English Summary:

3.2 Operators in second quantization

number operator $\hat{N} = \sum_\beta a^+_\beta a_\beta$

single-particle Ham. $\hat{H}_1 = \sum_i \hat{h}(\underline{r}_i) = \sum_{\lambda\lambda'} \langle\lambda'|h|\lambda\rangle a^+_{\lambda'} a_\lambda \underbrace{= \sum_\lambda \varepsilon_\lambda a^+_\lambda a_\lambda}_{\text{if } h|\lambda\rangle = \varepsilon_\lambda|\lambda\rangle}$

2-particle Ham. $\hat{H}_{12} = \frac{1}{2}\sum_{ij} \hat{V}_{12}(\underline{r}_i, \underline{r}_j) = \frac{1}{2}\sum_{\substack{\lambda\lambda'\\ \mu\mu'}} \langle\lambda'\mu'|V_{12}|\lambda\mu\rangle a^+_{\lambda'} a^+_{\mu'} a_\mu a_\lambda$

field operators:

creation op. $\hat{\psi}^+(\underline{r}) := \sum_\lambda \psi^*_\lambda(\underline{r})\,\hat{a}^+_\lambda$ $\quad\langle\underline{r}|\psi\rangle = \sum_\lambda \underbrace{\langle\underline{r}|\lambda\rangle}_{\psi_\lambda(\underline{r})} \langle\lambda|\psi\rangle$

annihilation op. $\hat{\psi}(\underline{r}) := \sum_\lambda \psi_\lambda(\underline{r})\,\hat{a}_\lambda$

number density op. $\hat{n}(\underline{r}) := \hat{\psi}^+(\underline{r})\hat{\psi}(\underline{r})$

number op. $\hat{N} := \int \hat{\psi}^+(\underline{r})\hat{\psi}(\underline{r})\, d^3r$

bosons: $[\hat{\psi}(\underline{r}), \hat{\psi}^+(\underline{r}')] = \delta(\underline{r}-\underline{r}')$

fermions: $\{\hat{\psi}(\underline{r}), \hat{\psi}^+(\underline{r}')\} = \delta(\underline{r}-\underline{r}')$

3.4 Hartree-Fock-Näherung in 2. Quantisierung

Ziel: WW-Hamilton-Op. $\hat{H}_{\text{full}}$ ersetzen durch möglichst guten 1-Teilchen-Op.

$$\hat{H}_{\text{full}} = \sum_\lambda \varepsilon_\lambda a^+_\lambda a_\lambda + \frac{1}{2}\sum_{\substack{\lambda\lambda'\\ \mu\mu'}} \langle\lambda'\mu'|V|\lambda\mu\rangle a^+_{\lambda'} a^+_{\mu'} a_\mu a_\lambda$$

$$= \underbrace{\sum_{i=1}^{z} \hat{h}(i) + \Delta\hat{U}(i)}_{=:\hat{H}_{\text{eff}} = \sum_{\lambda'} \tilde{\varepsilon}_{\lambda'} \tilde{a}^+_{\lambda'} \tilde{a}_{\lambda'}} + \underbrace{\sum_{i\neq j} \hat{V}(i,j) - \Delta\hat{U}(i)}_{\approx 0}$$

effektive Feldop. $\tilde{a}^+_{\lambda'}$, $\tilde{a}_{\lambda'}$

Ansatz: Suche 1-Teilchen-Zustände, die Eigenwertgl. $\hat{H}_{eff}|\phi_\lambda\rangle = \tilde{\varepsilon}_\lambda|\phi_\lambda\rangle$ erfüllen und $\langle\phi|\hat{H}_{full}|\phi\rangle$ minimieren!

$$|\phi_\lambda\rangle = \tilde{a}^+_\lambda|0\rangle$$

- bekannt seien Eigenfkt.en von $\hat{h}|\xi_a\rangle = \varepsilon_a|\xi_a\rangle$

$\Rightarrow$ $|\phi_\lambda\rangle$ kann nach $|\xi_a\rangle$ entwickelt werden

$$|\phi_\lambda\rangle = \sum_a |\xi_a\rangle\underbrace{\langle\xi_a|\phi_\lambda\rangle}_{\chi_{\lambda a}} = \sum_a \chi_{\lambda a}|\xi_a\rangle$$

$$= \sum_a \chi_{\lambda a} a^+_a|0\rangle$$

$$\Rightarrow \tilde{a}^+_\lambda = \sum_a \underbrace{\chi_{\lambda a}}_{\text{gesucht!}} a^+_a$$

