Theoret. chim. Acta (Berl.) 21, 185—190 (1971)

Relationes

Eine klassische Störungstheorie*

HERMANN HARTMANN

Institut und Zentrum für Theoretische Chemie der Universität Frankfurt am Main

Eingegangen am 14. Dezember 1970

A Classical Perturbation Theory

The notion of "neighbouring problems" is transfered from Quantum to Classical Mechanics and is used to develop a classical perturbation theory which is similar so far to the theory of Schrödinger.

Der Schrödingerschen Störungstheorie der Quantenmechanik liegt die Vorstellung von „benachbarten" Problemen zugrunde. Wir übertragen diese Vorstellung in die klassische Mechanik und entwickeln eine klassische Störungstheorie, die insoweit der Störungstheorie von Schrödinger ähnlich ist. Dabei gehen wir unmittelbar vom Hamiltonschen Prinzip aus. Unser Ergebnis bietet bei der Anwendung Vorteile gegenüber bekannten klassischen Näheringsverfahren.

Wir betrachten ein System mit einem Freiheitsgrad. Die Koordinate bezeichnen wir mit q. Ableitungen nach der Zeit werden durch Punktierung angegeben. Die Lagrangefunktion des Systems soll von einem Parameter σ abhängen. Sie möge folgende Form haben:

$$L(\dot{q}, q; \sigma) = \sum_{i=0}^{\infty} \sigma^i L_i(\dot{q}, q). \tag{1}$$

$q = q(t; \sigma)$ sei die Lösungsfunktion des Hamiltonschen Extremalproblems

$$\delta \int_1^2 L(\dot{q}, q)\, dt = 0. \tag{2}$$

Die Ziffern 1 und 2 an den Grenzen des Integrals sollen andeuten, daß zu den festen Zeitpunkten t_1 und $t_2 (> t_1)$ die Werte der zu variierenden Funktion $q = q(t; \sigma)$ fest vorgegeben sind.

Aus den Voraussetzungen folgt, daß die Funktion

$$q_0(t) = q(t; 0) \tag{3}$$

die Lösungsfunktion des Extremalproblems

$$\delta \int_1^2 L_0(\dot{q}, q)\, dt \tag{4}$$

ist.

* Der Wiener chemisch-physikalischen Gesellschaft und dem Andenken an ihr Mitglied Erwin Schrödinger gewidmet.

Wir nehmen an, daß die Funktion $q = q(t;\sigma)$ an der Stelle $\sigma = 0$ nach Potenzen von σ entwickelt werden kann:

$$q(t;\sigma) = \sum_{j=0}^{\infty} \sigma^j q_j(t). \tag{5}$$

Das erste Glied dieser Reihe ist $q_0 = q_0(t)$. Da $q(t;\sigma)$ für alle Werte von σ den durch 1 und 2 bezeichneten Grenzbedingungen genügt und da auch $q_0(t)$ als Lösungsfunktion des Extremalproblems (4) diesen Bedingungen genügt, haben die Funktionen $q_j(t)$ mit $j > 0$ die Eigenschaft

$$q_j(t_1) = q_j(t_2) = 0\,, \qquad j > 0\,. \tag{6}$$

Für das Weitere setzen wir voraus, daß das Extremalproblem (4) gelöst, die Funktion $q_0 = q_0(t)$ also bekannt ist. Wir wollen nun das Extremalproblem (2) lösen, oder mit anderen Worten die Funktionen $q_j(t)$; $j: 1, 2, \ldots$ bestimmen. Dazu machen wir den Ansatz

$$q(t;\sigma) = q_0(t) + \sum_{j=1}^{\infty}{}' \sigma^j q_j(t)\,. \tag{7}$$

Der Strich am Summenzeichen soll darauf aufmerksam machen, daß die Summation hier mit $j = 1$ beginnt. Zur Vermeidung von Mißverständnissen weisen wir außerdem darauf hin, daß die $q_j(t), j > 0$ Funktionen sind, die nach dem Eintragen des Ansatzes (7) in das Variationsproblem (2) zu variieren sein werden.

