

10. Zeitunabhängige Störungstheorie;

10.1

Zeeman Effekt und Stark Effekt;

Ritz'sches Variationsverfahren

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + g \hat{V} \quad \text{mit "Störfaktor" } g \rightarrow g=1 \text{ am Ende,}$$

gut für Buchhaltung

Operatoren hier wieder ohne Hk

$$\text{Suche exakte Lösung } H |\Psi_n\rangle = E_n |\Psi_n\rangle$$

basierend auf ungestörten Zuständen

$$H_0 |\Psi_n^{(0)}\rangle = E_n^{(0)} |\Psi_n^{(0)}\rangle$$

$$\text{mit } \langle \Psi_n^{(0)} | \Psi_m^{(0)} \rangle = \delta_{nm}$$

Potenzreihenansatz für E_n und $|\Psi_n\rangle$ in g

$$E_n = E_n^{(0)} + \delta E_n = E_n^{(0)} + g E_n^{(1)} + g^2 E_n^{(2)} + g^3 E_n^{(3)} + \dots$$

$$|\Psi_n\rangle = |\Psi_n^{(0)}\rangle + |\delta\Psi_n\rangle = |\Psi_n^{(0)}\rangle + g |\Psi_n^{(1)}\rangle + g^2 |\Psi_n^{(2)}\rangle + g^3 |\Psi_n^{(3)}\rangle + \dots$$

Einsetzen in Schrödingerglg. und Koeffizientenvergleich von g^k

$k=0$ $H_0 |\Psi_n^{(0)}\rangle = E_n^{(0)} |\Psi_n^{(0)}\rangle$ o.k. ungestörtes System

$k=1$ $H_0 |\Psi_n^{(1)}\rangle + V |\Psi_n^{(0)}\rangle = E_n^{(0)} |\Psi_n^{(1)}\rangle + E_n^{(1)} |\Psi_n^{(0)}\rangle \quad (1)$

$k=2$ $H_0 |\Psi_n^{(2)}\rangle + V |\Psi_n^{(1)}\rangle = E_n^{(0)} |\Psi_n^{(2)}\rangle + E_n^{(1)} |\Psi_n^{(1)}\rangle + E_n^{(2)} |\Psi_n^{(0)}\rangle \quad (2)$

1. Fall: Nichtentartete Störungstheorie

Eigenwerte sind nicht entartet, also einfach

$k=1 \rightarrow$ Näherung 1. Ordnung

mit $|\psi_n^{(0)}\rangle \equiv |n\rangle$, multipliziere Glg. (1) mit $\langle n|$

$$\Rightarrow \underbrace{\langle n|H_0|\psi_n^{(1)}\rangle}_{E_n^{(0)}\langle n|\psi_n^{(1)}\rangle} + \langle n|V|n\rangle = \underbrace{E_n^{(0)}\langle n|\psi_n^{(1)}\rangle}_{=0} + E_n^{(1)}\underbrace{\langle n|n\rangle}_{=1}$$

$$\Rightarrow \boxed{\langle n|V|n\rangle = E_n^{(1)}}$$

In 1. Ordnung wird der nichtentartete Eigenwert $E_n^{(0)}$ um den Erwartungswert von V im Zustand $|n\rangle$ verschoben, d.h.

$$E_n \approx E_n^{(0)} + \langle n|V|n\rangle + \mathcal{O}(V^2)$$

1. Ordnung Korrektur $|\psi_n^{(1)}\rangle$: $|\psi_n\rangle \approx \underbrace{|\psi_n^{(0)}\rangle}_{|n\rangle} + g|\psi_n^{(1)}\rangle$

$\rightarrow$ Wir können Koeffizienten von $|n\rangle = 1$ wählen, da 1. Korrekturen zur Normierung $\langle\psi_n|\psi_n\rangle = 1 = 1 + \mathcal{O}(g^2)$ sind, d.h. vernachlässigbar zur 1. Ordnung.

