

2.3. Anwendung: Helium

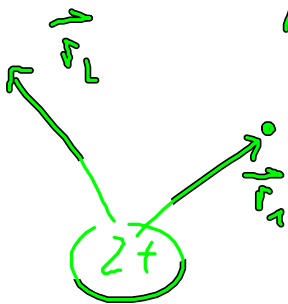
$$H^{(1)} = \sum_{i=1}^2 \left(-\frac{\hbar^2 \vec{\nabla}_i^2}{2m} - \frac{e^2 \cdot 2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i|} \right) + \frac{1}{2} \sum_{ij} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{r}_j|}$$

kinetische Energie der Elektronen

Elektron-Elektron

in 2-fach geladene Kernpotential

WW



2 Elektronen

Übersetzen $H^{(1)} \rightarrow H^{(2)}$ in zweitquantisierte Version

$$H^{(2)} = \sum_u \epsilon_u \underbrace{a_u^\dagger a_u} + \frac{1}{2} \sum_{\{u_i\}} V_{u_1 u_2 u_3 u_4} a_{u_1}^\dagger a_{u_2}^\dagger a_{u_3} a_{u_4}$$

u Quantenzahl des Zust

Matrixelement des El-El WW

Lösung 1-Teilchenproblem:

hängt v. Quantenzahl u ab

$$H_0 = \left(\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} - \frac{e^2 \cdot 2}{4\pi \epsilon_0 r} \right)$$

die 4 Operatoren beschreiben

Störprozesse.

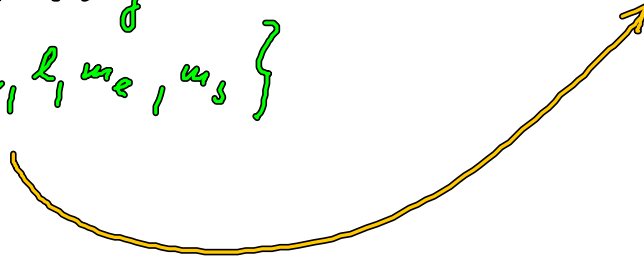
$$H_0 |k\rangle = \epsilon_k |k\rangle$$

Wasserstoffproblem und
doppelt Kern Ladung

$$n \rightarrow \{n, l, m_l, m_s\}$$

V_{n_1, n_2, n_3, n_4} kann beschränkt hoch

Werte für Funktionen



Aufbau des Zweiteilchen Zustands im nicht wechselwirkenden System

$$|2\rangle = a_n^+ a_m^+ |0\rangle$$

↑
Zweiteilchen Zustand



↑
Wahrscheinlichkeit

Helium hat 2 Elektronen,

können in $|k\rangle, |l\rangle$



Wasserstoff fkt. ($Z=2$)

Coulomb-WW durch Störungstheorie:

im allgemeinen unp gestörte Störtheorie

hier nehmen die Diagonalelemente der Störmatrix an,

Später ergänze wir zum richtigen Resultat

$$\Delta E = \langle 2 | H_{\text{el-el}} | 2 \rangle =$$

$\langle 2 |$ $\langle 0 | a_n a_n$ $a_1^\dagger a_2^\dagger a_3 a_4$ $a_4^\dagger a_n^\dagger$ $| 2 \rangle$

von Hartree

mit Regel des Antikommutator zu berechnen

↑
Energie korrektur
aufgrund der
Coulomb We

$\frac{1}{2} \sum_{i,j,k,l} V_{ijkl}$
" $\begin{matrix} \rightarrow \\ \rightarrow \end{matrix}$ " $\begin{matrix} u_1 \\ u_1 \end{matrix}$

