

Wdhlg: H-Atom: Eigenenergien./-funktionen

$$\psi_{n,l,m}(r,\vartheta,\varphi) = \frac{u_{n,l}(r)}{r} Y_{l,m}(\vartheta,\varphi)$$

↑
↑
↑
mag. Quantenzahl: $m = -l, -l+1, \dots, l$
Drehimp. quantzahl: $l = 0, 1, \dots, n-1$
Hauptquantenzahl: $n = 1, 2, 3, \dots$

$$E_n = -E_{\text{Ryd}} \cdot \frac{1}{n^2}$$

$$E_{\text{Ryd}} = \frac{m_e e^4}{(4\pi\epsilon_0)^2 2 \hbar^2} = \frac{m_e e^4}{8 \epsilon_0^2 \hbar^2} = 13,6 \text{ eV}$$

$$u_{n,l}(r) = r^{l+1} e^{-qr} \underbrace{v_n(qr)}_{\substack{\uparrow \\ \text{Lsg. der radialen S.Gl.}}}$$

Polynom $(n-l-1)$ -ten Grades

$$q = \frac{\sqrt{2m|E_n|}}{\hbar} = \frac{1}{a_0} \cdot \frac{1}{n}$$

$$a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{m_e e^2} = 0,53 \cdot 10^{-10} \text{ m} = 0,53 \text{ \AA}$$

→ : Grundzustand:

$$\psi_{1,0,0}(r, \theta, \phi) = \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}} e^{-r/a_0}$$

Störungstheorie:

$$H = H_0 + \lambda H_1$$

↑ ↑
"ungestörte System" "Störung"
(z.B. "ideales" H-Atom) klein: $\lambda \ll 1$
· harmonischer Oszillator, ...

Energieeigenwerte: $E_n(\lambda)$

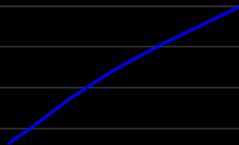
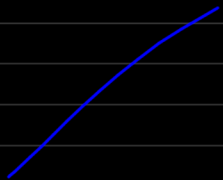
Energieeigenzust: $|n(\lambda)\rangle$

→ genügt der St. Gl.

$$(H_0 + \lambda H_1) |n(\lambda)\rangle = E_n(\lambda) |n(\lambda)\rangle$$

"Störungstheorie in λ "

= Potenzreihenentwicklung von $E_n(\lambda), |n(\lambda)\rangle$ in λ !



$$\begin{cases} E_n(\lambda) = E_n + \lambda E_{n,1} + \lambda^2 E_{n,2} + \dots \\ |n(\lambda)\rangle = |n\rangle + \lambda |n,1\rangle + \lambda^2 |n,2\rangle + \dots \end{cases}$$

$\nearrow$
 $H_0 |n\rangle = E_n |n\rangle$

$\rightarrow$ s.k.l.:

$$\begin{aligned} (H_0 + \lambda H_1) (|n\rangle + \lambda |n,1\rangle + \lambda^2 |n,2\rangle + \dots) \\ \stackrel{!}{=} (E_n + \lambda E_{n,1} + \lambda^2 E_{n,2} + \dots) (|n\rangle + \lambda |n,1\rangle + \lambda^2 |n,2\rangle + \dots) \end{aligned}$$

Koeffizientenvergleich:

$$\lambda^0\text{-Terme: } H_0 |n\rangle = E_n |n\rangle \quad \checkmark$$

$$\lambda^1\text{-Terme: } H_0 |n,1\rangle + H_1 |n\rangle = E_{n,1} |n\rangle + E_n |n,1\rangle \quad (1)$$

$$\begin{aligned} \lambda^2\text{-Terme: } H_0 |n,2\rangle + H_1 |n,1\rangle + \\ \stackrel{!}{=} E_n |n,2\rangle + E_{n,1} |n,1\rangle + E_{n,2} |n\rangle \quad (2) \end{aligned}$$

zweckmäßige Normierung:

$$\langle n | n(\lambda) \rangle \stackrel{!}{=} 1$$

$$\hookrightarrow \langle n | (|n\rangle + \lambda |n,1\rangle + \lambda^2 |n,2\rangle + \dots) \stackrel{!}{=} 1$$

$$\underbrace{\quad}_{=1} \rightarrow \langle n | n, \ell \rangle \stackrel{!}{=} 0$$

$\rightarrow$ $E_n(\lambda)$ in Ordnung λ^1 :

$$\text{"} \underline{\underline{\langle n | (1)}}$$
 : $\rightarrow E_{n,1} \stackrel{!}{=} \langle n | H_1 | n \rangle$

$$\rightarrow E_n(\lambda) = E_n + \lambda \langle n | H_1 | n \rangle + \mathcal{O}(\lambda^2)$$

