

5.) Zusammenfassung Kapitel V

- Die Bindungszustände von Atomverbänden werden mit Hilfe der Born-Oppenheimer Näherung bestimmt:
(Trennung von Elektronen und Kerndynamik aufgrund stark unterschiedlicher Massen)

- Zunächst wird die elektronische Wellenfunktion in Feld festgehaltener Kerne berechnet:

$$(T_{el} + V_{el-el} + V_{el-k}) \varphi(i, k) = E_{el}(k) \varphi(i, k)$$

- Bindungszustände treten auf, wenn Gesamtenergie minimal wird (Energieabsenkung gegenüber ungebundenen Zustand), passiert bei bestimmten Kernkonfigurationen (gleichgewichtiger Abstand bei zweiatomigem Molekül als Bsp.)

- Diese Gesamtenergie steht in Gleichung f. die Kernwellenfunktion $\chi(k)$:

$$\left(T_k + V_{k-k} + E_{el}(k) \right) \chi(k) = \underline{E} \chi(k)$$

↑
unß untersucht werden auf
Minimum

- Eine Methode zur Bestimmung von $\varphi(k)$, $E_{el}(k)$
d.h. des elektronischen WF ist die LCAO Methode,
verbunden mit Hartree-Fock-Gleichungen

$$\varphi(i, k) \Rightarrow \varphi(\vec{r}) = \sum_n c_n u_n(\vec{r})$$

↑
elektron Koordinate

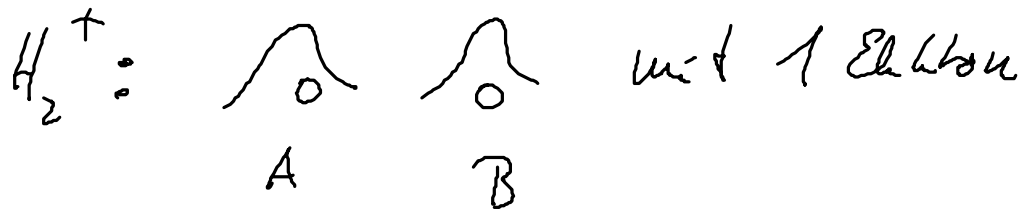
(1 Teilchen-Molekülorbital in HF)

d.h. $\varphi(\vec{r})$ als Molekülorbital wird aus den
Atomorbitalen des n -ten Kerns entwickelt: $u_n(\vec{r})$

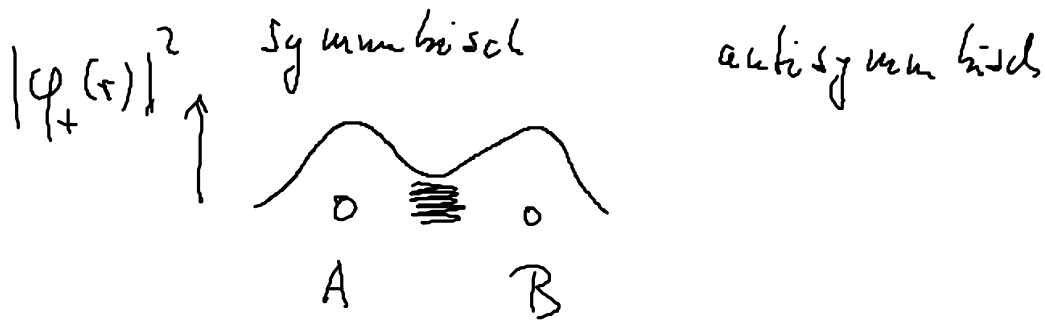


- ergibt Matrixgleichung für die c_n 's.
(Eigenwerte sind elektronische Energien)

- Beispiele



Ergebnis: bindendes und antibindendes Zustand



→ Energie absenkt + Bindungszustand entsteht durch die Nutzung d. Elektrons durch beide Kerne gemeinsam

H_2 : zweite Elektron analog zum He-Atom
 auch in den $\psi_+(r)$ Zustand "legen", aber Pauli-
 prinzip und Antisymmetrie der Wellenfunktion be-
 trachten

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \sim \psi_+(r_1) \psi_+(r_2) \begin{pmatrix} \chi_{+\frac{1}{2}}^1 \chi_{-\frac{1}{2}}^2 - \chi_{-\frac{1}{2}}^1 \chi_{+\frac{1}{2}}^2 \\ \chi_{+\frac{1}{2}}^1 \chi_{+\frac{1}{2}}^2 - \chi_{-\frac{1}{2}}^1 \chi_{-\frac{1}{2}}^2 \end{pmatrix}$$

