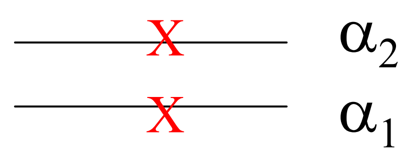
Statistiek van niet-onderscheidbare deeltjes

- **Bose-Einstein statistiek** voor bosonen (bijvoorbeeld fotonen, mesonen, enz.)
- **Fermi-Dirac statistiek** voor fermionen (bijvoorbeeld elektronen, nucleonen, enz.)

Bose-Einstein statistiek

golffunctie symmetrisch : $\Psi_S(1,2) = \Psi_S(2,1)$

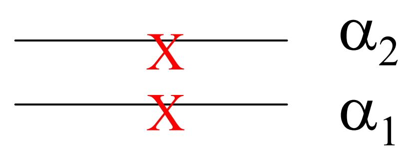


$$\Psi_S(\alpha_1,\alpha_2) = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\psi_{\alpha_1}(1)\ \psi_{\alpha_2}(2) + \psi_{\alpha_1}(2)\ \psi_{\alpha_2}(1)\right)$$

$$\Psi_S(\alpha_1,\alpha_2) = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\psi_{\alpha_1}(x_1)\ \psi_{\alpha_2}(x_2) + \psi_{\alpha_1}(x_2)\ \psi_{\alpha_2}(x_1)\right)$$

Fermi-Dirac statistiek

golffunctie antisymmetrisch : $\Psi_A(1,2) = -\Psi_A(2,1)$



$$\Psi_A(\alpha_1,\alpha_2) = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\psi_{\alpha_1}(1)\ \psi_{\alpha_2}(2) - \psi_{\alpha_1}(2)\ \psi_{\alpha_2}(1)\right)$$

$$\Psi_A(\alpha_1,\alpha_2) = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\psi_{\alpha_1}(x_1)\ \psi_{\alpha_2}(x_2) - \psi_{\alpha_1}(x_2)\ \psi_{\alpha_2}(x_1)\right)$$

$$= \frac{1}{\sqrt{2}}\begin{vmatrix}\psi_{\alpha_1}(1) & \psi_{\alpha_1}(2) \\ \psi_{\alpha_2}(1) & \psi_{\alpha_2}(2)\end{vmatrix}$$

$\longrightarrow$ **Slaterdeterminant**

$$\langle \alpha_1 | \alpha_2 \rangle = \delta_{\alpha_1\alpha_2}$$

$$\int dx_1\ \psi^+_{\alpha_1}(x_1)\ \psi_{\alpha_2}(x_1) = \delta_{\alpha_1\alpha_2}$$

$$\int dx_1 \Rightarrow \int d\bar{r}_1 \sum_{\sigma_1}$$

voor N deeltjes :

$$\Psi_A(\alpha_1,\alpha_2,\alpha_3,\ldots,\alpha_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}}\begin{vmatrix} \psi_{\alpha_1}(1) & \psi_{\alpha_1}(2) & . & \psi_{\alpha_1}(N) \\ \psi_{\alpha_2}(1) & \psi_{\alpha_2}(2) & . & \psi_{\alpha_2}(N) \\ . & . & . & . \\ \psi_{\alpha_N}(1) & \psi_{\alpha_N}(2) & . & \psi_{\alpha_N}(N) \end{vmatrix}.$$

$$\int dx_1 dx_2 \ldots dx_N \;\; \Psi_A^{+}(\alpha_1,\alpha_2,\alpha_3,\ldots,\alpha_N)\Psi_A(\alpha_1,\alpha_2,\alpha_3,\ldots,\alpha_N) = 1$$

antisymmetrie eis :

$$\Psi_A(\alpha_1,\alpha_2,\alpha_3,\ldots,\alpha_N) = -\Psi_A(\alpha_2,\alpha_1,\alpha_3,\ldots,\alpha_N)$$

Antisymmetrie van de totale golffunctie leidt ook tot het Pauli beginsel :

In elk ééndeeltjesorbitaal , gekarakteriseerd door de kwantumgetallen vervat in α , is er slechts plaats voor 1 elektron !!

ONAFHANKELIJK EENDEELTJES MODEL

algemeen principe :

reductie van de tweedeeltjesinteractie tot een gemiddeld veld, een ééndeeltjespotentiaal,
m.a.w. reductie van een veeldeeltjesprobleem naar een ééndeeltjesprobleem :

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^{N} \hat{t}_i + \frac{1}{2}\sum_{i,j=1}^{N} \hat{V}_{ij}(|\,\bar{r}_i - \bar{r}_j\,|)$$

$$\Downarrow$$

$$\hat{H}_0 = \sum_{i=1}^{N} (\hat{t}_i + u_i) = \sum_{i=1}^{N} \hat{h}_i$$

Schrödingervergelijking :

$$\hat{H}_0 \Psi(x_1, x_2, \ldots, x_N) = E_0 \Psi(x_1, x_2, \ldots, x_N)$$

antisymmetrisch

oplossing : Slaterdeterminant

$$\Psi(x_1, x_2, \ldots, x_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_{\alpha_1}(1) & \psi_{\alpha_1}(2) & . & \psi_{\alpha_1}(N) \\ \psi_{\alpha_2}(1) & \psi_{\alpha_2}(2) & . & \psi_{\alpha_2}(N) \\ . & . & . & . \\ \psi_{\alpha_N}(1) & \psi_{\alpha_N}(2) & . & \psi_{\alpha_N}(N) \end{vmatrix}.$$

ONAFHANKELIJK EENDEELTJES MODEL

$$\boxed{\hat{H}_0 = \sum_{i=1}^{N} \hat{h}_i}$$

Golffunctieruimte:

$$\sum_i \hat{h}_i \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_{\alpha_1}(1) & \psi_{\alpha_1}(2) & . & \psi_{\alpha_1}(N) \\ \psi_{\alpha_2}(1) & \psi_{\alpha_2}(2) & . & \psi_{\alpha_2}(N) \\ . & . & . & . \\ \psi_{\alpha_N}(1) & \psi_{\alpha_N}(2) & . & \psi_{\alpha_N}(N) \end{vmatrix} = E_0 \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_{\alpha_1}(1) & \psi_{\alpha_1}(2) & . & \psi_{\alpha_1}(N) \\ \psi_{\alpha_2}(1) & \psi_{\alpha_2}(2) & . & \psi_{\alpha_2}(N) \\ . & . & . & . \\ \psi_{\alpha_N}(1) & \psi_{\alpha_N}(2) & . & \psi_{\alpha_N}(N) \end{vmatrix}$$

