

5.2 Zeitunabhängige Störungstheorie ohne Entartung

- Betrachte zeitunabhängige Schrödinger-Gleichung

$$\hat{H}|\varphi\rangle = E|\varphi\rangle$$

mit $\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_1 \leftarrow$ Störung; $\hat{H}_1 = \varepsilon \hat{V}$, $\varepsilon \ll 1$

↳ bekanntes Eigenwertproblem: $\hat{H}_0|n\rangle = E_n^{(0)}|n\rangle$

- Idee: Entwickle Eigenwerte & -zustände von $\hat{H} = \hat{H}_0 + \varepsilon \hat{V}$ nach ε

$$\hookrightarrow E_k = E_k^{(0)} + \varepsilon E_k^{(1)} + \varepsilon^2 E_k^{(2)} + \dots \text{ und}$$

$$|\varphi_k\rangle = |\varphi_k^{(0)}\rangle + \varepsilon |\varphi_k^{(1)}\rangle + \varepsilon^2 |\varphi_k^{(2)}\rangle + \dots$$

- Einsetzen in Schrödinger-Gl.:

$$(\hat{H}_0 + \varepsilon \hat{V})(|\varphi_k^{(0)}\rangle + \varepsilon |\varphi_k^{(1)}\rangle + \dots) = (E_k^{(0)} + \varepsilon E_k^{(1)} + \dots)(|\varphi_k^{(0)}\rangle + \varepsilon |\varphi_k^{(1)}\rangle + \dots)$$

$$\hat{H}_0|\varphi_k^{(0)}\rangle + \varepsilon(\hat{H}_0|\varphi_k^{(1)}\rangle + \hat{V}|\varphi_k^{(0)}\rangle) + \varepsilon^2(\dots) + \dots$$

$$= E_k^{(0)}|\varphi_k^{(0)}\rangle + \varepsilon(E_k^{(0)}|\varphi_k^{(1)}\rangle + E_k^{(1)}|\varphi_k^{(0)}\rangle) + \varepsilon^2(\dots) + \dots$$

- Koeffizientenvergleich in Ordnungen von ε :

$$\underline{\varepsilon^0}: \hat{H}_0|\varphi_k^{(0)}\rangle = E_k^{(0)}|\varphi_k^{(0)}\rangle \text{ ungestörte Problem}$$

$$\Rightarrow |\varphi_k^{(0)}\rangle = |k\rangle$$

$$\underline{\varepsilon^1}: (\hat{H}_0 - E_k^{(0)})|\varphi_k^{(1)}\rangle = (E_k^{(1)} - \hat{V})|\varphi_k^{(0)}\rangle \quad (1)$$

$$\underline{E^2}: (\hat{H}_0 - E_k^{(0)}) |\psi_k^{(2)}\rangle = (E_k^{(1)} - \hat{V}) |\psi_k^{(1)}\rangle + E_k^{(2)} |\psi_k^{(0)}\rangle \quad (2)$$

⋮

- Betrachte Gleichung (1) und entwickle $|\psi_k^{(0)}\rangle$ nach den ungestörten Zuständen $|n\rangle$: $|\psi_k^{(0)}\rangle = \sum_n |n\rangle \langle n | \psi_k^{(0)} \rangle$

$$\hookrightarrow \sum_n (\hat{H}_0 - E_k^{(0)}) |n\rangle \langle n | \psi_k^{(0)} \rangle = (E_k^{(0)} - \hat{V}) |k\rangle$$

$\underbrace{\hspace{10em}}_{L = E_n^{(0)} |n\rangle}$

Skalarprodukt von links mit $\langle l |$:

$$(E_l^{(0)} - E_k^{(0)}) \langle l | \psi_k^{(0)} \rangle = E_k^{(0)} \delta_{l,k} - \langle l | \hat{V} | k \rangle$$

→ $l=k$: $E_k^{(1)} = \langle k | \hat{V} | k \rangle$ Energiekorrektur in erster Ordnung Störungstheorie

→ $l \neq k$: $\langle l | \psi_k^{(0)} \rangle = \frac{\langle l | \hat{V} | k \rangle}{E_k^{(0)} - E_l^{(0)}}$

