$$= \delta_{kk_1} |k k_2 .. k_N\rangle + \delta_{kk_2} |k_1 k k_3 .. k_N\rangle$$

$$+ \delta_{kk_3} |k_1 k_2 k .. k_N\rangle + \ldots + \ldots$$

alles plus

$\Rightarrow$ alle Vektoren $|k_1 .. k_N\rangle$ in denen <u>kein</u> k_i mit k übereinstimmt $\to$ Eigenwert 0

$\Rightarrow$ alle Vektoren $|k_1 .. k_N\rangle$ in denen <u>ein</u> k_i mit k übereinstimmt $\to$ Eigenwert 1

Mehrere k_i können bei antisymm. Zuständen nicht übereinstimmen ($\to$ Pauli).

<u>Einige Anmerkungen:</u>

- Offenbar gilt $\hat{n}_k = \sum_\nu \hat{P}^\nu_{|k\rangle} = \sum_\nu |k\rangle\langle k|^\nu$ Teilchen-Index

denn gemäß (V20) gilt

$$\sum_\nu \hat{P}^\nu_{|k\rangle} = \sum_{k_1 k_2} \hat{a}^+_{k_1} \langle k_1 | k\rangle\langle k | k_2\rangle \hat{a}_{k_2}$$

$$= \hat{a}^+_k \hat{a}_k$$

$\sum_\nu \hat{P}^\nu_{|k\rangle} = \hat{n}_k$ beschreibt Observable

„wieviele Teilchen sind im Zustand $|k\rangle$?"

- Was beschreibt Observable

$$\sum_\nu \sum_m \hat{P}^\nu_{|\vec{r}m\rangle} = \sum_m \hat{\psi}^+_m(\vec{r})\, \hat{\psi}_m(\vec{r}) \quad ?$$

$\to$ Operator der Teilchendichte am Ort $\vec{r}$.

– Gesamtteilchenzahloperator

$$\hat{n} = \sum_k \hat{n}_k = \sum_k \hat{a}_k^+ \hat{a}_k \qquad (V25)$$

mit Eigenwerten $n = 0, 1, 2, \ldots$

<u>Bewegungsgleichungen</u>

Im <u>Heisenberg</u>-Bild gilt

$$\frac{d\hat{a}_k^H}{dt} = \frac{i}{\hbar}\left[\hat{H}, \hat{a}_k^H\right]_- \qquad (V26)$$

Kommutator! — H: im folgenden unterdrückt

Nehmen wir $\hat{H} = \sum_\nu \hat{h}^\nu = \sum_{k'k''} \hat{a}_{k'}^+ \varepsilon(k',k'') \hat{a}_{k''}$ an

$$\rightarrow \frac{d}{dt}\hat{a}_k = \frac{i}{\hbar}\sum_{k'k''} \varepsilon(k',k'') \left[\hat{a}_{k'}^+ \hat{a}_{k''}, \hat{a}_k\right]_-$$

Mit der Kommutatorrechenregel (→ Übung)

$$\left[\hat{F}_1\hat{F}_2, \hat{G}\right]_- = \hat{F}_1\left[\hat{F}_2, \hat{G}\right]_\mp \pm \left[\hat{F}_1, \hat{G}\right]_\mp \hat{F}_2 \qquad (V28)$$

$$\Rightarrow \left[\hat{a}_{k'}^+ \hat{a}_{k''}, \hat{a}_k\right]_- = \hat{a}_{k'}^+ \underbrace{\left[\hat{a}_{k''}, \hat{a}_k\right]_+}_{0} - \underbrace{\left[\hat{a}_{k'}^+, \hat{a}_k\right]_+}_{+\delta_{k'k}} \hat{a}_{k''}$$

$$= -\delta_{k'k}\hat{a}_{k''}$$

$$\Rightarrow \frac{d}{dt}\hat{a}_k = -\frac{i}{\hbar}\sum_{k''} \varepsilon(k,k'')\hat{a}_{k''}$$

$$\Rightarrow -\frac{\hbar}{i}\frac{d}{dt}\hat{a}_k = \sum_{k'} \varepsilon(k,k')\hat{a}_{k'} \qquad (V29)$$

Analog findet man in Orts-Spin-Darstellung

$$-\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial t}\hat{\psi}_m(\vec{r},t) = \left(-\frac{\hbar^2}{2m}\vec{\nabla}^2 + V(\vec{r})\right)\hat{\psi}_m(\vec{r},t) \qquad (V30)$$

nur, damit hier niemand $\vec{r}$ nachdifferenziert!

