

8 Stationäre Näherungsverfahren

Der Grund, warum wir uns bislang nur mit überschaubar vielen Systemen beschäftigt haben (Stem-Gutach, harmonischer Oszillator, Wasserstoffatom), liegt darin, dass nur für relativ wenige Systeme eine exakte Lösung gefunden werden kann. Um so wichtiger sind Näherungsverfahren, die, wenn sie schon nicht zu exakten Lösungen führen können, die Eigenschaften eines Systems zunächst einmal qualitativ erfassen. Wünschenswert wäre es, dass die gewählte Lösung auch quantitativ nahe an der exakten Lösung liegt, bzw. ein Rechenchema existiert, in dem die gewählte Lösung rasch an die exakte Lösung herankonvergiert. Es liegt allerdings in der Natur der Sache, dass die Präzision eines Näherungsverfahrens nicht a priori bestimmt werden kann, sondern a posteriori kontrolliert werden muss. Wichtige Eigenschaften eines Näherungsverfahrens sind Systematik und

Konsistenz.

Systematik bedeutet, dass ein Schema angegeben werden kann (Näherung 1. Ordnung, 2. Ordnung, 3., 4...), das Ordnung für Ordnung abgearbeitet werden kann und im Limes aller Ordnungen das exakte Ergebnis (im Prinzip) ergibt.

Konsistenz bedeutet, dass ein Weglassen höherer Ordnungen $n+1, n+2, \dots$ zu einem geschlossenen (Gleichungs-) System zur n -ten Ordnung führt, dass immer mindestens eine Lösung besitzt.

Näherungsverfahren, die systematisch und konsistent sind, offenbaren zumind. wenn sie nicht funktionieren, nämlich dann, wenn das Ergebnis zu aufsteigender Ordnung nicht konvergiert.

Anderer Näherungsverfahren erlauben mitunter nicht einmal diese falsifizierende Kontrolle, (können aber trotzdem sehr nützlich sein).

Da unser quantitatives Verständnis der Natur im weiten Teilen auf Näherungsverfahren beruht, ist ein grundlegendes Verständnis dieser Verfahren besonders wichtig.

8.1 Rayleigh-Schrödingersche Störungstheorie

Störungstheorie ist (technisch gesehen) anwendbar, wenn sich der Hamilton-Operator H des exakten Problems aufteilen lässt in einen exakt lösbaren Anteil H_0 und eine Störung V ,

$$H = H_0 + V \quad (8.1)$$

Das Eigenwertproblem von H_0 sei im Folgenden als bekannt angenommen

$$H_0 |m, \alpha\rangle = \epsilon_n |m, \alpha\rangle \quad \text{mit } m \in \mathbb{N}, \quad (8.2) \\ \alpha = 1, 2, \dots, N_m$$

Die Quantenzahl n bezeichnet die Energie ϵ_n der stationären Zustände, α nummeriert die verschiedenen Eigenfunktionen zum Eigenwert ϵ_n ; d.h. im Falle $N_m > 1$ liegt Entartung vor.

Wir führen nun einen Kontrollparameter λ ein, mit dem wir die Störung ein- ($\lambda=1$) und ausschalten ($\lambda=0$) können.

$$H(\lambda) = H_0 + \lambda V. \quad (8.3)$$

Falls V eine kleine Störung von H_0 ist, können wir erwarten, dass die Eigenfunktionen und Eigenwerte von H nur wenig von H_0 abweichen. Mit Hilfe des Kontrollparameters λ können wir die Stärke der Störung steuern. Wir nehmen nun an, dass die Eigenfunktionen und -werte von $H(\lambda)$ eine Entwicklung in λ besitzen,

$$\begin{aligned} |\psi(\lambda)\rangle &= |\psi^{(0)}\rangle + \lambda |\psi^{(1)}\rangle + \lambda^2 |\psi^{(2)}\rangle + \dots \\ E(\lambda) &= E^{(0)} + \lambda E^{(1)} + \lambda^2 E^{(2)} + \dots \end{aligned} \quad (8.4)$$

(NB: diese Annahme ist nicht immer erfüllt. z.B. wenn λV für jedes $\lambda > 0$ einen neuen gebundenen Zustand erzeugt, liegt $|\psi(\lambda)\rangle$ nie nahe bei $|\psi^{(0)}\rangle$.)

Die ungestörten Zustände seien auf 1 normiert:

$$\langle \psi^{(0)} | \psi^{(0)} \rangle = 1 \quad (8.5)$$

Es ist nun zweckmäßig, $|\psi_\lambda\rangle$ nicht auf 1 zu normieren, sondern als Normierung stattdessen

$$\langle \psi^{(0)} | \psi_\lambda \rangle = 1 \quad (8.6)$$

zu fordern. Solange $|\psi_\lambda\rangle$ nicht senkrecht auf $|\psi^{(0)}\rangle$ steht, was für kleine λ nicht zu erwarten ist, kann (8.6) erfüllt werden. Damit folgt

$$1 = \langle \psi^{(0)} | \psi_\lambda \rangle \stackrel{(8.4)}{=} \underbrace{\langle \psi^{(0)} | \psi^{(0)} \rangle}_{=1} + \sum_{k=1}^{\infty} \lambda^k \langle \psi^{(0)} | \psi^{(k)} \rangle. \quad (8.7)$$

Da (8.7) für jedes λ gelten muss folgt

$$\langle \psi^{(0)} | \psi^{(k)} \rangle = 0, \quad k=1,2,3,\dots, \quad (8.8)$$

d.h. die Störungen stehen senkrecht auf dem Grundzustand. Die Bestimmungsgleichungen für die gestörten Größen erhalten wir aus der stationären Eigenwertgleichung $H(\lambda) |\psi_\lambda\rangle = E(\lambda) |\psi_\lambda\rangle$,

$$(H_0 + \lambda V) \sum_{k=0}^{\infty} \lambda^k |\psi^{(k)}\rangle = \left(\sum_{k=0}^{\infty} \lambda^k E^{(k)} \right) \left(\sum_{k'=0}^{\infty} \lambda^{k'} |\psi^{(k')}\rangle \right)$$

$$\Rightarrow \sum_{k=0}^{\infty} \lambda^k \left(H_0 |\psi^{(k)}\rangle + V |\psi^{(k-1)}\rangle \right) = \sum_{k=0}^{\infty} \lambda^k \left(\sum_{p+q=k} E^{(p)} |\psi^{(q)}\rangle \right),$$

was wiederum für jedes λ gelten muss, d.h.

$$\underline{H_0 |\psi^{(k)}\rangle + V |\psi^{(k-1)}\rangle} = \sum_{p+q=k} \underline{E^{(p)} |\psi^{(q)}\rangle}. \quad (8.9)$$

Explizit lauten die Gleichungen für $k=0,1,2$:

$$H_0 |\psi^{(0)}\rangle = E^{(0)} |\psi^{(0)}\rangle$$

$$H_0 |\psi^{(1)}\rangle + V |\psi^{(0)}\rangle = E^{(1)} |\psi^{(0)}\rangle + E^{(0)} |\psi^{(1)}\rangle \quad (8.10)$$

$$H_0 |\psi^{(2)}\rangle + V |\psi^{(1)}\rangle = E^{(2)} |\psi^{(0)}\rangle + E^{(1)} |\psi^{(1)}\rangle + E^{(0)} |\psi^{(2)}\rangle.$$

Die erste Gleichung ist im wesentlichen ein Konsistenzcheck und liefert

$$E^{(0)} = E^{(0)} = \epsilon_n$$

$$|\psi^{(0)}\rangle = |\psi^{(0)}\rangle = |n\rangle, \quad (8.11)$$

wobei wir zunächst einmal annehmen wollen, das das ungestörte Spektrum nicht entartet ist ($N_n=1 \forall n$).
(Der Fall mit Entartung wird später diskutiert.) (8.11)
liefert zugleich die Anfangsbedingung zur Bestimmung aller höheren ~~Ordnungen~~ Ordnungen.