Regel: zur Vereinfachung braucht wir die Vertauschung
nach rechts zu bringen, denn $a | 0 \rangle = 0$

$$a_n a_n^\dagger a_1 a_1^\dagger a_3 a_4 a_4^\dagger a_m = \left| \begin{array}{l} [a_4, a_4^\dagger] = \delta_{44} \\ \text{Fermion!} \end{array} \right|$$

$$\begin{aligned} & a_3 (\delta_{4n} - a_n^\dagger a_4) a_m^\dagger = \\ & = a_3 a_n^\dagger \delta_{4n} - a_3 a_n^\dagger (\delta_{4m} - a_m^\dagger a_4) \quad \text{"|0\rangle"} \\ & = (\delta_{3n} - a_n^\dagger a_3) \delta_{4n} - (\delta_{34} - a_4^\dagger a_3) \delta_{4m} \end{aligned}$$

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

$$\Delta E = \frac{1}{2} \sum_{1,2,3,4} (\delta_{n_1} \delta_{n_2} - \delta_{m_1} \delta_{m_2}) (\delta_{3n} \delta_{4n} - \delta_{3n} \delta_{4m}) V_{1234}$$

$$= \frac{1}{2} (V_{nnnn} + V_{nnnn} - V_{nnnn} - V_{nnnn})$$

damit ist die \bar{E} -Verschiebung auf 2 Fächer Kohärenz durch V reduziert.

$$V_{nm\ell k} = \delta_{n_s k_s} \delta_{m_s \ell_s} \int d^3\vec{r} \int d^3\vec{r}' \frac{\psi_n^*(\vec{r}) \psi_m^*(\vec{r}') \psi_\ell(\vec{r}) \psi_k(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|}$$

$$u = \left\{ \begin{array}{l} \text{Orbitenzahl } u_n \\ \text{Spinquantenzahl } u_s = \pm \frac{1}{2} \end{array} \right\}$$

aus letzter VL

Orbital auf
H-Wellefkt.

Die ersten $(V_{u_n u_n}, V_{u_n u_n})$ Terme

tragen für alle mögl. Spin-Kombinationen $\uparrow\downarrow, \uparrow\uparrow, \downarrow\downarrow$ bei
weil dies Kronecker Symbol in Spin automatisch erfüllt wird.

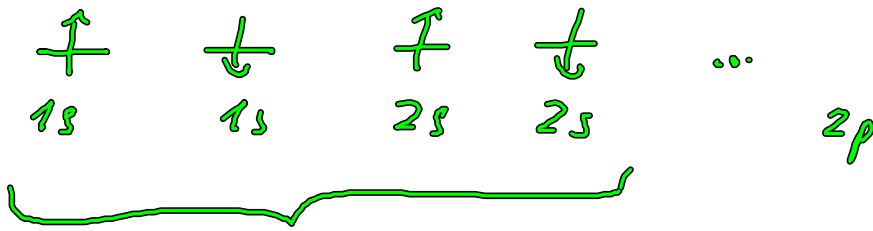
Der zweite $(V_{\underline{u_n u_n}}, V_{\underline{u_n u_n}})$ trägt nur für

Spin parallele Elektronen bei: $a_m^\dagger a_n^\dagger |0\rangle$
 $\downarrow \quad \downarrow$
 $u_s = u_s$

→ Man kann unterschiedlich \vec{E} -Komponenten für
parallel und antiparallele Spins erwarten.

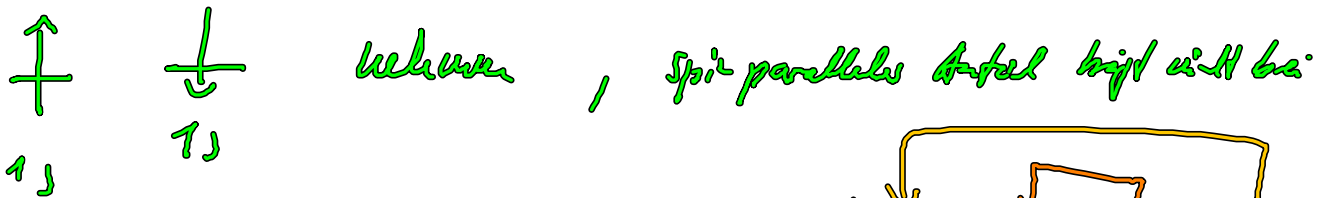
Mögliche Zustände für u, u :

in Prinzip alle, aber energetisch niedrigste sind am interessantesten:



die jeweils niedrig energetische Zustände

(i) niedrigste Zustand (Grundzustand)



