Wiederholung

Hartree-Fock-Gleichungen:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta - \frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 N} + \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\sum_{\substack{l,\sigma' \\ (\neq k\sigma)}} \underbrace{\left[\int d\underline{r}' \frac{|\phi_{l\sigma'}(\underline{r}')|^2}{|\underline{r}-\underline{r}'|}\right]}_{\text{Coulombterm}}\right.$$

$$\left. - A_{k\sigma}\right] \phi_{k\sigma}(\underline{r}) = \varepsilon_{k\sigma}\,\phi_{k\sigma}(\underline{r})$$

mit $$A_{k\sigma} = \underbrace{\sum_{\substack{l\neq k \\ \sigma=\sigma'}} \int d\underline{r}' \frac{1}{|\underline{r}-\underline{r}'|} \frac{\phi^{*}_{l\sigma}(\underline{r}')\,\phi_{k\sigma}(\underline{r}')\,\phi_{l\sigma}(\underline{r})}{\phi_{k\sigma}(\underline{r})}}_{\text{nichtlokaler Term, weil } \underline{r},\, \underline{r}' \text{ verkantet.}}$$

Austauschterm:

- Wird ausschließlich von den Elektronen bewirkt, deren Spin parallel zu dem hervorgehobenen Elektron ist!

beachte: Die betrachteten Elektronen müssen dann aber einander ausweichen (Pauli-Prinzip)!

$\rightarrow$ Verringerung der Coulomb-Repulsion

$\rightarrow$ effektive Anziehung

(gegenüber dem Fall, dass der Term nicht da ist)

Beachte: Austauschterm wird besonders groß wenn sehr viele Elektronen parallel Spin haben.

$\Rightarrow$ Grundlage des Magnetismus!!!

II.4. Zweite Quantisierung

Motivation:

Beschreibung von Vielteilchensystem durch (anti-) symmetrisierte Zuständen (und Summation dieser, siehe z.B. statistische Physik) etwas mühselig ...!

1) Besetzungszahldarstellung, Fockraum

Idee: Bei fest vergebener diskreter Einteilchenbasis $\{|\phi_{\alpha_i}\rangle\}$ ist der (anti-) symmetrisierte N-Teilchenzustand vollständig durch die Angabe von Besetzungszahlen bestimmt.

$n_{\alpha_i} \hat{=}$ Häufigkeit, mit der der Zustand $|\phi_{\alpha_i}\rangle$ im betrachteten N-Teilchenzustand vorkommt ($\Leftrightarrow$ Zahl der identischen Teilchen im Zustand n_{α_i})

es gilt:

Fermionen ("leben" in $\mathcal{H}^{(-)}$): $n_{\alpha_i} = 0, 1$ Pauli-Prinzip

Bosonen (" " in $\mathcal{H}^{(+)}$): $n_{\alpha_i} = 0, 1, 2, \ldots, N$ jeder Quantenzustand kann beliebig oft besetzt werden.

und $\sum_i n_{\alpha_i} = N$

Summe über alle möglichen Quantenzahlen

Nebenbedingungen, die immer erfüllt sein muß!

→ definiere die sogenannten "Fock-Zustände":

$$|n_{\alpha_1}\, n_{\alpha_2} \dots n_{\alpha_i} \dots n_{\alpha_J} \dots \rangle^{(\pm)}$$

+: Bosonen
−: Fermionen

Zusammenhang zwischen den bisher betrachteten (anti-) symmetrischen Zuständen und den Fock-Zuständen aus?

