Matrixelemente und Störungstheorie

Entwicklung eines Potentials bezüglich kleiner Auslenkungen:

$$V(x) = \overbrace{V(x_0) + \frac{\partial V}{\partial x}\bigg|_{x=x_0}(x-x_0) + \frac{1}{2}\frac{\partial^2 V}{\partial x^2}\bigg|_{x-x_0}(x-x_0)^2}^{\text{harmonischer Oszillator}}$$

$$\underbrace{+ \frac{1}{6}\frac{\partial^3 V}{\partial x^3}\bigg|_{x=x_0}(x-x_0)^3 + \frac{1}{24}\frac{\partial^4 V}{\partial x^4}\bigg|_{x=x_0}(x-x_0)^4 + \ldots}_{\text{Terme höherer Ordnung}}$$

$\frac{dV}{dx}\Big|_{x=x_0} = 0$ (Minimum), $x_0 = 0$, $V(x_0) = 0$ (Nullpunkte):

$$V(x) = \underbrace{\frac{1}{2}m\omega^2 x^2 + k_3 x^3 + k_4 x^4}_{\text{quartisches Kraftfeld}} + \ldots$$

nur dritte Ordnung: inkorrekte Asymptotik

vierte Ordnung: $V(x) \to \infty$ für $x \to \pm\infty$, wenn $k_4 > 0$

Hier: Behandlung der Terme höherer Ordnung in Störungstheorie

$$\hat{H} = \underbrace{-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2}m\omega^2 x^2}_{\hat{H}_0} + \underbrace{k_3 x^3 + k_4 x^4}_{\hat{H}_S}$$

In massen- und frequenzgewichteten Koordinaten:

$$\hat{H} = \underbrace{\hbar\omega \cdot \left(-\frac{1}{2}\frac{d^2}{dq^2} + \frac{1}{2}q^2\right)}_{\hat{H}_0} + \underbrace{c_3 q^3 + c_4 q^4}_{\hat{H}_S}$$

Störungstheorie: $E_n = E_n^{(0)} + E_n^{(1)} + E_n^{(2)} + \dots$

$\psi_n = \psi_n^{(0)} + \psi_n^{(1)} + \psi_n^{(2)} + \dots$

$$E_n^{(0)} = \langle \psi_n^{(0)} | \hat{H}_0 | \psi_n^{(0)} \rangle$$

$$E_n^{(1)} = \langle \psi_n^{(0)} | \hat{H}_S | \psi_n^{(0)} \rangle$$

$$E_n^{(2)} = \sum_{\substack{j \\ j \neq n}} \frac{|\langle \psi_j^{(0)} | \hat{H}_S | \psi_n^{(0)} \rangle|^2}{E_n^{(0)} - E_j^{(0)}}$$

Berechnung der Matrixelemente $\langle \psi_j^{(0)} | q^3 | \psi_n^{0} \rangle$ und $\langle \psi_j^{(0)} | q^4 | \psi_n^{(0)} \rangle$ nötig.

Notation: $|\psi_n^{(0)}\rangle = |n\rangle$

$\langle j|q^3|n\rangle$, $\langle j|q^4|n\rangle$ zu berechnen.

In der Vorlesung wird $\langle j|q^3|n\rangle$ explizit berechnet.

Berechung von $\langle j|q^4|n\rangle$ analog, daher nur im Skript angegeben.

Wiederholung: $\hat{a} = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(q + \frac{d}{dq}\right)$

$$\hat{a}^+ = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(q - \frac{d}{dq}\right)$$

$$\Rightarrow q = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\hat{a} + \hat{a}^+\right)$$

$$\hat{a}\,|n\rangle = \sqrt{n}\,|n-1\rangle$$

$$\hat{a}^+|n\rangle = \sqrt{n+1}\,|n\rangle$$

$$\langle j | q^3 | n \rangle = \frac{1}{\sqrt{2}^3} \langle j | (\hat{a} + \hat{a}^+)^3 | n \rangle =$$

$$\frac{1}{\sqrt{2}^3} \langle j | \hat{a}^3 + \hat{a}^2 \hat{a}^+ + \hat{a} \hat{a}^+ \hat{a} + \hat{a}^+ \hat{a}^2 + \hat{a} \hat{a}^{+2} + \hat{a}^+ \hat{a} \hat{a}^+ + \hat{a}^{+2} \hat{a} + \hat{a}^{+3} | n \rangle =$$

$$\frac{1}{\sqrt{2}^3} \Big(\sqrt{n}\sqrt{n-1}\sqrt{n-2} \; \langle j | n-3 \rangle$$
$$+ \sqrt{n+1}\sqrt{n+1}\sqrt{n} \; \langle j | n-1 \rangle$$
$$+ \sqrt{n}\sqrt{n}\sqrt{n} \; \langle j | n-1 \rangle$$
$$+ \sqrt{n}\sqrt{n-1}\sqrt{n-1} \; \langle j | n-1 \rangle$$
$$+ \sqrt{n+1}\sqrt{n+2}\sqrt{n+2} \; \langle j | n+1 \rangle$$
$$+ \sqrt{n+1}\sqrt{n+1}\sqrt{n+1} \; \langle j | n+1 \rangle$$
$$+ \sqrt{n}\sqrt{n}\sqrt{n+1} \; \langle j | n+1 \rangle$$
$$+ \sqrt{n+1}\sqrt{n+2}\sqrt{n+3} \; \langle j | n+3 \rangle \Big) =$$

