

Kapitel 8

Störungstheorie

8.1 Motivation

Die meisten quantenmechanischen Problemstellungen lassen sich (leider) nicht exakt lösen. So kommt zum Beispiel der harmonische Oszillator in der Natur in Reinform fast nie vor. Stets wird er von Magnetfeldern, Feldinhomogenitäten usw. gestört. Um das ganze Konzept der Quantenmechanik also überhaupt auf reale Probleme anwenden zu können, braucht man Methoden um solche kleinen Störungen in die Rechnung miteinzubeziehen. Es gibt folgende Methoden:

- Vernachlässigen
- Numerisch Lösen
- Störungstheorie

Jede dieser Methoden hat gewisse Vorteile bzw. Nachteile. Hier werden wir aber nur die Störungstheorie behandeln. Die Störungstheorie geht davon aus, dass ein System einer kleinen (was bedeutet „klein“?) Störung ausgesetzt wird. Aus dieser Grundannahme soll nach dem Muster einer Taylorentwicklung keine exakte, aber eine beliebig genaue Lösung erarbeitet werden.

8.2 Zeitunabhängige Störungstheorie (Rayleigh-Schrödinger)

8.2.1 nicht-entartete Störungstheorie

Nehmen wir uns also zuerst einen Hamiltonian folgender Form vor:

$$H = H_0 + \lambda H_1 \quad (8.1)$$

Hierbei sollen die Eigenfunktionen $|n^0\rangle$ und die Eigenwerte E_n^0 des Operators H_0 bekannt sein. λH_1 stellt unsere „kleine“ Störung dar. Das λ dient als Hilfsvariable, nach der entwickelt werden kann. Für die gestörten Eigenfunktionen und -werte machen wir die Entwicklung:

$$\begin{aligned} |n\rangle &= |n_0\rangle + \lambda |n_1\rangle + \lambda^2 |n_2\rangle + \dots \\ E_n &= E_n^0 + \lambda E_n^1 + \lambda^2 E_n^2 + \dots \end{aligned} \quad (8.2)$$

Wenn wir nun den Ausdruck

$$H \psi_n = E_n \psi_n \quad (8.3)$$

mit (8.1) und (8.2) ausformulieren, erhalten wir

$$(H_0 + \lambda H_1)(|n^0\rangle + \lambda |n^1\rangle + \lambda^2 |n^2\rangle + \dots) = (E_n^0 + \lambda E_n^1 + \lambda^2 E_n^2 + \dots)(|n^0\rangle + \lambda |n^1\rangle + \lambda^2 |n^2\rangle + \dots) \quad (8.4)$$

. Ein Koeffizientenvergleich führt zu folgenden Gleichungen:

$$H_0 |n^0\rangle = E_n^0 |n^0\rangle \quad (8.5)$$

$$H_0 |n^1\rangle + H_1 |n^0\rangle = E_n^0 |n^1\rangle + E_n^1 |n^0\rangle \quad (8.6)$$

$$H_0 |n^2\rangle + H_1 |n^1\rangle = E_n^0 |n^2\rangle + E_n^1 |n^1\rangle + E_n^2 |n^0\rangle \quad (8.7)$$

Nun gilt es die gewünschten Energiekorrekturen und die gestörten Eigenfunktion daraus abzuleiten. Dazu benötigen wir aber noch eine Normierung für $|n\rangle$. Wir wählen:

$$\langle n^0 | n \rangle = 1 \quad (8.8)$$

Was direkt zu

$$\lambda \langle n^0 | n^1 \rangle + \lambda^2 \langle n^0 | n^2 \rangle + \dots = 0 \quad (8.9)$$

Woraus wiederum folgt

$$\langle n^0 | n^1 \rangle = \lambda \langle n^0 | n^2 \rangle = \dots = 0 \quad (8.10)$$

