# VIII Zeitunabhängige Störungstheorie

## 1 Problemstellung

Gegeben sei ein zeitunabhängiges (konservatives) System

$$H = H_0 + W \tag{VIII.1}$$

mit bekanntem Spektrum von $H_0$, d.h.

$$H_0 \, |n, \alpha\rangle = \mathrm{E}_n^{(0)} \, |n, \alpha\rangle \quad (\alpha = 1, \ldots, g) \tag{VIII.2}$$

wobei $\alpha$ der Entartungsindex ist. Die Wechselwirkung W sei „klein“(Nicht-Diagonalelemente von $W \ll$ Niveauabstände in $H_0$).
Gesucht sind nun Näherungslösungen für $H$. Dazu schreiben wir $W \to \lambda W$ und betrachten systematisch Ordnungen in $\lambda$ („Taylorreihe“), d.h.

$$H(\lambda) \; |\Psi(\lambda)\rangle = \mathrm{E}(\lambda) \; |\Psi(\lambda)\rangle \; . \tag{VIII.3}$$

Unser Ansatz ist nun

$$\mathrm{E}(\lambda) = \varepsilon_0 + \lambda \varepsilon_1 + \lambda^2 \varepsilon_2 + \ldots \tag{VIII.4}$$

$$|\Psi(\lambda)\rangle = |v_0\rangle + \lambda \, |v_1\rangle + \lambda^2 \, |v_2\rangle \ldots \tag{VIII.5}$$

$$\Rightarrow (H_0 + \lambda W) \sum_{q=0}^{\infty} \lambda^q \; |v_q\rangle = \sum_{q=0}^{\infty} \lambda^q \; \varepsilon_q \sum_{r=0}^{\infty} \lambda^r \; |v_r\rangle \tag{VIII.6}$$

Dabei dient $\lambda$ allein als ”Dummy Variable", die uns erlaubt, die Größenordnungen im Blick zu behalten. Am Ende setzen wir $\lambda = 1$.

Dann nehmen wir einen Koeffizientenvergleich der Potenzreihe vor:
**0. Ordnung:** $\lambda^0$

$$H_0 \, |v_0\rangle = \varepsilon_0 \; |v_0\rangle \tag{VIII.7}$$

$$\Rightarrow \text{ Bekannte Lösung: } |v_0\rangle = |n, \alpha\rangle \, ; \epsilon_0 = E_n^{(0)}. \tag{VIII.8}$$

**1. Ordnung:** $\lambda$

$$H_0 |v_1\rangle + W |v_0\rangle = \varepsilon_1 |v_0\rangle + \varepsilon_0 |v_1\rangle \tag{VIII.9}$$
$$\rightarrow (H_0 - \varepsilon_0)\ |v_1\rangle + (W - \varepsilon_1)\ |v_0\rangle = 0 \tag{VIII.10}$$

**2. Ordnung:** $\lambda^2$

$$(H_0 - \varepsilon_0)\ |v_2\rangle + (W - \varepsilon_1)\ |v_1\rangle - \varepsilon_2 |v_0\rangle = 0 \tag{VIII.11}$$

**n-te Ordnung:** $\lambda^n$

$$(H_0 - \varepsilon_0)\ |v_n\rangle + (W - \varepsilon_1)\ |v_{n-1}\rangle - \varepsilon_2\ |v_{n-2}\rangle - \cdots - \varepsilon_n\ |v_0\rangle = 0 \tag{VIII.12}$$

Normierung:

$$\langle \Psi(\lambda) | \Psi(\lambda) \rangle = 1 \tag{VIII.13}$$

Die Phase von $|\Psi(\lambda)\rangle$ kann immer so gewählt werden, dass $\langle \Psi(\lambda) | v_0 \rangle \in \mathbb{R}$.

