

Nachweis

$$\begin{aligned} \underline{A}(\underline{r}, t) &= A_0 \cos(\underline{k} \cdot \underline{r} - \omega t) \\ &= \frac{1}{2} A_0 \left(e^{i\underline{k} \cdot \underline{r}} e^{-i\omega t} + e^{-i\underline{k} \cdot \underline{r}} e^{i\omega t} \right) \end{aligned}$$

$$\text{Dipolnäherung: } e^{\pm i\underline{k} \cdot \underline{r}} \approx 1$$

Wichtig in den Matrixelemente bei der Störungstheorie:

Beachte, im Rahmen der zeitlichen Störungstheorie wird die elektromagnet. Welle (noch) nicht „quantisiert“ (hierzu: QM II)

trotzdem bildet \underline{A} eine Teil des Störpotentials

$$\hookrightarrow e^{i\underline{k} \cdot \underline{r}} A_0 \hat{p}$$

Zurück zum Variationsverfahren

↳ für Probleme, bei denen es keine kleine Störung gibt

Ausgangspunkt Extremalprinzip:

$$\frac{\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} = \langle \hat{H} \rangle_{\psi} \geq E_0$$

Erwartungswert von \hat{H}
in einem beliebigen Zustand
 $|\psi\rangle$

$\Rightarrow \langle \hat{H} \rangle_{\psi}$ bildet obere Schranke für die Grundzustandsenergie

Anwendung im Rahmen des Ritz'schen Verfahrens

\Rightarrow Abschätzung der Grundzustandsenergie E_0 und des zugehörigen Grundzustands in einem System mit Hamiltonian H_0

i) Wähle Testzustand

$$|\psi\rangle = f(\underbrace{|m_1\rangle, |m_2\rangle, \dots, |m_M\rangle}_{\text{fest vorgegebene Zustände. Dreie sollen so sein, dass man damit } \langle H \rangle_\psi \text{ ausrechnen kann}}, \underbrace{\alpha_1, \dots, \alpha_M}_{\text{Variationsparameter}})$$

ii) Berechne $\langle H \rangle_\psi = g(\alpha_1, \dots, \alpha_M)$

iii) Variiere die Parameter $\alpha_1, \dots, \alpha_M$ so, dass $\langle H \rangle_\psi$ minimal wird

$$\Leftrightarrow \text{Löse das Gleichungssystem } \frac{\partial \langle H \rangle_\psi}{\partial \alpha_i} \stackrel{!}{=} 0, \quad i=1, \dots, M$$

\Rightarrow optimaler Parametersatz $\alpha_1^*, \dots, \alpha_M^*$

iv) $|\psi\rangle^* = f(|m_1\rangle, \dots, |m_M\rangle, \alpha_1^*, \dots, \alpha_M^*)$

ist die Näherung für den Grundzustand $|\psi_0\rangle$

$$\text{und } \langle H \rangle_{\psi^*} = g(\alpha_1^*, \dots, \alpha_M^*) \geq E_0$$

$\Rightarrow \langle H \rangle_{\psi^*}$ ist die bestmögliche Näherung für die Grundzustandsenergie!

Bemerkung:

Die Näherung für die Grundzustandsenergie E_0 ist i.A. besser als die für $|\psi_0\rangle$

Grund: Sei $|\psi^*\rangle = |\psi_0\rangle + \lambda |\psi\rangle$
echter Grundzustand Korrekturen
kleiner Parameter

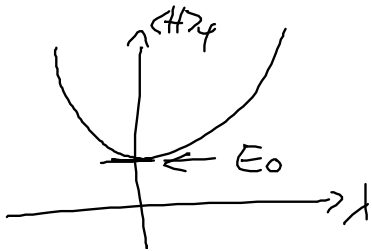
λ spielt hier die Rolle eines Variationsparameters, $|\psi\rangle$ spielt die Rolle eines $|\psi_0\rangle$

$$\text{und } \frac{\partial}{\partial \lambda} \langle \hat{H} \rangle_{\psi} = 0$$

Für kleine λ : $\langle \hat{H} \rangle_{\psi} = E_0 + \lambda^2 A + o(\lambda^3)$
Korrekturen

es gibt keinen linearen Term in λ !!

denn nach Voraussetzung ist $\langle \hat{H} \rangle_{\psi}$ bei E_0 ein Minimum!!



