Impulsdarstellung

nützliche Darstellung für translationsinvariante Systeme!

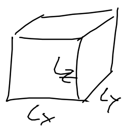
externes Potential : $V^{ext}(\underline{r}_i) = V_0 = const$

Wechselwirkung : $\hat{H}_{12} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N} \sum_{j \neq i} \hat{V}(\underbrace{\underline{r}_i - \underline{r}_j})$

Relativvektor!

Bemerkung:
Effektive Wechselwirkungen können auch von den Absolut-Positionen abhängen, nicht nur von Relativvektoren

Betrachte System in einer Box mit Volumen $V = L_x L_y L_z$,
diese Box wird in alle Raumrichtungen periodisch fortgesetzt



Die Einteilchenzustände für den wechselwirkungsfreien Fall $\left(\hat{H} = \sum_{i=1}^{N} \frac{\hat{p}_i^2}{2m} \right)$
sind dann Eigenzustände des Impulsoperators!

Ortsdarstellung: $\varphi_{\underline{k}}(\underline{r}) = \langle \underline{r} | \underline{k} \rangle = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\underline{k}\cdot\underline{r}}$ ebene Wellen

mit $\underline{k} = 2\pi \left(\frac{m_x}{L_x}, \frac{m_y}{L_y}, \frac{m_z}{L_z} \right)$ mit $m_\alpha = 0, \pm 1, \pm 2, \ldots$, $\alpha = x, y, z$

$$\Rightarrow e^{ik_x(x+L_x)} = e^{ik_x x}$$ Periodizität

Die Eigenfunktionen sind orthogonal

$$\langle \underline{k}' | \underline{k} \rangle \overset{\text{Einschieben Ortsbasis}}{=} \int d\underline{r} \, \langle \underline{k}' | \underline{r} \rangle \langle \underline{r} | \underline{k} \rangle$$
$$= \int d\underline{r} \, \varphi^*_{\underline{k}'}(\underline{r}) \varphi_{\underline{k}}(\underline{r}) = \frac{1}{V} \int d\underline{r} \, e^{-i(\underline{k}'-\underline{k})\underline{r}} = \delta_{\underline{k},\underline{k}'}$$

Ziel nun: Darstellung des Hamiltonians in 2. Quantisierung mit diesen Zuständen

$\Rightarrow$ benötige Matrixelemente von $\hat{H}_1$ und $\hat{H}_{12}$

Einteilchenterm

sei $\hat{H}_1 = \sum_{i=1}^{N} \frac{\hat{p}_i^2}{2m}$ (also zunächst $V^{extern}(r_i) = 0$)

2. Quantisierung (allg: $\hat{H}_1 = \sum_{\mu\nu} h_{\mu\nu} \hat{a}_\mu^+ \hat{a}_\nu$)

$$\hat{H}_1 = \sum_{\underline{k},\underline{k}'} \langle \underline{k} | \frac{\hat{p}^2}{2m} | \underline{k}' \rangle \hat{a}_{\underline{k}}^+ \hat{a}_{\underline{k}'}$$

Eigenzustände werden also durch die Quanten"zahlen" $\underline{k}, \underline{k}'$ charakterisiert!! (und $p = \hbar \underline{k}$)

Übergang in Ortsdarstellung $1 = \int d\underline{r} |\underline{r}\rangle\langle\underline{r}|$

$$= \sum_{\underline{k},\underline{k}'} \hat{a}_{\underline{k}}^+ \hat{a}_{\underline{k}'} \int d\underline{r} \underbrace{\langle \underline{k} | \underline{r} \rangle}_{\frac{1}{\sqrt{V}} e^{-i\underline{k}\cdot\underline{r}}} \left(-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\right) \underbrace{\langle \underline{r} | \underline{k}' \rangle}_{\frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\underline{k}'\cdot\underline{r}}}$$

$$= \sum_{\underline{k},\underline{k}'} \hat{a}_{\underline{k}}^+ \hat{a}_{\underline{k}'} \frac{1}{V} \int d\underline{r}\, e^{-i\underline{k}\cdot\underline{r}} \underbrace{\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\right) e^{i\underline{k}'\cdot\underline{r}}}_{\frac{\hbar^2(\underline{k}')^2}{2m}}$$

