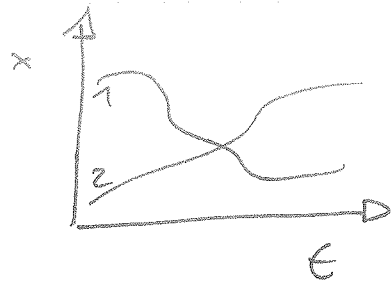


Klassische Mechanik



durch  $x$  und  $p$  sind Teilchen aufgrund der Anfangsbedingung unterscheidbar

QM Vertauschung für zwei Teilchen

$$P \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \psi(\vec{r}_2, \vec{r}_1)$$

Projektion auf symmetrischen Teilraum:

$$S = \frac{1}{2} (1 + P)$$

Projektor (nicht normerhaltend)

$$S\psi = [\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) + \psi(\vec{r}_2, \vec{r}_1)] / 2$$

$$P S\psi = \frac{1}{2} (P + \underbrace{P^2}_{=1}) \psi = (+1) S\psi$$

$S$  ist Projektor, da

$$S^2 = \frac{1}{4} (1+P)(1+P) = \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{2} (1+P+P+P^2) = S \quad \text{qod}$$

Projektion auf antisymmetrischen Teilraum

$$A = \frac{1}{2} [1 - P]$$

$$A\psi = \frac{1}{2} [\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) - \psi(\vec{r}_2, \vec{r}_1)]$$

$$P A\psi = \frac{1}{2} [P - P^2] = \underbrace{(-1)}_{\text{EW von } P} A\psi$$

$$A^2 = \frac{1}{4} (1-P)^2 = A \quad \text{d.h. } A \text{ Projektor}$$

Verallgemeinerung auf  $N$  Teilchen

$$S = \frac{1}{N!} \sum_P P_P$$

Summe über alle Permutationen

$$A = \frac{1}{N!} \sum_P \underbrace{(-1)^{n_P}}_{\pm 1 \text{ für gerade/ungerade}} P_P$$

irgendeine Permutation  $P_0$

$$P_{P_0} S = \frac{1}{N!} \sum_P P_{P_0} P_P = \frac{1}{N!} \sum_{P'} P_{P'} = S$$

$$\Rightarrow P_{P_0} S \varphi = (+1) S \varphi$$

$$P_{P_0} A = \frac{1}{N!} \sum_P P_{P_0} (-1)^{n_P} P_P$$

$$= \frac{1}{N!} (-1)^{n_{P_0}} \sum_P (-1)^{n_P + n_{P_0}} P_{P_0} P_P$$

$$= \frac{1}{N!} (-1)^{n_{P_0}} \sum_{P'} P_{P'} (-1)^{n_{P'}} = (-1)^{n_{P_0}} A$$

$$\Rightarrow P_{P_0} A \varphi = (-1)^{n_{P_0}} A \varphi$$

Desweiteren kann man zeigen, dass  $S^2 = S$ ,  $A^2 = A$ ,  $SA = 0$   
(s. Übung)

## 7.2) Hartree und Hartree-Fock-Approximation

Nicht wechselwirkende Elektronen:

$$H_0 = \sum_i \frac{-\hbar^2 \Delta_i}{2m} + \sum_i V(\vec{r}_i)$$

wird von Produktansatz

$$\Psi(\vec{r}_1 \dots \vec{r}_N) = \prod_{i=1}^N \psi_{\alpha_i}(\vec{r}_i) \text{ gelöst}$$

$$\text{mit } \left[ -\frac{\hbar^2 \Delta}{2m} + V(\vec{r}) \right] \psi_{\alpha_i}(\vec{r}) = \epsilon_i \psi_{\alpha_i}(\vec{r})$$

$$\Rightarrow H_0 \Psi = \underbrace{\epsilon}_{\sum_i \epsilon_i} \Psi$$

Pauli-Prinzip läßt sich verwirklichen, indem man keinen Zustand  $\alpha_i$  doppelt besetzt. Das liefert aber noch nicht vollständig antisymmetrische WF.

$$\text{d.h. nicht } \Psi(\vec{r}_1 \dots \vec{r}_i \dots \vec{r}_j \dots \vec{r}_N) = (-1) \Psi(\vec{r}_1 \dots \vec{r}_j \dots \vec{r}_i \dots \vec{r}_N)$$

(2)

Hartree-Näherung für  $H = H_0 + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N U(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|)$

Bilde Einteilchen-(Hartree)-Produktansatz  $\Psi_H = \prod_{i=1}^N \varphi_{\alpha_i}(\vec{r}_i)$   
 und optimiere  $\varphi_{\alpha_i}$  nach Ritz'schem Variationsprinzip  
 ( $\varphi_{\alpha_i}$  auf 1 normiert)

