

3. Die Atome und das Periodensystem

Hamilton-Operator für Atome mit N Elektronen:

$$\hat{H} = \underbrace{\sum_{i=1}^N \frac{\hat{\vec{p}}_i^2}{2m}}_{\text{kin.}} - \underbrace{\sum_{i=1}^N \frac{Ze^2}{|\vec{r}_i|}}_{\text{el-ion(z)}} + \underbrace{\frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}}_{\text{el-el. WW}}$$

3.1 Thomas-Fermi-Näherung

$n(\vec{r})$ - Dichte der Elektronen als charakteristische Funktion des Atoms ($\sim$ DFT-"exakt" für E_0)

Hartree-Näherung (lokal als Fermigas)

$$E_F(\vec{r}) = \frac{\hbar^2 k_F^2(\vec{r})}{2m} \quad \text{lokale Fermi-Energie}$$

$$\text{mit } k_F(\vec{r}) = [3\pi^2 n(\vec{r})]^{1/3} \Leftarrow N = \frac{2V}{(2\pi)^3} \frac{4\pi k_F^3}{3}$$

$k_F \Leftrightarrow$ die Längenskala der Elektronen

Kinetische Energie:

$$T = \int d\vec{r} \, t(\vec{r}) = \int d\vec{r} \, \underbrace{\frac{3}{5} E_F(\vec{r}) n(\vec{r})}_{\sim n^{5/3}} = \frac{\hbar^2}{2m} \frac{2V}{(2\pi)^3} \int_0^{k_F} dk \, k^2$$

Potentielle Energie (Hartree)

$$P = \int d\vec{r} \, p(\vec{r}) = - \int d\vec{r} \, \frac{Ze^2}{|\vec{r}|} n(\vec{r}) + \frac{1}{2} \int d\vec{r} \int d\vec{r}' \, \frac{e^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} n(\vec{r}) n(\vec{r}')$$

Gesamtenergie:

$$E[n(\vec{r})] = T + P$$

Variationsprinzip ($n(\vec{r}) - \min.$)

$$0 = \frac{\delta E}{\delta n(\vec{r})} = \frac{\delta(T+P)}{\delta n(\vec{r})} = E_F(\vec{r}) - \underbrace{\frac{ze^2}{|\vec{r}|} + \int d\vec{r}' \frac{e^2 n(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|}}_{\text{"V"}} = E_F + V$$

mit $V(\vec{r})$ - skalares Potential

Variation: $\frac{\delta n(\vec{r}')}{\delta n(\vec{r})} = \delta(\vec{r}-\vec{r}')$

Die Gleichung $E_F(n(\vec{r})) + V(n(\vec{r})) = 0$
kann nach $n(\vec{r})$ aufgelöst werden!

(*)
$$n(\vec{r}) = \frac{[-2mV(\vec{r})]^{3/2}}{3\pi^2 \hbar^3}$$

Mit $\vec{\nabla}^2 \frac{1}{|\vec{r}|} = -4\pi \delta(\vec{r})$ folgt, dass $V(\vec{r})$ für $|\vec{r}| > 0$
die Poisson-Gleichung erfüllt:

(**)
$$\vec{\nabla}^2 V(\vec{r}) = -4\pi e^2 n(\vec{r})$$

mit den Randbedingungen:
$$\begin{cases} V(\vec{r}) \xrightarrow{|\vec{r}| \rightarrow 0} -\frac{ze^2}{|\vec{r}|} \\ V(\vec{r}) \xrightarrow{|\vec{r}| \rightarrow \infty} 0 \end{cases}$$

d.h. für kleine r sehen wir nur das Kernpotential,
und für große r verschwindet das Potential, weil
das Gesamtsystem neutral ist.

Im Grundzustand:

Ladungsdichte ist rotations-symmetrisch.

Damit erhalten wir aus (*) und (**): (TF - Gl.)

$$-\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} V(\vec{r}) \right) = \frac{4e^2}{3\pi\hbar} (-2m V(\vec{r}))^{3/2}$$

wir skalieren die Variablen:

$$X = \frac{Z^{1/3}}{b} r, \quad \phi(x) = -\frac{r V(\vec{r})}{Z e^2}, \quad b = \frac{a_0}{2} \left(\frac{3\pi}{4} \right)^{2/3}$$