$$\Leftrightarrow \sum_i \hat{h}_i \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_\alpha \psi_\alpha(i)(-1)^P \frac{1}{\sqrt{(N-1)!}} \begin{vmatrix} \psi_\beta(j) & \psi_\beta(k) & . & \psi_\beta(m) \\ \psi_\gamma(j) & \psi_\gamma(k) & . & \psi_\gamma(m) \\ . & . & . & . \\ \psi_\eta(j) & \psi_\eta(k) & . & \psi_\eta(m) \end{vmatrix} = E_0 \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_\alpha \psi_\alpha(i)(-1)^P \frac{1}{\sqrt{(N-1)!}} \begin{vmatrix} \psi_\beta(j) & \psi_\beta(k) & . & \psi_\beta(m) \\ \psi_\gamma(j) & \psi_\gamma(k) & . & \psi_\gamma(m) \\ . & . & . & . \\ \psi_\eta(j) & \psi_\eta(k) & . & \psi_\eta(m) \end{vmatrix}$$

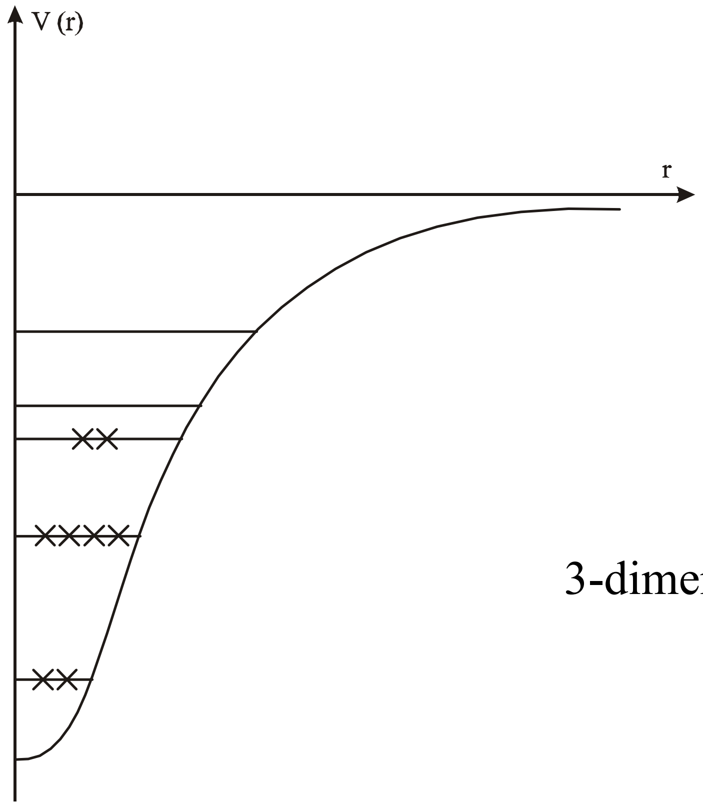
$$(\beta,\gamma,..,\eta \neq \alpha)(j,k,..,m \neq i)$$

$$\Leftrightarrow \sum_i \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\substack{\alpha \\ bezet}} \hat{h}_i \psi_\alpha(i)(-1)^P \Phi_{N-1}(\beta,\gamma,..,\eta) = E_0 \sum_i \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_\alpha \psi_\alpha(i)(-1)^P \Phi_{N-1}(\beta,\gamma,..,\eta)$$

$$\Leftrightarrow \sum_i \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\substack{\alpha \\ bezet}} \varepsilon_\alpha \psi_\alpha(i)(-1)^P \Phi_{N-1}(\beta,\gamma,..,\eta) = E_0 \sum_i \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\substack{\alpha \\ bezet}} \psi_\alpha(i)(-1)^P \Phi_{N-1}(\beta,\gamma,..,\eta)$$

$$\Leftrightarrow \sum_{\alpha\,(bezet)} \varepsilon_\alpha \Phi_N(\alpha,\beta,\gamma,..,\eta) = E_0 \Phi_N(\alpha,\beta,\gamma,..,\eta)$$

waarbij $\boxed{\hat{h}_i \psi_\alpha(i) = \varepsilon_\alpha \psi_\alpha(i)}$ en $\boxed{E_0 = \sum_{\substack{\alpha \\ bezet}} \varepsilon_\alpha}$



$$E_0 = \sum_{\substack{\alpha \\ bezet}} \varepsilon_\alpha$$

$$\hat{h}_0 \psi_\alpha(\bar{r}) = \varepsilon_\alpha \psi_\alpha(\bar{r})$$

3-dimensionele Schrodinger vergelijking

In coördinatenrepresentatie : $\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(r)\right]\psi_\alpha(\bar{r}) = \varepsilon_\alpha \ \psi_\alpha(\bar{r})$

→ Compleet orthonormaal stel toestandsvectoren $\{|\alpha\rangle\}$: $\langle\alpha|\beta\rangle = \delta_{\alpha\beta}$ of $\int dx\, \psi_\alpha^+(x)\psi_\beta(x) = \delta_{\alpha\beta}$

$$\overbrace{\psi_{\alpha}(x)}^{\left|\alpha\right\rangle} = \overbrace{\psi_{a}(\bar{r})}^{\left|a\right\rangle} \otimes \overbrace{\chi^{1/2}_{m_s}(\sigma)}^{\left|\frac{1}{2} m_s\right\rangle} = \varphi_{n\ell}(r)\, Y_{\ell m_\ell}(\theta, \varphi)\, \chi^{1/2}_{m_s}(\sigma)$$

$$\alpha \equiv n\ \ell\ m_\ell\ m_s$$

$$a \equiv n\ \ell\ m_\ell$$

$$|\alpha\rangle = |a\rangle \otimes \left|\frac{1}{2}m_s\right\rangle$$

$$\psi_\alpha(x) = \psi_a(\bar{r})\,\chi^{1/2}_{m_s}(\sigma) = \varphi_{n\ell}(r)\,Y_{\ell m_\ell}(\theta,\varphi)\,\chi^{1/2}_{m_s}(\sigma)$$