Multiplizieren wir die zweite Gleichung aus (8.10) mit $\langle m|$, folgt für den m -ten Zustand

$$\underbrace{\langle m| H_0 |\psi_m^{(1)}\rangle}_{\epsilon_0 \underbrace{\langle m| \psi_m^{(1)}\rangle}_{=0}} + \underbrace{\langle m| V |\psi_m^{(0)}\rangle}_{\equiv \langle m|} = E_m^{(1)} \underbrace{\langle m| \psi_m^{(0)}\rangle}_{\langle m|} + E_m^{(0)} \underbrace{\langle m| \psi_m^{(1)}\rangle}_{\stackrel{(8.8)}{=}0}$$

$$E_m^{(1)} = \langle m | V | m \rangle \equiv V_{mm} \quad (8.12)$$

bzw. $E_m(\lambda) = \varepsilon_m + \lambda V_{mm} + \mathcal{O}(\lambda^2)$

Für die Berechnung der Verschiebung des Energieniveaus zur 1. Ordnung in λ benötigen wir also nur das Matrixelement von V bezüglich der ungestörten Basis $|m\rangle$.

Ähnlich folgt für die k -te Ordnung aus (8.9):

$$\underbrace{\langle m | H_0 | \psi_m^{(k)} \rangle}_{=0} + \langle m | V | \psi_m^{(k-1)} \rangle = \sum_{p+q=k} E^{(p)} \underbrace{\langle m | \psi_m^{(q)} \rangle}_{\int \delta_{0q}}$$

$$\Rightarrow E_m^{(k)} = \langle m | V | \psi_m^{(k-1)} \rangle \quad (8.13)$$

Können wir also die Änderung des Zustands bis zur k -ten Ordnung, können wir die Änderung der Energie zur $(k+1)$ -ten Ordnung berechnen.

Dieser Zusammenhang lässt sich sogar resumieren:

$$E_m(\lambda) - \underbrace{E_m(0)}_{\equiv \varepsilon_m} = \sum_{k=1}^{\infty} \lambda^k E_m^{(k)} = \sum_{k=1}^{\infty} \langle m | V \lambda^k | \psi_m^{(k-1)} \rangle$$

$$= \langle m | \lambda V | \psi_m(\lambda) \rangle$$

$$\Rightarrow \underline{E_m(\lambda) = \varepsilon_m + \lambda \langle m | V | \Psi_m(\lambda) \rangle} \quad (8.14)$$

Wir benötigen also noch ein Bestimmungsverfahren für $|\Psi_m(\lambda)\rangle$ bzw. für dessen Entwicklung in $|\Psi_m^{(k)}\rangle$.

Dazu spannen wir $|\Psi_m^{(k)}\rangle$ bezüglich der ungestörten Basis auf

$$|\Psi_m^{(k)}\rangle = \sum_{m \neq n} \langle m | \Psi_m^{(k)} \rangle |m\rangle, \quad (8.15)$$

wobei der $m=n$ Term wegen (8.8) herausfällt.

Eine Gleichung für den Entwicklungskoeffizienten $\langle m | \Psi_m^{(k)} \rangle$ erhalten wir aus $\langle m | \cdot (8.9)$:

$$\begin{aligned} \langle m | H_0 | \Psi_m^{(k)} \rangle + \langle m | V | \Psi_m^{(k-1)} \rangle &= \sum_{p \neq q=k} E_m^{(p)} \langle m | \Psi_m^{(p)} \rangle \\ &= E_m \langle m | \Psi_m^{(k)} \rangle \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Rightarrow E_m \langle m | \Psi_m^{(k)} \rangle + \langle m | V | \Psi_m^{(k-1)} \rangle &= E_m \langle m | \Psi_m^{(k)} \rangle + \dots + E_m^{(k-1)} \langle m | \Psi_m^{(k-1)} \rangle \\ &\quad + E_m^{(k)} \langle m | m \rangle \end{aligned} \quad (8.16)$$

D.h. für $m \neq n$ bleibt nur die erste Zeile übrig.

$$\Rightarrow \underline{\langle m | \Psi_m^{(k)} \rangle}_{m \neq n} = \frac{1}{E_m - E_m} \left(\langle m | V | \Psi_m^{(k-1)} \rangle - E_m^{(k)} \langle m | \Psi_m^{(k-1)} \rangle - \dots - E_m^{(k-1)} \langle m | \Psi_m^{(k-1)} \rangle \right) \quad (8.17)$$

Da auf der rechten Seite nur Zustände bis zur Ordnung $k-1$ auftauchen, ist (8.17)

zusammen mit (8.13) ^{und (8.15)} eine rekursive

Bestimmungsgleichung für den gestörten Zustand zur k -ten Ordnung $|\psi_m^{(k)}\rangle$.

Die niedrigsten Ordnungen wollen wir nun explizit untersuchen:

$$k=1: \langle m | \psi_m^{(1)} \rangle = \frac{1}{E_n - E_m} \left(\langle m | V | m \rangle \right) \quad \text{für } m \neq n$$

$$\equiv \frac{1}{E_n - E_m} V_{mm} \quad (8.18)$$

$$\stackrel{(8.15)}{\Rightarrow} |\psi_m^{(1)}\rangle = \sum_{m \neq n} \frac{V_{mm}}{E_n - E_m} |m\rangle. \quad (8.19)$$

Daraus folgt mit (8.13) die zweite Energiekorrektur:

$$\underline{\underline{E_m^{(2)}}} = \langle m | V | \psi_m^{(1)} \rangle \stackrel{(8.19)}{=} \sum_{m \neq n} \frac{V_{mn} V_{mm}}{E_n - E_m}$$

$$\equiv \underline{\underline{\sum_{m \neq n} \frac{|V_{mm}|^2}{E_n - E_m}}} \quad (8.20)$$

Speziell folgt für den Grundzustand $m=0$

Wegen $\varepsilon_m - \varepsilon_0 > 0$, dass die zweite
Energiekorrektur immer negativ ist, $E_0^{(2)} < 0$,
(oder verschwindet wenn $V_{mm} \equiv 0$ für $m \neq n$).

Am Energiememner $E_n - E_m$ sehen wir nochmals,
dass der bisherige Formalismus im Falle von
Entartung des Spektrums modifiziert werden
muss.

