# VIII Störungstheorie

oft $\underline{H} = \underline{H}_0 + \underline{V}$ , $H_0$ ist zeitunabhängig

$\underline{H}_0$ : bekanntes und gelöstes Problem, $\underline{V}$ : Störung

kennen: $H_0 |n\rangle = \varepsilon_n |n\rangle$

V kann zeitunabhängig oder zeitabhängig

## 1. Zeitunabhängige Störungen $\underline{V}(t) = \underline{V} = \text{konstant}$

### 1.1. Allgemeine Matrixmethode

Ziel ist es $i\hbar |\dot{\psi}\rangle = (\underline{H}_0 + \underline{V}) |\psi\rangle$

Übergang zur stationären Schrödingergleichung : $|\psi\rangle \to |\psi\rangle e^{-i\frac{Et}{\hbar}}$

$\Rightarrow$ $E |\psi\rangle = (\underline{H}_0 + \underline{V}) |\psi\rangle$ , gesucht $E, |\psi\rangle$

Ansatz: $|\psi\rangle = \sum_n c_n |n\rangle$ mit $H_0 |n\rangle = \varepsilon_n |n\rangle$

$$E \sum_n c_n |n\rangle = \sum_n c_n (\underline{H}_0 + \underline{V}) |n\rangle \qquad | \langle m|$$

$$E \sum_n c_n \langle m|n\rangle = \sum_n c_n \left(\varepsilon_n \langle m|n\rangle + \langle m|V|n\rangle\right)$$

Störmatrix $V_{mn}$ , mit $\langle m|n\rangle = \delta_{nm}$

$$(E - \varepsilon_m) c_m = \sum_n c_n V_{mn}$$

Matrixgleichung:

$$\sum_{n,m} \underbrace{\left\{ (E-\varepsilon_m)\, \delta_{nm} - V_{mn} \right\}}_{\text{Matrixelemente der Matrixgleichung.}} c_n = 0$$

$$\hat{M} \vec{c} = 0$$

$\Rightarrow$ f. nichttriviale Lösungen muß $\det(\hat{M}) = 0$

ist Bestimmungsgleichung f. Energie $E \to$ viele Lsg. $E_\alpha$

mit $|\psi_\alpha\rangle = \sum_n c_n^\alpha |n\rangle$

Hinweis: bisher auch f. entartete Zustände $\{|n\rangle\}$ mgl.

<u>Beispiel</u> Starkeffekt f. Wasserstoffniveau $n = 2$ (Haupt QZ)

betrachte nur die zugehörige Zustände

ohne Spin: 4 Zustände: $s, p_x, p_y, p_z$ Orbitale

Wechselwirkung $V = -\vec{d} \cdot \vec{E}$, $\vec{E}$ = konstant

$V_{mn} = -\langle m | \vec{d} \cdot \vec{E} | n \rangle$

$\vec{E}$: linear polarisiert

$\Delta m = 0$ als Auswahlregel

$\Delta \ell = \pm 1$ — " —

Quantenzahlen:

$s$: $\ell = 0$, $m_\ell = 0$

$p_x$: $\ell = 1$ $m_\ell = +1$

$p_y$: $\ell = 1$ $m_\ell = -1$

$p_z$: $\ell = 1$ $m_\ell = 0$

entartet!

nur $V_{sp_z} \neq 0$

$$V_{mn} = \begin{array}{cc} \begin{array}{cccc} s & p_x & p_y & p_z \end{array} & \\ \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & W \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ W & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} & \begin{array}{c} s \\ p_x \\ p_y \\ p_z \end{array} \end{array}$$

$$W = V_{sp_z} = V_{p_z s}$$

## a) Energieverschiebung:

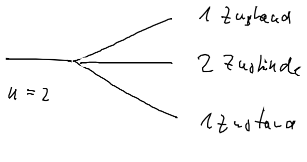
$$\begin{vmatrix} E-\varepsilon_2 & 0 & 0 & W \\ 0 & E-\varepsilon_2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & E-\varepsilon_2 & 0 \\ W & 0 & 0 & E-\varepsilon \end{vmatrix} = 0$$

$$(E-\varepsilon_2)^4 - W^2 (E-\varepsilon_2)^2 = 0$$

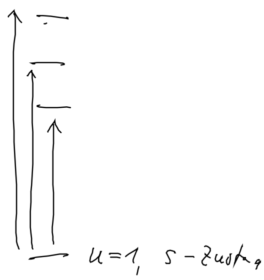
$$E = \varepsilon_2 \quad (2 \text{ Lösungen})$$

$$E_\pm = \varepsilon_2 \pm W \quad (2 \text{ Lösungen})$$

Erwarten:




