

## English Summary:

### 5.6 Covalent chemical bonding of $H_2$ molecule

$$H_{\alpha\beta}^{(0)} |\Phi_{\alpha\beta}\rangle = E^{(0)} |\Phi_{\alpha\beta}\rangle$$

$$E^{(1)} = \frac{D \pm A}{1 \pm |T|^2} \quad \text{energy splitting lifts exchange degeneracy}$$

$$D = H_{\alpha\alpha}^{(1)} \quad \text{direct Coulomb energy (Hartree)}$$

$$A = H_{\beta\alpha}^{(1)} \quad \text{exchange energy (Fock)}$$

$$T = \langle a|b \rangle_1 \quad \text{overlap integral}$$

### 5.7 Variational approximation

$$E_0 \leq \frac{\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle}$$

## 6. Streutheorie

### 6.1 Lippmann-Schwinger-Gleichung

Es seien Teilchen betrachtet, die in Wechselwirkung stehen, aber keine gebundenen Zustände miteinander einnehmen.

$$\text{Hamiltonop. } \hat{H} = \hat{H}^0 + \hat{H}^1$$

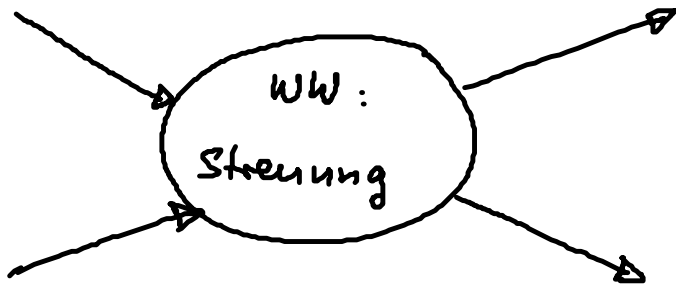
$\hat{H}^0$  kinetische Energie

$\hat{H}^1$  Wechselwirkungsenergie

Stationäre Streuung:

$$\hat{H} |\psi\rangle = E |\psi\rangle$$

$|\psi\rangle$  beschreibt am Anfang einlaufende Teilchen (ohne WW), Streuung und schließlich wieder auseinanderlaufende Teilchen.



Schwödingergl.:  $(E - \hat{H}^0) |\psi\rangle = \hat{H}^1 |\psi\rangle$

formale Lösung:  $|\psi\rangle = |\phi\rangle + \frac{1}{E - \hat{H}^0} \hat{H}^1 |\psi\rangle$  (\*)

Hierbei ist  $|\phi\rangle$  eine beliebige Lösung der WW-freien Gl.  
 $\uparrow$   
 inverse Op.  $(E - \hat{H}^0)^{-1}$

$$(\hat{H}^0 - E) |\phi\rangle = 0$$

Beweis:  $(E - \hat{H}^0) |\psi\rangle = \underbrace{(E - \hat{H}^0) |\phi\rangle}_0 + \underbrace{(E - \hat{H}^0) \frac{1}{E - \hat{H}^0}}_1 \hat{H}^1 |\psi\rangle$

(\*) ist i.a. eine Integralgleichung, z.B. in der Ortsdarstellung:

$$\langle r | \psi \rangle = \langle r | \phi \rangle + \iint \langle r | \frac{1}{E - \hat{H}^0} | r' \rangle \langle r' | \hat{H}^1 | r'' \rangle \langle r'' | \psi \rangle dr' dr''$$

Berechnung des inversen Operators  $\frac{1}{E - \hat{H}^0}$  (Green'scher Op.)  
 (= Resolvente der Schwödingergl.)

Methode: Transformation auf Impulsdarstellung  
 ( $\hat{=}$  Fourier-Transform) und komplexe Integration

Aber: nicht eindeutig,  
je nach Wahl des Integrationsweges in der  
komplexen Ebene, entsprechend  
verschiedenen Randbedingungen!