Ohne explizite Rechnung geben wir das Resultat
für die Änderung der Wellenfunktion zu zweiter
Ordnung an:

$$|\psi_n^{(2)}\rangle = \sum_{m, p \neq n} \frac{1}{(\varepsilon_n - \varepsilon_m)(\varepsilon_n - \varepsilon_p)} \cdot V_{mp} V_{pn} |m\rangle \\ - \sum_{m \neq n} \frac{1}{(\varepsilon_n - \varepsilon_m)^2} V_{mm} V_{mm} |m\rangle. \quad (8.21)$$

Glen (8.13, 15, 18) lassen sich leicht mit Hilfe von
Computeralgebraischen Methoden zu sehr hoher
Ordnung iterieren. Die Berechnung wird dadurch
auf die Bestimmung der Matrixelemente V_{mn}
zurückgeführt.

8.1.1 Beispiel:

lineare Störung des harmonischen Oszillators

Wir betrachten einen linearen Störterm

$$V = -Fx \quad (8.22)$$

zum harmonischen Oszillator

$$H_0 = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2 x^2 = \hbar\omega \left(a^\dagger a + \frac{1}{2} \right), \quad (8.23)$$

so dass

$$H(\lambda) = H_0 + \lambda V. \quad (8.24)$$

Klassisch erzeugt (8.22) eine ~~Körpers~~ konstante Kraft F in x -Richtung.

Mit Hilfe der Leiteroperatoren gilt:

$$V = -\frac{Fx_0}{\sqrt{2}} (a^\dagger + a), \quad x_0 = \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}}. \quad (8.25)$$

Benutzen wir

$$|n\rangle = \frac{1}{\sqrt{n!}} a^\dagger |n-1\rangle \quad \text{und} \quad |n\rangle = \frac{1}{\sqrt{n+1}} a |n+1\rangle, \quad (8.26)$$

finden wir die einzig nicht-verschwindenden

Matrixelemente

$$V_{m,m+1} = -\frac{Fx_0}{\sqrt{2}} \langle m | a | m+1 \rangle = -\sqrt{m+1} \frac{Fx_0}{\sqrt{2}} \equiv V_{m+1,m} \quad (8.27)$$

Alle anderen V_{mm} mit $m \neq m \pm 1$ verschwinden.

Daraus folgt sofort, dass die Korrektur erster Ordnung zur Energie verschwindet;

$$E_m^{(1)} = V_{mm} = 0 \quad (8.28)$$

Die Korrekturen zweiter Ordnung lauten

$$\begin{aligned} \underline{E_m^{(2)}} &= \sum_{m \neq n} \frac{|V_{nm}|^2}{E_n - E_m} = \frac{|V_{m,m-1}|^2}{\hbar\omega} - \frac{|V_{m,m+1}|^2}{\hbar\omega} \\ &= + \sqrt{m}^2 \frac{(Fx_0)^2}{\sqrt{2}^2 \hbar\omega} - \sqrt{m+1}^2 \frac{(Fx_0)^2}{\sqrt{2}^2 \hbar\omega} = - \frac{F^2 X_0^2}{2\hbar\omega} \equiv \underline{\underline{-\frac{F^2}{2m\omega^2}}} \end{aligned} \quad (8.29)$$

Sind also unabhängig von m . Eine lineare Störung verringert also die Energie jeden Niveaus um den gleichen Betrag.

Tatsächlich können wir das Problem auch exakt lösen. Dazu schreiben wir

$$\begin{aligned}
 H = H_0 + V = H_0 - Fx &= \frac{p^2}{2m} + \frac{m\omega^2}{2} \left(x - \frac{F}{m\omega^2}\right)^2 - \frac{F^2}{2m\omega^2} \\
 &= \frac{p^2}{2m} - \frac{m\omega^2}{2} \tilde{x}^2 - \frac{F^2}{2m\omega^2}. \quad (8.30)
 \end{aligned}$$

Da \tilde{x} die gleiche Vertauschungsrelation mit p erfüllt wie x , $[\tilde{x}, p] = i\hbar$, sind die exakten Eigenwerte von H :

$$E_n = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2}\right) - \frac{F^2}{2m\omega}. \quad (8.31)$$

D.h. die Störungsrechnung mit $\lambda=1$ ist zur zweiten Ordnung bereits exakt. Alle höheren Ordnungen verschwinden somit.

8.1.2 Ein weiteres Beispiel:

des anharmonische Oszillator mit Störung

$$V = g x^4 = \frac{g x_0^4}{4} (a + a^\dagger)^4 \equiv \frac{g x_0^4}{4} \Delta, \quad (8.32)$$

$$\begin{aligned}
 \Delta = (a + a^\dagger)^4 &= 3(2N^2 + 2N + 1) + 2a(2N + 1)a \\
 &\quad + 2a^\dagger(2N + 1)a^\dagger + a^4 + a^{\dagger 4}, \quad (8.33)
 \end{aligned}$$

wobei wir $a a^\dagger = a^\dagger a + 1 = N + 1$ mehrfach ausgenutzt haben. Der $|n\rangle$ Eigenket von N ist, trägt der erste Term zu V_{nn} bei. Der zweite Term ergibt ein nicht-verschwindendes $V_{n, n+2}$, der dritte ein $V_{n, n+2}$, der vierte ein $V_{n, n+4}$ und der fünfte ein $V_{n, n+4}$:

$$V_{nn} = \frac{g x_0^4}{4} 3(2n^2 + 2n + 1)$$

$$V_{n, n+2} = \frac{g x_0^4}{4} 2 \sqrt{(n+1)(n+2)} (2n+3) \quad (8.34)$$

$$V_{n, n+4} = \frac{g x_0^4}{4} \sqrt{(n+1)(n+2)(n+3)(n+4)}$$

und ähnlich für $V_{n, n-2}$ und $V_{n, n-4}$.

Mit

$$E_n^{(1)} \stackrel{(8.12)}{=} V_{nn}$$

$$E_n^{(2)} = \sum_{m \neq n} \frac{|V_{nm}|^2}{E_n - E_m} = -\frac{1}{4\hbar\omega} \left(2|V_{n, n+2}|^2 + |V_{n, n+4}|^2 - 2|V_{n, n+2}|^2 - |V_{n, n-4}|^2 \right)$$

folgt für die Energien des anharmonischen Oszillators

$$E_n(\lambda) = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2} + \frac{3}{4} \lambda \frac{g x_0^4}{\hbar\omega} (2n^2 + 2n + 1) - \frac{\lambda^2}{8} \left(\frac{g x_0^4}{\hbar\omega} \right)^2 (34n^3 + 51n^2 + 53n + 21) + \mathcal{O}(\lambda^3) \right).$$

Für $\lambda=1$ erhalten wir eine Abschätzung der Energie des anharmonischen Oszillators. (8.35)

Für eine rasch konvergierende Störentwicklung erwarten wir, dass $E_n^{(2)} \ll E_n^{(1)} \ll E_n$, was für (8.35) gilt,

$$\text{falls } \frac{gx_0^4}{\hbar\omega} m \ll 1. \quad (8.36)$$

Es zeigt sich jedenfalls, dass die Energieniveaus des anharmonischen Oszillators nicht mehr äquidistant sind.

8.2 Entartete Störungstheorie

Wichtig bei der bisherigen Ableitung der Störungstheorie war die Annahme, dass das Spektrum nicht entartet ist. Im Folgenden sei diese Annahme aufgehoben (z.B. das Wasserstoff-Atom zeigt ja eine große Entartung).

