

VIII.2 Ritz-Variationsverfahren

Die Störungstheorie kann nur sinnvoll benutzt werden bei Problemen, die „nah“ einem exakt lösba- ren Problem sind, was eher selten der Fall ist. Man benötigt also Näherungsmethoden, die auch bei allgemeineren Problemen helfen können.

Eine solche Methode ist das (Rayleigh–)Ritz^(al)-Variationsverfahren.

VIII.2.1 Grundzustand

In seiner einfachsten Fassung, die aus dem folgenden Theorem resultiert, wird dieses Verfahren angewandt, um die Grundzustandsenergie eines Systems abzuschätzen.

Theorem: Sei $|\psi\rangle$ ein beliebiger, nicht notwendig normierter Zustand eines Systems, das durch einen nach unten beschränkten Hamilton-Operator \hat{H} bestimmt wird. Der Erwartungswert des Hamilton-Operators in diesem Zustand ist größer als die Energie E_0 des Grundzustands:

$$\frac{\langle\psi|\hat{H}|\psi\rangle}{\langle\psi|\psi\rangle} \geq E_0 \quad \forall |\psi\rangle \in \mathcal{H} \quad (\text{VIII.35})$$

und die Gleichheit ist genau dann erfüllt, wenn $|\psi\rangle$ der Grundzustand ist.

Um dieses Theorem zu beweisen, kann man der Einfachheit halber annehmen, dass \hat{H} ein diskretes Spektrum hat. Sei $\{|\phi_n\rangle\}$ eine Orthonormalbasis von Eigenzuständen: $\hat{H}|\phi_n\rangle = E_n|\phi_n\rangle$ für $n \in \mathbb{N}$. Die Komponenten des Vektors $|\psi\rangle$ auf dieser Basis seien mit $\{c_n\}$ bezeichnet:

$$|\psi\rangle = \sum_n c_n |\phi_n\rangle \quad \text{mit} \quad \sum_n |c_n|^2 = \langle\psi|\psi\rangle.$$

Dann gilt

$$\langle\psi|\hat{H}|\psi\rangle - E_0\langle\psi|\psi\rangle = \sum_n E_n |c_n|^2 - E_0 \sum_n |c_n|^2 = \sum_n (E_n - E_0) |c_n|^2 \geq 0,$$

weil alle Differenzen $E_n - E_0$ nicht-negativ sind, woraus das Theorem folgt. \square

Bemerkung: Gleichung (VIII.35) liefert für jeden Zustand $|\psi\rangle$ eine *obere Schranke* für die Grundzustandsenergie. Außerdem erfordert die Abschätzung keine Kenntnisse der Eigenelemente von \hat{H} .

Das Prinzip des Variationsverfahrens ist dann einfach. Man wählt im Hilbert-Raum des Systems eine Menge von „Testvektoren“ $|\psi_\alpha\rangle$, die von Parametern $(\alpha_1, \dots, \alpha_p) \equiv \alpha$ abhängen. Diese Parameter werden dann variiert, um den Term in der linken Seite von Gl. (VIII.35) zu minimieren. Das gefundene Minimum stellt eine obere Schranke für E_0 dar. Nach Normierung liefert der zugehörige Testvektor $|\psi_{\alpha_{\min}}\rangle$ eine Näherung des Zustandsvektors des Grundzustands.

Beispiel 1: Zwei-Zustände-System

Das Ritz-Variationsverfahren kann man anwenden, um die Energie des Grundzustands des Zwei-Zustände-Systems mit Hamilton-Operator

$$\hat{H} \cong \begin{pmatrix} A & B \\ B & A \end{pmatrix}$$

in der Basis der orthonormierten Zustände $\{|\psi_1\rangle, |\psi_2\rangle\}$ zu finden.

Betrachte als Testvektoren die Kets $|\psi(\alpha)\rangle = |\psi_1\rangle + \alpha|\psi_2\rangle$ mit $\alpha \in \mathbb{R}$. Man findet

$$\frac{\langle\psi(\alpha)|\hat{H}|\psi(\alpha)\rangle}{\langle\psi(\alpha)|\psi(\alpha)\rangle} = A + \frac{2\alpha B}{1 + \alpha^2}.$$

^(al) W. RITZ, 1878–1909

Das Minimum des Terms auf der rechten Seite wird bei $\alpha = \mp 1$ erreicht je nachdem, ob B positiv oder negativ ist, und nimmt dort den Wert $E_{\min} = A \mp B$ an. In diesem besonderen Fall ist dies gerade das exakte Ergebnis $E_{\min} = E_0$.

Beispiel 2: Bewegung in einem Delta-Potential

Als zweite Beispiel wird eine obere Schranke über die Grundzustandsenergie für die eindimensionale Bewegung eines Teilchens mit Masse m im Potential $V(x) = -\Omega\delta(x)$ mit $\Omega > 0$ gesucht. Dafür werden Testfunktionen der Form $\psi_\alpha(x) = e^{-\alpha x^2}$ mit $\alpha \in \mathbb{R}_+^*$ benutzt.

