

Kapitel 11

Stationäre Näherungsverfahren

*Gar Manches rechnet Erwin schon
Mit seiner Wellenfunktion.
Nur wissen möcht' man gern wohl,
Was man sich dabei vorstell'n soll.*

E. Hückel; 1925

Nur für relativ wenige physikalische Systeme können exakte Lösungen der zeitunabhängigen SCHRÖDINGER-Gleichung angegeben werden. Dagegen kann für viele Systeme der HAMILTON-Operator H durch einen lösbaren Modelloperator H_0 genähert und die Abweichung $V = H - H_0$ als kleine Störung von H_0 behandelt werden. Je nachdem ob V zeitabhängig oder zeitunabhängig ist, interessiert man sich für andere Fragen. Für zeitunabhängige Störungen wurde die Störungsrechnung von SCHRÖDINGER entwickelt und wird deshalb oft nach ihm benannt. Wird die Abweichung V von H_0 größer, dann verliert die SCHRÖDINGERSche Störungstheorie in Potenzen der Störung ihre Gültigkeit. Dann kann man immer noch die Variationsmethode von RAYLEIGH und RITZ anwenden.

Wir werden hier diese beiden Näherungsverfahren für die zeitunabhängige SCHRÖDINGER-Gleichung einführen und zur Anwendung bringen. Wir berechnen die genäherten Energien des anharmonischen Oszillators, die Aufpaltung von Spektrallinien des Wasserstoffatoms im elektrischen Feld und die VAN DER WAALS-Wechselwirkung zwischen zwei Wasserstoffatomen mit Hilfe der SCHRÖDINGERSchen Störungstheorie und die Grundzustandsenergie von heliumartigen Atomen mit Hilfe der Variationsmethode.

11.1 Rayleigh-Schrödingersche Störungstheorie

Ein typisches Problem der wichtigen stationären oder SCHRÖDINGERSchen Störungstheorie ist das Auffinden von genäherten Energien und Eigenzuständen eines HAMILTON-Operators

$$H = H_0 + V \quad (11.1)$$

wobei die Eigenzustände $|n, \alpha\rangle$ und Energien ϵ_n des ungestörten H_0 bekannt sein sollen,

$$H_0|n, \alpha\rangle = \epsilon_n|n, \alpha\rangle, \quad \text{mit } n \in \mathbb{N} \quad \text{und} \quad \alpha = 1, 2, \dots, N_n. \quad (11.2)$$

Die Quantenzahl n charakterisiert die Energie ϵ_n , die natürliche Zahl N_n bezeichnet die Entartung von ϵ_n und α zählt die verschiedenen Eigenfunktionen zum selben Eigenwert ab. Ist V nur eine kleine Störung von H_0 , dann sollten die Eigenzustände und Energien von H wenig von den ungestörten Größen abweichen. Wir führen eine *Kopplungsstärke* λ ein, um auf einfache Weise die Potenzen der Störung zu zählen,

$$H(\lambda) = H_0 + \lambda V. \quad (11.3)$$

Am Ende werden wir $\lambda=1$ setzen. Wir nehmen nun an, dass die Eigenfunktion $|\psi_\lambda\rangle$ und der Eigenwert $E(\lambda)$ von $H(\lambda)$ eine Reihenentwicklung in λ haben,

$$|\psi_\lambda\rangle = |\psi^{(0)}\rangle + \lambda|\psi^{(1)}\rangle + \lambda^2|\psi^{(2)}\rangle + \dots \quad (11.4)$$

$$E(\lambda) = E^{(0)} + \lambda E^{(1)} + \lambda^2 E^{(2)} + \dots. \quad (11.5)$$

Diese Annahme ist nicht immer gerechtfertigt. Zum Beispiel liegt ein System ohne gebundenem Zustand nicht nahe bei einem System mit gebundenem Zustand.

Die ungestörten Zustände seien auf 1 normiert, $\langle\psi^{(0)}|\psi^{(0)}\rangle = 1$. Solange $|\psi_\lambda\rangle$ nicht senkrecht auf $|\psi^{(0)}\rangle$ steht, was für kleine λ nicht der Fall sein wird, dürfen wir folgende Normierung fordern,

$$\langle\psi^{(0)}|\psi_\lambda\rangle = 1. \quad (11.6)$$

Setzen wir die Reihe (11.4) für $|\psi_\lambda\rangle$ ein,

$$1 = \langle\psi^{(0)}|\psi_\lambda\rangle = \langle\psi^{(0)}|\psi^{(0)}\rangle + \sum_{k=1}^{\infty} \lambda^k \langle\psi^{(0)}|\psi^{(k)}\rangle,$$

so folgt mit $\langle\psi^{(0)}|\psi^{(0)}\rangle = 1$, dass die Störungen senkrecht auf der ungestörten Eigenfunktion

stehen,

$$\langle \psi^{(0)} | \psi^{(k)} \rangle = 0 \quad , \quad k = 1, 2, 3, \dots \quad (11.7)$$

Nun setzen wir obige Reihenentwicklungen in die Eigenwertgleichung $H(\lambda)|\psi_\lambda\rangle = E(\lambda)|\psi_\lambda\rangle$ ein und vergleichen Potenzen von λ . Es ergibt sich die Rekursionsformel

$$H_0|\psi^{(k)}\rangle + V|\psi^{(k-1)}\rangle = \sum_{p+q=k} E^{(p)}|\psi^{(q)}\rangle. \quad (11.8)$$

Ausgeschrieben lauten die tiefsten drei Gleichungen

$$\begin{aligned} H_0|\psi^{(0)}\rangle &= E^{(0)}|\psi^{(0)}\rangle \\ H_0|\psi^{(1)}\rangle + V|\psi^{(0)}\rangle &= E^{(1)}|\psi^{(0)}\rangle + E^{(0)}|\psi^{(1)}\rangle \\ H_0|\psi^{(2)}\rangle + V|\psi^{(1)}\rangle &= E^{(2)}|\psi^{(0)}\rangle + E^{(1)}|\psi^{(1)}\rangle + E^{(0)}|\psi^{(2)}\rangle. \end{aligned} \quad (11.9)$$

Die erste Gleichung bedeutet, dass $|\psi^{(0)}\rangle = |\psi(0)\rangle$ wie erwartet ein Eigenvektor des ungestörten HAMILTON-Operators sein soll. Wir wollen zunächst annehmen, der Eigenwert $E^{(0)}$ sei nicht entartet. Dann gilt bis auf eine irrelevante Phase

$$|\psi^{(0)}\rangle = |\psi(0)\rangle = |n\rangle \quad \text{und} \quad E^{(0)} = E(0) = \epsilon_n \quad (11.10)$$

für ein $n \in \mathbb{N}_0$. Mit dieser „Anfangsbedingung“ für die Wellenfunktion und die Energie sind alle Korrekturen höherer Ordnung bestimmt. Die Beträge der Ordnung k werden im Folgenden mit $E_n^{(k)}$ und $|\psi_n^{(k)}\rangle$ bezeichnet, um die Bedingung (11.10) kenntlich zu machen.

Nehmen wir das Skalarprodukt der zweiten Gleichung in (11.9) mit $|n\rangle$ und berücksichtigen (11.7,11.10), so folgt für die Energie in erster Ordnung Störungstheorie,

$$E_n^{(1)} = \langle n|V|n\rangle \equiv V_{nn}, \quad \text{d.h.} \quad E_n(\lambda) = \epsilon_n + \lambda V_{nn} + O(\lambda^2). \quad (11.11)$$

Um die Verschiebung eines nicht-entarteten Energieniveaus ϵ_n zu bestimmen, brauchen wir also nur das diagonale Matrixelement V_{nn} zu berechnen. Nehmen wir nun das Skalarprodukt auf beiden Seiten in (11.8) mit $|n\rangle$, so finden wir

$$E_n^{(k)} = \langle n|V|\psi_n^{(k-1)}\rangle, \quad k \geq 1. \quad (11.12)$$

Kennen wir die Änderung des Zustandes bis zu einer gewissen Ordnung, dann können wir die Änderung der Energie in der nächsten Ordnung nach (11.12) berechnen. Wenn wir

diese Gleichung mit λ^k multiplizieren und über k summieren,

$$E_n(\lambda) - E_n^{(0)} = \sum_{k=1}^{\infty} \lambda^k E_n^{(k)} = \sum_{k=1}^{\infty} \lambda^k \langle n | V | \psi_n^{(k-1)} \rangle,$$

dann erhalten wir das einfache Resultat,

$$E_n(\lambda) = E_n^{(0)} + \lambda \langle n | V | \psi_n(\lambda) \rangle. \quad (11.13)$$

Um die Änderung der Eigenzustände zu finden, entwickeln wir $|\psi_n^{(k)}\rangle$ in das vollständige System der Eigenfunktionen von H_0 :

$$|\psi_n^{(k)}\rangle = \sum_{m \neq n} \langle m | \psi_n^{(k)} \rangle |m\rangle, \quad k = 1, 2, 3, \dots, \quad (11.14)$$

wobei wegen der Orthogonalitätsrelation (11.7) und der Identifikation (11.10) in der Summe der Term mit $m = n$ auszulassen ist. Um $\langle m | \psi_n^{(k)} \rangle$ zu finden, nehmen wir das innere Produkt von (11.8) mit $|m\rangle$,

$$\epsilon_m \langle m | \psi_n^{(k)} \rangle + \langle m | V | \psi_n^{(k-1)} \rangle = \epsilon_n \langle m | \psi_n^{(k)} \rangle + \dots + E_n^{(k-1)} \langle m | \psi_n^{(1)} \rangle,$$

und lösen nach dem Skalarprodukt auf der linken Seite auf,

$$\langle m | \psi_n^{(k)} \rangle = \frac{1}{\epsilon_n - \epsilon_m} (\langle m | V | \psi_n^{(k-1)} \rangle - E_n^{(1)} \langle m | \psi_n^{(k-1)} \rangle - \dots - E_n^{(k-1)} \langle m | \psi_n^{(1)} \rangle). \quad (11.15)$$

Die direkte Auflösung ist nur möglich, wenn die ungestörten Eigenwerte, wie angenommen, nicht entartet sind. Für entartete Eigenwerte könnte der Nenner nämlich Null werden. Mit (11.14) und (11.15) kann man die Korrektur der Wellenfunktion in der Ordnung k bestimmen, wenn ihre Korrektur und die Korrektur der Energien bis zur Ordnung $k - 1$ bekannt sind.