Hartree-Energie

$$E = \langle \Psi_H | H | \Psi_H \rangle$$

$$= \sum_i \int d^3r \varphi_{\alpha_i}^*(r) \left( -\frac{\hbar^2 \Delta}{2m} + V(r) \right) \varphi_{\alpha_i}(r) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \int d^3r \int d^3r' \varphi_{\alpha_i}^*(r) \varphi_{\alpha_j}^*(r') U(|r - r'|) \varphi_{\alpha_i}(r) \varphi_{\alpha_j}(r')$$

Minimierung:

$$\frac{\delta}{\delta \varphi_{\alpha_i}^*} \left\{ \langle \Psi | H | \Psi \rangle - \sum_i \left( \underbrace{\epsilon_{\alpha_i} \langle \varphi_{\alpha_i}^* | \varphi_{\alpha_i} \rangle - 1}_{\substack{\text{Lagrange-Parameter} \\ \text{Normierung als} \\ \text{Zwangsbedingung}}} \right) \right\} = 0$$

$\Rightarrow$  Hartree-Gly.

$$\left\{ \left[ -\frac{\hbar^2 \Delta}{2m} + V(r) \right] + \sum_{j(\neq i)} \int d^3r' |\varphi_{\alpha_j}(r')|^2 U(|r - r'|) \right\} \varphi_{\alpha_i} = \epsilon_{\alpha_i} \varphi_{\alpha_i}$$

↑  
zeitl. gemittelt. Potential  
der übrigen Teilchen

Wie ein Teilchen in

$$V_{\text{eff}}(\vec{r}) = V(r) + \sum_{j(\neq i)} \int d^3r' |\varphi_{\alpha_j}(r')|^2 U(|r - r'|)$$

Hartree-Fock-Näherung:

Wie Hartree-Näherung aber jetzt mit antisymmetrisierter Wellenfunktion:

$$\Psi_{\text{HF}} = \sqrt{N!} A \Psi_H = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_P (-1)^{n_P} P \Psi_H$$

↑  
korrekte Normierung

Auch schreibbar als Slater-Determinante

$$\Psi_{\text{HF}} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_{\alpha_1}(\vec{r}_1) & \varphi_{\alpha_1}(\vec{r}_2) & \dots & \varphi_{\alpha_N}(\vec{r}_N) \\ \varphi_{\alpha_2}(\vec{r}_1) & & & \\ \vdots & & & \\ \varphi_{\alpha_N}(\vec{r}_1) & \varphi_{\alpha_N}(\vec{r}_2) & \dots & \varphi_{\alpha_N}(\vec{r}_N) \end{vmatrix} \quad (3)$$

## Hartree-Fock-Energie

$$E = \langle \psi_{\text{HF}} | H | \psi_{\text{HF}} \rangle$$

$$= \sum_i \int d^3r \psi_{\alpha_i}^*(\vec{r}) \left[ \frac{-\hbar^2 \Delta}{2m} + V(\vec{r}) \right] \psi_{\alpha_i}(\vec{r})$$

$$+ \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \int d^3r \int d^3r' U(\vec{r} - \vec{r}') |\psi_{\alpha_i}(\vec{r})|^2 |\psi_{\alpha_j}(\vec{r}')|^2$$

$$- \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \int d^3r \int d^3r' U(\vec{r} - \vec{r}') \psi_{\alpha_i}^*(\vec{r}) \psi_{\alpha_j}^*(\vec{r}') \psi_{\alpha_i}(\vec{r}') \psi_{\alpha_j}(\vec{r})$$

Minimierung  $\frac{\delta}{\delta \psi_{\alpha_i}^*} \left\{ \langle \psi_{\text{HF}} | H | \psi_{\text{HF}} \rangle - \sum_i \epsilon_i \left( \int d^3r |\psi_{\alpha_i}(\vec{r})|^2 - 1 \right) \right\} = 0$

liefert Hartree-Fock-Glg:

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(\vec{r}) + \sum_{j(\neq i)} \int d^3r' U(\vec{r} - \vec{r}') |\psi_{\alpha_j}(\vec{r}')|^2 \right] \psi_{\alpha_i}(\vec{r})$$

$$- \underbrace{\sum_{j(\neq i)} \int d^3r' U(\vec{r} - \vec{r}') \psi_{\alpha_j}^*(\vec{r}') \psi_{\alpha_i}(\vec{r}') \psi_{\alpha_j}(\vec{r})}_{\text{Austausch-Term}} = \epsilon_{\alpha_i} \psi_{\alpha_i}(\vec{r})$$

Austausch-Term

Beachte: Dies ist nur ein antisymmetrisierter Einteilchenansatz (korrekt nur für  $U=0$  !)

