

Wk. Hartree-Gleichungen: (Start: Produktansatz für Gesamtwellenfunktion) / Näherannahme: Einzelteilchenansatz

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V_i(r_i) + V_{\text{eff}}^i(r_i) \right] \psi_i(r_i) = \lambda_i \psi_i(r_i)$$

Effektives
Einzelteilchenproblem!

$$V_{\text{eff}}^i(r_i) = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{j \neq i} \int d\mathbf{r}_j \frac{|\psi_j(r_j)|^2}{|r_i - r_j|}$$

effektives Coulombpotential,
das von den anderen
Teilchen herrührt

Hartree-Fock-Verfahren

Teilchenunterschied: (anti-)symmetrische Vielteilchenzustände : Hüllteilchen : Fermionen

$$|\Phi_N^{(-)}\rangle = \frac{1}{\sqrt{N!}} \int_N^{(-)} |\phi_{\alpha_1}^{(-)} \dots \phi_{\alpha_N}^{(-)}\rangle = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot \end{vmatrix}$$

skalar determiniert

Zu betrachten: $\langle \hat{H}_{\text{full}} \rangle_{\Phi} = \langle \Phi_N^{(-)} | \hat{H}_{\text{full}} | \Phi_N^{(-)} \rangle$

$$\hat{H}_{\text{full}} = \sum_i \hat{H}^{(i)} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} U(r_i - r_j)$$

Entwicklungsansätze:

$$\sum_i \langle \Phi_N^{(-)} | \hat{H}^{(i)} | \Phi_N^{(-)} \rangle = \dots = N! \sum_i \langle \phi_{\alpha_i}^{(-)} | \hat{H}^{(i)} | \phi_{\alpha_i}^{(-)} \rangle$$

Summe über alle
Teilchen

$$= \dots = \sum_{\alpha=1}^N \langle \phi_{\alpha}^{(-)} | \hat{H}^{(1)} | \phi_{\alpha}^{(-)} \rangle \quad (\otimes)$$

Summe über alle möglichen Zustände von einem Teilchen,
z.B. Teilchen 1

(liegt daran, dass Teilchen identisch sind!)

Explizit für $N=2$

$$|\Phi^{(-)}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\phi_{\alpha_1}^{(1)}\rangle |\phi_{\alpha_2}^{(2)}\rangle - |\phi_{\alpha_1}^{(2)}\rangle |\phi_{\alpha_2}^{(1)}\rangle)$$

$$\langle \Phi^{(-)} | \hat{H}^{(1)} | \Phi^{(-)} \rangle$$

$$= \frac{1}{2} \langle \phi_{\alpha_1}^{(1)} | \langle \phi_{\alpha_2}^{(2)} | \hat{H}^{(1)} | \phi_{\alpha_1}^{(1)} \rangle | \phi_{\alpha_2}^{(2)} \rangle \} \frac{1}{2} \langle \phi_{\alpha_1}^{(1)} | \hat{H}^{(1)} | \phi_{\alpha_1}^{(1)} \rangle$$

$$- \frac{1}{2} \langle \phi_{\alpha_1}^{(1)} | \langle \phi_{\alpha_2}^{(2)} | \hat{H}^{(1)} | \phi_{\alpha_1}^{(2)} \rangle | \phi_{\alpha_2}^{(1)} \rangle \} \text{ Null wg. } \langle \phi_{\alpha_2}^{(2)} | \phi_{\alpha_1}^{(2)} \rangle = 0$$

$$- \frac{1}{2} \langle \phi_{\alpha_1}^{(2)} | \langle \phi_{\alpha_2}^{(1)} | \hat{H}^{(1)} | \phi_{\alpha_1}^{(1)} \rangle | \phi_{\alpha_2}^{(2)} \rangle \} \text{ Null wg. } \quad \text{''}$$

$$+ \frac{1}{2} \langle \phi_{\alpha_1}^{(2)} | \langle \phi_{\alpha_2}^{(1)} | \hat{H}^{(1)} | \phi_{\alpha_1}^{(2)} \rangle | \phi_{\alpha_2}^{(1)} \rangle \} \frac{1}{2} \langle \phi_{\alpha_2}^{(1)} | \hat{H}^{(1)} | \phi_{\alpha_2}^{(1)} \rangle$$

$$= \frac{1}{2} \sum_{\alpha} \langle \phi_{\alpha}^{(1)} | \hat{H}^{(1)} | \phi_{\alpha}^{(1)} \rangle$$

Entwicklungsansätze
sind orthogonal;
 $\hat{H}^{(1)}$ wirkt nur auf
Teilchen 1!

