

IX. Näherungsverfahren

Wie oft in der Physik ist es auch in der Quantenmechanik in der Regel sehr schwierig exakte analytische Lösungen von Problemen zu finden. Daher wollen wir in diesem Kapitel einige wichtige Näherungsverfahren kennenlernen.

9.1 Zeitunabhängige Störungstheorie nicht entarteter Zustände

Oft findet man daß ein Hamiltonoperator in der Form

$$(579) \quad \hat{H} = \hat{H}_0 + \lambda \hat{H}_1 \quad \lambda \in \mathbb{R}$$

geschrieben werden kann wobei die Eigenwerte und Eigenzustände von $\hat{H}_0$ bekannt seien. $\hat{H}_1$ wird Störoperator genannt der in einem noch näher zu definierenden Sinne als klein angenommen wird. Dies wird durch den formalen Parameter λ ausgedrückt den wir uns als klein vorstellen und später $\lambda=1$ setzen.

H_0 habe ein nicht entartetes diskretes Spektrum

$$(520) \quad \hat{H}_0 |\phi_n^{(0)}\rangle = E_n^{(0)} |\phi_n^{(0)}\rangle$$

und $E_n^{(0)}$ sowie $|\phi_n^{(0)}\rangle$ seien bekannt.

Um EW und EZ von H näherungsweise zu bestimmen machen wir den Ansatz

$$(521) \quad |\tilde{\phi}_n\rangle = |\phi_n^{(0)}\rangle + \lambda |\phi_n^{(1)}\rangle + \lambda^2 |\phi_n^{(2)}\rangle + \dots$$

wobei $|\tilde{\phi}_n\rangle$ zunächst unnormiert ist, sowie

$$(522) \quad E_n = E_n^{(0)} + \lambda \Delta E_n^{(1)} + \lambda^2 \Delta E_n^{(2)} + \dots$$

Einsetzen in die Eigenwertgleichung

$$\hat{H} |\tilde{\phi}_n\rangle = E_n |\tilde{\phi}_n\rangle$$

liefert

$$(523) \quad \begin{aligned} & (\hat{H}_0 + \lambda \hat{H}_1) (|\phi_n^{(0)}\rangle + \lambda |\phi_n^{(1)}\rangle + \lambda^2 |\phi_n^{(2)}\rangle + \dots) \\ &= (E_n^{(0)} + \lambda \Delta E_n^{(1)} + \lambda^2 \Delta E_n^{(2)} + \dots) (|\phi_n^{(0)}\rangle + \lambda |\phi_n^{(1)}\rangle \\ & \quad + \lambda^2 |\phi_n^{(2)}\rangle + \dots) \end{aligned}$$

Sortieren nach Potenzen von λ liefert:

(und dann $\lambda=1$)

$$\lambda^0$$

(524)

$$(\hat{H}_0 - E_n^{(0)}) |\phi_n^{(0)}\rangle = 0$$

ungestörtes
Problem ✓

$$\lambda^1$$

(525)

$$(\hat{H}_0 - E_n^{(0)}) |\phi_n^{(1)}\rangle = -(\hat{H}_1 - \Delta E_n^{(1)}) |\phi_n^{(0)}\rangle$$

$$\lambda^2$$

(526)

$$(\hat{H}_0 - E_n^{(0)}) |\phi_n^{(2)}\rangle = -(\hat{H}_1 - \Delta E_n^{(1)}) |\phi_n^{(1)}\rangle + \Delta E_n^{(2)} |\phi_n^{(0)}\rangle$$

⋮

Dies ist eine Hierarchie von Gleichungen, die beginnend mit λ^0 iterativ gelöst werden kann

