

Hartree - Näherung

- direkte Produktbasis führen zu enormen numerischen Aufwand bei höherdimensionalen Systemen
- näherungsweise Separation Grundlage der Zuordnung von Quantenzahlen und damit der Interpretation

letzter Versuch:

$$\hat{H} = \underbrace{-\frac{\hbar^2}{2m_r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{1}{2} m_r \omega_r^2 (r - r_e)^2}_{= \hat{H}_r^{(\text{harm})}}$$

$$\underbrace{-\frac{\hbar^2}{2m_R} \frac{\partial^2}{\partial R^2} + \frac{1}{2} m_R \omega_R^2 (R - R_e)^2}_{= \hat{H}_R^{(\text{harm})}}$$

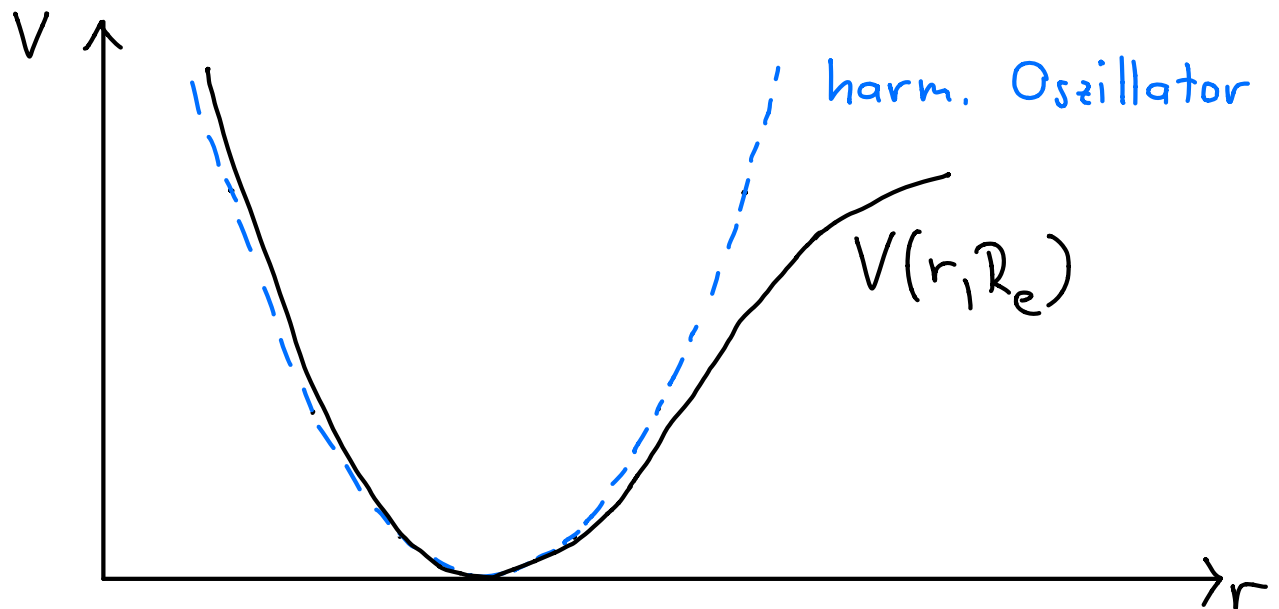
$$+ V_{\text{anharm}}(r, R)$$

→ harmonische Oszillatorbasis in r und R

neues Ziel:

bessere Separation durch angepasste
1D-Hamiltonoperatoren \hat{H}_r und \hat{H}_R

Skizze des Potentials $V(r, R)$ für $R=R_e$:



⇒ bessere Wahl für H_r :

$$\hat{H}_r = -\frac{\hbar^2}{2m_r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} + V(r, R_e)$$

oder

$$\hat{H}_r = -\frac{\hbar^2}{2m_r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \langle V(r, R) \rangle_R$$

