- Vernachlässigung von $\hat{V}$ extrem grobe Näherung, denn die Grundzustandsenergie von He ist

$$E^{(0)\mathrm{He}}_{\mathrm{exakt}} = -5.807\,\mathrm{Ry} = -78.975\,\mathrm{eV}$$

und nicht $-8\,\mathrm{Ry} = E^{(0)}$.

- <u>In Störungstheorie:</u>

$$\Delta E = \langle 0_p | \hat{V} | 0_p \rangle = \langle 100 | \langle 100 | \hat{V} | 100 \rangle | 100 \rangle$$
$$= e^2 \int d^3 r_1 \int d^3 r_2 \, \frac{|\psi_{100}(\vec{r}_1)|^2 \, |\psi_{100}(\vec{r}_1)|^2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|}$$

mit

$$\psi_{100}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a}\right)^{3/2} e^{-Zr/a}$$

a: Bohrscher Radius $\quad a = \frac{\hbar^2}{me^2} = 5.29 \cdot 10^{-9}\,\mathrm{cm}$

folgt

$$\Delta E = \left(\frac{(Z/a)^3}{\pi}\right)^2 e^2 \int_0^\infty dr_1 \, r_1^2 \, e^{-2Zr_1/a} \int_0^\infty dr_2 \, r_2^2 \, e^{-2Zr_2/a}$$
$$\times \underbrace{\int d\Omega_1 \, d\Omega_2 \, \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|}}_{\frac{(4\pi)^2}{\max(r_1, r_2)}} \quad (\to \text{Übung})$$

$$= \left(\frac{(Z/a)^3}{\pi}\right)^2 e^2 \int_0^\infty dr_1 \, r_1^2 \, e^{-2Zr_1/a} \left\{ \int_0^{r_1} dr_2 \, r_2^2 \, e^{-2Zr_2/a} \right.$$
$$\left. \times \frac{(4\pi)^2}{r_1} + \int_{r_1}^\infty dr_2 \, r_2^2 \, e^{-2Zr_2/a} \, \frac{(4\pi)^2}{r_2} \right\}$$

$$= \left(4(Z/a)^3 e\right)^2 \left\{ \int_0^\infty dr_1\, r_1\, e^{-2Zr_1/a} \int_0^{r_1} dr_2\, r_2^2\, e^{-2Zr_2/a} + \int_0^\infty dr_1\, r_1^2\, e^{-2Zr_1/a} \int_{r_1}^\infty dr_2\, r_2\, e^{-2Zr_2/a} \right\}$$

$$\beta = \frac{2Z}{a}$$

$$= \left(4(Z/a)^3 e\right)^2 \left\{ \int_0^\infty dr_1\, r_1\, e^{-\beta r_1} \frac{\partial^2}{\partial \beta^2} \int_0^{r_1} dr_2\, e^{-\beta r_2} - \int_0^\infty dr_1\, r_1^2\, e^{-\beta r_1} \frac{\partial}{\partial \beta} \int_{r_1}^\infty dr_2\, e^{-\beta r_2} \right\}$$

$$= \left(4(Z/a)^3 e\right)^2 \left\{ \int_0^\infty dr_1\, r_1\, e^{-\beta r_1} \frac{\partial^2}{\partial \beta^2} \frac{1}{(-\beta)} \left(e^{-\beta r_1} - 1\right) - \int_0^\infty dr_1\, r_1^2\, e^{-\beta r_1} \frac{\partial}{\partial \beta} \frac{1}{(-\beta)} \left(0 - e^{-\beta r_1}\right) \right\}$$

$= \ldots$ (→ Übung)

$$= \frac{5}{4} \frac{Ze^2}{2a} = \frac{5}{4} Z \frac{mc^2 \alpha^2}{2}$$

→ für $Z = 2$ $\quad \Delta E = 2.5\ \mathrm{Ry} = 34\ \mathrm{eV}$

$$\Rightarrow \quad E = E^{(0)} + \Delta E$$
$$= -8\ \mathrm{Ry} + 2.5\ \mathrm{Ry} = -5.5\ \mathrm{Ry}$$
$$= -74.8\ \mathrm{eV}$$

– Dies ist schon eine deutliche Verbesserung hinsichtlich des exakten Werts $-5.8\ \mathrm{Ry}$!