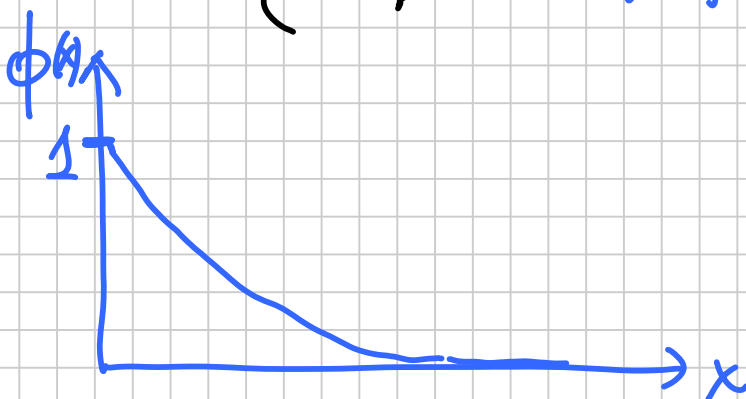
Thomas-Fermi-Differentialgleichung:

$$X^{1/2} \frac{d^2 \phi(x)}{dx^2} = \phi(x)^{2/3}$$

mit Randbedingungen: $\phi(0) = 1$
 $\phi(\infty) = 0$

Die numerische Lösung ergibt:

$$\phi(x) \approx \begin{cases} 1 - 1,6x, & \text{für } x \rightarrow 0 \\ 1,44 x^{-3}, & \text{für } x \rightarrow \infty \end{cases}$$



Der "Radius des Atoms" skaliert mit $Z^{-1/3}$
und $\phi(x)$ ist für alle Atome identisch.

3.2 Hartree-Fock-Näherung

Hamilton-Operator in zweiter Quantisierung!

$$\hat{H} = \sum_{i,j} \langle i | \hat{T} + \hat{V} | j \rangle \hat{a}_i^\dagger \hat{a}_j + \frac{1}{2} \sum_{i,j,k,m} \langle i,j | \hat{U} | k,m \rangle \hat{a}_i^\dagger \hat{a}_j^\dagger \hat{a}_m \hat{a}_k$$

mit $\hat{T} = \frac{\hat{p}^2}{2m}$, $\hat{V}(\vec{r}) = -\frac{Ze^2}{|\vec{r}|}$, $\hat{U}(\vec{r}-\vec{r}') = \frac{e^2}{|\vec{r}-\vec{r}'|}$
 Kin.E., Kern-Pot., Coulomb-WW

Ansatz für N -Elektron-Zustand (HF)

$$|\psi\rangle = \hat{a}_N^\dagger \cdots \hat{a}_1^\dagger |0\rangle$$

Ein-Elektron-Zustand $|i\rangle \equiv |\varphi_i, \sigma\rangle$, $\sigma = \pm \frac{1}{2}$
 mit $\varphi_i(\vec{r})$ - HF-Wellenfunktion

Betrachten wir $\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle$ - Mittelwert von $\hat{H}$
 Einteilchenbeitrag:

$$\sum_{i,j} \langle i | \hat{T} + \hat{V} | j \rangle \langle \psi | \hat{a}_i^\dagger \hat{a}_j | \psi \rangle = \sum_{i=1}^N \langle i | \hat{T} + \hat{V} | i \rangle$$

δ_{ij}

Zweiteilchenbeitrag:

$$\begin{aligned} \langle \psi | \hat{a}_i^\dagger \hat{a}_j^\dagger \hat{a}_m \hat{a}_k | \psi \rangle &= [(i,j) = (m,k)] \\ &= \langle \psi | (\delta_{im} \delta_{jk} \hat{a}_m^\dagger \hat{a}_k^\dagger + \delta_{ik} \delta_{jm} \hat{a}_k^\dagger \hat{a}_m^\dagger) \hat{a}_m \hat{a}_k | \psi \rangle \\ &= (\delta_{ik} \delta_{jm} - \delta_{im} \delta_{jk}) \theta(m,k \in 1, \dots, N) \end{aligned}$$

(1) (2)

(1) Faktor: $(i,j) = (m,k) \leftarrow \langle \psi | a^\dagger a^\dagger a a | \psi \rangle$

(2) Faktor: $\hat{a}_m \hat{a}_k | \psi \rangle \neq 0$

Gesamter Erwartungswert von $\hat{H}$:

$$\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle = \frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \int d\vec{r} |\vec{\nabla} \varphi_i(\vec{r})|^2 + \sum_{i=1}^N \int d\vec{r} V(\vec{r}) |\varphi_i(\vec{r})|^2 + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N \int d\vec{r} \int d\vec{r}' U(\vec{r}-\vec{r}') \left[\underbrace{|\varphi_i(\vec{r})|^2 |\varphi_j(\vec{r}')|^2}_{\text{H}} - \underbrace{\delta_{i,j} \varphi_i^*(\vec{r}) \varphi_j^*(\vec{r}') \varphi_i(\vec{r}') \varphi_j(\vec{r})}_{\text{F}} \right]$$

Variationsprinzip:

$$\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle \Rightarrow \min$$

$$+ \int d\vec{r} |\varphi_i(\vec{r})|^2 = 1 \quad \text{- mit Nebenbedingungen}$$

Variations-Funktional:

$$F = \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle - \sum_{i=1}^N \varepsilon_i \left(\int d\vec{r} |\varphi_i(\vec{r})|^2 - 1 \right)$$

