

KAPITEL VIII

Näherungsmethoden in der Quantenmechanik

In diesem Kapitel werden verschiedene Verfahren eingeführt, die Näherungslösungen von quantenmechanischen Problemen liefern. In der Quantenmechanik — wie tatsächlich in der klassischen Mechanik — sind nur wenige Probleme exakt lösbar, so dass solche Näherungsmethoden in praktischen Fällen nötig sind.

VIII.1 Stationäre Störungsrechnung

Die Modellierung eines Systems in der Physik beruht auf der Idee, dass zwei Systeme, die sich kaum voneinander unterscheiden, ähnliche Eigenschaften besitzen. Dann wird es möglich, einige Aspekte der Beschreibung eines komplexen Systems in einem ersten Schritt auszulassen, um stattdessen ein vereinfachtes System zu betrachten, dessen Eigenschaften sich leichter berechnen lassen. Dies gilt natürlich nur dann, wenn die nicht berücksichtigten Schwierigkeiten in der Tat vernachlässigbar sind.

In gleicher Weise ist in der Quantenmechanik zu erwarten, dass wenn zwei Hamilton-Operatoren \hat{H}_0 und \hat{H} „ähnlich“ sind, dann sollten ihre jeweiligen Eigenelemente auch „ähnlich“ sein. Wenn die Eigenwerte und -zustände des Problems mit \hat{H}_0 bekannt sind, lassen sich mithilfe dieses Prinzips Näherungen der Eigenelemente von \hat{H} finden. Dies ist das Ziel der (quantenmechanischen) *stationären Störungsrechnung*, die auch *Rayleigh^(ai)-Schrödinger-Störungstheorie* genannt wird.

VIII.1.1 Grundlagen

VIII.1.1 a Fragestellung

Sei zunächst \hat{H}_0 der Hamilton-Operator eines exakt lösbaren Problems. Der Einfachheit halber wird angenommen, dass \hat{H}_0 ein diskretes Spektrum hat, was für gebundene Zustände sicher der Fall ist. Die Eigenwerte bzw. Eigenvektoren von \hat{H}_0 werden mit $\{E_{0,p}\}$ bzw. $\{|\phi_{p,a}\rangle\}$ mit $a \in \{1, \dots, g_p\}$ bezeichnet, wobei g_p der Entartungsgrad des Energieniveaus $E_{0,p}$ ist:⁽⁴⁰⁾

$$\hat{H}_0 |\phi_{p,a}\rangle = E_{0,p} |\phi_{p,a}\rangle. \quad (\text{VIII.1})$$

Der Bequemlichkeit halber wählt man eine Orthonormalbasis von Eigenzuständen von \hat{H}_0 :

$$\langle \phi_{p',a'} | \phi_{p,a} \rangle = \delta_{pp'} \delta_{aa'}, \quad (\text{VIII.2a})$$

$$\sum_p \sum_{a=1}^{g_p} |\phi_{p,a}\rangle \langle \phi_{p,a}| = \hat{1}, \quad (\text{VIII.2b})$$

was dank der Hermitizität von \hat{H}_0 möglich ist.

⁽⁴⁰⁾Im Fall eines nicht-entarteten Energieniveaus, d.h. $g_p = 1$, wird der zweite Index a im Folgenden nicht geschrieben.

^(ai)J. W. Strutt, Lord RAYLEIGH, 1842–1919

Sei nun

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{W} \quad (\text{VIII.3})$$

ein zweiter Hamilton-Operator, wobei die *Störung* \hat{W} „klein“ gegen \hat{H}_0 sein muss.⁽⁴¹⁾ Das Ziel ist, die Eigenenergien $\{E_p\}$ und Eigenvektoren $\{|\psi_{p,a}\rangle\}$ von \hat{H} zu bestimmen.

Bemerkungen:

* Hiernach wird angenommen, dass \hat{W} wie \hat{H}_0 nicht explizit von der Zeit abhängt, so dass das Problem zeitunabhängig ist.

In der *zeitabhängigen Störungstheorie* ist die Störung zeitabhängig mit $\hat{W}(t) \rightarrow \hat{0}$ für $t \rightarrow \pm\infty$, und man interessiert sich für näherungsweise Berechnungen der Rate der durch \hat{W} indizierten Übergänge zwischen Eigenzuständen von \hat{H}_0 .