Multiplizieren wir nun (8.5) von links mit $|n^0\rangle$ erhalten wir für die erste Energiekorrektur:

$$E_n^1 = \langle n^0 | H_1 | n^0 \rangle \quad (8.11)$$

Weil die Eigenzustände des ungestörten Hamiltons ein VONS bilden, können wir die gestörte Wellenfunktion $|n^1\rangle$ wegen (8.10) als

$$|n^1\rangle = \sum_{m \neq n} c_m |m^0\rangle \quad (8.12)$$

Um die Koeffizienten c_m zu erhalten, für die gilt

$$c_m = \langle m^0 | n^1 \rangle \quad (8.13)$$

multiplizieren wir (8.6) von links mit einem $|m^0\rangle$:

$$c_m (E_n^0 - E_m^0) = \langle m^0 | H_1 | n^0 \rangle \quad (8.14)$$

Also

$$|n^1\rangle = \sum_{m \neq n} \frac{\langle m^0 | H_1 | n^0 \rangle}{E_n^0 - E_m^0} |m^0\rangle \quad (8.15)$$

Um die zweite Energiekorrektur zu erhalten, multiplizieren wir (8.7) von links mit $|n^0\rangle$ und erhalten mit (8.15)

$$E_n^2 = \langle n^0 | H_1 | n^1 \rangle = \sum_{m \neq n} \frac{|\langle m^0 | H_1 | n^0 \rangle|^2}{E_n^0 - E_m^0} |m^0\rangle \quad (8.16)$$

Korrekturen höherer Ordnung erhält man auf die gleiche Art und Weise, sie werden aber meist nicht benötigt.

Anmerkungen:

- Aus obigen Formeln können wir schon einiges über Auswirkungen von Störungen sagen: in zweiter Ordnung wird z.B. die Energie des Grundzustands immer nach unten korrigiert. Außerdem werden Zustände wegen dem Nenner in (8.16) am meisten von ihren Nachbarzuständen beeinflusst, zumindest wenn H_1 ungefähr gleich große Matrixelemente hat. Dann kann man sagen, dass nahe Zustände sich abstoßen.
- Die Summen werden zu Integralen, wenn das Spektrum kontinuierlich wird.
- Es fällt auch sofort ein Problem ins Auge: Was passiert, wenn in (8.16) entartete Zustände (Energien gleich) vorkommen.

8.2.2 Entartete Störungstheorie

Nehmen wir an wir haben die entarteten Zustände $|n_a^0\rangle, |n_b^0\rangle, \dots, |n_k^0\rangle$ mit

$$H_0 |n_i^0\rangle = \epsilon |n_i^0\rangle \quad (8.17)$$

Unser Ziel ist es die Divergenzen in (8.16) und (8.15) zu beseitigen. Wir können natürlich noch eine andere Basis wählen, um die $|n_i^0\rangle$ darzustellen. Diese Basis muss

$$\langle n_\alpha^0 | H_1 | n_\beta^0 \rangle = H_1^{(\alpha)} \delta_{\alpha\beta} \quad (8.18)$$

erfüllen, damit alle Terme mit Null im Nenner wegfallen (über gleiche Indizes wird ja in (8.15) und (8.16) nicht summiert). Von den alten Matrixelementen

$$H_{1ij} = \langle n_i^0 | H_1 | n_j^0 \rangle \quad (8.19)$$

ausgehend, erhalten wir mit den neuen Zuständen

$$|n_\alpha^0\rangle = \sum_i c_{i\alpha} |n_i^0\rangle \quad (8.20)$$

für die neuen Matrixelemente

$$H_{1\alpha\beta} = \langle n_\alpha^0 | H_1 | n_\beta^0 \rangle = \sum_{i,j} c_{i\alpha}^* H_{1ij} c_{j\beta} \quad (8.21)$$

Jetzt muss wegen (8.18) gelten

$$\sum_{i,j} c_{i\alpha}^* H_{1ij} c_{j\beta} = H_1^{(\alpha)} \delta_{\alpha\beta} \quad (8.22)$$