Zunächst tragen wir den Ansatz (7) in $L_i(\dot{q}, q)$ ein und erhalten:

$$L_i(\dot{q}, q) = L_i\left(\dot{q}_0 + \sum_j{}' \sigma^j \dot{q}_j,\; q_0 + \sum_j{}' \sigma^j q_j\right) = M_i(\sigma)\,. \tag{8}$$

Für die Entwicklung von $M_i(\sigma)$ nach Potenzen von σ

$$M_i(\sigma) = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{\sigma^k}{k!} \left(\frac{d^k M_i}{d\sigma^k}\right)_{\sigma=0} \tag{9}$$

berechnen wir unter Verwendung der Regeln zur Differentiation mittelbarer Funktionen

$$\begin{aligned}
(M_i)_{\sigma=0} &= (L_i)_{\substack{\dot{q}=\dot{q}_0\\ q=q_0}}\\
\left(\frac{dM_i}{d\sigma}\right)_{\sigma=0} &= \left(\frac{\partial L_i}{\partial \dot{q}}\right)_{\substack{\dot{q}=\dot{q}_0\\ q=q_0}} \dot{q}_1 + \left(\frac{\partial L_i}{\partial q}\right)_{\substack{\dot{q}=\dot{q}_0\\ q=q_0}} q_1\\
\left(\frac{dM_i}{d\sigma^2}\right)_{\sigma=0} &= \left(\frac{\partial L_i}{\partial \dot{q}}\right)_{\substack{\dot{q}=\dot{q}_0\\ q=q_0}} \cdot 2\dot{q}_2 + \left\{\left(\frac{\partial^2 L_i}{\partial \dot{q}^2}\right)_{\substack{\dot{q}=\dot{q}_0\\ q=q_0}} \dot{q}_1 + \left(\frac{\partial^2 L_i}{\partial \dot{q}\,\partial q}\right)_{\substack{\dot{q}=\dot{q}_0\\ q=q_0}} q_1\right\} \dot{q}_1\\
&\quad + \left(\frac{\partial L_i}{\partial q}\right)_{\substack{\dot{q}=\dot{q}_0\\ q=q_0}} \cdot 2q_2 + \left\{\left(\frac{\partial^2 L_i}{\partial \dot{q}\,\partial q}\right)_{\substack{\dot{q}=\dot{q}_0\\ q=q_0}} \dot{q}_1 + \left(\frac{\partial^2 L_i}{\partial q^2}\right)_{\substack{\dot{q}=\dot{q}_0\\ q=q_0}} q_1\right\} q_1\,.
\end{aligned} \tag{10}$$

Ein allgemeiner Ausdruck für $(d^k M_i/d\sigma^k)\;\sigma = 0$ läßt sich nicht angeben, da es für höhere Differentialquotienten mittelbarer Funktionen kein allgemeines Bildungsgesetz gibt.

Wenn man, wie durch die Indizierung angegeben, in die Differentialquotienten von L_i für $\dot{q}$ und q die Funktionen $\dot{q}_0=\dot{q}_0(t)$ und $q_0=q_0(t)$ einsetzt, entstehen explizite Funktionen der Zeit, die wir durch das Symbol

$$F_i^{rs}=F_i^{rs}(t)=\left(\frac{\partial^{r+s}L_i}{\partial\dot{q}^r\,\partial q^s}\right)_{\substack{\dot{q}=\dot{q}_0\\ q=q_0}} \tag{11}$$

bezeichnen wollen. Die Gln. (10) vereinfachen sich dann zu:

$$\begin{aligned}
(M_i)_{\sigma=0} &= F_i^{00}\\
\left(\frac{dM_i}{d\sigma}\right)_{\sigma=0} &= F_i^{10}\,\dot{q}_1+F_i^{01}\,q_1\\
\left(\frac{d^2M_i}{d\sigma^2}\right)_{\sigma=0} &= F_i^{10}\cdot 2\dot{q}_2+\{F_i^{20}\,\dot{q}_1+F_i^{11}\,q_1\}\,\dot{q}_1\\
&\quad +F_i^{01}\cdot 2q_2+\{F_i^{11}\,\dot{q}_1+F_i^{02}\,q_1\}\,q_1\,.
\end{aligned} \tag{12}$$