Abweichungen von Hartree-Fock werden als "Korrelationen" zwischen den Teilchen bezeichnet.

Korrelationen führen auf:

- Massennormierung (Elementarteilchen- und Festkörperphysik) (Schwere Fermionen)
- Quantenkritikalität
- Supraleitung?
- Verschränkung @ M Zustände

Einfachste WF, die über Hartree-Fock hinausgeht:

$$\Psi = \frac{1}{2} \left[ \psi_0(\vec{r}_1) \psi_1(\vec{r}_2) + \psi_2(\vec{r}_1) \psi_0(\vec{r}_2) - \psi_0(\vec{r}_1) \psi_2(\vec{r}_2) - \psi_1(\vec{r}_1) \psi_0(\vec{r}_2) \right]$$

7.3) Besetzungszahl-Formalismus und 2. Quantisierung

Gesucht: Basis für  $N$ -Teilchen-Hilbertraum  $\mathcal{H}_N = \mathcal{H}_1 \otimes \dots \otimes \mathcal{H}_1$   $N$ -mal

Gegeben:  $B_1 = \{|\varphi_i\rangle\}$  Basis für Einteilchen-Hilbertraum

Ansatz wie bei Hartree Fock (aber i.A. lassen sich so nur Basisfunktionen  
Bosonen konstruieren, nicht die S-Glg. lösen)

$$B_N = \left\{ \frac{S}{A} \frac{\sqrt{N!}}{\sqrt{n_1! \dots n_i!}} |\varphi_{\alpha_1}\rangle \dots |\varphi_{\alpha_N}\rangle \right\}$$

$\uparrow$  Bosonen  
 $\uparrow$  Fermionen  
 (beachte S, A hat  $N!$  Faktor)

$\uparrow$  Zustand  $i$   
 $n_i$  fach besetzt

$$\equiv |n_1, n_2, \dots, n_i, \dots\rangle$$

Besetzungszahldarstellung

da Teilchen ununterscheidbar, ist Zustand eindeutig durch Besetzungen festgelegt

Bei Fermionen ändert sich allerdings das Vorzeichen, wenn man zwei Zustände in der Enumeration ändert, da  $A|\varphi_1\rangle|\varphi_2\rangle = -A|\varphi_2\rangle|\varphi_1\rangle$

$\uparrow$  Teilchen 1 Teilchen 2  
 Teilchen 1, 2 ununterscheidbar

Die Besetzungszahldarstellung ist die natürliche Darstellung ununterscheidbarer Teilchen, da jetzt nicht mehr Teilchen 1 in Zustand  $\alpha_1$ , Teilchen 2 in  $\alpha_2$  etc sondern nur noch  $n_1$  Teilchen in Zustand 1,  $n_2$  in Zustand 2 (egal welche Teilchen).

Ein allgemeiner Zustand  $|\psi\rangle \in \mathcal{H}_N$  ist dann schreibbar als

$$|\psi\rangle = \sum_{\substack{n_1, n_2, \dots \\ \text{mit } \sum_{i=1}^{\infty} n_i = N}} \alpha(n_1, n_2, \dots) |n_1, n_2, \dots\rangle$$

Wir wollen jetzt alle Operatoren in dieser Basis angeben

Bei gleicher Teilchenzahl gilt für das Skalarprodukt:

$$\langle n_1, n_2, \dots | n'_1, n'_2, \dots \rangle = \delta_{n_1, n'_1} \delta_{n_2, n'_2} \dots \quad \text{alle Besetzungen müssen gleich sein (5)}$$

## 2. Quantisierung

1. Quantisierung:

Klass. Mech

$\vec{r}, \vec{p}$



QM

$\hat{r}, \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \vec{r}}$   
Operatoren

2. Quantisierung

$\vec{A}$   
Felder  
 $\psi$   
WF

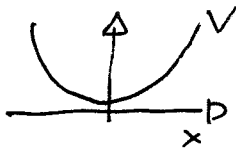


$a, a^\dagger$   
 $\underbrace{c, c^\dagger}_{\text{Operatoren}}$

### Erinnerung:

Harmonischer Operator:  $H = \hbar \omega (a^\dagger a + \frac{1}{2})$

$$|\psi_n\rangle = \frac{1}{\sqrt{n!}} (a^\dagger)^n \underbrace{|0\rangle}_{\text{Grundzustand}}$$



$$H|\psi_n\rangle = \hbar \omega (n + \frac{1}{2}) |\psi_n\rangle$$

$\sim 0$   
Kraft  $\sim -x$

Schwingungen eines an Ursprung wie mit Federkraft festgehaltenen Atoms.  
 $\psi_n$  bedeutet wir haben  $n$  Phononen

