi Hartree–Fock-ligningene,

$$\frac{\delta F}{\delta \psi_k^*} = \left(-\frac{\hbar^2}{2m}\,\nabla^2 + V_{\mathrm{H,k}} - E_k \right) \psi_k - \sum_{j,j\neq k} U_{k,j}\ \psi_j = 0\ , \tag{59}$$

med $k = 1, \ldots, N$. Potensialet $V_{\mathrm{H,k}}$ er det samme som i Hartree-ligningene, ligning (50), men i tillegg har vi det ekstra "utvekslingspotensialet"

$$U_{k,j}(\boldsymbol{r}) = \sum_{j,j\neq k} \int \mathrm{d}^3\boldsymbol{r}' \sum_{\sigma'} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\,|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|}\, \psi_j^*(\boldsymbol{r}',\sigma')\, \psi_k(\boldsymbol{r}',\sigma')\ . \tag{60}$$

Dette utvekslingspotensialet gjør ligningene vesentlig vanskeligere å løse, sammenlignet med Hartree-ligningene, ved at det innfører en mer komplisert kopling mellom de N enpartikkelligningene.

2.3 Kohn–Sham-ligningene

Den eksakte grunntilstanden er en superposisjon av Slater-determinanter, så for å beregne den rekker det ikke med en enkelt Slater-determinant, eller enda mindre med en produktbølgefunksjon. Derfor kan hverken Hartree-metoden eller Hartree–Fock-metoden noen gang bli eksakt. Kohns ambisjon var intet mindre enn å finne en metode som ikke var vesentlig mer komplisert å bruke i praksis enn Hartree-metoden, men som i prinsippet skulle kunne gi den eksakte elektrontettheten i grunntilstanden og den eksakte grunntilstandsenergien. Se f.eks. Kohns Nobel-foredrag [1].

Det er klart at minimaliseringen over alle bølgefunksjoner Ψ kan gjøres i to omganger. Vi kan minimalisere først over alle bølgefunksjoner Ψ med en gitt elektrontetthet n, og etterpå over alle elektrontettheter n.

Et lite, men ikke helt trivielt, forbehold er at vi må begrense oss til å minimalisere over de elektrontetthetene som kan representeres med antisymmetriske N-elektronbølgefunksjoner. Det er nemlig ikke uten videre klart at en hvilken som helst elektrontetthet $n(\boldsymbol{r})$ kan representeres slik. De ligningene som Kohn og Sham satte opp, begrenser seg til elektrontettheter som kan representeres ved Slater-determinanter. Dermed er en på den sikre siden, men til gjengjeld kan det tenkes, i hvert fall i prinsippet, at den innebygde begrensningen er for sterk, ved at den korrekte elektrontettheten ikke lar seg representere ved en Slater-determinant.

Siden

$$\langle H \rangle = \langle T + V + W \rangle = \int \mathrm{d}^3\boldsymbol{r}\; V(\boldsymbol{r})\, n(\boldsymbol{r}) + \langle T + W \rangle \;, \tag{61}$$

skriver vi altså

$$\min_{\Psi} \langle H \rangle = \min_{n} \left(\int \mathrm{d}^3\boldsymbol{r}\; V(\boldsymbol{r})\, n(\boldsymbol{r}) + \min_{\Psi \text{ gitt } n} \langle T + W \rangle \right) . \tag{62}$$

Vi definerer en funksjonal av elektrontettheten $n = n(\boldsymbol{r})$,

$$G[n] = \min_{\Psi \text{ gitt } n} \langle T + W \rangle \;. \tag{63}$$

Når vi varierer elektrontettheten, skal vi ikke variere elektrontallet N, derfor innfører vi en Lagrange-multiplikator Λ og ekstremaliserer funksjonalen

$$F[n] = \int \mathrm{d}^3\boldsymbol{r}\; V(\boldsymbol{r})\, n(\boldsymbol{r}) + G[n] - \Lambda \left(\int \mathrm{d}^3\boldsymbol{r}\; n(\boldsymbol{r}) - N \right) . \tag{64}$$

Ekstremalbetingelsen som bestemmer elektrontettheten er at

$$\frac{\delta F}{\delta n} = V(\boldsymbol{r}) + \frac{\delta G}{\delta n} - \Lambda = 0 \;. \tag{65}$$

Problemet er selvfølgelig at vi ikke kjenner funksjonalen $G[n]$. Det Kohn og Sham gjorde for å komme videre, var å trekke ut to vesentlige bidrag til $G[n]$, for deretter å prøve å finne gode tilnærminger til resten.

Det er klart at vi ikke kan minimalisere summen $\langle T + W \rangle = \langle T \rangle + \langle W \rangle$ ved å minimalisere $\langle T \rangle$ og $\langle W \rangle$ hver for seg. Men det viser seg likevel nyttig å definere en funksjonal av n som er minimalverdien av $\langle T \rangle$,

$$T_0[n] = \min_{\Psi \text{ gitt } n} \langle T \rangle \;. \tag{66}$$

Den gir i hvert fall gir en nedre grense for bidraget fra den kinetiske energien T.

For en Slater-determinant gjelder at

$$\begin{aligned}
\langle W\rangle &= \frac{1}{2}\sum_{i,j,i\neq j}\int \mathrm{d}^3\boldsymbol{r}\sum_{\sigma}\int \mathrm{d}^3\boldsymbol{r}'\sum_{\sigma'}\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\,|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|}\,|\psi_i(\boldsymbol{r},\sigma)|^2\,|\psi_j(\boldsymbol{r}',\sigma')|^2 \qquad (67)\\
&\quad -\frac{1}{2}\sum_{i,j,i\neq j}\int \mathrm{d}^3\boldsymbol{r}\sum_{\sigma}\int \mathrm{d}^3\boldsymbol{r}'\sum_{\sigma'}\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\,|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|}\,\psi_i^*(\boldsymbol{r},\sigma)\,\psi_j^*(\boldsymbol{r}',\sigma')\,\psi_j(\boldsymbol{r},\sigma)\,\psi_i(\boldsymbol{r}',\sigma')\;.
\end{aligned}$$

