$\Rightarrow$ Ansätze: $|\Psi_n\rangle = \sum_{m=0}^{\infty} g^m |\Psi_n\rangle^{(m)}$ ← m-te Ordnung, mit $|\Psi\rangle^{(0)} = |\varphi_n\rangle$

und $E_n = \sum_{m=0}^{\infty} g^m E_n^{(m)}$ mit $E_n^{(0)} = E_{0n}$

$\Rightarrow$ Schröd. $\hat{H}|\Psi_n\rangle = E_n |\Psi_n\rangle$ ergibt

$$\sum_{m=0}^{\infty} g^m \hat{H}_0 |\Psi_n\rangle^{(m)} + \underbrace{\sum_{m=0}^{\infty} g^{m+1} \hat{V}|\Psi_n\rangle^{(m)}}_{m'=m+1:\ g^{m'}\hat{V}|\Psi_n\rangle^{(m'-1)}} = \sum_{p=0}^{\infty}\sum_{m=0}^{\infty} g^{p+m} E_n^{(p)} |\Psi_n\rangle^{(m)}$$

$m' = p+m$, $m = m'-p$

benutze Cauchysche Produkt-Formel $\Rightarrow$ $= \sum_{m'=0}^{\infty} g^{m'} \sum_{p=0}^{m'} E_n^{(p)} |\Psi_n\rangle^{(m'-p)}$

* Gleichheit muß in jeder Ordnung in g gelten (in Ordnung g^0 bereits erfüllt!)

$$\Rightarrow_{(1)} \boxed{\hat{H}_0 |\Psi_n\rangle^{(m)} + \hat{V}|\Psi_n\rangle^{(m-1)} = \sum_{p=0}^{m} E_n^{(p)} |\Psi_n\rangle^{(m-p)}}, \quad m \geq 1$$

* die komplette Lsg $|\Psi_n\rangle$ soll normiert sein:

$$\langle\Psi_n|\Psi_n\rangle \overset{\text{Cauchy}}{=} \sum_{m'=0}^{\infty} g^{m'} \sum_{p=0}^{m'} {}^{(p)}\langle\Psi_n|\Psi_n\rangle^{(m'-p)} \overset{!}{=} 1,$$

da die 0-te Ordnung g^0 zu $m'=p=0$ bereits $=1$ liefert, ${}^{(0)}\langle\Psi_n|\Psi_n\rangle^{(0)} = \langle\varphi_n|\varphi_n\rangle = 1$, muß der Rest der Summe Ordnung für Ordnung verschwinden

$$\Rightarrow_{(2)} \boxed{\sum_{p=0}^{m} {}^{(p)}\langle\Psi_n|\Psi_n\rangle^{(m-p)} = 0} \text{ für alle } m \geq 1$$

Lösung: ($m=0$ $\hat{H}_0|\Psi_n\rangle^{(0)} = E_n^{(0)}|\Psi_n\rangle^{(0)}$ bereits erfüllt, per Def.)

$m=1$: Best. der Energie:

$$(1)\quad \hat{H}_0|\Psi_n\rangle^{(1)} + \hat{V}\underbrace{|\Psi_n\rangle^{(0)}}_{|\varphi_n\rangle} = \underbrace{E_n^{(0)}}_{E}|\Psi_n\rangle^{(1)} + E_n^{(1)}\underbrace{|\Psi_n\rangle^{(0)}}_{|\varphi_n\rangle} \quad \Big|\ \cdot\,{}^{(0)}\langle\Psi_n|$$

$$(2)\quad {}^{(0)}\langle\Psi_n|\Psi_n\rangle^{(1)} + {}^{(1)}\langle\Psi_n|\Psi_0\rangle^{(0)} = \langle\varphi_n|\Psi_n\rangle^{(1)} + \langle\varphi_n|\Psi_n^{(1)}\rangle^* = 0$$

$(1)\cdot{}^{(0)}\langle\Psi_n|$

$$\Rightarrow {}^{(0)}\langle\Psi_n|E_n^{(0)}|\Psi_n^{(1)}\rangle + {}^{(0)}\langle\Psi_n|\hat{V}|\Psi_n\rangle^{(0)} = {}^{(0)}\langle\Psi_n|E_{0}|\Psi_n\rangle^{(1)} + E_n^{(1)}\underbrace{{}^{(0)}\langle\Psi_n|\Psi_n\rangle^{(0)}}_{=1}$$

$$\Rightarrow \boxed{E_n^{(1)} = \langle\varphi_n|\hat{V}|\varphi_n\rangle}$$ 1. Ord. Störungstheorie u. $\langle\varphi_n|\Psi_n\rangle^{(1)} \in i\mathbb{R}$

d.h. $E_n = E_{0n} + g \langle \varphi_n | \hat{V} | \varphi_n \rangle + \mathcal{O}(g^2)$ Energie zur 1. Ord.

