MATHEMATISCHE BEHANDLUNG DER WELLENMECHANIK

W. Bulla
Schriftsatzgestaltung: Martina Jörgler

1 Schrödingeroperatoren

Schrödingeroperatoren H sind Hamiltonoperatoren (Darstellende der Messgröße Energie in einer Quantentheorie) in einem wellenmechanischen Hilbertraum, also in einem $L^2(\Omega)$ mit meßbarem $\Omega \subset \mathbb{R}^n$, die die Gestalt $H = H_o + V$ haben, wobei H_o der Operator der kinetischen Energie ist, also der Schrödingeroperator des freien Teilchens, und V jener der potentiellen Energie. Die grundlegende Aufgabe der Untersuchung dieser Operatoren aus funktionalanalytischer Sicht ist es, zunächst festzustellen, welche formal als Differentialausdrücke angegebenen Operatoren selbstadjungiert sind, und dann Aussagen über die möglichen Energiewerte, also das Spektrum von H, zu treffen. Da sich für ein Teilchen der H-Operator aus der Summe des immer gleichbleibenden Operators H_o und dem der jeweiligen potentiellen Energie zusammensetzt, liegt es nahe, zunächst einmal das freie Teilchen zu untersuchen und dann das Teilchen im Potenzial.

Zuerst soll dazu ein Typ von Operatoren im L^2 besprochen werden, der die gemeinsame Grundlage für die beiden Summanden von H bildet.

1.1 Multiplikationsoperatoren

Operatoren dieser Art stellen einerseits die Messgröße der potentiellen Energie dar, andererseits ermöglichen sie mit Hilfe der Zwischenschaltung der Fouriertransformation einen Zugang zu den Operatoren P_i und H_o.

Definition 1. *V sei der durch die Multiplikation mit der Funktion $v(x)\,(x \in \mathbb{R}^n)$ erzeugte Operator.*

Man verlangt für v immer Messbarkeit und $\mu_n\{v^{-1}(\pm\infty)\} = 0$, da diese beiden minimalen Forderungen bereits einen dichten Definitionsbereich von V gewährleisten. Ist v überdies reell, so ist V auf ihm selbstadjungiert. Definiert man mit λ als Spektralparameter

Definition 2.

$$M_v(\lambda) := \{x \in \mathbb{R}^n \,|\, v(x) \leq \lambda\} \tag{1}$$

dann gilt der

Satz 1. *$E_\lambda(V)f := \chi_{M_v(\lambda)} \cdot f$, $f \in L^2$, ist die Spektralschar zum durch v erzeugten Multiplikationsoperator V.*

Dies ist eine Verallgemeinerung der Spektralschar von X_i auf S. 16 f von MQM, welche der Sonderfall für $v = x_i$ ist.

Auch das Spektrum von V lässt sich durch v kennzeichnen:
Es ist genau dann $\lambda \in S(V)$, wenn für alle $\epsilon > 0$ die Menge $v^{-1}(I_\epsilon(\lambda))$ positives Maß hat, wobei $I_\epsilon(\lambda) := \{y \mid |y - \lambda| < \epsilon\}$ ist. In Worten ausgedrückt gehört also λ genau dann zum Spektrum von V, wenn das Urbild einer jeden ϵ-Umgebung von λ positives Maß hat. Insbesondere gehört λ genau dann zum Punktspektrum $S_p(V)$, wenn $\mu_n(v^{-1}(\lambda)) > 0$ ist. Jeder Eigenwert ist unendlichfach entartet.

1.2 Impulsoperator P_i

Sei U_F der Operator der Fourier-Plancherel-Transformation in $L^2(\mathbb{R}^n)$.

Definition 3. *Impulsoperator P_i:*

$$P_i := -\hbar \cdot U_F^{-1} X_i U_F \tag{2}$$
$$\mathfrak{D}_{P_i} = U_F^{-1}\mathfrak{D}_{X_i} = \{\psi|\psi \in L^2(\mathbb{R}^n) \wedge \int |p_i\tilde{\psi}(p_k)|^2 dm_p < \infty\}$$

mit $\tilde{\psi}(p_k) = (U_F\psi)(p_k)$.

Für $\psi \in \mathfrak{D}_{P_i} \cap C^1(\mathbb{R}^n)$ gilt

$$(P_i\psi)(x_k) = -i\hbar\frac{\partial\psi(x_k)}{\partial x_i}$$

Für das Spektralmaß erhält man

$$(E(P_i)(B)\psi)(x_k) = U_F^{-1}[\chi_B(p_i)\tilde{\psi}(p_k)](x_k) \tag{3}$$

Dieser Operator ist selbstadjungiert. Der durch $\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial x_i}\psi(x_k)$ auf z.B. C_0^1 gegebene Operator ist es nicht, sondern nur symmetrisch. Daher trifft man diese Definition.

