25 Quantensysteme

Die Dichtematrix eines Systems bestehend aus zwei unterscheidbaren Spins sei

$$\text{(i)}\quad \hat\rho = \big(|\uparrow_1\rangle|\uparrow_2\rangle\langle\uparrow_1|\langle\uparrow_2| + |\downarrow_1\rangle|\downarrow_2\rangle\langle\downarrow_1|\langle\downarrow_2|\big)/2$$

$$\begin{aligned}\text{(ii)}\quad \hat\rho = \big(&|\uparrow_1\rangle|\uparrow_2\rangle\langle\uparrow_1|\langle\uparrow_2| - |\uparrow_1\rangle|\uparrow_2\rangle\langle\uparrow_1|\langle\downarrow_2| - |\uparrow_1\rangle|\downarrow_2\rangle\langle\uparrow_1|\langle\uparrow_2| + |\uparrow_1\rangle|\downarrow_2\rangle\langle\uparrow_1|\langle\downarrow_2| \\ &+ |\downarrow_1\rangle|\uparrow_2\rangle\langle\downarrow_1|\langle\uparrow_2| - |\downarrow_1\rangle|\uparrow_2\rangle\langle\downarrow_1|\langle\downarrow_2| - |\downarrow_1\rangle|\downarrow_2\rangle\langle\downarrow_1|\langle\uparrow_2| + |\downarrow_1\rangle|\downarrow_2\rangle\langle\downarrow_1|\langle\downarrow_2|\big)/4.\end{aligned}$$

Die Teilspur einer Matrix $\hat A$ über Zustände des Systems 2 ist definiert durch $\mathrm{tr}_2\{\hat A\} := \langle\uparrow_2|\hat A|\uparrow_2\rangle + \langle\downarrow_2|\hat A|\downarrow_2\rangle$ und analog für die Teilspur über Zustände des Systems 1. Die Teildichtematrizzen der Teilsysteme sind dann gegeben durch die Teilspurbildung über das jeweilige Restsystem $\hat\rho_1 := \mathrm{tr}_2\{\hat\rho\}, \hat\rho_2 := \mathrm{tr}_1\{\hat\rho\}$.

(a) Berechnen Sie die Dichtematrizzen $\hat\rho_1$ und $\hat\rho_2$ der Teilsysteme für die Gesamtsysteme (i) und (ii) in der Bra-Ket Schreibweise. Stellen Sie anschließend die Dichtematrizzen $\hat\rho$ in der Basis $\mathcal{B} = (|\uparrow_1\rangle|\uparrow_2\rangle, |\downarrow_1\rangle|\uparrow_2\rangle, |\uparrow_1\rangle|\downarrow_2\rangle, |\downarrow_1\rangle|\downarrow_2\rangle)$ als 4×4 Matrizzen und die entsprechenden Teildichtematrizzen $\hat\rho_n$ in der Basis $\mathcal{B}_n = (|\uparrow_n\rangle, |\downarrow_n\rangle)$ als 2×2 Matrizzen dar.

(b) Berechnen Sie für die Fälle (i) und (ii) die von Neumann Entropie der Teilsysteme $S_n = -\,\mathrm{tr}\{\hat\rho_n \log\hat\rho_n\}$ sowie die des Gesamtsystemes $S = -\,\mathrm{tr}\{\hat\rho\log\hat\rho\}$. Zeigen Sie, dass die Subadditivität $S \leqslant S_1 + S_2$ in beiden Fällen stets erfüllt ist. Wann gilt Gleichheit?

26 Gemischtvalenter Eisen(III) Komplex im Tight-Binding Modell

Wir betrachten einen Eisen(III) Komplex, bestehend aus zwei Fe^{3+} Ionen in einem elektrischen Feld der Stärke $\mathcal{E}$, die sich ein zusätzliches Elektron e^- teilen. Im Tight-Binding Modell ist der Zustand des zusätzlichen Elektrons auf die Positionen 1 und 2 des ersten beziehungsweise zweiten Fe Ions beschränkt. Das elektrische Feld sei positiv in Richtung $\overrightarrow{12}$ definiert. Der kinetische Energiebeitrag $-\hbar^2\nabla^2/2m$ wird durch den Beitrag $-J/2 < 0$ zwischen jenen Zuständen modelliert, zwischen denen ein Elektronentransfer stattfindet, also

$$\langle 1|\hat H(\mathcal{E})|2\rangle = \langle 2|\hat H(\mathcal{E})|1\rangle = -J/2.$$

Die elektrostatische Energie im elektrischen Feld hängt nur von der Elektronenposition ab

$$\langle 1|\hat H(\mathcal{E})|1\rangle = -\langle 2|\hat H(\mathcal{E})|2\rangle = -\mathcal{E}d/2.$$

(a) Schreiben Sie den Hamiltonoperator $\hat H(\mathcal{E})$ in der Basis $\mathcal{B} = (|1\rangle, |2\rangle)$ als 2×2 Matrix und zeigen Sie, dass die kanonische Zustandssumme $Z_\mathrm{K}(\beta,\mathcal{E}) = \mathrm{tr}\{\exp[-\beta\hat H(\mathcal{E})]\}$ durch $2\cosh(\beta\gamma/2)$ mit $\gamma^2 = \mathcal{E}^2 d^2 + J^2$ gegeben ist.
Hinweis: Sie brauchen nur die Eigenwerte einer Matrix für die Spurbildung.