* Dass das Problem mit \hat{H}_0 „exakt lösbar“ ist, bedeutet, dass sich dessen Eigenelemente anhand bekannter analytischer Formeln ausdrücken lassen: die Eigenenergien sind bekannte reelle Zahlen — Lösungen z.B. einer algebraischen oder transzendenten Gleichung, die von den Parametern des Problems abhängt; wiederum können die Wellenfunktionen durch Summen, Produkte oder Integrale von elementaren oder speziellen Funktionen⁽⁴²⁾ ausgedrückt werden.

Im Gegensatz gilt ein numerisch gelöstes Problem im allgemeinen Fall als „nicht exakt gelöst“, denn die Eigenelemente sind dann nur im Rahmen einer gewissen numerischen Genauigkeit bekannt.

VIII.1.1 b Grundgedanke

Für später ist es nützlich, einen (kleinen) Parameter $\lambda \in \mathbb{R}$ einzuführen, mit dem sich die Störung „ein- und abschalten“ lässt. Deshalb führt man den λ -abhängigen Hamilton-Operator

$$\hat{H}(\lambda) \equiv \hat{H}_0 + \lambda\hat{W} \quad (\text{VIII.4a})$$

ein, der im Fall $\lambda = 0$ dem *ungestörten* Hamilton-Operator \hat{H}_0 entspricht, und für $\lambda = 1$ den gesuchten *gestörten* Hamilton-Operator \hat{H} ergibt. Seien $\{E_{n,a}(\lambda)\}$ bzw. $\{|\psi_{n,a}(\lambda)\rangle\}$ die Eigenwerte bzw. Eigenvektoren von $\hat{H}(\lambda)$:

$$\hat{H}(\lambda)|\psi_{n,a}(\lambda)\rangle = E_{n,a}(\lambda)|\psi_{n,a}(\lambda)\rangle. \quad (\text{VIII.4b})$$

Offensichtlich sollten für $\lambda = 0$

$$|\psi_{n,a}(\lambda=0)\rangle = |\phi_{n,a}\rangle, \quad (\text{VIII.4c})$$

und

$$E_{n,a}(\lambda=0) = E_{0,n} \quad (\text{VIII.4d})$$

gelten.

Bemerkungen:

* Eigentlich hat man eine gewisse Freiheit in Gl. (VIII.4c). Zum einen gibt es die übliche Freiheit der Wahl des Phasenfaktors eines Zustandsvektors. Zum anderen sind die Eigenzustände $|\phi_{n,a}\rangle$ im Fall eines entarteten Energieeigenwerts $E_{0,n}$ sogar abgesehen vom Phasenfaktor nicht eindeutig definiert: diese Tatsache wird in § VIII.1.3 von der höchsten Relevanz sein.

* In Gl. (VIII.4d) sind auch ein paar kleine Feinheiten versteckt. Einerseits bedeutet der Index n von $E_{n,a}(\lambda)$ nicht, dass es sich dabei um die Energie des (ab dem Grundzustand gezählten) n -ten Energieniveaus handelt, wie es bei $E_{0,n}$ der Fall sein kann. Die Bedeutung ist eher, dass $E_{n,a}(\lambda)$ ein Eigenwert von $\hat{H}(\lambda)$ ist, der im Limes $\lambda \rightarrow 0$ gegen $E_{0,n}$ geht.

Andererseits berücksichtigt der zweite Index a die Möglichkeit, dass ein entartetes Energieniveau $E_{0,n}$ von \hat{H}_0 nach Einschalten der Störung $\lambda\hat{W}$ weniger oder nicht mehr entartet sei, d.h. dass Entartung durch die Störung (teilweise) aufgehoben wird.

