Druhé kvantování

Druhé kvantování

- žádná nová fyzika!
- jiný formalismus – uplatnění principu antisymetrie bez použití Slaterových determinantů. Antisymetrické vlastnosti vlnových funkcí jsou přeneseny na algebraické vlastnosti daných operátorů

$$\textit{Slaterův determinant} = \left|\chi_k \cdots \chi_l\right\rangle$$

  - kreační operátor $\mathbf{a}_i^+$ ~ vytvoří elektron ve stavu popsaném spinorbitalem χ_i
  - anihilační operátor $\mathbf{a}_i$
- použití pro přehlednost odvozování a jednoduchost při zápisu u řešení mnoha elektronových systémů

Kreační operátor

Jeho aplikací dojde k “vytvoření” elektronu v daném spinorbitalu.

- definice $$a_i^+ \left| \chi_k \cdots \chi_l \right\rangle = \left| \chi_i \chi_k \cdots \chi_l \right\rangle$$
- Pořadí spinorbitalů v determinantu je klíčové!
- základní vlastnosti:
  - antikomutace: $$a_i^+ a_j^+ \left| \chi_k \cdots \chi_l \right\rangle = -a_j^+ a_i^+ \left| \chi_k \cdots \chi_l \right\rangle$$ $$a_i^+ a_j^+ + a_j^+ a_i^+ = 0 = \left\{ a_i^+ , a_j^+ \right\}$$
  - opětovné použití dává nulu $a_i^+ a_i^+ = 0$ $$a_i^+ \left| \chi_k \cdots \chi_l \right\rangle = 0, \qquad \text{když } i \in \{k, \ldots, l\}$$

Př.: Užitím uvedených vlastností ukažte, že $\left(a_1^+ a_2^+ + a_2^+ a_1^+ \right) \left| K \right\rangle = 0$

pro každé | K 〉 z množiny

$$\left| K \right\rangle \in \left\{ \left| \chi_1 \chi_2 \right\rangle, \left| \chi_1 \chi_3 \right\rangle, \left| \chi_1 \chi_4 \right\rangle, \left| \chi_2 \chi_3 \right\rangle, \left| \chi_2 \chi_4 \right\rangle, \left| \chi_3 \chi_4 \right\rangle \right\}$$

<u>Anihilační operátor</u>

Odstranění elektronu v daném spinorbitalu.

$$a_i \left| \chi_i \chi_k \cdots \chi_l \right\rangle = \left| \chi_k \cdots \chi_l \right\rangle$$

- <u>anihilační operátor</u> - definice

$$\left(a_i^+ \right)^+ = a_i$$

- <u>základní vlastnosti:</u>

$$a_i a_j \left| \chi_k \cdots \chi_l \right\rangle = -a_j a_i \left| \chi_k \cdots \chi_l \right\rangle$$

  - antikomutace:

$$a_i a_j + a_j a_i = 0 = \left\{ a_i, a_j \right\}$$

  - opětovné použití dává nulu

$$a_i a_i = 0$$

$$a_i \left| \chi_k \cdots \chi_l \right\rangle = 0, \qquad \text{když } i \notin \left\{ k, \ldots, l \right\}$$

Antikomutátor obecná definice

$$\left\{ A, B \right\} = AB + BA$$

Kombinace kreačních a anihilačních operátorů

Na co vede kombinace operátorů?

$$\left(a_i a_i^+ + a_i^+ a_i\right)\left|\chi_k \chi_l\right\rangle = ?$$

• případ, kdy $i \neq k$ a $i \neq l$, pak je druhý výraz nulový

$$\left(a_i a_i^+ + a_i^+ a_i\right)\left|\chi_k \chi_l\right\rangle = a_i a_i^+ \left|\chi_k \chi_l\right\rangle = \left|\chi_k \chi_l\right\rangle$$

• případ, kdy $i = k$ nebo $i = l$, pak je první výraz nulový

$$\left(a_i a_i^+ + a_i^+ a_i\right)\left|\chi_k \chi_l\right\rangle = a_i^+ a_i \left|\chi_k \chi_l\right\rangle = \left|\chi_k \chi_l\right\rangle$$

