

课堂练习

练习1：基于电子密度的定义 $\begin{cases} \hat{\rho}(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N \delta(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}) \\ \rho(\mathbf{r}) = \langle \Psi | \hat{\rho}(\mathbf{r}) | \Psi \rangle \end{cases}$ ，推导出行列式波函数所对应的电子密度表达式

解：如果 $|\Psi\rangle$ 是行列式波函数，根据Slater-Condon规则，有：

$$\rho(\mathbf{r}) = \langle \Psi | \hat{\rho}(\mathbf{r}) | \Psi \rangle = \langle \Psi | \sum_{i=1}^N \delta(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}) | \Psi \rangle = \sum_{i=1}^N \int \psi_i(\mathbf{r}_i) \psi_i^*(\mathbf{r}_i) \delta(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}) d\mathbf{r}_i = \sum_{i=1}^N \psi_i(\mathbf{r}) \psi_i^*(\mathbf{r})$$

练习2：用场算符如何表示电子密度？换言之，密度算符的二次量子化表示是什么？

解：对于一般的单体算符，其二次量子化表示为（记场算符为 $\begin{cases} \hat{\psi}(\mathbf{x}) = \sum_i \chi(\mathbf{x}) \hat{a}_i \\ \hat{\psi}^\dagger(\mathbf{x}) = \sum_i \chi^*(\mathbf{x}) \hat{a}_i^\dagger \end{cases}$ ）

$$\hat{O}_1 = \sum_{i,j} \langle i | \hat{O}_1 | j \rangle \hat{a}_i^\dagger \hat{a}_j = \sum_{i,j} \int \chi_i^*(\mathbf{x}) \hat{O}_1(\mathbf{x}) \chi_j(\mathbf{x}) d\mathbf{x} \hat{a}_i^\dagger \hat{a}_j = \int \hat{\psi}^\dagger(\mathbf{x}) \hat{O}_1(\mathbf{x}) \hat{\psi}(\mathbf{x}) d\mathbf{x}$$

因此密度算符的二次量子化表示为

$$\hat{\rho}(\mathbf{x}) = \int \hat{\psi}^\dagger(\mathbf{x}') \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}') \hat{\psi}(\mathbf{x}') d\mathbf{x}' = \hat{\psi}^\dagger(\mathbf{x}) \hat{\psi}(\mathbf{x})$$

特别的，若不涉及自旋轨道，则密度算符的二次量子化表示为 $\hat{\rho}(\mathbf{r}) = \hat{\psi}^\dagger(\mathbf{r}) \hat{\psi}(\mathbf{r})$

练习3：在Hohenberg-Kohn第一定理的推导中，设存在两个不同外场 $v^{(1)}(\mathbf{r})$ 和 $v^{(2)}(\mathbf{r})$ （即满足 $v^{(1)}(\mathbf{r}) \neq v^{(2)}(\mathbf{r}) + \text{const}$ ），证明对应的基态波函数满足 $\Psi^{(1)} \neq \Psi^{(2)}$

证明：将不同外场下的哈密顿算符表示出来，得 $\hat{H}^{(1)} = \hat{T} + \hat{V}^{(1)}(\mathbf{r}) + \hat{W}$ ， $\hat{H}^{(2)} = \hat{T} + \hat{V}^{(2)}(\mathbf{r}) + \hat{W}$ ，其中 \hat{T} 为动能算符， $\hat{V}^{(1)}(\mathbf{r})$ 和 $\hat{V}^{(2)}(\mathbf{r})$ 为不同的外场势能算符， \hat{W} 为双电子算符。

假设在不同外场下，仍然有相同的基态波函数，我们有 $\hat{H}^{(1)}|\Psi\rangle = E^{(1)}|\Psi\rangle$ ， $\hat{H}^{(2)}|\Psi\rangle = E^{(2)}|\Psi\rangle$ ，两式相减有：

$$(\hat{H}^{(1)} - \hat{H}^{(2)})|\Psi\rangle = [\hat{V}^{(1)}(\mathbf{r}) - \hat{V}^{(2)}(\mathbf{r})]|\Psi\rangle = (E^{(1)} - E^{(2)})|\Psi\rangle$$

若采用二次量子化表象，则 $\hat{V}^{(1)}(\mathbf{r}) = \int \psi^\dagger(\mathbf{r}) v^{(1)}(\mathbf{r}) \psi(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$ ， $\hat{V}^{(2)}(\mathbf{r}) = \int \psi^\dagger(\mathbf{r}) v^{(2)}(\mathbf{r}) \psi(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$ ，而在一次量子化表象下， $(\mathbf{r}_1, s_1, \mathbf{r}_2, s_2, \dots, \mathbf{r}_N, s_N | \Phi) = \Phi(\mathbf{r}_1, s_1, \mathbf{r}_2, s_2, \dots, \mathbf{r}_N, s_N)$ ，

$\psi^\dagger(\mathbf{r}) \psi(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N \delta(\mathbf{r}_i - \mathbf{r})$ ，因此左乘 $(\mathbf{r}_1, s_1, \mathbf{r}_2, s_2, \dots, \mathbf{r}_N, s_N |$ ，得（此处利用波函数不为零的性质）

$$\begin{aligned}
& (\mathbf{r}_1, s_1, \mathbf{r}_2, s_2, \dots, \mathbf{r}_N, s_N | [\hat{V}^{(1)}(\mathbf{r}) - \hat{V}^{(2)}(\mathbf{r})] | \Psi \rangle = (\mathbf{r}_1, s_1, \mathbf{r}_2, s_2, \dots, \mathbf{r}_N, s_N | (E^{(1)} - E^{(2)}) | \Psi \rangle \\
\Rightarrow & \int [v^{(1)}(\mathbf{r}) - v^{(2)}(\mathbf{r})] \sum_{i=1}^N \delta(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}) \Psi(\mathbf{r}_1, s_1, \mathbf{r}_2, s_2, \dots, \mathbf{r}_N, s_N) d\mathbf{r} = (E^{(1)} - E^{(2)}) \Psi(\mathbf{r}_1, s_1, \mathbf{r}_2, s_2, \dots, \mathbf{r}_N, s_N) \\
\Rightarrow & \sum_{i=1}^N [v^{(1)}(\mathbf{r}_i) - v^{(2)}(\mathbf{r}_i)] \Psi(\mathbf{r}_1, s_1, \mathbf{r}_2, s_2, \dots, \mathbf{r}_N, s_N) = (E^{(1)} - E^{(2)}) \Psi(\mathbf{r}_1, s_1, \mathbf{r}_2, s_2, \dots, \mathbf{r}_N, s_N) \\
\Rightarrow & \sum_{i=1}^N [v^{(1)}(\mathbf{r}_i) - v^{(2)}(\mathbf{r}_i)] = E^{(1)} - E^{(2)} = \text{const}
\end{aligned}$$

这与题设矛盾，因此不同外场下的基态波函数不同，证毕

练习4：Levy限制性搜索中的 Ψ_ρ 与HK第二定理证明过程中引入的 Ψ_ρ 有什么差别？

解：