Hartree Approximation

Ziel: Finde die Wellenfunktion der N Elektronen als Funktion des Orts des nucleus.

$$\boxed{H = \sum_{i=1}^{N}\left[\frac{\vec{p}_i^{\,2}}{2m} + U(\vec{r}_i)\right] + \frac{1}{2}\sum_{j\neq i}\frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}}$$

$$\left.\begin{aligned}
U_Z &= -\frac{Ze^2}{r} \quad (\text{Atom}) \\
U_M &= -\sum_{L=1}^{L}\frac{Z_L e^2}{|\vec{r} - R_L|} \quad (\text{Molekül}) \\
U_G &= -\sum_{L}\frac{Ze^2}{|\vec{r} - R_L|} \quad (\text{Festkörper})
\end{aligned}\right\} \text{Potential der Atomrümpfe}$$

$$U^{el}(\vec{r}) = -e\int\frac{\rho(\vec{r}\,')}{|\vec{r} - \vec{r}\,'|}\,d\vec{r}\,' \quad , \quad \rho(\vec{r}\,') = -e\sum_j |\psi_j(\vec{r}\,')|^2$$

zeitunabhängige Schrödingergleichung für Ein-Elektron-Gleichung (Hartree-Gleichung)

$$\Rightarrow \quad -\frac{\hbar^2}{2m}\vec{\nabla}^2\psi_i(\vec{r}) + U^{Rumpf}(\vec{r})\psi_i(\vec{r}) + \left[e^2\sum_j\int d\vec{r}\,'\,|\psi_j(\vec{r}\,')|^2\frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}\,'|}\right]\psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i\,\psi_i(\vec{r})$$

Herleitung:

$$\Psi = \varphi_{\alpha_1}(x_1)\varphi_{\alpha_2}(x_2)\cdots\varphi_{\alpha_n}(x_n) \qquad \text{Produktwellenansatz}$$

$$\boxed{\langle\Psi|H|\Psi\rangle = \text{minimal} \quad \& \quad \|\varphi_{\alpha_i}\| = 1}$$

$$\mathcal{F}[\varphi_{\alpha_1}(x_1), \dots, \varphi_{\alpha_n}(x_n)] = \langle\Psi|H|\Psi\rangle - \sum\lambda_{\alpha_i}\langle\varphi_{\alpha_i}|\varphi_{\alpha_i}\rangle + 1 \quad , \quad \delta\mathcal{F} \overset{!}{=} 0$$

φ_{α_i} im allgemeinen nicht orthogonal, da $\rho_i(\vec{r})$ von i abhängt. $\rho_i(\vec{r}) \approx \rho(\vec{r})$

Hartree-Fock Approximation

Minimiere $\langle \Psi | H | \Psi \rangle - \sum_i \lambda_{\alpha_i} \langle \varphi_{\alpha_i} | \varphi_{\alpha_i} \rangle$ in

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \varphi_{\alpha_1}(1) & \cdots & \varphi_{\alpha_n}(n) \\ \vdots & & \vdots \\ \varphi_{\alpha_n}(1) & \cdots & \varphi_{\alpha_n}(n) \end{vmatrix} \quad \text{(Slater determinante)}$$

$$\Rightarrow \langle U_{int} \rangle = \frac{1}{2} \int d^3r\, d^3r' \frac{e^2}{|\vec{r}-\vec{r}'|} \sum_{i \neq j} \left[\varphi^*_{\alpha_i}(\vec{r}) \varphi^*_{\alpha_j}(\vec{r}') \varphi_{\alpha_j}(\vec{r}') \varphi_{\alpha_i}(\vec{r}) \right.$$

$$\left. - \delta_{s_i s_j} \varphi^*_{\alpha_i}(\vec{r}) \varphi_{\alpha_j}(\vec{r}') \varphi_{\alpha_j}(\vec{r}) \varphi_{\alpha_i}(\vec{r}') \right]$$

Mit $\delta \mathcal{F} / \delta \varphi^*_{\alpha_i} = 0$ folgt die Hartree-Fock Integro-Differentialgleichung:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \vec{\nabla}^2 + U(\vec{r}) + \int d\vec{r}' \frac{e \rho_i(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} \right] \varphi_{\alpha_i}(\vec{r}) - \sum_j \delta_{s_i s_j} \left[\int d^3\vec{r}' \frac{e^2}{|\vec{r}-\vec{r}'|} \varphi^*_{\alpha_j}(\vec{r}') \varphi_{\alpha}(\vec{r}') \right] \varphi_{\alpha_j}(\vec{r}) =$$

$$= \lambda_{\alpha_i} \varphi_{\alpha_i}(\vec{r})$$

$\lambda_{\alpha_i} = \varepsilon_{\alpha_i}$, wobei $-\varepsilon_{\alpha_i}$ der Ionisierungsenergie entspricht in einem schnellen Prozess $\leadsto$ Koopman Theorem (bis auf Relaxation)

Thomas-Fermi Atom

Voraussetzung: Schwach varierendes Potential auf Skala einer Fermi - Wellenlänge.

Dichte Fermigas: $n(\vec{r}) = \dfrac{k_F^3(\vec{r})}{3\pi^2}$

inhomogenes Elektronengas: $V(\vec{r}) = U(\vec{r}) + \int d\vec{r}\,' \dfrac{e^2 n(\vec{r}\,')}{|\vec{r}-\vec{r}\,'|}$ $\Big) \vec{\nabla}^2$

identische Energie: $\varepsilon_F = \dfrac{\hbar^2 k_F^2(\vec{r})}{2m} + V(\vec{r})$

Poissongleichung: $\vec{\nabla}^2 V(\vec{r}) = -4\pi e^2 \left[n_{ext}(\vec{r}) + n(\vec{r}) \right]$

Dichte und Potential: $n(\vec{r}) = \dfrac{1}{3\pi^2} \left[\dfrac{2m}{\hbar^2} (\varepsilon_F - V(n(\vec{r}), \vec{r})) \right]^{3/2}$

sphärische Symmetrie

DGL: $$\boxed{r^{-2} \partial_r r^2 \partial_r V(r) = -\frac{4 e^2}{3\pi} \left[\frac{2m}{\hbar^2} (\varepsilon_F - V(r)) \right]^{3/2}}$$

Randbedingungen: $V(r) \xrightarrow[r \to 0]{} -\dfrac{Ze^2}{r}$, $V(R) = \varepsilon_F$, wobei $n(R) = 0$

Lösung der DGL: $r = \dfrac{0{,}89}{Z^{1/3}} a_B x$, $V = -\dfrac{Ze^2}{r} \Phi(x)$

Neue DGl $\rightsquigarrow$ $\sqrt{x}\, \partial_x^2 \Phi(x) = \Phi^{3/2}(x)$, $\Phi(0) = 1$

Lösung $\rightsquigarrow$ $$\Phi(x) = \begin{cases} 1 - 1{,}6x & x \to 0 \\ \dfrac{144}{x^3} & x \to \infty \end{cases}$$

Schrödinger

$$\Longrightarrow V_{eff}(r) = V(r) + \underbrace{\frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2}}_{} = \frac{Z^{2/3} e^2}{0{,}89 a_B} \left[-Z^{2/3} \frac{\Phi(x)}{x} + \frac{l(l+1)}{1{,}77 x^2} \right]$$

Born-Oppenheimer-Approximation

$E_{e^-} \sim 1\text{-}10\,eV \qquad 10^{-16}s$

$E_{vib} \sim 0{,}1\,eV \qquad 10^{-14}s$

$E_{Rot} \sim 1\,meV \qquad 10^{-12}s$

$\left.\begin{matrix} E_{vib} \\ E_{Rot} \end{matrix}\right\}$ Phononen

$$\boxed{H = \underbrace{\sum_\nu \frac{P_\nu^2}{2M_\nu}}_{T_K} + \underbrace{\sum_i \frac{p_i^2}{2m_e}}_{T_e} + \underbrace{\frac{1}{2}\sum_{i\neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}}_{V_{ee}} + \underbrace{\frac{1}{2}\sum_{\nu\neq\mu} \frac{Z_\mu Z_\nu e^2}{|\vec{R}_\nu - \vec{R}_\mu|}}_{V_{KK}} - \underbrace{\sum_{i,\mu} \frac{Z_\mu e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_\mu|}}_{V_{eK}}}$$

$T_K \propto \frac{m_e}{M} \Rightarrow$ vernachlässige T_K und $V_{KK}(\vec{R})$ wird statisch

$$\Rightarrow \left[T_e + V_{ee}(\vec{r}) + V_{eK}(\vec{r},\vec{R})\right] \varphi_n(\vec{r},\vec{R}) = \underbrace{\left[\overset{\text{totale Energie}}{\mathcal{E}_n(\vec{R})} - \overset{\text{Energie Kerne}}{V_{KK}(\vec{R})}\right]}_{E_n^e(\vec{R}) = \text{el. Energie}} \varphi_n(\vec{r},\vec{R})$$

Entwickle $\Psi(\vec{r},\vec{R}) = \sum_n \phi_n(\vec{R})\,\varphi_n(\vec{r},\vec{R})$ und nutze Schrödinger Gleichung

$$\Rightarrow \sum_m \left[T_K + \mathcal{E}_m(\vec{R})\right] \phi_m(\vec{R})\,\varphi_m(\vec{r},\vec{R}) = E \sum_m \phi_m(\vec{R})\,\varphi_m(\vec{r},\vec{R})$$

Konstruiere das Matrixelement mit $\varphi_n^*(\vec{r},\vec{R})$ und vernachlässige $A_{nm} \sim \left(\frac{m_e}{M}\right)^{1/2} \Delta E^e$