$$|\phi_N^{(\pm)}\rangle = \frac{\sqrt{N!}}{\sqrt{\prod_{i=1} n_{\alpha_i}!}}\, \hat{S}_N^{(\pm)} \underbrace{|\phi^{(1)}_{\alpha_1} \cdots\cdots \phi^{N}_{\alpha_N}\rangle}$$

direktes Produkt, nicht (anti-) symmetrisiert
→ Reihenfolge im Prinzip beliebig! Sortiere jetzt so, dass erst die n_{α_1} Zustände $|\phi_{\alpha_1}\rangle$, dann die n_{α_2} Zustände $|\phi_{\alpha_2}\rangle$ .... vorkommen

$$= \frac{1}{\sqrt{N! \prod_{i=1}^{N} n_{\alpha_i}!\; N!}} \sum_P (\pm 1)^P \hat{P} \Big(\underbrace{|\phi^{(1)}_{\alpha_1}\rangle |\phi^{(2)}_{\alpha_1}\rangle \cdots}_{n_{\alpha_1}} \underbrace{|\phi^{(k)}_{\alpha_i}\rangle \cdots |\phi^{(k+n_{\alpha_i})}_{\alpha_i}\rangle}_{n_{\alpha_i}} \cdots$$

$$=: |n_{\alpha_1}, n_{\alpha_2}, \dots, n_{\alpha_i}, \dots \rangle^{(\pm)}$$

Beachte: Diese Darstellung gilt nur für diskrete (Einteilchen-) Basen.

Vollständigkeit der definierten Zustände:

$$\sum_{n_{\alpha_1}} \sum_{n_{\alpha_2}} \cdots \sum_{n_{\alpha_i}} \cdots |n_{\alpha_1} \dots n_{\alpha_i} \dots\rangle^{(\pm)\,(\pm)}\langle n_{\alpha_1} \dots n_{\alpha_i} \dots | = \mathbb{1}_N$$

Summation über alle erlaubten Besetzungszahlen mit der Nebenbed. $\sum_i n_{\alpha_i} = N$

2) Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren

„Bild" dazu:

- Betrachte ein Teilchen, das seinen Quantenzustand ändert z.B. Änderung der Position von $\underline{r}_i$ nach $\underline{r}_j$

Neue Auffassung: Es wird ein Teilchen bei $\underline{r}_i$ vernichtet, ein anderes am Ort $\underline{r}_j$ erzeugt!

- Betrachte zwei Teilchen, die aufgrund einer Wechselwirkung ihren Quantenzustand ändern

  $\longleftrightarrow$ Vernichtung (Erzeugung) der beiden Teilchen in den alten (neuen) Quantenzuständen

Definiere folgende Operatoren:

$$\hat{a}_{\alpha_i} : \mathcal{H}_N^{(\pm)} \rightarrow \mathcal{H}_{N-1}^{(\pm)} \quad \text{Vernichtungsoperator}$$

$$\hat{a}^+_{\alpha_i} : \mathcal{H}_{N-1}^{(\pm)} \rightarrow \mathcal{H}_N^{(\pm)} \quad \text{Erzeugungsoperator}$$

Lineare Abbildung zwischen den Hilberträumen mit unterschiedlicher Teilchenzahl!

Wirkung Erzeugungsoperator (zunächst noch ohne Besetzungszahldarstellung)

$$\hat{a}^+_{\alpha_1} |0\rangle = \sqrt{1}\; |\phi_{\alpha_1}\rangle \in \mathcal{H}_1^{(\pm)} \leftarrow \text{Einteilchen-Hilbertraum}$$

$\uparrow$ Vakuumzustand

$$\hat{a}^+_{\alpha_2} |\phi_{\alpha_1}\rangle = \sqrt{2}\, |\phi_{\alpha_2} \phi_{\alpha_1}\rangle^{\pm} \in \mathcal{H}_2^{(\pm)}$$

neuer Zustand wird immer an die erste Stelle gesetzt!!

$$\boxed{a^+_{\alpha_k} \underbrace{|\phi_{\alpha_1} \cdots \phi_{\alpha_N}\rangle^{(\pm)}}_{\in \mathcal{H}_N^{(\pm)}} = \sqrt{N+1}\, \underbrace{|\phi_{\alpha_k} \phi_{\alpha_1} \cdots \phi_N\rangle}_{\in \mathcal{H}_{N+1}^{(\pm)}}}$$

