

Coulomb WW zwischen 2 Elektronen (unterscheidbare)

Klassisch Coulomb WW nicht vom Spin abhängig

$$\uparrow \longleftrightarrow \downarrow \quad \text{Äquivalent} \quad \uparrow \longleftrightarrow \downarrow$$

Coulomb

Unterscheidbare Teilchen

Ⓐ Parallele Spins $|a\uparrow\rangle |b\uparrow\rangle$, a, b Räumliche Zustände

↓ Antisymmetrisierung

$$|4\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|a\uparrow\rangle |b\uparrow\rangle - |b\uparrow\rangle |a\uparrow\rangle) = \frac{1}{\sqrt{2}} (|a\rangle |b\rangle - |b\rangle |a\rangle) |\uparrow\uparrow\rangle$$

Räumlicher Anteil ist antisymmetrisch

Coulomb WW $\langle 4 | \frac{1}{|r_1 - r_2|} | 4 \rangle$

Ⓑ Antiparallele Spins $|a\uparrow\rangle |b\downarrow\rangle$

↓ Antisymmetrisierung

$$|4\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|a\uparrow\rangle |b\downarrow\rangle - |b\downarrow\rangle |a\uparrow\rangle)$$

$$= \frac{1}{2\sqrt{2}} \left[(|a\rangle |b\rangle + |b\rangle |a\rangle) (|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle) + (|a\rangle |b\rangle - |b\rangle |a\rangle) (|\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle) \right]$$

symmetrisch antisymmetrisch antisymm. symm.

↳ Coulomb WW $\langle 4 | \frac{1}{|r_1 - r_2|} | 4 \rangle = \frac{1}{2} \left(\langle 4 | \frac{1}{|r_1 - r_2|} | 4 \rangle_+ + \langle 4 | \frac{1}{|r_1 - r_2|} | 4 \rangle_- \right)$



Spin Freiheitsgrad spielt Rolle bei EW von Coulomb WW.

Hartree-Fock - Gleichungen (continued)

Auswertung in der Ortsdarstellung
nehme Produkte aus Orts- und Spinwellenfunktionen

$$\alpha \rightarrow \nu, \sigma$$

$$\langle r, m_s | \phi_\alpha \rangle = \int_{\text{VOR}} \phi_{\nu\sigma}(r) \delta_{\nu\sigma, m_s} \quad m_s \in \left\{ -\frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\}$$

$$\langle r | \phi_{\nu\sigma} \rangle$$

wit $\sum_{m_s} \int dr |r, m_s\rangle \langle r, m_s| = \mathbb{1}$

⇒ Einteilchenbeiträge

$$\sum_k \langle \phi_{k\alpha}^{(1)} | \hat{H}^{(1)} | \phi_{k\alpha}^{(1)} \rangle = \sum_{k, \alpha} \int dr \phi_{k\alpha}^*(r) \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right) \phi_{k\alpha}(r)$$

⇒ Zweiteilchenbeitrag

$$\langle \Phi_N^{(2)} | \hat{H}^{(2)} | \Phi_N^{(2)} \rangle = \dots = \frac{1}{2} \sum_{\substack{k, l \\ k \neq l}} \int dr \int dr' \left[\underbrace{\phi_{k\alpha}^*(r) \phi_{l\beta}^*(r')} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |r-r'|} \phi_{k\alpha}(r) \phi_{l\beta}(r')} \right. \\ \left. - \underbrace{\phi_{k\alpha}^*(r) \phi_{l\beta}^*(r')} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |r-r'|} \phi_{l\beta}(r') \phi_{k\alpha}(r) \right]$$

Coulombterm
"Austauschkopplung"

Folge vom symmetrischer / antisymmetrischer Charakter der räumlicher WFKt. als Konsequenz des Spin-Zustands.

Beachte: Austauschterm nur Null wenn spins antiparallel sind.