Wir betrachten also die Störung eines festen Eigenwertes ε_n von H_0 (der Index n sei im Folgenden unterdrückt). Sei P_0 der Projektor auf den entarteten Eigenraum des Hamilton-Operators H_0 zum Eigenwert $E^{(0)} = \varepsilon$.

$$P_0 = P_0^\dagger = P_0^2 \quad (8.37)$$

Wegen Zeitunabhängigkeit des Hamilton-Operators gilt

$$[P_0, H_0] = 0 \quad (8.38)$$

Die orthonormierten Eigenfunktionen zum

Eigenwert ε seien

$$|n, \alpha\rangle \equiv |\alpha\rangle, \quad \alpha = 1, \dots, N_n \quad (8.39)$$

wobei $N_n \equiv N$ dem Entartungsgrad zählt.

Der Projektor hat also die Form

$$P_0 = \sum_{\alpha=1}^N |\alpha\rangle \langle \alpha| \quad (8.40)$$

und es gilt

$$(H_0 - \varepsilon) P_0 = P_0 (H - \varepsilon) = 0, \quad (8.51)$$

da P_0 auf den Eigenraum mit Eigenwert ε projiziert.

Wir wenden nun P_0 auf die 2. Gl. in (8.10) an und benutzen $P_0 |\psi^{(0)}\rangle = |\psi^{(0)}\rangle$:

$$\begin{aligned} \underbrace{P_0 H_0}_{= H_0 P_0} |\psi^{(1)}\rangle + \underbrace{P_0 V}_{= P_0 |\psi^{(0)}\rangle} |\psi^{(0)}\rangle &= E^{(1)} \underbrace{P_0 |\psi^{(0)}\rangle}_{= |\psi^{(0)}\rangle} + \underbrace{E^{(0)} P_0}_{\cancel{= \varepsilon P_0}} |\psi^{(1)}\rangle \\ &= \cancel{\varepsilon P_0} \end{aligned}$$

$$\Rightarrow P_0 V P_0 |\psi^{(0)}\rangle = E^{(1)} |\psi^{(0)}\rangle. \quad (8.52)$$

Wir können nun (8.52) als eine Eigenwert-Gleichung auffassen: D.h. für N -fache Entartung ist $P_0 V P_0$ eine $N \times N$ Matrix auf dem Unterraum $P_0 H$. Da $P_0 V P_0$ hermitesch ist, kann diese Matrix diagonalisiert werden. D.h. wir müssen die Basis $|\alpha\rangle$ so wählen, dass in dieser Basis

$$\langle \alpha | V | \alpha' \rangle = V_\alpha \delta_{\alpha\alpha'} \quad (8.53)$$

gilt. Dann reduziert sich (8.52) auf

$$P_0 V P_0 |\alpha\rangle = V_\alpha |\alpha\rangle \equiv E_\alpha^{(1)} |\alpha\rangle \quad (8.54)$$

Die Eigenwerte von $P_0 V P_0$ sind also die Energiekorrekturen in erster Ordnung Störungstheorie.

Im Folgenden ist der Projektor Q_0 mittels, der auf den zu $P_0 H$ komplementären orthogonalen Unterraum projiziert:

$$Q_0 = \mathbb{1} - P_0 \quad ,$$

$$\Rightarrow Q_0 P_0 = P_0 Q_0 = 0 \quad , \quad [Q_0, H_0] = 0. \quad (8.55)$$

Anwendung von Q_0 auf die 2. Gl. von (8.10)

liefert: $(|\psi^{(0)}\rangle = |\alpha\rangle)$

$$\underbrace{Q_0 H_0}_{=0} |\psi^{(1)}\rangle + Q_0 V |\alpha\rangle = E^{(1)} \underbrace{Q_0}_{=0} |\psi^{(0)}\rangle + \underbrace{E^{(0)}}_{=\varepsilon} Q_0 |\psi^{(1)}\rangle$$

$$= (1 - P_0) H_0$$

$$= H_0 - H_0 P_0$$

$$= H_0 (1 - P_0) = H_0 Q_0$$

$$\Rightarrow (H_0 - \varepsilon) Q_0 |\psi^{(1)}\rangle + Q_0 V |\alpha\rangle = 0 \quad (8.56)$$

Im Unterraum $Q_0 H$ hat also H_0 nicht mehr den Eigenwert ε . Daher können wir $H_0 - \varepsilon$

formal invertieren:

$$Q_0 |\psi^{(1)}\rangle = \frac{1}{\varepsilon - H_0} Q_0 V |\alpha\rangle \quad (8.57)$$

$|\psi^{(1)}\rangle$ ist nun damit nicht eindeutig festgelegt, da mit $|\psi^{(1)}\rangle$ auch $Q_0|\psi^{(1)}\rangle$ eine Lösung ist (wegen $Q_0^2 = Q_0$).

Wir fordern daher als zusätzliche Bedingung, dass $|\psi^{(1)}\rangle$ senkrecht auf P_{0H} steht, d.h.

$$Q_0|\psi_{\alpha}^{(1)}\rangle \equiv |\psi_{\alpha}^{(1)}\rangle. \quad (8.58)$$

Sollte dies nicht erfüllt sein, ersetzen wir dieses für ein $|\psi_{\alpha}^{(1)}\rangle$

$|\psi_{\alpha}^{(1)}\rangle$ immer durch $Q_0|\psi_{\alpha}^{(1)}\rangle$. D.h. (8.58)

kann immer erfüllt werden.

$$\Rightarrow |\psi_{\alpha}^{(1)}\rangle = Q_0 \frac{1}{E - H_0} Q_0 V |\alpha\rangle, \quad (8.59)$$

wobei $|\alpha\rangle$ ein Element der Basis ist, die V im Unterraum P_{0H} diagonalisiert.

Da $|\psi_{\alpha}^{(1)}\rangle$ senkrecht auf P_{0H} steht, gilt die Ableitung der k -ten Energieverschiebung für $k=2$ immer noch:

$$\begin{aligned}
 E_{\alpha}^{(2)} &\stackrel{(8.13)}{=} \langle \alpha | V | \Psi_{\alpha}^{(1)} \rangle \\
 &= \langle \alpha | V Q_0 \frac{1}{E - H_0} Q_0 V | \alpha \rangle \quad (8.60)
 \end{aligned}$$

Check: ist ε nicht entartet, so muss $|\alpha\rangle$ nicht adaptiert werden. Q_0 blendet dann einfach den einen Eigenvektor $|\alpha\rangle \rightarrow |m\rangle$ aus, d.h.

$$\begin{aligned}
 E_m^{(2)} &= \langle m | V Q_0 \frac{1}{E_m - H_0} Q_0 V | m \rangle \\
 &\quad \underbrace{1}_{\mathbb{1} = \sum_m |m\rangle\langle m|} \\
 &= \langle m | V Q_0 \frac{1}{E_m - H_0} \sum_m \underbrace{Q_0 | m \rangle}_{= (1 - \delta_{mm}) | m \rangle} V_{mm} \\
 &= \sum_{m \neq n} \frac{|V_{nm}|^2}{E_m - E_n} \quad (8.61)
 \end{aligned}$$

Was unser Resultat in (8.70) reproduziert.

so dass Matrixelemente von V zu verschiedenen magnetischen Quantenzahlen verschwinden.