1.3 Das freie Teilchen

1.3.1 Halbbeschränkte Operatoren

Definition 4. *Ein Operator T heißt nach unten halbbeschränkt mit der Schranke m, wenn für alle $f \in \mathfrak{D}(T)$ $\langle f, Tf\rangle \geq m\|f\|^2$ für ein $m \in \mathbb{R}$ ist.*

Es gilt nun der

Satz 2. *Ein in einem* komplexen *Hilbertraum dicht definierter nach unten halbbeschränkter Operator ist symmetrisch und besitzt (mindestens) eine selbstadjungierte Fortsetzung.*

1.3.2 Der Schrödingeroperator des freien Teilchens

Die Vorgangsweise bei der Einführung dieses Operators ist ein Beispiel für die Erklärung von Hilbertraumoperatoren, die einem gegebenen Differentialausdruck zugeordnet sind. Der hier vorgegebene Differentialausdruck $-\Delta$ läßt sich mit der Wahl eines problemlosen Definitionsbereichs durch

$$H'_o = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta \quad , \quad \mathfrak{D}(H'_o) = \mathfrak{S} \tag{4}$$

als dicht definierter Operator erklären. Die Anwendung des Greenschen Integralsatzes ergibt wegen des Verschwinden des Randwertbeitrags

$$\langle u, -\Delta u\rangle = -\sum_i \int \bar{u}(x)\partial_i^2 u(x) d^n x = \sum_i \int |\partial_i u(x)|^2 d^n x \geq 0 \quad . \tag{5}$$

H'_o ist also nach unten halbbeschränkt mit der Schranke 0. Nach dem obigen Satz hat es selbstadjungierte Fortsetzungen, und man kann zeigen, daß es sogar nur eine gibt. Der Definitionsbereich dieser Fortsetzung H_o ist mit Verwendung der auf L^2 unitären Fourier-Plancherel-Transformation U_F durch

$$\mathfrak{D}(H_o) = \{u \,|\, u \in L^2 \wedge \int |\sum_i x_i^2 \tilde{u}(x_k)|^2 d^n x < \infty \tag{6}$$

gegeben mit $\tilde{u} = U_F(u)$. Dies spiegelt die Möglichkeit wider, H_o auch als mit U_F unitär äquivalenztransformierten des nach A.) selbstadjungierten Multiplikationsoperators zur Funktion $\sum_i x_i^2$ zu erklären. Da unitäre Operatoren Hilbertraumisomorphismen sind, ist der unitär äquivalenztransformierte eines selbstadjungierten Operators wieder selbstadjungiert. $\mathfrak{D}(H_o)$ besteht aus Funktionen, die quadratisch integrierbare erste und zweite Ableitungen in einem verallgemeinerten Sinne haben. (Schwache oder Distributionsableitungen) (Vgl. auch die Definition des Impulsoperators!)
Sei $v_T := \sum_i x_i^2$. Offensichtlich gilt:

$$\lambda \geq 0 : \bigwedge_{\epsilon>0} \mu(v_T^{-1}(I_\epsilon(\lambda))) = \mu\{x_i \,|\lambda - \epsilon < \sum_i x_i^2 < \lambda + \epsilon\} > 0; \quad \lambda < 0 : \bigvee_{\epsilon>0} v_T^{-1}(I_\epsilon(\lambda)) = \emptyset$$

Da $S(H_o)$ eine unitäre Invariante ist, gilt also $S(H_o) = [0, +\infty)$.

1.4 Das Teilchen im Potenzial

Da ein Teilchen zwar frei, also ohne Potenzial, aber nicht ohne kinetische Energie sein kann und daher Potenziale im H-Operator immer als Summanden zu H_o auftreten, stellen sich hier zwei Fragen:

1. Für welche v ist die Summe $H = H_o + V$ selbstadjungiert?

2. Wie sieht das Spektrum von H aus, oder anders ausgedrückt, wie wird das Spektrum von H_o durch das Hinzufügen des Summanden V verändert ?

Zu 1.: Um einen sinnvollen Operator $H = H_o + V$ definieren zu können, muß die Summe der beiden (im allg. unbeschränkten) Operatoren selbstadjungiert sein. Dies führt zu weiteren Einschränkungen für v. Ohne diese könnte es geschehen, daß $\mathfrak{D}(H_o) \cap \mathfrak{D}(V)$ zu wenig umfassend ist, um eine selbstadjungierte Summe zu ermöglichen. Ist die Selbstadjungiertheit von $H_o + V$ einmal sichergestellt, ist es wünschenswert, das Spektrum von H genauer kennzuzeichnen. Diesen beiden Fragen sind die folgenden Abschnitte gewidmet.