$$\Rightarrow \text{Ansatz } g|\psi_n^{(1)}\rangle = \sum_{m \neq n} g_{nm}|m\rangle$$

Störung führt zu $m \neq n$ Komponenten im Zustand $|\psi_n\rangle$
multipliziere Glg. (1) mit $\langle m|$, $m \neq n$

$$\Rightarrow \underbrace{\langle m|H_0|\psi_n^{(1)}\rangle}_{E_m^{(1)}g_{nm}} + \langle m|V|n\rangle = E_n^{(0)}\underbrace{\langle m|\psi_n^{(1)}\rangle}_{g_{nm}} + E_n^{(1)}\underbrace{\langle m|n\rangle}_{=0}$$

$$\Rightarrow g_{nm} = \frac{\langle m|V|n\rangle}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \Rightarrow \boxed{|\psi_n\rangle \approx |n\rangle + \sum_{m \neq n} \frac{\langle m|V|n\rangle}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} |m\rangle}$$

wichtig für Energienenner, daß Eigenwerte nicht entartet

$k=2$: Näherung 2. Ordnung

multipliziere Glg. (2) mit $\langle n |$

$$\Rightarrow \underbrace{\langle n | H_0 | \psi_n^{(2)} \rangle}_{E_n^{(0)} \langle n | \psi_n^{(2)} \rangle} + \langle n | V | \psi_n^{(1)} \rangle = E_n^{(0)} \langle n | \psi_n^{(2)} \rangle + E_n^{(1)} \underbrace{\langle n | \psi_n^{(1)} \rangle}_{=0} + E_n^{(2)} \langle n | n \rangle$$

$$\Rightarrow \boxed{E_n^{(2)} = \langle n | V | \psi_n^{(1)} \rangle}$$

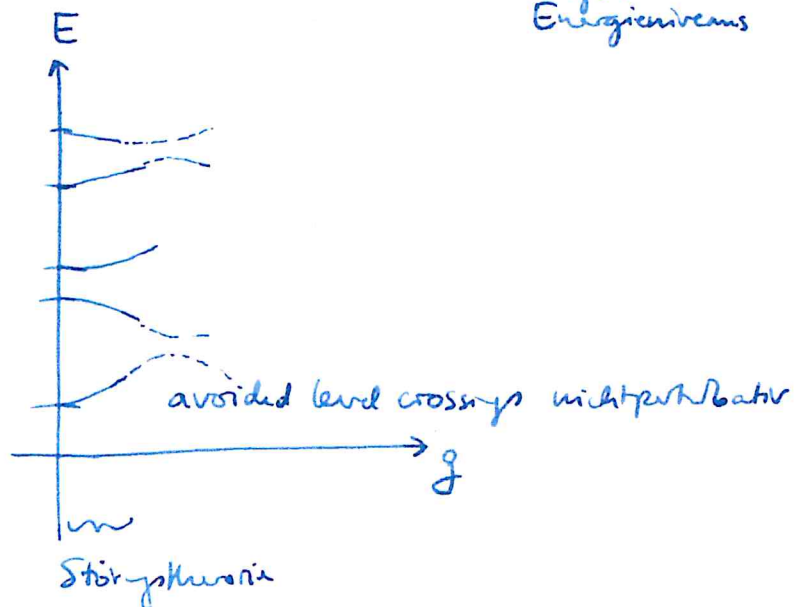
$$= \sum_{m \neq n} \frac{\langle n | V | m \rangle \langle m | V | n \rangle}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} = \boxed{\sum_{m \neq n} \frac{|\langle n | V | m \rangle|^2}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}}}$$

2. Ordnung Energiekorrektur ist immer attraktiv für Grundzustand!

Berechnung von $|\psi_n^{(2)}\rangle$ und von höheren Ordnungen ebenso möglich.