(b) Finden Sie die freie Energie $F(T,\mathcal{E})$ als Funktion der Temperatur T und der elektrischen Feldstärke $\mathcal{E}$. Zeigen Sie, dass sie für kleine elektrische Feldstärken gegeben ist durch $F(\beta,0) - \tanh(\beta J/2)\mathcal{E}^2 d^2/4J$.

(c) Finden Sie den Erwartungswert $\langle\hat D\rangle_\mathcal{E}$ des Dipoloperators $\hat D = -d/2\big(-|1\rangle\langle 1| + |2\rangle\langle 2|\big)$ als Funktion von Temperatur T und elektrischer Feldstärke $\mathcal{E}$ mithilfe der Methode aus Aufgabe 18 als Ableitung $\partial F_\lambda(\beta,\mathcal{E})/\partial\lambda|_{\lambda=0}$ der freien Energie eines Systems mit dem parametrisierten Hamiltonoperator $\hat H_\lambda(\mathcal{E}) = \hat H(\mathcal{E}) + \lambda\hat D$. Zeigen Sie, dass die Polarisierbarkeit $\alpha = \lim_{\mathcal{E}\to 0}\langle\hat D\rangle_\mathcal{E}/\mathcal{E}$ durch $\tanh(\beta J/2)d^2/2J$ gegeben ist.

27 Wechselwirkende Spins

Der Hamiltonoperator eines Systems bestehend aus zwei unterscheidbaren und wechselwirkenden Spins lautet $\hat H = -2J\,\hat{\boldsymbol{S}}_1\cdot\hat{\boldsymbol{S}}_2$ mit den Spin Vektor-Operatoren $\hat{\boldsymbol{S}}_n = (\hat S_{xn}, \hat S_{yn}, \hat S_{zn})$ und

$$\hat S_{xn} = \frac{\hbar}{2}\big(|\uparrow_n\rangle\langle\downarrow_n| + |\downarrow_n\rangle\langle\uparrow_n|\big),\ \hat S_{yn} = \frac{\hbar}{2}\big(-i|\uparrow_n\rangle\langle\downarrow_n| + i|\downarrow_n\rangle\langle\uparrow_n|\big),\ \hat S_{zn} = \frac{\hbar}{2}\big(|\uparrow_n\rangle\langle\uparrow_n| - |\downarrow_n\rangle\langle\downarrow_n|\big).$$

(a) Zeigen Sie, dass der Hamiltonoperator in der Basis $\mathcal{B} = \big(\big(|\uparrow_1\rangle|\downarrow_2\rangle - |\downarrow_1\rangle|\uparrow_2\rangle\big)/\sqrt{2}, \big(|\uparrow_1\rangle|\downarrow_2\rangle + |\downarrow_1\rangle|\uparrow_2\rangle\big)/\sqrt{2}, |\uparrow_1\rangle|\uparrow_2\rangle, |\downarrow_1\rangle|\downarrow_2\rangle\big)$ diagonal ist. Wie heißen die Elemente dieser Basis? Berechnen Sie in dieser Basis die (nicht-normierte) kanonische Dichtematrix $\hat{\rho} = \exp\{-\beta\hat{H}\}$ und verifizieren Sie, dass die kanonische Zustandssumme $Z_\mathrm{K}(\xi)$ durch $3e^{\xi} + e^{-3\xi}$ mit $\xi = \beta\hbar^2 J/2$ gegeben ist.

(b) Finden Sie die Erwartungswerte $\langle\hat{\boldsymbol{S}}_1\rangle, \langle\hat{\boldsymbol{S}}_2\rangle$ und $\langle\hat{\boldsymbol{S}}_1 \cdot \hat{\boldsymbol{S}}_2\rangle$ abhängig von der Temperatur T. Zeigen Sie, dass es zwar keine ausgezeichnete Richtung gibt und damit $\langle\hat{\boldsymbol{S}}_n\rangle = \boldsymbol{0}$, sehr wohl aber eine Korrelation der Richtungen zwischen den Spins $\langle\hat{\boldsymbol{S}}_1 \cdot \hat{\boldsymbol{S}}_2\rangle$, welche gegeben ist durch $\frac{\hbar^2}{4}(3e^{\xi} - 3e^{-3\xi})/Z_\mathrm{K}(\xi)$.