Durch Einsetzen dieser Ausdrücke in (9) erhalten wir

$$\begin{aligned}
M_i(\sigma) = F_i^{00}&\\
&+\sigma[F_i^{10}\,\dot{q}_1+F_i^{01}\,q_1]\\
&+\sigma^2[F_i^{10}\,\dot{q}_2+F_i^{01}\,q_2\\
&\quad+\tfrac{1}{2}\{F_i^{20}\,\dot{q}_1^2+F_i^{02}\,q_1^2\}+F_i^{11}\,\dot{q}_1\,q_1]\\
&+\cdots
\end{aligned} \tag{13}$$

Mit (8) und (1) ergibt sich schließlich

$$\begin{aligned}
L = F_0^{00}&\\
&+\sigma[F_1^{00}+F_0^{10}\,\dot{q}_1+F_0^{01}\,q_1]\\
&+\sigma^2[F_2^{00}+F_0^{10}\,\dot{q}_2+F_0^{01}\,q_2\\
&\quad F_1^{10}\,\dot{q}_1+F_1^{01}\,q_1\\
&\quad+\tfrac{1}{2}\{F_0^{20}\,\dot{q}_1^2+F_0^{02}\,q_1^2\}+F_0^{11}\,\dot{q}_1 q_1]\\
&+\cdots\\
=\Lambda(\dot{q}_1&,q_1,\dot{q}_2,q_2,\ldots)\,.
\end{aligned} \tag{14}$$

Wenn man nun diesen Ausdruck in (2) einträgt, erscheint das Variationsproblem in der neuen Gestalt

$$\boxed{\delta\int_1^2 \Lambda(\dot{q}_1,q_1,\dot{q}_2,q_2,\ldots)\,dt=0\,.} \tag{15}$$

Es gibt jetzt nicht eine zu variierende Funktion q, sondern eine ganze Folge von solchen, nämlich die Funktionen $q_1, q_2, \ldots$. Da wir nach (6) schon wissen, daß die Lösungsfunktionen $q_1, q_2, \ldots$ des Problems bei t_1 und t_2 alle jeweils die Werte Null haben, sind das die Bedingungen für die Funktionen $q_1, q_2, \ldots$, unter denen das Extremalproblem (15) zu lösen ist.

Die zu (15) äquivalenten Eulerschen Gleichungen lauten

$$\frac{d}{dt}\frac{\partial \Lambda}{\partial \dot{q}_j} - \frac{\partial \Lambda}{\partial q_j} = 0; \quad j: 1, 2, \ldots. \tag{16}$$

Aus (14) folgt für $j=1$

$$\begin{aligned}\frac{d}{dt}\frac{\partial \Lambda}{\partial \dot{q}_1} - \frac{\partial \Lambda}{\partial q_1} &\equiv \sigma[\dot{F}_0^{10} - F_0^{01}] \\ &+ \sigma^2[F_0^{20}\ddot{q}_1 + \dot{F}_0^{20}\dot{q}_1 + (\dot{F}_0^{11} - F_0^{02})q_1 + (\dot{F}_1^{10} - F_1^{01})] \\ &+ \cdots = 0.\end{aligned} \tag{17}$$

Da die $q_j(t)$ nicht von σ abhängen, müssen die Koeffizienten aller σ-Potenzen einzeln gleich Null sein, wenn diese Gleichung erfüllt sein soll.

