Approximative Methoden – Variationsmethode (Ritz)

* gut geeignet für Systeme, die man nicht mit Störungstheorie lösen kann ($H \neq H_0 + \lambda W$)
* Basis für Hartree-Fock, Thomas-Fermi (N-Körper Probleme)

  → Density Functional Theory (Kohn: Nobel Chemie 1998)
  (Elektronische Eigenschaften von Atomen, Molekülen, ...)
* z.B. $H = \sum_i \frac{p_i^2}{2m} + \sum_{i}' V(\vec{x}_i, \vec{x}_j)$ N-Körper System

  $\hat{=}$ Wechselwirkungen

Beobachtungen.
* $\langle\psi|H|\psi\rangle \geq E_0 \quad \forall |\psi\rangle$ (normiert)
* $\langle\psi|H|\psi\rangle = E_0 \iff H|\psi\rangle = E_0|\psi\rangle$

  $\iff |\psi\rangle$ ist Grundzustand

Idee: $\langle\psi|H|\psi\rangle$ minimieren. (Aber $|\psi\rangle \in$ Grosser Funktionen-Raum!)

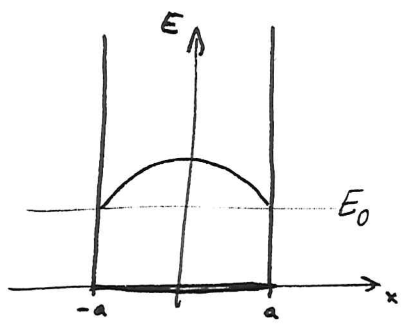
→ wähle Ansatz für die Form von $|\psi\rangle$, minimiere über parametern des Ansatzes.

→ der Wahl von Ansatz macht man mit seinem Feeling / Intuition!

→ die Qualität der Näherung: besser Ansatz → bessere Näherung.

Beispiel: Teilchen im ∞ – Potentialtopf

Lösung ist schon uns bekannt:



$$\psi_0(x) = \frac{1}{\sqrt{a}} \cos\frac{\pi x}{2a}$$

$$E_0 = \frac{\hbar^2}{2m}\frac{\pi^2}{4a^2} \qquad \left(\text{da } -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}\psi_0 = E_0\psi_0\right)$$

Einzeler Versuch: $\psi(x) = \begin{cases} a^2 - x^2 & |x| < a \\ 0 & |x| > a \end{cases}$

$$\rightarrow \frac{\langle\psi|H|\psi\rangle}{\langle\psi|\psi\rangle} = \dots = \underbrace{\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\pi^2}{4a^2}}_{E_0} \cdot \underbrace{\frac{10}{\pi^2}}_{\approx 1.01}$$

→ schon gute Approximation!

<u>Besser Ansatz</u> : (mit Parameter α) : $\psi_\alpha(x) = |a|^\alpha - |x|^\alpha$

$$\rightarrow H(\alpha) = \frac{\langle\psi_\alpha|H|\psi_\alpha\rangle}{\langle\psi_\alpha|\psi_\alpha\rangle} = \dots = \frac{(1+\alpha)(1+2\alpha)}{(2\alpha-1)} \frac{\hbar^2}{4ma^2}$$

Minimum bei $\alpha_0 = \frac{1+\sqrt{6}}{2} \sim 1.72$

$\rightsquigarrow H(\alpha_0) = E_0 \cdot 1.0029\dots$ noch bessere Approximation !

Höhere Energieniveaus mit Iteration des Prozesses.

* Grundzustand finden (schätzen) $\longrightarrow$ $|\psi_0\rangle$ & E_0 .

* Idee, um 1. angeregter Energiezustand zu finden :
  im $\perp$ Raum arbeiten (zu $|\psi_0\rangle$) :

$$\underbrace{(H, \psi^\alpha)}_{\text{bereits gelöstes Problem}} \longrightarrow \underbrace{(P_1 H P_1 , P_1 \psi^\alpha)}_{\text{alles projeziert im } \perp\text{-Raum}} \equiv (H', \psi^{\alpha'})$$

mit $P_1 = \mathbb{1} - |\psi_0\rangle\langle\psi_0|$ = Projektor auf Raum $\perp$ $|\psi_0\rangle$

Innerhalb vom diesem Unterraum wird H ein neuer "Grundzustand", d.h. der 1. angeregte Energiezustand.

(Notiere : Projektion von H ist nicht nötig, solange dass wir nur H aufwenden, auf Vektoren $\psi^{\alpha'}$ die nur <u>innerhalb vom Unterraum</u> leben.)

$\longrightarrow$ Neues Problem lösen : $(H; P_1 \psi^\alpha) \longrightarrow$ ergibt $|\psi_1\rangle$ & E_1

* Weiter : jetzt im $\perp$-Raum anschauen ($\perp$ zu $|\psi_0\rangle$ & $|\psi_1\rangle$) :

  $P_2 = \mathbb{1} - |\psi_1\rangle\langle\psi_1| - |\psi_0\rangle\langle\psi_0|$

  $\longrightarrow (H, P_2 \psi^\alpha)$ lösen $\longrightarrow |\psi_2\rangle$ & E_2

  etc.

