

III Wechselwirkende Felder: Coulomb-WW

1. Quantisierung und Modenentwicklung

Motivation: • Atome jenseits Wasserstoff - Coulombwechselwirkung zwischen den Elektronen

• Moleküle - chemische Bindung d. Elektronen

→ zunächst Elektronen im Coulombpotential d. Atomkerns
d.h. betrachte ϕ , das skalare Potential in Coulombgleichung

Strahlungsfeld korrekter über \vec{A} später
(sind im fließgewicht i.e. nicht sehr wichtig)

• Lagrange dichte \mathcal{L}

$$\mathcal{L} = \mathcal{L}_0 - \underbrace{q \phi(\vec{r})}_{\substack{\uparrow \\ \text{kinetische Energie}}} \underbrace{\psi^*(\vec{r}) \psi(\vec{r})}_{\substack{\uparrow \\ \text{Elektronenfeld} \\ \text{im Kernpotential} \\ (\text{~ Potential und} \\ \text{Kernladungsdichte})}} - \underbrace{q \phi_e(\vec{r})}_{\substack{\uparrow \\ \text{Elektronenfeld} \\ \text{im Potential} \\ \text{aller Elektronen}}} + \frac{\epsilon_0}{2} \sum_i \left(\frac{\partial_i \phi_e(\vec{r})}{\epsilon_0} \right)^2$$

ψ - "Kernladungsdichte"

nicht unabhängig weil Verbitung
 über Poisson-Gleichung:
 $\Delta \phi_e(\vec{r}) = -\frac{\rho_e(\vec{r})}{\epsilon_0} = -\frac{q \psi^*(\vec{r}) \psi(\vec{r})}{\epsilon_0}$
 El-Dichte

letzte Term und stellen uns da unter $\int d^3r$ von $\mathcal{L} = \int d^3r \mathcal{L}$ vor

$$\begin{aligned}
 \hookrightarrow \frac{\epsilon_0}{2} \sum_i \underbrace{\partial_i \phi_e}_{\vec{E}_e} \underbrace{\partial_i \phi_e}_{\vec{E}_e} &= -\frac{\epsilon_0}{2} \sum_i \underbrace{\partial_i^2 \phi_e(\vec{r})}_{\substack{\uparrow \\ \text{Poisson-Gleichung} \\ (\phi \rightarrow 0) \\ \frac{r}{\epsilon_0} \rightarrow \infty}} \phi_e(\vec{r}) \\
 &= \frac{1}{2} \phi_e q \psi^* \psi
 \end{aligned}$$

letzte beide Term gemeinsam: $-\frac{1}{2} q \phi_e \psi^* \psi$

um Übergang zur QM zu machen Felder symmetrisch behandeln
 damit Problem mit Operatorreihenfolge umwunden werden:



$$L = L_0 - \psi^* q \phi_{\text{kin}} \psi - \frac{q}{2} \underbrace{\psi^* \phi_{\text{el}} \psi}_{\text{bekannt (extern Feld)}} \quad \phi_{\text{el}} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \int d^3r' \frac{q(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|}$$

$$- \frac{1}{2} \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0} \int d^3r' \frac{\psi^*(\vec{r}) \psi(\vec{r}') \psi(\vec{r}') \psi(\vec{r})}{|\vec{r} - \vec{r}'|}$$

T-V

Hamiltonoperator:

$$H^{(2)} = \int d^3r \psi^\dagger(\vec{r}) \left(-\frac{\hbar^2 \Delta}{2m} + U_{\text{kin}}(\vec{r}) \right) \psi(\vec{r})$$

↑
≡ L₀

$$+ \frac{1}{2} \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0} \int d^3r \frac{\psi^\dagger(\vec{r}) \psi^\dagger(\vec{r}') \psi(\vec{r}') \psi(\vec{r})}{|\vec{r} - \vec{r}'|}$$

↑
T+V

ψ^\dagger, ψ : beschreiben Vielteilchenausgangszustand und ein Wechselwirkungsdarstellungsfeld (Elektronen)

Regel f. 1. → 2. Quantisierung ein Vielteilchensystem

$$H_{\text{kin}}^{(1)} = \sum_{i=1}^N \left(\frac{\hbar^2 \Delta_i}{2m} \right) \rightarrow H_{\text{kin}}^{(2)} = \int d^3r \psi^\dagger(\vec{r}, t) \left(-\frac{\hbar^2 \Delta}{2m} \right) \psi(\vec{r}, t)$$

