

Näherungsmethoden in der QM

Motivation:

- nur wenige Probleme in QM exakt lösbar (z.B. harmonischer Oszillator, Coulomb-Problem, Kastenpotentiale); solche Probleme gut für Studium der Grundlagen → breiter Raum in Vorlesungen
- in meisten praktischen Anwendungen der QM trifft man auf nicht exakt lösbare Probleme

→ Man benötigt gute Näherungsverfahren!
 (wie in fast allen Gebieten der Physik)
 Eines der wichtigsten Näherungsverfahren der QM ist Störungstheorie

1) Stationäre Störungstheorie

Störungstheorie ist geeignet für Probleme, die einem exakt lösbaren Problem in gewisser Weise ähnlich sind,
 (zur Bedeutung von "ähnlich" siehe unten).

→ exakt lösbar Probleme also nicht unwichtig

Im Gegenteil: exakt lösbar Probleme gewinnen noch an Bedeutung!
(ohne sie keine Störungstheorie möglich.)

Wir betrachten also Probleme mit Hamiltonoperator

$$H = H_0 + W,$$

wo H_0 Hamiltonop. für exakt lösbares Problem, d.h. sowohl Energieeigenwerte als auch zugehörige Eigenfunktionen explizit bekannt.

W beschreibt Störung.

Damit Verfahren sinnvoll, muß W in gewissem Sinn "klein" sein gegen H_0 .
(Beachte aber: W, H_0 sind Operatoren.)

Wir werden sehen:

Matrixelemente von W müssen (viel) kleiner sein als Differenzen der Eigenwerte von H_0 .

In stationärer Störungstheorie betrachten wir Probleme bei denen W und H_0 nicht explizit zeitabhängig sind.

(Gegenteiliger Fall: \rightarrow zeitabhängige Störungstheorie, siehe später.)

Wir nehmen weiter an, daß H_0 ein diskretes Spektrum hat (sicher der Fall für gebundene Systeme).

Es ist nützlich, die Störung "an- und abzuschalten". Wir führen dazu einen Parameter λ ein ($0 \leq \lambda \leq 1$),

$$H = H_0 + \lambda W$$

Für kleine Störung wollen wir Eigenwerte und Eigenfunktionen von H in eine Potenzreihe entwickeln. W selbst ist aber Operator und daher kein "kleiner Parameter". \rightarrow benutze stattdessen λ .

Wir haben

$\lambda = 0 \rightarrow$ ungestörter Hamiltonop. H_0

$\lambda = 1 \rightarrow$ gestörter — " —

Wie wir sehen werden, müssen wir unterscheiden, ob das Spektrum von H_0 Entartung aufweist oder nicht. Wir behandeln zunächst den Fall, daß keine Entartung vorliegt.

1. Störungstheorie ohne Entartung

Wir nehmen an, daß Eigenwerte von H_0 nicht entartet sind. Genauer reicht es aus anzunehmen, daß dasjenige Energieniveau nicht entartet ist, dessen Verschiebung wir berechnen wollen.

Ausgangslage:

H_0 habe normierte Eigenzustände $|\varphi_k\rangle$ mit diskreten, nicht entarteten Eigenwerten ϵ_k

$$H_0 |\varphi_k\rangle = \epsilon_k |\varphi_k\rangle,$$

die alle bekannt seien.

(Die $|\varphi_k\rangle$ sind damit automatisch orthogonal. Warum?)

Die Eigenzustände des vollen Hamiltonop. H seien $|\psi_n\rangle$, die zugehörigen Eigenwerte E_n .

$$H|\psi_n\rangle = (H_0 + \lambda W)|\psi_n\rangle = E_n|\psi_n\rangle,$$

mit $\lambda \in [0, 1]$.

W sei selbstadjungiert.

Offenbar hängt einiges von λ ab.
Genauer also

$$H(\lambda)|\psi_n(\lambda)\rangle = (H_0 + \lambda W)|\psi_n(\lambda)\rangle = E_n(\lambda)|\psi_n(\lambda)\rangle.$$

Im folgenden werden wir aber λ unterdrücken und obige einfache Notation verwenden.

