English Summary:

2.3 Hartree-Fock approximation

N interacting electrons: self-consistent mean-field approximation

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

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

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

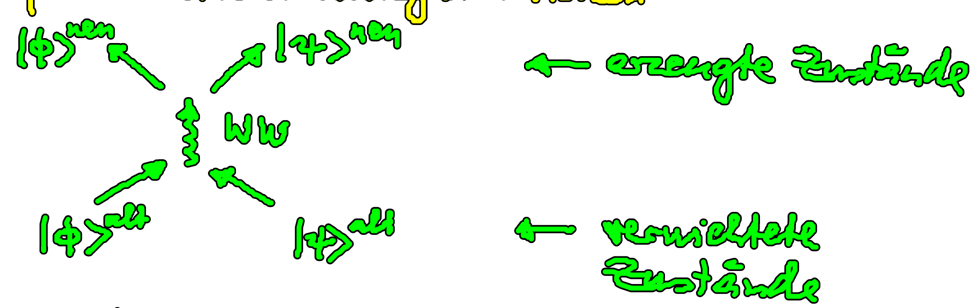
exchange charge density (nonlocal) $\rho_i^{HF}(\underline{r},\underline{r}') = -e \sum_j \frac{\tilde{\rho}_i(\underline{r},\underline{r}')\tilde{\rho}_j(\underline{r}',\underline{r})}{|\varphi_i(\underline{r})|^2}$, $\tilde{\rho}_i(\underline{r},\underline{r}') = \varphi_i^*(\underline{r})\varphi_i(\underline{r}')$

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



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

Wirkung auf antisymm. Vielteilchenzustand

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

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

- Neue Wellenfkt. in Produktzustand vereinbarungsgemäß an 1. Stelle

Es gilt $a_k^+ a_l^+ |\varphi_1^1 .. \varphi_N^N\rangle^- = \sqrt{N+1}\sqrt{N+2}\,|\varphi_k \varphi_l \varphi_1^1 \cdots \varphi_N^N\rangle^-$

$$a_l^+ a_k^+ |\varphi_1^1 \cdots \varphi_N^N\rangle^- = -a_k^+ a_l^+ |\varphi_1^1 \cdots \varphi_N^N\rangle^-$$

Antisymmetrie-Eigenschaft

$$\boxed{\begin{array}{l} \{a_k^+, a_l^+\} = 0 \quad \text{Antikommutator} \\ |\varphi_1 \cdots \varphi_N\rangle^- = \frac{1}{\sqrt{N!}}\, a_1^+ a_2^+ \cdots a_N^+ |0\rangle \end{array}}$$

Vakuumzustand

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

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

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

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

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

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

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

1-Teilchen-Zustand
n_λ gibt an, wie oft φ_λ 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_β = Anzahl der Zweier-Permutationen, um Zustand neben den identischen 1-Teilchen-Zustand zu bringen

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

$\in \mathcal{H}_{\text{Fock}}$

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

Fermionen: $n_\beta = 0, 1$

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

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

Beweis: $\beta = \alpha$: $a_\beta^+ a_\beta^+ = 0$

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

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

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

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

$\Rightarrow a^+_\alpha a^+_\beta + a^+_\beta a^+_\alpha = 0$ □

Vernichtungsop. $a = (a^+)^+$

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

Beweis:

$\alpha = \beta$: $a_\alpha a^+_\alpha |\dots n_\alpha \dots\rangle = a_\alpha (-1)^{N_\alpha}\delta_{n_\alpha,0}\,|\dots n_\alpha + 1 \dots\rangle$

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

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

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

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

Teilchenzahl-Operator

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

$\Rightarrow \{a^+_\alpha, a_\alpha\} = 1$ □

Zusammenfassung

Fermionen	Bosonen
$\{a^+_k, a^+_l\} = 0$	$[a^+_k, a^+_l] = 0$
$\{a_k, a_l\} = 0$	$[a_k, a_l] = 0$
$\{a_k, a^+_l\} = \delta_{kl}$	$[a_k, a^+_k] = \delta_{kl}$
$\lvert n_1 \dots n_k \dots\rangle = \prod_\beta (a^+_\beta)^{n_\beta}(-1)^{N_\beta}\lvert 0\rangle$ ($n_\beta = 0,1$)	$\lvert n_1 \dots n_k \dots\rangle = \prod_\beta \frac{1}{\sqrt{n_\beta!}}(a^+_\beta)^{n_\beta}\lvert 0\rangle$ ($n_\beta = 0,1,2,\dots$)

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

• noch zu tun: Operatoren durch a_β^+ und a_β formulieren

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

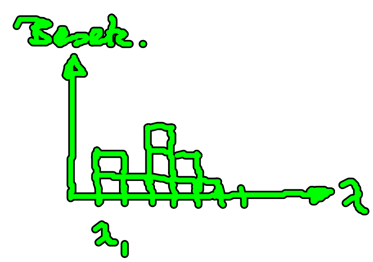
3.2 Operatoren in Zweiter Quantisierung

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

$$\hat H = \hat H_1 + \hat H_{12}$$
$$= \sum_{i=1}^N \hat h_i(\underline r_i) + \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j=1\\ i\neq j}}^N \hat V_{12}(\underline r_i, \underline r_j)$$

$$\hat h_i = \frac{\hat p_i^2}{2m} + V(\underline r_i)$$

Transformation des 1-Teilchen-Op.



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

$\uparrow$ Teilchen-Nr. $\quad$ $\uparrow$ 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

$$\underbrace{\hat H |n_1 \dots n_\lambda \dots\rangle}_{\in \mathcal{H}^{\text{Fock}}} = \sum_{i=1}^N \frac{1}{\sqrt{N!\, n_1!\, n_2! \dots}} \sum_\wp \hat P_{(\wp)} \left(|\lambda_1\rangle_1 \dots \hat h(\underline r_i)|\lambda\rangle_i \dots \right)$$

$$= \sum_{i=1}^N \sum_{\lambda'} \frac{\langle \lambda' | \hat h | \lambda \rangle}{\sqrt{N!\, n_1!\, n_2! \dots}} \sum_\wp \hat P_{(\wp)} \left(|\lambda_1\rangle_1 \dots |\lambda'\rangle_i \dots \right)$$

$\uparrow$ $1 = \sum_{\lambda'} |\lambda'\rangle\langle\lambda'|$ 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_λ-mal unverändert vor)