

## 12. Woche. Zeitunabhängige Störungstheorie

Oft ist der Hamiltonian eines Systems als eine Summe

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{W}$$

darstellbar, wobei der Hamiltonian  $\hat{H}_0$  in gewissem Sinne "einfach" ist, so dass sein Spektrum und seine Eigenfunktionen bekannt sind. In vielen solchen Fällen kann man das Spektrum und die EF des Gesamthamiltonians  $\hat{H}$  näherungsweise mit Hilfe der Störungstheorie bestimmen. Hierbei bezeichnen wir das System, das durch den Hamiltonian  $\hat{H}_0$  beschrieben wird, als "ungestörtes System", und  $\hat{W}$  als "Störung".

Die Störung wird mit Hilfe eines formalen reellen Parameters  $\lambda$  (*Koppelkonstante*) eingeschaltet:

$$\hat{W} \rightarrow \lambda \hat{H}_1,$$

$0 \leq \lambda \leq 1$ . Es wird angenommen dass für  $\lambda \rightarrow 0$  die Eigenwerte  $E_n$  und die Eigenfunktionen  $|E_n\rangle$  des Systems in die entsprechenden Eigenwerte  $E_n^{(0)}$  und Eigenfunktionen  $|E_n^{(0)}\rangle$  des ungestörten Problems übergehen. Der formale Trick besteht darin, die Entwicklungen nach Potenzen von  $\lambda$  zu betrachten, und dann  $\lambda = 1$  zu setzen. Das Spektrum des  $\hat{H}_0$  wird als diskret angenommen (oder durch einföhrung der periodischen Randbedingungen zu einem diskreten Spektrum "gemacht").

### 12.1 Nichtentartetes Spektrum

Wir nehmen zunächst an, dass in dem Spektrum des ungestörten Problems

$$\hat{H}_0 |E_n^{(0)}\rangle = E_n^{(0)} |E_n^{(0)}\rangle.$$

keine Entartung auftritt. Das Spektrum und die EF des gestörten Problems werden in der folgenden Form gesucht:

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

(Störungsreihen). Es gibt viele verschiedene Zugänge zur Bestimmung solcher Störungsreihen.

**Direkter Zugang** Der direkte Weg hier ist die Zustände in der Energie-  
darstellung des ungestörten Systems zu beschreiben:

$$|E_n\rangle = \sum_m a_{nm} |E_m^{(0)}\rangle. \quad (2)$$

Betrachten wir die Gleichung

$$\left(\hat{H}_0 + \lambda\hat{H}_1\right) |E_n\rangle = E_n |E_n\rangle,$$

und setzen wir die Entwicklung, Gl.(2), ein:

$$\sum_m a_{nm} \left(\hat{H}_0 + \lambda\hat{H}_1\right) |E_m^{(0)}\rangle = E_n \sum_k a_{nk} |E_k^{(0)}\rangle.$$

Da  $\hat{H}_0 |E_m^{(0)}\rangle = E_m^{(0)} |E_m^{(0)}\rangle$  bekommen wir

$$\sum_m a_{nm} E_m^{(0)} |E_m^{(0)}\rangle + \sum_m a_{nm} \lambda \hat{H}_1 |E_m^{(0)}\rangle = E_n \sum_k a_{nk} |E_k^{(0)}\rangle.$$

Um das entsprechende Gleichungssystem explizit zu bekommen bilden wir  
ein Skalarprodukt mit  $|E_l^{(0)}\rangle$ :

$$\sum_m a_{nm} E_m^{(0)} \langle E_l^{(0)} | E_m^{(0)} \rangle + \sum_m a_{nm} \lambda \langle E_l^{(0)} | \hat{H}_1 | E_m^{(0)} \rangle = E_n \sum_k a_{nk} \langle E_l^{(0)} | E_k^{(0)} \rangle,$$