Für eine solche Testfunktion gilt einerseits

$$\|\psi_\alpha\|_{L^2}^2 = \int_{-\infty}^{\infty} |\psi_\alpha(x)|^2 dx = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-2\alpha x^2} dx = \sqrt{\frac{\pi}{2\alpha}}$$

für den Nenner des Funktionals $E[\psi_\alpha]$, und andererseits

$$\frac{d^2\psi_\alpha(x)}{dx^2} = (4\alpha^2 x^2 - 2\alpha) e^{-\alpha x^2}.$$

Mit dieser Ableitung kann man das Matrixelement

$$\langle \psi_\alpha | \hat{H} | \psi_\alpha \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \psi_\alpha(x)^* \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V(x) \right] \psi_\alpha(x) dx = \int_{-\infty}^{\infty} \left[-\frac{\hbar^2}{2m} (4\alpha^2 x^2 - 2\alpha) - \Omega\delta(x) \right] e^{-2\alpha x^2} dx$$

berechnen. Unter Nutzung des Integrals

$$\int_{-\infty}^{\infty} x^2 e^{-2\alpha x^2} dx = \frac{\sqrt{\pi}}{2(2\alpha)^{3/2}} = \frac{1}{4\alpha} \sqrt{\frac{\pi}{2\alpha}}$$

kommt

$$\langle \psi_\alpha | \hat{H} | \psi_\alpha \rangle = \frac{\hbar^2 \alpha}{2m} \sqrt{\frac{\pi}{2\alpha}} - \Omega.$$

Somit lautet der Quotient im linken Glied der Gl. (VIII.35)

$$E[\psi_\alpha] \equiv \frac{\langle \psi_\alpha | \hat{H} | \psi_\alpha \rangle}{\langle \psi_\alpha | \psi_\alpha \rangle} = \frac{\hbar^2 \alpha}{2m} - \Omega \sqrt{\frac{2\alpha}{\pi}}.$$

Aus

$$\frac{dE[\psi_\alpha]}{d\alpha} = \frac{\hbar^2}{2m} - \frac{\Omega}{\sqrt{2\pi\alpha}} \quad \text{und} \quad \frac{d^2E[\psi_\alpha]}{d\alpha^2} = \frac{\Omega}{2\sqrt{2\pi\alpha^3}} > 0 \quad \text{für } \alpha > 0,$$

folgt, dass $E[\psi_\alpha]$ ein Minimum in $\alpha_{\min} \equiv \frac{2m^2\Omega^2}{\pi\hbar^4}$ hat. Dort gilt

$$E_{\min} \equiv E[\psi_{\alpha_{\min}}] = -\frac{m\Omega^2}{\pi\hbar^2},$$

was die gesuchte obere Schranke auf die Grundzustandsenergie ist.

In der Tat kann man zeigen, dass die letztere $E_0 = -\frac{m\Omega^2}{2\hbar^2} < E_{\min}$ beträgt.

Bemerkungen:

* In der Regel liefert die Methode eine bessere Näherung an der Grundzustandsenergie, als an der zugehörigen Wellenfunktion. Wenn der Fehler in der Wellenfunktion ist von Ordnung ϵ , d.h. $|\psi(\alpha_{\min})\rangle = |\psi_0\rangle + \epsilon|\phi\rangle$ mit $\langle\psi_0|\phi\rangle = 0$, dann ist der entsprechende Fehler in der Energie von Ordnung ϵ^2 :

$$\langle\psi(\alpha_{\min})|\hat{H}|\psi(\alpha_{\min})\rangle = E_0\langle\psi_0|\psi_0\rangle + \epsilon^2\langle\phi|\hat{H}|\phi\rangle,$$

wie man sofort prüft.

* Bei der Wahl der Testfunktionen sollte man schon die Symmetrien des Problems berücksichtigen: im Beispiel 2 wurden gerade Testfunktionen ψ_α benutzt, weil das Problem symmetrisch unter dem Austausch $x \rightarrow -x$ ist.

VIII.2.2 Erweiterung

Die angeregten Zustände können auch mithilfe eines ähnlichen Variationsprinzips approximiert werden, und zwar dank dem

Theorem: Sei \hat{H} ein Hamilton-Operator auf dem Hilbert-Raum \mathcal{H} eines physikalischen Systems. Die Vektoren von \mathcal{H} , die das Funktional

$$E[\psi] \equiv \frac{\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} \quad (\text{VIII.36})$$

extremal machen, sind die Eigenzustände des Hamilton-Operators.