• Den Koeffizienten $\langle k | \psi_k^{(1)} \rangle$ bekommt man aus der Normierungsbed.:

$$1 \stackrel{!}{=} \langle \psi_k | \psi_k \rangle = \underbrace{\langle \psi_k^{(0)} | \psi_k^{(0)} \rangle}_{=1} + \varepsilon \underbrace{(\langle \psi_k^{(0)} | \psi_k^{(1)} \rangle + \langle \psi_k^{(1)} | \psi_k^{(0)} \rangle)}_{\stackrel{!}{=} 0} + \mathcal{O}(\varepsilon^2)$$

$$\Rightarrow \langle k | \psi_k^{(1)} \rangle = - \langle \psi_k^{(1)} | k \rangle = - \langle k | \psi_k^{(1)} \rangle^*$$

$$\Rightarrow \langle k | \psi_k^{(1)} \rangle = i\gamma, \quad \gamma \in \mathbb{R}$$

Beachte: $e^{i\varepsilon\gamma} \approx 1 + i\varepsilon\gamma + \mathcal{O}(\varepsilon^2)$

→ $\langle k | \psi_k^{(1)} \rangle$ ändert in der Entwicklung von $|\psi_k\rangle$ nach ε nur die Phase von $|\psi_k\rangle$ relativ zu $|k\rangle$

→ lege Phase fest und setze $\gamma = 0$

Damit:

$$|\psi_k^{(1)}\rangle = \sum_{n \neq k} \frac{\langle n | \hat{V} | k \rangle}{E_k^{(0)} - E_n^{(0)}} |n\rangle$$

Korrektur des Zustands
in erster Ordnung
Störungstheorie

Bemerkung: • Gilt nur für nicht entartete Zustände
• Korrektur nur falls Störung \hat{V} einen Übergang
zwischen den ungestörten Energieeigenzuständen
 $|n\rangle$ und $|k\rangle$ herstellt

• Energiekorrektur in zweiter Ordnung Störungstheorie erhält man,
wenn man die Gl. (2) mit $\langle k |$ multipliziert und das
obige Ergebnis für $|\psi_k^{(1)}\rangle$ einsetzt:

$$E_k^{(2)} = \sum_{n \neq k} \frac{\langle k | \hat{V} | n \rangle \langle n | \hat{V} | k \rangle}{E_k^{(0)} - E_n^{(0)}} = \sum_{n \neq k} \frac{|\langle k | \hat{V} | n \rangle|^2}{E_k^{(0)} - E_n^{(0)}}$$

Bemerkung: Die Grundzustandsenergie wird in 2. Ordnung
Störungstheorie immer abgesenkt

5.3 Zeitunabhängige Störungstheorie mit Entartung

• Annahme: Zur Energie $E_n^{(0)}$ gehören mehrere entartete Zustände,
d.h.

$$\hat{H}_0 |n, \alpha\rangle = E_n^{(0)} |n, \alpha\rangle, \quad \alpha = 1, 2, \dots, s$$

• Durch eine Störung $\hat{H}_1 = \varepsilon \hat{V}$ wird die Entartung i. A. aufge-
hoben $\hat{H} |\psi_k\rangle = E_k |\psi_k\rangle$

- Störungsentwicklung wie oben:

$$|\varphi_k\rangle = |\varphi_k^{(0)}\rangle + \varepsilon |\varphi_k^{(1)}\rangle + \dots$$

Beachte: wähle $|\varphi_k^{(0)}\rangle = \sum_{\alpha=1}^s c_{\alpha} |k, \alpha\rangle$ so, dass für $\varepsilon \rightarrow 0$
 $|\varphi_k\rangle \rightarrow |\varphi_k^{(0)}\rangle$ eindeutig bestimmt ist

- Betrachte wieder Gl. (1) mit dieser Entwicklung:

$$(\hat{H}_0 - E_k^{(0)}) |\varphi_k^{(1)}\rangle = (E_k^{(1)} - \hat{V}) \sum_{\alpha} c_{\alpha} |k, \alpha\rangle$$