1.4.1 Selbstadjungiertheit

Relativbeschränkte V:

Definition 5. *A und B seien dicht definierte Operatoren in einem Hilbertraum mit $\mathfrak{D}(B) \supset \mathfrak{D}(A)$. Es gelte für geeignete $a, b \in \mathbb{R}$ und alle $f \in \mathfrak{D}(A)$*

$$\|Bf\| \leq a\|Af\| + b\|f\| \tag{7}$$

Dann heißt B A-beschränkt. Die untere Grenze aller möglichen a, für die ein b existiert, so dass (7) erfüllt ist, heißt die Relativschranke von B bezüglich A.

Im allgemeinen muß b umso größer gewählt werden, je kleiner man a wählt. Der erste Summand auf der rechten Seite bedeutet, daß die Norm von Bf nicht stärker wachsen kann als ein Vielfaches der Norm von Af, wenn man mit $f \quad \mathfrak{D}(A)$ durchläuft, wobei bei unbeschränkten A, B auch bei Beschränkung auf f mit $\|f\| = 1$ im allgemeinen beide Normen beliebig groß werden können. Der zweite Summand berücksichtigt, daß für $f \in \ker A$ und $f \notin \ker B$ die Ungleichung noch erfüllbar sein muß.

Eines der grundlegendsten Ergebnisse der Störungstheorie selbstadjungierter Operatoren ist der

Satz 3. *(Rellich/Kato): Sei A selbstadjungiert, B sei symmetrisch und A-beschränkt mit Relativschranke $a < 1$. Dann ist $A + B$ auf $\mathfrak{D}(A)$ selbstadjungiert. Ist darüber hinaus A durch m nach unten halbbeschränkt, dann ist auch $A + B$ nach unten halbbeschränkt, und zwar mit unterer Schranke $m_B := m - max\{b/(1-a), a|m| + b\}$ mit a, b aus (7).*

Zur Kennzeichnung jener Klasse von Potenzialen, auf die Satz 3 und weitere Sätze angewendet werden können, braucht man noch die

Definition 6. *Sei (X, μ) ein Maßraum.*

1. *$(L^r + L^s)(X, \mu)$ mit $1 \leq r, s \leq \infty$ ist die Menge aller μ-meßbaren Funktionen v, die als $v = v_1 + v_2$ mit $v_1 \in L^r(X, \mu)$ und $v_2 \in L^s(X, \mu)$ geschrieben werden können.*

2. *$(L^r + L^\infty_\epsilon)(X, \mu)$ besteht aus allen unter 1. gekennzeichneten Funktionen v, für die insbesondere $s = \infty$ ist und die darüberhinaus wie folgt zerlegbar sind*

$$\bigwedge_{\epsilon > 0} v = v_{1,\epsilon} + v_{2,\epsilon} \quad mit \quad \|v_{1,\epsilon}\|_r < \infty, \quad \|v_{2,\epsilon}\|_\infty < \epsilon$$

Es gilt nun der

Satz 4. *Sei $v \in (L^2 + L^\infty)(\mathbb{R}^n)$, $n \leq 3$ und reellwertig. Dann ist $H_o + V$ auf $\mathfrak{D}(H_o)$ selbstadjungiert.*

Der Beweis erfolgt durch Nachweis der Relativbeschränktheit von V bezüglich $-\Delta$ mit beliebig kleiner Relativschranke und Anwendung von Satz 3. Die beliebig klein wählbare Relativschranke ermöglicht es, das für den Operator $-\Delta$ erhaltene Ergebnis auch auf $-(\hbar^2/2m)\Delta$ anzuwenden. Man beachte, dass in Spezialisierung des in Definition 6 nicht näher festgelegten Maßraumes dieser hier ausdrücklich als $\mathbb{R}^n$, $n \leq 3$ mit dem Lebesguemaß vorausgesetzt wird.

Bsp. 1:
Coulomb-Potenzial. Es sei $v(x) = \frac{c}{|x|}, c \in \mathbb{R}$. Dann ist $H_o + V$ auf $\mathfrak{D}(H_o)$ selbstadjungiert, da dieses v die Voraussetzungen von Satz 4 erfüllt.

Punktweise positive $v(x)$: Der Beweis dieses Satzes benützt ganz andere Mittel als der von Satz 3 und verwendet keine Relativbeschränktheit, die i. allg. gar nicht vorliegt.