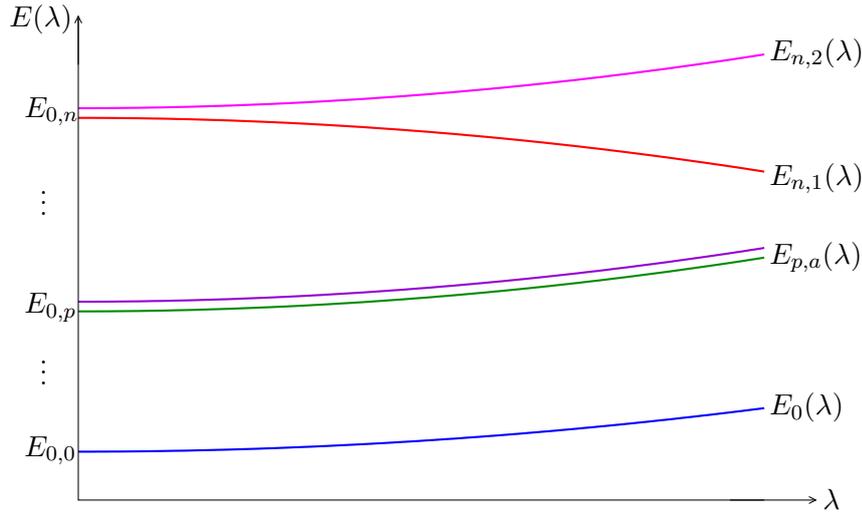


Abbildung VIII.1 – Schematische Darstellung der möglichen λ -Abhängigkeit der Eigenwerte $E_{n,a}(\lambda)$. $E_{p,a}(\lambda)$ bleibt entartet auch für $\lambda \neq 0$, während die Entartung des Niveaus mit $E_{0,n}$ für $\lambda \neq 0$ aufgehoben wird.

Der Störungsterm $\lambda\hat{W}$ führt im Allgemeinen zu einer Verschiebung der Energieniveaus $E_n(\lambda)$ gegenüber $E_{0,n}$, und möglicherweise, wie in der letzteren Bemerkung erwähnt wurde, zur Aufhebung von Entartung, wie in Abb. VIII.1 dargestellt wird. Eine weitere Möglichkeit, die in Abb. VIII.1 nicht gezeigt wird, ist, dass sich unterschiedliche Energieniveaus mit wachsendem Wert von λ kreuzen.

Sei nun angenommen, dass die Energieeigenwerte $E_{n,a}(\lambda)$ und die zugehörigen Eigenzustände $|\psi_{n,a}(\lambda)\rangle$ in Potenzreihen von λ entwickelt werden können:⁽⁴³⁾

$$E_{n,a}(\lambda) = \sum_{p=0}^{\infty} \lambda^p \epsilon_{n,a}^{(p)}, \quad (\text{VIII.5a})$$

$$|\psi_{n,a}(\lambda)\rangle = \sum_{p=0}^{\infty} \lambda^p |\psi_{n,a}^{(p)}\rangle. \quad (\text{VIII.5b})$$

Für $\lambda = 0$ bleiben nur die Terme mit $p = 0$ übrig, woraus sich

$$\epsilon_{n,a}^{(0)} = E_{0,n} \quad \text{und} \quad |\psi_{n,a}^{(0)}\rangle = |\phi_{n,a}\rangle \quad (\text{VIII.5c})$$

ergeben. Mit den Ansätzen (VIII.5a)–(VIII.5b) lautet die Eigenwertgleichung (VIII.4b)

$$\left(\hat{H}_0 + \lambda\hat{W} \right) \left[\sum_{p=0}^{\infty} \lambda^p |\psi_{n,a}^{(p)}\rangle \right] = \left[\sum_{p=0}^{\infty} \lambda^p \epsilon_{n,a}^{(p)} \right] \left[\sum_{p=0}^{\infty} \lambda^p |\psi_{n,a}^{(p)}\rangle \right]. \quad (\text{VIII.6})$$

Der Vergleich der Koeffizienten der verschiedenen Potenzen von λ in dieser Gleichung gibt

- zur Ordnung λ^0 :

$$\hat{H}_0 |\psi_{n,a}^{(0)}\rangle = \epsilon_{n,a}^{(0)} |\psi_{n,a}^{(0)}\rangle, \quad (\text{VIII.7})$$

was laut den Gl. (VIII.5c) einfach die Eigenwertgleichung (VIII.1) für \hat{H}_0 ist;

⁽⁴¹⁾Später werden wir sehen, dass die Matrixelemente von \hat{W} viel kleiner sein müssen, als die Differenzen der Eigenwerte $E_{0,p}$ von \hat{H}_0 .