$|0,0\rangle$



Modell f. Molekularsysteme (linear)

Nächste Nachbarkopplung (\times)

Energiewerte: $E_j = E_0 + 2V \cos\left(\frac{j\pi}{N+1}\right)$, $j=0, \pm 1, \dots, \pm N$

$$\varphi_j = \left(\frac{2}{N+1}\right)^{1/2} \sum_u u_n(r) \sin\left(\frac{uj\pi}{N+1}\right)$$

E_0 = Energie d. Atomorbitals (isoliert)

$$V = H_{n, n+1} = H_{0,1} = \int d\tau u_0^*(r) H u_1(r)$$

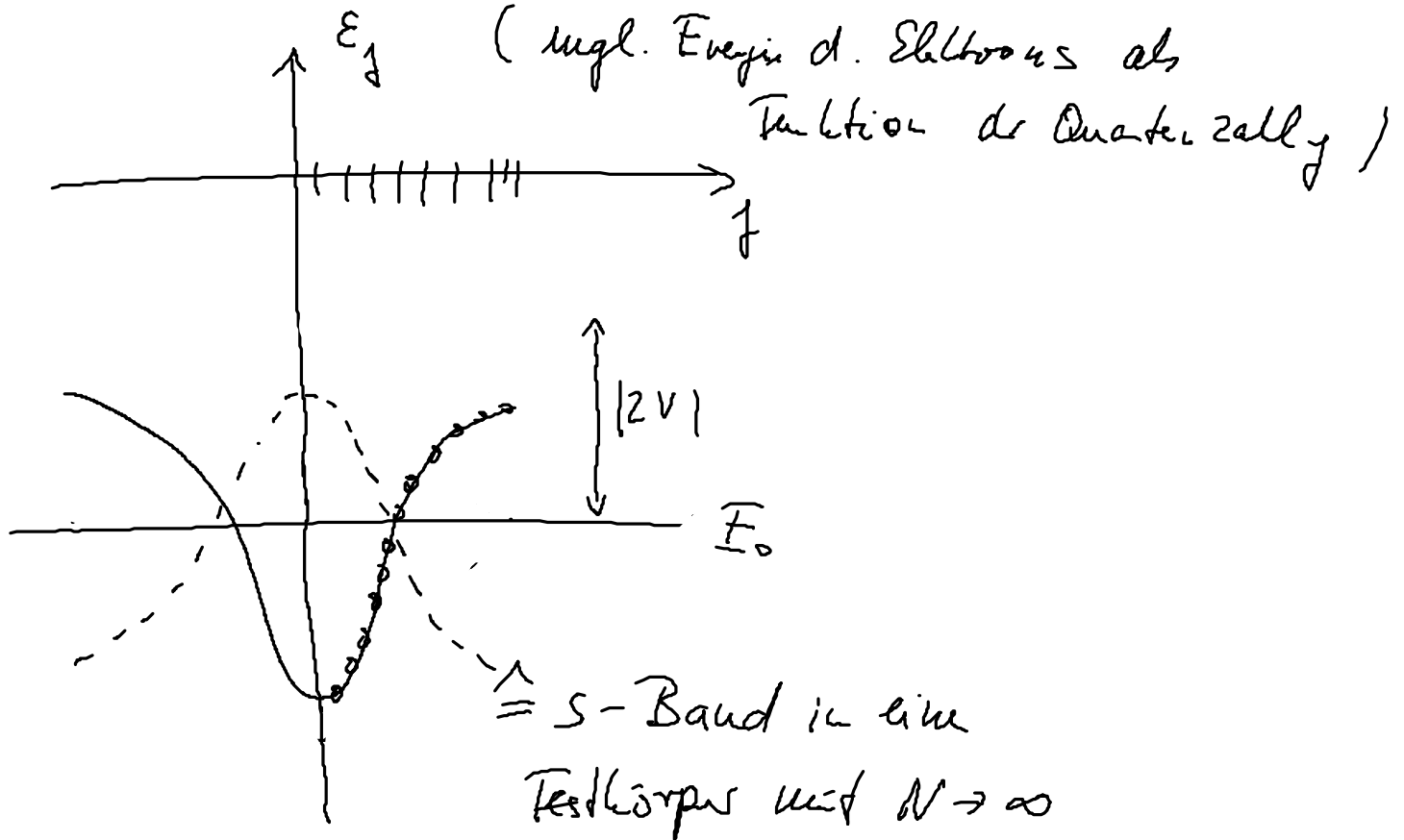
effektives Überlapp

↑
Hamiltonian eines Elektrons
im Feld des Atomkerns

$u \hat{=} s$ -Orbitale
($u > 0$)