Satz 5. *Es sei $v \geq 0$ und stetig. Dann hat der auf $C_o^\infty(\mathbb{R}^n)$ erklärte Operator $H_o + V$ eine eindeutig bestimmte selbstadjungierte Fortsetzung.*

Dieser Satz läßt sich auf solche nicht notwendig stetigen v verallgemeinern, die auf jeder kompakten Menge quadratisch integrierbar sind, wenn man eine geeignete Definition von Positivität einführt. (Reed/Simon: Methods of modern mathematical physics, Bd. II, S. 182)

1.4.2 Spektren

Relativbeschränkte V:

Satz 6. *Sei v wie in Satz 4. Das nach Satz 4 erklärte $H_o + V$ ist dann nach unten halbbeschränkt. Daraus folgt dann $S(H) \subset [m_V, \infty)$.*

Ein Potenzial vom vorausgesetzten Typ verändert also nicht die wesentliche Eigenschaft der Halbbeschränktheit von H_o, wenngleich die untere Schranke des Spektrums i. allg. verschoben wird. Für eine engere Klasse von Potenzialen sind darüberhinaus noch weitere Aussagen über die Änderungen am Spektrum von H_o möglich, die äußerstenfalls eintreten können. Die Kennzeichnung des gegenüber solchen Änderungen unempfindlichen Teiles des Spektrums erfolgt in

Definition 7. *Das diskrete Spektrum $S_d(A)$ von A ist die Menge aller in $S(A)$ isoliert liegenden Eigenwerte endlicher Vielfachheit. Das Komplement $S_e(A) := S(A) \setminus S_d(A)$ dieser Menge bezüglich $S(A)$ heißt das wesentliche Spektrum. Es besteht demnach aus allen Häufungspunkten von S(A) und den Eigenwerten unendlicher Vielfachheit.*

Es gilt nun

Satz 7. *Sei $v \in (L^2 + L_\epsilon^\infty)(\mathbb{R}^n)$, $n \leq 3$ und reellwertig. Dann ist*

$$S_e(H) = S_e(H_o) = [0, \infty) \quad , \quad S_d(H) \subset [E_0, 0), \quad E_0 := \inf S(H)$$

Die Voraussetzung verlangt, daß v, vom Standpunkt der Quadratintegrierbarkeit aus gesehen, im Unendlichen abklingt. Dies hat zur Folge, daß sich die Untergrenze des wesentlichen Spektrums durch das Hinzufügen der Störung nicht verschiebt. Da die Untergrenze des Spektrums von H im allgemeinen aber erniedrigt wird, kann unterhalb von 0 nur diskretes Spektrum liegen. Die Zugehörigkeit von v zur in Satz 4 bezeichneten Klasse wird durch Hinzufügen einer Konstante, was das Spektrum von H gerade um diese Konstante verschieben würde, nicht geändert. Aus der Klasse von Satz 7 würde v aber durch eine solche Abänderung hinausgeworfen werden.

Bsp. 1 (Fts.): $v(x) = \frac{c}{|x|}$ erfüllt mit

$$v_{1,\epsilon}(x) = \begin{cases} \frac{c}{|x|} & \text{wenn } |x| < \frac{|c|}{\epsilon} \\ 0 & \text{sonst} \end{cases}$$

$$v_{2,\epsilon}(x) = \begin{cases} 0 & \text{wenn } |x| < \frac{|c|}{\epsilon} \\ \frac{c}{|x|} & \text{sonst} \end{cases},$$

die Voraussetzungen von Satz 7.

Über die Mächtigkeit von $S_d(H)$ kann man noch weitergehende Aussagen machen:

Satz 8. *Sei v wie in Satz 7.*

1. *Für feste Zahlen $a > 0, \epsilon > 0, R > 0$ gelte*

$$v(x) \leq -a|x|^{\epsilon-2} \quad \text{für} \quad |x| \geq R \tag{8}$$

   Dann hat H unendlich viele negative diskrete Eigenwerte, die sich bei Null häufen.

2. *Für feste Zahlen $\epsilon > 0, R > 0$ gelte*

$$v(x) \geq -(\frac{1}{4} - \epsilon)|x|^{-2} \quad \text{für} \quad |x| \geq R \tag{9}$$

   Dann hat H endlich viele negative diskrete Eigenwerte.

Es ist also für das Vorliegen unendlich vieler Bindungszustände notwendig, daß $v(x)$ für große $|x|$ nicht zu stark gegen Null ansteigt. Da die Alternative: endlich oder unendlich viele Bindungszustände die Zustände mit geringer Bindungsenergie betrifft, die räumlich stark ausgebreitet sind, spielt das Verhalten von v(x) für große $|x|$ die entscheidende Rolle.

Punktweise positive $v(x)$:

Satz 9. *Sei $v(x)$ wie in Satz 5, ferner gehe $v(x) \to \infty$ für $|x| \to \infty$. Dann hat $H_o + V$ rein diskretes Spektrum.*

Für alle im Unendlichen gegen $+\infty$ ansteigenden Potenziale ist also die qualitative Natur des Spektrums gleich wie beim harmonischen Oszillator.