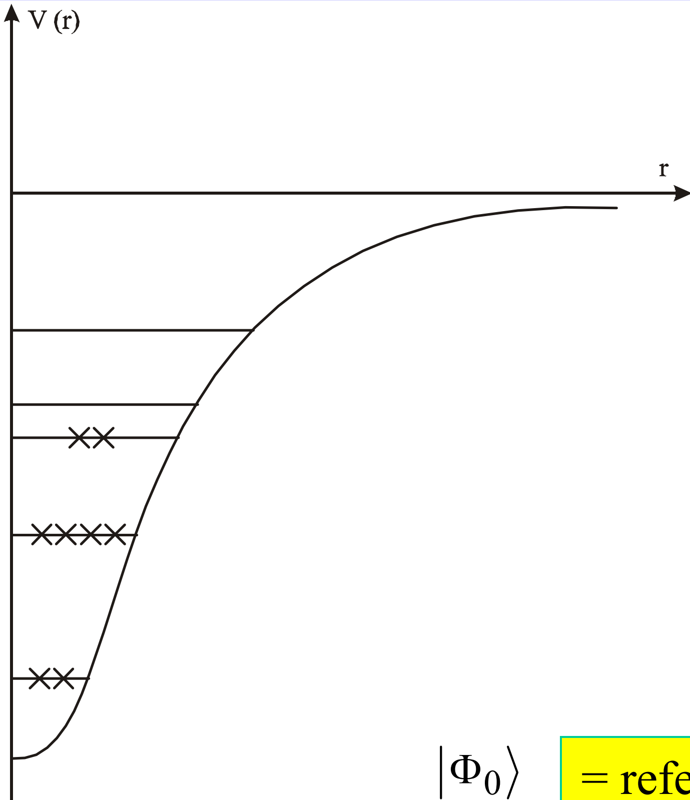
$\alpha \equiv n\ \ell\ m_\ell\ m_s$

$a \equiv n\ \ell\ m_\ell$

spinorbitaal

ruimtelijke orbitaal

Overzicht onafhankelijk ééndeeltjesmodel (IPM)



grondtoestand = Slater determinant

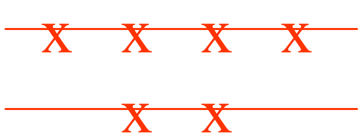
$$|\Phi_0\rangle = c^+_{\alpha_1} c^+_{\alpha_2} \ldots c^+_{\alpha_N} |0\rangle$$

of

$$|\Phi_0\rangle = \prod_{\alpha(\text{bezet})} c^+_\alpha |0\rangle$$

$$\Phi_0(x) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_{\alpha_1}(x_1) & \psi_{\alpha_1}(x_2) & . & . & \psi_{\alpha_1}(x_N) \\ \psi_{\alpha_2}(x_1) & \psi_{\alpha_2}(x_2) & . & . & \psi_{\alpha_2}(x_N) \\ . & . & . & . & . \\ . & . & . & . & . \\ \psi_{\alpha_N}(x_1) & \psi_{\alpha_N}(x_2) & & & \psi_{\alpha_N}(x_N) \end{vmatrix}$$

$|\Phi_0\rangle$ = referentie toestand



$n\ \ell$

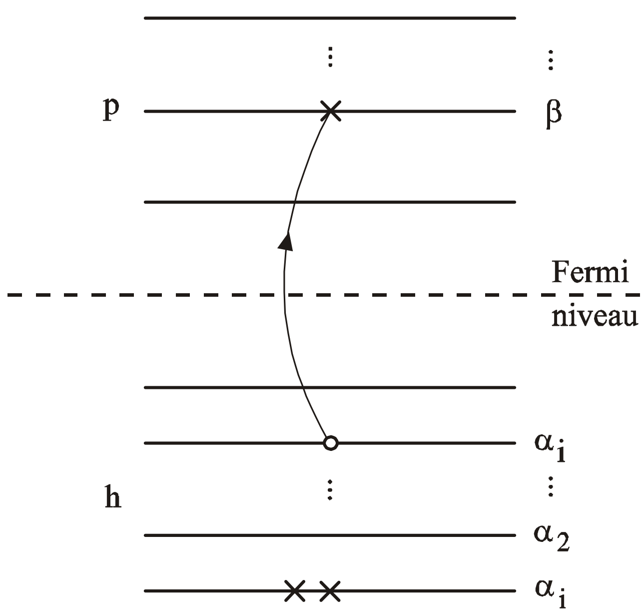
$n'\ \ell'$

$\longrightarrow$ gesloten schil configuratie

$$\bar{S} = M_S = 0 \qquad (M_S = \sum_i m_{s_i})$$

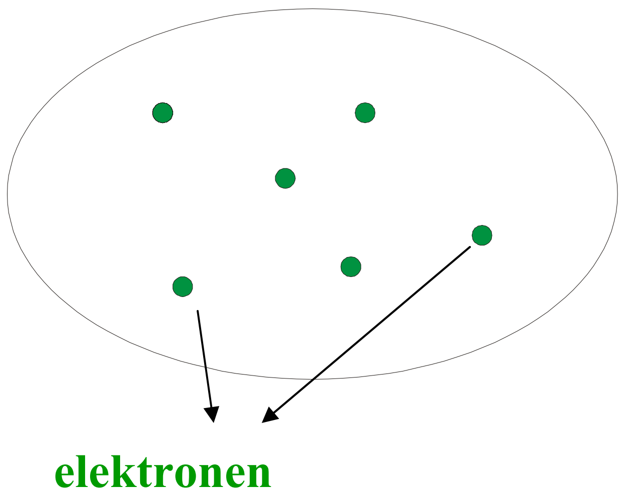
$$\bar{L} = M_L = 0 \qquad (M_L = \sum_i m_{\ell_i})$$

excitatietoestand binnen het IPM



$$\Phi_{1p-1h}(x) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_{\alpha_1}(x_1) & \psi_{\alpha_1}(x_2) & . & . & \psi_{\alpha_1}(x_N) \\ \psi_{\alpha_2}(x_1) & \psi_{\alpha_2}(x_2) & . & . & \psi_{\alpha_2}(x_N) \\ . & . & . & . & . \\ \psi_p(x_1) & \psi_p(x_2) & . & . & \psi_p(x_N) \\ . & . & . & . & . \end{vmatrix} \longrightarrow \quad \alpha_i^{\text{de}} \text{ rij}$$

Hartree-Fock concept :



tweedeeltjesinteractie

$$\frac{1}{2}\sum_{i,j=1}^{N} V_{ij}(|\bar{r}_i - \bar{r}_j|)$$

$$\Big\Downarrow \ \text{bedoeling}$$

$$\boxed{\underbrace{\sum_{i=1}^{N} u(\bar{r}_i)}_{\text{gemiddeld veld}} + \underbrace{H_{int}}_{\text{storing}}}$$

afleiding zodanig dat grondtoestandsenergie minimaal wordt en dat grondtoestandsgolffunctie voorgesteld wordt door een Slater determinant

