

III Wechselwirkend Quantenfelder: Coulomb-WW

1. Quantisierung (2.) und Modeentwicklung

• Motivation: Zustände v. Mehr Elektronen Atomen, Atomorbital (Moleküle)

• Coulomb-WW ist zunächst wichtiger als die WW mit Strahlungsfeld

ϕ : mitnehmen, \vec{A} : weglassen \rightarrow zumindest f. stationäre Zustände

(Später: \vec{A} als Kommutator)

• WW mit stationären Potentialen $\int \phi \rho$ ist typ. WW Energie

ladg. d. Ionen
(Elektron $q = -e$)

↑
statisches Potential

↑
Wellenfunktion $\psi^* \psi$
($\psi \psi^* \hat{=} \text{ladg. dichte}$)

• Lagrangian: $L = L_{kin} - L_{pot} + L_{\text{für Feld } \phi}$

↑
freies Schrödingerfeld
(Schrödingergl. ohne Potential)

$$= L_{kin} - \int_{\text{Elektron}} \phi_{\text{Kern}} \psi^*(\vec{r}_i, t) \psi(\vec{r}_i, t) - \int_{\text{Elektron}} \phi_{\text{Elektron}} \psi^*(\vec{r}_i, t) \psi(\vec{r}_i, t)$$

potentielle Energie d. Elektronen im $\phi_{\text{Kern}} + \phi_{\text{Elektron}}$

$$+ \frac{1}{2} \epsilon_0 |\vec{E}|^2 \left(\hat{=} \frac{1}{2} \epsilon_0 \sum_i \left(\partial_i \phi_e \right)^2 \right)$$

Kern als extern Feld gezählt, Elektron sind „intern“ Felder: in L aufgekomen
 (4 t als jeld nur mitdenken^a)

ϕ_{el} und $\vec{\zeta}^* \vec{\zeta} = \rho$ sind nicht unabhängig:

$$\Delta \phi_{el} = -\frac{\rho}{\epsilon_0} = -\frac{q}{\epsilon_0} \frac{\zeta^*(\vec{r}) \zeta(\vec{r})}{\epsilon_0}$$

Um ϕ_{el} rauswerfen und alle über ζ zu bestimmen über Poisson-gleichung

$$\frac{\epsilon_0}{2} \sum_i \partial_i \phi_{el} \partial_i \phi_{el} = -\frac{\epsilon_0}{2} \sum_i (\partial_i^2 \phi_{el}) \phi_{el} = \frac{1}{2} \phi_{el} \dot{\zeta}^* \zeta$$

kurz ein $L = \int d\vec{r} \mathcal{L}$, dann kann man unter Integral partiell integrieren

$$\rightarrow \mathcal{L} = \mathcal{L}_{kin} - q \phi_{el} \zeta^* \zeta - \frac{q}{2} \phi_{el} \zeta^* \zeta$$

↑
bestimmt über Lösung der Poisson-gleichung.

$$\phi_{el} = \frac{q}{4\pi\epsilon_0} \int d\vec{r}' \frac{\zeta^*(\vec{r}') \zeta(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|}$$

kurze Umformulierung:

symmetrische Schreibweise: a) $\vec{\zeta}^* \cdot \phi_{kin} \vec{\zeta}$

$$\rho = \vec{\zeta}^* \cdot \vec{\zeta} \quad (\text{Spin mit 2 Erhänge})$$

$$b) -\frac{q}{2} \vec{\psi}^* \phi_{el} \vec{\psi} = -\frac{1}{2} \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0} \int d^3r' \frac{\overbrace{\vec{\psi}^*(\vec{r}) \cdot \vec{\psi}(\vec{r}') \cdot \vec{\psi}(\vec{r})}^{\text{}}}{|\vec{r} - \vec{r}'|}$$

$$c) \vec{\psi}(\vec{r}) = \sum_{m_s} \chi_{m_s} \psi_{m_s}(\vec{r}) = \sum_s \vec{\chi}_s \psi_s(\vec{r})$$

" $m_s = \pm \frac{1}{2} \Rightarrow S^z$ "

$$\vec{\psi}^* \cdot \vec{\psi} = \sum_s \psi_s^*(r) \psi_s(r)$$

↳ Hamiltonfunktion:

$$H = \int d^3r \mathcal{H}$$

$\mathcal{L}_{kin} + \text{Rest (potentials)}$

$q \phi_{kern}$

$$H = \sum_s \int d^3r \psi_s^+(\vec{r}) \left[-\frac{\hbar^2 \Delta}{2m} + U_{kern}(\vec{r}) \right] \psi_s(\vec{r})$$

↑
Skalarprodukt Elektronbeweg. im Kernpotential

$$+ \frac{1}{2} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{s,s'} \int d^3r \int d^3r' \frac{\psi_s^+(\vec{r}) \psi_{s'}^+(\vec{r}') \psi_{s'}(\vec{r}') \psi_s(\vec{r})}{|\vec{r} - \vec{r}'|}$$

