

W2-rep

Inny przykład. Wróćmy do (X) dla przypadku liniowej, zamkniętej struktury węglowej o M węzłach. Weźmy M=6 [jeden elektron może obsadzać różne stany jednocząstkowe na 6-ciu węzłach], (np. modelu molekuly benzenu, lub 6-cio elementowej komórki grafenu); w metodzie TB z jednym orbitalem na węzeł, w przybliżeniu najbliższych sąsiadów, efektywny hamiltonian jednocząstkowy w reprezentacji liczb obsadzeń będzie wyglądał tak

$$H = \sum_i^M \varepsilon_i a_i^\dagger a_i + \sum_{ij}^M t_{ij} a_i^\dagger a_j$$

a baza stanów tak: $|100000\rangle$, $|010000\rangle$, ..., $|000001\rangle$; jeśli założyć, że $t_{ij} = t$ dotyczy tylko najbliższych sąsiadów to macierz hamiltonianu w takiej bazie będzie

$$\begin{bmatrix} \varepsilon & t & 0 & 0 & 0 & t \\ t & \varepsilon & t & 0 & 0 & 0 \\ 0 & t & \varepsilon & t & 0 & 0 \\ 0 & 0 & t & \varepsilon & t & 0 \\ 0 & 0 & 0 & t & \varepsilon & t \\ t & 0 & 0 & 0 & t & \varepsilon \end{bmatrix}$$

diagonalizacja tej macierzy da 6 wartości energii (nie koniecznie wszystkie różne); interpretacja: ...

Druga kwantyzacja dotyczy w zasadzie pól, a w szczególności układów oddziałujących, w których liczba „cząstek” może ulegać zmianie.

Na przykład, jeśli stan podstawowy układu N-elektronowego przyjmiemy jako stan próżni (nie ma elektronów obsadzających jednocząstkowe stany wzbudzone), to wzbudzenia w tym układzie można potraktować jako „kwazicząstki”; takie wzbudzenia dokonywane są za pomocą fotonów – pojawienie się (kreacja) kwazicząstki = anihilacja fotonu i odwrotnie.

W chemii kwantowej lub w ciele stałym, gdzie w stanie podstawowym mamy zapełnioną pewną liczbę stanów jednocząstkowych, takie wzbudzenia kreują elektron w stanie dotychczas nieobsadzonym, ale także „dziurę” w stanach w pełni zapełnionych (w morzu Fermiego); tu często posługujemy się dwoma gatunkami operatorów kreacji i anihilacji: elektronów i dziur – żeby opisać stany wzbudzone wielocząstkowe.

Uogólnijmy jeszcze relacje dla a^\dagger , a i N

korzystając z faktu, że $[a, a^\dagger] = 1 = aa^\dagger - a^\dagger a$ możemy zapisać

$$[a^\dagger a, a] = a^\dagger a a - a a^\dagger a = a^\dagger a a - (1 + a^\dagger a)a = -a$$

oraz

$$[a^\dagger a, a^\dagger] = a^\dagger a a^\dagger - a^\dagger a^\dagger a = a^\dagger(1 + a^\dagger a) - a^\dagger a^\dagger a = a^\dagger$$

co oznacza, że **(P0)**

$$[N, a] = -a \quad i \quad [N, a^\dagger] = a^\dagger$$

z zatem

$$Na = (N - 1)a \quad i \quad Na^\dagger = (N + 1)a^\dagger$$

Operatory polowe i związek z układem wielu cząstek (LA)

Na razie bez konkretnego związku z funkcjami falowymi, zdefiniujmy sobie operatory pola

$$\hat{\psi}(\mathbf{x}), \quad \hat{\psi}^\dagger(\mathbf{x})$$

gdzie \mathbf{x} to zespół współrzędnych w przestrzeni (x,y,z) i współrzędnych spinowych σ ;
(w teorii pola służą one np. do opisu pól kwantowych);
zakładamy, że działają one w pewnej przestrzeni Hilberta (definicja później), w której istnieje wektor stanu $|0\rangle$, unormowany $\langle 0|0\rangle$ (na razie abstrakcyjny), taki, że
(P1)

$$\hat{\psi}(\mathbf{x})|0\rangle = 0 ;$$

[na razie widzimy pewną analogię z operatorem a i stanem o najniższej energii dla KOH, a także ze stanem próżni Fermiego]

Można rozważyć dwa typy takich operatorów

(P2)

(A) fermionowe

$$\{\hat{\psi}(\mathbf{x}), \hat{\psi}^\dagger(\mathbf{x}')\} = \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}'), \quad \{\hat{\psi}(\mathbf{x}), \hat{\psi}(\mathbf{x}')\} = 0$$

(B) bozonowe

$$[\hat{\psi}(\mathbf{x}), \hat{\psi}^\dagger(\mathbf{x}')] = \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}'), \quad [\hat{\psi}(\mathbf{x}), \hat{\psi}(\mathbf{x}')] = 0$$

Definiujemy operator \hat{N}

$$\hat{N} = \int d\mathbf{x} \hat{\psi}^\dagger(\mathbf{x})\hat{\psi}(\mathbf{x})$$

Z (P1) wynika, że

$$\hat{N}|0\rangle = 0$$

tzn. $|0\rangle$ jest wektorem własnym \hat{N} do wartości własnej 0.