$\longrightarrow A_{nm} \sim 0$, keine elektronische Übergänge (adiabatische Approximation)

$$\Longrightarrow \quad \left[T_K + \mathcal{E}_n(\vec{R})\right] \phi_n(\vec{R}) \approx E\,\phi_n(\vec{R})$$

Die Eigenzustände der Born-Oppenheimer Approximation sind ~~ist~~:

$$\Psi(\vec{r},\vec{R}) \approx \phi_n(\vec{R})\,\varphi_n(\vec{r},\vec{R})$$

H_2^+ Ion

$$\boxed{H = -\frac{\hbar^2}{2m_e}\vec{\nabla}^2 - \frac{e^2}{|\vec{r}-\vec{R}_A|} - \frac{e^2}{|\vec{r}-\vec{R}_B|} + \frac{e^2}{|\vec{R}_A-\vec{R}_B|}}$$

Ansatz: $\varphi(\vec{r},\vec{R}) = \alpha\varphi_A(\vec{r}) + \beta\varphi_B(\vec{r})$, wobei

$$\varphi_X(\vec{r}) = \sqrt{\frac{1}{\pi a_B^3}}\, e^{-|\vec{r}-\vec{R}_X|/a_B} \qquad (\text{Wasserstoff, } 1s)$$

Aus Symmetrie $\vec{r} \to -\vec{r}$ bzgl. $(\vec{R}_A+\vec{R}_B)/B$ folgt $\alpha=\beta, \alpha=-\beta$

$$\Rightarrow \quad \varphi_\pm = N_\pm[\varphi_A(\vec{r}) \pm \varphi_B(\vec{r})]$$

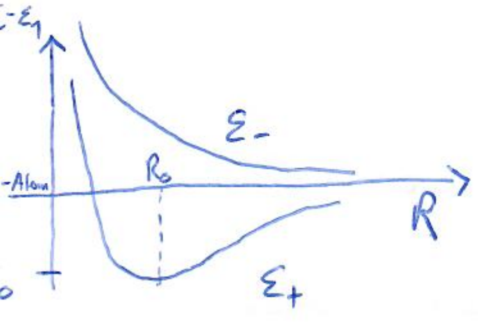
Aus Normierung folgt $N_\pm = \frac{1}{\sqrt{2}\sqrt{1\pm S(R)}}$, wobei

$S = \int d\vec{r}\,\varphi_A(\vec{r})\varphi_B(\vec{r})$ das Überlappintegral. Dies wird mittels elliptischen Koordinaten gelöst: $S(R) = \left(1 + \frac{R}{a_B} + \frac{R^2}{3a_B^2}\right)e^{-R/a_B}$

Mittels Rayleigh-Ritz folgt

$$\boxed{\begin{aligned}\langle A|H|A\rangle &= \int d\vec{r}\,\varphi_A^* H\varphi_A \\ \langle A|H|B\rangle &= \int d\vec{r}\,\varphi_A^* H\varphi_B\end{aligned}}$$

$$\langle H\rangle_\pm = \varepsilon_\pm(R) = \frac{\langle A|H|A\rangle \pm \langle A|H|B\rangle}{1\pm S}$$



H_2 Molekül

$$\boxed{H = -\frac{\hbar^2}{2m}\left(\nabla_1^2 + \nabla_2^2\right) + \frac{e^2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} + \frac{e^2}{|\vec{R}_A - \vec{R}_B|} - \left[\frac{e^2}{|\vec{r}_1 - \vec{R}_A|} + \frac{e^2}{|\vec{r}_1 - \vec{R}_B|} + \frac{e^2}{|\vec{r}_2 - \vec{R}_A|} + \frac{e^2}{|\vec{r}_2 - R_B|}\right]}$$

Quantenstatistische Mechanik Zusammenfassung

Dichtematrix: $\rho = \sum_n w_n |\phi_n\rangle\langle\phi_n|$, $i\hbar\partial_t\rho = [H,\rho] \overset{\rho=\rho(H)}{=} 0$

$\Rightarrow$ Erwartungswert: $\overline{\langle M\rangle}^T = \dfrac{Sp(\rho M)}{Sp(\rho)}$ $\leftarrow = 1$ (Normierung)

Mikrokanonisches Ensemble (E,V,N) Fix

$$\rho = \sum_n w_n |\phi_n\rangle\langle\phi_n| \qquad \text{(Dichtematrix)}$$

$$w_n = \begin{cases} 1 & E < E_n < E+\Delta \\ 0 & \text{sonst} \end{cases}$$

$$\Gamma(E) = Sp(\rho) = \omega(E)\cdot\Delta \qquad \text{(Volumen in } \Gamma\text{-Space von mikr. Ens.)}$$

$$\Sigma(E) = \int_{H(p,q)<E} d^N\vec{p}\, d^N\vec{q} \quad , \quad \text{(totales eingeschlossene Volumen)}$$

$$\Rightarrow \Gamma(E) = \Sigma(E+\Delta) - \Sigma(E) \overset{\text{Taylor}}{=} \omega(E)\cdot\Delta + O(\Delta^2)$$

$$\omega(E) = \sum_n \delta(E-E_n) \qquad \text{(Zustandsdichte)}$$

$$\boxed{S(E,V,N) := k_B \log\Gamma(E)} \qquad \text{(Entropie)}$$

kanonisches Ensemble (T,V,N) Fix

$$\rho = e^{-\beta H} \overset{\text{def}}{=} \sum_n w_n |\phi_n\rangle\langle\phi_n|$$

$$w_n = e^{-\beta E_n}$$

$$Z_N = Sp(e^{-\beta H}) \qquad \text{(Zustandssumme) / Partition function}$$

$F(T,V,N) = -k_B T \log Z$

Ideale Quantengase

$$\tilde{Z}(V,T,z) \overset{\text{def.}}{=} \sum_{N=0}^{\infty} z^N Z_N(V,T) = \sum_{N=0}^{\infty} \overset{?}{\sum_{\{n_{\vec p}\}_N}} \underbrace{z^N e^{-\beta \sum_{\vec p} n_{\vec p} \varepsilon_p}}_{\prod_{\vec p} (z e^{-\beta\varepsilon_p})^{n_{\vec p}}} \leftarrow \text{Algebra}$$

$\sum_{N=0}^{\infty}$ ausgeschrieben

$$= \sum_{n_{\vec p_0}} \sum_{n_{\vec p_1}} \sum_{n_{\vec p_2}} \cdots \sum_{n_{\vec p_i}} \cdots \Big[\overbrace{(ze^{-\beta\varepsilon_{p_0}})^{n_{p_0}} \cdot \ldots \cdot (ze^{-\beta\varepsilon_{p_k}})^{n_{\vec p_k}} \cdot \ldots}\Big]$$

$$= \prod_{\vec p} \Big[\sum_n (ze^{-\beta\varepsilon_p})^n \Big]$$

Pauli

$$\Longrightarrow \quad \tilde{Z}(V,T,z) = \begin{cases} \prod_{\vec p} \dfrac{1}{(1 - ze^{-\beta\varepsilon_p})} & \text{Bosonen} \\ \prod_{\vec p} (1 + ze^{-\beta\varepsilon_p}) & \text{Fermionen} \end{cases}$$

$\Omega = -pV = -k_B T \log \tilde{Z}$

$$\Longrightarrow \quad pV = k_B T \begin{cases} -\sum_{\vec p} \log(1 - ze^{-\beta\varepsilon_p}) & \text{Bosonen} \\ \sum_{\vec p} \log(1 + ze^{-\beta\varepsilon_p}) & \text{Fermionen} \end{cases}$$

$N = z\partial_z \log \tilde{Z}$

$$\Longrightarrow \quad N = \begin{cases} \sum_{\vec p} \dfrac{1}{\frac{e^{\beta\varepsilon_p}}{z} - 1} & \text{Bosonen} \\ \sum_{\vec p} \dfrac{1}{\frac{e^{\beta\varepsilon_p}}{z} + 1} & \text{Fermionen} \end{cases}$$

Fermi Gas, verdünnt und entartet

$$\mathcal{Z}(V,T,z) = \prod_{\vec{p}} \left(1 + z e^{-\beta \varepsilon_p}\right), \quad p = \frac{k_B T}{\lambda^3} f_{5/2}(z), \quad n = \frac{1}{\lambda^3} f_{3/2}(z)$$

$$\langle n_{\vec{p}} \rangle = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_p - \mu)} + 1} \overset{\varepsilon_p \to \infty}{=} \frac{1}{\frac{e^{\beta \varepsilon_p}}{z}} \sim n\lambda^3 e^{-\beta \varepsilon_p}$$

Verdünnt: $\delta = n\lambda^3 \ll 1 \qquad \lambda^3 \to 0, (T \to \infty)$

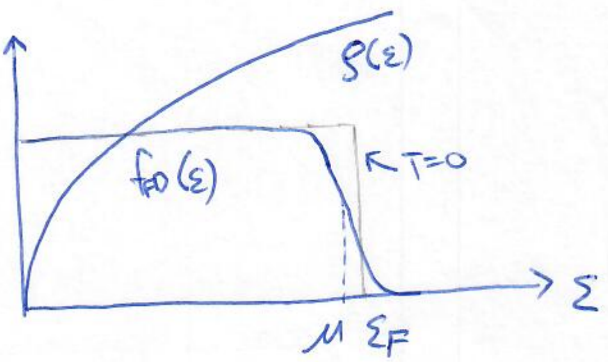
Benutze $\delta \overset{n\lambda^3}{=} f_{3/2}(z) \approx z - \frac{z^2}{2^{3/2}} + \mathcal{O}(z^3) \Rightarrow z \approx \delta + \frac{1}{2\sqrt{2}} \delta^2$

$$\Rightarrow \langle n_{\vec{p}} \rangle \approx h^3 f_{MB}(\vec{p})$$

Entartet

Sommerfeld-Entwicklung $\Rightarrow \mu(T) \approx \varepsilon_F \left(1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{k_B T}{\varepsilon_F}\right)^2\right)$

$$\langle n_{\vec{p}} \rangle = f_{FD}(\vec{p}) \approx \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_p - \mu)} + 1}$$



$$N = V \int_0^\infty d\varepsilon \, f_{FD}(\varepsilon) \underbrace{g(\varepsilon)}_{\text{symmetrisch bzgl. } \mu} \overset{!}{=} \text{const.}$$