λ^1 : Erste Ordnung Störungstheorie

- Multiplikation von Gl. (525) (λ^1) von links mit $\langle \phi_n^{(0)} |$ liefert

$$\underbrace{\langle \phi_n^{(0)} | \hat{H}_0 - E_n^{(0)} | \phi_n^{(1)} \rangle}_{=0} = - \langle \phi_n^{(0)} | (\hat{H}_1 - \Delta E_n^{(1)}) | \phi_n^{(0)} \rangle$$

da $\langle \phi_n^{(0)} | \hat{H}_0 = E_n^{(0)} \langle \phi_n^{(0)} |$

$\Rightarrow$
(527)

$$\Delta E_n^{(1)} = \langle \phi_n^{(0)} | \hat{H}_1 | \phi_n^{(0)} \rangle$$

D.h. die Korrektur erster Ordnung der Energieeigenwerte ist der Erwartungswert des Störoperators in den ungestörten Eigenzuständen.

- Multiplikation von Gl. (525) von links mit $\langle \phi_m^{(0)} |$ wobei $m \neq n$ liefert

$$\langle \phi_m^{(0)} | \hat{H}_0 - E_n^{(0)} | \phi_n^{(1)} \rangle =$$

$$= - \langle \phi_m^{(0)} | \hat{H}_1 - \Delta E_n^{(1)} | \phi_n^{(0)} \rangle$$

$$\Rightarrow (E_m^{(0)} - E_n^{(0)}) \langle \phi_m^{(0)} | \phi_n^{(1)} \rangle =$$

$$(528) \quad = - \langle \phi_m^{(0)} | \hat{H}_1 | \phi_n^{(0)} \rangle$$

da $\langle \phi_m^{(0)} | \phi_n^{(0)} \rangle = 0$ für $m \neq n$

Somit finden wir das Überlappmatrixelement

$$(529) \quad \langle \phi_m^{(0)} | \phi_n^{(1)} \rangle = \frac{\langle \phi_m^{(0)} | \hat{H}_1 | \phi_n^{(0)} \rangle}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}}$$

Diese ergeben sich aus den Nichtdiagonalmatrixelementen von $\hat{H}_1$ in der Basis der ungestörten Eigenzustände. Da wir $|\phi_n^{(1)}\rangle$ in ONB $\{|\phi_m^{(0)}\rangle\}$ entwickeln können, wobei wir den Term $m=n$ o.B.d.A. weglassen können (Normierung trägt dazu

Rechnung) d.h.

$$|\phi_n^{(1)}\rangle = \sum_{m \neq n} |\phi_m^{(0)}\rangle \langle \phi_m^{(0)} | \phi_n^{(1)} \rangle$$

$$(530) \quad |\phi_n^{(1)}\rangle = \sum_{m \neq n} \frac{\langle \phi_m^{(0)} | \hat{H}_1 | \phi_n^{(0)} \rangle}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} |\phi_m^{(0)}\rangle$$

Der Beitrag $\sim |\phi_n^{(0)}\rangle$ ist bereits im Term λ^0 , siehe Gl. (527), enthalten.

Bem.: Man erkennt in Gl. (530) daß es wichtig war nicht entartete Zustände $|\phi_m^{(0)}\rangle$ anzunehmen, da sonst der Nenner $E_n^{(0)} - E_m^{(0)}$ für $m \neq n$ Null werden kann!

λ^2 : zweite Ordnung der Störungstheorie

- Multiplikation von Gl. (526) von links mit $\langle \phi_n^{(0)} |$ liefert

$$\begin{aligned} 0 &= -\langle \phi_n^{(0)} | \hat{H}_1 - \Delta E_n^{(1)} | \phi_n^{(1)} \rangle + \Delta E_n^{(2)} \\ &= -\langle \phi_n^{(0)} | \hat{H}_1 | \phi_n^{(1)} \rangle + \Delta E_n^{(1)} \underbrace{\langle \phi_n^{(0)} | \phi_n^{(1)} \rangle}_{=0} \\ &\quad + \Delta E_n^{(2)} \end{aligned}$$

D.h.

$$\underline{\Delta E_n^{(2)}} = \langle \phi_n^{(0)} | \hat{H}_1 | \phi_n^{(1)} \rangle$$