Für Konvergenz brauchen wir $\left| \frac{\langle m | V | n \rangle}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \right| \ll 1$

d.h. Matrixelemente von $V \ll \Delta E^{(0)}$ zwischen
ungestörten
Energieniveaus

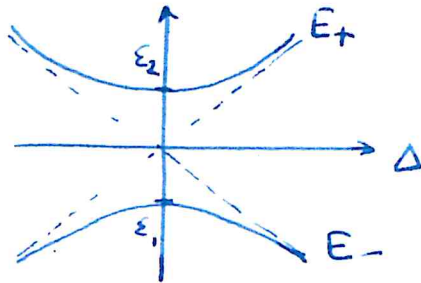


Beispiele

$$1) H_0 = \begin{pmatrix} \varepsilon_1 & 0 \\ 0 & \varepsilon_2 \end{pmatrix}, \quad V = \begin{pmatrix} 0 & \Delta \\ \Delta & 0 \end{pmatrix}, \quad \begin{matrix} \varepsilon_2 > \varepsilon_1 \\ \Delta > 0 \end{matrix}$$

$$\text{exakte Lösung: } E_{\pm} = \frac{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}{2} \pm \sqrt{\frac{(\varepsilon_2 - \varepsilon_1)^2}{4} + \Delta^2}$$

E_- Grundzustandsenergie



1. Ordnung Störungstheorie für Grundzustand $E_1^{(0)} = \varepsilon_1$

$$E_1^{(1)} = \langle 1 | V | 1 \rangle = (1, 0) \begin{pmatrix} 0 & \Delta \\ \Delta & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = 0$$

2. Ordnung

$$E_1^{(2)} = \sum_{m \neq 1} \frac{|\langle 1 | V | m \rangle|^2}{E_1^{(0)} - E_m^{(0)}} = \frac{|\langle 1 | V | 2 \rangle|^2}{\varepsilon_1 - \varepsilon_2} = \frac{\Delta^2}{\varepsilon_1 - \varepsilon_2} < 0$$

$$\Rightarrow E_1 \approx \varepsilon_1 - \frac{\Delta^2}{\varepsilon_2 - \varepsilon_1} \quad \text{vgl. mit exaktem } E_- = \frac{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}{2} - \frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_1}{2} \sqrt{1 + \frac{4\Delta^2}{(\varepsilon_2 - \varepsilon_1)^2}}$$

$$\approx \varepsilon_1 - \frac{\Delta^2}{\varepsilon_2 - \varepsilon_1}$$

$$\text{für } \frac{2\Delta}{\varepsilon_2 - \varepsilon_1} \ll 1$$

2) Störungstheorie für große Δ

Wähle $H_0 = \begin{pmatrix} 0 & \Delta \\ \Delta & 0 \end{pmatrix}$ und $V = \begin{pmatrix} \varepsilon_1 & 0 \\ 0 & \varepsilon_2 \end{pmatrix}$

$\Rightarrow |\Psi_1^{(0)}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix}$ und $|\Psi_2^{(0)}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix}$ Eigenvektoren von H_0

mit $H_0 |\Psi_1^{(0)}\rangle = -\Delta |\Psi_1^{(0)}\rangle$ und $H_0 |\Psi_2^{(0)}\rangle = \Delta |\Psi_2^{(0)}\rangle$

d.h. $E_1^{(0)} = -\Delta$

$E_2^{(0)} = \Delta$

$E_1^{(1)} = \langle \Psi_1^{(0)} | V | \Psi_1^{(0)} \rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (1, -1) \begin{pmatrix} \varepsilon_1 & 0 \\ 0 & \varepsilon_2 \end{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix} = \frac{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}{2}$

$$E_1^{(2)} = \frac{|\langle \Psi_1^{(0)} | V | \Psi_2^{(0)} \rangle|^2}{E_1^{(0)} - E_2^{(0)}} = -\frac{1}{2\Delta} \left| \frac{1}{\sqrt{2}} (1, -1) \begin{pmatrix} \varepsilon_1 & 0 \\ 0 & \varepsilon_2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix} \right|^2$$

$$= -\frac{(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)^2}{8\Delta}$$

$\Rightarrow E_1 \approx -\Delta + \frac{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}{2} - \frac{(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)^2}{8\Delta}$

vgl. mit $E_- = \frac{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}{2} - \Delta \sqrt{1 + \frac{(\varepsilon_2 - \varepsilon_1)^2}{4\Delta^2}}$