$$H = \sum_i \frac{-Ze^2}{|\vec{r} - \vec{R}_i|} < 0$$

$$\boxed{V < 0 \text{ f. } s\text{-Orbitale}}$$



Für eine feste Zahl von Elektronen werden jetzt die Niveaus (Molekülorbitale φ bzw. Festkörpereorbitale) nacheinander mit Elektronen aufgefüllt:
Klassifizierung nach Isolator / Metall

VI Quantenfeldtheorie:

einheitliche Beschreibung v. Teilchen und Feld

Motivation: a) Teilchen - Welle Dualismus "auflösen"
einfachere Formulierung von Teilchen / Feld
(Schlagwort: "Zweite Quantisierung" f.
Schrödingerfeld $\Psi(r, t)$)

b) bisher noch nie Feld quantisiert
(Maxwellgleichungen \rightarrow Photonen)

führt zu neuen Effekten: Spontane Emission,
braucht man schon um Lampenlicht zu beschreiben

c) Feld - Feld Wechselwirkung:

z.B. Dirac spinor $\vec{\Psi}$ mit $\vec{E}(r, t) \Rightarrow$ Paarzeugung.

d) konsistenter Einbau von relativistischen Effekten

\Rightarrow Teilchen werden als Elementar Anregungen
(Moden) von Feldern beschrieben

Elektron \leftrightarrow Schrödingerfeld

Maxwellfeld \leftrightarrow Photon

\rightarrow automatisch Vielteilchentheorie

weil man viele angeregte Moden
(also viele Teilchen) haben kann

Zum Warmwerden wird zunächst der
harmonische Oszillator in Erzeuger- und Vernichtungs-
operatoren behandelt

1) Ein einzelner harmonischer Oszillator -

Vorstufe zur QFT, Einführung v. Erzeugern u. Vernichtern

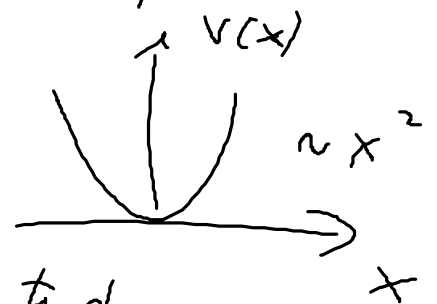
Hamiltonoperator: Masse m , Frequenz ω , eindimensional

$$\hat{H} = \frac{\hat{P}^2}{2m} + \frac{1}{2} m \omega^2 \hat{x}^2$$

kinetische
Energie

potentielle
Energie

$$\hat{P} = \frac{\hbar}{i} \frac{d}{dx}$$



um Methode z. Bestimmung d. Eigenzustände
mit Hilfe von Erzeuger und Vernichtungsoperatoren:
(Interpretation später)

$$a / a^\dagger \quad a^{(+)} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left\{ \left(\frac{m\omega}{\hbar} \right)^{1/2} x_{(-)} + i \left(\frac{1}{m\omega\hbar} \right)^{1/2} p_{(-)} \right\}$$

(V) (E)

$$(x_{(-)}, p_{(-)}) \rightarrow (a, a^\dagger)$$

Um das Problem zu lösen (Eigenwertproblem von \underline{H})
 misse wir \underline{H} in a^\dagger, a darstellen, und uns
 die Vertauschungsregel von a^\dagger, a überlegen:

$$a a^\dagger = \frac{1}{2} \left(\frac{m\omega}{\hbar} x_{(-)}^2 - \frac{i}{\hbar} (x_{(-)} p_{(-)} - p_{(-)} x_{(-)}) + \frac{1}{m\omega\hbar} p_{(-)}^2 \right)$$

$$a^\dagger a = \frac{1}{2} \left(\frac{m\omega}{\hbar} x_{(-)}^2 + \frac{i}{\hbar} (x_{(-)} p_{(-)} - p_{(-)} x_{(-)}) + \frac{1}{m\omega\hbar} p_{(-)}^2 \right)$$