2 Störungstheorie

Die Störungstheorie untersucht, wie sich die durch einen Operator H bestimmten und infolge der exakten Lösbarkeit des Problems als bekannt vorausgesetzten Größen (Spektrum, Eigenvektoren) als Funktion von a ändern, wenn sie durch einen Operator $H(a) = H + H'(a)$ bestimmt sind, wobei $H'(0) = \mathbb{O}$ ist. Man ist insbesondere daran interessiert, ob die angeführten Größen im Limes $a \to 0$ in die zu H gehörigen ("ungestörten") übergehen und in welchem Sinne sie das tun, sowie an Formeln, die in der Umgebung des exakt gelösten Problems, also in einer Umgebung von $a = 0$, die fraglichen Größen zumindest näherungsweise als Funktionen von a zu berechnen gestatten. Dieses Problem tritt in den Anwendungen sehr häufig auf, zum Beispiel bei Atomen in äußeren Feldern oder in Mehrteilchensystemen bei Hinzunahme einer zunächst vernachlässigten Wechselwirkung der Teilchen untereinander.

Es sei im Folgenden, wenn nicht ausdrücklich etwas anderes vorausgesetzt wird, $H(a) = H + a \cdot H'$. Als Beleg dafür, daß man ohne genauer umrissene Voraussetzungen für das Verhältnis zwischen H und H' keine zu großen Erwartungen hegen darf, sei zunächst $\|H'\| < \infty$ vorausgesetzt. Trotz dieser unphysikalischen Annehmlichkeit gilt der

Satz 10. *Die Operatoren mit rein diskretem Spektrum bilden in der Menge der selbstadjungiert-beschränkten Operatoren eine in der Operatornorm dichte Menge.*

Der Satz sagt insbesondere aus, daß man einen Operator mit rein stetigem Spektrum durch Hinzufügen einer beliebig kleinen Störung in einen mit reinem Punktspektrum überführen kann. Trotz dieses Ergebnisses und der zusätzlichen Erschwerung, daß fast alle quantenmechanischen Störungen unbeschränkt sind, kann man in gewissen Fällen die Veränderung von $S_d(H)$ als Funktion des Störungsparameters a in befriedigender Weise angeben.

2.1 Analytische Störungstheorie

Für gemäß Definition 5 relativbeschränkte Störungen läßt sich die Schrödingersche Störungstheorie begründen, die eine Entwickelbarkeit der Eigenwerte von $H(a)$ in eine Potenzreihe nach a annimmt, also eine analytische Abhängigkeit vom Störungsparameter, was eine sehr starke Forderung ist. Sie gilt aber, wie erwähnt, nur für isolierte Eigenwerte endlicher Vielfachheit.

Satz 11. *Sei $H(a) = H + a \cdot H'$ und H' relativ zu H beschränkt. Dann sind alle isolierten Eigenwerte endlicher Vielfachheit analytische Funktionen von a in einer Umgebung von $a = 0$*

Bsp. für die Bedeutung der endlichen Vielfachheit:
Sei $\mathfrak{H} = L^2((-1,+1)), H = \mathbb{O}, H' = X$ (Multiplikationsoperator). H' ist beschränkt und daher relativ beschränkt, der Eigenwert 0 unendlicher Vielfachheit geht in das Kontinuum (-1,+1) über.

Zu beachten ist noch, daß bei Abhängigkeit der Störung von mehreren Parametern die Analytizität nicht gelten muß.

2.1.1 Zur Aussagekraft der Störungsreihe

Bei Vorliegen der Voraussetzungen für Analytizität:

1. Einschränkungen der Brauchbarkeit:
   Es gibt keine allgemeinen Aussagen über den Konvergenzradius. Die Glieder höherer Ordnung sind zu kompliziert, um ihn daraus ablesen zu können. Ferner gibt es keine allgemeinen Aussagen über die Konvergenzgüte und die Abweichung vom Wert der Reihe bei Berücksichtigung einer nicht zu großen Zahl von Gliedern in Abhängigkeit von deren Zahl.

2. Einschränkungen der Aussagekraft bei guter Durchschaubarkeit und rechnerischer Brauchbarkeit:
   Die Störungsreihe kann u. U. einen leicht erkennbaren (Mindest-)Konvergenzradius haben, sie muß aber nicht im ganzen Konvergenzgebiet einen Eigenwert darstellen.

Bsp.1:
Es sei $H = -\Delta - \frac{1}{r}, H' = \frac{1}{r}$. Die Eigenwerte von $H + aH'$ sind $-\frac{1}{4n^2}(1-a)^2$, die natürlich in der ganzen a-Ebene analytisch sind. So ist z. B. der Grundzustand durch $\lambda_1(a) = -\frac{(1-a)^2}{4}$ gegeben. Für $a > 1$ wird aber das gesamte Potenzial abstoßend, und es gibt überhaupt keine Eigenwerte!