Fock-Raum  $\mathcal{H}^{\text{Fock}} = \mathcal{H}_0 \oplus \mathcal{H}_1 \oplus \mathcal{H}_2 \oplus \dots \mathcal{H}_n \oplus \dots$   
 $\uparrow$   
Vakuum

Wie beim Harmonischen Oszillator definieren wir für Bosonen

$$a_i^\dagger |n_1 \dots n_i \dots\rangle = \sqrt{n_i+1} |n_1 \dots n_{i+1} \dots\rangle$$

$$a_i |n_1 \dots n_i \dots\rangle = \sqrt{n_i} |n_1 \dots n_{i-1} \dots\rangle$$

$$\Rightarrow a_i^\dagger a_i | \dots n_i \dots \rangle = n_i | \dots n_i \dots \rangle$$

$$a_i a_i^\dagger | \dots n_i \dots \rangle = (n_i+1) | \dots n_i \dots \rangle$$

$$\Rightarrow [a_i, a_j^\dagger] = \delta_{ij} \quad [a_i, a_j] = [a_i^\dagger, a_j^\dagger] = 0 \quad \text{Bose-Algebra}$$

außerdem sind  $a_i$  und  $a_i^\dagger$  zueinander konjugiert:

$$\langle n'_\alpha | a_\alpha | n_\alpha \rangle = \sqrt{n_\alpha} \delta_{n'_\alpha, (n_\alpha-1)}$$

$$= \sqrt{n'_\alpha+1} \delta_{n'_\alpha+1, n_\alpha} = \langle n_\alpha | a_\alpha^\dagger | n'_\alpha \rangle^*$$

⑥

Vakuum: normierter Zustand ohne Teilchen

$$|vac\rangle \in \mathcal{H}_0 \quad |vac\rangle = |0, 0, \dots, 0, \dots\rangle \equiv |0\rangle; \quad \langle vac | vac \rangle = 1$$

$$a_i |vac\rangle = 0 \quad (\text{Nullvektor } 0 \cdot |0\rangle \neq |0\rangle \checkmark)$$

so können wir jede WF / Besetzungszahldarst. schreiben als

$$|n_1, n_2, \dots, n_i, \dots\rangle = \prod_i \frac{1}{\sqrt{n_i!}} (a_i^\dagger)^{n_i} |0\rangle$$

Statt  $|vac\rangle$  ist manchmal auch der (Dirac)-Fermi-See Ausgangspunkt.

Darstellung von Einteilchenoperator in 2. Quantisierung

$$F^{(1)} = f_1^{(1)} + f_2^{(1)} \dots + f_N^{(1)} = \sum_j f_j^{(1)} \quad \text{z.B. } f_1 = v(\vec{r}_1)$$

Matrix-Elemente in  $\mathcal{B}_1$ :  $f_{\alpha'\alpha}^{(1)} = \langle \varphi_{\alpha'} | f^{(1)} | \varphi_\alpha \rangle$

$\Rightarrow f_i^{(1)} = \sum_{\alpha\alpha'} f_{\alpha'\alpha}^{(1)} |\varphi_{\alpha'}\rangle \langle \varphi_\alpha|$  ↑ Teilchen

bzw  $F^{(1)} = \sum_{\alpha\alpha'} f_{\alpha'\alpha}^{(1)} \sum_{i=1}^N |\varphi_{\alpha'}\rangle \langle \varphi_\alpha|$

neu Darstellung mit  $a, a^\dagger$ :

$$\sum_{i=1}^N |\varphi_{\alpha'}\rangle \langle \varphi_\alpha| \quad |n_1, \dots, n_{\alpha'}, \dots, n_\alpha, \dots\rangle \quad \text{gleiche Besetzung}$$

$$= \sum_{i=1}^N |\varphi_{\alpha'}\rangle \langle \varphi_\alpha| \frac{1}{\sqrt{N! n_1! n_2! \dots}} \sum_P P_p |\varphi_{\alpha_1}\rangle |\varphi_{\alpha_2}\rangle \dots |\varphi_{\alpha_N}\rangle$$

$$= \sum_P \frac{1}{\sqrt{N! n_1! n_2! \dots}} P_p \sum_{i=1}^N |\varphi_{\alpha'}\rangle \langle \varphi_\alpha| \quad |\varphi_{\alpha_1}\rangle |\varphi_{\alpha_2}\rangle \dots |\varphi_{\alpha_i}\rangle \dots |\varphi_{\alpha_N}\rangle = \textcircled{*}$$

↑ gilt, da  $\sum_i |\varphi_{\alpha'}\rangle \langle \varphi_\alpha|$  alle Teilräume symmetrisch berücksichtigt!

