2.4. Anwendung Zweielektronentheorie auf Helium

Störungstheorie f. CoulombWW zwisch. Elektronen:

Matrixelemente der CoulombWW mit 2 Elektronenzuständen

$$W_{ij} \equiv W_{m'n'mn} \quad \text{mit } |i\rangle = |m'n'\rangle, \ |j\rangle = |mn\rangle$$

$|i\rangle, |j\rangle$: Zweielektronenzustände mit QZ $m^{(\prime)}, n^{(\prime)}$ f. jedes Elektron,

wobei $n = \underbrace{\{1s, 2s \dots\}}_{\text{Bahn}}, \underbrace{\{\uparrow, \downarrow\}}_{\text{Spin}}$, analog m, n', m'

ÜA: $$W_{ij} = W_{m'n'mn} = \underbrace{V_{n'm'mn}}_{\substack{\text{Hartree-Term} \\ \text{(klassische Form)}}} - \underbrace{V_{m'n'mn}}_{\substack{\text{Fock-Term} \\ \text{(quantenmech. Form)}}}$$

$$V_{nmlk} = \delta_{s_n s_k} \delta_{s_m s_l} \int d^3r \int d^3r' \frac{q^2}{4\pi\varepsilon_0} \frac{\varphi^*_{n s_n}(\vec{r})\, \varphi^*_{m s_m}(\vec{r}\,')\, \varphi_{l s_l}(\vec{r}\,')\, \varphi_{k s_k}(\vec{r})}{|\vec{r} - \vec{r}\,'|}$$

berechne Energieverschieb. d. CoulombWW mit jeweils den Zuständen ähnlicher Energie:

a) Grundzustand: $2 \times 1s$ Orbital mit $\varepsilon_{1s} + \varepsilon_{1s}$ als ungestörter Zustand

b) angeregte Zustände: $1s$, $2s$ Orbitale mit $\varepsilon_{1s} + \varepsilon_{2s}$ als ungestörte Zustände (a+b) bilden jeweils Unterraum, unabhängig voneinander angenommen

<u>a) Modifikation Grundzustand</u> $|g_0\rangle = |1s\uparrow, 1s\downarrow\rangle$

1 nichtwechselwirkender Zustand: $\overset{n}{1s\,\uparrow}$ $\overset{m}{\downarrow\,1s}$

$W_{ij} = ?$ $\quad |i\rangle, |j\rangle$ sind identisch : $|n,m\rangle \equiv |i\rangle$

$$\varepsilon_g = \underbrace{2\varepsilon_{1s}}_{\text{ungestörte Beitrag}} + \underbrace{V_{nmmn}}_{\text{Hartree}} - \underbrace{V_{mnmn}}_{\text{Fock}}$$, denn $m'=m$, $n'=n$

$$= 2\varepsilon_{1s} + \underbrace{\int d^3r \int d^3r' \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0} \frac{\varphi^*_{1s\downarrow}(\vec r)\,\varphi^*_{1s\uparrow}(\vec r')\,\varphi_{1s\uparrow}(\vec r')\,\varphi_{1s\downarrow}(\vec r)}{|\vec r - \vec r'|}}_{K_{1s1s} = \frac{5}{4}\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 a_0} > 0}$$

a_0 ← Bohrscher Radius

$$\sim \int d^3r \int d^3r' \frac{\rho_{1s\downarrow}(\vec r)\cdot\rho_{1s\uparrow}(\vec r')}{|\vec r - \vec r'|}\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}$$

$\hat{=}$ Coulomb-WW in Ladungshaufen (ED)

<u>Interpretation</u>: Elektronen werden wie klass. Ladungen mit Dichte des 1s Orbitals behandelt, $\Delta\varepsilon > 0 \Rightarrow$ Abstoßg.

$\hat{=}$ Energieerhöhg.