$\Rightarrow$ Variation des Erwartungswertes $\langle\phi|\hat{H}_{full}|\phi\rangle$

$$\langle\phi|\hat{H}_{full}|\phi\rangle = \underbrace{\sum_{\lambda=1}^{Z}}_{\text{alle besetzten Z Zustände}} \langle\phi_\lambda|h|\phi_\lambda\rangle + \frac{1}{4}\left(\sum_{\lambda\mu}^{Z}\langle\phi_\lambda\phi_\mu|\hat{V}|\phi_\lambda\phi_\mu\rangle - \langle\phi_\lambda\phi_\mu|\hat{V}|\phi_\mu\phi_\lambda\rangle\right)$$

$$= \sum_{\lambda=1}^{Z}\langle\phi_\lambda|h|\phi_\lambda\rangle + \frac{1}{2}\sum_{\lambda\mu}\langle\phi_\lambda\phi_\mu|\hat{V}|\phi_\lambda\phi_\mu\rangle^-$$

Minimieren des Energiefunktionals liefert $\chi_{\lambda a}$!

Basiswechsel $|\phi_\lambda\rangle \rightarrow |\xi_a\rangle$:

$$\langle\phi|\hat{H}_{full}|\phi\rangle = \sum_{\lambda=1}^{Z}\sum_{ij=1}^{\infty}\langle\xi_i|h|\xi_j\rangle\chi^*_{\lambda i}\chi_{\lambda j}$$

$$+\frac{1}{2}\sum_{\lambda\mu}\sum_{ijlm=1}^{\infty}\langle\xi_i\xi_l|\hat V|\xi_j\xi_m\rangle^{-}\,\chi^*_{\lambda i}\chi^*_{\mu l}\chi_{\lambda j}\chi_{\mu m}$$

Nebenbed. $\sum_l \chi^*_{\lambda l}\chi_{\lambda l}=1$ wegen $\langle\phi_\lambda|\phi_\lambda\rangle=1$
(Normierung)

$$=\sum_{lm}\chi^*_{\lambda l}\chi_{\lambda m}\underbrace{a^+_m a_l}_{\delta_{ml}}$$

$$\Rightarrow 0=\frac{\partial}{\partial\chi^*_{kp}}\left(\langle\phi|\hat H_{full}|\phi\rangle-\sum_{\lambda=1}^{Z}\tilde\varepsilon_\lambda\sum_{l=1}^{\infty}\chi^*_{\lambda l}\chi_{\lambda l}\right)$$

$\tilde\varepsilon_\lambda$: Lagrange – Parameter

$$0=\sum_{j=1}\langle\xi_p|h|\xi_j\rangle\chi_{kj}+\frac{1}{2}\sum_{\mu=1}^{Z}\sum_{jlm}^{\infty}\langle\xi_p\xi_l|\hat V|\xi_j\xi_m\rangle^{-}\chi^*_{\mu l}\chi_{kj}\chi_{\mu m}$$

$$+\underbrace{\frac{1}{2}\sum_{\lambda=1}^{Z}\sum_{ijm}\langle\xi_i\xi_p|\hat V|\xi_j\xi_m\rangle^{-}\chi^*_{\lambda i}\chi_{\lambda j}\chi_{km}}_{\text{wegen Produktregel}}$$

($\lambda\to\mu$, $ijm\to lmj$, $i\to l$, $j\to m$, $m\to j$, $\lambda i\to\mu l$, $\lambda j\to\mu m$, $km\to kj$)

$$-\tilde\varepsilon_k\chi_{kp}$$

$$\Rightarrow\tilde\varepsilon_k\chi_{kp}=\sum_{j=1}^{\infty}\underbrace{\left(\langle\xi_p|h|\xi_j\rangle+\sum_{\mu=1}^{Z}\sum_{lm}^{\infty}\langle\xi_p\xi_l|\hat V|\xi_j\xi_m\rangle^{-}\chi^*_{\mu l}\chi_{\mu m}\right)}_{\hat H_{eff}}\chi_{kj}$$

Bestimmungsgl. für χ_{kp}

Problem: $\chi_{\mu j}$ werden schon im Matrixelement benötigt

$\sum_p a^+_p|0\rangle$

$$\Rightarrow\tilde\varepsilon_k|\phi_k\rangle=\hat H_{eff}|\phi_k\rangle\qquad\text{da }|\phi_k\rangle=\sum_l\chi_{kl}a^+_l|0\rangle$$