Einsetzen von (530) liefert

$$\underline{\Delta E_n^{(2)}} = \sum_{m \neq n} \frac{\langle \phi_n^{(0)} | \hat{H}_1 | \phi_m^{(0)} \rangle \langle \phi_m^{(0)} | \hat{H}_1 | \phi_n^{(0)} \rangle}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}}$$

bzw

$$(537) \quad \Delta E_n^{(2)} = \sum_{m \neq n} \frac{|\langle \phi_n^{(0)} | \hat{H}_1 | \phi_m^{(0)} \rangle|^2}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}}$$

Der Beitrag 2. Ordnung zur Energie enthält das
Betragsquadrat aller Nichtdiagonalelemente
von $\hat{H}_1$

Bem: Ist $|\phi_0^{(0)}\rangle$ der ungestörte
Grundzustand, d.h. $E_0^{(0)} < E_n^{(0)}$

$$\Rightarrow \Delta E_0^{(2)} > 0$$

- Multiplikation von Gl. (526) von links mit $\langle \phi_m^{(0)} |$ $m \neq n$ liefert

$$(E_m^{(0)} - E_n^{(0)}) \underline{\langle \phi_m^{(0)} | \phi_n^{(2)} \rangle} = - \langle \phi_m^{(0)} | \hat{H}_1 | \phi_n^{(1)} \rangle \\ + \Delta E_n^{(1)} \langle \phi_m^{(0)} | \phi_n^{(1)} \rangle + \Delta E_n^{(2)} \underbrace{\langle \phi_m^{(0)} | \phi_n^{(0)} \rangle}_{=0}$$

- 212 -

Mit (529) für $\langle \phi_m^{(0)} | \phi_n^{(1)} \rangle$ und (530) für $|\phi_n^{(1)}\rangle$ findet man

$$\begin{aligned} \langle \phi_m^{(0)} | \phi_n^{(2)} \rangle = & - \frac{\langle \phi_m^{(0)} | \hat{H}_1 | \phi_n^{(0)} \rangle \langle \phi_n^{(0)} | \hat{H}_1 | \phi_n^{(0)} \rangle}{(E_n^{(0)} - E_m^{(0)})^2} \\ (532) \quad & + \sum_{k \neq n} \frac{\langle \phi_m^{(0)} | \hat{H}_1 | \phi_k^{(0)} \rangle \langle \phi_k^{(0)} | \hat{H}_1 | \phi_n^{(0)} \rangle}{(E_n^{(0)} - E_k^{(0)}) (E_n^{(0)} - E_m^{(0)})} \end{aligned}$$

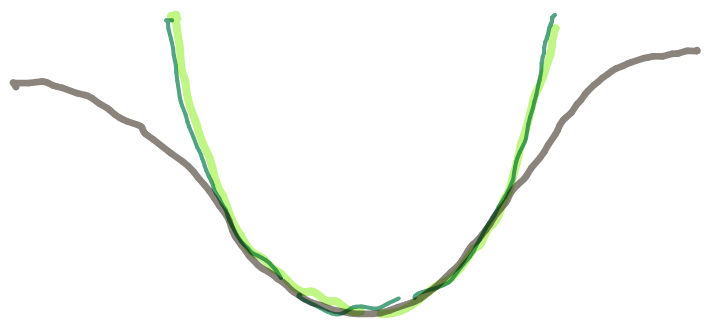
Entwicklung von $|\phi_n^{(2)}\rangle$ in ONB $\{|\phi_n^{(0)}\rangle\}$
wieder mit der Annahme (OEDA)

$$\langle \phi_n^{(2)} | \phi_n^{(0)} \rangle = 0$$

gibt

$$\begin{aligned} |\phi_n^{(2)}\rangle = & \sum_{m \neq n} \left[- \frac{\langle \phi_m^{(0)} | \hat{H}_1 | \phi_n^{(0)} \rangle \langle \phi_n^{(0)} | \hat{H}_1 | \phi_n^{(0)} \rangle}{(E_n^{(0)} - E_m^{(0)})^2} \right. \\ (533) \quad & \left. + \sum_{k \neq n} \frac{\langle \phi_m^{(0)} | \hat{H}_1 | \phi_k^{(0)} \rangle \langle \phi_k^{(0)} | \hat{H}_1 | \phi_n^{(0)} \rangle}{(E_n^{(0)} - E_k^{(0)}) (E_n^{(0)} - E_m^{(0)})} \right] |\phi_m^{(0)}\rangle \end{aligned}$$