Wirkung von  $\sum_{i=1}^N |\varphi_{\alpha'}\rangle \langle \varphi_\alpha|$  auf  $|\varphi_{\alpha_1}\rangle \dots |\varphi_{\alpha_N}\rangle$

i) Falls für ein  $k$   $\alpha_k = \alpha$  wird  $\alpha_k$  durch  $\alpha'$  ersetzt.

ii) sonst  $\sum_i |\varphi_{\alpha'}\rangle \langle \varphi_\alpha| \quad |\varphi_{\alpha_1}\rangle \dots |\varphi_{\alpha_N}\rangle = 0$

Es wird immer nur eine Quantenzahl verändert

$$\Rightarrow \textcircled{*} = \sqrt{n_\alpha} \sqrt{n_\alpha + 1} |n_1, (n_\alpha + 1), (n_\alpha - 1), \dots\rangle \quad \textcircled{7}$$

oder mit  $a, a^\dagger$

$$|k\rangle = a_{\alpha'}^\dagger a_\alpha |n_1 \dots n_{\alpha'} \dots n_\alpha \dots\rangle$$

$$\Rightarrow \sum_{i=1}^N |k_{\alpha'}\rangle \langle k_\alpha|_i = a_{\alpha'}^\dagger a_\alpha$$

bzw. 
$$F^{(1)} = \sum_{\alpha'\alpha} f_{\alpha'\alpha}^{(1)} a_{\alpha'}^\dagger a_\alpha$$

z.B. kinetische Energie im Impulsraum

$$T = \sum_{\vec{p}} \frac{p^2}{2m} a_{\vec{p}}^\dagger a_{\vec{p}}$$

äußeres Potential

$$V = \int d^3r V(\vec{r}) \underbrace{a_{\vec{r}}^\dagger}_{\equiv \psi^\dagger(\vec{r})} \underbrace{a_{\vec{r}}}_{\equiv \psi(\vec{r})}$$

Zweiteilchen Operator:

$$F^{(2)} = \sum_{i \neq j} f_{ij}^{(2)} \quad f_{ij}^{(2)} = \sum_{\alpha_1 \alpha_2 \alpha_3 \alpha_4} \underbrace{f_{\alpha_1 \alpha_2 \alpha_3 \alpha_4}^{(2)}}_{\langle \alpha_1 \alpha_2 | f^{(2)} | \alpha_3 \alpha_4 \rangle} |\alpha_1\rangle |\alpha_2\rangle \langle \alpha_4| \langle \alpha_3|_{ij}$$

analog wie  $F^{(1)}$   
 $\Rightarrow$

$$F^{(2)} = \sum_{\alpha_1 \alpha_2 \alpha_3 \alpha_4} f_{\alpha_1 \alpha_2 \alpha_3 \alpha_4}^{(2)} a_{\alpha_1}^\dagger a_{\alpha_2}^\dagger a_{\alpha_3} a_{\alpha_4}$$

z.B.

$$F^{(2)} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} U(\vec{r}_i - \vec{r}_j)$$

1. Quantisierung

$$= \frac{1}{2} \int d^3r d^3r' \psi^\dagger(\vec{r}) \psi^\dagger(\vec{r}') U(\vec{r} - \vec{r}') \psi(\vec{r}') \psi(\vec{r})$$

2. Quantisierung

Fermionen:

Produktdarstellung

$$a_1^\dagger a_2^\dagger |Vac\rangle \hat{=} \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_2(\vec{r}_1) \psi_1(\vec{r}_2) - \psi_1(\vec{r}_1) \psi_2(\vec{r}_2)]$$

$$= -a_2^\dagger a_1^\dagger |Vac\rangle \hat{=} \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_1(\vec{r}_1) \psi_2(\vec{r}_2) - \psi_2(\vec{r}_1) \psi_1(\vec{r}_2)]$$

$$\Rightarrow a_i^\dagger a_j^\dagger + a_j^\dagger a_i^\dagger = 0 \quad a_i a_j + a_j a_i = 0$$

insbesondere  $a_i^\dagger a_i^\dagger = 0 \Rightarrow$  keine Doppelbesetzung!

