Systémy několika identických částic – fyzika

identické částice → všechny vlastnosti stejné
- Hamiltonián symetrický vůči záměně $i \leftrightarrow j$

např.: $$H = \frac{p_1^2}{2m} + \frac{p_2^2}{2m} + V_{int}(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|) + V_{ext}(\vec{r}_1) + V_{ext}(\vec{r}_2)$$

v QM hlubší důsledky než v klas. Např. částice nelze identifikovat podle trajektorie.

<u>nerozlišitelnost</u>: žádným měřením nelze rozhodnout o kterou částici jde

<u>výměnná (permutační) symetrie</u>

operace symetrie – záměna $i \leftrightarrow j$ → unitární operátor

permutační operátor P_{ij}

Př: dvě částice $\mathcal{H} = \mathcal{H}_1 \otimes \mathcal{H}_2$

nerozlišitelnost ... izomorfie $\mathcal{H}_1 \equiv \mathcal{H}_2 \equiv \mathcal{H}$

nechť: částice 1 je ve stavu $|\alpha\rangle \in \mathcal{H}$
částice 2 ve stavu $|\beta\rangle \in \mathcal{H}$ ... $|\psi\rangle = |\alpha\rangle|\beta\rangle$

def: $P_{12}|\alpha\rangle|\beta\rangle = |\beta\rangle|\alpha\rangle$

podob. na složené stavy $P_{12} \sum_{\alpha\beta} c_{\alpha\beta}|\alpha\rangle|\beta\rangle = \sum_{\alpha\beta} c_{\alpha\beta}|\beta\rangle|\alpha\rangle = \sum_{\alpha\beta} c_{\beta\alpha}|\alpha\rangle|\beta\rangle$

x-reprezentace:
$$P_{12}\int \psi(x_1,x_2)\,|x_1\rangle|x_2\rangle\, dx_1 dx_2 = \int \psi(x_1,x_2)\,|x_2\rangle|x_1\rangle\, dx_1 dx_2$$
... přeznačení integ. prom. $x_1 \leftrightarrow x_2$ $= \int \psi(x_2,x_1)\,|x_1\rangle|x_2\rangle\, dx_1 dx_2$

tj. $P_{12}\,\psi(x_1,x_2) = \psi(x_2,x_1)$

<u>vl. vektory P_{12}</u>: $P_{12}^2 = I$ ⟹ $\lambda = \pm 1$ ... vl. č.

$\lambda = 1$ ... $\psi(x_1,x_2) = \psi(x_2,x_1)$ ... symetrie $c_{\alpha\beta} = c_{\beta\alpha}$

$\lambda = -1$ ... $\psi(x_1,x_2) = -\psi(x_2,x_1)$ ... antisymetrie $c_{\alpha\beta} = -c_{\beta\alpha}$

symetrie H: $P_{12} H P_{12} = H$ tj. $[P_{12}, H] = 0$ ... společné vl. v.
tj. ∀ vl. stav H lze volit buď sym. nebo antisym.
(nemusí být degenerace)

<u>více částic</u>: problém $[P_{12}, P_{23}] \neq 0$ atd. $\left(\begin{array}{l} P_{12}P_{23}|123\rangle = |312\rangle \\ P_{23}P_{12}|123\rangle = |231\rangle \end{array}\right)$

... nelze volit společnou úplnou množinu ~~vektorů~~ vl. vektorů, ale invariantní podprostory:

PŘ: invariantní podprostory pro 3 částice:

- totál. symetrický (1D) / antisymetrický

$$\frac{1}{\sqrt{6}}\{|\alpha\beta\gamma\rangle+|\beta\gamma\alpha\rangle+|\gamma\alpha\beta\rangle\pm|\gamma\beta\alpha\rangle\pm|\beta\alpha\gamma\rangle\pm|\alpha\gamma\beta\rangle\} \qquad P_\psi(\pm)$$

- 2D: $$\frac{1}{\sqrt{12}}\{2|\alpha\beta\gamma\rangle+2|\beta\alpha\gamma\rangle-|\alpha\gamma\beta\rangle-|\gamma\alpha\beta\rangle-|\beta\gamma\alpha\rangle-|\gamma\beta\alpha\rangle\} \qquad P_{12}(+)$$

$$\frac{1}{2}\{\ 0 \quad 0 \quad +|\alpha\gamma\beta\rangle-|\gamma\alpha\beta\rangle+|\beta\gamma\alpha\rangle-|\gamma\beta\alpha\rangle\} \qquad P_{12}(-)$$

- 2D: $$\frac{1}{\sqrt{12}}\{2|\alpha\beta\gamma\rangle-2|\beta\alpha\gamma\rangle+|\alpha\gamma\beta\rangle-|\gamma\alpha\beta\rangle+|\gamma\beta\alpha\rangle-|\beta\gamma\alpha\rangle\} \qquad P_{12}(-)$$

$$\frac{1}{2}\{\ 0 \quad 0 \quad + \quad + \quad - \quad - \quad\} \qquad P_{12}(+)$$

Permutační operátory míchají vektory z invar. prostoru jen mezi sebou navíc + komutují s H → vl. v. H lze konstr. z vl. podprostorů
navíc čas. vývoj ponechává vl. podprostory

naštěstí: uvidíme, že jen tot. sym. / tot. antisym. ~~po~~ jsou povolený

~~Nerozlišitelnost~~: Ostatní pozorovatelné: (příklad: pozitronium e^-e^+, H invar. $e^+\leftrightarrow e^-$, ale rozliš.)

nerozlišitelnost → žádné měření nerozliší $|\psi\rangle$ a $P_{ij}|\psi\rangle$

tj $\langle\psi|P_{ij}AP_{ij}|\psi\rangle=\langle\psi|A|\psi\rangle \quad \forall|\psi\rangle \Rightarrow [A,P_{ij}]=0$

→ + pozorovatelné jsou invar. vůči permutacím

vlastní podprostory se nemíchají!

např: $P_{ij}|s\rangle=|s\rangle \quad P_{ij}|a\rangle=-|a\rangle \Rightarrow \langle s|A|a\rangle=-\langle s|A|a\rangle=0$

tj pro $|\psi\rangle=\alpha|s\rangle+\beta|a\rangle$ je $\langle\psi|A|\psi\rangle=|\alpha|^2\langle s|A|s\rangle+|\beta|^2\langle a|A|a\rangle$

→ interference není pozorovatelná ... superselekční pravidlo
(výběrová prav. jen pro H; proto super)

Symetrizační postulát:

~~Ve~~ V přírodě nastává jen jeden z těchto případů:

(a) částice má celočíselný spin a její mnohočásticové stavy jsou totálně symetrické ... BOSON .. Bose-Einstein statistika

(b) částice má poločíselný spin a její mnohočásticové stavy jsou totálně antisymetrické ... FERMION .. Fermi-Dirac st.

