

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!

→ (i) zeitunabh. Störtheorie, $H = H_0 + \lambda \underline{H_1}$
keine Störhamiltonian

Bsp: Feinstruktur des H-Atoms ($\alpha = \frac{1}{137} \ll 1$)

(ii) Ritz'sches Variationsprinzip: suche nach Grundzustand

Bsp: H_2^+ -Molekül, chem. Bindung

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

quasi klassischer Grenzfall Bsp: Tunneln, α -Zerfall

14.1 Zeitunabhängige Störtheorie (Rayleigh-Schrödinger)

• Löse:

$$H|n\rangle = E_n|n\rangle \quad \text{mit } H = \underbrace{H_0}_{\text{ungestört}} + \underbrace{\lambda H_1}_{\text{Störhamiltonian}} \quad (14.1)$$
$$H_0|n^{(0)}\rangle = E_n^{(0)}|n^{(0)}\rangle \quad \text{sei bekannt, } \langle n^{(0)}|m^{(0)}\rangle = \delta_{nm}$$

• Kleinheitsparameter $\lambda \rightarrow$

$$\left. \begin{aligned} \text{entwickle: } E_n &= E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \dots \\ |n\rangle &= |n^{(0)}\rangle + \lambda |n^{(1)}\rangle + \lambda^2 |n^{(2)}\rangle + \dots \end{aligned} \right\} (14.2)$$

- Bem: (i) i.f. keine Aussagen über Konvergenz
(ii) λ nicht immer offdiagonal!

a) Störungstheorie ohne Entartung der $E_n^{(0)}$.

- verschiedene Ordnungen in λ :

(14.2) in (14.1):

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

Koeffizientenvergleich:

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

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

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

- Wähle Normierung von $|n\rangle$:

$$\text{o.B.d.A. } \langle n^{(0)} | n \rangle = 1 \xrightarrow[\langle n_0 | n_0 \rangle = 1]{(14.2)} \lambda \langle n^{(0)} | n^{(1)} \rangle + \lambda^2 \langle n^{(0)} | n^{(2)} \rangle + \dots = 0$$

$$\longrightarrow \boxed{\langle n^{(0)} | n^{(1)} \rangle = \langle n^{(0)} | n^{(2)} \rangle = \dots = 0} \quad (14.4)$$

... „Störanteile $\perp |n^{(0)}\rangle$ “ !!!

(i) Störungstheorie 1. Ordnung:

- Energie E_n :

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

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

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

Zustände:

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

(2) $\langle m^{(0)} |$ (14.36):

$$\langle m^{(0)} | H_0 | n^{(1)} \rangle + \langle m^{(0)} | H_1 | n^{(0)} \rangle = E_n^{(0)} \overbrace{\langle m^{(0)} | n^{(1)} \rangle}^{c_m} + E_n^{(1)} \underbrace{\langle m^{(0)} | n^{(0)} \rangle}_{=0}$$

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

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

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

(ii) Störungsreihe 2. Ordnung:

- Energie - EW:

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

$$E_n^{(0)} \underbrace{\langle n^{(0)} | n^{(2)} \rangle}_{=0} + E_n^{(1)} \underbrace{\langle n^{(0)} | n^{(1)} \rangle}_{=0} + E_n^{(2)} \underbrace{\langle n^{(0)} | n^{(0)} \rangle}_{=1}$$

$$\lambda^2 E_n^{(2)} = \lambda^2 \langle n^{(0)} | H_1 | n^{(1)} \rangle$$

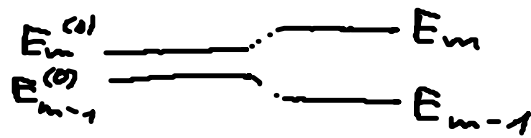
$$\stackrel{(14.6)}{\rightarrow} \lambda^2 \sum_{m \neq n} \frac{|\langle m^{(0)} | H_1 | n^{(0)} \rangle|^2}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \quad (14.7)$$

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

(2) benachbarte Niveaus $[E_n^{(0)} - E_{n+1}^{(0)}]$ liegen nah beie!