Optische Spektroskopie




## b) neue Zustände

Beispiel für $E_+$ : $E_+$ in Matrixgl. einsetzen

$$\begin{pmatrix} W & 0 & 0 & W \\ 0 & W & 0 & 0 \\ 0 & 0 & W & 0 \\ W & 0 & 0 & W \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_s^+ \\ c_{p_x}^+ \\ c_{p_y}^+ \\ c_{p_z}^+ \end{pmatrix} = 0$$

erste Zeile: $W c_s^+ + W c_{p_z}^+ = 0 \rightarrow \vec{c}^{\,+} = (1, 0, 0, -1)$

$$|\psi_+\rangle = \big( |s\rangle - |p_z\rangle \big) \frac{1}{\sqrt{2}}$$ , mit Normierung!

## c) Zusammenfassg.

$\vec{E} = 0$ $\qquad$ $\vec{E} \neq 0$

$\varepsilon_2 + W$ — $\big(|s\rangle - |p_z\rangle\big)\frac{1}{\sqrt{2}} \xrightarrow{\text{Ortsbild}} \big(\langle r|s\rangle - \langle r|p_z\rangle\big)\frac{1}{\sqrt{2}}$

$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad \varphi_s(\vec{r}) - \varphi_{p_z}(\vec{r})$

$\varepsilon_2$ — $\varepsilon_2$ — $|p_x\rangle, |p_y\rangle$

$\varepsilon_2 - W$ — $\big(|s\rangle + |p_z\rangle\big)\frac{1}{\sqrt{2}}$

- beim H-Atom hat man linearen Starkeffekt $W \sim \vec{E}$
  $\rightarrow$ modif. optisches Spektrum in $\vec{E}$-Feld
- die Wellenfkt. wird gemischt

## 1.2. Stationäre Störungstheorie

Idee: f. komplizierte Systeme bei denen $V_{mn} \ll \varepsilon_n$

$\rightarrow$ Versuch Taylorentwicklg in $V_{mn}$, dazu $V_{mn} = \lambda V^0_{mn}$ :

dimensionslosen, kleinen Parameter $\lambda$, nach Potenzen ordnen:

$\underline{\text{Ziel}}$: $|m\rangle \xrightarrow[\text{Störg}]{(b)} |m, V\rangle$ , $\varepsilon_m \xrightarrow[\text{Störg}]{(a)} E_m(V)$

a) $E c_m = \varepsilon_m c_m + \sum_n c_n V_{mn}$ : typisch wichtig f. Energie

b) $$c_m = \sum_n \frac{c_n V_{mn}}{E - \varepsilon_m}$$

Ansatz: $E = \sum_n \lambda^n E^{(n)}$ $\lambda^n$: Ordnungs-Potenz, $E^{(n)}$: Entwicklungskoeffizient

$c_m = \sum_n \lambda^n c_m^{(n)}$ $c^{(n)}$: — n —

zu a) $$\sum_{k,l} \lambda^k E^{(k)} \lambda^l c_m^{(l)} = \varepsilon_m \sum_l \lambda^l c_m^{(l)} + \sum_l \lambda^{l+1} c_n^{(l)} V^0_{mn}$$

gleichwertige Potenzen vergleichen:

- $\lambda^0 \longrightarrow$ $E_m^{(0)} c_m^{(0)} = \varepsilon_m c_m^{(0)}$

halte $|m\rangle$ fest, und sehe uns Koeffizienten an, $c_m^{(0)} = 1 \rightarrow c_n^{(0)} = \delta_{nm}$

$$E_m^{(0)} = \varepsilon_m$$

- $\lambda^1 \longrightarrow$ $E_m^{(1)} c_m^{(0)} + E_m^{(0)} c_m^{(1)} = \varepsilon_m c_m^{(1)} + \sum_n V^0_{mn} c_n^{(0)}$

$$E_m^{(1)} = \sum_n V^0_{mn} \delta_{nm} = V^0_{mm}$$

erste Korrektur $\varepsilon_m \rightarrow \varepsilon_m + V_{mm}$ f. Energie $\varepsilon_m$

zu b) verwende: $c_e = \sum_n \frac{c_n V_{en}}{(E-\varepsilon_e)}$, weil $V = \lambda V^0$