Důsledek: Pauliho vylučovací princip:

~~každé~~ dva nerozlišitelné fermiony nemohou být ve stejném stavu.

Příklad: dvouelektronové systémy

Předp. že $[H, S] = 0$ kde $S = S_1 + S_2$ je celkový spin

Potom vl. stavy H separované: $|\psi\rangle = |\phi\rangle |\chi\rangle$ ← spin část.

↑ prostor. část.

kde $|\chi\rangle$ lze volit jako vl. stav S^2, S_z tj. (viz skládání m. hybn.)

$$|\chi\rangle = \begin{cases} S = 1: & |{+}{+}\rangle \\ & \frac{1}{\sqrt{2}}(|{+}{-}\rangle + |{-}{+}\rangle) \\ & |{-}{-}\rangle \\ S = 0 & \frac{1}{\sqrt{2}}(|{+}{-}\rangle - |{-}{+}\rangle) \end{cases}$$

"triplet" ... symetrický $P_{12}|\chi\rangle = |\chi\rangle$, $|\chi\rangle = |1m\rangle$

... "singlet" .. antisym. $P_{12}|\chi\rangle = -|\chi\rangle$

- triplet je symetrický neboť ~~...~~ $S_\pm = S_{1\pm} + S_{2\pm}$ komutují s P_{12} a stav $|{+}{+}\rangle$ je symetrický.
- permutační operátor lze faktorizovat $P_{12} = P_{12}^{(x)} P_{12}^{(S)}$, kde spinová část $P_{12}^{(S)} = \frac{1}{2}\left(I + \frac{4}{\hbar^2}\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2\right)$ neboť vl. č. $S_1 \cdot S_2 = \begin{cases} \frac{\hbar^2}{4} & \text{triplet} \\ -\frac{3}{4}\hbar^2 & \text{singlet} \end{cases}$

$$P_{12}|\phi\rangle|\chi\rangle = P_{12}^{(x)}|\phi\rangle \, P_{12}^{(S)}|\chi\rangle$$

$|\psi\rangle$ musí být totálně antisym $\Rightarrow$ $\begin{cases} |\phi\rangle \text{ sym. pro singlet} \\ |\phi\rangle \text{ antisym pro triplet} \end{cases}$

Důsledky: dva atomy A e^- $x_1 \in \Omega_A$ B e^- $x_2 \in \Omega_B$

vln. fce atomu A: $\phi_A(\vec{x}_1)$ vl. fce atomu B: $\phi_B(\vec{x}_2)$

vln. fce složeného systému: $\phi(x_1, x_2) = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[\phi_A(x_1)\phi_B(x_2) \pm \phi_A(x_2)\phi_B(x_1)\right]$

pro singlet / triplet.

... MRZUTÉ! ... atom v laboratoři je promíchaný s atomem na měsíci!?

naštěstí není pozorovatelné důsl. pokud $\Omega_A \cap \Omega_B = \emptyset$

Např: hustota pravd. nalezení e^- v A a druhého v B: $x_1 \in \Omega_A$, $x_2 \in \Omega_B$

$$p(x_1, x_2) = \frac{1}{2}\Big\{|\phi_A(x_1)|^2 \cdot |\phi_B(x_2)|^2 + |\phi_A(x_2)|^2 \cdot |\phi_B(x_1)|^2$$
$$\pm 2\,\mathrm{Re}\,\phi_A(x_1)\phi_B(x_2)\phi_A^*(x_2)\phi_B^*(x_1)\Big\}$$

↑ výměnný člen ... udělá pro $x_1 = x_2$

hustotu $\begin{cases} 0 & \text{pro Fermiony} \\ 2\times \text{větší} & \text{pro Bosony} \end{cases}$

ale pro $x_1 \in \Omega_A$, $x_2 \in \Omega_B$ zbude jen $p_A \cdot p_B$

Atom Helia

$$H = \frac{p_1^2}{2m} + \frac{p_2^2}{2m} - \frac{Ze^2}{r_1} - \frac{Ze^2}{r_2} + \frac{e^2}{r_{12}}$$

řešení jako atom vodíku, ale $Z = 1 \to Z = 2$

0.- přiblížení zanedbáme $\bar{e}-\bar{e}$ interakci:

+ pro singlet
− pro triplet

$$\phi(\vec{x}_1,\vec{x}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[\psi_{nlm}(\vec{x}_1)\,\psi_{n'l'm'}(\vec{x}_2) \pm \psi_{nlm}(\vec{x}_2)\,\psi_{n'l'm'}(\vec{x}_1)\right]$$

speciálně základní stav $n=n'=1,\ l=l'=0,\ m=m'=0$ ... dovoleno jen +

$$\phi_0(\vec{x}_1,\vec{x}_2) = \frac{Z^3}{\pi a_0^2}\, e^{-Z(r_1+r_2)/a_0}\cdot \chi_{singlet}$$

$\frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle)$

$$E_0 = 2\times\left(-\frac{4e^2}{2a_0}\right) = -8\cdot\frac{e^2}{2a_0}$$

$\sim 108.84\,\mathrm{eV}$

- poruchová teorie ... 1. korekce:

$$\Delta_{(1s)^2} = \left\langle \frac{e^2}{r_{12}}\right\rangle_{\phi_0} = \iint \frac{Z^6}{\pi^2 a_0^6}\, e^{-2Z(r_1+r_2)/a_0}\,\frac{e^2}{r_{12}}\, d^3x_1\, d^3x_2$$

+ použití multipól. rozvoje: $\frac{1}{r_{12}} = \sum_{lm} \frac{4\pi}{2l+1}\frac{r_<^l}{r_>^{l+1}}\, Y^*_{lm}\left(\frac{x_1}{r_1}\right) Y_{lm}\left(\frac{x_2}{r_2}\right)$

+ $\int d\Omega_{x_1}\, Y_{lm}\left(\frac{x_1}{r_1}\right) \sim \delta_{l0}\delta_{m0}$ – zruší sumu

ve vzorku je třeba rozložit $\int_0^\infty\int_0^\infty dr_1\, dr_2$ na $\int_0^\infty\left[\int_0^{r_1} + \int_{r_1}^\infty\right]$

$$\ldots\ \Delta E = \frac{5}{2}\left(\frac{e^2}{2a_0}\right) \quad\ldots\quad E = \left(-8+\frac{5}{2}\right)\left(\frac{e^2}{2a_0}\right) \doteq -74.8\,\mathrm{eV}$$

- Variační metoda:

nejjednodušší vzít stejnou funkci, ale proměnné Z' (screening)

tj. $\phi_v(\vec{x}_1,\vec{x}_2) = \frac{Z'^3}{\pi a_0^3}\, e^{-Z_{eff}(r_1+r_2)/a_0}$

výpočet $E(Z') = \langle H\rangle_{\phi_v}$ probíhá jako

$$E(Z') = \langle T_0\rangle + \langle V_0\rangle + \left\langle\frac{e^2}{r_{12}}\right\rangle = \left(2\frac{Z'^2}{2} - 2ZZ' + \frac{5}{8}Z'\right)\left(\frac{e^2}{a_0}\right)$$