– Für angeregte Zustände ($m=0$, s.u.)

singlet, triplet

$$\Delta E_{nl}^{s,t} = \frac{e^2}{2}\int d^3r_1 \int d^3r_2 \, \frac{\left|\psi_{100}(\vec r_1)\psi_{nl0}(\vec r_2) \pm \psi_{nl0}(\vec r_1)\psi_{100}(\vec r_2)\right|^2}{|\vec r_1 - \vec r_2|}$$

$$= e^2\left[\int d^3r_1 \int d^3r_2 \, \frac{|\psi_{100}(\vec r_1)|^2\,|\psi_{nl0}(\vec r_2)|^2}{|\vec r_1 - \vec r_2|} \pm \int d^3r_1 \int d^3r_2 \, \frac{\psi_{100}^*(\vec r_1)\psi_{nl0}^*(\vec r_2)\psi_{100}(\vec r_2)\psi_{nl0}(\vec r_1)}{|\vec r_1 - \vec r_2|}\right]$$

$$= J_{nl} \pm K_{nl}$$

elektrostatische WW zweier „Ladungsverteilungen" $|\psi_{100}|^2$ und $|\psi_{nl0}|^2$

Austauschterm wegen Antisymmetrie der Wellenfunktion. Man kann zeigen, daß $K_{nl} > 0$, aber es ist klar, daß es so sein sollte (warum?)

– Beachte: trotz Vernachlässigung einer direkten WW beider Spins, hängt ΔE_{nl} von der Spinkonfiguration ab, da die Spinkonfig. sich auf die räumliche Wellenfunktion auswirkt, die dann in die elektrostatische WW eingeht.

– ΔE_{nl}^{st} hängt nicht von der magn. Quantenzahl m ab, da

$$\left[\hat{\vec L}, \frac{1}{|\vec r_1 - \vec r_2|}\right] = 0\,, \quad \vec L = \vec L_1 + \vec L_2$$

$$-\quad \hat{\vec{L}} = \hat{\vec{r}} \times \hat{\vec{p}} \qquad \text{Summenkonv.}$$

also $\qquad \hat{L}_j = \varepsilon_{jlm}\, \hat{x}_l\, \hat{p}_m$

$$\Big[\underbrace{(\hat{\vec{L}}_1 + \hat{\vec{L}}_2)_j}_{(\hat{\vec{L}})_j}\, ;\, \hat{f}(|\hat{\vec{r}}_1 - \hat{\vec{r}}_2|)\Big]$$

$$= \left[\varepsilon_{jlm}\, \hat{x}_{1l}\, \hat{p}_{1m}\, , \hat{f}\right] + \left[\varepsilon_{jlm}\, \hat{x}_{2l}\, \hat{p}_{2m}\, , \hat{f}\right]$$

$$= \varepsilon_{jlm}\, \hat{x}_{1l}\, \left[\hat{p}_{1m}, \hat{f}\right] + \varepsilon_{jlm}\, \hat{x}_{2l}\, \left[\hat{p}_{2m}, \hat{f}\right]$$

$$\stackrel{\downarrow}{=} \varepsilon_{jlm}\, \hat{x}_{1l}\, \frac{\hbar}{i}\, \partial_{1m}\, \hat{f} + \varepsilon_{jlm}\, \hat{x}_{2l}\, \frac{\hbar}{i}\, \partial_{2m}\, \hat{f}$$

$$\left[\hat{p}_k , \hat{f}\right] = \frac{\hbar}{i}\, \frac{\partial \hat{f}}{\partial \hat{x}_k}$$

$$\partial_{1m}\, \hat{f}(|\hat{\vec{r}}_1 - \hat{\vec{r}}_2|) = \frac{\partial}{\partial x_{1m}}\, \hat{f}\left(\sqrt{(x_{1n} - x_{2n})(x_{1n} - x_{2n})}\right)$$

$$= \hat{f}'\, \frac{1\,(2x_{1n}\delta_{nm} - 2x_{2n}\delta_{nm})}{2\sqrt{}}$$

$$= \hat{f}'\, \frac{x_{1m} - x_{2m}}{\sqrt{}}$$

$$= \frac{\hbar}{i}\, \varepsilon_{jlm}\, \hat{f}'\left(\hat{x}_{1l}\, \frac{\hat{x}_{1m} - \hat{x}_{2m}}{\sqrt{}} + \hat{x}_{2l}\, \frac{\hat{x}_{2m} - \hat{x}_{1m}}{\sqrt{}}\right)$$

$$= \frac{\hbar}{i}\, \varepsilon_{jlm}\left(x_{1l}x_{1m} - x_{1l}x_{2m} + x_{2l}x_{2m} - x_{2l}x_{1m}\right) \cdot \frac{\hat{f}'}{\sqrt{}}$$

$$= \frac{\hbar}{i}\, \frac{f'}{\sqrt{}}\left(\underbrace{\vec{r}_1 \times \vec{r}_1}_{0} - \cancel{\vec{r}_1 \times \vec{r}_2} + \underbrace{\vec{r}_2 \times \vec{r}_2}_{0} - \cancel{\vec{r}_2 \times \vec{r}_1}\right)$$

$$= 0.$$

- Variationsansatz

$$|\psi\rangle = \underbrace{|100\rangle}_{n_1 l_1 m_1}|100\rangle\underbrace{|0,0\rangle}_{\text{spin-singlet}}$$

Idee: effektive Kernladungszahl $Z^* < Z$, wegen Abschirmung.