Basiswechsel:

$$\tilde{\varepsilon}_k x_{kp} = \sum_{j=1}^{\infty} \left[\langle \xi_p | h | \xi_j \rangle + \sum_{\mu=1}^{z} \langle \xi_p \phi_\mu | \hat{V} | \xi_j \phi_\mu \rangle^- \right] x_{kj}$$

$$= \langle \xi_p | h | \phi_k \rangle + \sum_{\mu=1}^{z} \langle \xi_p \phi_\mu | \hat{V} | \phi_k \phi_\mu \rangle^-$$

$$\sum_p a_p \Rightarrow \tilde{\varepsilon}_k = \langle \phi_k | h | \phi_k \rangle + \sum_{\mu=1}^{z} \langle \phi_k \phi_\mu | \hat{V} | \phi_k \phi_\mu \rangle^-$$

$\tilde{\varepsilon}_k$ sind Eigenwerte von $\hat{H}_{eff}$, also $\hat{H}_{eff} = \sum_k \tilde{a}_k^+ \tilde{a}_k \tilde{\varepsilon}_k$

$$\hat{H}_{eff} = \sum_\lambda \tilde{a}_\lambda^+ \tilde{a}_\lambda \Big(\underbrace{\langle \phi_\lambda | h | \phi_\lambda \rangle}_{\varepsilon_\lambda} + \sum_{\mu=1}^{\infty} \langle \phi_\lambda \phi_\mu | \hat{V} | \phi_\lambda \phi_\mu \rangle^- \underbrace{\langle \tilde{a}_\mu^+ \tilde{a}_\mu \rangle}_{\text{garantiert, dass nur besetzte Zustände gezählt werden}} \Big)$$

$$\boxed{\hat{H}_{eff} = \sum_{\lambda=1}^{\infty} \Big[\varepsilon_\lambda + \underbrace{\tfrac{1}{2} \sum_{\mu=1}^{\infty} \big(\underbrace{\langle \lambda\mu | \hat{V} | \lambda\mu \rangle}_{\text{Hartree}} - \underbrace{\langle \lambda\mu | \hat{V} | \mu\lambda \rangle}_{\text{Fock}} \big) \langle \tilde{a}_\mu^+ \tilde{a}_\mu \rangle}_{\Delta U_\lambda} \Big] \tilde{a}_\lambda^+ \tilde{a}_\lambda}$$

ε_λ: 1-Teilchen-Energie im neuen Zustand $|\lambda\rangle$

ΔU_λ: gemittelte WW mit den übrigen Elektronen

Lösung iterativ:

$$0.\ \text{Näherung} \longrightarrow |\phi_\lambda\rangle \longrightarrow \hat{H}_{eff} \text{ aufstellen}$$

Schrödingergl. lösen

Eig. $|\phi_\lambda\rangle^{neu}$

3.5 Elektronen im Kristallgitter

Ziel: Beschreibung von N Elektronen mit WW im period. Pot. $V(\underline{r})$ der Gitterionen

bisher

jetzt

N El. mit WW im <u>konst.</u> Pot.

Hartree-Fock-Näherung

$\boxed{\text{1 El. im selbstkonsist. Pot.}}$

(Vielteilcheneffekte)

N El. <u>ohne WW</u> im period. Pot.

$\boxed{\text{1 El. im period. Pot.: Kristall-El.}}$

(Bändermodell, <u>Bloch'sches Theorem</u>)

N Kristall-El. mit WW

3.5.1 Das Bloch'sche Theorem

- Schrödingergl. separiert ohne WW

$$H_N \phi(\underline{r}_1, \dots, \underline{r}_N) = E_N \phi(\underline{r}_1, \dots \underline{r}_N) \qquad \text{mit } H = \sum_{i=1}^{N} h_i$$

$$\Rightarrow \phi(\underline{r}_1, \dots, \underline{r}_N) = \varphi_1(\underline{r}_1)\varphi_2(\underline{r}_2) \dots \varphi_N(\underline{r}_N)$$

$$\Rightarrow h_i \varphi_i(\underline{r}_i) = E_i \varphi_i(\underline{r}_i)$$

1 El. im period. Pot. V

$$h_i = \frac{p_i^2}{2m} + \underline{V(\underline{r}_i)}$$

$$E_N = \sum_{i=1}^{N} E_i$$