Bsp.2: Ein anharmonischer Oszillator
Sei $H = -\frac{d^2}{dx^2} + x^2, H' = x^4$. Man kann mit Beweisverfahren, die sich nicht auf die Voraussetzungen des Satzes von Kato/Rellich stützen, (die hier auch gar nicht erfüllt sind,) zeigen, daß $H(a)$ für $a > 0$ einen um $a = 0$ in a analytischen, nicht entarteten Grundzustand $\lambda(a)$ behält. Seine Reihendarstellung konvergiert natürlich auch für negative a aus dem Konvergenzintervall; das Gesamtpotential ist dann aber wegen des dominanten $-x^4$-Summanden abstoßend, und es gibt überhaupt keine Bindungszustände.

Bei Fehlen der Voraussetzungen für Analytizität: Die Störungsreihe kann divergieren, obwohl das für $a = 0$ diskrete Spektrum für jedes $a \neq 0$ diskret bleibt.

Bsp.3: Ein anderer anharmonischer Oszillator
Sei $H = -\frac{d^2}{dx^2} + x^2, H' = x^6$. Die Abhängigkeit vom Störungsparameter wird hier, um das Verschwinden des diskreten Spektrums für $a < 0$ zu vermeiden, in a quadratisch angenommen: $H + a^2H'$. Da das Potenzial in diesem $H(a)$ für alle $a \in \mathbb{R}$ für $|x| \to \infty$ gegen $+\infty$ geht, bleibt das Spektrum für alle a diskret. Man kann aber zeigen, daß die Eigenwerte keine analytischen Funktionen von a sein können; H' ist auch nicht H-beschränkt.

2.1.2 Störungstheorie gemittelter Eigenwerte

Es sei ein λ Eigenwert endlicher Vielfachheit m, $E := E(\lambda)$ der Projektor auf den Eigenraum von λ. Ferner sei $E(a)$ der Projektionsoperator auf die Summe jener Eigenräume, die zu den aus $\lambda = \lambda(0)$ durch Aufspaltung infolge der Störung entstehenden Eigenwerten gehören. $\tilde{\lambda}(a)$ sei der auf folgende Art gebildete Mittelwert dieser gestörten Werte

$$\tilde{\lambda}(a) = \frac{1}{m} Sp(H(a)E(a)) = \lambda + \frac{1}{m} Sp((H(a) - \lambda)E(a)) \quad , \tag{10}$$

wobei Sp die Spurbildung in dem endlichdimensionalen o. a. Summenraum bedeutet.

Dann gilt die Reihenentwicklung

Satz 12.

$$\tilde{\lambda}(a) = \lambda + \sum_{n=1}^{\infty} a^n \tilde{\lambda}^{(n)} \tag{11}$$

mit

$$\tilde{\lambda}^{(1)} = \frac{1}{m} Sp(H'E) \quad ; \quad \tilde{\lambda}^{(2)} = -\frac{1}{m} Sp(H'S(\lambda)H'E)\,; \dots \tag{12}$$

wobei $S(\lambda)$ *durch*

$$(H-\lambda)S(\lambda) = S(\lambda)(H-\lambda) = \mathbb{I} - E$$

gegeben ist.

Sonderfall: m = 1

Dann ist $\tilde{\lambda}(a) = \lambda(a)$, da keine Aufspaltung mehr möglich und daher keine Mittelung mehr nötig ist. Der zugehörige Eigenvektor sei f. Es gilt wieder

$$\lambda(a) = \lambda + \sum_{n=1}^{\infty} a^n \lambda^{(n)} \tag{13}$$

wobei hier

$$\lambda^{(1)} = \langle f, H'f \rangle \quad , \quad \lambda^{(2)} = -\langle f, H'S(\lambda)H'Ef \rangle\,; \, \dots \tag{14}$$

Der Eigenwert verschiebt sich also in erster Näherung um den Erwartungswert der Störung, gebildet mit dem ungestörten Eigenvektor. Nun habe H insbesondere ein reines Punktspektrum mit den Eigenwerten λ_n ; g_{ns} sei jeweils eine Basis des n-ten Eigenraumes. Dann hat $\lambda^{(2)}$ die Darstellung

$$\lambda^{(2)} = -\sum_{n,s;\lambda_n \neq \lambda} \frac{1}{\lambda_n - \lambda} |\langle g_{ns}, H'f \rangle|^2 \tag{15}$$

ähnliche Reihendarstellungen gelten auch für die einzelnen aufgespaltenen Eigenwerte $\lambda_j(a)$, die durch die Störung aus dem entarteten λ hervorgehen, die Formeln sind jedoch verwickelter.

2.1.3 Anwendungsfälle

1. $H(a) = H_o + V + aV'$
   V, V' seien die durch die Funktionen v, v' erzeugten Multiplikationsoperatoren, wobei v, v' den Bedingungen des Satzes 3 (s. MWM 3) genügen. V' ist relativ zu $H_o + V$ beschränkt, $H(a)$ erfüllt also die Voraussetzungen für die analytische Störungstheorie.