Des Weiteren benutzen wir die Eigenschaft des $|n, l, m\rangle$ unter Parität P

$$P |n, l, m\rangle = (-1)^l |n, l, m\rangle, \quad (8.65)$$

womit folgt, dass

$$\langle n, l, m | x_3 | n, l, m \rangle = \int d^3x \underbrace{x_3}_{\text{ungerade}} \underbrace{|\Psi_{n, l, m}(\vec{x})|^2}_{\text{gerade unter } P} = 0. \quad (8.66)$$

Also verschwinden die Diagonalelemente der Störmatrix.

Die Zustände $|2p_{-1}\rangle$ und $|2p_{+1}\rangle$ liefern also weder endliche Diagonalelemente noch endliche Nicht-Diagonalelemente mit den jeweils anderen Zuständen aus (8.62). Sie lösen die Energiekorrekturgleichung erster Ordnung (8.54) also mit Eigenwert $E^{(1)} = 0$.

8.2.1 Beispiel: Stark-Effekt

Im (spin-losen) Wasserstoffproblem sind z.B. alle Eigenzustände mit Hauptquantenzahl $n=2$ entartet:

$$\left\{ |2s_0\rangle, |2p_0\rangle, |2p_{-1}\rangle, |2p_1\rangle \right\}. \quad (8.62)$$

$\begin{array}{c} \nearrow \\ m \\ \nearrow \\ l \\ \nearrow \\ m \end{array}$

Diese Entartung kann durch ein äußeres elektrisches Feld (teilweise) aufgehoben werden; wir wählen als Störpotenzial

$$V = e E x_3, \quad (8.63)$$

was einem angelegten elektrischen Feld in z -Richtung entspricht. Dieses V behandeln wir als Störung des spinlosen Coulomb-Problems.

Wegen $[x_3, L_3] = 0$ folgt

$$0 = \langle n'l'm' | [x_3, L_3] | n'l'm \rangle = (m' - m) \langle n'l'm' | x_3 | n'l'm \rangle, \quad (8.64)$$

Es bleibt also noch der Unterraum $\{|2s_0\rangle, |2p_0\rangle\}$.
 In dieser Basis lautet die Matrix des Stör-
 potenzials

$$V \Big|_{\{|2s_0\rangle, |2p_0\rangle\}} \hat{=} e E \begin{pmatrix} 0 & \langle 2s_0 | x_3 | 2p_0 \rangle \\ \langle 2p_0 | x_3 | 2s_0 \rangle & 0 \end{pmatrix} \quad (8.67)$$

Wir benötigen also

$$\begin{aligned} \langle 2s_0 | x_3 | 2p_0 \rangle &= \int d^3x \psi_{2s_0}^*(\vec{x}) x_3 \psi_{2p_0}(\vec{x}) \\ &= \int_0^\infty dr r^2 \int d\Omega f_{20}(r) f_{21}(r) Y_{00}^*(\theta, \varphi) Y_{10}(\theta, \varphi) r \cos \theta \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} &= a \int_0^\infty ds s^3 \underbrace{f_{20}(s)}_{\frac{1}{\sqrt{2}}(1-\frac{s}{2})e^{-s/2}} \underbrace{f_{21}(s)}_{\frac{1}{2\sqrt{6}} s e^{-s/2}} \int d\Omega \underbrace{Y_{00}^*}_{=\frac{1}{\sqrt{4\pi}}} \underbrace{Y_{10}}_{\sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta} \cos \theta \\ (7.59) \quad &= a \frac{1}{2\sqrt{6}} \int_0^\infty ds s^4 (1-\frac{s}{2}) e^{-s} \frac{1}{4\pi} \sqrt{3} \underbrace{\int_0^{2\pi} d\varphi}_{=2\pi} \underbrace{\int_{-1}^1 d(\cos \theta) \cos^2 \theta}_{=2/3} \\ &= a \frac{1}{8} \frac{2}{3} \underbrace{\int_0^\infty ds s^4 (1-\frac{s}{2}) e^{-s}}_{= \Gamma(5) - \frac{1}{2} \Gamma(6) = 4! - \frac{1}{2} 5! = -36} \\ &= \underline{\underline{-3a}} \quad (8.68) \end{aligned}$$

$$\Rightarrow V \Big|_{\{|2s_0\rangle, |2p_0\rangle\}} \stackrel{\wedge}{=} -3eEa \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \quad (8.68)$$

Die Eigenwerte und -vektoren lauten daher:

$$E^{(1)} = 3eEa \quad \text{für} \quad \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix} \hat{=} |4^{(0)}\rangle$$

$$E^{(1)} = -3eEa \quad \text{für} \quad \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix}. \quad (8.69)$$

Diese Korrektur der Energieniveaus bezeichnet man als Stark effekt erster Ordnung. Sei $E_B = \frac{e^2}{a^2}$ die Feldstärke des Kernfeldes im Abstand a (Bohrradius) vom Kern, so folgt

$$|E^{(1)}| = 3 \frac{E}{e^2/a^2} \frac{e^2}{a} = 3 \frac{E}{E_B} E_a \quad (8.70)$$

mit $E_B \approx 5 \cdot 10^9 \frac{\text{Volt}}{\text{cm}}$.

D.h. die Störungstheorie ist für typische Laborfeldstärken $E_{\text{lab}} < 10^6 \frac{\text{Volt}}{\text{cm}}$ sehr gut

anwendbar. Für sehr kleine Feldstärken $E < 10^3 \frac{\text{V}}{\text{cm}}$

ist allerdings die Feinstruktur im Wasserstoffatom

größer als die Korrekturen durch den Stark-Effekt.

Während $|2P_{\pm 1}\rangle$ und $|2P_{-1}\rangle$ in erster Ordnung Störungstheorie Eigenzustände im elektrischen Feld bleiben, sind die Eigenzustände im $n=2$ und $n=0$ Sektor Überlagerungen von $|2S_0\rangle$ und $|2P_0\rangle$. D.h. die überlegten Zustände haben kein festes l mehr, was einsichtig ist, da \vec{L}^2 nicht mehr mit H vertauscht. Die Aufspaltung im $E^{(1)} = \pm 3eEa$ können wir interpretieren als ein elektrisches Dipolmoment $3ea$ des Wasserstoffatoms im elektrischen Feld.

Der Grundzustand ist nicht entartet. Wegen (8.66) verschwindet daher die Korrektur erster Ordnung in einem elektrischen Feld. Die Energieverschiebung ist also mindestens quadratisch in E .