Entartetes Fermigas Teil II

Innere Energie: $$U = \sum_p \varepsilon_p \langle n_p \rangle = \ldots = \frac{3}{5} N \varepsilon_F \left[1 + \frac{5\pi^2}{12} \left(\frac{k_B T}{\varepsilon_F} \right)^2 + \ldots \right]$$

$$\Rightarrow \quad C_V = \frac{\partial U}{\partial T}\Big|_V = N k_B \frac{\pi^2}{2} \frac{k_B T}{\varepsilon_F} \xrightarrow{T \to 0} 0$$ wie in III. Hauptsatz

ideales Quantengas

$$p = \frac{2U}{3V} = \frac{2}{5} n \varepsilon_F \left[1 + \frac{5\pi^2}{12} \left(\frac{k_B T}{\varepsilon_F} \right)^2 + \ldots \right] \xrightarrow{T \to 0} \neq 0$$

Dies ist eine Folge von Pauli, da nur 1 Teilchen 0 impuls haben kann.

Es entspricht einem System bei der Entartungstemperatur

$$k_B T_F := \varepsilon_F = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m} = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{6\pi^2}{g} n \right)^{2/3}$$ $$T_F \sim 2 \cdot 10^4 \, K$$

Anwendung: (weisser Zwerg)

Entartetes Fermigas ($\delta = n\lambda^3 \gg 1$)

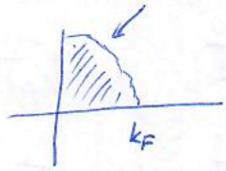
$$\delta = n\lambda^3 \approx \frac{4}{3\sqrt{\pi}}\left[\underbrace{(\beta\mu)^{3/2}}_{1.\,\text{Ordn.}} + \underbrace{\frac{\pi^2}{8}\frac{1}{(\beta\mu)^{1/2}}}_{2.\,\text{Ordn.}}\right]$$

2. Ordnung

$$\mu(T) \approx \varepsilon_F\left(1 - \frac{\pi^2}{12}\left(\frac{k_B T}{\varepsilon_F}\right)^2\right)$$

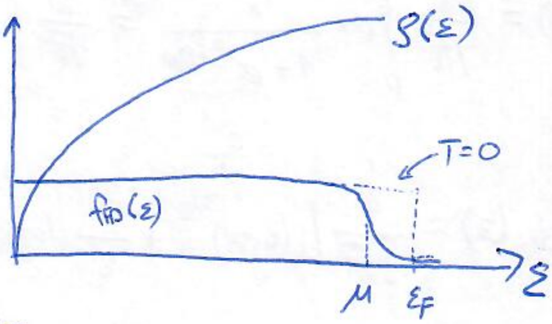
$$\mu(T=0) = \frac{\hbar^2}{2m}\left(6\pi^2 n\right)^{2/3} = \varepsilon_F \quad , \quad z \approx e^{\beta\varepsilon_F}$$

$$\langle n_{\vec{p}}\rangle = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_p-\mu)}+1} \overset{T=0}{=} \begin{cases} 1 & \varepsilon_p < \overset{\frac{\hbar^2 k_F^2}{2m}}{\varepsilon_F} \\ 0 & \varepsilon_p > \varepsilon_F \end{cases}$$



$\Rightarrow$ $N = \int_{k \le k_F} d\vec{n}$ mit $\vec{k} = \frac{2\pi}{L}\vec{n}$ folgt $k_F^3 = \frac{6\pi^2}{g} n$, mit $g$fache Entartung. Bsp. Spin $\rightsquigarrow$ $g = 2s+1$

Teilchen-Loch Asymmetrie



$$\mu(T) \approx \varepsilon_F\left(1 - \frac{\pi^2}{12}\left(\frac{k_B T}{\varepsilon_F}\right)^2\right)$$

$\rho(\varepsilon) = \frac{m\sqrt{2m\varepsilon}}{2\pi^2\hbar^3}$ $\Rightarrow$ mehr Zustände für $\varepsilon > \varepsilon_F$ als für Löcher mit $\varepsilon < \varepsilon_F$ $\Rightarrow$ $T>0$ muss μ kleiner werden wegen Teilchenzahlerhaltung

Klassisches ideales Gas

$$Z_N = \sum_{\{n_{\vec{p}_i}\}_N} e^{-\beta \sum_{\vec{p}_i} n_{\vec{p}_i} \cdot \varepsilon_{p_i}} \cdot g \qquad \text{(Zustandsfunktion)}$$

$n_{\vec{p}_i} = \#\text{Teilchen mit Impuls } \vec{p}_i$, $\varepsilon_{p_i} = \frac{p_i^2}{2m}$, $\sum_{p_i} n_{\vec{p}_i} = N$

$$g = \underbrace{\frac{1}{N!}}_{\text{Gibbs}} \frac{N!}{n_{\vec{p}_0}!\, n_{\vec{p}_1}! \cdot \ldots \cdot n_{\vec{p}_i}! \cdots}$$

$$\boxed{\sum_{\vec{p}} \longrightarrow \frac{V}{h^3}\int d\vec{p}}$$

$$Z_N = \sum_{\{n_{\vec{p}_i}\}_N} \prod_i \frac{e^{-\beta n_{\vec{p}_i} \varepsilon_{p_i}}}{n_{\vec{p}_i}!} \overset{\substack{\text{Multinomial}\\ \text{Theorem}}}{=} \frac{1}{N!}\left(\sum_i e^{-\beta \varepsilon_{p_i}}\right)^N$$

$$\sum_i e^{-\beta \varepsilon_{p_i}} = V \int \frac{d\vec{p}}{(2\pi\hbar)^3} e^{-\frac{p^2}{2mk_BT}} = \frac{V}{\lambda^3} \quad , \quad \lambda = \sqrt{\frac{2\pi\hbar^2}{mk_BT}}$$

$$\Rightarrow Z_N = \frac{1}{N!}\left(\frac{V}{\lambda^3}\right)^N \qquad \Rightarrow \log Z_N = N \log \frac{V}{N\lambda^3} + N$$

$$\Rightarrow \quad F = -k_BT \log Z_N = Nk_BT\left[\log(n\lambda^3) - 1\right]$$

Klassischer limes idealer Quantengase $\quad (\beta \to 0)\ (T \to \infty)\ (\lambda^2 \to 0)$

$$Z_N = Sp(e^{-\beta H_0}) = \sum_n \langle \phi_n | e^{-\beta E_n} | \phi_n \rangle$$

Schrödinger $\rightsquigarrow$ $\quad H_0 |\phi_n\rangle = E_n |\phi_n\rangle \quad$, mit $E_n = \sum_{i=1}^{N} \frac{p_i^2}{2m} \quad , \vec{p}_i = \frac{2\pi}{L} \hbar \vec{n}_i$

$$\langle \vec{q}_1, \vec{q}_2, \dots, \vec{q}_N | \Phi_n \rangle = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{\pi \in S_n} (\pm 1)^{\pi} \phi_{\vec{p}_1}(\vec{q}_{\pi_1}) \dots \phi_{\vec{p}_N}(\vec{q}_{\pi_N})$$

$$\phi_{\vec{p}}(\vec{q}) = \frac{e^{i \vec{p} \vec{q} / \hbar}}{\sqrt{V}} \quad , \quad \boxed{\sum_n \longrightarrow \frac{V^N}{N! \, (2\pi\hbar)^{3N}} \int d\vec{p}^{\,N}}$$

$$Z_N = \frac{V^N}{N! \, (2\pi\hbar)^{3N}} \int d\vec{p}^{\,N} d\vec{q}^{\,N} \, |\Phi_n(\vec{q}_1, \dots, \vec{q}_N)|^2 e^{-\beta E_n}$$

$$= \frac{1}{N!} \left(\frac{V}{\lambda^3}\right)^N \int \frac{d\vec{q}^{\,N}}{V^N} \sum_{\pi \in S_n} (\pm 1)^{\pi} \left[e^{-\frac{\pi}{\lambda^2}(\vec{q}_1 - \vec{q}_{\pi_1})^2} \dots e^{-\frac{\pi}{\lambda^2}(\vec{q}_N - \vec{q}_{\pi_N})^2} \right]$$

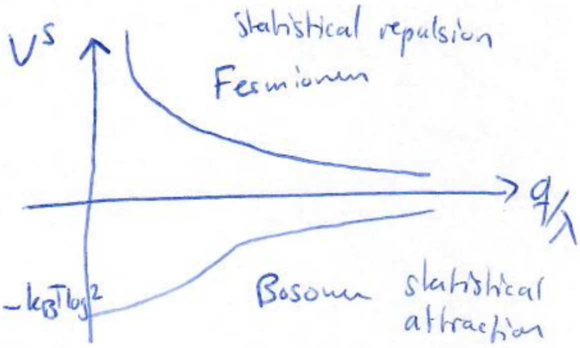
$$\xrightarrow{\lambda^2 \to 0} \frac{1}{N!} \left(\frac{V}{\lambda^3}\right)^N \qquad (\text{klassisch})$$