Für $H^{(2)}$ bzw. Teilchen 2 kommt genau dasselbe heraus, da z und 1 identisch! ^{Tabelle}

$\Rightarrow (*)$

Berechnung Zweiteilchenbeiträge

$$\langle \Phi_N^{(-)} | \frac{1}{Z} \sum_{i \neq j} \hat{H}^{(ij)} | \Phi_N^{(-)} \rangle$$

Summen über Tabelle

$$\text{mit } \hat{H}^{(ij)} = U(|\alpha_i - \alpha_j\rangle) = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{|\alpha_i - \alpha_j|}$$

$$= \dots = \frac{1}{Z} \sum_k \sum_{l \neq k} \left(\langle \Phi_{\alpha k}^{(1)} | \langle \Phi_{\alpha l}^{(2)} | \hat{H}^{(12)} | \Phi_{\alpha k}^{(1)} \rangle | \Phi_{\alpha l}^{(2)} \rangle \right)$$

Summen über Quantenzahlen

$$- \langle \Phi_{\alpha k}^{(1)} | \langle \Phi_{\alpha l}^{(2)} | \hat{H}^{(12)} | \Phi_{\alpha k}^{(2)} \rangle | \Phi_{\alpha l}^{(1)} \rangle$$

\uparrow
siehe z.B. Nohrig (S/2)
Schwatzel

hier Vertauschung der Teilchenindizes (im Vergleich zum ersten Term!).
Das kommt aus der ~~ist~~ Antisymmetrisierung!

Der ganze 2. Term in (----) ist eine Folge der Tatsache, dass wir keine reine Produktzustände, sondern antisymmetr. Zustände verwenden!

Weitere Auswertung: Ortsdarstellung (alternativ: z. Quantisierung \rightarrow später)

Wir benutzen für die Einteilchenzustände Produkte aus Orts- und Spinwellenfunktion

(d.h. mit vertauschbaren Spin-Basis-WF!)

Notation (s. Nohrig)

$$\alpha \rightarrow \psi, \sigma_\psi$$

(siehe von Quantenzahl) für Ortswellenfunktion

Kronecker-Delta

$$\langle \underline{n} m_s | \Phi_{\underline{\alpha}} \rangle = \phi_{\psi, \sigma_\psi}(\underline{r}) \delta_{\sigma_\psi, m_s} \quad \text{mit } m_s = \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$$

\uparrow \downarrow

$$\sum_{m_s} \int d\underline{r} |\underline{n} m_s\rangle \langle \underline{n} m_s| = 1$$

$$\text{und } \langle \underline{n} | \Phi_{\psi, \sigma_\psi} \rangle = \phi_{\psi, \sigma_\psi}(\underline{r})$$

Einheitsbeiträge:

$$\sum_k \langle \phi_{\alpha k}^{(+)} | \hat{H}^{(+)} | \phi_{\alpha k}^{(+)} \rangle = \sum_{k, \sigma_k} \int d\mathbf{r} \phi_{k, \sigma_k}^*(\mathbf{r}) \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(\mathbf{r}) \right) \phi_{k, \sigma_k}(\mathbf{r})$$

Summe über alle Quantenzahlen

↑ einschränkt

extremes Potential

Summe über 2 Zustände möglicherweise des Spins

Zweitordnungsbeiträge

$$\langle \phi_N^{(-)} | \hat{H}^{(+)} | \phi_N^{(-)} \rangle = \dots = \frac{1}{2} \sum_{\substack{k \neq l \\ \sigma_k, \sigma_l}} \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' \left[\phi_{k, \sigma_k}^*(\mathbf{r}) \phi_{l, \sigma_l}^*(\mathbf{r}') \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \phi_{k, \sigma_k}(\mathbf{r}) \phi_{l, \sigma_l}(\mathbf{r}') \right. \\ \left. - \int_{\sigma_k, \sigma_l} \phi_{k, \sigma_k}^*(\mathbf{r}) \phi_{l, \sigma_l}^*(\mathbf{r}') \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \phi_{k, \sigma_k}(\mathbf{r}') \phi_{l, \sigma_l}(\mathbf{r}) \right]$$

Kreuzterme

Der 2. Beitrag ist offensichtlich nur dann ungleich Null, wenn $\sigma_k = \sigma_l$
 $\hat{=}$ Spins parallel!

Kann aus der Summation über m_s, m_s' nach Einschieben des \uparrow in die 2. Zeile abgelesen werden.

$$\sum_{m_s} \sum_{m_s'} \phi_{k, \sigma_k}^* \delta_{\sigma_k, m_s} \phi_{l, \sigma_l}^* \delta_{\sigma_l, m_s'} \phi_{k, \sigma_k} \delta_{\sigma_k, m_s} \phi_{l, \sigma_l} \delta_{\sigma_l, m_s}$$

Drei Summen sind nur ungleich Null für $\sigma_k = \sigma_l$!

