2) Störungstheorie und Variationsverfahren

oder was tun, wenn die S-Glg. nicht exakt lösbar ist

Burgd. 9
Schwabl 11

Ziel

Herleitung und Anwendung von Näherungsmethoden zur Lösung der Schödinger-Glg.

2.1) Zeitunabhängige Störungstheorie *(Rayleigh-Schrödinger)*

Idee

Zerlege zeitunabh. Hamiltonian H in einfachen Teil H_0 mit bekannten EW und EF: $H_0|\psi_n^{(0)}\rangle = \epsilon_n|\psi_n^{(0)}\rangle$ und möglichst kleinen Stör-Term λV:

$$H(\lambda) = H_0 + \lambda V \tag{1}$$

Gesucht:

$n$ter Eigenwert $E_n(\lambda)$ und Eigenfunktion $|\psi_n(\lambda)\rangle$ zu $H(\lambda)$

$$H(\lambda)|\psi_n(\lambda)\rangle = E_n(\lambda)|\psi_n(\lambda)\rangle \tag{2}$$

Idee

Störungsreihe (Taylor-Entwicklung) von $|\psi(\lambda)\rangle$ und $E(\lambda)$ für $\lambda \ll 1$ zum EW n:

$$|\psi_n(\lambda)\rangle = |\psi_n^{(0)}\rangle + \lambda|\psi_n^{(1)}\rangle + \lambda^2|\psi_n^{(2)}\rangle + \cdots \tag{3}$$

$$E_n(\lambda) = \underbrace{E_n^{(0)}}_{\epsilon_n} + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \cdots \tag{4}$$

O.b.d.A.: Wähle Normierung von $|\psi(\lambda)\rangle$, so dass $|\psi_n^{(\lambda>0)}\rangle$ keinen Anteil mehr parallel $|\psi_n^{(0)}\rangle$ hat, d.h. $|\psi_n^{(\lambda>0)}\rangle \perp |\psi_n^{(0)}\rangle$

Einsetzten in S-Glg. (2) s.

Einsetzten in S-Glg. (2) liefert in Ordnung λ^n s.

$$\lambda^0: \; H_0|\psi_n^{(0)}\rangle = E_n^{(0)}|\psi_n^{(0)}\rangle \tag{5}$$

$$\lambda^1: \; H_0|\psi_n^{(1)}\rangle + V|\psi_n^{(0)}\rangle = E_n^{(1)}|\psi_n^{(0)}\rangle + E_n^{(0)}|\psi_n^{(1)}\rangle \tag{6}$$

$$\lambda^2: \; H_0|\psi_n^{(2)}\rangle + V|\psi_n^{(1)}\rangle = E_n^{(2)}|\psi_n^{(0)}\rangle + E_n^{(1)}|\psi_n^{(1)}\rangle + E_n^{(0)}|\psi_n^{(2)}\rangle \tag{7}$$

Nehmen wir an, dass $\epsilon_n \neq \epsilon_m \quad \forall n, m$; für diesen Fall s. 2.2).

Projektion auf $\langle\psi_m^{(0)}|$ für λ^i liefert s.

1. Ordnung in λ:

$$E_n^{(1)} = \underbrace{\langle\psi_n^{(0)}|V|\psi_n^{(0)}\rangle}_{V_{nn}} \tag{8}$$

$$|\psi_n^{(1)}\rangle = \sum_{m(\neq n)=0}^{\infty} \frac{1}{\epsilon_n - \epsilon_m} |\psi_m^{(0)}\rangle \underbrace{\langle\psi_m^{(0)}|V|\psi_n^{(0)}\rangle}_{V_{mn}} \tag{9}$$

2. Ordnung in λ:

$$E_n^{(2)} = \sum_{m(\neq n)=0}^{\infty} \frac{\langle \psi_n^{(0)} | V | \psi_m^{(0)} \rangle \langle \psi_m^{(0)} | V | \psi_n^{(0)} \rangle}{\epsilon_n - \epsilon_m} \tag{10}$$