$\lambda \ll |\vec{r}_i - \vec{r}_j|$

Entw. nach # perm. Teilchen

$$\Rightarrow \sum_{\pi} (\pm 1) [\dots] \approx 1 \pm \sum_{i<j} e^{-\frac{2\pi}{\lambda^2}(\vec{q}_i - \vec{q}_j)^2} + \dots$$

$$V_S(q) = -k_B T \log\left(1 \pm e^{-2\pi \left(\frac{q}{\lambda}\right)^2}\right)$$



$$\Rightarrow Z_N \approx \frac{1}{N!} \left(\frac{V}{\lambda^3}\right)^N \int \left(\frac{d\vec{q}}{V}\right)^N e^{-\beta \sum_{i<j} V^S(\vec{q}_i - \vec{q}_j)}$$

From Symmetrie Eigenschaften

2te Quantisierung: Nicht wechselwirkende Bosonen (Direkt)

Die Schrödingergleichung

$$i\hbar \partial_t \psi = \left(-\frac{\hbar^2}{2m}\vec{\nabla}^2 + U(\vec{r})\right)\psi$$

wird erzeugt durch die Lagrangedichte $(\psi, \dot{\psi}, \vec{\nabla}\psi)$

$$L = i\hbar \psi^* \dot{\psi} - \frac{\hbar^2}{2m}\vec{\nabla}\psi^* \cdot \vec{\nabla}\psi - U(\vec{r})\psi^*\psi .$$

Die konjugierte Variable ist

$$\Pi = \frac{\partial L}{\partial \dot{\psi}} = i\hbar \psi^*$$

und erzeugt für Bosonen

$$\boxed{\begin{aligned} [\Psi(\vec{r},t), \Psi^\dagger(\vec{r}',t)] &= \delta(\vec{r}-\vec{r}') \\ [\Psi(\vec{r},t), \Psi(\vec{r}',t)] &= 0 \\ [\Psi^\dagger(\vec{r},t), \Psi^\dagger(\vec{r}',t)] &= 0 \end{aligned}}$$

$$H = \int d\vec{r}\, [\Pi \dot{\Psi} - L] = \int d\vec{r} \left[\Psi^\dagger \left(-\frac{\hbar^2 \vec{\nabla}^2}{2m} + U\right)\Psi\right]$$

Nachteil: Mit dem Weg via Normalmoden stehen sicher unabhängige Freiheitsgrade zur Verfügung, was via direkter Quantisierung nicht immer der Fall ist.

Paar-Korrelation

Die Paar-Korrelation gibt die relative Wahrscheinlichkeit bei $\vec r', s'$ ein Elektron zu finden wenn sich mit Sicherheit ein Elektron bei $\vec r, s$ befindet.

Fall $s \neq s'$:

$$\left(\frac{n}{2}\right)^2 g_{ss'}(\vec r - \vec r') = \langle \Phi_0 | \psi_s^\dagger(\vec r)\psi_{s'}^\dagger(\vec r')\psi_{s'}(\vec r')\psi_s(\vec r)|\Phi_0\rangle$$

$$= \frac{1}{V^2}\sum_{\vec p\vec p'\vec q\vec q'} e^{-i(\vec p-\vec p')\cdot\vec r}\, e^{-i(\vec q-\vec q')\cdot\vec r'} \langle \Phi_0 | c^\dagger_{\vec p s} c^\dagger_{\vec q s'} c_{\vec q' s'} c_{\vec p' s} | \Phi_0\rangle$$

$$\langle \Phi_0 | c^\dagger_{\vec p s} c^\dagger_{\vec q s'} c_{\vec q' s'} c_{\vec p' s} | \Phi_0\rangle = \delta_{\vec p\vec p'}\delta_{\vec q\vec q'}\, n_{\vec p s} n_{\vec q s'}$$

$$\Rightarrow \left(\frac{n}{2}\right)^2 g_{ss'}(\vec r) = \frac{1}{V^2}\sum_{\vec p\vec q} n_{\vec p s} n_{\vec q s'} = n_s n_{s'} = \left(\frac{n}{2}\right)^2 \cdot 1$$

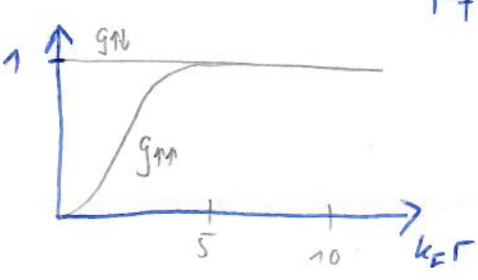
$$\Longrightarrow g_{s\neq s'}(\vec r) = 1$$

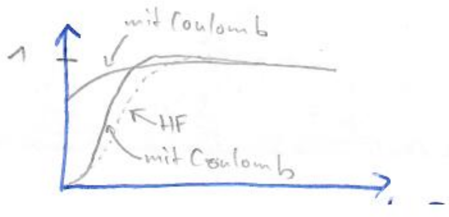
Fall $s = s'$:

$$\langle \phi_0 | c^\dagger_{\vec p s} c^\dagger_{\vec q s} c_{\vec q' s} c_{\vec p' s} | \phi_0\rangle = \delta_{\vec p\vec p'}\delta_{\vec q\vec q'} \langle \phi_0 | c^\dagger_{\vec p s} c^\dagger_{\vec q s} c_{\vec q s} c_{\vec p s} | \phi_0\rangle + \delta_{\vec p'\vec q}\delta_{\vec q'\vec p} \langle \phi_0 | c^\dagger_{\vec p s} c^\dagger_{\vec q s} c_{\vec p s} c_{\vec q s} | \phi_0\rangle$$

$$= \left(\delta_{\vec p\vec p'}\delta_{\vec q\vec q'} - \delta_{\vec p'\vec q}\delta_{\vec q'\vec p}\right) n_{\vec p s} n_{\vec q s}$$

$$\Rightarrow \left(\frac{n}{2}\right)^2 g_{ss}(\vec r) = \frac{1}{V^2}\sum_{\vec p\vec q}\left(1 - e^{-i(\vec p-\vec q)\cdot\vec r}\right) n_{\vec p s} n_{\vec q s} = \left(\frac{n}{2}\right)^2\left[1 - g_s^2(\vec r)\right]$$



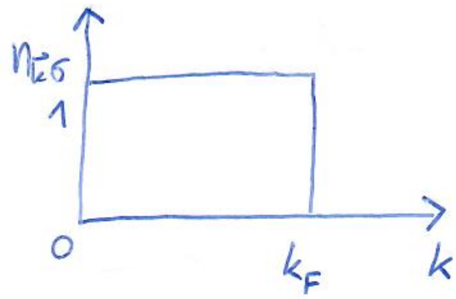


Korrelationen im Fermi-Gas

$T=0$, ebene Wellen $\quad \varphi_{\vec{k}}(\vec{r})\chi_\sigma(s) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \chi_\sigma(s)$

Grundzustand: $\quad |\phi_0\rangle = \prod_{k\le k_F,\sigma} c^\dagger_{\vec{k}\sigma} |0\rangle$

$$\boxed{\begin{aligned} k_F &= (3\pi^2 n)^{1/3} \\ \varepsilon_F &= \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m} \end{aligned}} \quad \begin{aligned} &\sim 1\,\tfrac{1}{\text{Å}} \\ &\sim \text{eV} \end{aligned}$$



$$n_{\vec{k}\sigma} = \begin{cases} 1 & k \le k_F \\ 0 & \text{sonst} \end{cases}$$

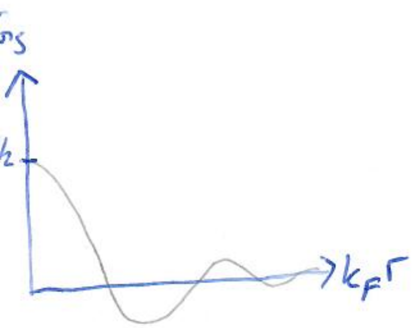
Zustandsdichte: $\quad \rho(\varepsilon) = \frac{m}{2\pi^2\hbar^3}\sqrt{2m\varepsilon} = \frac{3n}{4\varepsilon_F}\left(\frac{\varepsilon}{\varepsilon_F}\right)^{1/2} \qquad$ (3-D)

$$\boxed{G_s(\vec{r}) = \frac{n}{2} g_s(\vec{r})}$$

Dichtematrix

$$G_s(\vec{r}-\vec{r}\,') = \langle \phi_0 | \Psi_s^\dagger(\vec{r})\,\Psi_s(\vec{r}\,') | \phi_0 \rangle$$

$$= \langle \phi_0 | \sum_{\vec{k}\vec{k}'} \frac{e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}}}{\sqrt{V}} \frac{e^{i\vec{k}'\cdot\vec{r}\,'}}{\sqrt{V}} \underbrace{c^\dagger_{\vec{k}s} c_{\vec{k}'s}}_{\delta_{\vec{k}\vec{k}'} n_{\vec{k}s}} |\phi_0\rangle$$



$$= \frac{1}{V}\sum_{\vec{k}} e^{-i\vec{k}\cdot(\vec{r}-\vec{r}\,')}\, n_{\vec{k}s}$$

$$\overset{k\ \text{kont.}}{=} \int \frac{d\vec{k}}{(2\pi)^3} e^{-i\vec{k}\cdot(\vec{r}-\vec{r}\,')}\, \Theta(k_F - k)$$

$$= \frac{3n}{2} \frac{j_1(k_F|\vec{r}-\vec{r}\,'|)}{k_F|\vec{r}-\vec{r}\,'|}$$

Fermisee 2te Quantisierung

Einteilchen Basiszustände: $\varphi_{\vec{k}\sigma}(\vec{r},s) = \langle x | c^\dagger_{\vec{k}\sigma} | 0 \rangle = \frac{e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}}{\sqrt{V}} \chi_\sigma(s)$