$\to$ minimum $Z' = 2 - \frac{5}{16} \longrightarrow E = -77.5\,\mathrm{eV}$

$E_{exp} \doteq -78.8\,\mathrm{eV}$

Excit. stavy: $n'l'm' + (1,0,0)$

$$E = E_{100} + E_{nlm} + \Delta E$$

v 1. řádu: $\Delta E = \left\langle\frac{e^2}{r_{12}}\right\rangle = I \pm J$

přímá interakce $I = \int d^3x_1 \int d^3x_2\, |\psi_{100}(x_1)|^2\, |\psi_{nlm}(x_2)|^2\, \frac{e^2}{r_{12}}$

výměnný integrál $J = \int d^3x_1\, d^3x_2\, \psi^*_{100}(\vec{x}_1)\,\psi^*_{nlm}(\vec{x}_2)\,\frac{e^2}{r_{12}}\,\psi_{100}(\vec{x}_2)\,\psi_{nlm}(\vec{x}_1)$

(single center)

Systémy identických částic – rozvinutí formalismu

(Literatura: Formánek, Ballentine)

opakování: (shrnutí)
- permutační (výměnná) symetrie
- rozpad $\forall$ vl. podprostorů podle IR permutační grupy
- symetrizační postulát $\to$ jen totálně symetrická / antisymetrická 1-D reprezentace se realisuje v přír.

závěr: $\mathcal{H} = \mathcal{H}_1 \otimes \mathcal{H}_2 \otimes \dots \otimes \mathcal{H}_N$ není správným stav. prostorem pro systém ident. částic, ale jen jeho podprostor $\mathcal{H}_S$ / $\mathcal{H}_A$

dva způsoby popisu … Ⓐ uvnitř $\mathcal{H}$ jako podprostor
Ⓑ elegantní formalismus Fockova prostoru

Ⓐ Pro popis stavů používáme jen totálně symetrické (bosony) / totálně antisymetrické (fermiony) funkce z $\mathcal{H}$

Popis měření … operátory na $\mathcal{H}$, ale správná veličina $[A, P_{ij}] = 0 \quad \forall i,j$

popis vektorů z $\mathcal{H}_S / \mathcal{H}_A$

… úplná množina pozorovatelných na $\mathcal{H}_1 \equiv \mathcal{H}_2 \equiv \dots \equiv \mathcal{H}_N$

$$\to \hat{C} = \sum_m c_m |m\rangle\langle m| \quad \dots \quad \hat{C}|m\rangle = c_m |m\rangle$$

stavy z $\mathcal{H}$ … $|m_1 m_2 \dots m_N\rangle \equiv |m_1\rangle \otimes |m_2\rangle \otimes \dots \otimes |m_N\rangle$

permutace $p = \begin{pmatrix} 1 & 2 & \dots & n \\ p_1 & p_2 & \dots & p_n \end{pmatrix}$ … operátor $\hat{P}_p |m_1 \dots m_N\rangle = |m_{p_1} \dots m_{p_N}\rangle$

(dosud jsme měli jen P_{ij} … $\begin{pmatrix} 1 & 2 & \dots & i & \dots & j & \dots & n \\ 1 & 2 & \dots & j & \dots & i & \dots & n \end{pmatrix} \equiv p_{ij}$)

totálně sym./antisym. vektory $\hat{P}_p |\psi\rangle = \pm |\psi\rangle$ pro každé permutace

Projektory na $\mathcal{H}_S / \mathcal{H}_A$:

$$\hat{S} = \frac{1}{N!} \sum_p \hat{P}_p$$

$$\hat{A} = \frac{1}{N!} \sum_p (-1)^p \hat{P}_p \qquad (-1)^p \dots \text{znaménko permutace}$$

DK že projektory … $\forall$ permutace lze složit z transpozic $\to \hat{P}_p = \hat{P}_{ij} \dots \hat{P}_{i'j'}$

pro P_{ij} víme … $P_{ij}^2 = I \qquad P_{ij}^+ = P_{ij} \Rightarrow S^+ = S \; ; \; A^+ = A$
(suma probíhá přes p^{-1})

+ platí $\hat{P}_{jk} \hat{S} = \hat{S} \hat{P}_{jk} = \hat{S}$ (suma přes $p_{jk} p$ … probíhá $\forall$ permutace)
$\hat{P}_{jk} \hat{A} = \hat{A} \hat{P}_{jk} = -\hat{A}$

$\Rightarrow$ 1) $P_{jk} |\phi\rangle = +|\phi\rangle$ pro $|\phi\rangle = S|\psi\rangle$
$= -|\phi\rangle$ … $|\phi\rangle = A|\psi\rangle$

2) $\hat{S}^2 = \frac{1}{N!} \sum_p \hat{P} \hat{S} = \frac{1}{N!} N! \hat{S}$

$\hat{A}^2 = \frac{1}{N!} \sum_p (-1)^p P \hat{A} = \frac{1}{N!} N! (-1)^{2p} \hat{A}$

působení v x-reprezentaci .. $|\psi\rangle = |\phi_1\rangle|\phi_2\rangle \dots |\phi_N\rangle$

$$\rightarrow \psi(x_1 \dots x_N) = \langle x_1 \dots x_N|\psi\rangle = \phi_1(x_1)\dots\phi_N(x_N)$$

<u>Slaterův determinant:</u> 1) $\hat{P}\psi = \phi_1(x_{p_1})\dots\phi_N(x_{p_N})$

2) $$\mathcal{N}\cdot\hat{A}\psi = \mathcal{N}\cdot\hat{A}\,\phi_1(x_1)\dots\phi_N(x_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}}\begin{vmatrix} \phi_1(x_1) & \phi_1(x_2) & \dots & \phi_1(x_N) \\ \phi_2(x_1) & \vdots & & \vdots \\ \vdots & & & \\ \phi_N(x_1) & \phi_N(x_2) & \dots & \phi_N(x_N)\end{vmatrix}$$

normalizační koef $\sqrt{N!}$

<u>Reprezentace obsazovacích čísel</u>

problém ... konstrukce báze $S|m_1 m_2 \dots m_N\rangle$ ... $\mathcal{H} \to \mathcal{H}_S$

při rozkládání v bázích $c_{m_1} \dots c_{m_N}$ operátoru $\hat{C}$

dostanu vektory ~~...~~ víckrát

např. $S|m_1 \dots m_i \dots m_j \dots m_N\rangle = S|m_1 \dots m_j \dots m_i \dots m_N\rangle$