Bemerkungen

- Die Grundzustandsenergie ($n = 0$) wird in 2. Ordnung immer reduziert
- Statt bei der 2. Ordnung in λ abzubrechen, können wir natürlich zu höheren Ordnungen analog gehen
- Selbst wenn $E(\lambda)$, $|\psi_n^{(0)}\rangle$ nicht analytisch in λ, erhält man oft gute Ergebnisse für kleines λ (asymptotische Reihe; z.B. g Faktor des Elektrons)

2.2) Entartete Störungstheorie

übliche Störungstheorie:

$$E_n^{(2)} = \sum_{m(\neq n)=0}^{\infty} \frac{\langle \psi_n^{(0)} | V | \psi_m^{(0)} \rangle \langle \psi_m^{(0)} | V | \psi_n^{(0)} \rangle}{\epsilon_n - \epsilon_m} \quad (10)$$

funktioniert nicht für $\epsilon_n = \epsilon_m$

Einfacher Ausweg:

Wähle Basis, so dass $\langle \tilde{\psi}_n^{(0)} | V | \tilde{\psi}_m^{(0)} \rangle \sim \delta_{nm}$ in allen Unterräumen mit entarteten Energien $\epsilon_n = \epsilon_m$.

Achtung i.A. $[H_0, V] \neq 0$ und damit kein gemeinsames System von EF; aber $H_0 = \epsilon_n \mathbf{1}$ in den entarteten Unterräumen.

Daraus folgen große Korrekturen (Basis-Wechsel!)

Korrekturen in 1. Ordnung
(i.A. Aufhebung der Entartung)

$$\tilde{E}_n^{(1)} = \langle \tilde{\psi}_n^{(0)} | V | \tilde{\psi}_n^{(0)} \rangle \tag{11}$$

und gewohnte Korrekturen in 2. Ordnung

$$\tilde{E}_n^{(2)} = \sum_{m=0(\epsilon_m \neq \epsilon_n)}^{\infty} \frac{\langle \tilde{\psi}_n^{(0)} | V | \tilde{\psi}_m^{(0)} \rangle \langle \tilde{\psi}_m^{(0)} | V | \tilde{\psi}_n^{(0)} \rangle}{\epsilon_n - \epsilon_m} (10) \tag{12}$$

Beispiel

- Stark-Effekt s. (Kap. 2.3)
- relativistische Korrekturen (Feinstruktur) des Wasserstoff-Problems s. (Kap. 2.4) u.
- Zeeman-Effekt s.
- Kristallfeld-Aufspaltung s.

2.5) Ritzsches Variations-Prinzip

$$\begin{aligned} \langle\psi|H|\psi\rangle &= \sum_n \langle\psi|n\rangle\langle n|H|\psi\rangle = \sum_n \langle\psi|n\rangle\langle n|E_n|\psi\rangle && (13) \\ &\geq E_0 \sum_n \langle\psi|n\rangle\langle n||\psi\rangle = E_0\langle\psi|\psi\rangle && (14) \end{aligned}$$

Zusammenfassung

Variations-Prinzip $|\psi(\lambda)\rangle$ *als Fkt. eines (mehrerer) Param.* λ
$\Rightarrow$ **Abschätzung:** $E_0 \leq \min_\lambda \frac{\langle\psi(\lambda)|H|\psi(\lambda)\rangle}{\langle\psi(\lambda)|\psi(\lambda)\rangle}$

Minimierung via $\frac{\delta}{\delta\lambda}\frac{\langle\psi(\lambda)|H|\psi(\lambda)\rangle}{\langle\psi(\lambda)|\psi(\lambda)\rangle} \stackrel{!}{=} 0$

Anwendungen: Näherungsrechnungen und exakte Beweise

2.6) Zeitabhängige Störungstheorie

Sei H_0 zeitunabh., ungestörter Hamiltonian: $H_0|\psi_n\rangle = E_n|\psi_n\rangle$

Zum Zeitpunkt $t = 0$ schalten wir Störterm $V(t)$ ein:

$$H(t) = H_0 + V(t) \tag{15}$$

Für $t < 0$ ist das System im "initial state" $|\psi_i(t)\rangle$
i.d.R. ein Eigenzustand von H_0: $|\psi_i(t = 0)\rangle = |\psi_m\rangle$

Ziel

Wellenfunktion zum Zeitpunkt t: $|\psi(t)\rangle$

oder "final state" *nach* Wirkung von $V(t)$: $|\psi_f\rangle$

oder Wahrscheinlichkeit es im Eigenzustand $|\psi_n\rangle$ zu finden.