2. Das Zweielektronenproblem.
   Der H-Operator läßt sich nach Wahl geeigneter Veränderlicher als

$$H_2 = -\Delta_1 - \Delta_2 - \frac{2}{r_1} - \frac{2}{r_2} + \frac{2}{Zr_{12}} = H + \frac{1}{Z}H' = H + aH' \tag{16}$$

   mit $a = \frac{1}{Z}$ schreiben. H' ist wieder bezüglich H beschränkt, und man kann auf $H(a)$ die analyt. Störungstheorie anwenden. Man findet, dass die Reihe für den niedrigsten Eigenwert für $Z > 7,7$ konvergiert. Durch eine andere Zerlegung von H_2 kann man eine bessere Konvergenz, nämlich ab $Z > 4,1$, erreichen. Für das He-Atom muß man allerdings andere Verfahren anwenden.(S. Thirring: QM von Atomen und Molekülen, 1. Aufl, S. 190f)

2.2 Asymptotische Störungstheorie

Voraussetzungen:

$H(a)$ sei formal durch

$$H(a) = H + aH' \quad , \quad 0 < a < 1 \tag{17}$$

gegeben. Das heißt genauer: $H = H^*$, $H' \subset (H')^*$, H und $H(a)$ seien auf $\mathfrak{D}_H \cap \mathfrak{D}_{H'}$ wesentlich selbstadjungiert. Es sei λ ein isolierter Eigenwert von H von endlicher Vielfachheit mit zugehörigem Eigenraumprojektor E und unter der Störung stabil, das heißt, er wird durch sie in endlich viele isoliert liegende Eigenwerte übergeführt. (Diese Voraussetzung muss hier eigens gemacht werden, da von H' nicht die H-Beschränktheit verlangt wurde.) Ferner gelte $E(\mathfrak{H}) \subset \mathfrak{D}_{H'}$. Dann gilt für diese aufgespaltenen gestörten Eigenwerte eine asymptotische Entwicklung

Satz 13.

$$\lambda_{ij} = \lambda + a\lambda_i' + a^2\lambda_{ij}'' + o(a^2) \tag{18}$$

wobei λ_i die Eigenwerte von $EH'E$ in $E\mathfrak{H}$ sind.

Anwendung:
Der Zeemaneffekt. Die analytische Störungstheorie ist hier wegen der fehlenden relativen Beschränktheit des Störoperators nicht anwendbar, die entsprechenden Störungsformeln niedriger Näherung sind hier nur asymptotisch aufzufassen.

2.3 Spektrale Konzentration

Definition 8. *Es sei $H(a), 0 < a \leq 1$ eine Schar selbstadjungierter Operatoren in $\mathfrak{H}$ und $E_a(S)$ die zugehörige Schar von Spektralmaßen. Ferner mögen sich $\bigwedge_{a<1} S_a \in \mathfrak{B}_1$ finden lassen, die (19) erfüllen.*
Dann sagt man, dass der in der Teilmenge $T \subset \mathbb{R}$ enthaltene Teil des Spektrums von $H(a)$ asymptotisch auf S_a konzentriert ist, wenn gilt

$$s - \lim_{a \to 0_+} E_a(T \setminus S_a) = \mathbb{O} \tag{19}$$

Definition 9. *Es erfülle $H(a)$ die operatortheoretischen Voraussetzungen für die asymptot. Störungstheorie. Es sei λ ein (nicht als stabil vorausgesetzter) isolierter Eigenwert endlicher Vielfachheit m von $H(0)$, E der zugehörige Projektionsoperator, f_i $(1 \leq i \leq m)$ eine Basis des Eigenraumes von λ. m Scharen von Zahlen $\lambda_i(a)$ und von Vektoren $f_i(a)$ heißen Pseudoeigenwerte und Pseudoeigenvektoren von $H(a)$, wenn gilt*

$$||(H(a) - \lambda_i(a))f_i(a)|| = \epsilon_i(a); \quad \lim_{a \to 0} \epsilon_i(a) = 0; \quad s - \lim_{a \to 0} f_i(a) = f_i \tag{20}$$

