

Kapitel 7

Näherungsverfahren der Quantenmechanik

Die Zahl der exakt lösbaren Probleme der Quantenmechanik ist stark begrenzt. Auch numerische Lösungen sind nur für bestimmte Klassen von Problemen (mit der erforderlichen Genauigkeit) möglich. Mit wachsender Systemgröße (Teilchenzahl, Basisgröße) wächst der Aufwand exponentiell, wodurch sehr schnell die Grenze der Ressourcen erreicht ist. Es ist daher wichtig, nach alternativen Lösungsmöglichkeiten zu suchen, die das Arsenal der exakten Lösungen ergänzen. Ein geeignetes Konzept stellen dabei Näherungsverfahren dar, bei denen ein Teilproblem exakt gelöst wird und Korrekturen dazu dann approximativ gefunden werden. Die wichtigsten Verfahren dieser Art sind Variationsverfahren oder Störungstheorie, die heute breite Anwendung in vielen Gebieten der Physik finden und systematisch weiterentwickelt werden. Hier konzentrieren wir uns auf die Störungstheorie, von der es stationäre und zeitabhängige Varianten gibt, die im Folgenden separat entwickelt werden.

7.1 Stationäre Störungstheorie in der allgemeinen Formulierung

Die stationäre Schrödinger-Gleichung

$$\hat{H} |\psi\rangle = E |\psi\rangle, \quad (7.1)$$

ist nur für eine sehr begrenzte Anzahl von Operatoren $\hat{H}$ exakt lösbar. Die Idee ist daher, eine approximative Lösung für

$$\hat{H} = \hat{H}^{(0)} + \hat{V}, \quad (7.2)$$

zu entwickeln, wobei die Aufteilung so gewählt wird, dass die Lösung für $\hat{H}^{(0)}$ bekannt ist:

$$\hat{H}^{(0)} |\psi^{(0)}\rangle = E^{(0)} |\psi^{(0)}\rangle, \quad (7.3)$$

und $\hat{V}$ eine kleine Korrektur (‘‘Störung’’) ist. Wir definieren den kleinen Parameter durch:

$$\frac{|\langle \hat{V} \rangle|}{|\langle \hat{H}^{(0)} \rangle|} = \alpha \ll 1, \quad \alpha \geq 0.$$

Eine mögliche Variante dieser Relation ist durch den Erwartungswert der beiden Operatoren in einem gegebenen Eigenzustand von $\hat{H}^{(0)}$ gegeben, wobei diese Bedingung weiter unten noch präziser formuliert wird. Dieses Verfahren wird eine drastische Erweiterung der lösbaren Probleme liefern.

Lösungsansatz: Wir machen den Ansatz in Form einer Störungsreihe in den Potenzen α^k mit $k = 0, 1, 2, \dots$:

$$|\psi\rangle = |\psi^{(0)}\rangle + |\psi^{(1)}\rangle + \dots \quad (7.4)$$

$$\begin{aligned} E &= E^{(0)} + E^{(1)} + \dots \\ &\propto \alpha^0 \quad \propto \alpha^1 \dots \end{aligned} \quad (7.5)$$

und setzen dies in die Schrödinger-Gleichung (7.1) ein:

$$(\hat{H}^{(0)} + \hat{V})(|\psi^{(0)}\rangle + |\psi^{(1)}\rangle + \dots) = (E^{(0)} + \dots)(|\psi^{(0)}\rangle + \dots).$$

Wir sortieren nun die Terme auf beiden Seiten nach ihrer Ordnung in α :

$$0. \text{ Ordnung } (\alpha^0): \quad \hat{H}^{(0)} |\psi^{(0)}\rangle = E^{(0)} |\psi^{(0)}\rangle,$$

$$1. \text{ Ordnung } (\alpha^1): \quad (\hat{H}^{(0)} - E^{(0)}) |\psi^{(1)}\rangle = (E^{(1)} - \hat{V}) |\psi^{(0)}\rangle, \quad (7.6)$$

$$2. \text{ Ordnung } (\alpha^2): \quad (\hat{H}^{(0)} - E^{(0)}) |\psi^{(2)}\rangle = (E^{(1)} - \hat{V}) |\psi^{(1)}\rangle + E^{(2)} |\psi^{(0)}\rangle, \quad (7.7)$$

und so weiter. Für den allgemeinen Fall der k -ten Ordnung erhalten wir:

$$(\hat{H}^{(0)} - E^{(0)}) |\psi^{(k)}\rangle = (E^{(1)} - \hat{V}) |\psi^{(k-1)}\rangle + \sum_{m=2}^k E^{(m)} |\psi^{(k-m)}\rangle, \quad (7.8)$$

wobei hier jeder Term von der Ordnung α^k ist. Dies stellt ein System von $k + 1$ Gleichungen dar, das z.B. iterativ oder nacheinander, beginnend mit der niedrigsten Ordnung, gelöst werden kann.

Bemerkung: Im Allgemeinen besitzt das ungestörte Problem viele Lösungen, also viele Eigenwerte und Eigenfunktionen

$$E_n^{(0)}, \quad |\psi_n^{(0)}\rangle.$$

Der Störungsansatz erfolgt dann für jedes n separat.

Basiswahl: Die bisherige Formulierung war basis-unabhängig und ist wegen ihrer Kompaktheit für viele Umformungen vorteilhaft. Um am Ende aber explizite Ausdrücke zu erhalten, ist die Wahl einer geeigneten Darstellung bzw. Basis sinnvoll. Hierzu bieten sich die Eigenfunktionen von $\hat{H}^{(0)}$, also $\{|\psi^{(0)}\rangle\}$ an, da die ja bekannt sind und ein VONS bilden. Nun können die folgenden zwei Fälle auftreten:

1. Die Energieniveaus sind nicht entartet. Jeder Eigenwert $E_n^{(0)}$ gehört zu genau einem Eigenzustand $|\psi_n^{(0)}\rangle$. Dies ist zum Beispiel beim eindimensionalen harmonischen Oszillator der Fall.
2. Die Energieniveaus sind entartet. Zu einem Eigenwert können mehrere Eigenzustände gehören. Das Wasserstoff-Atom (die Zustände $n > 1$) ist hierfür ein Beispiel.

Wir beginnen mit dem einfacheren ersten Fall in Abschnitt 7.2 und betrachten den zweiten Fall in Abschnitt 7.3.

