English Summary:

2. Many-Body Quantum Mechanics

Identical particles are indistinguishable $\Rightarrow$ permution op $\hat{P}_{(g)}$ of $(1 \dots N) \to (g)$

N-particle state $|a_1, a_2, \dots a_N\rangle = |a_1\rangle_1 |a_2\rangle_2 \dots |a_N\rangle_N \in \mathcal{H}_N = \underbrace{\mathcal{H}_1 \otimes \dots \otimes \mathcal{H}_1}_{N\text{-times}}$

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

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

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

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

2.3 Hartree-Fock-Näherung

Problem: N Elektronen im äußeren Pot. V mit Coulomb-WW $W(|\underline{r}_i - \underline{r}_j|)$

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

$\Rightarrow$ separiert nicht in Produkt-Zustände

<u>Ziel</u>: $\hat{H}_{Full}$ durch möglichst guten 1-Teilchen-Hamiltonop. approximativ ersetzen

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

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

Ausgangspkt.

$$\hat{H}_{Full}\,\Phi(r_1 \dots r_N) = E\,\Phi(r_1 \dots r_N) \qquad \frac{1}{2}W(|r_i - r_j|) = \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0}\frac{1}{|r_i - r_j|}$$

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

Energie-Erwartungswert

$$\langle\Phi|\hat{H}_{Full}|\Phi\rangle = \sum_{i=1}^{N}\left(\langle\varphi_1|\dots\langle\varphi_N|\,H_i\,|\varphi_1\rangle\dots|\varphi_N\rangle\right)$$

$$+\frac{e^2}{8\pi\epsilon_0}\sum_{\substack{i,j=1\\ i\neq j}}^{N}\left(\langle\varphi_1|\dots\langle\varphi_N|\frac{1}{|r_i - r_j|}|\varphi_1\rangle\dots|\varphi_N\rangle\right)$$

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

Energiefunktional $E(\Phi) = \dfrac{\langle\Phi|\hat{H}_{Full}|\Phi\rangle}{\langle\Phi|\Phi\rangle}$

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

Ansatz für $|\Phi\rangle$ $\longrightarrow$ Variation bzgl. dieser Teilklasse von Zuständen (= Produktzustände)

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

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

Variationsverfahren: $E \leq \langle\Phi|\hat{H}|\Phi\rangle \qquad \langle\Phi|\Phi\rangle = 1$!

- 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)

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

$$\sum_i\langle\delta\varphi_i|\hat{H}_i|\varphi_i\rangle + \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0}\sum_{\substack{i,j\\ i\neq j}}\Big(\underbrace{{}_i\langle\delta\varphi_i|\,{}_j\langle\varphi_j| + {}_i\langle\varphi_i|\,{}_j\langle\delta\varphi_j|}_{i\leftrightarrow j}\Big)\frac{1}{|r_i - r_j|}|\varphi_i\rangle_i|\varphi_j\rangle_j$$

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

$$\sum_i \langle \delta\varphi_i | \left\{ H_i + \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0} \sum_{\substack{j=1 \\ (\neq i)}}^{N} \langle \varphi_j | \frac{1}{|r_i - r_j|} | \varphi_j \rangle - E_i \right\} | \varphi_i \rangle = 0$$

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

$$\rightarrow \left[H_i + \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0} \sum_{\substack{j=1 \\ \neq i}}^{N} \langle \varphi_j | \frac{1}{|r_i - r_j|} | \varphi_j \rangle \right] | \varphi_i \rangle = E_i | \varphi_i \rangle$$

In Ortsdarstellung:

$$\boxed{\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(\underline{r}) + \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0} \sum_{\substack{j=1 \\ \neq i}}^{N} \int d^3r' \frac{|\varphi_j(\underline{r}')|^2}{|\underline{r} - \underline{r}'|} \right] \varphi_i(\underline{r}) = E_i \varphi_i(\underline{r})}$$

<u>Hartree-Gl.</u> (nichtlinear in φ_i !)

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

$\Rightarrow$ <u>mean field</u> - Näherung

<u>Erweiterung</u>: Pauli-Prinzip

Total antisymm. N-Elektronen-Wellenfkt.

$$|\phi\rangle = \sqrt{N!}\, \hat{A} \left(|\varphi_1\rangle_1 \cdots |\varphi_N\rangle_N \right)$$

$$\Rightarrow \langle \phi | \hat{H} | \phi \rangle = N! \sum_{i=1}^{N} \left({}_1\langle \varphi_1 | \cdots {}_N\langle \varphi_N | \right) \underbrace{\hat{A} H_i}_{H_i \hat{A}} \hat{A} \left(|\varphi_1\rangle_1 \cdots |\varphi_N\rangle_N \right)$$

$$\left(\text{da } [H, \hat{A}] = 0, \quad \hat{A}\hat{A} = \hat{A} \right)$$

$$+ \frac{e^2}{8\pi\varepsilon_0} N! \sum_{\substack{ij=1 \\ i \neq j}}^{N} \left({}_1\langle \varphi_1 | \cdots {}_N\langle \varphi_N | \right) \underbrace{\hat{A} \frac{1}{|r_i - r_j|}}_{\frac{1}{|r_i - r_j|} \hat{A}} \hat{A} \left(|\varphi_1\rangle_1 \cdots \varphi_N\rangle_N \right)$$

