

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 $\lambda=1$)

λ^0

(524)

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

ungestörtes
Problem ✓

 λ^1

(525)

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

 λ^2

(526)

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

$$\vdots$$

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 angestörte
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)

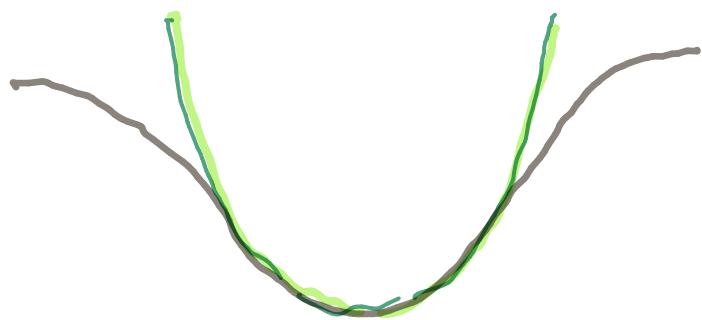
$$\langle \phi_n^{(2)} | \phi_n^{(0)} \rangle = 0$$

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

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

← 29.06.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

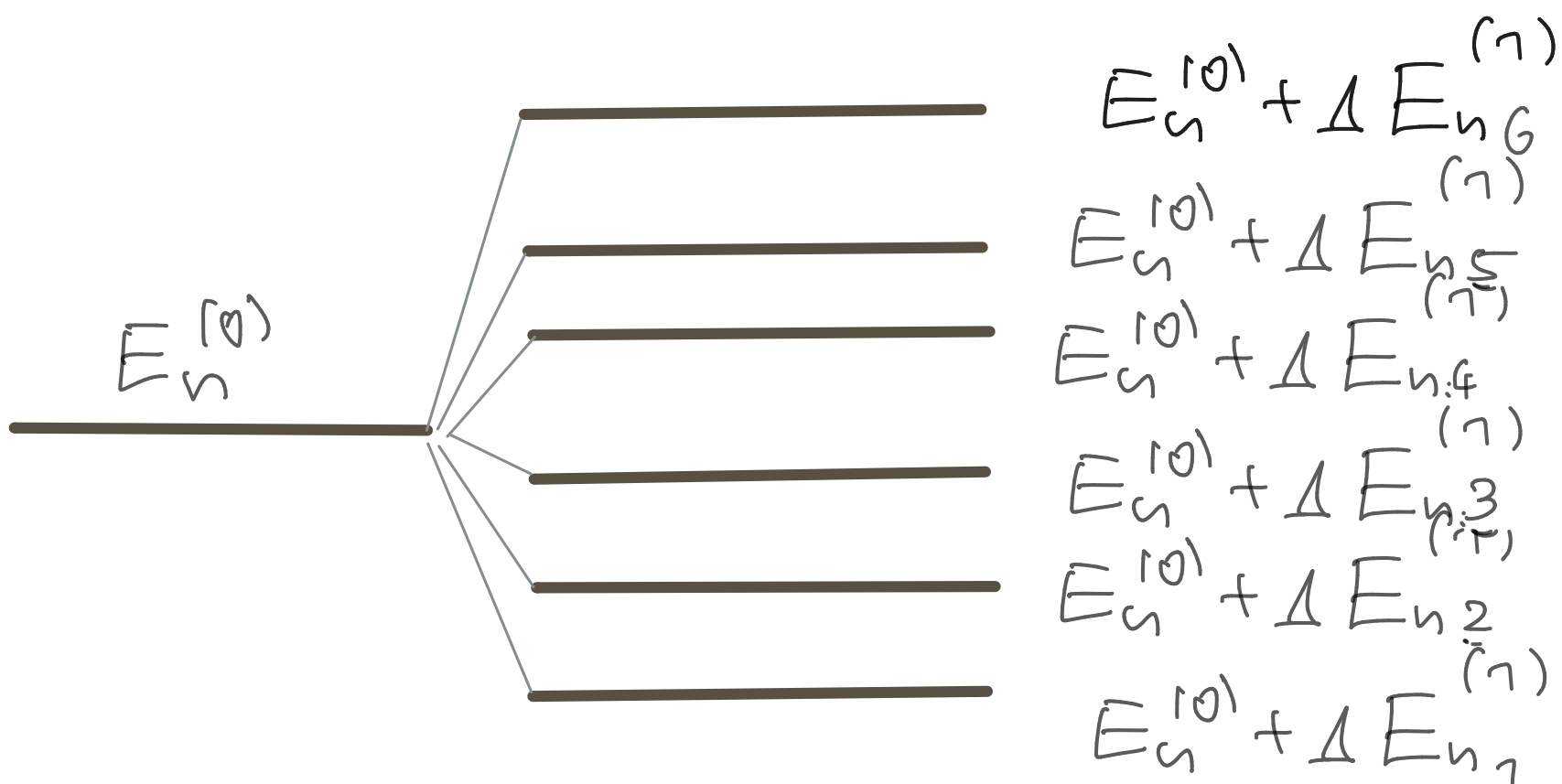
$$(542) \quad \langle \psi_{n\alpha}^{(0)} | \hat{H}_1 | \psi_{n\beta}^{(0)} \rangle = H_{1\alpha\beta}$$

