

Variationsprinzip

Vielelektronen-Schrödinger-Gleichung

- Elektron-Elektron-Wechselwirkung koppelt alle Koordinaten
- Separation der Variablen nicht möglich

Ausweg: Testfunktion $\tilde{\Psi}$

z.B. LCAO

$$E[\tilde{\Psi}] = \frac{\langle \tilde{\Psi} | \hat{H} | \tilde{\Psi} \rangle}{\langle \tilde{\Psi} | \tilde{\Psi} \rangle} \quad (118)$$

Aber wie $\tilde{\Psi}$ evaluieren?

$$E[\tilde{\Psi}] = \frac{\langle \tilde{\Psi} | \hat{H} | \tilde{\Psi} \rangle}{\langle \tilde{\Psi} | \tilde{\Psi} \rangle} \geq \underbrace{E_0}_{\text{Grundzustandsenergie}} \quad \underbrace{\forall \tilde{\Psi}}_{\text{für alle}} \quad (119)$$

Funktional $E[\cdot]$

Funktion auf Funktionen

Idee

Rate $\tilde{\Psi}$ bis Energie nicht weiter reduziert werden kann

Beweis

Entwickle $\tilde{\Psi}$ in die vollständige Basis der (unbekannten, exakten) Eigenzustände Ψ_k

$$\tilde{\Psi} = \sum_k c_k \Psi_k \quad \hat{H} \Psi_k = E_k \Psi_k \quad \langle \Psi_k | \Psi_l \rangle = \delta_{kl} \quad (120)$$

$$\langle \tilde{\Psi} | \hat{H} | \tilde{\Psi} \rangle = \sum_k |c_k|^2 E_k \quad \langle \tilde{\Psi} | \tilde{\Psi} \rangle = \sum_k |c_k|^2 \quad (121)$$

Da $E_k \geq E_0$ für alle k :

$$E[\tilde{\Psi}] = \frac{\sum_k |c_k|^2 E_k}{\sum_k |c_k|^2} \geq \frac{E_0 \sum_k |c_k|^2}{\sum_k |c_k|^2} = E_0 \quad (122)$$

Gleichheit: $|c_k|^2 = 0$ für alle $k \neq 0$, also $\tilde{\Psi} \propto \Psi_0$

Ritz-Verfahren

Testfunktion als Linearkombination von N festen Basisfunktionen $\{\phi_i\}$

$$\tilde{\Psi} = \sum_{i=1}^N \underbrace{c_i}_{\text{freie Koeffizienten}} \underbrace{\phi_i}_{\text{vorgegebene Basisfunktionen (z. B. Atomorbitale)}} \quad (123)$$

Stationarität

$$\frac{\partial E}{\partial c_i^*} = \frac{\partial}{\partial c_i^*} \frac{\langle \tilde{\Psi} | \hat{H} | \tilde{\Psi} \rangle}{\langle \tilde{\Psi} | \tilde{\Psi} \rangle} = 0 \quad \forall i \Leftrightarrow \sum_j \left(\underbrace{H_{ij}}_{\text{Hamiltonmatrixelement } \langle \phi_i | \hat{H} | \phi_j \rangle} - E \underbrace{S_{ij}}_{\text{Überlappmatrixelement } \langle \phi_i | \phi_j \rangle} \right) c_j = 0 \quad \forall i \quad (124)$$

$$E = N/D; N = \sum_{ij} c_i^* c_j H_{ij}; D = \sum_{ij} c_i^* c_j S_{ij} \quad (125)$$

$$\frac{\partial E}{\partial c_i^*} = \frac{1}{D} \frac{\partial N}{\partial c_i^*} - \frac{N}{D^2} \frac{\partial D}{\partial c_i^*} \quad (126)$$

N und D sind linear in c_i^* :

$$\frac{\partial N}{\partial c_i^*} = \sum_j c_j H_{ij} \quad \frac{\partial D}{\partial c_i^*} = \sum_j c_j S_{ij} \quad (127)$$

$\frac{\partial E}{\partial c_i^*} = 0$, multipliziert mit D , mit $E = N/D$:

$$\sum_j c_j H_{ij} - E \sum_j c_j S_{ij} = 0 \quad \Rightarrow \quad \sum_j (H_{ij} - E S_{ij}) c_j = 0 \quad (128)$$

$$\sum_j (H_{ij} - E S_{ij}) c_j = 0 \quad \forall i \Rightarrow \mathbf{H} \mathbf{c} = E \mathbf{S} \mathbf{c} \quad (129)$$

$$\mathbf{S} = \mathbf{U} \mathbf{D} \mathbf{U}^T \quad \mathbf{D} = \text{diag}(s_1, \dots, s_N), \quad s_k > 0 \quad (130)$$

$$\mathbf{S}^{1/2} = \mathbf{U} \mathbf{D}^{1/2} \mathbf{U}^T \quad \mathbf{D}^{1/2} = \text{diag}(\sqrt{s_1}, \dots, \sqrt{s_N}) \quad (131)$$

Substitution $\mathbf{c} = \mathbf{S}^{-1/2} \mathbf{c}'$

$$\mathbf{S}^{-1/2} \mathbf{H} \mathbf{S}^{-1/2} \mathbf{c}' = E \mathbf{c}' \Rightarrow \mathbf{H}' \mathbf{c}' = E \mathbf{c}' \quad (132)$$

Eigenvektoren rücktransformieren: $\mathbf{c} = \mathbf{S}^{-1/2} \mathbf{c}'$

Vereinfachend, nimmt an \mathbf{S} reellwertig

Testfunktion

- Angenommene Lösung
- Energie obere Schranke

Weg zur Lösung

- Variiere Freiheitsgrade solange Energie sinkt
- Grundlage vieler Verfahren wie Hartee-Fock