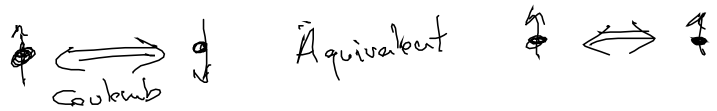
Coulomb WW zwischen 2 Elektronen
(ununterscheidbare)

Klassisch Coulomb WW nicht vom Spin abhängig



Ununterscheidbare Teilchen

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

$\downarrow$ Antisymmetrisierung

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

Räumlicher Anteil ist antisymmetrisch

Coulomb WW $\quad \langle\psi|\frac{1}{|r_1-r_2|}|\psi\rangle_-$

(B) Antiparallele Spins $\quad |a\uparrow\rangle|b\downarrow\rangle$

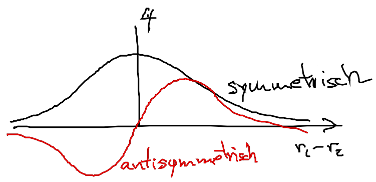
$\downarrow$ Antisymmetrisierung

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

$$= \frac{1}{2\sqrt{2}}\Big[\underbrace{\left(|a\rangle|b\rangle + |b\rangle|a\rangle\right)}_{\text{symmetrisch}}\underbrace{\left(|\uparrow\rangle|\downarrow\rangle - |\downarrow\rangle|\uparrow\rangle\right)}_{\text{antisymmetrisch}} + \underbrace{\left(|a\rangle|b\rangle - |b\rangle|a\rangle\right)}_{\text{antisymm.}}\underbrace{\left(|\uparrow\rangle|\downarrow\rangle + |\downarrow\rangle|\uparrow\rangle\right)}_{\text{symm.}}\Big]$$

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

Dazu $\quad \langle\,\rangle_+ > \langle\,\rangle_-$



Spin Freiheitsgrad spielt Rolle bei EW von Coulomb WW.

Hartree-Fock-Gleichungen (continued)

Auswertung in der Ortsdarstellung

nehme Produkte aus Orts- und Spinwellenfunktionen

$\alpha \to \nu, \sigma_\nu$

$$\langle \underline{r}\, m_s | \phi_\alpha \rangle = \phi_{\nu\sigma_\nu}(\underline{r})\, \delta_{\sigma_\nu m_s} \qquad m_s \in \{-\tfrac{1}{2}, \tfrac{1}{2}\}$$

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

mit $\sum_{m_s} \int d\underline{r}\, |\underline{r}\, m_s\rangle\langle \underline{r}\, m_s| = \hat{\mathbb{1}}$

Kernpotential

$\Rightarrow$ Einteilchenbeträge

$$\sum_k \langle \phi^{(1)}_{\alpha k} | \hat{H}^{(1)} | \phi^{(1)}_{\alpha k} \rangle = \sum_{k\sigma_k} \int d\underline{r}\, \phi^*_{k\sigma_k}(\underline{r}) \left(-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta - \frac{e^2 Z}{4\pi\varepsilon_0} \frac{1}{r} \right) \phi_{k\sigma_k}(\underline{r})$$

$\Rightarrow$ Zweiteilchenbeitrag

$$\langle \phi^{(-)}_N | \hat{H}^{(ij)} | \phi^{(-)}_N \rangle = \ldots = \frac{1}{2} \sum_{\substack{k \neq \ell \\ k\ell}} \int d\underline{r} \int d\underline{r}' \Big[\phi^*_{k\sigma_k}(\underline{r})\, \phi^*_{\ell\sigma_\ell}(\underline{r}')\, \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 |\underline{r}-\underline{r}'|}\, \phi_{k\sigma_k}(\underline{r})\, \phi_{\ell\sigma_\ell}(\underline{r}')$$

Coulombterm

$$- \delta_{\sigma_k \sigma_\ell}\, \phi^*_{k\sigma_k}(\underline{r})\, \phi^*_{\ell\sigma_\ell}(\underline{r}')\, \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 |\underline{r}-\underline{r}'|}\, \phi_{k\sigma_k}(\underline{r}')\, \phi_{\ell\sigma_\ell}(\underline{r}) \Big]$$

"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

$$\delta\left(\langle H^{Foll} \rangle - \sum_{k\ell\sigma} \lambda_{k\ell\sigma} \int d\underline{r}\, \phi^*_{k\sigma}(\underline{r})\, \phi_{\ell\sigma}(\underline{r}) \right) \stackrel{!}{=} 0$$

Man darf Testfunktionen Orthogonalisieren mit U-Trafo $\lambda_{k\ell\sigma} \to \lambda_{k\sigma}\delta_{k\ell}$