Wir untersuchen nun die tiefsten Ordnungen. Für $k = 1$ erhalten wir mit (11.10)

$$\langle m | \psi_n^{(1)} \rangle = \frac{1}{\epsilon_n - \epsilon_m} \langle m | V | n \rangle \equiv \frac{1}{\epsilon_n - \epsilon_m} V_{mn}, \quad (11.16)$$

und (11.14) führt unmittelbar auf

$$|\psi_n^{(1)}\rangle = \sum_{m \neq n} \frac{V_{mn}}{\epsilon_n - \epsilon_m} |m\rangle. \quad (11.17)$$

Nachdem wir die Änderung der Zustände in erster Ordnung bestimmt haben, können wir

mit (11.12) die Änderung der Energien in zweiter Ordnung berechnen,

$$E_n^{(2)} = \sum_{m \neq n} \frac{V_{nm}V_{mn}}{\epsilon_n - \epsilon_m} = \sum_{m \neq n} \frac{|V_{mn}|^2}{\epsilon_n - \epsilon_m}. \quad (11.18)$$

Wir notieren, dass für den *Grundzustand* alle Energienenner negativ sind, und deshalb $E_0^{(2)}$ immer negativ sein muss. Um die Änderung der Wellenfunktion in zweiter Ordnung zu berechnen, benutzen wir (11.14,11.15,11.11) mit dem Resultat

$$|\psi_n^{(2)}\rangle = \sum_{m,p \neq n} \frac{1}{(\epsilon_n - \epsilon_m)(\epsilon_n - \epsilon_p)} V_{mp}V_{pn}|m\rangle - \sum_{m \neq n} \frac{1}{(\epsilon_n - \epsilon_m)^2} V_{nm}V_{mn}|m\rangle. \quad (11.19)$$

Nachdem wir die formale Störungstheorie für nicht-entartete Eigenwerte für die Energien und Wellenfunktionen bis zur zweiten Ordnung entwickelt haben, ist es angebracht, den Formalismus auf physikalische Systeme anzuwenden.

11.1.1 Störung des harmonischen Oszillators

Als erstes einfaches Beispiel betrachten wir den eindimensionalen harmonischen Oszillator mit HAMILTON-Operator

$$H_0 = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2 x^2 = \hbar\omega \left(a^\dagger a + \frac{1}{2} \right). \quad (11.20)$$

Die Ab- und Aufsteigeoperatoren sind komplexe Linearkombinationen von Orts- und Impulsoperator,

$$a = \zeta x + \frac{ip}{2\hbar\zeta}, \quad \text{mit} \quad \zeta = \sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}}, \quad (11.21)$$

siehe (7.4). Wir stören nun den Oszillator mit einer konstanten Kraft in x -Richtung, die aus dem linearen Potential

$$V = -Fx = -\frac{F}{2\zeta} (a + a^\dagger) \quad (11.22)$$

abgeleitet werden kann. Wir erinnern uns nun an die Wirkung des Auf- und Absteigeoperators auf die orthonormierten Eigenzustände des harmonischen Oszillators,

$$|n\rangle = \frac{1}{\sqrt{n}} a^\dagger |n-1\rangle = \frac{1}{\sqrt{n+1}} a |n+1\rangle. \quad (11.23)$$

Deshalb verschwinden die Matrixelemente V_{nm} für $n \neq m \pm 1$ und die nichtverschwindenden Elemente haben die Form

$$V_{n,n+1} = -\frac{F}{2\zeta} \langle n|a|n+1 \rangle = -\frac{F}{2\zeta} \sqrt{n+1} = V_{n+1,n}. \quad (11.24)$$

Offensichtlich verschwinden die Korrekturen erster Ordnung zu den ungestörten Energien $\epsilon_n = \hbar\omega(n + \frac{1}{2})$. Die Korrekturen zweiter Ordnung sind

$$E_n^{(2)} = \sum_{m \neq n} \frac{V_{mn}^2}{\epsilon_n - \epsilon_m} = -\frac{V_{n,n+1}^2}{\hbar\omega} + \frac{V_{n,n-1}^2}{\hbar\omega} = -\frac{F^2}{2m\omega^2}, \quad (11.25)$$

also unabhängig von n . Für die Änderung der Grundzustandsenergie ist die Rechnung etwas anders, aber das Resultat dasselbe. Deshalb *vermindert* sich bei Einwirkung einer konstanten Kraft die Energie jedes Zustandes um denselben Betrag.

Tatsächlich ist das Resultat zweiter Ordnung exakt. Dies folgt unmittelbar aus

$$H = H_0 - Fx = \frac{p^2}{2m} + \frac{m\omega^2}{2} \left(x - \frac{F}{m\omega^2} \right)^2 - \frac{F^2}{2m\omega^2}, \quad (11.26)$$

was bedeutet, dass der gestörte HAMILTON-Operator bis auf eine additive Konstante ein harmonischer Oszillator am verschobenen Ort ist. Deshalb hat er dieselben Energieeigenwerte wie H_0 , bis auf diese additive Konstante.

11.1.2 Anharmonischer Oszillator

Nun stören wir den harmonischen Oszillator mit HAMILTON-Operator H_0 in (11.20) mit einer anziehenden anharmonischen Kraft $\sim -4\lambda x^3$, die aus einem quartischen Potential

$$V = \lambda x^4 = \frac{\lambda}{16\zeta^4} (a + a^\dagger)^4 \equiv \frac{\lambda}{16\zeta^4} \Delta \quad (11.27)$$

abgeleitet werden kann. Wir multiplizieren das quartische Polynom $\Delta = (a + a^\dagger)^4$ aus und fassen Terme zusammen, welche die Besetzungszahl um denselben Betrag verändern. Mit Hilfe von $aa^\dagger = a^\dagger a + 1 = N + 1$ findet man

$$\Delta = 3(2N^2 + 2N + 1) + 2a(2N + 1)a + 2a^\dagger(2N + 1)a^\dagger + a^4 + a^{\dagger 4}. \quad (11.28)$$

Nur der erste Term auf der rechten Seite ändert die Besetzungszahl nicht und trägt zu $E_n^{(1)}$ in (11.11) bei. Entsprechend erhalten wir für den anharmonischen Oszillator mit

$$H = H_0 + \lambda x^4 \quad (11.29)$$

in der ersten Ordnung Störungstheorie die Energien

$$E_n(\lambda) = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2} + \frac{3}{8}\lambda' (2n^2 + 2n + 1) \right) + O(\lambda^2), \quad n \in \mathbb{N}_0, \quad (11.30)$$

wobei λ' die Kopplungskonstante in Einheiten von $\lambda_0 = m^2\omega^3/2\hbar$ in (6.55) ist, $\lambda' = \lambda/\lambda_0$. Für die Störungsglieder höherer Ordnung benötigen wir alle Matrixelemente der anharmonischen Störung V . Da Δ in (11.28) die Besetzungszahl N um $0, \pm 2$ und ± 4 ändern kann, sind nur die Matrixelemente

$$\Delta_{mn} \equiv \langle m | \Delta | n \rangle \quad \text{mit} \quad |m - n| = 0, 2, 4$$

ungleich Null. Davon benötigen wir bei der Berechnung der Störung $E_n^{(2)}$ nur

$$\begin{aligned} \Delta_{n+2,n} &= \Delta_{n,n+2} = 2(2n+3) \sqrt{(n+1)(n+2)} \\ \Delta_{n+4,n} &= \Delta_{n,n+4} = \sqrt{(n+1)(n+2)(n+3)(n+4)}. \end{aligned}$$

Setzen wir dies in (11.18) ein und berücksichtigen $\epsilon_n - \epsilon_m = (n-m)\hbar\omega$, dann finden wir für die Änderung der Energien in zweiter Ordnung Störungstheorie

$$\begin{aligned} E_n^{(2)} &= -\frac{1}{4\hbar\omega} (2V_{n+2,n}^2 + V_{n+4,n}^2 - 2V_{n-2,n}^2 - V_{n-4,n}^2) \\ &= -\hbar\omega \frac{\lambda'^2}{32} (34n^3 + 51n^2 + 59n + 21), \quad n \in \mathbb{N}_0. \end{aligned} \quad (11.31)$$

Damit erhalten wir für die Energien des anharmonischen Oszillators bis zur Ordnung λ^2

$$E_n(\lambda) = \frac{\hbar\omega}{2} \left(2n+1 + \frac{3\lambda'}{4}(2n^2+2n+1) - \frac{\lambda'^2}{16}(34n^3+51n^2+59n+21) \right) + \dots \quad (11.32)$$

Das Ergebnis stellt nur für $n\lambda \ll \lambda_0$ eine gute Näherung dar, da dann $E_n^{(2)} \ll E_n^{(1)} \ll E_n^{(0)}$ gilt. Die Energien des anharmonischen Oszillators sind *nicht äquidistant* wie diejenigen des harmonischen Oszillators. Weiter unten werden wir das Resultat der zweiten Ordnung Störungstheorie für $E_0(\lambda)$ mit den numerischen Werten vergleichen. Nicht ganz unerwartet zeigt sich, dass wir der zweiten Ordnung Störungstheorie nur bis $\lambda' \leq 0.1$ trauen dürfen.

