

English Summary:

2. Many-Body Quantum Mechanics

Identical particles are indistinguishable \Rightarrow permutation of $\hat{P}(g)$

N -particle state $|a_1, a_2, \dots, a_N\rangle = |a_1\rangle_1 |a_2\rangle_2 \dots |a_N\rangle_N \in \mathcal{H}_N = \mathcal{H}_1 \otimes \dots \otimes \mathcal{H}_1$
 $\mathcal{H}_1(1 \dots N) \rightarrow (g)$

Symmetrization op. $\hat{S} := \frac{1}{N!} \sum_{g=1}^{N!} \hat{P}(g)$ $|a_1, \dots, a_N\rangle_S = \hat{S} |a_1, \dots, a_N\rangle$
 N-times bosons (integer spin)

Antisymmetrization op. $\hat{A} := \frac{1}{N!} \sum_{g=1}^{N!} (-1)^P \hat{P}(g)$ $|a_1, \dots, a_N\rangle_A = \hat{A} |a_1, \dots, a_N\rangle$
 fermions (half-integer spin)

\hat{S}, \hat{A} are orthogonal projectors ($\hat{S}^2 = \hat{S}, \hat{A}^2 = \hat{A}$, Pauli's Principle, hermitian): $\mathcal{H}_N^+, \mathcal{H}_N^-$

normalized antisymm. states $|a_1, \dots, a_N\rangle^- = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} |a_1\rangle_1 & |a_1\rangle_2 & \dots & |a_1\rangle_N \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ |a_N\rangle_1 & |a_N\rangle_2 & \dots & |a_N\rangle_N \end{vmatrix}$ Slater determ.

2.3 Hartree-Fock-Näherung

Problem: N Elektronen im äußeren Pot. V mit Coulomb-WW $W(|r_i - r_j|)$

$$\text{Hamilton-Op. : } \hat{H}_{\text{Full}} = \sum_{i=1}^N \underbrace{\left(\frac{\hat{p}_i^2}{2m} + V(\hat{r}_i) \right)}_{\substack{\text{1-Teilchen-Op.} \\ \hat{H}_i}} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \underbrace{W(|r_i - r_j|)}_{\substack{\text{2-Teilchen-Op.} \\ H_{ij}}}$$

\Rightarrow separiert nicht in Produkt-Zustände

Ziel: \hat{H}_{Full} durch möglichst guten 1-Teilchen-Hamiltonop. approximativ ersetzen

d.h. El.-El.-WW soll selbstkonsistent im Pot. $\tilde{V}(r)$ der 1-Teilchen-Schrödingergl. berücksichtigt werden

$$\underbrace{\left[\frac{p^2}{2m} + \tilde{V}(r) \right]}_{\tilde{H}_i} \varphi(r) = E \varphi(r)$$

Ausgangspkt.

$$\hat{H}_{\text{Full}} \phi(r_1, \dots, r_N) = E \phi(r_1, \dots, r_N)$$

$$\frac{1}{2} W(r_i, r_j) = \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \frac{1}{|r_i - r_j|}$$

Produktansatz $\phi(r_1, \dots, r_N) = \prod_{i=1}^N \varphi_i(r_i)$

Energie - Erwartungswert

$$\begin{aligned} \langle \phi | \hat{H}_{\text{Full}} | \phi \rangle &= \sum_{i=1}^N \left(\langle \varphi_1 | \dots \langle \varphi_N | H_i | \varphi_1 \rangle \dots | \varphi_N \rangle \right) \\ &+ \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \sum_{\substack{i,j=1 \\ i \neq j}}^N \left(\langle \varphi_1 | \dots \langle \varphi_N | \frac{1}{|r_i - r_j|} | \varphi_1 \rangle \dots | \varphi_N \rangle \right) \end{aligned}$$

mit Normierung $\langle \varphi_i | \varphi_i \rangle = 1$

$$\text{Energiefunctional } E(\phi) = \frac{\langle \phi | \hat{H}_{\text{Full}} | \phi \rangle}{\langle \phi | \phi \rangle}$$

nimmt absolutes Minimum für Grundzustand von \hat{H}_{Full} an.
(Ritz'sches Variationsprinzip)

Ausatz für $|\phi\rangle \rightarrow$ Variation bzgl. dieser
Teilklasse von Zuständen
(= Produktzustände)

(NB: falls Variation bzgl. aller Zustände,
findet man exakte Lösung)

$$\langle \phi | \hat{H}_{\text{Full}} | \phi \rangle = \sum_{i=1}^N \langle \varphi_i | H_i | \varphi_i \rangle + \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \sum_{\substack{i,j \\ i \neq j}} \langle \varphi_i | \langle \varphi_j | \frac{1}{|r_i - r_j|} | \varphi_i \rangle | \varphi_j \rangle$$

Variationsfahren: $E \leq \langle \phi | \hat{H} | \phi \rangle$ $\langle \phi | \phi \rangle = 1$!

