6. Näherungsmethoden

- für harm. Osz. und H-Atom konnten wir S-Glg. exakt lösen
  - → dies waren eher Ausnahmefälle ((z.B. erhaltener Runge-Lenz-Vektor))
  - (solche Systeme haben meist eine zusätzliche Symmetrie, die zur Lösbarkeit führt, und werden "integrierbar" genannt)
- für andere Systeme kann eine angenäherte analytische Lsg aber nützlich sein (neben einer "exakten" numerischen Lsg)

6.1 Rayleigh-Ritz Variationsprinzip

Sei $\hat{H}$ ein Hamilton-Op., 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)

$$\Rightarrow |\varphi\rangle = \sum_{n=0}^{\infty} c_n |n\rangle \quad , \quad \sum_{n=0}^{\infty} |c_n|^2 = 1$$

$$\Rightarrow E_\varphi = \sum_{n,n'=0}^{\infty} c_n^* c_{n'} \langle n|\hat{H}|n'\rangle = \sum_{n=0}^{\infty} |c_n|^2 E_n$$

$$= E_0 + \underbrace{\sum_{n=0}^{\infty} |c_n|^2 (E_n - E_0)}_{\text{alle Terme } \geq 0} \geq E_0 \qquad \blacksquare$$

(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: $\partial_{\alpha_i} E_\varphi \stackrel{!}{=} 0$, $\partial_{\alpha_i}\partial_{\alpha_j} E_\varphi > 0$

Das Minimum ist eine Näherung (obere Grenze) für E_0.

Bsp $R_{00}(r) = C(\alpha_1, \alpha_2, \dots)\, e^{-\alpha_1 r - \alpha_2 r^2 - \dots}$

$\uparrow$ Normierungskonst. $C = \left\{ \int_0^\infty dr\, r^2 \left[e^{-\alpha_1 r - \alpha_2 r^2 \dots} \right]^2 \right\}^{-\frac{1}{2}}$

$$\Rightarrow E_\varphi(\alpha_1, \alpha_2, \dots) = \int_0^\infty dr\, r^2\, R_{00}(r) \left[-\frac{\hbar^2}{2\mu}\left(\partial_r^2 + \frac{2}{r}\partial_r\right) + V(r) \right] R_{00}(r)$$

$\rightarrow$ finde Min von $E_\varphi(\alpha_1, \dots)$

Bem.:
- Näherung ist i.d.R. besser für E_0 als für $|0\rangle$:

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

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

- können im Prinzip auch E_n, $|n\rangle$ für $n>0$ bestimmen: seien $|0\rangle, \dots, |N-1\rangle$ bekannt; dann verlangt man vom Ansatz $|\varphi\rangle$ neben Normierung ($\langle \varphi | \varphi \rangle = 1$) auch noch Orthogonalität: $\langle \varphi | k \rangle = 0$, $k = 1, \dots, N-1$

  $\rightarrow$ also $|\varphi\rangle = \sum_{n=N}^{\infty} c_n |n\rangle$, $\sum_{n=N}^{\infty} |c_n|^2 = 1$

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

Bsp He-Atom ($2\, e^-$ im Feld von $2\, p^+$)

WF der e^-: $\psi_{i_1 i_2}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ ((i's: Spin $\uparrow, \downarrow$))

$$\hat{H} = \left(-\frac{\hbar^2}{2\mu}\left(\vec{\nabla}_1^2 + \vec{\nabla}_2^2\right) - \frac{2\tilde{e}^2}{|\vec{r}_1|} - \frac{2\tilde{e}^2}{|\vec{r}_2|} + \frac{\tilde{e}^2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \right) \mathbb{1}_{4\times4} \text{ (Spins)} \qquad \tilde{e}^2 = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}$$

Variationsansatz $\varphi_{i_1 i_2}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}}\, \varepsilon_{i_1 i_2}\, f(\vec{r}_1) f(\vec{r}_2)$

mit $f(\vec{r}) \equiv \sqrt{\frac{b^3}{\pi}}\, e^{-br}$, b: Variationsparameter; $\varepsilon_{ij} = -\varepsilon_{ji}$, $\varepsilon_{12} = 1$

Normierung: $1 \stackrel{!}{=} \sum_{i,j=1}^{2} \int d^3 r_1 \int d^3 r_2\, |\varphi_{ij}(r_1, r_2)|^2$

$$= \underbrace{\int d^3 r_1 \int d^3 r_2\, |\varphi_{12}|^2}_{= (4\pi)^2 \frac{b^6}{2\pi^2} \left(\int_0^\infty dr\, r^2 e^{-2br} \right)^2 = \frac{1}{2}} + \int d^3 r_1 \int d^3 r_2\, |\varphi_{21}|^2 \quad \checkmark \text{ ok}$$

wobei $\left(\int_0^\infty dr\, r^2 e^{-2br} \right)^2 = \frac{1}{4b^3}$

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

hat Min bei $b = \frac{27}{16} \frac{1}{a}$: "beste Grundzustands-WF" in diesem Ansatz

$$\Rightarrow E_\varphi^{(\min)} = -\frac{\tilde{e}^2}{2a}\, 2 \left(\frac{27}{16} \right)^2 \approx -5.7\, Ry \geq E_0$$

((Experiment: E für doppelte Ionisation von He $\approx 5.8\, Ry$ $\Rightarrow 2\%$ Ansatzfehler))

6.2 zeitunabhängige Störungstheorie

((Rayleigh-Ritz-Störungstheorie))

Sei $\hat{H} = \underbrace{\hat{H}_0}_{\text{„ungestörter Teil"}} + \lambda \underbrace{\hat{H}_1}_{\text{„Störung"}}$, 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 ((← Konvergenz s. § 6.3))

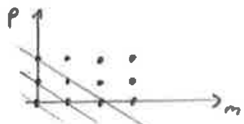
also: $|\psi_n\rangle = \sum_{m=0}^{\infty} \lambda^m |\psi_n\rangle^{(m)}$; $|\psi_n\rangle^{(0)} \equiv |\varphi_n\rangle$

$E_n = \sum_{m=0}^{\infty} \lambda^m E_n^{(m)}$; $E_n^{(0)} \equiv E_{0n}$

Schrödinger-Glg.:

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

hier $m \equiv m'-1$
dann $m' \to m$



$m' \equiv p+m$
$\Leftrightarrow m = m'-p$
$m' \to m$

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

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

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

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