Grundzustand: $|\Phi_F\rangle = \prod_{\substack{|\vec{k}| \le |\vec{k}_F| \\ \sigma = \uparrow\downarrow}} c^\dagger_{\vec{k}\sigma} |0\rangle$

Fermionen $\Rightarrow$ $\langle \Phi_F | c^\dagger_{\vec{k}\sigma} c_{\vec{k}\sigma} | \Phi_F \rangle = \begin{cases} 1, & |\vec{k}| \le k_F \\ 0, & \text{sonst} \end{cases}$

$$\boxed{\rho(\vec{r}_0) = \delta(\vec{r} - \vec{r}_0)} \qquad \text{(Dichte)}$$

$$\rho \overset{\text{Def.}}{=} \sum_{ij} \langle i | \rho | j \rangle c_i^\dagger c_j \overset{\text{Def.}}{=} \sum_{\vec{k}'\sigma', \vec{k}\sigma} \underbrace{\langle \vec{k}'\sigma' | \rho | \vec{k}\sigma \rangle}_{\overset{\text{Def.}}{=} \delta_{\sigma\sigma'} \int \frac{d\vec{r}}{V} e^{i(\vec{k}-\vec{k}')\cdot\vec{r}} \delta(\vec{r}-\vec{r}_0) = \delta_{\sigma\sigma'} e^{i(\vec{k}-\vec{k}')\cdot\vec{r}_0} \frac{1}{V}} c^\dagger_{\vec{k}'\sigma'} c_{\vec{k}\sigma}$$

$$\langle \rho(\vec{r}_0) \rangle = \langle \Phi_F | \rho(\vec{r}_0) | \Phi_F \rangle$$

$$= \langle \Phi_F | \frac{1}{V} \sum_{\vec{k},\vec{k}',\sigma} e^{i(\vec{k}-\vec{k}')\cdot\vec{r}_0} c^\dagger_{\vec{k}'\sigma} c_{\vec{k}\sigma} | \Phi_F \rangle$$

$$= \frac{1}{V} \sum_{\vec{k},\vec{k}',\sigma} e^{i(\vec{k}-\vec{k}')\cdot\vec{r}_0} \underbrace{\langle \Phi_F | c^\dagger_{\vec{k}'\sigma} c_{\vec{k}\sigma} | \Phi_F \rangle}_{= \delta_{\vec{k}\vec{k}'} n_{\vec{k}\sigma}}$$

$$= \frac{1}{V} \sum_{\vec{k}\sigma} n_{\vec{k}\sigma} = \frac{2}{V} \sum_{\vec{k}} n_{\vec{k}} = n \quad \Rightarrow \text{Fermigas homogene Dichte}$$

Quantisierung des elektromagnetischen Feldes

Maxwell:

$$\operatorname{div}\vec{B} = 0$$
$$\operatorname{rot}\vec{E} + \frac{1}{c}\partial_t\vec{B} = 0$$
$$\operatorname{div}\vec{E} = 4\pi\rho$$
$$\operatorname{rot}\vec{B} - \frac{1}{c}\partial_t\vec{E} = \frac{4\pi}{c}\vec{j}$$

$$\vec{B} = \operatorname{rot}\vec{A} \quad , \quad \vec{E} = -\frac{1}{c}\partial_t\vec{A} - \vec{\nabla}\varphi$$

$$\vec{A}' = \vec{A} - \vec{\nabla}\chi \quad , \quad \varphi' = \varphi + \frac{1}{c}\partial_t\chi$$

$\hookrightarrow$ Coulomb Eichung: $\operatorname{div}\vec{A} = 0$

$$L = \int d\vec{r}\left[\frac{\vec{E}^2(\vec{r},t) - \vec{B}^2(\vec{r},t)}{8\pi} - \rho(\vec{r},t)\varphi(\vec{r},t) + \frac{1}{c}\vec{j}(\vec{r},t)\cdot\vec{A}(\vec{r},t)\right] = L(\varphi,\dot{\varphi},\vec{A},\dot{\vec{A}})$$

Die konjugierten Felder sind: $\Pi_\varphi = 0 \quad , \Pi_{A_i} = -E_i/4\pi c$.

$\Rightarrow$ $\vec{A}$ und $\vec{E}$ können nicht gleichzeitig scharf sein.

dif von φ

$$\Rightarrow \quad L = \int d\vec{r}\left[\frac{E_\perp^2(\vec{r},t) - B^2(\vec{r},t)}{8\pi} + \frac{1}{c}\vec{j}_\perp(\vec{r},t)\cdot\vec{A}(\vec{r},t) - \frac{1}{2}\int d\vec{r}'\frac{\rho(\vec{r},t)\rho(\vec{r}',t)}{|\vec{r}-\vec{r}'|}\right]$$

$$\vec{E}_\perp = -\frac{1}{c}\partial_t\vec{A} \qquad \vec{j}_\perp = \vec{j} - \frac{1}{4\pi}\vec{\nabla}\partial_t\varphi$$

Hamiltonian für geladene Teilchen:

$$H = \frac{1}{2m}\sum_i\left[\vec{p}_i - \frac{e_i}{c}\vec{A}(\vec{r}_i,t)\right]^2 + \int d\vec{r}\,\frac{E^2+B^2}{8\pi}$$

$$\overset{\text{Coulomb Eichung}}{=} \frac{1}{2m}\sum_i\left[\vec{p}_i - \frac{e_i}{c}\vec{A}(\vec{r}_i,t)\right]^2 + \int d\vec{r}\,\frac{E_\perp^2+B^2}{8\pi} + \frac{1}{2}\sum_{i\neq j}\frac{e_ie_j}{|r_i-r_j|}$$

Quantisierung des elektromagnetischen Feldes

11. May Monday

$$L(\varphi,\dot\varphi,\vec A,\dot{\vec A}) = \int d\vec r \left[\frac{\vec E^2(\vec r,t) - \vec B^2(\vec r,t)}{8\pi} - \rho(\vec r,t)\varphi(\vec r,t) + \frac{1}{c}\vec j(\vec r,t)\cdot\vec A(\vec r,t)\right] \quad (I)$$

Die konjugierten Felder sind: $\begin{cases} \Pi_\varphi = 0 \\ \Pi_{A_i} = -\dfrac{E_i}{4\pi c} \end{cases}$

$\Rightarrow$ φ hat keine Dynamik, $\vec A$ und $\vec E$ können nicht gleichzeitig scharf sein.

Variation nach $\vec A$ mit Euler-Lagrange gibt

$$\mathrm{rot}\,\vec B - \frac{1}{c}\partial_t \vec E = \frac{4\pi}{c}\vec j \,. \quad (II)$$

Einsetzen der Potentiale

$$\vec B = \mathrm{rot}\,\vec A$$
$$\vec E = -\frac{1}{c}\partial_t \vec A - \vec\nabla\varphi$$

in (II) mit Coulomb Eichung $\mathrm{div}\vec A = 0$ ~~gibt~~ im quellenfreien Raum gibt

$$\left(\frac{1}{c^2}\partial_t^2 - \vec\nabla^2\right)\vec A = 0 .$$

$$\Rightarrow \vec A(\vec r,t) = \sum_{\vec k,\lambda}\left(\frac{hc^2}{V\omega_{\vec k}}\right)^{1/2}\left(\vec\varepsilon_{\vec k}^{\,\lambda} a_{\vec k,\lambda} e^{i(\vec k\cdot\vec r - \omega_k t)} + \vec\varepsilon_{\vec k}^{\,\lambda *} a^*_{\vec k,\lambda} e^{-i(\vec k\cdot\vec r - \omega_k t)}\right)$$

aus $\int d\vec r\, \vec E^2 \sim h\omega$ folgt $\vec A \sim \sqrt{\dfrac{hc^2}{V\omega_k}}$. $h \rightsquigarrow 2\pi\hbar$

$$\Rightarrow \quad [a_{\vec k,\lambda}, a^\dagger_{\vec k',\lambda'}] = \delta_{\vec k\vec k'}\cdot\delta_{\lambda\lambda'}$$
$$[a_{\vec k,\lambda}, a_{\vec k',\lambda'}] = 0$$

Vakuum: $a_{\vec k,\lambda}|0\rangle = 0$

$$[a^\dagger_{\vec k}, a^\dagger_{\ldots}] = 0$$

H-Atom im Strahlungsfeld

$$H_{ww} = \sum_i \left[-\frac{q_i}{2m_i c} \left(\vec{p}_i \cdot \vec{A}_i(\vec{r}_i,t) + \vec{A}(\vec{r}_i,t)\cdot\vec{p}_i \right) + \frac{q_i^2}{2m_i c^2} \vec{A}^2(\vec{r}_i,t) \right]$$

$|i\rangle = |a; n_{\vec{k}\lambda}\rangle$

wobei $|a,b\rangle$ Eigenzustände zu $H = \frac{p^2}{2m} - \frac{Ze^2}{r}$

$|f\rangle = |b; n_{\vec{k}\lambda}+1\rangle$

Übergangsamplitude: $\langle f|\Psi(t)\rangle \overset{1.\,\text{Ordn}}{=} \frac{1}{i\hbar} e^{-i\varepsilon_f(t-t_0)/\hbar} \int_{t_0}^{t} dt_1 \langle f|H_{ww}(t_1)|i\rangle$

differentielle Übergangsrate: $\frac{d}{dt}|\langle f|\Psi(t)\rangle|^2 = \delta W_{ab} = \frac{2\pi}{\hbar}\delta(E_b - E_a + \hbar\omega_k)\cdot|f_{ab}|^2$