Es folgt somit, dass

$$\langle \Psi(\lambda) | \Psi(\lambda) \rangle = \sum_{q,r=0}^{\infty} \lambda^q \lambda^r\ \langle v_q | v_r \rangle \tag{VIII.14}$$
$$= \langle v_0 | v_0 \rangle + \lambda[\langle v_0 | v_1 \rangle + \langle v_1 | v_0 \rangle] \tag{VIII.15}$$
$$+ \lambda^2[\langle v_0 | v_2 \rangle + \langle v_2 | v_0 \rangle + \langle v_1 | v_1 \rangle] \tag{VIII.16}$$
$$+ \dots \tag{VIII.17}$$
$$\Rightarrow \langle v_0 | v_0 \rangle = 1 \tag{VIII.18}$$
$$\Rightarrow \langle v_0 | v_1 \rangle + \langle v_1 | v_0 \rangle = 0 \Rightarrow \langle v_0 | v_1 \rangle = 0 \tag{VIII.19}$$
$$\text{usw.}\ \langle v_0 | v_2 \rangle = \langle v_2 | v_0 \rangle = -\frac{1}{2} \langle v_1 | v_1 \rangle \tag{VIII.20}$$

In der 0. Ordnung müssen wir unterscheiden:

$$E_n^{(0)}\ \text{nicht entartet} \rightarrow\ |v_0\rangle = |n\rangle\ \text{eindeutig} \tag{VIII.21}$$
$$E_n^{(0)}\ \text{entartet} \rightarrow\ |v_0\rangle = |n, \alpha\rangle\ \text{nicht eindeutig} \tag{VIII.22}$$

# 2 Störungstheorie ohne Entartung

(i) 0. Ordnung: $\varepsilon_0 = E_n^{(0)}$ $\quad |v_0\rangle = |n\rangle$ zu $H_0$

(ii) 1. Ordnung für Eigenwerte:

$$(H_0 - E_n^{(0)})\ |v_1\rangle + (W - \varepsilon_1)\ |n\rangle = 0 \tag{VIII.23}$$

$$\underbrace{\langle n|H_0 - E_n^{(0)}|v_1\rangle}_{=0} + \langle n|W - \varepsilon_1|n\rangle = 0 \tag{VIII.24}$$

$$\Rightarrow \varepsilon_1 = \langle n|W|n\rangle \tag{VIII.25}$$

$$\Rightarrow \text{ Korrektur zu } \mathrm{E}_n^{(0)} \text{ in 1. Ordnung} \tag{VIII.26}$$

$$(\lambda\varepsilon_1 \to \mathrm{E}_n^{(1)}):\quad \mathrm{E}_n^{(1)} = \langle n|W|n\rangle \tag{VIII.27}$$

$$\Rightarrow \mathrm{E}_n = \mathrm{E}_n^{(0)} + \mathrm{E}_n^{(1)} + \dots \tag{VIII.28}$$

(iii) 1. Ordnung für die Wellenfunktion, Korrektur zum Zustand $|n\rangle$:

$$(H_0 - E_n^{(0)})\ |v_1\rangle + (W - \varepsilon_1)\ |n\rangle = 0 \tag{VIII.29}$$

$$\langle m|H_0 - E_n^{(0)}|v_1\rangle + \langle m|W - \varepsilon_1|n\rangle = 0 \quad m \neq n\,. \tag{VIII.30}$$

Mit $\lambda W \to W$ und $\lambda\ |v_1\rangle = |\Psi_1\rangle$ hat man

$$(\mathrm{E}_m^{(0)} - \mathrm{E}_n^{(0)})\ \langle m|v_1\rangle + \langle m|W|n\rangle = 0 \tag{VIII.31}$$

$$\Rightarrow \langle m|v_1\rangle = -\frac{\langle m|W|n\rangle}{\mathrm{E}_m^{(0)} - \mathrm{E}_n^{(0)}} \tag{VIII.32}$$

$$\Rightarrow:\quad |\Psi_n\rangle^{(1)} = \sum_{m\neq n} \frac{\langle m|W|n\rangle}{\mathrm{E}_n^{(0)} - \mathrm{E}_m^{(0)}}\ |m\rangle \tag{VIII.33}$$

Durch den energetischen Abstand zum Niveau $n$ gewichteter Störungsbeitrag.