Denne formelen brukte vi ovenfor i ligning (58). Vi kan godt sløyfe restriksjonen $i \neq j$ i de to dobbeltsummene, fordi vi med det ikke gjør annet enn å legge til og trekke fra de samme leddene. Det gir at

$$\begin{aligned}
\langle W\rangle &= \frac{1}{2}\int \mathrm{d}^3\boldsymbol{r}\int \mathrm{d}^3\boldsymbol{r}'\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\,|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|}\,n(\boldsymbol{r})\,n(\boldsymbol{r}')\\
&\quad -\frac{1}{2}\sum_{i,j}\int \mathrm{d}^3\boldsymbol{r}\sum_{\sigma}\int \mathrm{d}^3\boldsymbol{r}'\sum_{\sigma'}\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\,|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|}\,\psi_i^*(\boldsymbol{r},\sigma)\,\psi_j^*(\boldsymbol{r}',\sigma')\,\psi_j(\boldsymbol{r},\sigma)\,\psi_i(\boldsymbol{r}',\sigma')\;.\\
&= \frac{1}{2}\int \mathrm{d}^3\boldsymbol{r}\int \mathrm{d}^3\boldsymbol{r}'\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\,|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|}\left(n(\boldsymbol{r})\,n(\boldsymbol{r}')-\sum_{\sigma,\sigma'}\left|\sum_i\psi_i^*(\boldsymbol{r},\sigma)\,\psi_i(\boldsymbol{r}',\sigma')\right|^2\right). \qquad (68)
\end{aligned}$$

Generelt kan vi alltid definere en funksjonal $g[n]$ slik at

$$G[n] = T_0[n] + \frac{1}{2}\int \mathrm{d}^3\boldsymbol{r}\int \mathrm{d}^3\boldsymbol{r}'\;\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\,|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|}\,n(\boldsymbol{r})\,n(\boldsymbol{r}') + g[n]\;. \qquad (69)$$

Så kan vi håpe på at $g[n]$ er en liten korreksjon sammenlignet med de bidragene til $G[n]$ vi her har skilt ut eksplisitt. Vi kan si uten videre at $g[n]$ får et positivt bidrag fra den kinetiske energien, idet forventningsverdien $\langle T\rangle$ alltid er minst like stor som sin minimumsverdi T_0. Dessuten vil $g[n]$ få et negativt bidrag fra vekselvirkningsenergien, i hvert fall er "utvekslingsenergien" for en Slater-determinant et slikt negativt bidrag, se ligning (68).

Ligning (65) får nå følgende form,

$$V(\boldsymbol{r}) + \frac{\delta T_0}{\delta n} + \int \mathrm{d}^3\boldsymbol{r}'\;\frac{e^2\,n(\boldsymbol{r}')}{4\pi\epsilon_0\,|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|} + \frac{\delta g}{\delta n} - \Lambda = 0\;. \qquad (70)$$

Her innfører vi et effektivt ytre potensial, et Kohn–Sham-potensial V_{KS}, som i alt vesentlig er Hartree-potensialet pluss en korreksjon $\delta g/\delta n$,

$$V_{\mathrm{KS}}(\boldsymbol{r}) = V(\boldsymbol{r}) + \int \mathrm{d}^3\boldsymbol{r}'\;\frac{e^2\,n(\boldsymbol{r}')}{4\pi\epsilon_0\,|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|} + \frac{\delta g}{\delta n}\;. \qquad (71)$$

Dermed kan ligning (65) skrives på en tredje form,

$$V_{KS}(\boldsymbol{r}) + \frac{\delta T_0}{\delta n} - \Lambda = 0\;. \qquad (72)$$

Dette er for så vidt en triviell omskriving. Men takket være omskrivingen innser vi at ligningen er eksakt løsbar, forutsatt at enpartikkelpotensialet $V_{KS}(\boldsymbol{r})$ er kjent. Den siste ligningen er nemlig den som bestemmer grunntilstanden for et system av elektroner som ikke vekselvirker innbyrdes, men som beveger seg i det ytre potensialet V_{KS}, og som altså beskrives av Hamilton-operatoren

$$H' = T + V_{\mathrm{KS}} \; . \tag{73}$$

Siden H' er en enpartikkeloperator, finner vi grunntilstanden til den ved å finne de N løsningene av enpartikkelligningen

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{\mathrm{KS}}(\boldsymbol{r}) \right) \psi_k(\boldsymbol{r}) = E_k \psi_k(\boldsymbol{r}) \tag{74}$$

som gir de N laveste enpartikkelenergiene $E_1 \leq E_2 \leq \ldots \leq E_N \leq \ldots$, og sette de N enpartikkelbølgefunksjonene sammen til en Slater-determinant.

Elektrontettheten i grunntilstanden blir, i følge ligningene (18) og (38),

$$n(\boldsymbol{r}) = N \sum_\sigma \rho(\boldsymbol{r}, \sigma; \boldsymbol{r}, \sigma) = \sum_k \sum_\sigma |\psi_k(\boldsymbol{r}, \sigma)|^2 \; . \tag{75}$$

Denne tettheten $n(\boldsymbol{r})$ skal settes tilbake inn i ligning (71), og helst gi tilbake den samme potensielle energien V_{KS} som vi brukte i ligning (74). Skjer ikke det, kan vi gjenta prosedyren og håpe at den konvergerer mot en selvkonsistent løsning av begge ligningene.

For å gjenta: vi løser ligning (72), som er identisk med den opprinnelige ligningen (65), ved å løse ligning (74). Det gir oss minimumsverdien av den kinetiske energien,

$$\begin{aligned} T_0 = T_0[n] &= \sum_{i=1}^{N} \int \mathrm{d}^3\boldsymbol{r} \sum_\sigma \psi_i^*(\boldsymbol{r}, \sigma) \left(\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \right) \psi_i(\boldsymbol{r}, \sigma) \right) \\ &= \sum_{i=1}^{N} \int \mathrm{d}^3\boldsymbol{r} \sum_\sigma \psi_i^*(\boldsymbol{r}, \sigma) \left(E_i - V_{\mathrm{KS}}(\boldsymbol{r}) \right) \psi_i(\boldsymbol{r}, \sigma) \\ &= \sum_{i=1}^{N} E_i - \int \mathrm{d}^3\boldsymbol{r} \left(V(\boldsymbol{r}) + \int \mathrm{d}^3\boldsymbol{r}' \, \frac{e^2 \, n(\boldsymbol{r}')}{4\pi\epsilon_0 \, |\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}'|} + \frac{\delta g}{\delta n} \right) n(\boldsymbol{r}) \; . \end{aligned} \tag{76}$$

Og grunntilstandsenergien blir

$$\begin{aligned} E &= \int \mathrm{d}^3\boldsymbol{r} \; V(\boldsymbol{r}) \, n(\boldsymbol{r}) + T_0[n] + \frac{1}{2} \int \mathrm{d}^3\boldsymbol{r} \int \mathrm{d}^3\boldsymbol{r}' \; \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \, |\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}'|} \, n(\boldsymbol{r}) \, n(\boldsymbol{r}') + g[n] \\ &= \sum_{i=1}^{N} E_i - \frac{1}{2} \int \mathrm{d}^3\boldsymbol{r} \int \mathrm{d}^3\boldsymbol{r}' \; \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \, |\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}'|} \, n(\boldsymbol{r}) \, n(\boldsymbol{r}') - \int \mathrm{d}^3\boldsymbol{r} \; \frac{\delta g}{\delta n} \, n(\boldsymbol{r}) + g[n] \; . \end{aligned} \tag{77}$$

Ligningene (71) og (74) er Kohn–Sham-ligningene. De har samme form som Hartree-ligningene, bare med et litt modifisert effektivt potensial.