$|n(\lambda)\rangle$ in Ordnung λ^1 :

$$(H_0 + \lambda H_1)(|n\rangle + \lambda |n,1\rangle + \lambda^2 |n,2\rangle + \dots)$$

$$= (E_n + \lambda E_{n,1} + \lambda^2 E_{n,2})(|n\rangle + \lambda |n,1\rangle + \lambda^2 |n,2\rangle + \dots)$$

$$\underline{\lambda^1\text{-Term}}: H_0 |n,1\rangle + H_1 |n\rangle = E_n |n,1\rangle + E_{n,1} |n\rangle$$

(*)

$$\frac{\text{mit.}}{|n,1\rangle} = \sum_{m \neq n} c_m |m\rangle \quad | \quad \langle m|n,1\rangle = 0$$

" $\langle m|*$ " :

$$E_m \overbrace{\langle m|n,1\rangle}^{c_m} + \langle m|H_1|n\rangle$$

$$= E_n \underbrace{\langle m|n,1\rangle}_{c_m} + E_{n,1} \underbrace{\langle m|n\rangle}_{=0}$$

$$\rightarrow c_m = \frac{\langle m|H_1|n\rangle}{E_n - E_m}$$

$$\rightarrow |n,1\rangle = \sum_{m \neq n} \frac{\langle m|H_1|n\rangle}{E_n - E_m} |m\rangle \quad (*)$$

$$\rightarrow |n(\lambda)\rangle = |n\rangle + \lambda \sum_{m \neq n} \frac{\langle m|H_1|n\rangle}{E_n - E_m} |m\rangle$$

$E_n(\lambda)$ in Ordnung λ^2

" $\langle n|2$ " : $\underbrace{\langle n|H_0|n,2\rangle}_{\langle n|E_n} + \langle n|H_1|n,1\rangle$

$$= \underbrace{\langle n|E_n|n,2\rangle}_{=0} + \underbrace{\langle n|E_{n,1}|n,1\rangle}_{=0} + E_{n,2} \underbrace{\langle n|n\rangle}_{=1}$$

$$\rightarrow E_{n,2} = \langle n | H_1 | n, 1 \rangle$$

$$E_{n,2} \stackrel{(*)}{=} \sum_{m \neq n} \frac{|\langle m | H_1 | n \rangle|^2}{E_n - E_m}$$

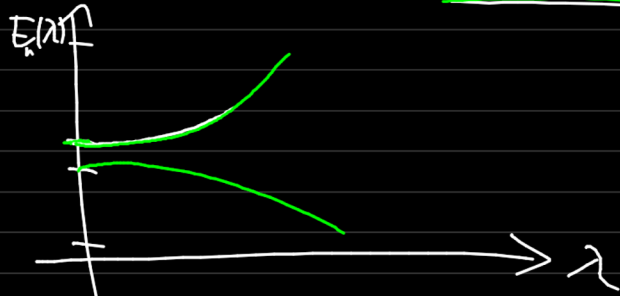
$$\begin{aligned} \rightarrow E_n(\lambda) &= E_n + \langle n | \lambda H_1 | n \rangle \\ &+ \sum_{m \neq n} \frac{|\langle m | \lambda H_1 | n \rangle|^2}{E_n - E_m} \\ &+ O(\lambda^3) \end{aligned}$$

Bemerkungen:

1) Annahme: nicht entartete
Energie niveaus!

$$E_n \neq E_m$$

2) λ^2 -Terme: "Niveaubestreuung"



3) λ^2 -Terme im Grundzustand

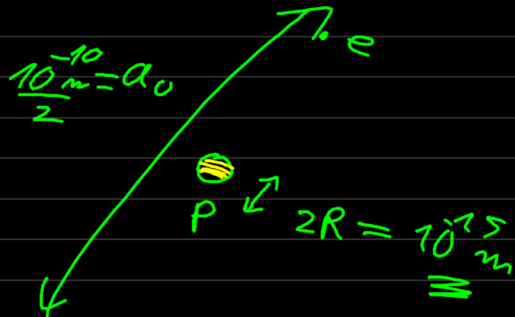
→ Absenkung der Grundzust. energie!

Bsp: H-Atom

ideal:

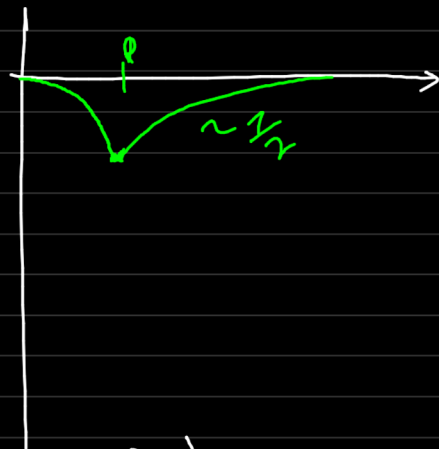
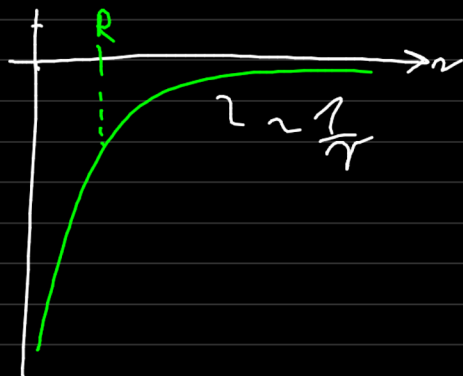
realistische

