

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
all. behandelte ϕ , das skalare Potential in Coulombbedingung

Störungsfeld korrekter über \vec{A} später
(Sind in folgendem i.e. nicht sehr wichtig /

• Längengröße L

$$\mathcal{L} = \mathcal{L}_0 - \underbrace{q \phi(\vec{r}) \psi^*(\vec{r}) \psi(\vec{r})}_{\substack{\uparrow \\ \text{kinetische Energie}}} - \underbrace{q \phi_e(\vec{r}) \psi^*(\vec{r}) \psi(\vec{r})}_{\substack{\uparrow \\ \text{Elektronfeld} \\ \text{im Kernpotential} \\ (\sim \text{Potential und} \\ \text{Ladungsdichte)}}} + \frac{\epsilon_0}{2} \sum_i (\partial_i \phi_e(\vec{r}))^2_{\substack{\uparrow \\ \text{Energie d. freien} \\ \text{Elektronenfelds} \\ (\text{Maxwell-} \\ \text{Ansatz})}}$$

q - Ladungsdichte

nicht unabhängig weil Verknüpfung über Poisson-Gleichung:

$$\Delta \phi_e(\vec{r}) = -\frac{\rho_e(\vec{r})}{\epsilon_0} = -\frac{q \psi^*(\vec{r}) \psi(\vec{r})}{\epsilon_0}$$

ϵ_0 - Diek

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

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

$$= \frac{1}{2} \phi_e q \psi^* \psi$$

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

um Übergang zur QM zu machen Felder symmetrisch behandeln damit Probleme mit Operatorreihenfolge vermieden werden:



$$L = L_0 - \psi^* q \phi_{kin} \psi - \frac{q}{2} \psi^* \phi_e \psi \quad \phi_e = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \int d^3r' \frac{\rho(r')}{|\vec{r}-\vec{r}'|}$$

bekannt
(externes Feld)

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

T-V

Hamiltonoperator:

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

$\hat{=} L_0$

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

T+V

ψ^\dagger, ψ : beschreiben Vielteilchenausgangszustand und ein Gleichzeitiges Anlegen des Feldes (Elektronen)

Regel 1. 1. \rightarrow 2. Quantisierung im Vielteilchensystem

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

$O_i(\vec{r}_i)$
 Erbildoperator

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

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

Paar-WW
 (Zweitorden)

Kochenentwicklung

Kern ist ein Skalar
 in Zustand $u, u_S = \pm \frac{1}{2}$

$$\psi_S(\vec{r}, t) = \sum_{u, u_S} \psi_u(\vec{r}) \chi_{u_S}(s) a_{u, u_S}(t)$$

ψ_S Spin
 u, u_S input or source well
 gewählt vord. System

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

$$u_s \rightarrow s$$

$$a) H_0 = \sum_{\substack{s_1, s_2 \\ u_1, u_2}} \int d^3r \psi_{u_1}^\dagger(\vec{r}) \chi_{s_1}(s_1) \left(\frac{-\hbar^2 \Delta}{2m} + U_{u_2}(\vec{r}) \right) \psi_{u_2}(\vec{r}) \chi_{s_2}(s_2)$$

kinet. Energie + Ke.potential

Skalarprodukt

auf $\psi_{u_2}(\vec{r})$ angewandt

δ_{s_1, s_2}

$+ a_{u_1, s_1} a_{u_2, s_2}$

$$= \epsilon_{n_2} \varphi_{n_2}(\vec{r})$$

↑

bedeut

$$H_0 = \sum_{s_1, s_2} \epsilon_{n_s}^{(s)} a_{n_s}^\dagger a_{n_s}$$

$$b) H_{d-2l} = \sum_{\substack{n_1 \leftrightarrow n_4 \\ s_1 \leftrightarrow s_4}} \frac{q^2}{2} \int d\vec{r}' \int d\vec{r} \frac{\varphi_{n_1}^*(\vec{r}') \varphi_{n_2}^*(\vec{r}') \varphi_{n_3}(\vec{r}) \varphi_{n_4}(\vec{r})}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r} - \vec{r}'|}$$