$O_i(\vec{r}_i)$

↑
Einfeldoperator

$$H_{\text{pot. } ij}^{(1)} = \sum_{ij} \underbrace{\frac{1}{2} \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}}_{O_{ij}(\vec{r}_i, \vec{r}_j)} \rightarrow H_{\text{pot}}^{(2)} = \int d^3r \int d^3r' \psi^\dagger(\vec{r}) \psi^\dagger(\vec{r}') O(\frac{\vec{r}, \vec{r}'}{r, r'}) \psi(\vec{r}) \psi(\vec{r}')$$

$O_{ij}(\vec{r}_i, \vec{r}_j)$

Paar-WW
(Zweitildchen)

Modenterwicklung

Verwirft ein Teilchen
in Zustand $u, u_s = \pm \frac{1}{2}$

$$\psi_s(\vec{r}, t) = \sum_{u, u_s} \psi_u(\vec{r}) \chi_{m_s}(s) a_{u m_s}(t)$$

↑
Spin

↑
irgend ein Wert
gewählt vorbest. System

$$\chi_{\pm} \rightarrow \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \quad \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$$

$u_s \rightarrow s$

$$a) H_0 = \sum_{\substack{s_1, s_2 \\ u_1, u_2}} \int d^3r \underbrace{\psi_{u_1}^*(\vec{r}) \chi_{s_1}(s_1)}_{\text{Skalarprodukt}} \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + U_{u_1}(\vec{r}) \right) \underbrace{\psi_{u_2}(\vec{r}) \chi_{s_2}(s_2)}_{\substack{\text{auf } \psi_{u_2}(\vec{r}) \text{ angewandt} \\ + a_{u_1 s_1} a_{u_2 s_2}}} \Bigg|_{\delta_{s_1 s_2}}$$

↑
kint. Energie
+ Kernpotential

$$= \epsilon_{u_2} \varphi_{u_2}(\vec{r})$$

↑

bekannt

$$H_0 = \sum_{s_1, 4} \epsilon_{u_1}^{(s)} a_{u_1}^{\dagger} a_{u_4}$$

$$b) H_{el-el} = \sum_{\substack{u_1 \dots u_4 \\ s_1 \dots s_4}} \frac{q^2}{2} \int d\vec{r}' \int d\vec{r} \frac{\varphi_{u_1}^*(\vec{r}') \varphi_{u_2}^*(\vec{r}') \varphi_{u_3}(\vec{r}') \varphi_{u_4}(\vec{r}')}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r} - \vec{r}'|}$$

$$\cdot \underbrace{\chi_{s_1}(s) \cdot \chi_{s_4}(s)}_{\delta_{s_1 s_4}} \underbrace{\chi_{s_2}(s') \cdot \chi_{s_3}(s')}_{\delta_{s_2 s_3}}$$

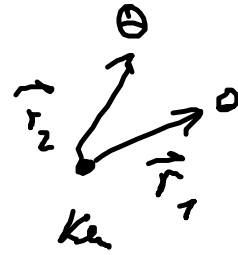
$$\cdot a_{u_1 s_1}^{\dagger} a_{u_2 s_2}^{\dagger} a_{u_3 s_3} a_{u_4 s_4}$$

$$= \frac{1}{2} \sum_{1,2,3,4} V_{1234} a_1^{\dagger} a_2^{\dagger} a_3 a_4$$

$$V_{1234} = V_{\substack{s_1 s_2 s_3 s_4 \\ u_1 u_2 u_3 u_4}} = \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0} \int d\vec{r} \int d\vec{r}' \frac{\varphi_{u_1}^*(\vec{r}') \varphi_{u_2}^*(\vec{r}') \varphi_{u_3}(\vec{r}') \varphi_{u_4}(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \delta_{s_1 s_2} \delta_{s_3 s_4}$$

ab jetzt stationäre Atomprobleme

2. Heliumatom



2.1. Mögliche Zustände

Protonenzahl

$$H^{(1)} = \sum_{i=1}^2 \left(\underbrace{-\frac{\hbar^2 p_i^2}{2m}}_{\hookrightarrow \varepsilon_i \text{ (H-Atom)}} - \frac{e^2 \cdot Z}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i|} \right) + \frac{1}{2} \sum_{ij} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{r}_j|}$$

$$H^{(2)} = \sum_n \varepsilon_n a_{n5}^+ a_{n5} + \frac{1}{2} \sum_{1,2,3,4} V_{1234} a_1^+ a_2^+ a_3 a_4$$