HF concept

totale Hamiltoniaan = $\hat{H}_0 + \hat{H}_1$

éendeeltjes Hamiltoniaan

$$\boxed{\hat{H}_0 = \sum_i \hat{h}_0(i)}$$

tweedeeltjes Hamiltoniaan

$$\boxed{\hat{H}_1 = \frac{1}{2}\sum_{i,j} V_{ij}}$$

grondtoestandsenergie = $\boxed{E_0 = \langle \Phi_0 | \hat{H} | \Phi_0 \rangle}$

$$|\Phi_0\rangle \rightarrow \Phi_0(x_1, x_2, \ldots, x_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_{\alpha_1}(x_1) & \psi_{\alpha_1}(x_2) & . & . & \psi_{\alpha_1}(x_N) \\ \psi_{\alpha_2}(x_1) & \psi_{\alpha_2}(x_2) & . & . & \psi_{\alpha_2}(x_N) \\ . & . & . & . & . \\ . & . & . & . & . \\ \psi_{\alpha_N}(x_1) & \psi_{\alpha_N}(x_2) & & & \psi_{\alpha_N}(x_N) \end{vmatrix}$$

ééndeeltjes Hamiltoniaan $\langle \Phi_0 | \sum_i \hat{h}_0(i) | \Phi_0 \rangle = \sum_{\alpha(\text{bezet})} \langle \alpha | \hat{h}_0 | \alpha \rangle$

met $\langle \alpha | \hat{h}_0 | \alpha \rangle = \int dx\, \psi_\alpha^+(x) \hat{h}_0(x) \psi_\alpha(x)$

tweedeeltjes Hamiltoniaan $\langle \Phi_0 | \frac{1}{2} \sum_{ij} V_{ij} | \Phi_0 \rangle = \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta(\text{bezet})} \langle \alpha\beta | V_{12} | \alpha\beta \rangle_{as}$

$$\langle \alpha\beta | V_{12} | \alpha\beta \rangle_{as} = \int dx_1 dx_2\, \psi_\alpha^+(x_1) \psi_\beta^+(x_2) V(x_1, x_2) \left[\psi_\alpha(x_1)\psi_\beta(x_2) - \psi_\beta(x_1)\psi_\alpha(x_2) \right]$$

HF concept $E_0 = \min\text{imaal}$ **met dien verstande dat de éénddeeltjesorbitalen gehoorzamen aan orthonormalisatiecondities**

$$\boxed{\int dx \psi_\alpha^+(x) \psi_\beta(x) = \delta_{\alpha\beta} = \langle \alpha | \beta \rangle}$$

$\Rightarrow$ **gebonden extremumvraagstuk**

$$\delta\left(\sum_{\alpha(\text{bezet})}\langle\alpha|\hat{h}_0|\alpha\rangle+\frac{1}{2}\sum_{\alpha\beta(\text{bezet})}\langle\alpha\beta|V_{12}|\alpha\beta\rangle_{as}-\sum_{\alpha\beta(\text{bezet})}\varepsilon_{\alpha\beta}\langle\alpha|\beta\rangle\right)=0$$

==> moet opleveren : de golffuncties + Lagrange multiplicatoren

$$\text{variatie}:\ \psi_\alpha(x)\rightarrow\psi_\alpha(x)+\delta\psi_\alpha(x)\quad\text{of}\quad|\alpha\rangle\rightarrow|\alpha\rangle+|\delta\alpha\rangle$$

$$\left(\sum_{\alpha(\text{bezet})}\langle\delta\alpha|\hat{h}_0|\alpha\rangle+\sum_{\alpha\beta(\text{bezet})}\langle\delta\alpha\beta|V_{12}|\alpha\beta\rangle_{as}-\sum_{\alpha\beta(\text{bezet})}\varepsilon_{\alpha\beta}\langle\delta\alpha|\beta\rangle\right)=0$$

waaruit : $\hat{h}_0|\alpha\rangle+\hat{\Gamma}|\alpha\rangle=\sum_\beta\varepsilon_{\alpha\beta}|\beta\rangle$

unitaire transformatie

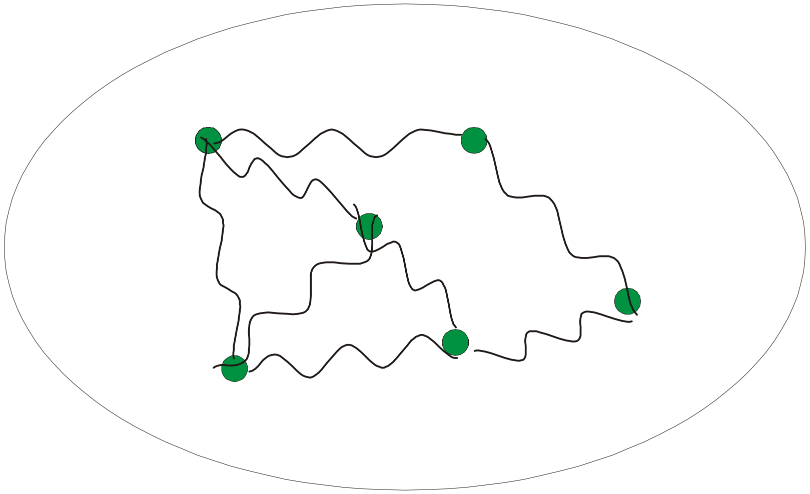
$$\boxed{(\hat{h}_0+\hat{\Gamma})|\alpha\rangle=\varepsilon_\alpha^{HF}|\alpha\rangle}$$

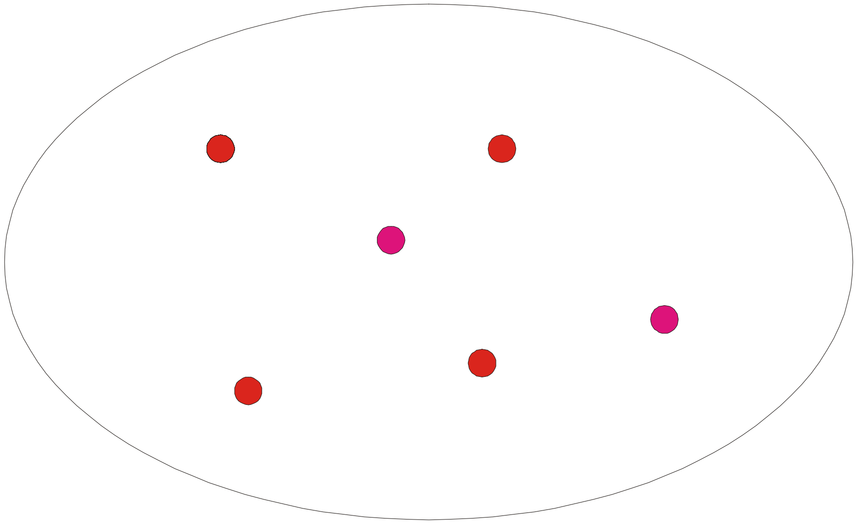
$$\boxed{\langle \alpha | \hat{\Gamma} | \alpha \rangle = \sum_{\beta(\text{bezet})} \langle \alpha\beta | V_{12} | \alpha\beta \rangle_{as}}$$

gemiddeld veld - " mean field " als gevolg van de onderlinge interactie tussen de deeltjes

Hartree-Fock (HF) veld

In HF : elektronen die in gemiddeld veld bewegen.