7.2 Störungstheorie für nichtentartete Niveaus

Die folgenden Betrachtungen gelten für ein beliebiges Niveau n ,

$$\hat{H}_n^{(0)} |\psi_n^{(0)}\rangle = E_n^{(0)} |\psi_n^{(0)}\rangle,$$

wobei – entsprechend unserer Annahme – für jeden Energie-Eigenwert der Zustand $|\psi_n^{(0)}\rangle$ eindeutig ist, da keine Entartung vorliegt. Wir verwenden die Eigenfunktionen des $\hat{H}^{(0)}$ -Operators als Basis, mit $\langle \psi_n^{(0)} | \psi_m^{(0)} \rangle = \delta_{n,m}$, und stellen die k -te Korrektur zum Niveau n wie folgt dar:

$$|\psi_n^{(k)}\rangle = \sum_m c_m^{(k),n} |\psi_m^{(0)}\rangle. \quad (7.9)$$

Diesen Ansatz setzen wir nun in die verschiedenen Näherungsordnungen ein. Wir machen dies zunächst für die 0-te Ordnung und ersetzen

$$|\psi_n^{(0)}\rangle = \sum_m c_m^{(0),n} |\psi_m^{(0)}\rangle,$$

und Einsetzen liefert:

$$\hat{H}^{(0)} \sum_m c_m^{(0),n} |\psi_m^{(0)}\rangle = E_n^{(0)} \sum_m c_m^{(0),n} |\psi_m^{(0)}\rangle.$$

Multipliziert man dies von links mit $\langle \psi_n^{(0)} |$, so erhält man, wegen der Orthonormierung, offensichtlich eine Identität, $E_n^{(0)} = E_n^{(0)}$. Unser Ansatz erzeugt also keinen Widerspruch mit den schon bekannten Ergebnissen.

1. Ordnung der Energiekorrektur: Interessanter ist nun die 1.Ordnung, wofür Glg. (7.6) gilt (wir wählen jetzt einen Energie-Eigenwert “n” aus):

$$(\hat{H}^{(0)} - E_n^{(0)}) |\psi_n^{(1)}\rangle = (E_n^{(1)} - \hat{V}) |\psi_n^{(0)}\rangle.$$

Einsetzen des Ansatzes (7.9) auf der linken Seite führt auf:

$$\begin{aligned} (\hat{H}^{(0)} - E_n^{(0)}) \sum_m c_m^{(1),n} |\psi_m^{(0)}\rangle &= (E_n^{(1)} - \hat{V}) |\psi_n^{(0)}\rangle \\ \sum_m (E_m^{(0)} - E_n^{(0)}) c_m^{(1),n} |\psi_m^{(0)}\rangle &= E_n^{(1)} |\psi_n^{(0)}\rangle - \hat{V} |\psi_n^{(0)}\rangle \end{aligned}$$

Dies multiplizieren wir nun wieder von links mit $\langle \psi_n^{(0)} |$ und erhalten:

$$\underbrace{\sum_m (E_m^{(0)} - E_n^{(0)}) c_m^{(1),n} \delta_{n,m}}_{=0} = E_n^{(1)} - \langle \psi_n^{(0)} | \hat{V} | \psi_n^{(0)} \rangle,$$

so dass für die erste Energiekorrektur $E_n^{(1)}$ folgt:

$$E_n^{(1)} = \langle \psi_n^{(0)} | \hat{V} | \psi_n^{(0)} \rangle = V_{nn}. \quad (7.10)$$

Das heißt, die erste Korrektur zum Energie-Eigenwert $E_n^{(0)}$, die durch das Störpotential $\hat{V}$ bedingt wird, ist gegeben durch das diagonale Matrixelement des Störoperators in den zugehörigen ungestörten Zuständen, also durch den Erwartungswert dieses Potentials. Man beachte, dass wir hier kein Eigenwertproblem lösen mussten, sondern die Energiekorrekturen ohne die Korrektur der Zustände bestimmen konnten.

1. Ordnung der Wellenfunktions-Korrektur: Als nächstes interessiert uns die Korrektur der Wellenfunktion in erster Ordnung. Hierzu müssen, aufgrund des Ansatzes (7.9), nur die Koeffizienten $c_m^{(1),n}$ bestimmt werden. Mit der Gleichung in erster Ordnung, Glg. (7.6) folgt (wir verwenden den Summations-Index l , um eine Verwechslung mit m zu vermeiden):

$$(\hat{H}^{(0)} - E_n^{(0)}) \sum_l c_l^{(1),n} |\psi_l^{(0)}\rangle = (E_n^{(1)} - \hat{V}) |\psi_n^{(0)}\rangle,$$

und wird nun von links mit $\langle \psi_m^{(0)} |$, mit $m \neq n$, multipliziert. Wir erhalten (links entsteht δ_{lm}):

$$\begin{aligned} \sum_l (E_l^{(0)} - E_n^{(0)}) c_l^{(1),n} \langle \psi_m^{(0)} | \psi_l^{(0)} \rangle &= \langle \psi_m^{(0)} | E_n^{(1)} | \psi_n^{(0)} \rangle - V_{m,n}, \\ (E_m^{(0)} - E_n^{(0)}) c_m^{(1),n} &= -V_{mn}. \end{aligned}$$

Wir erhalten also die Koeffizienten, die zur Korrektur der Zustände in erster Ordnung führen, zu:

$$c_m^{(1),n} = -\frac{V_{mn}}{E_m^{(0)} - E_n^{(0)}}, \quad m \neq n. \quad (7.11)$$

Dies ist der m -te Entwicklungskoeffizient der Korrektur zum Zustand $|\psi_n^{(0)}\rangle$, der bestimmt wird durch das entsprechende Matrixelement der Störung. Wie erwartet, ist dieser Koeffizient klein (von der Ordnung α), so dass $|\psi^{(1)}\rangle$ eine kleine Korrektur darstellt. Es bleibt nun noch der Koeffizient $c_n^{(1),n}$ zu bestimmen, was mit Hilfe der Normierung möglich ist. Wir ziehen nun den Koeffizienten $c_n^{(1),n}$ aus unserem Summation-Ansatz heraus, nachdem wir diesen in die Korrektur der Wellenfunktion in erster Ordnung eingesetzt haben:

$$\begin{aligned} |\psi_n\rangle &= |\psi_n^{(0)}\rangle + |\psi_n^{(1)}\rangle \\ &= (1 + c_n^{(1),n}) |\psi_n^{(0)}\rangle + \sum_{m \neq n} c_m^{(1),n} |\psi_m^{(0)}\rangle, \end{aligned}$$

und fordern, dass auch der Zustand in erster Ordnung normiert ist:

$$1 = \langle \psi_n | \psi_n \rangle = \langle \psi_n^{(0)} | \psi_n^{(0)} \rangle [1 + c_n^{(1),n} + c_n^{*(1),n} + |c_n^{(1),n}|^2].$$

