14. Näherungsmethoden für stationäre Zustände

- Motivation: löse $H|n\rangle = E_n|n\rangle$

  bis jetzt: exakt Bsp: H-Atom, harm. Oszillator

  aber: nicht immer möglich

$\longrightarrow$ (i) zeitunabh. Störungstheorie: $H = H_0 + \underbrace{\lambda H_1}_{\text{kleiner Störhamiltonian}}$

Bsp: Feinstruktur des H-Atoms

(ii) Ritzsches Variationsprinzip: suche nach Grundzustand

Bsp: H_2^+-Molekül, chem. Bindung

(iii) WKB (Wentzel-Kramer-Brillouin)-Methode:

quasiklassischer Grenzfall Bsp: Tunneln, α-Zerfall

14.1 Zeitunabhängige Störungstheorie (Rayleigh-Schrödinger)

- Löse:

$$\boxed{\begin{array}{ll} H|n\rangle = E_n|n\rangle & \text{mit } H = \underbrace{H_0}_{\text{ungestörter}} + \underbrace{\lambda H_1}_{\text{Störhamiltonian}} \\ H_0|n^{(0)}\rangle = E_n^{(0)}|n^{(0)}\rangle & \text{sei bekannt, } \langle n^{(0)}|m^{(0)}\rangle = \delta_{mn} \end{array}} \quad (14.1)$$

- „Kleinheitsparameter λ" $\longrightarrow$

entwickle:

$$\left.\begin{array}{l} E_n = E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \ldots \\ |n\rangle = |n^{(0)}\rangle + \lambda|n^{(1)}\rangle + \lambda^2|n^{(2)}\rangle + \ldots \end{array}\right\} (14.2)$$

Bem: (i) i.f. keine Aussagen über Konvergenz

(ii) λ nicht immer offensichtlich!

a) <u>Störungstheorie ohne Entartung der $E_n^{(0)}$:</u>

- verschiedene Ordnungen in λ^n:

(14.2) in (14.1):

$$(H_0 + \lambda H_1)\left(|n^{(0)}\rangle + \lambda |n^{(1)}\rangle + \lambda^2 |n^{(2)}\rangle + \dots\right)$$
$$= \left(E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \dots\right)\left(|n^{(0)}\rangle + \lambda |n^{(1)}\rangle + \lambda^2 |n^{(2)}\rangle + \dots\right)$$

Koeffizientenvergleich:

$$\lambda^0: \quad H_0 |n^{(0)}\rangle = E_n^{(0)} |n^{(0)}\rangle \qquad (14.3a)$$

$$\lambda^1: \quad H_0 |n^{(1)}\rangle + H_1 |n^{(0)}\rangle = E_n^{(0)} |n^{(1)}\rangle + E_n^{(1)} |n^{(0)}\rangle \qquad (14.3b)$$

$$\lambda^2: \quad H_0 |n^{(2)}\rangle + H_1 |n^{(1)}\rangle = E_n^{(0)} |n^{(2)}\rangle + E_n^{(1)} |n^{(1)}\rangle + E_n^{(2)} |n^{(0)}\rangle \qquad (14.3c)$$

- Wähle Normierung von $|n\rangle$:

o.B.d.A.: $\langle n^{(0)} | n\rangle = 1 \xrightarrow[\langle n^{(0)}|n^{(0)}\rangle = 1]{(14.2)} \lambda \langle n^{(0)} | n^{(1)}\rangle + \lambda^2 \langle n^{(0)} | n^{(2)}\rangle + \dots = 0$

$$\longrightarrow \quad \boxed{\langle n^{(0)} | n^{(1)}\rangle = \langle n^{(0)} | n^{(2)}\rangle = \dots = 0}$$

… „Störanteile $\perp |n^{(0)}\rangle$"

(i) <u>Störungstheorie 1. Ordnung:</u>

- Energie-EW:

$\langle n^{(0)} | (14.3b)$: $\cancel{\langle n^{(0)} | H_0 | n^{(1)}\rangle} + \langle n^{(0)} | H_1 | n^{(0)}\rangle = E_n^{(0)} \cancel{\langle n^{(0)} | n^{(1)}\rangle} + E_n^{(1)}$

$$\boxed{\lambda E_n^{(1)} = \langle n^{(0)} | \lambda H_1 | n^{(0)}\rangle} \quad (14.5)$$