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

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

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

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

$n=2$

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

(546)

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

● Bestimmen der Störmatrix $H_1 \propto \beta$

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

$$(4) \equiv |21-1\rangle \quad |n, l, m\rangle$$

- Für die Diagonalelemente findet man

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

- Desweiteren

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

- 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

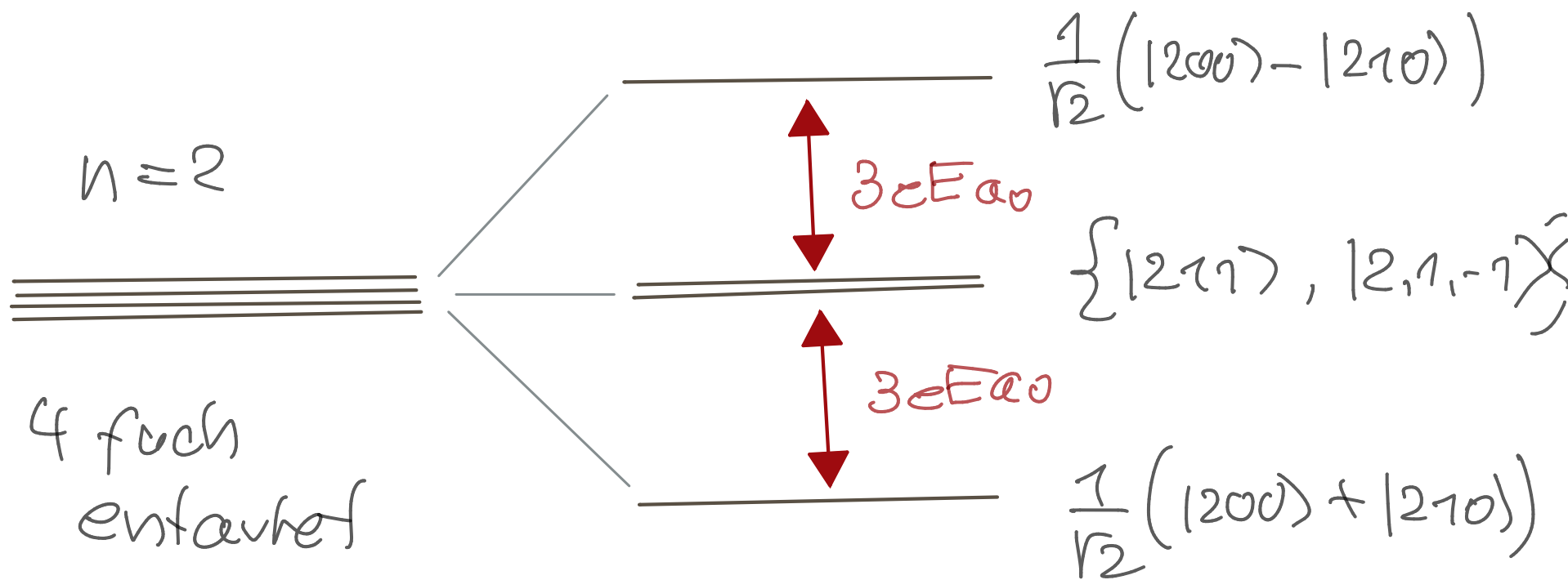
$$\lambda_{\pm} = \pm 3eEa_0$$

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.

Betrachten separablen Hilbertraum, d.h. es existiert eine vollständige ONB $\{|\phi_n\rangle\}$

Satz: Falls $\hat{H}$ von unten beschränkt ist, gilt für jeden (nicht notwendig) normierten Zustand $|\varphi\rangle$

$$(552) \quad \frac{\langle \varphi | \hat{H} | \varphi \rangle}{\langle \varphi | \varphi \rangle} \geq E_0 \quad \forall |\varphi\rangle$$

wobei E_0 die Grundzustandsenergie von $\hat{H}$ ist

Beweis: $|\varphi\rangle = \sum_n \langle \phi_n | \varphi \rangle |\phi_n\rangle$

Sei: $\hat{H} |\phi_n\rangle = E_n |\phi_n\rangle \quad \{|\phi_n\rangle\} \text{ von NB}$