11.2 Entartete Störungstheorie

In der obigen Ableitung der Störungsreihen wurde angenommen, der ungestörte Eigenwert ϵ_n sei nicht entartet und das Spektrum von H_0 sei diskret. Wir wollen uns nun von diesen Einschränkungen befreien, da sie in den meisten Anwendungen (man denke nur an das H -Atom) nicht erfüllt sind.

Im Folgenden betrachten wir die Störung eines festen Eigenwertes ϵ_n von H_0 und unterdrücken den Index n . Sei P_0 der *orthogonale Projektor* auf den Eigenraum des ungestörten HAMILTON-Operators H_0 zum Eigenwert $E^{(0)} = \epsilon$,

$$P_0 = P_0^\dagger = P_0 P_0 \quad , \quad [H_0, P_0] = 0. \quad (11.33)$$

Sind $|\alpha\rangle$, $\alpha = 1, \dots, N$, orthonormierte Eigenfunktionen zum N -fach entarteten Eigenwert ϵ von H_0 , dann hat der Projektor die Form

$$P_0 = \sum_{\alpha=1, \dots, N} |\alpha\rangle \langle \alpha|.$$

Da P_0 auf den ϵ -Eigenraum $P_0 \mathcal{H}$ projiziert, gilt

$$(H_0 - \epsilon) P_0 = P_0 (H_0 - \epsilon) = 0.$$

Nun wenden wir P_0 auf die zweite Gleichung in (11.9) an mit dem Resultat

$$P_0 V P_0 |\psi^{(0)}\rangle = E^{(1)} |\psi^{(0)}\rangle, \quad (11.34)$$

wobei wir $P_0 |\psi^{(0)}\rangle = |\psi^{(0)}\rangle$ benutzten. Im entarteten Fall müssen die ungestörten Eigenzustände an die Störung adaptiert werden, d.h. Eigenvektoren des hermiteschen Operators $P_0 V P_0$ sein. Für eine endliche Entartung N von ϵ ist $P_0 V P_0$ eine hermitesche $N \times N$ -Matrix auf dem Unterraum $P_0 \mathcal{H}$ und kann diagonalisiert werden. Wir müssen die *adaptierte Basis* $|\alpha\rangle$ in $P_0 \mathcal{H}$ so wählen, dass

$$P_0 V P_0 |\alpha\rangle = E_\alpha^{(1)} |\alpha\rangle \quad (11.35)$$

gilt. Die Eigenwerte $E_\alpha^{(1)}$ von $P_0 V P_0$ sind die Änderungen der Energie in erster Ordnung Störungstheorie. In vielen Anwendungen kann diese Matrix groß werden und ihre Diagonalisierung, d.h. das Lösen der *Säkulargleichung* (11.34), kann recht schwierig sein. Symmetrieüberlegungen erleichtern diese Diagonalisierung oft enorm.

Um fortzufahren, definieren wir den orthogonalen Projektor Q_0 auf das Orthogonal-

komplement zum ϵ -Eigenraum $P_0\mathcal{H}$,

$$Q_0 = \mathbb{1}_{\mathcal{H}} - P_0 \quad , \quad P_0 Q_0 = Q_0 P_0 = 0 \quad , \quad [Q_0, H_0] = 0. \quad (11.36)$$

Nun wirken wir mit Q_0 auf die zweite Gleichung in (11.9) und erhalten mit $|\psi^{(0)}\rangle = |\alpha\rangle$

$$(\epsilon - H_0) Q_0 |\psi_\alpha^{(1)}\rangle = Q_0 V |\alpha\rangle.$$

Im Unterraum $Q_0\mathcal{H}$ hat der ungestörte HAMILTON-Operator H_0 nicht mehr den Eigenwert ϵ und wir können darin $\epsilon - H_0$ invertieren,

$$Q_0 |\psi_\alpha^{(1)}\rangle = \frac{1}{\epsilon - H_0} Q_0 V |\alpha\rangle.$$

Diese Gleichung legt $|\psi^{(1)}\rangle$ nicht eindeutig fest, da mit $|\psi^{(1)}\rangle$ auch $Q_0 |\psi^{(1)}\rangle$ eine Lösung ist. Wir fordern nun, dass die $|\psi^{(1)}\rangle$ senkrecht auf $P_0\mathcal{H}$ stehen, d.h. dass

$$Q_0 |\psi_\alpha^{(1)}\rangle = |\psi_\alpha^{(1)}\rangle \quad (11.37)$$

gilt. Diese Annahme kann immer getroffen werden. Sollte sie nicht erfüllt sein, so ersetzen wir die Lösung $|\psi^{(1)}\rangle$ einfach durch $Q_0 |\psi^{(1)}\rangle$. Wir haben diese vereinfachende Annahme schon in der nichtentarteten Störungstheorie gemacht, als wir $\langle \psi^{(1)} | \psi^{(0)} \rangle = 0$ verlangten. Mit (11.37) folgern wir

$$|\psi_\alpha^{(1)}\rangle = Q_0 \frac{1}{\epsilon - H_0} Q_0 V |\alpha\rangle, \quad (11.38)$$

wobei wir daran erinnern, dass $|\alpha\rangle$ ein Element der adaptierten Basis ist. Um die Störung der Energien in zweiter Ordnung zu bestimmen, bemerken wir, dass die Funktion auf der linken Seite orthogonal zu $P_0\mathcal{H}$ steht, und damit (11.12) mit $k=2$ immer noch gilt. Nach Einsetzen von (11.38) finden wir

$$E_\alpha^{(2)} = \left\langle \alpha \left| V Q_0 \frac{1}{\epsilon - H_0} Q_0 V \right| \alpha \right\rangle. \quad (11.39)$$

Ist ϵ nicht entartet, so ist keine Adaption der ungestörten Basis notwendig und die Formeln für $E^{(1)}$, $|\psi^{(1)}\rangle$ und $E^{(2)}$ vereinfachen sich zu denjenigen der nichtentarteten Störungstheorie.

Wir wenden das Resultat auf den *Grundzustand* an. Dazu schreiben wir

$$H(\lambda + \lambda') = (H_0 + \lambda V) + \lambda' V = H(\lambda) + \lambda' V,$$

und fassen λV als Störung von $H(\lambda)$ auf. Offensichtlich gilt dann

$$E_0^{(2)}(\lambda) = \frac{1}{2} E_0''(\lambda) = \left\langle \psi_0^{(0)}(\lambda) \left| V Q_0(\lambda) \frac{1}{\epsilon_0(\lambda) - H(\lambda)} Q_0(\lambda) V \right| \psi_0^{(0)}(\lambda) \right\rangle.$$

Für die Grundzustandsenergie ist der Erwartungswert auf der rechten Seite immer negativ und wir folgern, dass die Grundzustandsenergie als Funktion von λ eine *konkave Funktion* ist. Dies gilt allerdings nur, falls $H(\lambda)$, wie angenommen, eine lineare Funktion von λ ist.

11.3 Stark-Effekt

Als erste wichtige Anwendung der entarteten Störungstheorie berechnen wir die Aufspaltung der Wasserstofflinien im äußeren elektrischen Feld. Bei starken Feldern ist die Aufspaltung der Spektrallinien durch das elektrische Feld größer als die Feinstrukturaufspaltung und wir dürfen den HAMILTON-Operator des COULOMBproblems (ohne Spin-Bahn-Wechselwirkung) als ungestörten HAMILTON-Operator H_0 wählen. Wir betrachten hier die Störung der 4 entarteten Eigenzustände mit Hauptquantenzahl $n=2$

$$\{|2S_0\rangle, |2P_0\rangle, |2P_1\rangle, |2P_{-1}\rangle\}. \quad (11.40)$$

Wir erinnern hier an die spektroskopische Notation $|n\ell m\rangle$, wobei n die Hauptquantenzahl, $\ell = S, P, D, \dots$ den Drehimpuls und m die magnetische Quantenzahl bezeichnen. Wir legen das konstante elektrische Feld in die 3-Richtung und wählen das Potential

$$V = eEx_3.$$

Dieses wird als Störung des COULOMB-Problems behandelt. Wir diagonalisieren zunächst die 4-dimensionale Störmatrix $P_0 V P_0$. Dazu bemerken wir, dass wegen $[x_3, L_3] = 0$ gilt

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

so dass Matrixelemente von V zwischen Zuständen mit verschiedenen magnetischen Quantenzahlen verschwinden.

