English Summary:

3.2 Operators in second quantization

number operator $\hat{N} = \sum_\beta a^+_\beta a_\beta$ if $h|\lambda\rangle = \varepsilon_\lambda|\lambda\rangle$

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

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

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

Hartree-Fock in 2. Quantisierung (Fortsetzung)

$$\hat{H}_{full} \approx \hat{H}_{eff} = \sum_{\lambda'} \tilde{\varepsilon}_\lambda \tilde{a}^+_{\lambda'} \tilde{a}_\lambda$$

eff. 1-Teilchen-Op.

Eigenfkt.en des wirklichen 1-T.-Ham op. $\hat{h}|\xi_a\rangle = \varepsilon_a|\xi_a\rangle$

$$|\phi_\lambda\rangle = \sum_a |\xi_a\rangle \underbrace{\langle\xi_a|\phi_\lambda\rangle}_{x_{ia}} \Rightarrow \tilde{a}^+_\lambda = \sum_a \underbrace{x_{\lambda a}}_{\text{gesucht!}} a^+_a$$

Var. des Energie-Erwart.wertes

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

alle besetzten Z Zustände

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

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

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

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

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

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

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

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

$\uparrow$ Lagrange-Parameter

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

$$+\frac{1}{2}\underbrace{\sum_{\underset{\mu}{\overset{\downarrow}{\lambda=1}}}^{Z}\;\sum_{\underset{lmj}{\overset{\downarrow}{ijm}}}^{\infty}\langle \underset{l}{\overset{\downarrow}{\xi_i}}\,\xi_p|\hat V|\underset{m}{\overset{\downarrow}{\xi_j}}\,\underset{j}{\overset{\downarrow}{\xi_m}}\rangle^{-}\; x^{*}_{\underset{\mu\,l}{\overset{\downarrow\downarrow}{\lambda i}}}\, x_{\underset{\mu\,m}{\overset{\downarrow\downarrow}{\lambda j}}}\, x_{k\underset{j}{\overset{\downarrow}{m}}}}_{\text{wegen Produktregel}}$$

$$+\ \tilde\varepsilon_k x_{kp}$$

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

Bestimmungsgl. für x_{kp}

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

$$\sum_p a_p^{+}$$

$$\Longrightarrow\ \tilde\varepsilon_k|\phi_k\rangle = \hat H_{eff}|\phi_k\rangle \qquad \text{da } |\phi_k\rangle = \sum_l x_{kl}a_l^{+}|0\rangle$$

Basiswechsel:

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

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

$$\overset{\sum_p a_p^{+}}{\Longrightarrow}\ \tilde\varepsilon_\lambda = \langle\phi_k|h|\phi_k\rangle + \sum_{\mu=1}^{Z}\langle\phi_k\phi_\mu|\hat V|\phi_k\phi_\mu\rangle^{-}$$

$\tilde\varepsilon_k$ sind Eigenwerte von $\hat H_{eff}$, also $\hat H_{eff} = \sum_k \tilde a_k^{+}\tilde a_k\,\tilde\varepsilon_k$

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

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

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

gemittelte WW mit den übrigen Elektronen

Lösung iterativ:

0. Näherung $\longrightarrow |\phi_\lambda\rangle \longrightarrow \hat{H}_{eff}$ aufstellen $\longrightarrow$ Schrödingergl. lösen $\longrightarrow$ Erg. $|\phi_\lambda\rangle^{neu}$ $\longrightarrow \hat{H}_{eff}$

3.5 Elektronen im Kristallgitter

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

<u>bisher</u> ↙ ↘ <u>jetzt</u>

N El. mit WW im <u>konstanten</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, Bloch'sches Theorem)

↘ ↙

N Kristall-El. mit WW

3.5.1 Das Bloch'sche Theorem

- Schrödingergl. separiert ohne WW

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

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

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

1 El. im period. Pot. V

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

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

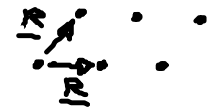
<u>Bloch'sches Theorem</u>:

Die Eigenfkt.en des Ham. op. $H = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V(\underline{r})$

mit $V(\underline{r}+\underline{R}) = V(\underline{r})$ für alle Gittervektoren $\underline{R}$

können geschrieben werden als

$$\varphi_{n\underline{k}}(\underline{r}) = e^{i\underline{k}\underline{r}}\, u_{n\underline{k}}(\underline{r}) \qquad \text{(Bloch-Fkt.)}$$



mit $u_{n\underline{k}}(\underline{r}+\underline{R}) = u_{n\underline{k}}(\underline{r})$ für alle Gittervektoren $\underline{R}$

$$\Leftrightarrow \quad \varphi_{n\underline{k}}(\underline{r}+\underline{R}) = e^{i\underline{k}\underline{R}}\, e^{i\underline{k}\underline{r}} \underbrace{u_{n\underline{k}}(\underline{r}+\underline{R})}_{u_{n\underline{k}}(\underline{r})} = e^{i\underline{k}\underline{R}}\, \varphi_{n\underline{k}}(\underline{r})$$