Emmission: $W_{ab}^{em} = \frac{2e^2\hbar\omega}{m^2c^3}(n_k+1) \sum_\lambda \oint \frac{d\Omega_{\vec{k}}}{4\pi} |\langle b|e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}} \vec{\varepsilon}_{\vec{k}}^{\,\lambda *}\cdot\vec{\nabla}|a\rangle|^2$

Absorption: $W_{ab}^{abs} = \frac{2e^2\hbar\omega}{m^2c^3} n_k \sum_\lambda \oint \frac{d\Omega_{\vec{k}}}{4\pi} |\langle a|e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \vec{\varepsilon}_{\vec{k}}^{\,\lambda}\cdot\vec{\nabla}|b\rangle|^2$

Da $|E_a - E_b| \sim eV \mathrel{\hat{\approx}} \left(k = \frac{1}{1000\,\text{Å}}\right) \Rightarrow e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}} \xrightarrow[r\sim 1\text{Å}]{} 1$

Def: $\vec{r}_{ab} = \langle b|\vec{r}|a\rangle$, $\alpha = \frac{e^2}{\hbar c} \approx \frac{1}{137}$

$$W_{ab}^{em,abs} = \frac{4}{3}\alpha\frac{\omega^3}{c^2}|r_{ab}|^2 \begin{pmatrix} n_k+1 \\ n_k \end{pmatrix} \quad \text{(unpolarisiert)}$$

n_k+1 ← Emission

n_k ← Absorption

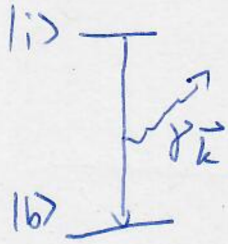
$\Rightarrow$ Ein angeregter Zustand zerfällt auch wenn er nicht gestört wird.

H-Atom im Strahlungsfeld

$$H = H_{\text{Teilchen}} + H_{\text{Strahlung}} + H_{WW}$$

$$H_{WW} = \frac{1}{2m} \sum_i \left(-\frac{q_i}{c} \left(\vec{p}_i \cdot \vec{A}_i + \vec{A} \cdot \vec{p} \right) + \frac{q_i^2}{2mc^2} \vec{A}^2 \right)$$

emission



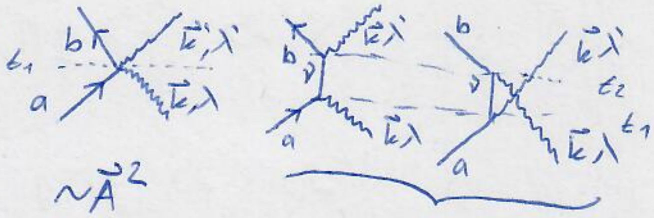
$$\langle f | \psi(t) \rangle = \frac{1}{i\hbar} e^{-i\varepsilon_f (t-t_0)/\hbar} \int_{t_0}^{t} dt_1 \langle f | H_{WW}(t_1) | i \rangle$$

$$\frac{d}{dt} |\langle f | \psi(t) \rangle|^2 = \delta W_{ab} = \frac{2\pi}{\hbar} \delta(E_b - E_a + \hbar\omega_k) \cdot |f_{ab}|^2$$

$$e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}} \approx 1 \quad \Rightarrow \quad W_{ab}^{em,\,abs} = \frac{4}{3} \alpha \frac{\omega^3}{c^2} |r_{ab}|^2 \begin{pmatrix} n_k + 1 \\ n_k \end{pmatrix}$$

Kramers – Heisenberg – Formel

$$|i\rangle = |a;\vec{k}\lambda\rangle \,, \qquad |f\rangle = |b;\vec{k}'\lambda'\rangle$$



$\sim \vec{A}^2$

2.Ordn. $\vec{A}\cdot\vec{p}$

Erste Ordnung

$\sim A^2$,

$$\langle f|\psi(t)\rangle \approx \frac{1}{i\hbar}\int_{t_0}^{t} dt_1\, e^{-i(E_b+\hbar\omega_{k'})(t-t_1)/\hbar} \left\{ \frac{e^2}{2mc^2}\left(\frac{2\pi\hbar c^2}{V\sqrt{\omega_k\omega_{k'}}}\right)\right.$$

$$\left. \times \langle b;\vec{k}'\lambda'|(a_{\vec{k}\lambda}a^\dagger_{\vec{k}'\lambda'} + a^\dagger_{\vec{k}'\lambda'}a_{\vec{k}\lambda})\vec{\varepsilon}^{\,\lambda}_{\vec{k}}\cdot\vec{\varepsilon}^{\,\lambda'*}_{\vec{k}'}\, e^{i(\vec{k}-\vec{k}')\cdot\vec{r}}|a;\vec{k}\lambda\rangle \right\}$$

$$\times e^{-i(E_a+\hbar\omega_k)(t_1-t_0)/\hbar}$$

Zweite Ordnung

$$\langle f|\psi(t)\rangle \approx \frac{1}{(i\hbar)^2}\int_{t_0}^{t} dt_2 \int_{t_0}^{t_2} dt_1\, e^{-i(E_b+\hbar\omega_{k'})(t-t_2)/\hbar}\, \frac{e^2}{m^2c^2}\,\frac{2\pi\hbar c^2}{V\sqrt{\omega_k\omega_{k'}}} \sum_\nu$$

$$\Big[\langle b;\vec{k}'\lambda'|a^\dagger_{\vec{k}'\lambda'}\,\vec{\varepsilon}^{\,\lambda'*}_{\vec{k}'}\cdot\vec{p}\,e^{-i\vec{k}'\cdot\vec{r}}|\nu;0\rangle e^{-iE_\nu(t_2-t_1)/\hbar}\langle\nu;0|a_{\vec{k}\lambda}\vec{\varepsilon}^{\,\lambda}_{\vec{k}}\cdot\vec{p}\,e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}|a;\vec{k}\lambda\rangle$$

$$+\langle b;\vec{k}'\lambda'|a_{\vec{k}\lambda}\vec{\varepsilon}^{\,\lambda}_{\vec{k}}\cdot\vec{p}\,e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}|\nu;\vec{k}\lambda,\vec{k}'\lambda'\rangle e^{-i(E_\nu+\hbar\omega_k+\hbar\omega_{k'})(t_2-t_1)/\hbar}$$

$$\times\langle\nu;\vec{k}\lambda,\vec{k}'\lambda'|a^\dagger_{\vec{k}'\lambda'}\,\vec{\varepsilon}^{\,\lambda'*}_{\vec{k}'}\cdot\vec{p}\,e^{-i\vec{k}'\cdot\vec{r}}|a;\vec{k}\lambda\rangle\cdot e^{-i(E_a+\hbar\omega_k)(t_1-t_0)/\hbar}$$

$\Rightarrow$ Amplitude kohärent addieren, $t_2 \to t_1$ ersetzen, integrieren

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = r_0^2\frac{\omega'}{\omega}\left|\delta_{ab}\,\vec{\varepsilon}^{\,\lambda}_{\vec{k}}\cdot\vec{\varepsilon}^{\,\lambda'*}_{\vec{k}'} - \frac{1}{m}\sum_\nu\left[\frac{\langle b|\vec{\varepsilon}^{\,\lambda'*}_{\vec{k}'}\cdot\vec{p}|\nu\rangle\langle\nu|\vec{\varepsilon}^{\,\lambda}_{\vec{k}}\cdot\vec{p}|a\rangle}{E_\nu-E_a-\hbar\omega_k} + \frac{\langle b|\vec{\varepsilon}^{\,\lambda}_{\vec{k}}\cdot\vec{p}|\nu\rangle\langle\nu|\vec{\varepsilon}^{\,\lambda'*}_{\vec{k}'}\cdot\vec{p}|a\rangle}{E_\nu-E_a+\hbar\omega_{k'}}\right]\right|^2$$

Kramers - Heisenberg Formel

$$H_{WW} = \sum_i \left[-\frac{q_i}{2m_i c} \left(\vec{p}_i \cdot \vec{A}_i(\vec{r}_i,t) + \vec{A}(\vec{r}_i,t) \cdot \vec{p}_i \right) + \frac{q_i^2}{2m_i c^2} A^2(\vec{r}_i,t) \right]$$

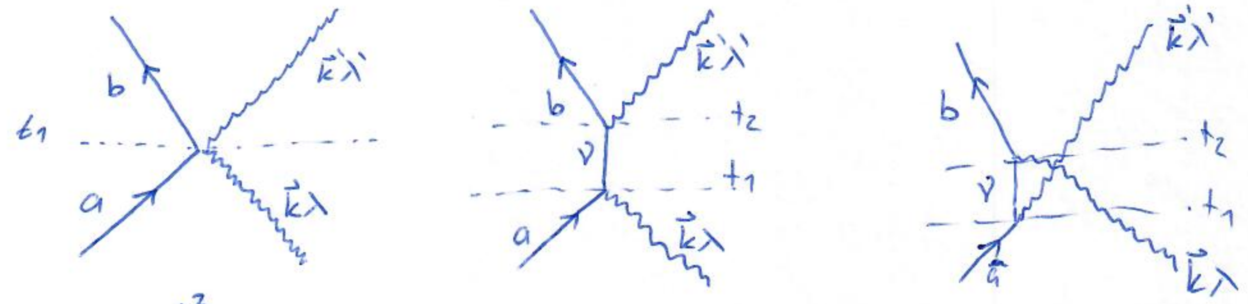
$$|i\rangle = |a; \vec{k}\lambda\rangle$$

$$|f\rangle = |b; \vec{k}'\lambda'\rangle$$

wobei $n_{\vec{k}\lambda} = 1$ oder $= 0$

Mögliche Übergänge mit diamagnetischem Term A^2 in erster und dem paramagnetischen Term $\vec{A}\cdot\vec{p}$ in zweiter Ordnung.

