2.4. Anwendung Zweielektronentheorie auf Helium

Störungstheorie f. CoulombWW zwischen 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 $n = \underbrace{\{1s, 2s \cdots\}}_{\text{Bahn}}, \underbrace{\{\uparrow, \downarrow\}}_{\text{Spin}}$, analog m, n', m'

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

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

berechnen Energieverschiebg. d. CoulombWW mit jeweils den Zuständen ähnlicher Energie:

a) Grundzustand: 2× 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

a) Modifikation Grundzustand $|g_0\rangle = |1s\uparrow, 1s\downarrow\rangle$

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

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

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

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

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)

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

$\hat{=}$ Energieerhöhg.

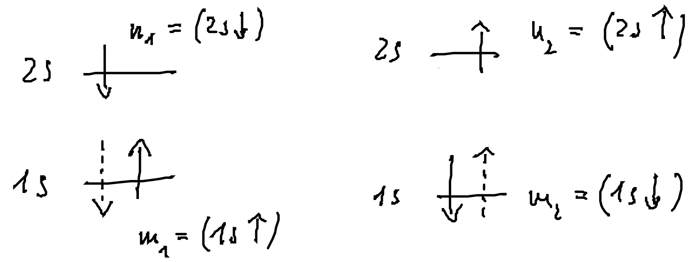
K: „Coulombintegral"

b/ Modifikation angeregte Zustände

ungestörte Zustände : antiparallele und parallele Spins

(i) antiparallel : $|\varepsilon_1\rangle = |2s\downarrow, 1s\uparrow\rangle$, $|\varepsilon_2\rangle = |2s\uparrow, 1s\downarrow\rangle$

$(j = 1)$ $\qquad$ $(j = 2)$



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

$\rightarrow$ Störmatrix bestimmt Energieeigenwerte

Diagonalanteile:

$$\varepsilon_{11}^{\uparrow\downarrow} = \varepsilon_{1s} + \varepsilon_{2s} + V_{u_1 m_1 m_1 u_1} - V_{m_1 u_1 m_1 u_1}$$

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:

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

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

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

kein klassische Interpretation ist mögl.

wg. $\vec r \leftrightarrow \vec r'$ nennt man d. 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".

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

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

(iii) volle WW-Matrix W_{ij} : 1–4

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

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

Eigenwerte berechnen $\left| W_{ij} - \delta_{ij} E \right| = 0$, 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 entarteten Zuständen Linkos $(1+2)$ bilden:

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

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

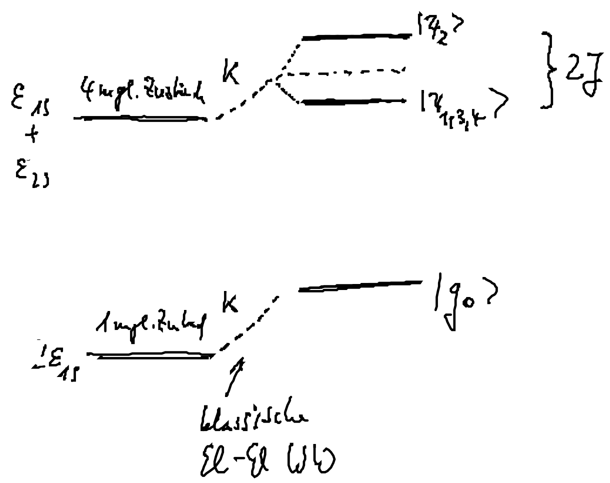
vorletzte VL: Darstellg. in Ortsraum.

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

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

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

Energieniveauschema:



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“

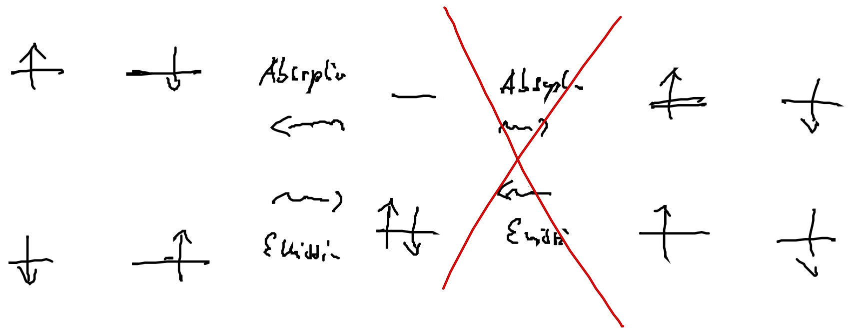
es existieren bei den angeregten Zuständen 2 Arten:

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

b) $S = 1$ Zustand mit parallelen Spin $\downarrow\downarrow, \uparrow\uparrow, \rightarrow\rightarrow$

aufgrund v. optischen Auswahlregeln muß $\Delta S = 0$ sein

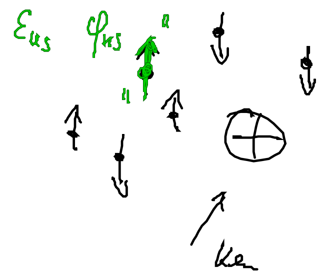
Spin wird nicht durch Dipol WW geändert.



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:



„↑" soll beschrieben werden im effektiven Feld der anderen Teilchen

→ Idee: Rückführung auf 1 Teilchenproblem für φ_{ns}, ε_{ns}

Wann sinnvoll 1 Teilchengröße zu behandeln!

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

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

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

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

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: Zerschlagung 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)

$$\{ G_\nu \} = \{ a^+_\mu a_m \} \rightarrow \text{Einteilchendichte}$$

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

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

$$\rho = \frac{1}{Z} \exp\left(- \sum_{\mu,m} \lambda_{\mu m} a^+_\mu a_m \right) \hat{=}$$

Ansatz f. Observable $a^+_\mu a_m$

man kann Regeln zur Faktorisierung von höheren Erwartungswerten ableiten.

$$\underline{\langle a^+_1 a^+_2 a_3 a_4 \rangle} = Sp\left(\frac{1}{Z} e^{-\sum_{\mu m} \lambda_{\mu m} a^+_\mu a_m} a^+_1 a^+_2 a_3 a_4 \right)$$

$$\underline{= \langle a^+_1 a_4 \rangle \langle a^+_2 a_3 \rangle - \langle a^+_1 a_3 \rangle \langle a^+_2 a_4 \rangle}$$

Hartree - Fock Faktorisierung (Hartree / Fock - Term)

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