$\uparrow$
Lagrange-Parameter

$$\rightarrow \frac{\delta F}{\delta \varphi_i^*(\vec{r})} = 0$$

$$\left[\text{Beachte: } \frac{\delta \varphi_j(\vec{r}')}{\delta \varphi_i(\vec{r})} = \delta_{ij} \delta(\vec{r}-\vec{r}') \right]$$

Hartree-Fock-Gleichung:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \vec{\nabla}^2 - \frac{Ze^2}{r} \right) \varphi_i(\vec{r}) + \sum_{j=1}^N \int d\vec{r}' \frac{e^2}{|\vec{r}-\vec{r}'|} |\varphi_j(\vec{r}')|^2 \varphi_i(\vec{r}) - \sum_{j=1}^N \delta_{i,j} \int d\vec{r}' \frac{e^2}{|\vec{r}-\vec{r}'|} \varphi_j^*(\vec{r}') \varphi_i(\vec{r}') \varphi_j(\vec{r}) = \varepsilon_i \varphi_i(\vec{r})$$

$\nwarrow$ H
 $\nwarrow$ F

Korrelationskorrekturen müssen durch andere Methoden (z.B. QMC, ED, störungstheoretisch) gefunden werden:

$$E = E_0 + E_H + E_F + E_c$$

Einteilen Hartree Fock $\uparrow$ Korrelation

Beispiel:

$E_{\text{Atom (Ry)}}$	E_{TF}	E_{HF}	E_{exact}
He	-7.7	-5.724	-5.808
Ne	-329.5	-257.1	-257.86

3.3 Hundsche Regel - das Periodensystem

Rotationssymmetrie des Atoms $\Rightarrow \epsilon_i$ mit

Quantenzahl: $|i\rangle = |n, \underbrace{l, m}_{\vec{L}}, \underbrace{\sigma}_{\vec{S}}\rangle$

Entartung:

HF-Methode + Nicht-relativistische Näherung ($SO=0$)

$$\epsilon_i = \epsilon_{n,l} \rightarrow 2 \cdot (2l+1) \text{ - Entartung}$$

Elektronenschale:

ϵ_{nl}	l	N
S-Schale	0	2
P-Schale	1	6
d-Schale	2	10
f-Schale	3	14

Es gilt näherungsweise (HF)

$$\epsilon_{1s} < \epsilon_{2s} < \epsilon_{2p} < \epsilon_{3s} < \epsilon_{3p} < \epsilon_{4s} < \epsilon_{3d} < \epsilon_{4p} < \epsilon_{5s} < \epsilon_{?} \dots$$

das Periodensystem

Element	Z	Schale - h l
H-He	1-2	1s
Li-Be	3-4	2s
B-N	5-10	2p
Na-Mg	11-12	3s
Al-Ar	13-18	3p
K-Ca	19-20	4s
Sc-Zn	21-30	3d
Ga-Kr	31-36	4p
- - - -	- - - -	- - - -

← Übergangsmetalle

Grundzustand: - für Elektronen mit teilweise gefüllten p-, d- oder f-Schalen

Beispiel: C ($1s^2 2s^2 2p^2$)

$$|p\rangle = \begin{pmatrix} |p_x\rangle \\ |p_y\rangle \\ |p_z\rangle \end{pmatrix} \otimes \begin{pmatrix} |\uparrow\rangle \\ |\downarrow\rangle \end{pmatrix}$$

$$l=1: Y_{1m}$$

$$S=\frac{1}{2}$$

$$2 \text{ Elektronen in p-Schale (6)} \Rightarrow \binom{6}{2} = \frac{6 \cdot 5}{2} = 15$$

Binomial-Koeff.

Hamilton-Operator:

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_c + \hat{H}_{so}$$

mit

$$\hat{H}_0 = \sum_i \left(\frac{\hat{p}_i^2}{2m} + V(\hat{r}_i) \right)$$

$\hat{V}$ -HF-Näherung

$$H_c = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\hat{r}_i - \hat{r}_j|} - \sum_i \left(\frac{Ze^2}{\hat{r}_i} + V(\hat{r}_i) \right)$$

Korrekturterm

$$H_{so} = \lambda \sum_i \vec{L}_i \cdot \vec{S}_i$$

relativistische Spin-Bahn-Kopplung

$$\text{mit } \lambda = \frac{1}{2m^2c^2} \frac{1}{r} \frac{dV}{dr}$$

Abschätzung: $H_0 \sim 10 \text{ eV}$, $H_c \sim 1 \text{ eV}$, $H_{so} \sim 0.01 \text{ eV}$