\hbar

$$(a a^\dagger - a^\dagger a) = [a, a^\dagger] = -\frac{i}{\hbar} [x_{(-)}, p_{(-)}] = 1$$

$$\rightarrow [a, a^\dagger] = 1$$

$$\underline{H} = \hbar\omega \left(\frac{p_{(-)}^2}{2m\hbar\omega} + \frac{1}{2} \frac{m\omega}{\hbar} x_{(-)}^2 \right) = \hbar\omega \left(a^\dagger a + \frac{1}{2} \right)$$

$\hbar\omega$

von ganz
oben

Problem komplett auf a, a^+ rückgeführt,

$H u_\lambda = \epsilon_\lambda u_\lambda$ ist jetzt in a^+, a zu lösen

wir lösen $a^+ a u_\lambda = \lambda u_\lambda$ zuerst

Lösung von $a^+ a u_\lambda = \lambda u_\lambda$ in Stefan (a-e)

a) Die Eigenwerte λ sind alle positiv: $\lambda \geq 0$

$$\underbrace{\int_{-\infty}^{+\infty} dx u_\lambda^*(x) a^+ a u_\lambda(x)}_{*} = \lambda \underbrace{\int_{-\infty}^{+\infty} dx u_\lambda^*(x) u_\lambda(x)}_{=1} = \lambda$$

u_λ soll normiert sein.

* ≥ 0 ist zu zeigen, a^+ einsetzen:

$$* = \int dx u_\lambda^*(x) \frac{1}{\sqrt{2}} \left\{ \left(\frac{m\omega}{\hbar} \right)^{1/2} x - \left(\frac{\hbar}{m\omega} \right)^{1/2} \frac{d}{dx} \right\} a u_\lambda(x) =$$

? möchte daß das auf $u_\lambda^*(x)$ wirkt, partielle Integration!

$$= \int dx \left(\underbrace{\quad}_{=} + \int u_\lambda^*(x) \right) a u_\lambda(x), \quad u(\pm\infty) = 0$$

$$= \int_{-\infty}^{+\infty} dx \left(a u_\lambda^*(x) \right) \left(a u_\lambda(x) \right)$$

$$= \int_{-\infty}^{+\infty} dx \underbrace{\left(a u_\lambda \right)^* \left(a u_\lambda \right)}_{\geq 0} \geq 0$$

Beleg komplexer Zahl

$$\Rightarrow \underline{\lambda \geq 0} \text{ gezeigt.}$$

b) Wenn $\text{er}(\lambda, u_\lambda)$ bekannt ist, so kann man weitere Eigenfunktionen und Eigenwerte erzeugen:

$$(b1) \quad a^\dagger a \left(\underbrace{a^\dagger u_\lambda}_{\substack{\uparrow \\ \text{bekannt}}} \right) = a^\dagger (1 + a^\dagger a) u_\lambda = a^\dagger (1 + \lambda) u_\lambda$$

$$[a, a^+] = 1, \quad a a^+ = 1 + a^+ a$$

$$\Rightarrow a^+ a \left(\underline{a^+ u_\lambda} \right) = (1 + \lambda) \left(\underline{a^+ u_\lambda} \right)$$

$$\textcircled{b2} \quad a^+ a \left(\underline{a u_\lambda} \right) = (\lambda - 1) \left(\underline{a u_\lambda} \right)$$

Durch fortgesetzte Anwendung von a, a^+ auf die
festes u_λ erhält man:

$$a^+ a \left((a^+)^n u_\lambda \right) = (\lambda + n) \left((a^+)^n u_\lambda \right)$$

$$a^+ a \left(a^n u_\lambda \right) = (\lambda - n) \left(a^n u_\lambda \right)$$

Eigenwert $\dots \lambda - 2, \lambda - 1, \lambda, \lambda + 1, \lambda + 2 \dots$

Eigenfunktion $\dots a^2 u_\lambda, a u_\lambda, u_\lambda, a^+ u_\lambda, a^{+2} u_\lambda \dots$

\Rightarrow Mgl. aus einem Paar (λ, u_λ)
andere EF, EV zu erzeugen.

c) Die Reihe der Eigenwerte bricht nach unten ab:
alle $\lambda \geq 0$, wenn man sich in Pfeilrichtung.

immer weiter bewegt, so würde $\lambda < 0$ werden,

und da ist verboten

$\rightarrow \exists u_0$, so daß $a u_0(x) = 0 u_0(x)$

$a(a u_0) \rightarrow \text{Null}$

Der kleinste Eigenwert ist Null damit Reihe
abbricht, nach oben kann die Reihe beliebig fortgesetzt

werden:

$$\lambda = 0, 1, 2, 3 \dots$$