Wstęp do Kwantowej Teorii Wielu Ciał

Zestaw 2. Pierwsza kwantyzacja. Układy wielu ciał.

2.1. Dla układów wielu ciał funkcję falową układu wielocząstkowego można wyrazić w bazie iloczynów funkcji jednoelektronowych

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \ldots, \mathbf{r}_N) = \sum_{\nu_1, \nu_2, \ldots, \nu_N} A_{\nu_1, \nu_2, \ldots, \nu_N} \psi_{\nu_1}(\mathbf{r}_1)\psi_{\nu_2}(\mathbf{r}_2) \ldots \psi_{\nu_N}(\mathbf{r}_N). \tag{1}$$

Udowodnij, że baza ta jest ortogonalna.

2.2. Baza z zadania 2.1 nie odzwierciedla fundamentalnej cechy układu, a mianowicie faktu, że funkcja falowa układu wielociałowego powinna być symetryczna (bozony) lub antysymetryczna (fermiony) ze względu na zamianę dwóch cząstek. Dlatego wprowadza się nową bazę posiadającą ową własność. Funkcje nowej bazy powstają w wyniku działania operatora symetryzacji lub antysymetryzacji na iloczyn funkcji jednoelektronowych

$$\hat{S}_\pm \left(\prod_{i=1}^{N} \psi_{\nu_i}(\mathbf{r}_i) \right) = \frac{1}{N!} \begin{vmatrix} \psi_{\nu_1}(\mathbf{r}_1) & \psi_{\nu_1}(\mathbf{r}_2) & \ldots & \psi_{\nu_1}(\mathbf{r}_N) \\ \psi_{\nu_2}(\mathbf{r}_1) & \psi_{\nu_2}(\mathbf{r}_2) & \ldots & \psi_{\nu_2}(\mathbf{r}_N) \\ \psi_{\nu_3}(\mathbf{r}_1) & \psi_{\nu_3}(\mathbf{r}_2) & \ldots & \psi_{\nu_3}(\mathbf{r}_N) \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ \psi_{\nu_N}(\mathbf{r}_1) & \psi_{\nu_N}(\mathbf{r}_2) & \ldots & \psi_{\nu_N}(\mathbf{r}_N) \end{vmatrix}_\pm \tag{2}$$

gdzie indeks "$-$" odpowiada wyznacznikowi (fermiony), zaś "$+$" oznacza permament (bozony).

1. Wykaż, że funkcje falowe (13) stanowią zbiór funkcji ortogonalnych.
2. Funkcje dane równaniem (13) nie są unormowane. Na wykładzie udowodniono, że stała normalizacji dla fermionów wynosi $C_f = \sqrt{N!}$, a zatem dla fermionów unormowane funkcje bazowe

   $$\phi_{\nu_1, \nu_2, \ldots, \nu_N}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \ldots, \mathbf{r}_N) = \sqrt{N!}\hat{S}_- \left(\prod_{i=1}^{N} \psi_{\nu_i}(\mathbf{r}_i) \right) \tag{3}$$

   Sprawdź, czy powyższe wyrażenie jest prawdziwe dla układu $N = 3$ fermionów, obsadzających stany kwantowe indeksowane $\nu_i = \{1, 2, 3\}$.
3. Udowodnij, że stała normalizacji w przypadku bozonów

   $$C_b = \sqrt{\frac{N!}{\prod_i n_{\nu_i}!}}, \tag{4}$$

   gdzie n_{ν_i} oznacza liczbę powtórzeń stanu kwantowego o liczbie kwantowej ν_i. Następnie pokaż prawdziwość tego wzoru na przykładzie $N = 3$ cząstek zakładając, że obsadzają one stany kwantowe indeksowane liczbami kwantowymi $\nu_i = \{1, 1, 2\}$.

2.3. Rozważmy układ dwóch oddziałujących elektronów. Hamiltonian układu

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2_{\mathbf{r}_1} - \frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2_{\mathbf{r}_2} + \frac{1}{4\pi\varepsilon}\frac{e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \tag{5}$$

Proszę znaleźć wyrażenie na energię tego układu zakładając, że jego funkcja falowa dana jest wyznacznikiem Slatera.

2.4. Rozważmy układ N oddziałujących elektronów, którego Hamiltonian dany jest równaniem

$$\begin{aligned}\hat{H} &= \sum_{i=1}^{N}\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2_{\mathbf{r}_i} + V_{ext}(\mathbf{r_i})\right) + \frac{1}{2}\sum_{i,j\neq i}^{N} V(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|) \\ &= \sum_{i=1}^{N} h(\mathbf{r}_i) + \frac{1}{2}\sum_{i,j\neq i}^{N} V_{ij}.\end{aligned} \tag{6}$$

Funkcje falową powyższego układu możemy zapisać z bazie wyznaczników Slatera (metoda mieszania konfiguracji)