Addition von Drehimpulsen

$$\vec{\hat{J}} = \vec{\hat{J}}_1 + \vec{\hat{J}}_2 \quad \text{und} \quad [\vec{\hat{J}}_1, \vec{\hat{J}}_2] = 0$$

mit $\vec{\hat{J}}_1$ und $\vec{\hat{J}}_2$ - zwei allgemeine Drehimpuls-Operatoren
(z.B. $\vec{\hat{J}}_1 = \vec{L}$, $\vec{\hat{J}}_2 = \vec{S}$)

Der Gesamtdrehimpuls $\vec{J}$ - erfüllt die Kommutationsrelation:

$$[\hat{J}_\alpha, \hat{J}_\beta] = i\hbar \epsilon_{\alpha\beta\gamma} \hat{J}_\gamma \quad (\alpha, \beta, \gamma = x, y, z)$$

Zustände von $\vec{J}$ - Produktzuständen:

$$|j_1 m_1; j_2 m_2\rangle = |j_1 m_1\rangle \otimes |j_2 m_2\rangle$$

$$\text{mit: } \begin{aligned} \vec{\hat{J}}_1 |j_1 m_1\rangle &= \hbar^2 j_1(j_1+1) |j_1 m_1\rangle \\ \hat{J}_{1z} |j_1 m_1\rangle &= \hbar m_1 |j_1 m_1\rangle \end{aligned}$$

Neue Basis von $\hat{J}$:

$$|j_1 j_2; j^m\rangle = \sum_{m_1, m_2} |j_1^{m_1}; j_2^{m_2}\rangle \underbrace{\langle j_1^{m_1} j_2^{m_2} | j_1 j_2; j^m \rangle}_{\text{Clebsch-Gordon-Koeffizienten}}$$

wobei:

$$\begin{aligned}\hat{J}^2 |j_1 j_2; j^m\rangle &= \hbar^2 j(j+1) |j_1 j_2; j^m\rangle \\ \hat{J}_z |j_1 j_2; j^m\rangle &= \hbar m |j_1 j_2; j^m\rangle\end{aligned}$$

Die Zahl der Basiszustände:

$$\sum_{j=|j_1-j_2|}^{j_1+j_2} (2j+1) = (2j_1+1) \cdot (2j_2+1)$$

Dies entspricht der Zerlegung:

$$\underset{\substack{\uparrow \\ \text{Hilbertraum}}}{D_j} = D_{j_1} \otimes D_{j_2} = D_{|j_1-j_2|} \oplus D_{|j_1-j_2+1|} \oplus \dots \oplus D_{j_1+j_2}$$

Für C-Atom: $(2p^2)$

$$\vec{L} = \vec{L}_1 + \vec{L}_2: \quad L_1 = 1, \quad L_2 = 1$$

$$D_1 \otimes D_1 = D_0 \oplus D_1 \oplus D_2$$

$$\vec{S} = \vec{S}_1 + \vec{S}_2: \quad s_1 = \frac{1}{2}, \quad s_2 = \frac{1}{2}$$

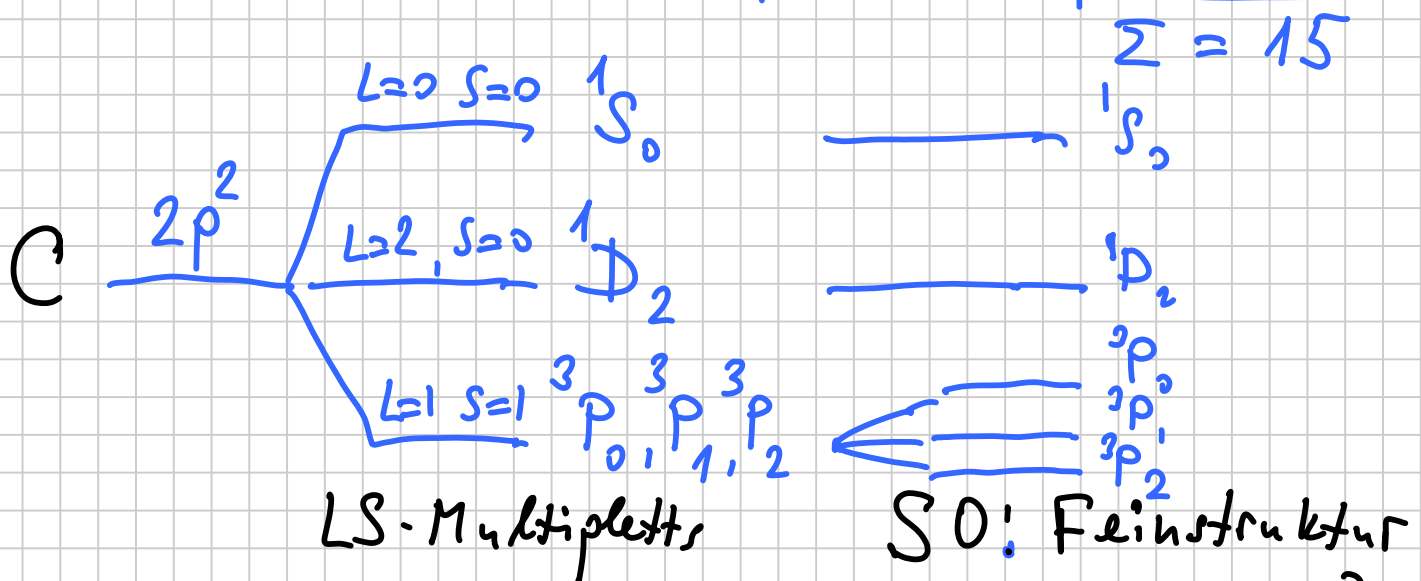
$$D_{\frac{1}{2}} \otimes D_{\frac{1}{2}} = D_0 \oplus D_1$$