(iv) 2. Ordnung für die Eigenwerte

$$(H_0 - \varepsilon_0)\ |v_2\rangle + (W - \varepsilon_1)\ |v_1\rangle - \varepsilon_2\,|n\rangle = 0 \tag{VIII.34}$$

$$\underbrace{\langle n|H_0 - \mathrm{E}_n^{(0)}|v_2\rangle}_{0} + \langle n|W - \varepsilon_1|v_1\rangle - \varepsilon_2 = 0 \tag{VIII.35}$$

$$\Rightarrow \varepsilon_2 = \langle n|W|v_1\rangle \quad [\langle n|v_1\rangle = 0] \tag{VIII.36}$$

$$\Rightarrow E_n^{(2)} = \sum_{m\neq n} \frac{|\,\langle m|W|n\rangle|^2}{\mathrm{E}_n^{(0)} - \mathrm{E}_m^{(0)}} \tag{VIII.37}$$

(v) 2. Ordnung für die Wellenfunktion

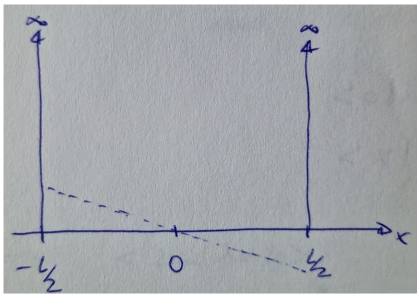
Ergebnis:

$$|\Psi_1\rangle^{(n)} = -\frac{1}{2} \sum_{m\neq n} \frac{|\langle m|W|n\rangle|^2}{(\mathrm{E}_m^{(0)} - \mathrm{E}_n^{(0)})^2} \; |n\rangle \tag{VIII.38}$$

$$+ \sum_{m\neq n} [\{ \sum_{m'\neq n} \frac{\langle m|W|m'\rangle \; \langle m'|W|n\rangle}{(\mathrm{E}_n^{(0)} - \mathrm{E}_m^{(0)})(\mathrm{E}_n^{(0)} - \mathrm{E}_{m'}^{(0)})} \} - \frac{\langle n|W|n\rangle \; \langle m|W|n\rangle}{(\mathrm{E}_n^{(0)} - \mathrm{E}_m^{(0)})^2} ] \; |m\rangle \tag{VIII.39}$$

Die Störungstheorie ist sinnvoll, falls Matrixelemente bzgl. $W \ll$ Energieniveauabstände.

**Beispiel: Unendlich hoher Potenzialtopf mit linearer Störung**




$$\mathrm{E}_n^{(0)} = n^2 \, \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m \; L^2}; \quad n = 1, 2, 3, \ldots$$

Gerade Parität:

$$\varphi_k^+(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \cos\Big(\frac{(2k+1)\pi}{L} x\Big); \quad k = 0, 1, 2, \ldots$$

Ungerade Parität:

$$\varphi_k^- = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\Big(\frac{2\;k\;\pi}{L} x\Big); \quad k = 1, 2, 3, \ldots$$

Der sog. Paritätsoperator ist definiert durch

$$P \; x \; P = -x \quad [P, H_0] = 0 \tag{VIII.40}$$

Wir betrachten eine Störung der Form

$$V = \kappa \cdot x \tag{VIII.41}$$

Betrachte Einfluss auf Grundzustand $\varphi_0^+(x)$ bzw. $E_1^{(0)} = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m \; L^2}$

$$E_1^{(1)} = \left\langle \varphi_0^+ \middle| \kappa \; x \middle| \varphi_0^+ \right\rangle = 0 \quad \text{aufgrund der Parität,} \tag{VIII.42}$$

wegen

$$\left\langle \varphi_0^+ \middle| P^2 \; x \; P^2 \middle| \varphi_0^+ \right\rangle = \left\langle P\varphi_0^+ \middle| P \; x \; P \middle| P\varphi_0^+ \right\rangle = -\left\langle \varphi_0^+ \middle| \; x \middle| \varphi_0^+ \right\rangle . \tag{VIII.43}$$

(VIII.44)

