Vícečásticové systémy

Kvantová chemie

Lekce 4

Osnova

1. Tenzorový součin Hilbertových prostorů
2. Stav (vícečásticového systému)
3. Dynamické proměnné
4. Permutace
5. Systémy identických částic
6. Atomy, molekuly

Tenzorový součin Hilbertových prostorů

Motivace

- přidávání stupňů volnosti v kvantové teorii = tenzorové násobení stavových prostorů
- již jsme se s tímto setkali – spin

Tenzorový součin Hilbertových prostorů

Tenzorový součin

Nechť

- $\mathcal{H}_1, \mathcal{H}_2$ a $\mathcal{H}$ jsou Hilbertovy prostory s ortonormálními (Schauderovými) bázemi* $|e_{1j}\rangle$, $|e_{2k}\rangle$, $|e_n\rangle$,
- existuje vzájemně jednoznačné zobrazení $\left[|e_{1j}\rangle, |e_{2k}\rangle\right] \equiv |e_{1j}\rangle|e_{2k}\rangle \equiv |e_{1j}, e_{2k}\rangle \to |e_n\rangle$ zachovávající skalární součin: $\langle e_m|e_n\rangle \to \langle e_{1p}, e_{2q}|e_{1j}, e_{2k}\rangle = \langle e_{1p}|e_{1j}\rangle\langle e_{2q}|e_{2k}\rangle = \delta_{pj}\delta_{qk}$,

pak

- řekneme, že $\mathcal{H}$ je tenzorovým součinem prostorů $\mathcal{H}_1$ a $\mathcal{H}_2$ $(\mathcal{H} = \mathcal{H}_1 \otimes \mathcal{H}_2)$

Poznámky

- ne vždy lze vektor z $\mathcal{H}$ identifikovat s dvojicí vektorů z $\mathcal{H}_1$ a $\mathcal{H}_2$ $(|\varphi\rangle = |\varphi_1\rangle|\varphi_2\rangle)$
- $\mathcal{H} = \overline{\mathcal{L}(\{|e_{1j}\rangle|e_{2k}\rangle\})}$ (uzávěr lineárního obalu)
- přímočaré rozšíření na případ obecného (konečného) počtu Hilbertových prostorů

*) úplný ortonormální systém, např. $|\varphi\rangle \in \mathcal{H}_1 \Rightarrow |\varphi\rangle = \sum_{j=1}^{+\infty} \xi_j |e_{1j}\rangle$, tedy $\mathcal{H}_1 = \overline{\mathcal{L}(\{|e_{1j}\rangle\})}$

Tenzorový součin Hilbertových prostorů

Příklady tenzorových součinů, se kterými jsme se již setkali

- $\mathrm{L}_2(\mathbb{R}) \otimes \mathrm{L}_2(\mathbb{R}) = \mathrm{L}_2(\mathbb{R}^2)$: 1 částice, 1D → 2D, $\varphi(x) \to \varphi(x, y)$
- $\mathrm{L}_2(\mathbb{R}) \otimes \mathrm{L}_2(\mathbb{R}) \otimes \mathrm{L}_2(\mathbb{R}) = \mathrm{L}_2(\mathbb{R}^3)$: 1 částice, 1D → 3D, $\varphi(x) \to \varphi(x, y, z)$
- $\mathrm{L}_2(\mathbb{R}^3) \otimes \mathbb{C}^K$: 1 částice (elektron), spin, $\varphi(x, y, z; \xi)$

Stav (vícečásticového systému)

Stavový prostor

- částice číslujeme 1,2, ..., *N*
- $\mathcal{H}(1,2,\dots,N) = \mathcal{H}_1 \otimes \mathcal{H}_2 \otimes \dots \otimes \mathcal{H}_N$
  - $|a_{Kj}\rangle$ je ortonormální (Schauderova) báze na $\mathcal{H}_K$, pak $|a_{1j_1}\rangle|a_{2j_2}\rangle \dots |a_{Nj_N}\rangle$ je ortonormální (Schauderova) báze na $\mathcal{H}$
  - $|\varphi\rangle \epsilon\, \mathcal{H}: |\varphi\rangle = \sum_{j_1,j_2,\dots,j_N} c_{j_1,j_2,\dots,j_N} |a_{1j_1}\rangle|a_{2j_2}\rangle \dots |a_{Nj_N}\rangle$
- dynamické proměnné různých částic jsou navzájem kompatibilní

Stav (vícečásticového systému)

Vlnová funkce (*X*-reprezentace)