- Skalarprodukt mit $\langle k, \beta |$

$$\underbrace{\langle k, \beta | (\hat{H}_0 - E_k^{(0)})}_{=0} |\varphi_k^{(1)}\rangle = \sum_{\alpha} c_{\alpha} \left(\underbrace{E_k^{(1)} \langle k, \beta | k, \alpha \rangle}_{=\delta_{\beta, \alpha}} - \underbrace{\langle k, \beta | \hat{V} | k, \alpha \rangle}_{=: V_{\beta, \alpha}} \right)$$

$$\Rightarrow \sum_{\alpha=1}^s (V_{\beta, \alpha} - E_k^{(1)} \delta_{\beta, \alpha}) c_{\alpha} = 0 \quad \text{„Säkulargleichung“}$$

$$\left(\underline{\underline{V}} - E_k^{(1)} \underline{\underline{1}} \right) \cdot \underline{\underline{c}} = 0$$

Eigenwertgleichung für die Matrix $\underline{\underline{V}}$, d.h. dem Störoperator \hat{V} in der Basis der Zustände des entarteten Unterraums

- Nichttriviale Lösung, falls „Säkulardeterminante“ verschwindet:

$$\det(\underline{\underline{V}} - E_k^{(1)} \underline{\underline{1}}) = 0$$

- Bemerkungen: • Da \hat{V} selbstadjungiert ist, ist $\underline{\underline{V}}$ hermitesch und damit $E_k^{(1)} \in \mathbb{R}$

- Entartung muss nicht vollständig aufgehoben werden

• Beispiel: 2 entartete Zustände

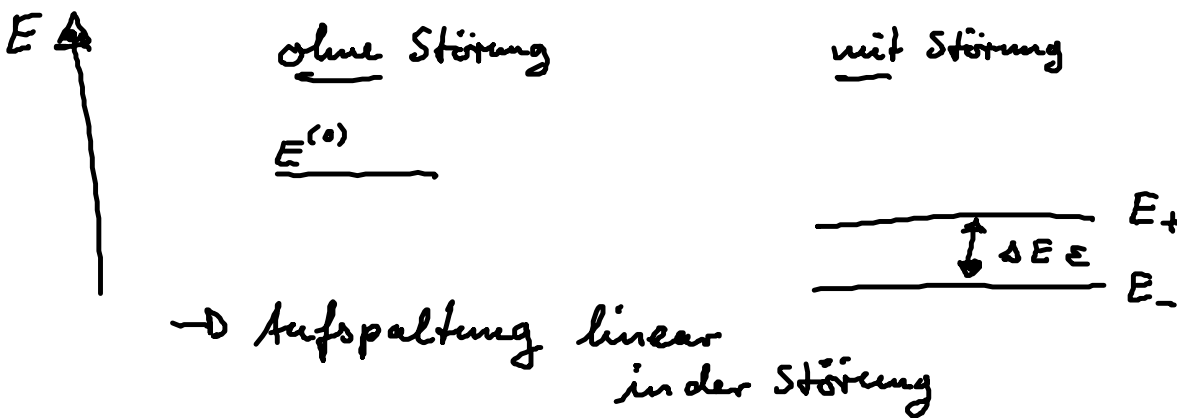
Sekular determinante

$$\begin{vmatrix} V_{11} - E_k^{(1)} & V_{12} \\ V_{21} & V_{22} - E_k^{(1)} \end{vmatrix} = 0$$

$$E^{(1)} = \frac{1}{2} \left(V_{11} + V_{22} \pm \sqrt{(V_{11} - V_{22})^2 + 4|V_{12}|^2} \right)$$

$$\Rightarrow E_{\pm} = E^{(0)} + \frac{\epsilon}{2} \left(V_{11} + V_{22} \pm \underbrace{\sqrt{(V_{11} - V_{22})^2 + 4|V_{12}|^2}}_{\equiv: \Delta E} \right)$$

Energie in erster Ordnung Störungstheorie



5.4 Stark-Effekt im H-Atom

- Anwendung der Störungstheorie mit Entartung
- Betrachte H-Atom in einem äußeren homogen elektrischen Feld $\underline{E} = E \underline{e}_z$