Dies ist eine Schrödinger-artige Gleichung für die Feldoperatoren. Wir sind also vom Raum variabler Fermionenzahl ausgegangen und nun bei einer Feldgleichung für Operatoren gelandet (vgl. Feldquantisierung unten).

Wenden wir (V30) auf einen (im Heisenberg-Bild konstanten) Zustand $|\Phi^H\rangle$ an, und gehen von links mit $\langle 0|$ drauf:

Wegen $\langle 0|\hat{\Psi}_m^H(\vec{r},t)\,\Phi^H\rangle = \langle \hat{\Psi}_m^{H\dagger}(\vec{r},t)\,0\,|\,\Phi^H\rangle$

$$= \langle \underbrace{\vec{r}m(t)}_{} \,|\, \Phi^H\rangle \qquad \text{(V31)}$$

Eigenvektoren von Operatoren sind zeitabh. im Heisenbergbild!

$$= \Phi_m(\vec{r},t) \qquad \text{(zeitabh. Wahrsch. amplitude)}$$

$$\Rightarrow \; -\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial t}\Phi_m(\vec{r},t) = \left(-\frac{\hbar^2}{2m} + V(\vec{r})\right)\Phi_m(\vec{r},t) \qquad \text{(V32)}$$

(übliche Schr.-Gl. für Wahrsch. Amplitude von einem Teilchen).

Spezialfall 2: Wechselwirkungsoperatoren

z.B. $$\hat{H}_{WW} = \frac{1}{2}\sum_{i\neq j}\frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} = \frac{1}{2}\sum_{i\neq j}\hat{h}^{ij} \qquad \text{(V33)}$$

Geht man wie bei der Summe von Einteilchen-op. oben vor so findet man (→ Übung)

$$\hat{H}_{WW} = \frac{1}{2} \sum_{\substack{k_1 k_2 \\ k_1' k_2'}} \hat{a}^+_{k_1} \hat{a}^+_{k_2} \underbrace{\mathcal{E}(k_1, k_2; k_1', k_2')}_{\langle k_1^{(1)} k_2^{(2)} | h^{12} | k_1'^{(1)} k_2'^{(2)} \rangle} \hat{a}_{k_2'} \hat{a}_{k_1'} \tag{V34}$$

- Vernichtung zweier Teilchen in Zuständen $k_1' k_2'$, Erzeugung zweier Teilchen in Zuständen k_1, k_2; Gewicht $\mathcal{E}(k_1, k_2, k_1' k_2')$.
- Im Falle der Coulomb-WW in Orts-Spin-Darstellung:

$$\hat{H}_{WW} = \frac{e^2}{2} \sum_{m_1 m_2} \int d^3 r_1 \int d^3 r_2 \, \frac{\hat{\psi}^+_{m_1}(\vec{r}_1) \hat{\psi}^+_{m_2}(\vec{r}_2) \hat{\psi}_{m_2}(\vec{r}_2) \hat{\psi}_{m_1}(\vec{r}_1)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \tag{V35}$$

<u>Austausch-WW</u>

<u>Bsp</u>: Ferromagnetismus: Coulomb-WW bewirkt magnetischen Effekt!