Außerdem  $a_i a_j^\dagger + a_j^\dagger a_i = \delta_{ij}$   
 0 für  $i \neq j$   
 1 für  $i = j$  da Zustand  $i$  besetzt oder unbesetzt  $\textcircled{8}$



=> Fermi-Algebra

$$\{a_i, a_j^\dagger\} = a_i a_j^\dagger + a_j^\dagger a_i = \delta_{ij}$$

$$\{a_i, a_j\} = \{a_i^\dagger, a_j^\dagger\} = 0$$

bei  $|n_1, \dots, n_i, \dots\rangle = (a_1^\dagger)^{n_1} \dots (a_i^\dagger)^{n_i} \dots |vac\rangle$

ist daher beliebig aber fixe Reihenfolge einzuhalten

Analog zu Bosonen

$$F^{(1)} = \sum_{\alpha\alpha'} f_{\alpha\alpha'}^{(1)} a_{\alpha'}^\dagger a_\alpha$$

$$F^{(2)} = \sum_{\alpha_1\alpha_2\alpha_3\alpha_4} f_{\alpha_1\alpha_2\alpha_3\alpha_4}^{(2)} a_{\alpha_1}^\dagger a_{\alpha_2}^\dagger a_{\alpha_3} a_{\alpha_4}$$

Entsprechend werden in der Quantenfeldtheorie auch die elektromagnetischen Felder quantisiert (als Bosonen)

$$\vec{A}(\vec{r}, t) = \sum_{\vec{k}} \sqrt{\frac{2\pi\hbar c^2}{L^3\omega}} \left( \vec{a}_{\vec{k}} e^{i(\vec{k}\vec{r} - \omega t)} + \vec{a}_{\vec{k}}^\dagger e^{-i(\vec{k}\vec{r} - \omega t)} \right)$$

für eine  $L^3$  Box EM-Feld

### Fermi-Dirac-Statistik

WV-freier Hamiltonian  $H_0 = \sum_{k\sigma} \epsilon_k c_{k\sigma}^\dagger c_{k\sigma}$

Zustandssumme

$$Z = \text{Tr} e^{-\beta(H_0 - \mu \hat{N})}$$

Großkanonisches Ensemble  $\beta = 1/k_B T$

$$= \sum_{n_1, n_2, \dots} \langle n_1, n_2, \dots | e^{-\beta \sum_{k\sigma} (\epsilon_k - \mu) c_{k\sigma}^\dagger c_{k\sigma}} | n_1, n_2, \dots \rangle$$

$$= \prod_{k=1}^{\infty} \sum_{n_k=0}^1 e^{-\beta(\epsilon_k - \mu) \cdot n_k} = \prod_{k=1}^{\infty} [1 + e^{\beta(\mu - \epsilon_k)}]$$

Teilchenzahl

$$\langle \hat{N} \rangle = \langle \sum_{k\sigma} \overbrace{c_{k\sigma}^\dagger c_{k\sigma}}^{\text{Besetzungszahl-Operator}} \rangle = k_B T \frac{\partial}{\partial \mu} \ln Z$$

$$= k_B T \sum_{k=1}^{\infty} \frac{\partial}{\partial \mu} \ln [1 + e^{\beta(\mu - \epsilon_k)}]$$

$$= \sum_k \frac{1}{1 + e^{\beta(\epsilon_k - \mu)}}$$

Analog für Bosonen

$$\tilde{n}_k = \frac{1}{-1 + e^{\beta(\epsilon_k - \mu)}}$$

$\equiv \tilde{n}_k$  Fermi-Dirac-Distribution 9

Beispiel: H<sub>2</sub> Molekül

H-Atome seien als fix angenommen, da sehr viel schwerer als Elektronen

1. Quantisierung

$$H = \sum_{\substack{i=1 \\ \text{Elektron } 1,2}}^2 \frac{-\hbar^2 \Delta_i}{2m} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left\{ \frac{1}{|\vec{r}_1^e - \vec{r}_2^e|} + \frac{1}{|\vec{r}_1^p - \vec{r}_2^p|} - \sum_{i,j=1}^2 \frac{1}{|\vec{r}_i^e - \vec{r}_j^p|} \right\}$$

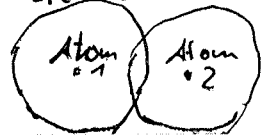
H-Atome weit voneinander entfernt  $\Rightarrow$  Lösung ist separierte Wasserstoffeigenfunktionen um Atom  $i=1,2: |\psi_i\rangle$