Obě části výpočtu vedou na stejný determinant. Celkově lze tedy relaci zapsat ve tvaru:

$$\Rightarrow \quad a_i a_i^+ + a_i^+ a_i = 1 = \left\{a_i, a_i^+\right\}$$

Kombinace kreačních a anihilačních operátorů

• případ, kdy $i \neq j$

$$\left(a_i a_j^+ + a_j^+ a_i\right)\left|\chi_k, \ldots, \chi_l\right\rangle = ?$$

• výraz je nenulový pouze v případě $i \in \{k, \ldots l\}$ a zároveň $j \notin \{k, \ldots l\}$

$$\begin{aligned}
\left(a_i a_j^+ + a_j^+ a_i\right)\left|\chi_k \cdots \chi_i \cdots \chi_l\right\rangle &= -\left(a_i a_j^+ + a_j^+ a_i\right)\left|\chi_i \cdots \chi_k \cdots \chi_l\right\rangle \\
&= -a_i\left|\chi_j \chi_i \cdots \chi_k \cdots \chi_l\right\rangle - a_j^+\left|\cdots \chi_k \cdots \chi_l\right\rangle \\
&= a_i\left|\chi_i \chi_j \cdots \chi_k \cdots \chi_l\right\rangle - \left|\chi_j \cdots \chi_k \cdots \chi_l\right\rangle \\
&= \left|\chi_j \cdots \chi_k \cdots \chi_l\right\rangle - \left|\chi_j \cdots \chi_k \cdots \chi_l\right\rangle = 0
\end{aligned}$$

$$\Rightarrow \quad a_i a_j^+ + a_j^+ a_i = \delta_{ij} = \left\{a_i, a_i^+\right\}$$

Př.: Použitím uvedených vlastností ukažte, že

$$\left(a_1 a_2^+ + a_2^+ a_1\right)\left|K\right\rangle = 0$$

$$\left(a_1 a_1^+ + a_1^+ a_1\right)\left|K\right\rangle = \left|K\right\rangle$$

pro všechny | K ⟩ z množiny:

$$\left|K\right\rangle \in \left\{\left|\chi_1\chi_2\right\rangle, \left|\chi_1\chi_3\right\rangle, \left|\chi_1\chi_4\right\rangle, \left|\chi_2\chi_3\right\rangle, \left|\chi_2\chi_4\right\rangle, \left|\chi_3\chi_4\right\rangle\right\}$$

Vakuum

Stav Vakuum ≡ stav, který neobsahuje žádný elektron. Je normalizován.

$$\boxed{\begin{gathered}\langle\ |\ \rangle = 1\\ a_i|\ \rangle = 0 = \langle\ |a_i^+\end{gathered}}$$

$$|K\rangle = |\chi_i\chi_j\rangle = a_i^+ a_j^+|\ \rangle$$

$$|L\rangle = |\chi_k\chi_l\rangle = a_k^+ a_l^+|\ \rangle$$

Z tohoto stavu můžeme aplikací příslušných kreačních operátorů zkonstruovat jakýkoliv stav systému.

$$|\chi_i\rangle = a_i^+|\ \rangle$$

Překryv dvou Slaterových determinantů pomocí druhého kvantování. Aplikace antikomutační relace až k výrazu typu $\boxed{}$.

$$\begin{aligned}\langle K|L\rangle &= \langle\ |a_j a_i a_k^+ a_l^+|\ \rangle\\ &= \langle\ |a_j\left(\delta_{ik} - a_k^+ a_i\right)a_l^+|\ \rangle\\ &= \delta_{ik}\langle\ |a_j a_l^+|\ \rangle - \langle\ |a_j a_k^+ a_i a_l^+|\ \rangle\\ &= \delta_{ik}\delta_{jl}\langle\ |\ \rangle - \delta_{ik}\cancel{\langle\ |a_l^+ a_j|\ \rangle} - \delta_{il}\langle\ |a_j a_k^+|\ \rangle - \cancel{\langle\ |a_j a_k^+ a_l^+ a_i|\ \rangle}\end{aligned}$$

$$\langle K \mid L \rangle = \delta_{ik}\delta_{jl}\langle \ \mid \ \rangle - \delta_{il}\langle \ \left| a_j a_k^+ \right| \ \rangle$$

$$= \delta_{ik}\delta_{jl}\langle \ \mid \ \rangle - \delta_{il}\delta_{jk}\langle \ \mid \ \rangle + \delta_{il}\cancel{\langle \ \left| a_k^+ a_j \right| \ \rangle}$$

$$= \delta_{ik}\delta_{jl} - \delta_{il}\delta_{jk}$$

Př.: Mějme stav $\left| K \right\rangle = \left| \chi_1 \chi_2 \cdots \chi_N \right\rangle = a_1^+ a_2^+ \cdots a_N^+ \left| \ \right\rangle$