$$\langle \varphi | \hat{H} | \varphi \rangle = \sum_{n,m} \langle \varphi | \phi_m \rangle \underbrace{\langle \phi_m | \hat{H} | \phi_n \rangle}_{= \delta_{mn} E_n} \langle \phi_n | \varphi \rangle$$

$$= \sum_n |\langle \varphi | \phi_n \rangle|^2 E_n \geq E_0 \underbrace{\sum_n |\langle \varphi | \phi_n \rangle|^2}_{=1}$$

□

Jetzt wollen wir eine möglichst gute Approximation des tatsächlichen Grundzustandes finden

Ansatz: $|\psi\rangle = |f(\alpha, \beta, \gamma, \dots)\rangle$

Wobei $f(\dots)$ eine geschickt gewählte Funktion aus gewählten Zuständen ist und $\alpha, \beta, \gamma, \dots$ noch zu bestimmende Variationsparameter sind

Nun definieren wir

$$(554) \quad \bar{H}(\alpha, \beta, \gamma, \dots) \equiv \frac{\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle}$$

Minimierung von $\bar{H}$ bzgl. der Variationsparameter gibt die mit dem obigen Ansatz bestmögliche Approximation der Grundzustandsenergie und des Grundzustandes

$$(555) \quad \left. \frac{\partial \bar{H}}{\partial \alpha} \right|_{\alpha=\alpha_0} = 0 \quad \left. \frac{\partial \bar{H}}{\partial \beta} \right|_{\beta=\beta_0} = 0 \quad \text{etc.}$$

Man beachte daß $\alpha, \beta, \dots$ in der Regel komplexe Zahlen sind und man daher sowohl die Ableitungen nach $\text{Re}[\alpha], \text{Re}[\beta], \dots$ als auch nach $\text{Im}[\alpha], \text{Im}[\beta], \dots$ null setzen muß.

$$(556) \quad |\tilde{E}_0\rangle \cong |f(\alpha_0, \beta_0, \gamma_0, \dots)\rangle$$

ist dann die beste Approximation des Grundzustandes (ohne Normierung)

