6. Näherungsmethoden

- für harmonischen Oszillator und H-Atom konnten wir S-Glg. exakt lösen
  $\rightarrow$ dies waren eher Ausnahmefälle
  (solche Systeme haben eine zusätzliche Symmetrie (z.B. erhaltener Runge-Lenz-Vektor), die zur Lösbarkeit führt, und werden "integrabel" genannt)
  für andere Systeme kann eine angenäherte analytische Lösung aber nützlich sein (neben einer "exakten" numerischen Lösung)

6.1 Rayleigh-Ritz Variationsprinzip

Sei $\hat{H}$ ein Hamilton-Operator, und $\hat{H}|n\rangle = E_n|n\rangle,\ E_0 \leq E_1 \leq E_2, \ldots$ wobei die $\{|n\rangle\}$ und $\{E_n\}$ nicht bekannt sind.
Uns interessiert der Grundzustand: $|0\rangle$ und E_0.
Sei $|\varphi\rangle$ ein physikalisch sinnvoller **Ansatz** für $|0\rangle$ ($\langle\varphi|\varphi\rangle = 1$)
$\Rightarrow$ dann ist $E_\varphi \equiv \langle\varphi|\hat{H}|\varphi\rangle$ möglicherweise eine gute **Näherung** für E_0.

Behauptung: $E_\varphi \geq E_0$

Beweis: $\{|n\rangle\}$ ist eine vollständige Menge (Basis)

$$\begin{aligned}
\Rightarrow |\varphi\rangle &= \sum_{n=0}^{\infty} c_n|n\rangle, \quad \sum_{n=0}^{\infty} |c_n|^2 = 1 \\
\Rightarrow E_\varphi &= \sum_{n,n'=0}^{\infty} c_n^* c_{n'} \langle n|\hat{H}|n'\rangle = \sum_{n=0}^{\infty} |c_n|^2 E_n \\
&= E_0 + \underbrace{\sum_{n=0}^{\infty} |c_n|^2 (E_n - E_0)}_{\text{alle Terme } \geq 0} \geq E_0
\end{aligned}$$

(und Gleichheit $E_\varphi = E_0$ gilt genau dann wenn $|\varphi\rangle = |0\rangle$)

das **Variationsprinzip** folgt, wenn wir den Ansatz $|\varphi\rangle$ als Funktion von Parametern $(\alpha_1, \alpha_2, \ldots, \alpha_N)$ schreiben, und E_φ in diesem Parameterraum **minimieren**:
$\partial_{\alpha_i} E_\varphi \stackrel{!}{=} 0, \quad \partial_{\alpha_i}\partial_{\alpha_j} E_\varphi > 0.$
Das Minimum ist eine Näherung (obere Grenze) für E_0.

Beispiel:
$R_{00}(r) \equiv C(\alpha_1, \alpha_2, \ldots) e^{-\alpha_1 r - \alpha_2 r^2 - \cdots}$
Normierung $C = \{\int_0^\infty dr\ r^2 [e^{-\alpha_1 r - \alpha_2 r^2 - \cdots}]^2\}^{-1/2}$
$\Rightarrow E_\varphi(\alpha_1, \alpha_2, \ldots) = \int_0^\infty dr\ r^2 R_{00}(r) [-\frac{\hbar^2}{2\mu}(\partial_r^2 + \frac{2}{r}\partial_r) + V(r)] R_{00}(r)$
$\rightarrow$ finde Min von $E_\varphi(\alpha_1, \ldots)$

Bem.:

- Näherung ist in der Regel besser für E_0 als für $|0\rangle$:

  $|\varphi\rangle = |0\rangle + \epsilon|\psi\rangle$, $\langle 0|\psi\rangle = 0$ (d.h. Fehler sei Ordnung ϵ)

  $\Rightarrow E_\varphi = E_0 + \epsilon^2 \langle\psi|\hat{H}|\psi\rangle$ (d.h. Fehler ist $0(\epsilon^2)$)

- können im Prinzip auch E_n , $|n\rangle$ für $n > 0$ bestimmen:

  Seien $|0\rangle, \ldots, |N-1\rangle$ bekannt; dann verlangt man vom Ansatz $|\varphi\rangle$ neben Normierung ($\langle\varphi|\varphi\rangle = 1$) auch Orthogonalität: $\langle\varphi|k\rangle = 0$, $k = 1, \ldots, N-1$

  $\rightarrow$ also $|\varphi\rangle = \sum_{n=N}^{\infty} c_n |n\rangle$, $\sum_{n=N}^{\infty} |c_n|^2 = 1$
  und $E_\varphi = E_N + \sum_{n=N}^{\infty} |c_n|^2 (E_n - E_N) \geq E_N$