Beschränkung auf Grundzustand  $\epsilon_\alpha = \epsilon_0$  und Energien  $\epsilon_\alpha$  in 2. Quantisierung

$$H_0 = \sum_{\sigma} \epsilon_0 c_{1\sigma}^\dagger c_{1\sigma} + \sum_{\sigma} \epsilon_0 c_{2\sigma}^\dagger c_{2\sigma}$$

jetzt bringen wir die Atome näher zusammen  $\Rightarrow$  Überlapp der WF

$-\epsilon \equiv \langle \psi_0^2 | H_0 | \psi_0^2 \rangle$  Grundzustand (tight binding Näherung)



$$\Rightarrow H_0 = \epsilon_0 \sum_{\sigma} c_{1\sigma}^\dagger c_{1\sigma} - \epsilon \sum_{\sigma} (c_{1\sigma}^\dagger c_{2\sigma} + c_{2\sigma}^\dagger c_{1\sigma})$$

(auch  $\epsilon_0$  wird leicht modifiziert, dies führt aber nicht zu neuer Physik)

Zusätzlich Coulomb-WW zwischen den Elektronen (hier näherungsweise nur für zwei Elektronen ungleichen Atom, was o.k. für große Abstände ist)

$$\Rightarrow H = H_0 + U c_{1A}^\dagger c_{1A} c_{1B}^\dagger c_{1B} + U c_{2A}^\dagger c_{2A} c_{2B}^\dagger c_{2B}$$

Verallgemeinerung auf beliebig viele Atome: Hubbard-Modell

$$H = -t \sum_{\langle ij \rangle} c_{i\sigma}^\dagger c_{j\sigma} + U \sum_i c_{iA}^\dagger c_{iA} c_{iB}^\dagger c_{iB}$$

nur nächste Nachbar gitterplätze

Lösung für 1 Elektron (H<sub>2</sub><sup>+</sup>-Molekül, kein Effekt von U)

Hamiltonian als Matrix mit Elementen  $\epsilon_0 \delta_{ij}$

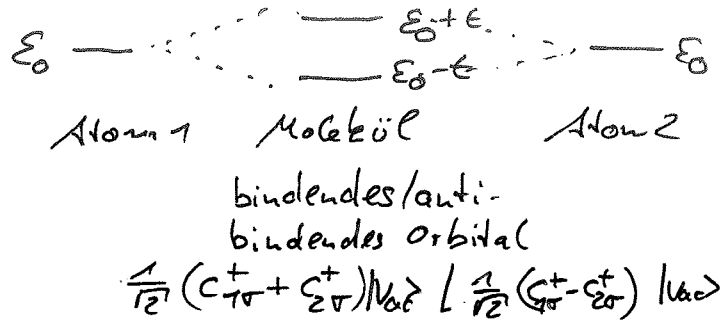
$$\langle \text{Vac} | c_{j\sigma} | H | c_{i\sigma}^\dagger | \text{Vac} \rangle = \delta_{ij} \epsilon_0 \langle \text{Vac} | \epsilon_0 c_{j\sigma} \sum_k c_{k\sigma}^\dagger c_{k\sigma} c_{i\sigma} | \text{Vac} \rangle - \epsilon (1 - \delta_{ij})$$

oder als Matrix

Beachte: wir rechnen jetzt mit Fermi-Algebra statt WF

$$\begin{pmatrix} \langle c_{1\uparrow}^\dagger | \text{Vac} \rangle & \langle c_{2\uparrow}^\dagger | \text{Vac} \rangle \\ \langle - \uparrow & \langle \uparrow \end{pmatrix} \Rightarrow \text{Energie Eigenwerte } E = \epsilon_0 \pm \epsilon$$

(chemische Bindung)



fehlt 2-Elektronen  $[L_z, H] = 0$        $L_z = \frac{\hbar}{2} \sum_i (c_{i\uparrow}^\dagger c_{i\uparrow} - c_{i\downarrow}^\dagger c_{i\downarrow})$

$\Rightarrow$  EF können als EF von  $L_z$  gewählt werden

zunächst:  $l_z = +\hbar$  (bzw.  $-\hbar$ )

$\Rightarrow c_{1\uparrow}^\dagger c_{2\uparrow}^\dagger | \text{Vac} \rangle$  (einzige Möglichkeit, da nur ein Orbital pro Atom)

$$H c_{1\uparrow}^\dagger c_{2\uparrow}^\dagger | \text{Vac} \rangle = 2 \epsilon_0$$

analog:  $H c_{1\downarrow}^\dagger c_{2\downarrow}^\dagger | \text{Vac} \rangle = 2 \epsilon_0$

von  $l_z = 0$

$$\Rightarrow c_{1\uparrow}^\dagger c_{2\downarrow}^\dagger | \text{Vac} \rangle \quad c_{1\downarrow}^\dagger c_{2\uparrow}^\dagger | \text{Vac} \rangle \quad c_{1\uparrow}^\dagger c_{1\downarrow}^\dagger | \text{Vac} \rangle \quad c_{2\uparrow}^\dagger c_{2\downarrow}^\dagger | \text{Vac} \rangle$$