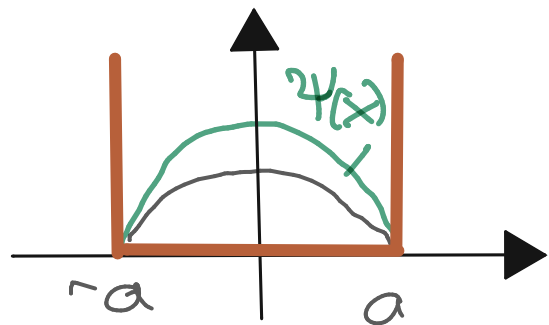
(557)

$$\tilde{E}_0 \equiv \frac{\langle \tilde{E}_0 | \hat{H} | \tilde{E}_0 \rangle}{\langle \tilde{E}_0 | \tilde{E}_0 \rangle}$$

Beispiel

1D Box Potential

$$V(x) = \begin{cases} 0 & |x| < a \\ \infty & |x| \geq a \end{cases}$$



• exakte Lösung für Grundzustand, und -energie

(558)

$$\psi_0(x) = \langle x | E_0 \rangle = \frac{1}{\sqrt{a}} \cos\left(\frac{\pi x}{2a}\right)$$

$$E_0 = \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\pi^2}{4a^2}$$

• Variationsansatz mit einem Parameter λ

$$\psi(x) = a^\lambda - |x|^\lambda$$

erfüllt Randbedingung

$$\psi(\pm a) \equiv 0$$

(not normalized)
 $\Rightarrow$

(559)

$$\bar{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\int_{-a}^a dx (a^\lambda - |x|^\lambda) \frac{d^2}{dx^2} (a^\lambda - |x|^\lambda)}{\int_{-a}^a dx (a^\lambda - |x|^\lambda)^2}$$

$$= \dots = \frac{(\lambda+1)(2\lambda+1)}{(2\lambda-1)} \frac{\hbar^2}{2ma^2}$$

(560)

$$\frac{\partial \bar{H}}{\partial \lambda} = 0 \Rightarrow \lambda_0 = \frac{1+\sqrt{6}}{2} \simeq 1.72$$

$$(561) \quad \tilde{E}_0 = \bar{H}(\lambda=\lambda_0) = \frac{5+2\sqrt{6}}{\pi^2} E_0 \approx 1.00298 E_0$$

redt gut!

Betrachten wir jetzt speziell einen endlichen
Superpositionsansatz

$$(562) \quad |\psi\rangle = \sum_{n=1}^N \alpha_n |\phi_n\rangle$$

$\{|\phi_n\rangle\}$
bekannte Zstd.
nicht notwendig
orthogonal

Variationsbedingungen

$$(563) \quad \frac{\partial \bar{H}}{\partial \alpha_n} \equiv 0 \quad \frac{\partial \bar{H}}{\partial \alpha_n^*} \equiv 0$$

wobei α, α^* als
unabhängig behandelt
werden

Nun ist

$$(564) \quad \bar{H} = \frac{\sum_{n,m} \alpha_n^* \alpha_m \langle \phi_n | \hat{H} | \phi_m \rangle}{\sum_{n,m} \alpha_n^* \alpha_m \langle \phi_n | \phi_m \rangle} \Big|_{\min} = \tilde{E}_0$$

$$\frac{\partial \bar{H}}{\partial \alpha_m^*} = 0 \quad \text{liefert}$$

$$(565) \quad \sum_n \left[\langle \phi_n | \hat{H} | \phi_m \rangle - \tilde{E}_0 \langle \phi_n | \phi_m \rangle \right] \alpha_n = 0$$

Damit eine Lösung für die α_n existiert, muß

$$(566) \quad \det [\langle \phi_n | \hat{H} | \phi_m \rangle - \tilde{E}_0 \langle \phi_n | \phi_m \rangle] = 0$$

Der kleinste Eigenwert von (566) ist eine Approximation zu E_0 , die höheren Eigenwerte Approximationen von $E_1, E_2, \dots$ etc.

← OG.07.