In der zweiten Ordnung hat man dann

$$E_1^{(2)} = +\sum_{k=1}^{\infty} \frac{\left\langle \varphi_0^+ \middle| \kappa\, x \middle| 2k \right\rangle \left\langle 2k \middle| \kappa\, x \middle| \varphi_0^+ \right\rangle}{\mathrm{E}_1^{(0)} - \mathrm{E}_{2k}^{(0)}} \tag{VIII.45}$$

mit

$$\langle x|2k\rangle = \varphi_k^-(x)\ , \ \text{aber} \tag{VIII.46}$$

$$\left\langle \varphi_0^+ \middle| \kappa\, x \middle| 2k+1 \right\rangle = 0 \text{ mit} \tag{VIII.47}$$

$$\langle x|2k+1\rangle = \varphi_k^+(x) \tag{VIII.48}$$

Daraus folgt

$$\left\langle 2k \middle| \kappa\, x \middle| \varphi_0^+ \right\rangle = \frac{2}{L}\kappa \int_{-L/2}^{+L/2} \mathrm{d}x \, \sin\Big(\frac{2k\pi}{L}x\Big)\, x \, \cos\Big(\frac{\pi}{L}x\Big) \tag{VIII.49}$$

$$= 2\kappa L \int_{-1/2}^{+1/2} \mathrm{d}y \, \sin(2k\pi y)\, y\, \cos(\pi y) \tag{VIII.50}$$

$$= \frac{16\lambda L}{\pi^2}\,(-1)^k\,\frac{k}{(4k^2-1)^2} \tag{VIII.51}$$

$$\Rightarrow \mathrm{E}_1^{(2)} = \Big(\frac{16\kappa L}{\pi^2}\Big)^2 \sum_{k=1}^{\infty} \frac{k^2}{(4k^2-1)^4}\,\frac{1}{(1-4k^2)\frac{\pi^2\hbar^2}{2mL^2}} \tag{VIII.52}$$

$$= -\Big(\frac{16\kappa L}{\pi^2}\Big)^2 \frac{1}{E_1^{(0)}} \sum_{k=1}^{\infty} \frac{k^2}{(4k^2-1)^5} \tag{VIII.53}$$

$$\mathrm{E}_1 = \mathrm{E}_1^{(0)} + \mathrm{E}_1^{(2)} < \mathrm{E}_1^{(0)} \tag{VIII.54}$$

Als Bedingung für die Gültigkeit der Störungsentwicklung hat man dann aus $E_1^{(2)} \ll E_1^{(0)}$, dass $\kappa L \ll E_1^{(0)}$, d.h. das die maximale Energie der Störung hinreichend klein gegenüber der ungestörten Energie sein muss.

# 3 Störungstheorie mit Entartung

**0. Ordnung:**

$$H_0\,|v_0\rangle = \varepsilon_0\,|v_0\rangle\,, \quad \varepsilon_0 = \mathrm{E}_n^{(0)} \text{ g-fach entartet} \tag{VIII.55}$$

Der Unterraum wird aufgespannt durch $|n,\alpha\rangle$ mit $\alpha = 1,\dots,g$. $v_0$ ist eine Linearkombination der $|n,\alpha\rangle$ Zustände.
Das Problem ist nun, dass $|v_0\rangle$ nicht ausreicht, um einen Zustand eindeutig zu bestimmen, da $|v_0\rangle$ jede beliebige Linearkombination von Basiszuständen des Eigenraumes zu $\mathrm{E}_0$ umfassen kann. Dies müssen wir konsistent berücksichtigen.

**1. Ordnung**:

$$(H_0 - \varepsilon_0)\;|v_0\rangle + (W - \varepsilon_1)\;|v_0\rangle = 0 \tag{VIII.56}$$

$$\underbrace{\langle n,\alpha|H_0 - \varepsilon_0|v_1\rangle}_{=0} + \langle n,\alpha|W - \varepsilon_1|v_0\rangle = 0 \tag{VIII.57}$$

$$\Rightarrow\; \langle n,\alpha|W|v_0\rangle = \varepsilon_1\,\langle n,\alpha|v_0\rangle \tag{VIII.58}$$

mit

$$|v_0\rangle = \sum_{\alpha'=1}^{g_n}\;|n,\alpha'\rangle\,\langle n,\alpha'|v_0\rangle \tag{VIII.59}$$

folgt

$$\sum_{\alpha'=1}^{g_n}\;\langle n,\alpha|W|n,\alpha'\rangle\,\langle n,\alpha'|v_0\rangle = \varepsilon_1\,\langle n,\alpha|v_0\rangle\,, \tag{VIII.60}$$

