English Summary:

## 2.3 Hartree-Fock approximation

N interacting electrons: self-consistent mean-field approximation

Variational Principle: $E = \min \langle \phi | \hat{H} | \phi \rangle$, $\langle \phi | \phi \rangle = 1$

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

total charge density $\varrho(\underline{r}) = -e \sum_j |\varphi_j|^2$

exchange charge density (nonlocal) $\varrho_i^{HF}(\underline{r}, \underline{r}') = -e \sum_j \frac{\tilde{\varrho}_i(\underline{r},\underline{r}') \tilde{\varrho}_j(\underline{r}',\underline{r})}{|\varphi_i(\underline{r})|^2}$, $\tilde{\varrho}_i(\underline{r},\underline{r}') = \varphi_i^*(\underline{r})\varphi_i(\underline{r}')$

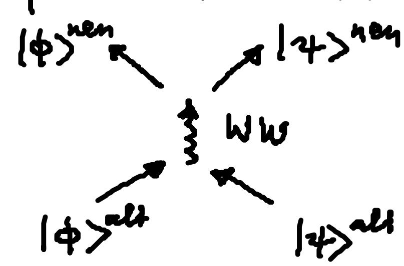
# 3. Zweite Quantisierung

## 3.1 Erzeugungs- u. Vernichtungs-Operatoren u. Besetzungszahldarstellung

- Beschreibung von Vielteilchensystem ist mühselig durch aufwendige Summen zur (Anti-)Symmetrisierung

jetzt: Vereinfachung durch Umformulierung

d.h. Formulierung durch Erzeugungs- u. Vernichtungs-Op. plus Vertauschungsrelationen




← erzeugte Zustände

← vernichtete Zustände

Erzeugungsop. $a_k^+$ erzeugt Teilchen im Zustand $|\varphi_k\rangle$
$|k\rangle$

Wirkung auf antisymm. Vielteilchenzustand

$$a_k^+ \, |\varphi_1^1 \ldots \varphi_N^N\rangle^- = \sqrt{N+1} \, |\varphi_k, \varphi_1^1 \ldots \varphi_N^N\rangle^-$$

wegen Normierung $\frac{1}{\sqrt{(N+1)!}}$

- Neue Wellenfkt. in Produktzustand vereinbarungsgemäß an 1. Stelle

Es gilt $a_k^+ a_\ell^+ |\varphi_1^1 .. \varphi_N^N\rangle^- = \sqrt{N+1}\,\sqrt{N+2}\,|\varphi_k \varphi_\ell \varphi_1^1 \dots \varphi_N^N\rangle^-$

$$a_\ell^+ a_k^+ |\varphi_1^1 \dots \varphi_N^N\rangle^- = - a_k^+ a_\ell^+ |\varphi_1^1 \dots \varphi_N^N\rangle^-$$

Antisymmetrie-Eigenschaft

$$\boxed{\begin{array}{ll} \{a_k^+, a_\ell^+\} = 0 & \text{Antikommutator} \\ |\varphi_1 \dots \varphi_N\rangle^- = \frac{1}{\sqrt{N!}}\, a_1^+ a_2^+ \dots a_N^+ |0\rangle & \end{array}}$$

Vakuumzustand

<u>Vernichtungsop.</u> $a_k = (a_k^+)^+$ vernichtet Teilchen in Zustand $|\varphi_k\rangle$

$$a_k |\varphi_1^1 \dots \varphi_N^N\rangle^- = \sqrt{N}\,|\varphi_1^1 \dots \cancel{\varphi_k^k} \dots \varphi_N^N\rangle^-$$

Normierung $\frac{1}{\sqrt{N-1}}$
N-mal 1-Teilchen ...

<u>Bemerkung</u>: Erzeugungs- u. Vernichtungs-Op. führen aus dem Hilbertraum $\mathcal{H}_N$ hinaus: $a^+ : \mathcal{H}_N \to \mathcal{H}_{N+1}$

<u>Idee</u>: Neuer Raum:

Fock-Raum = Summe aller N-Teilchen-Hilberträume

$$\mathcal{H}^{\text{Fock}} = \mathcal{H}_0 \oplus \mathcal{H}_1 + \dots + \mathcal{H}_N + \dots$$

irreduzibler Unterraum $\mathcal{H}_N$ von $\mathcal{H}^{\text{Fock}}$

direkte Summe
(Logik: ausschließendes Oder)
(direktes Produkt: logisches Und $\Rightarrow \mathcal{H}_N = \underbrace{\mathcal{H}_1 \otimes .. \otimes \mathcal{H}_1}_{N\text{-mal}}$)

$$|\varphi_a^1 \cdots \varphi_{k_i}^N\rangle^- \longrightarrow |n_1 \cdots n_\lambda \cdots\rangle$$

