5.3 Zeitunabhängige Störungsrechnung ohne Entartung
(Schrödinger)

Betrachte zeit<u>un</u>abhängige Schrödingergl.

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

mit $\hat{H} = \hat{H}^0 + \hat{H}^1$, $\quad \hat{H}^1 = \varepsilon\hat{V}$ Störop. (zeit<u>un</u>abh.)

Ungestörtes Problem:

$$\hat{H}^0|n\rangle = E_n^{(0)}|n\rangle$$

Entw. der Eigenwerte und -zustände von $\hat{H}$ für kleine ε:

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

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

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

<u>Koeffizientenvergleich</u> in Ordnung ε^ν:

<u>$\nu = 0$</u>: $\quad \hat{H}^0|\psi_k^{(0)}\rangle = E_k^{(0)}|\psi_k^{(0)}\rangle \quad$ ungestörtes Problem

<u>$\nu = 1$</u>: $\quad (\hat{H}^0 - E_k^{(0)})|\psi_k^{(1)}\rangle = (E_k^{(1)} - \hat{V})|\psi_k^{(0)}\rangle \quad$ 1. Näherung

<u>$\nu = 2$</u>: $\quad (\hat{H}^0 - E_k^{(0)})|\psi_k^{(2)}\rangle = (E_k^{(1)} - \hat{V})|\psi_k^{(1)}\rangle + E_k^{(2)}|\psi_k^{(0)}\rangle$

... Rekursionsformeln!

Aus <u>$\nu = 0$</u>: $\quad |\psi_k^{(0)}\rangle = |k\rangle$

Aus <u>$\nu = 1$</u> (<u>Störungsrechn. 1. Ordnung</u>):

Entw. nach der ungestörten Basis

$$|\psi_k^{(1)}\rangle = \sum_n |n\rangle\langle n|\psi_k^{(1)}\rangle$$

eingesetzt

$$\sum_n \underbrace{(\hat{H}^0 - E_k^{(0)})}_{(E_n^{(0)} - E_k^{(0)})} |n\rangle\langle n|\psi_k^{(1)}\rangle = (E_k^{(1)} - \hat{V})|k\rangle$$

Skalarprodukt mit $\langle \ell|$: $\qquad \langle \ell|n\rangle = \delta_{\ell n}$

$$(E_\ell^{(0)} - E_k^{(0)})\langle \ell|\psi_k^{(1)}\rangle = E_k^{(1)}\delta_{\ell k} - \langle \ell|\hat{V}|k\rangle$$

Für $\ell = k$: $\boxed{E_k^{(1)} = \langle k|\hat{V}|k\rangle}$ 1. Korrektur zum Energieeigenwert

Für $\ell \neq k$: $\langle \ell|\psi_k^{(1)}\rangle = \dfrac{\langle \ell|\hat{V}|k\rangle}{E_k^{(0)} - E_\ell^{(0)}}$ 1. Korrektur zum Eigenvektor

Festlegung von $\langle k|\psi_k^{(1)}\rangle$ durch Normierung:

$$1 \overset{!}{=} \langle\psi_k|\psi_k\rangle = \underbrace{\langle\psi_k^{(0)}|\psi_k^{(0)}\rangle}_{1\ \checkmark} + \varepsilon\underbrace{\left(\langle\psi_k^{(0)}|\psi_k^{(1)}\rangle + \langle\psi_k^{(1)}|\psi_k^{(0)}\rangle\right)}_{=0} + \varepsilon^2 \dots$$

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

Also $\langle k|\psi_k^{(1)}\rangle = i\gamma$ mit $\gamma \in \mathbb{R}$

Wegen $e^{i\varepsilon\gamma} \approx 1 + i\varepsilon\gamma$ ändert der Term $\propto\gamma$ die Phase von $|\psi_k\rangle$ relativ zu $|k\rangle$! Konvention $\langle k|\psi_k\rangle = 1 \Rightarrow \boxed{\gamma = 0}$

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

Voraussetz.: $E_k^{(0)} \neq E_n^{(0)}$ (keine Entartung !)