- bez spinu
  - $\varphi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$
  - $\int_{\mathbb{R}^{3N}} |\varphi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)|^2 \mathrm{d}^3\vec{r}_1 \mathrm{d}^3\vec{r}_2 \dots \mathrm{d}^3\vec{r}_N < +\infty$
  - $\varphi \in \mathrm{L}_2(\mathbb{R}^{3N}) = \mathrm{L}_2(\mathbb{R}^3) \otimes \mathrm{L}_2(\mathbb{R}^3) \otimes \dots \otimes \mathrm{L}_2(\mathbb{R}^3)$
  - interpretace $|\varphi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)|^2$ a $\int_{V_1 \times V_2 \times \dots \times V_N} |\varphi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)|^2 \mathrm{d}^3\vec{r}_1 \mathrm{d}^3\vec{r}_2 \dots \mathrm{d}^3\vec{r}_N$ (pro normované funkce)
- se spinem
  - $\varphi(\vec{r}_1, \xi_1; \vec{r}_2, \xi_2; \dots, \vec{r}_N, \xi_N)$
  - $\forall \xi_1, \xi_2, \dots, \xi_N: \int_{\mathbb{R}^{3N}} |\varphi(\vec{r}_1, \xi_1; \vec{r}_2, \xi_2; \dots, \vec{r}_N, \xi_N)|^2 \mathrm{d}^3\vec{r}_1 \mathrm{d}^3\vec{r}_2 \dots \mathrm{d}^3\vec{r}_N < +\infty$
  - normalizace: $\sum_{\forall \xi_1, \xi_2, \dots, \xi_N} \int_{\mathbb{R}^{3N}} |\varphi(\vec{r}_1, \xi_1; \vec{r}_2, \xi_2; \dots, \vec{r}_N, \xi_N)|^2 \mathrm{d}^3\vec{r}_1 \mathrm{d}^3\vec{r}_2 \dots \mathrm{d}^3\vec{r}_N = 1$
  - interpretace $|\varphi(\vec{r}_1, \xi_1; \vec{r}_2, \xi_2; \dots, \vec{r}_N, \xi_N)|^2$ (pro normované funkce)
- zkrácený zápis
  - $\varphi(1,2,, \dots, N)$
  - $\int |\varphi(1,2,, \dots, N)|^2 \mathrm{d}1\mathrm{d}2 \dots \mathrm{d}N$

Dynamické proměnné, operátory, SR

Poloha a hybnost (*X*-reprezentace)

- $\hat{\vec{X}}_K = [x_K, y_K, z_K] = \vec{r}_K$
- $\hat{\vec{P}}_K = \left[-i\hbar\frac{\partial}{\partial x_K}, -i\hbar\frac{\partial}{\partial y_K}, -i\hbar\frac{\partial}{\partial z_K}\right] = -i\hbar\nabla_K$

Energie

- $H(\vec{p}_1, \vec{r}_1; \vec{p}_2, \vec{r}_2; \dots; \vec{p}_N, \vec{r}_N) = \sum_{K=1}^{N}\frac{\vec{p}_K^2}{2m_K} + V(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$
- $\hat{H} = \sum_{K=1}^{N}\left(-\frac{\hbar^2}{2m_K}\Delta_K\right) + V(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$
- $+\hat{V}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$, obsahuje-li V členy závislé na spinu (spin-orbitální interakce)

Dynamické proměnné, operátory, SR

Stacionární Schrödingerova rovnice

- $\sum_{K=1}^{N}\left(-\frac{\hbar^2}{2m_K}\Delta_K\varphi\right)+V\varphi=E\varphi,$

případně

- $\sum_{K=1}^{N}\left(-\frac{\hbar^2}{2m_K}\Delta_K\mathbf{\Phi}\right)+\hat{V}\mathbf{\Phi}=E\mathbf{\Phi}$

- $\int|\varphi(1,2,,\dots,N)|^2\mathrm{d}1\mathrm{d}2\dots\mathrm{d}N<+\infty$

případně

- $\int_{\mathbb{R}^{3N}}\|\mathbf{\Phi}(\vec{r}_1,\vec{r}_2,\dots,\vec{r}_N)\|^2\mathrm{d}^3\vec{r}_1\mathrm{d}^3\vec{r}_2\dots\mathrm{d}^3\vec{r}_N<+\infty$

Dynamické proměnné, operátory, SR

Neinteragující částice (ideální plyn)