Zur Berechnung dieses Ordners benötigen wir noch die Zusatzinformation, dass im Falle eines Übergangs mit Dipolstrahlung sich l nur genau

um 1 ändern kann (ein solcher Übergang sendet ein Photon aus, das genau den Drehimpuls $\pm \hbar$ wegtragen kann). Damit finden wir die Energiekorrektur 2. Ordnung:

$$E^{(2)} = \sum_{n=2}^{\infty} e^2 E^2 \frac{|\langle n, 1, 0 | x_3 | 1, 0, 0 \rangle|^2}{E_1 - E_n} + \dots$$

$$\stackrel{\text{ohne}}{=} -\frac{9}{4} a^3 E^2 + O(E^3) \quad (8.71)$$

Reduz

Durch Vergleich mit der allgemeinen Formel für Polarisationsenergien $-\frac{1}{2} \alpha_p \vec{E}^2$ folgt für die Polarisierbarkeit des Wasserstoffatoms im Grundzustand

$$\alpha_p = \frac{9}{2} a^3 \quad (8.72)$$

8.3 Hellmann-Feynman-Formel

Für die eiparametrische Schar von Eigenwerten $E(\lambda)$ des Hamilton-Operators $H(\lambda)$ sei $|\psi(\lambda)\rangle$ die zugehörige normierte Eigenfunktion

$$H(\lambda)|\psi(\lambda)\rangle = E(\lambda)|\psi(\lambda)\rangle, \quad (8.73)$$

$\langle\psi(\lambda)|\psi(\lambda)\rangle = 1$. Ableiten nach λ liefert für

$$E(\lambda) = \langle\psi(\lambda)|H(\lambda)|\psi(\lambda)\rangle$$

$$\begin{aligned} \Rightarrow \dot{E}(\lambda) &= \langle\dot{\psi}(\lambda)|H(\lambda)|\psi(\lambda)\rangle + \langle\psi(\lambda)|H(\lambda)|\dot{\psi}(\lambda)\rangle \\ &\quad + \langle\psi(\lambda)|\dot{H}(\lambda)|\psi(\lambda)\rangle \end{aligned} \quad (8.74)$$

$$= E(\lambda) \underbrace{\frac{d}{d\lambda} \langle\psi(\lambda)|\psi(\lambda)\rangle}_{=1} + \langle\psi(\lambda)|\dot{H}(\lambda)|\psi(\lambda)\rangle$$

$$\Rightarrow \underline{\underline{\frac{d}{d\lambda} E(\lambda) = \langle\psi(\lambda)|\dot{H}(\lambda)|\psi(\lambda)\rangle}} \quad (8.75)$$

Diese Hellmann-Feynman-Formel gilt im übrigen unabhängig davon, ob $H(\lambda)$ linear in λ ist.

Falls $H = H_0 + \lambda V$ ist, folgt unmittelbar

$$\frac{d}{d\lambda} E(\lambda) = \underline{\underline{\langle \psi(\lambda) | V | \psi(\lambda) \rangle}}. \quad (8.76)$$

8.4 Das Variationsprinzip nach Rayleigh-Ritz

Die zuvor entwickelte Störungstheorie war ein systematisches und konsistentes Verfahren, ist aber durch ihre Konstruktion auf die Existenz eines kleinen Parameters angewiesen.

Ein Beispiel für ein (in der Regel) nicht-systematisches Verfahren ist das Variationsprinzip nach Rayleigh-Ritz. Der Vorteil dieses Verfahrens ist, dass es "Nichtstörungstheoretisch" ist, d.h. keine Entwicklung nach einem kleinen Parameter notwendig ist.

Wir betrachten im Folgenden das Energie-funktional

$$E: \text{Zustandsraum} \rightarrow \mathbb{C},$$

$$E[\psi] = \frac{\langle \psi | H | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle}, \quad (8.77)$$

d.h. $E[\psi]$ wird in seiner vollen Abhängigkeit von der funktionalen Form der Wellenfunktion betrachtet, Falls $|\psi\rangle$ die stationäre Schrödinger-Gleichung löst, dann ist $E[\psi]$ gleich der Energie dieses Zustands.

Hat H nun (der Einfachheit halber) ein diskretes Spektrum E_n mit orthonormierten Eigenfunktionen $|n\rangle$, dann lautet $|\psi\rangle$ in dieser Basis

$$|\psi\rangle = \sum_n |n\rangle \langle n|\psi\rangle, \quad (8.78)$$

so dass

$$\begin{aligned} \langle \psi | H | \psi \rangle &= \sum_n \langle \psi | H | n \rangle \langle n | \psi \rangle = \sum_n E_n \langle \psi | n \rangle \langle n | \psi \rangle \\ &\geq E_0 \sum_n \langle \psi | n \rangle \langle n | \psi \rangle = E_0 \langle \psi | \psi \rangle. \end{aligned} \quad (8.79)$$

Das Gleichheitszeichen gilt, wenn $|\psi\rangle$ der Grundzustand ist. Andernfalls gilt die Ungleichheit.

Daraus folgt das Variationsprinzip nach Rayleigh - Ritz:

Sei $H = H^\dagger$ nach unten beschränkt durch den kleinsten

Eigenwert $E_0 < E_1, E_2, \dots$. Dann gilt

$$E_0 \leq E[\psi] \quad , \quad |\psi\rangle \text{ beliebig,}$$

$$\min E[\psi] = E_0 \quad (8.80)$$

Führt also eine beliebige Testwellenfunktion $|\psi_T\rangle$ zu einem endlichen Wert $E_T = E[\psi_T]$, so ist E_T automatisch eine obere Schranke für die Grundzustandsenergie.

Um daraus eine Abschätzung der Grundzustandsenergie zu erhalten, wählt man eine p -parametrische Schar von Testfunktionen $|\psi_\beta\rangle$ mit $\beta = \{\beta_1, \beta_2, \dots, \beta_p\}$.

Diejenigen Parameter β_{\min} , die $E[\psi_\beta]$ minimieren, liefern die beste Abschätzung der Grundzustandsenergie, die mit dieser Schar von Testfunktionen zugänglich ist,

$$E(\beta_{\min}) \equiv E[\psi_{\beta_{\min}}] \geq E_0. \quad (8.81)$$

Da $|\psi_\beta\rangle$ nahezu beliebig gewählt werden kann, ist dieses Verfahren in der Regel nicht systematisch.

Wesentliche Kriterien für die Wahl von $|\psi_\beta\rangle$ sind

- Symmetrie-Kompatibilität (d.h. $|\psi_\beta\rangle$ sollte keine Symmetrien des Systems verletzen.)
- Berücksichtigung des Pauli-Prinzips bei Mehrteilchen-Problemen,
- Zugängliche Berechenbarkeit von $E(\beta)$ (ein allgemeines multidimensionales Minimierungsproblem ist in der Regel auch numerisch nicht trivial).

Im Übrigen liefert $|\psi_{\beta_{\min}}\rangle$ zugleich eine Abschätzung des Grundzustandswellenfunktion (welche in der Regel durch dieses Verfahren nicht so gut approximiert wird).

Angeregte Energien können dann ebenso bestimmt werden, in dem man die Wellenfunktion auf den Raum minimiert, der senkrecht auf $|\psi_{\beta_{\min}}\rangle$ steht.

8.4.1 Beispiel: der anharmonische Oszillator

Wir betrachten wiederum die anharmonische Störung

$$V = g x^4. \quad (8.82)$$

Als Testfunktion wählen wir ein Gaußsches Wellenpaket mit variablem Breite

$$\psi_\beta(x') = \langle x' | \psi_\beta \rangle = \left(\frac{\beta}{x_0^2 \pi} \right)^{1/4} e^{-\beta \frac{x'^2}{2x_0^2}}, \quad x_0 = \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}}, \quad (8.83)$$

wobei $\psi_\beta(x)$ immer (d.h. für jeden Wert β) auf 1 normiert ist.

