

English Summary:

5.3 Time-independent perturbation theory  $\hat{H} = \hat{H}^0 + \varepsilon \hat{V}$

without degeneracy:  $E_k^{(1)} = \langle k | \hat{V} | k \rangle$

$$|\psi_k^{(1)}\rangle = \sum_{n \neq k} |n\rangle \frac{\langle n | \hat{V} | k \rangle}{E_k^{(0)} - E_n^{(0)}}$$

with degeneracy:  $\hat{H}^0 |n, \alpha\rangle = E_n^{(0)} |n, \alpha\rangle \quad \alpha=1, 2, \dots, s$

secular determinant:  $\det(V - E_k^{(1)} \mathbb{1}) = 0 \Rightarrow E_k^{(1)}$

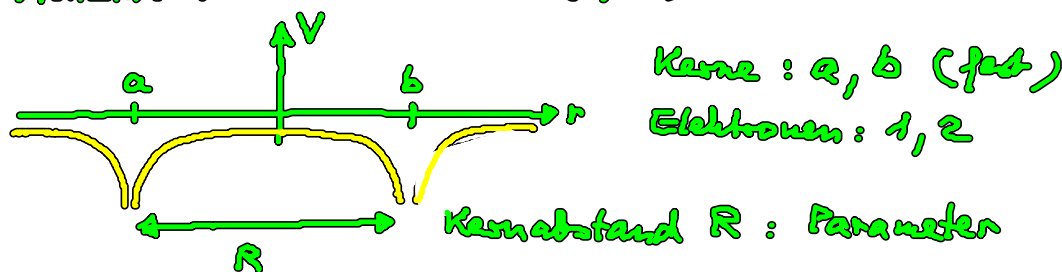
application: Stark effect in H-atom:  $\hat{H}' = -e \underline{E} \cdot \underline{r}$   
 $\Rightarrow$  linear Stark effect (energy level splitting)

## 5.6 Kovalente chem. Bindung des $H_2$ -Moleküls

Anwendung der entarteten Störungsrechnung  
auf 2-Teilchen-Problem (Heitler u. London, 1927)

Aktuelle Anwendung: 2 gekoppelte Quantenpunkte  
(„Quantenpunkt-molekül“)

Potenzial der Atomkerne (fest):



Ungestörtes System (ohne Spin)

2 nicht wechselwirkende H-Atome:

$$\hat{H}_{a1} |a\rangle_1 = E_a |a\rangle_1 \quad \text{El. 1 am Kern a}$$

$$\hat{H}_{b2} |b\rangle_2 = E_b |b\rangle_2 \quad \text{El. 2 am Kern b}$$

mit  $\hat{H}_{a1} = \frac{p_a^2}{2m} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{a1}}$   $r_{a1} = |r_1 - R_a|$

$\hat{H}_{b2} = \frac{p_b^2}{2m} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{b2}}$   $r_{b2} = |r_2 - R_b|$

Eigenzustände  $\left\{ \begin{array}{l} \text{von } \hat{H}_\alpha^0 = \hat{H}_{a1} + \hat{H}_{b2} \\ \text{des } \hat{H}_\beta^0 = \hat{H}_{a2} + \hat{H}_{b1} \end{array} \right\}$  zu  $E^{(0)} = E_a + E_b$  :

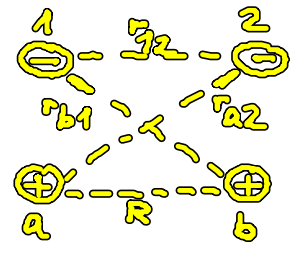
$|\Psi_\alpha\rangle = |a\rangle_1 |b\rangle_2$   
 $|\Psi_\beta\rangle = |b\rangle_1 |a\rangle_2$  } Austauschertartung  
 der Energie  $E^{(0)}$

$\hat{H}_\alpha^0 |\Psi_\alpha\rangle = E^{(0)} |\Psi_\alpha\rangle$   
 $\hat{H}_\beta^0 |\Psi_\beta\rangle = E^{(0)} |\Psi_\beta\rangle$

2-fache Entartung

Störung

$\hat{H}'_\alpha = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left( \frac{1}{r_{a2}} + \frac{1}{r_{b1}} - \frac{1}{r_{a1}} - \frac{1}{r_{b2}} \right)$



Ham.op.  $\hat{H}_\alpha = \hat{H}_\alpha^0 + \hat{H}'_\alpha$

Störungrechn. 1. Ordnung:  $E \approx E^{(0)} + E^{(1)}$

$|\Psi\rangle \approx |\Psi^{(0)}\rangle + |\Psi^{(1)}\rangle$

mit  $|\Psi^{(0)}\rangle = c_\alpha |a\rangle_1 |b\rangle_2 + c_\beta |b\rangle_1 |a\rangle_2$

Bem.: Da sich |a> und |b> auf verschiedene Kerne beziehen, sind  $|\Psi_\alpha\rangle$  und  $|\Psi_\beta\rangle$  nicht orthogonal (nur für  $R \rightarrow \infty$  orthogonal):

