

7.4 Störungstheorie für entartete Zustände [Münster 17.2.2]

(als Verallgemeinerung von Kapitel 7.2)

Hamilton - Operator : $\hat{H} = \hat{H}_0 + g \hat{V}$, $|g| \ll 1$

Ungestörte Zustände:

$$\hat{H}_0 |\varphi_{nk}\rangle = E_{0n} |\varphi_{nk}\rangle$$

n = Hauptquantenzahl

$k = 1, \dots, N(n)$

$N(n) \equiv$ Entartung

Die ungestörten Basisvektoren können als orthonormal gewählt werden: $\langle \varphi_{nj} | \varphi_{nk} \rangle = \delta_{jk}$.

Ansatz für das volle System:

$$\hat{H} |\Psi_{n\alpha}\rangle = E_{n\alpha} |\Psi_{n\alpha}\rangle, \quad \alpha = 1, \dots, N(n)$$

$$\text{Hier ist } E_{n\alpha} = \sum_{m=0}^{\infty} g^m E_{n\alpha}^{(m)}$$

mit $E_{n\alpha}^{(0)} = E_{0n}$ wie früher.

$$\text{Weiterhin gilt } |\Psi_{n\alpha}\rangle = \sum_{m=0}^{\infty} g^m |\Psi_{n\alpha}\rangle^{(m)},$$

aber jetzt ist $|\Psi_{n\alpha}\rangle^{(0)} = \sum_{k=1}^{N(n)} b_{\alpha k}^{(0)} |\varphi_{nk}\rangle$, weil die Wahl von $|\varphi_{nk}\rangle$ nicht unbedingt optimal für die Störungstheorie war.

Zeitunabhängige Schrödinger-Gleichung (vgl. Seite 91) $\Rightarrow$

$$\hat{H}_0 |\Psi_{n\alpha}\rangle^{(m)} + \hat{V} |\Psi_{n\alpha}\rangle^{(m-1)} = \sum_{p=0}^m E_{n\alpha}^{(p)} |\Psi_{n\alpha}\rangle^{(m-p)}, \quad m \geq 0$$

Der erste Term, $m=0$, ist wieder trivial:

$$\hat{H}_0 |\Psi_{n\alpha}\rangle^{(0)} = E_{0n} |\Psi_{n\alpha}\rangle^{(0)}$$

$$\begin{aligned} \hat{H}_0 |\psi_{n\alpha}\rangle^{(1)} + \hat{V} |\psi_{n\alpha}\rangle^{(0)} &= E_{0n} |\psi_{n\alpha}\rangle^{(1)} + E_{n\alpha}^{(1)} |\psi_{n\alpha}\rangle^{(0)} \quad \Big| \quad \langle \varphi_{nj} | \\ \Rightarrow \quad \langle \varphi_{nj} | \hat{V} |\psi_{n\alpha}\rangle^{(0)} &= E_{n\alpha}^{(1)} \langle \varphi_{nj} | \psi_{n\alpha}\rangle^{(0)} \\ \Leftrightarrow \quad \sum_{k=1}^{N(n)} \left\{ \langle \varphi_{nj} | \hat{V} | \varphi_{nk} \rangle - E_{n\alpha}^{(1)} \delta_{jk} \right\} b_{\alpha k}^{(n)} &= 0 \quad \forall \quad j \in \{1, \dots, N(n)\}. \end{aligned}$$

D.h., wir kriegen lineare Gleichungen für die Koeffizienten $b_{\alpha k}^{(n)}$.

Es gibt eine nichttriviale Lösung, falls

$$\det_{j,k} \left\{ \langle \varphi_{nj} | \hat{V} | \varphi_{nk} \rangle - E_{n\alpha}^{(1)} \delta_{jk} \right\} = 0 \quad \text{"Säkulargleichung"}$$

D.h., die Energien $E_{n\alpha}^{(1)}$ sind genau die (reellen) Eigenwerte der (hermiteschen) $N(n) \times N(n)$ -Matrix $\langle \varphi_{nj} | \hat{V} | \varphi_{nk} \rangle$!

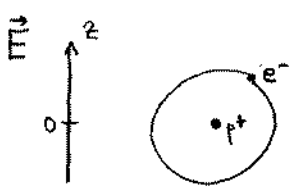
Nachdem die Energien bekannt sind, können auch die Koeffizienten $b_{\alpha k}^{(n)}$ bestimmt werden.

Bemerkungen:

- (i) Die Energien $E_{n\alpha}^{(1)}$, $\alpha = 1, \dots, N(n)$, sind im Allgemeinen nicht mehr entartet: $\hat{V}$ hat weniger Symmetrien als $\hat{H}_0$, und löst die Entartung auf.
- (ii) Mit bekannten Koeffizienten $b_{\alpha k}^{(n)}$ kennen wir den Zustand $|\psi_{n\alpha}\rangle^{(1)}$. Wie im Kapitel 7.2 könnten wir dann $|\psi_{n\alpha}\rangle^{(2)}$ bestimmen, und auch höhere Ordnungen betrachten.