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

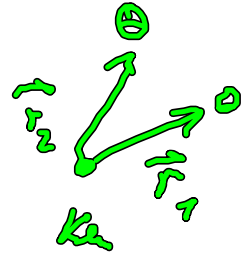
$$\cdot a_{n_1 s_1}^\dagger a_{n_2 s_2}^\dagger a_{n_3 s_3} a_{n_4 s_4}$$

$$= \frac{1}{2} \sum_{\{2,3,4\}} V_{1234} a_{n_1}^\dagger a_{n_2}^\dagger a_{n_3} a_{n_4}$$

$$V_{1234} = V_{\substack{s_2 s_3 s_4 \\ n_2 n_3 n_4}} = \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0} \int d\vec{r} \int d\vec{r}' \frac{\varphi_{n_1}^*(\vec{r}') \varphi_{n_2}^*(\vec{r}') \varphi_{n_3}(\vec{r}) \varphi_{n_4}(\vec{r})}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \underbrace{\delta_{s_2 s_3} \delta_{s_3 s_4}}_{\substack{\delta_{s_2 s_3} \\ \delta_{s_3 s_4}}}$$

ab jetzt stationären Atomprobleme

2. Heliumatom



2.1. Mögliche Zustände

Problem

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

$$H^{(b)} = \sum_n \varepsilon_n a_{n\uparrow}^\dagger a_{n\uparrow} + \frac{1}{2} \sum_{1234} V_{1234} a_{1\uparrow}^\dagger a_{2\uparrow}^\dagger a_{3\downarrow} a_{4\downarrow}$$

↑
 als das zugrundeliegende H_0 (Einteilchenbasis)

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

Zu nicht Zustände f H_0 konstruieren um den Störterm

f V_{1234} zu machen,

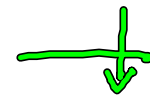
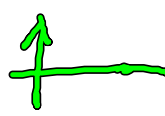
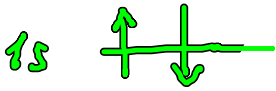
2 Zustände aus $\{\varphi_n\} \rightarrow 1s, 2s$; spins: \uparrow, \downarrow

2s

2s

↓

↑

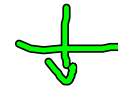
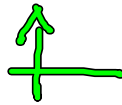
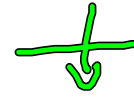
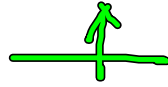


$$|g_0\rangle = a_{1s\uparrow}^\dagger a_{1s\downarrow}^\dagger |0\rangle$$

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

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

↑
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 + ζ ausgeht Zustände



Energie

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



1 mal \bar{E}_s + 1 mal \bar{E}_s



gekennzeichnet durch Energieerhaltung

2.2. Störtheorie

a) Grundzustand

vielfachste niedrigste Störtheorie

um Energie $\Delta E = \langle g_1 | H_{2-4} | g_0 \rangle$

↓ braucht Matrix der H-Oper

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

zerfällt in 2 Teile mit zusätzl
beliebig ΔZ

man muß Kernteile auch berücksichtigen: $a | 0 \rangle = 0 \rightarrow$ Vermeidg.

$$\begin{aligned} & a_n^\dagger a_n a_1^\dagger a_2^\dagger a_3 a_4 a_n^\dagger a_n | 0 \rangle \\ &= a_3 (\delta_{4n} - a_n^\dagger a_4) a_n^\dagger | 0 \rangle \\ &= a_3 a_n^\dagger \delta_{4n} - a_3 a_n^\dagger (\delta_{4n} - a_n^\dagger a_4) | 0 \rangle \\ & \qquad \qquad \qquad \hookrightarrow 0 \\ &= a_3 a_n^\dagger \delta_{4n} - a_3 a_n^\dagger \delta_{4n} | 0 \rangle \\ &= (\delta_{3n} - a_n^\dagger a_3) \delta_{4n} - (\delta_{3n} - a_4^\dagger a_3) \delta_{4n} | 0 \rangle \\ & \qquad \qquad \qquad \hookrightarrow 0 \qquad \qquad \qquad \hookrightarrow 0 \end{aligned}$$

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

Matrizen sind:

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

$$= \frac{1}{2} (V_{a'm'mk} + V_{a'k'mk} - V_{m'a'mk} - V_{m'a'km})$$

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

$$W_{a'a', m'k} = V_{a'm'mk} - V_{m'a'km}$$