$S|m_1 \dots m_N\rangle$ lze jednoznačně charakterizovat tzv. obsaz. čísly

$N_1, N_2, \dots \quad N_1 + N_2 + \dots = N$ ... N_i udává kolikrát se vyskytuje v $|m_1 \dots m_N\rangle$ číslo m_i tj hodnota c_{m_i}

... kolik částic má je ve stavu $|m_i\rangle$ ...

tj def $|N_1 N_2 \dots\rangle = \mathcal{N}\,\hat{S}|m_1 \dots m_N\rangle$, kde číslo m_i se vyskytuje N_{m_i} krát

např. $|10201\dots\rangle = \mathcal{N}\,\hat{S}|1\,3\,3\,5\rangle$ + rozvést ... několik 1. stavů v obou značeních

normalizační koeficient $\mathcal{N}$? ... $\mathcal{N} = \sqrt{\frac{N!}{N_1!N_2!\dots}}$

<u>DK:</u> $\hat{S}|m_1 \dots m_N\rangle = \left(\frac{N!}{N_1!N_2!\dots}\text{ nove. DG členy}\right) \times \left(\text{faktor } N_1!N_2!\dots\right)\cdot\frac{1}{N!}$ z def $\hat{S}$

$$\Rightarrow \mathcal{N} = \sqrt{\frac{N_1!N_2!\dots}{N!}\cdot\frac{N!}{N_1!N_2!\dots}} =$$

relace úplnosti na $\mathcal{H}_S$ ... $I(=\hat{S}) = \sum_{N_1 N_2 \dots} |N_1 N_2 \dots\rangle\langle N_1 N_2 \dots|$, $\sum N_k = N$

Fermiony ... jediný rozdíl že $N_i \in \{0,1\}$ jinak $\hat{A}|m_1 \dots m_N\rangle = 0$

$$\Rightarrow |N_1 N_2 \dots\rangle = \sqrt{N!}\,A|m_1 \dots m_N\rangle$$

---

pozn: relace úplnosti na $\mathcal{H}$: $\sum_{m_1 m_2 \dots m_N} |m_1 m_2 \dots m_N\rangle\langle m_1 \dots m_N| = 1_{\mathcal{H}}$ $\quad A(\cdot)A$

$$\sum_{m_1 \dots m_N} \underbrace{A|m_1 \dots m_N\rangle}_{\frac{1}{\sqrt{N!}}|N_1 N_2 \dots\rangle}\langle m_1 \dots m_N|A = A = 1_{\mathcal{H}_A}$$

$\sum_{N_1 N_2 \dots}$ ale každý člen je tam $N! \times$

$$N!\sum_{N_1 N_2 \dots}\left(\frac{1}{\sqrt{N!}}\right)^2 |N_1 N_2 \dots\rangle\langle N_1 N_2 \dots| = 1_{\mathcal{H}_A}$$

podob. $\mathcal{H}_S$

Operátory ve Fokově (Fockově) prostoru:

pozn: Владимир Александрович Фок

přepis do češtiny ? FOK / FOCK ?

Google (2011):
Hartree-Fock .. cca 500 000
Hartree-Fok .. cca 500
Hartrre-Fork ... cca 3000

Def: $\mathcal{H}_F \equiv \bigoplus_{N=0}^{\infty} \mathcal{H}_S^{(N)}$ kde $\mathcal{H}_S^{(N)}$ je tot. sym. prostor N částic

podob. $\bigoplus_{N=0}^{\infty} \mathcal{H}_A^{(N)}$ pro Fermiony

① případ Bosonů

definitoricky $\mathcal{H}_S^{(0)}$ je 1D prostor s bází $|0\rangle$ ... vakuum .. žádná částice

$\mathcal{H}_S^{(N)}$ ... tot. sym. prostor s bazí $|N_1 N_2 \dots\rangle$ $\quad N_1+N_2+\dots = N$

hodí se pro popis otevřených systémů nebo kreaci/anihilaci částic, ale výhody i pro fixní N ... algebraická struktura

N_i ... shodné spektrum jako nezáv. harm. osc.

Def: kreační operátor $\hat{a}_m^+$ částice ve stavu $|m\rangle$

(nezapomínat ... záv. na bázi $\hat{C}|m\rangle = c_m|m\rangle$)

↳ operátor na $\mathcal{H}_F$ $\quad a_m^+ : \mathcal{H}_S^{(N)} \to \mathcal{H}_S^{(N+1)}$

$$a_m^+ |N_1 \dots N_m \dots\rangle = \sqrt{N_m+1}\,|N_1 \dots N_m+1 \dots\rangle$$ ... přidá částici do stavu $|m\rangle$

vlastnosti: • $a_m |N_1 \dots N_m \dots\rangle = \sqrt{N_m}\,|N_1 \dots N_m-1 \dots\rangle$ .. anihilační operátor

speciálně $a_m|0\rangle = 0$

DK: $\langle N_1' \dots N_m' | a_m^+ | N_1 \dots N_m \dots\rangle = \langle N_1 \dots N_m \dots | a_m | N_1' \dots N_m' \dots\rangle^*$

• $$|N_1, N_2 \dots\rangle = \frac{1}{\sqrt{N_1!}}(a_1^+)^{N_1} \frac{1}{\sqrt{N_2!}}(a_2^+)^{N_2} \dots |0\rangle$$

neboli $$S|m_1\rangle \dots |m_N\rangle = \frac{1}{\sqrt{N!}} a_{m_1}^+ \dots a_{m_N}^+ |0\rangle \left(= \sqrt{\frac{N_1! N_2! \dots}{N!}}\,|N_1 N_2 \dots\rangle \right)$$

• $[a_i^+, a_j^+] = [a_i, a_j] = 0 \qquad [a_i, a_j^+] = \delta_{ij}$

DK: ↑ je vidět z def. $\quad$ rovnou z def. pro $i=j$:

$a_i a_i^+ |N_1 \dots N_i \dots\rangle = (N_i+1)|N_1 \dots N_i \dots\rangle$

$a_i^+ a_i |N_1 \dots N_i \dots\rangle = N_i |N_1 \dots N_i \dots\rangle$ $\quad \forall N_1, N_2 \dots$

