Zad. 1 (ćwiczenia 12)

czwartek, 26 stycznia 2017 13:11

3. Pokazać,że energia zjonizowanego układu wielu fermionów w przybliżeniu Hartree'go-Focka $E = \langle\Psi_k|H|\Psi_k\rangle$ w stanie $|\Psi_k\rangle = a_k|\Psi_o^{HF}\rangle$ jest równa $E_{HF} - \epsilon_k$, gdzie ϵ_k jednocząstkowa energia HF orbitalu k, a E_{HF} jest energią stanu podstawowego w przybliżeniu H-F (tw. Koopmansa).

$$|\Psi_N^{HF}\rangle = \prod_{i=1}^{N} a_i^{+}|0\rangle \quad - \text{stan HF}$$

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V}, \quad \text{wtedy}$$

$$E_{HF}^{N} = \sum_{i=1}^{N} \langle i|H_0|i\rangle + \frac{1}{2}\sum_{i=1}^{N}\sum_{j=1}^{N}\Big(\underbrace{\langle ij|V|ij\rangle}_{\text{całka kulombowska}} - \underbrace{\langle ij|V|ji\rangle}_{\text{całka wymiany}}\Big)$$

$$|\Psi_k\rangle = a_k|\Psi_N^{HF}\rangle$$

$$E_{HF}^{N-1} = \sum_{\substack{i=1 \\ i\neq k}}^{N} \langle i|H_0|i\rangle + \frac{1}{2}\sum_{\substack{i\neq k \\ i=1}}^{N}\sum_{\substack{j\neq k \\ j=1}}^{N}\Big(\langle ij|V|ij\rangle - \langle ij|V|ji\rangle\Big)$$

$$E_{HF}^{N-1} - E_{HF}^{N} = \langle k|H_0|k\rangle + \frac{1}{2}\sum_{i=1}^{N}\Big(\langle ik|V|ik\rangle - \langle ik|V|ki\rangle\Big) + \sum_{j=1}^{N}\Big(\langle kj|V|kj\rangle - \langle kj|V|jk\rangle\Big) =$$

$$= \langle k|H_0|k\rangle + \sum_{i=1}^{N}\Big(\langle ik|V|ik\rangle + \langle ik|V|ki\rangle\Big) = \varepsilon_k$$

Energia jonizacji

$$I = E_{HF}^{N-1}(\text{bez } k) - E_{HF}^{N} = -\varepsilon_k$$

Tw. Koopmansa