Weiteres Vorgehen

Minimiere wieder unter Nebenbedingung der Normierung der Zustände

$$\delta \left(\langle H^{\text{Full}} \rangle - \sum_{k, l \neq k} \lambda_{kl} \int dr \phi_{k\alpha}^*(r) \phi_{l\beta}(r) \right) \stackrel{!}{=} 0$$

Man darf Testfunktionen orthogonalisieren mit U-Terme $\lambda_{kl} \rightarrow \lambda_{kl} \delta_{kl}$

Das liefert die Hartree-Fock-Gleichung

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{\substack{l, \sigma' \\ l \neq k}} \int dr' \frac{|\phi_{l\sigma'}(r')|^2}{|r-r'|} \right] \phi_{k\alpha}(r) = \epsilon_{k\alpha} \phi_{k\alpha}(r)$$

Coulombterm Austauschterm

mit

$$A_{kl} = \sum_{l \neq k} \int dr' \frac{1}{|r-r'|} \frac{\phi_{l\sigma'}^*(r') \phi_{k\alpha}(r') \phi_{l\sigma'}(r')}{\phi_{k\alpha}(r)}$$

nichtlokaler Term

Austauschterm:

- Wird ausschließlich von den Elektronen bewirkt, dessen Spin parallel zu dem des herabgehaltenen Elektrons ist:

Die beitragenden Elektronen müssen einander ausweichen (Pauli-Prinzip)
→ Verringerung der Coulomb-Repulsion
→ effektive Anziehung!! (Gegenüber unterscheidbare Teilchen)

Austauschterm ist besonders groß wenn alle spins in der selben Richtung zeigen \implies Magnetismus

II. 4 Zweite Quantisierung

Motivation

Berechnung von Vielteilchensystemen durch (anti-)symmetrische Zustände ist etwas mühselig.

1) Besetzungszustellung, Fockraum

Idee: Bei fest vorgegebene diskrete Einteilchenbasis $\{|\phi_{\alpha_i}\rangle\}$ ist

(anti-)symmetrische Zustand vollständig durch die Angabe von Besetzungszahlen bestimmt

$n_{\alpha_i} \stackrel{!}{=} \text{Häufigkeit}$, mit der der Zustand $|\phi_{\alpha_i}\rangle$ im betrachteten N -Teilchen Zustand vorkommt (\Leftrightarrow Zahl der (identischen) Teilchen im Zustand α_i)

es gilt

Fermionen ("leben" in $\mathcal{H}^{(-)}$): $n_{\alpha_i} \in \{0, 1\}$ Pauli-Prinzip

Bosonen (" " in $\mathcal{H}^{(+)}$): $n_{\alpha_i} \in \{0, 1, 2, \dots, N\}$

im Prinzip können alle Teilchen den selben Zustand besitzen (Bose-Einstein Kondensation!)

$$\text{und } \sum_i n_{\alpha_i} = N$$

↳ Summe über alle möglichen Quantenzahlen
↳ Nebenbedingung

→ definiere die sogenannte "Fock-Zustände"
 $|n_{\alpha_1} n_{\alpha_2} \dots n_{\alpha_i} \dots n_{\alpha_j} \dots\rangle^{(\pm)}$ + Bosonen
 - Fermionen

$$|\phi_N^{(\pm)}\rangle = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{\mathcal{P}}^{(\pm)} |\phi_{\alpha_1}^{(1)} \dots \phi_{\alpha_N}^{(N)}\rangle$$

direktes Produkt, nicht (anti-)symmetrisiert
 ↳ Reihenfolge im Prinzip beliebig! Sortiere jetzt so,
 dass erst die n_{α_1} Zustände $|\phi_{\alpha_1}\rangle$, dann die n_{α_2}
 Zustände $|\phi_{\alpha_2}\rangle \dots$ vorkommen