Das liefert die Hartree-Fock-Gleichung

Coulombterm Austauschterm

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta - \frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 \underline{r}} + \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0} \sum_{\substack{\ell\sigma' \\ \neq k\sigma}} \left[\int d\underline{r}'\, \frac{|\phi_{\ell\sigma'}(\underline{r}')|^2}{|\underline{r}-\underline{r}'|} - A_{k\sigma} \right] \right] \phi_{k\sigma}(\underline{r}) = \varepsilon_{k\sigma}\phi_{k\sigma}(\underline{r})$$

mit

$$\underbrace{A_{k\sigma} = \sum_{\ell \neq k} \int d\underline{r}'\, \frac{1}{|\underline{r}-\underline{r}'|}\, \frac{\phi^*_{\ell\sigma}(\underline{r}')\, \phi_{k\sigma}(\underline{r}')\, \phi_{\ell\sigma}(\underline{r})}{\phi_{k\sigma}(\underline{r})}}_{\text{nichtlokaler Term}}$$

Austauschterm:

- Wird ausschließlich von den Elektronen bewirkt, dessen Spin parallel zu dem des herausgehaltenen 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 ⟹ Magnetismus

II.4 Zweite Quantisierung

Motivation

Beschreibung von Vielteilchensysteme durch (anti-)symmetrische Zustände ist etwas mühselig.

1) Besetzungsdarstellung, Fockraum

Idee: Bei fest vorgegebene diskrete Einteilchenbasis $\{|\phi_{\alpha_i}\rangle\}$ ist (anti-)symmetrische Zustand vollständig durch die Angabe von Besetzungszahlen bestimmt

n_{α_i} ≙ Häufigkeit, mit der der Zustand $|\phi_{\alpha_i}\rangle$ im betrachteten N-Teilchen Zustand vorkommt (⟺ Zahl der (identischen) Teilchen im Zustand n_{α_i})

es gilt

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

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

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

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

$$|\phi_N^{(\pm)}\rangle = \sqrt{N!}\, \hat{S}_N^{(\pm)} \underbrace{|\phi_{\alpha_1}^{(1)} \dots \phi_{\alpha_N}^{(N)}\rangle}$$

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 $|\phi_{\alpha_2}\rangle$ ... vorkommen

$$= \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_P (\pm 1)^p P \Big(\underbrace{|\phi_{\alpha_1}^{(1)}\rangle |\phi_{\alpha_1}^{(2)}\rangle \dots}_{n_{\alpha_1}} \underbrace{|\phi_{\alpha_i}^{(k)}\rangle |\phi_{\alpha_i}^{(k+1)}\rangle}_{n_{\alpha_i}} \dots \Big)$$

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

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

Bei Bosonen muss man berechnen

Beachte: diskrete Einteilchenbasis

Vollständigkeit der oben definierte Zustände:

$$\underbrace{\sum_{n_{\alpha_1}} \sum_{n_{\alpha_2}} \dots \sum_{n_{\alpha_i}}}_{\text{Nebenbedingung } \sum_i n_{\alpha_i} = N} \dots |n_{\alpha_1} \dots n_{\alpha_i} \dots\rangle^{(\pm)\,(\pm)}\langle n_{\alpha_1} \dots n_{\alpha_i} \dots| = \hat{\mathbb{1}}$$

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 $\underline{r_i}$ vernichtet,
ein anderes am Ort $\underline{r_j}$ erzeugt.

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

Definiere folgende Operatoren

$$\hat{a}_{\alpha_1} : \mathcal{H}_N^{(\pm)} \longrightarrow \mathcal{H}_{N-1}^{(\pm)} \quad \text{Vernichtungsoperator}$$

$$\hat{a}^+_{\alpha_1} : \mathcal{H}_{N-1}^{(\pm)} \longrightarrow \mathcal{H}_N^{(\pm)} \quad \text{Erzeugungsoperator}$$

Lineare Abbildung zwischen Hilberträumen mit unterschiedlicher Teilchenzahl.

Wirkung Erzeugungsoperator:

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

↳ Vakuumzustand ($\mathcal{H}_0$)

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

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

$$\hat{a}^+_{\alpha_k} \underbrace{|\phi_{\alpha_1} \cdots \phi_{\alpha_N}\rangle^{(\pm)}}_{\in \mathcal{H}_N^{(\pm)}} = \sqrt{N+1}\, \underbrace{|\phi_{\alpha_k} \phi_{\alpha_1} \cdots \phi_{\alpha_N}\rangle}_{\in \mathcal{H}_{N+1}^{(\pm)}}$$

Umkehrung:

$$|\phi_{\alpha_1} \cdots \phi_{\alpha_N}\rangle^{(\pm)} = \frac{1}{\sqrt{N!}}\, \hat{a}^+_{\alpha_1} \hat{a}^+_{\alpha_2} \cdots \hat{a}^+_{\alpha_N} |0\rangle$$