• Bestimmung der Wellenfunktion zur 1. Ordnung:

entwickele $|\psi_n\rangle^{(1)}$ in ONB $\{|\varphi_m\rangle\}$: $|\psi_n\rangle^{(1)} = \sum_{m=0}^{\infty} c_{nm}^{(1)} |\varphi_m\rangle$

Gl(1): $\sum_{m=0}^{\infty} c_{nm}^{(1)} E_{0m} |\varphi_m\rangle + \hat{V}|\varphi_n\rangle = E_{0n} \sum_{m=0}^{\infty} c_{nm}^{(1)} |\varphi_m\rangle + \underset{\text{s.o.}}{E_n^{(1)}} |\varphi_n\rangle$ $\quad | \langle \varphi_p |\cdot$ ONB $\langle \varphi_p | \varphi_m \rangle = \delta_{pm}$

$\Rightarrow (E_{0p} - E_{0n}) c_{np}^{(1)} + \langle \varphi_p | \hat{V} | \varphi_n \rangle = E_n^{(1)} \delta_{n,p}$

nur für $n \neq p$ neue Gl: (n=p bereits s.o.)

$$\boxed{c_{np}^{(1)} = - \frac{\langle \varphi_p | \hat{V} | \varphi_n \rangle}{E_{0p} - E_{0n}}}$$

hier wichtig, daß nicht entartete Energien

Gl(2): $\langle \varphi_n | \psi_n \rangle^{(1)} = c_{nn}^{(1)} \in i\mathbb{R}$ d.h. $c_{nn}^{(1)} = i \,\mathrm{Im}\, c_{nn}^{(1)} = i |c_{nn}^{(1)}|$

$$\Rightarrow \boxed{|\psi_n\rangle = [1 + i g |c_{nn}^{(1)}|] |\varphi_n\rangle + g \sum_{\substack{m=0 \\ m \neq n}}^{\infty} \frac{\langle \varphi_m | \hat{V} | \varphi_n \rangle}{E_{0m} - E_{0n}}} + \mathcal{O}(g^2)$$

unphysikalischer Phasenfaktor

Bsp s. Ü 14

7.3. Störungstheorie für entartete Zustände [Münster 17.2.2 Fließbach VII. 40]

wie in Kapitel 7.2: Hamilton-Op $\hat{H} = \hat{H}_0 + g\hat{V}$, $|g| \ll 1$

mit bekannten, ungestörten Eigenwerten und -Zuständen von $\hat{H}_0$:

jetzt: $\hat{H}_0 |\varphi_{nk}\rangle = E_{0n} |\varphi_{nk}\rangle$, n Hauptquantenzahl und $k = 1, \dots, N(n)$ Entartung von Energie E_{n0} (z.B. im H-Atom)

, wie immer seien die $\{|\varphi_{nk}\rangle\}$ eine ONB: $\langle \varphi_{nj} | \varphi_{n'k} \rangle = \delta_{nn'} \delta_{jk}$, mit Annahme

i) diskretes Spektrum, ii) $g \neq 0$, iii) gesuchte Eigenzustände u. -Energie

$\hat{H} |\psi_{n\alpha}\rangle = E_{n\alpha} |\psi_{n\alpha}\rangle$ $\alpha = 1, \dots, N(n)$ zu gegebenem "n" in g entwickelbar

Bemerkung: die neuen Energien $E_{n\alpha}$ zu gegebenem n sind nicht unbedingt (vollständig) entartet, deshalb

Ansatz $|\psi_{n\alpha}\rangle = \sum_{m=0}^{\infty} g^m |\psi_{n\alpha}\rangle^{(m)}$, $E_{n\alpha} = \sum_{m=0}^{\infty} g^m E_{n\alpha}^{(m)}$, $E_{n\alpha}^{(0)} = E_{n0}$ $\forall\alpha$, Entartung

neu: $|\psi_{n\alpha}\rangle^{(0)} = \sum_{k=1}^{N(n)} b_{\alpha k}^{(n)} |\psi_{nk}\rangle$ Linearkomb. aus $|\psi_{nk}\rangle$'s

Einsetzen in Schrödi $\hat{H}|\psi_{n\alpha}\rangle = E_{n\alpha}|\psi_{n\alpha}\rangle$ liefert genauso wie auf S. 118

$$\boxed{\hat{H}_0 |\psi_{n\alpha}\rangle^{(m)} + \hat{V}|\psi_{n\alpha}\rangle^{(m-1)} = \sum_{p=0}^{m} E_{n\alpha}^{(p)} |\psi_{n\alpha}\rangle^{(m-p)}}$$ für $m \geq 1$

die für $m=0$ $\hat{H}|\psi_{n\alpha}\rangle^{(0)} = E_{0n}|\psi_{n\alpha}\rangle^{(0)}$ wieder trivial erfüllt ist.