$$= \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{\mathcal{P}}^{(\pm)} \mathcal{P} \left(\underbrace{|\phi_{\alpha_1}^{(1)}\rangle \dots |\phi_{\alpha_1}^{(n_{\alpha_1})}\rangle}_{n_{\alpha_1}} \dots \underbrace{|\phi_{\alpha_i}^{(1)}\rangle \dots |\phi_{\alpha_i}^{(n_{\alpha_i})}\rangle}_{n_{\alpha_i}} \dots \right)$$

$$=: (f^{(\pm)})^{-1} |n_{\alpha_1}, n_{\alpha_2}, \dots, n_{\alpha_i}, \dots\rangle^{(\pm)} \quad \text{mit } f^{(\pm)} = \sqrt{\frac{1}{\prod_{i=1}^{\infty} n_{\alpha_i}!}}$$

Fermionen: $n_{\alpha_i} \in \{0, 1\}$ $f^{(-)} = 1$

Bei Bosonen muss man berechnen

Beachte: diskrete Einzeilenbasis

Vollständigkeit der oben definierte Zustände:

$$\sum_{n_{\alpha_1}} \sum_{n_{\alpha_2}} \dots \sum_{n_{\alpha_i}} \dots |n_{\alpha_1} \dots n_{\alpha_i} \dots\rangle^{(\pm)} \langle n_{\alpha_1} \dots n_{\alpha_i} \dots|^{(\pm)} = \hat{1}$$

Nebenbedingung $\sum_i n_{\alpha_i} = N$

2) Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren

- Betrachte ein Teilchen, das seinen Zustand ändert
 z.B. Änderung der Position von \underline{r}_i nach \underline{r}_j

Neue Auffassung: Es wird ein Teilchen bei ξ_i vernichtet,
ein anderes am Ort ξ_j erzeugt.

- Betrachte zwei Teilchen, die aufgrund einer WW ihren Quantenzustand ändern

Definiere folgende Operatoren

$$\hat{a}_{\alpha_i} : \mathcal{H}_N^{(\pm)} \rightarrow \mathcal{H}_{N-1}^{(\pm)} \quad \text{Vernichtungsoperator}$$

$$\hat{a}_{\alpha_i}^\dagger : \mathcal{H}_{N-1}^{(\pm)} \rightarrow \mathcal{H}_N^{(\pm)} \quad \text{Erzeugungsoperator}$$

Lineare Abbildung zwischen Hilberträumen mit unterschiedlicher Teilchenzahl.

Wirkung Erzeugungsoperator:

$$\hat{a}_{\alpha_1}^\dagger |0\rangle = \sqrt{1} |\phi_{\alpha_1}\rangle \rightarrow \text{Einteilchen Hilbertraum } \mathcal{H}_1^{(\pm)}$$

↳ Vakuumzustand (\mathcal{H}_0)

$$\hat{a}_{\alpha_2}^\dagger |\phi_{\alpha_1}\rangle = \sqrt{2} |\phi_{\alpha_2} \phi_{\alpha_1}\rangle^{(\pm)} \in \mathcal{H}_2^{(\pm)}$$

↳ neuer Zustand wird immer an der ersten Stelle gesetzt !!

$$\hat{a}_{\alpha_n}^\dagger \underbrace{|\phi_{\alpha_1} \dots \phi_{\alpha_{n-1}}\rangle^{(\pm)}}_{\in \mathcal{H}_n^{(\pm)}} = \sqrt{n+1} |\phi_{\alpha_n} \phi_{\alpha_1} \dots \phi_{\alpha_{n-1}}\rangle \in \mathcal{H}_{n+1}^{(\pm)}$$

Umkehrung:

$$|\phi_{\alpha_1} \dots \phi_{\alpha_n}\rangle^{(\pm)} = \frac{1}{\sqrt{n!}} \hat{a}_{\alpha_1}^\dagger \hat{a}_{\alpha_2}^\dagger \dots \hat{a}_{\alpha_n}^\dagger |0\rangle$$