⁽⁴²⁾Die Definition und ersten Eigenschaften dieser Funktionen findet man z.B. im *NIST Handbook of mathematical functions* [8].

⁽⁴³⁾Dabei wird auch stillschweigend angenommen, dass die Konvergenzradien der Potenzreihen größer als 0 sind, was nicht immer der Fall ist! S. Diskussion in § VIII.1.2c.

- zur Ordnung λ :

$$(\hat{H}_0 - \epsilon_{n,a}^{(0)} \hat{\mathbb{1}}) |\psi_{n,a}^{(1)}\rangle + (\hat{W} - \epsilon_{n,a}^{(1)} \hat{\mathbb{1}}) |\psi_{n,a}^{(0)}\rangle = 0; \quad (\text{VIII.8})$$

- zur Ordnung λ^2 :

$$(\hat{H}_0 - \epsilon_{n,a}^{(0)} \hat{\mathbb{1}}) |\psi_{n,a}^{(2)}\rangle + (\hat{W} - \epsilon_{n,a}^{(1)} \hat{\mathbb{1}}) |\psi_{n,a}^{(1)}\rangle - \epsilon_{n,a}^{(2)} |\psi_{n,a}^{(0)}\rangle = 0; \quad (\text{VIII.9})$$

- zur Ordnung λ^p mit $p \geq 3$:

$$(\hat{H}_0 - \epsilon_{n,a}^{(0)} \hat{\mathbb{1}}) |\psi_{n,a}^{(p)}\rangle + (\hat{W} - \epsilon_{n,a}^{(1)} \hat{\mathbb{1}}) |\psi_{n,a}^{(p-1)}\rangle - \epsilon_{n,a}^{(2)} |\psi_{n,a}^{(p-2)}\rangle - \dots - \epsilon_{n,a}^{(p)} |\psi_{n,a}^{(0)}\rangle = 0. \quad (\text{VIII.10})$$

Allgemein gilt zur Ordnung λ^p mit $p \in \mathbb{N}$

$$\hat{H}_0 |\psi_{n,a}^{(p)}\rangle + \hat{W} |\psi_{n,a}^{(p-1)}\rangle - \sum_{k=0}^p \epsilon_{n,a}^{(k)} |\psi_{n,a}^{(p-k)}\rangle = 0, \quad (\text{VIII.11})$$

mit der Konvention $|\psi_{n,a}^{(-1)}\rangle = |\emptyset\rangle$ für den Fall $p = 0$.

Nun wollen wir die Gleichungen (VIII.8)–(VIII.10) zu Nutze machen, um die sukzessiven Korrekturen $\{\epsilon_{n,a}^{(p)}\}$, $\{|\psi_{n,a}^{(p)}\rangle\}$ zu bestimmen.

VIII.1.2 Störungstheorie ohne Entartung

In diesem Paragraph wird angenommen, dass der Eigenwert $E_{0,n}$ des ungestörten Hamilton-Operators \hat{H}_0 nicht entartet ist. Sei $|\phi_n\rangle$ der zugehörige Eigenvektor. Dann lautet Gl. (VIII.4c)

$$|\psi_n^{(0)}\rangle = |\phi_n\rangle. \quad (\text{VIII.12})$$

VIII.1.2a Störungstheorie 1. Ordnung

Nach Multiplikation mit dem Vektor $\langle\phi_n|$ lautet die Gl. (VIII.8)

$$\langle\phi_n| \hat{H}_0 - \epsilon_{n,a}^{(0)} \hat{\mathbb{1}} |\psi_n^{(1)}\rangle + \langle\phi_n| \hat{W} - \epsilon_{n,a}^{(1)} \hat{\mathbb{1}} |\psi_n^{(0)}\rangle = 0.$$

