

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

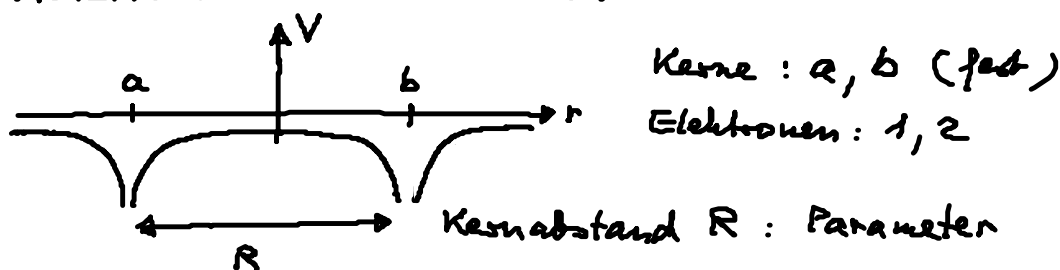
application: Stark effect in H-atom: $\hat{H}^1 = -e \underline{E} \cdot \hat{r}$
 \Rightarrow linear Stark effect (energy level splitting)

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:

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

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

Daher erhält man aus der Störungsentwicklung

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

durch Skalarmult. mit $\langle \underline{\Phi}_{\alpha,\beta} |$ die Säkulargl.

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

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

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

$$= \int d^3r_1 \int d^3r_2 |\psi_a(\mathbf{r}_1)|^2 |\psi_b(\mathbf{r}_2)|^2 \hat{H}^{(1)}$$

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

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

(klass. Energie einer Ladungsverteilung)

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

$$= \int d^3r_1 \int d^3r_2 \psi_a^*(\mathbf{r}_1) \psi_b(\mathbf{r}_1) \psi_b^*(\mathbf{r}_2) \psi_a(\mathbf{r}_2) \hat{H}^{(1)}$$

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

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

(nichtklass.)

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

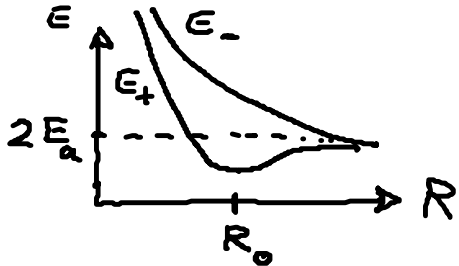
Gesamtenergie $E_{\pm} \approx E^{(0)} + E^{(1)} = E_a + E_b + \frac{D \pm A}{1 \pm |T|^2}$

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

(Lösung des lin. hom. Gl. systems für c_{α}, c_{β})

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

\Rightarrow homöopolare Bindung
(kovalente)

„Austauschbindung“

(nur quantenmech. zu verstehen)

Berücksichtigung des Spins:

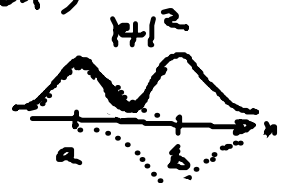
Der gesamte 2-Elektronen-Zustand $|\Psi\rangle = |\text{Orb}\rangle |\text{Spin}\rangle$ muss antisymm. sein bei Permutation von Spin und Bahn (Fermionen!)

2 Möglichkeiten:

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

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

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



(ii) Spin-Anteil antisymm. $\rightarrow S = s_1 - s_2 = \frac{1}{2} - \frac{1}{2} = 0 \quad \uparrow\downarrow$

$m_s = 0$ (Singulett)

Bahn-Anteil symm. $\rightarrow \Psi_{+}^{(0)}, E_+$
(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.e. kein Eigenzustand)

$$\begin{aligned} \langle \varphi | \hat{A} | \varphi \rangle &= \sum_n \langle \varphi | \hat{A} | \varphi_n \rangle \langle \varphi_n | \varphi \rangle \\ &= \sum_n E_n \langle \varphi | \varphi_n \rangle \langle \varphi_n | \varphi \rangle \\ &\quad \underbrace{\hspace{1cm}}_{\geq E_0} \\ &\geq E_0 \sum_n \langle \varphi | \varphi_n \rangle \langle \varphi_n | \varphi \rangle \\ &= E_0 \langle \varphi | \varphi \rangle \end{aligned}$$

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

Näherung für Grundzustand

- (i) Mache geeigneten Ansatz für Testfkt. $|\varphi\rangle$ mit Parametern, z.B. $\varphi(\alpha, \beta, \dots)$, Symmetrie, Asymptotik einbauen
- (ii) Variiere Parameter, bis $\bar{E} := \frac{\langle \varphi | \hat{A} | \varphi \rangle}{\langle \varphi | \varphi \rangle}$ wird:
- $$\frac{\partial \bar{E}}{\partial \alpha} = \frac{\partial \bar{E}}{\partial \beta} = \dots = 0$$
- $\Rightarrow \alpha_0, \beta_0, \dots$

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

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

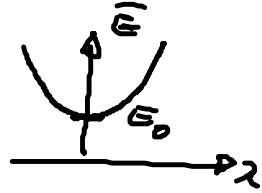
Bem.: Die Annäherung an E_0 ist besser als ψ_0 im folgenden Sinn:

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, ψ_0 sei (näherungsweise) bekannt.

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

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

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

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

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

□