Beispiel eindimensionaler anharmonischer Oszillator



$$V(x) = \frac{m}{2} \omega_0^2 x^2 + \alpha \frac{m^2 \omega_0^3}{\hbar} x^4$$

$$H = \underbrace{\frac{\hat{p}^2}{2m} + \frac{m}{2} \omega_0^2 x^2}_{H_0} + \underbrace{\alpha \frac{m^2 \omega_0^3}{\hbar} x^4}_{H_1}$$

mit

$$\hat{x} = \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega_0}} (\hat{a} + \hat{a}^\dagger)$$

$$H_0 = \hbar \omega_0 \left(\hat{a}^\dagger \hat{a} + \frac{1}{2} \right)$$

$$H_1 = \alpha \frac{\hbar \omega_0}{4} (\hat{a} + \hat{a}^\dagger)^4$$

$$(\hat{a} + \hat{a}^\dagger)^2 = \hat{a}^2 + \hat{a} \hat{a}^\dagger + \hat{a}^\dagger \hat{a} + \hat{a}^{\dagger 2}$$

$$= \hat{a}^2 + 2\hat{a}^\dagger \hat{a} + 1 + \hat{a}^{\dagger 2} \quad \text{etc.}$$

$$H_1 = \alpha \frac{\hbar \omega_0}{4} (\hat{a}^2 + 2\hat{a}^\dagger \hat{a} + 1 + \hat{a}^{\dagger 2}) (\hat{a}^2 + 2\hat{a}^\dagger \hat{a} + 1 + \hat{a}^{\dagger 2})$$

$$= \alpha \frac{\hbar \omega_0}{4} \left[\hat{a}^4 + \hat{a}^{\dagger 4} + \hat{a}^2 \hat{a}^{\dagger 2} + 2\hat{a}^2 \hat{a}^\dagger \hat{a} + 2\hat{a}^{\dagger 2} \hat{a} \hat{a}^\dagger \right]$$

$$+ a^{\dagger 2} a^2 + 2a^{\dagger} a^3 + 2a^{\dagger} a a^{\dagger 2} + 4a^{\dagger} a a^{\dagger} a + 2a^2 + 2a^{\dagger 2} + 4a^{\dagger} a + 1]$$

1. Ordnung Störungstheorie

$\langle n | \hat{H}_1 | n \rangle \Rightarrow$ nur Terme mit gleicher Anzahl von $\hat{a}$ und $\hat{a}^{\dagger}$

$$\langle n | a^2 a^{\dagger 2} | n \rangle = (n+1)(n+2)$$

$$\langle n | a^{\dagger 2} a^2 | n \rangle = n(n-1)$$

$$\langle n | a^{\dagger} a a^{\dagger} a | n \rangle = n^2$$

$$\langle n | a^{\dagger} a | n \rangle = n$$

Damit

$$\Delta E_n^{(1)} = \alpha \frac{\hbar \omega_0}{4} \left[(n+1)(n+2) + n(n-1) + 4n^2 + 4n + 1 \right]$$

$$\Delta E_n^{(1)} = \alpha \frac{3}{4} \hbar \omega_0 \left[2n(n+1) + 1 \right]$$

Zustand: längliche Rechnung 😞

man erkennt: $E_n^{(0)} \sim n$ $\Delta E_n^{(1)} \sim n^2$
 -215-

9.2 Zeitunabhängige Störungstheorie entarteter Zustände

In Kap. 9.1 haben wir vorausgesetzt, daß keine zwei Zustände $|\phi_n^{(0)}\rangle$ dieselbe Energie haben (entartet sind). Nun wollen wir diskutieren, wie man vorgehen muß, wenn Entartung vorliegt, d.h. wenn $|\phi_m^{(0)}\rangle$ mit $E_m^{(0)} = E_n^{(0)}$ existiert.