5.4 Zeitunabh. Störungsrechn. bei Entartung

$E_n^{(0)}$: dazu mehrere (orthonormierte) entartete Zustände

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

Durch die Störung $\hat{H}^1 = \varepsilon \hat{V}$ wird die Entartung i.a. aufgehoben:

$$\hat{H} |\psi_k\rangle = E_k |\psi_k\rangle$$

Somit ist die Störungsentwicklung

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

nur für <u>geeignetes</u> $|\psi_k^{(0)}\rangle = \sum_\alpha c_\alpha |k,\alpha\rangle$ möglich:

Wähle $|\psi_k^{(0)}\rangle$ im ungestörten Eigenraum so, dass

für $\varepsilon \to 0$ $\quad |\psi_k\rangle \to |\psi_k^{(0)}\rangle$ (eindeutig bestimmt)

Einsetzen in die Entwicklung der Ordnung ε

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

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

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

$$\Rightarrow \quad \boxed{0 = \sum_\alpha (V_{\beta\alpha} - E_k^{(1)}\delta_{\beta\alpha})c_\alpha}$$

Dies ist eine Eigenwertgl. für die Störmatrix $V_{\beta\alpha}$

$$(V - E_k^{(1)}\mathbb{1})\underline{c} = 0 \qquad \underline{c} \in \mathbb{C}^s, \quad V \in \mathbb{C}^s \times \mathbb{C}^s$$

(„Säkulargl." = hom. lin. Gleichungssystem für c_α)

Nichttriviale Lösungen c_α ex. genau dann, wenn

$$\boxed{\det(V - E_k^{(1)}\mathbb{1}) = 0}$$ „Säkulardeterminante"

$$\begin{vmatrix} V_{11} - E_k^{(1)} & V_{12} & \cdots & V_{1s} \\ V_{21} & V_{22} - E_k^{(1)} & & \\ \vdots & & \ddots & \\ V_{s1} & & & V_{ss} - E_k^{(1)} \end{vmatrix} = 0$$

$\hat{V}$ hermitesch $\Rightarrow$ $V_{\beta\alpha} = V_{\alpha\beta}^*$ $\Rightarrow$ ex. s reelle Eigenwerte $E_k^{(1)}$

Eigenvektoren zu $E_k^{(1)} \neq E_l^{(1)}$ orthogonal

Bem.: Die Entartung muss nicht vollständig aufgehoben werden.

Beispiel: 2 entartete Zustände

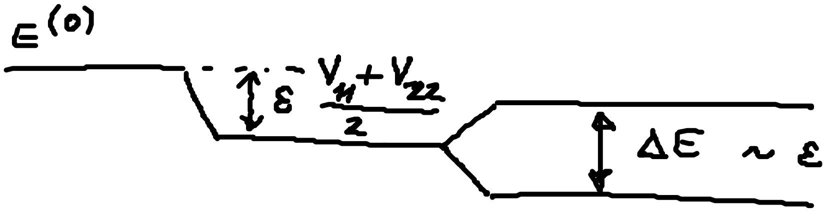
Säkulardeterminante $\begin{vmatrix} V_{11} - E_k^{(1)} & V_{12} \\ V_{21} & V_{22} - E_k^{(1)} \end{vmatrix} = 0$

$$(E_k^{(1)})^2 - (V_{11} + V_{22}) E_k^{(1)} + V_{11} V_{22} - \underbrace{V_{12} V_{21}}_{|V_{12}|^2} = 0$$

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

$$\Rightarrow \boxed{E = E^{(0)} + \frac{\varepsilon}{2} \left[(V_{11} + V_{22}) \pm \underbrace{\sqrt{(V_{11} - V_{22})^2 + 4 |V_{12}|^2}}_{\text{Energieaufspaltung}} \right]}$$

<u>Energie in 1. Störungstheor. Ordn.</u>



(linear in der Störung)

5.5 Stark-Effekt im H-Atom

Anwendung der Störungsrechn. bei Entartung.