Der Term mit $|c_n^{(1),n}|^2$ ist von zweiter Ordnung (wie auch die Beiträge der Summe) und wird daher nicht berücksichtigt. Wir erhalten also:

$$1 + 2\Re(c_n^{(1),n}) = 1,$$

wobei die Phase beliebig ist (wir wählen daher den Koeffizienten reell), so dass folgt:

$$c_n^{(1),n} = 0 \quad (7.12)$$

Der Entwicklungskoeffizient mit $m = n$ ist also in erster Ordnung gleich 0.

2. Ordnung der Energiekorrektur: Unsere Näherung für die 2-te Ordnung war Glg. (7.7):

$$(\hat{H}^{(0)} - E_n^{(0)}) |\psi_n^{(2)}\rangle = (E_n^{(1)} - \hat{V}) |\psi_n^{(1)}\rangle + E_n^{(2)} |\psi_n^{(0)}\rangle,$$

wobei wir den Index n hinzugefügt haben. Hier setzen wir wiederum unseren Ansatz (7.9) ein und multiplizieren von links mit $\langle \psi_n^{(0)} |$:

$$0 = \langle \psi_n^{(0)} | \underbrace{E_n^{(1)}}_{\rightarrow 0 \text{ } m \neq n} - \hat{V} | \sum_{n \neq m} c_m^{(1),n} |\psi_m^{(0)}\rangle + E_n^{(2)} \underbrace{\langle \psi_n^{(0)} | \psi_n^{(0)} \rangle}_{=1}.$$

Die Energiekorrektur zweiter Ordnung wird also zu:

$$E_n^{(2)} = \sum_{m \neq n} c_m^{(1),n} V_{n,m} = - \sum_{m \neq n} \frac{|V_{mn}|^2}{E_m^{(0)} - E_n^{(0)}}, \quad (7.13)$$

wobei wir Gleichung (7.11) und $\hat{V}^\dagger = \hat{V}$ benutzt haben. Dies ist also die Korrektur der Ordnung α^2 zum Eigenwert $E_n^{(0)}$.

2. Ordnung der Wellenfunktions-Korrektur: Es sind nun die Koeffizienten $c^{(2)}$ zu berechnen. Hierzu nutzen wir wieder die Näherung zweiter Ordnung, Glg. (7.7), und multiplizieren diesmal mit $\langle \psi_m^{(0)} |$, mit $m \neq n$:

$$(E_m^{(0)} - E_n^{(0)}) c_m^{(2),n} = \langle \psi_m^{(0)} | E_n^{(1)} - \hat{V} | \sum_{l \neq n} c_l^{(1),n} |\psi_l^{(0)}\rangle + E_n^{(2)} \delta_{m,n}$$

$$c_m^{(2),n} = \left(E_n^{(1)} c_m^{(1),n} - \sum_{l \neq n} c_l^{(1),n} V_{ml} \right) (E_m^{(0)} - E_n^{(0)})^{-1}.$$

Mit Benutzung von (7.10) und (7.11) erhalten wir für $m \neq n$:

$$c_m^{(2),n} = - \frac{V_{nn} \cdot V_{mn}}{(E_m^{(0)} - E_n^{(0)})^2} + \sum_{l \neq n} \frac{V_{ml} V_{ln}}{(E_m^{(0)} - E_n^{(0)})(E_l^{(0)} - E_n^{(0)})}, \quad m \neq n. \quad (7.14)$$

Hierbei bleibt wieder der Koeffizient $c_n^{(2),n}$ unbestimmt, der wiederum aus der Normierung gewonnen werden kann. Die Näherung der Gesamtwellenfunktion in zweiter Ordnung ist also:

$$|\psi_n\rangle = |\psi_n^{(0)}\rangle + |\psi_n^{(1)}\rangle + |\psi_n^{(2)}\rangle$$

$$= |\psi_n^{(0)}\rangle + \sum_{m \neq n} (c_m^{(1),n} + c_m^{(2),n}) |\psi_m^{(0)}\rangle + c_n^{(2),n} |\psi_n^{(0)}\rangle,$$

wobei $c_n^{(2),n}$ noch gesucht ist. Dazu bilden wir die Norm und erhalten:

$$1 = \langle \psi_n | \psi_n \rangle$$

$$= \underbrace{\langle \psi_n^{(0)} | \psi_n^{(0)} \rangle}_{=1} + \sum_{l, m \neq n} c_l^{*(1),n} \cdot c_m^{(1),n} \langle \psi_l^{(0)} | \psi_m^{(0)} \rangle + \sum_{m \neq n} c_m^{(2),n} \underbrace{\langle \psi_n^{(0)} | \psi_m^{(0)} \rangle}_{=0} + c_n^{(2),n} + c_n^{*(2),n}$$

$$0 = \sum_{m \neq n} |c_m^{(1),n}|^2 + 2\Re(c_n^{(2),n})$$

Wir wählen nun $\Im(c_n^{(2),n}) = 0$ und erhalten:

$$c_n^{(2),n} = -\frac{1}{2} \sum_{m \neq n} \frac{|V_{mn}|^2}{(E_m^{(0)} - E_n^{(0)})^2} \quad (7.15)$$