Wegen $E_{0,n} = \epsilon_n^{(0)}$ [vgl. Gl. (VIII.5c)] und der Tatsache, dass $|\phi_n\rangle$ Eigenvektor von \hat{H}_0 mit genau diesem Eigenwert ist [Gl. (VIII.1)] verschwindet der erste Term dieser Gleichung. Unter Berücksichtigung der Gl. (VIII.12) bleibt dann

$$\langle\phi_n| \hat{W} - \epsilon_n^{(1)} \hat{\mathbb{1}} |\phi_n\rangle = 0$$

übrig, d.h. die Korrektur erster Ordnung zur Energie des n -ten Niveaus ist

$$\epsilon_n^{(1)} = \langle\phi_n| \hat{W} |\phi_n\rangle. \quad (\text{VIII.13})$$

Anders ausgedrückt ist der Eigenwert des gestörten Hamilton-Operators \hat{H} zu dieser Näherung $E_n = E_n(\lambda=1) \simeq E_{0,n} + \epsilon_n^{(1)}$, d.h.

$$E_n \simeq E_{0,n} + \langle\phi_n| \hat{W} |\phi_n\rangle. \quad (\text{VIII.14})$$

Bemerkungen:

* Laut Gl. (VIII.14) ist die Verschiebung der Energie eines gegebenen Zustands in erster Näherung gerade der Erwartungswert des Störungsterms in diesem Zustand.

* Wenn es sich bei dem Störungsterm um einen Potentialterm $\hat{W} = V(\hat{\vec{r}})$ handelt, so hat die Energieverschiebung zur ersten Ordnung dasselbe Vorzeichen wie V . In Ortsdarstellung gilt nämlich

$$\epsilon_n^{(1)} = \int \phi_n(\vec{r})^* V(\vec{r}) \phi_n(\vec{r}) d^3\vec{r} = \int |\phi_n(\vec{r})|^2 V(\vec{r}) d^3\vec{r}.$$

* Dazu zeigt diese Gleichung, dass die Verschiebung $\epsilon_n^{(1)}$ nur dann groß, wenn die Störung $V(\vec{r})$ und die Wahrscheinlichkeitsdichte $|\phi_n(\vec{r})|^2$ am selben Ort groß sind.

Projiziert man nun die Gl. (VIII.8), in der laut Gl. (VIII.5c) $\epsilon_n^{(0)} = E_{0,n}$ und $|\psi_n^{(0)}\rangle = |\phi_n\rangle$ gelten, auf den Eigenvektor $|\phi_{p,a}\rangle$ mit $p \neq n$, so ergibt sich

$$\langle \phi_{p,a} | \hat{H}_0 | \psi_n^{(1)} \rangle - E_{0,n} \langle \phi_{p,a} | \psi_n^{(1)} \rangle + \langle \phi_{p,a} | \hat{W} | \phi_n \rangle - \epsilon_n^{(1)} \langle \phi_{p,a} | \phi_n \rangle = 0.$$

Im ersten Term gilt $\langle \phi_{p,a} | \hat{H}_0 = E_{0,p} \langle \phi_{p,i} |$. Außerdem verschwindet der allerletzte Summand dank der Orthogonalität der Eigenzustände von \hat{H}_0 mit unterschiedlichen Eigenwerten. Daher ergibt sich für die Komponente des Vektors $|\psi_n^{(1)}\rangle$ entlang $|\phi_{p,a}\rangle$:

$$\langle \phi_{p,a} | \psi_n^{(1)} \rangle = \frac{1}{E_{0,n} - E_{0,p}} \langle \phi_{p,a} | \hat{W} | \phi_n \rangle.$$

Nach Summation über alle Eigenzustände $|\phi_{p,a}\rangle$ mit $p \neq n$ ergibt sich die Zerlegung des Vektors $|\psi_n^{(1)}\rangle$ auf dieser Basis:

$$|\psi_n^{(1)}\rangle = \sum_{p \neq n} \sum_{a=1}^{g_p} \frac{\langle \phi_{p,a} | \hat{W} | \phi_n \rangle}{E_{0,n} - E_{0,p}} |\phi_{p,a}\rangle, \quad (\text{VIII.15})$$

wobei das Verschwinden der Komponente $\langle \phi_n | \psi_n^{(1)} \rangle$ entlang $|\phi_n\rangle$ später begründet wird.

