A16 I

①

Vorlesung $F^{(2)} = \sum_{\substack{\alpha\beta\gamma\delta}} {}_2\langle\alpha| {}_1\langle\beta| f^{(2)} |\gamma\rangle_1 |\delta\rangle_2 \; c^+_\alpha c^+_\beta c_\gamma c_\delta$

a) Bringe WW-Terme auf diese Form:

$$U \, c^+_{i\uparrow} c_{i\uparrow} c^+_{i\downarrow} c_{i\downarrow} = (-1)^2 \, U \, c^+_{i\uparrow} c^+_{i\downarrow} c_{i\downarrow} c_{i\uparrow}$$

① -1 ② -1

$$\Rightarrow U = {}_1\langle\phi_i| {}_1\langle\uparrow| \; {}_2\langle\phi_i| {}_2\langle\downarrow| \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 |\underline{r}_1 - \underline{r}_2|} |\phi_i\rangle_2 |\downarrow\rangle_2 \; |\phi_i\rangle_1 |\uparrow\rangle_1$$

$= 1$ $= 1$

$$= \int d^3r_1 \int d^3r_2 \, |\phi_i(\underline{r}_1)|^2 |\phi_i(\underline{r}_2)|^2 \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 |\underline{r}_1 - \underline{r}_2|}$$

$(-1)^2$

$$U' \, c^+_{1\sigma} c_{1\sigma} c^+_{2\sigma'} c_{2\sigma'} = (-1)^2 \, U' \, c^+_{1\sigma} c^+_{2\sigma'} c_{2\sigma'} c_{1\sigma}$$

...

$$\Rightarrow U' = \int d^3r_1 \int d^3r_2 \, |\phi_1(\underline{r}_1)|^2 |\phi_2(\underline{r}_2)|^2 \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 |\underline{r}_1 - \underline{r}_2|}$$

$< U$ da anderes Orbital

$$-J \sum_{i \neq i'} c^+_{i\uparrow} c_{i\downarrow} c^+_{i'\downarrow} c_{i'\uparrow} = \underbrace{(-1)(-J)}_{+J} \sum_{i \neq i'} c^+_{i\uparrow} c^+_{i'\downarrow} c_{i\downarrow} c_{i'\uparrow}$$

-1

für $(U' - \delta_{\sigma\sigma'} J)$ Term

$$J = {}_1\langle\phi_i| {}_1\langle\uparrow| \; {}_2\langle\phi_{i'}| {}_2\langle\downarrow| \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 |\underline{r}_1 - \underline{r}_2|} |\phi_i\rangle_2 |\downarrow\rangle_2 \; |\phi_{i'}\rangle_1 |\uparrow_1\rangle$$

$$= \int d^3r_1 \int d^3r_2 \, \phi^*_i(r_1) \phi^*_{i'}(r_2) \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 |\underline{r}_1 - \underline{r}_2|} \phi_i(\underline{r}_2) \phi_{i'}(\underline{r}_1)$$

Austauschterm nicht Dichte $|\phi_i(\underline{r}_1)|^2 \times$ Dichte
jetzt müssen $\phi^*_{i'}(r_2)$ und $\phi_i(\underline{r}_2)$ überlappen!

$< U' < U$

$J' \sum_{i \neq i'} c^\dagger_{i\uparrow} c^\dagger_{i\downarrow} c_{i'\downarrow} c_{i'\uparrow}$

$$\overset{\circ\circ\circ}{\Rightarrow} \quad J' = \int d^3r_1 \int d^3r_2 \; \phi_i^*(r_1)\,\phi_i^*(r_2)\,\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 |r_1 - r_2|}\,\phi_{i'}(r_2)\,\phi_{i'}(r_1)$$

überlapp ebenfalls notwendig?

c) $J' = J$ wenn $\phi_{i'}^*(r_2) = \phi_{i'}(r_2)$ (1)

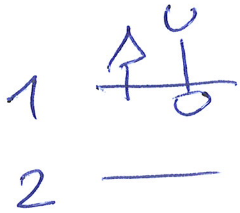
das ist wiederum der Fall, wenn $H = H^*$

$\Rightarrow \left(H\Psi = E\Psi \Leftrightarrow \underbrace{H^*}_{=H}\Psi^* = E\Psi^* \right)$

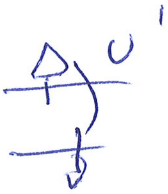
$\Rightarrow \left(\Psi \text{ Lösung} \Rightarrow \Psi^* \text{ Lösung} \right)$

$\Rightarrow$ Orbitale können rein reell (komplex) gewählt werden als $\Psi \pm \Psi^*$ $\Rightarrow J' = J$

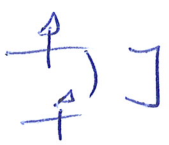
b) Interpretation



Wechselwirkung / Coulombabstoßung im gleichen Orbital



" in unterschiedlichen Orbitalen



$J > 0$ bevorzugt größeren totalen Spin als $S_z S_z$ und $\frac{S^+S^- + S^-S^+}{2}$

$\Rightarrow$ 1. Hundsche Regel

Paarhüpfen, führt zur 2. Hundschen Regel

Kristallfeldaufspaltung

d) für zwei Anzahl-Operatoren gilt: ③

$[n_{j\sigma'}, n_{i\sigma}] = 0$

1.) Fall $j = i$ $\sigma' = \sigma$ trivial, gleicher Op.