Zusammenfassung der Resultate bis zur 2. Ordnung

Wir sind nun in der Lage, Korrekturen bis zur zweiten Ordnung Störungstheorie zu berechnen. Für die Energie-Eigenwerte erhalten wir mit den Resultaten (7.10) und (7.13) für ein nichtentartetes Niveau E_n :

$$E_n = E_n^{(0)} + V_{nn} - \sum_{m \neq n} \frac{|V_{mn}|^2}{E_m^{(0)} - E_n^{(0)}} + \mathcal{O}(\alpha^3),$$

und den zugehörigen Zustand, bis zur zweiten Ordnung:

$$|\psi_n\rangle = - \sum_{m \neq n} \left(\frac{V_{mn}}{E_m^{(0)} - E_n^{(0)}} + \frac{V_{nn}V_{mn}}{(E_m^{(0)} - E_n^{(0)})^2} - \sum_{l \neq n} \frac{V_{ml}V_{ln}}{(E_m^{(0)} - E_n^{(0)})(E_l^{(0)} - E_n^{(0)})} \right) |\psi_m^{(0)}\rangle \\ + \left(1 - \frac{1}{2} \sum_{m \neq n} \frac{|V_{mn}|^2}{(E_m^{(0)} - E_n^{(0)})^2} \right) |\psi_n^{(0)}\rangle + \mathcal{O}(\alpha^3)$$

Man beachte, dass dies noch sehr allgemeine Ausdrücke sind, da wir die darstellungsinvariante Schreibweise benutzt haben. Der Übergang zu einer konkreten Darstellung erfolgt wie im Kapitel 3 diskutiert.

Nun ist es noch wichtig zu wissen, wann die Störungstheorie anwendbar ist.

1. Ein Kriterium ist, dass der Abstand zweier beliebiger Niveaus m und n groß gegen das entsprechende Matricelement des Potentials ist,

$$|E_n^{(0)} - E_m^{(0)}| \gg |V_{mn}|,$$

d.h. die Störung ist klein gegenüber Abständen im ungestörten Energiespektrum und führt zu keinen qualitativen Veränderungen im Spektrum (wie etwa Kreuzung von Energieniveaus).

2. Ein anderes verwandtes Kriterium ist, dass die Summe der Energiekorrekturen des n -ten Niveaus bis zu Ordnung k klein gegen den Abstand der zu n benachbarten Niveaus ist.

$$|\Delta E_n| = |E_n^{(1)} + \dots + E_n^{(k)}| \ll |E_n^{(0)} - E_{n \pm 1}^{(0)}|$$

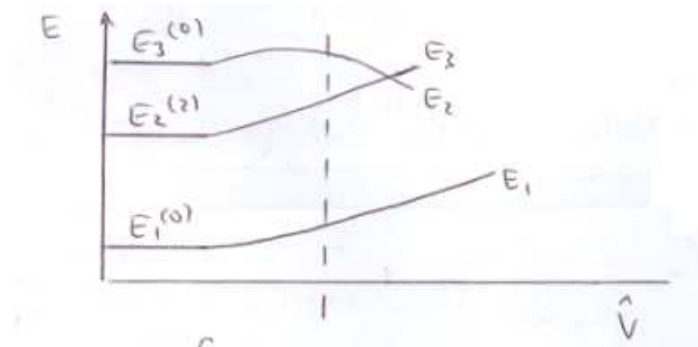


Abbildung 7.1: Zur Anwendbarkeit der Störungstheorie (qualitativ). Mit wachsender Stärke der Störung nimmt die Abweichung von den ungestörten Energieniveaus zu. Die Störungstheorie ist anwendbar, so lange sie keine qualitativen Veränderungen des Spektrums vorhersagt (hinreichendes aber nicht notwendiges Kriterium). Da die absoluten Werte der Energie nur bis auf eine Konstante bestimmt sind, verwenden wir die Niveau-Abstände als Referenz.

Dies sind konservative Abschätzungen, die allerdings zuverlässig sind. In vielen Fällen reicht der praktische Gültigkeitsbereich der Störungstheorie deutlich darüber hinaus, aber das muss dann in jedem Fall neu geprüft werden. Wenn sich zum Beispiel zwei Niveaus kreuzen, ist eine gesonderte Bestätigung nötig, etwa durch Hinzunahme höherer Ordnungen der Störungstheorie oder durch exakte Rechnungen für Testfälle.

Verallgemeinerung: Wir wollen die bisherigen Ergebnisse nun auf Korrekturen bis zu einer beliebigen Ordnung k verallgemeinern. Die allgemeine Gleichung (7.8) hat für das Energieniveau n die Form:

$$(\hat{H}^{(0)} - E_n^{(0)}) |\psi_n^{(k)}\rangle = (E_n^{(1)} - \hat{V}) |\psi_n^{(k-1)}\rangle + \sum_{m=2}^K E_n^{(m)} |\psi_n^{(k-m)}\rangle,$$

und liefert Rekurrenzformeln. Setzen wir hier unseren Ansatz

$$|\psi_n^{(l)}\rangle = \sum_{m \neq n} c_m^{(l),n} |\psi_m^{(0)}\rangle,$$

für $l < k$ ein und multiplizieren die Gleichung mit $\langle \psi_n^{(0)} |$, so erhalten wir:

$$0 = \sum_{m \neq n} V_{nm} c_m^{(k-1),n} + E_n^{(k)},$$

und damit die Energiekorrektur in der Ordnung k :

$$E_n^{(k)} = - \sum_{m \neq n} V_{nm} \cdot c_m^{(k-1),n} \quad (7.16)$$

Um die Koeffizienten der Wellenfunktion in der Ordnung k zu erhalten, multiplizieren wir obige Gleichung für $m \neq n$ mit $\langle \psi_m^{(0)} |$:

$$(E_m^{(0)} - E_n^{(0)}) c_m^{(k),n} = - \sum_{l \neq n} c_l^{(k-1),n} V_{ml} + \sum_{s=1}^{k-1} E_n^{(s)} c_m^{(k-s),n}$$

Die Koeffizienten in k -ter Ordnung werden also:

$$c_m^{(k),n} = - \frac{\sum_{l \neq n} c_l^{(k-1),n} V_{ml}}{E_m^{(0)} - E_n^{(0)}} + \frac{\sum_{s=1}^{k-1} E_n^{(s)} c_m^{(k-s),n}}{E_m^{(0)} - E_n^{(0)}}, \quad m \neq n. \quad (7.17)$$

Dies gilt wieder für $m \neq n$, und den Koeffizienten $c_n^{(k),n}$ erhält man analog zur Bestimmung in zweiter Ordnung aus der Normierung.