Nach Gl. (529) hätte man

$$(534) \quad \langle \phi_m^{(0)} | \phi_n^{(1)} \rangle = \frac{\langle \phi_m^{(0)} | \bar{H}_1 | \phi_n^{(0)} \rangle}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \xrightarrow{\downarrow} \infty$$

Sei $\{|\phi_{n\alpha}^{(0)}\rangle\}$ mit $\alpha = 1, 2, 3, \dots, q$ eine q -dimensionale ONB im Unterraum der Eigenzustände von $\bar{H}_0$ mit demselben Eigenwert $E_n^{(0)}$. Das obige Problem (534) kann durch Bestimmen einer Basis $\{|\psi_{n\alpha}^{(0)}\rangle\}$ in der der Störoperator $\bar{H}_1$ diagonal ist behoben werden!

gesucht ONB $|\psi_{n\mu}^{(0)}\rangle = \sum_{\beta=1}^q c_{\mu\beta} |\phi_{n\beta}^{(0)}\rangle$

mit

$$(535) \quad \langle \psi_{n\alpha}^{(0)} | \bar{H}_1 | \psi_{n\beta}^{(0)} \rangle \stackrel{!}{=} \delta_{\alpha\beta} H_{1\alpha\alpha}$$

$\alpha, \beta = 1, 2, 3, \dots, q$ and $H_{n\alpha} \equiv \langle \varphi_{n\alpha}^{(0)} | \hat{H}_n | \varphi_{n\alpha}^{(0)} \rangle$

$\Rightarrow$
(536)

Diagonalisierung der $q \times q$ Matrix

$$\langle \varphi_{n\alpha}^{(0)} | \hat{H}_n | \varphi_{n\beta}^{(0)} \rangle$$

Dann ist der Störansatz

$$(537) \quad |\tilde{\varphi}_{n,\alpha}\rangle = |\varphi_{n,\alpha}^{(0)}\rangle + \lambda |\varphi_{n,\alpha}^{(1)}\rangle + \lambda^2 |\varphi_{n,\alpha}^{(2)}\rangle + \dots$$

$$(538) \quad E_{n,\alpha} = \underbrace{E_n^{(0)}}_{\substack{\uparrow \\ \text{entartet im Index } \alpha}} + \lambda \Delta E_{n\alpha}^{(1)} + \lambda^2 \Delta E_{n\alpha}^{(2)} + \dots$$

Einsetzen in die stationäre SGL liefert

λ^0

$$(\hat{H}_0 - E_n^{(0)}) |\varphi_{n\alpha}^{(0)}\rangle = 0$$



λ^1

(539)

$$(\hat{H}_0 - E_n^{(0)}) |\varphi_{n\alpha}^{(1)}\rangle = -(\hat{H}_1 - \Delta E_{n\alpha}^{(1)}) |\varphi_{n\alpha}^{(0)}\rangle$$

• Multiplikation von Gl. (539) von links mit $\langle \varphi_{n\beta}^{(0)} |$ liefert

$$(540) \quad 0 = - \langle \psi_{n\beta}^{(0)} | \hat{H}_1 | \psi_{n\alpha}^{(0)} \rangle + \Delta E_{n\alpha}^{(1)} \delta_{\alpha\beta}$$

Da die $\{|\psi_{n\alpha}^{(0)}\rangle\}$ so gewählt waren, daß $\hat{H}_1$ diagonal ist, folgt aus (540)

$$0 = - \langle \psi_{n\alpha}^{(0)} | \hat{H}_1 | \psi_{n\alpha}^{(0)} \rangle \delta_{\alpha\beta} + \Delta E_{n\alpha}^{(1)} \delta_{\alpha\beta}$$

D.h.
(541)

$$\Delta E_{n\alpha}^{(1)} = \langle \psi_{n\alpha}^{(0)} | \hat{H}_1 | \psi_{n\alpha}^{(0)} \rangle$$

$$\alpha = 1, 2, 3, \dots, g$$

In erster Ordnung entarteter Störungstheorie ergeben sich g (in der Regel) verschiedene Energieverschiebungen. D.h. die Entartung wird in der Regel aufgehoben.