↑
QZ des zugrundeliegenden H_0 (Einkörperbasis)

$$\hookrightarrow \left(\frac{p^2}{2m} + U_{\text{Kern}} \text{ (Helium)} \right) \varphi_n = \varepsilon_n \varphi_n$$

Zunächst Zustände φ H_0 konstruieren um dann Störungstheorie

für V_{1234} zu machen,

2 Zustände aus $\{\varphi_n\} \rightarrow 1s, 2s$; Spins: \uparrow, \downarrow

~~11111111~~

2s

↓

↑



$$|g_0\rangle = a_{1s\uparrow}^\dagger a_{1s\downarrow}^\dagger |0\rangle$$

$$|e_1\rangle = a_{1s\uparrow}^\dagger a_{2s\downarrow}^\dagger |0\rangle$$

$$|e_2\rangle = a_{2s\uparrow}^\dagger a_{1s\downarrow}^\dagger |0\rangle$$

↑
Grundzustand



$$|e_3\rangle = a_{1s\uparrow}^\dagger a_{2s\uparrow}^\dagger |0\rangle$$

$$|e_4\rangle = a_{1s\downarrow}^\dagger a_{2s\downarrow}^\dagger |0\rangle$$

1 ζ + 4 aufgek. Zustände



Energie

2 mal \bar{E}_{1s}



1 mal \bar{E}_{1s} + 1 mal \bar{E}_{2s}

gekennzeichnet Störtheorie wg Energieargumente

2.2. Störtheorie

a) Grundzustand

nichtentartete Schrödingersche Störtheorie

nen Energie $\Delta E = \langle g_1 | H_{el-el} | g_0 \rangle$

↓ brauchen Matrix der d. H_{el-el}

$$\langle 0 | a_m^\dagger a_n \left[\frac{1}{2} \sum_{\substack{1,2,3,4 \\ 1,2,3,4}} V_{1234} a_1^\dagger a_2^\dagger a_3 a_4 \right] a_n^\dagger a_m | 0 \rangle$$

Zusätzlich mit 2 Teil mit zunächst beliebige a_z

man muß Kernelemente auch mitbringen: a|0> = 0 → Vereinfachg.

$$\begin{aligned} & a_m^\dagger a_n a_1^\dagger a_2^\dagger a_3 a_4 a_n^\dagger a_m | 0 \rangle \\ &= a_3 \left(\delta_{4n} - a_n^\dagger a_4 \right) a_m^\dagger | 0 \rangle \\ &= a_3 a_m^\dagger \delta_{4n} - a_3 a_n^\dagger \left(\delta_{4m} - a_m^\dagger a_4 \right) | 0 \rangle \\ & \hspace{15em} \hookrightarrow 0 \\ &= a_3 a_m^\dagger \delta_{4n} - a_3 a_n^\dagger \delta_{4m} | 0 \rangle \\ &= (\delta_{3m} - a_m^\dagger a_3) \delta_{4n} - (\delta_{3n} - a_n^\dagger a_3) \delta_{4m} | 0 \rangle \\ & \hspace{5em} \hookrightarrow 0 \hspace{10em} \hookrightarrow 0 \end{aligned}$$

$$= \delta_{3m} \delta_{4n} - \delta_{34} \delta_{4m}$$

Klitzche sind:

$$W_{m'n', m n} = \sum_{1,2,3,4} \frac{1}{2} V_{1234} (\delta_{m'2} \delta_{n'1} - \delta_{n'1} \delta_{m'2}) (\delta_{3m} \delta_{4n} - \delta_{34} \delta_{4m})$$

$$= \frac{1}{2} (V_{n'm'mn} + V_{m'n'mn} - V_{m'n'mn} - V_{n'm'mn})$$

$\underbrace{\quad \quad}_{\leftarrow \text{Symmetrie } \vec{r} \rightarrow \vec{r}'}$

$$W_{n'a', m n} = V_{n'm'mn} - V_{m'n'mn}$$