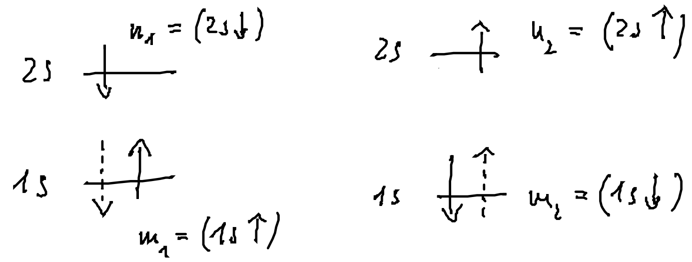
K: „Coulombintegral"

b) Modifikation angeregte Zustände

ungestörte Zustände: antiparallele und parallele Spins

(i) antiparallel: $|\varphi_1\rangle = |2s\downarrow, 1s\uparrow\rangle$, $|\varphi_2\rangle = |2s\uparrow, 1s\downarrow\rangle$

$(j=1)$ $(j=2)$



insgesamt alle 4 Zustände ($\uparrow\downarrow$, $\uparrow\uparrow$) sind entartet ($\varepsilon_{1s} + \varepsilon_{2s}$)

$\rightarrow$ Störmatrix bestimmt Energieeigenwerte

Diagonalelemente:

$$\varepsilon_{11}^{\uparrow\downarrow} = \varepsilon_{1s} + \varepsilon_{2s} + V_{n_1 m_1 m_1 n_1} - V_{m_1 n_1 m_1 n_1}$$

ungestört

$$= \varepsilon_{1s} + \varepsilon_{2s} + \underbrace{\int d^3r' \int d^3r \, \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0} \, \frac{|\varphi_{1s\uparrow}(\vec{r})|^2 \, |\varphi_{2s\downarrow}(\vec{r}\,')|^2}{|\vec{r} - \vec{r}\,'|}}_{\text{Coulombintegral } K_{1s2s}}$$

Interpretation: klassische Abstoßung.

analog: $\varepsilon_{22}^{\uparrow\downarrow} = \varepsilon_{11}^{\uparrow\downarrow}$

(ii) parallele Spins

$|e_3\rangle = |2s\uparrow 1s\uparrow\rangle$ $\qquad$ $|e_4\rangle = |2s\downarrow 1s\downarrow\rangle$

wieder nur zunächst Diagonalterm:

$$\mathcal{E}^{33}_{\uparrow\uparrow} = \varepsilon_{1s} + \varepsilon_{2s} + V_{u_3 m_3 m_3 u_3} - V_{m_3 u_3 m_3 u_3}$$

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

$\Rightarrow$ ist nicht mehr als Elektronendichte $q|\varphi_{1s}(\vec r)|^2$ zu interpretieren (also Spin?)

kein klassische Interpretation ist mögl.

wg. $\vec r \leftrightarrow \vec r'$ nennt man den Fockterm auch Austauschterm

ist ein Interferenzterm der WF: $\underline{\underline{\varphi^*_{1s}}}(\vec r)\ \underline{\underline{\varphi_{2s}}}(\vec r)$

ist nur qm. interpretierbar:

Interpretation:

- bei parallelen Spins tritt eine Energieabsenkung statt $\Delta\varepsilon < 0$

„effektive Anziehung" als hätte man statt $q^2 \to e^2$

$q^2 \to -e^2$

offensichtlich entsteht so etwas wie ein effektives „positiv geladenes Loch"

„Austauschloch".

$\leftarrow\uparrow\ \uparrow\rightarrow$ Spins verdrängen sich,
parallele Spins dürfen nicht am selben Ort sein.

$K = K_{1s2s}$, $J = J_{1s2s}$

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

(iii) volle WW-Matrix W_{ij} : 1–4

$$
\begin{array}{c|cccc}
 & 1 & 2 & 3 & 4 \\
\hline
(\uparrow\downarrow)\ 1 & \varepsilon_0+K & -J & 0 & 0 \\
(\downarrow\uparrow)\ 2 & -J & \underset{***}{\varepsilon_0+K} & 0 & 0 \\
(\uparrow\uparrow)\ 3 & 0 & 0 & \underset{**}{\varepsilon_0+K-J} & 0 \\
(\downarrow\downarrow)\ 4 & 0 & 0 & 0 & \underset{*}{\varepsilon_0+K-J}
\end{array}
$$

Eigenwerte finden $\left| W_{ij} - \delta_{ij} E \right| = 0$, E : Energie mit Coulomb WW

$$
\underset{*}{(\varepsilon_0 + K - J - E)} \cdot \underset{**}{(\varepsilon_0 + K - J - E)} \left((\varepsilon_0 + K - E)^2 - J^2 \right) = 0
$$

$$
E_{1/4} = \varepsilon_0 + K - J \quad , \quad E_{2/3} = \varepsilon_0 + K \overset{\text{„2"}}{\pm} J
$$