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

$$+\frac{e^2}{8\pi\varepsilon_0}\sum_{\substack{ij\\ i\neq j}} {}_i\langle\varphi_i|\,{}_j\langle\varphi_j|\frac{1}{|r_i-r_j|}\left(|\varphi_i\rangle_i|\varphi_j\rangle_j-|\varphi_j\rangle_i|\varphi_i\rangle_j\right)$$

Permutation der Quantenzahlen der Teilchen $i \leftrightarrow j$

<u>Variation</u> der φ_i unter den Nebenbed. $\langle\varphi_i|\varphi_j\rangle=\delta_{ij}$

(Orthonormierung bzgl. Bahn- u. Spin-Var.)

Lagrange-Par. λ_{ij}

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

liefert:

$$\left[H_i+\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\sum_{\substack{j=1\\ \neq i}}^{N} {}_j\langle\varphi_j|\frac{1}{|r_i-r_j|}|\varphi_j\rangle_j\right]|\varphi_i\rangle_i$$

$$-\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\sum_{\substack{j=1\\ \neq i}}^{N} {}_j\langle\varphi_j|\frac{1}{|r_i-r_j|}|\varphi_i\rangle_j\,|\varphi_j\rangle_i=\sum_j\lambda_{ij}|\varphi_j\rangle_i$$

Die Matrixgl. (bzgl. i,j) lässt sich durch unitäre Trafo diagonalisieren: $|\varphi_i'\rangle=\sum_j U_{ij}|\varphi_j\rangle$, $\lambda_{ij}'=E_i\delta_{ij}$

In Ortsdarstellung: $j\to\underline{r}'$, $i\to\underline{r}$

$$\boxed{\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta+V(\underline{r})\right]\varphi_i(\underline{r})+\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\sum_{\substack{j=1\\ \neq i}}^{N}\left[\underbrace{\int d^3r'\frac{|\varphi_j(\underline{r}')|^2}{|\underline{r}-\underline{r}'|}\varphi_i(\underline{r})}_{\text{direkte WW (Hartree)}}-\underbrace{\int d^3r'\frac{\varphi_j^*(\underline{r}')\varphi_i(\underline{r}')}{|\underline{r}-\underline{r}'|}\varphi_j(\underline{r})}_{\text{Austausch-WW (Fock)}}\right]=E_i\varphi_i(\underline{r})}$$

<u>Hartree-Fock-Gl.</u> (mean field Näherung)

Spin von j und i <u>parallel</u> wegen Orthogonalität

<u>Bemerkung</u>

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

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

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

wobei: $|\Phi'\rangle = \frac{1}{\sqrt{N!}} \left| \begin{matrix} \cdots & \cdots \\ & \end{matrix} \right|$ ← i-te Zeile gestrichen

i-te Spalte gestrichen

$\Rightarrow$ nur Terme mit Index i bleiben

$$\Rightarrow \; -\Delta E = \int \varphi_i^*(\underline{r}) H_i \varphi_i(\underline{r})\, d^3r + \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0} \sum_j \iint \frac{|\varphi_i(\underline{r})|^2 |\varphi_j(\underline{r}')|^2}{|\underline{r} - \underline{r}'|}\, d^3r\, d^3r'$$

Coulomb-Energie der Ladungsdichten ρ_i, ρ_j

$$- \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0} \sum_{\substack{j \\ \neq i \\ \text{Spin} \uparrow\uparrow}} \iint \frac{\varphi_i^*(\underline{r})\varphi_i(\underline{r}')\varphi_j^*(\underline{r}')\varphi_j(\underline{r})}{|\underline{r} - \underline{r}'|}\, d^3r\, d^3r' = E_i$$

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

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

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

$$\boxed{\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V(\underline{r}) - \frac{e}{4\pi\varepsilon_0} \int \frac{\rho(\underline{r}') - \rho_i^{HF}(\underline{r}, \underline{r}')}{|\underline{r} - \underline{r}'|}\, d^3r' \right] \varphi_i(\underline{r}) = E_i \varphi_i(\underline{r})}$$

Hartree-Fock-Gl.

<u>Lösung</u>: Iterationsverfahren (self consistent field approx.)

0. Näherung → Ansatz für φ_j → Hartree-Fock-Gl. → Ansatz für φ_j