1. Ordnung Störungstheorie $m=1$: Bestimmung der Energien

$$\hat{H}_0|\psi_{n\alpha}\rangle^{(1)} + \hat{V}|\psi_{n\alpha}\rangle^{(0)} = E_{n\alpha}^{(0)}|\psi_{n\alpha}\rangle^{(1)} + E_{n\alpha}^{(1)}|\psi_{n\alpha}\rangle^{(0)} \quad |\langle\psi_{nj}|\cdot$$

$\Rightarrow$ $\langle\psi_{nj}|E_{n0}|\psi_{n\alpha}\rangle^{(1)}$ und $\langle\psi_{nj}|E_{n0}|\psi_{n\alpha}\rangle^{(1)}$ heben sich weg und es

bleibt $$\boxed{\sum_{k=1}^{N(n)} \left(\langle\psi_{nj}|\hat{V}|\psi_{nk}\rangle - E_{n\alpha}^{(1)}\delta_{jk}\right) b_{\alpha k}^{(n)} = 0}$$, eine lineare Gl. für die $b_{\alpha k}^{(n)}$

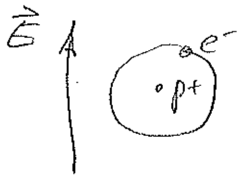
$\exists$ nichttriviale Lsg $\Leftrightarrow$ $\det_{j,k}\{\langle\psi_{nj}|\hat{V}|\psi_{nk}\rangle - E_{n\alpha}^{(1)}\delta_{jk}\} = 0$ „Säkulargl."

d.h. die Lösungen $E_{n\alpha}^{(1)}$ sind die reellen Eigenwerte der hermiteschen $N(n)\times N(n)$ Matrix. Wenn diese bestimmt können auch die $b_{\alpha k}^{(n)}$ best. werden $\Rightarrow |\psi_{n\alpha}\rangle^{(0)}$

Bemerkungen: 1) da $\hat{V}$ i.A. weniger Symmetrie als $\hat{H}_0$ hat, werden die Entartungen von E_{n0} durch die Störung aufgehoben.

2) genauso können die höheren Ordnungen bestimmt werden

Beispiel: Stark-Effekt = H-Atom in einem konstanten $\vec{E}$-Feld



Wir wählen die z-Achse in Richtung des elektrischen Feldes $\vec{E}$:

$$\hat{H} = \underbrace{-\frac{\hbar^2}{2\mu}\vec{\nabla}_{\vec{r}}^2 - \frac{Ze^2}{r}}_{\hat{H}_0} + \underbrace{e|\vec{E}|\cdot z}_{g\hat{V}} \quad , |\vec{E}| \ll 1$$

Die ungestörten Zustände aus unserer exakten Lsg von $\hat{H}_0$:

$$\varphi_{n\kappa}(\vec{r}) = \varphi_{nlm}(\vec{r}) = R_{nl}(r)\, Y_{lm}(\theta,\varphi) \quad \text{in Kugelkoord.}$$

Grundzustand: $n=1 \Rightarrow l=0$ $(\leq n-1)$, $m=0 \Rightarrow$ keine Entartung für $\varphi_1(\vec{r})$

$\Rightarrow$ mit $Y_{00} = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}$ gilt $\langle\varphi_1|\hat{V}|\varphi_1\rangle = \int_0^\infty dr\, r^2 |R_{10}(r)|^2 \int_0^\pi d\theta \sin\theta \int_0^{2\pi} d\varphi\, \underset{r\cos\theta}{z} = 0$ (wg θ-$\int$)

$\Rightarrow \nexists$ Korrektur in der 1. Ordnung zur Energie

$$E_n = E_{0n} + 0 + \mathcal{O}(|\vec{E}|^2).$$

$n=2$ 1. angeregter Zustand

$\Rightarrow$ Entartung in $l=0, m=0$ und $l=1, m=-1,0,1$

- Ü 11.1 $\Rightarrow Y_{00}, Y_{1,-1}, Y_{1,0}, Y_{11}$
- Ü 13.1 $\Rightarrow R_{2,0}, R_{2,1}$

$\Rightarrow$ wir müssen die Eigenwerte von $V_{jk} = \langle\varphi_{2j}|g\hat{V}|\varphi_{2k}\rangle$ bestimmen

mit (l,m) entsprechend $j=1$ $(0,0)$, $j=2$ $(1,0)$, $j=3$ $(1,1)$, $j=4$ $(1,-1)$