→ Hamilton-Operator:

$$\hat{H} = \underbrace{\frac{\hat{p}^2}{2m} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \hat{r}}}_{\hat{H}_0} - \underbrace{e \underline{\hat{E}} \cdot \hat{\underline{r}}}_{\hat{H}_1}$$

Bekannt ist: $\hat{H}_0 |n, l, m\rangle = E_n^{(0)} |n, l, m\rangle$, $E_n^{(0)} = -\frac{R_H}{n^2}$
 n^2 -fache Entartung

• Betrachte Energieniveaus mit $n=2$

↳ 4 Zustände gleicher Energie:

$$|2, 0, 0\rangle, |2, 1, 0\rangle, |2, 1, \pm 1\rangle$$

• Zu berechnen ist nun die Matrixdarstellung von $\hat{H}_1 = -e \hat{E} \hat{z}$ in diesem Unterraum:

$$\begin{matrix} & |2, 0, 0\rangle & |2, 1, 1\rangle & |2, 1, 0\rangle & |2, 1, -1\rangle \\ \begin{matrix} \langle 2, 0, 0| \\ \langle 2, 1, 1| \\ \langle 2, 1, 0| \\ \langle 2, 1, -1| \end{matrix} & \begin{pmatrix} 0 & 0 & -e d_{1,3} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ -e d_{1,3}^* & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} & = & \underline{\underline{\hat{H}_1}} \end{matrix}$$

mit $d_{1,3} = e \langle 2, 0, 0 | \hat{z} | 2, 1, 0 \rangle$ Dipolmatrixelement

$\underline{\underline{\hat{d}}} = e \hat{\underline{r}}$ wird als Dipoloperator bezeichnet

• Die Matrixelemente werden (z.B.) im Ortsraum ausgewertet

$$\psi_{nlm}(\underline{r}) = \langle \underline{r} | n, l, m \rangle = \frac{u_{n,l}(r)}{r} Y_{l,m}(\vartheta, \varphi)$$

$$\hookrightarrow d_{1,3} = e \langle 2, 0, 0 | \hat{z} | 2, 1, 0 \rangle$$

$$= e \int d^3r \psi_{2,0,0}^*(\mathbf{r}) z \psi_{2,1,0}(\mathbf{r}) \quad , \quad z = r \cos \vartheta$$

$$= e \int_0^\infty dr r^3 \frac{u_{2,0}(r)}{r} \frac{u_{2,1}(r)}{r} \int d\Omega Y_{0,0}^*(\vartheta, \varphi) Y_{1,0}(\vartheta, \varphi) \times \cos \vartheta$$

$= -3\sqrt{3} a_0$

$$Y_{0,0}^* = \sqrt{\frac{1}{4\pi}} \quad , \quad \cos \vartheta = \sqrt{\frac{4\pi}{3}} Y_{1,0}^*(\vartheta, \varphi)$$

$$\int d\Omega Y_{l,m}^*(\vartheta, \varphi) Y_{l',m'}(\vartheta, \varphi) = \delta_{l,l'} \delta_{m,m'}$$