\Rightarrow Der Fehler $\langle \hat{H} \rangle_{\psi} - E_0$ ist mind. $o(\lambda^2)$ und damit kleiner als der Fehler im Zustand $|\psi^*\rangle - |\psi_0\rangle$

Anwendung: z.B. Grundzustandsenergie von Helium (2-Elektronensystem)

VII. 5.2. Hartree-Gleichungen

\Rightarrow Abschätzung der Grundzustandsenergie eines Vielteilchensystems aus $N > 2$ Elektronen durch Variationsverfahren

Ausgangspunkt:

$$\hat{H}_N = \sum_{i=1}^N \left(\frac{p_i^2}{2m} + V_i(\underline{r}_i) \right) + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i} \frac{e_0^2}{4\pi\epsilon_0 |\underline{r}_i - \underline{r}_j|}$$

Einheitsbeitrag
 kinetische Energie des i -ten Elektrons
 "externes" Potential, das auf Elektron i wirkt (z.B. Kernpotential, Gitterpotential im Festkörper)

Zweiteilchenbeitrag
 Coulomb-Wechselwirkung
 repulsiv (abstoßend)

Problem ist nicht exakt lösbar !!

Konstruktion des Testzustands (Ortsdarstellung)

Vielteilchen-Wellenfunktion (Ansatz)

$$\varphi(\underline{r}_1, \underline{r}_2, \dots, \underline{r}_N) = \varphi_1(\underline{r}_1) \varphi_2(\underline{r}_2) \dots \varphi_N(\underline{r}_N)$$

Produkt von Einteilchenwellenfunktion

Beachte: φ ist sicher nicht Eigenzustand von \hat{H}_N ,
 weil \hat{H}_N Zweiteilchenkopplung enthält
 \Rightarrow ~~die~~ richtige Wellenfunktion wird nicht faktorisiert!

Normierung: $\int d\underline{r}_i \varphi_i^*(\underline{r}_i) \varphi_i(\underline{r}_i) = 1$

$$\begin{aligned} \Rightarrow \int d\underline{r}_1 \int d\underline{r}_2 \dots \int d\underline{r}_N \varphi_{1, \dots, N}^* \varphi_{1, \dots, N} &= \int d\underline{r}_1 \varphi_1^*(\underline{r}_1) \varphi_1(\underline{r}_1) \dots \int d\underline{r}_N \varphi_N^*(\underline{r}_N) \varphi_N(\underline{r}_N) = 1 \end{aligned}$$

Frage: Wie sieht die optimale Produkt-Wellenfunktion aus?

Bilde dazu

$$\langle \hat{H}_N \rangle_\varphi = \int d\underline{r}_1 \dots \int d\underline{r}_N \varphi^*(\dots) \hat{H}_N \varphi(\dots)$$

$$= \sum_{i=1}^N \int d\underline{r}_i \varphi_i^*(\underline{r}_i) \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i + V_i(\underline{r}_i) \right) \varphi_i(\underline{r}_i)$$

Einsatz
von \hat{H}_N
und φ

$$+ \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i} \int d\underline{r}_i \int d\underline{r}_j \varphi_i^*(\underline{r}_i) \varphi_j^*(\underline{r}_j) \frac{e_0}{4\pi \epsilon_0 |\underline{r}_i - \underline{r}_j|} \varphi_i(\underline{r}_i) \varphi_j(\underline{r}_j)$$

Variation:

- $\varphi_i(\underline{r}_i)$ sind komplexe Funktionen mit Real- und Imaginärteil
- Man könnte getrennt nach Real- und Imaginärteil variieren
- Alternativ: Man variiert nach φ_i^* oder φ_i

Hier: Variiere nach $\varphi_i^*(\underline{r}_i)$, dabei ist aber zu beachten, dass die Normierungsbedingung erfüllt bleibt!

$$\int d\underline{r}_i \varphi_i^*(\underline{r}_i) \varphi_i(\underline{r}_i) \stackrel{!}{=} 1 \quad \forall i=1, \dots, N$$

Benutze dazu Lagrange'sche Multiplikatoren

$$\Rightarrow \delta \left(\langle \hat{H}_N \rangle_\varphi - \sum_{i=1}^N \lambda_i \left(\int d\underline{r}_i \varphi_i^*(\underline{r}_i) \varphi_i(\underline{r}_i) - 1 \right) \right) \stackrel{!}{=} 0$$