… Korrektur 1. Ordnung von $E_n^{(0)}$

- Zustände:

(1) Entwickle: $\quad |n^{(1)}\rangle = \sum_{m \neq n} c_m |m^{(0)}\rangle \quad , \quad c_m = \langle m^{(0)} | n^{(1)}\rangle$

$$c_n = \langle n^{(0)} | n^{(1)}\rangle = 0$$

(2) $\langle m^{(0)}|$(14.3b): $\langle m^{(0)}|H_0|n^{(1)}\rangle + \langle m^{(0)}|H_1|n^{(0)}\rangle = E_n^{(0)}\langle m^{(0)}|n^{(1)}\rangle + E_n^{(1)}\underbrace{\langle m^{(0)}|n^{(0)}\rangle}_{=0}$

$m \neq n$!

$E_m^{(0)}\underbrace{\langle m^{(0)}|n^{(1)}\rangle}_{c_m}$

$$\longrightarrow c_m\left(E_n^{(0)} - E_m^{(0)}\right) = \langle m^{(0)}|H_1|n^{(0)}\rangle$$

$$\xrightarrow{\text{in (1)}} \boxed{\lambda|n^{(1)}\rangle = \lambda \sum_{m\neq n} \frac{\langle m^{(0)}|H_1|n^{(0)}\rangle}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}}\,|m^{(0)}\rangle} \quad (14.6)$$

(ii) **Störungstheorie 2. Ordnung:**

- Energie-EW:

$\langle n^{(0)}|$(14.3c): $\langle n^{(0)}|H_0|n^{(2)}\rangle + \langle n^{(0)}|H_1|n^{(1)}\rangle = E_n^{(0)}\langle n^{(0)}|n^{(2)}\rangle + E_n^{(1)}\underbrace{\langle n^{(0)}|n^{(1)}\rangle}_{=0} + E_n^{(2)}\underbrace{\langle n^{(0)}|n^{(0)}\rangle}_{=1}$

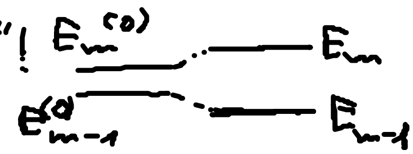
$$\boxed{\lambda^2 E_n^{(2)} = \lambda^2\langle n^{(0)}|H_1|n^{(1)}\rangle \underset{(14.6)}{=} \lambda^2 \sum_{m\neq n} \frac{|\langle m^{(0)}|H_1|n^{(0)}\rangle|^2}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}}} \quad (14.7)$$

Bem: (1) Grundzustand: $E_0^{(0)} < E_m^{(0)} \longrightarrow E_0^{(2)} < 0$!

(2) benachbarte Niveaus $[E_n^{(0)} - E_{n+1}^{(0)}]$ tragen mehr bei!

(3) große $\langle m^{(0)}|H_1|m-1^{(0)}\rangle$ für ein m

$\longrightarrow E_m^{(0)}, E_{m-1}^{(0)}$ „stoßen sich ab"!

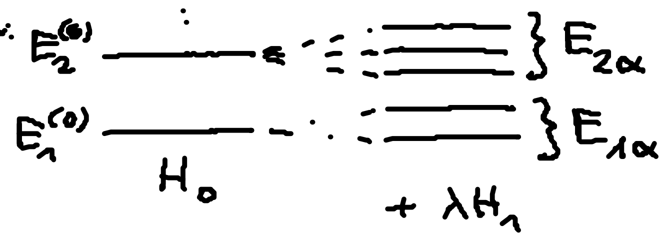


(4) kont. Spektrum von EW: $\Sigma \to \int$

b) **Störungstheorie mit Entartung der $E_n^{(0)}$:**

⋮

· EW-Spektrum:



… Aufhebung der Entartung!