$\langle \Psi_\alpha | \Psi_\beta \rangle = \langle a | b \rangle_1 \langle b | a \rangle_2 = TT^* \neq 0$

mit dem Überlapp-Integral

$T := \langle a | b \rangle_1 = \int \psi_a^*(r_1) \psi_b(r_1) d^3r_1$   
 $= \int d^3r_1 R_{n_1 l_1}^*(r_{a1}) Y_{l_1 m_1}^*(\alpha_1, \varphi_1) R_{n_2 l_2}(r_{b1}) Y_{l_2 m_2}(\alpha_2, \varphi_2)$

Daher erhält man aus der Störungsentwicklung

$$(\hat{H}_\alpha^{(0)} - E^{(0)}) |\Psi^{(1)}\rangle = (E^{(1)} - \hat{H}^{(1)}) (c_\alpha |\Phi_\alpha\rangle + c_\beta |\Phi_\beta\rangle)$$

durch Skalarmult. mit  $\langle \Phi_{\alpha,\beta} |$  die Säkulargl.

$$0 = (H_{\alpha\alpha}^{(1)} - E^{(1)}) c_\alpha + (H_{\alpha\beta}^{(1)} - E^{(1)} |T|^2) c_\beta$$

$$0 = (H_{\beta\alpha}^{(1)} - E^{(1)} |T|^2) c_\alpha + (H_{\beta\beta}^{(1)} - E^{(1)}) c_\beta$$

$$\text{mit } H_{\alpha\alpha}^{(1)} = \langle \Phi_\alpha | \hat{H}^{(1)} | \Phi_\alpha \rangle = \langle a | \langle b | \hat{H}^{(1)} | b \rangle | a \rangle$$

$$= \int d^3r_1 \int d^3r_2 |\psi_a(r_1)|^2 |\psi_b(r_2)|^2 \hat{H}^{(1)}$$

$$= H_{\beta\beta}^{(1)} \quad (1 \leftrightarrow 2)$$

$$=: D \quad \text{„direkte Coulombenergie“ (Hartree)}$$

(klas. Energie einer Ladungsverteilung)

$$\text{und } H_{\alpha\beta}^{(1)} = \langle \Phi_\alpha | \hat{H}^{(1)} | \Phi_\beta \rangle = \langle a | \langle b | \hat{H}^{(1)} | a \rangle | b \rangle$$

$$= \int d^3r_1 \int d^3r_2 \psi_a^*(r_1) \psi_b(r_1) \psi_b^*(r_2) \psi_a(r_2) \hat{H}^{(1)}$$

$$= H_{\beta\alpha}^{(1)}$$

$$=: A \quad \text{„Austauschenergie“ (Fock)}$$

(nichtklas.)

Säkulardeterminante:

$$0 = \begin{vmatrix} D - E^{(1)} & A - E^{(1)} |T|^2 \\ A - E^{(1)} |T|^2 & D - E^{(1)} \end{vmatrix}$$

$$= (D - E^{(1)})^2 - (A - E^{(1)} |T|^2)^2$$

$$= [(D - E^{(1)}) - (A - E^{(1)} |T|^2)] [(D - E^{(1)}) + (A - E^{(1)} |T|^2)]$$

$$\Rightarrow \boxed{E^{(1)} = \frac{D \pm A}{1 \pm |T|^2}}$$

Energieaufspaltung

Aufhebung der Austauschentartung

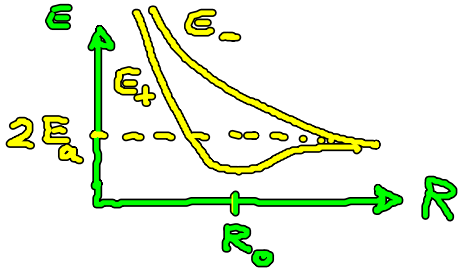
Gesamtenergie  $E_{\pm} \approx E^{(0)} + E^{(1)} = E_a + E_b + \frac{D \pm A}{1 \pm |T|^2}$

Eigenzustand  $\Psi_{\pm}^{(0)} = \frac{1}{\sqrt{2(1 \pm |T|^2)}} (\underbrace{|a\rangle_1 |b\rangle_2}_{\Psi_{\pm}} \pm \underbrace{|a\rangle_2 |b\rangle_1}_{\Psi_{\mp}})$  symm. / antisymm.

(Lösung des lin. hom. Gl. systems für  $c_{\alpha}, c_{\beta}$ )

$E_{\pm}$  hängt parametrisch vom Kernabstand  $R$  ab:

Wähle  $|a\rangle, |b\rangle$  als Grundzustand der H-Atome



$E_-(R)$ : Abstoßung

$E_+(R)$ : Energie-Minimum

⇒ homöopolare Bindung  
(kovalente)

„Austauschbindung“

(nur quantenmechanisch zu verstehen)

Berücksichtigung des Spins:

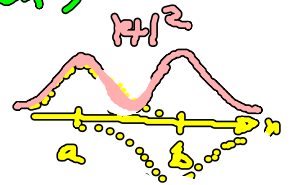
Der gesamte 2-Elektronen-Zustand  $|\Psi\rangle = |\text{Orb}\rangle |\text{Spin}\rangle$  muss antisymm. sein bei Permutation von Spin und Bahn (Fermionen!)