Für $\lambda = 0$ wird H zu H_0 , daher

$$|\psi_n\rangle = |\varphi_n\rangle \quad \text{für } \lambda = 0.$$

Ungestörte Eigenzustände $|\varphi_k\rangle$ bilden vollständiges System, in dem wir die $|\psi_n\rangle$ entwickeln:

$$|\psi_n\rangle = \sum_k |\varphi_k\rangle \underbrace{\langle \varphi_k | \psi_n \rangle}_{= c_{kn}} = \sum_k c_{kn} |\varphi_k\rangle$$

Wir nehmen jetzt weiter an, daß die $E_n(\lambda)$ und die $c_{kn}(\lambda)$ analytisch von λ abhängen, also in Potenzreihen in λ entwickelt werden können:

$$E_n = \sum_{\mu=0}^{\infty} \lambda^{\mu} E_n^{(\mu)} = E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \dots$$

$$c_{kn} = \sum_{\mu=0}^{\infty} \lambda^{\mu} c_{kn}^{(\mu)} = c_{kn}^{(0)} + \lambda c_{kn}^{(1)} + \lambda^2 c_{kn}^{(2)} + \dots$$

Für $\lambda=0$ ist $|\psi_n\rangle = |\varphi_n\rangle$, also

$$\boxed{E_n^{(0)} = E_n} \quad (1)$$

Weiter für die Entwicklung von $|\psi_n\rangle$

$$\begin{aligned} |\psi_n\rangle &= \sum_k c_{kn} |\varphi_k\rangle \\ &= \sum_k \sum_{\mu} \lambda^{\mu} c_{kn}^{(\mu)} |\varphi_k\rangle = \sum_{\mu} \lambda^{\mu} \sum_k c_{kn}^{(\mu)} |\varphi_k\rangle \end{aligned}$$

Wir setzen dann in Eigenwertgl. für H

$$(H_0 + \lambda W) |\psi_n\rangle = E_n |\psi_n\rangle$$

die Potenzreihen ein;

$$(H_0 + \lambda W) \left(\sum_{\mu} \lambda^{\mu} \sum_k c_{kn}^{(\mu)} |\varphi_k\rangle \right) = \left(\sum_{\mu} \lambda^{\mu} E_n^{(\mu)} \right) \left(\sum_{\nu} \lambda^{\nu} \sum_k c_{kn}^{(\nu)} |\varphi_k\rangle \right) \quad (2)$$

und führen Koeffizientenvergleich durch.

Für linke Seite von (2) erhalten wir

$$\begin{aligned}
 & (H_0 + \lambda W) \sum_{\mu} \lambda^{\mu} \sum_k c_{kn}^{(\mu)} |\varphi_k\rangle = \\
 & = \sum_{\mu} \lambda^{\mu} \sum_k c_{kn}^{(\mu)} H_0 |\varphi_k\rangle + \sum_{\mu} \lambda^{\mu+1} \sum_k c_{kn}^{(\mu)} W |\varphi_k\rangle \\
 & = \sum_k c_{kn}^{(0)} \varepsilon_k |\varphi_k\rangle \\
 & \quad + \lambda \left(\sum_k c_{kn}^{(1)} \varepsilon_k |\varphi_k\rangle + \sum_k c_{kn}^{(0)} W |\varphi_k\rangle \right) \\
 & \quad + \lambda^2 \left(\sum_k c_{kn}^{(2)} \varepsilon_k |\varphi_k\rangle + \sum_k c_{kn}^{(1)} W |\varphi_k\rangle \right),
 \end{aligned}$$

die rechte Seite gibt

$$\begin{aligned}
 E_n |\varphi_n\rangle & = (E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \dots) \times \\
 & \quad \times \left(\sum_k c_{kn}^{(0)} |\varphi_k\rangle + \lambda \sum_k c_{kn}^{(1)} |\varphi_k\rangle + \lambda^2 \sum_k c_{kn}^{(2)} |\varphi_k\rangle + \dots \right) \\
 & = E_n^{(0)} \sum_k c_{kn}^{(0)} |\varphi_k\rangle \\
 & \quad + \lambda \left(E_n^{(0)} \sum_k c_{kn}^{(1)} |\varphi_k\rangle + E_n^{(1)} \sum_k c_{kn}^{(0)} |\varphi_k\rangle \right) \\
 & \quad + \lambda^2 \left(E_n^{(0)} \sum_k c_{kn}^{(2)} |\varphi_k\rangle + E_n^{(1)} \sum_k c_{kn}^{(1)} |\varphi_k\rangle \right. \\
 & \quad \quad \left. + E_n^{(2)} \sum_k c_{kn}^{(0)} |\varphi_k\rangle \right) \\
 & \quad + \dots
 \end{aligned}$$