Der COULOMB-HAMILTON-Operator vertauscht mit der Parität, $[P, H_0] = 0$. Deshalb können die ungestörten Energie-Eigenfunktionen auch als P -Eigenfunktionen gewählt werden. In der Tat gilt

$$P|n\ell m\rangle = (-)^\ell |n\ell m\rangle, \quad (11.41)$$

und deshalb

$$\langle n\ell m | x_3 | n\ell m \rangle = \int x_3 |\psi_{n\ell m}(\mathbf{x})|^2 d^3x = 0, \quad (11.42)$$

da der Integrand das Produkt der paritätsungeraden Funktion x_3 und der geraden Funktion $|\dots|^2$ ist. Also verschwinden alle Diagonalelemente der Störmatrix. Im Zusammenhang mit der elektrischen Dipolstrahlung wird diese *Auswahlregel* weiter verschärft zu

$$\ell' = \ell \pm 1.$$

Nur wenn die Auswahlregeln

$$m' = m \quad \text{und} \quad \ell' = \ell \pm 1 \quad (11.43)$$

erfüllt sind, kann das Matrixelement $\langle n\ell m | x_3 | n'\ell'm' \rangle$ ungleich Null sein.

Die beiden Zustände $|2P_1\rangle$ und $|2P_{-1}\rangle$ haben also keine endlichen Nichtdiagonalelemente mit den anderen Zuständen und lösen die Säkulargleichung (11.34) mit Eigenwert $E^{(1)} = 0$. Es bleibt also noch die mit den Zuständen $|2S_0\rangle$ und $|2P_0\rangle$ gebildete Säkularmatrix

$$eE \begin{pmatrix} 0 & \langle 2S_0 | x_3 | 2P_0 \rangle \\ \langle 2P_0 | x_3 | 2S_0 \rangle & 0 \end{pmatrix} \quad (11.44)$$

zu diagonalisieren, wobei

$$\langle 2S_0 | x_3 | 2P_0 \rangle = \frac{1}{8a^4} \int dr r^4 e^{-r/a} \left(1 - \frac{r}{2a}\right) \int_{-1}^1 d\eta \eta^2 = -3a$$

ist. Die Eigenwerte und Vektoren der Säkulargleichung lauten daher

$$\begin{aligned} E^{(1)} = 3eaE &: \quad \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix} \\ E^{(1)} = -3eaE &: \quad \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix}. \end{aligned} \quad (11.45)$$

Für diese zwei Zustände existiert deshalb ein STARK-Effekt erster Ordnung. Wegen

$$E^{(1)} = \frac{6E}{e_0/a^2} \cdot \frac{e_0^2}{2a} = \frac{6E}{E_a} \cdot Ry, \quad \text{wobei} \quad E_a = \frac{e_0}{a^2} \sim 5.15 \times 10^9 \frac{\text{Volt}}{\text{cm}}$$

das elektrische Feld eines Protons im Abstand von einem BOHRRadius ist, ist $E^{(1)} \ll \Delta\epsilon$,

und die Störungstheorie konvergiert für normale elektrische Felder $\ll E_a$ sehr gut. Für kleine Feldstärken $E < 10^3 \text{V/cm}$ ist die Feinstruktur im Wasserstoffatom allerdings größer als die Aufspaltung der Spektrallinien aufgrund des STARK-Effektes.

Ein Wasserstoffatom im ersten angeregten Zustand verhält sich also wie ein *elektrisches Dipolmoment* der Größe $3ea$, das sich parallel und antiparallel zum elektrischen Feld orientieren kann. Im Feld vertauscht H nicht mehr mit L^2 und die Eigenzustände sind im Allgemeinen keine Zustände mit fester Drehimpuls-Quantenzahl ℓ . In der Tat, die Energie-Eigenzustände (in erster Ordnung) mit permanentem Dipolmoment sind Überlagerungen des $|2S_0\rangle$ und $|2P_0\rangle$ Zustands. Die anderen beiden Zustände $|2P_1\rangle$ und $|2P_{-1}\rangle$ bleiben in erster Ordnung Störungstheorie Eigenzustände und haben keine Dipolkomponenten in Feldrichtung.

Der Grundzustand ist nicht entartet und deshalb verschwindet gemäß (11.11) und (11.43) die Verschiebung der Grundzustandsenergie in erster Ordnung. Die Energieverschiebung ist mindestens quadratisch in \mathbf{E} und deshalb hat ein H -Atom im Grundzustand kein permanentes Dipolmoment. Für die Änderung zweiter Ordnung finden wir mit (11.18) und den Auswahlregeln (11.43)

$$E^{(2)} = \sum_{n=2}^{\infty} e^2 E^2 \frac{|\langle n, 1, 0 | x_3 | 1, 0, 0 \rangle|^2}{\epsilon_1 - \epsilon_n} + O(E^3) = -\frac{9}{4} a^3 E^2 + O(E^3). \quad (11.46)$$

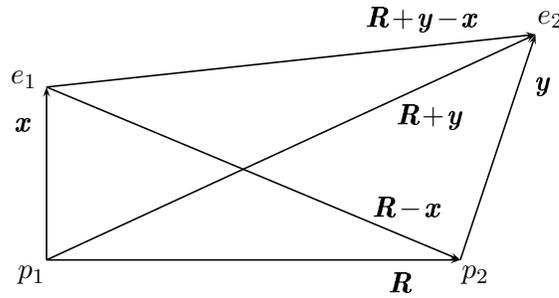
Durch Vergleich mit $-\frac{1}{2}\alpha_p \mathbf{E}^2$ folgt für die *Polarisierbarkeit* des Wasserstoffatoms im Grundzustand die einfache Formel

$$\alpha_p = \frac{9}{2} a^3. \quad (11.47)$$

11.4 Van-der-Waals-Wechselwirkung

Eine wichtige Anwendung der Störungstheorie ist die Berechnung der Wechselwirkung zwischen zwei wohl-separierten Atomen. Hier bestimmen wir die störungstheoretische Wechselwirkung zwischen zwei Wasserstoffatomen.

Die punktförmig angenommenen Protonen der Atome seien durch einen Vektor \mathbf{R} getrennt. Seien \mathbf{x} und \mathbf{y} die Vektoren vom ersten und zweiten Proton zu ihren jeweiligen Elektronen.



Die Wechselwirkung *zwischen den zwei Atomen* ist die Summe der verschiedenen COULOMB-Energien zwischen den Ladungen des ersten und zweiten Atoms:

$$V = e^2 \left(\frac{1}{R} + \frac{1}{|\mathbf{R} + \mathbf{y} - \mathbf{x}|} - \frac{1}{|\mathbf{R} + \mathbf{y}|} - \frac{1}{|\mathbf{R} - \mathbf{x}|} \right). \quad (11.48)$$

Sind die Atome mehrere BOHR-Radien voneinander entfernt, dann können wir die Nenner in Potenzen von \mathbf{x}/R und \mathbf{y}/R entwickeln. Die ersten nichtverschwindenden Terme sind von zweiter Ordnung,

$$V \sim e^2 \left(\frac{\mathbf{x} \cdot \mathbf{y}}{R^3} - \frac{3(\mathbf{x} \cdot \mathbf{R})(\mathbf{y} \cdot \mathbf{R})}{R^5} \right).$$

Daher ist die Wechselwirkung zweier wohlseparierten Atome diejenige zweier Dipole $e\mathbf{x}$ und $e\mathbf{y}$, die durch \mathbf{R} getrennt sind. Nun legen wir die 3-Achse längs \mathbf{R} , so dass

$$V = \frac{e^2}{R^3} (x_1 y_1 + x_2 y_2 - 2x_3 y_3) = \frac{e^2}{R^3} \sum_{i,j} x_i M_{ij} y_j. \quad (11.49)$$

Für weit entfernte Atome können wir V als Störung behandeln. Der ungestörte HAMILTON-Operator ist die Summe der individuellen Atom-HAMILTON-Operatoren

$$H_0 = H_1 + H_2.$$

Sei nun Atom i im Eigenzustand $|n_i \alpha_i\rangle$ von H_i mit Energie ϵ_{n_i} . Das heißt, das System ist im Eigenzustand

$$|n, \alpha\rangle \equiv |n_1 \alpha_1, n_2 \alpha_2\rangle = |n_1 \alpha_1\rangle \otimes |n_2 \alpha_2\rangle \quad \text{mit Energie} \quad \epsilon_n = \epsilon_{n_1} + \epsilon_{n_2} \quad (11.50)$$

des ungestörten HAMILTON-Operators H_0 . Das Tensorprodukt zweier Vektoren in der Ortsdarstellung ist durch ihr Produkt gegeben,

$$\langle \mathbf{x}, \mathbf{y} | \psi \otimes \chi \rangle = \psi(\mathbf{x}) \cdot \chi(\mathbf{y}).$$

Nun bringen wir die beiden Atome zusammen und berücksichtigen die Wechselwirkung zwischen ihnen (und zwar bis zu der Ordnung $O(1/R^3)$) als Störung. Die Matrixelemente von V in dem von den Zuständen $|n\alpha\rangle$ mit Energie ϵ_n aufgespannten Unterraum $P_0\mathcal{H}$ lauten

$$V_{\alpha\alpha'} \equiv \langle n\alpha|V|n\alpha'\rangle = \frac{e^2}{R^3} \sum_{i,j} \langle n_1\alpha_1|x_i|n_1\alpha'_1\rangle M_{ij} \langle n_2\alpha_2|y_j|n_2\alpha'_2\rangle. \quad (11.51)$$

Wir sehen, dass diesselben Matrixelemente beitragen wie zum elektrischen Dipolübergang. Deshalb gelten auch die oben besprochenen Auswahlregeln und wir schließen:

Sind *beide Atome in entarteten Zuständen*, so müssen wir erst die Säkulargleichung lösen um die adaptierte Basis zu finden. Die Säkularmatrix $V_{\alpha\alpha'}$ hat in den meisten Fällen von Null verschiedene Eigenwerte und man erhält dann eine Wechselwirkungsenergie in erster Ordnung Störungstheorie, d.h. von der Ordnung $O(1/R^3)$.