Ukaž $\langle K \mid a_i^+ a_j \mid K \rangle = 1,$ jestliže $i = j$ a $i \in \{1, 2, \ldots, N\}$

$= 0,$ v ostatních případech

Př.: Nechť Ψ_0 je vlnová funkce HF základního stavu. Ukaž, že platí následující vztahy:

$$\left| \Psi_0 \right\rangle = \left| \chi_1 \cdots \chi_a \chi_b \cdots \chi_N \right\rangle$$

a. $a_r \left| \Psi_0 \right\rangle = 0 = \left\langle \Psi_0 \right| a_r^+$

b. $a_a^+ \left| \Psi_0 \right\rangle = 0 = \left\langle \Psi_0 \right| a_a$

c. $\left| \Psi_a^r \right\rangle = a_r^+ a_a \left| \Psi_0 \right\rangle$

d. $\left\langle \Psi_a^r \right| = \left\langle \Psi_0 \right| a_a^+ a_r$

e. $\left| \Psi_{ab}^{rs} \right\rangle = a_s^+ a_b a_r^+ a_a \left| \Psi_0 \right\rangle = a_r^+ a_s^+ a_b a_a \left| \Psi_0 \right\rangle$

f. $\left\langle \Psi_{ab}^{rs} \right| = \left\langle \Psi_0 \right| a_a^+ a_r a_b^+ a_s = \left\langle \Psi_0 \right| a_a^+ a_b^+ a_s a_r$

Operátory ve formalismu druhého kvantování

Nyní vyjadříme obdobným způsobem, jako u mnoha částicových determinantů, mnoha částicové operátory – ve formalismu kreačních a anihilačních operátorů.

$$O_1 = \sum_{ij} \langle i \mid h \mid j \rangle a_i^+ a_j$$

$$O_2 = \frac{1}{2} \sum_{ijkl} \langle ij \,||\, kl \rangle a_i^+ a_j^+ a_l a_k$$

Př.: Vezměme HF vlnovou funkci pro minimální bázi molekuly vodíku. Ukažte pomocí druhého kvantování, že

$$|\Psi_0\rangle = |\chi_1 \chi_2\rangle = a_1^+ a_2^+ |\ \rangle$$

$$\langle \Psi_0| = \langle\ |(a_1^+ a_2^+)^+ = \langle\ | a_2 a_1$$

$$\langle \Psi_0 | O_1 | \Psi_0 \rangle = \sum_{ij} \langle i | h | j \rangle \langle\ | a_2 a_1 a_i^+ a_j a_1^+ a_2^+ |\ \rangle$$

$$= \langle 1 | h | 1 \rangle + \langle 2 | h | 2 \rangle$$

Operátory v druhého kvantování

Ukažme si, že je druhé kvantování ekvivalentní našim předchozím závěrům. Vypočteme energii stavu $|\Psi_0\rangle$ pomocí druhého kvantování.

$$|\Psi_0\rangle = |\chi_1 \cdots \chi_a \chi_b \cdots \chi_N\rangle$$

Pro jednoelektronový operátor:

$$\langle \Psi_0 | O_1 | \Psi_0 \rangle = \sum_{ij} \langle i | h | j \rangle \langle \Psi_0 | a_i^+ a_j | \Psi_0 \rangle$$

aby byl tento integrál nenulový, musí indexy *i, j* náležet do množiny indexů {*a*, *b*, ...}

$$\langle \Psi_0 | O_1 | \Psi_0 \rangle = \sum_{ab} \langle a | h | b \rangle \langle \Psi_0 | a_a^+ a_b | \Psi_0 \rangle$$

$$a_a^+ a_b = \delta_{ab} - a_b a_a^+$$

$$\langle \Psi_0 | a_a^+ a_b | \Psi_0 \rangle = \delta_{ab} \langle \Psi_0 | \Psi_0 \rangle - \langle \Psi_0 | a_b a_a^+ | \Psi_0 \rangle$$