Zur ersten Ordnung in der Störung lautet also der Eigenvektor des gestörten Hamilton-Operators

$$|\psi_n\rangle \simeq |\phi_n\rangle + \sum_{p \neq n} \sum_{a=1}^{g_p} \frac{\langle \phi_{p,a} | \hat{W} | \phi_n \rangle}{E_{0,n} - E_{0,p}} |\phi_{p,a}\rangle. \quad (\text{VIII.16})$$

Beweis der Gl. (VIII.15):

Die Komponente von $|\psi_n^{(1)}\rangle$ längs $|\phi_n\rangle$ wird durch keine der Gl. (VIII.7)–(VIII.10) eingeschränkt. Dabei wurde aber die Normierung der gestörten Eigenzustände noch nicht berücksichtigt. Zur Ordnung λ gilt $|\psi_n\rangle \simeq |\phi_n\rangle + \lambda |\psi_n^{(1)}\rangle + \mathcal{O}(\lambda^2)$, d.h.

$$\langle \psi_n | \psi_n \rangle \simeq \langle \phi_n | \phi_n \rangle + \lambda (\langle \phi_n | \psi_n^{(1)} \rangle + \langle \psi_n^{(1)} | \phi_n \rangle) + \mathcal{O}(\lambda^2).$$

Möchte man $\langle \psi_n | \psi_n \rangle = 1$ fordern, so muss der Term zwischen Klammern Null sein, d.h. $\langle \phi_n | \psi_n^{(1)} \rangle$ muss rein imaginär sein: $\langle \phi_n | \psi_n^{(1)} \rangle = i\alpha$ mit $\alpha \in \mathbb{R}$. Insbesondere ist $\alpha = 0$ eine erlaubte Wahl, die konventionell getroffen wird, denn sie führt ab der zweiten Ordnung zu Vereinfachungen, s. unten. \square

VIII.1.2b Störungstheorie 2. Ordnung

Die Projektion von Gl. (VIII.9) auf den Vektor $|\phi_n\rangle$ unter Berücksichtigung von $\epsilon_n^{(0)} = E_{0,n}$ und $|\psi_n^{(0)}\rangle = |\phi_n\rangle$ [Gl. (VIII.5c)] gibt

$$\langle \phi_n | \hat{H}_0 | \psi_n^{(2)} \rangle - E_{0,n} \langle \phi_n | \psi_n^{(2)} \rangle + \langle \phi_n | \hat{W} | \psi_n^{(1)} \rangle - \epsilon_n^{(1)} \langle \phi_n | \psi_n^{(1)} \rangle + \epsilon_n^{(2)} \langle \phi_n | \phi_n \rangle = 0.$$

Dank $\langle \phi_n | \hat{H}_0 = E_{0,n} \langle \phi_n |$ kürzen sich die ersten zwei Terme raus. Dann verschwindet das Skalarprodukt $\langle \phi_n | \psi_n^{(1)} \rangle$ im vierten Term, während die Norm von $|\phi_n\rangle$ im fünften Term gleich 1 ist. Schließlich ergibt sich

$$\epsilon_n^{(2)} = \langle \phi_n | \hat{W} | \psi_n^{(1)} \rangle,$$

d.h. unter Berücksichtigung der Gl. (VIII.15)

$$\epsilon_n^{(2)} = \sum_{p \neq n} \sum_{a=1}^{g_p} \frac{|\langle \phi_{p,a} | \hat{W} | \phi_n \rangle|^2}{E_{0,n} - E_{0,p}}. \quad (\text{VIII.17})$$

In zweiter Ordnung Störungstheorie lautet also der Eigenwert von \hat{H}

$$E_n \simeq E_{0,n} + \langle \phi_n | \hat{W} | \phi_n \rangle + \sum_{p \neq n} \sum_{a=1}^{g_p} \frac{|\langle \phi_{p,a} | \hat{W} | \phi_n \rangle|^2}{E_{0,n} - E_{0,p}}. \quad (\text{VIII.18})$$

