

2.3. Anwendung: Helium

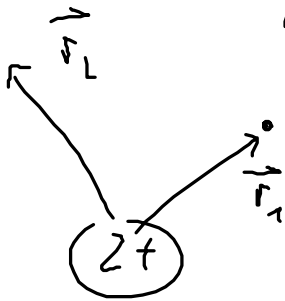
$$H^{(1)} = \sum_{i=1}^2 \left(\frac{\hbar^2 \vec{p}_i^2}{2m} - \frac{e^2 \cdot 2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i|} \right) + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{r}_j|}$$

kinetische Energie der Elektronen

Elektron-Elektron

WW

in 2-fach geladenem Kernpotential



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

lösbar 1 Teilchenproblem:

hängt v. Quantenzahl u ab

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

die 4 Operatoren beschreiben

Störprozesse.

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

Wasserstoffproblem und
doppelt kein Ladung

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

V_{n_1, n_2, n_3, n_4} kann beschrieben werden

✓ Wellenfunktionen

Aufbau des Zweiteilchenzustands im nichtwechselwirkenden System

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

↑

Zweiteilchenzustand

↑

↑

Vakuum ohne Teilchen

Helium hat 2 Elektronen,

können in $|k\rangle, |l\rangle$

Wasserstoffatom. ($Z=2$)

Coulomb-WW der Störungstheorie:

im allgemeinen unpaar entartete Störtheorie

wir rechnen die Diagonalelemente der Störmatrix aus,

Später ergänze wir zum richtigen Resultat

$$\Delta E = \langle 2 | H_{d+d} | 2 \rangle =$$

↑
Energiekorrektur
aufgrund der
Coulomb WW

$$\frac{1}{2} \sum_{1,2,3,4} V_{1234} \langle 0 | a_n a_n \overset{+}{a}_1 \overset{+}{a}_2 a_3 a_4 \overset{+}{a}_4 \overset{+}{a}_n | 0 \rangle$$

vom Hartree

mit Regel der Antikommutativität
zu berechnen

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

$$\underbrace{a_m a_n^\dagger a_1^\dagger a_2^\dagger}_{\text{Fermion!}} \underbrace{a_3 a_4 a_5 a_6}_{\text{Fermion!}} = \left| \begin{array}{l} [a_4, a_4^\dagger] = \delta_{44} \\ \text{Fermion!} \end{array} \right|$$

$$a_3 (\delta_{44} - a_n^\dagger a_4) a_m^\dagger =$$

$$= a_3 a_n^\dagger \delta_{44} - a_3 a_n^\dagger (\delta_{4m} - a_m^\dagger a_4) \quad \text{"0"}$$

$$= (\delta_{3m} - a_n^\dagger a_3) \delta_{44} - (\delta_{34} - a_4^\dagger a_3) \delta_{4m}$$

$$\delta_{3m} \delta_{44} - \delta_{34} \delta_{4m}$$

$$\Delta E = \frac{1}{2} \sum_{1,2,3,4} (\delta_{m_2} \delta_{n_1} - \delta_{m_1} \delta_{n_2}) (\delta_{3m} \delta_{44} - \delta_{34} \delta_{4m}) V_{1234}$$

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

damit ist die \bar{E} -Verschiebung auf 2 Teilchen Matrixelemente in V reduziert.

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

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

aus letzter VL

Orbitenzahl auf
H-Wellenfkt.

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

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

Der zweite ($V_{u_m u_n}$, $V_{u_m u_m}$) bringe wir für

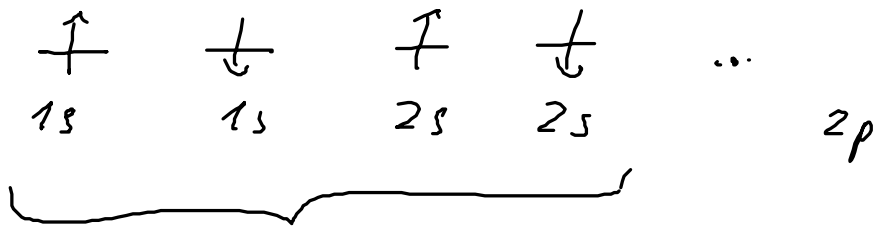
Spin parallele Elektronen bei: $a_m^\dagger a_u^\dagger |0\rangle$

$$\begin{array}{ccc} \downarrow & \downarrow & \\ u_s = u_s & & \end{array}$$

→ Man kann unterschiedlich E-Korrekturen für
parallel und antiparallele Spins erwarten.