Festlegung durch Hinzufügen  $+i\varepsilon$  (mit  $\varepsilon \rightarrow 0$  am Schluss):

$$\boxed{|\psi^{(+)}\rangle = |\phi\rangle + \frac{1}{E - \hat{H}^0 + i\varepsilon} \hat{H}^1 |\psi^{(+)}\rangle}$$

auslauf. Welle    einlauf. Welle    Streuwelle

Lippmann-Schwinger-Gl.

Green'sche Fkt. des freien Teilchens

(= Ortsdarstellung des Green'schen Op.)

$$G_+(t, t') := \frac{\hbar^2}{2m} \langle r | \frac{1}{E - \hat{H}^0 + i\varepsilon} | r' \rangle$$

$$= \frac{\hbar^2}{2m} \iint d\underline{q} d\underline{q}' \langle r | \underline{q} \rangle \langle \underline{q} | \frac{1}{E - \hat{H}^0 + i\varepsilon} | \underline{q}' \rangle \langle \underline{q}' | r' \rangle$$

mit  $\underline{q}, \underline{q}'$  Wellenvektoren ( $\hbar \underline{q} \hat{=} \underline{\text{Impulsdarstellung}}$ ).

Für freies Teilchen ( $\hat{H}^0 = \frac{\hat{p}^2}{2m}$ ) gilt:

$$\langle \underline{q} | \hat{H}^0 | \underline{q}' \rangle = \frac{\hbar^2 \underline{q}^2}{2m} \delta(\underline{q} - \underline{q}')$$

und somit

$$\langle \underline{q} | \frac{1}{E - \hat{H}^0 + i\varepsilon} | \underline{q}' \rangle = \frac{\delta(\underline{q} - \underline{q}')}{E - \frac{\hbar^2 \underline{q}^2}{2m} + i\varepsilon}$$

Asymptotisch gelte für das einlaufende Teilchen (Anfangsbed.)

$$\underline{p} = \hbar \underline{k}, \quad E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$$

$$\Rightarrow \langle \underline{q} | \frac{1}{E - \hat{H}^0 + i\varepsilon} | \underline{q}' \rangle = \frac{2m}{\hbar^2} \frac{\delta(\underline{q} - \underline{q}')}{k^2 - q^2 + i\varepsilon} =: \frac{2m}{\hbar^2} \tilde{G}_+(\underline{q}) \delta(\underline{q} - \underline{q}')$$

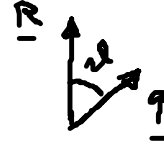
$$\text{mit } \varepsilon := \frac{2m}{\hbar^2} \varepsilon$$

Mit  $\langle \underline{r} | \underline{q} \rangle = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} e^{i\underline{q} \cdot \underline{r}}$  folgt

$$G_+(\underline{r}, \underline{r}') = \frac{1}{(2\pi)^3} \int d^3q \tilde{G}_+(\underline{q}) e^{i\underline{q} \cdot (\underline{r} - \underline{r}')} \quad \text{mit } \tilde{G}_+(\underline{q}) = \frac{1}{k^2 - q^2 + i\epsilon}$$

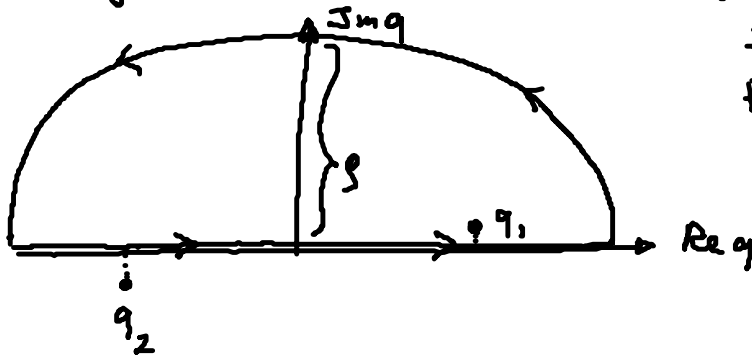
hängt nur von  $\underline{r} - \underline{r}'$  ab!