oder

$$a_{nl} E_l^{(0)} + \sum_m a_{nm} \lambda \langle E_l^{(0)} | \hat{H}_1 | E_m^{(0)} \rangle = E_n a_{nl},$$

da  $\langle E_l^{(0)} | E_k^{(0)} \rangle = \delta_{lk}$  ist. Das ergibt ein Gleichungssystem für die Entwick-  
lungskoeffizienten:

$$\left(E_n - E_l^{(0)}\right) a_{nl} = \lambda \sum_m a_{nm} W_{nm}$$

wobei  $W_{nm} = \langle E_n^{(0)} | \hat{H}_1 | E_m^{(0)} \rangle$  die Matrizelementen der Störung sind.

Die Entwicklung, Gl.(1) entspricht dann

$$a_{nm} = \delta_{nm} + \lambda a_{nm}^{(1)} + \lambda^2 a_{nm}^{(2)} + \dots$$

(mit  $a_{nm}^{(k)} = \langle E_m^{(0)} | E_n^{(k)} \rangle$ ). Setzen wir das in unser Gleichungssystem ein, so erhalten wir für  $l = n$

$$\begin{aligned} & (E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \dots - E_n^{(0)}) (1 + \lambda a_{nn}^{(1)} + \lambda^2 a_{nn}^{(2)} + \dots) \\ &= \lambda \sum_m W_{nm} (\delta_{nm} + \lambda a_{nm}^{(1)} + \lambda^2 a_{nm}^{(2)} + \dots). \end{aligned}$$

Der Vergleich der Glieder mit gleichen Potenzen von  $\lambda$  ergibt:

$$\boxed{E_n^{(1)} = W_{nn}}$$

$$\begin{aligned} E_n^{(2)} + E_n^{(1)} a_{nn}^{(1)} &= \sum_m W_{nm} a_{nm}^{(1)} \\ \dots &= \dots \end{aligned}$$

Da  $E_n^{(1)} = W_{nn}$ , bekommen wir aus der 2. Gleichung

$$E_n^{(2)} = \sum_{m \neq n} W_{nm} a_{nm}^{(1)},$$

die Werte von  $a_{nn}^{(1)}$  bleiben unbestimmt. Betrachten wir nun  $l \neq n$  so erhalten wir

$$\begin{aligned} a_{nl}^{(1)} (E_n^{(0)} - E_l^{(0)}) &= W_{nl}, \\ E_n^{(1)} a_{nl}^{(1)} + (E_n^{(0)} - E_l^{(0)}) a_{nl}^{(2)} &= \sum_m W_{lm} a_{nm}^{(1)} \\ \dots &= \dots \end{aligned}$$

Aus 1. Gleichung des 2. System bekommen wir in der 1. Näherung

$$a_{nm}^{(1)} = \frac{W_{nm}}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}},$$

so dass die Wellenfunktion in der 1. Näherung ist

$$|E_n\rangle \simeq |E_n^{(0)}\rangle + \lambda a_{nn}^{(1)} |E_n^{(0)}\rangle + \lambda \sum_{m \neq n} \frac{W_{nm}}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} |E_m^{(0)}\rangle.$$

Wir setzen voraus, dass die Wellenfunktionen in jeder Näherung normiert werden müssen. Der Wert  $a_{nn}^{(1)}$  ist dann aus der Normierungsbedingung zu finden:

$$1 = \langle E_n | E_n \rangle \simeq \langle E_n^{(0)} | E_n^{(0)} \rangle + \lambda^2 (a_{nn}^{(1)} + a_{nn}^{(1)*}) \langle E_n^{(0)} | E_n^{(0)} \rangle.$$

Daher gilt  $a_{nn}^{(1)} + a_{nn}^{(1)*} = 0$ :  $a_{nn}^{(1)}$  ist rein imaginär. Da die Wellenfunktion nur bis zu einem Phasenfaktor bestimmt wird, können wir  $a_{nn}^{(1)}$  als reell voraussetzen und gleich 0 annehmen. Daher

$$|E_n\rangle \simeq |E_n^{(0)}\rangle + \lambda |E_n^{(1)}\rangle = |E_n^{(0)}\rangle + \lambda \sum_{m \neq n} \frac{W_{nm}}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} |E_m^{(0)}\rangle.$$

**Bemerkung 1:** Daraus folgt, dass in der 1. Ordnung für die WF  $\langle E_n^{(0)} | E_n \rangle = 1$ , d.h.  $E_n^{(1)}$  ist orthogonal zu  $E_n^{(0)}$ .