Paarungen: $a_{\vec{k}\lambda} a^\dagger_{\vec{k}'\lambda'}$ und $a^\dagger_{\vec{k}',\lambda'} a_{\vec{k}\lambda}$



A^2

erste Ordnung

$\langle a|b\rangle = \delta_{ab}$

$\propto \vec{\varepsilon}^{\,\lambda}_{\vec{k}} \cdot \vec{\varepsilon}^{\,\lambda' *}_{\vec{k}'}$

$\vec{A}\cdot\vec{p}$

zweite Ordnung

$(\vec{A}\cdot\vec{p})_1 \times (\vec{A}\cdot\vec{p})_2 \rightsquigarrow$ erzeugt und vernichtet Photonen

$$\langle f|\psi(t)\rangle \approx \int_{t_0}^{t} dt_2 \int_{t_0}^{t_2} dt_1\, e^{-i(t-t_2)} \sum_\nu \langle\cdot|\cdot|\nu\rangle e^{-i(t_2-t_1)\ldots} \langle\nu|\cdot|\cdot\rangle + \langle\cdot|\cdot|\nu\rangle e^{-i(t_2-t_1)\ldots} \langle\nu|\cdot|\cdot\rangle \Big) e^{-i(t_1-t_0)}$$

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = r_0 \frac{\omega'}{\omega} \left| \delta_{ab}\, \vec{\varepsilon}^{\,\lambda}_{\vec{k}} \cdot \vec{\varepsilon}^{\,\lambda' *}_{\vec{k}'} - \frac{1}{m} \sum_\nu \left[\frac{\langle b|\vec{\varepsilon}^{\,\lambda' *}_{\vec{k}'} \cdot \vec{p}|\nu\rangle\langle\nu|\vec{\varepsilon}^{\,\lambda}_{\vec{k}} \cdot \vec{p}|a\rangle}{E_\nu - E_a - \hbar\omega_k} + \frac{\langle b|\vec{\varepsilon}^{\,\lambda}_{\vec{k}} \cdot \vec{p}|\nu\rangle\langle\nu|\vec{\varepsilon}^{\,\lambda' *}_{\vec{k}'} \cdot \vec{p}|a\rangle}{E_\nu - E_a + \hbar\omega_{k'}} \right] \right|^2$$

$$r_0 = \frac{e^2}{mc^2} \approx 2{,}8 \cdot 10^{-15} m$$

Lamb-shift

$$\boxed{H_L^F = \frac{e}{mc}\vec{A}(\vec{r},t)\cdot\vec{p}}$$

Zweite Ordnung Störungstheorie:
$\rightsquigarrow$ stationärer, nicht entarteter Fall

$$\Delta E_\alpha = \langle\alpha|\overset{\text{Volumen}\;:A^2:\;\to 0}{\cancel{H_{ww}}}|\alpha\rangle + \sum_{\nu\neq\alpha}\frac{|\langle\nu|H_{ww}|\alpha\rangle|^2}{E_\alpha - E_\nu}$$

$$H_{ww} = \sum_i\left[-\frac{q_i}{2m_ic}\left(\vec{p}_i\cdot\overset{\text{Coulomb}\;\to 0}{\cancel{\vec{A}_i(\vec{r}_i,t)}} + \vec{A}(\vec{r}_i,t)\cdot\vec{p}_i\right) + \frac{q_i^2}{2m_ic^2}A^2(\vec{r}_i,t)\right]$$

Betrachte nicht angeregtes Feld i.e. $|\alpha\rangle = |a;0\rangle$. Photonen~~erhaltende~~anzahl erhaltende Operatoren sind nur in A^2 zu finden. In H_{ww} ist A^2 normalgeordnet

$$\Rightarrow \langle a;0|:A^2(\vec{r},t):|a;0\rangle = 0 \Rightarrow \langle\alpha|H_{ww}|\alpha\rangle = 0$$

Relevanter Term: $|\nu\rangle = |v;1_{\vec{k}\lambda}\rangle$

Es gilt: $\langle a;0|H_{ww}|v;1_{\vec{k}\lambda}\rangle = e^{i\varphi}\frac{e\hbar}{m}\sqrt{\frac{2\pi\hbar}{V\omega_k}}\langle a|e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}}\vec{\varepsilon}_{\vec{k}}^{\lambda *}\cdot\vec{\nabla}|v\rangle$

$$\Rightarrow \Delta E_a = \sum_{v\vec{k}\lambda}\frac{2\pi\hbar}{V\omega_k}\frac{e^2\hbar^2}{m^2}\frac{|(\vec{\varepsilon}_{\vec{k}}^{\lambda *}\cdot\vec{\nabla})_{av}|^2}{E_a - E_v - \hbar\omega_k} = \Delta E_a^R - i\,\Gamma/2 \quad \leftarrow \sum w_{av}$$

Falls ω, E_v : $E_a - E_v = \hbar\omega$ erfüllen ist $a \longrightarrow v+\gamma$ erlaubt und a zerfällt.

$$e^{-i(E_a+\Delta E_a)t/\hbar} = e^{-i(E_a+\Delta E_a^R)t/\hbar}\,e^{-\Gamma t/2}$$

$$\Delta E_a^R \propto \fint_0^\Omega \frac{d\omega}{2\pi}\frac{\omega}{E_a - E_v - \hbar\omega} \sim \Omega \qquad \text{linear divergent in } \Omega.$$

Bethe: ΔE_a^R nicht direkt beobachtbar sondern Differenz zwischen ΔE_a^R und ΔE_F, mit ΔE_F Verschiebung für freies Elektron mit gleicher kin. Energie.

Lamb shift

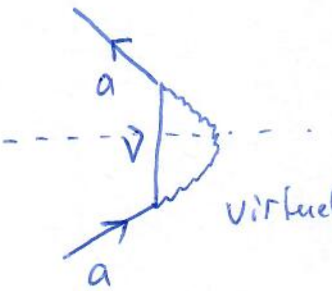
$$H_{ww} = \sum_i \left[\frac{-q_i}{2m_i c} \left(\vec{p}_i \cdot \vec{A}_i + \vec{A} \cdot \vec{p} \right) + \frac{q_i^2}{2m_i c^2} \vec{A}^2 \right]$$

$$\Delta E_\alpha = \langle \alpha | H_{ww} | \alpha \rangle + \sum_{\nu \neq \alpha} \frac{|\langle \nu | H_{ww} | \alpha \rangle|^2}{E_\alpha - E_\nu} \quad , \quad |\alpha\rangle = |a;0\rangle , \quad |\nu\rangle = |v; 1_{\vec{k},\lambda}\rangle$$

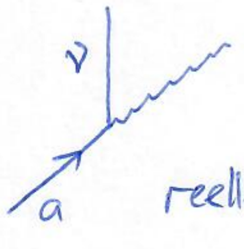
$$\Delta E_a = \sum_{\nu \vec{k} \lambda} \frac{2\pi\hbar}{V\omega_k} \frac{e^2 \hbar^2}{m^2} \frac{|(\vec{\varepsilon}^* \cdot \nabla)_{a\nu}|^2}{E_a - E_\nu - \hbar\omega_k}$$

$$= \sum\!\!\!\!\!\!\int_\nu \frac{d\hbar\omega}{2\pi} \frac{\hbar W_{a\nu}(\omega)}{E_a - E_\nu - \hbar\omega} \quad , \quad \boxed{\frac{1}{x + i\varepsilon} = P\left(\frac{1}{x}\right) - i\pi\delta(x)}$$

$$\Delta E_a = \sum\!\!\!\!\!\!\int_\nu \frac{d\hbar\omega}{2\pi} P \frac{\hbar W_{a\nu}(\omega)}{E_a - E_\nu - \hbar\omega} - i\frac{\hbar}{2} \sum_{\nu, E_\nu < E_a} W_{a\nu}\left(\omega = \frac{E_a - E_\nu}{\hbar}\right)$$



virtueller Prozess



reeller Prozess

⇒ Massenrenormierung

nicht Energieerhaltend (Heisenberg)

⇒ endliche Lebenszeit

Energieerhaltend

$$m^* = m\left(1 + \frac{4\alpha}{3\pi}\right)$$

Planck'sche Strahlungsgesetz   Stefan-Boltzmann

Photonen

$E = \hbar\omega$

$\vec{p} = \hbar\vec{k}$ in V: $\vec{k} = \frac{2\pi}{L}\vec{n}$

$|\vec{k}| = \frac{\omega}{c} \Rightarrow \omega = \frac{2\pi}{L}|n| = 2\pi n V^{-1/3}$

$$\tilde{Z} \overset{\text{def.}}{=} Sp\left(e^{-\beta(H-\mu)}\right) = \prod_{\vec{k},\lambda} \frac{1}{1-e^{-\beta\hbar\omega_k}}$$

$$\Rightarrow \log\tilde{Z} = -2\sum_{\vec{k}} \log\left(1-e^{-\beta\hbar\omega_k}\right)$$

$$\langle n_{\vec{k},\lambda}\rangle = -\frac{1}{\beta}\frac{\partial\log\tilde{Z}}{\partial\hbar\omega_k} = \frac{1}{e^{\beta\hbar\omega_k}-1}$$

$$U = -\frac{\partial}{\partial\beta}\log\tilde{Z} = \sum_{\vec{k},\lambda}\hbar\omega_k\langle n_{\vec{k},\lambda}\rangle$$

$$p = -\frac{\partial}{\partial V}\overbrace{\left(-k_BT\log\tilde{Z}\right)}^{F,\ \mu=0} = \qquad = \frac{U}{3V}$$

