Photonen und andere Quasiteilchen

Sommersemester 2015

Bargheer/Brenner/Henkel/Körzdörfer/Neher/Pohl

Übungsaufgaben Blatt 5 Datum: 19. Juni 2015

Aufgabe 5.1 – Koopmans Theorem und angeregte Zustände im Einteilchenbild

a) In der Vorlesung wurde gezeigt, dass die Verwendung eines Slater-Determinanten Ansatzes der Form

$$\psi^{\mathrm{HF}} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(\mathbf{x}_1) & \dots & \varphi_1(\mathbf{x}_\mathrm{N}) \\ \vdots & & \vdots \\ \varphi_\mathrm{N}(\mathbf{x}_1) & \dots & \varphi_\mathrm{N}(\mathbf{x}_\mathrm{N}) \end{vmatrix} \tag{5.1}$$

(wobei $\mathbf{x} = (\mathbf{r}, \sigma)$ ein 4-dim Vektor ist der Ort und Spin beschreibt) zu den Hartree-Fock Gleichungen führt. Zeigen Sie, dass sich die Hartree-Fock Energie in folgender Form schreiben lässt,

$$E = \sum_{a=1}^{N} \langle a|\hat{h}|a\rangle + \frac{1}{2}\sum_{a=1}^{N}\sum_{b=1}^{N} \langle ab||ab\rangle\,, \tag{5.2}$$

wobei die sog. Mulliken-Notation verwendet wurde, d.h.

$$\langle a|\hat{h}|a\rangle := \int \varphi_a^*(\mathbf{x}_1)\hat{h}\varphi_a(\mathbf{x}_1)\,d\mathbf{x}_1 \tag{5.3}$$

$$\langle ab||ab\rangle := \langle ab|ab\rangle - \langle ab|ba\rangle \tag{5.4}$$

$$\langle ab|ab\rangle := \iint \varphi_a^*(\mathbf{x}_1)\varphi_b^*(\mathbf{x}_2)\hat{w}_{12}\varphi_a(\mathbf{x}_1)\varphi_b(\mathbf{x}_2)d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \tag{5.5}$$

$$\langle ab|ba\rangle := \iint \varphi_a^*(\mathbf{x}_1)\varphi_b^*(\mathbf{x}_2)\hat{w}_{12}\varphi_b(\mathbf{x}_1)\varphi_a(\mathbf{x}_2)d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \tag{5.6}$$

Interpretieren Sie die einzelnen Terme.

b) Zeigen Sie, dass für die Hartree-Fock Eigenwerte ϵ_i gilt:

$$\epsilon_i = \sum_{i=1}^{N} \langle i|\hat{h}|i\rangle + \sum_{j=1}^{N} \langle ij||ij\rangle\,, \tag{5.7}$$

c) Berechnen Sie im Rahmen der Hartree-Fock Theorie die Energiedifferenz zwischen dem neutralen und kationischen (Ionisationspotential) sowie zwischen dem anionischen und neutralen Vielelektronensystem (Elektronenaffinität). Nehmen sie dabei an, dass die HF-Orbitale während der Ionisation bzw. Elektronenanlagerung unverändert bleiben.

d) Berechnen Sie die Energie einer optischen Anregung vom HOMO ins LUMO im Rahmen der Hartree-Fock Theorie. Was unterscheidet die *fundamentale Bandlücke* von der *optischen Bandlücke*?

Aufgabe 5.2 – Quasiteilchen-Interpretation von Hartree-Fock Orbitalen

Nach Fermi's Goldener Regel ist die Photoemissions-Intensität in Dipolnäherung gegeben durch

$$I \propto |\langle\Psi_{\mathrm{F}}|\, \mathbf{A}\cdot\mathbf{P}\,|\Psi_{\mathrm{I}}\rangle|^2\, \delta(E_{\mathrm{F}} - E_{\mathrm{I}} - \hbar\omega)\,. \tag{5.8}$$

mit dem Vektorpotential $\mathbf{A}$ und dem Impulsoperator $\mathbf{P} = \sum_{j=1}^{N} \mathbf{p}_j(\mathbf{x}_j)$.

a) Der Anfangszustand $|\Psi_{\mathrm{I}}\rangle$ sei gegeben durch die Hartree-Fock Slaterdeterminante des N-Elektronen-Systems, also $|^N\psi_0\rangle$. Nähern sie den Endzustand $|\Psi_{\mathrm{F}}\rangle$ durch den Produktansatz

$$|\Psi_{\mathrm{F}}\rangle = |^{N-1}\psi_0 \cdot \psi_{\mathrm{el}}\rangle\,, \tag{5.9}$$

an, wobei $|\psi_{\mathrm{el}}\rangle$ die 1-Elektronen-Wellenfunktion des emittierten Elektrons darstellt. Zeigen Sie, dass gilt:

$$|\langle\Psi_{\mathrm{F}}|\, \mathbf{A}\cdot\mathbf{P}\,|\Psi_{\mathrm{I}}\rangle| \approx \left|\int \psi^*_{\mathrm{el}}(\mathbf{x})\, \mathbf{A}\cdot\mathbf{p}(\mathbf{x})\, \Phi_{\mathrm{D}}(\mathbf{x})\, d\mathbf{x}\right| \tag{5.10}$$

wobei Φ_{D} das in der Vorlesung eingeführte Dyson-Orbital ist.

b) Berechnen Sie das Dyson-Orbital aus den HF-Slater-Determinanten $|^N\psi_0\rangle$ und $|^{N-1}\psi_0\rangle$ unter der Annahme, dass sich die Form der HF-Orbitale durch den Ionisationsprozess nicht ändert.

c) Nähern sie die Wellenfunktion des emittierten Elektrons als ebene Welle und zeigen Sie, dass näherungsweise gilt:

$$I \propto |\mathbf{A}\cdot\mathbf{k}|^2\ |\tilde{\varphi}(\mathbf{k})|^2 \tag{5.11}$$

wobei $\tilde{\varphi}(\mathbf{k})$ die Fouriertransformierte des entleerten HF-Orbitals ist.