Blatt 5: Lösungen

18. Januar 2016

1 The He-Atom

$$H = H_1 + H_2 + W_{12} \tag{1.1}$$

$H1$ und H_2 sind die Hamiltonien der Elektronen, W_{12} ist der Austauschterm

1.1 a)

1) Wenn $\Phi_1 \neq \Phi_2$, dann gilt

$$\Psi_A(r_2, r_1) \neq \pm\Psi_A(r_1, r_2) \tag{1.2}$$

Das ergibt keinen Sinn für Partikel des gleichen Typus.

2) Das bedeutet, dass $\Psi_B(r_2, r_1) = -\Psi_B(r_1, r_2)$ womit wir es mit **Fermionen** zu tun haben.

3) Das bedeutet Nichtunterscheidbarkeit zwischen den Wellenfunktionen mit $\Psi_B(r_2, r_1) = -\Psi_B(r_1, r_2)$ und es handelt sich um **Bosonen**.

1.2 b)

i)

$$E_A(\Phi_1, \Phi_2) = \langle\Phi_1\Phi_2| H_1\mathbb{1} + \mathbb{1}H_2 + W_{12} |\Phi_1\Phi_2\rangle \tag{1.3}$$

$$= \langle\Phi_1| H_1 |\Phi_1\rangle + \langle\Phi_2| H_2 |Phi_2\rangle + \langle\Phi_1\Phi_2| W_12 |\Phi_1\Phi_2\rangle \tag{1.4}$$

ii)

$$2E_B(\Phi_1, \Phi_2) = \langle\Phi_1 \mid \Phi_1\rangle \langle\Phi_2| H_1 |\Phi_2\rangle - \langle\Phi_1 \mid \Phi_2\rangle \langle\Phi_2| H_1 |\Phi_1\rangle \tag{1.5}$$

$$- \langle\Phi_2 \mid \Phi_1\rangle \langle\Phi_1| H_1 |\Phi_2\rangle + \langle\Phi_2 \mid \Phi_2\rangle \langle\Phi_1| H_1 |\Phi_1\rangle \tag{1.6}$$

$$+ [1 \leftrightarrow 2] \tag{1.7}$$

$$+ \langle\Phi_1\Phi_2| W_{12} |\Phi_1\Phi_2\rangle + \langle\Phi_2\Phi_1| W_{12} |\Phi_2\Phi_1\rangle \tag{1.8}$$

$$- \langle\Phi_1\Phi_2| W_{12} |\Phi_2\Phi_1\rangle - \langle\Phi_2\Phi_1| W_{12} |\Phi_1\Phi_2\rangle \tag{1.9}$$

Mit $\langle\Phi_1\Phi_2| = \langle\Phi_2\Phi_1|\,\hat{P}_{12}$, weil $H_1 = H_2$, folgt

$$2E_B = 2\left[\langle\Phi_2|\,H_2\,|\Phi_2\rangle + \langle\Phi_1|\,H_1\,|\Phi_1\rangle\right] + \langle\Phi_1\Phi_2|\,W_{12}\,|\Phi_1\Phi_2\rangle - \langle\Phi_1\Phi_2|\,W_{12}\,|\Phi_2\Phi_1\rangle \quad (1.10)$$

1.3 c)

Mit dem Variationsprinzip

$$L = E_{A/B} + \sum_{i,j}\left(\langle\Phi_i\,|\,\Phi_j\rangle - \delta_{ij}\right)\epsilon_{ij} \quad (1.11)$$

gilt es, die optimalen Zustände zu finden
i)

$$\delta E_A = \langle\delta\Phi_1|\,H_1\,|\Phi_1\rangle + \langle\delta\Phi_2|\,H_1\,|\Phi_2\rangle + \langle\delta\Phi_1\Phi_2|\,W_{12}\,|\Phi_1\Phi_2\rangle + \langle\Phi_1\delta\Phi_2|\,W_{12}\,|\Phi_1\Phi_2\rangle + C.C. + O\left(\delta\Phi_i^2\right) \quad (1.12)$$