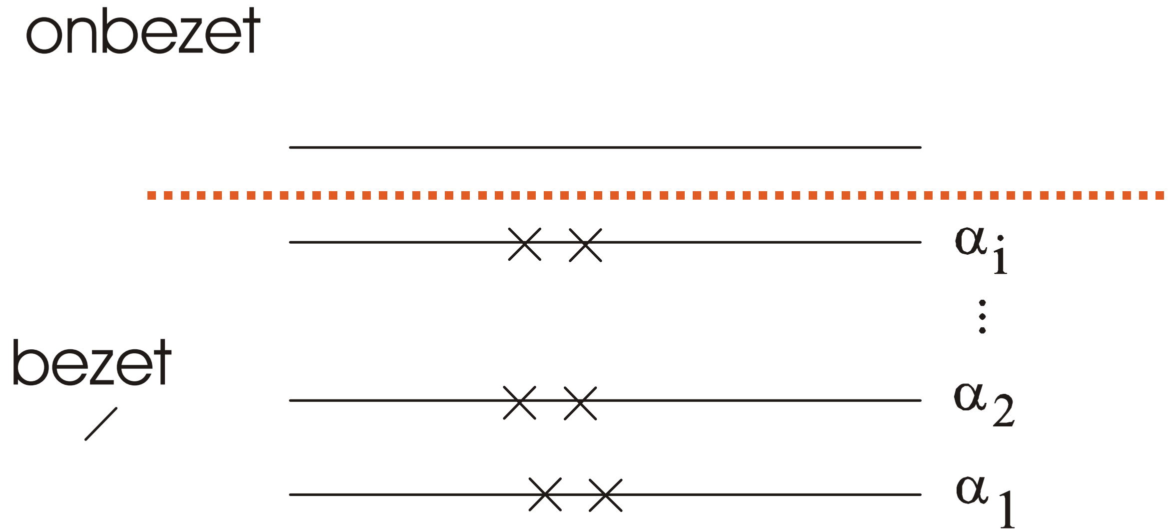


Hartree-Fock concept :

$$
\delta\left(\int dx_1 dx_2 \ldots dx_N \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_{\alpha_1}(x_1) & \psi_{\alpha_1}(x_2) & . & . & \psi_{\alpha_1}(x_N) \\ \psi_{\alpha_2}(x_1) & \psi_{\alpha_2}(x_2) & . & . & \psi_{\alpha_2}(x_N) \\ . & . & . & . & . \\ . & . & . & . & . \\ \psi_{\alpha_N}(x_1) & \psi_{\alpha_N}(x_2) & & & \psi_{\alpha_N}(x_N) \end{vmatrix}^{+} \left[\sum_{i=1}^{N} \hat{h}_0(i) + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^{N} V_{ij} \right] \right.
$$

$$
\left. \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_{\alpha_1}(x_1) & \psi_{\alpha_1}(x_2) & . & . & \psi_{\alpha_1}(x_N) \\ \psi_{\alpha_2}(x_1) & \psi_{\alpha_2}(x_2) & . & . & \psi_{\alpha_2}(x_N) \\ . & . & . & . & . \\ . & . & . & . & . \\ \psi_{\alpha_N}(x_1) & \psi_{\alpha_N}(x_2) & & & \psi_{\alpha_N}(x_N) \end{vmatrix} - \sum_{\alpha,\beta} \varepsilon_{\alpha\beta} \int dx\, \psi_{\alpha}^{+}(x) \psi_{\beta}(x) \right) = 0
$$

onbekenden : ééndeeltjesgolffuncties en HF ééndeeltjesenergieen



HF vergelijkingen :

$$\boxed{(\hat{h}_0 + \hat{\Gamma})|\alpha\rangle = \varepsilon_\alpha^{HF}|\alpha\rangle}$$

$$\boxed{\begin{aligned}&\hat{h}_0(x_1)\ \psi_\alpha(x_1) + \sum_{\beta(\text{bezet})} \Big[\int dx_2\ \psi_\beta^+(x_2)\ \hat{V}_{12}\ \psi_\alpha(x_1)\ \psi_\beta(x_2) \\ &- \int dx_2\ \psi_\beta^+(x_2)\ \hat{V}_{12}\ \psi_\beta(x_1)\ \psi_\alpha(x_2)\ \Big] = \varepsilon_\alpha^{HF}\ \psi_\alpha(x_1)\end{aligned}}$$

$$\hat{h}_0(x_1)\ \psi_\alpha(x_1) + \sum_{\beta(\text{bezet})} \Big[\int dx_2\ \psi_\beta^+(x_2)\ \hat{V}_{12}\ \psi_\alpha(x_1)\ \psi_\beta(x_2) - \int dx_2\ \psi_\beta^+(x_2)\ \hat{V}_{12}\ \psi_\beta(x_1)\ \psi_\alpha(x_2) \Big] = \varepsilon_\alpha^{HF}\ \psi_\alpha(x_1)$$

exchange term

integro-differentiaal vergelijking

gekoppelde vergelijkingen

frequent aangewende methode = ontwikkeling in een compleet set van initiële basisfuncties :

$$\psi_\alpha(x_1) = \sum_i c_{i\alpha}\ \chi_i(x_1)$$

of in toestandsruimte

$$|\alpha\rangle = \sum_i c_{i\alpha} |i\rangle$$

$$(\hat{h}_0 + \hat{\Gamma})|\alpha\rangle = \varepsilon_\alpha^{HF} |\alpha\rangle$$

$$\sum_i c_{i\alpha} \langle j | \hat{h}_0 + \Gamma | i \rangle = \varepsilon_\alpha^{HF} c_{j\alpha}$$

$$\Leftrightarrow$$

$$\sum_i c_{i\alpha} \Big[\langle j | \hat{h}_0 | i \rangle + \sum_{\beta(\text{bezet})} \sum_{km} c_{k\beta}^* \langle jk | \hat{V} | im \rangle_{as} c_{m\beta} \Big] = \varepsilon_\alpha^{HF} c_{j\alpha}$$

$$\sum_i c_{i\alpha}\left[\ \langle j|\ \hat{h}_0\,|i\rangle + \sum_{\beta(\text{bezet})}\ \sum_{km} c^*_{k\beta}\ \langle jk|\hat{V}|im\rangle_{as}\, c_{m\beta}\ \right] = \varepsilon^{HF}_{\alpha}\, c_{j\alpha}$$

