Matrixelemente der Coulombwechselwirkung f. 2Teilchenzustand

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

$$a_{ns_n} \xrightarrow{\underline{\vec r,\, s}} a^+_{n's_{n'}} \qquad a_{ms_m} \xrightarrow{\vec r',\, s'} a^+_{m's_{m'}}$$

$$a_{ns_n} \xrightarrow{\vec r,\, s} a^+_{m's_{m'}} \qquad a_{ms_m} \xrightarrow{\vec r',\, s'} a^+_{n's_{n'}}$$

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

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

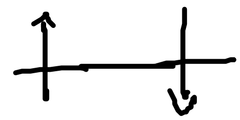
direkter Term: im Matrixelement wird $\vec r$ mit $\vec r$ kombiniert
bei Prozess $n \to n'$, $m \to m'$

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

nicht WW Grundzustand:  1s $\qquad \underbrace{E = 2\varepsilon_{1s}}_{\text{ungestört}}$

mit Coulomb WW:

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

2-Teilchenzustände

$n = 1s, \uparrow$

$m = 1s, \downarrow$

Coulomb-WW

nichtentartete Störungstheorie in 1. Ordnung.

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

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

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

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

$|\varphi_{1s}(\vec{r})|^2$

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

Ladungsdichte - Ladungsdichte WW aus klass. Elektrodynamik

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

<u>Interpretation:</u> 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 Kgl. zu derselben Energie

2s	↓	↑	↑	↓
1s	↑	↓	↑	↓

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

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

Starte mit Diagonalelementen

$$|e_1\rangle : \; W^{diag.}_{\uparrow\downarrow} = V_{\underset{\substack{1s\\ \uparrow}}{n}\underset{\substack{2s\\ \downarrow}}{m}mn} - V_{\underset{\substack{2s\\ \downarrow}}{m}\underset{\substack{1s\\ \uparrow}}{n}mn} =$$

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"

$V_{mnmn} - V_{mnnm}$

$| e_3, e_4 >$ parallele Spins

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

existiert nur für parallele Spins

direkter 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 gegen über klass. Physik $\vec{r} \leftrightarrow \vec{r}'$

getauscht sind.

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

$\varepsilon_0 = \varepsilon_{1s} + \varepsilon_{2s}$

$$
= \begin{array}{c} \\ 1 \\ 2 \\ 3 \\ 4 \end{array}
\begin{array}{c} \begin{array}{cccc} 1 & 2 & 3 & 4 \end{array} \\
\left| \begin{array}{cccc}
\varepsilon_0 + K - E & -J & 0 & 0 \\
-J & \varepsilon_0 + K - E & 0 & 0 \\
0 & 0 & \varepsilon_0 + K - J - E & 0 \\
0 & 0 & 0 & \varepsilon_0 + K - J - E
\end{array} \right| \end{array} = 0
$$

alle Indizes sind: 1s 2s

$$\underbrace{\left(\varepsilon_0 + K - J - E \right)^2}_{} \cdot \underbrace{\left[\left(\varepsilon_0 + K - E \right)^2 - J^2 \right]}_{} = 0$$

$E_{1/2} = \varepsilon_0 + K - J \qquad E_{3/4} = \varepsilon_0 + K \pm J$

sind die 4 Lösungen f. die Energie

3 Lösungen mit $E = \varepsilon_0 + K - J$ $\hat{=}$ 3 Zustände

1 Lösung mit $E = \varepsilon_0 + K + J$ $\hat{=}$ 1 Zustand

Welche Zustände 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 Liko 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.

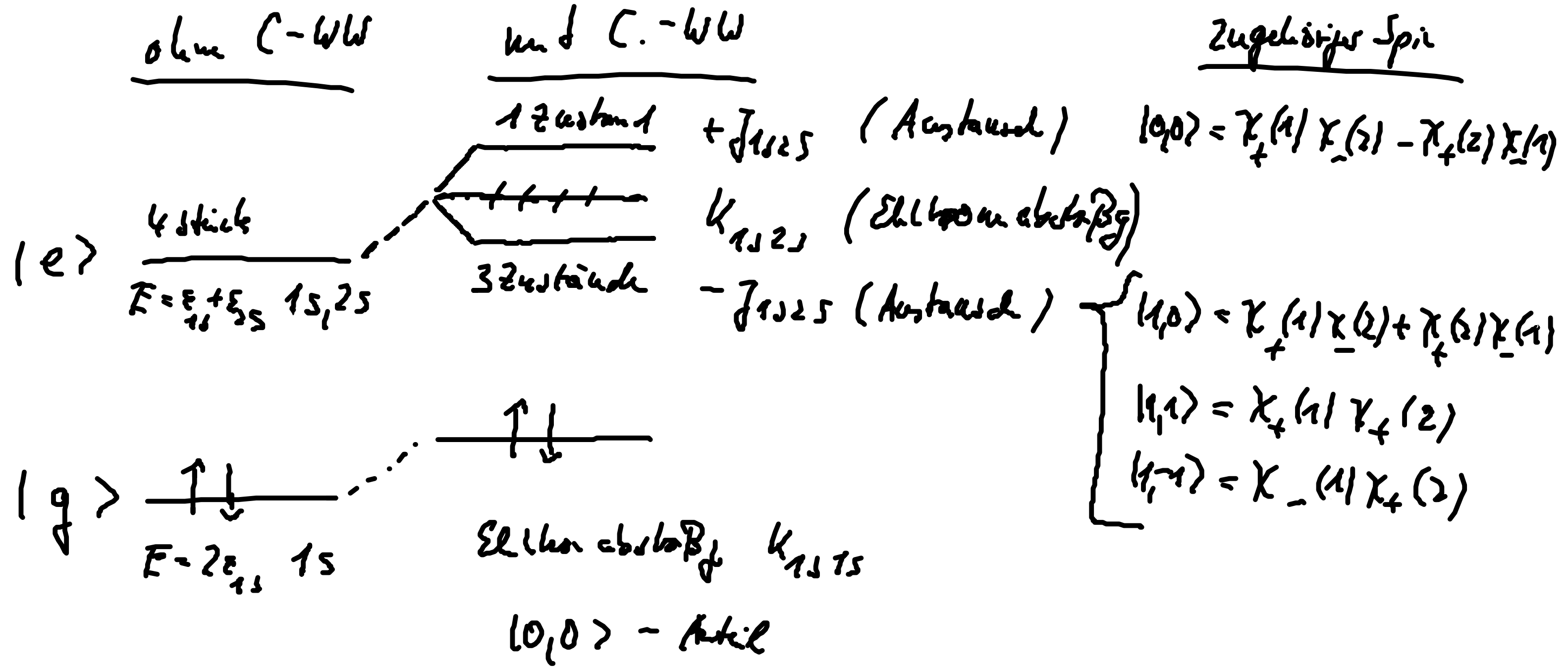
$$|\Psi_3\rangle = a^{+}_{1s\uparrow}\, a^{+}_{2s\uparrow}\,|0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\varphi_{1s}(1)\varphi_{2s}(2) - \varphi_{1s}(2)\varphi_{2s}(1)\right)\chi_+(1)\chi_+(2)$$

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

antisym. Ort

symm. Spinanteil

2.3. Energieniveauschema d. He



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)