Für die Koeffizienten von λ^0 also

$$\sum_k c_{kn}^{(0)} \varepsilon_k |\varphi_k\rangle = E_n^{(0)} \sum_k c_{kn}^{(0)} |\varphi_k\rangle = \sum_k c_{kn}^{(0)} \varepsilon_n |\varphi_k\rangle$$

wobei (1) verwendet wurde. Hieraus

$$\sum_k c_{kn}^{(0)} (\varepsilon_k - \varepsilon_n) |\varphi_k\rangle = 0$$

Von links $\langle \varphi_m |$ anwenden:

$$\sum_k c_{kn}^{(0)} (\varepsilon_k - \varepsilon_n) \langle \varphi_m | \varphi_k \rangle = 0$$

$$\rightarrow c_{mn}^{(0)} (\varepsilon_m - \varepsilon_n) = 0$$

Ausdruck in Klammern ist ungleich Null für $m \neq n$, also

$$c_{mn}^{(0)} = 0 \quad \text{für } m \neq n$$

Aber für $\lambda=0$ offenbar $c_{nn} = c_{nn}^{(0)}$,

$$c_{nn}^{(0)} = c_{nn}(\lambda=0) = 1$$

Also

$$\boxed{c_{mn}^{(0)} = \delta_{mn}} \quad (3)$$

Für die Terme mit λ^1 ergibt Koeff.-Vergleich

$$E_n^{(0)} \sum_k c_{kn}^{(1)} |\varphi_k\rangle + E_n^{(1)} \sum_k c_{kn}^{(0)} |\varphi_k\rangle =$$

$$= \sum_k c_{kn}^{(1)} \varepsilon_k |\varphi_k\rangle + \sum_k c_{kn}^{(0)} W |\varphi_k\rangle$$

Mit (1) und (3):

$$E_n \sum_k c_{kn}^{(1)} |\varphi_k\rangle + E_n^{(1)} |\varphi_n\rangle = \sum_k c_{kn}^{(1)} E_k |\varphi_k\rangle + W |\varphi_n\rangle$$

Anwenden von $\langle \varphi_n |$ ergibt

$$E_n c_{nn}^{(1)} + E_n^{(1)} = c_{nn}^{(1)} E_n + \langle \varphi_n | W | \varphi_n \rangle$$

$$\rightarrow \boxed{E_n^{(1)} = \langle \varphi_n | W | \varphi_n \rangle} \quad (4)$$

Wendet man andererseits $\langle \varphi_m |$ mit $m \neq n$ an, so

$$E_n c_{mn}^{(1)} = c_{mn}^{(1)} E_m + \langle \varphi_m | W | \varphi_n \rangle$$

$$\rightarrow \boxed{c_{mn}^{(1)} = \frac{\langle \varphi_m | W | \varphi_n \rangle}{E_n - E_m} \quad \text{für } m \neq n} \quad (5)$$

Nebenbemerkung:

Die $c_{mn}^{(s)}$ sind durch Gl. (2) für $s \geq 1$ nicht bestimmt, und wir können sie gleich Null setzen. Dies wird aber im Weiteren nicht verwendet.

Koeffizientenvergleich für Terme $\sim \lambda^2$ gibt

$$\begin{aligned} E_n^{(0)} \sum_k c_{kn}^{(2)} |\varphi_k\rangle + E_n^{(1)} \sum_k c_{kn}^{(1)} |\varphi_k\rangle + E_n^{(2)} \sum_k c_{kn}^{(0)} |\varphi_k\rangle = \\ = \sum_k c_{kn}^{(2)} E_k |\varphi_k\rangle + \sum_k c_{kn}^{(1)} W |\varphi_k\rangle \end{aligned}$$

Wir benutzen (1) und wenden $\langle \varphi_n |$ an:

$$E_n c_{nn}^{(2)} + E_n^{(1)} c_{nn}^{(1)} + E_n^{(2)} = c_{nn}^{(2)} E_n + \sum_k c_{kn}^{(1)} \langle \varphi_n | W \varphi_k \rangle$$

Mit (4) also

$$c_{nn}^{(1)} \langle \varphi_n | W \varphi_n \rangle + E_n^{(2)} = \sum_{k \neq n} c_{kn}^{(1)} \langle \varphi_n | W \varphi_k \rangle + c_{nn}^{(1)} \langle \varphi_n | W \varphi_n \rangle$$

$$\rightarrow E_n^{(2)} = \sum_{k \neq n} c_{kn}^{(1)} \langle \varphi_n | W \varphi_k \rangle$$

wobei nach (5)

$$c_{kn}^{(1)} = \frac{\langle \varphi_k | W \varphi_n \rangle}{E_n - E_k} = \frac{\langle \varphi_n | W \varphi_k \rangle^*}{E_n - E_k}$$

Also

$$\boxed{E_n^{(2)} = \sum_{k \neq n} \frac{|\langle \varphi_n | W \varphi_k \rangle|^2}{E_n - E_k}} \quad (6)$$

Bis hierher bestimmt:

- ersten 3 Terme in Potenzreihe für exakte Energieeigenwerte E_n
- ersten beiden Terme in Potenzreihe für exakte Eigenzustände $|\varphi_n\rangle$ von H .