Wasserstoff-artige Wellenfunktion

$$\psi_{100}(\vec r) = \frac{1}{\pi^{1/2}}\left(\frac{Z^*}{a_0}\right)^{3/2} e^{-Z^* r/a}$$

mit Hamiltonian von oben

$$\langle\psi|\hat H|\psi\rangle = 2E_0(Z^*) - 2\langle\psi|\frac{e^2(Z-Z^*)}{r_1}|\psi\rangle + \langle\psi|\frac{e^2}{|\vec r_1-\vec r_2|}|\psi\rangle$$

und

$$E_0(Z^*) = -Z^{*2}\,Ry$$

$$\langle 100|\frac{e^2(Z-Z^*)}{r}|100\rangle = \frac{Z-Z^*}{Z^*}\langle 100|\frac{e^2 Z^*}{r}|100\rangle = \frac{Z-Z^*}{Z^*}\underbrace{2Z^{*2}\,Ry}_{\text{Virialsatz bei Coulomb}}$$

Virialsatz bei Coulomb: $E_{gesamt} = \underbrace{E_{pot}}_{<0} + E_{kin}$, $E_{kin} = -\frac{1}{2}E_{pot}$

$= \frac{1}{2}E_{pot}$

$$\langle\psi|\frac{e^2}{|\vec r_1-\vec r_2|}|\psi\rangle = \frac{5}{4}Z^*\,Ry$$

$$\Rightarrow \langle\psi|\hat H|\psi\rangle = \left(-2Z^{*2} - 4Z^{*2}\frac{Z-Z^*}{Z^*} + \frac{5}{4}Z^*\right)Ry$$

$$= -2Ry\cdot\left(-2Z^{*2} + 2ZZ^* - \frac{5}{8}Z^*\right)$$

Minimum bei $Z^* = Z - \frac{5}{16}$

Einsetzen in $E_0 = \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle$

$$= -2 \left(Z - \frac{5}{16} \right)^2 Ry$$

$$= \Big(\underbrace{-2Z^2 + \frac{5}{4} Z}_{\text{wie in erster Ordnung Störungstheorie}} \underbrace{- 2 \left(\frac{5}{16} \right)^2}_{\text{verringert Energie gegenüber erster Ordnung Störungstheorie}} \Big) Ry$$

für $Z = 2 \Rightarrow E_0 = -5.7\, Ry < -5.5\, Ry$ aus Störungsth.

schon recht dicht dran an $E_0^{\text{exakt}} = -5.8\, Ry$

- Was ist mit H^-?

  E_0 aus der Variation

$$E_0 = \left(-2 + \frac{5}{4} - 2 \cdot \left(\frac{5}{16} \right)^2 \right) Ry$$

$$= -0.945\, Ry > -1\, Ry$$

  $\rightarrow$ H^- würde zerfallen in $H + e^-$, tut es aber nicht!

  $\rightarrow$ noch nicht optimaler Variationsansatz

- Besserer Variationsansatz (Hylleraas)

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = e^{-s} f(s, t, u)$$

$s = \alpha^*(r_1 + r_2)$, $t = \alpha^*(r_1 - r_2)$,
$u = \alpha^* r_{12}$, $r_{12} = |\vec{r}_1 - \vec{r}_2|$

f hängt noch von weiteren Variationsparametern c_i ab. Minimierung

$$\frac{\partial \langle \hat{H} \rangle}{\partial \alpha^*} = 0 \quad , \quad \frac{\partial \langle \hat{H} \rangle}{\partial c_i} = 0$$

führt zu E_0 von sehr hoher Genauigkeit.

- Es ist eine Sache, eine vorgegebene Schrödinger-Gl. mit sehr hoher Genauigkeit zu lösen, aber eine andere, auch auf viele Nachkommastellen Übereinstimmung mit dem Experiment zu haben.
  Hier: Kernbewegung nicht mehr vernachlässigbar, wenn experimentelles Ergebnis für die Ionisationsenergie von He reproduziert werden soll. (→ Übung)

- Bei mehr als zwei Elektronen explodiert die Anzahl der nötigen Variationsparameter, und auch Störungstheorie ist nicht mehr praktikabel.

