

English Summary:

5.6 Covalent chemical bonding of H_2 molecule

$$H_2^0 |\Phi_{\pm}\rangle = E^{(0)} |\Phi_{\pm}\rangle$$

$$E^{(0)} = \frac{D \pm A}{1 \pm |T|^2} \quad \text{energy splitting lifts exchange degeneracy}$$

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

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

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

5.7 Variational approximation

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

6. Störtheorie

6.1 Lippmann-Schwinger-Gleichung

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

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

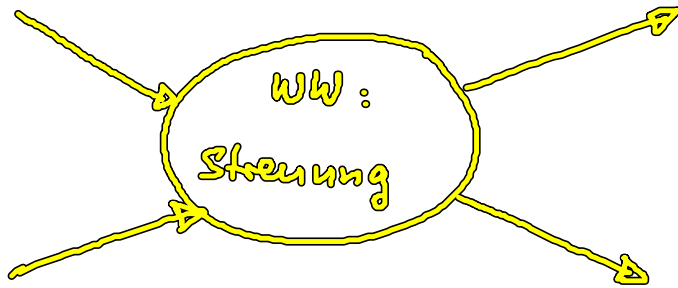
\hat{H}^0 kinetische Energie

\hat{H}^1 Wechselwirkungsenergie

Stationäre Störung:

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

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



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

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

Hierbei ist $|\phi\rangle$ eine beliebige Lösung der WW-freien Gl.
↑
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:

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

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

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!

Fertigung durch Hinzufügen $+ie$ (mit $\epsilon \rightarrow 0$ am Schluss):

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

auslauf. Welle
einkauf. Welle
Streuung

Lippmann-Schwinger-Gl.

Green'sche Fkt. des freien Teilchens

(= Ortsdarstellung des Green'schen Op.)

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

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

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

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

Asymptotisch gelte für das einkaufende Teilchen (Aufengeh.)

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

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

$$\text{mit } \underline{q} := \frac{2m}{\hbar^2} \underline{e}$$

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

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

hängt nur von $r-r'$ ab!

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

$$G_+(R) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int d^3q \frac{e^{iqR}}{k^2 - q^2 + i\epsilon}$$



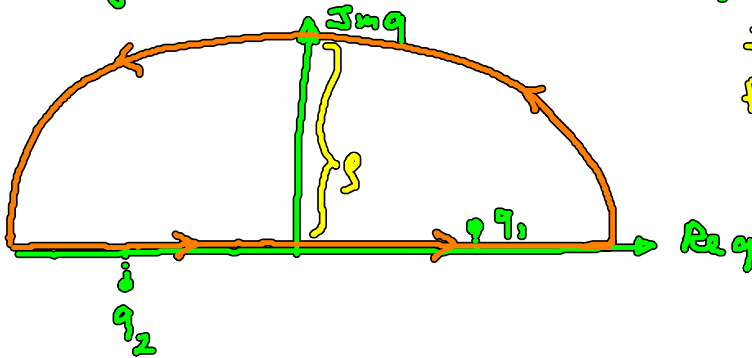
$$= \frac{1}{(2\pi)^3} \int_0^{2\pi} d\phi \int_{-1}^1 d(\cos\theta) \int_0^\infty dq q^2 \frac{e^{iqR \cos\theta}}{k^2 - q^2 + i\epsilon}$$

$$= \frac{1}{4\pi^2 i R} \int_0^\infty dq q^2 \frac{e^{-iqR} - e^{iqR}}{q(k^2 - q^2 + i\epsilon)}$$

(im 2. Term $q \rightarrow -q$)

$$= \frac{1}{4\pi^2 i R} \int_{-\infty}^\infty dq \frac{q e^{iqR}}{k^2 - q^2 + i\epsilon}$$

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

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

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

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

$= 2\pi i \operatorname{Res} \left. \frac{q e^{iqR}}{k^2 - q^2 + i\eta} \right|_{q=q_1}$ (von Integrationsweg eingeschlossener Pol)

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

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

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

Für $G_+(R)$ erhält man also:

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

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

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

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

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

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

Ortdarstellung der Lippmann-Schwinger-Gl.

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

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

Potenzialstreuung

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

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

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

Lippmann-Schwinger-Gl.

(Diese Integralgl. ist äquivalent Schrödingergl. + Randbed. (94f.)
 \downarrow
 asymptot. Verb. für $r \rightarrow \infty$)

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

6.2 Streuamplitude und Streugeschwindigkeit

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

\Rightarrow 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 $r \gg r'$:

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

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

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