1 Zustand liegt bei $E = \varepsilon_0 + K + J$,

3 Zustände liegen bei $E = \varepsilon_0 + K - J$

welche Zustände sind das? bei doppelt Zustand (1+2) Linkos bilden:

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

$$|\Psi_3\rangle = a^+_{1s\uparrow}\, a^+_{2s\uparrow}\, |0\rangle, \quad |\Psi_4\rangle = a^+_{1s\downarrow}\, a^+_{2s\downarrow}\, |0\rangle$$

vorletzte VL: Darstellg. im Ortsraum.

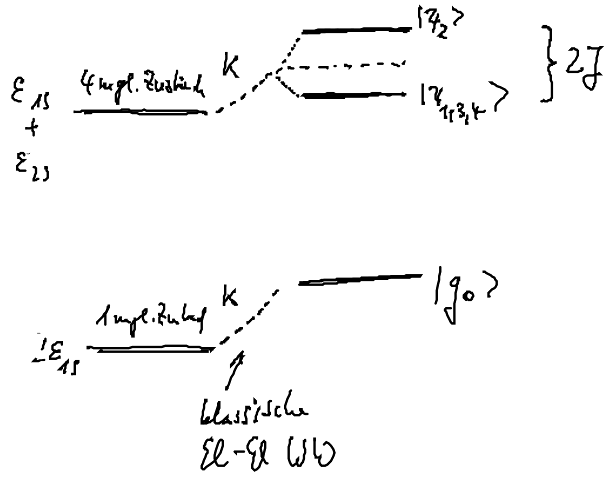
$$\langle x_1 x_2 | \Psi_{1/2}\rangle = \underbrace{\frac{1}{\sqrt{2}}\left(\varphi_{1s}(1)\,\varphi_{2s}(2) \mp \varphi_{1s}(2)\,\varphi_{2s}(1)\right)}_{\text{Bahn}}\ \underbrace{\frac{1}{\sqrt{2}}\left(\chi_\uparrow(1)\,\chi_\downarrow(2) \pm \chi_\downarrow(1)\,\chi_\uparrow(2)\right)}_{\text{Spin}}$$

$|1,0\rangle$ $\quad |0,0\rangle$

$$\langle x_1, x_2 | \Psi_{3/4}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\varphi_{1s}(1)\,\varphi_{2s}(2) - \varphi_{1s}(2)\,\varphi_{2s}(1)\right)\begin{pmatrix}\chi_\uparrow(1)\,\chi_\uparrow(2) \\ \chi_\downarrow(1)\,\chi_\downarrow(2)\end{pmatrix}\begin{array}{l} \leftarrow 3 \quad |1,1\rangle \\ \leftarrow 4 \quad |1,-1\rangle \end{array}$$

<u>Energieniveauschema:</u>

ohne WW $\quad$ mit WW



nach Spin klassifizieren $|S, M_S\rangle$

$|0,0\rangle$ „Singulett" mit Spin $S=0$

$|1,0\rangle$, $|1,1\rangle$, $|1,-1\rangle$
„Triplett" mit Spin $S=1$

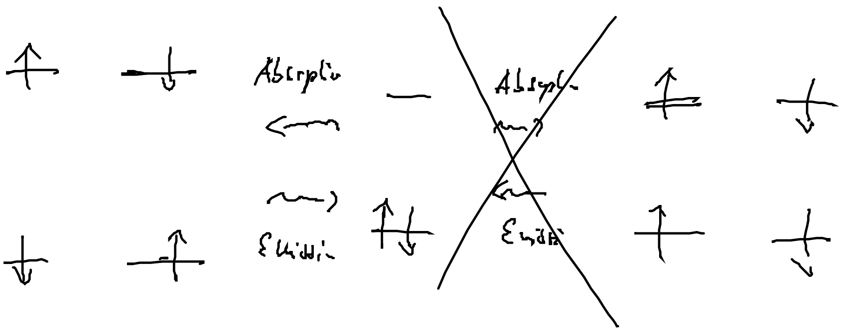
$|0,0\rangle$ „Singulett"

es existieren bei den angeregten Zuständen 2 Arten:

a/ $S = 0$ Zustand mit antiparallelen Spin $\uparrow\downarrow$

b/ $S = 1$ Zustände mit parallelen Spin $\downarrow\downarrow, \uparrow\uparrow, \rightarrow\rightarrow$