$\leadsto$ $c_e^{(1)} = \sum_n \frac{c_n^{(0)} V_{en}^0}{\varepsilon_m - \varepsilon_e}$ $\quad l \neq m$, mit $c_n^{(0)} = \delta_{em}$

$$= \frac{V_{em}^0}{\varepsilon_m - \varepsilon_e}$$

bisher: $c_m^{(0)} = 1$, $c_e^{(1)} = \frac{V_{em}^0}{\varepsilon_m - \varepsilon_e}$, $c_m^{(1)} = 0$ (aus Normierungsbedingg.!, gleich)

$$|m\rangle \longrightarrow |m, V\rangle = |m\rangle + \sum_{l \neq m} \frac{V_{em}}{\varepsilon_m - \varepsilon_e} |l\rangle$$

Zusammenfassg. 1. Ordnung!

Energie $E_m(V) = \varepsilon_m + V_{mm}$

$$= \varepsilon_m + \langle m|V|m\rangle$$

Ortsdarstellg. $\boxed{E_m(V) = \varepsilon_m + \int d^3r\, \varphi_m^*(\vec{r})\, V(\vec{r}, \vec{p})\, \varphi_m(\vec{r})}$

Wellenfunktion $|m, V\rangle = |m\rangle + \sum_{l \neq m} \frac{V_{em}}{\varepsilon_m - \varepsilon_e} |l\rangle \quad | \langle r|$

$$\boxed{\psi_m(\vec{r}, V) = \varphi_m(\vec{r}) + \sum_{l \neq m} \frac{V_{em}}{\varepsilon_m - \varepsilon_e} \varphi_e(\vec{r})}$$

$$V_{em} = \int d^3r\, \varphi_e^*(\vec{r})\, V(\vec{r}, \vec{p})\, \varphi_m(\vec{r})$$

Hinweis: „nichtentartete Störungstheorie" $m \neq l$

f. entartete Störungstheorie Matrix an 1.1. lösen

- $\lambda^2 \longrightarrow$

$$E_m^{(2)} c_m^{(0)} + E_m^{(1)} c_m^{(1)} + E_m^{(0)} c_m^{(2)} = \varepsilon_m c_m^{(2)} + \sum_n c_n^{(1)} V_{mn}^0$$

$$E_m^{(2)} = - E_m^{(1)} c_m^{(1)} + \sum_n c_n^{(1)} V_{mn}^0 \quad , \quad c_m^{(1)} = 0$$

$$E_m^{(2)} = \sum_{n \neq m} \frac{V_{nm}^0}{\varepsilon_m - \varepsilon_n} V_{mn}^0$$

$$E_m^{(2)} = \sum_{n \neq m} \frac{|V_{nm}^0|^2}{\varepsilon_m - \varepsilon_n}$$

Zusammenfassung 2. Ordnung

$$\boxed{E_m(V) = \varepsilon_m + V_{mm} + \sum_{n \neq m} \frac{|V_{nm}|^2}{\varepsilon_m - \varepsilon_n}}$$

**Beispiel:** Starkeffekt, $n=1$, $l=0$, $m_l=0$

Grundzustand ist nicht entartet

$$\varepsilon_{1s} = \varepsilon_{n=1, l=0, m_l=0} = - E_{Ryd} \quad (\hat{=} \varepsilon_m)$$

$$V_{\underbrace{100}_{m},\underbrace{100}_{m}} = \langle \underbrace{1,0,0}_{m} | \underbrace{-qzE}_{V} | \underbrace{1,0,0}_{m} \rangle = | \Delta l = 0 | = 0$$

$$\Delta E\Big|_{2.\text{Ord}} = \sum_n \frac{|\langle 1,0,0| -qzE |n\rangle|^2}{\mathcal{E}_{1s} - \mathcal{E}_n} \sim q^2 E^2$$

$(\mathcal{E}_n)$

E-Feld $\hat{=}$ quadratischer Starkeffekt

$$|n\rangle = |n, 1, 0\rangle$$

HauptQZ : Auswahlregel: $\Delta l = 1$, $\Delta m = 0$

$$= \sum_{\substack{\text{HauptQZ} \\ n \neq 1}} \frac{|\langle 1,0,0| z |n,1,0\rangle|^2}{\mathcal{E}_{1s} - \mathcal{E}_n} q^2 E^2$$