Die $\Delta E_{n\alpha}^{(1)}$ sind die Eigenwerte der $g \times g$ Matrix

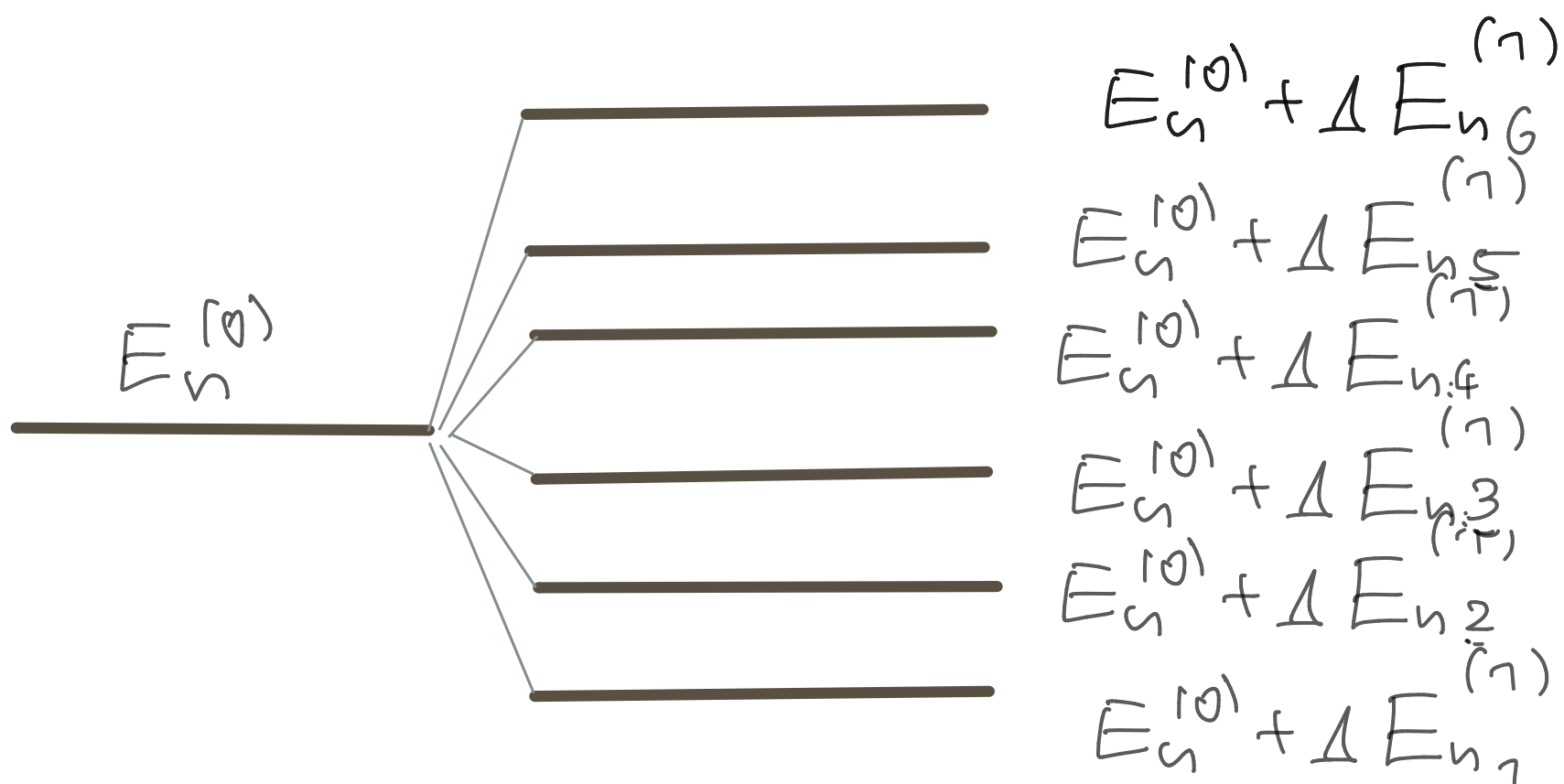
$$(542) \quad \langle \psi_{n\alpha}^{(0)} | \hat{H}_1 | \psi_{n\beta}^{(0)} \rangle = H_{1\alpha\beta}$$