$\uparrow$ Singulett $\uparrow$ Triplett

(L-S) - Multipletts: $2S+1 L_J$

die Wellenfunktion der beiden Elektronen - antisymmetrisch.

Orbital (L)	Spin (S)	J	$2S+1 L_J$	Entartung
L=2 sym.	S=0 antisym	2	$1D_2$	5
L=1 antisym.	S=1 sym.	0, 1, 2	$3P_0, 3P_1, 3P_2$	9
L=0 sym	S=0 antisym	0	$1S_0$	1



S-O: $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$ mit $\vec{L} = \sum \vec{L}_i$ und $\vec{S} = \sum \vec{S}_i$

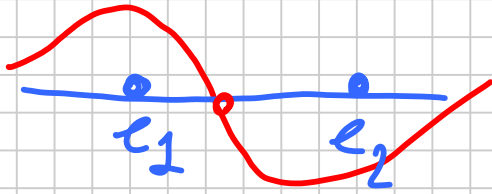
$\lambda \sum \vec{L}_i \cdot \vec{S}_i \rightarrow A \vec{L} \cdot \vec{S} = \frac{A}{2} [J(J+1) - L(L+1) - S(S+1)]$

Hundsche Regeln.

- 1) Das L-S-Multiplett mit dem größten Spin S hat die kleinste Energie
- 2) Falls mehrere L mit dem gleichen S möglich sind, hat das größte L die niedrigste Energie
- 3) Die Spin-Bahn-Kopplung ergibt folgenden Gesamt-J:
 - $J = |L - S|$ für halb und weniger als halb gefüllte Schalen
 - $J = L + S$ für mehr als halb gefüllte Schalen

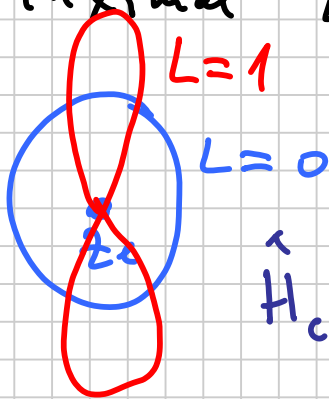
Einige Argumente für diese Regeln:

- 1) Maximal $S \Rightarrow$ vollständig symm. Spin- $\psi \Rightarrow$ Orbital ψ - antisymm.:



die Elektronen kommen nicht so nahe
 $\Rightarrow$ Coulomb WW $\rightarrow$ reduziert

- 2) Maximal $L \rightarrow$ weiter vom Kern



$\rightarrow$ Coulomb-WW $\rightarrow$ reduziert.

2. Quant.:

$$H_c = \frac{1}{2} \sum_{ijkl} U_{ijkl} c_i^\dagger c_j^\dagger c_k c_l \Rightarrow U_0 \hat{n}_1 \hat{n}_2 - U_1 \hat{S}_1 \hat{S}_2 - U_3 \vec{L}_1 \cdot \vec{L}_2 + \dots$$

$\underbrace{\langle 12 | U_c | 12 \rangle}_{\text{blue}} \quad \underbrace{\langle 12 | U_c | 21 \rangle}_{\text{red}} \quad \underbrace{\langle 12 | U_c | 134 \rangle}_{\text{blue}}$

- 3) SO:

für $h \leq \frac{2(2l+1)}{2} \rightarrow \forall \vec{S}_i \parallel$ parallel

$$\lambda \sum_i \vec{L}_i \cdot \vec{S}_i = \lambda \sum_i L_i \frac{\vec{S}}{h} = \frac{\lambda}{h} \vec{L} \cdot \vec{S}$$

$$\lambda > 0 \rightarrow J = |L - S|$$

für $h > (2l+1)$

wir addieren den Beitrag für die nicht besetzten spins und subtrahieren ihn wieder. Für gefüllte Schale $SO=0$