• operátor počtu částic ve stavu i: $\hat{N}_i = a_i^+ a_i$

• operátor celk. počtu částic .. $\hat{N} = \sum_i \hat{N}_i$

Změna baze: $\hat{C}|n\rangle = c_n|n\rangle \longrightarrow \hat{B}|b{:}n\rangle = b_n|b{:}n\rangle$

kreační operátory $|c{:}n\rangle = \hat{a}^+_n(c)|0\rangle \qquad |b{:}n\rangle = \hat{a}^+_n(b)|0\rangle$

transformace baze $|b{:}n\rangle = \sum_m |c{:}m\rangle\underbrace{\langle c{:}m|b{:}n\rangle}_{\text{koef rozvoje}}$

$$\Rightarrow \left.\begin{aligned} \hat{a}^+_n(b) &= \sum_m \hat{a}^+_m(c)\langle c{:}m|b{:}n\rangle \\ \hat{a}_n(b) &= \sum_m \hat{a}_m(c)\langle b{:}n|c{:}m\rangle \end{aligned}\right\} \rightarrow [\hat{a}_m(b), \hat{a}^+_n(b)] = \delta_{mn}$$

díky unitaritě $\langle c{:}m|b{:}n\rangle$

spojitá baze: $\langle x|n\rangle = \phi_n(x)$ ... def kreač. oper $\psi^+(x)|0\rangle = |x\rangle$

$$\Rightarrow \left.\begin{aligned} \hat{\psi}^+(x) &= \sum_n \hat{a}^+_n \langle n|x\rangle = \sum_n \phi_n(x)^* \hat{a}^+_n \\ \hat{\psi}(x) &= \sum_n \phi_n(x)\hat{a}_n \end{aligned}\right\} \text{"field operators"}$$

Podobně lze zahrnout spin $\hat{\psi}^+_m(x)|0\rangle = |x\rangle|s,m\rangle$

operátor hustoty počtu částic v místě x : $\hat{N}(x) = \hat{\psi}^+(x)\hat{\psi}(x)$

Vyjádření operátorů:

"Jednočásticový operátor" na $\mathcal{H} = \mathcal{H}_1 \otimes \dots \otimes \mathcal{H}_N$

příklad $\hat{C} = \sum_{i=1}^N \hat{c}^{(i)}$ kde $\hat{c}^{(i)} \equiv \underset{1}{\hat{1}} \otimes \dots \otimes \underset{i}{\hat{c}} \otimes \dots \underset{N}{\hat{1}}$

~~nemá~~ ~~ptát~~ nemá smysl se ptát jaké $\hat{c}$ naměřím na částici 1,

(nerozlišitelnost)

ale jen

$$\hat{C}|n_1\rangle|n_2\rangle\dots|n_N\rangle = (\underbrace{c_{n_1} + c_{n_2} + \dots + c_{n_N}}_{\text{hodnota } c_{n_i} \text{ je zde } N_{n_i} \text{ krát}})|n_1\rangle\dots|n_N\rangle$$

$$= \underbrace{(c_1N_1 + c_2N_2 + \dots)}_{}|n_1\rangle\dots|n_N\rangle$$

Symetrizace $\hat{S}|$

$[\hat{C}, \hat{S}] = 0 \rightarrow \hat{C}|N_1N_2\dots\rangle = \sum_i c_i \underbrace{\hat{a}^+_i\hat{a}_i}_{\hat{N}_i} |N_1N_2\dots\rangle$

tj $\hat{C} = \sum_i c_i \hat{a}^+_i \hat{a}_i$ + přechod k jiné bázi $\hat{a}^+_i(c) = \sum_j \hat{a}^+_j(b)\langle b{:}j|c{:}i\rangle$

$$\hat{C} = \sum_{jj'} \underbrace{\sum_i \langle b{:}j|c{:}i\rangle c_i \langle c{:}i|b{:}j'\rangle}_{\langle b{:}j|\hat{C}|b{:}j'\rangle \equiv C_{jj'}} \hat{a}^+_j \hat{a}_{j'}(b)$$

← vyjádření nezáv. na bázi

tj $\forall$ operátor $\hat{R} \equiv \sum_i \hat{r}^{(i)}$: $\boxed{\hat{R} = \sum_{nn'} \underbrace{\langle n|\hat{r}|n'\rangle}_{R_{nn'}} \hat{a}^+_n \hat{a}_{n'}}$

↑ vyjádření, které platí pro 1. část. operátor bez ohledu na počet částic tj $\hat{R} = \sum_{i=1}^N \hat{r}^{(i)}$ na $\forall\, \mathcal{H}^{(N)}_S \subset \mathcal{H}_F$

Podobně dvoučásticový operátor

$$\hat{R} \equiv \sum_{i<j} \tilde{r}^{(ij)} \quad \text{... ukážeme za chvíli pro fermiony} \quad \to \frac{1}{2}\sum_{k\ell mn} \langle k\ell|\hat{r}^{(ij)}|mn\rangle a_k^+ a_\ell^+ a_n a_m$$

② případ Fermionů

$$\mathcal{H}_F \equiv \bigoplus_{N=0}^{\infty} \mathcal{H}_A^{(N)}$$

na $\forall \mathcal{H}_A^{(N)}$ base (ortonormální) $|N_1, N_2 \dots\rangle \equiv \sqrt{N!}\,\hat{A}\,|m_1 m_2 \dots m_N\rangle$

kde $N_1 + N_2 + \dots = N$

pokud nepořadujeme → máme bázi na celém $\mathcal{H}_F$

Pauliho princip ... $N_i \in \{0, 1\}$ (jinak $\hat{A}|m_1 \dots m_N\rangle = 0$) ... pro $m_i = m_j$

Def: kreační operátor: $b_m^+ |N_1 \dots N_m \dots\rangle = \sqrt{N_m}\,|N_1 \dots N_m{+}1 \dots\rangle$? ?

→ ano, ale jen $N_m = 0$ tj $b_m^+ |N_1 \dots N_m{=}0 \dots\rangle = |N_1 \dots N_m{=}1 \dots\rangle$?

tj $\hat{A}|m_1 \dots m_N\rangle = \frac{1}{\sqrt{N!}} b_{m_1}^+ \dots b_{m_N}^+ |0\rangle$ (*)

$\hat{A}|m_1 \dots m_i \dots m_j \dots m_N\rangle = -\hat{A}|m_1 \dots m_j \dots m_i \dots m_N\rangle$

připomenutí: $\hat{P}_{ij}\hat{A} = -\hat{A}$

spec. pro dvoučást. stavy: $\frac{1}{\sqrt{2}} b_n^+ b_m^+ |0\rangle = \frac{-1}{\sqrt{2}} b_m^+ b_n^+ |0\rangle$

↑ nemůžou komutovat

• ... relace $\{b_i^+, b_j^+\} = 0$ ← automaticky dá i splnění

↓

• ... hermit. sdruž. $\{b_i, b_j\} = 0$

pozn: - relace $\{b_i^+, b_j^+\} = 0$ v sobě obsahuje $b_j^{+2} = 0$ ... tj. $N_j < 2$

- díky antikom. relaci je $b_m^+ |N_1 \dots N_m{=}0 \dots\rangle = (-1)^{N_1 + \dots N_{m-1}} |N_1 \dots N_m{=}1 \dots\rangle$ (*)

- z (*) plyne, že správně norm. vektor je prostě $b_{m_1}^+ \dots b_{m_N}^+ |0\rangle$

tj vektory ~~$\forall$ možné obsazení $m_1 \dots m_N$~~ tvoří bázi v $\mathcal{H}_F$