Beispiel: Stark-Effekt

bzw. Wasserstoffatom im äußeren elektrischen Feld.



Wir wählen die z-Achse entlang der $\vec{E}$ -Richtung

$$\Rightarrow \hat{H} = \underbrace{-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}}_{\hat{H}_0} + \underbrace{e|\vec{E}|z}_{\hat{V}} \quad (\text{für } |\vec{E}| \text{ "klein"})$$

Die ungestörten Zustände:

$$\varphi_{nlm}(\vec{r}) \equiv \Psi_{nlm}(r) = R_{nl}(r) Y_{lm}(\theta, \varphi)$$

$$n = 1, 2, 3, \dots$$

$$l = 0, 1, \dots, n-1$$

n=1

$$\Rightarrow l=0 ; Y_{00} = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}$$

$$\langle \varphi_1 | \hat{V} | \varphi_1 \rangle \propto \int_0^\infty dr r^2 R_{00}^2(r) \int_0^\pi d\theta \sin\theta \int_0^{2\pi} d\varphi \underbrace{r \cos\theta}_{\int d\theta} = 0 !$$

$\Rightarrow$ keine Korrektur.

n=2

Aufgabe 10.2 : $Y_{10}(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos\theta$

$$Y_{1\pm 1}(\theta, \varphi) = \mp \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin\theta e^{\pm i\varphi}$$

Aufgabe 12.1 : $R_{20}(r) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\frac{r}{a}\right)^{\frac{3}{2}} \left(1 - \frac{r}{2a}\right) e^{-\frac{r}{2a}}$

$$R_{2\pm 1}(r) = \frac{1}{\sqrt{6}} \left(\frac{r}{a}\right)^{\frac{5}{2}} r e^{-\frac{r}{2a}}$$

Sei $V_{jk} \equiv \langle \varphi_{2j} | \hat{V} | \varphi_{2k} \rangle$ mit

1	$\Leftrightarrow$	$l=0, m=0$
2	$\Leftrightarrow$	$l=1, m=0$
3	$\Leftrightarrow$	$l=1, m=+1$
4	$\Leftrightarrow$	$l=1, m=-1$

Beispiel:

$$V_{12} = e|\vec{E}| \int_0^\infty dr r^2 \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\frac{r}{a}\right)^{\frac{3}{2}} \left(1 - \frac{zr}{2a}\right) e^{-\frac{zr}{2a}} \cdot r \cdot \frac{1}{2\sqrt{6}} \left(\frac{r}{a}\right)^{\frac{5}{2}} r e^{-\frac{zr}{2a}}$$

$$\times \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi d\theta \sin\theta \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \cos\theta \cdot \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos\theta$$

$$\stackrel{\substack{\frac{zr}{2a} = \hat{r} \\ \cos\theta = \hat{z}}}{=} e|\vec{E}| \frac{a^5}{2^{\frac{5}{2}} \sqrt{3}} \int_0^\infty d\hat{r} \hat{r}^4 (1 - \hat{r}) e^{-\hat{r}} 2\pi \cdot \frac{\sqrt{3}}{4\pi} \int_{-1}^+ d\hat{z} \hat{z}^2 = -e|\vec{E}| \cdot 4 \cdot \frac{9}{8} \cdot \frac{2}{3} \cdot \frac{a}{2}$$

Die ganze Matrix:

$$V_{jk} = \begin{matrix} & \downarrow & \xrightarrow{k} \\ \begin{pmatrix} 0 & -3e|\vec{E}|a & 0 & 0 \\ -3e|\vec{E}|a & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} & \text{für } Z=1 \end{matrix}$$

Säkulargleichung:

$$\det \begin{pmatrix} -\lambda & -3e|\vec{E}|a & 0 & 0 \\ -3e|\vec{E}|a & -\lambda & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -\lambda & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -\lambda \end{pmatrix} = \lambda^2 [\lambda^2 - (3e|\vec{E}|a)^2] = 0$$

Eigenwerte bzw. Energiekorrekturen: $\lambda \in \{0, 0, +3e|\vec{E}|a, -3e|\vec{E}|a\}$

Eigenzustände:

$$\lambda = 0: \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} \Leftrightarrow |211\rangle_{nlm} \quad \& \quad \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} \Leftrightarrow |21-1\rangle$$

$$\lambda = +3e|\vec{E}|a: \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \Leftrightarrow \frac{1}{\sqrt{2}} (|200\rangle - |210\rangle)$$

$$\lambda = -3e|\vec{E}|a: \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \Leftrightarrow \frac{1}{\sqrt{2}} (|200\rangle + |210\rangle)$$