2 Möglichkeiten:

(i) Spin-Anteil symm. →  $S = s_1 + s_2 = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} = 1$  ↑↑

$m_s = 0, \pm 1$  (Triplet)

Bahn-Anteil antisymm. →  $\Psi_{-}^{(0)}, E_-$   
(keine Bindung)

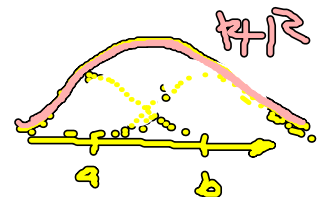


(ii) Spin-Anteil antisymm. →  $S = s_1 - s_2 = \frac{1}{2} - \frac{1}{2} = 0$  ↑↓

$m_s = 0$  (Singulett)

Bahn-Anteil symm. →  $\Psi_{+}^{(0)}, E_+$   
(Bindung)

erhöhte Elektronenverweilwahrsch. zwischen den Kernen!



## 5.7 Variationsverfahren

W. Ritz

nützlich, wenn nicht  $\hat{A} = \hat{A}^0 + \varepsilon \hat{V}$  zerlegbar ist.

Zeitunabh. Schrödingergl.

$$\hat{A}|\varphi_n\rangle = E_n|\varphi_n\rangle$$

Eigenwerte

$$E_0 \leq E_1 \leq E_2 \leq \dots$$

$$\langle \varphi_n | \varphi_k \rangle = \delta_{nk}$$

vollständiges DNS

Dann gilt für beliebigen Zustand  $|\varphi\rangle$  (i.o. kein Eigenzustand)

$$\langle \varphi | \hat{H} | \varphi \rangle = \sum_n \langle \varphi | \hat{H} | \varphi_n \rangle \langle \varphi_n | \varphi \rangle$$

$$= \sum_n E_n \langle \varphi | \varphi_n \rangle \langle \varphi_n | \varphi \rangle$$

$$\geq E_0 \sum_n \langle \varphi | \varphi_n \rangle \langle \varphi_n | \varphi \rangle$$

$$= E_0 \langle \varphi | \varphi \rangle$$

Also  $E_0 \leq \frac{\langle \varphi | \hat{H} | \varphi \rangle}{\langle \varphi | \varphi \rangle}$  Extremal-Prinzip

Näherung für Grundzustand

(i) Mache geeigneten Ansatz für Testfkt.  $|\varphi\rangle$  mit Parametern, z.B.  $\varphi(\alpha, \beta, \dots)$ ,  
Symm., Asymptotik einbauen

(ii) Variiere Parameter, bis  $\bar{E} := \frac{\langle \varphi | \hat{H} | \varphi \rangle}{\langle \varphi | \varphi \rangle}$   
wird:

$$\frac{\partial \bar{E}}{\partial \alpha} = \frac{\partial \bar{E}}{\partial \beta} = \dots = 0$$

$$\Rightarrow \alpha, \beta, \dots$$

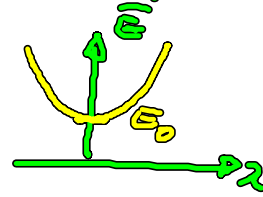
=> Näherung für  $E_0 \approx \bar{E}(\alpha_0, \beta_0, \dots)$

und  $\psi_0 \approx \psi(\alpha_0, \beta_0, \dots)$

Bem.: Die Annäherung an  $E_0$  ist besser als an  $\psi_0$  im folgenden Sinn:

Sei  $\psi = \psi_0 + \lambda \varphi$  mit  $\lambda \rightarrow 0$  für exakte Lös.  
Näh. exakt

Dann  $\bar{E} = E_0 + \lambda^2 A + \dots$   
Näh. exakt



Näherung für angeregte Zustände

$E_0, \psi_0$  sei (näherungsweise) bekannt.

=> Testfkt.  $\psi$  mit  $\langle \psi | \psi_0 \rangle = 0$

Variiere  $\psi$  bis  $\bar{E} = \frac{\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle}$  minimal

=>  $E_1 \approx \bar{E}$

$\psi_1 \approx \psi$

Beweis:  $\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle = \sum_n \langle \psi | \hat{H} | \psi_n \rangle \langle \psi_n | \psi \rangle$

$$= \sum_{n=1}^{\infty} E_n \underbrace{\langle \psi | \psi_n \rangle \langle \psi_n | \psi \rangle}_{=0 \text{ für } n=0}$$

$$= \sum_{n=1}^{\infty} E_n \underbrace{\langle \psi | \psi_n \rangle \langle \psi_n | \psi \rangle}_{\geq E_1}$$

$$\geq E_1 \langle \psi | \psi \rangle$$

□