Störungsergebnis für eine Observable: Neben der Berechnung der Störungskorrekturen zu den Eigenzuständen ist es mitunter einfacher, die Korrekturen für eine Observable zu berechnen, wenn man nur an dieser interessiert ist. Wir betrachten den Operator einer Observable $\hat{F}$ und berechnen seine Matrixelemente mit Eigenzuständen des vollen Hamiltonians in 1. Ordnung:

$$\begin{aligned} F_{nm} &= \langle \psi_n^{(0)} + \psi_n^{(1)} | \hat{F} | \psi_m^{(0)} + \psi_m^{(1)} \rangle \\ &= F_{nm}^{(0)} + \sum_{l \neq m} \langle \psi_n^{(0)} | \hat{F} c_l^{(1),m} | \psi_l^{(0)} \rangle + \sum_{l \neq n} \langle \psi_l^{(0)} | c_l^{*(1),n} \hat{F} | \psi_m^{(0)} \rangle, \end{aligned}$$

woraus das Resultat bis zur ersten Ordnung folgt:

$$F_{nm} = F_{nm}^{(0)} - \sum_{l \neq m} \frac{F_{nl}^{(0)} V_{lm}}{E_l^{(0)} - E_m^{(0)}} - \sum_{l \neq n} \frac{F_{lm}^{(0)} V_{ln}^*}{E_l^{(0)} - E_n^{(0)}}. \quad (7.18)$$

Hierbei ist $V_{mn}^* = V_{nm}$. Damit ist $\hat{F}$ in Matrixform bezüglich der Basis der $|\psi_n\rangle$ ausgedrückt durch seine Matrixelemente mit den ungestörten Zuständen der 0. Ordnung, die bekannt sind.

Beispiel: Als Beispiel für die zuvor hergeleiteten Resultate behandeln wir den harmonischen Oszillator im homogenen elektrischen Feld. Der Hamilton-Operator des Gesamtproblems $\hat{H}$ setzt sich dann aus dem Hamiltonoperator des ungestörten harmonischen Oszillators und dem Störpotential zusammen,

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V},$$

wobei

$$\hat{H}_0 = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{m\omega^2}{2} x^2,$$

ist, und das Störpotential von der elektrischen Feldstärke $\mathcal{E}$ abhängt (Dipolapproximation):

$$\hat{V}_1 = -e\mathcal{E}x.$$

Wir wählen gerade dieses Problem, weil wir es exakt lösen können und hier die Störungstheorie auf Plausibilität prüfen können. Es gilt für den gesamten Hamiltonoperator:

$$\begin{aligned} \hat{H} &= -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{m\omega^2}{2} x^2 - e\mathcal{E}x \\ &= -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{m\omega^2}{2} \left(x^2 - 2 \cdot \frac{e\mathcal{E}}{m\omega^2} x + \frac{e^2\mathcal{E}^2}{(m\omega^2)^2} - \frac{e^2\mathcal{E}^2}{(m\omega^2)^2} \right) \\ &= -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{m\omega^2}{2} \left(x - \frac{e\mathcal{E}}{m\omega^2} \right)^2 - \frac{e^2\mathcal{E}^2}{2m\omega^2}. \end{aligned}$$

Die Lösung dieses Problems führt (analog zur Lösung des ungestörten Problems) auf die exakten Eigenwerte:

$$E_n(\mathcal{E}) = E_n \Big|_{\mathcal{E}=0} - \frac{e^2\mathcal{E}^2}{2m\omega^2}.$$

Es gibt also – unabhängig von n und der Richtung des elektrischen Feldes – einen negativen Energie-Shift, der proportional zum Quadrat der Feldstärke ist. Da der Shift unabhängig von n ist, bleiben die Energieniveaus bei dieser Störung äquidistant.

Wir behandeln dasselbe Problem nun störungstheoretisch. Die erste Energiekorrektur $E_n^{(1)}$ ist:

$$E_n^{(1)} = \langle n | \hat{V}_1 | n \rangle = -e\mathcal{E}x_{nn} = 0.$$

Hierbei sind $|n\rangle$ die bekannten Eigenzustände des ungestörten harmonischen Oszillators. Mit den Leiteroperatoren des harmonischen Oszillators in der Ortsdarstellung kann man sich sofort $x_{nn} = 0$ klar machen, weswegen alle Korrekturen erster Ordnung verschwinden. Wir betrachten daher nun die Energiekorrektur in zweiter Ordnung, Glg. (7.13),

$$E_n^{(2)} = \sum_{m \neq n} \frac{V_{nm} \cdot V_{mn}}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} = \frac{e^2\mathcal{E}^2}{\hbar\omega} \sum_{m \neq n} \frac{x_{nm} \cdot x_{mn}}{n - m}.$$

Die Matrix des Ortsoperators kennen wir, und wir wissen, dass nur die Einträge unmittelbar neben der Hauptdiagonale von Null verschieden sind:

$$x_{n-1,n} = x_0 \sqrt{\frac{n}{2}}, \quad x_{n+1,n} = x_0 \sqrt{\frac{n+1}{2}},$$

mit $x_0^2 = \frac{\hbar}{m\omega}$. Die Korrektur ist dann:

$$E_n^{(2)} = \frac{e^2 \mathcal{E}^2 x_0^2}{2\hbar\omega} \left(\sqrt{n}\sqrt{n} - \sqrt{n+1}\sqrt{n+1} \right) = -\frac{e^2 \mathcal{E}^2}{2m\omega^2}.$$

Damit haben wir die exakte Lösung reproduziert. Daraus kann man schlussfolgern, dass in diesem Fall die Störungstheorie bereits in zweiter Ordnung exakt ist und somit alle höheren Ordnungen verschwinden sollten,

$$E_n^{(i)} = 0,$$

für $i \geq 3$. Dies ist allerdings separat zu beweisen. Gleichmaßen ist es interessant, die Korrekturen zur Wellenfunktion zu bestimmen und mit dem Resultat der exakten Lösung zu vergleichen.

7.3 Störungstheorie für entartete Energieniveaus

In vielen der bisherigen Formeln tauchten im Nenner Differenzen ungestörter Energie-Eigenwerte, $E_m^{(0)} - E_n^{(0)}$, auf, bei denen wir vorausgesetzt hatten, dass $m \neq n$ gilt. Diese Bedingung ist nur dann erfüllt, wenn alle Energieeigenwerte nicht entartet sind, sich also unterscheiden. Der wichtige Fall entarteter Niveaus (der immer mit Symmetrie-Eigenschaften des Hamilton-Operators verknüpft ist) muss daher in Störungstheorie anders behandelt werden.

