Matrixelemente der Coulombwechselwirkung f. 2Teilchenzustand

$$W_{n'm'mn} = \Big(\underbrace{V_{n'm'mn}}_{\sim \delta_{s_{n'} s_n} \delta_{s_{m'} s_m}} - \underbrace{V_{m'n'mn}}_{\sim \delta_{s_{m'} s_n} \delta_{s_{n'} s_m}} \Big)$$

$a_{n s_n} \xrightarrow{\vec r,\, s} a^+_{n' s_{n'}}$

$a_{m s_m} \xrightarrow{\vec r',\, s'} a^+_{m' s_{m'}}$

$a_{n s_n} \xrightarrow{\vec r,\, s} a^+_{m' s_{m'}}$, $a_{m s_m} \xrightarrow{\vec r',\, s'} a^+_{n' s_{n'}}$

mit $$V_{nmek} = \delta_{s_n s_k} \delta_{s_m s_e} \int d^3r \int d^3r' \, \frac{\varphi_n^*(\vec r)\, \varphi_m^*(\vec r')\, \varphi_e(\vec r')\, \varphi_k(\vec r)}{|\vec r - \vec r'|}$$

$\Downarrow$ direkter Term $\qquad \left(H = \sum_{nmek} V_{nmek}\, a_n^+ a_m^+ a_e a_k \right) \qquad \Downarrow$ Austauschterm

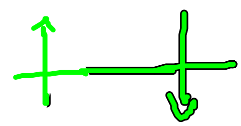
direkter Term: im Matrixelement wird $\vec r$ mit $\vec r$ kombiniert bei Prozess $n \to n'$, $m \to m'$

Austauschterm: im Matrixelement wird $\vec r$ mit $\vec r'$ kombiniert bei Prozess $n \to m'$, $m \to n'$

Prozesse wirken sich unterschiedlich auf Energie aus

(Vorzeichen !), unterscheiden sich auch bzgl. ungl. Spins.
(gleich)

a) Modifikation Grundzustand d. C-WW

<u>nicht WW</u> Grundzustand:  1s $\quad \underbrace{E = 2\varepsilon_{1s}}_{\text{ungestört}}$

mit Coulomb WW:

$$\Delta E = \langle n, m | W | n, m \rangle = V_{nmmn} - V_{mnmn}$$

2-Teilchenzustände

Coulomb-WW

$n = 1s, \uparrow$

$m = 1s, \downarrow$

nichtentartete Störungstheorie in 1. Ordnung.

$$\Delta E = V_{unmun} - 0$$

verschwindet weil dieser Term aufgrund Spins nicht beiträgt (trägt nur f. parallele Spins bei)

$$= \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0} \int d^3r \int d^3r' \, \frac{\overbrace{\varphi_{1s}^*(\vec r)\, \varphi_{1s}(\vec r)}^{|\varphi_{1s}(\vec r)|^2} \; \overbrace{\varphi_{1s}^*(\vec r\,')\, \varphi_{1s}(\vec r\,')}^{|\varphi_{1s}(\vec r\,')|^2}}{|\vec r - \vec r\,'|}$$

Ladungsdichte $e|\varphi_{1s}(\vec r)|^2$, $e|\varphi_{1s}(\vec r\,')|^2$

Ladungsdichte – Ladungsdichte WW aus klass. Elektrodynamik

$$= K_{1s1s} = \frac{5}{4} \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 a_0} \quad (\text{ü}A)$$

Interpretation: Elektronen stoßen sich ab $\Delta E > 0$ (E-Erhöhung)
analog 2 klassischen Ladungsdichten

b) Modifikation der angeregten Zustände d. C-WW

$|e_1\rangle, |e_2\rangle, |e_3\rangle, |e_4\rangle \rightarrow$ 4 Zust. zu derselben Energie

2s	$\downarrow$	$\uparrow$	$\uparrow$	$\downarrow$
1s	$\uparrow$	$\downarrow$	$\uparrow$	$\downarrow$

$$\underbrace{\bar{E} = \varepsilon_{1s} + \varepsilon_{2s}}_{\text{ohne WW}}$$

entartete Störungstheorie $\rightarrow$ Determinante von $|\underline{W} - \Delta E \mathbb{1}| = 0$