Die erste so erhaltene Gleichung, nämlich

$$\dot{F}_0^{10} - F_0^{01} = 0 \tag{18}$$

liefert nichts Neues. Sie bringt zum Ausdruck, daß die Funktion $q_0 = q_0(t)$ Lösung der Eulerschen Gleichung

$$\frac{d}{dt}\frac{\partial L_0}{\partial \dot{q}} - \frac{\partial L_0}{\partial q} = 0 \tag{19}$$

des Extremalproblems (4) ist.

Dagegen ist die zweite aus (17) zu erhaltende Gleichung die bestimmende Differentialgleichung für die bei kleinem σ wichtigste der Funktionen q_j, nämlich für q_1. Sie lautet:

$$\boxed{F_0^{20}\ddot{q}_1 + \dot{F}_0^{20}\dot{q}_1 + (\dot{F}_0^{11} - F_0^{02})q_1 + (\dot{F}_1^{10} - F_1^{01}) = 0.} \tag{20}$$

q_1 ist diejenige Lösung dieser Differentialgleichung, die für t_1 und t_2 jeweils den Wert Null annimmt.

Unsere Differentialgleichung für q_1 hat den Vorzug linear zu sein.

Wir nennen q eine natürliche Koordinate, wenn für die Lagrangefunktion

$$L(\dot{q}, q) = \frac{m}{2}\dot{q}^2 - V_0(q) - \sigma V_1(q) - \sigma^2 V_2(q) - \cdots \tag{21}$$

gilt. Dann ist nach (11)

$$F_0^{20} = m, \ \dot{F}_0^{20} = 0, \ \dot{F}_0^{11} = 0, \ \dot{F}_1^{10} = 0 \tag{22}$$

und (20) vereinfacht sich zu

$$\boxed{m\ddot{q}_1 - F_0^{02} q_1 = F_1^{01}.} \tag{23}$$

Eine weitere Vereinfachung tritt ein, wenn die Lagrangefunktion des „ungestörten" Systems

$$L_0(\dot{q}, q) = \frac{m}{2}\dot{q}^2 - V_0(q) \tag{24}$$

den Fall der Bewegung unter dem Einfluß einer konstanten Kraft beschreibt, wenn also

$$V_0(q) = A + Bq \tag{25}$$

ist. Dann ist $F_0^{02} = 0$ und die Gl. (23) lautet nun

$$m\ddot{q}_1 = F_1^{01} . \tag{26}$$

Wir behandeln als *Beispiel* für die Anwendung der Methode den Fall

$$\begin{aligned} L_0 &= \frac{m}{2}\dot{q}^2 - mgq \\ L_1 &= -mq^2 . \end{aligned} \tag{27}$$

Es soll $q = 0$ sein für $t = -\tau$ und für $t = \tau$. Diesen Bedingungen genügt die Lösung des ungestörten Problems

$$q_0 = \frac{g}{2}(\tau^2 - t^2) . \tag{28}$$

In unserem Fall ist $F_1^{01} = -2mq_0$. Die Gl. (26) lautet also

$$\ddot{q}_1 = g(t^2 - \tau^2) . \tag{29}$$

Ihre allgemeine Lösung wird durch zweimalige Integration nach t erhalten. Die Anlegung der Bedingungen $q_1 = 0$ für $t = -\tau$ und $q_1 = 0$ für $t = \tau$ führt zu der speziellen Lösung

$$q_1 = \frac{g}{2}\left(\frac{5}{6}\tau^4 - \tau^2 t^2 + \frac{1}{6}t^4\right) . \tag{30}$$

Aus (28) und (30) folgt mit (5) die Lösung des durch (27) und die Randbedingungen gestellten Problems in der ersten (d. h. bis zu Gliedern mit σ^1 gehenden) Näherung zu

$$\begin{aligned} q &\approx q_0 + \sigma q_1 \\ &= \frac{g}{2}\left\{\left(1 + \frac{5}{6}\tau^2\sigma\right)\tau^2 - (1 + \tau^2\sigma)t^2 + \frac{1}{6}\sigma t^4\right\} . \end{aligned} \tag{31}$$