  → alternative Methoden gesucht!

III.2 Hartree und Hartree-Fock-Näherung

Hamiltonian

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^{N} \left(\frac{\hat{\vec{p}}_i^{\,2}}{2m} - \frac{Ze^2}{r_i} \right) + \sum_{i>j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \qquad \text{(III 8)}$$

Wellenfunktion

$$\hat{H}\,\Psi(1,\dots,N) = E\,\Psi(1,\dots,N)$$

Idee: Leite effektive Einteilchenschrödinger-Gl. ab, die ein Elektron unter dem Einfluß des Kerns und aller anderen Elektronen beschreibt.

Hartree-Näherung

Ansatz für die Wellenfunktion (nicht anti-symmetrisiert)

$$\Psi(1,\dots,N) = \varphi_1(1)\,\varphi_2(2)\,\dots\,\varphi_N(N)$$

mit Einteilchenwellenfunktionen

$$\varphi_i(i) = \varphi_i(\vec{r}_i)\,\chi_i(m_{s_i})$$

Um Pauli-Verbot zu berücksichtigen, sollen die φ_i orthogonal zueinander sein. Außerdem sollen sie normiert sein

$$\int d^3r\, |\varphi_i(\vec{r})|^2 = 1. \qquad \text{(III 9)}$$

- Wir wollen nun die Energie minimieren und berücksichtigen (III 9) mit Hilfe der Lagrange-Multiplikatoren ε_i

$$\langle\tilde{\hat{H}}\rangle = \langle\hat{H}\rangle - \sum_i \varepsilon_i\left(\int d^3r\, |\varphi_i(\vec{r})|^2 - 1\right)$$

- Einsetzen der Produktwellenfunktion (Spinanteile bilden nur Skalarprod mit sich selbst und brauchen nicht berücksichtigt werden)

$$\langle\tilde{\hat{H}}\rangle = \sum_i \Big\{ \int d^3r_1 \cdots \int d^3r_N\, \varphi_1^*(\vec{r}_1)\cdots\varphi_N^*(\vec{r}_N) \times\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_i^2 - \frac{Ze^2}{r_i} - \varepsilon_i\left(\int d^3r\,|\varphi_i(\vec{r})|^2 - 1\right)\right) \times \varphi_1(\vec{r}_1)\cdots\varphi_N(\vec{r}_N)\Big\}$$

$$+ \sum_{i>j} \int d^3r_1 \cdots \int d^3r_N\, \varphi_1^*(\vec{r}_1)\cdots\varphi_N^*(\vec{r}_N) \times \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}\varphi_1(\vec{r}_1)\cdots\varphi_N(\vec{r}_N)$$

$$= \sum_i \Big\{ \int d^3r \left[\varphi_i^*(\vec{r})\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 - \frac{Ze^2}{r} - \varepsilon_i\right)\varphi_i(\vec{r})\right] + \varepsilon_i \Big\}$$

$$+ \sum_{i>j} \int d^3r \int d^3r'\, \varphi_i^*(\vec{r})\varphi_j^*(\vec{r}') \times \frac{e^2}{|\vec{r}-\vec{r}'|}\varphi_i(\vec{r})\varphi_j(\vec{r}')$$

– Variation $\frac{\delta \langle \tilde{H} \rangle}{\delta \varphi_j^*} \overset{!}{=} 0$ (III 10)

– Zur Erinnerung: $\delta f[\varphi(x)] =: \int dx \, \frac{\delta f}{\delta \varphi} \, \delta\varphi$, (III 11)

sowie $\delta f[\varphi(x)] = f[\varphi(x) + \underbrace{\delta\varphi(x)}_{\text{klein}}] - f[\varphi(x)]$

$\Rightarrow$ für Variation bzgl. $\varphi_k(\vec{r})$

$$\delta\langle\tilde{H}\rangle = \int d^3r \Big[\delta\varphi_k^*(\vec{r}) \Big(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 - \frac{Ze^2}{r} - \varepsilon_k \Big) \varphi_k(\vec{r})$$

$$+ \sum_{i>j} \int d^3r \int d^3r' \, \delta_{ik} \, \delta\varphi_k^*(\vec{r}) \, \varphi_j^*(\vec{r}\,') \times \frac{e^2}{|\vec{r}-\vec{r}\,'|} \varphi_k(\vec{r}) \varphi_j(\vec{r}\,')$$

$$+ \sum_{i>j} \int d^3r \int d^3r' \, \delta_{jk} \, \varphi_i^*(\vec{r}) \delta\varphi_k^*(\vec{r}\,') \times \frac{e^2}{|\vec{r}-\vec{r}\,'|} \varphi_i(\vec{r}) \varphi_k(\vec{r}\,')$$