Wechselwirkungs-Bild (s. Kap. 1.4):

$$|\psi_I(t)\rangle = e^{iH_0 t/\hbar}|\psi(t)\rangle \quad ; \quad i\hbar\frac{\partial}{\partial t}|\psi_I(t)\rangle = \underbrace{V_I(t)}_{e^{iH_0 t/\hbar}V(t)e^{-iH_0 t/\hbar}}|\psi_I(t)\rangle$$

Integration von 0 bis t liefert:

$$|\psi_I(t)\rangle = |\psi_I(0)\rangle + \frac{1}{i\hbar}\int_0^t \mathrm{d}t'\, V_I(t')|\psi_I(t')\rangle \tag{16}$$

oder für den Zeitentwicklungs-Operator ($|\psi_I(t)\rangle = U_I(t)|\psi_I(0)\rangle$)

$$U_I(t) = 1 + \frac{1}{i\hbar}\int_0^t \mathrm{d}t'\, V_I(t')U_I(t') \tag{17}$$

Achtung:
$U_I(t)$ wegen $[V_I(t), V_I(t')] \neq 0$ keine (normale) Exp-Fkt.

Zurück zu

$$|\psi_I(t)\rangle = |\psi_I(0)\rangle + \frac{1}{i\hbar}\int_0^t \mathrm{d}t'\, V_I(t')|\psi_I(t')\rangle$$

Iteratives Einsetzen ergibt Reihe:

$$\begin{aligned} |\psi_I(t)\rangle &= |\psi_I(0)\rangle + \frac{1}{i\hbar}\int_0^t \mathrm{d}t'\, V_I(t')|\psi_I(0)\rangle \\ &\quad + \frac{1}{(i\hbar)^2}\int_0^t \mathrm{d}t' \int_0^{t'} \mathrm{d}t''\; V_I(t')V_I(t'')|\psi_I(0)\rangle \cdots \end{aligned} \tag{18}$$

(von Neumann-Reihe; i.F. nur 1. Ordnung in $V_I(t)$ d.h. 1. Zeile)

1. Ordnung in $V_I(t)$ liefert

für konst. Störung V (S.-Bild) von 0 bis t s.

Zusammenfassung

Fermis Goldene Regel

Übergänge zu diskreten Zuständen:

$$W_{fi} = \frac{2\pi}{\hbar^2}\delta(\underbrace{\omega_{fi}}_{(\epsilon_f - \epsilon_i)/\hbar})|\langle\psi_f|V|\psi_i\rangle|^2 \tag{19}$$

Übergänge zu kontinuierlichen Zuständen:

$$W_{fi} = \frac{2\pi}{\hbar} \underbrace{\rho(\epsilon_i)}_{\textit{Zustandsdichte}} |\langle\psi_f|V|\psi_i\rangle|^2 \tag{20}$$

Übergangsrate $W_{fi} = \frac{d}{dt}P_{fi}$; Übergangswahrsch. $P_{fi} = |a_{fi}|^2$
Übergangsamplitude $a_{fi} = \langle\psi_f|U(t)|\psi_i\rangle$

Zusammenfassung

Fermis Goldene Regel für periodische Störung

$V(t) = V\ \frac{e^{i\omega t}+e^{-i\omega t}}{2}$:

$$W_{fi} = \frac{\pi}{2\hbar^2}\left[\delta(\omega_{fi}-\omega)+\delta(\omega_{fi}+\omega)\right]\left|\langle\psi_f|V|\psi_i\rangle\right|^2 \qquad (21)$$

Zusammenfassung

"Sudden" Approximation

Plötzliches Einschalten: $H = \tilde{H}_0$ *für* $t < 0$

$H = H_0$ *für* $t > T$ *kurze Zeit* $T \to 0$ *später:*

$$|\psi(t)\rangle = \sum_n \underbrace{|\psi_n\rangle}_{\text{EF von } H_0} e^{-i\epsilon_n t/\hbar}\langle\psi_n \underbrace{|\tilde{\psi}_i\rangle}_{|\psi(0)\rangle} \qquad (22)$$