Starte mit Diagonalelementen

$$|e_1\rangle : W^{diag.}_{\uparrow\downarrow} = \underbrace{V_{nmmn}}_{\substack{1s\ 2s \\ \uparrow\ \downarrow}} - \underbrace{V_{mnmn}}_{\substack{2s\ 1s \\ \downarrow\ \uparrow}} =$$

direkter Term

Austauschterm verschwindet wieder, ist nur für parallele Spins relevant

$$= \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0} \int dr^3 \int dr'^3 \frac{|\varphi_{1s}(\vec{r})|^2 \, |\varphi_{2s}(\vec{r}')|^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|}$$

$$= K_{1s2s} < K_{1s1s}$$

$$W^{diag.}_{\uparrow\downarrow} = W^{diag.}_{\downarrow\uparrow}$$ (f. $|e_1\rangle$ u. $|e_2\rangle$ erhält man dasselbe Ergebnis)

führt wieder zu E-Erhöhung aufgrund „klassischer Abstoßung"

$|e_3, e_4\rangle$ parallele Spins

$V_{mmnn} - V_{mnnm}$

$$W_{\uparrow\uparrow}^{diag} = K_{1s2s} - \underbrace{\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0} \int d^3r \int d^3r' \, \frac{\varphi_{1s}^*(\vec{r})\, \varphi_{2s}^*(\vec{r}')\, \varphi_{1s}(\vec{r}')\, \varphi_{2s}(\vec{r})}{|\vec{r} - \vec{r}'|}}_{J_{1s2s}}$$

existiert nur für parallele Spins

direkte Term ∃ ∀ Spins, Austauschterm nur f. parallele Spins

<u>Interpretation</u>: bei parallelen Spins tritt eine E-Absenkung auf:

gleiche Spins stoßen sich effektiv ab (Pauli)

- dadurch entsteht eine Art „positives Loch"
  um die Elektronen → WW „+,-" Dichte → E-Absenkg.

  „Austauschloch" o. Verdrängg. von negativer Ladg.

- man nennt das Integral „Austauschintegral"
  weil gegenüber klass. Physik $\vec{r} \leftrightarrow \vec{r}'$

getauscht sind.

gesamte Störmatrix : $|H_{ij} - \delta_{ij} E|$ $\underbrace{f.\, i = 1,2,3,4}_{|e_1\rangle, |e_2\rangle\, |e_3\rangle\, |e_4\rangle}$

$\mathcal{E}_0 = \mathcal{E}_{1s} + \mathcal{E}_{2s}$

$$= \begin{array}{c} \\ 1 \\ 2 \\ 3 \\ 4 \end{array}\begin{array}{cccc} 1 & 2 & 3 & 4 \\ \left|\begin{array}{cccc} \underline{\mathcal{E}_0 + K} - E & \underline{-J} & 0 & 0 \\ \underline{-J} & \underline{\mathcal{E}_0 + K} - E & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \mathcal{E}_0 + K - J - E & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \mathcal{E}_0 + K - J - E \end{array}\right| \end{array} = 0$$

alle Indizes sind: 1s 2s

$$\underbrace{(\mathcal{E}_0 + K - J - E)^2}_{E_{1/2} = \mathcal{E}_0 + K - J} \cdot \underbrace{\left[(\mathcal{E}_0 + K - E)^2 - J^2\right]}_{E_{3/4} = \mathcal{E}_0 + K \pm J} = 0$$

sind die 4 Lösungen f. die Energie

3 Lösungen mit $\bar{E} = \mathcal{E}_0 + K - J \;\hat{=}\; 3$ Zustände

1 Lösung mit $\bar{E} = \mathcal{E}_0 + K + J \;\hat{=}\; 1$ Zustand

Welchen Zustand sind das? → Blockdiagonalität nutzen

$$|\Psi_{1/2}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\underline{a^+_{1s\uparrow}\, a^+_{2s\downarrow}}\, |0\rangle \pm \underline{a^+_{1s\downarrow}\, a^+_{2s\uparrow}}\, |0\rangle \right)$$

ist der Zustand der zur 2×2 Matrix links oben gehört:

ist Linko aus $|e_1\rangle$, $|e_2\rangle$

Was ist Ortsdarstellung? $\vec{r}_1 \hat{=} 1$, $\vec{s}_1 = 1$, $+ \hat{=} \uparrow$, $- \hat{=} \downarrow$

$$\sim \left(\underline{\varphi_{1s}(1)\chi_+(1)\,\varphi_{2s}(2)\chi_-(2) - \varphi_{1s}(2)\chi_+(2)\,\varphi_{2s}(1)\chi_-(1)} \right)$$

$$\pm \left(\underline{\varphi_{1s}(1)\chi_-(1)\,\varphi_{2s}(2)\chi_+(2) - \varphi_{1s}(2)\chi_-(2)\,\varphi_{2s}(1)\chi_+(1)} \right).$$

genaue Rechnung

$$\hookrightarrow = \underbrace{\frac{1}{\sqrt{2}}\left(\varphi_{1s}(1)\varphi_{2s}(2) \mp \varphi_{1s}(2)\varphi_{2s}(1)\right)}_{\text{Ortsanteil}} \underbrace{\frac{1}{\sqrt{2}}\left(\chi_+(1)\chi_-(2) \pm \chi_-(1)\chi_+(2)\right)}_{\text{Spinanteil}}$$