$$= -3ea_0 = d_{1,3} \in \mathbb{R}$$

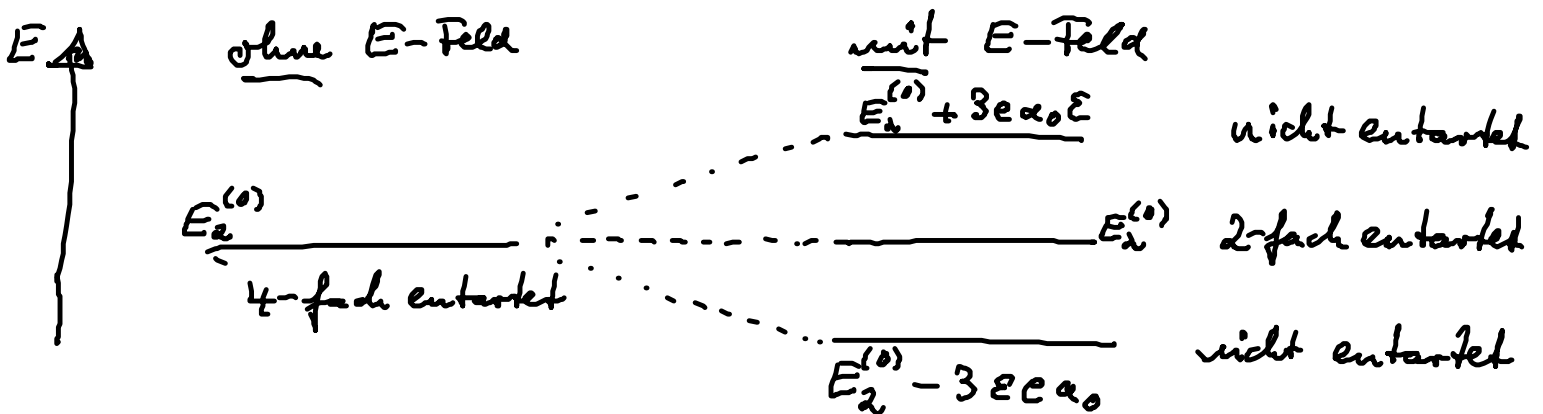
→ äußere E-Feld induziert ein Dipolmoment

• Nun zur Störungstheorie

→ Sekulardeterminante

$$\textcircled{1} \equiv \begin{vmatrix} -E & 0 & -2d_{13} & 0 \\ 0 & -E & 0 & 0 \\ -Ed_{13} & 0 & -E & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -E \end{vmatrix} = E^2 (E^2 - (2d_{13})^2)$$

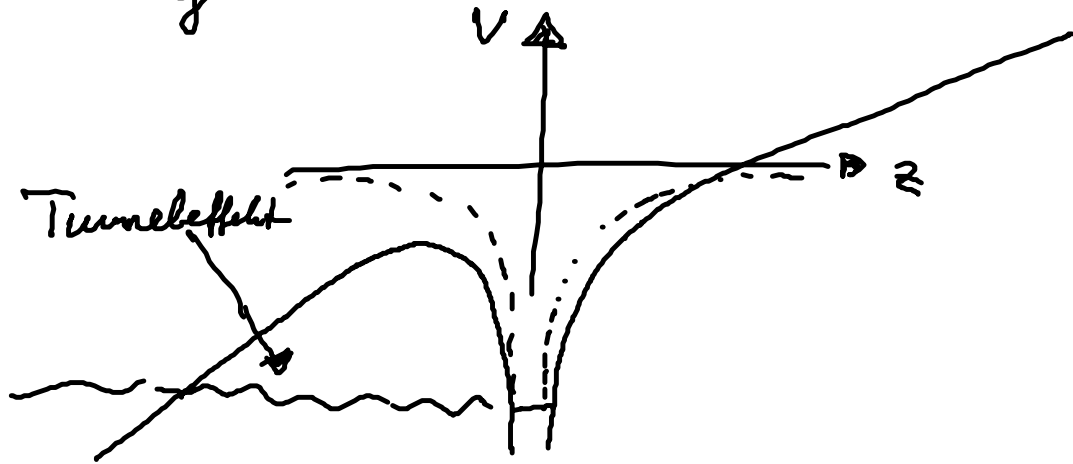
$$\Rightarrow E = \begin{cases} 0 \\ \pm Ed_{13} = \pm 3eEa_0 \end{cases} \quad \leftarrow \text{2-fach entartet}$$



Bemerkung: Aufspaltung ist linear im E-Feld

→ "linearer Stark-Effekt"

- Atome mit Potentialen $V \neq \frac{1}{r}$, d.h. l-Entartung,
kein permanentes Dipolmoment
 - erster nicht verschwindender Beitrag in Störungs-
entwicklung kommt aus der zweiten Ordnung
 - ⇒ Energiekorrektur $\sim \mathcal{E}^2$
 - ⇒ „quadratischer Stark-Effekt“
- Eigentlich sind Zustände mit dieser Störung keine
gebundenen Zustände mehr



→ Zustände haben „endliche Lebenszeit“