Dies ist generell möglich, da alle hermiteschen Matrizen durch eine unitäre Transformation diagonalisiert werden können. Durch Multiplikation mit $c_{k\alpha}$ und Summation über α erhalten durch die Unitarität der Transformation ($\sum_\alpha c_{i\alpha} c_{j\alpha}^* = \delta_{ij}$) die Eigenwertgleichung:

$$\sum_j H_{1ij} c_{j\beta} = H_1^{(\beta)} c_{i\beta} \quad (8.23)$$

Anmerkungen:

- Wenn H_0 und H_1 nicht kommutieren, kann man H_0 und H_1 nicht in der gleichen Basis diagonalisieren

$$S^T [H_0, H_1] S = \tilde{H}_0 \tilde{H}_1 - \tilde{H}_1 \tilde{H}_0 \neq 0 \quad (8.24)$$

Da H_1 diagonal sein soll, muss H_0 nichtdiagonal sein, damit (8.24) erfüllt sein kann. Allerdings ist H_0 im Unterraum seiner entarteten Eigenzustände immer eine Einheitsmatrix (multipliziert mit der gemeinsamen Energie) und kommutiert daher im entsprechenden Unterraum mit H_1 . Das heißt man darf im Allgemeinen nur den entarteten Unterraum diagonalisieren.

Da nun die Divergenzen beseitigt sind, kann man wieder die nicht-entartete Störungstheorie anwenden, um Energie und Eigenfunktionskorrekturen zu erhalten.

8.3 Die WKB(Wentzel-Kramers-Brillouin)-Methode

8.3.1 Theorie

Die zeitunabhängige Schrödingergleichung lässt sich schreiben als

$$\nabla^2 \psi(\mathbf{x}) + p(\mathbf{x})^2 \psi(\mathbf{x}) = 0 \quad (8.25)$$

mit

$$p(\mathbf{x}) = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2m(E - V(\mathbf{x}))} \quad (8.26)$$

Wir probieren jetzt die oszillierende Lösung $\psi(x) = A(x) e^{\frac{i}{\hbar} S(x)}$ aus

$$A(\nabla S)^2 - i\hbar A \nabla^2 S - 2i\hbar (\nabla A)(\nabla S) - \hbar^2 \nabla^2 A = 2m(E - V)A \quad (8.27)$$

Der Real bzw. Imaginärteil lautet:

$$(\nabla S)^2 = 2m(E - V) + \hbar^2 (\nabla^2 A) \frac{1}{A} \quad (8.28)$$

$$-\nabla^2 S = 2(\nabla S)(\nabla \log A) \quad (8.29)$$

Im folgenden betrachten wir nur noch den eindimensionalen Fall. Man kann (8.29) auch schreiben als:

$$\frac{d}{dx} \left(\frac{1}{2} \log \left(\frac{dS}{dx} \right) + \log(A) \right) \quad (8.30)$$

Daraus folgt:

$$A = \frac{C}{\sqrt{\frac{dS}{dx}}} \quad (8.31)$$

mit C irgendeiner Konstante.

Nun nehmen wir an, dass wir ein quasiklassisches Problem haben, d.h. die typische Wellenlänge der Eigenfunktion ist klein im Vergleich zur charakteristischen Länge, in der sich das Potential ändert. Daraus folgt, dass in Gleichung (8.27) gilt:

$$(\nabla S)^2 \gg \hbar \nabla^2 S \quad (8.32)$$

Anmerkungen

- (8.32) kann man sich leicht klarmachen, wenn man ein konstantes Potential betrachtet: Hier müsste gelten $S = Cx$, mit C irgendeiner Konstante. Da das Potential nun aber langsam variiert, sind auch höhere Ordnungen in S zugelassen. Diese müssen aber nach der quasiklassischen Näherung viel langsamer sein, als die Variation der Wellenfunktion.

