

4.8.3. Erwartungswerte in 2. Quantisierung

- Erwartungswerte von Operatoren im antisymmetrischen Vielteilchenzustand

$|\psi\rangle$ (Slater Determinante)

$$\langle \psi | \hat{A} | \psi \rangle$$

\hat{A} sei 1-Teilchen Op.

$$= \sum_{\lambda\lambda'} \langle \lambda' | \hat{h} | \lambda \rangle \langle \psi | a_{\lambda'}^\dagger a_\lambda | \psi \rangle$$

(Besetzungszahldarstellung)

$$= \sum_{\lambda\lambda'} \langle \lambda' | \hat{h} | \lambda \rangle \langle 0 | a_k \dots a_j a_i a_{\lambda'}^\dagger a_\lambda a_i^\dagger a_j^\dagger \dots a_k^\dagger | 0 \rangle$$

↓

läuft hinaus auf Berechnung
von Erwartungswerten eines Produktes

von Erzeugern + Vernichtern
im Vakuumzustand

- Berechnung mit Hilfe von Kombinatorik

+ Vertauschungsrelationen

(allgemein formuliert im
Wick'schen Theorem
1950)

• Bsp.: Normalordnung eines 4-er Op-Produkts

(Erzeuger links, Vernichter rechts)

$$\begin{aligned}
 a_i a_j^\dagger a_k a_l^\dagger &= -a_i a_j^\dagger a_l^\dagger a_k + \delta_{lk} a_i a_j^\dagger & \textcircled{*} \quad \{a_l^\dagger a_k\} = \delta_{lk} \\
 &= a_j^\dagger a_i a_l^\dagger a_k - \delta_{ij} a_l^\dagger a_k + \delta_{lk} a_i a_j^\dagger & \text{---} \\
 &= \underbrace{(-1)^p}_{\text{---}} a_j^\dagger a_l^\dagger a_i a_k + \delta_{li} a_j^\dagger a_k - \delta_{ij} a_l^\dagger a_k & \text{---} \\
 &\quad - \delta_{lk} a_j^\dagger a_i + \delta_{lk} \delta_{ji} & \text{---}
 \end{aligned}$$

nun gilt: $\langle 0 | a_i^\dagger a_j | 0 \rangle = 0$

im Vakuumzustand kann nichts vernichtet werden

→ Vakuumerwartungswert von normalgeordneten Produkten verschwindet

$\textcircled{*}_1$
 $\Rightarrow \langle 0 | a_i a_j^\dagger a_k a_l^\dagger | 0 \rangle = 0 + 0 - 0 - 0 + \delta_{lk} \delta_{ji}$

für $i=l$ ist dies $\langle \varphi_i | a_j^\dagger a_k | \varphi_i \rangle = \delta_{ik} \delta_{ji}$
 $= \underline{\underline{\delta_{jk} n_k}}$

für $j=k$ liefert $\textcircled{*}_1$ die Besetzungszahl des Zustandes "k" = EW des Teilchenzahloper.

• für EW in reinen Zuständen gilt:

$$\boxed{\langle \psi | a_j^\dagger a_k | \psi \rangle = \delta_{jk} n_k} = \text{tr}(\hat{\rho} a_j^\dagger a_k)$$

mit $\hat{\rho} = |\psi\rangle\langle\psi|$

stat. Op. eines reinen Zustandes

• EW in gemischten Zuständen

$$\langle \hat{A} \rangle = \text{tr} \hat{\rho} \hat{A} \quad \text{mit} \quad \hat{\rho} = \sum_{\alpha} p_{\alpha} |\psi_{\alpha}\rangle\langle\psi_{\alpha}|$$

$$\langle \hat{A} \rangle = \sum_{\lambda} \sum_{\alpha} p_{\alpha} \underbrace{\langle \psi_{\lambda} | \psi_{\alpha} \rangle}_{c_{\lambda\alpha}} \langle \psi_{\alpha} | \hat{A} | \psi_{\lambda} \rangle$$

\uparrow
 Basis von \hat{A}

Skalarprodukt
 muss nicht verschwinden

$$\rightarrow \langle \hat{A} \rangle = \sum_{\lambda} \sum_{\alpha} p_{\alpha} c_{\lambda\alpha} \langle \psi_{\alpha} | \hat{A} | \psi_{\lambda} \rangle$$

$\rightarrow \langle a_j^\dagger a_k \rangle$

- muss nicht verschwinden für $j \neq k$ (Übergangswahrsch.)
- für $j = k$ liefert es die mittlere Besetzung von Zustand k