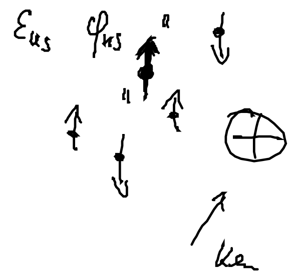
aufgrund v. optischen Auswahlregeln muß $\Delta S = 0$ sein,
Spin wird nicht durch Dipol WW geändert.



3 Hartree - Fock Beschreibung

3.1. Hartree - Fock Faktorisierung v. Vielteilchenproblemen

da der Zustandsraum für viele Teilchen (≥ 10) spätestens!
nicht mehr behandelbar ist, müssen effektive Modelle gefunden werden:



„$\uparrow$" soll beschrieben werden
in effektiven Feld der anderen Teilchen

$\rightarrow$ Idee: Rückführung auf 1 Teilchenproblem
für φ_{HS}, ε_{HS}

Wann sinnvoll 1 Teilchengröße zu behandeln!

Einteilchenoperatoren in 2. Quantisierung: Dichteverteilg. v. $\dot{\vec{r}}_i(t)$, $\vec{r}_i(t)$

$$O^{(kl)}(\vec{r}) = \sum_i O(\vec{r}_i)\,\delta(\vec{r} - \vec{r}_i(t))$$

$$O^{ql}(\vec{r}) = \Psi^\dagger(\vec{r},t)\; O(\vec{r})\; \Psi(\vec{r},t)$$

$$= \sum_{\substack{k,s\\k',s'}} \varphi^*_{ks}(\vec{r})\; O(\vec{r})\; \varphi_{k's'}(\vec{r})\; \underbrace{a^\dagger_{ks}(t)\; a_{k's'}(t)}_{\text{Erwartungswert von } \langle a_i^\dagger a_j\rangle}$$

Einteilchenwellenfkt.

macht Sinn nach Gleichg. f. $\langle a_i^\dagger a_j\rangle$, φ_{ks}, ε_{ks} zu suchen

Gegenbsp. Coulombwechselwirkg. als Zweiteilchengröße

potentielle Energie:

$$\frac{1}{2}\sum_{1234} V_{1234}\underbrace{\langle a_1^\dagger\, a_2^\dagger\, a_3\, a_4\rangle}_{?}$$

Problem: Zerschlagg von höheren Operatorerwartungswerten in Einteilchenerwartungswerte

am besten Zugang über statistische Physik

$$\langle O\rangle = sp(\rho O) = \sum_n \langle n|\rho O|n\rangle$$

man stellt sich Satz v Observablen vor (z.B Exp)

$$\{ G_\nu \} = \{ a_u^+ a_m \} \rightarrow \text{Einteilchendichte}$$

$$\rho = \frac{1}{Z} \exp\left(- \sum_\nu \lambda_\nu G_\nu \right)$$

Bsp: kanon. Ensemble $\lambda_\nu = \beta$, $G_\nu = H$

$$\rho = \frac{1}{Z} \exp\left(- \sum_{u,m} \lambda_{um} a_u^+ a_m \right) \hat{=}$$

Ansatz f. Observable $a_u^+ a_m$

man kann Regeln zur Faktorisierung von höheren Erwartungswerten ableiten.

$$\underline{\langle a_1^+ a_2^+ a_3 a_4 \rangle} = Sp\left(\frac{1}{Z} e^{-\sum_{um} \lambda_{um} a_u^+ a_m} a_1^+ a_2^+ a_3 a_4 \right)$$

$$\underline{= \langle a_1^+ a_4 \rangle \langle a_2^+ a_3 \rangle - \langle a_1^+ a_3 \rangle \langle a_2^+ a_4 \rangle}$$

Hartree-Fock Faktorisierung (Hartree / Fock - Term)

man kann also Vielteilchengrößen u.U. näherungsweise in Einteilchengrößen ausschreiben („mittlere Feldtheorie")