Diese Funktion hat (wie q_0) ein Maximum bei $t = 0$. Der Funktionswert ist dort

$$(q_0 + \sigma q_1)\max = \frac{g}{2}\left(1 + \frac{5}{6}\tau^2\sigma\right)\tau^2 . \tag{32}$$

Für $\sigma \to 0$ geht dieser Wert in den Wert

$$(q_0)\max = \frac{g}{2}\tau^2 \tag{33}$$

über. Im übrigen ist die Funktion (31) ein Polynom vierten Grades in t mit nur geradzahligen Potenzen von t. Sie verläuft symmetrisch zu $t = 0$.

Wir haben das Beispiel (27) deshalb gewählt, weil sich das Problem mit der Lagrangefunktion

$$L = \frac{m}{2}\dot{q}^2 - mgq - \sigma mq^2 \tag{34}$$

auch in einfacher Weise vollständig lösen läßt. Man bekommt mit den Randbedingungen $q=0$ für $t=-\tau$ und $t=\tau$ die Lösungsfunktion

$$q=\frac{g}{2}\cdot\frac{1}{\sigma}\left\{\frac{\cos\sqrt{2\sigma}\,t}{\cos\sqrt{2\sigma}\,\tau}-1\right\}. \tag{35}$$

Auch diese Funktion hat ein Maximum bei $t=0$. Der Funktionswert ist dort

$$\begin{aligned}(q)\max&=\frac{g}{2}\cdot\frac{1}{\sigma}\left\{\frac{1}{\cos\sqrt{2\sigma}\,\tau}-1\right\}\\&=\frac{g}{2}\left(1+\frac{5}{6}\tau^2\sigma+\frac{61}{90}\tau^4\sigma^2+\cdots\right)\tau^2.\end{aligned} \tag{36}$$

Der Vergleich mit (32) zeigt die völlige Übereinstimmung bis zu Gliedern mit σ^1. Die Entwicklung der Funktion (35) nach Potenzen von t ergibt

$$\begin{aligned}q=\frac{g}{2}\Bigg\{&\left(1+\frac{5}{6}\tau^2\sigma+\frac{61}{90}\tau^4\sigma^2\right)\tau^2\\&-\left(1+\tau^2\sigma+\frac{5}{6}\tau^4\sigma^2\right)t^2\\&+\left(\frac{\sigma}{6}+\frac{\tau^2\sigma^2}{6}\right)t^4\\&-\frac{\sigma^2}{90}t^6+\cdots\Bigg\}.\end{aligned} \tag{37}$$

Der Vergleich mit (31) zeigt, daß auch im Funktionsverlauf bis zu Gliedern mit σ^1 völlige Übereinstimmung besteht.

Wir haben uns in dieser Abhandlung auf die Betrachtung von Systemen mit einem Freiheitsgrad beschränkt. Das geschah nur deshalb, weil sich so der Grundgedanke unserer klassischen Störungstheorie und die Durchführung dieses Gedankens besonders übersichtlich darstellen ließen.

Das Verfahren läßt sich für Systeme mit mehr als einem Freiheitsgrad ohne weitere Schwierigkeiten ausdehnen. Während die Lösung von Problemen mit einem Freiheitsgrad in der Regel sowieso trivial ist, erweist der Grundgedanke seinen praktischen Wert tatsächlich erst bei der Behandlung von Systemen mit mehreren Freiheitsgraden.

Über die Ausdehnung des Verfahrens und Anwendungen auf molekularphysikalische Probleme werden wir demnächst berichten.

Prof. Hermann Hartmann
Institut und Zentrum für Theoretische Chemie
der Universität Frankfurt am Main
BRD-6000 Frankfurt am Main, Robert-Mayer-Str. 11
Deutschland