Ist *ein Atom im Grundzustand*, dann ist $V_{\alpha\alpha'}=0$ und es gibt keine Änderung der Energien in der ersten Ordnung Störungstheorie. Die Wechselwirkung zwischen den Atomen ist von zweiter Ordnung, d.h. von der Ordnung $O(1/R^6)$.

Sind *beide Atome im Grundzustand* und damit ϵ_0 nicht entartet, so ist die Energiekorrektur in führender Ordnung

$$E_0^{(2)}(R) = \frac{e^4}{R^6} \sum_{\beta,m \neq 0} \frac{|\langle 0|(\mathbf{x}, M\mathbf{y})|m\beta\rangle|^2}{\epsilon_0 - \epsilon_m}. \quad (11.52)$$

Der Energienenner ist negativ, und deshalb

$$E(R) = \epsilon_1 + \epsilon_2 + E^{(2)}(R) = \epsilon_1 + \epsilon_2 - \frac{c^2}{R^6},$$

wobei ϵ_i die Grundzustandsenergie des i 'ten Atoms ist. Also ist die VAN-DER-WAALS-Wechselwirkung zwischen zwei Atomen im Grundzustand immer attraktiv.

Für wasserstoffähnliche Atome sind die ungestörten Energien quadratisch in der elektrischen Ladung e und die Matrixelemente hängen nur vom BOHRradius a ab. Da $E^{(2)}$ die Dimension e^2/a einer Energie haben muss, ist e^2/a^5 mal die Summe in (11.52) dimensionslos und es ist angebracht, die dimensionslose Größe

$$\xi = -\frac{e^2}{a^5} \sum_{\beta,m \neq 0} \frac{|\langle 0|(\mathbf{x}, M\mathbf{y})|m\beta\rangle|^2}{\epsilon_0 - \epsilon_m} \quad (11.53)$$

einzuführen. Die totale Energie zweier Atome im Grundzustand ist deshalb

$$E_0(R) = \epsilon_1 + \epsilon_2 - \frac{e^2}{a} \left(\frac{a}{R}\right)^6 \xi + \dots \quad (11.54)$$

mit einem dimensionslosen Parameter ξ . Für zwei Wasserstoffatome im Grundzustand ist der Parameter $\xi = 6.5$.

Wir sehen also, dass zwei Atome im Grundzustand, welche kein permanentes Dipolmoment besitzen, sich anziehen. Dies gilt auch allgemeiner für zwei Atome in nicht-entarteten Eigenzuständen. Die ausgedehnte Ladungsverteilung des einen Atoms beeinflusst die Ladungsverteilung des anderen Atoms, so dass die Ladungsverteilungen um die beiden Atomkerne nicht mehr drehsymmetrisch sind. Dies führt dann zu einer $1/R^6$ -Wechselwirkung zwischen den asymmetrischen ausgedehnten Ladungswolken und Kernen der beiden Atome.

Unsere Approximation verliert ihre Gültigkeit für Atomabstände klein verglichen mit dem BOHR-Radius a . Einerseits können wir dann das Wechselwirkungspotential V nicht mehr durch (11.49) approximieren und andererseits wird das PAULI-Prinzip wirksam. Wenn die Wellenfunktionen der Elektronen der zwei Atome überlappen, dann wird das Ausschlußprinzip wichtig und führt zu einer Abstoßung der Elektronen. Zum Beispiel stoßen sich Edelgasatome bei kleinen Abständen ab.

11.5 Hellmann-Feynman-Formel

Wir beweisen hier eine einfache Formel für die λ -Variation der Eigenwerte $E(\lambda)$ einer einparametrischen Schar von selbstadjungierten HAMILTON-Operatoren $H(\lambda)$. Dabei braucht $H(\lambda)$ nicht unbedingt linear von λ abhängen wie in (11.3). Es sei $|\psi_\lambda\rangle$ eine zugehörige normierte Eigenfunktion,

$$H(\lambda)|\psi_\lambda\rangle = E(\lambda)|\psi_\lambda\rangle, \quad \langle\psi_\lambda|\psi_\lambda\rangle = 1. \quad (11.55)$$

Wir wollen annehmen, dass alle $H(\lambda)$ denselben Definitionsbereich haben, so dass mit $|\psi_\lambda\rangle$ auch $|\dot{\psi}_\lambda\rangle$ im Definitionsbereich liegt. Nun leiten wir

$$E(\lambda) = \langle\psi_\lambda|H(\lambda)|\psi_\lambda\rangle \quad (11.56)$$

nach dem Parameter λ ab,

$$\dot{E}(\lambda) = \langle\dot{\psi}_\lambda|H|\psi_\lambda\rangle + \langle\psi_\lambda|H|\dot{\psi}_\lambda\rangle + \langle\psi_\lambda|\dot{H}(\lambda)|\psi_\lambda\rangle.$$

Mit den gemachten Annahmen dürfen wir den HAMILTON-Operator überwälzen und finden

$$\dot{E}(\lambda) = E(\lambda) \frac{d}{d\lambda} \langle \psi_\lambda | \psi_\lambda \rangle + \langle \psi_\lambda | \dot{H}(\lambda) | \psi_\lambda \rangle.$$

Der erste Term auf der rechten Seite verschwindet, da $|\psi_\lambda\rangle$ für alle λ die Norm 1 hat. Also finden wir die bekannte Formel von HELLMANN und FEYNMAN

$$\dot{E}(\lambda) = \langle \psi_\lambda | \dot{H}(\lambda) | \psi_\lambda \rangle \quad (11.57)$$

Publiziert wurde sie zuerst in einem Buch von HELLMANN [49]. Ohne Kenntnis davon hat sie zwei Jahre später R. FEYNMAN als junger Student 1939 wiederentdeckt [50].

Hängt der HAMILTON-Operator linear von λ ab, $H(\lambda) = H_0 + \lambda V$, dann vereinfacht sich die Formel (11.57) zu

$$\dot{E}(\lambda) = \langle \psi_\lambda | V | \psi_\lambda \rangle. \quad (11.58)$$

Mit dem HELLMANN-FEYNMAN-Theorem lassen sich zum Beispiel zwischenatomare Kräfte gebundener Atome bestimmen. Dabei charakterisiert λ die Lage der Atomkerne.

11.5.1 Virialsatz

Für eine große Klasse von Systemen ist die mittlere kinetische Energie in einem Eigenzustand der Energie proportional zur mittleren potentiellen Energie. Dieser schon aus der klassischen Mechanik bekannte *Virialsatz* gilt insbesondere für Systeme mit folgenden HAMILTON-Operatoren auf $\mathcal{H} = L_2(\mathbb{R}^N)$,

$$H = \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N g^{ij} p_i p_j + V(x) = T + V, \quad (11.59)$$

wobei die Elemente der inversen Metrik g^{ij} konstant sind und $V(x)$ eine homogene Funktion der Ortskoordinaten vom Grade α ist,

$$V(\lambda x) = \lambda^\alpha V(x). \quad (11.60)$$

Zum Beispiel ist das Potential des harmonischen Oszillators homogen vom Grade 2. Bei Mehrteilchensystemen mit HAMILTON-Operator

$$H = \sum_{i=1}^n \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m_i} + V(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_n) = T + V, \quad (11.61)$$

ist das COULOMB-Potential eine homogene Funktion vom Grade -1 . Dass für identische Teilchen der HILBERT-Raum ein Unterraum von $L_2(\mathbb{R}^N)$ ist, spielt bei den folgenden Betrachtungen keine Rolle.