WF kann als Produkt aus antisymm Ort + symm Spinanteil

oder symm. Ort + antisymm Spinanteil

geschrieben werden, insgesamt antisymmetrisch.

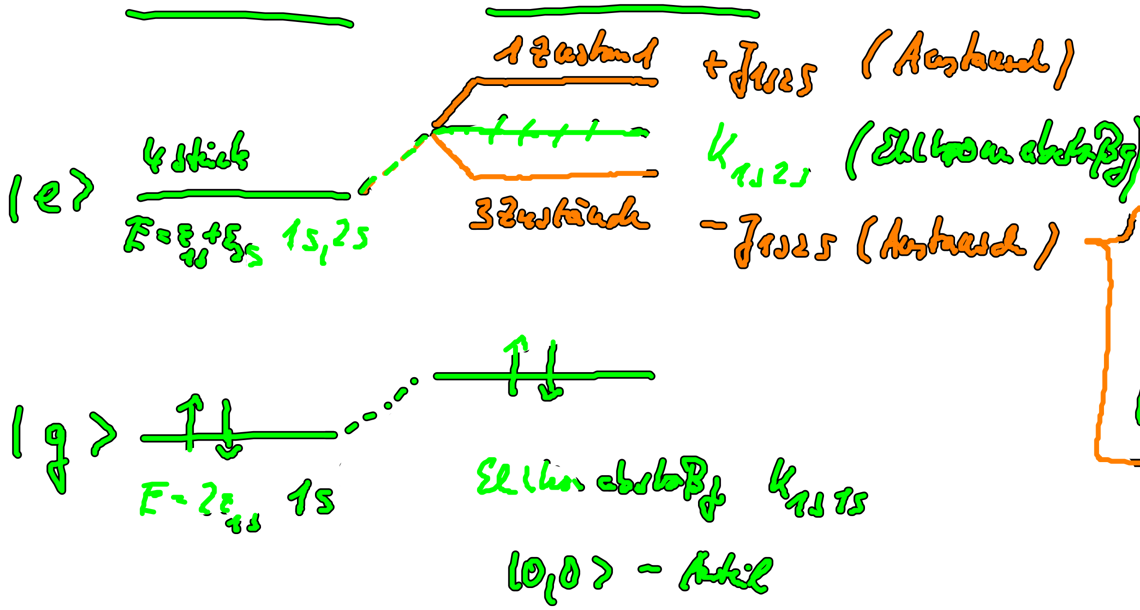
$$|\Psi_3\rangle = a^\dagger_{1s\uparrow}\, a^\dagger_{2s\uparrow}\,|0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\varphi_{1s}(1)\varphi_{2s}(2) - \varphi_{1s}(2)\varphi_{2s}(1)\right)\chi_+(1)\chi_+(2)$$

$$|\Psi_4\rangle = a^\dagger_{1s\downarrow}\, a^\dagger_{2s\downarrow}\,|0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\text{— " —} \right)\chi_-(1)\chi_-(2)$$

antisymm. Ort

symm. Spinanteil

2.3. Energieniveauschema d. He



Zugehöriger Spin

$|0,0\rangle = \chi_+(1)\chi_-(2) - \chi_+(2)\chi_-(1)$

$|1,0\rangle = \chi_+(1)\chi_-(2) + \chi_+(2)\chi_-(1)$

$|1,1\rangle = \chi_+(1)\chi_+(2)$

$|1,-1\rangle = \chi_-(1)\chi_+(2)$

insgesamt: existieren 2 Sorten v. Zuständen

a) Singulettzustände mit antiparallelem Spin $|0,0\rangle$

b) Triplettzustände mit parallelem Spin $|1,0\rangle$, $|1,1\rangle$, $|1,-1\rangle$

optische Übergänge zwischen beiden Systemen sind i.a. nicht erlaubt

(Spielauswahl)