$$= \sum_{\underline{k},\underline{k}'} \hat{a}_{\underline{k}}^+ \hat{a}_{\underline{k}'} \frac{\hbar^2(\underline{k}')^2}{2m} \underbrace{\frac{1}{V} \int d\underline{r}\, e^{i(\underline{k}-\underline{k}')\underline{r}}}_{\delta_{\underline{k},\underline{k}'}} = \sum_{\underline{k}} \hat{a}_{\underline{k}}^+ \hat{a}_{\underline{k}} \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$$

$$= \sum_{\underline{k}} \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \hat{n}_{\underline{k}}$$

Besetzungszahloperator für Zustand $\underline{k}$: $\hat{n}_{\underline{k}} = \hat{a}_{\underline{k}}^+ \hat{a}_{\underline{k}}$

Bemerkung:

Zusatzterm durch ein konstantes externes Potential $V^{extern}(\underline{r}_i) = V_0$

mit $\langle \underline{k} | V_0 | \underline{k}' \rangle = V_0 \langle \underline{k}, \underline{k}' \rangle = V_0 \delta_{\underline{k},\underline{k}'}$

$$\Rightarrow \text{Zusatzterm } \sum_{\underline{k},\underline{k}'} V_0 \delta_{\underline{k},\underline{k}'} \hat{a}_{\underline{k}}^+ \hat{a}_{\underline{k}'} = \sum_{\underline{k}} V_0 \hat{a}_{\underline{k}}^+ \hat{a}_{\underline{k}} = V_0 \underbrace{\sum_{\underline{k}} \hat{n}_k}_{\hat{N}} = V_0 \hat{N}$$

Gesamtteilchenzahl

Zweiteilchenterm

$$\hat{H}_{12} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N} \sum_{j \neq i} \hat{V}(\underline{r}_i - \underline{r}_j)$$

2. Quantisierung

allg: $\hat{H}_{12} = \frac{1}{2} \sum_{\mu\nu\lambda\delta} \langle \mu, \nu | \hat{V} | \lambda\, \delta \rangle \hat{a}_\mu^+ \hat{a}_\nu^+ \hat{a}_\lambda \hat{a}_\delta$

hier: $\hat{H}_{12} = \frac{1}{2} \sum_{\underline{k},\underline{k}',\underline{q},\underline{q}'} \langle \underline{k},\underline{q} | \hat{V} | \underline{k}' \underline{q}' \rangle \hat{a}^+_{\underline{k}} \hat{a}^+_{\underline{q}} \hat{a}_{\underline{k}'} \hat{a}_{\underline{q}'}$

Vierfach-Summe!

Matrixelement: (Einschieben von zwei mal Ortsbasis) $\rightarrow \langle \underline{k}|\underline{r}\rangle \langle \underline{q}|\underline{r}'\rangle \langle \underline{r}|V|\underline{r}'\rangle \langle \underline{r}'|\underline{k}'\rangle \langle \underline{r}|\underline{q}'\rangle$

$$\langle \ldots \rangle = \frac{1}{V^2} \int d\underline{r} \int d\underline{r}'\, e^{-i\underline{k}\cdot\underline{r}} e^{-i\underline{q}\cdot\underline{r}'} V(\underline{r}-\underline{r}') e^{i\underline{k}'\cdot\underline{r}'} e^{i\underline{q}'\cdot\underline{r}}$$

benutze Fourierdarstellung der Wechselwirkung:

$$V(\underline{r}-\underline{r}') = \frac{1}{V} \sum_{\tilde{\underline{k}}} e^{i\tilde{\underline{k}}\cdot(\underline{r}-\underline{r}')} V_{\tilde{\underline{k}}}$$

nur eine Summe, da V nur vom Relativvektor abhängt!