Nach selbem Prinzip lassen sich iterativ auch die höheren Terme bestimmen.

[Für praktische Anwendungen ist Störungstheorie aber gerade dann nützlich, wenn schon wenige Terme eine gute Näherung darstellen - was leider dem Problem ohne Rechnung selten anzusehen ist.]

Was lernen wir aus obigen Formeln?

* Formel für Energieverschiebung in 1. Ordnung

$$E_n^{(1)} = \langle \psi_n | W | \psi_n \rangle$$

ist sehr wichtig. In Worten besagt sie:

Die Energieverschiebung eines gegebenen Zustands in erster Näherung ist gerade der Erwartungswert der Störung in diesem Zustand.

- * Wenn es sich bei der Störung um ein Potential handelt, $W = W(\vec{x})$, so hat die Energieverschiebung in erster Ordnung dasselbe Vorzeichen wie die Störung.

Es ist dann

$$E_n^{(1)} = \int d^3x \varphi_n^*(\vec{x}) W(\vec{x}) \varphi_n(\vec{x})$$

→ große Energieverschiebung nur dann, wenn Störung und Wahrscheinlichkeitsdichte am selben Ort groß sind.

- * Aus (6) sieht man:

Für Konvergenz der Störungsreihe müssen auch die Nichtdiagonalelemente von W (viel) kleiner sein als die Energie differenzen im Nenner.

- * Ist $|\varphi_n\rangle$ der Grundzustand,

so ist Nenner in $E_n^{(2)}$ immer negativ, siehe (6), und damit $E_n^{(2)}$ selber:

Der Beitrag der zweiten Ordnung zur Energieverschiebung des Grundzustands ist immer negativ.

* Wenn die Matrixelemente von W etwa gleiche Größe haben (in der Praxis wird man das eher vermuten als wissen), so wirken sich die näher liegenden Niveaus stärker in Energieverschiebung zweiter Ordnung aus, siehe Energiewerter in (6).

→ Um $E_n^{(2)}$ abzuschätzen, wird man zunächst die Beiträge der naheliegenden Niveaus betrachten.

* Aus (6) läßt sich ablesen:

Falls ein Niveau k stark zur Energieverschiebung $E_n^{(2)}$ in 2. Ordnung beiträgt (d.h. es liegt nahe am Niveau n oder $\langle \varphi_n | W | \varphi_k \rangle$ ist groß),

und liegt das Niveau k oberhalb des Niveaus n — es ist also $E_k > E_n$ —
 So wird das Niveau n nach unten verschoben.

Liegt dagegen das Niveau k unterhalb
des Niveaus n - $\epsilon_k < \epsilon_n$ - ,

so wird Niveau n nach oben verschoben.

Das bezeichnet man als gegenseitige
Abstoßung der Niveaus in 2. Ordnung
Störungstheorie.

* Die in Ausdrücken für $\epsilon_{nn}^{(1)}$ und $\epsilon_n^{(2)}$
auftretenden Energiewerte sind von
Null verschieden, da nach Annahme
das Niveau n nicht entartet, für
das wir korrekter berechnen.

Dies bleibt der Fall, auch wenn
dies der anderen Niveaus k entartet ist.

Beachte auch, daß in Störungstheorie

▽ obelthene Näherungen für exakte
○ Eigenzustände $|\psi_n\rangle$ im allgemeinen
nicht automatisch normiert sind!

2. Störungstheorie mit Entartung

Für entartete Eigenwerte von H_0 kann die Energieverschiebung nicht mit obiger Methode berechnet werden: in diesem Fall können die Energieneuner Null werden.

Entartung tritt aber häufig auf, meist aufgrund einer zusätzlichen Symmetrie, die dann durch die Störung W ganz oder teilweise aufgehoben werden kann.

Hier wollen wir den Fall mit Entartung nur bis zur 1. Ordnung Störungstheorie behandeln. Prinzipiell kann man aber beliebig hohe Ordnungen berechnen.