Beispiel: He-Atom (zwei e^- im Feld von zwei p^+)
WF der e^-: $\psi_{i_1 i_2}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ (i's: Spin ↑,↓); def $\tilde{e}^2 \equiv \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}$

$$\hat{H} = \left(-\frac{\hbar^2}{2\mu}(\vec{\nabla}_1^2 + \vec{\nabla}_2^2) - \frac{2\tilde{e}^2}{|\vec{r}_1|} - \frac{2\tilde{e}^2}{|\vec{r}_2|} + \frac{\tilde{e}^2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \right) \mathbb{1}_{4\times 4\ (\mathrm{Spins})}$$

Variationsansatz $\varphi_{i_1 i_2}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \epsilon_{i_1 i_2} f(\vec{r}_1) f(\vec{r}_2)$
mit $f(\vec{r}) \equiv \sqrt{\frac{b^3}{\pi}} e^{-br}$, b: Variationsparameter, $\epsilon_{ij} = -\epsilon_{ji}, \epsilon_{12} = 1$
Normierung:

$$\begin{aligned} 1 &\stackrel{!}{=} \sum_{i,j=1}^{2} \int d^3r_1 \int d^3r_2 |\varphi_{ij}(r_1, r_2)|^2 \\ &= \underbrace{\int d^3r_1 \int d^3r_2 |\varphi_{12}|^2}_{=(4\pi)^2 \frac{b^6}{2\pi^2} \Big(\underbrace{\int_0^\infty dr\ r^2 e^{-2br}}_{\frac{1}{4b^3}} \Big)^2 = \frac{1}{2}} + \int d^3r_1 \int d^3r_2 |\varphi_{21}|^2 \end{aligned}$$

$$E_\varphi = \langle\varphi|\hat{H}|\varphi\rangle = \ldots = \tilde{e}^2 (\underbrace{\frac{\hbar^2}{\mu\tilde{e}^2}}_{\equiv a} b^2 - \tfrac{27}{8} b) \quad (\leftarrow \text{s. Ü. 37c})$$

hat Min bei $b = \frac{27}{16}\frac{1}{a}$: "beste Grundzustands-WF" in diesem Ansatz
$\Rightarrow E_\varphi^{(\min)} = -\frac{\tilde{e}^2}{2a} 2 (\frac{27}{16})^2 \approx -5.7\,\mathrm{Ry} \quad \geq E_0$
(Experiment: E für doppelte Ionisation von He $\approx 5.8\,$Ry $\Rightarrow$ 2% Ansatzfehler)

6.2 zeitunabhängige Störungstheorie (Rayleigh-Ritz-Störungstheorie)

Sei $\hat{H} = \hat{H}_0 + \lambda \hat{H}_1$, mit $|\lambda| \ll 1$

Annahme: EZ + EW von $\hat{H}_0$ sind bekannt: $\hat{H}_0|\varphi_n\rangle = E_{0n}|\varphi_n\rangle$

Aufgabe: bestimme EZ + EW von $\hat{H}$: $\hat{H}|\psi_n\rangle = E_n|\psi_n\rangle$

weitere Annahmen:

- Spektrum bleibt auch für $\lambda \neq 0$ diskret
- die ungestörten EZ $|\varphi_n\rangle$ sind nicht entartet (sonst: s. §6.4)
- $|\psi_n\rangle$ und E_n können als **Potenzreihen** in λ dargestellt werden, also:

$$|\psi_n\rangle = \sum_{m=0}^{\infty} \lambda^m |\psi_n\rangle^{(m)} \quad ; \quad |\psi_n\rangle^{(0)} \equiv |\varphi_n\rangle$$
$$E_n = \sum_{m=0}^{\infty} \lambda^m E_n^{(m)} \quad ; \quad E_n^{(0)} \equiv E_{0n}$$

Schrödinger-Gleichung:

$$\sum_{m=0}^{\infty} \lambda^m \hat{H}_0 |\psi_n\rangle^{(m)} + \underbrace{\sum_{m=0}^{\infty} \lambda^{m+1} \hat{H}_1 |\psi_n\rangle^{(m)}}_{m \equiv m'-1\,;\, m' \to m} = \underbrace{\sum_{m=0}^{\infty} \lambda^p \sum_{m=0}^{\infty} \lambda^m E_n^{(p)} |\psi_n\rangle^{(m)}}_{m' \equiv p+m\,;\, m' \to m}$$

$$\Rightarrow \sum_{m=0}^{\infty} \lambda^m \hat{H}_0 |\psi_n\rangle^{(m)} + \sum_{m=1}^{\infty} \lambda^m \hat{H}_1 |\psi_n\rangle^{(m-1)} = \sum_{m=0}^{\infty} \lambda^m \sum_{p=0}^{m} E_n^{(p)} |\psi_n\rangle^{(m-p)}$$