Lokaltetthetsapproksimasjonen

Vi kommer selvsagt ingen vei uten en rimelig god approksimasjon for $g[n]$.

Thomas–Fermi-metoden, som var en forløper for både Hartree og Hartree–Fock, kan utledes ved at vi setter $g[n] = 0$ og dessuten

$$T_0[n] = \frac{3\pi^2\hbar^2}{5m} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{\frac{2}{3}} \int \mathrm{d}^3\boldsymbol{r} \; n(\boldsymbol{r})^{\frac{5}{3}} = \int \mathrm{d}^3\boldsymbol{r} \; n(\boldsymbol{r}) \, \tau(n(\boldsymbol{r})) \; . \tag{78}$$

Her er τ den kinetiske energien pr. partikkel. For en fri elektrongass i grunntilstanden er tettheten n konstant, og da kan en lett regne ut at

$$\tau = \tau(n) = \frac{3\pi^2\hbar^2}{5m}\left(\frac{3n}{\pi}\right)^{\frac{2}{3}} . \tag{79}$$

Derfor innførte Thomas og Fermi den approksimasjonen at selv om tettheten $n(\boldsymbol{r})$ varierer, så er kinetisk energi pr. partikkel i grunntilstanden lik

$$\tau(n(\boldsymbol{r})) = \frac{3\pi^2\hbar^2}{5m}\left(\frac{3n(\boldsymbol{r})}{\pi}\right)^{\frac{2}{3}} . \tag{80}$$

I Kohn–Sham-ligningene behandles den kinetiske energien på en mer nøyaktig måte, men Thomas–Fermi-metoden inspirerer til å gjøre lignende approksimasjoner for $g[n]$, nemlig at

$$g[n] = \int \mathrm{d}^3\boldsymbol{r}\; n(\boldsymbol{r})\,\gamma(n(\boldsymbol{r}))\ , \tag{81}$$

der $\gamma = \gamma(n)$ er bidraget pr. partikkel, som antas å avhenge bare av den lokale tettheten $n = n(\boldsymbol{r})$. Dette kalles *lokaltetthetsapproksimasjonen.* Den gir at

$$\frac{\delta g}{\delta n} = \frac{\partial(n\gamma(n))}{\partial n} . \tag{82}$$

Ligning (68) antyder følgende approksimasjon,

$$g = -\frac{1}{2}\int \mathrm{d}^3\boldsymbol{r}\int \mathrm{d}^3\boldsymbol{r}'\,\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\,|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|}\sum_{\sigma,\sigma'}\left|\sum_i \psi_i^*(\boldsymbol{r},\sigma)\,\psi_i(\boldsymbol{r}',\sigma')\right|^2 . \tag{83}$$

Dette uttrykket kan vi beregne i det tilfellet at det ikke finnes noe ytre potensial og at elektronene ikke vekselvirker, slik at elektrontettheten er konstant. Vi antar at enpartikkel-bølgefunksjonene er planbølger, av formen

$$\psi_i(\boldsymbol{r},\sigma) = \frac{1}{\sqrt{\mathcal{V}}}\,\mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}}\,\chi(\sigma)\ , \tag{84}$$

der $\mathcal{V} = L^3$ er volumet av en terning med sidekanter L, og der $\chi = \chi(\sigma)$ er en av de to spinnbølgefunksjonene $\chi_\pm$, definert ved at

$$\chi_+(1) = \chi_-(-1) = 1\ , \qquad \chi_+(-1) = \chi_-(1) = 0\ . \tag{85}$$

Videre antar vi periodiske randkrav, slik at komponentene av bølgetallsvektoren $\boldsymbol{k}$ er

$$k_x = \frac{2\pi}{L}\,n_x\ , \qquad k_y = \frac{2\pi}{L}\,n_y\ , \qquad k_z = \frac{2\pi}{L}\,n_z\ , \tag{86}$$

med $n_x, n_y, n_z = 0, \pm 1, \pm 2 \ldots$.

Summen over alle enpartikkelbølgefunksjonene ψ_i blir da en sum over bølgetall $\boldsymbol{k}$, og for hver $\boldsymbol{k}$ en sum over to spinntilstander χ_+ og χ_-. Det gir at

$$\begin{aligned}\sum_{\sigma,\sigma'}\left|\sum_i \psi_i^*(\boldsymbol{r},\sigma)\,\psi_i(\boldsymbol{r}',\sigma')\right|^2 &= \frac{1}{\mathcal{V}^2}\sum_{\sigma,\sigma'}\left|\sum_{\boldsymbol{k}} \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}')}\,\left(\chi_+(\sigma)\chi_+(\sigma') + \chi_-(\sigma)\chi_-(\sigma')\right)\right|^2 \\ &= \frac{1}{\mathcal{V}^2}\sum_{\sigma,\sigma'}\left|\sum_{\boldsymbol{k}} \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}')}\,\delta_{\sigma,\sigma'}\right|^2 = \frac{2}{\mathcal{V}^2}\left|\sum_{\boldsymbol{k}} \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}')}\right|^2 .\end{aligned} \tag{87}$$

Når volumet blir stort, kan summen over $\boldsymbol{k}$ erstattes med et integral,

$$\sum_{\boldsymbol{k}} = \sum_{\boldsymbol{n}} = \int \mathrm{d}^3\boldsymbol{n} = \frac{\mathcal{V}}{8\pi^3} \int \mathrm{d}^3\boldsymbol{k} \ . \tag{88}$$