Statt eines Eigenzustands $|\varphi_n\rangle$ von H_0 mit Eigenwert E_n haben wir jetzt mehrere Eigenzustände mit dem selben Eigenwert E_n .

Bei g_n -facher Entartung also g_n linear unabhängige solche Zustände - bezeichne diese mit

$$|\varphi_n^i\rangle \quad \text{mit} \quad i \in \{1, \dots, g_n\}.$$

Dann sind auch alle Linearkombinationen dieser $|\varphi_n^i\rangle$ Eigenzustände von H_0 .

Zentrale Annahme der Störungstheorie war, daß die Eigenzustände von H analytisch aus denen von H_0 hervorgehen.
(\rightarrow Entwicklung in Potenzreihe, s.o.)

Entartung kann aber durch Störung ganz oder teilweise aufgehoben werden.

\rightarrow nicht jeder Eigenzustand von H_0 kann analytisch mit einem Eigenzustand von H zusammenhängen.

\rightarrow Wir müssen solche Linearkombinationen der $|\varphi_n^i\rangle$ finden, aus denen exakte Eigenzustände bei Einschalten der Störung hervorgehen.

Umgekehrt betrachtet: Finde diejenigen Linearkombinationen der $|\varphi_n^i\rangle$, die sich aus Eigenzuständen von H im Grenzwert $\lambda \rightarrow 0$ ergeben! Das sind gerade solche, in denen die Störung diagonal ist.

Also: Diagonalisiere die Störung im Entartungsraum!

Wähle Eigenzustände von H_0 orthogonal, insbesondere solche, die zu entarteten Eigenwert gehören. Also

$$\langle \varphi_m^j | \varphi_n^i \rangle = \delta_{mn} \delta_{ij} \quad i, j \in \{1, \dots, g_n\}.$$

(Es können auch mehrere Niveaus entartet sein.)

Wir erwarten natürlich mehrere entsprechende Eigenzustände von H ,

$$|\varphi_n^i\rangle \quad \text{mit} \quad i \in \{1, \dots, g_n\}.$$

Vorgehen ist zunächst ähnlich wie im nicht-entarteten Fall. Ersetze aber in Ansatz für exakte Eigenzustände von H die $|\varphi_n\rangle$ durch Linearkombination der $|\varphi_n^i\rangle$:

$$|\varphi_n\rangle \rightarrow \sum_i \alpha_i |\varphi_n^i\rangle,$$

wo die α_i geeignet gefunden werden müssen.

Wie im nicht-entarteten Fall

$$E_n^{(0)} = \varepsilon_n,$$

folgt auch hier aus Analytizität in λ .

Im nicht-entarteten Fall hatten wir

$$\varepsilon_n \sum_k c_{kn}^{(1)} |\varphi_k\rangle + E_n^{(1)} |\varphi_n\rangle = \sum_k c_{kn}^{(1)} \varepsilon_k |\varphi_k\rangle + W |\varphi_n\rangle.$$

Dies wird mit $|\varphi_n\rangle \rightarrow \sum_i \alpha_i |\varphi_n^i\rangle$ zu

$$\begin{aligned} \varepsilon_n \sum_k c_{kn}^{(1)} \sum_{i_k=1}^{g_k} \alpha_{i_k} |\varphi_k^{i_k}\rangle + E_n^{(1)} \sum_{i=1}^{g_n} \alpha_i |\varphi_n^i\rangle &= \\ = \sum_k c_{kn}^{(1)} \varepsilon_k \sum_{i_k=1}^{g_k} \alpha_{i_k} |\varphi_k^{i_k}\rangle + W \sum_{i=1}^{g_n} \alpha_i |\varphi_n^i\rangle \end{aligned}$$

Durch Projektion mittels $\langle \varphi_n^j |$:

$$\sum_i \alpha_i \langle \varphi_n^j | W \varphi_n^i \rangle = E_n^{(1)} \alpha_j \quad (7)$$

(Beachte, daß auch hier die Terme mit $c_{kn}^{(1)}$ herausfallen.)

Diese Projektion für jedes $j \in \{1, \dots, g_n\}$ möglich. \rightarrow (7) ist System von g_n Gleichungen. Benauer:

(7) ist endlich-dimensionales (g_n -dim.)

Eigenwertproblem für die Energieverschiebungen $E_n^{(1)}$ in 1. Ordnung.