$$\frac{1}{\sqrt{2}^3} \Big(\sqrt{n}\sqrt{n-1}\sqrt{n-2} \; \delta_{j\,n-3}$$
$$+ \Big((n+1)\cdot\sqrt{n} + n \cdot \sqrt{n} + (n-1)\cdot\sqrt{n} \Big) \delta_{j\,n-1}$$
$$+ \Big((n+2)\sqrt{n+1} + (n+1)\sqrt{n+1} + n\sqrt{n+1} \Big) \delta_{j\,n+1}$$
$$+ \sqrt{n+1}\sqrt{n+2}\sqrt{n+3} \; \delta_{j\,n+3} \Big) =$$

$$\frac{1}{\sqrt{2}^3} \Big(\sqrt{n}\sqrt{n-1}\sqrt{n-2} \; \delta_{j\,n-3}$$
$$+ 3n\sqrt{n} \; \delta_{j\,n-1} + 3(n+1)\sqrt{n+1} \; \delta_{j\,n+1}$$
$$+ \sqrt{n+1}\sqrt{n+2}\sqrt{n+3} \; \delta_{j\,n+3} \Big)$$

$$\langle j | q^4 | n \rangle = \frac{1}{4} \langle j | (\hat{a} + \hat{a}^+)^4 | n \rangle =$$

$$\frac{1}{4} \langle j | \hat{a}^4 + \hat{a}^3 \hat{a}^+ + \hat{a}^2 \hat{a}^+ \hat{a} + \hat{a} \hat{a}^+ \hat{a}^2 + \hat{a}^+ \hat{a}^3$$
$$+ \hat{a}^2 \hat{a}^{+2} + \hat{a} \hat{a}^+ \hat{a} \hat{a}^+ + \hat{a} \hat{a}^{+2} \hat{a}$$
$$+ \hat{a}^{+2} \hat{a}^2 + \hat{a}^+ \hat{a} \hat{a}^+ \hat{a} + \hat{a}^+ \hat{a}^2 \hat{a}^+$$
$$+ \hat{a}^{+3} \hat{a} + \hat{a}^{+2} \hat{a} \hat{a}^+ + \hat{a}^+ \hat{a} \hat{a}^{+2} + \hat{a}^{+4} | n \rangle =$$

$$\frac{1}{4} \Big(\sqrt{n(n-1)(n-2)(n-3)} \cdot \delta_{j\,n-4}$$
$$+ \sqrt{n(n-1)} \cdot (4n-2) \cdot \delta_{j\,n-2}$$
$$+ (6n^2 + 6n + 3) \cdot \delta_{j\,n}$$
$$+ \sqrt{(n+1)(n+2)} \cdot (4n+6) \cdot \delta_{j\,n+2}$$
$$+ \sqrt{(n+1)(n+2)(n+3)(n+4)} \cdot \delta_{j\,n+4} \Big)$$

Störungstheorie:

$$E_n^{(0)} = \langle n | \hat{H}_0 | n \rangle = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2} \right)$$

$$E_n^{(1)} = \langle n | \hat{H}_s | n \rangle = \langle n | c_3 q^3 + c_4 q^4 | n \rangle$$

$$= c_4 \cdot \frac{1}{4} \left(6n^2 + 6n + 3 \right)$$

$$E_n^{(2)} = \sum_{\substack{j \\ j \neq n}} \frac{|\langle \psi_j^{(0)} | \hat{H}_s | \psi_n^{(0)} \rangle|^2}{E_n^{(0)} - E_j^{(0)}}$$

$$= \sum_{\substack{j = \mathrm{Max}(0, n-4) \\ j \neq n}}^{n+4} \frac{|\langle j | c_3 q^3 + c_4 q^4 | n \rangle|^2}{\hbar\omega (n-j)}$$

Summation nur über $j = n-4, n-3, \ldots, n+4$, da Matrixelemente mit $|j-n| < 4$ verschwinden

Atomare Einheiten

Verwendung von Naturkonstanten zur Festlegung der Basiseinheiten:

m_e = 1 atomare Einheit der Masse
e = 1 atomare Einheit der Ladung
$\hbar$ = 1 atomare Einheit der Wirkung
$\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}$ = 1 atomare Einheit der Dielektrizität

Damit ergeben sich die Einheiten:

Masse: $m_e = 9.1095 \cdot 10^{-31}\ \mathrm{kg}$

Ladung: $e = 1.6022 \cdot 10^{-19}\ \mathrm{C}$

Länge: $a_0 = \frac{4\pi\varepsilon_0 \hbar^2}{m_e e^2} = 5.2918 \cdot 10^{-11}\ \mathrm{m} = 1\ \mathrm{bohr}$

Energie: $E_h = \frac{\hbar^2}{a_0^2 m_e} = 4.3598 \cdot 10^{-18}\ \mathrm{J} = 1\ \mathrm{Hartree}$

Zeit: $\hbar / E_h = 2.4189 \cdot 10^{-17}\ \mathrm{s}$

Typische andere Energieeinheiten:

$1\ \mathrm{Hartree} = 27.211\ \mathrm{eV} = 2.1947 \cdot 10^{5}\ \mathrm{cm}^{-1}$
$= 627.51\ \mathrm{kcal/mol} = 3.1577 \cdot 10^{5}\ \mathrm{K}$

($k_B = 1$ definiert die Temperatureinheit)