↑
über R gemitteltes Potential)

$$\begin{aligned}\langle V(r, R) \rangle_R &= \int dR \psi_R(R)^* V(r, R) \psi_R(R) \\ &= \int dR V(r, R) |\psi_R(R)|^2\end{aligned}$$

geeignete Wahl der Referenzfunktion $\psi_R(R)$:
z.B. harm. Oszillator - Grundzustandsfunktion

analog:

$$\begin{aligned}\hat{H}_R &= -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial R^2} + \underbrace{\langle V(r, R) \rangle_r}_{= \int dr \psi_r(r)^* V(r, R) \psi_r(r)}\end{aligned}$$

Hamiltonoperator:

$$\begin{aligned}\hat{H} &= -\frac{\hbar^2}{2m_r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} - \frac{\hbar^2}{2m_R} \frac{\partial^2}{\partial R^2} + V(r, R) \\ &= \hat{H}_r - \langle V(r, R) \rangle_R + \hat{H}_R - \langle V(r, R) \rangle_r + V(r, R) \\ &= \hat{H}_r + \hat{H}_R + V(r, R) - \langle V(r, R) \rangle_r - \langle V(r, R) \rangle_R\end{aligned}$$

Wahl der Referenzwellenfunktionen $\psi_r(r), \psi_R(R)$:
Eigenfunktionen des harm. Oszillators als
einfachste Näherung

später: optimierte Wahl \rightarrow Hartree-Näherung
 neben Grundzustand auch angeregte Zustände
 möglich

1D - Näherungen für \hat{H}

$$\begin{aligned}
 \langle H \rangle_R &= \int dR \psi_R(R)^* \hat{H} \psi_R(R) \\
 &= \hat{H}_r + \langle \hat{H}_R \rangle_R + \langle \cancel{V(r, R)} \rangle_R \\
 &\quad - \langle \langle \cancel{V(r, R)} \rangle_r \rangle_R - \langle \cancel{V(r, R)} \rangle_R \\
 &= \hat{H}_r + \left\langle -\frac{\hbar^2}{2m_r} \frac{\partial^2}{\partial R^2} + \langle \cancel{V(r, R)} \rangle_r \right\rangle_R \\
 &\quad - \langle \langle \cancel{V(r, R)} \rangle_r \rangle_R \\
 &= -\frac{\hbar^2}{2m_r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \langle V(r, R) \rangle_R + \left\langle -\frac{\hbar^2}{2m_R} \frac{\partial^2}{\partial R^2} \right\rangle_R \\
 &\quad \begin{array}{ccc}
 \uparrow & \uparrow & \uparrow \\
 \text{kin. Energie} & \text{über } R & \text{mittlere} \\
 \text{in } r & \text{gemitteltetes} & \text{kin. Energie} \\
 & \text{Potential} & \text{in } R
 \end{array}
 \end{aligned}$$

$$\neq \hat{H}_r$$

$\langle H \rangle_r$ analog

⇒ Konstruktion einer Näherung auf Basis der 1D-Resultate möglich (vgl. Zuordnung von Quantenzahlen im letzten Versuch)

$\langle H \rangle_R$ - Eigenwerte: $E_0^{(r)}, E_1^{(r)}, \dots$
(n_r - Anregungen)

$\langle H \rangle_r$ - Eigenwerte: $E_0^{(R)}, E_1^{(R)}, \dots$
(n_R - Anregungen)

$$E_{n_r n_R} - E_{m_r m_R} \approx \left(E_{n_r}^{(r)} - E_{m_r}^{(r)} \right) + \left(E_{n_R}^{(R)} - E_{m_R}^{(R)} \right)$$

Matrixdarstellung in harm. Oszillatorbasis:

$$\text{Referenzfunktion: } |\psi_R\rangle = \sum_{n_R} c_{n_R} |n_R\rangle$$

$$\langle i_r | \langle \hat{H} \rangle_R | j_r \rangle =$$

$$\langle i_r \psi_R | \hat{H} | j_r \psi_R \rangle =$$

$$\sum_{n_R} \sum_{m_R} c_{n_R}^* c_{m_R} \langle i_r n_R | \hat{H} | j_r m_R \rangle$$

Speziell für Eigenfunktionen $|\psi_R\rangle = |n_R\rangle$:

$$\langle i_r | \langle \hat{H} \rangle_R | j_r \rangle = \langle i_r n_R | \hat{H} | j_r n_R \rangle$$