Einer Variation $|\psi\rangle \rightarrow |\psi\rangle + |\delta\psi\rangle$ des Zustandsvektors entspricht eine Variation $\delta E[\psi]$ des Funktionals. Indem man $\langle \psi | \psi \rangle E[\psi] = \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle$ schreibt, gilt zur erster Ordnung in $|\delta\psi\rangle$

$$\langle \psi | \psi \rangle \delta E[\psi] + (\langle \delta\psi | \psi \rangle + \langle \psi | \delta\psi \rangle) E[\psi] = \langle \delta\psi | \hat{H} | \psi \rangle + \langle \psi | \hat{H} | \delta\psi \rangle,$$

d.h. noch

$$\langle \psi | \psi \rangle \delta E[\psi] = \langle \delta\psi | (\hat{H} - E[\psi]) | \psi \rangle + \langle \psi | (\hat{H} - E[\psi]) | \delta\psi \rangle. \quad (\text{VIII.37})$$

Sei $|\psi\rangle$ ein Eigenzustand von \hat{H} mit dem Eigenwert E . Es gilt offensichtlich $E[\psi] = E$, woraus $(\hat{H} - E[\psi])|\psi\rangle = |\emptyset\rangle$ folgt. Dann ist $\delta E[\psi] = 0$ für jeden beliebigen (kleinen) $|\delta\psi\rangle \in \mathcal{H}$, d.h. $|\psi\rangle$ extremalisiert das Funktional.

Umgekehrt gilt $\langle \delta\psi | (\hat{H} - E[\psi]) | \psi \rangle + \langle \psi | (\hat{H} - E[\psi]) | \delta\psi \rangle = 0$ in einem Extremum von $E[\psi]$, d.h. wenn $\delta E[\psi] = 0$, $\forall |\delta\psi\rangle$. Mit der Wahl $|\delta\psi\rangle = \epsilon(\hat{H} - E[\psi])|\psi\rangle$ mit $\epsilon \in \mathbb{R}$ und $|\epsilon| \ll 1$, soll somit

$$\langle \psi | (\hat{H} - E[\psi])^2 | \psi \rangle = 0$$

gelten, was nur mit $(\hat{H} - E[\psi])|\psi\rangle = |\emptyset\rangle$ bzw. $\hat{H}|\psi\rangle = E[\psi]|\psi\rangle$ möglich ist, d.h. wenn $|\psi\rangle$ Eigenzustand von \hat{H} ist. \square

Bemerkung: Der Beweis benutzt nur die Hermitizität des Operators \hat{H} , nicht die Tatsache, dass es sich um den Hamilton-Operator — d.h. um den Generator der Zeitentwicklung — handelt. Somit gilt das Theorem allgemeiner für die Eigenzustände jedes hermiteschen Operators.

Um die Energie E_N des N -ten angeregten Niveaus mithilfe des obigen Theorems zu bestimmen, muss man annehmen, dass die Eigenzustände niedrigerer Energie $\{|\phi_i\rangle\}$ mit $i \in \{0, \dots, N-1\}$ bekannt sind. Sei \mathcal{V} der Unterraum der Vektoren, die orthogonal zu den bekannten Eigenzuständen sind.⁽⁴⁶⁾ Der gesuchte Zustand $|\phi_N\rangle$ ist in \mathcal{V} , und wird dadurch charakterisiert, dass er unten die Vektoren von \mathcal{V} das Funktional (VIII.36) minimiert.

Für einen Vektor $|\psi\rangle \in \mathcal{V}$ lautet die Zerlegung auf der Orthonormalbasis $\{|\phi_n\rangle\}$

$$|\psi\rangle = \sum_{n \geq N} c_n |\phi_n\rangle \quad \text{mit} \quad \sum_{n \geq N} |c_n|^2 = \langle \psi | \psi \rangle.$$

Dann gilt

$$\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle = \sum_{n \geq N} E_n |c_n|^2 = \langle \psi | \psi \rangle E_N + \sum_{n \geq N} (E_n - E_N) |c_n|^2 \geq \langle \psi | \psi \rangle E_N,$$

entsprechend dem gesuchten Ergebnis. \square

⁽⁴⁶⁾ Das heißt, $\mathcal{V} \equiv \text{Span}(\{|\phi_0\rangle, \dots, |\phi_{N-1}\rangle\})^\perp$.

Somit findet man eine obere Schranke auf E_N , indem man das Funktional $E[\psi_\alpha]$ minimiert für Testvektoren, die jetzt orthogonal auf die bekannten Energieeigenzuständen $\{|\phi_0\rangle, \dots, |\phi_{N-1}\rangle\}$ gewählt werden.

Bemerkung: Ein ähnliches Variationsverfahren zur Bestimmung einer approximierten Wellenfunktion eines Mehrteilchensystems wird in der Hartree^(am)–Fock^(an)-Methode implementiert.

^(am)D. HARTREE, 1897–1958 ^(an)V. A. FOCK, 1898–1974