Berechnung von  $G_+(\underline{r} - \underline{r}')$  in Polarkoordinaten  $\underline{q}$ :



$$\begin{aligned} G_+(\underline{R}) &= \frac{1}{(2\pi)^3} \int d^3q \frac{e^{i\underline{q} \cdot \underline{R}}}{k^2 - q^2 + i\epsilon} \\ &= \frac{1}{(2\pi)^3} \int_0^{2\pi} d\phi \int_{-1}^1 d(\cos\theta) \int_0^\infty dq q^2 \frac{e^{iqR \cos\theta}}{k^2 - q^2 + i\epsilon} \\ &= \frac{1}{4\pi^2 i R} \int_0^\infty dq q^2 \frac{e^{iqR} - e^{-iqR}}{q(k^2 - q^2 + i\epsilon)} \quad (\text{im 2. Term } q \rightarrow -q) \\ &= \frac{1}{4\pi^2 i R} \int_{-\infty}^\infty dq \frac{q e^{iqR}}{k^2 - q^2 + i\epsilon} \end{aligned}$$

Integration in der komplexen  $q$ -Ebene:



Integral über Halbkreis:  
 Parametrisierung  $q = \rho e^{i\phi}$ ,  $0 \leq \phi \leq \pi$   
 $dq = \rho e^{i\phi} i d\phi$

Pole des Integranden:  $q_{1,2} = \pm \sqrt{k^2 + i\epsilon} \approx \pm \left(k + i\frac{\epsilon}{2k}\right)$

$$\lim_{\rho \rightarrow \infty} \oint dq \frac{q e^{iqR}}{k^2 - q^2 + i\epsilon} = \int_{-\infty}^{\infty} dq \frac{q e^{iqR}}{k^2 - q^2 + i\epsilon} + \lim_{\rho \rightarrow \infty} \int_0^\pi d\phi i e^{2i\phi} \frac{\rho^2 e^{iqR \cos\phi} e^{-\rho R \sin\phi}}{k^2 - \rho^2 e^{2i\phi} + i\epsilon}$$

$\rho \rightarrow \infty \downarrow \text{da } e^{-\rho R \sin\phi} \rightarrow 0$

Residuensatz  $\frac{q e^{iqR}}{k^2 - q^2 + i\eta}$

$$= 2\pi i \operatorname{Res} \left. \frac{q e^{iqR}}{k^2 - q^2 + i\eta} \right|_{q=q_1} \quad \left( \begin{array}{l} \text{vom Integrationsweg} \\ \text{eingeschlossener Pol} \end{array} \right)$$

$$\operatorname{Res} \left. \frac{q e^{iqR}}{k^2 - q^2 + i\eta} \right|_{q_1} = \operatorname{Res} \left. \frac{q e^{iqR}}{\underbrace{(\sqrt{k^2 + i\eta} - q)}_{q_1} \underbrace{(\sqrt{k^2 + i\eta} + q)}_{-q_2}} \right|_{q_1}$$

$$= \lim_{q \rightarrow q_1} \frac{(q - q_1) q e^{iqR}}{(q_1 - q)(q - q_2)} = - \frac{q_1 e^{iq_1 R}}{q_1 - q_2}$$

$$= - \frac{e^{i\sqrt{k^2 + i\eta} R}}{2} \xrightarrow{\eta \rightarrow 0} - \frac{e^{ikR}}{2}$$

Für  $G_+(R)$  erhält man also:

$$G_+(R) = \frac{1}{4\pi^2 i R} 2\pi i \operatorname{Res} \left. \frac{e^{ikR}}{4\pi R} \right|_{q_1} = - \frac{e^{ikR}}{4\pi R}$$

$G_+(r-r')$  erfüllt die Gf. der Green'schen Fkt.