$$\text{Koeff.} - \text{Vergl.}: \quad \Rightarrow \quad \hat{H}_0 |\psi_n\rangle^{(m)} + \hat{H}_1 |\psi_n\rangle^{(m-1)} = \sum_{p=0}^{m} E_n^{(p)} |\psi_n\rangle^{(m-p)} \;,\; m \geq 0$$

$$\text{Normierung}: \quad \langle\psi_n|\psi_n\rangle = \sum_{m=0}^{\infty} \lambda^m \sum_{p=0}^{m} \;{}^{(p)}\langle\psi_n|\psi_n\rangle^{(m-p)} \stackrel{!}{=} 1$$

$$\text{Koeff} - \text{V.}: \quad \Rightarrow \quad {}^{(0)}\langle\psi_n|\psi_n\rangle^{(0)} = \langle\varphi_n|\varphi_n\rangle = 1 \;\text{ und }\; \sum_{p=0}^{m} \;{}^{(p)}\langle\psi_n|\psi_n\rangle^{(m-p)} = 0 \;,\; m \geq 1$$

haben also ein hierarchisches System von Schrödinger-Gleichungen

Lösungsidee: bei $m = 0$ anfangen, dann $m = 1$ etc.

- $\underline{m = 0}$: $\hat{H}_0 |\psi_n\rangle^{(0)} = E_n^{(0)} |\psi_n\rangle^{(0)}$ OK (nach Voraussetzung)

- $\underline{m=1:}\left\{\begin{array}{rcl} \hat{H}_0|\psi_n\rangle^{(1)}+\hat{H}_1|\psi_n\rangle^{(0)} & = & E_n^{(0)}|\psi_n\rangle^{(1)}+E_n^{(1)}|\psi_n\rangle^{(0)} \\ {}^{(0)}\langle\psi_n|\psi_n\rangle^{(1)}+{}^{(0)}\langle\psi_n|\psi_n\rangle^{(1)} & = & 0 \end{array}\right.$

  2. Glg. $\Rightarrow$ $\underline{\langle\varphi_n|\psi_n\rangle^{(1)} \text{ ist rein imaginär}}$.

  1. Glg. von links mit $\langle\varphi_p|$ multiplizieren:

$$\Rightarrow \quad (E_{0p}-E_{0n})\langle\varphi_p|\psi_n\rangle^{(1)}+\langle\varphi_p|\hat{H}_1|\varphi_n\rangle = E_n^{(1)}\underbrace{\langle\varphi_p|\varphi_n\rangle}_{=\delta_{pn}}$$

$$\overset{p=n}{\Rightarrow} \quad E_n^{(1)}=\langle\varphi_n|\hat{H}_1|\varphi_n\rangle, \text{ also } E_n\approx E_{0n}+\lambda\langle\varphi_n|\hat{H}_1|\varphi_n\rangle+\ldots$$

$$\overset{p\neq n}{\Rightarrow} \quad \langle\varphi_p|\psi_n\rangle^{(1)}=\frac{\langle\varphi_p|\hat{H}_1|\varphi_n\rangle}{E_{0n}-E_{0p}}\equiv c_{np}^{(1)} \quad (p\neq n)$$

  $\rightarrow$ dies sind die Entwicklungskoeff's von $|\psi_n\rangle^{(1)}$ in der Basis der ungestörten EZ:

$$|\psi_n\rangle^{(1)}=\sum_{p=0}^{\infty}|\varphi_p\rangle\langle\varphi_p|\psi_n\rangle^{(1)}\equiv\sum_{p=0}^{\infty}c_{np}^{(1)}|\varphi_p\rangle$$

  es fehlt aber noch $c_{nn}^{(1)}$: Normierungsbed. $\Rightarrow$ $\mathrm{Re}[c_{nn}^{(1)}]=0$

  also ist die Wellenfunktion zu dieser Ordnung

$$|\psi_n\rangle\approx(1+i\lambda\underbrace{\mathrm{Im}[c_{nn}^{(1)}]}_{\text{wähle z.B.}=0})|\psi_n\rangle+\lambda\sum_{p\neq n}\frac{\langle\varphi_p|\hat{H}_1|\varphi_n\rangle}{E_{0n}-E_{0p}}|\varphi_p\rangle+O(\lambda^2)$$

- $\underline{m=2:}$ $\ldots E_n^{(2)}=\ldots,|\psi_n\rangle^{(2)}=\ldots$

- <u>usw.</u>

Bem.:

- kann im Prinzip zu beliebigen höheren Ordnungen fortgesetzt werden
- Beispiel: s. § 6.3