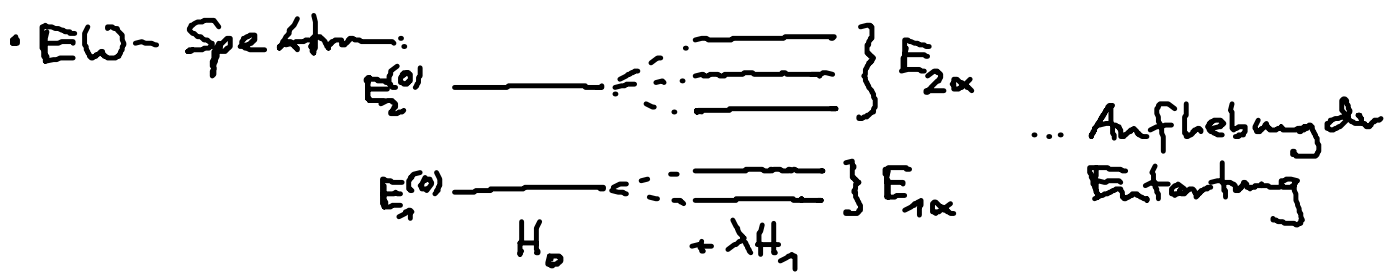
(3) große $\langle m^{(0)} | H_1 | m-1 \rangle$ für ein m

$\rightarrow E_m^{(0)}, E_{m-1}^{(0)}$ „stopfen sich ab“!



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

b) Störungs Theorie mit Entartung der $E_n^{(0)}$



• EW-Gl. $H_0 |\tilde{u}_\alpha^{(0)}\rangle = E_n^{(0)} |\tilde{u}_\alpha^{(0)}\rangle$, $\alpha = 1 \dots g_n$
↑
 Entartungsgrad

für bel. Linearkomb.

$$|u_\alpha^{(0)}\rangle = \sum_{\alpha'=1}^{g_n} c_{\alpha\alpha'} |\tilde{u}_{\alpha'}^{(0)}\rangle \quad (14.8)$$

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

alsoe Welche $\{.. |u_\alpha^{(0)}\rangle ..\}$ für Störungstheorie?

• Annahme $\{.. |u_\alpha^{(0)}\rangle ..\}$ gegeben \rightarrow Störung 1. Ordng aus

$$H_0 |u_\alpha^{(1)}\rangle + H_1 |u_\alpha^{(0)}\rangle = E_n^{(0)} |u_\alpha^{(1)}\rangle + E_{n\alpha}^{(1)} |u_\alpha^{(0)}\rangle \quad (14.10)$$

$$[|u_\alpha\rangle = |u_\alpha^{(0)}\rangle + \lambda |u_\alpha^{(1)}\rangle + \lambda^2 |u_\alpha^{(2)}\rangle \dots]!$$

• Energie - EW:

$$\langle u_\alpha^{(0)} | (14.10) \rightarrow \langle u_\alpha^{(0)} | u_\alpha^{(0)} \rangle = 1$$

$$\lambda E_{n\alpha}^{(1)} = \langle u_\alpha^{(0)} | \lambda H_1 | u_\alpha^{(0)} \rangle \quad (14.11)$$

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

$$(i) \langle n_\beta^{(0)} | (14.10) \overline{\langle n_\alpha^{(0)} | n_\beta^{(0)} \rangle} = \delta_{\alpha\beta}$$

$$E_{n\alpha}^{(1)} \delta_{\alpha\beta} = \langle n_\beta^{(0)} | H_1 | n_\alpha^{(0)} \rangle! \quad (14.12)$$

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

$$(ii) \langle \tilde{n}_\beta^{(0)} | (14.10)$$

$$\rightarrow \langle \tilde{n}_\beta^{(0)} | H_1 | n_\alpha^{(0)} \rangle - E_{n\alpha}^{(1)} \langle \tilde{n}_\beta^{(0)} | n_\alpha^{(0)} \rangle = 0$$

$$\xrightarrow{(14.8)} |n_\alpha^{(0)}\rangle = \sum_{\alpha'} c_{\alpha\alpha'} \tilde{n}_{\alpha'}^{(0)} \quad \sum_{\alpha'} [\langle \tilde{n}_\beta^{(0)} | H_1 | \tilde{n}_{\alpha'}^{(0)} \rangle - E_{n\alpha}^{(1)} \delta_{\beta\alpha'}] c_{\alpha\alpha'} = 0 \quad (14.13)$$

