Zeitunabhängige Störungsrechnung (Rayleigh-Schrödinger)

Gegeben sei $H = H_0 + \lambda W$ mit "Kleinheitsparameter" λ zur Klassifikation der Störung durch W (am Ende: $\lambda = 1$).

Gegeben seien Lösungen von H_0 gemäß

$$H_0 \psi_n^0 = E_n^0 \psi_n^0$$

Schreibe Lösungen von $H\psi_n = E_n \psi_n$ als

$$\begin{aligned} E_n &= E_n^0 + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + ... \\ \psi_n &= \psi_n^0 + \lambda \psi_n^{(1)} + \lambda^2 \psi_n^{(2)} + ... \end{aligned}$$

$$\Rightarrow \quad (H_0 + \lambda W)(\psi_n^0 + \lambda \psi_n^{(1)} + ...) = (E_n^0 + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + ...)(\psi_n^0 + \lambda \psi_n^{(1)} + ...)$$

Vergleiche auf beiden Seiten gleiche Potenzen in λ:

$$\begin{aligned} \lambda^0 &: \; H_0 \psi_n^0 = E_n^0 \psi_n^0 \\ \lambda^1 &: \; (H_0 - E_n^0)\psi_n^{(1)} + (W - E_n^{(1)})\psi_n^0 = 0 \\ \lambda^2 &: \; (H_0 - E_n^0)\psi_n^{(2)} + (W - E_n^{(1)})\psi_n^{(1)} - E_n^{(2)}\psi_n^0 = 0 \end{aligned}$$

Multipliziere λ^1-Terme von links mit $\psi_n^{0^*}$ und integriere

$$\underbrace{< \psi_n^0 | H_0 - E_n^0 | \psi_n^{(1)} >}_{=0} + < \psi_n^0 | W - E_n^{(1)} | \psi_n^0 >= 0 \qquad \Rightarrow \qquad \underline{\underline{< \psi_n^0 | W | \psi_n^0 >= E_n^{(1)}}}$$

Aus λ^2-Termen folgt analog

$$E_n^{(2)} =< \psi_n^0 | W - E_n^{(1)} | \psi_n^{(1)} >=< \psi_n^0 | W | \psi_n^{(1)} >$$

$\psi_n^{(1)}$ lässt sich ermitteln durch Entwicklung nach den ψ_n^0, d.h. $\psi_n^{(1)} = \sum c_m^{(1)} \psi_m^0$ und man findet (nach spezieller Phasenwahl bzw. Normierung)

$$c_n^{(1)} = 0, \qquad c_m^{(1)} = \frac{< \psi_m^0 | W | \psi_n^0 >}{E_n^0 - E_m^0} \qquad (m \neq n)$$

Eingesetzt folgt weiter

$$E_n^{(2)} =< \psi_n^0 | W \sum_{m \neq n} \frac{< \psi_m^0 | W | \psi_n^0 >}{E_n^0 - E_m^0} | \psi_m^0 >= \underline{\underline{\sum_{m \neq n} \frac{| < \psi_m^0 | W | \psi_n^0 > |^2}{E_n^0 - E_m^0}}}$$