Es gilt: $\sum_{\vec{k},\lambda} \xrightarrow{V\to\infty} 2\int\frac{d\vec{k}}{(2\pi)^3} = \frac{V}{\pi^2}\int_0^\infty dk\,k^2 = \frac{V}{\pi^2c^3}\int_0^\infty d\omega\,\omega^2$

$$\Rightarrow U = \sum_{\vec{k},\lambda}\hbar\omega\langle n_{\vec{k},\lambda}\rangle = \frac{V\hbar}{\pi^2c^3}\int_0^\infty d\omega\,\omega^3\frac{1}{e^{\beta\hbar\omega_k}-1}$$

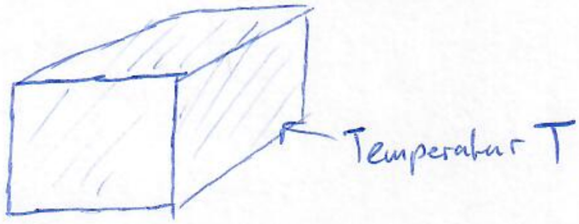
(Stefan-Boltzmann)

$$\overset{x=\beta\hbar\omega}{=} \frac{V\hbar}{\pi^2c^3\hbar^4\beta^4}\overbrace{\int_0^\infty dx\,\frac{x^3}{e^x-1}}^{\pi^4/15} = \frac{\pi^2}{15}\frac{(k_BT)^4}{(\hbar c)^3}V = \frac{\pi^2}{15}\frac{V}{\lambda}k_BT$$

$$\Rightarrow c_V = \frac{C_V}{V} = \frac{1}{V}\frac{\partial U}{\partial T}\Big|_V = \frac{4\pi^2}{15}\frac{k_BT^3}{(\hbar c)^3} \xrightarrow{T\to\infty} \infty$$

Stefan-Boltzmann Gesetz

$$E[\{n_{\vec{k},\lambda}\}] = \sum_{\vec{k},\lambda} \hbar\omega_k n_{\vec{k},\lambda}$$



$$Z = \prod_{\vec{k},\lambda} \frac{1}{1-e^{-\beta\hbar\omega_k}} \Rightarrow U = \sum_{\vec{k},\lambda} \hbar\omega_k \langle n_{\vec{k},\lambda}\rangle$$

$$\Rightarrow \langle n_{\vec{k},\lambda}\rangle = \frac{1}{e^{\beta\hbar\omega_k}-1}$$

$$\sum_{\vec{k},\lambda} \xrightarrow{V\to\infty} \frac{V}{\pi^2 c^3}\int_0^\infty d\omega\, \omega^2$$

$$\Rightarrow U = \frac{V\hbar}{\pi^2 c^3}\int_0^\infty d\omega \frac{\omega^3}{e^{\beta\hbar\omega}-1} = \frac{V\hbar}{\pi^2 c^3 \hbar^4\beta^4}\underbrace{\int_0^\infty dx \frac{x^3}{e^x-1}}_{\pi^4/15}$$

$$= \frac{\pi^2}{15}\frac{(k_B T)^4}{(\hbar c)^3} V$$

Plancksches Strahlungsgesetz

$$U = \frac{\pi c^3}{2\omega^2} u(\omega,T) \quad , \quad \frac{dS}{dU} = \frac{1}{T}$$

$$u(\omega,T) \sim \omega^3 e^{-\alpha\omega/T} \Rightarrow \frac{1}{T} = -\frac{1}{(\log\omega^3)\alpha\omega} \cdot \log U$$

$$\frac{dS}{dU} = \frac{1}{T} \overset{\omega \gg 1}{=} -\frac{1}{\alpha\omega}\log U \Rightarrow \frac{d^2S}{dU^2} = -\frac{1}{\alpha\omega U} \qquad (\omega \text{ gross})$$

$$\frac{dS}{dU} = \frac{1}{T} \overset{U=k_B \cdot T}{=} \frac{k_B}{U} \Rightarrow \frac{d^2S}{dU} = -\frac{k_B}{U^2}$$

$\Rightarrow$ Interpolation: $$\frac{d^2S}{dU^2} = -\frac{1}{\alpha\omega U + \frac{U^2}{k_B}}$$

Es gilt $$\frac{\partial^2 S}{\partial U^2} = -\frac{1}{T^2}\frac{\partial T}{\partial U} \Rightarrow \boxed{U = \frac{\alpha\omega k_B}{e^{\alpha\omega/T} - 1}}$$

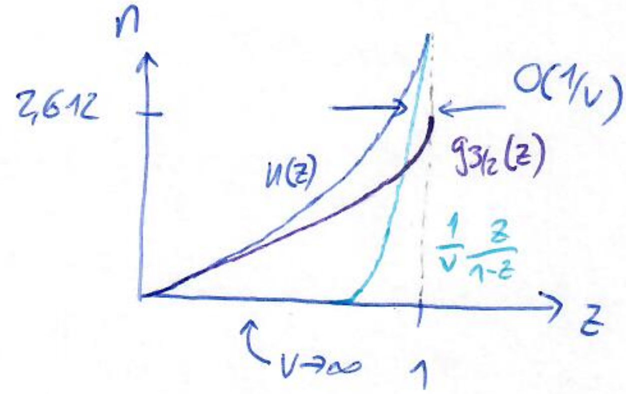
Bose-Einstein Kondensation

Bosonen $\longrightarrow$

$$Z = \prod_{\vec{p}} \frac{1}{1-e^{-\beta\varepsilon_p}}$$

$$p = \frac{k_BT}{\lambda^3} g_{5/2}(z) - \frac{k_BT}{V}\log(1-z)$$

$$n = \frac{1}{\lambda^3} g_{3/2}(z) + \frac{1}{V}\frac{z}{1-z}$$



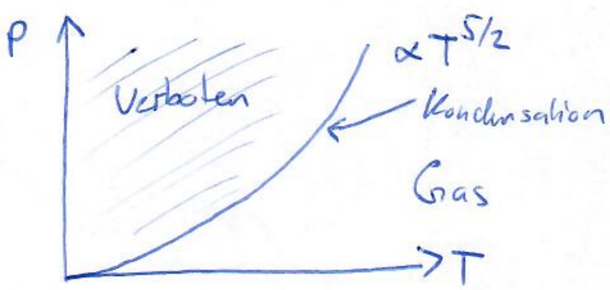
MQP

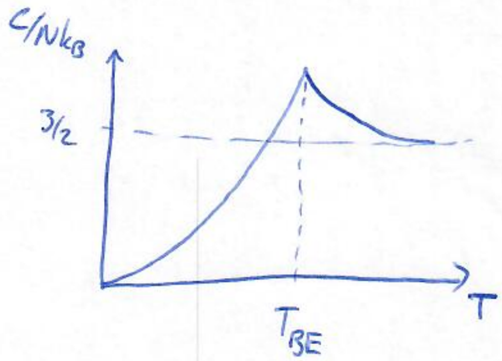
$$\Rightarrow \langle n_0\rangle = \frac{V}{\lambda^3}\left(n\lambda^3 - \underbrace{n_{BE}\lambda^3}_{2,612}\right) \propto V$$

$$\boxed{n\lambda^3 = n\left(\frac{2\pi\hbar^2}{mk_BT}\right)^{3/2} = 2,612}$$

Zustandsgleichung

$$p = \begin{cases} \dfrac{k_BT}{\lambda^3} g_{5/2}(z) \longrightarrow k_BT n\left(1-\dfrac{n\lambda^3}{4\sqrt{2}}+\dots\right), & T>T_{BE},\ n<n_{BE} \\[2ex] \dfrac{k_BT}{\lambda^3} g_{5/2}(1) = 1,342\,\dfrac{k_BT}{\lambda^3} \propto T^{5/2} \xrightarrow[T\to 0]{} 0, & T<T_{BE},\ n>n_{BE} \end{cases}$$

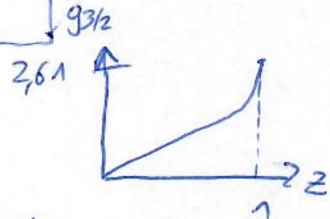




Bose-Einstein-Kondensation

Bosonen:

$$\boxed{\begin{aligned}
&\text{I: } \mathcal{Z} = \prod_{\vec{p}} \left(1 - z e^{-\beta \varepsilon_p}\right)^{-1} \\
&\text{II: } P = \frac{k_B T}{V} \log \mathcal{Z} = \frac{k_B T}{\lambda^3} g_{5/2}(z) - \frac{k_B T}{V} \log(1-z) \\
&\text{III: } n = \frac{z}{V} \frac{\partial}{\partial z} \log \mathcal{Z} = \frac{1}{\lambda^3} g_{3/2}(z) + \frac{1}{V} \frac{z}{1-z} \\
&\text{IV: } \langle n_p \rangle = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_p - \mu)} - 1}
\end{aligned}}$$



$$g_{3/2}(z) = \begin{cases} z + z^2/2\sqrt{2} + z^3/3\sqrt{3} + \ldots & , \quad z \ll 1 \\ \zeta(3/2) = 2{,}612 & \quad z = 1 \end{cases}$$

$$n\lambda^3 = g_{3/2}(z) + \frac{\lambda^3}{V} \frac{z}{1-z}$$

Fall: $n\lambda^3 < 2{,}612 \Rightarrow n\lambda^3 = g_{3/2}(z) + \cancel{\frac{\lambda^3}{V}\frac{z}{1-z}}$ $\quad V \to \infty$, $\to 0$

Fall: $n\lambda^3 > 2{,}612$