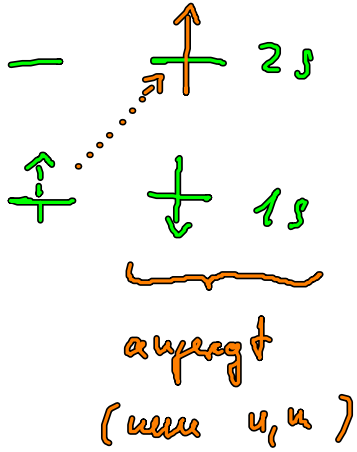
$$E_0 = 2E_{1s} \oplus \int d\vec{r} \int d\vec{r}' \frac{e^2}{4\pi\epsilon} \frac{\psi_{1s}^*(\vec{r}) \psi_{1s}^*(\vec{r}') \psi_{1s}(\vec{r}) \psi_{1s}(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|}$$

↑ ↑
Gesamtenergie Unstörte

$K_{1s,1s} > 0$
Ladungsdichte die „klassisch“ miteinander wechselwirken ($|\psi_{1s}^{(1)}|^2 e$)

Die Energie der klassischen Abschattung wird zu Frickel die Energie addiert. Es findet eine Energieerhöhung statt.

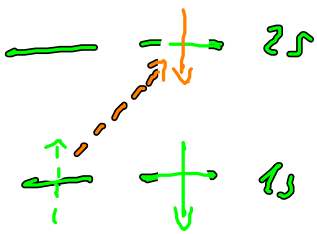
(ii) angeregter Zustand mit verschiedener Spins



$$E_{\uparrow\downarrow}^a = \underbrace{E_{1s} + E_{2s}}_{\text{ungestört}} + \underbrace{\int d\vec{r} \int d\vec{r}' \frac{e^2 |\psi_{1s}(\vec{r})|^2 |\psi_{2s}(\vec{r}')|^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r} - \vec{r}'|}}_{\text{klassisch Ladungsdicht- WW}}$$

kleine Abschätzung, klassisch zu interpretieren

(iii) angeregter Zustand mit parallelen Spins



$$E_{\uparrow\uparrow}^a = \underbrace{E_{1s} + E_{2s}}_{\text{ungestört}} - \underbrace{J_{1s2s}}_{\text{Anteil des unger. Spin austauscht}}$$

$$J_{1s2s} = \int d\vec{r} \int d\vec{r}' \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{\psi_{1s}^*(\vec{r}) \psi_{2s}^*(\vec{r}') \psi_{2s}(\vec{r}') \psi_{1s}(\vec{r})}{|\vec{r} - \vec{r}'|}$$

man erkennt, dass keine klassische Ladungsdichtinterpretation mehr möglich ist den Größe sei