Umkehrung:

$$|\phi_{\alpha_1} \cdots \phi_{\alpha_N}\rangle^{(\pm)} = \frac{1}{\sqrt{N!}}\, \hat{a}^+_{\alpha_1} \hat{a}^+_{\alpha_2} \cdots \hat{a}^+_{\alpha_N} |0\rangle$$

Vertauschungsrelation:

$$\hat{a}^+_{\alpha_1} \hat{a}^+_{\alpha_2} \underbrace{|\phi_{\alpha_3} \cdots \phi_{\alpha_N}\rangle^{(\pm)}}_{\in \mathcal{H}_{N-2}^{(\pm)}} = \sqrt{N(N-1)}\, |\phi_{\alpha_1} \phi_{\alpha_2} \phi_{\alpha_3} \cdots \phi_{\alpha_N}\rangle^{(\pm)}$$

$$\hat{a}^+_{\alpha_2} \hat{a}^+_{\alpha_1} |\phi_{\alpha_3} \cdots \phi_{\alpha_N}\rangle^{(\pm)} = \sqrt{N(N-1)}\, |\phi_{\alpha_2} \phi_{\alpha_1} \phi_{\alpha_3} \cdots \phi_{\alpha_N}\rangle^{(\pm)}$$

$$= \pm \sqrt{N(N-1)}\, |\phi_{\alpha_1} \phi_{\alpha_2} \phi_{\alpha_3} \cdots \phi_{\alpha_N}\rangle^{(\pm)}$$

also Vorzeichenwechsel für Fermionen!!

dann: Slaterdeterminante

$$|\phi_N\rangle^{(-)} = \frac{1}{N!} \begin{vmatrix} \phi_{\alpha_1}^{(1)} & \cdots & \phi_{\alpha_1}^{(N)} \\ \vdots & & \\ \phi_{\alpha_N}^{(1)} & \cdots & \phi_{\alpha_N}^{(N)} \end{vmatrix}$$

Vertauschen zweier Einteilchenzustände ϕ_{α_i} entspricht der Vertauschung zweier Zeilen

$\Rightarrow$ Vorzeichenwechsel!

$$\Rightarrow \quad \hat{a}^{+}_{\alpha_k} \hat{a}^{+}_{\alpha_l} \mp \hat{a}^{+}_{\alpha_l} \hat{a}^{+}_{\alpha_k} = 0$$

oberes Vorzeichen : Bosonen
unteres Vorzeichen : Fermionen.

Erzeugungsoperatoren für Bosonen (Fermionen) kommutieren (antikommutieren).

Vernichtungsoperatoren

Es gilt:

$$\hat{a}_{\alpha_k} = \left(\hat{a}^{+}_{\alpha_k} \right)^{+}$$ adjungierter Operator zum Erzeugungsoperator

Betrachte bra-Zustände

$$\langle \phi_{\alpha_1} \cdots \phi_{\alpha_N} |^{(\pm)} \hat{a}_{\alpha_k} = \left(\hat{a}^{+}_{\alpha_k} | \phi_{\alpha_1} \cdots \phi_{\alpha_N} \rangle \right)^{+} = \sqrt{N+1} \, {}^{(\pm)}\langle \phi_{\alpha_k} \phi_{\alpha_1} \cdots \phi_{\alpha_N} |$$

Wirkung auf ket-Zustände?

betrachte Matrixelemente (s. Nolting)

Es ergibt sich:

$$\hat{a}_{\gamma} \, | \phi_{\alpha_1} \cdots \phi_{\alpha_N} \rangle^{(\pm)} = 0 \quad (\text{falls } \gamma \notin \{\alpha_1, \ldots, \alpha_N\})$$

(insbesondere auch $\hat{a}_{\gamma} |0\rangle = 0$!)

falls $\gamma \in \{\alpha_1, \ldots, \alpha_N\}$.