Annahme: An Gitterpunkt n eines Kristalls befindet sich jeweils ein Atom mit einem Leuchtelektron in einem $l=0$-Zustand

→ zwei Quantenzahlen n, m

$\qquad\qquad m$: Spin $\pm\frac{1}{2}$

$$\rightarrow \hat{H}_{WW} = \frac{1}{2} \sum_{\substack{n_1 n_2 \\ n_1' n_2'}} \sum_{\substack{m_1 m_2 \\ m_1' m_2'}} \hat{a}^+_{n_1 m_1} \hat{a}^+_{n_2 m_2} \langle n_1 m_1; n_2 m_2 | \frac{e^2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} | \times | n_1' m_1'; n_2' m_2' \rangle \hat{a}_{n_2' m_2'} \hat{a}_{n_1' m_1'}$$

Elektrostatische WW wirkt nicht auf Spin $\to \delta_{m_1 m_1'} \delta_{m_2 m_2'}$

$$\Rightarrow \hat{H}_{WW} = \frac{1}{2} \sum_{\substack{n_1 n_2 \\ n_1' n_2'}} \sum_{m_1 m_2} \hat{a}^+_{n_1 m_1} \hat{a}^+_{n_2 m_2} \langle n_1 n_2 | \frac{e^2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} | n_1' n_2' \rangle$$
$$\times \hat{a}_{n_2' m_2} \hat{a}_{n_1' m_1} \qquad (V36)$$

Wir lassen nur Konfigurationen zu, wo sich an jedem Gitterpunkt genau ein Atom (ein Elektron) befindet.

$\Rightarrow$ entweder $n_1' = n_1$, $n_2' = n_2$
oder $n_1' = n_2$, $n_2' = n_1$

(ansonsten wäre z.B.

$$\hat{a}^+_{1-} \hat{a}^+_{2+} \hat{a}_{3+} \hat{a}_{4-} |\overset{(1)}{+}, \overset{(2)}{-}, \overset{(3)}{+}, \overset{(4)}{-}\rangle$$
$$\sim |+-, +-, 0, 0\rangle \Big)$$

$\to \hat{H}_{WW}$ zerfällt in direkten (Coulomb) und Austausch-Anteil

$$\hat{H}_C = \frac{1}{2} \sum_{n_1 n_2} \sum_{m_1 m_2} \hat{a}^+_{n_1 m_1} \hat{a}^+_{n_2 m_2} J_{n_1 n_2} \hat{a}_{n_2 m_2} \hat{a}_{n_1 m_1}$$
$$J_{n_1 n_2} = \langle n_1^{(1)} n_2^{(2)} | \frac{e^2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} | n_1^{(1)} n_2^{(2)} \rangle \qquad (V37)$$

$$\hat{H}_A = \frac{1}{2} \sum_{n_1 n_2} \sum_{m_1 m_2} \hat{a}^+_{n_1 m_1} \hat{a}^+_{n_2 m_2} K_{n_1 n_2} \hat{a}_{n_1 m_2} \hat{a}_{n_2 m_1}$$
$$K_{n_1 n_2} = \langle n_1 n_2 | \frac{e^2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} | n_2 n_1 \rangle \qquad (V38)$$

Wir führen nun die folgenden Operatoren ein:

$$
\begin{aligned}
\hat{S}_{n+} &= \hbar\, \hat{a}^+_{n+} \hat{a}_{n-} \\
\hat{S}_{n-} &= \hbar\, \hat{a}^+_{n-} \hat{a}_{n+} \qquad\qquad \text{(V39)} \\
\hat{S}_{nz} &= \frac{\hbar}{2} \left(\hat{a}^+_{n+} \hat{a}_{n+} - \hat{a}^+_{n-} \hat{a}_{n-} \right) = \frac{\hbar}{2} \left(\hat{n}_{n+} - \hat{n}_{n-} \right)
\end{aligned}
$$

Diese Operatoren erfüllen die Spin-Vertauschungsrelationen

$$
\left[\hat{S}_{nx}, \hat{S}_{ny} \right] = -\frac{\hbar}{i} \hat{S}_{nz} \quad \text{und zyklisch}
$$

Übung

$$
\hat{S}_{n\pm} = \hat{S}_{nx} \pm i \hat{S}_{ny}
$$

z.B.

$$
\left[\hat{S}_{ny}, \hat{S}_{nz} \right] = \frac{1}{2i} \left[\hat{S}_{n+} - \hat{S}_{n-}, \hat{S}_{nz} \right]
$$

$$
= \frac{1}{2i} \hbar \frac{\hbar}{2} \left[\hat{a}^+_{n+} \hat{a}_{n-} - \hat{a}^+_{n-} \hat{a}_{n+}, \hat{a}^+_{n+} \hat{a}_{n+} - \hat{a}^+_{n-} \hat{a}_{n-} \right]
$$