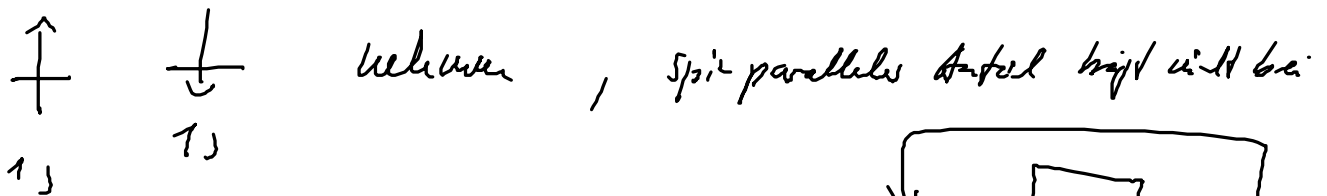
Mögliche Zustände für u, u_s :

in Prinzip alle, aber energetisch niedrigste sind am interessantesten:



die frühesten niedrigenergetischen Zustände

(i) niedrigster Zustand (Grundzustand)

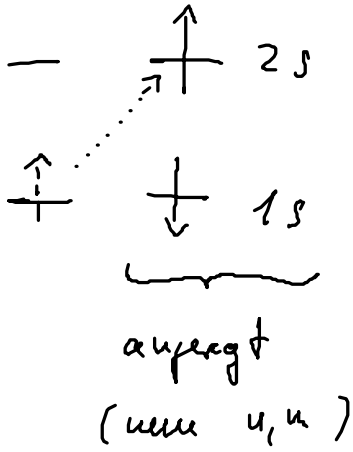


$$\overset{\uparrow}{E_0} = 2 \overset{\uparrow}{E_{1s}} \oplus \underbrace{\int d\vec{r} \int d\vec{r}' \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{\overset{*}{\varphi}_{1s}(\vec{r}) \overset{*}{\varphi}_{1s}(\vec{r}') \varphi_{1s}(\vec{r}') \varphi_{1s}(\vec{r})}{|\vec{r} - \vec{r}'|}}_{K_{1s1s} > 0}$$

Gesamtenge ungestörte
 Ladungsdichten die "klassisch" miteinander wechselwirken ($|\varphi_{1s}(\vec{r})|^2 e$)

Die Energie der klassischen Abstoßung wird zur Frickelchen energie addiert. Es findet eine Energieerhöhung statt.

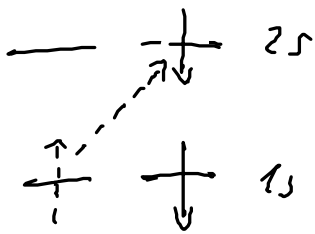
(ii) angeregter Zustand mit verschiedenen Spins



$$E_{\uparrow\downarrow}^a = \underbrace{E_{1s} + E_{2s}}_{\text{ungestört}} + \underbrace{\int d\vec{r} \int d\vec{r}' \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{|\psi_{1s}(\vec{r})|^2 |\psi_{2s}(\vec{r}')|^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|}}_{\substack{K_{1s2s} \text{ klassisch Ladungsdicht-} \\ \text{WW}}}$$

wieder Abstoßung, klassisch zu interpretieren

(iii) angeregter Zustand mit parallelen Spins



$$E_{\uparrow\uparrow}^a = \underbrace{E_{1s} + E_{2s}}_{\text{ungestört}} + \underbrace{K_{1s2s}}_{\substack{\text{„Austauschterm“} \\ \downarrow \downarrow}} - \underbrace{J_{1s2s}}_{\substack{\text{Anteil der nur für} \\ \text{parallele Spins aufsteht}}}$$

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

man erkennt, daß keine klassische Ladungsdichtinterpretation mehr möglich ist denn Größe wie