2.) Fall $j \neq i$ oder $\sigma' \neq \sigma$

$$[n_{j\sigma'}, n_{i\sigma}] = \overset{②\,-1}{}\overset{①\,-1}{} c^\dagger_{i\sigma'} c_{j\sigma'} c^\dagger_{i\sigma} c_{i\sigma} - \ldots$$

④ -1 ③ -1

$= 0$ da $(-1)^4 = 1$

$\Rightarrow \Delta, U, U' - \delta_{\sigma\sigma'} J$ kommutieren mit S_z

J Term:

$$\Big[\sum_{i\neq i'} c^\dagger_{i\uparrow} c_{i\downarrow} c^\dagger_{i'\downarrow} c_{i'\uparrow}, \frac{1}{2}\sum_j c^\dagger_{j\uparrow} c_{j\uparrow} - c^\dagger_{j\downarrow} c_{j\downarrow}\Big]$$

⑥ $\delta_{ij} - c^\dagger_{j\uparrow} c_{i\uparrow}$ ④ -1^2 ② (-1)

$$= \sum_{\substack{i\neq i'\\ j}} c^\dagger_{i\uparrow} c_{i\downarrow} c^\dagger_{i'\downarrow} c_{i'\uparrow} c^\dagger_{j\uparrow} c_{j\uparrow} - \ldots$$

⑤ -1 ③ -1^2 ① $\delta_{i'j} - c^\dagger_{j\uparrow} c_{i'\uparrow}$

Die Terme ohne δ_{ij} heben sich mit weg da Vorzeichen $(-1)^8 = 1$

$$= \sum_{\substack{i\neq i'\\ j}} (-1)^7 \delta_{ij} c^\dagger_{j\uparrow} c_{i\downarrow} c^\dagger_{i'\downarrow} c_{i'\uparrow} + \delta_{i'j} c^\dagger_{i\uparrow} c_{i\downarrow} c^\dagger_{i'\downarrow} c_{j\uparrow} = 0$$

-1 aus 6. fällt weg nach 1. Schritt fertig

$[\Delta', S_z] = 0$ da nach WF to nach S_z,

nur wenn ein ungepaartes Elektron in einem Orbital

e)
Da $[H, S_z] = 0$ können wir $S_z = \pm 1, 0$ separat behandeln
(gleichzeitiges System von EF)

4

$S_z = \pm 1$

$$H\, c_{1\uparrow}^{+} c_{2\uparrow}^{+} |0\rangle = \underbrace{(\Delta + U' - J)}_{EW} \underbrace{c_{1\uparrow}^{+} c_{2\uparrow}^{+} |0\rangle}_{EF}$$

$\uparrow$ alle anderen Terme sind Null

$S_z = 0$

H als Matrix

$$\begin{array}{cccc} c_{1\uparrow}^{+} c_{2\downarrow}^{+} |0\rangle & c_{1\downarrow}^{+} c_{2\uparrow}^{+} |0\rangle & c_{1\uparrow}^{+} c_{1\downarrow}^{+} |0\rangle & c_{2\uparrow}^{+} c_{2\downarrow}^{+} |0\rangle \\ \end{array}$$

$$\begin{pmatrix} \Delta + U' & -J & 0 & 0 \\ -J \; (1) & \Delta + U' & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \Delta + U & J' \; (2) \\ 0 & 0 & J' & U \end{pmatrix}$$

Diagonale direkt ablesbar

(1) $\langle 0 | c_{2\uparrow} c_{1\downarrow}\, (-J)\, c_{2\uparrow}^{+} c_{2\downarrow} c_{1\downarrow}^{+} \underbrace{c_{1\uparrow} | c_{1\uparrow}^{+}}_{\underbrace{1 - \cancel{c_{1\uparrow}^{+} c_{1\uparrow}}}_{1 - \cancel{c_{2\downarrow}^{+} c_{2\downarrow}} \; (3)} \; (1)} c_{2\downarrow}^{+} |0\rangle$ (2) (−1)

$= (-1)(J) \langle 0 | c_{2\uparrow} c_{1\downarrow}\, c_{2\uparrow}^{+} c_{1\downarrow}^{+} |0\rangle = \cancel{\pm}\, J$ (4)

(2)

$$\langle c^\dagger_{1\uparrow} c^\dagger_{1\downarrow} | J' c^\dagger_{1\uparrow} c^\dagger_{1\downarrow} c_{2\downarrow} \underbrace{\underbrace{c_{2\uparrow} | c^\dagger_{2\uparrow}}_{1 - X \; (1)} c^\dagger_{2\downarrow}}_{1 - X \; (2)} |0\rangle$$

$\Rightarrow$ EW 2x2 Block oben links

$$(\omega - (\Delta + U'))^2 - J^2 = 0 \Rightarrow \omega = \pm J + \Delta + U'$$

EF $(c^\dagger_{1\uparrow} c^\dagger_{2\downarrow} \pm c^\dagger_{1\downarrow} c^\dagger_{2\uparrow}) \quad |0\rangle$

3. EF zum Triplet $\Delta + U' - J$

und EW 2x2 Block unten rechts

$$(\omega - (\Delta + U))(\omega - U) - J'^2 = 0$$

$$\omega^2 - (\Delta + U)\omega - U\omega + \left(\frac{\Delta + 2U}{2}\right)^2 = \underbrace{J'^2 + \left(\frac{\Delta + 2U}{2}\right)^2}_{-(\Delta+U)U}$$

$$\Rightarrow \omega = \pm \sqrt{J'^2 - (\Delta + U)U + \frac{(\Delta + U2)^2}{4}} + \frac{\Delta + 2U}{2}$$