Index n weglassen

$$
\begin{aligned}
= \frac{\hbar^2}{4i} \Big\{ & \left[\hat{a}^+_+ \hat{a}_-, \hat{a}^+_+ \hat{a}_+ \right] - \left[\hat{a}^+_+ \hat{a}_-, \hat{a}^+_- \hat{a}_- \right] \\
& - \left[\hat{a}^+_- \hat{a}_+, \hat{a}^+_+ \hat{a}_+ \right] + \left[\hat{a}^+_- \hat{a}_+, \hat{a}^+_- \hat{a}_- \right] \Big\}
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
= \frac{\hbar^2}{4i} \Big\{ & \hat{a}^+_+ \left[\hat{a}^+_+ \hat{a}_-, \hat{a}_+ \right] + \left[\hat{a}^+_+ \hat{a}_-, \hat{a}^+_+ \right] \hat{a}_+ \\
& - \hat{a}^+_- \left[\hat{a}^+_+ \hat{a}_-, \hat{a}_- \right] - \left[\hat{a}^+_+ \hat{a}_-, \hat{a}^+_- \right] \hat{a}_- \\
& - \hat{a}^+_+ \left[\hat{a}^+_- \hat{a}_+, \hat{a}_+ \right] - \left[\hat{a}^+_- \hat{a}_+, \hat{a}^+_+ \right] \hat{a}_+ \\
& + \hat{a}^+_- \left[\hat{a}^+_- \hat{a}_+, \hat{a}_- \right] + \left[\hat{a}^+_- \hat{a}_+, \hat{a}^+_- \right] \hat{a}_- \Big\}
\end{aligned}
$$

Mit

$$
\left[\hat{F}_1 \hat{F}_2, \hat{G} \right]_- = \hat{F}_1 \left[\hat{F}_2, \hat{G} \right]_\mp \pm \left[\hat{F}_1, \hat{G} \right]_\mp \hat{F}_2
$$

$$
\begin{aligned}
= \frac{\hbar^2}{4i} \Big\{ & - \hat{a}^+_+ \hat{a}_- + 0 - 0 - \hat{a}^+_+ \hat{a}_- - 0 \\
& - \hat{a}^+_- \hat{a}_+ - 0 - \hat{a}^+_- \hat{a}_+ + 0 \Big\}
\end{aligned}
$$

$$
= -\frac{\hbar}{i} \hat{S}_{nx} = -\frac{\hbar}{2i} \left(\hat{S}_{n+} + \hat{S}_{n-} \right) \quad ✓
$$

Damit können wir schreiben

$$\hat{H}_C = \frac{1}{2} \underbrace{\sum_{n_1 n_2} \sum_{m_1 m_2}} \hat{a}^+_{n_1 m_1} \hat{a}^+_{n_2 m_2} J_{n_1 n_2} \hat{a}_{n_2 m_2} \hat{a}_{n_1 m_1}$$

$(n_1 m_1) \neq (n_2 m_2)$, da ansonsten $\hat{a}_{n_2 m_2} \hat{a}_{n_1 m_1} = \hat{0}$
außerdem $n_1 \neq n_2$, da ansonsten zwei
El. bei $n_1 = n_2$ sein müßten

$\Rightarrow$ Wegen $\hat{a}^+_{n_1 m_1} \hat{a}^+_{n_2 m_2} \hat{a}_{n_2 m_2} \hat{a}_{n_1 m_1}$

$$= - \hat{a}^+_{n_1 m_1} \hat{a}^+_{n_2 m_2} \hat{a}_{n_1 m_1} \hat{a}_{n_2 m_2}$$

$$\overset{n_1 \neq n_2}{=} + \hat{a}^+_{n_1 m_1} \hat{a}_{n_1 m_1} \hat{a}^+_{n_2 m_2} \hat{a}_{n_2 m_2}$$

$$\Rightarrow \quad \hat{H}_C = \frac{1}{2} \sum_{n_1 \neq n_2} \underbrace{\left(\sum_{m_1} \hat{a}^+_{n_1 m_1} \hat{a}_{n_1 m_1} \right)}_{\underbrace{\hat{n}_{n_1 +} + \hat{n}_{n_1 -}}_{1}} \underbrace{\left(\sum_{m_2} \hat{a}^+_{n_2 m_2} \hat{a}_{n_2 m_2} \right)}_{\underbrace{\hat{n}_{n_2 +} + \hat{n}_{n_2 -}}_{1}} J_{n_1 n_2}$$

nach Vorauss.