(4 Möglichkeiten)

in dieser Basis hat  $H$  folgende Matrix-Form

$$H = \begin{pmatrix} \langle c_{1\uparrow}^\dagger c_{2\downarrow}^\dagger | \text{Vac} \rangle & \langle c_{1\uparrow}^\dagger c_{1\downarrow}^\dagger | \text{Vac} \rangle & \langle c_{2\uparrow}^\dagger c_{2\downarrow}^\dagger | \text{Vac} \rangle & \langle c_{1\downarrow}^\dagger c_{2\uparrow}^\dagger | \text{Vac} \rangle \\ 2\epsilon_0 & -\epsilon & -\epsilon & 0 \\ -\epsilon & 2\epsilon_0 + U & 0 & \epsilon \\ -\epsilon & 0 & 2\epsilon_0 + U & \epsilon \\ 0 & \epsilon & \epsilon & 2\epsilon_0 \end{pmatrix}$$

(11)

z.B. Matrix-Element

$$\textcircled{1} = \langle \text{Vac} | c_{2b} c_{1a} | H | c_{1a}^+ c_{1b}^+ | \text{Vac} \rangle$$

$$= \langle \text{Vac} | c_{2b} c_{1a} \underbrace{(-\epsilon c_{2b}^+ c_{1b})}_{(-\epsilon) - c_{2b}^+ c_{1a}} \underbrace{c_{1a}^+ c_{1b}^+}_{-c_{1a}^+ c_{1b} c_{1b}^+} | \text{Vac} \rangle = -\epsilon$$

$1 - c_{1b}^+ c_{1b} = 0$  auf  $|\text{Vac}\rangle$

$$\textcircled{2} = \langle \text{Vac} | c_{2a} c_{1b} \underbrace{(-\epsilon c_{1b}^+ c_{2b})}_{-c_{2a}^+ c_{2b}} | \text{Vac} \rangle = \epsilon$$

Eigenwerte von  $\underline{H}$ :

$E_1 = 2\epsilon_0$  wie  $\ell_2 = \pm 1$  dies ist der 3. Zustand des Triplets:  $\frac{1}{\sqrt{2}}[c_{1a}^+ c_{2b}^+ + c_{1b}^+ c_{2a}^+]$  mit  $\ell_2 = 0$

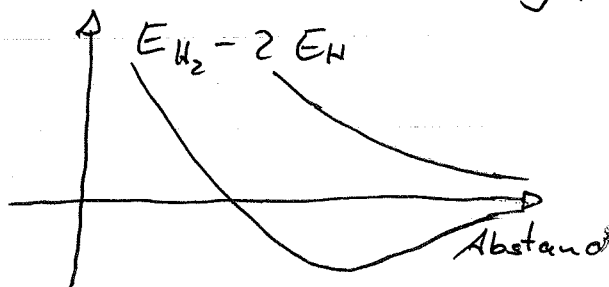
$E_2 = 2\epsilon_0 + U$

$E_3 = 2\epsilon_0 + \frac{1}{2}(U + \sqrt{U^2 + 16\epsilon^2}) \approx U + \frac{4\epsilon^2}{U}$  für  $\epsilon \ll U$

$E_4 = 2\epsilon_0 + \frac{1}{2}(U - \sqrt{U^2 + 16\epsilon^2}) \approx -\frac{4\epsilon^2}{U}$  dies ist der Grundzustand Singulett  $\frac{1}{\sqrt{2}}[c_{1a}^+ c_{2b}^+ - c_{1b}^+ c_{2a}^+]$  mit leichten (für  $\epsilon \ll U$ ) Beimischungen der Doppelbesetzungen  $c_{1a}^+ c_{1b}^+$

Beachte: Der Grundzustand hat antiparallelen Elektronenspin und ist negativ (relativ zu  $2\epsilon_0$ )  
 $\Rightarrow$  Bindung zweier H-Atome zu  $\text{H}_2$  Molekül

Für kleinere Abstände werden zusätzliche Coulomb-Terme wichtig, insgesamt:



Die Tatsache, dass das Singulett eine um  $-\frac{4\epsilon^2}{U}$  niedrigere Energie hat, lässt sich auch schreiben als Heisenberg/Haldell  $H = \int \frac{1}{4\epsilon_0} \vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2$  (12)