Der Beitrag $|\psi_n^{(2)}\rangle$ zum Eigenvektor von \hat{H} lässt sich analog zu $|\psi_n^{(1)}\rangle$ in § VIII.1.2 a bestimmen: die Multiplikation von $\langle \phi_{p,a} |$ mit Gl. (VIII.9) für jedes $p \neq n$ gibt die Komponente von $|\psi_n^{(2)}\rangle$ längs $|\phi_{p,i}\rangle$, während die Komponente entlang $|\phi_n\rangle$ fast beliebig ist — Einschränkungen treten auf, wenn der Vektor $|\psi_n^{(0)}\rangle + \lambda|\psi_n^{(2)}\rangle + \lambda^2|\psi_n^{(2)}\rangle$ normiert wird. Der sich daraus ergebende Ausdruck von $|\psi_n^{(2)}\rangle$ oder des Eigenvektors von \hat{H} in Störungstheorie zweiter Ordnung ist in manchen Büchern zu finden, z.B. in Ref. [?] oder Ref. [9].

Bemerkungen:

* Die höheren Ordnungen lassen sich in ähnlicher Weise iterativ berechnen. Dabei erfordert der Beitrag $\epsilon_n^{(k)}$ zur Energieverschiebung die Kenntnis des Vektors $|\psi_n^{(k-1)}\rangle$. Dann wird $\epsilon_n^{(k)}$ für die Bestimmung von $|\psi_n^{(k)}\rangle$ benutzt. Es ist aber zu bemerken, dass die Störungstheorie insbesondere nützlich ist, wenn schon wenige Terme eine gute Näherung des exakten Resultats darstellen.

* Damit die Störungsreihen (VIII.5) als Entwicklungen in immer kleineren Termen Sinn machen, sollten laut Gl. (VIII.18) die Beträge der Nichtdiagonalelemente $|\langle \phi_{p,a} | \hat{W} | \phi_n \rangle|$ viel kleiner als die zugehörigen Energiedifferenzen im Nenner sein.⁽⁴⁴⁾ In diesem Sinn ist \hat{W} „viel kleiner“ als \hat{H}_0 .

* Das Vorzeichen der durch das Niveau $|\phi_{p,a}\rangle$ verursachten Energieverschiebung in 2. Ordnung ist das der Energiedifferenz $E_{0,n} - E_{0,p}$: zu dieser Ordnung gibt es eine „gegenseitige Abstoßung“ der Niveaus. Insbesondere ist der Beitrag der 2. Ordnung zur Energieverschiebung des Grundzustands immer negativ.

* Wenn die Matrixelemente von \hat{W} etwa gleiche Größe haben, so wirken sich die näherliegenden Niveaus stärker auf die Energieverschiebung 2. Ordnung aus. Um $\epsilon_n^{(2)}$ abzuschätzen, kann man zuerst den Beitrag der naheliegenden Niveaus betrachten: sei $\Delta E \equiv \min(|E_{0,n} - E_{0,p}|)$; dann ist eine obere Schranke für $\epsilon_n^{(2)}$ gegeben durch

$$\epsilon_n^{(2)} \leq \frac{1}{\Delta E} \sum_{p \neq n} \sum_a |\langle \phi_{p,a} | \hat{W} | \phi_n \rangle|^2 = \frac{1}{\Delta E} \sum_{p \neq n} \sum_a \langle \phi_n | \hat{W} | \phi_{p,a} \rangle \langle \phi_{p,a} | \hat{W} | \phi_n \rangle$$

d.h. unter Nutzung der Vollständigkeitsrelation (VIII.2b)

$$\epsilon_n^{(2)} \leq \frac{1}{\Delta E} \langle \phi_n | \hat{W} [\hat{1} - |\phi_n\rangle\langle\phi_n|] \hat{W} | \phi_n \rangle = \frac{1}{\Delta E} [\langle \phi_n | \hat{W}^2 | \phi_n \rangle - (\langle \phi_n | \hat{W} | \phi_n \rangle)^2],$$

wobei man die Varianz von \hat{W} im Zustand $|\phi_n\rangle$ erkennt.

VIII.1.2c Beispiel: anharmonischer Oszillator

⁽⁴⁴⁾S. aber Diskussion am Ende des § VIII.1.2 c.