• ... platí antikom. relace $\{b_i, b_j^+\} = \delta_{ij}$

DK: hermit. sdruž. operátoru splní (*):

$$b_m |N_1 \dots N_m \dots\rangle = \begin{cases} 0 & \dots \text{ pro } N_m = 0 \\ (-1)^{N_1 + \dots N_{m-1}} |N_1 \dots \underbrace{N_m - 1}_{0} \dots\rangle \end{cases}$$

$$\Rightarrow \left.\begin{aligned} b_n b_m^+ &= \pm|\dots N_m{=}1 \dots N_n{=}0 \dots\rangle \text{ nebo } 0 \\ b_m^+ b_n &= \mp|\dots N_m{=}1 \dots N_n{=}0 \dots\rangle \text{ nebo } 0 \end{aligned}\right\} \{b_n, b_m^+\} = 0 \text{ pro } n \neq m$$

zvlášť $n=m$:

$$b_m b_m^+ |N_1 \dots N_m \dots\rangle = \begin{cases} 0 & \text{pro } N_m = 1 \\ \underbrace{(-1)^{2(N_1+\dots N_{m-1})}} |N_1 \dots N_m \dots\rangle & \text{pro } N = 0 \end{cases}$$

$$b_m^+ b_m |N_1 \dots N_m \dots\rangle = +1 |N_1 \dots N_m^1 \dots\rangle \quad \text{pro } N_m = 1$$

$$= 0 \quad \text{pro } N_m = 0$$

$\Rightarrow \{b_m, b_m^+\} = \delta_{mm}$

pozn: $|N_1 .. N_m \dots\rangle$ je vl. vektor $b_m b_m^+$ s vl. hodn. $1-N_m$
a vl. vektor $b_m^+ b_m$ s vl. hodn. N_m

tj. operátor počtu částic opět $\hat N = \sum_m b_m^+ b_m$

záměna baze ... projde stejně jako u bosonů: $\tilde b_{\tilde m}^+ = \sum_m b_m^+ \langle m|\tilde m\rangle$

kde 1 částic. baze $\hat c|n\rangle = c_n|n\rangle$ se nahradí $\hat{\tilde c}|\tilde n\rangle = \tilde c_n |\tilde n\rangle$

speciálně "polní operátory" $\hat\psi^+(x) = \sum_m b_m^+ \langle m|x\rangle = \sum_m b_m^+ \phi_m(x)^*$

komut. relace $\Rightarrow$ $\{\hat\psi^+(x), \hat\psi^+(x')\} = \{\hat\psi(x), \hat\psi(x')\} = 0$

$$\{\hat\psi(x), \hat\psi^+(x')\} = \delta(x-x')$$

operátory: 1-částicový $\hat R = \sum_i \hat r^{(i)} = \sum_{nn'} \underbrace{\langle n|\hat r|n'\rangle}_{R_{nn'}} \hat b_n^+ \hat b_{n'}$

specifikováno v $\mathcal{H}^{(1)}$ ... stejné $\forall\, \hat r^{(i)}$ $\longrightarrow R_{nn'}$

2. částicová interakce: např. coulomb. repulze $\sum_{i<j} \frac{e}{|r_i - r_j|}$

obecně $\hat R = \sum_{i<j} \hat r^{(ij)}$; kde $r^{(ij)}$ působí jen na částici i a j

$$\hat R |n \dots n_i \dots n_j \dots\rangle = \sum_{i<j} \langle n_i n_j | \hat r^{(ij)} | n_i n_j\rangle N_i N_j |n \dots n_i \dots n_j \dots\rangle$$

přepis do baz. obsaz. čísel (vysvětlit detailně)

$$= \sum_{k<l} \langle kl|\hat r|kl\rangle \hat N_k \hat N_l |\dots N_k \dots N_l \dots\rangle$$

$$= \frac{1}{2} \sum_{kl} \langle kl|\hat r|kl\rangle b_k^+ b_l^+ b_l b_k |\dots\rangle$$

+ záměna baze $b_k^+ = \sum_m \tilde b_m^+ \langle m|k\rangle$

$$|kl\rangle = \sum_{m_1 m_2} \langle m_1|k\rangle\langle m_2|l\rangle |m_1 m_2\rangle$$

$$\rightarrow \hat R = \frac{1}{2} \sum_{\substack{m_1 m_2 \\ m_1' m_2'}} \Big(\underbrace{\sum_{kl} \underbrace{\langle m_1|k\rangle\langle m_2|l\rangle}\, \langle kl|\hat r|kl\rangle\langle k|m_1'\rangle\langle l|m_2'\rangle}_{\langle m_1 m_2|\hat r|m_1' m_2'\rangle} \Big) \tilde b_{m_1}^+ \tilde b_{m_2}^+ \tilde b_{m_2'} \tilde b_{m_1'}$$

tj: obecně $\hat{R} = \sum_{i<j} \hat{r}^{(ij)}$

pak $\boxed{\hat{R} = \frac{1}{2} \sum_{klmn} \langle kl|\hat{r}|mn\rangle \hat{b}_k^+ \hat{b}_l^+ \hat{b}_n \hat{b}_m}$

pozn.: $\longrightarrow \quad \longrightarrow \; ; \; \longrightarrow \quad \longleftarrow$ pořadí operátorů!

Rovnice Hartree-Fock-ovy

systém N identických fermionů s Hamiltonianem

$$\hat{H} = \hat{H}_1 + \hat{H}_2 = \sum_{nm} h_{mn} b_m^+ b_n + \frac{1}{2}\sum_{klmn} v_{kl,mn} b_k^+ b_l^+ b_n b_m$$

Idea: hledání nejlepší vln. funkce ve tvaru $\underbrace{|\overset{1}{\alpha_1}\rangle|\overset{2}{\alpha_2}\rangle\dots|\overset{N}{\alpha_N}\rangle}_{|\psi\rangle}$

+ variační metoda $\longrightarrow$ Hartree

... nezávislé částice i pro interagující systém, ale vidí "střední pole"

... nepopisuje "korelace", aby j-tý elektron "věděl" kde je i-tý ... $\phi_i(x_i)$

musela by $\phi_j(x_j, x_i)$

problém ... $|\psi\rangle$ není správná fce pro fermiony, ale:

$$|\psi\rangle = \sqrt{N!}\, A |\overset{1}{\alpha_1}\rangle \dots |\overset{N}{\alpha_N}\rangle = b_{\alpha_1}^+ \dots b_{\alpha_N}^+ |0\rangle = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(x_1) & \dots & \phi_1(x_N) \\ \vdots & & \vdots \\ \phi_N(x_1) & \dots & \phi_N(x_N) \end{vmatrix}$$

tj. hledáme nejlepší $|\psi\rangle$ ve tvaru $\uparrow$ ve smyslu Ritz. var. principu.