$$\Rightarrow \langle \ldots \rangle = \frac{1}{V} \sum_{\tilde{\underline{k}}} V_{\tilde{\underline{k}}} \underbrace{\frac{1}{V} \int d\underline{r}\, e^{i(\tilde{\underline{k}}+\underline{q}'-\underline{k})\underline{r}}}_{\delta_{\underline{q}',\underline{k}-\tilde{\underline{k}}}} \underbrace{\frac{1}{V} \int d\underline{r}'\, e^{i(\underline{k}'-\tilde{\underline{k}}-\underline{q})\underline{r}'}}_{\delta_{\underline{k}',\tilde{\underline{k}}+\underline{q}}}$$

Einsetzen in $\hat{H}_{12}$: Von den insgesamt 5 Summen über Wellenvektoren fallen ~~...~~ zwei weg aufgrund der Kronecker-Deltas!

$$\hat{H}_{12} = \frac{1}{2V} \sum_{\tilde{\underline{k}}} \sum_{\underline{k}} \sum_{\underline{q}} V_{\tilde{\underline{k}}}\, \hat{a}^+_{\underline{k}} \hat{a}^+_{\underline{q}} \hat{a}_{\underline{q}+\tilde{\underline{k}}} \hat{a}_{\underline{k}-\underline{k}'}$$

II.5. Fermi- und Bosestatistik

Erinnerung Thermodynamik und Statistik (TP IV)

quantenmechanischer Dichteoperator (statistischer Operator)

$$\hat{\rho} = \sum_{k} p_k |\psi_k\rangle\langle\psi_k| \qquad k: \text{zählt mögliche Zustände}$$

$|\psi_k\rangle$: "reiner" Zustand eines Einteilchen- oder Vielteilchensystems

p_k: Gewichtungsfaktoren:
Für $p_k = \delta_{k,k_0}$ liegt nur der "reine" Zustand vor, ansonsten hat man ein Gemisch

$$\sum_k p_k = 1$$

Erwartungswert einer Observable $\hat{A}$ im Gemisch

(Bem: reiner Zustand $\langle\psi|\hat{A}|\psi\rangle$)

$$\langle\hat{A}\rangle = \sum_k p_k \langle\psi_k|\hat{A}|\psi_k\rangle$$

$$= \sum_k \sum_l p_k \langle\psi_k|\hat{A}|\psi_l\rangle\langle\psi_l|\psi_k\rangle \qquad \text{mit } \sum_l |\psi_l\rangle\langle\psi_l| = \hat{1}$$

$$= \sum_k \sum_l \langle\psi_l|\psi_k\rangle p_k \langle\psi_k|\hat{A}|\psi_l\rangle = \sum_l \langle\psi_l|\sum_k p_k |\psi_k\rangle\langle\psi_k|\hat{A}|\psi_l\rangle$$

$$= \sum_l \langle\psi_l|\hat{\rho}\hat{A}|\psi_l\rangle = \underbrace{\mathrm{Tr}}_{\text{Spur (engl. Trace)}}\, \hat{\rho}\hat{A}$$

es gilt: $\mathrm{Tr}\,\hat{\rho} = \hat{1}$, $\hat{\rho}^+ = \hat{\rho}$

Die genaue Form von $\hat{\rho}$ hängt vom betrachteten „Ensemble" ab (im zeitunabhängigen Fall)

Spezialisiere hier auf den großkanon. Fall:

$$\hat{\rho} = \frac{1}{Z_{GK}} e^{-\beta(\hat{H} - \mu\hat{N})} \qquad \beta = \frac{1}{k_B T} \quad T\text{: Temperatur}, \; k_B\text{: Boltzmannkonstante}$$

T, V, μ fest

$$\text{mit } Z_{GK} = \mathrm{Tr}\, e^{-\beta(\hat{H} - \mu\hat{N})}$$

μ : chemisches Potential

$\hat{H}, \hat{N}$: Hamiltonian, Teilchenzahloperator

Ziel: Berechnung der thermisch gemittelten Besetzungszahl $\hat{n}_\alpha = \hat{a}_\alpha^+ a_\alpha$ eines Einteilchen-Zustands α für Bosonen und Fermionen!