(i) een initieel set van coëfficiënten wordt ingevoerd, en de eigenwaardevergelijking wordt opgelost steunende op deze initiële waarden;

(ii) met dit nieuw set van coëfficiënten worden de matrixelementen van de HF Hamiltoniaan opnieuw uitgerekend;

(iii) diagonalisatie van de HF Hamiltoniaanmatrix levert een nieuw set van coëfficiënten op;

(iv) de procedure wordt herhaald tot voldoende convergentie bereikt wordt.

$$(\hat{h}_0 + \hat{\Gamma})\ |\alpha\rangle = \varepsilon_\alpha^{HF}\ |\alpha\rangle$$

- compleet set van initiële basisfuncties $\{\varphi_i(x_1)\}\ i = 1, n$
- ontwikkeling van HF oplossingen in deze basis : $\psi_\alpha(x_1) = \sum_i c_{i\alpha}\ \varphi_i(x_1)$

  of $|\alpha\rangle = \sum_i c_{i\alpha} |i\rangle$

- $$\sum_i (\hat{h}_0 + \hat{\Gamma})\ c_{i\alpha} |i\rangle = \varepsilon_\alpha^{HF} \sum_i c_{i\alpha} |i\rangle$$

$$\sum_i c_{i\alpha} \langle j|\ \hat{h}_0 + \Gamma |i\rangle = \varepsilon_\alpha^{HF} c_{j\alpha}$$

α

$$\Leftrightarrow$$

$$\sum_i c_{i\alpha} \Big[\ \langle j|\ \hat{h}_0 |i\rangle + \sum_{\beta(\text{bezet})} \sum_{km} c_{k\beta}^{*}\ \langle jk|\hat{V}|im\rangle_{as}\ c_{m\beta}\ \Big] = \varepsilon_\alpha^{HF} c_{j\alpha}$$

invoering van initieel set van coëfficiënten ciα → **eigenwaardevergelijking oplossen**

↓

nieuw set van coëfficiënten ciα

nieuwe berekening van matrixelementen

nieuwe constructie van HF Hamiltoniaanmatrix

totale Hamiltoniaan = $\hat{H}_0 + \hat{H}_1$

ééndeeltjes Hamiltoniaan

tweedeeltjes Hamiltoniaan

$$\boxed{\hat{H}_0 = \sum_i \hat{h}_0(i)}$$

$$\boxed{\hat{H}_1 = \frac{1}{2}\sum_{i,j} V_{ij}}$$

$$\begin{aligned}\hat{H} &= \sum_i \left(\hat{h}_0(i) + \hat{\Gamma}(i)\right) + \left[\frac{1}{2}\sum_{ij} V_{ij} - \hat{\Gamma}(i)\right] \\ &= \sum_i \hat{h}_{HF}(i) + \left[\frac{1}{2}\sum_{ij} V_{ij} - \hat{\Gamma}(i)\right]\end{aligned}$$

$\Downarrow$

residuele interactie verantwoordelijk voor meerdere elektron correlaties in grondtoestand

Hartree-Fock concept :

De totale grondtoestandsenergie wordt niet gegeven door de som van de ééndeeltjesenergieën van alle bezette toestanden.

$$\hat{\mathrm{H}}^{(0)} = \sum_{\alpha(\text{bezet})} \langle \alpha | \, \hat{\mathrm{h}}_0 + \frac{1}{2}\hat{\Gamma} | \alpha \rangle$$

$$(\hat{\mathrm{h}}_0 + \hat{\Gamma}) \, |\alpha\rangle = \varepsilon_\alpha^{\mathrm{HF}} \, |\alpha\rangle$$

$$\Rightarrow \quad \hat{\mathrm{H}}^{(0)} = \sum_{\alpha(\text{bezet})} \varepsilon_\alpha^{\mathrm{HF}} - \frac{1}{2} \sum_{\alpha(\text{bezet})} \langle \alpha | \Gamma | \alpha \rangle$$

$$= \sum_{\alpha(\text{bezet})} \varepsilon_\alpha^{\mathrm{HF}} - \frac{1}{2} \sum_{\substack{\alpha\beta \\ (\text{bezet})}} \langle \alpha\beta | \hat{\mathrm{V}} | \alpha\beta \rangle_{\mathrm{as}}$$

$$\Rightarrow \quad \hat{\mathrm{H}}^{(0)} \neq \sum_{\alpha(\text{bezet})} \varepsilon_\alpha^{\mathrm{HF}}$$

verschillend van IPM !!!

Hartree-Fock concept :

De totale grondtoestandsenergie wordt niet gegeven door de som van de ééndeeltjesenergieën van alle bezette toestanden.

$$\hat{H}^{(0)} = \sum_{\alpha(\text{bezet})} \langle \alpha | \hat{h}_0 + \frac{1}{2}\hat{\Gamma} | \alpha \rangle$$

$$(\hat{h}_0 + \hat{\Gamma}) \, |\alpha\rangle = \varepsilon_\alpha^{HF} \, |\alpha\rangle$$

$$\Rightarrow \quad \hat{H}^{(0)} = \sum_{\alpha(\text{bezet})} \varepsilon_\alpha^{HF} - \frac{1}{2} \sum_{\alpha(\text{bezet})} \langle \alpha | \Gamma | \alpha \rangle$$

$$= \sum_{\alpha(\text{bezet})} \varepsilon_\alpha^{HF} \underbrace{- \frac{1}{2} \sum_{\substack{\alpha\beta \\ (\text{bezet})}} \langle \alpha\beta | \hat{V} | \alpha\beta \rangle_{as}}_{\text{rearrangement term}}$$

$$\Rightarrow \quad \hat{H}^{(0)} \neq \sum_{\alpha(\text{bezet})} \varepsilon_\alpha^{HF}$$

rearrangement term

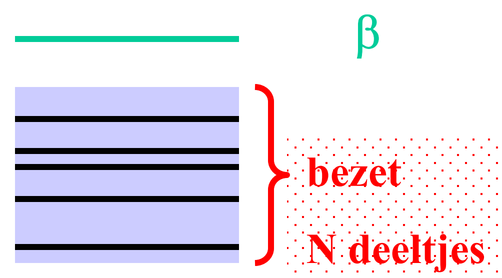
Eigenschappen Hartree-Fock :

