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 ($\alpha = \frac{1}{137} \ll 1!$)

(ii) Ritzsches Variationsprinzip: suche nach Grundzustand

Bsp: H_2^+ - Molekül, chem. Bindung

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

quasi klassischer Grenzfall Bsp: Tunneln, α - Zerfall

14.1 Zeitunabhängige Störungstheorie (Rayleigh-Schrödinger)

· Löse:

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

· „Kleinheitsparameter λ" $\longrightarrow$

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

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

(ii) λ nicht immer offensichtlich!

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

- verschiedene Ordnungen in λ^n:

(14.2) in (14.1):

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

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: $\langle n^{(0)}|n\rangle = 1 \xrightarrow[\langle n_0|n_0\rangle = 1]{(14.2)} \lambda\langle n^{(0)}|n^{(1)}\rangle + \lambda^2\langle n^{(0)}|n^{(2)}\rangle + \ldots = 0$

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

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

(i) Störungstheorie 1. Ordnung:

- Energie EW:

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

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

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

· Zustände:

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

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

(2) $\langle m^{(0)}|$ (14.3b):
$m \neq n$

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

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

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

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

(ii) <u>Störungstheorie 2. Ordnung</u>:

· Energie-EW:

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

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

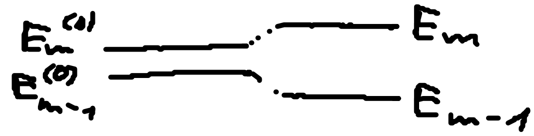
$$\boxed{\begin{aligned} \lambda^2 E_n^{(2)} &= \lambda^2 \langle n^{(0)}|H_1|n^{(1)}\rangle \\ &\overset{(14.6)}{=} \lambda^2 \sum_{m\neq n} \frac{|\langle m^{(0)}|H_1|n^{(0)}\rangle|^2}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \end{aligned}} \quad (14.7)$$

<u>Bem:</u> (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

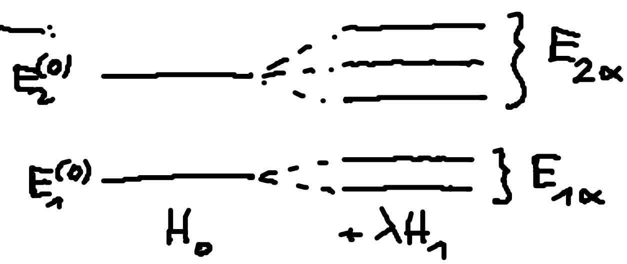
$\longrightarrow E_m^{(0)}, E_{m-1}^{(0)}$ „stoßen sich ab" !



(4) kont. Spektrum von EW: $\sum \longrightarrow \int$

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

• EW-Spektrum:



... Aufhebung der Entartung

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

↑ 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 $\{..|n_\alpha^{(0)}\rangle ..\}$ für Störungstheorie?

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

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

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

• Energie-EW:

$$\langle n_\alpha^{(0)}|\,(14.10) \xrightarrow[\langle n_\alpha^{(0)}|n_\alpha^{(0)}\rangle = 1]{} \boxed{\lambda E_{n\alpha}^{(1)} = \langle n_\alpha^{(0)}|\lambda H_1|n_\alpha^{(0)}\rangle} \quad (14.11)$$

- 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)

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

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

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

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

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

14.2 Ritzsches Variationsprinzip

• EW-Gl. f= H: $H|n\rangle = E_n|n\rangle$

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

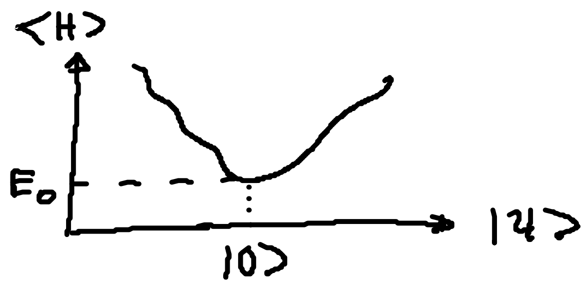
• Aussage f= Grundzustand mit EW E_0:

für bel. $|\psi\rangle$ gilt:

$$\begin{aligned}\langle\psi\underset{\uparrow\, \mathbb{1}}{|}H|\psi\rangle &= \sum_n \langle\psi|n\rangle\langle n|H|\psi\rangle \\ &= \sum_n E_n \langle\psi|n\rangle\langle n|\psi\rangle \\ &\geq E_0 \sum_n \langle\psi|n\rangle\langle n|\psi\rangle = E_0\langle\psi|\psi\rangle\end{aligned}$$

$$\longrightarrow \boxed{E_0 \leq \frac{\langle\psi|H|\psi\rangle}{\langle\psi|\psi\rangle} = \langle H\rangle} \qquad (14.17)$$

anschaulich



• also: Näherung f= E_0:

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

Berechne: $$E(\{\mu_k\}) = \frac{\langle\psi(\{\mu_k\})|H|\psi(\{\mu_k\})\rangle}{\langle\psi(\dots)|\psi(\dots)\rangle} \qquad (14.18)$$

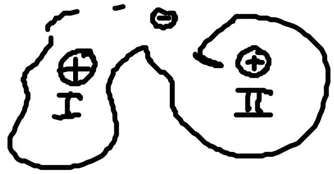
Minimiere: $\left.\frac{\partial E}{\partial \mu_k}\right|_{\mu_{k0}} = 0 \longrightarrow E_0(\{\mu_{k0}\}) \geq E_0$

... Ritz'sches Variationsverfahren

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

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

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



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

Grundzustand H-Atom

Ritz: $\longrightarrow \quad |\psi\rangle = \begin{cases} c_b(|\varphi_{I0}\rangle + |\varphi_{II0}\rangle) & \text{.... bindender Zustand!} \\ c_a(|\varphi_{I0}\rangle - |\varphi_{II0}\rangle) & \text{... anti " "} \end{cases}$