$$= \frac{1}{2} \sum_{n_1 \neq n_2} J_{n_1 n_2} \hat{1} \qquad \text{(V40)}$$

Außerdem findet man ($\rightarrow$ Übung)

$$\hat{H}_A = \underbrace{- \sum_{n_1 \neq n_2} K_{n_1 n_2} \left(\frac{1}{\hbar^2} \vec{S}_{n_1} \cdot \vec{S}_{n_2} + \frac{1}{4} \hat{1} \right)} \qquad \text{(V41)}$$

Heisenberg'scher Austausch-
operator
$\rightarrow$ Grundlage für Theorie
des Ferro- u. Antiferromagnetismus.

$\Rightarrow$ Stat. Coulomb-WW + Pauli $\rightarrow$ Magnetismus

Zusammenhang mit Hartree-Fock

Mit (V23) und (V35) können wir unseren Vielteilchenhamiltonian in zweiter Quantisierung schreiben als

$$\hat{H} = \sum_m \int d^3r\, \hat{\psi}_m^+(\vec{r}) \left(-\frac{\hbar^2}{2m}\vec{\nabla}^2 + V(\vec{r}) \right) \hat{\psi}_m(\vec{r})$$
$$+ \frac{1}{2}\sum_{mm'} \int d^3r \int d^3r'\, \hat{\psi}_m^+(\vec{r})\, \hat{\psi}_{m'}^+(\vec{r}\,') \frac{e^2}{|\vec{r}-\vec{r}\,'|}$$
$$\times\, \hat{\psi}_{m'}(\vec{r}\,')\, \hat{\psi}_m(\vec{r}) \qquad \text{(V42)}$$

- Man beachte: keine Summen über Teilchenzahlen; Teilchenzahl ist offen.

- Wie kommt man zurück zum „normalen" Hartree-Fock, das wir bereits kennen (s. III.2)?

Schreibe
$$\hat{\psi}_m(\vec{r}) = \sum_k \hat{a}_{mk}\, \varphi_k(\vec{r})\, \chi_m$$
$$\hat{\psi}_m^+(\vec{r}) = \sum_k \hat{a}_{mk}^+\, \underbrace{\varphi_k^*(\vec{r})\, \chi_m^*}_{\text{Funktionen}} \qquad \text{(V43)}$$

Einsetzen:

zusammen 1

$$\hat{H} = \sum_m \sum_{kk'} \int d^3r\, \hat{a}_{mk}^+\, \cancel{\chi_m^*}\, \varphi_k^*(\vec{r}) \left(-\frac{\hbar^2}{2m}\vec{\nabla}^2 + V(\vec{r}) \right)$$
$$\times\, \hat{a}_{mk'}\, \cancel{\chi_m}\, \varphi_{k'}(\vec{r})$$
$$+ \frac{1}{2}\sum_{mm'} \sum_{k_1k_2} \sum_{k_1'k_2'} \int d^3r \int d^3r'\, \hat{a}_{k_1m}^+\, \hat{a}_{k_2m'}^+\, \cancel{\chi_m^*\, \chi_{m'}^*}$$
$$\times\, \frac{e^2\, \varphi_{k_1}^*(\vec{r})\, \varphi_{k_2}^*(\vec{r}\,')\, \varphi_{k_2'}(\vec{r}\,')\, \varphi_{k_1'}(\vec{r})}{|\vec{r}-\vec{r}\,'|}$$
$$\times\, \hat{a}_{k_2'm'}\, \hat{a}_{k_1'm}\, \cancel{\chi_m\, \chi_{m'}} \qquad \text{(V44)}$$