$$
\boxed{\begin{aligned}
\hat{a}_\gamma \,|\phi_{\alpha_1} \dots \phi_{\alpha_N}\rangle^{(\pm)}
&= \frac{1}{\sqrt{N}} \Big(\delta(\gamma,\alpha_1)\, |\phi_{\alpha_2} \dots \phi_{\alpha_N}\rangle^{(\pm)} \\
&\quad + (\pm)^1\, \delta(\gamma,\alpha_2)\, |\phi_{\alpha_1}\phi_{\alpha_3} \dots \phi_{\alpha_N}\rangle^{(\pm)} \\
&\quad \dots \dots \\
&\quad + (\pm)^{N-1}\, \delta(\gamma,\alpha_N)\, \underbrace{|\phi_{\alpha_1}\phi_{\alpha_2} \dots \phi_{\alpha_{N-1}}\rangle^{(\pm)}}_{\in \mathcal{H}^{(\pm)}_{N-1}}
\end{aligned}}
$$

Bemerkungen:

- Durch Wirkung von $\hat{a}$ auf N-Teilchenzustand ergibt sich Zustand im $\mathcal{H}_{N-1}$ $\Rightarrow$ Bezeichnung "Vernichter"
- Für Fermionen ergibt sich dabei ein Vorzeichenwechsel!!

Konsistent mit Slaterdeterminante:
Vertausche Zeilen solange bis ϕ_γ in der ersten Zeile ist
oder Faktor $(-1)^{k-1}$!

Vertauschungsrelationen:

$$\hat{a}_{\alpha_k} \hat{a}_{\alpha_l} \mp \hat{a}_{\alpha_l} \hat{a}_{\alpha_k} = 0$$

"$-$" : Boson
"$+$" : Fermion

Um dies zu zeigen, betrachte Wirkung der Vernichter / Erzeuger auf <u>Fockzustände</u> (Besetzungszahldarstellung)

(für diskrete Einteilchenzustände)

Erzeuger:

$$\boxed{\hat{a}^{+}_{\alpha_k} \underbrace{|\ldots n_{\alpha_k} \ldots\rangle^{(\pm)}}_{\in \mathcal{H}^{(\pm)}_N} = (\pm 1)^{N_k} \sqrt{n_{\alpha_k}+1}\, \underbrace{|\ldots n_{\alpha_k}+1 \ldots\rangle^{(\pm)}}_{\in \mathcal{H}^{(\pm)}_{N+1}}}$$

wobei N_k: Zahl der paarweisen Vertauschungen, die notwendig sind, um den zunächst an erster Stelle erzeugten Zustand $|\phi_{\alpha_k}\rangle$ an die richtige Stelle (zu den schon vorhandenen Zuständen gleicher Art) zu permutieren.

$$N_k = \sum_{j=1}^{k-1} n_{\alpha_j}$$

Beachte: Obige Gleichung für $a^{+}_{\alpha_k}$ hat unterschiedliche Konsequenzen für Fermionen und Bosonen!

Speziell Fermionen:

Wegen Pauli Prinzip muß $n_{\alpha_k}=0$ im Ausgangszustand sein, und $\sqrt{n_{\alpha_k}+1}=1$

$$\Rightarrow \hat{a}^{+}_{\alpha_k} |\ldots n_{\alpha_k} \ldots\rangle^{(-)} = (-1)^{N_k} \delta_{n_{\alpha_k},0} |\ldots n_{\alpha_k}+1 \ldots\rangle^{(-)}$$

Bosonen: kein Pauli Prinzip

$$\hat{a}^{+}_{\alpha_k} |\ldots n_{\alpha_k} \ldots\rangle^{(+)} = \sqrt{n_{\alpha_k}+1}\, |\ldots n_{\alpha_k}+1 \ldots\rangle^{(+)}$$

Vernichter:

$$\hat{a}_{\alpha_k} \underbrace{|\ldots n_{\alpha_k} \ldots\rangle^{(\pm)}}_{\in \mathcal{H}^{(\pm)}_N} = (\pm 1)^{N_k} \sqrt{n_{\alpha_k}}\, |\ldots n_{\alpha_k}-1 \ldots\rangle^{(\pm)}$$