Når vi tar for oss grunntilstanden for N frie elektroner, skal vi integrere over en kule i $\boldsymbol{k}$-rommet med radius k_F, der $p_F = \hbar k_F$ er Fermi-impulsen. Antallet elektroner skal være lik antallet tilstander innenfor kulen, og når vi teller tilstander, må vi huske en faktor 2 for spinn. Det gir at

$$N = 2\,\frac{\mathcal{V}}{8\pi^3} \int_{|\boldsymbol{k}|\le k_F} \mathrm{d}^3\boldsymbol{k} = \frac{\mathcal{V}}{3\pi^2}\, k_F^3 \ . \tag{89}$$

Eller uttrykt ved den konstante elektrontettheten $n = N/\mathcal{V}$,

$$k_F = \left(3\pi^2 n\right)^{\frac{1}{3}} \ . \tag{90}$$

Som gir Fermi-energien

$$E_F = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m} = \frac{h^2}{8m}\left(\frac{3n}{\pi}\right)^{\frac{2}{3}} \ . \tag{91}$$

Legger vi polaraksen langs vektoren $\boldsymbol{s} = \boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}'$, får vi at

$$\begin{aligned}
\sum_{\boldsymbol{k}} \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{s}} &= \frac{\mathcal{V}}{8\pi^3} \int_0^{k_F} k^2 \mathrm{d}k \int_{-1}^{1} \mathrm{d}(\cos\theta) \int_0^{2\pi} \mathrm{d}\varphi\; \mathrm{e}^{-\mathrm{i}ks\cos\theta} \\
&= \frac{\mathcal{V}}{4\pi^2} \int_0^{k_F} k^2 \mathrm{d}k\; \frac{\mathrm{i}}{ks}\left(\mathrm{e}^{-\mathrm{i}ks} - \mathrm{e}^{\mathrm{i}ks}\right) = \frac{\mathcal{V}}{2\pi^2 s} \int_0^{k_F} \mathrm{d}k\; k\sin(ks) \\
&= \frac{\mathcal{V}}{2\pi^2 s^3}\left(\sin(k_F s) - k_F s\cos(k_F s)\right) \ .
\end{aligned} \tag{92}$$

Når vi setter dette inn i ligningene (83) og (87), samtidig som vi bytter integrasjonsvariabel fra $\boldsymbol{r}'$ til $\boldsymbol{s} = \boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}'$, får vi approksimasjonen

$$\begin{aligned}
g &= -\frac{1}{2} \int \mathrm{d}^3\boldsymbol{r} \int \mathrm{d}^3\boldsymbol{s} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\, s}\, \frac{1}{2\pi^4 s^6}\left(\sin(k_F s) - k_F s\cos(k_F s)\right)^2 \\
&= -\frac{e^2}{4\pi^4\epsilon_0} \int \mathrm{d}^3\boldsymbol{r} \int_0^{\infty} \mathrm{d}s\; \frac{1}{s^5}\left(\sin(k_F s) - k_F s\cos(k_F s)\right)^2 \ .
\end{aligned} \tag{93}$$

Det innerste integralet her er konvergent i begge grensene $s \to 0$ og $s \to \infty$. Vi finner at

$$\begin{aligned}
\int_0^{\infty} \mathrm{d}s\; \frac{1}{s^5}\left(\sin(k_F s) - k_F s\cos(k_F s)\right)^2 &= \left. \frac{k_F s\sin(2k_F s) - \sin^2(k_F s) - (k_F s)^2}{4s^4} \right|_0^{\infty} \\
&= \frac{k_F^4}{4} = \frac{1}{4}\left(3\pi^2 n\right)^{\frac{4}{3}} \ .
\end{aligned} \tag{94}$$

Alt i alt får vi en approksimasjon for $g[n]$ som i ligning (81), med

$$\gamma(n) = -\frac{e^2}{4\pi^4\epsilon_0}\,\frac{3\pi^2}{4}\left(3\pi^2 n\right)^{\frac{1}{3}} = -\frac{3e^2}{16\pi\epsilon_0}\left(\frac{3n}{\pi}\right)^{\frac{1}{3}} \ . \tag{95}$$

Innfører vi tetthetsradien r_s ved at

$$\frac{1}{n} = \frac{4\pi}{3} {r_s}^3 , \tag{96}$$

får vi

$$\gamma(n) = -\frac{3e^2}{16\pi\epsilon_0 r_s} \left(\frac{9}{4\pi^2}\right)^{\frac{1}{3}} = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{2\pi}\right)^{\frac{2}{3}} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_s} . \tag{97}$$

Dette gir den eksakte verdien for utvekslingsenergien fra en Slater-determinant i det tilfellet at elektrontettheten er konstant. Men det er ikke hele historien når det gjelder lokaltetthetsapproksimasjonen. Det er mulig å redusere vekselvirkningsenergien ytterligere ved å innføre korrelasjoner mellom elektronene, det vil si å superponere Slater-determinanter. Slike korrelasjoner vil samtidig øke den kinetiske energien.

Siden hensikten med disse notatene var å vise prinsippene for tetthetsfunksjonalteorien, går vi ikke nærmere inn på slike spørsmål her.

A Ekstremalisering med føringer, Lagrange-multiplikatorer

Anta at vi skal finne et minimum, eller mer generelt et maksimum eller et sadelpunkt, av en deriverbar funksjon $f = f(x_1, x_2, \ldots, x_n)$ av n variable $x_1, x_2, \ldots, x_n$. Dersom de n variable er uavhengige, uten føringer, så er standardmetoden å løse de n ligningene

$$\frac{\partial f}{\partial x_j} = 0 , \qquad j = 1, 2, \ldots, n . \tag{98}$$

Hvis det finnes m føringsbetingelser av formen

$$g_i(x_1, x_2, \ldots, x_n) = 0 , \qquad i = 1, 2, \ldots, m, \tag{99}$$

som skal oppfylles samtidig som vi ekstremaliserer, så kan det i prinsippet gjøres ved at vi løser de m ligningene $g_i = 0$ eksplisitt. En slik løsning vil ha formen

$$x_j = x_j(y_1, y_2, \ldots, y_{n-m}) , \qquad j = 1, 2, \ldots, n, \tag{100}$$

der $y_1, y_2, \ldots, y_{n-m}$ er uavhengige variable. Dermed får vi å løse de $n - m$ ligningene

$$\frac{\partial f}{\partial y_k} = \sum_{j=1}^{n} \frac{\partial f}{\partial x_j} \frac{\partial x_j}{\partial y_k} = 0 , \qquad k = 1, 2, \ldots, n - m . \tag{101}$$