Unter Benutzung der Werte von  $a_{lm}^{(1)}$  erhalten wir aus dem 1. Gleichungssystem

$$E_n^{(2)} = \sum_{m \neq n} \frac{W_{mn} W_{nm}}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \equiv \sum_{m \neq n} \frac{|W_{nm}|^2}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}}.$$

**Wichtig:** Die Korrektur 2. Ordnung zur Energie des Grundzustandes  $E_0^{(0)} < E_m^{(0)} \forall m$  ist stets negativ.

Insgesamt lautet die Energie in der 2. Ordnung der Störungstheorie unter Voraussetzung  $\lambda = 1$

$$E_n = E_n^{(0)} + \langle n | \hat{W} | n \rangle + \sum_{m \neq n} \frac{|\langle n | \hat{W} | m \rangle|^2}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} + \dots \quad (3)$$

Gleichermaßen bekommt man auch die höheren Näherungen. Wir werden später ein "automatisiertes" Schema dafür entwickeln. Damit die Resultate der Störungstheorie möglichst gut sind, soll die Störung  $\hat{H}_1$  möglichst "klein" sein (im Sinne seiner Matrizenelementen). Es ist sehr vorteilhaft, wenn die Energieabstände im ungestörten System möglichst groß sind. Am besten soll

$$|\langle n | \hat{W} | n \rangle| \ll E_n^{(0)} - E_m^{(0)}$$

gelten.

**Noch ein Zugang** Betrachten wir unsere Situation etwas allgemeiner. Die Schrödingergleichung

$$\left(\hat{H}_0 + \lambda\hat{H}_1\right) |\psi\rangle = E |\psi\rangle$$

in der Energiedarstellung des ungestörten Systems

$$|\psi\rangle = \sum_m a_m |E_m^{(0)}\rangle$$

reduziert sich zu einem System homogener algebraischer Gleichungen für die Koeffizienten  $a_m$ :

$$\sum_n (H_{mn} - E\delta_{mn}) a_n = 0 \quad (4)$$

mit

$$H_{mn} = \langle m | \hat{H}_0 + \lambda\hat{H}_1 | n \rangle = \begin{cases} E_n^{(0)} + \lambda W_{nn} & \text{für } m = n \\ \lambda W_{mn} & \end{cases} .$$

Das Gleichungssystem Gl.(4) hat eine Lösung falls

$$\det(H_{mn} - E\delta_{mn}) = 0$$

(die *Säkulardeterminante*). Die Wurzeln dieser Gleichung

$$\begin{vmatrix} E_1^{(0)} + \lambda W_{11} - E & \lambda W_{12} & \lambda W_{13} & \dots \\ \lambda W_{21} & E_2^{(0)} + \lambda W_{22} - E & \lambda W_{23} & \dots \\ \lambda W_{31} & \lambda W_{32} & E_3^{(0)} + \lambda W_{33} - E & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \end{vmatrix} = 0$$

ergeben das exakte Spektrum des Hamiltonians  $\hat{H}$ .

Die Determinante einer Matrix  $\{a_{ij}\}$  ist eine Summe über alle möglichen Produkte der Elemente aus verschiedenen Spalten

$$D = \sum_{i,j,k,\dots} \varepsilon_{ijk\dots} a_{1j} a_{2j} a_{3k} \dots$$

wobei  $\varepsilon_{ijk\dots} = 1$  für gerade Permutationen  $(i, j, k, \dots)$  von  $(1, 2, 3, \dots)$ ,  $\varepsilon_{ijk\dots} = -1$  für ungerade Permutationen und 0 falls die Indices sich wiederholen.