7.3.1 Allgemeine Formulierung der Theorie

Sei ein Energieniveau $E_n^{(0)}$ s -fach entartet mit den Eigenfunktionen

$$|\psi_{n\alpha}^{(0)}\rangle, \quad \alpha = 1, 2, \dots, s.$$

Eine solche Entartung liegt zum Beispiel im Wasserstoffatom vor, wo der Hamiltonoperator isotrop ist. Daraus folgt bei Wahl einer beliebigen Raumrichtung (wir hatten die z -Achse gewählt), dass die Systemeigenschaften (z.B. die Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte) Rotationssymmetrie bezüglich dieser Achse besitzen (es sei an den Drehimpulskegel erinnert: bei fixiertem l sind alle Orientierungen in der x - y -Ebene gleichberechtigt, da $\hat{L}_x$ und $\hat{L}_y$ nicht gleichzeitig mit $\hat{L}_z$ messbar sind). Dies ist die Ursache für die $2l + 1$ -fache Entartung der Energie bezüglich der Quantenzahl m . Die Entartung kann durch ein Störpotential ganz oder teilweise aufgehoben werden. So wird beim Wasserstoffatom diese m -Entartung z.B. durch ein äußeres Magnetfeld aufgehoben (Zeeman-Effekt), da dieses Feld die Isotropie des Hamiltonoperators zerstört. Unsere bisherige Störungstheorie versagt für entartete Niveaus, da $c^{(1)}$, $E^{(2)}$, und damit auch alle höheren Ordnungen, divergieren würden. Wir benötigen also einen neuen Zugang.

Die Ausgangsgleichungen sind jedoch auch weiter anwendbar. Betrachten wir also erneut die Näherung für die erste Ordnung:

$$(\hat{H}^{(0)} - E_n^{(0)}) |\psi_n^{(1)}\rangle = (E_n^{(1)} - \hat{V}) |\tilde{\psi}_n^{(0)}\rangle. \quad (7.19)$$

Hierbei wird bei der Berechnung der Energie-Korrektur (Multiplikation mit $\langle \psi_n^{(0)} |$) die linke Seite wieder 0. Die Wellenfunktionen des ungestörten Problems haben wir hier mit $|\tilde{\psi}_n^{(0)}\rangle$ bezeichnet. Wie eingangs erwähnt, gibt es nun s verschiedene Eigenfunktionen, die zu ein und demselben Energieniveau, $E_n^{(0)}$, korrespondieren. Die $|\psi_{n\alpha}^{(0)}\rangle$ bilden nun eine Basis in einem Untervektorraum, die wir orthogonalisieren können:

$$\langle \psi_{n\alpha'}^{(0)} | \psi_{n\alpha}^{(0)} \rangle = \delta_{\alpha', \alpha}.$$

Der Zustand $|\tilde{\psi}_n^{(0)}\rangle$ ist nun ein allgemeiner Zustand in diesem Unterraum und kann als Superposition geschrieben werden:

$$|\tilde{\psi}_n^{(0)}\rangle = \sum_{\alpha=1}^s c_{\alpha} |\psi_{n\alpha}^{(0)}\rangle. \quad (7.20)$$

Dies setzen wir nun in Gleichung (7.19) ein und erhalten, nach Multiplikation mit $\langle\psi_{n\alpha'}^{(0)}|$:

$$0 = \sum_{\alpha=1}^s (E_n^{(1)} \delta_{\alpha,\alpha'} - V_{n\alpha',n\alpha}) c_{\alpha} = A \cdot C, \quad (7.21)$$

mit der Definition

$$V_{n\alpha',n\alpha} = \langle\psi_{n\alpha'}^{(0)}|\hat{V}|\psi_{n\alpha}^{(0)}\rangle,$$

was sich auch als Multiplikation einer $s \times s$ Matrix A mit einem s -zeiligen Spaltenvektor C schreiben lässt. Gleichung (7.21) stellt ein System von s Gleichungen ($\alpha' = 1, \dots, s$) dar. Dies sind homogene lineare Gleichungen für die $c_1, \dots, c_s$. Als Lösbarkeitsbedingung erhält man daher:

$$\det A = \det (E_n^{(1)} \delta_{\alpha,\alpha'} - V_{n\alpha',n\alpha}) = 0. \quad (7.22)$$

Die Lösung von (7.22) ist eine algebraische Gleichung s -ten Grades für $E_n^{(1)}$ und liefert im allgemeinen s Lösungen¹, $E_{n1}^{(1)}, \dots, E_{ns}^{(1)}$. Für jede Energie, $E_{nk}^{(1)}$, mit $k = 1, \dots, s$, folgt ein zugehöriger neuer Zustand (nullter Ordnung)

$$|\tilde{\psi}_{nk}^{(0)}\rangle = \sum_{\alpha=1}^s c_{\alpha_k} |\psi_{n\alpha}^{(0)}\rangle. \quad (7.23)$$

Die c_{α_k} sind die Lösungen des linearen Gleichungssystems (7.21) mit $E_n^{(1)} \rightarrow E_{nk}^{(1)}$. Da die Matrix A nur den Rang $s-1$ besitzt, gibt es nur $s-1$ linear unabhängige Gleichungen, und die fehlende Relation wird durch die Normierungsbedingung geliefert, wobei wir die Orthonormierung der Ausgangszustände ausnutzen,

$$1 = \langle\tilde{\psi}_{nk}^{(0)}|\tilde{\psi}_{nk}^{(0)}\rangle = \sum_{\alpha=1}^s |c_{\alpha_k}|^2.$$

Als Ergebnis unserer linearen Transformation ersetzen die $|\tilde{\psi}_{nk}^{(0)}\rangle$ die bisherigen Zustände, $|\psi_{n\alpha}^{(0)}\rangle$, die zu den entarteten Energien, $E_n^{(0)}$, korrespondierten. Unter Wirkung der Störung werden die $E_n^{(0)}$ durch $E_n^{(0)} + E_{nk}^{(1)}$ ersetzt. Damit wird die Entartung durch die Wirkung von $\hat{V}$ aufgehoben. Die Entartung muss nicht ganz aufgehoben werden, da die $E_{nk}^{(1)}$ auch Null (oder einige gleich) sein können. Höhere Ordnungen folgen dann wie bisher mit der nichtentarteten Störungstheorie.