I praksis er det sjelden mulig å løse føringsbetingelsene eksplisitt, men da kan vi ofte med hell bruke Lagranges multiplikatormetode. Anta at $x = (x_1, x_2, \ldots, x_n)$ er et ekstremum med føringene oppfylt, og gjør en infinitesimal variasjon i koordinatene, slik at $x_j \to x_j + \delta x_j$. Variasjonen i funksjonsverdien f er

$$\delta f = \sum_{j=1}^{n} \frac{\partial f}{\partial x_j} \, \delta x_j . \tag{102}$$

Denne variasjonen av koordinatene er konsistent med føringene dersom

$$\delta g_i = \sum_{j=1}^{n} \frac{\partial g_i}{\partial x_j} \, \delta x_j = 0 , \qquad i = 1, 2, \ldots, m . \tag{103}$$

Ekstremalbetingelsen er at hvis alle $\delta g_i = 0$, så må $\delta f = 0$. I følge Lagrange betyr denne betingelsen at i ekstremalpunktet finnes det m koeffisienter λ_i, passende kalt *Lagrange-multiplikatorer*, slik at

$$\delta f = \sum_{i=1}^{m} \lambda_i \, \delta g_i \tag{104}$$

for helt vilkårlige infinitesimale variasjoner δx_j. Det er igjen det samme som at

$$\frac{\partial f}{\partial x_j} - \sum_{i=1}^{m} \lambda_i \frac{\partial g_i}{\partial x_j} = 0 \;, \qquad j = 1, 2, \ldots, n \;. \tag{105}$$

Med Lagrange-multiplikatormetoden har vi $n + m$ ligninger, nemlig (105) og (99), å løse for $n + m$ variable $x_1, x_2, \ldots, x_n, \lambda_1, \lambda_2, \ldots, \lambda_m$. De $n + m$ ligningene er betingelsene for at følgende funksjon av $n + m$ variable er ekstremal,

$$F(x_1, x_2, \ldots, x_n, \lambda_1, \lambda_2, \ldots, \lambda_m) = f(x_1, x_2, \ldots, x_n) - \sum_{i=1}^{m} \lambda_i \, g_i(x_1, x_2, \ldots, x_n) \;. \tag{106}$$

Med eliminasjonsmetoden har vi til sammenligning $n - m$ ligninger, (101), å løse for $n - m$ variable $y_1, y_2, \ldots, y_{n-m}$. Lagrange-multiplikatormetoden er mindre økonomisk i antall ligninger, men har ofte den ikke uvesentlige fordelen at ligningene lar seg løse.

B Variasjonsregning

Fysiske lover kan som regel formuleres som variasjonsprinsipp. Dette er en standard metode, enten det gjelder mekanikk eller feltteori, klassisk eller kvantemekanisk. Forutsetningen er gjerne at systemet er konservativt, i den forstand at energien er bevart når en tar med i regnskapet den potensielle energien.

En viktig fordel med et variasjonsprinsipp er at det gir en kompakt og oversiktlig formulering. Symmetriene som teorien har, kommer tydelig fram, og dessuten gir variasjonsprinsippet en sammenheng mellom symmetrier og bevaringslover, uttrykt i *Noethers teorem*.

I dette appendikset må vi nøye oss med et kort sammendrag av metoden, inkludert et par eksempler.

B.1 Én uavhengig variabel t: partikkelmekanikk

Det enkleste eksemplet er en partikkel med masse m som beveger seg langs en linje. Posisjonen ved tiden t er $x = x(t)$, og den potensielle energien er V. Det er ganske vanlig at V avhenger bare av posisjonen x, altså at $V = V(x) = V(x(t))$. Den er da *implisitt* tidsavhengig, fordi posisjonen til partikkelen er tidsavhengig, men er ikke *eksplisitt* tidsavhengig. Prinsipielt er det imidlertid fullt mulig at V også er eksplisitt tidsavhengig, at $V = V(x,t) = V(x(t),t)$. For en ikke-relativistisk partikkel er *Lagrange-funksjonen* lik kinetisk minus potensiell energi,

$$L = L(x, \dot{x}, t) = \frac{1}{2} m\dot{x}^2 - V(x,t) \;, \tag{107}$$

der $\dot{x} = \mathrm{d}x/\mathrm{d}t$ er hastigheten. Lagrange-funksjonen har en implisitt tidsavhengighet ved at den er en funksjon av posisjon og hastighet ved tiden t, altså av $x(t)$ og $\dot{x}(t)$. I dette eksemplet kan den dessuten ha en eksplisitt tidsavhengighet ved at den potensielle energien er eksplisitt tidsavhengig.

Virkningsintegralet i tidsintervallet $[t_1, t_2]$ er

$$S = \int_{t_1}^{t_2} \mathrm{d}t \; L \; . \tag{108}$$

Det avhenger av hele kurven (banen) $x(t)$ for $t_1 \leq t \leq t_2$, og vi sier derfor at det er en *funksjonal* av funksjonen $x(t)$. Vi skriver: $S = S[x]$ eller $S = S[x(t)]$.

Nå gjør vi en infinitesimal variasjon $\delta x = \delta x(t)$ av banen $x = x(t)$, dvs. at for hver verdi av t i intervallet $[t_1, t_2]$ erstatter vi $x(t)$ med $x(t) + \delta x(t)$. Det gir en infinitesimal variasjon δS i variasjonsintegralet S,

$$\delta S = S[x + \delta x] - S[x] = \int_{t_1}^{t_2} \mathrm{d}t \; \delta L \; . \tag{109}$$

Ved et gitt tidspunkt t har vi en variasjon av Lagrange-funksjonen som er

$$\delta L = L(x + \delta x, \dot{x} + \delta\dot{x}, t) - L(x, \dot{x}, t) = \frac{\partial L}{\partial x}\,\delta x + \frac{\partial L}{\partial \dot{x}}\,\delta\dot{x} \; . \tag{110}$$

Siden

$$\frac{\partial L}{\partial \dot{x}}\,\delta\dot{x} = \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\left(\frac{\partial L}{\partial \dot{x}}\,\delta x\right) - \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\left(\frac{\partial L}{\partial \dot{x}}\right)\delta x \; , \tag{111}$$

får vi ved delvis integrasjon at

$$\delta S = \frac{\partial L}{\partial \dot{x}}\,\delta x\bigg|_{t_1}^{t_2} + \int_{t_1}^{t_2} \mathrm{d}t \left[\frac{\partial L}{\partial x} - \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\left(\frac{\partial L}{\partial \dot{x}}\right)\right]\delta x \; . \tag{112}$$