Es sei nun $|\psi\rangle$ ein gebundener Energie-Eigenzustand. Im Ortsraum erfüllt er die stationäre SCHRÖDINGER-Gleichung

$$\left(-\frac{1}{2}\hbar^2 \sum g^{ij} \partial_i \partial_j + V(x) \right) \psi(x) = E\psi(x), \quad \langle \psi | \psi \rangle = 1.$$

Für homogene Potentiale ist dann die skalierte Wellenfunktion

$$\psi_\lambda(x) = \lambda^{N/2} \psi(\lambda x), \quad \langle \psi_\lambda | \psi_\lambda \rangle = \langle \psi | \psi \rangle, \quad (11.62)$$

die für $\lambda=1$ den Eigenzustand ψ durchläuft, eine Eigenfunktion von

$$H(\lambda) = \lambda^{-2}T + \lambda^\alpha V. \quad (11.63)$$

Der Beweis ist einfach,

$$\begin{aligned} H(\lambda)\psi_\lambda(x) &= \lambda^{N/2} \left(-\frac{\hbar^2}{2} \sum g^{ij} \frac{\partial^2}{\partial(\lambda x^i) \partial(\lambda x^j)} + V(\lambda x) \right) \psi(\lambda x) \\ &= \lambda^{N/2} \left(-\frac{\hbar^2}{2} \sum g^{ij} \frac{\partial^2}{\partial y^i \partial y^j} + V(y) \right) \psi(y) = E\psi_\lambda(x). \end{aligned}$$

Nun wenden wir das HELLMANN-FEYNMAN-Theorem an. Da $E(\lambda) = E$ unabhängig von λ ist, verschwindet die linke Seite in (11.57), und wir finden die Identität

$$0 = \langle \psi_\lambda | \dot{H}(\lambda) | \psi_\lambda \rangle = -2\lambda^{-3} \langle \psi_\lambda | T | \psi_\lambda \rangle + \alpha \lambda^{\alpha-1} \langle \psi_\lambda | V | \psi_\lambda \rangle. \quad (11.64)$$

Insbesondere für $\lambda = 1$ ist $|\psi_\lambda\rangle$ nach Voraussetzung ein Energie-Eigenzustand. Damit erhalten wir den wichtigen *Virialsatz*

$$2\langle \psi | T | \psi \rangle = \alpha \langle \psi | V | \psi \rangle, \quad (11.65)$$

der für alle gebundenen Eigenzustände eines Systems mit HAMILTON-Operator (11.59) mit

homogenem Potential gilt. Er findet vielfache Anwendungen in Atom- und Molekülphysik.

11.6 Das Rayleigh-Ritzsche Variationsprinzip

Wir betrachten nun eine wichtige nicht-störungstheoretische Methode um genäherte Eigenwerte und Eigenfunktionen von HAMILTON-Operatoren zu finden - das Variationsprinzip von RAYLEIGH und RITZ. Nichtstörungstheoretisch deshalb, weil das Variationsprinzip keine Reihenentwicklung der Energien und Eigenfunktionen in einem kleinen Parameter enthält. Diese erfolgreiche Methode liefert oft erstaunlich gute Resultate für Grundzustandsenergien. Im Gegensatz dazu werden die Eigenfunktionen im Allgemeinen nicht so gut approximiert.

Wir betrachten das *Energiefunktional* E auf dem HILBERT-Raum \mathcal{H}

$$E : \mathcal{H} \longrightarrow \mathbb{C}, \quad E[\psi] = \frac{\langle \psi | H | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle}. \quad (11.66)$$

Ist $|\psi\rangle$ eine Lösung der stationären SCHRÖDINGER-Gleichung, dann ist $E[\psi]$ die Energie dieses Zustandes. Der Einfachheit halber wollen wir annehmen, dass H ein rein diskretes Spektrum mit orthonormierten Eigenfunktionen $|n\rangle$ habe. Dann können wir jedes Element in \mathcal{H} nach dieser Basis entwickeln, $|\psi\rangle = \sum \langle n | \psi \rangle |n\rangle$. Daher gilt

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

Diese Ungleichung wird genau dann zu einer Gleichung, wenn $|\psi\rangle$ keinen Überlapp mit allen angeregten Zuständen hat. Falls also $|\psi\rangle$ nicht der Grundzustand ist, dann ist dies eine echte Ungleichung. Es gilt also das

Rayleigh-Ritzsch Variationsprinzip: *Der Operator $H = H^\dagger$ sei nach unten beschränkt und der kleinste Spektralwert E_0 gehöre zu seinem diskreten Spektrum, dann gilt*

$$E_0 \leq E[\psi], \quad \forall |\psi\rangle \in \mathcal{D}_H \quad \text{und} \quad \min_{|\psi\rangle \in \mathcal{D}_H} E[\psi] = E_0. \quad (11.67)$$

Mit dem Variationsprinzip von RAYLEIGH und RITZ kann man mit relativ geringem Aufwand eine obere Schranke für die Grundzustandsenergie ableiten. Bei geschickter Ausnutzung des Prinzips erhält man nicht nur obere Schranken, sondern gute Näherungswerte für E_0 . Dazu wählt man eine n -parametrische Familie von Versuchsfunktionen $|\psi_\beta\rangle$,

$\beta = \{\beta_1, \dots, \beta_n\}$, so dass

- die Familie dem unbekanntem Grundzustand möglichst nahe kommt. Beim Ansatz für $|\psi_\beta\rangle$ muss unbedingt das PAULI-Prinzip beachtet werden (für Details verweise ich auf die Vorlesung Quantenmechanik II). Symmetrieüberlegungen sind oft sehr hilfreich um einen vernünftigen Ansatz zu finden.
- Das Energiefunktional $E[\psi_\beta] = E(\beta)$ sollte berechenbar sein.
- Nun bestimmt man die Parameter β^* , welche $E(\beta)$ minimieren. Da $E(\beta)$ für alle β größer als die Grundzustandsenergie ist, gilt

$$E(\beta^*) \geq E_0. \quad (11.68)$$

Auch die *angeregten Energien* können mit Hilfe eines analogen Variationsprinzips berechnet werden. Um zum Beispiel die Energie des ersten angeregten Zustandes zu bestimmen, minimiert man bezüglich aller Funktionen, die senkrecht auf dem Grundzustand stehen.

11.6.1 Nochmals der anharmonische Oszillator

Nachdem wir den anharmonischen Oszillator mit Hilfe störungstheoretischer und numerischer Methoden behandelt haben, wollen wir hier die Variationsmethode darauf anwenden. Als Versuchsfunktion wählen wir das auf eins normierte GAUSSsche Wellenpaket

$$\psi_\beta(x) = \langle x | \psi_\beta \rangle = \left(\frac{m\omega\beta}{\hbar\pi} \right)^{1/4} e^{-m\omega\beta x^2/2\hbar}, \quad (11.69)$$

mit nur einem Variationsparameter β . Man findet folgenden Erwartungswert für den HAMILTON-Operator des anharmonischen Oszillators $H = H_0 + \lambda x^4$ mit H_0 aus (11.20) in diesem Versuchszustand,

$$E(\beta) = \frac{\hbar\omega}{2} \left(\beta + \frac{1}{\beta} + \frac{3}{2} \frac{\lambda'}{\beta^2} \right), \quad \text{wobei} \quad \lambda' = \frac{\lambda}{\lambda_0} \quad \text{und} \quad \lambda_0 = \frac{m^2\omega^3}{2\hbar} \quad (11.70)$$

die in (6.55) eingeführte Konstante ist. Das minimierende β^* ist eine Lösung der reduzierten kubischen Gleichung $\beta^{*3} - \beta^* - 3\lambda' = 0$. Mit $\kappa = 2/9\sqrt{3} \sim 0.12830$ schreiben sich die reellen und positiven Lösungen gemäß

$$\begin{aligned} \lambda' < \kappa : \quad \beta^* &= (4/3)^{1/2} \cos \left(\frac{1}{3} \arccos(\lambda'/\kappa) \right) \\ \lambda' \geq \kappa : \quad \beta^* &= (3/2)^{1/3} \left((\lambda' + \nu)^{1/3} + (\lambda' - \nu)^{1/3} \right), \quad \nu = (\lambda'^2 - \kappa^2)^{1/2} \end{aligned}$$

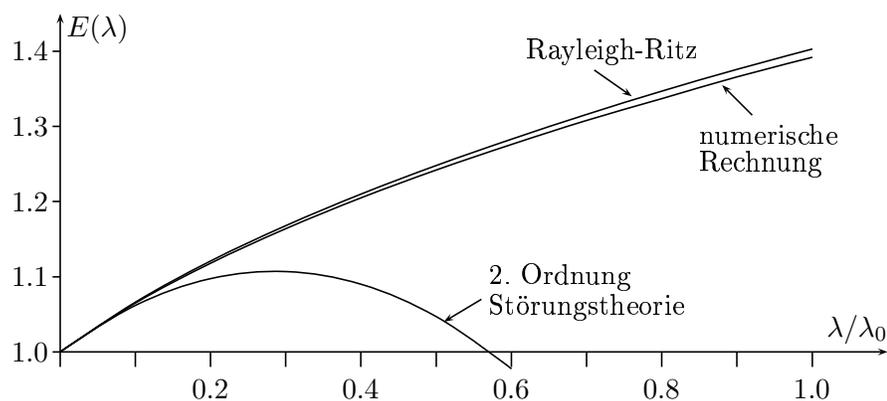
Eingesetzt in die Energiefunktion ergibt sich

$$E(\beta^*) = \frac{1}{8}\hbar\omega (3\beta^* + 1/\beta^*). \quad (11.71)$$

In der folgende Tabelle sind die Energien in Einheiten von $\hbar\omega/2$ für verschiedene Werte von λ' tabelliert. Zum Vergleich wurden die numerisch und störungstheoretisch (bis zweite Ordnung Störungstheorie) berechneten Energien angegeben.

