III.4 Numerisches Standardverfahren zur Lösung der zeitunabhängigen Schrödinger-Gleichung

Für ein beliebiges Potential $\hat{V} = V(x)$ lässt sich die (zeitunabhängige) Schrödinger-Gleichung

$$\hat{H}\psi(x) = E\psi(x) \tag{1}$$

im allgemeinen nicht mehr analytisch lösen. Man kann aber jederzeit Energieeigenwerte und -funktionen mit praktisch beliebiger Genauigkeit mit Hilfe eines numerischen Standardverfahrens berechnen. Dabei werden die Wellenfunktionen nach geeigneten Basisfunktionen (z.B. Oszillatorfunktionen) entwickelt,

$$\psi(x) = \sum_{s=0}^{M} c_s \phi_s(x) \tag{2}$$

wobei die Entwicklungskoeffizienten c_s sind die zu bestimmenden Größen sind. Hier bezeichnen $\phi_s(x),\ s = 0, 1, \ldots,$ orthonormierte Basisfunktionen. Die Näherung besteht darin, dass die Entwicklung in Gl. (2) nach einer endlichen Zahl M von Basisfunktionen abgebrochen wird.

Mit dem Ansatz von Gl. (2) geht man in die Schrödinger-Gleichung (1) ein. Unter Beachtung der Linearität von $\hat{H}$ ergibt sich:

$$\sum_{s=0}^{M} c_s \hat{H}\phi_r(x) = E \sum_{s=0}^{M} c_s \phi_s(x) \tag{3}$$

Diese Gleichung wird (links und rechts) skalar mit $\phi_r(x)$, $r = 1, \ldots, M$, multipliziert. Unter Beachtung der Orthonormalität der Basisfunktionen ergeben sich die folgenden M algebraischen Eigenwert-Gleichungen

$$\sum_{s=0}^{M} H_{rs} c_s = E\, c_r,\ \ r = 1, \ldots, M \tag{4}$$

wobei

$$H_{rs} = (\phi_r, \hat{H}\,\phi_s) = \int \phi_r(x)^* \hat{H}\phi_s(x) dx \tag{5}$$

Matrixelemente (Integrale) des Hamiltonoperators bezüglich der Basisfunktionen $\phi_s(x)$ bezeichnen. Diese Integrale kann man sich, wenn möglich, analytisch, in jedem Fall aber durch numerische Integration beschaffen. Im folgenden soll $\boldsymbol{H}$ die $M \times M-$Matrix dieser Integrale bezeichnen. Die Eigenwertgleichungen (4) lassen sich in Matrixschreibweise formulieren:

$$\boldsymbol{H}\underline{c} = E\underline{c} \tag{6}$$

wobei $\underline{c}$ den Spaltenvektor der Entwicklungskoeffizienten bezeichnet. Das algebraische Eigenwertproblem (6) für die (hermitische) Matrix $\boldsymbol{H}$ lässt sich mit Standardmethoden numerisch lösen. Die M Eigenwerte $\tilde{E}_0, \ldots, \tilde{E}_M$ sind Näherungen für die entsprechenden exakten Eigenwerte von H. Die zugehörigen Eigenvektoren

$\underline{c}_1, \ldots, \underline{c}_M$ liefern mit den Entwicklungen nach Gl. (2) die genäherten Eigenfunktionen $\tilde{\psi}_s(x)$.

Die algebraischen Eigenwertgleichungen (6) ergeben sich alternativ durch Anwendung des Variationsprinzips für den Erwartungswert der Energie

$$E[c_1, \ldots, c_M] = (\psi, \hat{H}\,\psi) = \underline{c}^\dagger \boldsymbol{H} \underline{c} \tag{7}$$

wobei für ψ der Ansatz (2) verwendet wird. Bei der Variation nach den Koeffizienten ist als Nebenbedingung die Normierung von ψ, d.h. $\underline{c}^\dagger \underline{c} = 1$, zu berücksichtigen.