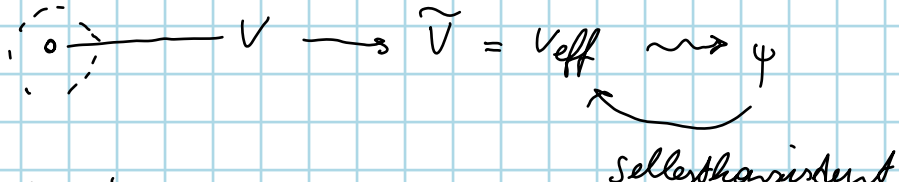
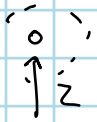
Quanten II Hartree Fock weiter

$N >> 1$



Bei Festkörpern einfach gitter



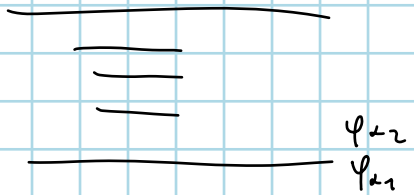
$$H = \sum_i \underbrace{(T_i + V_i)}_{H^{(1)}} + \underbrace{\frac{1}{2} \sum_{i \neq j} W_{ij}}_{H^{(2)}}$$

Hartree: $\psi(\varphi_1 \dots \varphi_N) = \varphi_{k_1}(\varphi_1) \cdot \dots \varphi_{k_N}(\varphi_N)$

$\downarrow$

$(\vec{x}_1, m_1)$

Hartree:



Pauli-Verbot "naiv"

2 Zustände dürfen nicht die gleichen QZ haben

später Hart.Fock — antisymm ψ

Trick: → Variation $\delta\psi \leftrightarrow \delta\varphi_{ni}$

→ Orthogonalität gesichert per Lagrange-Multipl.

Operator f. WW

$$E(\psi, \varepsilon_{ij}) = \langle \psi | H | \psi \rangle + \sum \varepsilon_{ij} (\delta_{ij} - \langle \varphi_i | \varphi_j \rangle)$$

$$\int d^{3N} x_i \quad \langle \psi | H^{(1)} | \psi \rangle \longrightarrow \sum_{i=1}^{N} \underbrace{\langle \varphi_i | T_i + V_i | \varphi_i \rangle}_{\int d^3 x_i}$$

$$\varphi_i^*(x_1) \dots \left(\sum_{i=1}^{N} T_i + V_i(x_i) \right) \varphi_1(x_1)\, \varphi_2(x_2) \dots \varphi_N(x_N)$$

$\hookrightarrow$ $-\frac{1}{2} \partial_{x_i}^2$

$$\langle \psi | H^{(2)} | \psi \rangle = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \int\int \varphi_1^*(x_1) \cdots \varphi_N^*(x_N) \left(\frac{1}{|x_i - x_j|} \right) \varphi_1 \cdots \varphi_N$$

$$= \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \langle \varphi_i \varphi_j | w_{ij} | \varphi_i \varphi_j \rangle \qquad w_{ij}$$

---

ket & bra werden variiert

$$\delta E = (-i) \langle \delta\varphi | \cdots \rangle$$
$$+(i) \langle \cdots | \delta\varphi \rangle$$

Trick: Man teilt auf und variiert unabhängig den bra & ket Vektor

Vie: Trafo auf komplex. Var. z

$$x, y \qquad z = x + iy$$
$$\bar{z} = x - iy \qquad \partial_x, \partial_y \to \partial_z, \partial_{\bar{z}}$$

$\delta\varphi$, $i\delta\varphi$ ~~×~~ unabh. $\langle \delta\varphi |$, $|\delta\varphi\rangle$

$\Rightarrow$

$$\delta E(\varphi, \varepsilon_{ij}) = \sum_{i=1}^{N} \langle \delta\varphi_i | (T_i + V_i) | \varphi_i \rangle$$

$$+ \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \left(\langle \delta\varphi_i \varphi_j | + \cancel{\langle \varphi_i \delta\varphi_j |} \right) H^{(2)} | \varphi_i \varphi_j \rangle$$

$$- \sum_{ij} \langle \delta\varphi_i | \varepsilon_{ij} \varphi_j \rangle = \underline{\underline{\emptyset}} \qquad / \text{Variation}$$

Var: ist so gut wie VF!

$\{\varphi\}$ $\quad \psi = \Pi \varphi_{\pi i}$

ε_{ij} diagonalisieren & Basiswechsel

$\Rightarrow$ Koeffizienten gleich.

$$\boxed{(T_i + V_i)(\varphi_i) + \sum_{i \neq j} \langle \varphi_j | w_{ij} | \varphi_i \varphi_j \rangle = \varepsilon_i | \varphi_i \rangle}$$

$\tilde{V}$

ε_i … Energie d. i-ten Elektrons

$$T_i = -\frac{\hbar^2 \Delta_i}{2m_i}$$

$$\langle \psi | H | \psi \rangle = \sum \varepsilon_i - \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \langle \quad H^{(2)} \quad \rangle$$

Hartree Fock:

$$\psi_A(\varphi_1 \dots \varphi_N) = \sqrt{N!}\, \mathcal{A} \left| \varphi_1(\varphi_1)\, \varphi_2(\varphi_2) \dots \varphi_N(\varphi_N) \right\rangle$$

$$= \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \cdots & \\ \cdots & \\ \cdots & \end{vmatrix}$$

WF ist jetzt keine Produkt WF mehr sondern Summe v. Prod. WF; Eint. Ener. ändert sich nicht!