Przez analogię z (P0) zachodzi

(P3ab)

$$[\hat{\psi}^\dagger(\mathbf{y})\hat{\psi}(\mathbf{y}), \hat{\psi}^\dagger(\mathbf{x})] = \delta(\mathbf{y} - \mathbf{x})\hat{\psi}^\dagger(\mathbf{y})$$

$$[\hat{\psi}^\dagger(\mathbf{y})\hat{\psi}(\mathbf{y}), \hat{\psi}(\mathbf{x})] = -\delta(\mathbf{y} - \mathbf{x})\hat{\psi}(\mathbf{y})$$

(tak jest zarówno dla P2 A i B), oraz,

$$[\hat{N}, \hat{\psi}(\mathbf{x})] = -\hat{\psi}(\mathbf{x}), \quad [\hat{N}, \hat{\psi}^\dagger(\mathbf{x})] = \hat{\psi}^\dagger(\mathbf{x})$$

co analogicznie do (P0) (rozpisując komutator) daje:

$$\hat{N}\hat{\psi}(\mathbf{x}) = \hat{\psi}(\mathbf{x})(\hat{N} - 1), \quad \hat{N}\hat{\psi}^\dagger(\mathbf{x}) = \hat{\psi}^\dagger(\mathbf{x})(\hat{N} + 1)$$

Weźmy wektor własny \hat{N} , $|N'\rangle$ do wartości własnej N' , to po zadziałaniu operatorami $\hat{N}\hat{\psi}(\mathbf{x})$ oraz $\hat{N}, \hat{\psi}^\dagger(\mathbf{x})$ na ten wektor własny dostaniemy:

(P4)

$$\hat{N}(\hat{\psi}(\mathbf{x})|N'\rangle) = (N' - 1)(\hat{\psi}(\mathbf{x})|N'\rangle)$$

oraz

$$\hat{N}(\hat{\psi}^\dagger(\mathbf{x})|N'\rangle) = (N' + 1)(\hat{\psi}^\dagger(\mathbf{x})|N'\rangle)$$

tzn., że $\hat{\psi}^\dagger(\mathbf{x})|N'\rangle$ jest wektorem własnym \hat{N} ;

a ponieważ norma takiego wektora jest nieujemna $\langle N'|\hat{\psi}^\dagger(\mathbf{x})\hat{\psi}(\mathbf{x})|N'\rangle \geq 0$, to po scałkowaniu po dx i wykorzystaniu definicji \hat{N} dostaniemy

$$N' \geq 0$$

dodatkowo liczby N' nie mogą być ułamkowe (wielokrotne działanie (P4) prowadziłyby do wartości <0),

$$\text{zatem } N = 0, 1, 2, 3, \dots$$

i możemy przyporządkować wektorom wartości własne

$$|0\rangle - 0, \quad \hat{\psi}^\dagger(\mathbf{x}_1)|0\rangle - 1, \quad \hat{\psi}^\dagger(\mathbf{x}_1)\hat{\psi}^\dagger(\mathbf{x}_2)|0\rangle - 2, \dots$$

$$\hat{\psi}^\dagger(\mathbf{x}_1) \dots \hat{\psi}^\dagger(\mathbf{x}_N)|0\rangle - N$$

Operator \hat{N} ma zatem właściwości operatora liczby (cząstek/wzbudzeń).

Przestrzeń Hilberta, w której zdefiniowane są wektory własne \hat{N} jest zbudowana jako suma prosta ortogonalnych podprzestrzeni (odpowiadających liczbie cząstek/wzbudzeń)

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_1 + \dots + \mathcal{H}_N$$

Dowolny wektor w tej przestrzeni można rozłożyć na $|\varphi\rangle = \sum_N |\varphi_N\rangle$ gdzie $|\varphi_N\rangle \in \mathcal{H}_N$; można pokazać, że bazę w \mathcal{H}_N można wybrać jako

$$|N; \mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_n\rangle = \frac{1}{\sqrt{N!}} \hat{\psi}^\dagger(\mathbf{x}_1) \hat{\psi}^\dagger(\mathbf{x}_2) \dots \hat{\psi}^\dagger(\mathbf{x}_n) |0\rangle$$

Dowolny wektor $|\varphi_N\rangle$ można w tej bazie przedstawić zawsze jako (całkowanie to jedynka)

$$|\varphi_N\rangle = \int dx_1 dx_2 \dots dx_N |N; \mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_n\rangle \langle N; \mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_n | \varphi_N\rangle$$

a oznaczając

(P5)

$$\varphi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_n) = \langle N; \mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_n | \varphi_N\rangle$$

Możemy powiedzieć, że jest funkcją falową układu N cząstek w *reprezentacji liczb obsadzeń* (porównaj z $\Psi_n(x) = \langle x | n \rangle$ z początku wykładu).