Das Suchen der Energie des Zustandes  $n$  bedeutet, unsere Energie  $E$  ist nahe an  $E_n^{(0)}$ . Da alle nichtdiagonalen Elementen unserer Determinante  $\lambda$  enthalten, ist die Ordnung der Störungstheorie gleich der Anzahl der in jedem

Produkt enthaltenen nichtdiagonalen Terme. Die 1. Ordnung entspricht den diagonalen Gliedern: in dieser Ordnung

$$D = (E_1^{(0)} + \lambda W_{11} - E)(E_2^{(0)} + \lambda W_{22} - E) \dots (E_n^{(0)} + \lambda W_{nn} - E) \dots = 0$$

so dass

$$E_n = E_n^{(0)} + \lambda W_{nn}.$$

In der 2. Ordnung sollen wir jetzt die nichtdiagonalen Elementen mitnehmen. Rechnen wir z.B. die Korrektur 2. Ordnung zu  $E_1$  aus. Dafür ist es genug nur die nichtdiagonalen Elemente in der 1. Zeile und 1 Spalte zu berücksichtigen:

$$\begin{vmatrix} E_1^{(0)} + \lambda W_{11} - E_1 & \lambda W_{12} & \lambda W_{13} & \dots \\ \lambda W_{21} & E_2^{(0)} + \lambda W_{22} - E_1 & 0 & 0 \\ \lambda W_{31} & 0 & E_3^{(0)} + \lambda W_{33} - E_1 & 0 \\ \dots & 0 & 0 & \dots \end{vmatrix} = 0.$$

Die Minorenentwicklung dieser Determinante über der 1. Spalte ergibt (mit  $D_2 = (E_2^{(0)} + \lambda W_{22} - E_1) \dots (E_n^{(0)} + \lambda W_{nn} - E_1)$ )

$$D = (E_1^{(0)} + \lambda W_{11} - E_1) D_2 - \sum_{n \neq 1} \lambda W_{n1} \lambda W_{1n} \frac{D_2}{E_n^{(0)} + \lambda W_{nn} - E_1}.$$

Aus der Bedingung  $D = 0$  bekommen wir (unter der Voraussetzung  $D_2 \neq 0$ , keine Entartung)

$$E_1 = E_1^{(0)} + \lambda W_{11} - \lambda^2 \sum_{n \neq 1} \frac{|W_{1n}|^2}{E_n^{(0)} + \lambda W_{nn} - E_1}.$$

Das ist die Gleichung für  $E_1$  (BRILLOUIN & WIGNER) die z.B. durch der Methode der sukzessiven Approximation gelöst werden kann. In der niedersten Ordnung (vernachlässigen  $\lambda W_{nn}$  im Nenner, Einsetzen  $E_1 \approx E_1^{(0)}$  im Nenner) bekommen wir unsere Gl.(3).

## 12.2 Entartung/Quasientartung

Betrachten wir zunächst eine einfache Situation mit zwei behachbarten Niveaus. Die Beiträge aller anderen Niveaus in der Störungsrechnung sind

klein, und können auf den bekannten Wegen bestimmt oder vollständig vernachlässigt werden. Wir bekommen dann die Situation für ein effektives *Zweiniveausystem* (2-dimensionaler Hilbertraum in der Energiedarstellung mit Zuständen  $|E_1\rangle$  und  $|E_2\rangle$ ). In diesem Fall

$$|\psi\rangle = a|E_1\rangle + b|E_2\rangle.$$

Die Säkular determinante lautet dann

$$\det \begin{pmatrix} H_{11} - E & H_{12} \\ H_{21} & H_{22} - E \end{pmatrix} = 0$$

und ergibt die Energiewerte

$$E_{\pm} = \frac{1}{2} \left[ H_{11} + H_{22} \pm \sqrt{(H_{11} - H_{22})^2 + 4|H_{12}|^2} \right].$$

Die gleiche Formel gilt auch für entartete Zustände:  $H_{11} = E_0 + \lambda W_{11}$ ,  $H_{12} = E_0 + \lambda W_{22}$ . Da die Matrixelemente der Störung normalerweise nicht verschwinden, wird die Entartung durch die Störung aufgehoben.