- $V(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \sum_{K=1}^{N} V_K(\vec{r}_K)$
- $\hat{H} = \sum_{K=1}^{N} \left[-\frac{\hbar^2}{2m_{\mathrm{K}}} \Delta_K + V_K(\vec{r}_K) \right] = \sum_{K=1}^{N} \hat{H}_K$
- $\sum_{K=1}^{N} \hat{H}_K \varphi = E\varphi$

- separace proměnných:
  - $\varphi(1,2,, \dots, N) = \varphi_1(1)\varphi_2(2) \dots \varphi_N(N)$
  - $\hat{H}_K \varphi_K = E_K \varphi_K, \int \varphi_K \mathrm{d}K < +\infty$
  - $\sum_{K=1}^{N} E_K = E$

Permutace

Permutace, transpozice

- *permutace*: vzájemně jednoznačné zobrazení *n*-prvkové množiny na sebe samu, $\pi: \{1,2,3, \dots, N\} \to \{1,2,3, \dots, N\}$
- *transpozice*: výměna dvou prvků, $\pi_{IJ}(I) = J, \pi_{IJ}(J) = I, \pi_{IJ}(K) = K$ pro $K \neq I, J$
- tvrzení
    - permutace tvoří konečnou grupu (násobení = skládání) řádu $N!$
    - každou permutaci je možno složit z transpozic, ...
    - počet transpozic není jednoznačný, nicméně je vždy buď sudý, nebo lichý, ...
    - můžeme tedy hovořit o sudé / liché permutaci

Znaménko permutace

- $\mathrm{sign}(\pi) = +1$ pro sudé permutace
- $\mathrm{sign}(\pi) = -1$ pro liché permutace

Identické částice

Identické částice

- částice, které se neliší žádnou svou charakteristikou (hmotnost, náboj, spin, ...)

Princip nerozlišitelnosti

- v klasické fyzice jsou identické částice v principu rozlišitelné (neprotínající se klasické trajektorie)
- v kvantové fyzice jsou identické částice nerozlišitelné (překrývající se vlnové funkce, rozplývání vlnového balíku)
- **důsledek**: permutace nerozlišitelných částic nemění (kvantový) stav systému
- může se měnit vlnová funkce?

Identické částice

Vlnová funkce systému nerozlišitelných částic

- stav systému je určen paprskem v Hilbertově stavovém prostoru, $\{\alpha\varphi(1,2,\dots,N), \alpha \in \mathbb{C}\}$
- působení transpozice π_{IJ}
  - $\varphi\big(\pi_{IJ}[1,2,\dots,N]\big) = \alpha\varphi(1,2,\dots,N)$, α nezávisí na I, J
  - $\varphi\left(\pi_{IJ}\left[\pi_{IJ}[1,2,\dots,N]\right]\right) = \begin{cases} \alpha\varphi\big(\pi_{IJ}[1,2,\dots,N]\big) = \alpha^2\varphi(1,2,\dots,N) \\ \varphi(1,2,\dots,N) \end{cases}$
  - $\boldsymbol{\alpha = \pm 1}$
- dva typy chování
  - $\varphi(\pi[1,2,\dots,N]) = \varphi(1,2,\dots,N) \rightarrow$ **symetrické vlnové funkce**
  - $\varphi(\pi[1,2,\dots,N]) = \mathrm{sign}(\pi)\varphi(1,2,\dots,N) \rightarrow$ **antisymetrické vlnové funkce**

Identické částice

Fermiony a bosony

- symetrie / antisymetrie vlnové funkce se pro daný typ částic nemění ani časovým vývojem ani měřením
- dva typy částic
  - **bosony**: symetrické vlnové funkce (celočíselný spin)
  - **fermiony**: antisymetrické vlnové funkce (poločíselný spin)
- elektrony jsou fermiony!

Antisymetrická (a symetrická) část Hilbertova prostoru stavů

- $\mathcal{H} \to \begin{cases} \mathcal{H}_\mathrm{S} \\ \mathcal{H}_\mathrm{A} \end{cases}, \quad \mathcal{H}_\mathrm{S} \cap \mathcal{H}_\mathrm{A} = \{|0\rangle\}, \quad \mathcal{H}_\mathrm{S} \perp \mathcal{H}_\mathrm{A}$
- *symetrizační operátor*: $\varphi_\mathrm{S} = \hat{S}\varphi \equiv \frac{1}{N!}\sum_\pi \varphi(\pi[1,2,\dots,N]) \in \mathcal{H}_\mathrm{S}$ $\left(\hat{S}^2 = \hat{S}, \hat{S}\mathcal{H} = \mathcal{H}_\mathrm{S}\right)$
- *antisymetrizační operátor*: $\varphi \in \mathcal{H} \Rightarrow \varphi_\mathrm{A} = \hat{A}\varphi \equiv \frac{1}{N!}\sum_\pi \mathrm{sgn}(\pi)\varphi(\pi[1,2,\dots,N]) \in \mathcal{H}_\mathrm{A}$ $\left(\hat{A}^2 = \hat{A}, \hat{A}\mathcal{H} = \mathcal{H}_\mathrm{A}\right)$