Koopman's theorema :

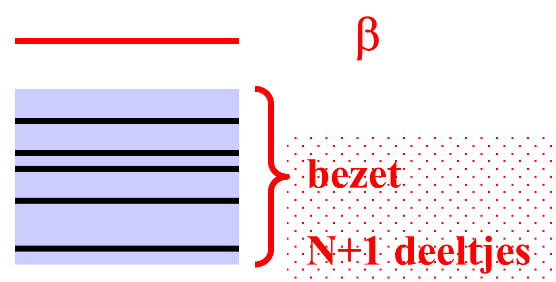
$$E^{(0)} \neq \sum_{\alpha(\text{bezet})} \varepsilon_\alpha^{HF}$$

ε_α^{HF} ⟹ fysische interpretatie ?

$$E_N^{HF} = \sum_{\substack{\alpha=1 \\ (\text{bezet})}}^{N} \langle \alpha | \hat{h}_0 | \alpha \rangle + \frac{1}{2} \sum_{\substack{\alpha\alpha' \\ (\text{bezet})}}^{N} \langle \alpha\alpha' | \hat{V} | \alpha\alpha' \rangle_{as}$$



$$E_{N+1}^{HF} = \sum_{\substack{\alpha=1 \\ (\text{bezet})}}^{N+1} \langle \alpha | \hat{h}_0 | \alpha \rangle + \frac{1}{2} \sum_{\substack{\alpha\alpha' \\ (\text{bezet})}}^{N+1} \langle \alpha\alpha' | \hat{V} | \alpha\alpha' \rangle_{as}$$



waardoor

$$E_{N+1}^{HF} - E_N^{HF} = \langle \beta | \hat{h}_0 | \beta \rangle + \sum_{\alpha(\text{bezet})}^{N} \langle \beta\alpha | \hat{V} | \beta\alpha \rangle_{as}$$

$$= \langle \beta | \hat{h}_0 + \Gamma | \beta \rangle = \varepsilon_\beta^{HF}$$

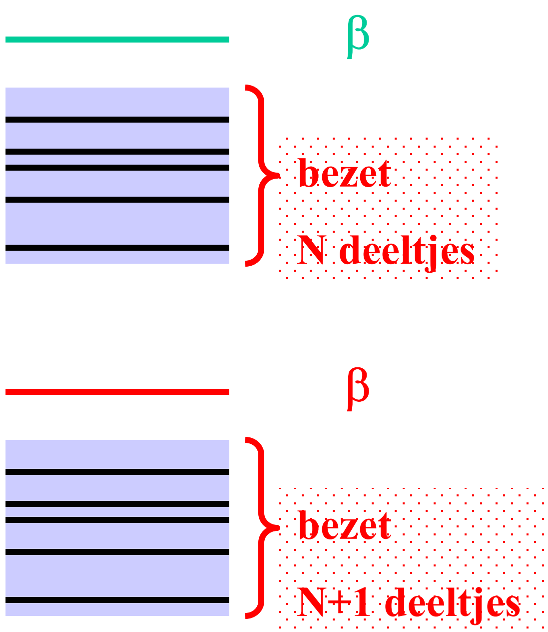
De energie vereist om een elektron uit orbitaal β te verwijderen wordt gegeven door de HF ééndeeltjesenergie

⟹ **de elektronenaffiniteit om een elektron in baan β toe te voegen is gelijk aan** ε_β^{HF}

Eigenschappen Hartree-Fock :

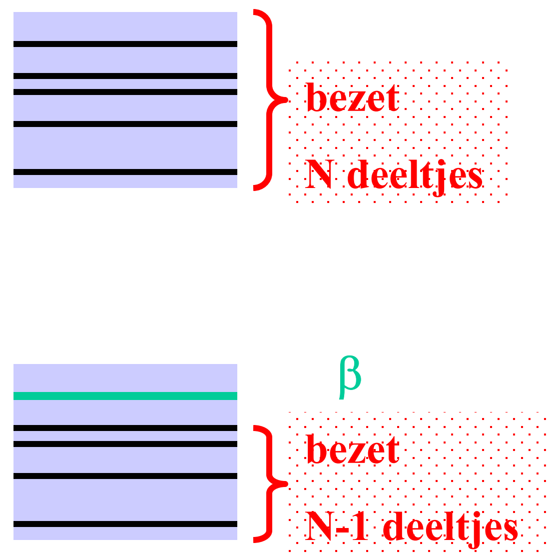
$$E^{HF}_{N+1} - E^{HF}_{N} = \varepsilon^{HF}_{\beta}$$

elektronenaffiniteit



$$E^{HF}_{N-1} - E^{HF}_{N} = -\varepsilon^{HF}_{\beta}$$

ionisatiepotentiaal



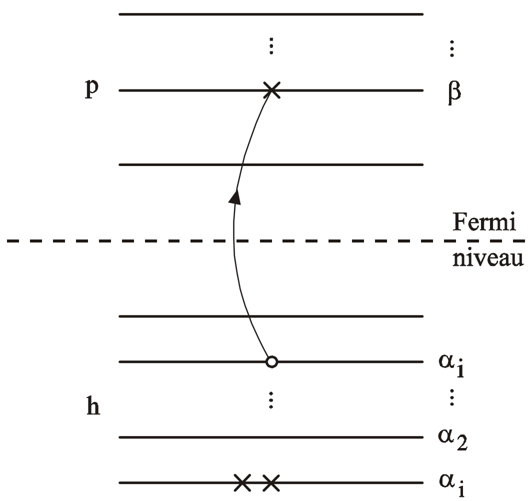
Eigenschappen Hartree-Fock :

Brillouin's theorema :

meest elementaire excitatie van HF grondtoestand

$$\left|\delta\Phi_0\right\rangle = \left|1p-1h\right\rangle$$

= deeltje-gat excitatie



$$\delta\left(\left\langle\Phi_0\middle|\hat{H}\middle|\Phi_0\right\rangle\right)=0$$