Betrachten wir den Grenzfall  $|H_{11} - H_{22}| \gg |H_{12}|$ . Entwicklung der Wurzel ergibt z.B. für  $E_+$

$$\begin{aligned} E_+ &= \frac{1}{2}(H_{11} + H_{22}) + \frac{1}{2}(H_{11} - H_{22}) \left( 1 + \frac{2|H_{12}|^2}{(H_{11} - H_{22})^2} \right) \\ &= H_{11} + \frac{|H_{12}|^2}{H_{11} - H_{22}}. \end{aligned}$$

Vernachlässigen wir in  $H_{nn}$  (mit  $n = 1, 2$ )  $\lambda W_{nn}$  im Vergleich mit  $E_0^{(1)}$  so erhalten wir unsere übliche Formel für die Störungsrechnung 2. Ordnung, wobei die Beiträge entfernter Niveaus vernachlässigt sind.

Nachdem  $E_{\pm}$  bekannt sind, kann man aus dem Gleichungssystem

$$\begin{pmatrix} H_{11} - E & H_{12} \\ H_{21} & H_{22} - E \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix} = 0$$

auch die Entwicklungskoeffizienten  $a$  und  $b$  finden (beachte Normierung!). Die gleichen Überlegungen gelten i.A. auch für die höheren Entartungsgrade. Man erhält die Säkularmatrizen höherer Ordnung.

**Beispiel: eine zweifach einartetes Niveau.** Betrachten wir ein zweifach entartetes Energieniveau, dessen Entartung in der 1. Ordnung der Störungstheorie nicht aufgehoben wird:  $E_1 = H_{11} = H_{22}$  und 2 dazugehörige Wellenfunktionen  $|1\rangle$  und  $|2\rangle$ . Alle anderen Zustände des Spektrums liegen energetisch weit entfernt. Die Wellenfunktionen der 2 "gestörten" Zustände  $|\psi_+\rangle = |+\rangle$  und  $|\psi_-\rangle = |-\rangle$  sind dann

$$|\psi_{1,2}\rangle = a_{\pm}|1\rangle + b_{\pm}|2\rangle.$$

Die Säkulargleichung für solche Systeme lautet

$$\begin{pmatrix} E_1 - E & W \\ W & E_1 - E \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix} = 0$$

mit  $W = H_{12}$  (als reell angenommen). Aus der Bedingung

$$\begin{aligned} 0 &= \det \begin{pmatrix} E_1 - E & W \\ W & E_1 - E \end{pmatrix} \\ &= (E_1 - E)^2 - W^2 = E^2 - 2EE_1 + (E^2 - W^2) \end{aligned}$$

erhalten wir

$$E_{\pm} = E_1 \pm W.$$

Die Koeffizienten  $a, b$  sind dann durch die Ls'gen des folgenden Gleichungssystems gegeben:

$$\begin{pmatrix} E_1 - E_1 \mp W & W \\ W & E_1 - E_1 \mp W \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \mp W & W \\ W & \mp W \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix} = 0.$$

Für die entsprechenden Werte bekommen wir entweder

$$-a + b = 0$$

oder

$$a + b = 0,$$

d.h.

$$a_+ = b_+$$

und

$$a_- = -b_-.$$



Die Wellenfunktionen müssen normiert sein, so dass

$$|a_{\pm}|^2 + |b_{\pm}|^2 = 1.$$

Da diese Koeffizienten stets reell gewählt werden können, bekommen wir

$$|+\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}|1\rangle + \frac{1}{\sqrt{2}}|2\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|1\rangle + |2\rangle)$$

und

$$|-\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|1\rangle - |2\rangle).$$

Die erste WF ist **symmetrisch** gegenüber des Austauschs der Teilchen, die zweite ist **antisymmetrisch**.