- Minimum von $\langle \phi | \hat{H} | \phi \rangle$ durch Variation der $\langle \varphi_i |$ unter den Nebenbedingungen $\langle \varphi_i | \varphi_i \rangle = 1$ (Lagrange-Par. E_i)

$$\delta \left(\langle \phi | \hat{H} | \phi \rangle - \sum_i E_i (\langle \varphi_i | \varphi_i \rangle - 1) \right) = 0$$

$$\sum_i \langle \delta \varphi_i | \hat{H}_i | \varphi_i \rangle + \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \sum_{\substack{i,j \\ i \neq j}} \left(\langle \delta \varphi_i | \langle \varphi_j | + \langle \varphi_i | \langle \delta \varphi_j | \right) \frac{1}{|r_i - r_j|} | \varphi_i \rangle | \varphi_j \rangle$$

$$-\sum_i E_i \langle \delta \varphi_i | \varphi_i \rangle = 0$$

$$\sum_i \langle \delta \varphi_i | \left\{ H_i + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{\substack{j=1 \\ (\neq i)}}^N \langle \varphi_j | \frac{1}{|r_i - r_j|} | \varphi_j \rangle - E_i \right\} | \varphi_i \rangle = 0$$

für alle Variationen $\langle \delta \varphi_i |$

$$\Rightarrow \left[H_i + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{\substack{j=1 \\ (\neq i)}}^N \langle \varphi_j | \frac{1}{|r_i - r_j|} | \varphi_j \rangle \right] | \varphi_i \rangle = E_i | \varphi_i \rangle$$

In Ortsdarstellung:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(r) + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{\substack{j=1 \\ (\neq i)}}^N \int d^3r' \frac{|\varphi_j(r')|^2}{|r - r'|} \right] \varphi_i(r) = E_i \varphi_i(r)$$

Hartree-Gl. (nichtlinear in φ_i !)

beschreibt 1 El. (i) im Pot. $V(r)$ und im Coulomb-Pot. der Ladungsdichte $-e \sum_j |\varphi_j|^2$ der anderen Elektronen $j (\neq i)$.

\Rightarrow mean field - Näherung

Erweiterung: Pauli-Prinzip

Total antisymm. N -Elektronen-Wellenfkt.

$$|\Phi\rangle = \sqrt{N!} \hat{A} (|\varphi_1\rangle_1 \dots |\varphi_N\rangle_N)$$

$$\Rightarrow \langle \Phi | \hat{H} | \Phi \rangle = N! \sum_{i=1}^N \left(\langle \varphi_i | \dots \langle \varphi_N | \right) \underbrace{\hat{A} H_i \hat{A}}_{H_i \hat{A}} (|\varphi_1\rangle_1 \dots |\varphi_N\rangle_N)$$

(da $[H, \hat{A}] = 0,$
 $\hat{A} \hat{A} = \hat{A}$)

$$+ \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} N! \sum_{\substack{ij=1 \\ (\neq i)}}^N \left(\langle \varphi_i | \dots \langle \varphi_N | \right) \underbrace{\frac{1}{|r_i - r_j|} \hat{A}}_{\frac{1}{|r_i - r_j|} \hat{A}} (|\varphi_1\rangle_1 \dots |\varphi_N\rangle_N)$$

$$\langle \Phi | \hat{H} | \Phi \rangle = \frac{N!}{N!} \sum_{i=1}^N \langle \varphi_i | H_i | \varphi_i \rangle_i$$

$$+ \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \sum_{\substack{i,j \\ i \neq j}} \langle \varphi_i | \langle \varphi_j | \frac{1}{|r_i - r_j|} (|\varphi_i\rangle_i |\varphi_j\rangle_j - |\varphi_j\rangle_i |\varphi_i\rangle_j) \rangle$$

Permutation der
Quantenzahlen
der Teilchen $i \leftrightarrow j$

Variation der φ_i unter den Nebenbed. $\langle \varphi_i | \varphi_j \rangle = \delta_{ij}$
(Orthogonalisierung bezgl. Bahn- u. Spin-Var.)