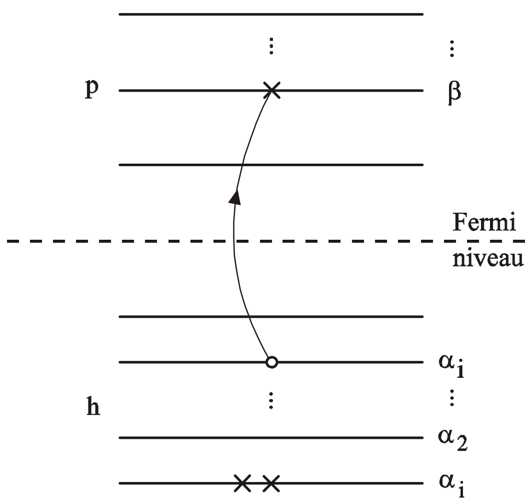
$$\left\langle\Phi_0\middle|\hat{H}\middle|\delta\Phi_0\right\rangle=0$$

de HF grondtoestand stabiel is tegen 1p-1h excitaties, d.i. **theorema van Brillouin**

Eigenschappen Hartree-Fock :

Brillouin's theorema :

meest elementaire excitatie van HF grondtoestand



$$\Phi_0(x_1, x_2, x_3, \ldots, x_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_{\alpha_1}(x_1) & \psi_{\alpha_1}(x_2) & . & \psi_{\alpha_1}(x_N) \\ \psi_{\alpha_2}(x_1) & \psi_{\alpha_2}(x_2) & . & \psi_{\alpha_2}(x_N) \\ . & . & . & . \\ \psi_{\alpha_N}(x_1) & \psi_{\alpha_N}(x_2) & . & \psi_{\alpha_N}(x_N) \end{vmatrix}.$$

$$\delta\Phi_0(x_1, x_2, x_3, \ldots, x_N) = \; = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_{\alpha_1}(x_1) & \psi_{\alpha_1}(x_2) & . & . & . & \psi_{\alpha_1}(x_N) \\ \psi_{\alpha_2}(x_1) & \psi_{\alpha_2}(x_2) & . & . & . & \psi_{\alpha_2}(x_N) \\ . & . & . & . & . & . \\ \psi_{\beta}(x_1) & \psi_{\beta}(x_2) & . & . & . & \psi_{\beta}(x_N) \\ . & . & . & . & . & . \\ \psi_{\alpha_N}(x_1) & \psi_{\alpha_N}(x_2) & . & . & . & \psi_{\alpha_N}(x_N) \end{vmatrix}$$

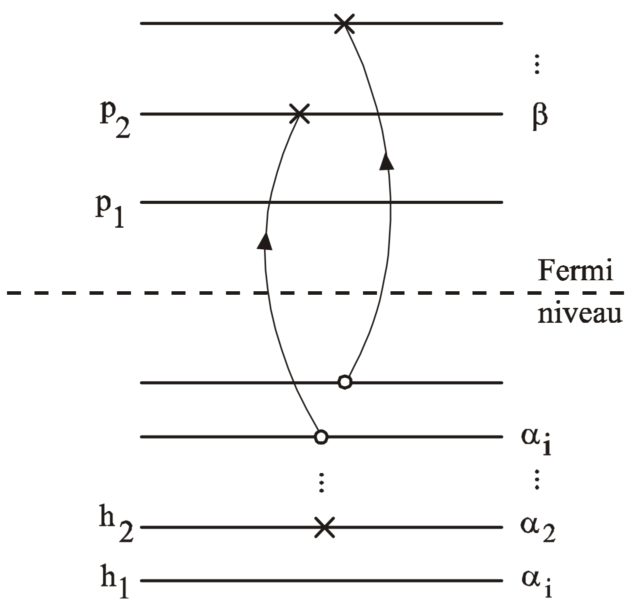
= deeltje-gat excitatie

$$\langle \Phi_0 | \hat{H} | \delta\Phi_0 \rangle = 0$$

de HF grondtoestand stabiel is tegen 1p-1h excitaties, d.i. **theorema van Brillouin**

Post- Hartree-Fock correlaties :

Hogere orde opmengingen - configuratie interactie (CI) :



$$\langle \Phi_0 | \hat{H} | 2p - 2h \rangle = \langle hh' | \hat{V} | pp' \rangle_{as} \neq 0$$

interactiematrixelement tussen de HF grondtoestand en een 2p-2h excitatie verschillend van nul

Hierdoor kunnen 2p-2h correlaties optreden in de grondtoestand van een N-deeltjessysteem.

$$\psi_{2p-2h}(p,p';h,h') = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_{\alpha_1}(x_1) & \psi_{\alpha_1}(x_2) & . & . & . & . & . & \psi_{\alpha_1}(x_N) \\ \psi_{\alpha_2}(x_1) & \psi_{\alpha_2}(x_2) & . & . & . & . & . & \psi_{\alpha_2}(x_N) \\ . & . & . & . & . & . & . & . \\ \psi_{\alpha_p}(x_1) & \psi_{\alpha_p}(x_2) & . & . & . & . & . & \psi_{\alpha_p}(x_N) \\ . & . & . & . & . & . & . & . \\ \psi_{\alpha_{p'}}(x_1) & \psi_{\alpha_{p'}}(x_2) & . & . & . & . & . & \psi_{\alpha_{p'}}(x_N) \\ . & . & . & . & . & . & . & . \\ \psi_{\alpha_N}(x_1) & \psi_{\alpha_N}(x_N) & . & . & . & . & . & \psi_{\alpha_N}(x_n) \end{vmatrix}$$

Post- Hartree-Fock correlaties :

Hogere orde opmengingen - configuratie interactie (CI) :

basis : $\left\{ \left| \Phi_0 \right\rangle, \left| 2p - 2h \right\rangle \right\}$

$$\hat{H} \Rightarrow \begin{pmatrix} E_0^{HF} & . & \langle hh' | \hat{V} | pp' \rangle_{as} & . \\ . & . & . & . \\ \langle hh' | \hat{V} | pp' \rangle_{as} & E_0^{HF} + (\varepsilon_p^{HF} + \varepsilon_{p'}^{HF} - \varepsilon_h^{HF} - \varepsilon_{h'}^{HF}) + \Delta E_{pp'h'h}^{pp'h'h} & . & . \\ . & . & & \end{pmatrix}$$

$$\Delta E_{p_1 p_2 h_1 h_2}^{p_3 p_4 h_3 h_4} = \left\langle \Phi_{2p-2h}(p_3, p_4; h_3 h_4) \right| \hat{H} \left| \Phi_{2p-2h}(p_1, p_2; h_1 h_2) \right\rangle$$

$$E_0^{HF} \Rightarrow E_0^{HF} + \Delta E^{(2p-2h)}$$

Correlatie energie (CE) :

In HF zijn elektronen nietgecorreleerd : door rekening te houden met 2p-2h opmengingen in de grondtoestand zakt de grondtoestandsenergie verder in energie :

$$\boxed{E_{corr} = EC = E_{exact} - E_{HF} < 0}$$