Optimierung mit dem Variationsprinzip: $\delta L = 0$

$$H_1\,|\Phi_1\rangle + \langle\Phi_2|\,W_{12}\,|\Phi_1\Phi_2\rangle = \epsilon_{11}\,|\Phi_1\rangle + \epsilon 12\,|\Phi_2\rangle \quad (1.13)$$
$$H_2\,|\Phi_2\rangle + \langle\Phi_1|\,W_{12}\,|\Phi_2\Phi_1\rangle = \epsilon_{22}\,|\Phi_2\rangle + \epsilon 21\,|\Phi_1\rangle \quad (1.14)$$

ii)

$$H_1\,|\Phi_1\rangle + \langle\Phi_2|\,W_{12}\,|\Phi_1\Phi_2\rangle - \langle\Phi_2|\,W_{12}\,|\Phi_2\Phi_1\rangle = \epsilon_{11}\,|\Phi_1\rangle + \epsilon 12\,|\Phi_2\rangle \quad (1.15)$$
$$H_2\,|\Phi_2\rangle + \langle\Phi_1|\,W_{12}\,|\Phi_2\Phi_1\rangle - \langle\Phi_1|\,W_{12}\,|\Phi_1\Phi_2\rangle = \epsilon_{22}\,|\Phi_2\rangle + \epsilon 21\,|\Phi_1\rangle \quad (1.16)$$

1.4 d)

Es gibt 4 Spin-Konfigurationen

$$|\uparrow\uparrow\rangle \quad (1.17)$$
$$|\downarrow\downarrow\rangle \quad (1.18)$$
$$\frac{1}{\sqrt{2}}\left(|\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow + \uparrow\rangle\right) \quad (1.19)$$
$$\frac{1}{\sqrt{2}}\left(|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow + \uparrow\rangle\right) \quad (1.20)$$

In den ersten 3 Fällen muss dadurch die Ortsfunktion antisymmetrisch sein, also handelt es sich um Fermionen. Der letzte Fall ist ein Boson

2 the Hartree-Fock energy functional

2.1 a)

$$\langle\Psi_0|\,\hat{O}_1\,|\Psi_1\rangle = \sqrt{N!}\sum_{i=1}^{N}\langle\Psi_0|\,\hat{h}_i\,|\chi_1...\chi_N\rangle \tag{2.1}$$

$$= \sum_{i=1}^{N}\sum_{p}(-1)^{sign(P)}\langle\chi_{p_1}...\chi_{p_n}|\,\hat{h}_i\,|\chi_1...\chi_N\rangle \tag{2.2}$$

Mit $\langle\chi_{p_1}...\chi_{p_n}|\,\hat{h}_i\,|\chi_1...\chi_N\rangle = \langle\chi_{p_i}|\,\hat{h}_i\,|\chi_i\rangle \prod_{j\neq i}\left\langle\chi_{p_j}\,\middle|\,\chi_j\right\rangle$ folgt

$$\langle\Psi_0|\,\hat{O}_1\,|\Psi_1\rangle = (-1)^{sign(id)}\sum_{i=1}^{N}\langle\chi_i|\,\hat{h}\,|\chi_i\rangle \tag{2.3}$$

2.2 b)

$$\hat{O}_2 = \frac{1}{2}\sum_{i\neq j}\frac{e^2}{|r_i - r_j|} = \frac{1}{2}\sum_{i\neq j}\hat{V}_{ij} \tag{2.4}$$

$$\langle\Psi_0|\,\hat{O}_2\,|\Psi_0\rangle = \frac{1}{2}\sum_{i\neq j}\sum_{p}(-1)^{sign(p)}\left\langle\chi_{p_i}\chi_{p_j}\right|V_{ij}\,|\chi_i\chi_j\rangle\prod_{k\neq i,j}\langle\chi_{p_k}\,|\,\chi_k\rangle \tag{2.5}$$

Es tragen nur Summenelemente bei für $P \in [id, \pi_{ij}]$. Damit reduziert sich die Summe auf

$$\langle\Psi_0|\,\hat{O}_2\,|\Psi_0\rangle = \frac{1}{2}\sum_{i\neq j}\left[(-1)^{sign(id)}\langle\chi_i\chi_j|\,V_{ij}\,|\chi_i\chi_j\rangle + (-1)^{sign(\pi_{ij})}\langle\chi_j\chi_i|\,V_{ij}\,|\chi_i\chi_j\rangle\right] \tag{2.6}$$

Somit fassen wir zusammen

$$\langle\Psi_0|\,\hat{O}_2\,|\Psi_0\rangle = \frac{1}{2}\sum_{i\neq j}\left[\langle\chi_i\chi_j|\,V_{12}\,|\chi_i\chi_j\rangle - \langle\chi_i\chi_j|\,V_{12}\,|\chi_i\chi_j\rangle\right] = \frac{1}{2}\sum_{i\neq j}\left([\chi_i\chi_i|\chi_j\chi_j] - [\chi_j\chi_i|\chi_i\chi_j]\right) \tag{2.7}$$

2.3 c)