Hamiltonian w tej reprezentacji definiuje się jako \mathbb{H}

(P6)

$$\mathbb{H} = \int dx \hat{\psi}^\dagger(\mathbf{x}) \hat{H}_0(\mathbf{x}) \hat{\psi}(\mathbf{x}) + \frac{1}{2} \iint dx dy \hat{\psi}^\dagger(\mathbf{x}) \hat{\psi}^\dagger(\mathbf{y}) V(\mathbf{x}, \mathbf{y}) \hat{\psi}(\mathbf{y}) \hat{\psi}(\mathbf{x})$$

gdzie $\hat{H}_0(\mathbf{x})$ i $V(\mathbf{x}, \mathbf{y})$ to operatory jedno i dwucząstkowe w reprezentacji położeniowej; jego wektory własne odpowiadające odpowiedniej energii E układu to

$$\mathbb{H} |\varphi_{NE}\rangle = E |\varphi_{NE}\rangle.$$

Obliczając

$$\langle N; \mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_n | \mathbb{H} |\varphi_{NE}\rangle = E \langle N; \mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_n | \varphi_{NE}\rangle$$

po żmudnych przekształceniach dochodzi się do równania

$$\left\{ \sum_i \hat{H}_0(\mathbf{x}_i) + \frac{1}{2} \sum_{i,j} V(\mathbf{x}_i, \mathbf{x}_j) \right\} \langle N; \mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_n | \varphi_{NE}\rangle = E \langle N; \mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_n | \varphi_{NE}\rangle$$

czyli równania Hamiltona dla układu wielocząstkowego.

Rozwijając operatory pola za pomocą operatorów kreacji i anihilacji pojedynczych cząstek w stanach jednocząstkowych (α)

(P7)

$$\hat{\psi}(\mathbf{x}) = \sum_{\alpha} \psi_{\alpha}(\mathbf{x}) a_{\alpha}$$
$$\hat{\psi}^{\dagger}(\mathbf{x}) = \sum_{\beta} \psi_{\beta}^{*}(\mathbf{x}) a_{\beta}^{\dagger}$$

gdzie współczynniki rozwinięcia są jednocząstkowymi funkcjami falowymi (w rep. położeniowej), łatwo zdefiniować operatory a_{α}

(P7 mnożymy przez $\psi_{\beta}^{*}(\mathbf{x})$, całkujemy, korzystamy z ortogonalności ψ_{α} , zmieniamy indeks)

(P8)

$$a_{\alpha} = \int d\mathbf{x} \psi_{\alpha}^{*}(\mathbf{x}) \hat{\psi}(\mathbf{x})$$

i odpowiednio a_{α}^{\dagger} .

Reguły komutacji dla tych operatorów wynikają z reguł komutacji dla $\hat{\psi}(\mathbf{x})$ i ortonormalności funkcji $\psi_{\alpha}^{*}(\mathbf{x})$, a definicja (P6) operatora Hamiltona w tej reprezentacji przyjmuje postać

(P9)

$$\mathbb{H} = \sum_{\alpha\beta} E_{\alpha\beta} a_{\alpha}^{\dagger} a_{\beta} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta\gamma\delta} V_{\alpha\beta\gamma\delta} a_{\alpha}^{\dagger} a_{\beta}^{\dagger} a_{\gamma} a_{\delta}$$

gdzie

$$E_{\alpha\beta} = \int d\mathbf{x} \psi_{\alpha}^{*}(\mathbf{x}) \hat{H}_0(\mathbf{x}) \psi_{\beta}(\mathbf{x})$$
$$V_{\alpha\beta\gamma\delta} = \iint d\mathbf{x} d\mathbf{x}' \psi_{\alpha}^{*}(\mathbf{x}) \psi_{\beta}^{*}(\mathbf{x}') V(\mathbf{x}, \mathbf{x}') \psi_{\gamma}(\mathbf{x}') \psi_{\delta}(\mathbf{x})$$

czyli to, czego nam brakowało - oddziaływań dwucząstkowych w hamiltonianie w reprezentacji liczb obsadzeń (DK0a, DK0b);

zauważmy też, że jeśli użyjemy $\psi_{\alpha}(\mathbf{x})$ jako funkcji własnych $\hat{H}_0(\mathbf{x})$, to pierwszy człon w (P9) przyjmuje postać

$$\sum_{\alpha} E_{\alpha} a_{\alpha}^{\dagger} a_{\alpha}$$

operator obsadzenia stanu jednocząstkowego α ma postać

$$n_{\alpha} = a_{\alpha}^{\dagger} a_{\alpha}$$

a operator całkowitej liczby cząstek (wzbudzeń)

$$\hat{N} = \sum_{\alpha} n_{\alpha}.$$