Fermionen: Im Ausgangszustand kann n_{α_k} höchstens 1 sein $\Rightarrow \sqrt{n_{\alpha_k}}=1$

$$\hat{a}_{\alpha_k} |\ldots n_{\alpha_k} \ldots\rangle^{(-)} = (-1)^{N_k} \delta_{n_{\alpha_k},1} |\ldots \underbrace{n_{\alpha_k}-1}_{=0} \ldots\rangle^{(-)}$$

Bosonen: keine Beschränkung

$$\hat a_{\alpha_k} |\ldots n_{\alpha_k} \ldots\rangle^{(+)} = \sqrt{n_{\alpha_k}}\, |\ldots n_{\alpha_k}-1 \ldots\rangle^{(+)}$$

Betrachte nun die Vertauschungsrelation der Vernichter

Fermionen:

$$\hat a_{\alpha_k}\hat a_{\alpha_\ell} |n_{\alpha_1}\ldots n_{\alpha_k}\ldots n_{\alpha_\ell}\ldots\rangle$$

Notation: $\tilde n_{\alpha_\ell}=0$

$$= (-1)^{N_\ell}\,\delta_{n_{\alpha_\ell},1}\,\hat a_{\alpha_k}|n_{\alpha_1}\ldots n_{\alpha_k}\ldots 0_\ell\ldots\rangle$$

$$= (-1)^{N_\ell}(-1)^{N_k}\,\delta_{n_{\alpha_\ell},1}\,\delta_{n_{\alpha_k},1}\,|n_{\alpha_1}\ldots 0_k\ldots 0_\ell\ldots\rangle$$

$$\hat a_{\alpha_\ell}\hat a_{\alpha_k}|n_{\alpha_1}\ldots n_{\alpha_k}\ldots n_{\alpha_\ell}\ldots\rangle$$

$$=(-1)^{N_k}\,\delta_{n_{\alpha_k},1}\,\hat a_{\alpha_\ell}|n_{\alpha_1}\ldots 0_k\ldots n_{\alpha_\ell}\ldots\rangle$$

Erinnerung an unsere frühere Überlegung zur Wirkungsweise von $\hat a$ auf Slaterdeterminante: zu vernichtende Zustand wird erst „nach oben" permutiert. Da hier α_k schon vernichtet worden, muss man bei α_ℓ einmal mehr permutieren

$\Rightarrow$ Vorfaktor $-(-1)^{N_\ell}$!!!

$$\Rightarrow \hat a_{\alpha_\ell}\hat a_{\alpha_k}|\ldots\rangle = -(-1)^{N_k}(-1)^{N_\ell}\,\delta_{n_{\alpha_k},1}\,\delta_{n_{\alpha_\ell},1}\,|n_{\alpha_1}\ldots 0_k\ldots 0_\ell\ldots\rangle$$

$$\longrightarrow \boxed{\hat a_{\alpha_k}\hat a_{\alpha_\ell}+\hat a_{\alpha_\ell}\hat a_{\alpha_k}=0}$$ für Fermionen

Zusammenfassung

$[A,B]_- = AB - BA$ Kommutator

und

$[A,B]_+ = AB+BA$ Antikommutator

$$\left[\hat{a}^+_{\alpha_k}, \hat{a}^+_{\alpha_l}\right]_+ = \left[\hat{a}_{\alpha_k}, \hat{a}_{\alpha_l}\right]_+ = 0 \text{ für Fermionen}$$

$$\left[\hat{a}^+_{\alpha_k}, \hat{a}^+_{\alpha_l}\right]_- = \left[\hat{a}_{\alpha_k}, \hat{a}_{\alpha_l}\right]_- = 0 \text{ für Bosonen.}$$

Ausblick:

$$\left[\hat{a}_k, \hat{a}^+_l\right]_+ = \delta_{kl} \qquad \text{Fermion}$$

$$\left[\hat{a}_k, \hat{a}^+_l\right]_- = \delta_{kl} \qquad \text{Boson}$$