9.5 Adiabatische Näherung und Berry Phase

A) Adiabatisches Theorem

Jetzt betrachten wir einen explizit zeitabhängigen Hamiltonoperator. Die Zeitabhängigkeit sei durch einen zeitabhängigen Parameter $R(t)$ gegeben, z.B. Spin in einem zeitabhängigen Magnetfeld d.h.

$$(567) \quad \hat{H} = \hat{H}(R(t))$$

Zu jedem Zeitpunkt können wir instantane Eigenzustände und Eigenenergien bestimmen.

$$(568) \quad \hat{H}(R) |E_n(R)\rangle = E_n(R) |E_n(R)\rangle$$

Nun gilt: Falls $R=R(t)$ hinreichend langsam von t abhängt, wird ein anfänglich in einem instantanen Eigenzustand von $H(R(t))$ präpariertes System in diesem Zustand verbleiben

adiabatisches Theorem

Was "hinreichend langsam" bedeutet werden wir noch sehen. Es gilt insbesondere

$$(569) \quad |\psi(t)\rangle = \sum_n c_n(t) e^{i\alpha_n(t)} |E_n(t)\rangle,$$

$$(570) \quad \text{mit} \quad \alpha_n(t) = -\frac{1}{\hbar} \int_0^t d\tau E_n(\tau)$$

$\alpha_n(t)$ wird dynamische Phase bezeichnet

► Was sind die $c_n(t)$?

Schwingungsgleichung

$$i\hbar \frac{d}{dt} |\psi(t)\rangle = \hat{H}(R(t)) |\psi(t)\rangle$$

$\Rightarrow (577)$

$$\sum_n \left[\dot{c}_n(t) e^{i\alpha_n(t)} |E_n(t)\rangle + c_n(t) e^{i\alpha_n(t)} \dot{|E_n(t)\rangle} \right] = 0$$

Multiplikation von (577) von links mit $\langle E_m(t)|$

Definiert

$$(572) \quad \dot{C}_m(t) = - \sum_n C_n(t) e^{i(\alpha_n(t) - \alpha_m(t))} \cdot \langle E_m(t) | \dot{E}_n(t) \rangle$$

Was ist $\langle E_m | \dot{E}_n \rangle$?

Dazu betrachten wir

$$(573) \quad \frac{d}{dt} \left(\hat{H}(t) |E_n(t)\rangle \right) = \left(\frac{d}{dt} \hat{H}(t) \right) |E_n(t)\rangle + \hat{H}(t) |\dot{E}_n(t)\rangle$$

$$\parallel$$

$$\frac{d}{dt} \left(E_n(t) |E_n(t)\rangle \right) = \dot{E}_n(t) |E_n(t)\rangle + E_n(t) |\dot{E}_n(t)\rangle$$

Multiplikation von (573) von links mit $\langle E_m(t) |$
 Ident (m ≠ n)

$$(574) \quad \langle E_m | \frac{d}{dt} \hat{H} |E_n\rangle + E_m \langle E_m | \dot{E}_n \rangle =$$

$$= \dot{E}_n \underbrace{\langle E_m | E_n \rangle}_{=0} + E_n \langle E_m | \dot{E}_n \rangle$$

Damit

$$(575) \quad \langle E_m | \dot{E}_n \rangle = \frac{\langle E_m | \frac{d}{dt} \hat{H} |E_n\rangle}{E_n(t) - E_m(t)}$$

D.h.,

$$\dot{C}_m(t) = - \sum_{n \neq m} C_n(t) e^{i(\alpha_n(t) - \alpha_m(t))} \frac{\langle E_m | \frac{d}{dt} \hat{H} |E_n\rangle}{E_n(t) - E_m(t)}$$

Jetzt nehmen wir an, daß System war anfänglich in einem instantanen Eigenzustand präpariert, d.h. $|\psi(0)\rangle = |E_n\rangle$

$$(576) \quad C_n(0) = 1 \quad C_{m \neq n}(0) = 0$$

$$(577) \quad \dot{C}_m(t) = e^{i(\alpha_n(t) - \alpha_m(t))} \frac{\langle E_m | \frac{d}{dt} \hat{H} | E_n \rangle}{E_n(t) - E_m(t)}$$