Pro jednoelektronový operátor (pokr.):

$$\langle \Psi_0 \,|\, a_b a_a^+ \,|\, \Psi_0 \rangle = 0$$

$$\langle \Psi_0 \,|\, O_1 \,|\, \Psi_0 \rangle = \sum_{ab} \langle a \,|\, h \,|\, b \rangle \delta_{ab} = \sum_{a} \langle a \,|\, h \,|\, a \rangle$$

Pro dvouelektronový operátor:

$$\langle \Psi_0 \,|\, O_2 \,|\, \Psi_0 \rangle = \frac{1}{2} \sum_{ijkl} \langle ij \,|\, kl \rangle \langle \Psi_0 \,|\, a_i^+ a_j^+ a_l a_k \,|\, \Psi_0 \rangle$$

$$= \frac{1}{2} \sum_{abcd} \langle ab \,|\, cd \rangle \langle \Psi_0 \,|\, a_a^+ a_b^+ a_d a_c \,|\, \Psi_0 \rangle$$

Upravme nejdříve druhý integrál $\Rightarrow$ následující snímek

Pro dvouelektronový operátor (pokr.):

$$\left\langle \Psi_0 \mid a_a^+ a_b^+ a_d a_c \mid \Psi_0 \right\rangle = \delta_{bd} \left\langle \Psi_0 \mid a_a^+ a_c \mid \Psi_0 \right\rangle - \left\langle \Psi_0 \mid a_a^+ a_d a_b^+ a_c \mid \Psi_0 \right\rangle$$

$$= \delta_{bd}\delta_{ac} \left\langle \Psi_0 \mid \Psi_0 \right\rangle - \delta_{bd} \left\langle \Psi_0 \mid a_c a_a^+ \mid \Psi_0 \right\rangle$$

$$- \delta_{bc} \left\langle \Psi_0 \mid a_a^+ a_d \mid \Psi_0 \right\rangle + \left\langle \Psi_0 \mid a_a^+ a_d a_c a_b^+ \mid \Psi_0 \right\rangle$$

$$= \delta_{bd}\delta_{ac} - \delta_{bc}\delta_{ad} \left\langle \Psi_0 \mid \Psi_0 \right\rangle + \delta_{bc} \left\langle \Psi_0 \mid a_d a_a^+ \mid \Psi_0 \right\rangle$$

$$= \delta_{bd}\delta_{ac} - \delta_{bc}\delta_{ad}$$

$$\left\langle \Psi_0 \mid O_2 \mid \Psi_0 \right\rangle = \frac{1}{2} \sum_{ab} \left\langle ab \mid ab \right\rangle - \left\langle ab \mid ba \right\rangle$$

Celková energie je v souhlasu s předchozími závěry.

$$\left\langle \Psi_0 \mid H \mid \Psi_0 \right\rangle = \left\langle \Psi_0 \mid O_1 + O_2 \mid \Psi_0 \right\rangle$$

$$= \sum_a \left\langle a \mid h \mid a \right\rangle + \frac{1}{2} \sum_{ab} \left\langle ab \parallel ab \right\rangle$$

Př.: Pomocí přesouvání kreačního a anihilačního operátoru, ukažte

$$\left\langle \Psi_a^r \mid O_1 \mid \Psi_0 \right\rangle = \sum_{ij} \left\langle i \mid h \mid j \right\rangle \left\langle \Psi_0 \mid a_a^+ a_r a_i^+ a_j \mid \Psi_0 \right\rangle$$

$$= \left\langle r \mid h \mid a \right\rangle$$

Př.: Ukažte

$$\left\langle \Psi_a^r \mid O_2 \mid \Psi_0 \right\rangle = \sum_b^N \left\langle rb \| ab \right\rangle$$

nápověda: nejdřív ukažte

$$\left\langle \Psi_0 \mid a_a^+ a_r a_i^+ a_j^+ a_l a_k \mid \Psi_0 \right\rangle = \delta_{rj}\delta_{al} \left\langle \Psi_0 \mid a_i^+ a_k \mid \Psi_0 \right\rangle - \delta_{rj}\delta_{ak} \left\langle \Psi_0 \mid a_i^+ a_l \mid \Psi_0 \right\rangle$$

$$+\delta_{ri}\delta_{ak} \left\langle \Psi_0 \mid a_j^+ a_l \mid \Psi_0 \right\rangle - \delta_{ri}\delta_{al} \left\langle \Psi_0 \mid a_j^+ a_k \mid \Psi_0 \right\rangle$$