$\approx \frac{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}{2} - \Delta - \frac{(\varepsilon_2 - \varepsilon_1)^2}{8\Delta} \quad \text{für} \quad \frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_1}{2\Delta} \ll 1.$

2. Fall: Entartete Störungstheorie

10.6

$$H_0 + V_0$$

$$\begin{pmatrix} \begin{matrix} E_1^{(0)} & 0 \\ 0 & E_1^{(0)} \end{matrix} & & 0 \\ & \begin{matrix} E_2^{(0)} & 0 & 0 \\ 0 & E_2^{(0)} & 0 \\ 0 & 0 & E_2^{(0)} \end{matrix} & \\ 0 & & \begin{matrix} E_3^{(0)} \end{matrix} \end{pmatrix}$$

$$\begin{pmatrix} V_{11} & V_{12} & & \\ V_{21} & V_{22} & \dots & \\ & V_{33} & V_{34} & V_{35} \\ & V_{43} & V_{44} & V_{45} \\ & V_{53} & V_{54} & V_{55} \\ & & & & \ddots & \\ & & & & & V_{66} \end{pmatrix}$$

$k=0$: 0. Ordnung (g^0)

$$E_n^{(0)} \text{ ist } D_n\text{-fach entartet} \Rightarrow H_0 |\Psi_{nj}^{(0)}\rangle = E_n^{(0)} |\Psi_{nj}^{(0)}\rangle$$

für $j=1, \dots, D_n$

$k=1$: 1. Ordnung (g^1)

Wähle als 0. Ordnung Basiszustände die $|\Psi_{nj}^{(0)}\rangle$,
die V im $D_n \times D_n$ Unterraum diagonalisieren

$$\rightarrow |n_j\rangle \text{ mit } \langle n_j | V | n_k \rangle = \delta_{jk} v_{nj}$$

$$k=1: H_0 |\Psi_{nj}^{(1)}\rangle + \underbrace{V |\Psi_{nj}^{(0)}\rangle}_{|n_j\rangle} = E_n^{(0)} |\Psi_{nj}^{(1)}\rangle + \underbrace{E_{nj}^{(1)} |\Psi_{nj}^{(0)}\rangle}_{|n_j\rangle} \quad (3)$$

bei 1. Ordnung kann entartetes Niveau aufspalten

multipliziere Glg. (3) mit $\langle n_k |$

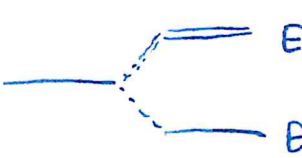
$$\Rightarrow \underbrace{\langle n_k | H_0 | \Psi_{nj}^{(1)} \rangle}_{= E_n^{(0)} \langle n_k | \Psi_{nj}^{(1)} \rangle} + \underbrace{\langle n_k | V | n_j \rangle}_{\langle n_k |}_{\langle n_k |} = \underbrace{E_n^{(0)} \langle n_k | \Psi_{nj}^{(1)} \rangle}_{\langle n_k | \Psi_{nj}^{(1)} \rangle} + E_{nj}^{(1)} \underbrace{\langle n_k | n_j \rangle}_{\delta_{kj}}$$

$$\Rightarrow \boxed{E_{nj}^{(1)} = \langle n_j | V | n_j \rangle = v_{nj}}$$

Für entartetes Energieniveau ist
1. Ordnung Störungstheorie eine
Verschiebung um "Eigenwert"
von V im $D_n \times D_n$ Unterraum

