5.2 Zeitunabhängige Störungstheorie <u>ohne</u> Entartung

- Betrachte zeitunabhängige Schrödinger-Gleichung

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

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

$\hat{H}_0$: 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

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

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

- Einsetzen in Schrödinger-Gl.:

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

$$\left.\begin{aligned}&\hat{H}_0|\psi_k^{(0)}\rangle + \varepsilon\left(\hat{H}_0|\psi_k^{(1)}\rangle + \hat{V}|\psi_k^{(0)}\rangle\right) + \varepsilon^2(\dots) + \dots \\ &\quad = E_k^{(0)}|\psi_k^{(0)}\rangle + \varepsilon\left(E_k^{(0)}|\psi_k^{(1)}\rangle + E_k^{(1)}|\psi_k^{(0)}\rangle\right) + \varepsilon^2(\dots) + \dots\end{aligned}\right\}$$

- Koeffizientenvergleich in Ordnungen von ε:

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

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

$\underline{\varepsilon^1}$: $\left(\hat{H}_0 - E_k^{(0)}\right)|\psi_k^{(1)}\rangle = \left(E_k^{(1)} - \hat{V}\right)|\psi_k^{(0)}\rangle \qquad (1)$

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

$$\vdots$$

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

$$\hookrightarrow \sum_n (\hat{H}_0 - E_k^{(0)})|n\rangle\langle n|\psi_k^{(1)}\rangle = (E_k^{(1)} - \hat{V})|k\rangle$$

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

Skalarprodukt von links mit $\langle l|$:

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

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

$\rightarrow \underline{l \neq k}$: $\langle l|\psi_k^{(1)}\rangle = \dfrac{\langle l|\hat{V}|k\rangle}{E_k^{(0)} - E_l^{(0)}}$

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

$$1 \overset{!}{=} \langle\psi_k|\psi_k\rangle = \underbrace{\langle\psi_k^{(0)}|\psi_k^{(0)}\rangle}_{=1} + \varepsilon\Big(\underbrace{\langle\psi_k^{(0)}|\psi_k^{(1)}\rangle + \langle\psi_k^{(1)}|\psi_k^{(0)}\rangle}_{\overset{!}{=}0}\Big) + \varepsilon^2(\ldots) + \ldots$$

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

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

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

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

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

Damit:

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

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:

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

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

- Störungsentwicklung wie oben:

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

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

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

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

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

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

$\langle k,\beta|\hat{H}_0 = \langle k,\beta|E_k^{(0)}$

$$\Rightarrow \boxed{\begin{aligned} &\sum_{\alpha=1}^{s}(V_{\beta,\alpha} - E_k^{(1)}\delta_{\beta,\alpha})c_\alpha = 0 \\ &(\underline{\underline{V}} - E_k^{(1)}\mathbb{1})\cdot \underline{c} = 0 \end{aligned}} \quad \text{„Säkulargleichung"}$$

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:

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

- 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

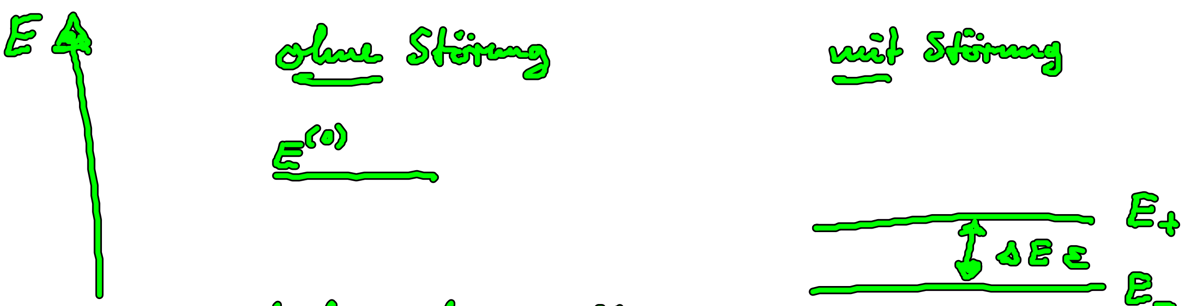
Säkulardeterminante

$$\begin{vmatrix} V_{1,1} - E_k^{(1)} & V_{1,2} \\ V_{2,1} & V_{2,2} - E_k^{(1)} \end{vmatrix} = 0$$

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

$$\Rightarrow \boxed{E_{\pm} = E^{(0)} + \frac{\varepsilon}{2}\left(V_{1,1} + V_{2,2} \pm \underbrace{\sqrt{(V_{1,1} - V_{2,2})^2 + 4|V_{1,2}|^2}}_{=:\Delta E}\right)}$$

Energie in erster Ordnung Störungstheorie



→ Aufspaltung linear in der Störung

5.4 Stark-Effekt im H-Atom

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

→ Hamilton-Operator:

$$\hat{H} = \underbrace{\frac{\hat{p}^2}{2m} - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 \hat{r}}}_{\hat{H}_0} \underbrace{- e\,\underline{\mathcal{E}}\cdot\hat{\underline{r}}}_{\hat{H}_1}$$

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:

$$|2,0,0\rangle,\ |2,1,0\rangle,\ |2,1,\pm1\rangle$$

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

$$\begin{array}{c} \\ \langle 2,0,0| \\ \langle 2,1,1| \\ \langle 2,1,0| \\ \langle 2,1,-1| \end{array}
\begin{array}{c} \begin{array}{cccc} |2,0,0\rangle & |2,1,1\rangle & |2,1,0\rangle & |2,1,-1\rangle \end{array} \\ \begin{pmatrix} 0 & 0 & -\mathcal{E} d_{1,3} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ -\mathcal{E} d_{1,3}^* & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \end{array} = \underline{\underline{H_1}}$$