Identické částice

Nerozlišitelné neinteragující částice

- vlastní funkce Hamiltonova operátoru:
  - $\varphi(1,2,,\dots,N) = \varphi_1(1)\varphi_2(2)\dots\varphi_N(N),\quad \langle\varphi_I|\varphi_J\rangle \equiv \int \varphi_I(x)^*\varphi_J(x)\mathrm{d}x = \delta_{IJ}$ ... jednočásticové vlastní funkce

- normalizované S/A funkce
  - $\varphi_{\mathrm{S}} \equiv \sqrt{\frac{N!}{n_1!n_2!\dots}}\hat{S}\varphi = \frac{1}{\sqrt{N!n_1!n_2!\dots}}\sum_\pi \varphi_1(\pi[1])\varphi_2(\pi[2])\dots\varphi_K(\pi[N]),\quad K \le N$
  - $\varphi_{\mathrm{A}} \equiv \sqrt{N!}\,\hat{A}\varphi = \frac{1}{\sqrt{N!}}\sum_\pi \mathrm{sign}(\pi)\varphi_1(\pi[1])\varphi_2(\pi[2])\dots\varphi_N(\pi[N])$

Identické částice

Nerozlišitelné neinteragující fermiony – Slaterův determinant

- $\varphi(1,2,,\dots,N) = \varphi_1(1)\varphi_2(2)\dots\varphi_N(N)$
- $\varphi_A \equiv \sqrt{N!}\,\hat{A}\varphi = \frac{1}{\sqrt{N!}}\sum_\pi \mathrm{sign}(\pi)\varphi_1(\pi[1])\varphi_2(\pi[2])\dots\varphi_N(\pi[N]) = \frac{1}{\sqrt{N!}}\det\begin{pmatrix}\varphi_1(1) & \cdots & \varphi_N(1)\\ \vdots & \ddots & \vdots\\ \varphi_1(N) & \cdots & \varphi_N(N)\end{pmatrix}$
- vlnová funkce
  - φ_A je normovaná k jednotce (ortonormální jednočásticové funkce!)
  - neinteragující fermiony (elektrony) – přesná vlastní funkce Hamiltonova operátoru
  - interagujících fermionů (elektronů) – přibližná vlastní funkce Hamiltonova operátoru (*Hartreeho-Fockova metoda*)
  - pro interagující fermiony (elektrony) obecně (nekonečné) lineární kombinace Slaterových determinantů (*post Hartreeho-Fockovy metody*)

(Víceelektronové) atomy a molekuly

Vlnová funkce

- $\varphi\left(\vec{R}_1, \Xi_1, \dots, \vec{R}_N, \Xi_N; \vec{r}_1, \xi_1, \dots, \vec{r}_n, \xi_n\right) \rightarrow \varphi\left(\vec{R}_K, \Xi_K; \vec{r}_k, \xi_k\right)$
  - $\vec{R}_K, \Xi_K$ - atomová jádra, $\vec{r}_k, \xi_k$ - elektrony
  - symetrie / antisymetrie v jaderných souřadnicích (kde je třeba)
  - antisymetrie v elektronových souřadnicích (vždy)

Hamiltonův operátor (*X*-reprezentace, elektrostatické přiblížení)

$$\hat{H} = \sum_{K=1}^{N}\left(-\frac{\hbar^2}{2M_K}\Delta_K\right) + \sum_{k=1}^{n}\left(-\frac{\hbar^2}{2m_\mathrm{e}}\Delta_k\right) + \sum_{I<J}\frac{Z_I Z_J e^2}{4\pi\varepsilon_0}\frac{1}{\left\|\vec{R}_I - \vec{R}_J\right\|} + \sum_{i<j}\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\frac{1}{\left\|\vec{r}_i - \vec{r}_j\right\|} - \sum_{I,i}\frac{Z_I e^2}{4\pi\varepsilon_0}\frac{1}{\left\|\vec{R}_I - \vec{r}_i\right\|}$$

Konec lekce 4.