28 Hubbard Modell – Computeraufgabe

Wir erweitern das Tight-Binding Modell um ein Elektron. Um die Ununterscheidbarkeit und den Spin-Freiheitsgrad der beiden Elektronen zu berücksichtigen, schreiben wir nicht den Zustand der einzelnen Elektronen an, sondern geben die Besetzung $n_{i\sigma} \in \{0, 1\}$ der möglichen Zustände an. Die Zahl $n_{i\sigma}$ bezeichnet die Besetzung des i-ten Platzes mit einem Elektron mit Spin $\sigma \in \{\uparrow, \downarrow\}$. Die Zustände eines Systems mit zwei Plätzen werden daher mit $|n_{1\uparrow}, n_{1\downarrow}, n_{2\uparrow}, n_{2\downarrow}\rangle$ bezeichnet. Der Zustand mit einem up-Elektron auf Platz 1 und einem down-Elektron auf Platz 2 lautet zum Beispiel $|1001\rangle$.
Wir betrachten das kanonische Ensemble mit einem up-Elektron und einem down Elektron. Befinden sich ein up-Elektron und ein down-Elektron am selben Platz ergibt sich eine positive elektrostatische Abstoßungsenergie $2U$:

$$\langle 1100|\hat{H}_0|1100\rangle = 2U.$$

Wie im Tight-Binding Modell, wird der kinetische Energiebeitrag $-\hbar^2\nabla^2/2m$ durch den Beitrag $-J/2 < 0$ zwischen jenen Zuständen dargestellt, die sich in genau einem Elektron und einem Platz, nicht aber im Spin unterscheiden:

$$\langle 1001|\hat{H}_0|1100\rangle = -\langle 0110|\hat{H}_0|1100\rangle = -J/2.$$

Die unterschiedlichen Vorzeichen kommen von den fermionischen Antikommutatorrelationen. Die restlichen nicht-verschwindenden Elemente von $\hat{H}_0$ ergeben sich durch Vertauschung der Plätze 1 und 2 sowie durch konjugierte Transposition.

(a) Stellen Sie den Hamiltonoperator $\hat{H}_0$ ohne äußeres elektrisches Feld in der Basis $\mathcal{B} = (|1100\rangle, |1001\rangle, |0110\rangle, |0011\rangle)$ als 4×4 Matrix dar und identifizieren Sie alle 10 nicht-verschwindenden Elemente von $\hat{H}_0$.

(b) Finden Sie die Eigenwerte von $\hat{H}_0$ und zeigen Sie, dass die kanonische Zustandssumme Z_K durch $e^{-\beta(U-\gamma)} + 1 + e^{-\beta(2U)} + e^{-\beta(U+\gamma)}$ mit $\gamma^2 = U^2 + J^2$ gegeben ist.

(c) Das System wird nun einem elektrischen Feld der Stärke $\mathcal{E}$ in Richtung $\overrightarrow{12}$ ausgesetzt und der Hamiltonoperator lautet $\hat{H}(\mathcal{E}) = \hat{H}_0 - \mathcal{E}\hat{D}$ mit dem Dipoloperator $\hat{D} = -d\big(-|1100\rangle\langle 1100| + |0011\rangle\langle 0011|\big)$. Definieren Sie eine Funktion, die die freie Energie aus den numerisch bestimmten Eigenwerten von $\hat{H}(\mathcal{E})$ ermittelt und verwenden Sie diese Funktion um die Polarisierbarkeit $\alpha = -\partial^2 F(\beta, \mathcal{E})/\partial\mathcal{E}^2|_{\mathcal{E}=0}$ durch numerische Differentiation mit endlichen Differenzen zu berechnen. Plotten Sie α als Funktion von Tempartur T und Transferparameter J bei festem $U = 1$ und $d = 1$. Der Bereich niedriger Polarisierbarkeit heißt Mott-Isolator Bereich.
Hinweis: Wählen Sie $\Delta\mathcal{E}$ für die numerische Differentiation nicht zu klein.

Abgabe wie in Aufgabe 12.

Formelsammlung:

$$f(\hat{A}) = \textstyle\sum_i f(\lambda_i)|v_i\rangle\langle v_i| \quad \text{mit } \hat{A} = \sum_i \lambda_i |v_i\rangle\langle v_i| \qquad \text{(Matrixfunktion)}$$

$$\partial^2 f/\partial x^2 \approx \big(f(x - \Delta x) - 2f(x) + f(x + \Delta x)\big)/\Delta x^2 \qquad \text{(Endliche Differenzen)}$$

`numpy.linalg.eigvalsh` (python), `Eigenvalues` (Mathematica), `eigens_by_jacobi` (maxima)