wobei $v_0$ orthogonal zu allen $|m,\alpha\rangle$ mit $m \neq n$ ist. Für festes $n$ gilt

$$W_{\alpha\alpha'} \equiv\; \langle n,\alpha|W|n,\alpha'\rangle \tag{VIII.61}$$

$$c_\alpha = \langle n,\alpha|v_0\rangle\,, \tag{VIII.62}$$

womit

$$\sum_{\alpha'}^{g}\;W_{\alpha\alpha'}\;c_{\alpha'} = \varepsilon_1 c_\alpha \quad [W\vec{c} = \varepsilon_1\vec{c}] \tag{VIII.63}$$

folgt. Wir erhalten also eine Eigenwertgleichung im Unterraum für festes $\mathrm{E}_n^{(0)}$ in Form einer $g_n \times g_n$-Matrixdiagonalisierung. $\Rightarrow$ Störungen zu Eigenwerten $\mathrm{E}_n^{(0)}$, d.h. $\mathrm{E}_n \approx \mathrm{E}_n^{(0)} + \mathrm{E}_{nk}^{(1)}$. Die Störung $\mathrm{E}_{nk}^{(1)}$ hebt in der Regel die Entartung auf. Eigenvektoren sind Störungen zu $|n\rangle$ in der Basis $|n,\alpha\rangle$.

**Beispiel:** Wasserstoff im elektrischen Feld (Starkeffekt)

Betrachte Unterraum mit $n = 2$: $\{|n = 2\ l\ m\rangle\}_{-1\leq l\leq 1}$.

$$\varphi_{200} = \frac{1}{\sqrt{8\pi a_0^3}}\left(1 - \frac{r}{2a_0}\right)\ e^{-\frac{r}{2a_0}} \tag{VIII.64}$$

$$\varphi_{210} = \frac{1}{\sqrt{8\pi a_0^3}}\ \frac{r}{2a_0}\ e^{-\frac{r}{2a_0}}\ \cos(\theta) \tag{VIII.65}$$

$$\varphi_{211} = \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}}\ \frac{r}{8a_0}\ e^{-\frac{r}{2a_0}}\ \sin(\theta)\ e^{i\varphi} \tag{VIII.66}$$

$$\varphi_{21-1} = \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}}\ \frac{r}{8a_0}\ e^{-\frac{r}{2a_0}}\ \ \sin(\theta)\ e^{-i\varphi} \tag{VIII.67}$$

Störung:

$$W = e\ \mathrm{E}\ z \tag{VIII.68}$$

$$= e\ \mathrm{E}\ r\ \cos(\theta) \tag{VIII.69}$$

$$W_{lm,l'm'} = \langle 2lm|e\mathrm{E}z|2l'm'\rangle \tag{VIII.70}$$

$$= e\mathrm{E}\int_0^\pi \mathrm{d}\theta \int_0^{2\pi} \mathrm{d}\varphi \int_0^\infty \mathrm{d}r\ r^2 \sin(\theta)\ \varphi_{2lm}^* r\cos(\theta)\ \varphi_{2l'm'} \tag{VIII.71}$$

$W$ hat ungerade Parität ($\theta \to \pi - \theta$), $\varphi_{200}$ gerade, $\varphi_{21m}$ ungerade
$\Rightarrow W_{00,00} = W_{1m,1m} = 0$
Außerdem ist

$$\int_0^{2\pi} \mathrm{d}\varphi\ e^{\pm i\varphi} = 0 \Rightarrow W_{00,11} = W_{00,1-1} = W_{11,00} = W_{1-1,00} = 0 \tag{VIII.72}$$

Verbleibt: $W_{00,10} = W_{10,00} \neq 0$ mit

$$\langle 200|\mathrm{E}\ e\ r\cos(\theta)|210\rangle = -3e\mathrm{E}\ a_0 \tag{VIII.73}$$