Bem: Im GG vertauschen $\hat{\rho}$ und $\hat{A} \rightarrow$ gleiche Basis
 \rightarrow Übergangsw. verschwinden

BSP:

• 8-er Produkt

Erwartungswert eines 4-er Produktes (z.B. WW Operator)

$$\langle \psi | a_{\lambda'}^{\dagger} a_{\mu'}^{\dagger} a_{\mu} a_{\lambda} | \psi \rangle$$

$$= \langle 0 | a_q a_p a_{\lambda'}^{\dagger} a_{\mu'}^{\dagger} a_{\mu} a_{\lambda} a_p^{\dagger} a_q^{\dagger} | 0 \rangle$$

= Übung

$$\left(\dots \sum_{\mathcal{S}} \delta_{\lambda'}^{\begin{matrix} q \\ p \\ q \\ p \end{matrix}} \delta_{\mu'}^{\begin{matrix} p \\ q \\ p \\ q \end{matrix}} \delta_p^{\begin{matrix} \mu \\ \lambda \end{matrix}} \delta_q^{\begin{matrix} \lambda \\ \mu \end{matrix}} \right)$$

$$= -\delta_{\lambda'q} \delta_{\mu'p} \delta_{p\mu} \delta_{q\lambda} - \delta_{\lambda'p} \delta_{\mu'q} \delta_{p\mu} \delta_{q\lambda} + \delta_{\lambda'q} \delta_{\mu'p} \delta_{p\lambda} \delta_{q\mu} + \delta_{\lambda'p} \delta_{\mu'q} \delta_{p\lambda} \delta_{q\mu}$$

• $\mu'\mu$ nicht mehr zu vertauschen
 • $\lambda'\mu$ " "
 $\rightarrow 2$ Mögl. für μ
 $\rightarrow 2 \times 2 + 2 \times 2$ Mögl. Anordn.

$$= n_{\mu} n_{\lambda} \left[\delta_{\mu'\mu} \delta_{\lambda'\lambda} - \delta_{\mu'\lambda} \delta_{\lambda'\mu} \right]$$

(II)

$$= \langle \psi | a_{\mu'}^{\dagger} a_{\mu} | \psi \rangle \langle \psi | a_{\lambda'}^{\dagger} a_{\lambda} | \psi \rangle - \langle \psi | a_{\lambda'}^{\dagger} a_{\mu} | \psi \rangle \langle \psi | a_{\mu'}^{\dagger} a_{\lambda} | \psi \rangle$$

\Rightarrow ein 4-Operator EW spaltet in ein Produkt von 2-er EW
 auf Wenn System im antisymm. Zustand ist
 \rightarrow ohne Korrelationen zwischen den Teilchen

für gemischte Zustände gilt analoge Beziehung (nur Rechnung ersimplifizieren)

$$\langle a_{\lambda'}^{\dagger} a_{\mu'}^{\dagger} a_{\mu} a_{\lambda} \rangle = \langle a_{\mu'}^{\dagger} a_{\mu} \rangle \langle a_{\lambda'}^{\dagger} a_{\lambda} \rangle - \langle a_{\lambda'}^{\dagger} a_{\mu} \rangle \langle a_{\mu'}^{\dagger} a_{\lambda} \rangle$$

4.8.4. Hartree-Fock Näherung (2. Quantisierung)

Ziel: WW-Hamiltonian \hat{H}_{full} ersetzen durch möglichst
 gutem Operator ohne WW (1T Operator)
 d.h. Coulombs WW nur als zusätzliches Potenzial berücksichtigt

$$\hat{H}_{full} = \sum_{\lambda} \epsilon_{\lambda} a_{\lambda}^{\dagger} a_{\lambda} + \frac{1}{2} \sum_{\substack{\lambda \lambda' \\ \mu \mu'}} \langle \lambda' \mu' | \hat{V} | \lambda \mu \rangle a_{\lambda'}^{\dagger} a_{\mu'}^{\dagger} a_{\mu} a_{\lambda}$$

glieder spin λ' und λ
 sonst verschw. Matrixelement

$$\langle \lambda' \mu' | V | \lambda \mu \rangle = \int \psi_{\lambda'}^*(r_1) \psi_{\mu'}^*(r_2) V(r_1, r_2)$$

$$\psi_\lambda(r_1) \psi_\mu(r_2) d^3r_1 d^3r_2$$

$$= \sum_a \epsilon_a^{\text{eff}} \tilde{a}_a^\dagger a_a + \text{Rest} \xrightarrow{L} \rightarrow 0$$

$$= \sum_{i=1}^z h(i) + \Delta U(i) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} V(i,j) - \Delta U(i)$$

effektiver
1T Operator: \hat{H}_{eff}

Ansatz: Suche Wellenfunktion die Eigenwertgleichung $\hat{H}_{\text{eff}} |\phi_a\rangle = \epsilon_a^{\text{eff}} |\phi_a\rangle$ erfüllen und $\langle \phi | \hat{H}_{\text{full}} | \phi \rangle$ minimieren.