Falls $E_n(t)$, $E_m(t)$ und $\hat{H}$ nur langsam zeitabhängig, können wir die Lösung von (577) schreiben als

$$C_m(t) \approx -it \frac{\langle E_m | \frac{d}{dt} \hat{H} | E_n \rangle}{(E_n - E_m)^2} \left[e^{i(E_n - E_m)\frac{t}{\hbar}} - 1 \right] \quad m \neq n$$

Somit bleibt die Besetzung anderer Zustände als $|E_n\rangle$ klein, falls $|C_m(t)| \ll 1$ d.h.

$$(578) \quad \left| \langle E_m | \frac{d}{dt} \hat{H} | E_n \rangle \right| \ll \frac{|E_n - E_m|^2}{\hbar} \quad m \neq n$$

adiabatische Bedingung

Die charakteristische Zeitskala der Änderung der Matrixelemente des Hamiltonians muß langsam im Vergleich zur inversen Energiedifferenz vom adiabatischen Zustand zu anderen Zuständen sein.

B) Berry Phase

Im adiabatischen Limes gilt

$$(579) \quad C_n(0)=1 \Rightarrow |C_n(t)|=1$$

Aber die Phase von $C_n(t)$ kann sich ändern!

Ausatz

$$(580) \quad C_n(t) = |C_n(t)| e^{i\gamma_n(t)} = e^{i\gamma_n(t)}$$

$$(581) \quad \dot{C}_n(t) = i\dot{\gamma}_n(t) C_n(t)$$

Andererseits hatten wir nach (572) und $C_n \neq 0$

$$(582) \quad \dot{C}_n(t) = -C_n(t) \langle E_n(t) | \dot{E}_n(t) \rangle$$

$$\Rightarrow \dot{\gamma}_n(t) = i \langle E_n(t) | \dot{E}_n(t) \rangle$$

$$(583) \quad \boxed{\gamma_n(t) = i \int_0^t d\tau \langle E_n(\tau) | \dot{E}_n(\tau) \rangle}$$

adiabatische Phase

Somit lautet die Zeitentwicklung eines instantanen Eigenzustandes im adiabatischen Limes

$$(584) \quad |\Psi(0)\rangle = |E_n\rangle \quad |\Psi(t)\rangle = e^{i(\alpha_n(t) + \gamma_n(t))} |E_n(t)\rangle$$

Da $|E_n(t)\rangle$ ein instantaner Eigenzustand von $\hat{H}(t)$ bis auf einen beliebigen Phasenfaktor ist, könnte man vermuten, daß sich $\gamma_n(t)$ durch geeignete Wahl der $|E_n(t)\rangle$ stets zu null wählen läßt!?

Das ist jedoch nicht der Fall (V.M. Berry 1984)

Betrachten wir eine zyklische Zeitabhängigkeit

$$(585) \quad H(t) = H(R(t)) \quad R(T) = R(0)$$

Dann können wir die adiabatische Phase formulieren als

$$(586) \quad \dot{\gamma}_n(t) = i \langle E_n | \vec{\nabla}_{\vec{R}} E_n \rangle \cdot \dot{\vec{R}}(t)$$

Die bei einem Zyklus aufgesammelte adiabatische Phase, Berry Phase genannt ist

$$\Delta \gamma_n = \gamma_n(T) - \gamma_n(0) = \int_0^T dt \dot{\gamma}_n(t)$$

$$(587) \quad \Delta \gamma_n = i \oint_{\mathcal{C}} d\vec{R} \cdot \langle E_n | \vec{\nabla}_{\vec{R}} E_n \rangle \quad \text{Berry Phase}$$

$\Delta \gamma_n$ ist invariant unter Eichungen von $|E_n(\vec{R})\rangle$