Beispiel: $E_n^{(0)}$ ist 3-fach entartet, mehrere Möglichkeiten

(i) $E_n^{(0)}$  $E_{nj}^{(1)}$ $j=1,2,3$ verschieden
Entartung komplett aufgehoben
3 verschiedene V_{nj}

(ii)  $E_{nj}^{(1)}$ $j=1,2$ 2-fach entartet
 $E_{nj}^{(1)}$ $j=3$
teilweise aufgehoben
2 verschiedene V_{nj}

(iii)  V_{nj} auch
3-fach entartet

N.B. In der Basis $|n_j\rangle$ ist Matrixdarstellung von V nicht diagonal!

$$\begin{pmatrix} V_{1,1} & 0 & \dots & \dots \\ 0 & V_{1,2} & \dots & \dots \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix}$$

Matrix structure showing blocks of non-zero elements $V_{2,1}, V_{2,2}, V_{2,3}, V_{3,1}$ and a non-zero element $\neq 0$ in the lower left.

1. Ordnung Korrektur $|\Psi_{nj}^{(1)}\rangle$

multipliziere Glg. (3) mit $\langle n'j' |$ mit $n \neq n'$

$$\Rightarrow E_n^{(0)} \langle n'j' | \Psi_{nj}^{(1)} \rangle + \langle n'j' | V | n_j \rangle = E_n^{(0)} \langle n'j' | \Psi_{nj}^{(1)} \rangle + E_{nj}^{(0)} \underbrace{\langle n'j' | n_j \rangle}_{=0 \text{ für } n \neq n'}$$

$$\Rightarrow \langle n'j' | \Psi_{nj}^{(1)} \rangle = \frac{\langle n'j' | V | n_j \rangle}{E_n^{(0)} - E_{n'}^{(0)}}$$

$$\Rightarrow |\Psi_{nj}^{(1)}\rangle = \sum_{\substack{n'j' \\ n' \neq n}} \frac{\langle n'j' | V | nj \rangle}{E_n^{(0)} - E_{n'}^{(0)}} |n'j'\rangle + \sum_{j' \neq j} b_{jj'}^n |nj'\rangle$$

aus gleichem
Normierungsgrund
wie im nichtent. Fall

Koeffizienten $b_{jj'}^n$ sind Ordnung g^1 , folgen aber erst aus Gleichungen für $k=2$ (g^2)

$k=2$: 2. Ordnung (g^2)

Zur Vereinfachung nehmen wir an, daß in 1. Ordnung die Entartung komplett aufgehoben wird

$$\Rightarrow E_{nj}^{(1)} = \epsilon_{nj} \quad j=1, \dots, D_n \text{ alle verschieden}$$

Dann kann man zeigen, durch Multiplikation von $\langle nj'' |$ von

$$H_0 |\Psi_{nj}^{(2)}\rangle + V |\Psi_{nj}^{(1)}\rangle = E_n^{(0)} |\Psi_{nj}^{(2)}\rangle + E_{nj}^{(1)} |\Psi_{nj}^{(1)}\rangle + E_{nj}^{(2)} |\Psi_{nj}^{(0)}\rangle$$

$$\begin{aligned} j''=j \\ \Rightarrow E_{nj}^{(2)} &= \sum_{\substack{n'j' \\ n' \neq n}} \frac{|\langle n'j' | V | nj \rangle|^2}{E_n^{(0)} - E_{n'}^{(0)}} \end{aligned}$$

und

$$\begin{aligned} j'' \neq j \\ \Rightarrow b_{jj''}^n &= \frac{1}{(E_{nj}^{(1)} - E_{nj''}^{(1)})} \sum_{\substack{n'j' \\ n' \neq n}} \frac{\langle nj'' | V | n'j' \rangle \langle n'j' | V | nj \rangle}{E_n^{(0)} - E_{n'}^{(0)}} \end{aligned}$$