λ'	0	1/30	2/30	0.1	0.2	0.3	0.4
β^*	1.000	1.047	1.088	1.125	1.221	1.301	1.370
E_{var}	1.000	1.024	1.046	1.066	1.121	1.168	1.210
E_{num}	1.000	1.024	1.045	1.065	1.118	1.164	1.205
E_{Stoer}	1.000	1.024	1.044	1.062	1.098	1.107	1.090
λ'	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9	1.0	1.1
β^*	1.431	1.487	1.538	1.586	1.630	1.672	1.711
E_{var}	1.248	1.283	1.316	1.347	1.376	1.403	1.430
E_{num}	1.242	1.276	1.308	1.337	1.366	1.392	1.418
E_{Stoer}	1.047	0.978	0.882	0.760	0.612	0.438	0.237

In der folgenden Abbildung wurden die verschiedenen Näherungen für $E(\lambda)$ mit λ zwischen 0 und 1 geplottet. Zu sehen sind die numerischen und nahezu exakten Werte aus Kapitel 5, die zweite Ordnung Störungstheorie in (11.32) und die obere Schranke (11.71) der Variationsrechnung mit einer einfachen GAUSSschen Versuchsfunktion.



Schon für unsere einparametrische Schar von Versuchsfunktionen gibt die Variationsmethode bereits erstaunlich genauer Werte für die Grundzustandsenergie des anharmoni-

schen Oszillators.

11.7 Heliumartige Atome

Nach den wasserstoffähnlichen Atomen sind Atome mit zwei Elektronen, also H^- , He, Li^+ und Be^{++} , die einfachsten Atome. Wir vernachlässigen die Eigenbewegung des Kerns und wählen Koordinaten, für die der Kern im Ursprung sitzt. Weiter bezeichnet $r_i = |\mathbf{x}_i|$ den Abstand des i 'ten Elektrons vom Kern und $r_{12} = |\mathbf{x}_1 - \mathbf{x}_2|$ den Abstand der beiden Elektronen. Bei *Vernachlässigung der Spin-Bahn-Kopplung* hat der HAMILTON-Operator der heliumartigen Atome die Form

$$H = H_0 + V, \quad (11.72)$$

wobei H_0 der HAMILTON-Operator für zwei nicht-wechselwirkende Elektronen im COULOMB-Feld des Kerns mit Kernladungszahl Z ist,

$$H_0 = -\frac{\hbar^2}{2\mu} (\Delta_1 + \Delta_2) - Ze^2 \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right), \quad (11.73)$$

und $V = e^2/r_{12}$ die COULOMB-Wechselwirkung zwischen den Elektronen.

Wegen der Elektron-Elektron Wechselwirkung ist es nicht möglich die exakten Energien E_n und Eigenfunktionen $|\psi_n\rangle$ von H zu finden und wir sind auf Näherungen, wie die oben besprochene RAYLEIGH-RITZ-Näherung angewiesen. Die Suche nach „guten“ Testfunktionen wird durch Ausnutzung von Symmetrien der heliumartigen Atome, z.B. der Drehsymmetrie oder Parität, wesentlich erleichtert. Auch für die möglichen Übergänge bei Emission oder Absorption eines Photons sind derartige Symmetrieüberlegungen wichtig.

In einem gedrehten System sieht die Orts-Wellenfunktion der beiden Elektronen in heliumartigen Atomen folgendermaßen aus,

$$(\Gamma(R)\phi)(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = \phi(R^{-1}\mathbf{x}_1, R^{-1}\mathbf{x}_2), \quad R \in SO(3). \quad (11.74)$$

Da der HAMILTON-Operator nur vom Betrag der Impulse der beiden Elektronen und deren Abstand vom Ursprung und voneinander abhängt, ist H drehinvariant

$$\Gamma(R)H(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2)\Gamma^{-1}(R) = H(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2) \quad (11.75)$$

und vertauscht mit dem gesamten Bahndrehimpuls,

$$[H, \mathbf{L}] = 0, \quad \mathbf{L} = \mathbf{L}_1 + \mathbf{L}_2 = \mathbf{x}_1 \wedge \mathbf{p}_1 + \mathbf{x}_2 \wedge \mathbf{p}_2. \quad (11.76)$$

Damit ist bei Vernachlässigung der spinabhängigen Terme in H der Gesamtdrehimpuls erhalten. Die individuellen Bahndrehimpulse \mathbf{L}_i sind es nicht, da die Energie sich ändert, wenn man nur ein Elektron bewegt und das zweite festhält. Würde man die relativistische Spin-Bahn-Kopplung berücksichtigen, dann wäre nur noch der *Gesamtdrehimpuls* \mathbf{J} , das heisst die Summe aus Gesamtdrehimpuls und Gesamtspin der beiden Elektronen erhalten. Aber obwohl wir die Spin-Bahn-Wechselwirkung vernachlässigt haben und H damit spinunabhängig wurde, müssen wir wegen des PAULI-Prinzips für die beiden Elektronen deren Spin beim Aufsuchen der (genäherten) Eigenfunktionen berücksichtigen.

Der Operator für den Spin des „ersten“ Elektrons sei \mathbf{s}_1 und derjenige für den Spin des „zweiten“ Elektrons \mathbf{s}_2 . Da die Spins zu verschiedenen Teilchen gehören, kommutieren sie,

$$[\mathbf{s}_1, \mathbf{s}_2] = 0. \quad (11.77)$$

Bei der Messung des Spins längs der 3-Achse gibt es zwei mögliche Eigenzustände, χ_\uparrow und χ_\downarrow , also hat das 2-Elektronensystem vier unabhängige Spinzustände,

$$\chi_{\uparrow\uparrow} = \chi_\uparrow \otimes \chi_\uparrow, \quad \chi_{\uparrow\downarrow} = \chi_\uparrow \otimes \chi_\downarrow, \quad \chi_{\downarrow\uparrow} = \chi_\downarrow \otimes \chi_\uparrow, \quad \chi_{\downarrow\downarrow} = \chi_\downarrow \otimes \chi_\downarrow, \quad (11.78)$$

wobei die Pfeile anzeigen, ob der Spin in Richtung der 3-Achse zeigt (nach oben) oder in die entgegengesetzte Richtung (nach unten). Zum Beispiel ist $\chi_{\uparrow\downarrow}$ der Zustand, in dem der Spin des ersten Elektrons nach oben zeigt und der Spin des zweiten Elektrons nach unten. Nun betrachten wir den Gesamtspin

$$\mathbf{s} = \mathbf{s}_1 + \mathbf{s}_2$$

der beiden Elektronen. Da die individuellen Spinoperatoren \mathbf{s}_i die Drehimpulsalgebra erfüllen und \mathbf{s}_1 mit \mathbf{s}_2 kommutiert, erfüllt auch der Gesamtspin die Drehimpulsalgebra:

$$[S_i, S_j] = i\epsilon_{ijk}S_k. \quad (11.79)$$

Wir haben \hbar gleich 1 gesetzt. Mit Dimensionsüberlegungen kann man in den folgenden Formeln die Abhängigkeit von \hbar leicht wiedergewinnen. Wir dürfen also \mathbf{s}^2 und S_z gleichzeitig diagonalisieren, und die entsprechenden Eigenfunktionen bezeichnen wir mit $|sm_s\rangle$. Offensichtlich sind die vier Zustände in (11.78) Eigenzustände von S_z . Zum Beispiel ist

$$S_z\chi_{\uparrow\uparrow} = (S_{1z} + S_{2z})(\chi_\uparrow \otimes \chi_\uparrow) = S_{1z}\chi_\uparrow \otimes \chi_\uparrow + \chi_\uparrow \otimes S_{2z}\chi_\uparrow = \chi_{\uparrow\uparrow}$$

und entsprechend

$$S_z \chi_{\uparrow\downarrow} = 0, \quad S_z \chi_{\downarrow\uparrow} = 0, \quad S_z \chi_{\downarrow\downarrow} = -\chi_{\downarrow\downarrow}.$$

Die Eigenwerte von S_z sind also ± 1 und 0 . Der letztere ist zweifach entartet. Wir erwarten also, dass ein *Triplet* mit $S_z = \pm 1, 0$ und ein *Singlet* mit $S_z = 0$ vorliegt. Die Zustände $\chi_{\uparrow\uparrow}$ und $\chi_{\downarrow\downarrow}$ gehören offensichtlich zum Triplet und müssen deshalb Eigenvektoren von \mathbf{s}^2 mit Eigenwert 2 sein. Dies kann man auch direkt nachprüfen. Wegen

$$\mathbf{s}^2 = (\mathbf{s}_1 + \mathbf{s}_2)^2 = \mathbf{s}_1^2 + \mathbf{s}_2^2 + 2\mathbf{s}_1 \cdot \mathbf{s}_2 = \frac{3}{2} + 2S_{1z}S_{2z} + S_{1+}S_{2-} + S_{1-}S_{2+}, \quad (11.80)$$

wobei zum Beispiel $S_{1\pm} = S_{1x} \pm iS_{1y}$ die Leiteroperatoren des ersten Spins sind, gilt

$$\mathbf{s}^2 \chi_{\uparrow\uparrow} = \left(\frac{3}{2} + \frac{1}{2}\right) \chi_{\uparrow\uparrow} = 2\chi_{\uparrow\uparrow} \quad \text{und} \quad \mathbf{s}^2 \chi_{\downarrow\downarrow} = 2\chi_{\downarrow\downarrow},$$

und wir folgern, dass $\chi_{\uparrow\uparrow}$ und $\chi_{\downarrow\downarrow}$ Tripletzustände mit maximalem und minimalem S_z sind,

$$\chi_{\uparrow\uparrow} = |11\rangle \quad \text{und} \quad \chi_{\downarrow\downarrow} = |1-1\rangle. \quad (11.81)$$

Um den Tripletzustand mit $m_s = 0$ zu erhalten, wirken wir mit dem Absteigeoperator S_- auf $|11\rangle$,

$$|10\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} S_- |11\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (S_{1-} + S_{2-}) \chi_{\uparrow\uparrow} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\chi_{\downarrow\uparrow} + \chi_{\uparrow\downarrow}).$$

Die drei Tripletzustände lauten also

$$|11\rangle = \chi_{\uparrow\uparrow}, \quad |10\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (\chi_{\downarrow\uparrow} + \chi_{\uparrow\downarrow}) \quad \text{und} \quad |1-1\rangle = \chi_{\downarrow\downarrow}. \quad (11.82)$$

Der noch fehlende Singletzustand $|00\rangle$ ist die zu $|10\rangle$ orthogonale Linearkombination von $\chi_{\downarrow\uparrow}$ und $\chi_{\uparrow\downarrow}$,

$$|00\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (\chi_{\downarrow\uparrow} - \chi_{\uparrow\downarrow}). \quad (11.83)$$

Man prüft leicht nach, dass \mathbf{s}^2 diesen Singlet-Zustand annihiliert.