Linke Seite von (7) ist gegeben durch Koeffizientenmatrix $W_{ji} = \langle \varphi_n^j | W \varphi_n^i \rangle$, deren Einträge die Matrixelemente der Störung W im Entartungsraum sind.

Die Lösungen, d.h. die Eigenwerte $E_n^{(1)}$ und Eigenvektoren $\vec{\alpha} = (\alpha_1, \dots, \alpha_{g_n})$, findet man durch Diagonalisieren der Koeffizientenmatrix.

Das hatten wir gerade erwartet:

Um die Energieverschiebung in 1. Ordnung Störungstheorie zu finden, muß man die Störung im Entartungsraum diagonalisieren.

Als einfaches Beispiel: bei 2-facher Entartung ergibt (7) mit Notation

$$W_{ji} = \langle \varphi_n^j | W \varphi_n^i \rangle$$

$$W_{11} \alpha_1 + W_{12} \alpha_2 = E_n^{(1)} \alpha_1$$

$$W_{21} \alpha_1 + W_{22} \alpha_2 = E_n^{(1)} \alpha_2$$

Woraus sich zwei (i.a. verschiedene) Eigenwerte $E_n^{(1)}$ ergeben.

Die α_i können allgemein so normiert werden, daß

$$\sum_i |\alpha_i|^2 = 1$$

Wir können auch die Eigenzustände zu H in 0. Ordnung bestimmen. Statt der c_{kn} (ohne Entartung) finden wir

$$c_{kn}^{i(0)} = \delta_{kn} \alpha_i \quad i \in \{1, \dots, g_n\},$$

und wir müssen in Entwicklung der Eigenzustände von H nach denen von H_0 natürlich jetzt alle entarteten Zustände berücksichtigen:

$$|\psi_n\rangle = \sum_k \sum_{i_k}^{g_k} c_{kn}^{i_k} |\varphi_{i_k}^k\rangle$$

Beispiele zur Störungstheorie mit Entartung:
(siehe Übungen)

* Zeeman - Effekt f. Teilchen ohne Spin

→ Entartung wird durch Störung vollständig aufgehoben.

Störung ist aber bereits diagonal im Entartungsraum in der üblichen Basis φ_{nlm} .

* Alkali - Atome

→ Störung wieder bereits diagonal im Entartungsraum

* linearer Stark - Effekt

→ Entartung wird teilweise aufgehoben.

3. Ritzsches Variationsverfahren

(siehe auch Übungen)

Anwendung der Störungstheorie ist nur möglich bei Problemen, die einem exakt löslichen Problem ähnlich sind.

→ in vielen praktischen Anwendungen nicht der Fall.

Ritzsches Variationsverfahren ist z. B. Näherungsverfahren, das auch in solchen Fällen hilft.

In seiner einfachsten Form wird das Verfahren angewandt, um die Grundzustandsenergie eines gebundenen

Zustands abzuschätzen. (Mit größtem technischen Aufwand kann es auch auf angeregte Zustände angewandt werden.)

Wir betrachten z. B. Problem mit dem Hamiltonoperator H . Wir nehmen (der Einfachheit halber) an, daß H ein diskretes Spektrum hat,

$$H |\phi_n\rangle = E_n |\phi_n\rangle \quad (n \in \mathbb{N}),$$

wobei die $|\phi_n\rangle$ orthonormierte Eigenzustände sind. E_0 ist die Energie des Grundzustands, die wir abschätzen wollen.

Sei weiter $|\psi\rangle$ ein beliebiger (nicht notwendig normierter) Zustand im Hilbertraum \mathcal{H} . Dann gilt (siehe Übung)

$$E[\psi] = \frac{\langle \psi | H | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} \geq E_0 \quad (8)$$

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

Beachte, daß die exakten Eigenwerte und Eigenzustände von H hier nicht auftreten. Es ist für die Abschätzung nicht notwendig, diese zu kennen.

Obige Ungleichung liefert für jeden beliebigen Zustand $|\psi\rangle$ eine obere Schranke für die Grundzustandsenergie.

Meistens arbeitet man im Ortsraum und bezeichnet dann $f(\vec{x})$ als Testfunktion.

Die Abschätzung hängt von der jeweiligen Testfunktion ab und wird umso besser, je ähnlicher die Testfunktion der exakten Wellenfunktion des Grundzustands ist.

Für optimale Abschätzung wählt man in der Praxis eine Schar von Testfunktionen mit einem oder mehreren Parametern.

Man variiert dann diese Parameter, um die linke Seite von (8) zu minimieren. (Daher stammt der Name des Verfahrens.)