die sich aus der Sekulargleichung

$$(543) \quad \det(H_{1\alpha\beta} - \lambda \delta_{\alpha\beta}) = 0$$

ergeben

z.B.:



Beispiel

Linearer Stark Effekt des Wasserstoffatoms für $n=2$

ohne Schwerpunktsfreiheitsgrad!

$$(544) \quad \hat{H} = \hat{H}_0 - \underbrace{e \vec{E} \cdot \vec{r}}_{\hat{H}_1}$$

$\vec{E} = E \vec{e}_z$
elektrisches Feld

$$(545) \quad \hat{H}_0 |n\ell m\rangle = E_n |n\ell m\rangle$$

$$E_n = -\frac{e^2}{2a_0} \frac{1}{n^2}$$

$$\hat{H} = H_0 - e E r \cos \vartheta$$

$$n=2 \quad \psi_{200}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{2a_0^3}} \left(1 - \frac{r}{2a_0}\right) e^{-\frac{r}{2a_0}} Y_0^0(\vartheta, \varphi)$$

$$(546) \quad \psi_{21m}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{24a_0^3}} \frac{r}{a_0} e^{-\frac{r}{2a_0}} Y_1^m(\vartheta, \varphi)$$

● Bestimmen der Störmatrix $H_1 \propto \beta$

$$|1\rangle \equiv |200\rangle \quad |2\rangle \equiv |210\rangle \quad |3\rangle \equiv |211\rangle$$

$$|4\rangle \equiv |21-1\rangle$$

- Für die Diagonalelemente findet man

$$(547) \quad \langle j | \hat{H}_1 | j \rangle \sim \int_0^\pi d\vartheta \underbrace{\sin\vartheta}_{d\cos\vartheta} \underbrace{\cos\vartheta}_{\text{ungerade in } \cos\vartheta} |Y_e^m|^2 = 0$$

- Desweiteren

$$(548) \quad \begin{aligned} \langle n e m | \hat{H}_1 | n' e' m' \rangle &\sim \int_0^{2\pi} d\varphi (Y_e^m)^* (Y_e^{m'}) \\ &\sim \int_0^{2\pi} d\varphi e^{-i(m-m')\varphi} = 2\pi \delta_{mm'} \end{aligned}$$

- Damit sind die einzig verbleibenden Matrixelemente

$$\langle 1 | H_1 | 2 \rangle = \langle 2 | H_1 | 1 \rangle =$$

$$\begin{aligned} &= - \frac{eE}{\sqrt{4\pi}} a_0^3 \int_0^\infty dr r^2 \frac{r}{a_0} \left(1 - \frac{r}{2a_0}\right) e^{-r/a_0} r \\ &\quad \cdot \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi d\vartheta \sin\vartheta \cos\vartheta Y_0^0 Y_1^0 \end{aligned}$$

Nun sind

$$Y_0^0(\vartheta, \varphi) = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}$$

$$Y_1^0(\vartheta, \varphi) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \vartheta$$

Mit $y \equiv r/a_0$ folgt dann

$$(549) \quad \langle 1 | H_1 | 2 \rangle = - \frac{e a_0 E}{32\pi} \int_0^\infty dy y^4 (2-y) e^{-y} \int_0^\pi \sin \vartheta \cos^2 \vartheta \int_0^{2\pi} d\varphi = \dots = \underline{\underline{-3eEa_0}}$$