$$\Rightarrow \langle\hat{n}_\alpha\rangle$$

Betrachte wechselwirkungsfreien Fall:

$$\hat{H} = \hat{H}_1 = \sum_{i=1}^{N} \hat{h}^{(i)}$$

mit $\hat{h}|\alpha\rangle = \varepsilon_\alpha|\alpha\rangle$ für alle Teilchen i

$\Rightarrow$ Hamiltonoperator in 2. Quantisierung: $\hat{H} = \sum_\alpha \varepsilon_\alpha \hat{a}_\alpha^+ \hat{a}_\alpha$

mittlere Besetzungszahl:

$$\langle \hat{n}_\alpha \rangle = \langle \hat{a}_\alpha^+ \hat{a}_\alpha \rangle = \mathrm{Tr}\, \hat{\rho}\, \hat{a}_\alpha^+ \hat{a}_\alpha$$

$$= \frac{1}{Z_{GK}} \mathrm{Tr}\, e^{-\beta(\hat{H}-\mu\hat{N})} \hat{a}_\alpha^+ \hat{a}_\alpha$$

Für das weitere Vorgehen benutzen wir die Baker-Campbell-Hausdorff-Formel

$$e^{\hat{A}} \hat{B} e^{-\hat{A}} = \hat{B} + [\hat{A},\hat{B}] + \frac{1}{2!}[\hat{A},[\hat{A},\hat{B}]] + \frac{1}{3!}[\hat{A},[\hat{A},[\hat{A},\hat{B}]]] + \dots$$

hier ohne Beweis!

setze: $\hat{A} = -\beta(\hat{H}-\mu\hat{N})$

$\hat{B} = \hat{a}_\alpha^+$

$$\hat{A} = -\beta\Big(\underbrace{\sum_\alpha \varepsilon_\alpha \hat{a}_\alpha^+ \hat{a}_\alpha}_{\hat{H}} - \mu \sum_\alpha \overbrace{\hat{a}_\alpha^+ \hat{a}_\alpha}^{\hat{n}_\alpha}\Big) = -\beta \sum_\alpha (\varepsilon_\alpha - \mu)\, \hat{a}_\alpha^+ \hat{a}_\alpha$$

$$\Rightarrow [\hat{A},\hat{B}] = -\beta \sum_\gamma (\varepsilon_\gamma - \mu) \underbrace{[\hat{a}_\gamma^+ \hat{a}_\gamma, \underbrace{\hat{a}_\alpha^+}_{\hat{B}}]}_{\delta_{\gamma\alpha}\hat{a}_\alpha^+}$$

ohne Beweis

Sowohl für Bosonen als auch für Fermionen!

$$= -\beta \sum_\gamma (\varepsilon_\gamma - \mu)\, \delta_{\gamma\alpha}\, \hat a_\alpha^+$$

$$= -\beta(\varepsilon_\alpha-\mu)\underbrace{\hat a_\alpha^+}_{\hat B} \equiv p_\alpha \hat B$$

mit $p_\alpha = -\beta(\varepsilon_\alpha-\mu)$

Zahl!

Einsetzen in die Formel!

$$e^{\hat A}\hat B e^{-\hat A} = \hat B + p_\alpha \hat B + \frac{1}{2!}\underbrace{[\hat A, \overbrace{p_\alpha \hat B}^{[\hat A,\hat B]}]}_{p_\alpha^2\hat B} + \dots$$

$$= \hat B\left(1+p_\alpha+\frac{1}{2!}p_\alpha^2+\dots\right) = \hat B e^{p_\alpha} = e^{p_\alpha}\hat B$$

multiplizieren von rechts mit $e^{\hat A}$

$$e^{\hat A}\hat B = e^{p_\alpha}\hat B e^{\hat A}$$

bzw:

$$e^{-\beta(\hat H-\mu\hat N)}\hat a_\alpha^+ = e^{-\beta(\varepsilon_\alpha-\mu)}\hat a_\alpha^+ e^{-\beta(\hat H-\mu\hat N)} \quad (*)$$