Damit stellt der Energieerwartungswert $\langle \phi_N^{(-)} | \hat{H}_{\text{Full}} | \phi_N^{(-)} \rangle$

Job: Variation (\rightarrow Extremalisierung) unter der Nebenbedingung, dass Zustände normiert!

$$\delta \left(\langle \hat{H}_{\text{Full}} \rangle_{\phi} - \sum_{k \in G} \lambda_{k, \sigma} \left(\int d\mathbf{r} \phi_{k, \sigma}^*(\mathbf{r}) \phi_{k, \sigma}(\mathbf{r}) \right) - 1 \right) = 0$$

Bemerkung: Man darf noch eine unitäre Transformation darauf machen, dass $\lambda_{k, \sigma} \xrightarrow{U} \lambda_{k, \sigma} \delta_{k, l}$

(d.h. auch Zustände werden linear unabhängig!)

Das liefert schliesslich dann die Hartree-Fock-Gleichung

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(r) + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{\substack{l, \sigma' \\ (\neq \kappa\sigma)}} \int d\underline{r}' \frac{|\phi_{l\sigma'}(\underline{r}')|^2}{|\underline{r}-\underline{r}'|} - A_{\kappa\sigma} \right) \phi_{\kappa\sigma}(r) = \epsilon_{\kappa\sigma} \phi_{\kappa\sigma}(r)$$

z.B. Kumpotential, Gitterpotential

"Coulombterm"

(⇒ Coulombpotential, das von den anderen Teilchen herrührt (von den anderen Zuständen)

Enthalten-Wellenfunkt.
Enthalten-energie

Genau denselbe Term tritt bei Hartree-Näherung auf!

Neu: $A_{\kappa\sigma} = \sum_{l \neq \kappa} \int d\underline{r}' \frac{1}{|\underline{r}-\underline{r}'|} \frac{\phi_{l\sigma}^*(\underline{r}') \phi_{\kappa\sigma}(\underline{r}') \phi_{l\sigma}(\underline{r}')}{\phi_{\kappa\sigma}(\underline{r})}$

"Austauschterm"

- Nicht lokal in $\underline{r}, \underline{r}'$
- Wird ausschließlich von Elektronen beaufschlagt, deren Spins parallel zu dem des betrachteten Elektrons sind!

($A_{\kappa\sigma}$ enthält keine Summe über σ !)

Praktische

Folgerung: Die zu $A_{\kappa\sigma}$ beitragenden Elektronen (deren Spins parallel ist) müssen dann einander ausweichen (Pauli-Prinzip)!

→ Verringerung der Coulomb-Repulsion

→ Effektive "Anziehung" im Vergleich zu dem Fall, dass $A_{\kappa\sigma}$ nicht da ist

Austauschterm wird besonders groß, wenn sehr viele Elektronen parallele Spins haben!

→ Grundlage des Ferromagnetismus!

II.4. Zweite Quantisierung

Motivation:

Beschreibung von Vielteilchensystemen durch (anti-)symmetrisierte Zustände (und Summen darüber) ist etwas mühselig!

1) Besetzungszahl Darstellung

Idee: Bei fest vorgegebener, diskreter, Einheitsnormbasis $|\phi_i\rangle$ ist der (anti-)symmetrisierte N -Teilchenzustand vollständig durch die Angabe von Besetzungszahlen bestimmt.

n_{α_i} $\hat{=}$ Häufigkeit, mit der der Zustand $|\phi_i\rangle$ im betrachteten N -Teilchensystem vorkommt ($\hat{=}$ Zahl der (identischen) Teilchen im Zustand α_i)

Es gilt:

Fermionen (sie "leben" in $\mathbb{R}_{(F)}$):

$$\boxed{n_{\alpha_i} = 0, 1} \quad \text{Pauli-Prinzip}$$

Bosonen: (sie "leben" in $\mathbb{R}_{(B)}$).

$$\boxed{n_{\alpha_i} = 0, 1, \dots, N}$$

$$\text{und } \sum_{\alpha_i} n_{\alpha_i} = N$$

Summe über alle möglichen Quantenzahlen

Man definiert drei sogenannte "Fock-Zustände"

$$|n_{\alpha_1} n_{\alpha_2} \dots n_{\alpha_i} \dots n_{\alpha_j} \dots\rangle^{(\pm)}$$

+ : Bosonen
- : Fermionen