Das Energiefunctional ergibt für diese Testfunktion

$$\begin{aligned} E(\beta) \equiv E[\psi_\beta] &= \frac{\langle \psi_\beta | H | \psi_\beta \rangle}{\langle \psi_\beta | \psi_\beta \rangle} = \int dx' \psi_\beta^*(x') H \psi_\beta(x') \\ &= \int dx' \psi_\beta^*(x') \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \partial_{x'}^2 + \frac{m}{2} \omega^2 x'^2 + g x'^4 \right) \psi_\beta(x') \\ &= \int dx' \psi_\beta^*(x') \left(\underbrace{-\frac{\hbar^2}{2m} \left(-\frac{\beta}{x_0^2} x' \right)^2}_{= \frac{1}{2} \hbar \omega x_0^2} - \frac{\hbar^2}{2m} \left(-\frac{\beta}{x_0^2} \right)}_{= \frac{1}{2} \hbar \omega \frac{1}{x_0^2}} + \frac{m}{2} \omega^2 x'^2 + g x'^4 \right) \psi_\beta(x') \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \Rightarrow E(\beta) &= \int dx' \psi_{\beta(x')}^* \psi_{\beta(x')} \left[\frac{1}{2} \hbar \omega \frac{x'^2}{x_0^2} (1-\beta^2) \right. \\
 &\quad \left. + \frac{1}{2} \hbar \omega \beta + g x'^4 \right] \\
 &= \frac{\sqrt{\beta}}{x_0 \sqrt{\pi}} \int dx' e^{-\beta \frac{x'^2}{x_0^2}} \frac{1}{2} \hbar \omega \left[\frac{x'^2}{x_0^2} (1-\beta^2) + \beta \right. \\
 &\quad \left. + \frac{2g}{\hbar \omega} x'^4 \right] \\
 &= \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int dx e^{-x^2} \frac{1}{2} \hbar \omega \left[x^2 \frac{(1-\beta^2)}{\beta} + \beta + \frac{2g}{\hbar \omega} \frac{x_0^4}{\beta^2} x^4 \right] \\
 &\quad \int_{-\infty}^{\infty} dx e^{-x^2} = \sqrt{\pi} \\
 &= \frac{1}{\cancel{\sqrt{\pi}}} \frac{1}{2} \hbar \omega \left[\frac{1-\beta^2}{\beta} \frac{\cancel{\sqrt{\pi}}}{2} + \beta \cancel{\sqrt{\pi}} + \frac{2g}{\hbar \omega} \frac{x_0^4}{\beta^2} \frac{3}{4} \cancel{\sqrt{\pi}} \right] \\
 &= \frac{1}{2} \hbar \omega \left[\frac{\beta}{2} + \frac{1}{2\beta} + \frac{3}{2} \frac{g x_0^4}{\hbar \omega \beta^2} \right] \\
 &= \frac{1}{4} \hbar \omega \left[\beta + \frac{1}{\beta} + 3 \frac{g x_0^4}{\hbar \omega \beta^2} \right] \quad (8.84)
 \end{aligned}$$

$E(\beta)$ wird minimal für

$$0 = 1 - \frac{1}{2} - \frac{g x_0^4}{\hbar \omega} \frac{1}{\beta_{\min}^3} \Rightarrow \frac{g x_0^4}{\hbar \omega} \frac{1}{\beta_{\min}^2} = \beta_{\min} - \frac{1}{\beta_{\min}} \quad (8.85)$$

Einsetzen in (8.84) ergibt

$$\begin{aligned} \underline{E(\beta_{\min})} &= \frac{1}{4} \hbar \omega \left[\beta_{\min} + \frac{1}{\beta_{\min}} + \frac{1}{2} \left(\beta_{\min} - \frac{1}{\beta_{\min}} \right) \right] \\ &= \frac{1}{8} \hbar \omega \left[\underline{3\beta_{\min} - \frac{1}{\beta_{\min}}} \right], \end{aligned} \quad (8.86)$$

wobei β_{\min} die kubische Gleichung (8.85) löst,

$$\beta_{\min}^3 - \beta_{\min} - 6 \frac{g x_0^4}{\hbar \omega} = 0. \quad (8.87)$$

Die reellen und positiven Lösungen sind mit

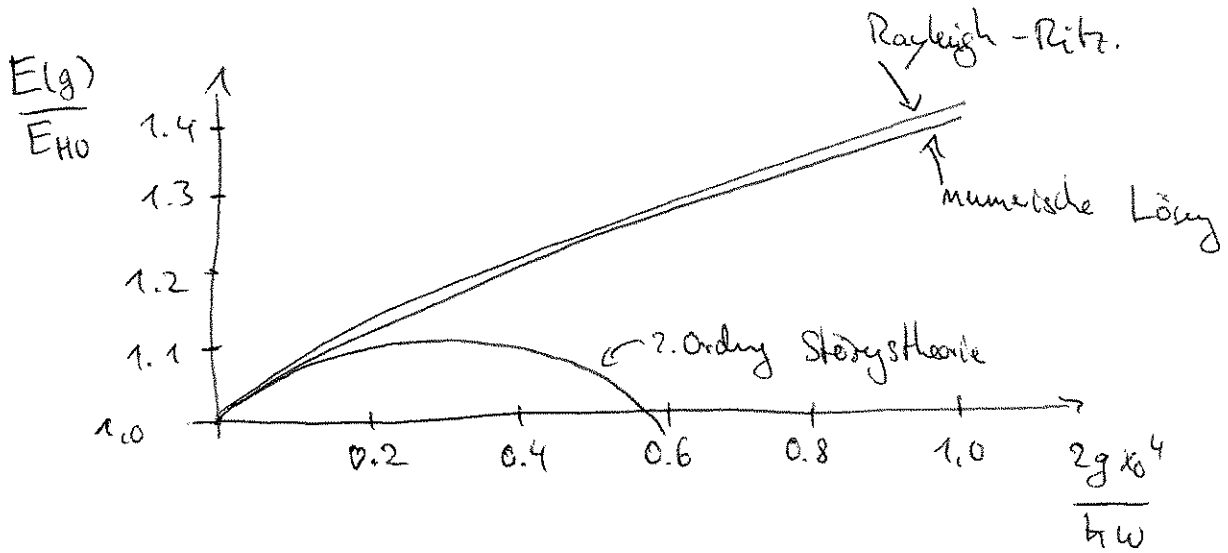
$$\kappa = \frac{2}{9\sqrt{3}} \sim 0.13$$

$$\text{für } \frac{2g x_0^4}{\hbar \omega} < \kappa: \beta_{\min} = \sqrt{\frac{4}{3}} \cos \left(\frac{1}{3} \arccos \left(\frac{2g x_0^4}{\hbar \omega \kappa} \right) \right)$$

$$\text{für } \frac{2g x_0^4}{\hbar \omega} > \kappa: \beta_{\min} = \sqrt[3]{\frac{3}{2}} \left(\left(\frac{2g x_0^4}{\hbar \omega} + \nu \right)^{1/3} + \left(\frac{2g x_0^4}{\hbar \omega} - \nu \right)^{1/3} \right), \quad (8.88)$$

$$\nu = \left(\left(\frac{2g x_0^4}{\hbar \omega} \right)^2 - \kappa^2 \right)^{1/2}.$$

Einsetzen von (8.88) in (8.86) ergibt die gesuchte obere Schranke an die Grundzustandsenergie.