Wurde nicht gemacht. Es müssen nur die Terme zusammengefasst werden

3 Derivation of the Hartree-Fock equations

3.1 a)

Nicht gemacht

3.2 b)

Nicht gemacht

3.3 c)

$$L = E_0 - \sum_{a,b=1}^{N} \epsilon_{ba} \left(\langle \chi_a \mid \chi_b \rangle - \delta_{ab} \right) \tag{3.1}$$

$$= E_0 - T \tag{3.2}$$

$$\delta L = \delta E_0 - \delta T \tag{3.3}$$

$$\tag{3.4}$$

Nun wollen wir mit dem Variationsprinzip die Energie bestimmen

$$\delta E_0 = \sum_{a=1}^{N} \left(\langle \delta\chi_a | \, \hat{h} \, | \delta\chi_b \rangle \right) \tag{3.5}$$

$$+\frac{1}{2} \sum_{a,b} \left([\delta\chi_a \chi_a | \chi_b \chi_b] + [\chi_a \chi_a | \delta\chi_b \chi_b] + [\chi_a \delta\chi_a | \chi_b \chi_b] + [\chi_a \chi_a | \chi_b \delta\chi_b] \right) \tag{3.6}$$

$$-\frac{1}{2} \sum_{a,b} \left([\delta\chi_a \chi_b | \chi_b \chi_a] + [\chi_a \chi_b | \delta\chi_b \chi_a] + [\chi_a \delta\chi_b | \chi_b \chi_a] + [\chi_a \chi_b | \chi_b \delta\chi_a] \right) \tag{3.7}$$

Nun der kinetische Teil

$$\delta T = \sum_{a,b} \epsilon_{ba} \left(\langle \delta\chi_a \mid \chi_b \rangle + \langle \chi_b \mid \delta\chi_a \rangle \right) \tag{3.8}$$

$$= \sum_{a,b} \epsilon_{ba} \left(\langle \delta\chi_a \mid \chi_b \rangle + c.c. \right) \tag{3.9}$$

Mit $[\chi_a \chi_b | \chi_c \chi_d] = [\chi_b \chi_a | \chi_d \chi_c]$ können wir nun dem ersten Term kürzen und bestimmen δL:

$$\delta L = \sum_{a=1}^{N} \langle \delta\chi_a | \hat{h} | \chi_a \rangle \tag{3.10}$$

$$+ \sum_{a,b}^{N} \left([\delta\chi_a \chi_a | \chi_b \chi_b] - [\delta\chi_a \chi_b | \chi_b \chi_a] \right) \tag{3.11}$$

$$- \sum_{a,b} \epsilon_{ba} \left[\langle \delta\chi_a \mid \chi_b \rangle + c.c. \right] \tag{3.12}$$

3.4 d)

Um die optimalen χ zu finden, setzen wir $\delta L = 0$ und wechseln in die Integralform

$$0 = \sum_{a=1}^{N} \int dx_1 \; \delta\chi_a^* (x_1) \left[h\chi_a (x_1) + \sum_{b=1}^{N} (J_b - K_b) \chi_a (x_1) - \sum_{b=1}^{N} \epsilon_{ba} \chi_b (x_1) \right] + c.c. \tag{3.13}$$

$$\Rightarrow h\chi_a + \sum_{l} (J_l - K_l) \chi_a = \sum_{b} \epsilon_{ba} \chi_b \tag{3.14}$$

Diese Gleichung ist identisch zu der Hartree-Fock Gleichung aus der Vorlesung.

4 Canonical Hartree-Fock equations

$$\left| \chi_a' \right\rangle = \sum_{b} U_{ab} \left| \chi_b \right\rangle \tag{4.1}$$

4.1 a)

$$\left| \Psi' \right\rangle = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} |\chi_1'\rangle^1 & ... & |\chi_1'\rangle^N \\ ... & & ... \\ |\chi_N'\rangle^1 & ... & |\chi_N'\rangle^N \end{vmatrix} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \left| \begin{pmatrix} U_{11} & ... & U_{1N} \\ ... & & ... \\ U_{N1} & ... & U_{NN} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} |\chi_1\rangle^1 & ... & |\chi_1\rangle^N \\ ... & & ... \\ |\chi_N\rangle^1 & ... & |\chi_N\rangle^N \end{pmatrix} \right| \tag{4.2}$$

Oder auch: $|\Psi'\rangle = |U||\Psi|$
Mit $1 = det\,(\mathbb{1}) = det\left(UU^\dagger\right)$ und weil U hermitisch ist, gilt:
$|det\,(U)\,|^2$.

Keine Ahnung, was er hier macht, die Aufgabe ist es aber nicht