Im letzten Term kann man i, j sowie $\vec{r}$ und $\vec{r}\,'$ vertauschen

$$\longrightarrow \sum_{j>i} \int d^3r \int d^3r' \, \delta_{ik} \, \delta\varphi_k^*(\vec{r}) \, \varphi_j^*(\vec{r}\,') \times \frac{e^2}{|\vec{r}-\vec{r}\,'|} \varphi_k(\vec{r}) \varphi_j(\vec{r}\,')$$

$\longrightarrow$ gleich wie vorletzter Term, bis auf $\sum_{i>j}$

$\Rightarrow$ beide Terme zusammen

$$\sum_{j\neq k} \int d^3r \int d^3r' \, \delta\varphi_k^*(\vec{r}) \, \varphi_j^*(\vec{r}\,') \times \frac{e^2}{|\vec{r}-\vec{r}\,'|} \varphi_k(\vec{r}) \varphi_j(\vec{r}\,')$$

$$\Rightarrow \delta\langle\hat{H}\rangle = \int d^3r\, \delta\varphi_k^*(\vec{r})$$

$$\times \underbrace{\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 - \frac{Ze^2}{r} - \varepsilon_k + \sum_{j\neq k}\int d^3r'\, \frac{e^2|\varphi_j(\vec{r}')|^2}{|\vec{r}-\vec{r}'|}\right]\varphi_k(\vec{r})}$$

$$\frac{\delta\langle\hat{H}\rangle}{\delta\varphi_k^*} \stackrel{!}{=} 0$$

$$\Rightarrow \left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_i^2 - \frac{Ze^2}{r_i} + V_i(\vec{r}_i)\right)\varphi_i(\vec{r}_i) = \varepsilon_i\varphi_i(\vec{r}_i)$$

(Hartree-Gleichung) (III 12)

mit $\quad V_i(\vec{r}_i) = \sum_{j\neq i}\int d^3r'\, \frac{e^2}{|\vec{r}_i-\vec{r}'|}|\varphi_j(\vec{r}')|^2$

(Hartree-Potential) (III 13)

- (III 12) hätte man auch raten können: kin. Energie + pot. Energie + WW mit <u>anderen</u> Elektronen

- (III 12) enthält Potential V_i, das von allen anderen Einteilchenwellenfunktionen abhängt
  - $\rightarrow$ nicht lin. Gleichung
  - $\rightarrow$ muß selbstkonsistent gelöst werden

- V_i (III 13) ist für jedes $i = 1, 2, \ldots$ anders $\rightarrow$ Orbitale werden im allg. nicht orthogonal sein; Vereinfachung:

$$V(\vec{r}) = \sum_j \int d^3r'\, \frac{e^2}{|\vec{r}-\vec{r}'|}|\varphi_j(\vec{r}')|^2$$

(Selbstenergiefehler!)

– Man wendet auch oft die sog. „central potential approximation" an,

$$V(\vec{r}) \longrightarrow \tilde{V}(r) = \frac{1}{4\pi}\int d\Omega\, V(\vec{r}),$$

sodaß l und m „gute Quantenzahlen" für die Einteilchenwellenfunktionen sind.

– Wie ist der Zusammenhang zwischen den Einteilchenenergien ε_i und der Gesamtenergie $E = \langle\hat{H}\rangle$?

$(\text{III}\,12) \cdot \varphi_i^*, \int d^3r \implies$

$$\varepsilon_i = \int d^3r\, \varphi_i^* \left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 - \frac{Ze^2}{r}\right)\varphi_i + \int d^3r\, \varphi_i^* \sum_{j\neq i}\int d^3r' \frac{e^2|\varphi_j(\vec{r}\,')|^2}{|\vec{r}-\vec{r}\,'|}\varphi_i$$

Vergleich mit $E = \langle\hat{H}\rangle$ zeigt, daß

$$E = \langle\hat{H}\rangle = \sum_{i=1}^{N}\varepsilon_i - \sum_{i=1}^{N}\sum_{i<j}\int d^3r\int d^3r' \frac{e^2|\varphi_i(\vec{r})|^2|\varphi_j(\vec{r}\,')|^2}{|\vec{r}-\vec{r}\,'|}$$

d.h. die doppeltgezählte WW zwischen den Elektronen in der Summe $\sum \varepsilon_i$ muß einmal wieder abgezogen werden.