abychom mohli užívat formalismus vybudovaný výše musí navíc

$\int \phi_n^* \, \phi_m \equiv \langle n|m\rangle = \delta_{mn}$ ... vedlejší podmínka

$\equiv \langle \phi_n|\phi_m\rangle$ ... minimalizace funkcionálu s vazbou

① Funkcionál energie

$$E[\phi_1, \phi_2, \dots] = \langle\psi|H|\psi\rangle = \sum_n \left[\langle\psi|H_1|\psi\rangle + \langle\psi|H_2|\psi\rangle\right]$$

$$\langle\psi|H_1|\psi\rangle = \langle 0|b_N \dots b_1 \left(\sum_{mn}^{\infty} h_{mn} b_m^+ b_n\right) b_1^+ \dots b_N^+ |0\rangle$$

$$= \langle 0|\sum_{m,n=0}^{N} b_m \, h_{mn} b_m^+ b_n \, b_n^+ |0\rangle$$

$$= \sum_{n=0}^{N} h_{nn} \langle 0| b_n \underbrace{b_n^+ b_n}_{N_n} b_n^+ |0\rangle = \sum_{n=0}^{N} h_{nn} \equiv \sum_n \langle\phi_n|\hat{h}|\phi_n\rangle$$

podobně $\langle\psi|H_2|\psi\rangle =$ ~~$\sum_{mn} \dots \langle 0| b b \, b_m^+ b_n^+ b_n b_m b_n^+ b_m^+ |0\rangle$~~

$$= \frac{1}{2}\sum_{klmn} v_{kl,mn} \langle 0|b_N \dots b_1 (b_k^+ b_l^+ b_n b_m) b_1^+ \dots b_N^+ |0\rangle$$

musí $n, m \in \{1, \dots N\}$

+ musí být vypárované:

$$\frac{1}{2}\sum_{klmn} v_{kl,mn} \left\{\delta_{ln}\delta_{km} + \delta_{lm}\delta_{kn}\right\} \langle 0|b_k b_l b_k^+ b_l^+ b_n b_m b_l^+ b_k^+ |0\rangle$$

a) $\langle 0| b_k b_l b_k^+ b_l^+ \underbrace{b_l b_k b_l^+ b_k^+ |0\rangle}$ =

$(\delta_{kl} - b_l^+ b_k) b_k^+ |0\rangle = \delta_{kl} b_k^+ |0\rangle - b_l^+ |0\rangle$

$\delta_{kl}|0\rangle - |0\rangle = |0\rangle(\delta_{kl} - 1)$

$= (\delta_{kl} - 1)\langle 0| b_k b_l b_k^+ b_l^+ |0\rangle = (1 - \delta_{kl})$

b) $\langle 0| b_k b_l b_k^+ b_l^+ \, b_k b_l \, b_l^+ b_k^+ |0\rangle = (\delta_{kl} - 1)$

liší se jen pořadí

tj: $\langle \psi | H_2 | \psi \rangle = \frac{1}{2} \sum_{kl} (v_{kl,kl} - v_{kl,lk})$

$= \frac{1}{2} \sum_{kl} \langle \phi_k \phi_l | \hat{v} \left(|\phi_k\rangle |\phi_l\rangle - |\phi_l\rangle |\phi_k\rangle \right)$

vedlejší podmínka $\langle \phi_k | \phi_l \rangle = \delta_{kl}$ → Lagrangeovy multiplik. ε_{kl}

→ pro minimalizace funkcionálu $E[\phi_1 \dots \phi_N] = \langle \psi | H | \psi \rangle$ za podmínky

mezivýsl. – funkcionál

→ $\delta \Big[\sum_n^N \langle \phi_n | \hat{h} | \phi_n \rangle + \frac{1}{2} \sum_{kl}^N \langle \phi_k | \langle \phi_l | \hat{v} \left(|\phi_k\rangle |\phi_l\rangle - |\phi_l\rangle |\phi_k\rangle \right)$

① ②

$- \sum_{kl}^N \varepsilon_{kl} \langle \phi_k | \phi_l \rangle \Big] = 0$

③

změna do prvního řádu při záměně $|\phi_n\rangle \to |\phi_n\rangle + |\delta\phi_n\rangle$:

① $\delta \sum_n \langle \phi_n | \hat{h} | \phi_n \rangle = \sum_n \langle \delta\phi_n | \hat{h} | \phi_n \rangle + c.c.$

② $\delta \frac{1}{2} \sum_{kl} \langle \phi_k | \langle \phi_l | \hat{v} \left(|\phi_k\rangle |\phi_l\rangle - |\phi_l\rangle |\phi_k\rangle \right) =$

$= \frac{1}{2} \sum_{kl} \langle \delta\phi_k | \langle \phi_l | \hat{v} \left(|\phi_k \phi_l\rangle - |\phi_l \phi_k\rangle \right)$

$+ \frac{1}{2} \sum_{kl} \langle \phi_k | \langle \delta\phi_l | \hat{v} \left(|\phi_k \phi_l\rangle - |\phi_l \phi_k\rangle \right) + c.c.$

+ symetrie výměna: $\langle \phi | \langle \psi | \hat{v} \hat{P}_{12} |\phi'\rangle |\psi'\rangle = \langle \phi | \langle \psi | \hat{v} |\psi'\rangle |\phi'\rangle$

$= \langle \phi | \langle \psi | \hat{P}_{12} \hat{v} |\phi'\rangle |\psi'\rangle = \langle \psi | \langle \phi | \hat{v} |\phi'\rangle |\psi'\rangle$

tj. můžu současně vyměnit bra i kety

+ přeznačení sčít. proměnné

$= \sum_{kl} \langle \delta\phi_k | \langle \phi_l | \hat{v} \left(|\phi_k\rangle |\phi_l\rangle - |\phi_l\rangle |\phi_k\rangle \right) + c.c.$

③ člen $\sum_{kl}^N \varepsilon_{kl} \langle \phi_k | \phi_l \rangle$ ... ještě máme volbu $\sum_l U_{kl} |\phi_l\rangle$ změnit

bázi, ale to nemění determinant $A|\phi_1\rangle \dots |\phi_N\rangle$

tj. ∃ báze kde → $\sum_k \epsilon_k \langle \phi_k | \phi_k \rangle$

I 13

tj $\delta \sum_k \varepsilon_k \langle\phi_k|\phi_k\rangle = \sum_k \varepsilon_k \langle\delta\phi_k|\phi_k\rangle + c.c.$

tj DOHROMADY $\delta(\dots)=0$ .. ①+②+③} ⟶

$$\boxed{\hat{h}|\phi_k\rangle + \sum_{\substack{\ell=1\\ \ell\neq k}}^{N} \langle\phi_\ell^{(2)}|\hat{v}^{(12)}\left(|\phi_k^{(1)}\rangle|\phi_\ell^{(2)}\rangle - |\phi_\ell^{(1)}\rangle|\phi_k^{(2)}\rangle\right) = \epsilon_k|\phi_k\rangle}$$