Zeeman EffektWasserstoffatom in schwachem Magnetfeld $\vec{B}$

Ankoppelung des Magnetfelds wie in klassischer Mechanik

"minimale Kopplung" $\vec{p} \rightarrow \vec{p} - \frac{e}{c} \vec{A}$ (CGS) oder $\rightarrow \vec{p} - e\vec{A}$ (SI Einheiten)

$\uparrow$
Vektorpotential

$$QM: \frac{\hbar}{i} \vec{\nabla} \rightarrow \frac{\hbar}{i} \vec{\nabla} - \frac{e}{c} \vec{A}$$

$$\Rightarrow \hat{H} = \frac{1}{2m} \left(\frac{\hbar}{i} \vec{\nabla} - \frac{e}{c} \vec{A} \right)^2 - \frac{Z\alpha\hbar c}{r} \quad \text{für Elektron } \approx \text{Relativistik}$$

$$\Rightarrow \hat{H} = \underbrace{-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta - \frac{Z\alpha\hbar c}{r}}_{\hat{H}_0} - \underbrace{\frac{e\hbar}{2imc} \vec{\nabla} \cdot \vec{A}}_{0} - \underbrace{\frac{e\hbar}{imc} \vec{A} \cdot \vec{\nabla}}_{\hat{V}} + \underbrace{\frac{e^2}{2mc^2} \vec{A}^2}_{0}$$

Coulombbedingung $\vec{\nabla} \cdot \vec{A} = 0$ (s.u. für homogenes $\vec{B}$) $\vec{A}^2$ kann für schwaches $\vec{B}$ vernachlässigt werden $\sim \vec{B}^2$ Für homogenes Magnetfeld $\vec{B} = \text{const.}$

$$\Rightarrow \vec{A} = \frac{1}{2} \vec{B} \times \vec{r} \Rightarrow \vec{\nabla} \cdot \vec{A} = 0 \quad \text{und} \quad \vec{\nabla} \times \vec{A} = \vec{B}$$

s.o. Coulombbedg.

$$\Rightarrow \hat{V} = -\frac{e}{mc} \vec{A} \cdot \vec{p} = -\frac{e}{2mc} (\vec{B} \times \vec{r}) \cdot \vec{p} = -\frac{e}{2mc} \vec{B} \cdot (\vec{r} \times \vec{p})$$

$\uparrow$
Störung durch $\vec{B}$ -Feld

$$= -\frac{e\hbar}{2mc} \vec{B} \cdot \frac{\hat{L}}{\hbar}$$

$$\Rightarrow \hat{V} = -\mu_B \vec{B} \cdot \frac{\hat{\vec{L}}}{\hbar} \rightarrow \text{Potentielle Energie eines magnetischen Dipoles } \vec{\mu} = \mu_B \frac{\vec{L}}{\hbar} \text{ im Magnetfeld } \vec{B}$$

mit Bohr Magneton $\mu_B = \frac{e\hbar}{2mc}$ $m = m_e$ für Elektron
(CGS)

in SI Einheiten $\mu_B = \frac{e\hbar}{2m}$

CGS $\mu_B = 9,274 \cdot 10^{-21} \frac{\text{erg}}{\text{G}}$ $\leftarrow$ Gauß (Einheit für B)