Beispiel: Betrachten wir als Beispiel ein zweifach entartetes Niveau $E^{(0)}$ mit den Eigenfunktionen $|\psi_1^{(0)}\rangle$ und $|\psi_2^{(0)}\rangle$. Es gilt dann mit $i = 1, 2$:

$$\hat{H}^{(0)} |\psi_i^{(0)}\rangle = E^{(0)} |\psi_i^{(0)}\rangle.$$

Wir betrachten nun ein Störpotential $\hat{V}$, für dessen Matrixelemente $V_{11} = V_{22}$ und $V_{12} = V_{21}$ gelten soll. Wir erhalten nun eine 2×2 Matrix A ,

$$A = \begin{pmatrix} E^{(1)} - V_{11} & -V_{12} \\ -V_{12} & E^{(1)} - V_{11} \end{pmatrix}$$

¹Hierbei können durchaus Lösungen identisch sein; dann wäre die Entartung nur partiell aufgehoben worden.

mit der Lösbarkeitsbedingung, $\det A = 0$:

$$(V_{11} - E^{(1)})^2 = V_{12}^2,$$

und den beiden Lösungen:

$$\begin{aligned} E_1^{(1)} &= V_{11} + V_{12}, \\ E_2^{(1)} &= V_{11} - V_{12}. \end{aligned}$$

Der Zustand $|\tilde{\psi}_1^{(0)}\rangle$ zum Eigenwert $E^{(0)} + E_1^{(1)} = E_1$ wird durch

$$A(E_1^{(1)}) \begin{pmatrix} c_{11} \\ c_{12} \end{pmatrix} = 0$$

geliefert, was zwei Gleichungen enthält. Die erste Gleichung hat die Form

$$\begin{aligned} (V_{11} - E_1^{(1)}) c_{11} + V_{12} c_{12} &= 0, \\ \Rightarrow c_{11} &= -c_{12}, \end{aligned}$$

und ist identisch zur zweiten Gleichung. Beide sind also linear abhängig, wie oben angemerkt. Durch die Normierung erhält man die fehlende Beziehung zur expliziten Bestimmung beider Koeffizienten,

$$\begin{aligned} 1 &= \sum_{\alpha=1}^2 |c_{\alpha 1}|^2 \\ \Rightarrow c_{11} &= \frac{1}{\sqrt{2}}, \quad c_{12} = \frac{1}{\sqrt{2}} \end{aligned}$$

Nun ist noch die Wellenfunktion $|\tilde{\psi}_2^{(0)}\rangle$ zum Eigenwert $E_2 = E^{(0)} + E_2^{(1)}$ zu berechnen, was völlig analog erfolgt:

$$A(E_2^{(1)}) \begin{pmatrix} c_{21} \\ c_{22} \end{pmatrix} = 0,$$

führt auf:

$$\begin{aligned} (V_{11} - E_2^{(1)}) c_{21} + V_{12} c_{22} &= 0, \\ \Rightarrow c_{21} &= -c_{22} = \frac{1}{\sqrt{2}}. \end{aligned}$$

Damit lässt sich das Resultat für die Zustände zusammenfassen:

$$|\tilde{\psi}_1^{(0)}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\psi_1^{(0)}\rangle + |\psi_2^{(0)}\rangle), \quad (7.24)$$

$$|\tilde{\psi}_2^{(0)}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\psi_1^{(0)}\rangle - |\psi_2^{(0)}\rangle), \quad (7.25)$$

mit den zugehörigen Eigenwerten:

$$\begin{aligned} E_1 &= E^{(0)} + E_1^{(1)}, \\ E_2 &= E^{(0)} + E_2^{(1)}. \end{aligned}$$

Damit wurde die ursprüngliche Entartung durch das Störpotential komplett aufgehoben und ein Ergebnis für die Energiekorrektur in erster Ordnung Störungstheorie gefunden.

Als zweites Beispiel betrachten wir ein Wasserstoffatom in einem externen elektrischen Feld, was auf den Stark-Effekt führt, der sehr effektiv in Störungstheorie untersucht werden kann.

7.3.2 Wasserstoffatom im Elektrischen Feld. Stark-Effekt

Befindet sich ein Wasserstoffatom in einem elektrischen Feld mit der Feldstärke $\mathcal{E}$, so beobachtet man eine Aufspaltung der Energie-Niveaus proportional zu $\mathcal{E}^1$ (linearer Stark-Effekt). Bei allen anderen Atomen existiert nur eine Proportionalität zu $\mathcal{E}^2$ (quadratischer Stark-Effekt). Dieser Effekt wurde 1913 durch J. Stark untersucht, wofür er 1919 den Nobelpreis erhielt. Der Stark-Effekt hat inzwischen vielfältige Anwendungen bei Atomen, Molekülen und Festkörpern gefunden. Anhand der “Starkverschiebung” oder “-Verbreiterung” von Spektrallinien lässt sich zum Beispiel die Feldstärke in Gasen oder Plasmen präzise messen. Darüber hinaus existieren Verallgemeinerungen auf den Fall zeitabhängiger Felder, insbesondere periodischer Felder (sog. AC Stark-Effekt) und auch auf starke Felder, s. z.B. [Bonitz, 2016]. Hier beschränken wir uns auf den einfachsten Fall eines schwachen zeitunabhängigen homogenen Feldes.