čísla označují přiřazení 2-částic. operátoru $v^{(12)}$

Rovnice Hartree–Фoka (Hartree-Fock equation)

lze interpretovat jako $\underline{\hat{H}_{HF}|\phi_k\rangle = \epsilon_k|\phi_k\rangle}$, ale lépe uvidíme ze zápisu v konkrétní bázi:

původní 1.částicová báze ... $\hat{c}|n\rangle = c_n|n\rangle$ ... kreač. oper. $\bar{b}_n^+$

nová báze v 1. částic. prostoru $\hat{H}_{HF}|\phi_k\rangle = \epsilon_k|\phi_k\rangle$... b_k^+

připomenout: H-F rovnice ... podmínka, aby $b_1^+ \dots b_N^+|0\rangle$ bylo nejlepší řešení mnohočást. S.R. ve smyslu var. principu

zápis HF rovnic v pův. bázi: $\hat{H}_1 = \sum_{nm}^{\infty} \bar{h}_{mn}\, \bar{b}_m^+ \bar{b}_n$

$$\hat{H}_2 = \sum_{mnm'n'}^{\infty} \bar{v}_{mn,m'n'}\, \bar{b}_m^+ \bar{b}_n^+ \bar{b}_{n'} \bar{b}_{m'}$$

$$|\phi_k\rangle = \sum_n^{\infty} |n\rangle\langle n|\phi_k\rangle$$

$$\Rightarrow\ H_{mn}^{(HF)} \equiv \langle m|\hat{H}_{HF}|n\rangle = \bar{h}_{mn} + \sum_{\ell=1}^{N} \sum_{n_1 n_2}^{\infty} \bar{v}_{mn_1,nn_2} \langle n_2|\phi_\ell\rangle\langle\phi_\ell|n_1\rangle$$

$$- \sum_{\ell=1}^{N} \sum_{n_1 n_2}^{\infty} \bar{v}_{mn_1,n_2 n} \langle n_2|\phi_\ell\rangle\langle\phi_\ell|n_1\rangle$$

přímá interakce

výměnná interakce

suma přes ℓ jen $\ell \neq k$

operátor 1-částicové hustoty: $\hat{\rho} = \sum_\ell |\phi_\ell\rangle\langle\phi_\ell|$

interpretace H-F rovnic: $\hat{H}_{HF}|\phi_k\rangle = \epsilon_k|\phi_k\rangle$

1-částicové energie

1-částicové vln. fce ≡ orbitaly

pozor: variační (≡ celková) energie:

... řečeno v bázi $|\phi_k\rangle$ ... $v_{k\ell,k'\ell'} = \sum \langle\phi_k|m\rangle\langle\phi_\ell|n\rangle \bar{v}_{mn,m'n'} \langle m'|\phi_{k'}\rangle\langle n'|\phi_{\ell'}\rangle$

viz. předch. str ... $E = \sum_{n=1}^{N} \epsilon_n - \frac{1}{2}\sum_{n\ell=1}^{N} (v_{n\ell,n\ell} - v_{n\ell,\ell n})$

korekce na část započtenou 2x

$\hat{H}_{HF}[\hat{\rho}]$ ... obsahuje 1 část. hamiltonián $\hat{h}$

... a střední pole skládající se z přímé a výměn. části

problém: $\hat{H}_{HF}$ závisí na $\hat{\rho} \equiv \sum_\ell |\phi_\ell\rangle\langle\phi_\ell|$, ale $|\phi_\ell\rangle$ řešením pro H_{HF}

... selfkonsistentní úloha ... iterace

startovací hodnota ... např. řešení jen pro $\hat{H}_1$

① najít ∀ $|\phi_k\rangle$, ϵ_k pro dané $H_{HF}[\rho]$ ② považovat nejnižší ϵ_k za obsazené a spočíst nové $H_{HF}[\rho]$ a pokračovat na ① dokud nekonverguje

HF-rovnice v x-reprezentaci

částice se spinem $\frac{1}{2}$ ... báze $|x\sigma\rangle$; $\sigma = \pm\frac{1}{2}$

výsledné jednočásticové stavy ... $\phi_{k\sigma}(x) \equiv \langle x\sigma|\phi_{k\sigma}\rangle$

pro jednoduchost uvažujme spin. nezáv. interakci

$$\hat{h} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + V(\hat{x}), \qquad \hat{v}^{(12)} = v(\hat{x}^{(1)} - \hat{x}^{(2)}) \quad \Rightarrow \quad \langle x|H^{(HF)}|\phi_{k\sigma}\rangle :$$

$$\Rightarrow \left[-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta_x + V(x) + \int v(x-x')\rho(x')dx'\right]\phi_{k\sigma}(x) - \sum_{l}\phi_{l\sigma}(x)\int\phi^*_{l\sigma}(x')v(x-x')\phi_{k\sigma}(x')dx' = \epsilon_k\phi_{k\sigma}(x)$$

kde $\rho(x) \equiv \sum_{l\sigma}^{N}|\phi_{l\sigma}(x)|^2$ ... jednočásticová hustota

pozn: $v_{mm_1,mm_2} \equiv \langle x\sigma|\langle x_1\sigma_1|v(\hat{x}^{(1)}-\hat{x}^{(2)})|x'\sigma'\rangle|x_2\sigma_2\rangle$
$= \delta(x-x')\delta_{\sigma\sigma'}\,\partial(x_1-x_2)\,\delta_{\sigma_1\sigma_2}$

<u>interpretace</u>:
- přímý člen má význam interakce s oblakem ostatních nacházejících se s hustotou $\rho(x)$
- výměnný člen ← přispívají jen $\phi_{l\sigma}$ se stejným spinem; člen je nelokální v x!

<u>Poznámky</u>: metody typu "meanfield" ... teorie středního pole

- stejný postup se dá uplatnit pro
  (a) rozlišitelné částice ... Hartree-ho rovnice
  – stejná rovnice, bez výměnného členu
  (b) nerozlišitelné bosony ... <u>Gross-Pitaevskii</u> rovnice
  speciálně pro základní stav obsazena jen nejnižší hladina ... $\forall N$ elektronů v jediném $\psi_0(x)$, tj. výměnný člen nepřispívá (měl by znaménko +)

$$\boxed{\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta_x + V(x)\right]\psi_0(x) + \left[\int|\psi_0(x')|^2 v(x-x')dx'\right]\psi_0(x) = \epsilon_0\psi_0(x)}$$

"nelineární Schrödingerova rovnice"

$\psi_0(x)$ ... "makroskopická vln. fce" ... $\forall N$ částic ve stejném stavu (v principu mnoho)