ψ^+ ist wieder der Fermioperator : $\frac{\partial \mathcal{L}_{kin}}{\partial \psi}$ bleibt wie beim freien Feld

Bemerkungen:

- H beschreibt ein elektronisches Vielteilchensystem mit Coulombstern und 2 Spinrichtg. $\uparrow \downarrow \hat{=} S = \pm \frac{1}{2}$
- erster Term ist Bewegung im Kernpotential, kann aus Quantisierungsvorgang f. 1 Teilchenoperator erzeugt werden:

$$H^{(1)} = \sum_i -\frac{\hbar^2 \Delta_i}{2m_i} \equiv \sum_i \underbrace{Q_i}_{\substack{\text{kinetische Energie,} \\ \text{unabhängige Teilchen}}}$$

Zweit-
 \implies
 Quantisierung

$$H^{(2)} = \sum_s \int d\vec{r} \psi_s^\dagger(\vec{r}) \underbrace{D(\vec{r}, \vec{p})}_{-\frac{\hbar^2 \Delta}{2m} \text{ f. kinet. Energie}} \psi_s(\vec{r})$$

ψ_s^\dagger : erzeugt ein Elektron mit Spinzustand s am Ort \vec{r} , Zeit t

ψ_s : vernichtet - 4 -

- Zweiter Term: Coulomb-GW des EE, kann aus Quantisierungsvorgang f. 2-Teilchenoperator erzeugt werden:

$$= \varepsilon_{u_2 s} \varphi_{u_2 s}(\vec{r})$$

$$\boxed{H_0 = \sum_{s_1 s_2} \varepsilon_{u_1 s} a_{u_1 s}^\dagger a_{u_2 s}}$$

Bemly: H_0 : Lsg. sind bekannt (Vielteilchen aus unabhängige Teilchen)

$\varepsilon_{u_1 s}$: bekannt

$$H_C = \frac{1}{2} \sum_{s_1 s_1'} \sum_{u_1 u_2 u_3 u_4} \frac{q^2}{4\pi\varepsilon_0} \int d^3r \int d^3r' \frac{\varphi_{u_1 s_1}^*(\vec{r}) \varphi_{u_2 s_1'}(\vec{r}') \varphi_{u_3 s_1'}(\vec{r}') \varphi_{u_4 s_1}(\vec{r})}{|\vec{r} - \vec{r}'|}$$

Verbinden $1 = u_1 s_1$

$$\cdot a_{u_1 s}^\dagger a_{u_2 s_1'}^\dagger a_{u_3 s_1'} a_{u_4 s}$$

$$\boxed{H_C \equiv \frac{1}{2} \sum_{1,2,3,4} V_{1234} a_1^\dagger a_2^\dagger a_3 a_4}$$

$$V_{1234} = \dots \underbrace{\delta_{s_1 s_4}}_{\hat{= s}} \underbrace{\delta_{s_2 s_3}}_{\hat{= s_1'}} \quad | \quad a_1^\dagger = a_{u_1 s_1}^\dagger$$

falls f. stationäre Problem: $a_1^\dagger(t) \rightarrow a_1^\dagger(t_0) = a_1^\dagger$
(im Schrödingerbild)

2. WW Zweielektronensysteme am Bsp. Helium

2.1. Hamiltonian

$$H^{(2)} = \sum_{i=1}^2 \left(-\frac{\hbar^2 \Delta_i}{2m_0} - \frac{e^2 \cdot 2}{4\pi\varepsilon_0 |\vec{r}_i|} \right)$$

2 Protonen

2 unabhängige El in

Kernpotential mit 2 Protonen

$$+ \frac{1}{2} \sum_{ij}^2 \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad \text{Coulomb-WW der El}$$

$$H^{(2)} = \sum_{u,s=\uparrow\downarrow} \epsilon_{us} a_{us}^\dagger a_{us} + H_C$$

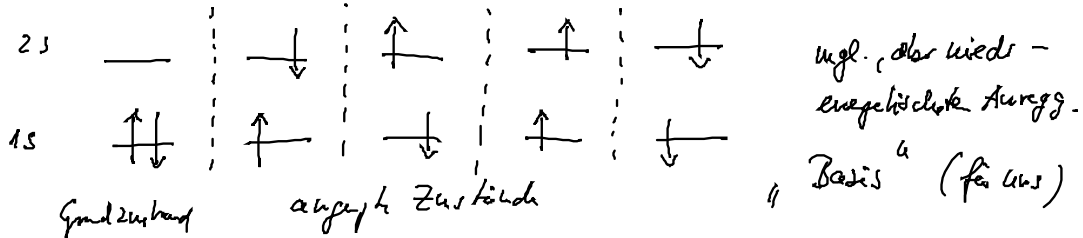
ϵ_{us} : Wasserstoffenergie f. 1 Elektron im Kernpotential und $Z=2$
 u : Wasserstoff Quantenzahl: $\left(\frac{1}{u^2}\right)$, unabhängig von s ($\epsilon_{us} = \epsilon_u$)
 \hookrightarrow Spin-Bahn vernachlässigt.