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

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

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

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

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

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

$$= e\underbrace{\int_0^\infty dr\, r^3\, \frac{u_{2,0}(r)}{r}\,\frac{u_{2,1}(r)}{r}}_{=-3\sqrt{3}\,a_0} \int d\Omega\, Y^*_{0,0}(\vartheta,\varphi)\, Y_{1,0}(\vartheta,\varphi)\, \cancel{r}\cos\vartheta$$

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

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

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

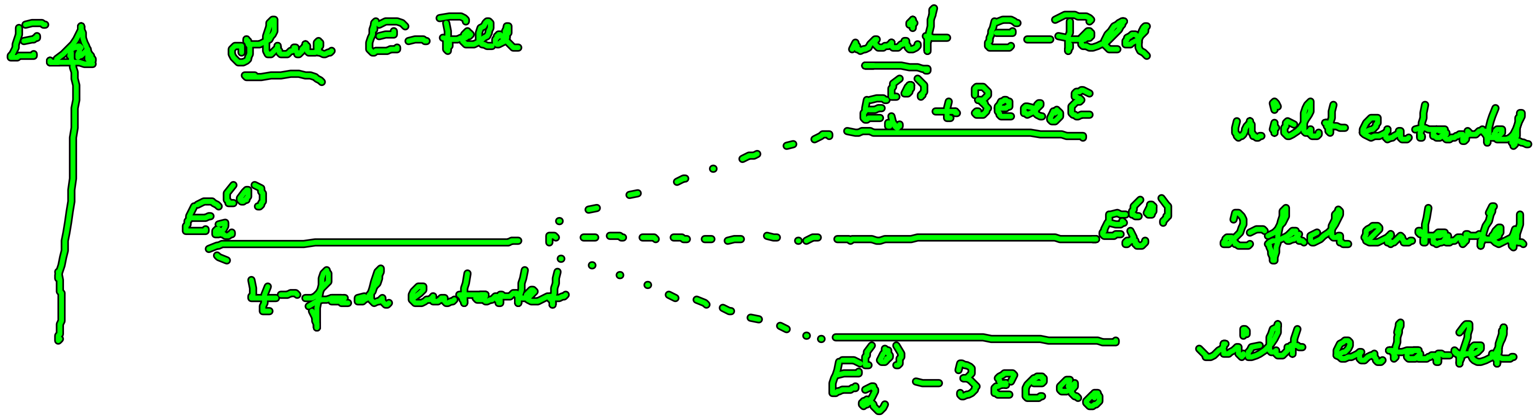
→ äußere E-Feld induziert ein <u>Dipolmoment</u>

• Nun zur Störungstheorie

→ Säkulardeterminante

$$0 \overset{!}{=} \begin{vmatrix} -E & 0 & -\mathcal{E}d_{1,3} & 0 \\ 0 & -E & 0 & 0 \\ -\mathcal{E}d_{1,3} & 0 & -E & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -E \end{vmatrix} = E^2\left(E^2 - (\mathcal{E}d_{1,3})^2\right)$$

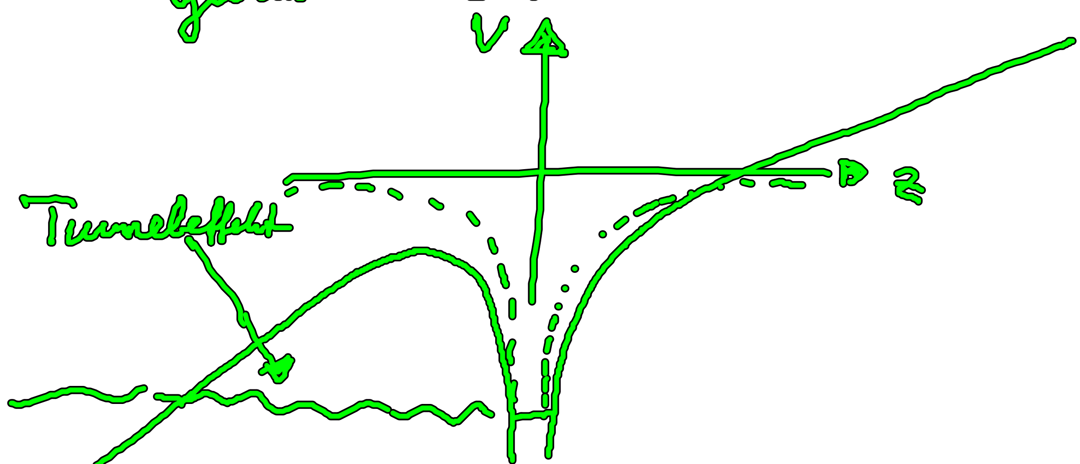
$$\Rightarrow E = \begin{cases} 0 & \longleftarrow \text{2-fach entartet} \\ \pm\mathcal{E}d_{1,3} = \mp 3e\mathcal{E}a_0 \end{cases}$$



<u>Bemerkung</u>: • Aufspaltung ist linear im E-Feld

→ „linearer Stark-Effekt“

- Atome mit Potentialen $V \neq 1/r$, d.h. l-Entartung, kein permanentes Dipolmoment
  → erster nichtverschwindender Beitrag in Störungsentwicklung 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"