

## 5.3 Zeitunabhängige Störungsrechnung ohne Entartung (Schrödinger)

Betrachte zeitunabhängige Schrödingergl.

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

mit  $\hat{H} = \hat{H}^0 + \hat{H}^1$ ,  $\hat{H}^1 = \varepsilon \hat{V}$  Störp. (zeitunabh.)

Ungestörtes Problem:

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

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

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

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

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

Koeffizientenvergleich in Ordnung  $\varepsilon^v$ :

$v=0$ :  $\hat{H}^0 |\psi_k^{(0)}\rangle = E_k^{(0)} |\psi_k^{(0)}\rangle$  ungestörtes Problem

$v=1$ :  $(\hat{H}^0 - E_k^{(0)}) |\psi_k^{(1)}\rangle = (E_k^{(1)} - \hat{V}) |\psi_k^{(0)}\rangle$  1. Näherung

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

... Rekursionsformeln!

Aus  $v=0$ :  $|\psi_k^{(0)}\rangle = |k\rangle$

Aus  $v=1$  (Störungsrech. 1. Ordnung):

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  $\langle l |$  :  $\langle l | n \rangle = \delta_{ln}$

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

Für  $l=k$  :  $E_k^{(1)} = \langle k | \hat{V} | k \rangle$  1. Korrektur zum Energie eigenwert

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

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

$$1 \stackrel{!}{=} \langle \psi_k | \psi_k \rangle = \underbrace{\langle \psi_k^{(0)} | \psi_k^{(0)} \rangle}_1 + \underbrace{\epsilon (\langle \psi_k^{(0)} | \psi_k^{(1)} \rangle + \langle \psi_k^{(1)} | \psi_k^{(0)} \rangle)}_{=0} + \epsilon^2 \dots$$

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

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

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

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

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

### 5.4 Zeitunabh. Störungsrechn. bei Entartung

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

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

Durch die Störung  $\hat{H}' = \epsilon \hat{V}$  wird die Entartung i.a. aufgehoben:

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

Somit ist die Störungsentwicklung

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

nur für geeignetes  $|\varphi_k^{(0)}\rangle = \sum_{\alpha} c_{\alpha} |k, \alpha\rangle$  möglich:

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

für  $\epsilon \rightarrow 0$   $|\varphi_k\rangle \rightarrow |\varphi_k^{(0)}\rangle$  (eindeutig bestimmt)

Einsetzen in die Entwicklung der Ordnung  $\epsilon$

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

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

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

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

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

$$(V - E_k^{(1)} \mathbb{1}) \underline{c} = 0 \quad \underline{c} \in \mathbb{C}^S$$

$$V \in \mathbb{C}^S \times \mathbb{C}^S$$

(„Säkulargl.“ = hom. lin. Gleichungssystem für  $c_{\alpha}$ )

Nichttriviale Lösungen  $c_{\alpha}$  ex. genau dann, wenn

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

„Säkulardeterminante“

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

$\hat{V}$  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

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

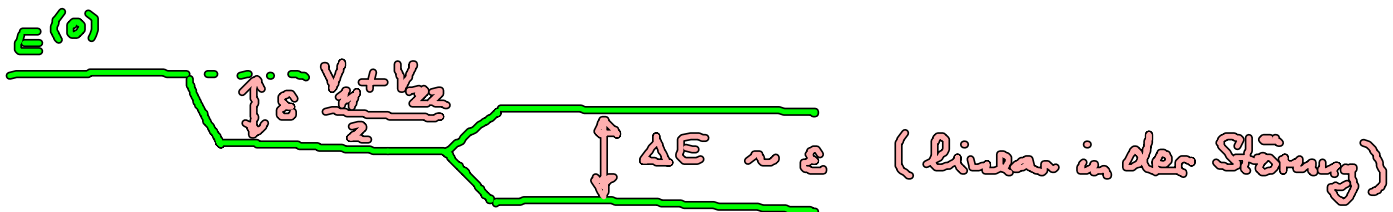
$$(E_k^{(1)})^2 - (V_{11} + V_{22}) E_k^{(1)} + V_{11} V_{22} - \underbrace{V_{12} V_{21}}_{|V_{12}|^2} = 0$$

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

$$\Rightarrow E = E^{(0)} + \frac{\epsilon}{2} \left[ (V_{11} + V_{22}) \pm \sqrt{(V_{11} - V_{22})^2 + 4|V_{12}|^2} \right]$$

Energie in 1. Störungstheor. Ord.

Energieaufspaltung



## 5.5 Stark-Effekt im H-Atom

Anwendung der Störungsrech. bei Entartung.  
H-Atom im äußeren homogenen el. Feld  $\underline{E}$ :

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

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

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

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

$n^2$ -fache Energie-Entartung

Beispiel:  $n=2$  (4-fache Entartung)

$$|200\rangle$$

$$|21-1\rangle, |210\rangle, |211\rangle$$

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

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

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

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

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

$$\langle n' l' m' | \hat{x}_3 | n l m \rangle \sim \delta_{l', l \pm 1} \delta_{m, m'}$$

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

Störp.  $\hat{H}^{(1)} = -E \hat{d}_3$

$$d_{13} = -3ea_0$$

Bohrradius  $a_0$

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

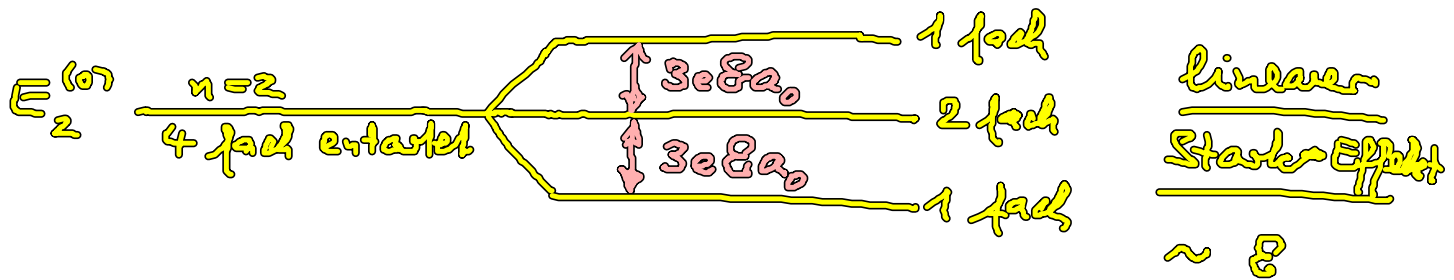
Störungsrechn.:

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

Säkularwert.

$$0 = \begin{vmatrix} -E & 0 & -Ed_{13} & 0 \\ 0 & -E & 0 & 0 \\ -Ed_{13} & 0 & -E & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -E \end{vmatrix} = E^2 [E^2 - (Ed_{13})^2]$$

$$\Rightarrow E = \begin{cases} 0 & (2\text{-fach entartet}) \\ \pm Ed_{13} = \mp 3eEa_0 \end{cases}$$



$\leftrightarrow$  quadr. Stark Effekt in allg. Kugelharmon.  
 Pot.  $V \neq \frac{1}{r}$ , d.h. ohne  $l$ -Entartung  
 $\Rightarrow$  kein permanentes Dipolmoment  
 $\Rightarrow$  Störungsrechn. 2. Ordnung.