$\psi_{us} \equiv \psi_u$ ohne Spin-Bahn-Kopplg.

2.2. Fock-Basis

nehmen: $1s, 2s$ als Basis aus $\{\psi_u\}$ — 2s

mgl. die 2 Elektronen in diesen Zuständen — 1s



$$\hookrightarrow E_0 = 2\epsilon_{1s}$$

$$E_a = \epsilon_{1s} + \epsilon_{2s}$$

$$a = (1, 2, 3, 4)$$

$$|g_0\rangle = a_{1s\uparrow}^\dagger a_{1s\downarrow}^\dagger |0\rangle$$

$$\text{Bsp: } |e_1\rangle = a_{1s\uparrow}^\dagger a_{2s\downarrow}^\dagger |0\rangle \quad \text{usw}$$

2.3. Störstörung f. Coulomb-WW

$$\text{Störg. } W \rightarrow \| W_{ij} - \Delta E \delta_{ij} \| = 0$$

↑
E-Komtr

$|i\rangle, |j\rangle$ bilden die Matrix der Störg.

$$\{ |g_0\rangle, |e_a\rangle \}$$

$$W_{ij} = \langle i | H_c | j \rangle =$$

$$|i\rangle = a_{m'}^\dagger a_{u'}^\dagger |0\rangle \quad |j\rangle = a_u^\dagger a_m^\dagger |0\rangle$$

↑ ↑ ↑
 (m', u') (m, u)

$$W_{ij} = \langle 0 | \underbrace{a_{m'}^\dagger a_{u'}^\dagger}_{\substack{\text{links} \\ \text{Zähler}}} \frac{1}{2} \sum_{1234} V_{1234} \underbrace{a_1^\dagger a_2^\dagger a_3 a_4}_{\substack{\text{rechts} \\ \text{Nenner}}} \underbrace{a_n^\dagger a_m^\dagger}_{\substack{\text{rechts} \\ \text{Nenner}}} |0\rangle$$

zur Berechn. alle Vertikale nach rechts bringen mittels Kommutatorrelation

(ÜA)

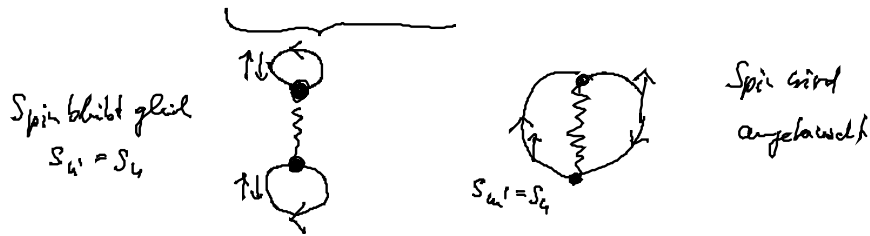
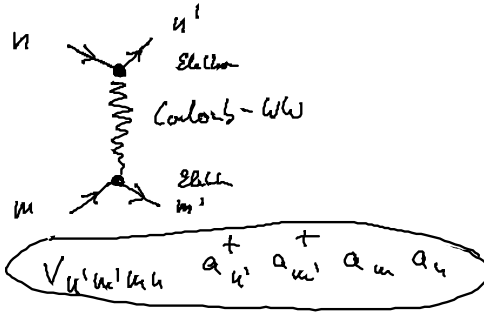
Symmetrie
d. Coulomb

$$= \sum_{1234} (\delta_{m'2} \delta_{u'1} - \delta_{u'1} \delta_{m'2}) (\delta_{3m} \delta_{4u} - \delta_{3u} \delta_{4m}) \frac{1}{2} V_{1234}$$

$$= V_{u'm'mu} - V_{m'u'mu}$$

$$V_{nmek} = \delta_{s_n s_k} \delta_{s_m s_e} \int d^3 r \int d^3 r' \frac{1}{4\pi \epsilon_0} \frac{\varphi_n^*(\vec{r}) \varphi_m^*(\vec{r}') \varphi_e(\vec{r}) \varphi_k(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|}$$

$$\begin{aligned}
 \underbrace{W_{m' n'}^i}_{i} \underbrace{W_{m n}}_j &= \left(\underbrace{V_{n' m' m n}}_{\text{direkte WW}} - \underbrace{V_{m' n' m n}}_{\text{Austausch-WW}} \right) \hat{=} \text{Energiekomplementmatrix} \\
 &\sim \underbrace{\delta_{S_{n'} S_n}}_{\text{---}} \underbrace{\delta_{S_{m'} S_m}}_{\text{---}} \quad \underbrace{\delta_{S_{m'} S_n}}_{\text{---}} \underbrace{\delta_{S_{n'} S_m}}_{\text{---}}
 \end{aligned}$$



direkt:
f. alle spins

Austausch: nur f. // spins unge