

III Wechselwirkend Quantenfelder: Coulomb-WW

1. Quantisierung (2.) und Modeentwicklung

• Motivation: Zustände v. Mehr Elektronen Atomen, Atomorbitalen (Hohlkugel)

• 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 $\psi^* \psi$
($\int \rho \hat{=} \text{ladg. dichte}$)

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

↑
freies Schrödingerfeld
(Schrödingergl. ohne Potential)

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

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

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

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

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

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

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

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

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

$$\rightarrow L = L_{kin} - q \phi_{ker} z^* z - \frac{q}{2} \phi_{el} z^* z$$

↑
bestimmt über Lösung der Poisson-gleichung.

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

kurze Umformulierung:

symmetrische Schreibweise: a) $\vec{z}^* \cdot \phi_{ker} \vec{z}$

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

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

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

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

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

↳ 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 CoulombstW und 2 Spinrichtg. $\uparrow \downarrow \hat{=} S = \pm \frac{1}{2}$
- erster Term ist Bewegung in Kernpotential, kann aus Quantisierungsvorgang f. 1 Teilch. Operator erzeugt werden:

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

Zweitg
 \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 der El, kann aus Quantisierungsvorgang f. 2-Teilch. Operatoren erzeugt werden:

$$H^{(1)} = \frac{1}{2} \sum_{ij} \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} = \frac{1}{2} \sum_{ij} O(\vec{r}_i, \vec{r}_j, \vec{p}_i, \vec{p}_j)$$

Zweite Ordnung \Rightarrow

$$H^{(2)} = \frac{1}{2} \sum_{ss'} \int d\vec{r} \int d\vec{r}' \psi_s^+(\vec{r}) \psi_{s'}^+(\vec{r}') \underbrace{O(\vec{r}, \vec{r}', \vec{p}, \vec{p}')}_{\frac{q^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|}} \psi_{s'}(\vec{r}') \psi_s(\vec{r})$$

f. Coulomb

Diese Formel beschreibt Übergang v. 1. zur 2. Ordnung

Modeentwicklung:

$$\psi_s(\vec{r}, t) = \sum_u \psi_{us}(\vec{r}) a_{us}(t)$$

↑ ↑
 Entwick. nach Operatorcharakter
 vollständigen System
 in Gebrauch
 "Spin-Bahn Orbital"

$$H = H_{Einkel} + H_{Zweikörper} = H_0 + H_C$$

↑
 Teilchenanteil

$$H_0 = \sum_{s, n, l, m} \int d\vec{r} \psi_{nlm}^*(\vec{r}) \left(-\frac{\hbar^2}{2m_0} \Delta + U_{atom} \right) \psi_{nlm}(\vec{r}) a_{nlm}^\dagger a_{nlm}$$

Eigenwertproblem d. H- Problems von 1 Atom
 wenn dies Problem lösbar ist

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

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

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

$\epsilon_{u_2 s}$: bekannt

$$H_C = \frac{1}{2} \sum_{s_1 s_2} \sum_{u_1 u_2 u_3 u_4} \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0} \int d^3r \int d^3r' \frac{\varphi_{u_1 s_1}^*(\vec{r}) \varphi_{u_2 s_2}^*(\vec{r}') \varphi_{u_3 s_3}(\vec{r}) \varphi_{u_4 s_4}(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|}$$

Verbinden $1 \hat{=} u_1 s_1$

$$\cdot a_{u_1 s_1}^\dagger a_{u_2 s_2}^\dagger a_{u_3 s_3} a_{u_4 s_4}$$

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

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

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

$$H^{(2)} = \sum_{i=1}^2 \left(-\frac{\hbar^2 \Delta_i}{2m_0} - \frac{e^2 \cdot 2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i|} \right) \quad \begin{array}{l} \text{2 Protonen} \\ \downarrow \\ \text{2 unabhängige El in} \\ \text{Kernpotential mit 2 Protonen} \end{array}$$