es gilt:

$$|\phi_a\rangle = \tilde{a}_a^\dagger |0\rangle \quad \text{d.h.} \quad \hat{H}_{\text{eff}} = \sum_a \tilde{a}_a^\dagger \tilde{a}_a \epsilon_a^{\text{eff}}$$

• bekannt ist $\hat{h} |\xi_\lambda\rangle = \epsilon_\lambda |\xi_\lambda\rangle$

$\Rightarrow |\phi_a\rangle$ nach $|\xi_\lambda\rangle$ entwickeln

$$|\phi_a\rangle = \sum_\lambda |\xi_\lambda\rangle \langle \xi_\lambda | \phi_a \rangle = \sum_\lambda x_{a\lambda} |\xi_\lambda\rangle = \sum_\lambda x_{a\lambda} a_\lambda^\dagger |0\rangle$$

alte Erzeuger
↓

Variation des Erwartungswertes

$$\langle \phi | \hat{H}_{\text{full}} | \phi \rangle = \langle \phi | \hat{h} | \phi \rangle + \frac{1}{2} \sum_{\substack{a'a \\ b'b}} \langle a'b | V | ab \rangle \cdot \langle \phi | a_a^\dagger a_{b'}^\dagger a_b a_a | \phi \rangle$$

reine
Eigenzustände
(noch unbekannt!)

(II)

$$= \langle \phi | \hat{H} | \phi \rangle + \frac{1}{2} \sum_{ab} \left[\underbrace{\langle ab | V | ab \rangle}_{\text{Hartree (lokal)}} n_a n_b - \underbrace{\langle ab | V | ba \rangle}_{\text{Fock Austauschterm}} n_a n_b \right]$$

• Frage: Wie ist $|\phi_a\rangle$ aus $|\psi\rangle$ zusammengesetzt

Antwort: Minimieren des EW $\langle \phi | \hat{H}_{\text{full}} | \phi \rangle$ unter allen Nebenbedingungen

$$\sum_{\ell} x_{a\ell} x_{a\ell}^* = 1 \quad (\text{wegen } \langle \phi_a | \phi_a \rangle = 1)$$

$$\rightarrow 0 = \frac{d}{d x_{\ell p}^*} \left(\langle \phi | \hat{H}_{\text{full}} | \phi \rangle - \sum_{\alpha=1}^{\infty} \epsilon_{\alpha}^{\text{eff}} \sum_{\ell} x_{a\ell} x_{a\ell}^* \right)$$

↑
Lagrange Parameter

Variationsgleichung

Ergebnis: Nach Variation ergibt sich:

$\epsilon_{\alpha}^{\text{eff}}$ sind Eigenwerte von \mathcal{H}_{eff} mit

$$\mathcal{H}_{\text{eff}} = \sum_{\alpha=1}^{\infty} \left(\epsilon_{\alpha} + \underbrace{\sum_{b=1}^{\infty} \left(\langle a_b^{\downarrow} | \hat{V} | a_b^{\downarrow} \rangle - \langle a_b^{\downarrow} | V | b_a^{\downarrow} \rangle \right) \langle a_b^{\uparrow} a_b^{\uparrow} \right)}_{\Delta U} \right) a_{\alpha}^{\uparrow} a_{\alpha}^{\downarrow}$$

↑

alle IT Energie
im neuen Zustand $|\alpha\rangle$

Korrektur (renormierte Energie)
berücksichtigt WW mit möglichst
kleinem Fehler

- $\sum_{\alpha} \epsilon_{\alpha}^{\text{eff}} = E$ ist nicht die Gesamtenergie sondern $\epsilon_{\alpha}^{\text{eff}}$ Energie
die ich brauche um ein Teilchen zu entfernen.
- Ionisierungsenergien gut beschreibbar in Hartree-Fock Näherung