**Rechenbeispiel: 2  $\delta$ -Funktionen.** Wir können die theoretische Möglichkeit der "Einschaltung" der Wechselwirkung ausnutzen, um Störungstheorie auch in den Situationen anzuwenden, bei denen es am Anfang nicht klar ist was diese "Störung" eigentlich bedeutet.

Dies ist sehr einfach zu verstehen, wenn man die WF'nen z.B. für das Potential aus 2  $\delta$ -funktionen

$$U(x) = -q\delta(x + X) - q\delta(x - X)$$

betrachtet;  $q$  ist die Potentialstärke. Wenn die 2  $\delta$ -Mulden weit voneinander entfernt sind, können wir die 2 gleichwertigen Zustände unterscheiden: "Elektron in der linken Mulde" ( $|L\rangle$ ) und "Elektron in der rechten Mulde" ( $|R\rangle$ ). Da die Mulden weit voneinander entfernt sind, mischen sich die Zustände nicht. Das Elektron bleibt da, wo es von Anfang an (nach der Präparation des Systems) war. Die Zustände  $|L\rangle$  und  $|R\rangle$  mit WF

$$\psi_L(x) = \frac{1}{\sqrt{a_0}} \exp\left(-\frac{|x + X|}{a_0}\right)$$

und

$$\psi_R(x) = \frac{1}{\sqrt{a_0}} \exp\left(-\frac{|x - X|}{a_0}\right)$$

(mit  $a_0 = \sqrt{\frac{2m|E|}{\hbar^2}}$  der Lokalisationslänge des Zustands; die Energie beider Zustände  $E_0 = -\frac{mq^2}{2\hbar^2}$ ) sind zueinander orthogonal weil für  $X \rightarrow \infty$  gilt

$\int \psi_L(x)\psi_R(x)dx \rightarrow 0$ . Die Wechselwirkung zwischen den Zuständen wird eingeschaltet, wenn wir jetzt  $X$  verkleinern. Die nichtdiagonalen Elemente der Säkular determinante sind jetzt

$$\begin{aligned} H_{11} &= H_{22} = \langle L | \hat{H} | L \rangle = \langle R | \hat{H} | R \rangle \\ &= E_0 - q \int \psi_L(x)^2 \delta(x - X) dx \\ &= E_0 - q \int \psi_R(x)^2 \delta(x + X) dx \\ &= E_0 - \frac{q}{a_0} \exp(-2a_0 X) \end{aligned}$$

(die Entartung wird in der 1. Ordnung nicht aufgehoben) und

$$\begin{aligned} H_{12} &= \langle L | \hat{H} | R \rangle = -q \int \psi_L(x)\psi_R(x)\delta(x - X) dx \\ &= -\frac{q}{a_0} \exp(-a_0 X) \end{aligned}$$

(man hat auch  $|H_{12}| = |H_{21}| = W$ ). Man sieht dass bei größeren Abständen  $X$  die diagonale "Störung"  $H_{11} - E_0$  im Vergleich mit dem nichtdiagonalen Element vernachlässigt werden kann (das ist die spezielle Eigenschaft des stark lokalisierten  $\delta$ -Potentials). Die Energien der gestörten Zustände sind dann

$$E_+ = E_0 - \frac{q}{a_0} \exp(-2a_0 X) - \frac{q}{a_0} \exp(-a_0 X)$$

und

$$E_- = E_0 - \frac{q}{a_0} \exp(-2a_0 X) + \frac{q}{a_0} \exp(-a_0 X)$$

(vergleichen Sie das Resultat mit ihrer exakten Lösung aus einer Hausaufgabe!).