Hvis vi begrenser oss til variasjoner $\delta x(t)$ som er slik at $\delta x(t_1) = \delta x(t_2) = 0$, så forsvinner randbidragene. Vi kan da skrive variasjonen av virkningsintegralet som

$$\delta S = \int_{t_1}^{t_2} \mathrm{d}t \; \frac{\delta S}{\delta x}\,\delta x \; , \tag{113}$$

og ta det som en definisjon av $\delta S/\delta x$, den *variasjonsderiverte* av S. Vi ser at

$$\frac{\delta S}{\delta x} = \frac{\partial L}{\partial x} - \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\left(\frac{\partial L}{\partial \dot{x}}\right) . \tag{114}$$

Her er $\mathrm{d}/\mathrm{d}t$ den *absolutte* tidsderiverte, som virker både på en eventuell eksplisitt tidsavhengighet i Lagrange-funksjonen og på den implisitte tidsavhengigheten, slik at

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\left(\frac{\partial L}{\partial \dot{x}}\right) = \frac{\partial^2 L}{\partial x\,\partial \dot{x}}\,\dot{x} + \frac{\partial^2 L}{\partial \dot{x}^2}\,\ddot{x} + \frac{\partial L}{\partial t\,\partial \dot{x}} \; . \tag{115}$$

Den partiellderiverte $\partial/\partial t$ virker bare på den eksplisitte tidsavhengigheten, og ikke på den implisitte.

Legg merke til at den variasjonsderiverte av funksjonalen $S[x]$ ved tiden t er gitt av første og andre ordens partiellderiverte av Lagrange-funksjonen $L(x, \dot{x}, t)$, samt av posisjonen $x(t)$, hastigheten $\dot{x}(t)$ og akselerasjonen $\ddot{x}(t)$, alt beregnet ved tiden t.

Bevegelsesligningen følger nå av *Hamiltons variasjonsprinsipp*, som sier at systemet beveger seg slik at virkningen er ekstremal. Med andre ord: hvis $x(t)$ er en fysisk mulig bevegelse, så er $\delta S = 0$ for *enhver* infinitesimal variasjon $x(t) \to x(t) + \delta x(t)$, bare med den begrensningen på $\delta x(t)$ at $\delta x(t_1) = \delta x(t_2) = 0$.

Hamiltons prinsipp betyr at bevegelsesligningen kan skrives som

$$\frac{\delta S}{\delta x} = 0. \tag{116}$$

Denne ligningen kalles *Euler–Lagrange-ligningen*, den er som sagt betingelsen for at virkningen er ekstremal.

Eksempel 1

Med Lagrange-funksjonen i ligning (107), for eksempel, har vi at

$$\frac{\delta S}{\delta x} = -\frac{\partial V}{\partial x} - m\ddot{x} \ , \tag{117}$$

og Euler–Lagrange-ligningen $\delta S/\delta x = 0$ er identisk med Newtons andre lov.

Eksempel 2

I stedet for en partikkel i en dimensjon kan vi f.eks. ha to partikler i tre dimensjoner. De har masser m_1 og m_2, posisjoner $\boldsymbol{r}_1 = (x_1, y_1, z_1)$ og $\boldsymbol{r}_2 = (x_2, y_2, z_2)$, osv. Lagrange-funksjonen er igjen differensen mellom kinetisk og potensiell energi,

$$\begin{aligned} L &= L(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2, \dot{\boldsymbol{r}}_1, \dot{\boldsymbol{r}}_2, t) = L(x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2, \dot{x}_1, \dot{y}_1, \dot{z}_1, \dot{x}_2, \dot{y}_2, \dot{z}_2, t) \\ &= \frac{1}{2} m_1 |\dot{\boldsymbol{r}}_1|^2 + \frac{1}{2} m_2 |\dot{\boldsymbol{r}}_2|^2 - V(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2, t) \ . \end{aligned} \tag{118}$$

Variasjonen av virkningsintegralet er da

$$\begin{aligned} \delta S &= \int_{t_1}^{t_2} \mathrm{d}t \left(\frac{\delta S}{\delta x_1} \, \delta x_1 + \frac{\delta S}{\delta y_1} \, \delta y_1 + \cdots + \frac{\delta S}{\delta z_2} \, \delta z_2 \right) \\ &= \int_{t_1}^{t_2} \mathrm{d}t \left(\frac{\delta S}{\delta \boldsymbol{r}_1} \cdot \delta \boldsymbol{r}_1 + \frac{\delta S}{\delta \boldsymbol{r}_2} \cdot \delta \boldsymbol{r}_2 \right) \end{aligned} \tag{119}$$

Pr. definisjon er her $\delta S/\delta \boldsymbol{r}_1$ en vektor som har de tre komponentene $(\delta S/\delta x_1, \delta S/\delta y_1, \delta S/\delta z_1)$, med

$$\frac{\delta S}{\delta x_1} = \frac{\partial L}{\partial x_1} - \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\left(\frac{\partial L}{\partial \dot{x}_1}\right) , \qquad \frac{\delta S}{\delta y_1} = \frac{\partial L}{\partial y_1} - \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\left(\frac{\partial L}{\partial \dot{y}_1}\right) , \qquad \text{osv.} \tag{120}$$

I følge Hamiltons prinsipp skal $\delta S = 0$ for vilkårlige variasjoner $\delta x_1, \delta y_1, \ldots, \delta z_2$, og det gir 6 Euler–Lagrange-ligninger,

$$\frac{\delta S}{\delta x_1} = 0 \ , \quad \frac{\delta S}{\delta y_1} = 0 \ , \quad \frac{\delta S}{\delta z_1} = 0 \ , \quad \frac{\delta S}{\delta x_2} = 0 \ , \quad \frac{\delta S}{\delta y_2} = 0 \ , \quad \frac{\delta S}{\delta z_2} = 0 \ , \tag{121}$$

som kan sammenfattes i de to vektorligningene

$$\frac{\delta S}{\delta \boldsymbol{r}_1} = 0 \ , \qquad \frac{\delta S}{\delta \boldsymbol{r}_2} = 0 \ . \tag{122}$$

Med Lagrange-funksjonen i ligning (118) gir det igjen Newtons andre lov,

$$-\frac{\partial V}{\partial \boldsymbol{r}_1} - \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}(m_1 \dot{\boldsymbol{r}}_1) = 0 \ , \qquad -\frac{\partial V}{\partial \boldsymbol{r}_2} - \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}(m_2 \dot{\boldsymbol{r}}_2) = 0 \ . \tag{123}$$