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

nichttriviale Lsg. falls:

$$\det [\langle \tilde{n}_\beta^{(0)} | H_1 | \tilde{n}_{\alpha'}^{(0)} \rangle - E_{n\alpha}^{(1)} \delta_{\beta\alpha'}] = 0$$

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

• nun Störtheorie mit $\{ \dots |n_\alpha^{(0)}\rangle \dots \}$ wie in a):

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

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

14.2 Ritzsches Variationsprinzip

• EW-Gl. $\hat{H} = H: H|n\rangle = E_n|n\rangle$

diskretes EW-Spektrum: $E_0 < E_1 < E_2 \dots$

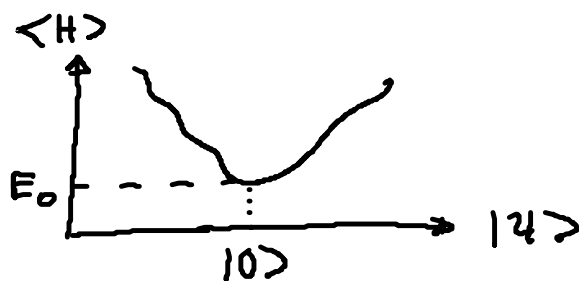
• Aussage $\hat{H} = H$ Grundzust. mit EW E_0 :

für bel. $|4\rangle$ gilt:

$$\begin{aligned} \langle 4|H|4\rangle &= \sum_n \langle 4|n\rangle \langle n|H|4\rangle \\ &= \sum_n E_n \langle 4|n\rangle \langle n|4\rangle \\ &\geq E_0 \sum_n \langle 4|n\rangle \langle n|4\rangle = E_0 \langle 4|4\rangle \end{aligned}$$

→ $E_0 \leq \frac{\langle 4|H|4\rangle}{\langle 4|4\rangle} = \langle H \rangle$ (14.17)

anschaulich



• also: Näherung $\hat{H} = E_0$:

Wähle Set von Zuständen: $|4(\{\mu_k\})\rangle$ als Fkt. der Parameter $\{\mu_k\}$

Berechne: $E(\{\mu_k\}) = \frac{\langle 4(\{\mu_k\})|H|4(\{\mu_k\})\rangle}{\langle 4(\dots)|4(\dots)\rangle}$

(14.18)

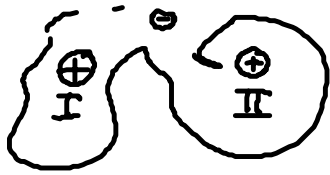
Minimiere: $\left. \frac{\partial E}{\partial \mu_k} \right|_{\mu_{k0}} = 0 \rightarrow E_0(\{\mu_{k0}\}) \geq E_0$

... Ritz'sches Variationsverfahren

• Fehler? Sei $|4\rangle = |10\rangle + |\varepsilon\rangle$ mit $\langle 0|\varepsilon\rangle = 0!$

→ $\langle H \rangle = E_0 + \underline{O(\varepsilon^2)}$!

• Anwendg.: Molekülbindung, einfachst. Grundzust. von H_2^+ -Ion



Ansatz: $|\psi\rangle = c_1 \underbrace{|\psi_{I0}\rangle}_{\text{Grundzustad H-Atom (I)}} + c_2 \underbrace{|\psi_{II0}\rangle}_{\text{(II)}}$

$\xrightarrow{\text{Ritz:}}$
 $|\psi\rangle = \begin{cases} c_b (|\psi_{I0}\rangle + |\psi_{II0}\rangle) & \dots \text{bindender Zustand: } \left(\overset{\ominus}{\text{---}} \overset{\oplus}{\text{---}} \overset{\oplus}{\text{---}} \overset{\ominus}{\text{---}} \right) \\ c_a (|\psi_{I0}\rangle - |\psi_{II0}\rangle) & \dots \text{anti " " } \left(\overset{\oplus}{\text{---}} \overset{\oplus}{\text{---}} \overset{\oplus}{\text{---}} \overset{\oplus}{\text{---}} \right) \end{cases}$