P_j
Photo. Leucht.



ideal:

real:



$$V_S = \lambda H_1 = \begin{cases} + \frac{e^2}{(4\pi\epsilon_0)} \left(\frac{1}{r} - \frac{r^2}{R^3} \right) : r \leq R \\ 0 : r > R \end{cases}$$

Änderung der Grundzustandsenergie im 1. Ord:

$$\psi_{1,00}(r) = \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}} e^{-r/a_0}$$

$$\Delta E_1 = \langle 1,00 | V_s | 1,00 \rangle \quad R \ll a_0$$

$$\begin{aligned} &= \frac{e^2 4\pi}{4\pi \epsilon_0} \int_0^R dr \cdot r^2 \cdot \frac{1}{\pi a_0^3} e^{-2r/a_0} \left(\frac{1}{r} - \frac{r^2}{R^3} \right) \\ &= \frac{e^2}{\pi \epsilon_0 a_0^3} \int_0^R dr \left(r - \frac{r^4}{R^3} \right) = \frac{e^2}{\pi a_0^3} \left(\frac{R^2}{2} - \frac{R^4}{5R^3} \right) \end{aligned}$$

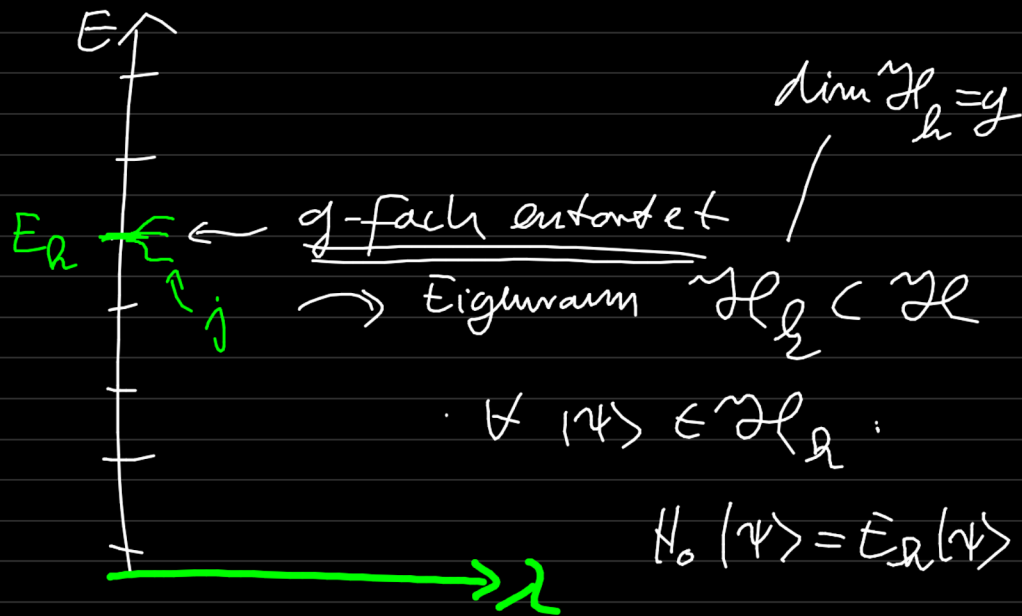
$$\begin{aligned} \rightarrow \Delta E_1 &= \underbrace{\frac{3e^2}{10\pi \epsilon_0 a_0}}_{\approx E_{Ryd}} \left(\frac{R}{a_0} \right)^2 \end{aligned}$$

$$\Delta E_1 \approx E_1 \cdot \left(\frac{R}{a_0} \right)^2 \approx E_1 \cdot 10^{-10} \approx 10^{-5} \text{ eV}$$

~>

2010!

Störungstheorie mit Energieentart.



Idee: finde geeignete ONB
von $\mathcal{H}_R$ für Störungsth.

Wähle ONB = $|\psi_1\rangle, \dots, |\psi_g\rangle$
als Eigenbasis des O_p s:

$$P_R H_1 P_R$$

$\uparrow$ Projektion auf $\mathcal{H}_R$

$$\rightarrow E_{h,j}(\lambda) = E_h + \langle \psi_j | H_1 | \psi_j \rangle$$

$$+ \sum_{m \neq h} \frac{K_{m,j} |H_1| \psi_j \rangle|^2}{E_h - E_m}$$

$$\rightarrow E_n(\lambda) = E_n + \langle n | H_1 | n \rangle$$

$$+ \sum_{\substack{m \neq n \\ \neq h}} \frac{K_{m,n} |H_1| n \rangle|^2}{E_n - E_m}$$

!

$$+ \sum_{j=1}^{\infty} \frac{K_{j,n} |H_1| n \rangle|^2}{E_n - E_h}$$