Nun setzen wir (8.32) in (8.28) ein:

$$\left(\frac{dS}{dx} \right)^2 = 2m(E - V(x)) \quad (8.33)$$

Wir erhalten durch Integration:

$$S(x) = \pm \int dx' \sqrt{2m(E - V(x'))} \quad (8.34)$$

Unsere Wellenfunktion lautet mit (8.31) nun:

$$\psi(x) = \sum_{\pm} \frac{C_{\pm}}{\sqrt{p(x)}} \exp[\pm i \int dx p(x)/\hbar] \quad (8.35)$$

mit

$$p(x) = \sqrt{2m(E - V(x))} \quad (8.36)$$

Für den Fall $E < V$ wird die Wurzel imaginär und man erhält eine exponentiell ansteigende bzw. abfallende Lösung.

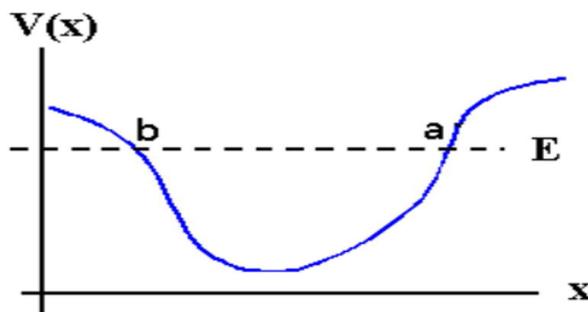


Abbildung 8.1: Allgemeines Potential

8.3.2 Gebundene Zustände in der WKB-Theorie

Nun wollen wir natürlich wissen, wie ein gebundener Zustand in einem langsam variierenden Potential aussieht. Dazu nehmen wir ein allgemeines Potential der Form 8.1 an:

Wir wählen den Koordinatenursprung in b , so dass $V - E \rightarrow V$ und $x - b \rightarrow x$. Das Potential bei b lässt sich nun entwickeln zu:

$$V = V' x \quad V' < 0 \quad (8.37)$$

Die Schrödingergleichung lautet dann:

$$\frac{d^2}{dx^2} \psi = -c^2 x \psi \quad (8.38)$$

mit

$$c = (-2mV')^{1/2}/\hbar \quad (8.39)$$

Eine derartige DGL lässt sich durch die Airy-Funktionen lösen, so dass

$$\psi(x) = x^{1/2} J_{\pm 1/3}\left(\frac{2c}{3} x^{3/2}\right) \quad (8.40)$$

, wobei $J_{\pm 1/3}$ die Besselfunktionen sind. Das asymptotische Verhalten der Airyfunktionen ist

$$x^{1/2} J_{\pm 1/3}\left(\frac{2c}{3} x^{3/2}\right) \propto x^{-1/4} \cos\left(\frac{2c}{3} x^{3/2} \mp \frac{\pi}{6} - \frac{\pi}{4}\right) \quad (8.41)$$

In der WKB-Theorie erhalten wir für den gebundenen Zustand nach (8.35) mit

$$\int dx p(x)/\hbar = \int dx \sqrt{2m(-V')} x/\hbar = \frac{2c}{3} x^{3/2} \quad (8.42)$$

und versucht ψ in die asymptotische Form der Airyfunktionen zu bringen:

$$\psi = \frac{C}{\sqrt{p(x)}} \cos\left(\frac{1}{\hbar} \int_b^x dx' p(x') - \frac{\pi}{4}\right) \quad (8.43)$$

Am Punkt a erhalten wir auf die gleiche Weise

$$\begin{aligned} \psi &= \frac{D}{\sqrt{p(x)}} \cos\left(\frac{1}{\hbar} \int_x^a dx' p(x') - \frac{\pi}{4}\right) \\ &= \frac{D}{\sqrt{p(x)}} \cos\left(\frac{1}{\hbar} \int_b^x dx' p(x') - \left(\frac{1}{\hbar} \int_a^b dx' p(x') - \frac{\pi}{4}\right)\right) \end{aligned} \quad (8.44)$$

Damit diese Funktionen übereinstimmen können, muss die *Bohr-Sommerfeld Quantisierung* gelten:

$$\frac{1}{2\pi\hbar} \oint dx p(x) = n + \frac{1}{2} \quad (8.45)$$

Mit dieser Bedingung lassen sich nun die Eigenzustände für den gebundenen Zustand berechnen.