Loch: $-\lambda \sum_i \vec{L}_i \cdot \vec{S}_i = -\frac{\lambda}{h} \vec{L} \cdot \vec{S}$

$$-\frac{\lambda}{h} < 0 \rightarrow J = L + S$$

3.4 Moleküle und chemische Bindung

Separation der Energieskalen

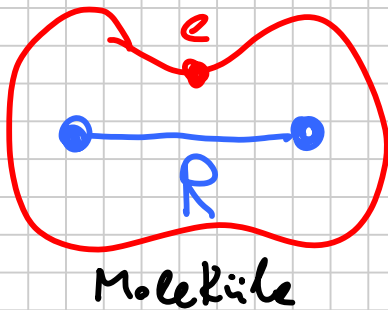


$$\frac{m}{M} \sim 10^{-3} \div 10^{-5}$$

$\Rightarrow$ Born-Oppenheimer-Näherung

Damit lässt sich die Bewegung der Elektronen und Kerne unabhängig voneinander betrachten.

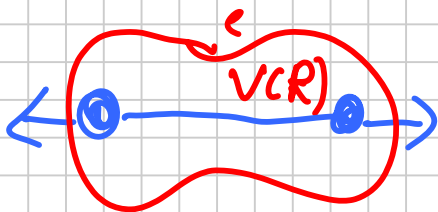
Elektronenenergie



$$E_e \sim \frac{p^2}{2m} \sim \frac{\hbar^2}{2mR^2}$$

$\uparrow$
(Unschärferelation)

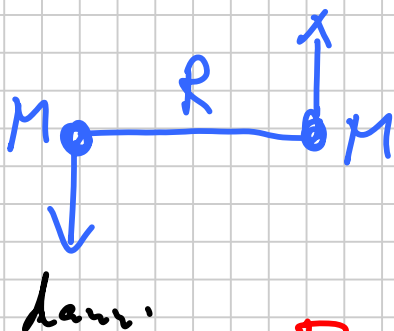
Vibrationsenergie:



$$\frac{1}{2} M \omega^2 R^2 \sim \frac{1}{2} \frac{\hbar^2}{mR^2}$$

$$E_{\text{vib.}} = \hbar \omega \sim \frac{\hbar^2}{\sqrt{Mm} R^2} = \sqrt{\frac{m}{M}} E_e$$

Rotationsenergie:

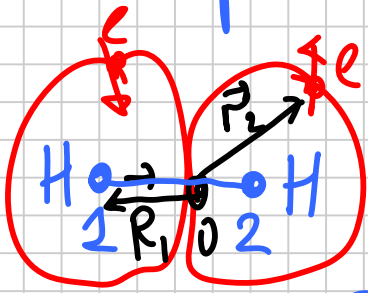


Trägheitsmoment $I = MR^2$

$$E_{\text{rot.}} = \frac{\hbar^2 \ell(\ell+1)}{2I} \sim \frac{\hbar^2}{MR^2} = \frac{m}{M} E_e$$

$$E_e \gg E_{\text{vib.}} \gg E_{\text{rot.}}$$

Beispiel:



H_2 - Molekül

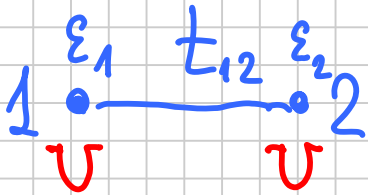
$$\hat{H} = - \sum_{i=1}^2 \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \sum_{i,j=1}^2 \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_j|} + \frac{e^2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|}$$

Kin $\rightarrow$ 1-e $\leftarrow$ e-ion $\rightarrow$ 2-e $\leftarrow$ e

2. Quantisierung: $\hat{\Psi}^\dagger(\vec{r}) = \sum_i \varphi_i(\vec{r}) \hat{c}_i^\dagger$

$$\hat{H} = \sum_{ij\sigma} t_{ij} \hat{c}_{i\sigma}^\dagger \hat{c}_{j\sigma} + \frac{1}{2} \sum_{ijkm} U_{ijkm} \hat{c}_{i\sigma}^\dagger \hat{c}_{j\sigma'}^\dagger \hat{c}_{m\sigma'} \hat{c}_{k\sigma}$$

(Kin + e-ion) (e-e)



Näherung

$$U_{ijklm} = \begin{cases} U, & i=j=k=m \\ 0, & \text{sonst} \end{cases}$$

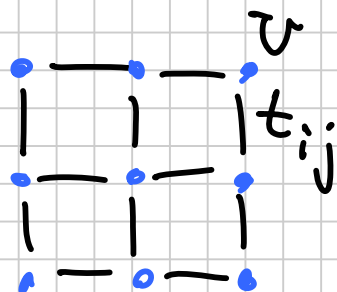
der Hüpfterm: $t_{ij} = \begin{cases} -t, & i \neq j \\ \epsilon_0, & i = j \end{cases}$ ($\epsilon_1 = \epsilon_2 \equiv \epsilon_0$)

$$\frac{1}{2} \sum_{\sigma\sigma'} U \hat{c}_{i\sigma}^\dagger \hat{c}_{i\sigma'}^\dagger \hat{c}_{i\sigma'} \hat{c}_{i\sigma} = \frac{1}{2} \sum_{\sigma \neq \sigma'} U \hat{n}_{i\sigma} \hat{n}_{i\sigma'} = U \hat{n}_{i\uparrow} \hat{n}_{i\downarrow}$$