Lagrange-Par. λ_{ij}

$$\delta \left(\langle \Phi | \hat{H} | \Phi \rangle - \sum_{ij} \lambda_{ij} (\langle \varphi_i | \varphi_j \rangle - \delta_{ij}) \right) = 0$$

liefert:

$$\left[H_i + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N \langle \varphi_j | \frac{1}{|r_i - r_j|} | \varphi_j \rangle \right] | \varphi_i \rangle - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N \langle \varphi_j | \frac{1}{|r_i - r_j|} | \varphi_i \rangle | \varphi_j \rangle = \sum_j \lambda_{ij} | \varphi_j \rangle$$

Die Matrixgl. (bezgl. i, j) lässt sich durch unitäre Transform. diagonalisieren: $| \varphi'_i \rangle = \sum_j U_{ij} | \varphi_j \rangle$, $\lambda'_{ij} = E_i \delta_{ij}$

In Ortsdarstellung: $j \rightarrow r'$, $i \rightarrow r$

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(r) \right] \varphi_i(r) + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N \left[\int d^3r' \frac{|\varphi_j(r')|^2}{|r - r'|} \varphi_i(r) - \int d^3r' \frac{\varphi_j^*(r') \varphi_i(r')}{|r - r'|} \varphi_j(r) \right] = E_i \varphi_i(r)$$

direkte WW (Hartree) Austausch-WW (Fock)

Hartree-Fock-Gl. (mean field Näherung) Spin von j und i parallel wegen Orthogonalität

Bemerkung

E_i hat die Bedeutung der Ein-El.-Energie (Koopman's Theorem)

Bem.: Energieänderung des N -El.-Systems bei Entnahme eines Elektrons:

$$\Delta E = \langle \Phi' | \hat{H} | \Phi' \rangle - \langle \Phi | \hat{H} | \Phi \rangle$$

wobei $|\phi\rangle = \frac{1}{\sqrt{N!}} \left| \begin{array}{c} \dots \\ \dots \\ \dots \\ \dots \\ \dots \end{array} \right| \leftarrow i\text{-te Zeile gestrichen}$
 $i\text{-te Spalte gestrichen}$

\Rightarrow nur Terme mit Index i bleiben

$$\Rightarrow -\Delta E = \int \varphi_i^*(\underline{r}) H_i \varphi_i(\underline{r}) d^3r + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_j \iint \frac{|\varphi_i(\underline{r})|^2 |\varphi_j(\underline{r}')|^2}{|\underline{r}-\underline{r}'|} d^3r d^3r'$$

Coulomb-Energie der Ladungsdichten ρ_i, ρ_j

$$-\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{\substack{j \\ +i \\ \text{Spin \uparrow\uparrow}}} \iint \frac{\varphi_i^*(\underline{r}) \varphi_i(\underline{r}') \varphi_j^*(\underline{r}') \varphi_j(\underline{r})}{|\underline{r}-\underline{r}'|} d^3r d^3r' = E_i$$

Definiere: Austauschdichte $\tilde{\rho}_i(\underline{r}, \underline{r}') := \varphi_i^*(\underline{r}) \varphi_i(\underline{r}')$

nichtlokale Austauschladungsdichte $\rho_i^{\text{HF}}(\underline{r}, \underline{r}') := -e \sum_{\text{Spin \uparrow\uparrow}} \frac{\tilde{\rho}_i(\underline{r}, \underline{r}') \tilde{\rho}_i(\underline{r}', \underline{r})}{|\varphi_i(\underline{r})|^2}$

Gesamtladungsdichte $\rho(\underline{r}) = -e \sum_j |\varphi_j|^2$

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(\underline{r}) - \frac{e}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(\underline{r}') - \rho_i^{\text{HF}}(\underline{r}, \underline{r}')}{|\underline{r}-\underline{r}'|} d^3r' \right] \varphi_i(\underline{r}) = E_i \varphi_i(\underline{r})$$

Hartree-Fock-Gl.

Lösung: Iterationsverfahren (self consistent field approx.)