· EW-Gl.: $$H_0|\tilde{n}_\alpha^{(0)}\rangle = E_n^{(0)}|\tilde{n}_\alpha^{(0)}\rangle \quad , \quad \alpha = 1 \dots g_n$$ (g_n: Entartungsgrad)

für bel. Linearkomb. $$\boxed{|n_\alpha^{(0)}\rangle = \sum_{\alpha'=1}^{g_n} c_{\alpha\alpha'}|\tilde{n}_{\alpha'}^{(0)}\rangle} \quad (14.8)$$

gilt: $$\boxed{H_0|n_\alpha^{(0)}\rangle = E_n^{(0)}|n_\alpha^{(0)}\rangle} \quad (14.9)$$

also: Welche $\{\dots|n_\alpha^{(0)}\rangle\dots\}$ für Störungstheorie?

· Annahme: $\{\dots|n_\alpha^{(0)}\rangle\dots\}$ gefunden $\longrightarrow$ Störung 1. Ordnung aus

[statt (14.3b)] $$H_0|n_{\underline{\alpha}}^{(1)}\rangle + H_1|n_{\underline{\alpha}}^{(0)}\rangle = E_n^{(0)}|n_{\underline{\alpha}}^{(1)}\rangle + E_{n\alpha}^{(1)}|n_\alpha^{(0)}\rangle \quad (14.10)$$

· Energie-EW: $\langle n_\alpha^{(0)}|(14.10)$ $$\boxed{\lambda E_{n\alpha}^{(1)} = \langle n_\alpha^{(0)}|\lambda H_1|n_\alpha^{(0)}\rangle} \quad (14.11)$$

· Bestimmung der $\{\dots|n_\alpha^{(0)}\rangle\dots\}$:

(i) $\langle n_\beta^{(0)}|(14.10) \xrightarrow[\langle n_\alpha^{(0)}|n_\beta^{(0)}\rangle = \delta_{\alpha\beta}]{}$ $$\boxed{E_{n\alpha}^{(1)}\delta_{\alpha\beta} = \langle n_\beta^{(0)}|H_1|n_\alpha^{(0)}\rangle} \,! \quad (14.12)$$

„H_1 diagonal bzgl. $\{\dots|n_\alpha^{(0)}\rangle\dots\}$"

(ii) $\langle \tilde{n}_\beta^{(0)}|(14.10) \longrightarrow$ $$\langle \tilde{n}_\beta^{(0)}|H_1|n_\alpha^{(0)}\rangle - E_{n\alpha}^{(1)}\langle \tilde{n}_\beta^{(0)}|n_\alpha^{(0)}\rangle = 0 \quad (14.13)$$

$\xrightarrow[|n_\alpha^{(0)}\rangle = \sum_{\alpha'} c_{\alpha\alpha'}|\tilde{n}_{\alpha'}^{(0)}\rangle]{(14.8)}$ $$\boxed{\sum_{\alpha'}\left[\langle \tilde{n}_\beta^{(0)}|H_1|\tilde{n}_{\alpha'}^{(0)}\rangle - E_{n\alpha}^{(1)}\delta_{\beta\alpha'}\right]c_{\alpha\alpha'} = 0}$$

für jedes α: LGS für $c_{\alpha\alpha'}$ = EW-Gl.!

nichttriviale Lsg. falls: $$\boxed{\det\left[\langle \tilde{n}_\beta^{(0)}|H_1|\tilde{n}_{\alpha'}^{(0)}\rangle - E_{n\alpha}^{(1)}\delta_{\beta\alpha'}\right] = 0}$$

$$\longrightarrow E_{n\alpha}^{(1)} \longrightarrow c_{\alpha\alpha'} \xrightarrow{(14.8)} \{\dots|n_\alpha^{(0)}\rangle\dots\}$$

· nun Störungstheorie mit $\{\ldots |n_\alpha^{(0)}\rangle \ldots\}$ wie in a):

$$(14.6) \longrightarrow \quad \boxed{\lambda |n_\alpha^{(1)}\rangle = \lambda \sum_{(m\beta)\neq(n\alpha)} \frac{\langle m_\beta^{(0)}|H_1|n_\alpha^{(0)}\rangle}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} |m_\beta^{(0)}\rangle} \quad (14.15)$$

$$(14.7) \longrightarrow \quad \boxed{\lambda^2 E_{n\alpha}^{(2)} = \lambda^2 \sum_{(m\beta)\neq(n\alpha)} \frac{|\langle m_\beta^{(0)}|H_1|n_\alpha^{(0)}\rangle|^2}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}}} \quad (14.16)$$

NB: $\langle n_\beta^{(0)}|H_1|n_\alpha^{(0)}\rangle = 0 \quad \alpha \neq \beta$!