SI $\mu_B = 9,274 \cdot 10^{-24} \frac{\text{J}}{\text{T}}$

Wähle $\vec{B}$ -Feld als z-Achse $\vec{B} = (0, 0, B)$

$$\Rightarrow \hat{V} = -\mu_B B \frac{\hat{L}_z}{\hbar}$$

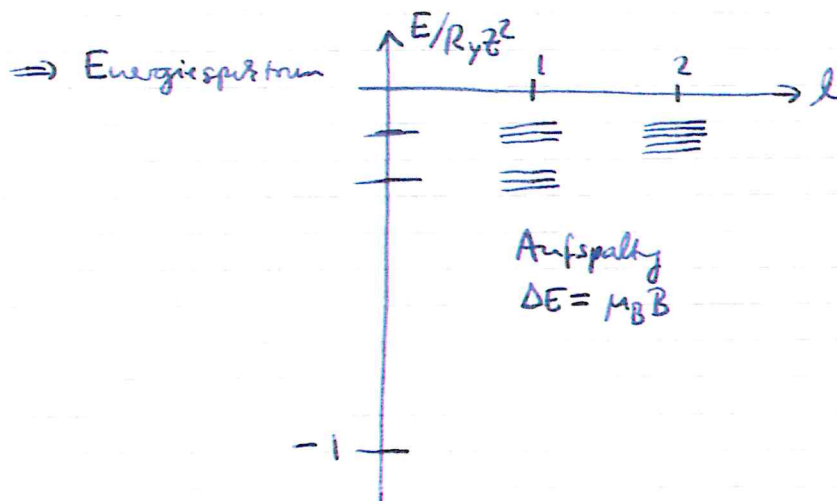
Entartete Störungstheorie 1. Ordnung

$\rightarrow$ Matrixdarstellung $\hat{V}$ im Unterraum $\langle n, l', m' | \hat{V} | n, l, m \rangle$ zu gleichem n

$$\langle n, l', m' | \hat{V} | n, l, m \rangle = -\mu_B B m \delta_{ll'} \delta_{mm'} \text{ schon diagonal!}$$

unabhängig von n, l

$$\Rightarrow E_{n,l,m}^{(1)} = -\mu_B B m$$



Zeeman Effekt: Aufspaltung von E_n zu $|n l m\rangle$

in $(2l+1)$ Energieniveaus zu jedem l

→ Entartung ist teilweise aufgehoben

→ experimentell mit Rabs Technik bestätigt

Für höhere Ordnung Störungstheorie (und $|\psi_n^{(1)}\rangle$) benötigt man

$$\langle n' l' m' | \hat{V} | n l m \rangle \text{ für } n \neq n'$$

$$= 0, \text{ da } \hat{V} \text{ unabhängig von } r$$

⇒ 1. Ordnung Störungstheorie ist exakte Lösung, da $\hat{V}$ diagonal
nicht nur im Unterraum

Stark Effekt

Wasserstoffatom in homogenem elektrischen Feld $\vec{E}$

$$\text{wähle } \vec{E} = (0, 0, E)$$

$$\Rightarrow \hat{V} = -e E z = -e E r \cos \theta$$

Entartete Störungstheorie 1. Ordnung

→ Diagonalisiere $\hat{V}$ in $\langle n l' m' | \hat{V} | n l m \rangle$ Unterraum

$$\langle n l' m' | \hat{V} | n l m \rangle \text{ ist diagonal in } m, m', \text{ da } \hat{L}_z = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \varphi}$$

$$-e E r \cos \theta$$

mit $\cos \theta$ vertauscht

Außerdem für $l=l'$

$$\langle n l m | -e E r \cos \theta | n l m \rangle \sim \int |\psi_{e l}^m(\theta, \varphi)|^2 \cos \theta \, d \cos \theta \, d\varphi = 0$$

↑
ungerade um $\pi/2$

$$\Rightarrow \langle n l' m' | -e E r \cos \theta | n l m \rangle \neq 0 \text{ nur für } l \neq l'$$

$$\Rightarrow E_{n=1}^{(1)} = 0 \text{ für Grundzustand}$$

Betrachte 1. angeregten Zustand $n=2 \xrightarrow{\text{Entartung}} n^2=4$ dim. Unterraum

$$|n l m\rangle$$

$$|2 0 0\rangle = |2S\rangle$$

$$|2 1 1\rangle = |2P1\rangle$$

$$|2 1 0\rangle = |2P0\rangle$$

$$|2 1 -1\rangle = |2P-1\rangle$$

$\hat{V}$ mischt nur $|2S\rangle$ und $|2P0\rangle$ Zustände

$$\text{mit } \langle 2S | \hat{V} | 2P0 \rangle = -3Ee r_0$$

$$\Rightarrow \hat{V} \text{ in } 4 \times 4 \text{ Unterraum}$$

$$\begin{matrix} 2S \\ 2P0 \\ 2P1 \\ 2P-1 \end{matrix} \begin{pmatrix} 0 & -3Ee r_0 & 0 & 0 \\ -3Ee r_0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