Es gilt der

Satz 14. *Unter den obigen Voraussetzungen für $H(a)$ seien λ_i' die mehrfach gezählten Eigenwerte von $EH'E$ im Raum $E\mathfrak{H}$. Dann sind die Größen $\lambda + a\lambda_i'$ Pseudoeigenwerte von $H(a)$ und der im Intervall $J = (\lambda - d/2, \lambda + d/2)$ (d: Abstand zwischen λ und dem übrigen Spektrum) gelegene Teil des Spektrums von $H(a)$ ist asymptotisch auf die Vereinigung von* *m Intervallen* $J_i(a) = (\lambda + a\lambda'_i - O(a), \lambda + a\lambda'_i + O(a))$ *konzentriert. Sei insbesondere* E_i *der Projektor zu* λ'_i*. Dann gilt für alle* $\epsilon > 0, 1 < s < 2$

$$s - \lim_{a \to 0} E^{H+aH'}(\lambda + a\lambda'_i - \epsilon a^s, \lambda + a\lambda'_i + \epsilon a^s) = E_i$$

Dies besagt, dass sich der in J gelegene Teil des Spektrums von $H(a)$ bis zu einer Ordnung $s < 2$ im Störparameter a auf die von der unbekümmert angewandten analytischen Störungstheorie erster Ordnung gelieferten Eigenwerte zusammenzieht.

2.3.1 Anwendung: Starkeffekt des Wasserstoffatoms

Der Schrödingeroperator für ein H-Atom im homogenen elektrischen Feld lautet

$$H(a) = H_o - Z\frac{e^2}{r} + eFz = H + aH' \quad \text{mit}\, a = eF, \quad H' = z \tag{21}$$

H' ist nicht relativ zu H beschränkt, daher ist die analytische Störungstheorie nicht anwendbar. Es gilt sogar, dass das Spektrum von $H(a)$ für $a \neq 0$ ganz $\mathbb{R}$ und eigenwertfrei ist.

Physikalisch läßt sich das folgendermaßen plausibel machen: $H(a)$ beschreibt mit seinem Spektrum zeitfreie, stationäre Verhältnisse, also solche, die nach beliebig langer Zeit nach Eintreten der Störung vorliegen. Dann hat sich aber das Elektron aus jedem ursprünglich gebundenen Zustand schon durch den Tunneleffekt entfernt, es gibt also keine gebundenen Zustände mehr. (Vgl. Thaller: Visual QM 2, S. 445f)

Mathematisch gesehen ist die Urschache darin zu sehen, dass eine störungstheoretisch brauchbare Zerlegung des Schrödingeroperators die Form $H = H_o + eFz$, $H' = -Z\frac{e^2}{r}$ hat; dann ist H' im Sinne der Relativbeschränktheit klein gegen H. Das bedeutet aber, dass das Coulomb-Potenzial das (wesentliche) Spektrum des freien Falls, $\mathbb{R}$, nicht ändert.

Die Tatsache, dass dennoch „gestörte Energieeigenwerte“ gemessen werden, kann nur im Rahmen der Zeitentwicklung der ungestörten Eigenzustände verstanden werden, die nach dem Eintreten in das Feld unter dem Einfluß der Störung erfolgt.

Es sei nun f_i ein Eigenvektor von $H(0)$ zum Eigenwert λ und außerdem Eigenvektor von $EH'E$ zum Eigenwert λ'_i. Dann ist f_i Pseudoeigenvektor zum Pseudoeigenwert $\lambda + a\lambda'_i$ im Sinne von Satz 14. Es sei $E^a(J_i(a))$ der Projektionsoperator aus Satz 14, $f_i(a) := E^a(J_i(a))f_i$. Dann gilt wegen der Aussage dieses Satzes

$$||f_i(a) - f_i|| = ||(E^a(J_i(a)) - E_i)f_i|| < \epsilon \quad \text{für} \quad a < a_o \tag{22}$$

Es befinde sich nun das System im ungestörten Zustand f_i, und zur Zeit $t = 0$ werde das Feld eingeschaltet. Dann ist die Wahrscheinlichkeit zur Zeit t, das System noch im Zustand f_i vorzufinden, durch

$$w(t) = |\langle f_i, \exp(-iH(a)t)f_i\rangle|^2 \tag{23}$$

gegeben. Wie gezeigt werden kann, lässt sich wegen (22) die Funktion (23) durch

$$w(t) \geq |\langle f_i(a), \exp(-iH(a)t)f_i(a)\rangle|^2 - O(\epsilon)$$

abschätzen. Daraus folgt weiter

$$w(t) \geq \cos^2(t\epsilon a^s) - O(\epsilon) \tag{24}$$

Das heißt, daß für $t \ll (\epsilon a^s)^{-1}$, also Zeiten, die umso länger sein können, je schwächer die zu a verhältnisgleiche Feldstärke F ist, die Wahrscheinlichkeit noch wenig unter 1 gesunken ist und das Elektron noch kaum hinweggetunnelt ist. Wegen der Pseudoeigenvektoreigenschaft von f_i liegt der Erwartungswert von $H(a)$ beliebig nahe bei $\lambda + a\lambda_i'$ Die Möglichkeit der Abschätzung (24) ist durch die spektrale Konzentration gegeben, aus der (22) folgt.