φ_3
φ_2
φ_1

$$\langle \psi_A | H^{(2)} | \psi_A \rangle$$

$\varphi_i \quad \varphi_i$ $\qquad \sum_{i<j} W_{ij}$ // Beitr. d. WW Terms

$$= \frac{1}{N!} \sum_{\pi} \langle \varphi_{\pi_1}(x_1) \dots \varphi_{\pi N}(x_N) | \sum_i (T_i + V_i) \sum_{\pi'} \operatorname{sign} \pi' \cdot$$

sign π ↓ ident

$$| \varphi_{\pi'_1}(x_1) \dots \varphi_{\pi' N}(x_N) \rangle$$

$\pi'_1 \to 1$, $\pi'_N \to N$

$\varphi_i(x_i)\, \varphi_j(x_j)$

$$\langle \varphi_i \varphi_i | W_{ij} | \varphi_i \varphi_i \rangle$$

$$- \langle \varphi_j \varphi_i | \qquad \text{// Austauschenergie}$$

$$\langle \psi_A | H^{(2)} | \psi_A \rangle = \frac{1}{2} \sum_{ij} \left(\langle \varphi_i^{(x_i)} \varphi_j | W_{ij} | \varphi_j \varphi_i \rangle - \langle \varphi_j^{(x_i)} \varphi_i^{(x_j)} | W_{ij} | \varphi_i \varphi_j \rangle \right)$$

$\delta\varphi_i$ $\qquad$ $\delta\varphi_i$

Problem: Bei Var hängt 1. φ_i v x_i & 2. φ_i v x_j ab!

Hartree Fock Gl.:

$$(T_i + V_i)\,|\varphi_i\rangle + \sum_{j\neq i} \underbrace{\langle \varphi_j^{(x_j)} | V_{ij}^{(x_i - x_j)} | \varphi_j^{(x_j)} \rangle}_{\int d^3x_j} |\varphi_i\rangle$$

$$- \sum_{j\neq i} \langle \varphi_j | W_{ij} | \varphi_i \rangle |\varphi_j\rangle = \varepsilon_i |\varphi_i\rangle$$

x_i

Integro – Differential Gl.

Lösung per Iteration

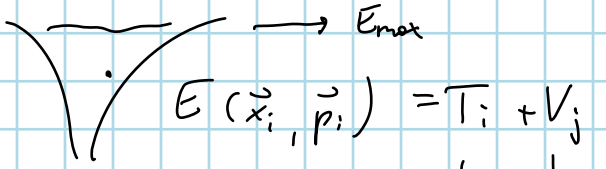
1926/28

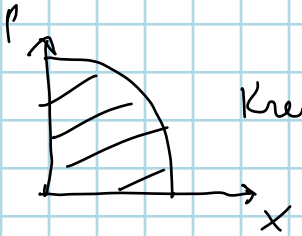
Startwellenfkt. ermitteln: Thomas-Fermi Methode $|\psi_A\rangle$

Stückel Phasenraum

$d^3x\, d^3p \sim h^3$ Elektronen

(aufgrund d. Pauli Verbots)





Kreis im Phasenraum

$E_{max} \rightarrow E_{Fermi}$ (E_F)

E mit d man Bzt. auffüllen muss damit N e^- Platz haben!

→ Start WF

Problem: Hartree F. ist nicht ganz richtig, sondern eig. sollte es eine lin. Komb. v HF WF sein! (besser)

$$|\psi\rangle_0 = \sum \underbrace{\psi_A^{HF}(\ldots)}_{\text{„Korrelationsenergie“}}$$

1 Grundz.

// der ganze Rest 2. Realität

→ Dichtefunktionaltheorie:

1964 Hohenberg & Kohn $\langle \psi | H | \psi \rangle = f(\text{Dichte})$ (Funktion)

$\varphi_i(x_i)$

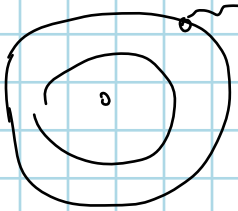
$\rho_i = |\varphi_i(x_i)|^2$

// reell, nichts mehr komplex — einfacher!