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

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

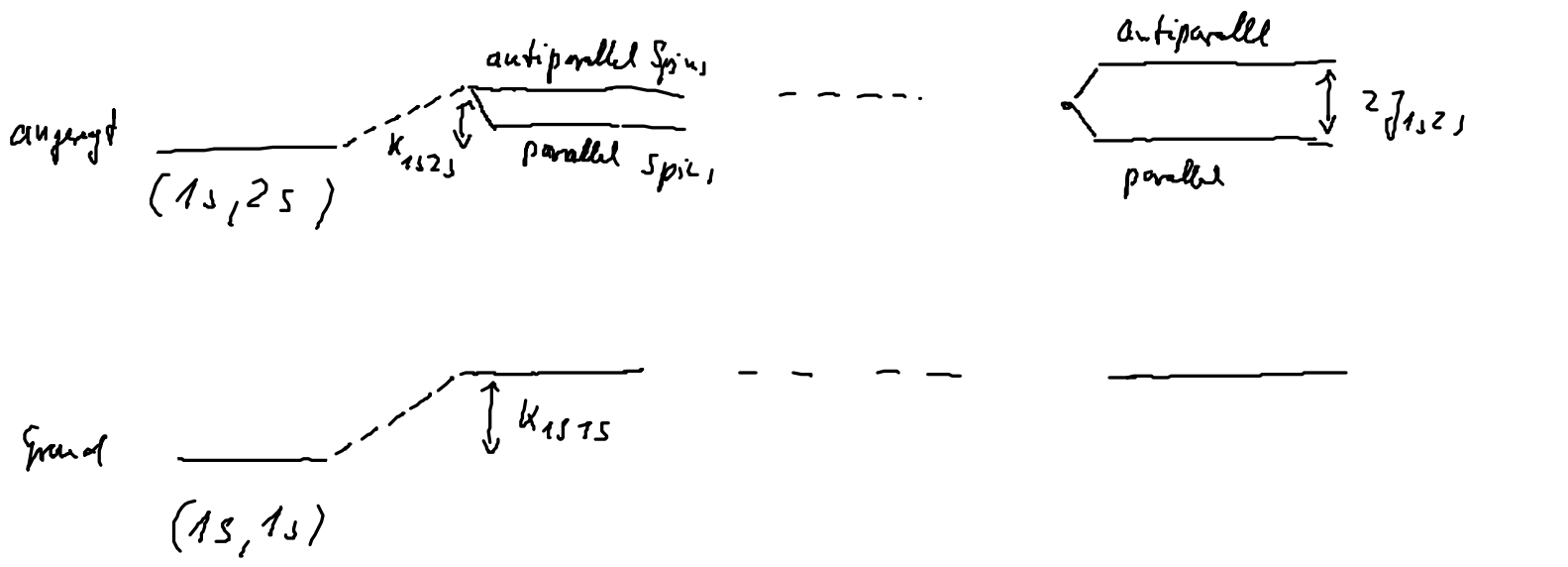
Spindweite: $\vec{r} \rightarrow \vec{r}'$ „Austauschtheorie“

(quantenmechanische Interferenz!)

Interpretation: Bei spinparallelen Elektronen tritt eine Energieabsenkung auf

Energiekorrektur $\hbar e$
 ohne WW mit WW (Diagonal)

mit WW (exakte 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

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

Energie ist Funktion von Gesamtspin Zustand,
wichtig f. Aufbau. Hauptspin bei dem aufgerollten
System mit parallelem Spin vom Triplettzustand und
bei dem mit antiparallelem Spin vom 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
der anderen Elektronen beschreiben.

2.4.1. Symmetrisierte Zustände

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

- beim Übergang in den Ortsraum

$$|u_1, u_2, u_3, \dots\rangle \rightarrow \sum_{\substack{u_1^s, u_2^s, u_3^s, \dots \\ u_1, u_2, u_3, \dots}} \begin{pmatrix} S_1 & S_2 & \dots \\ r_1 & r_2 & \dots \end{pmatrix}$$

//

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

$$\sum_{u_1, u_2, \dots} \begin{pmatrix} x_1 & x_2 & \dots \end{pmatrix} = \begin{cases} \text{Fermion} & \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{\substack{\text{alle Permutation } P \\ \text{von } \{u\}}} \text{sign}(P) \psi_{u_1}(x_1) \psi_{u_2}(x_2) \dots \\ \text{Boson} & \frac{1}{\sqrt{N!}} \frac{1}{\sqrt{\prod_i N_i!}} \sum_{\substack{\text{alle Permutation } P \\ \text{von } \{u\}}} \psi_{u_1}(x_1) \psi_{u_2}(x_2) \dots \end{cases}$$

$x = (\vec{r}, s)$

N - Anzahl der Teilchen

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