$\Rightarrow$ Eigenwerte im Unterraum

$$E_{2,1}^{(1)} = -3Ee r_0$$

Eigenvektor

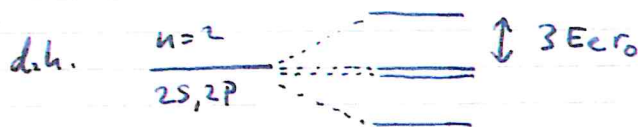
$$\frac{1}{\sqrt{2}}(|2S\rangle + |2P0\rangle)$$

$$E_{2,2}^{(1)} = +3Ee r_0$$

$$\frac{1}{\sqrt{2}}(|2S\rangle - |2P0\rangle)$$

$$E_{2,3}^{(1)} = 0 \quad \begin{matrix} 2\text{-fach} \\ \text{entartet} \end{matrix}$$

$$\begin{matrix} |2P1\rangle \\ |2P-1\rangle \end{matrix}$$



Ritz'sches Variationsverfahren

weitere Näherungsverfahren statt Störungstheorie,
besonders brauchbar für Grundzustand

Es gelten folgende Aussagen

$$(i) \quad E_\psi = \frac{\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} \text{ hat unter Variationen}$$

von bra $\langle \psi |$: $\delta \langle \psi | \equiv \langle \delta \psi |$ oder von
ket $|\psi\rangle$: $\delta |\psi\rangle \equiv |\delta \psi\rangle$

ein Extremum $\delta E_\psi = 0$ für Lösungen der
Schrödingergl. $\hat{H}|\psi\rangle = E|\psi\rangle$

$$\begin{aligned} \text{Beweis: } \delta E_\psi &= \frac{\langle \delta \psi | \hat{H} | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} - \frac{\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle^2} \langle \delta \psi | \psi \rangle \\ &\stackrel{\text{Lsg. d. SG}}{=} \frac{\langle \delta \psi | \hat{H} | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} - \frac{E \langle \delta \psi | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} = 0 \end{aligned}$$

und analog unter Variationen von ket $|\psi\rangle$

$$(ii) \quad E_{\psi=\psi_0} = \frac{\langle \psi_0 | \hat{H} | \psi_0 \rangle}{\langle \psi_0 | \psi_0 \rangle} = E_0 \text{ wenn } \psi = \psi_0 \text{ Grundzustand}$$

$$(iii) \quad E_\psi = \frac{\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} \geq E_0 \text{ für beliebige Zustände } \psi$$

$\Rightarrow$ Extremum von (i) ist Minimum für Grundzustand

Beweis: Entwickeln $|\psi\rangle$ in Eigenzustände $\hat{H}|n\rangle = E_n|n\rangle$

$$\Rightarrow |\psi\rangle = \sum_{n=0}^{\infty} c_n |n\rangle \text{ mit } \sum_{n=0}^{\infty} |c_n|^2 = 1 \text{ Normierung}$$

$$\Rightarrow E_\psi = \frac{\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} = \sum_{n=0}^{\infty} |c_n|^2 E_n \geq \sum_{n=0}^{\infty} |c_n|^2 E_0 = E_0$$

$\Rightarrow$ Grundzustandsenergie $\leq$ alle möglichen Erwartungswerte E_{ψ}

Versuchszustände/-wellenfunktionen geben obere Schranke für E_0

Bestimmung von Parametern in Versuchswellenfunktionen durch Minimierung der Energie.