B.2 To uavhengige variable (x, t): feltteori

Det enkleste eksemplet på en feltteori er når vi har en romdimensjon i tillegg til tidsdimensjonen, og vi har et felt $\phi = \phi(x,t)$ som er en funksjon av romkoordinaten x og tiden t. I Lagrange-formalismen trenger vi da en *Lagrange-tetthet* $\mathcal{L}$. Den kan være en funksjon av feltet ϕ og dets deriverte $\phi_x = \partial\phi/\partial x$ og $\phi_t = \partial\phi/\partial t$, og er dermed en implisitt funksjon av x og t, foruten at den også kan være en eksplisitt funksjon av x og t,

$$\mathcal{L} = \mathcal{L}(\phi, \phi_x, \phi_t, x, t) \ . \tag{124}$$

Virkningsintegralet er da et integral over et område Ω i (x,t)-planet,

$$S = \int_\Omega \mathrm{d}t\ \mathrm{d}x\ \mathcal{L} \ . \tag{125}$$

En annen mulig formulering av den samme realiteten er at vi har en Lagrange-funksjon

$$L = \int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{d}x\ \mathcal{L} \ , \tag{126}$$

og at S er tidsintegralet av L, som i ligning (108). Det er ikke helt uvanlig å kalle Lagrange-tettheten for en Lagrange-funksjon for feltet, men om en vil være nøye med terminologien, er det naturlig å definere Lagrange-funksjonen L for en feltteori som romintegralet av Lagrange-tettheten $\mathcal{L}$.

Om vi nå varierer feltet infinitesimalt, slik at $\phi \to \phi + \delta\phi$, eller helt eksplisitt $\phi(x,t) \to \phi(x,t) + \delta\phi(x,t)$, så gir det en variasjon av virkningen som er

$$\delta S = \int_\Omega \mathrm{d}t\ \mathrm{d}x\ \delta\mathcal{L} = \int_\Omega \mathrm{d}t\ \mathrm{d}x\ \left[\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \phi}\,\delta\phi + \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \phi_x}\,\delta\phi_x + \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \phi_t}\,\delta\phi_t\right]. \tag{127}$$

For å unngå at de deriverte av variasjonen $\delta\phi$,

$$\delta\phi_x = \frac{\partial}{\partial x}\,\delta\phi \qquad \text{og} \qquad \delta\phi_t = \frac{\partial}{\partial t}\,\delta\phi \ , \tag{128}$$

opptrer under integraltegnet, kan vi integrere delvis, på lignende måte som vi gjorde ovenfor, i ligning (112). Vi bruker da at

$$\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \phi_x}\,\delta\phi_x = \frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \phi_x}\,\delta\phi\right) - \frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \phi_x}\right)\delta\phi \ , \tag{129}$$

og tilsvarende for de t-deriverte. Et viktig poeng her, som tidligere, er at derivasjonsoperatoren $\partial/\partial x$ fungerer som en absoluttderivert, slik at den virker på både eksplisitt og implisitt avhengighet av x. For å holde dette poenget klart, burde vi skrive $\mathrm{d}/\mathrm{d}x$ i stedet for $\partial/\partial x$, men det ville kanskje lage ny forvirring igjen? Det viktigste er for så vidt ikke notasjonen, men at en er klar over hva som menes. Det samme gjelder for $\partial/\partial t$.

Også her begrenser vi frivillig variasjonen $\delta\phi$ ved å kreve at $\delta\phi(x,t) = 0$ på randa av integrasjonsområdet Ω. Dermed får vi at

$$\delta S = \int_\Omega \mathrm{d}t\ \mathrm{d}x\ \frac{\delta S}{\delta\phi}\,\delta\phi \ , \tag{130}$$

idet vi definerer den variasjonsderiverte av S med hensyn på feltet ϕ som

$$\frac{\delta S}{\delta \phi} = \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \phi_x} - \frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \phi_x}\right) - \frac{\partial}{\partial t}\left(\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \phi_t}\right) \ . \tag{131}$$

La oss gjenta for sikkerhets skyld: her er derivasjonsoperatorene $\partial/\partial x$ og $\partial/\partial t$ å forstå som absoluttderiverte, som virker på både eksplisitt og implisitt avhengighet av x og t.

Eksempel 3, kompleks felt

Ta igjen som eksempel en partikkel på en linje, som beskrives klassisk av Lagrange-funksjonen i ligning (107). Kvantemekanisk beskrives partikkelen av en kompleks bølgefunksjon $\psi = \psi(x,t)$ som tilfredsstiller den komplekse Schrödinger-ligningen

$$i\hbar\,\frac{\partial\psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m}\,\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2} + V\psi\ , \tag{132}$$

der $V = V(x,t)$ er den samme potensielle energien som i det klassiske tilfellet.

Schrödinger-ligningen følger fra Lagrange-tettheten

$$\mathcal{L} = \frac{i\hbar}{2}\,(\psi^*\psi_t - \psi_t^*\psi) - \frac{\hbar^2}{2m}\,|\psi_x|^2 - V\,|\psi|^2\ , \tag{133}$$

som gir Lagrange-funksjonen

$$L = \int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{d}x\ \mathcal{L} = \frac{i\hbar}{2}\int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{d}x\ (\psi^*\psi_t - \psi_t^*\psi) - \langle H\rangle\ , \tag{134}$$

der

$$\langle H\rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{d}x\ \psi^*\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\,\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2} + V\psi\right) \tag{135}$$

er forventningsverdien av Hamilton-operatoren

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m}\,\frac{\partial^2}{\partial x^2} + V\ . \tag{136}$$

Delvis integrasjon gir nemlig at

$$\int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{d}x\ \psi^*\,\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2} = \psi^*\,\frac{\partial\psi}{\partial x}\bigg|_{-\infty}^{\infty} - \int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{d}x\ \frac{\partial\psi^*}{\partial x}\,\frac{\partial\psi}{\partial x} = -\int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{d}x\ |\psi_x|^2\ . \tag{137}$$