H-Atom im äußeren homogenen el. Feld $\underline{\mathcal{E}}$:

$$\hat{H} = \underbrace{\frac{\hat{p}^2}{2m} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \hat{r}}}_{\hat{H}^{(0)}} \underbrace{- e \underline{\mathcal{E}} \cdot \hat{\underline{r}}}_{\hat{H}^{(1)}}$$

Sei $\underline{\mathcal{E}} \parallel \underline{e}_z$: $\quad \hat{H}^{(1)} = -e \mathcal{E} \hat{x}_3$

Eigenwerte und -zustände von $H^{(0)}$:

$$H^{(0)} |n l m\rangle = E_n^{(0)} |n l m\rangle \,, \quad E_n^{(0)} = -R_H \frac{1}{n^2}$$

n^2-fache Energie-Entartung

<u>Beispiel</u>: $n = 2$ (4fache Entartung)

$|2\,0\,0\rangle$

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

$$\langle \underline{r}|n\,l\,m\rangle = \frac{u_{nl}(r)}{r}\, Y_l^m(\vartheta,\varphi)$$

$$Y_0^0 = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}$$

$$Y_1^0 = \sqrt{\frac{3}{4\pi}}\cos\vartheta$$

$$Y_1^{\pm 1} = \mp\sqrt{\frac{3}{8\pi}}\sin\vartheta\, e^{\pm i\varphi}$$

Matrixelemente des el. Dipolmoments $\hat{d} = e\hat{x}_3$:

$$\langle n'\,l'\,m'|\hat{x}_3|n\,l\,m\rangle \sim \delta_{l',l\pm1}\,\delta_{mm'}$$

$n=n'=2$	$l=0$, $m=0$	$l=1$, $m=1$	$l=1$, $m=0$	$l=1$, $m=-1$	
$l'=0$, $m'=0$	0	0	d_{13}	0	$\alpha=1$
$l'=1$, $m'=1$	0	0	0	0	2
$l'=1$, $m'=0$	d_{13}^*	0	0	0	3
$l'=1$, $m'=-1$	0	0	0	0	4

Störop. $\boxed{\hat{H}^{(1)} = -\mathcal{E}\hat{d}}$

$d_{13} = -3ea_0$

Bohrradius a_0

d_{13} = permanentes Dipolmoment des H-Atoms: Konsequenz der l-Entartung

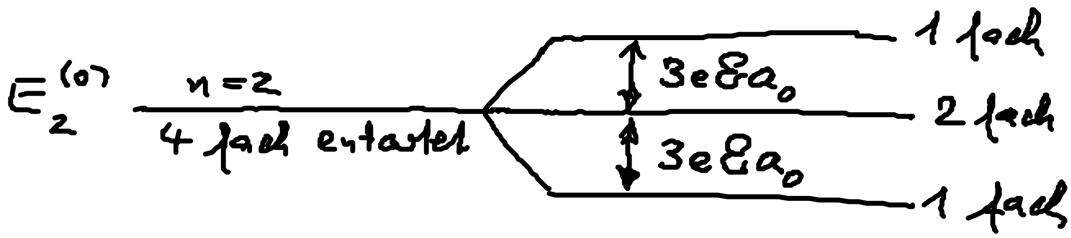
Störungsrechn.:

Säkulargl. $\sum_{\alpha=1}^{4}(-\mathcal{E}d_{\alpha\beta} - E\delta_{\alpha\beta})\,c_\alpha = 0$

Säkulardet.

$$0 = \begin{vmatrix} -E & 0 & -\mathcal{E}d_{13} & 0 \\ 0 & -E & 0 & 0 \\ -\mathcal{E}d_{13} & 0 & -E & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -E \end{vmatrix} = E^2\left[E^2 - (\mathcal{E}d_{13})^2\right]$$

$$\Rightarrow \quad E = \begin{cases} 0 & (2\text{ fach entartet}) \\ \pm\mathcal{E}d_{13} = \mp 3e\mathcal{E}a_0 \end{cases}$$



<u>linearer</u>

<u>Stark-Effekt</u>

$\sim \mathcal{E}$

$\longleftrightarrow$ <u>quadr.</u> Stark-Effekt in allg. kugelsymm. Pot. $V \neq \frac{1}{r}$, d.h. ohne l-Entartung

$\Longrightarrow$ kein permanentes Dipolmoment

$\Longrightarrow$ Störungsrechn. <u>2. Ordn.</u>