14.2 Ritzsches Variationsprinzip

· EW-Gl für H: $\quad H|n\rangle = E_n|n\rangle$

diskretes EW-Spektrum: $\quad E_0 < E_1 < \ldots$

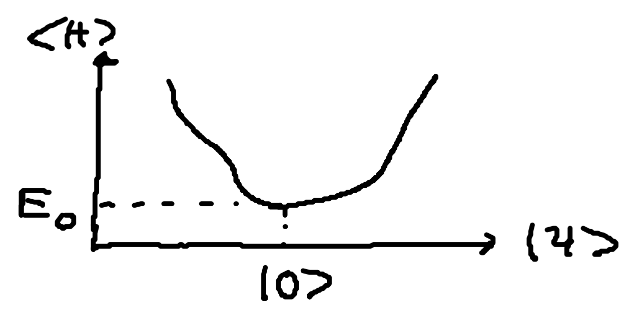
·· Aussage für Grundzustand mit EW E_0:

für bel. $|\psi\rangle$ gilt:

$$\langle\psi|H|\psi\rangle = \sum_n \langle\psi|n\rangle\langle n|H|\psi\rangle = \sum_n E_n \langle\psi|n\rangle\langle n|\psi\rangle \geq E_0 \sum_n \langle\psi|n\rangle\langle n|\psi\rangle = E_0\langle\psi|\psi\rangle$$

$$\longrightarrow \quad \boxed{E_0 \leq \frac{\langle\psi|H|\psi\rangle}{\langle\psi|\psi\rangle} = \langle H\rangle} \quad (14.7)$$

anschaulich:



• also Näherung für E_0:

Wähle Schar von Zuständen $|\psi(\{\mu_k\})\rangle$ als Fkt. der Parameter $\{\mu_k\}$

Berechne: $$E(\{\mu_k\}) = \frac{\langle\psi(\{\mu_k\})|H|\psi(\{\mu_k\})\rangle}{\langle\psi(..)|\psi(..)\rangle}$$

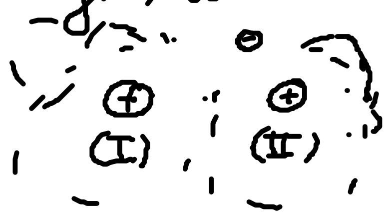
Minimiere: $$\frac{\partial E}{\partial \mu_k} = 0 \longrightarrow E_0(\{\mu_k\}) \geq E_0$$

... Ritzsches Variationsverfahren

• Fehler? Sei $|\psi\rangle = |0\rangle + |\varepsilon\rangle$ mit $\langle 0|\varepsilon\rangle = 0$!

$$\longrightarrow \langle H\rangle = \frac{\langle\psi|H|\psi\rangle}{\langle\psi|\psi\rangle} = \frac{E_0 + \langle\varepsilon|H|\varepsilon\rangle}{\underbrace{\langle 0|0\rangle}_{=1} + \langle\varepsilon|\varepsilon\rangle} = E_0 + \underline{O(\varepsilon^2)}\ !$$

• Anwendung: Molekülbindung, einfachst.: Grundzustand von H_2^+-Ions



Ansatz: $$|\psi\rangle = c_1 \underbrace{|\varphi_{I0}\rangle}_{I} + c_2 \underbrace{|\varphi_{II0}\rangle}_{II}$$
Grundzustand H-Atom

$$\xrightarrow{\text{Ritz}} |\psi\rangle = \begin{cases} c_b\left(|\varphi_{I0}\rangle + |\varphi_{II}(0)\rangle\right) & \text{... bindender Zustand} \\ c_a\left(|\varphi_{I0}\rangle - |\varphi_{II0}\rangle\right) & \text{... anti " "} \end{cases}$$