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 $\underline{V}(t) = \underline{V}$ = konstant

1.1. Allgemeine Matrixmethode

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

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

$\rightsquigarrow \quad E |\psi\rangle = (\underline{H}_0 + \underline{V}) |\psi\rangle$, 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:

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

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

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

ist Bestimmungsgleichung f. Energie $E \rightarrow$ viele Lsg. E_α

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

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

Beispiel Starkeffekt f. Wasserstoffniveau $n = 2$ (Haupt QZ)

betrachte nur die zugehörigen 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 $V_{sp_z} \neq 0$

$$
V_{mn} = \begin{array}{c} \\ \left(\begin{array}{cccc} s & p_x & p_y & p_z \\ 0 & 0 & 0 & W \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ W & 0 & 0 & 0 \end{array} \right) \end{array} \begin{array}{c} \\ s \\ p_x \\ p_y \\ p_z \end{array}
$$

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

a) Energieverschiebung:

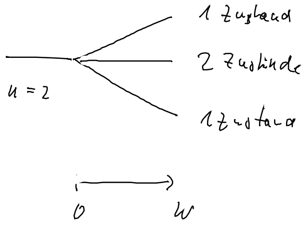
$$
\begin{vmatrix} E-\varepsilon_2 & 0 & 0 & W \\ 0 & E-\varepsilon_2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & E-\varepsilon_2 & 0 \\ W & 0 & 0 & E-\varepsilon \end{vmatrix} = 0
$$

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

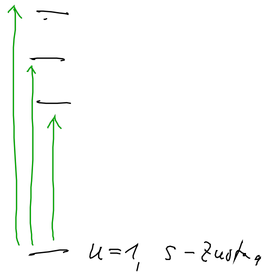
$E = \varepsilon_2$ (2 Lösungen)

$E_\pm = \varepsilon_2 \pm W$ (2 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: $W c_s^+ + W c_{p_z}^+ = 0 \rightarrow \vec{c}^+ = (1, 0, 0, -1)$

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

c) Zusammenfassg.

$\vec{E} = 0$	$\vec{E} \neq 0$			
	$\varepsilon_2 + W$ —	$\left(|s\rangle - |p_z\rangle\right) \frac{1}{\sqrt{2}}$	$\xrightarrow{\text{Ortsbild}}$	$\left(\langle r|s\rangle - \langle r|p_z\rangle \right) \frac{1}{\sqrt{2}}$ $\varphi_s(\vec{r}) - \varphi_{p_z}(\vec{r})$
ε_2	ε_2 —	$|p_x\rangle, |p_y\rangle$		
	$\varepsilon_2 - W$ —	$\left(|s\rangle + |p_z\rangle\right) \frac{1}{\sqrt{2}}$		

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

1.2. Stationäre Störungstheorie

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

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

dimensionslosen, kleinen Parameter λ, nach Potenzen ordnen:

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

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

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

Ansatz: $E = \sum_n \lambda^n E^{(n)}$ λ^n: Ordng., Potenz, $E^{(n)}$: Entwicklungskoeffizient

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

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

gleichartige Potenzen vergleichen:

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

  halte $|n\rangle$ fest, und setze nun Konstante an, $c_m^{(0)} = 1 \rightarrow c_n^{(0)} = \delta_{nm}$

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

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

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

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

zu b) verwende: $c_l = \sum_n \frac{c_n V_{ln}}{(E - \varepsilon_l)}$, weil $V = \lambda V^0$

$\rightsquigarrow$ $c_l^{(1)} = \sum_n \frac{c_n^{(0)} V_{ln}^0}{\varepsilon_m - \varepsilon_l}$ $l \neq m$, mit $c_n^{(0)} = \delta_{lm}$

$$= \frac{V_{lm}^0}{\varepsilon_m - \varepsilon_l}$$

bisher: $\underline{c_m^{(0)} = 1}$, $c_l^{(1)} = \frac{V_{lm}^0}{\varepsilon_m - \varepsilon_l}$, $\underline{c_m^{(1)} = 0}$ (aus Normierungsbedingg.!, gluck)

$$|m\rangle \longrightarrow |m, V\rangle = \underline{|m\rangle} + \sum_{l \neq m} \frac{V_{lm}}{\varepsilon_m - \varepsilon_l} |l\rangle$$

__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__ $|m, V\rangle = |m\rangle + \sum_{l \neq m} \frac{V_{lm}}{\varepsilon_m - \varepsilon_l} |l\rangle$ $\quad | \langle r|$

$$\boxed{\Psi_m(\vec{r}, V) = \varphi_m(\vec{r}) + \sum_{l \neq m} \frac{V_{lm}}{\varepsilon_m - \varepsilon_l} \varphi_l(\vec{r})}$$

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

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

f. entartete Störg. kann Matrix an 1.1. lösen

- $\lambda^2 \longrightarrow \quad E_m^{(2)} c_m^{(0)} + E_m^{(1)} c_m^{(1)} + E_m^{(0)} c_m^{(2)} =$

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

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

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

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

Zusammenfassg. 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

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

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

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

(ε_n)

E-Feld $\hat{=}$

<u>quadratischer Starkeffekt</u>

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

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

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