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \ldots, \mathbf{r}_N) = \sum_{\nu} c_\nu \phi_\nu(\mathbf{r}_1, \ldots, \mathbf{r}_N), \tag{7}$$

gdzie ν to zbiór stanów kwantowych $\nu = \{\nu_1, \ldots, \nu_N\}$, zaś

$$\phi_\nu = \phi_{\nu_1,\ldots,\nu_N}(\mathbf{r}_1, \ldots, \mathbf{r}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}}\begin{vmatrix} \psi_{\nu_1}(\mathbf{r}_1) & \psi_{\nu_1}(\mathbf{r}_2) & \ldots & \psi_{\nu_1}(\mathbf{r}_N) \\ \psi_{\nu_2}(\mathbf{r}_1) & \psi_{\nu_2}(\mathbf{r}_2) & \ldots & \psi_{\nu_2}(\mathbf{r}_N) \\ \psi_{\nu_3}(\mathbf{r}_1) & \psi_{\nu_3}(\mathbf{r}_2) & \ldots & \psi_{\nu_3}(\mathbf{r}_N) \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ \psi_{\nu_N}(\mathbf{r}_1) & \psi_{\nu_N}(\mathbf{r}_2) & \ldots & \psi_{\nu_N}(\mathbf{r}_N) \end{vmatrix}_{-}. \tag{8}$$

Wstawienie funkcji falowej (7) do Hamiltonianu (6) prowadzi do równania

$$H_{\nu,\nu'}c = Ec, \tag{9}$$

gdzie c to wektor współczynników, zaś

$$H_{\nu,\nu'} = \int d\mathbf{r}_1 \ldots d\mathbf{r}_N \, \phi^*_\nu(\mathbf{r}_1, \ldots, \mathbf{r}_N)\hat{H}\phi_{\nu'}(\mathbf{r}_1, \ldots, \mathbf{r}_N), \tag{10}$$

to elementy macierzowe Hamiltonianu $\hat{H}$ w bazie $\{\phi_\nu\}$.

Wprowadźmy oznaczenie $\phi_{\nu_i\to\nu_p}$, określające wyznacznik Slatera, w którym stan kwantowy (orbital) ν_i został zastąpiony stanem ν_p.

Dla przykładu, jeżeli

$$\phi_{\nu_1\nu_2}(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2!}} \begin{vmatrix} \psi_{\nu_1}(\mathbf{r}_1) & \psi_{\nu_1}(\mathbf{r}_2) \\ \psi_{\nu_2}(\mathbf{r}_1) & \psi_{\nu_2}(\mathbf{r}_2) \end{vmatrix}_{-}, \tag{11}$$

to

$$\phi_{\nu_2\to\nu_3}(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2!}} \begin{vmatrix} \psi_{\nu_1}(\mathbf{r}_1) & \psi_{\nu_1}(\mathbf{r}_2) \\ \psi_{\nu_3}(\mathbf{r}_1) & \psi_{\nu_3}(\mathbf{r}_2) \end{vmatrix}_{-}, \tag{12}$$

i podobnie

$$\phi_{\nu_1\to\nu_4,\nu_2\to\nu_3}(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2!}} \begin{vmatrix} \psi_{\nu_4}(\mathbf{r}_1) & \psi_{\nu_4}(\mathbf{r}_2) \\ \psi_{\nu_3}(\mathbf{r}_1) & \psi_{\nu_3}(\mathbf{r}_2) \end{vmatrix}_{-}. \tag{13}$$

Proszę wyprowadzić tzn. **reguły Slatera-Condona** zgodnie, z którymi poszczególne elementy macierzowe

$$\begin{aligned}
H_{\nu,\nu} &= \langle\phi_\nu|\hat{H}|\phi_\nu\rangle = \sum_i \int d\mathbf{r}\, \psi^*_{\nu_i}(\mathbf{r})h(\mathbf{r})\psi_{\nu_i}(\mathbf{r}) \\
&\quad + \frac{1}{2}\sum_{i,j}\int\int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2\, \psi^*_{\nu_i}(\mathbf{r}_1)\psi^*_{\nu_j}(\mathbf{r}_2)V_{12}(1-P_{12})\psi_{\nu_j}(\mathbf{r}_2)\psi_{\nu_i}(\mathbf{r}_1), \\
H_{\nu,\nu'} &= \langle\phi_\nu|\hat{H}|\phi_{\nu_i\to\nu_p}\rangle = \int d\mathbf{r}\, \psi^*_{\nu_i}(\mathbf{r})h(\mathbf{r})\psi_{\nu_i}(\mathbf{r}) \\
&\quad + \sum_j \int\int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2\, \psi^*_{\nu_i}(\mathbf{r}_1)\psi^*_{\nu_j}(\mathbf{r}_2)V_{12}(1-P_{12})\psi_{\nu_j}(\mathbf{r}_2)\psi_{\nu_p}(\mathbf{r}_1), \\
H_{\nu,\nu'} &= \langle\phi_\nu|\hat{H}|\phi_{\nu_i\to\nu_p,\nu_j\to\nu_k}\rangle = \\
&\quad + \int\int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2\, \psi^*_{\nu_i}(\mathbf{r}_1)\psi^*_{\nu_j}(\mathbf{r}_2)V_{12}(1-P_{12})\psi_{\nu_k}(\mathbf{r}_2)\psi_{\nu_p}(\mathbf{r}_1), \\
H_{\nu,\nu'} &= \langle\phi_\nu|\hat{H}|\phi_{\nu_i\to\nu_p,\nu_j\to\nu_k,\nu_n\to\nu_m,\ldots}\rangle = 0,
\end{aligned} \tag{14}$$

gdzie P_{12} to operator zamiany cząstek, tzn. $P_{12}f(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2) = f(\mathbf{r}_2,\mathbf{r}_1)$

P. Wójcik,