jedoch muss man Fkt. kennen

1965 Kohn - Sham Gl. → Näherung f. Funktion (ersetzt Hartree Fock)

→ Quantenoptik bisher nur e^- quantisiert - jetzt auch Felder quantisieren



→ e^- wechselt in GZ, sendet Photon aus

10.4 Besetzungszahldarstellung

$\varphi_i(x_1)$ $\varphi_j(x_2)$

1.T 2.T

jedoch gleiche WF

Bosonen mit A od so... Fermi. Bose

$\mathcal{H}_N^{F/B} = \overset{A}{S} \mathcal{H} \otimes \dots \otimes \mathcal{H}$

$\{|\varphi_i\rangle\}$ $\{|\varphi_i\rangle\}$

wie viele Teilchen sind in welchem Zustand

Man nimmt sich irgendeine Basis & beschreibt die WF anhand der Besetzungszahlen in dieser Basis

$\{ |n_{i_1}, n_{i_2}, \dots, n_{i_L}\rangle \}$ Basis von $\mathcal{H}^{(N)}$

$|\varphi_{i_1}\rangle$ $|\varphi_{i_2}\rangle$ $|\varphi_{i_N}\rangle$

Welches T welche WF ist egal wegen Ununterscheidbarkeit v. A od S

$\sum_{\ell=1}^{L} n_{i\ell} = N$ für Fermionen $n_{i\ell} = \begin{cases} 0 \\ 1 \end{cases}$

N nicht mehr fest; Fock Raum (z.B bei Großkanonisch)

a a^+

$\mathcal{F} = \mathcal{H}_0 \otimes \mathcal{H}_1 \otimes \cdots \mathcal{H}_N \otimes \cdots$

$\circlearrowleft$

T_i, V_i, W_{ij}

Neue Operatoren zur Erzeugung / Vernichtung v. Teilchen

$n_i + 1$

$$\boxed{a_i^+ | n_{i1} \cdots n_i \cdots n_{iL} \rangle = | n_{i1} \cdots n_i + 1 \cdots n_{iL} \rangle}$$

$a^+ \sqrt{N+1}\, \mathcal{S} \left(| n_i \rangle \otimes | \varphi \rangle \right)$ // Noch Vorfaktor f. Normierung

// Def. d Erzeugungs Op.

Fall der Bosonen:

$a_i^+ | n_{i1} \overset{n_i}{\cdots} n_{iL} \rangle = \sqrt{N+1}\, S (| \varphi_i \rangle \otimes | n_{i1} \cdots n_i \cdots n_{iL} \rangle$

$= \sqrt{n_i + 1}\, | n_{i1} \cdots (n_i + 1) \cdots n_{iL} \rangle$

Beweis: 10.61 $S | \varphi_0 \rangle \otimes \sqrt{\frac{N!}{\Pi(n_i)!}}\, S | \varphi_1 \cdots \varphi_N \rangle$

überflüssig

$\sum \frac{P_\pi}{(N+1)!} \sqrt{\frac{N!}{\Pi(n_i)!}} | \varphi_0 \varphi_1 \cdots \varphi_N \rangle$ φ ist q !!

$= \sqrt{\frac{n_i + 1}{N+1}} | q_0 \cdots q_N \rangle_S$ // Normierten zurück. bis auf $N+1 \to$ das im Norm. stecken!

Harm. Oszillator:

$$a^+ |n\rangle = \sqrt{n+1}\,|n+1\rangle$$

$\downarrow$

$N = a^+ a$

$$a\,|n\rangle = \sqrt{n}\,|n-1\rangle$$

---

a — hermitisch adj. Operator // a^+ hat man ja schon —

$$[a_i, a_j^+] = \delta_{ij}$$

//
$$[a_i, a_j] = 0$$
$$[a_i^+, a_j^+] = 0$$

Gleiches Spiel f. <u>Fermionen</u>: Besetzungszahl nur 0. od 1 & V2 aufgrund von A

weil n_i 0 od 1

$$|i_1 \dots i_n \dots i_j \dots i_L\rangle = -|i_1 \dots i_j \dots i_n \dots i_L\rangle$$

$$b_i^+ |i_1 \dots i_L\rangle = \begin{cases} |i\, i_1 \dots i_L\rangle & \text{f } n_i = 0 \\ 0 & n_i = 1 \end{cases}$$

$$b_i\,|i\, i_1 \dots i_L\rangle = |i_1 \dots i_L\rangle$$

$$b_i\,|i_1 \dots i_L\rangle = 0$$

~~$\forall i$~~ kein i drin!

$$\{b_i, b_j\} = 0$$
$$\{b_i^+, b_j^+\} = 0$$
$$\{b_i, b_j^+\} = \delta_{ij}$$

siehe Hartr.-Fock: $H = H^{(1)} + H^{(2)}$

$F = \dots$ H^N

↳ // hier wirken H_1 & H_2 innerhalb v. H^N

in $H^{(1)}$

$$V = \langle i | V | j \rangle \; a_j^+ a_j$$

$$H^{(free)} = \sum_i t_{ij} \; a_i^+ a_j$$

$H^{(2)}$:

$$W = \frac{1}{2} \langle ij | v | kl \rangle \; a_i^+ a_j^+ a_l a_k$$

↖ H^{ww}