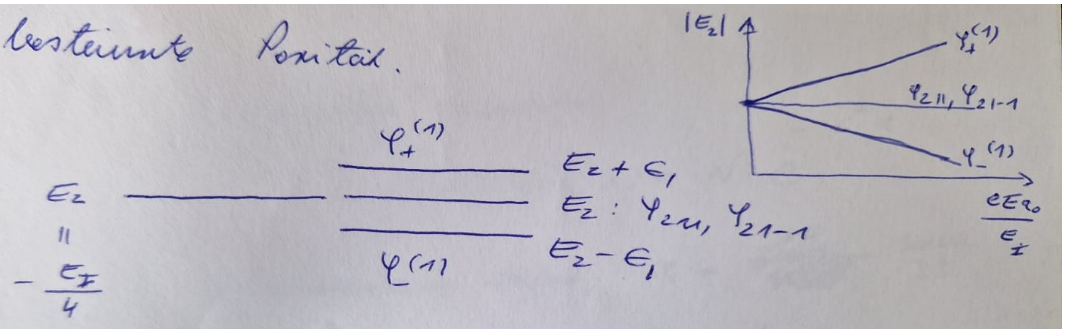
$\to$ Diagonalisiere

$$\begin{pmatrix} -\varepsilon_1 & -3e\ \mathrm{E}\ a_0 & 0 & 0 \\ -3e\ \mathrm{E}\ a_0 & -\varepsilon_1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -\varepsilon_1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -\varepsilon_1 \end{pmatrix} = (*)$$

Nun soll $\det(*) = 0$

$$\begin{aligned} &\Rightarrow \varepsilon_1^4 - \varepsilon_1^2(3e\mathrm{E}a_0)^2 = 0 \\ &\Rightarrow \varepsilon_1 = \pm 3e\mathrm{E}a_0; \quad \varepsilon_1 = 0 \\ &\quad \text{mit } \varphi_\pm^{(1)} = (\varphi_{200} \mp \varphi_{210})/\sqrt{2} \\ &\quad \varepsilon_1 = 0: \ \varphi_{211}, \varphi_{21-1} \text{ bleiben erhalten} \end{aligned}$$

Die neuen Zustände $\varphi_{\pm}^{(1)}$ sind keine Eigenzustände von $\vec{L}^2$ (oder $L_3$) und haben keine bestimmte Parität.




# 4 Ritzsches Variationsverfahren

Wir betrachten nun $H|n\rangle = \mathrm{E}_n|n\rangle$ und nehmen an, dass das Spektrum von $H$ nach unten beschränkt ist, sodass es einen Grundzustand mit Energie $\mathrm{E}_0$ gibt.
Sei $|\Psi\rangle$ ein beliebiger Zustand, dann

$$|\Psi\rangle = \sum_n \langle n|\Psi\rangle |n\rangle \tag{VIII.74}$$

$$H|\Psi\rangle = \sum_n \mathrm{E}_n \ \langle n|\Psi\rangle |n\rangle \tag{VIII.75}$$

$$\langle\Psi|H|\Psi\rangle = \sum_n \mathrm{E}_n \langle n|\Psi\rangle |n\rangle \tag{VIII.76}$$

$$\geq \mathrm{E}_0 \sum_n \langle n|\Psi\rangle \langle\Psi|n\rangle = \mathrm{E}_0 \langle\Psi|\Psi\rangle \tag{VIII.77}$$

$$\Rightarrow \langle H\rangle = \frac{\langle\Psi|H|\Psi\rangle}{\langle\Psi|\Psi\rangle} \geq \mathrm{E}_0 \tag{VIII.78}$$

Ansatz: $|\Psi(\alpha)\rangle$ mit Parameter $\alpha$ für den Grundzustand (Testfunktion):

$$\Rightarrow \langle H\rangle(\alpha) = \frac{\langle\Psi(\alpha)|H|\Psi(\alpha)\rangle}{\langle\Psi(\alpha)|\Psi(\alpha)\rangle} \tag{VIII.79}$$

Suche Minimum von $\langle H\rangle(\alpha) \to \alpha \equiv \alpha_m$ und $\mathrm{E}_0 \leq \langle H\rangle(\alpha_m)$, am Beispiel harmonischer Oszillator:

$$\langle x|\Psi(\alpha)\rangle = \Psi_\alpha(x) = N \cdot e^{-x^2\alpha} \tag{VIII.80}$$

Minimierung liefert $\alpha = \frac{m\omega}{2\hbar}$ und $\mathrm{E}_0 = \frac{\hbar\omega}{2}$ (exakt).