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

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

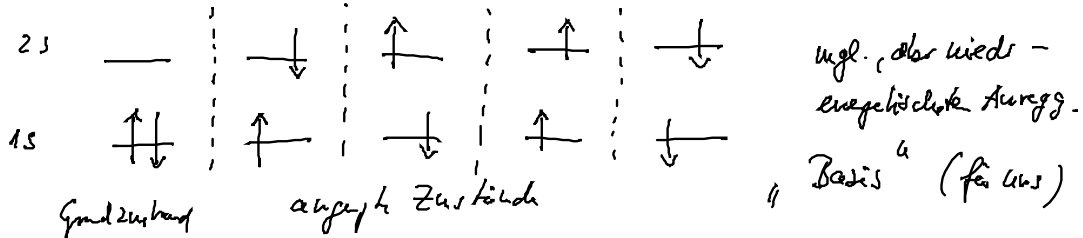
ϵ_{us} : Wasserstoffenergie f. 1 Elektron im Kernpotential und $Z=2$
 u : Wasserstoff Quantenzahl: $(\frac{1}{u^2})$, unabhängig von s ($\epsilon_{us} = \epsilon_u$)
 \hookrightarrow Spin-Bahn vernachlässigt.

$\psi_{us} \equiv \psi_u$ 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. Störtheorie f. Coulomb-WW

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

↑
E-Korrektur

$|i\rangle, |j\rangle$ 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)

$$W_{ij} = \langle 0 | \underbrace{a_{m'} a_{u'}}_{\substack{\text{symmetrisch} \\ \text{d. Coulomb}}} \frac{1}{2} \sum_{1234} V_{1234} \underbrace{a_1^{\dagger} a_2^{\dagger} a_3 a_4}_{\substack{\text{antisymmetrisch} \\ \text{d. Coulomb}}} \underbrace{a_n^{\dagger} a_m^{\dagger}}_{\substack{\text{antisymmetrisch} \\ \text{d. Coulomb}}} |0\rangle$$

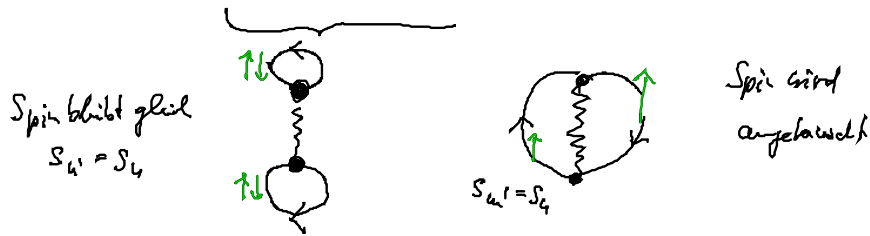
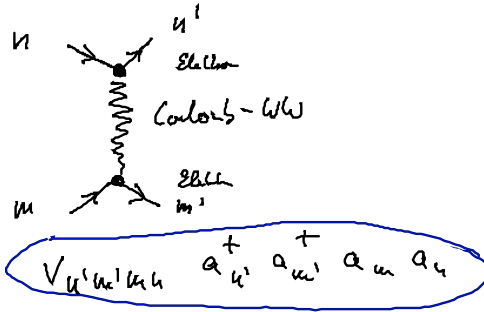
zur Berechn. alle Vertikale nach rechts bringen mittels Kommutatorrelation

(ÜA)

$$\begin{aligned} &= \sum_{1234} (\delta_{m'2} \delta_{u'1} - \delta_{u'1} \delta_{m'2}) (\delta_{3m} \delta_{4n} - \delta_{3n} \delta_{4m}) \frac{1}{2} V_{1234} \\ &= V_{u'm'mn} - V_{m'u'mn} \end{aligned}$$

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

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



direkt:
f. alle spins

Austausch: nur f. // spins unge