1-Teilchen-Zustand
$n_\lambda$ gibt an, wie oft $\varphi_\lambda$ im Produktzustand $\in \mathcal{H}_N$ vorkommt

$$\boxed{\sum_{\lambda=1}^{\infty} n_\lambda = N}$$

Wirkung von $a^+$ (Erzeuger) auf Fock-Zustände:

$$a_\beta^+ |\varphi_1^1 \cdots \varphi_\alpha^N\rangle^- = \sqrt{N+1}\, |\varphi_\beta \varphi_1 \cdots \varphi_\beta \cdots\rangle^-$$

$$= (-1)^{N_\beta} \sqrt{N+1}\, |\varphi_1 \cdots \varphi_\beta \varphi_\beta \cdots\rangle^-$$

Antisymm. eigenschaft:
$N_\beta$ = Anzahl der Zweier-Permutationen, um Zustand neben den identischen 1-Teilchen-Zustand zu bringen

$$a_\beta^+ |n_1 \cdots n_\beta \cdots\rangle = (-1)^{N_\beta} \sqrt{n_\beta + 1}\, |n_1 \cdots, n_\beta + 1, \cdots\rangle$$

$\in \mathcal{H}^{Fock}$

$$N_\beta = \sum_{i=1}^{\beta-1} n_i$$

<u>Fermionen</u>: $n_\beta = 0, 1$

$$\boxed{a_\beta^+ |n_1 \cdots n_\beta \cdots\rangle = (-1)^{N_\beta} \delta_{n_\beta, 0} |n_1 \cdots n_\beta + 1 \cdots\rangle}$$

Behauptung $\{a_\beta^+, a_\alpha^+\} = 0$

<u>Beweis</u>: $\beta = \alpha$: $a_\beta^+ a_\beta^+ = 0$

oBdA $\beta > \alpha$ $a_\beta^+ a_\alpha^+ |\cdots n_\alpha \cdots n_\beta \cdots\rangle = a_\beta^+ (-1)^{N_\alpha} \delta_{n_\alpha, 0} |n_1 \cdots n_\alpha + 1 \cdots n_\beta \cdots\rangle$

$$= (-1)^{N_\alpha} \delta_{n_\alpha, 0} (-1)^{N_\beta + 1} \delta_{n_\beta, 0} |\cdots n_\alpha + 1 \cdots n_\beta + 1 \cdots\rangle$$

$$a_\alpha^+ a_\beta^+ |\cdots\rangle = a_\alpha^+ (-1)^{N_\beta} \delta_{n_\beta, 0} |n_1 \cdots n_\alpha \cdots n_\beta + 1 \cdots\rangle$$

$$= (-1)^{N_\beta} (-1)^{N_\alpha} \delta_{n_\beta, 0} \delta_{n_\alpha, 0} |n_1 \cdots n_\alpha + 1 \cdots n_\beta + 1 \cdots\rangle$$

$$\Rightarrow a_\alpha^+ a_\beta^+ + a_\beta^+ a_\alpha^+ = 0 \qquad \square$$

<u>Vernichtungsop.</u> $a = (a^+)^+$

Fermionen : $a_\beta |n_1 \dots n_\beta \dots\rangle = (-1)^{N_\beta} \delta_{n_\beta,1} |n_1 \dots n_\beta - 1 \dots\rangle$

Behauptung $\{a_\alpha, a_\beta^+\} = \delta_{\alpha\beta}$

<u>Beweis</u> :

<u>$\alpha = \beta$</u> : $a_\alpha a_\alpha^+ |\dots n_\alpha \dots\rangle = a_\alpha (-1)^{N_\alpha} \delta_{n_\alpha,0} |\dots n_\alpha + 1 \dots\rangle$

$$= (-1)^{2N_\alpha} \underbrace{\delta_{n_\alpha,0}\, \delta_{n_\alpha+1,1}}_{1-n_\alpha} |\dots n_\alpha \dots\rangle$$

$$a_\alpha^+ a_\alpha |\dots n_\alpha \dots\rangle = a_\alpha^+ (-1)^{N_\alpha} \delta_{n_\alpha,1} |\dots n_\alpha - 1 \dots\rangle$$