$$(\Delta + k^2) G_+(r-r') = \delta(r-r')$$

denn:  $\delta(r-r') = \langle r|r' \rangle = \langle r | (E - \hat{H}^0 + i\epsilon) \frac{1}{E - \hat{H}^0 + i\epsilon} |r' \rangle$

$$= \langle r | \left( \frac{\hbar^2 k^2}{2m} - \frac{\hat{p}^2}{2m} \right) \frac{1}{E - \hat{H}^0 + i\epsilon} |r' \rangle$$

$$= \frac{\hbar^2}{2m} (k^2 + \Delta) \langle r | \frac{1}{E - \hat{H}^0 + i\epsilon} |r' \rangle$$

□

Ortdarstellung der Lippmann-Schwinger-Gl.

$$\langle r | \psi^{(+)} \rangle = \langle r | \phi \rangle + \int d^3r' \langle r | \frac{1}{E - \hat{H}^0 + i\epsilon} |r' \rangle \langle r' | \hat{H}' | \psi^{(+)} \rangle$$

$$= \underbrace{\langle \underline{r} | \phi \rangle}_{\substack{\text{durchlaufende} \\ \text{freie Welle} \\ e^{i\mathbf{k}\cdot\underline{r}}} + \frac{2m}{\hbar^2} \underbrace{\int d^3r' G_+(\underline{r}-\underline{r}') \langle \underline{r}' | \hat{H}' | \psi^{(+)} \rangle}_{\text{Streuquelle}}$$

## Potenzialstreuung

$\hat{H}'$  sei Potenzial, das die WW mit einem schweren Teilchen als Streuzentrum (Target) beschreibt (allg.: Schwerpunktsyst.)

Ortdarstellung:  $\langle \underline{r}' | \hat{H}' | \psi^{(+)} \rangle = V(\underline{r}') \psi^{+}(\underline{r}')$

$$\Rightarrow \psi^{+}(\underline{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\underline{r}} - \frac{2m}{\hbar^2} \int d^3r' \frac{e^{i\mathbf{k}|\underline{r}-\underline{r}'|}}{4\pi|\underline{r}-\underline{r}'|} V(\underline{r}') \psi^{+}(\underline{r}')$$

Lippmann-Schwinger-Gl.

(Diese Integralgl. ist äquivalent Schrödingergl. + Randbed. (vgl.))

↓  
asymptot. Verh.  
für  $r \rightarrow \infty$

(analog zum Huygens'schen Prinzip  
in der Wellenoptik: Beugung)

## 6.2 Streuamplitude und Streuquerschnitt

Voraussetz.:  $V(\underline{r}') \xrightarrow{r' \rightarrow \infty} 0$  hinreichend rasch  
(endliche Reichweite des Streupot.)

⇒ Im Integral der Lippmann-Schwinger-Gl. trägt für  $r \rightarrow \infty$  der Integrand nur mit  $r' \ll r$  bei.

Entwicklung von  $G_+(\underline{r}-\underline{r}') = -\frac{e^{i\mathbf{k}|\underline{r}-\underline{r}'|}}{4\pi|\underline{r}-\underline{r}'|}$  für  $r \gg r'$ :

$$|\underline{r}-\underline{r}'| = \sqrt{r^2 + r'^2 - 2r r' \cos\theta} = r \sqrt{1 - \frac{2r r' \cos\theta}{r^2} + \left(\frac{r'}{r}\right)^2} \approx r \left(1 - \frac{r r' \cos\theta}{r^2}\right)$$

$$\approx r - \underline{e} \cdot \underline{r}' \quad \text{mit} \quad \underline{e} := \frac{\underline{r}}{r} \quad \text{Einheitsvektor in Richtung } \underline{r}$$

$$G_+(\underline{r}-\underline{r}') \approx -\frac{e^{i\mathbf{k}r \left(1 - \frac{\underline{r}' \cdot \underline{r}}{r^2}\right)}}{4\pi r} \approx -\frac{e^{i\mathbf{k}r}}{4\pi r} e^{-i\mathbf{k}(\underline{r}' \cdot \underline{e})}$$