Her kan vi gå fram på minst to måter for å utlede Euler–Lagrange-ligningen fra Lagrange-tettheten. Den ene måten er å innføre realdelen ϕ og imaginærdelen χ av feltet ψ, altså skrive

$$\psi(x,t) = \phi(x,t) + i\,\chi(x,t)\ . \tag{138}$$

Lagrange-tettheten uttrykt ved de reelle feltene ϕ og χ er

$$\begin{aligned}\mathcal{L} &= \mathcal{L}(\phi,\chi,\phi_x,\chi_x,\phi_t,\chi_t,x,t)\\ &= \hbar(\chi\phi_t - \phi\chi_t) - \frac{\hbar^2}{2m}\,(\phi_x^2 + \chi_x^2) - V(x,t)\,(\phi^2+\chi^2)\ ,\end{aligned} \tag{139}$$

og vi ser at den er reell. Den kan avhenge eksplisitt av x og t gjennom $V(x,t)$. Her kan feltene ϕ og χ varieres uavhengig av hverandre, og vi får en reell Euler–Lagrange-ligning for hver av dem,

$$\begin{aligned}\frac{\partial\mathcal{L}}{\partial\phi} - \frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\partial\mathcal{L}}{\partial\phi_x}\right) - \frac{\partial}{\partial t}\left(\frac{\partial\mathcal{L}}{\partial\phi_t}\right) &= -\hbar\chi_t - 2V\phi - \frac{\partial}{\partial x}\left(-\frac{\hbar^2}{m}\,\phi_x\right) - \frac{\partial}{\partial t}(\ \ \hbar\chi) = 0\ ,\\ \frac{\partial\mathcal{L}}{\partial\chi} - \frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\partial\mathcal{L}}{\partial\chi_x}\right) - \frac{\partial}{\partial t}\left(\frac{\partial\mathcal{L}}{\partial\chi_t}\right) &= \ \ \hbar\phi_t - 2V\chi - \frac{\partial}{\partial x}\left(-\frac{\hbar^2}{m}\,\chi_x\right) - \frac{\partial}{\partial t}(-\hbar\phi) = 0\ .\end{aligned} \tag{140}$$

Euler–Lagrange-ligningen for ϕ er realdelen av ligning (132), mens Euler–Lagrange-ligningen for χ er imaginærdelen av (132).

En alternativ framgangsmåte, i praksis enklere, er å innføre nye derivasjonsoperatorer

$$\frac{\partial}{\partial\psi} = \frac{1}{2}\left(\frac{\partial}{\partial\phi} - i\,\frac{\partial}{\partial\chi}\right) \,, \qquad \frac{\partial}{\partial\psi^*} = \frac{1}{2}\left(\frac{\partial}{\partial\phi} + i\,\frac{\partial}{\partial\chi}\right) \,. \tag{141}$$

De er definert slik at

$$\frac{\partial\psi}{\partial\psi} = \frac{\partial\psi^*}{\partial\psi^*} = 1 \,, \qquad \frac{\partial\psi^*}{\partial\psi} = \frac{\partial\psi}{\partial\psi^*} = 0 \,. \tag{142}$$

Dermed kan vi rent formelt variere det komplekse feltet ψ og dets komplekskonjugerte ψ^* som om de var uavhengige variable, og vi kan slå sammen de to reelle Euler–Lagrange-ligningene for ϕ og χ til en kompleks Euler–Lagrange-ligning,

$$\frac{\partial\mathcal{L}}{\partial\psi^*} - \frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\partial\mathcal{L}}{\partial\psi_x^*}\right) - \frac{\partial}{\partial t}\left(\frac{\partial\mathcal{L}}{\partial\psi_t^*}\right) = \frac{i\hbar}{2}\,\psi_t - V\psi - \frac{\partial}{\partial x}\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\,\psi_x\right) - \frac{\partial}{\partial t}\,(-\frac{i\hbar}{2}\,\psi) = 0 \,, \tag{143}$$

som vi gjenkjenner som Schrödinger-ligningen. Ved å derivere med hensyn på ψ i stedet for ψ^* får vi en annen ligning, som er den komplekskonjugerte av Schrödinger-ligningen og altså ikke gir noe nytt.

Eksempel 4, egenverdiligning som variasjonsproblem

I disse notatene er vi mest interessert i den tidsuavhengige Schrödinger-ligningen

$$H\psi = E\psi \,, \tag{144}$$

der E er en energiegenverdi. Mer spesielt er vi ofte mest interessert i grunntilstanden, der E er minimal.

Egenverdiligningen $H\psi = E\psi$ er ekvivalent med et variasjonsproblem, der vi spør etter ekstremalverdiene av forventningsverdien $\langle H\rangle$, med den føringen at bølgefunksjonen ψ skal være normert. I det samme endimensjonale eksemplet som ovenfor er normeringbetingelsen at

$$\int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{d}x\; |\psi|^2 = 1 \,. \tag{145}$$

Hvis vi definerer

$$F = \langle H\rangle - \lambda\left(\int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{d}x\; |\psi|^2 - 1\right) = \int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{d}x\; \psi^*(H\psi) - \lambda\left(\int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{d}x\; \psi^*\psi - 1\right) , \tag{146}$$

med en Lagrange-multiplikator λ, så får vi egenverdiligningen for H som en ekstremalbetingelse,

$$\frac{\delta F}{\delta\psi^*} = H\psi - \lambda\psi = 0 \,. \tag{147}$$

Vi ser at Lagrange-multiplikatoren har en klar fysisk tolkning, den er nemlig en energiegenverdi.

Dette eksemplet lar seg uten videre generalisere f.eks. til det tilfellet at vi har N elektroner med spinn i tre dimensjoner. Da setter vi

$$F = \langle H \rangle - \lambda \left(\int \mathrm{d}^3\boldsymbol{r}_1 \sum_{\sigma_1} \int \mathrm{d}^3\boldsymbol{r}_2 \sum_{\sigma_2} \cdots \int \mathrm{d}^3\boldsymbol{r}_N \sum_{\sigma_N} |\Psi|^2 - 1 \right), \tag{148}$$

med

$$\langle H \rangle = \int \mathrm{d}^3\boldsymbol{r}_1 \sum_{\sigma_1} \int \mathrm{d}^3\boldsymbol{r}_2 \sum_{\sigma_2} \cdots \int \mathrm{d}^3\boldsymbol{r}_N \sum_{\sigma_N} \Psi^* \left(H\Psi \right), \tag{149}$$

og vi varierer den antisymmetriske N-partikkelbølgefunksjonen $\Psi = \Psi(1, 2, 3, \ldots, N)$ og dens komplekskonjugerte Ψ^*.

Referanser

[1] W. Kohn, *Nobel Lecture: Electronic structure of matter—wave functions and density functionals.* Reviews of Modern Physics 71, 1253–1266 (1999).