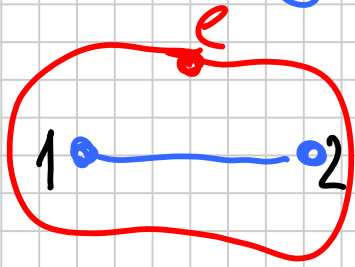
$\sigma\sigma' \rightarrow (\sigma \neq \sigma')$

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_U = \sum_{\langle ij \rangle} t_{ij} \hat{c}_{i\sigma}^\dagger \hat{c}_{j\sigma} + U \sum_i \hat{n}_{i\uparrow} \hat{n}_{i\downarrow}$$

(das Hubbard-Modell $\Rightarrow$ Gitter)



Lösung für 1 Elektron (H_2^+ -Molekül)



1-Elektron-Basis:

$$|i\sigma\rangle = \hat{c}_{i\sigma}^+ |0\rangle$$

$$\hat{H}_{ij}^{\sigma\sigma'} = \langle i\sigma | \hat{H}_0 + \hat{H}_v | j\sigma \rangle = H_{ij}^0 \delta_{\sigma\sigma'}$$

$\downarrow \delta_{\sigma\sigma'}$ $\parallel 0$
 $c^\dagger c^\dagger c c c^\dagger_{j\sigma} |0\rangle \rightarrow 0!$

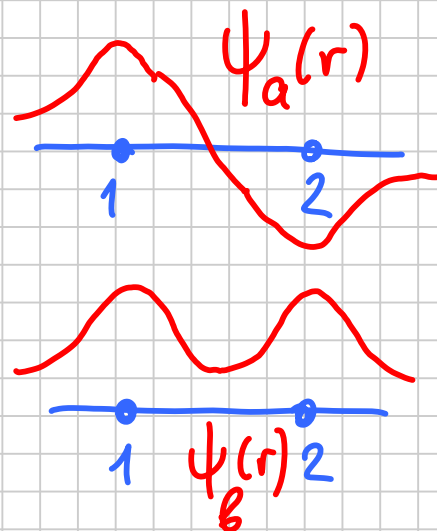
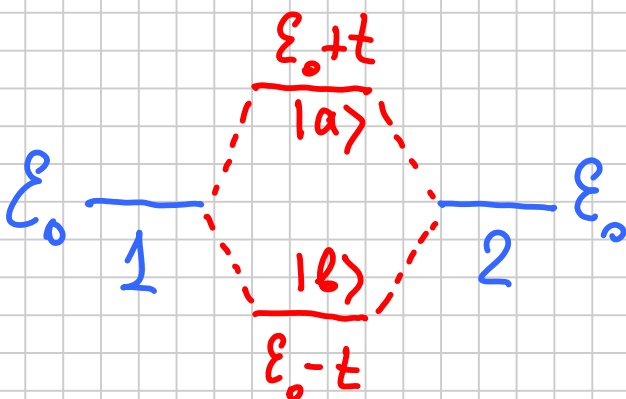
$$H_{ij}^0 = \begin{pmatrix} \varepsilon_0 & -t \\ -t & \varepsilon_0 \end{pmatrix}$$

ED:

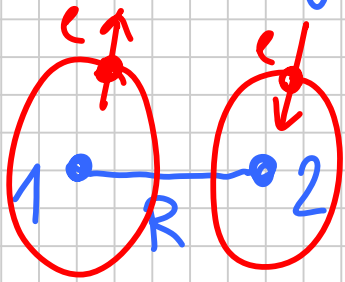
$$\hat{H} |n\rangle = E_n |n\rangle$$

$$E_{1,2} = \varepsilon_0 \pm t$$

$$|n\rangle \begin{cases} |b\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (\hat{c}_{1\sigma}^+ + \hat{c}_{2\sigma}^+) |0\rangle \\ |a\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (\hat{c}_{1\sigma}^+ - \hat{c}_{2\sigma}^+) |0\rangle \end{cases}$$



Lösung für 2 Elektronen (H_2 -Molekül)