Approximative Methoden – Störungstheorie

Stationäre, nicht-entartete Fall.

$$H = H_0 + \lambda W$$

H_0: einfach, gut bekannt

λW: kleine Störung.

* H_0 ist bekannt und exakt lösbar: $H_0 |\Psi_n^{(0)}\rangle = E_n^{(0)} |\Psi_n^{(0)}\rangle$
* mit der Störung modifizieren sich $|\Psi_n^{(0)}\rangle \to |\Psi^n\rangle$, $E_n^{(0)} \to E^n$ ← gesucht!

mit $H |\Psi^n\rangle = E^n |\Psi^n\rangle$

Idee: Korrektur-Termen suchen, als Potenzen von λ:

$$|\Psi^n\rangle = |\Psi_n^{(0)}\rangle + \lambda |\Psi_n^{(1)}\rangle + \lambda^2 |\Psi_n^{(2)}\rangle + \dots$$

$$E^n = E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \dots$$

Aber Achtung:

* z.B. $H_0 = \frac{p^2}{2m}$, $W =$ 

$H_0 = \frac{p^2}{2m}$, $W = -\frac{e^2}{r}$

$H_0 = \frac{p^2}{2m}$, $W = \lambda \cdot \frac{1}{2} m\omega^2 x^2$

sind keine gute Ideen! (Spektrum ändert sich)

Potenz-Reihe in der Schrödinger-Gleichung einsetzen:

$$(H_0 + \lambda W)(|\Psi_n^{(0)}\rangle + \lambda |\Psi_n^{(1)}\rangle + \dots) = (E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \dots)(|\Psi_n^{(0)}\rangle + \lambda |\Psi_n^{(1)}\rangle + \dots)$$

Koeffizienten von λ^k vergleichen:

$$H_0 |\Psi_n^{(0)}\rangle = E_n^{(0)} |\Psi_n^{(0)}\rangle \quad \to \text{trivial, S-Gl. für } H_0$$

$$(H_0 - E_0) |\Psi_n^{(1)}\rangle = (E^{(1)} - W) |\Psi_n^{(0)}\rangle \qquad (1)$$

$$(H_0 - E_0) |\Psi_n^{(2)}\rangle = (E^{(1)} - W) |\Psi_n^{(1)}\rangle + E^{(2)} |\Psi_n^{(0)}\rangle \qquad (2)$$

...

z.B. $\langle \Psi_n^{(0)}| \cdot (1) \longrightarrow 0 = E^{(1)} - \langle \Psi_n^{(0)} | W | \Psi_n^{(0)} \rangle \longrightarrow \underline{E^{(1)} = \langle \Psi_n^{(0)} | W | \Psi_n^{(0)} \rangle}$

Merke: Normierung $\rightarrow$ (...) $\rightarrow$ $\langle \Psi_n^{(k)} | \Psi_n^{(0)} \rangle = 0 \quad \forall k \geq 1$

[z.B.: wähle $\langle \Psi_n^{(0)} | \Psi_n^{(0)} \rangle = 1$ und wähle $\langle \Psi_n^{(0)} | \Psi^{n} \rangle = 1$ (WLOG)

$\rightarrow 1 = \langle \Psi_n^{(0)} | \Psi^{n} \rangle = \underbrace{\langle \Psi_n^{(0)} | \Psi_n^{(0)} \rangle}_{=1} + \underbrace{\lambda \langle \Psi_n^{(0)} | \Psi_n^{(1)} \rangle + \ldots}_{=0}$]

mit (1), (2), ... kann man jetzt $E_n^{(k)}$ & $|\Psi_n^{(k)}\rangle$ iterativ bestimmen:

$\langle \Psi_n^{(0)} | \cdot [\text{Gl. } (k)] \rightarrow \underline{\underline{E_n^{(k)} = \langle \Psi_n^{(0)} | W | \Psi_n^{(k-1)} \rangle}}$ k-te Korrektur zur Energie bestimmt mit (k-1) Korrekturen zum Zustand

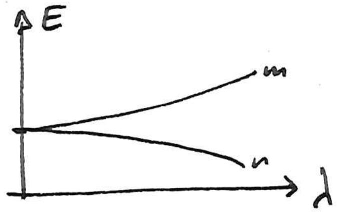
$\langle \Psi_m^{(0)} | \cdot [\text{Gl. } (k)] \rightarrow \langle \Psi_m^{(0)} | \Psi_n^{(k)} \rangle = \ldots \rightarrow$ bestimmt $|\Psi_n^{(k)}\rangle$ in der Basis $\{ |\Psi_m^{(0)}\rangle \}$

insbesondere: $\underline{\underline{|\Psi_n^{(1)}\rangle = \sum_{m \neq n} \frac{\langle \Psi_m^{(0)} | W | \Psi_n^{(0)} \rangle}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} |\Psi_m^{(0)}\rangle}}$

Verallgemeinerung: Entartungen. $\rightarrow$ Probleme $(E_m^{(0)} - E_n^{(0)} = 0)$

& Problem, wenn λW die Entartung aufhebt:

z.B.:



* Problematische Eigenräume identifizieren
* die Störung dort diagonalisieren

(...)