Einsetzen in Ausdruck für die mittlere Besetzungszahl

$$\langle \hat n_\alpha\rangle = \frac{1}{Z_{GK}} \mathrm{Tr}\, e^{-\beta(\hat H-\mu\hat N)}\hat a_\alpha^+\hat a_\alpha$$

$$\overset{(*)}{=} \frac{1}{Z_{GK}} \mathrm{Tr}\, e^{-\beta(\varepsilon_\alpha-\mu)}\hat a_\alpha^+ e^{-\beta(\hat H-\mu\hat N)}\hat a_\alpha$$

Zykl. Invarianz der Spur

$$= e^{-\beta(\varepsilon_\alpha-\mu)}\frac{1}{Z_{GK}}\mathrm{Tr}\left(\hat a_\alpha \hat a_\alpha^+ e^{-\beta(\hat H-\mu\hat N)}\right)$$

$$= e^{-\beta(\varepsilon_\alpha-\mu)}\frac{1}{Z_{GK}}\mathrm{Tr}\left(e^{-\beta(\hat H-\mu\hat N)}\hat a_\alpha \hat a_\alpha^+\right)$$

$$= e^{-\beta(\varepsilon_\alpha-\mu)}\,\mathrm{Tr}\,\hat\rho\, \underbrace{\hat a_\alpha\hat a_\alpha^+}_{\hat 1\pm\hat a_\alpha^+\hat a_\alpha}$$

$$\boxed{\text{beachte: } [\hat a_\alpha,\hat a_\alpha^+]_{\mp} = \hat 1 \quad (-\text{: Bosonen},\ +\text{: Fermionen})}$$

$$= e^{-\beta(\varepsilon_\alpha-\mu)}\left(\underbrace{\mathrm{Tr}\,\hat\rho}_{1} \pm \mathrm{Tr}\,\hat\rho\,\hat a_\alpha^+\hat a_\alpha\right)$$

$$= e^{-\beta(\varepsilon_\alpha - \mu)} \left(1 \pm \underbrace{\mathrm{Tr}\, \hat{\rho}\, \frac{\hat{a}_\alpha^\dagger \hat{a}_\alpha}{\hat{n}_\alpha}}_{\langle \hat{n}_\alpha \rangle} \right)$$

insgesamt:

$$\langle \hat{n}_\alpha \rangle = e^{-\beta(\varepsilon_\alpha - \mu)} \left(1 \overset{\text{Bosonen}}{\underset{\text{Fermionen}}{\pm}} \langle \hat{n}_\alpha \rangle \right)$$

Auflösen:

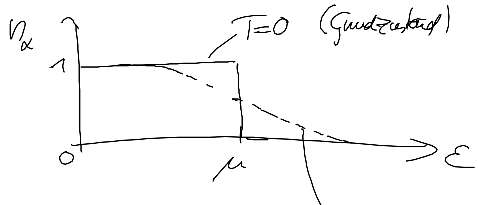
$$\boxed{\langle \hat{n}_\alpha \rangle = \underset{\substack{\text{mittlere} \\ \text{Besetzungszahl}}}{\langle n_\alpha \rangle} = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_\alpha - \mu)} \mp 1}}$$

als Funktion der Temperatur und des chem. Potentials!

Bekanntes Ergebnis aus der Quantenstatistik!

Bemerkungen:

- Für Fermionen: „Fermi-Dirac-Statistik": $\langle n_\alpha \rangle^{\text{Fermionen}} = \dfrac{1}{e^{\beta(\varepsilon_\alpha - \mu)} + 1}$



$T>0$: Aufweichen der „Fermikante"!

Alle Zustände bis zur Fermikante sind genau einfach besetzt

Folge des Pauli-Prinzips!

- Für Bosonen: „Bose-Einstein-Statistik": $\langle n_\alpha \rangle^{\text{Bosonen}} = \dfrac{1}{e^{\beta(\varepsilon_\alpha - \mu)} - 1}$

Man sieht: Der Nenner kann Null werden (typischer für tiefste Zustände)

$\Longrightarrow$ „Bose-Einstein-Kondensation"

makroskopische Besetzung des Grundzustands!

(alle Bosonen können gleichzeitig das tiefste Energieniveau besetzen!)

II.6. Hartree-Fock-Verfahren in Zweiter Quantisierung