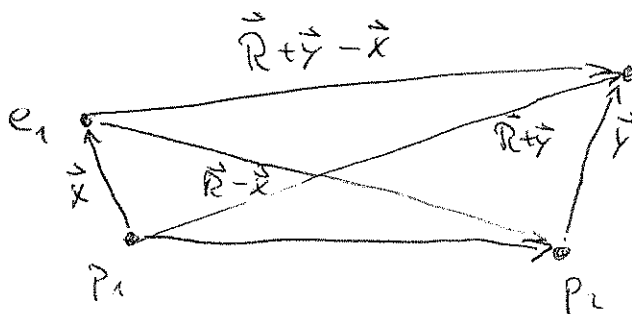


Quantitativ zeigt sich, dass Rayleigh-Ritz erstaunlich gute Resultate für E_0 liefert - und das selbst bei starker Kopplung. Störungstheorie ist jedoch nur sinnvoll für kleine Kopplungen $\frac{z g x_0^4}{h w}$.

8.5 Van der Waals - Wechselwirkung

271

Ein besonders Praxis-relevanter Effekt, die van-der-Waals-Wechselwirkung zwischen neutralen Atomen, ist ebenfalls ein Paradebeispiel der Störungstheorie, das wir im Folgenden diskutieren. Wir betrachten zwei Wasserstoffatome, deren Protonen im Abstand \vec{R} voneinander sind. \vec{x} und \vec{y} seien die jeweiligen Vektoren von Proton zum jeweiligen Elektron:



Die Wechselwirkungsenergien sind die Summe der Coulomb-Energien (ohne Proton-Elektron-WW der jeweiligen Atome)

$$V = e^2 \left(\frac{1}{|\vec{R}|} + \frac{1}{|\vec{R}+\vec{y}-\vec{x}|} - \frac{1}{|\vec{R}+\vec{y}|} - \frac{1}{|\vec{R}-\vec{x}|} \right). \quad (8.89)$$

Sind die Atome weit voneinander entfernt (im Vergleich zu Elektron-Positron-Abständen) $R \gg a$

(a : Bohr-Radius), können wir das Potential

nach $\sum_{\vec{R}} \frac{\vec{x}}{|\vec{R}|^3}$ und $\sum_{\vec{R}} \frac{\vec{y}}{|\vec{R}|^3}$ entwickeln; die Terme 0. und 1. Ordnung verschwinden und es bleibt bis zur 2. Ordnung

$$V \approx e^2 \left(\frac{\vec{x} \cdot \vec{y}}{R^3} - 3 \frac{(\vec{x} \cdot \vec{R})(\vec{y} \cdot \vec{R})}{R^5} \right). \quad (8.90)$$

Das Wechselwirkungspotential hat damit die Form von zwei Dipol-Wechselwirkungen $e\vec{x}, e\vec{y}$, die durch \vec{R} getrennt sind. Sei $\vec{R} \sim \hat{e}_3$, so folgt

$$V = \frac{e^2}{R^3} (x_1 y_1 + x_2 y_2 - 2x_3 y_3) =: \frac{e^2}{R^3} \sum_{ij} x_i M_{ij} y_j \quad (8.91)$$

$$M \hat{=} \begin{pmatrix} 1 & & \\ & 1 & \\ & & -2 \end{pmatrix}.$$

Für große \vec{R} können wir V als Störung des Falles zweier nicht miteinander wechselwirkender Atome behandeln. Das freie Problem ist

$$H_0 = H_1 + H_2, \quad (8.92)$$

mit $H_i |m_i, \alpha_i\rangle = E_{n_i} |m_i, \alpha_i\rangle$, $\alpha_i = l_i, m_i$,

und H_i , $|m_i \alpha_i\rangle$, E_{m_i} den jeweiligen Wasserstoff Hamilton-Operatoren, Eigenfunktionen und Energien.

Das freie System ist also in einem Produkt-Eigenzustand

$$|m, \alpha\rangle \equiv |m_1, \alpha_1; m_2, \alpha_2\rangle = |m_1, \alpha_1\rangle \otimes |m_2, \alpha_2\rangle \quad (8.93)$$

$$\text{mit Energien } E_m = E_{m_1} + E_{m_2}. \quad (8.94)$$

(N.B.: in der Ortsdarstellung ist das Tensorprodukt zweier Zustandsvektoren gleich dem Produkt der Wellenfunktionen $\langle \vec{x}, \vec{y} | m, \alpha \rangle = \psi_{m_1, \alpha_1}(\vec{x}) \cdot \psi_{m_2, \alpha_2}(\vec{y})$.)

Für die Störungstheorie benötigen wir die Matrix-Elemente

$$\begin{aligned} V_{m, \alpha; m', \alpha'} &= \langle m, \alpha | V | m', \alpha' \rangle \\ &= \frac{e^2}{R_3} \sum_{i,j} \langle m_1, \alpha_1 | x_i | m'_1, \alpha'_1 \rangle M_{ij} \cdot \langle m_2, \alpha_2 | y_j | m'_2, \alpha'_2 \rangle \end{aligned}$$

Wir finden also die gleichen Matrixelemente wie beim Stark-Effekt. Ebenso wie dort (8.95)

gelten die Auswahlregeln für elektrische Dipol-
übergänge $m = m'$, $\Delta l = \pm 1$.

Sind die Atome in angeregten Zuständen, muss
jeweils die Störmatrix im entstehenden Unterraum
diagonalisiert werden und die Wechselwirkungs-
energie ist $\sim \frac{1}{R^3}$.

Sind beide Atome im Grundzustand (oder auch
nur eines), ist $V_{00} = 0$ und die
Energiekorrekturen sind von 2. Ordnung.

Im Grundzustand gilt:

$$E_0^{(2)}(R) = \frac{e^4}{R^6} \sum_{\substack{m', m' \\ m' \neq 0}} \frac{|\langle 0 | \vec{x} \cdot \vec{M} \vec{y} | m', m' \rangle|^2}{\epsilon_0 - \epsilon_{m'}} \quad (8.96)$$

$$= - \frac{e^2}{a} \left(\frac{a^6}{R^6} \right) \cdot \underbrace{\frac{e^2}{a^5} \sum_{m', m' \neq 0} \frac{|\langle 0 | \vec{x} \cdot \vec{M} \vec{y} | m', m' \rangle|^2}{|\epsilon_{m'} - \epsilon_0|}}_{\xi} \quad (8.97)$$

Weil $\frac{e^2}{a}$ die Dimension einer Energie hat,

muss ξ dimensionslos sein, d.h. ξ ist

eine Zahl. Außerdem haben wir ausgenutzt,

dass $\epsilon_{n \neq 0} > \epsilon_0$, so dass $E_0^{(2)} < 0$

und damit die Van-der-Waals-Wechselwirkung immer attraktiv im Grundzustand ist:

$$E_0(R) = \epsilon_{10} + \epsilon_{20} + \left(-\frac{e^2}{a}\right) \left(\frac{a}{R}\right)^6 \xi + \dots \quad (8.88)$$

$\xi > 0$

Für zwei Wasserstoffatome ergibt sich (ohne Rechnung) $\xi = 6.5$.

Zwei Atome im Grundzustand, die kein permanentes Dipolmoment besitzen, ziehen sich dennoch über eine Dipolwechselwirkung an.

Die fluktuierenden Ladungsverteilungen in den jeweiligen Atomen beeinflussen sich gegenseitig, dass die Ladungsverteilungen nicht mehr det invariant sind. Die nun asymmetrischen Ladungsverteilungen ziehen sich