Bsp $V_{12} = \int_0^\infty dr\, r^2 \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi d\theta \sin\theta\, R^*_{20}(r)\, Y^*_{00}(\theta,\varphi)\, e|\vec{E}|\underbrace{r\cos\theta}_{=z}\, R_{21}(r)\, Y_{10}(\theta,\varphi)$

(Ladung $Z=1$) S.113 $L^{(2l+1)}_{n-l-1}(t)$

$= e|\vec{E}| \int_0^\infty dr\, r^{2+1} \frac{1}{\sqrt{2}} a^{-\frac{3}{2}} \left(1-\frac{r}{2a}\right) e^{-\frac{r}{2a}} \frac{1}{2\sqrt{6}} a^{-\frac{5}{2}}\, r\, e^{-\frac{r}{2a}}$

$\int_0^\pi d\theta \sin\theta \int_0^{2\pi} d\varphi \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \cos\theta \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos\theta \quad , \hat{r} = \frac{r}{a}, \; d\theta \sin\theta = dt$

$= e|\vec{E}|\, a \frac{2^5}{2\sqrt{3}} \int_0^\infty d\hat{r}\, \hat{r}^4 e^{-2\hat{r}} (1-\hat{r})\; 2\pi \frac{\sqrt{3}}{4\pi} \int_{-1}^{1} dt\, t^2 = -e|\vec{E}|\, 4 \cdot \frac{3}{8} \cdot \frac{2}{3} \cdot a$

• genauso ergeben sich die anderen V_{jk}, z.B. ist $V_{11}=0$ wegen $Y_{00}=\frac{1}{\sqrt{4\pi}}$,
wie für $n=1$

$$\Rightarrow \ldots \Rightarrow \quad V_{jk} = \begin{pmatrix} 0 & -3e|\vec{E}|a & 0 & 0 \\ -3e|\vec{E}|a & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

, die charakteristische Gl.

lautet $\underline{\det(V-\lambda) \stackrel{!}{=} 0} \Leftrightarrow \lambda^2\left(\lambda^2 - (3e|\vec{E}|a)^2\right) = 0$

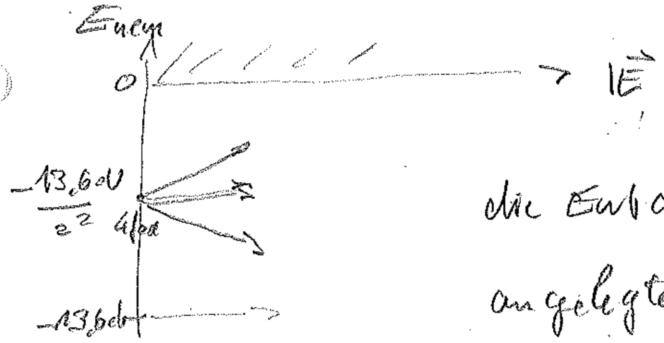
die Lösungen sind die <u>Energiekorrekturen</u>: $\{0, 0, +3e|\vec{E}|a, -3e|\vec{E}|a\}$

mit Eigenzuständen von V: $\underline{\lambda=0}$: $\begin{pmatrix}0\\0\\1\\0\end{pmatrix} \hat{=} |2,1,1\rangle$, $\begin{pmatrix}0\\0\\0\\1\end{pmatrix} \hat{=} |2,1,-1\rangle$ ist noch entartet

sowie $\underline{\lambda = +3e|\vec{E}|a}$: $\frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix}1\\-1\\0\\0\end{pmatrix} \hat{=} \frac{1}{\sqrt{2}}\left(|2,0,0\rangle - |2,1,0\rangle\right)$

$\underline{\lambda = -3e|\vec{E}|a}$: $\frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix}1\\1\\0\\0\end{pmatrix} \hat{=} \frac{1}{\sqrt{2}}\left(|2,0,0\rangle + |2,1,0\rangle\right)$

d.h.
$$E_{n=2,\alpha} = \begin{cases} E_{20} + \mathcal{O}(|\vec{E}|^2) & 2\times \\ E_{20} + 3e|\vec{E}|a + \mathcal{O}(|\vec{E}|^2) \\ E_{20} - 3e|\vec{E}|a + \mathcal{O}(|\vec{E}|^2) \end{cases}$$



die Entartung wird <u>teilweise</u> durch das angelegte konstante elektrische Feld aufgehoben, aus den <u>4 entarteten Energiezust.</u> werden in 1. Ordnung Störungstheorie <u>2 entartete</u> (gleich den ungestörten) und 2 weitere verschiedene Niveaus.