Teilchenzahl-Operator

$$= (-1)^{2N_\alpha} \delta_{n_\alpha,1}\, \delta_{n_\alpha-1,0} |\dots n_\alpha \dots\rangle$$

$$= n_\alpha |\dots n_\alpha \dots\rangle$$

Besetzung im Zustand $\alpha$
($n_\alpha = 1$ oder $n_\alpha = 0$)

$$\Rightarrow \{a_\alpha^+, a_\alpha\} = 1 \qquad \square$$

<u>Zusammenfassung</u>

| Fermionen | Bosonen |
|---|---|
| $\{a_k^+, a_\ell^+\} = 0$ | $[a_k^+, a_\ell^+] = 0$ |
| $\{a_k, a_\ell\} = 0$ | $[a_k, a_\ell] = 0$ |
| $\{a_k, a_\ell^+\} = \delta_{k\ell}$ | $[a_k, a_k^+] = \delta_{k\ell}$ |
| $\lvert n_1 \dots n_k \dots\rangle = \prod_\beta (a_\beta^+)^{n_\beta} (-1)^{N_\beta} \lvert 0\rangle$ $(n_\beta = 0,1)$ | $\lvert n_1 \dots n_k \dots\rangle = \prod_\beta \frac{1}{\sqrt{n_\beta!}} (a_\beta^+)^{n_\beta} \lvert 0\rangle$ $(n_\beta = 0,1,2,\dots)$ |

- Eigenschaft der (Anti-)Symmetrisierung steckt in den (Anti-) Vertauschungsrelationen (einfache Algebra)

• noch zu tun: Operatoren durch $a^+_\beta$ und $a_\beta$ formulieren

(z.B. ( $\hat{N} = \sum_\beta a^+_\beta a_\beta$ Teilchenzahlop.)

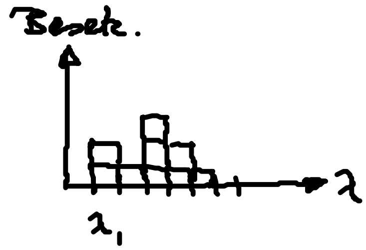
## 3.2 Operatoren in Zweiter Quantisierung

Operatoren: 1-Teilchen- u. 2-Teilchen-Operatoren

$$\hat{H} = \hat{H}_1 + \hat{H}_{12}$$

$$= \sum_{i=1}^{N} \underbrace{\hat{h}_i(\underline{r}_i)}_{\frac{\hat{p}_i^2}{2m} + V(\underline{r}_i)} + \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j=1 \\ i \neq j}}^{N} \hat{V}_{12}(\underline{r}_i, \underline{r}_j)$$

**Transformation des 1-Teilchen-Op.**




Ziel $\sum_{i=1}^{N} \longrightarrow \sum_\lambda n_\lambda$

$\sum_{i=1}^{N}$: Teilchen-Nr.

$\sum_\lambda$: Quantenzahlen (1-Teilchen-Zust.)

$$\hat{h}(\underline{r}_i)\varphi_\lambda(\underline{r}_i) = \underbrace{\langle \underline{r}_i | \hat{h} | \lambda \rangle}_{\text{Ortsdarst.}} = \sum_{\lambda'} \underbrace{\langle \underline{r}_i | \lambda' \rangle}_{\varphi_{\lambda'}(\underline{r}_i)} \langle \lambda' | \hat{h} | \lambda \rangle$$

Basis im 1-Teilchen-Hilbertraum

$$\underbrace{\hat{H}|n_1 \dots n_\lambda \dots\rangle}_{\in \mathcal{H}^{\text{Fock}}} = \sum_{i=1}^{N} \frac{1}{\sqrt{N!\, n_1!\, n_2! \dots}} \sum_\wp \hat{P}_{(\wp)} \left( |\alpha\rangle_1 \dots h(\underline{r}_i)|\lambda\rangle_i \dots \right)$$

$$= \sum_{i=1}^{N} \sum_{\lambda'} \frac{\langle \lambda' | \hat{h} | \lambda \rangle}{\sqrt{N!\, n_1!\, n_2! \dots}} \sum_\wp \hat{P}_{(\wp)} \left( |\alpha\rangle_1 \dots |\lambda'\rangle_i \dots \right)$$

$\sum_{\lambda'}$: $1 = \sum_{\lambda'} |\lambda'\rangle\langle\lambda'|$ eingeschoben

**Fallunterscheidung**

$\lambda' = \lambda$: $\quad = \sum_{i=1}^{N} \langle \lambda | \hat{h} | \lambda \rangle |n_1 \dots n_\lambda \dots\rangle$

$$= \sum_\lambda n_\lambda \langle \lambda | \hat{h} | \lambda \rangle |n_1 \dots n_\lambda \dots\rangle$$

(Summand kommt $n_\lambda$-mal unverändert vor)