

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

$$|\psi\rangle = f(\underbrace{|m_1\rangle, |m_2\rangle, \dots, |m_M\rangle}_{\text{fest vorgegebene Zustände. Dreie}} , \underbrace{\alpha_1, \dots, \alpha_M}_{\text{Variationsparameter}})$$

Sollen so sein,  
dass man damit  $\langle H \rangle_\psi$   
ausrechnen kann

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  $|\psi^*\rangle = |\psi_0\rangle + \lambda |\psi\rangle$   
exakter Grundzustand  
Korrekturterm  
Kleiner Parameter

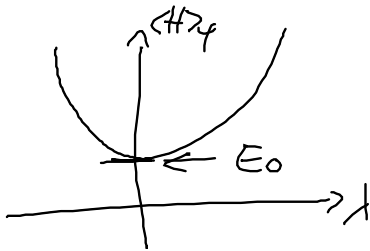
$\lambda$  spielt hier die Rolle eines Variationsparameters,  $|\psi\rangle$  spielt die Rolle eines  $|\psi_0\rangle$

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

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

es gibt keinen linearen Term in  $\lambda$ !!

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

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

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

Frage: Wie sieht die optimale Produkt-Wellenfunktion aus?

Bilde dazu

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

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

Einsatz  
von  $\hat{H}_N$   
und  $\varphi$

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

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  $\varphi_i^*$  oder  $\varphi_i$

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

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

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 (\*\*)

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i + V_i(\underline{r}_i) + \sum_{j \neq i} \int d\underline{r}_j \frac{e_0^2}{4\pi\epsilon_0 |\underline{r}_i - \underline{r}_j|} \psi_j^*(\underline{r}_j) \psi_j(\underline{r}_j) - \lambda_i \right) \psi_i(\underline{r}_i) \stackrel{!}{=} 0$$

Definiere:

$$V_{i,\text{eff}}(\underline{r}_i) = \sum_{j \neq i} \int d\underline{r}_j \frac{|\psi_j(\underline{r}_j)|^2 e_0^2}{4\pi\epsilon_0 |\underline{r}_i - \underline{r}_j|}$$

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  $\lambda_i$  spielen die Rolle der Energieeigenwerte

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

Beacht: 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