Damit haben wir das Problem gelöst, die Eigenzustände von \mathbf{s}^2 und S_z durch die Eigenzustände von S_{1z} und S_{2z} auszudrücken. Die Addition von zwei Spin- $\frac{1}{2}$ ergibt einen Tripletzustand mit Spin 1 und einen Singletzustand mit Spin 0 . Den Tripletzustand

können wir uns als Zustand mit parallelen Spins und den Singlettzustand als Zustand mit antiparallelen Spins vorstellen¹. Im Heliumatom werden die Zustände mit antiparallelen Spins *Parazustände* und diejenigen mit parallelen Spins *Orthozustände* bezeichnet. Für das Folgende ist zu beachten, dass die Parazustände antisymmetrisch und die Triplettzustände symmetrisch in den Spinvariablen sind.

Nun wollen wir das RITZsche Variationsverfahren zur Anwendung bringen, um die Energie und Wellenfunktion des Grundzustandes von heliumähnlichen Atomen zu approximieren. Würden wir die Elektron-Elektron-Wechselwirkung vernachlässigen, dann wäre $H = H_0$ die Summe von kommutierenden Ein-Elektronen HAMILTON-Operatoren im COULOMB-Feld, und der Grundzustand wäre einfach das Produkt der Grundzustandswellenfunktionen des Wasserstoffatoms:

$$\psi_0 = \phi_{100}(\mathbf{x}_1)\phi_{100}(\mathbf{x}_2)\chi = \frac{1}{\pi} \left(\frac{Z}{a}\right)^3 e^{-Z(r_1+r_2)/a} \chi, \quad (11.84)$$

wobei χ die Spinwellenfunktion bezeichnet. Ohne Elektron-Elektron-Wechselwirkung wäre die Energie dieses Zustandes

$$E_0 = -\frac{Z^2 e^2}{a}.$$

Die Wellenfunktion (11.84) ist dreihinvariant und hat damit verschwindenden Bahndrehimpuls. Sie ist gegenüber einer Vertauschung der Orte der beiden Elektronen symmetrisch. Um eine antisymmetrische Gesamtfunktion zu erhalten, muss χ bei Austausch der Teilchenspins antisymmetrisch sein. Wir erwarten also, dass im Grundzustand die beiden Elektronen Bahndrehimpuls Null haben und die Spins antiparallel sind. Der Gesamtdrehimpuls $\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{s}$ verschwindet dann ebenfalls, da Para-Helium $s = 0$ hat.

Als normierte Testfunktion im RITZschen Variationsverfahren wählen wir nun (11.84), worin wir die Kernladung Z durch einen Variationsparameter β ersetzen,

$$\psi_\beta = \frac{1}{\pi} \left(\frac{\beta}{a}\right)^3 e^{-\beta(r_1+r_2)/a} |00\rangle. \quad (11.85)$$

¹Das Tensorprodukt von zwei Darstellungen mit Drehimpuls $\frac{1}{2}$ ergibt eine Darstellung mit Drehimpuls 1 und eine Darstellung mit Drehimpuls 0:

$$\theta_{\frac{1}{2}} \otimes \theta_{\frac{1}{2}} = \theta_1 \oplus \theta_0.$$

Zur Bestimmung der Energie des Grundzustandes hat man das Integral

$$E(\beta) = \int_{\mathbb{R}^6} \psi_\beta^* H \psi_\beta \quad (11.86)$$

zu berechnen, worin H der HAMILTON-Operator (11.72) der Helium-ähnlichen Atome ist. $E(\beta)$ ist dann die Summe von drei Termen

$$E(\beta) = E_1(\beta) + E_2(\beta) + E_3(\beta).$$

Unter Benutzung von $\hbar^2/\mu = ae^2$ findet man

$$\begin{aligned} E_1(\beta) &= -\frac{ae^2}{2} \int \psi_\beta (\Delta_1 + \Delta_2) \psi_\beta = \beta^2 \frac{e^2}{a} \\ E_2(\beta) &= -Ze^2 \int \psi_\beta \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \psi_\beta = -2Z\beta \frac{e^2}{a} \\ E_3(\beta) &= e^2 \int \psi_\beta \frac{1}{r_{12}} \psi_\beta = \frac{5}{8} \beta \frac{e^2}{a}. \end{aligned}$$

Die Energie hat also folgende funktionale Abhängigkeit vom Variationsparameter,

$$E(\beta) = \frac{e^2}{a} \left(\beta^2 - \left(2Z - \frac{5}{8} \right) \beta \right). \quad (11.87)$$

Sie wird minimal für $\beta^* = Z - \frac{5}{16}$. Damit findet man folgende obere Schranke für die Energie des Grundzustandes,

$$E_0 \leq E(\beta^*) = - \left(Z^2 - \frac{5}{8}Z + \frac{25}{256} \right) \frac{e^2}{a}, \quad (11.88)$$

und die genäherte Wellenfunktion hat die Form

$$\psi_0 \sim \psi_{\beta^*} = \frac{1}{\pi} \left(\frac{Z^*}{a} \right)^3 \exp \left(-\frac{Z^*(r_1 + r_2)}{a} \right) |00\rangle \quad (11.89)$$

mit einer effektiven Kernladung $Z^* = Z - \frac{5}{16}$. Diese Wellenfunktion unterscheidet sich von der wasserstoffähnlichen Funktion (11.84) dadurch, dass die Kernladung Z durch die effektive Kernladung Z^* ersetzt wird. Die Kernladung wird vom „zweiten Elektron“ teilweise abgeschirmt.

Experimentell kann man die Grundzustandsenergie durch Messung der *Ionisierungsenergie*, d.h. der minimalen Energie, die benötigt wird um ein Elektron ins Unendliche zu

entfernen, bestimmen. Unsere einfache Variationsmethode ergibt die Ionisierungsenergie

$$J_{\text{var}} = -E_0 - \frac{Z^2 e^2}{2a} \sim \left(Z^2 - \frac{5}{4}Z + \frac{25}{128} \right) \frac{e^2}{2a}. \quad (11.90)$$

In der folgenden Tabelle haben wir die experimentellen Werte der Ionisierungsenergie (in atomaren Einheiten) den aus (11.90) berechneten variationellen Werten gegenübergestellt:

	J_{exp}	J_{var}
H ⁻		-0.027
He	0.9035	0.848
Li ⁺	2.7798	2.723
Be ⁺⁺	5.6560	5.598
C ⁴⁺	14.4070	14.348

Aus dieser Tabelle ist zu ersehen, dass das Variationsverfahren mit obigen einfachen Versuchsfunktionen für alle heliumartigen Atome, bis auf das negativ geladene Wasserstoffatom H⁻, eine befriedigende Übereinstimmung mit dem Experiment ergibt.

Die erste Anwendung des RAYLEIGH-RITZ Verfahrens auf Helium stammt von G.W. KELLNER [51]. Eine systematische Verbesserung wurde anschließend von E. HYLLER-AAS in drei wichtigen Arbeiten zwischen 1928 und 1930 geleistet². Mit Hilfe von Testfunktionen mit mehreren Variationsparametern berechnete er die Ionisierungsenergien von 2-Elektronensystemen mit einer Genauigkeit von 10⁻⁶. Zum Beispiel fand er mit 8-parametrischen Testfunktionen für die Ionisierungsenergie von Helium den Wert $J=0.9037$. Für neuere Resultate verweise ich auf [53].

Die obigen einparametrischen Testfunktionen geben für H⁻ ein qualitativ falsches Resultat, nämlich dass die Ionisierungsenergie negativ ist und damit H⁻ keinen gebundenen Zustand hat. HANS BETHE hat schon 1929 gezeigt, dass H⁻ im Singlettsektor mit antiparallelen Elektronenspins mindestens einen gebundenen Zustand aufweist. Später hat C.L. PERKERIS mit einer 444-parametrischen Schar von Versuchsfunktionen die Ionisierungsenergie $J=0.0550$ erhalten. Andererseits hat R.N. HILL bewiesen, dass H⁻ im Singlettsektor *höchstens einen* und im Tripletsektor keinen gebundenen Zustand hat [54].

²Für eine nette persönliche Geschichte des Problems verweise ich auf [52].