Wir betrachten im Folgenden ein Wasserstoffatom. Die Bedingung für ein schwaches elektrisches Feld $\mathcal{E}$ bedeutet dann, dass dieses Feld klein sein muss im Vergleich zum Coulombfeld des Protons am Ort des Elektrons (eine sinnvolle Abschätzung für diesen Abstand ist der Bohrradius), $\mathcal{E}_p = \frac{e_0}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{a_0^2} \approx 5 \cdot 10^9 \frac{\text{V}}{\text{cm}}$. Der experimentell übliche Bereich von $\mathcal{E} \propto (10^4 - 10^6) \frac{\text{V}}{\text{cm}}$ erfüllt diese Bedingung. Die Aufgabe ist nun die Untersuchung der Aufspaltung des $n = 2$ Wasserstoff-Niveaus. Der Eigenwert $E_2 = -\frac{E_R}{4}$ ist vierfach entartet, mit den Wellenfunktionen:

$$\begin{aligned}\varphi_1 &= \psi_{200} = \psi_{2s} \\ \varphi_2 &= \psi_{210} = \psi_{2p,m=0} \\ \varphi_{3,4} &= \psi_{21,\pm 1} = \psi_{2p,m=\pm 1}\end{aligned}$$

Wir legen das Koordinatensystem so, dass gilt:

$$\hat{V} = -e z \mathcal{E}, \quad z = r \mathcal{E} \cos(\theta).$$

Man kann $\cos \theta$ auch mit den Kugelflächenfunktionen ausdrücken und erhält:

$$\hat{V} = -e r \mathcal{E} \sqrt{\frac{4\pi}{3}} Y_1^0$$

Die einzigen von Null verschiedenen Matrixelemente sind $V_{12} = V_{21} \neq 0$. Berechne nun V_{12} :

$$\begin{aligned}V_{12} &= \int d^3r \left(1 - \frac{r}{2a_0}\right) \frac{e^{-\frac{r}{2a_0}}}{\sqrt{2a_0^3}} (-e\mathcal{E}) \frac{r}{a_0} \frac{e^{-\frac{r}{2a_0}}}{\sqrt{6a_0^3}} r Y_0^{0*} Y_1^0 Y_1^0 \sqrt{\frac{4\pi}{3}} \\ &= 3e\mathcal{E}a_0\end{aligned}$$

Wir konstruieren nun den Zustand $|\tilde{\psi}_{\alpha'}^{(0)}\rangle = \sum_{\alpha=1}^4 c_{\alpha} \varphi_{\alpha}$ als Superposition der 4 Zustände mit $n = 2$ ($\alpha' = 1, \dots, 4$):

$$\sum_{\alpha=1}^4 c_{\alpha} \left(E_2^{(1)} \delta_{\alpha, \alpha'} - V_{\alpha \alpha'} \right) = 0$$

Der Teil in den Klammern ist wieder unsere Matrix A , und aus $\det A = 0$ folgt:

$$\begin{aligned}E_{21}^{(1)} &= E_{22}^{(1)} = 0 \\ E_{2(3/4)}^{(1)} &= \pm V_{12}\end{aligned}$$

Der Zustand $E_2^{(0)}$ war vierfach entartet. Im äußeren elektrischen Feld gibt es nun eine Aufspaltung in drei Niveaus. Es verbleibt eine zweifache Entartung, da $E_{21} = E_{22}$ gilt.

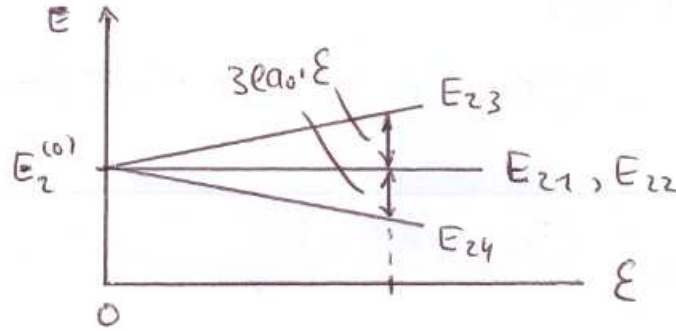


Abbildung 7.2: Linearer Stark-Effekt des Wasserstoff-Energieniveaus $n = 2$.

Nun sind noch die Wellenfunktionen $|\tilde{\psi}_k^{(0)}\rangle$ zu den E_{2k} für $k = 1, \dots, 4$ zu berechnen. Die Koeffizienten liefert das folgende Gleichungssystem:

$$\begin{aligned} E_{2k}^{(1)} c_{1k} - V_{12} c_{2k} &= 0 \\ -V_{21} c_{1k} + E_{2k}^{(1)} c_{2k} &= 0 \\ E_{2k}^{(1)} c_{3k} &= 0 \\ E_{2k}^{(1)} c_{4k} &= 0 \end{aligned}$$

- Für $E_{2k}^{(1)} = E_{21}^{(1)} = E_{22}^{(1)}$ folgt $c_{1k} = c_{2k} = 0$ und c_{3k}, c_{4k} beliebig. Außerdem gilt $|c_{3k}|^2 + |c_{4k}|^2 = 1$.

$$\rightarrow \tilde{\psi}_{1,2} = c_{3k} \psi_{211} + c_{4k} \psi_{2,1,-1}$$

- Für $E_{23}^{(1)}$ folgen $c_{13} = c_{23}$ und $c_{33} = c_{43} = 0$. Damit gilt:

$$\tilde{\psi}_3 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_{200} + \psi_{210})$$

- Für $E_{24}^{(1)}$ folgen $c_{14} = -c_{24} = \frac{1}{\sqrt{2}}$ und $c_{34} = c_{44} = 0$. Die Wellenfunktion ist dann:

$$\tilde{\psi}_4 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_{200} - \psi_{210})$$

In der Basis der $\{|\tilde{\psi}_k\rangle\}$ ist die Matrix des Störoperators $\hat{V}$ diagonal.

Kommentar 1: Die Wellenfunktion mit $n = 2$ (Superposition von $\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3, \varphi_4$) ist nicht isotrop, und daraus folgt die Existenz eines Dipolmomentes $\underline{p}$. Daher erhält das Wasserstoffatom im Zustand mit $n = 2$ im elektrischen Feld die Energie

$$W = -\underline{p} \circ \underline{\mathcal{E}} = -p\mathcal{E} \cos \theta$$

wobei θ der Winkel zwischen dem Feld und dem Dipol ist. Die Wellenfunktionen $\tilde{\psi}_{1,2}$ entsprechen $\theta = \frac{\pi}{2}$. Also ist hier $\underline{p} \perp \underline{\mathcal{E}}$. Die Wellenfunktion $\tilde{\psi}_3$ entspricht der Energie $E_{23}^{(1)} = V_{12} = -W$. Hier ist also $\underline{p}$ antiparallel zu $\underline{\mathcal{E}}$. Der Anteil mit $\tilde{\psi}_4$ entspricht der Energie $E_{24}^{(1)} = -V_{12} = W$. Also ist hier $\underline{p}$ parallel zu $\underline{\mathcal{E}}$.