Sekulargleichung:

$$\det \begin{pmatrix} -\lambda & 0 & -3eEa_0 & 0 \\ 0 & -\lambda & 0 & 0 \\ -3eEa_0 & 0 & -\lambda & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -\lambda \end{pmatrix} \stackrel{!}{=} 0$$

(550) Eigenwerte

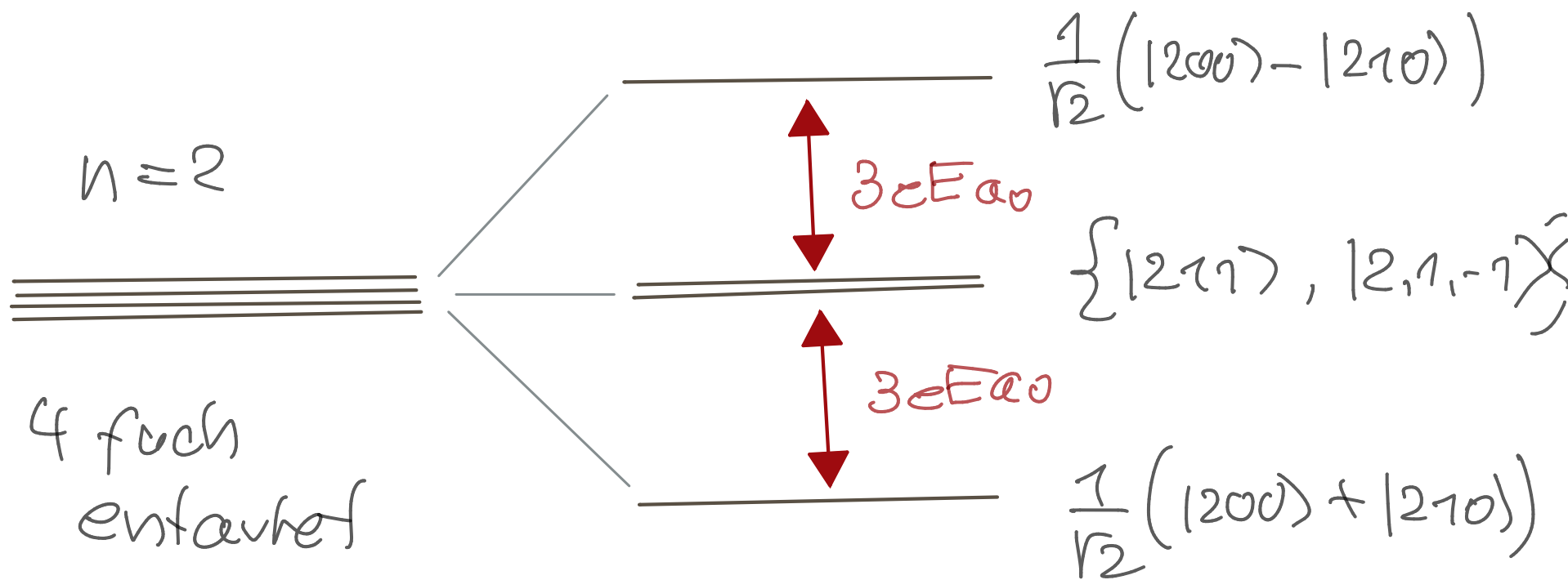
$$\lambda_{\pm} = \pm 3eEa_0$$

Zugehörige Eigenzustände $| \psi_{2\pm} \rangle$

(557)

$$\lambda_+ \quad |2_{2+}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|200\rangle - |210\rangle)$$

$$\lambda_- \quad |2_{2-}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|200\rangle + |210\rangle)$$



partielle Aufhebung der Entartung

9.3 zeitabhängige Störungstheorie

$\Rightarrow$ Q.M.II Vorlesung

9.4 Ritzsches Variationsverfahren

Störungstheorie setzt Existenz eines lösbaren ungestörten Hamiltonoperators H_0 voraus.