$$\psi_{1s}^*(\vec{r}) \psi_{2s}(\vec{r}) \text{ tauchen nicht auf,}$$

definiere $\psi_{1s}^+(\vec{r}) / \psi_{1s}(\vec{r}')$

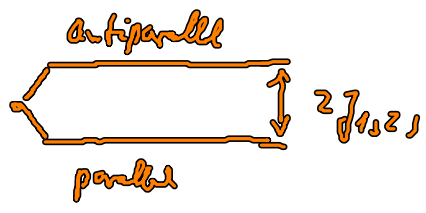
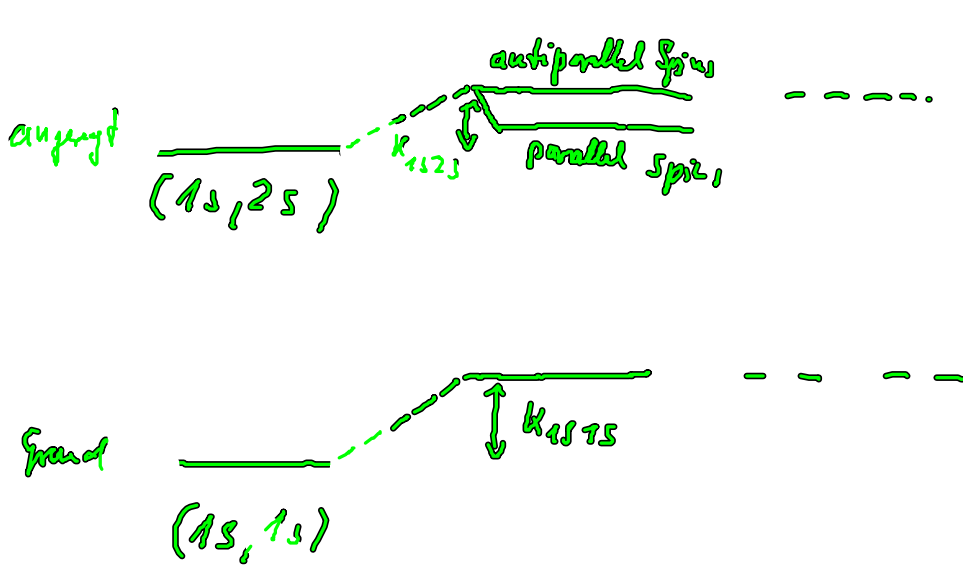
Spinwechsel: $\vec{r} \rightarrow \vec{r}'$ „Austauschen“

(quantenmechanische Interferenz!)

Interaktion: Bei spinparallelen Elektronen tritt eine Energieabsenkung auf

Energiekorrektur U_e
 ohne WW mit WW (Diagonal)

mit WW (statische Störtheorie)



$$|2\rangle = a_n^\dagger a_n^\dagger |0\rangle$$

$$|2\rangle = a_n^\dagger a_n^\dagger |0\rangle$$

$$|2'\rangle = a_n^\dagger a_n^\dagger |0\rangle$$

→ $\langle 2 | V | 2 \rangle$
Diagonal

→ $\langle 2' | V | 2' \rangle$
Klitterdiagonal

Energie ist Funktion von Gesamtspin Zustand,
nicht f. Atombau. Man spricht bei dem aufgelegten
System mit parallelem Spin von Triplettzustand und
bei dem mit antiparallelem Spin von Singulettzustand (Spins)

2.4. Hartree-Fock - Approximation für Vielteilchen systeme

Ziel: effektive Orbitale zu konstruieren die sich von
den "alten" H-Atom Orbitalen dadurch unterscheiden,
dass sie die $el-el - WW$ als effektives Feld
des anderen Elektrons beschreiben.

2.4.1. Symmetrisierte Zustände

- in der QFT ist die Statistik der Teilchen in den
Vertauschungsrelationen der 2. Quantisierung enthalten.

- beim Übergang in der Ortsraum

$$|u_1, u_2, u_3, \dots\rangle \rightarrow \mathcal{Z}_{u_1, u_2, u_3, \dots}^{\psi_1, \psi_2, \psi_3, \dots} \left(\begin{matrix} r_1 & r_2 & \dots \\ r_1 & r_2 & \dots \end{matrix} \right)$$

$$\langle r_1, s_1; r_2, s_2; \dots | u_1, u_2, u_3, \dots \rangle$$

$$\mathcal{Z}_{u_1, u_2, \dots}^{\psi_1, \psi_2, \dots} (x_1, x_2, \dots) = \begin{cases} \text{Fermion} & \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{\text{alle Permutationen } P} \text{sign}(P) \prod_{i=1}^N \psi_{u_i}(x_{P(i)}) \\ \text{Boson} & \frac{1}{\sqrt{N!}} \frac{1}{\sqrt{n_i! n_i!}} \sum_{\text{alle Permutationen } P} \prod_{i=1}^N \psi_{u_i}(x_{P(i)}) \end{cases}$$

$x = (r, s)$

N - Anzahl der Teilchen

n_i - wenn in der Wellenfunktion k verschiedene Orbitale besetzt sind, so ist n_i die Zahl der Teilchen die sich im i -ten Orbital befinden.