Ausführung der Variation

$$\delta \int d\underline{r}_i \psi_i^*(\underline{r}_i) \psi_i(\underline{r}_i) = \int d\underline{r}_i \delta \psi_i^*(\underline{r}_i) \psi_i(\underline{r}_i)$$

$$\delta \left(\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i} \int d\underline{r}_i \int d\underline{r}_j \psi_i^*(\underline{r}_i) \psi_j^*(\underline{r}_j) \dots \dots \right)$$

$$\begin{aligned} &\stackrel{\text{Produktregel}}{\rightarrow} \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} \left(\int d\underline{r}_i \int d\underline{r}_j \delta \psi_i^*(\underline{r}_i) \psi_j^*(\underline{r}_j) \dots \dots \right. \\ &\quad \left. + \int d\underline{r}_i \int d\underline{r}_j \psi_i^*(\underline{r}_i) \delta \psi_j^*(\underline{r}_j) \dots \dots \right) \end{aligned}$$

$$= \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i} \int d\underline{r}_i \int d\underline{r}_j \delta \psi_i^*(\underline{r}_i) \psi_j^*(\underline{r}_j) \dots \dots$$

Aus (*)

$$\sum_{i=1}^N \int d\underline{r}_i \delta \psi_i^*(\underline{r}_i) \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i + V(\underline{r}_i) \right) \psi_i(\underline{r}_i)$$

$$+ \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i} \int d\underline{r}_i \int d\underline{r}_j \delta \psi_i^*(\underline{r}_i) \psi_j^*(\underline{r}_j) \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\underline{r}_i - \underline{r}_j|} \psi_i(\underline{r}_i) \psi_j(\underline{r}_j)$$

$$- \sum_{i=1}^N \lambda_i \int d\underline{r}_i \delta \psi_i^*(\underline{r}_i) \psi_i(\underline{r}_i) \stackrel{!}{=} 0$$

Zusammenfassend

$$\sum_{i=1}^N \int d\underline{r}_i \delta \psi_i^*(\underline{r}_i) \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i + V_i(\underline{r}_i) + \sum_{j \neq i} \int d\underline{r}_j \psi_j^*(\underline{r}_j) \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\underline{r}_i - \underline{r}_j|} \psi_j(\underline{r}_j) \right]$$

(**)

$$- \lambda \int \psi_i(\underline{r}_i) \stackrel{!}{=} 0$$

Das soll für beliebige Variation $\delta \psi_i^*(\underline{r}_i)$ gelten!

Dann ergibt sich aus (**)

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i + V_i(\underline{r}_i) + \sum_{j \neq i} \int d\underline{r}_j \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\underline{r}_i - \underline{r}_j|} \psi_j^*(\underline{r}_j) \psi_j(\underline{r}_j) - \lambda_i \right) \psi_i(\underline{r}_i) \stackrel{!}{=} 0$$

Definiere:

$$V_{i,\text{eff}}(\underline{r}_i) = \sum_{j \neq i} \int d\underline{r}_j \frac{|\psi_j(\underline{r}_j)|^2 e^2}{4\pi\epsilon_0 |\underline{r}_i - \underline{r}_j|}$$

effektives Potential,
es entsteht durch die
Coulomb-Wechselwirkung
mit den anderen Teilchen
 $j \neq i$

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i + V_i(\underline{r}_i) + V_{i,\text{eff}}(\underline{r}_i) \right) \psi_i(\underline{r}_i) \stackrel{!}{=} \lambda_i \psi_i(\underline{r}_i)$$

$i = 1, \dots, N$

Hartree-Gleichungen:

effektive Einpartiklergleichungen für die N Teilchen $i=1, \dots, N$!
die λ_i spielen die Rolle der Energieeigenwerte

Die Hartree-Gleichungen legen die optimalen Einpartikler-Wellenfunktionen fest!!

Bedeutung: implizite Gleichungen, da die Wellenfunktion auch in $V_{i,\text{eff}}$ auftaucht!!

$\Rightarrow \psi_i$ müssen "selbstkonsistent" berechnet werden

\Rightarrow Computer

Aber

Elektronen sind Fermionen \Rightarrow Pauli-Prinzip

\Rightarrow Totalwellenfunktion ist antisymmetrisiertes Produkt !!

\Rightarrow Hartree-Fock-Gleichung (mit Austausch-
Wechselwirkung)

\Rightarrow QM II