14. Näherungsmethoden für stationäre Zustände

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

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

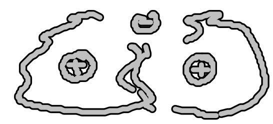
  aber: nicht immer möglich

$\longrightarrow$ (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-Kramers-Brillouin)-Methode:

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

Bem: (i) i.A. 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):

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

Koeffizientenvergleich:

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

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

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

- Wähle Normierung von $|n\rangle$:

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

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

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

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

- Energie-EW:

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

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

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

$m \neq n$!

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

$\xrightarrow{\text{in (1)}}$

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

(ii) Störungstheorie 2. Ordnung:

• Energie-EW:

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

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

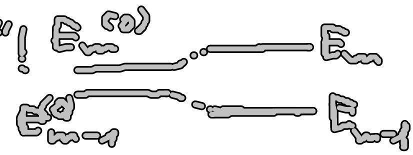
$$\boxed{\lambda^2 E_n^{(2)} = \lambda^2\langle n^{(0)}|H_1|n^{(1)}\rangle \underset{(14.6)}{=} \lambda^2 \sum_{m\neq n} \frac{|\langle m^{(0)}|H_1|n^{(0)}\rangle|^2}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}}} \qquad (14.7)$$

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 meist 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"!

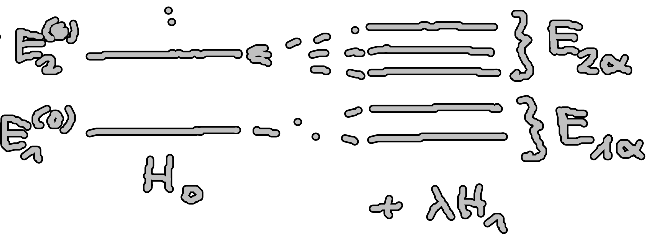


(4) kont. Spektrum von EW: $\Sigma \rightarrow \int$

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

⋮

• EW-Spektrum:



... Aufhebung der Entartung!

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

für bel. Linearkomb. gilt:

$$\boxed{\begin{aligned} |n_\alpha^{(0)}\rangle &= \sum_{\alpha'=1}^{g_n} c_{\alpha\alpha'} |\tilde{n}_{\alpha'}^{(0)}\rangle & (14.8) \\ H_0 |n_\alpha^{(0)}\rangle &= E_n^{(0)} |n_\alpha^{(0)}\rangle & (14.9) \end{aligned}}$$

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

• <u>Annahme:</u> $\{\ldots |n_\alpha^{(0)}\rangle \ldots\}$ gefunden ⟶ Störung 1. Ordnung aus

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

• Energie-EW: $\langle n_\alpha^{(0)} | (14.10)$

$$\boxed{\lambda E_{n\alpha}^{(1)} = \langle n_\alpha^{(0)} | \lambda H_1 | n_\alpha^{(0)}\rangle} \qquad (14.11)$$

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

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

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

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

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

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

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

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

· nun Störungsreihe 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 Ritz'sches 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:

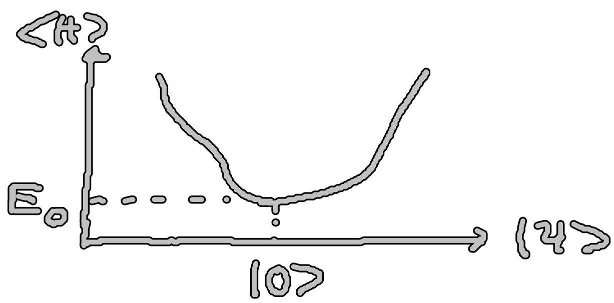
für bel. $|\psi\rangle$ gilt: $\quad \langle\psi|H|\psi\rangle = \sum_n \langle\psi|n\rangle\langle n|H|\psi\rangle =$

$$= \sum_n E_n \langle\psi|n\rangle\langle n|\psi\rangle$$

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

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

anschaulich:



• also Näherung für E_0:

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

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

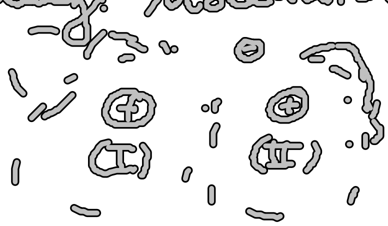
Minimiere: $$\frac{\partial E}{\partial \mu_k} = 0 \longrightarrow E_0(\{\mu_k\}) \geq E_0$$

... Ritzsches Variationsverfahren

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

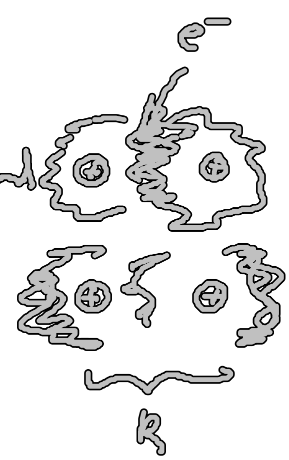
$$\rightarrow \langle H\rangle = \frac{\langle\psi|H|\psi\rangle}{\langle\psi|\psi\rangle} = \frac{E_0 + \langle\varepsilon|H|\varepsilon\rangle}{\underbrace{\langle 0|0\rangle}_{=1} + \langle\varepsilon|\varepsilon\rangle} = E_0 + O(\varepsilon^2) \;!$$

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



Ansatz: $$|\psi\rangle = c_1 \underbrace{|\psi_{I0}\rangle}_{I} + c_2 \underbrace{|\psi_{II0}\rangle}_{II}$$

Grundzustand H-Atom



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