2 Elektronen in 4 Zuständen $c_{i\sigma}^\dagger |0\rangle$

Binomialkoeff. $\binom{4}{2} = \frac{4 \cdot 3}{2} = 6$

$\begin{cases} i=1,2 \\ \sigma=\uparrow, \downarrow \end{cases}$

6 Zustände:

N	$c_{i\sigma}^\dagger c_{j\sigma}^\dagger 0\rangle$	$ n_{1\uparrow} n_{2\uparrow} n_{1\downarrow} n_{2\downarrow}\rangle$	$\langle S_z \rangle$
I	$c_{1\uparrow}^\dagger c_{2\uparrow}^\dagger 0\rangle$	$ 1 \ 1 \ 0 \ 0\rangle$	$\frac{1}{2}$
II	$c_{1\downarrow}^\dagger c_{2\downarrow}^\dagger 0\rangle$	$ 0 \ 0 \ 1 \ 1\rangle$	$-\frac{1}{2}$
1	$c_{1\uparrow}^\dagger c_{2\downarrow}^\dagger 0\rangle$	$ 1 \ 0 \ 0 \ 1\rangle$	0
2	$c_{1\uparrow}^\dagger c_{1\downarrow}^\dagger 0\rangle$	$ 1 \ 0 \ 1 \ 0\rangle$	0
3	$c_{2\uparrow}^\dagger c_{2\downarrow}^\dagger 0\rangle$	$ 0 \ 1 \ 0 \ 1\rangle$	0
4	$c_{1\downarrow}^\dagger c_{2\uparrow}^\dagger 0\rangle$	$ 0 \ 1 \ 1 \ 0\rangle$	0

$$\hat{S}_z = \frac{\hbar}{2} \sum_{i=1}^2 (\hat{c}_{i\uparrow}^\dagger \hat{c}_{i\uparrow} - \hat{c}_{i\downarrow}^\dagger \hat{c}_{i\downarrow})$$

$$[\hat{H}, \hat{S}_z] = 0$$

Für $S=0$

$$H_{ij}^{S=0} = \begin{pmatrix} 2\varepsilon_0 & -t & -t & 0 \\ -t & 2\varepsilon_0 + U & 0 & t \\ -t & 0 & 2\varepsilon_0 + U & t \\ 0 & t & t & 2\varepsilon_0 \end{pmatrix} \begin{matrix} 1 \\ 2 \\ 3 \\ 4 \end{matrix}$$

z.B.: $H_{12} = \langle 0 | c_{2\downarrow} c_{1\uparrow} \hat{H} c_{1\uparrow}^\dagger c_{1\downarrow}^\dagger | 0 \rangle =$

$= \langle 0 | c_{2\downarrow} c_{1\uparrow} (-t c_{2\downarrow}^\dagger c_{1\downarrow}) c_{1\uparrow}^\dagger c_{1\downarrow}^\dagger | 0 \rangle =$

$= -t \langle 0 | c_{2\downarrow} c_{2\downarrow}^\dagger c_{1\uparrow} c_{1\uparrow}^\dagger c_{1\downarrow} c_{1\downarrow}^\dagger | 0 \rangle =$

$= -t \langle 0 | (1 - c_{2\downarrow}^\dagger c_{2\downarrow}) (1 - c_{1\uparrow}^\dagger c_{1\uparrow}) (1 - c_{1\downarrow}^\dagger c_{1\downarrow}) | 0 \rangle = -t$

Eigenwerte:

$$E_1 = 2\varepsilon_0$$

$$E_2 = 2\varepsilon_0 + U$$

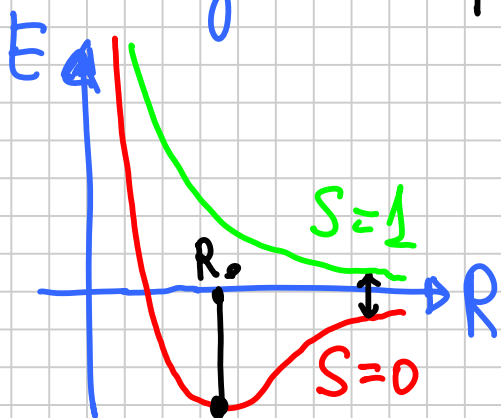
$$E_{3,4} = 2\varepsilon_0 + \frac{1}{2} (U \pm \sqrt{U^2 + 16t^2})$$

Für $U \gg t$: $E_3 \approx 2\varepsilon_0 + \frac{4t^2}{U} + U$

$E_4 \approx 2\varepsilon_0 - \frac{4t^2}{U}$

Singulett:

$$|S=0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (c_{1\uparrow}^\dagger c_{2\downarrow}^\dagger - c_{1\downarrow}^\dagger c_{2\uparrow}^\dagger) | 0 \rangle$$



Für $R \gg R_0$: Heisenberg Modell

$$\hat{H}_{ex} = J \vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2$$

$$\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 |S\rangle = \begin{cases} -3/4 & S=0 \\ 1/4 & S=1 \end{cases}$$

$$\Delta E = E_{S=1} - E_{S=0} = J \left(\frac{1}{4} - \left(-\frac{3}{4}\right) \right) = J \approx \frac{4t^2}{U}$$

