(MQC ekv 2.2)
s41

Born-Oppenheimer

$$\hat{H} = -\sum_{i=1}^{N} \frac{1}{2}\nabla_i^2 - \cancel{\sum_{A=1}^{M}\frac{1}{2M_A}\nabla_A^2} - \sum_{i=1}\sum_{A=1}\frac{Z_A}{r_{iA}}$$

fixa kärnor

1-elektron-operator

1-elektron-operator

$$+ \sum_{i=1}^{N}\sum_{j>i}^{N}\frac{1}{r_{ij}} + \underbrace{\sum_{A=1}^{M}\sum_{B>A}^{M}\frac{Z_A Z_B}{r_{AB}}}_{\text{givet värde för fixa kärnor}}$$

2-elektron-operator

$\begin{cases} N \text{ - elektroner} \\ M \text{ - kärnor} \end{cases}$

$$\hat{H}^{el}\Psi_K(\mathbf{x}) = E_K \Psi_K(\mathbf{x}) \qquad \begin{cases} K = 0, 1, 2, \ldots \\ E_0 \leq E_1 \leq E_2 \ldots \end{cases}$$

"flerelektronvågfunktion"

→ beror på koord. av de N elektronerna $\mathbf{x} = [\mathbf{x}_1\ \mathbf{x}_2 \ldots \mathbf{x}_N]$

$$\mathbf{x}_i = [x_i\ y_i\ z_i\ \omega_i] = [r_i\ \omega_i]$$

rums- och spinnkoordinat

Inför en generell operator $\hat{O}$ enligt

$$\hat{O} f(\mathbf{x}) = g(\mathbf{x})$$

regel som ändrar funktioner av samma koordinater

Detta leder oss vidare till Dirac noteringen.

Låt $f(x) = |f\rangle$, $f(x)^* = \langle f|$

ket — bra

abstrakt vektor

$$\langle a|b\rangle = \int dx \, a^*(x)\, b(x)$$

$\left.\begin{array}{l}\text{Skalär}\\ \text{inre}\end{array}\right\}$ produkt

Vår generella operatorn $\hat{O}$ funkar enligt:

$$\hat{O}|a\rangle = |b\rangle$$

$$\langle a|\hat{O}|a\rangle = \langle a|b\rangle$$

om $\hat{O}$ är Hermitesk, dvs $\hat{O} = \hat{O}^{*\dagger}$:

↳ om $\hat{O}|a\rangle = |b\rangle \Rightarrow \langle a|\hat{O}^\dagger = \langle b|$

$$\begin{cases} \text{om } |a\rangle = f(x) \text{ så är } \langle a| = f(x)^* \\ \text{om } |b\rangle = g(x) \text{ så är } \langle b| = g(x)^* \end{cases}$$

Själv-adjungerande: $\hat{O} = \hat{O}^\dagger \Leftrightarrow \hat{O}^\dagger = \hat{O}$

då: $\langle a|\hat{O}|b\rangle = \langle a|b\rangle = \langle a|\hat{O}^\dagger|b\rangle = \langle b|a\rangle^*$

$\{|i\rangle\}$ $\quad \langle i|j\rangle = \delta_{ij} = \begin{cases} 0 & \text{om } i \neq j \\ 1 & \text{om } i = j \end{cases}$

bas av vektorer i

↳ ortonormal bas!

$$|a\rangle = \sum_{i=1}^{\infty} |i\rangle a_i \qquad \langle a| = \sum_{i=1}^{\infty} a_i^* \langle i|$$

skalär

$$\Rightarrow \langle a|b\rangle = \sum_j^{\infty} \sum_i^{\infty} a_i^* \langle i|j\rangle b_j = \sum_i^{\infty} a_i^* b_i$$

Obs! kan lika gärna vara summan över ett "ändligt antal N, som en oändlig summa (över ∞) → ger samma resultat!!

$$\hat{O}|a\rangle = |b\rangle = \sum_i \hat{O}|i\rangle a_i = \sum_i \sum_j |j\rangle \hat{O}_{ji} a_i$$

$$= \sum_j |j\rangle \sum_i O_{ji} a_i = \sum_j |j\rangle b_j$$

$$\langle i|a\rangle = \sum_j \langle i|j\rangle a_j = a_i$$

$$|a\rangle = \sum |i\rangle a_i = \underbrace{\sum_i |i\rangle\langle i|}_{}$$

abstrakt identitets operator, analogt till identitetsmatrisen

$\hat{O} = \hat{O}^{\dagger}$

$O_{ji} = \langle j|\hat{O}|i\rangle = \langle j|\hat{O}^{\dagger}|i\rangle = \langle i|\hat{O}|j\rangle^{*} = O_{ij}^{*}$

~~$\hat{O}|a$~~ $\hat{O}|a\rangle = \omega_a|a\rangle$

$\rightarrow \langle a|\hat{O}|a\rangle = \omega_a\langle a|a\rangle = \langle a|\hat{O}^{\dagger}|a\rangle =$

$= \langle a|\hat{O}|a\rangle^{*} = \omega_a^{*}\langle a|a\rangle \quad \{\omega_a = \omega_a^{*}$ Reellt $\}$

$\hat{O}|b\rangle = \omega_b|b\rangle$

$\rightarrow \langle a|\hat{O}|b\rangle = \omega_b\langle a|b\rangle = \langle a|\hat{O}^{\dagger}|b\rangle =$

$= \omega_a\langle a|b\rangle \longrightarrow (\omega_a - \omega_b)\langle a|b\rangle = 0$

$\hat{H}\Psi_0 = E_0\Psi_0 \qquad E_0 \leq E_1 \leq E_2 \ldots, \langle\Psi_i|\Psi_j\rangle = \delta_{ij}$ ON-bas

$\hat{H}|\Psi_0\rangle = E_0|\Psi_0\rangle \longrightarrow E_0 = \langle\Psi_0|\hat{H}|\Psi_0\rangle \qquad \{|\Psi_i\rangle\}$

Inför ~~försa~~ en försöksvågfunktion (trial wave funktion)

$|\tilde{\Phi}\rangle = \sum_{k=0}^{\infty}|\Psi_k\rangle c_k \longrightarrow c_k = \langle\Psi_k|\tilde{\Phi}\rangle$

$\langle\tilde{\Phi}|\tilde{\Phi}\rangle = 1 = \left\{ I = \sum_k^{\infty} |\Psi_k\rangle\langle\Psi_k| \right\} = \sum_k \langle\tilde{\Phi}|\Psi_k\rangle\langle\Psi_k|\tilde{\Phi}\rangle$

$= \sum_k c_k^{*} c_k = 1$

$$\hat{H}|\tilde{\Phi}\rangle \neq \tilde{E}|\tilde{\Phi}\rangle \longrightarrow \langle\tilde{\Phi}|\hat{H}|\tilde{\Phi}\rangle = \tilde{E}$$

förutsatt att $\langle\tilde{\Phi}|\tilde{\Phi}\rangle = 1$!

$$\tilde{E} = \sum_j \sum_k c_j^* \underbrace{\langle\psi_j|\hat{H}|\psi_k\rangle}_{\substack{=0 \text{ om } j\neq k \\ =E_k \text{ om } j=k}} c_k$$

$$= \sum_k E_k c_k^* c_k \geqslant \sum_k E_0 c_k^* c_k = E_0 \sum_k c_k^* c_k = E_0$$

$$\longrightarrow \tilde{E} \geq E_0$$

kan aldrig få en energi lägre än E_0 !