7.4 Störungstheorie für entartete Zustände [Fliessbach 40; Griffiths 6.2]

(als Verallgemeinerung vom Kapitel 7.3)

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,

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

$N(n) :=$ Entartung

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

Ansatz für das volle System:

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

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

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

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

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

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

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

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

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

$m = 1$

$$\hat{H}_0 |\psi_{n\alpha}\rangle^{(1)} + \hat{V} |\psi_{n\alpha}\rangle^{(0)} = E_{0n} |\psi_{n\alpha}\rangle^{(1)} + E_{n\alpha}^{(1)} |\psi_{n\alpha}\rangle^{(0)} \qquad \Big| \quad \langle \varphi_{nj}|$$

$$\Rightarrow \quad \langle \varphi_{nj} | \hat{V} | \psi_{n\alpha}\rangle^{(0)} = E_{n\alpha}^{(1)} \langle \varphi_{nj} | \psi_{n\alpha}\rangle^{(0)}$$

$$\Leftrightarrow \quad \sum_{k=1}^{N(n)} \left\{ \langle \varphi_{nj} | \hat{V} | \varphi_{nk}\rangle - E_{n\alpha}^{(1)} \delta_{jk} \right\} b_{\alpha k}^{(n)} = 0 \quad \forall \; j \in \{1, \dots, N(n)\} .$$

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

Eine nichttriviale Lösung existiert, falls Folgendes gilt:

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

> 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.

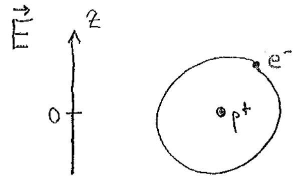
Bemerkungen:

(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 $|\psi_{n\alpha}\rangle^{(0)}$. Wie im Kapitel 7.2 könnten wir dann $|\psi_{n\alpha}\rangle^{(1)}$ bestimmen, und auch höhere Ordnungen falls gewünscht.

Beispiel: Stark-Effekt

bzw. Wasserstoffatom im äusseren elektrischen Feld.



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

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

Die ungestörten Zustände:

$$\varphi_{nk}(\vec{r}) := \Psi_{n\ell m}(\vec{r}) = R_{n\ell}(r)\, Y_{\ell m}(\Theta, \varphi)$$

$$n = 1, 2, 3, \dots$$
$$\ell = 0, 1, \dots, n-1$$

<u>n = 1</u>.

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

$$\langle \varphi_1 | \hat{V} | \varphi_1 \rangle \propto \int_0^\infty dr\, r^2 R_{10}^2(r) \int_0^\pi d\Theta \sin\Theta \int_0^{2\pi} d\varphi \; \overbrace{r\cos\Theta}^{z} = 0 \; !$$

wegen Θ-Integral

$\Rightarrow$ keine Korrektur.

<u>n = 2</u>

Aufgabe 6.1 :
$$Y_{10}(\Theta,\varphi) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}}\cos\Theta$$
$$Y_{1\pm1}(\Theta,\varphi) = \mp\sqrt{\frac{3}{8\pi}}\sin\Theta\, e^{\pm i\varphi}$$

Aufgabe 9.1 :
$$R_{20}(r) = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\frac{Z}{a}\right)^{\frac{3}{2}}\left(1 - \frac{Zr}{2a}\right) e^{-\frac{Zr}{2a}}$$
$$R_{21}(r) = \frac{1}{2\sqrt{6}}\left(\frac{Z}{a}\right)^{\frac{5}{2}} r\, e^{-\frac{Zr}{2a}}$$

Sei $V_{jk} := \langle \varphi_{2j} | g\hat{V} | \varphi_{2k} \rangle$ mit $j,k = 1 \Leftrightarrow \ell = 0,\ m = 0$
$2 \Leftrightarrow \ell = 1,\ m = 0$
$3 \Leftrightarrow \ell = 1,\ m = +1$
$4 \Leftrightarrow \ell = 1,\ m = -1$

Beispiel:

$$V_{12} = e|\vec{E}| \int_0^\infty dr\, r^2 \, \overbrace{\frac{1}{\sqrt{2}} \cdot \left(\frac{Z}{a}\right)^{\frac{3}{2}} \left(1 - \frac{Zr}{2a}\right) e^{-\frac{Zr}{2a}}}^{R_{20}} \cdot \overbrace{r}^{\text{aus } z} \cdot \overbrace{\frac{1}{2\sqrt{6}} \left(\frac{Z}{a}\right)^{\frac{5}{2}} r e^{-\frac{Zr}{2a}}}^{R_{21}}$$

$$\times \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\pi} d\theta \, \sin\theta \; \overbrace{\frac{1}{\sqrt{4\pi}}}^{Y_{00}} \cdot \overbrace{\cos\theta}^{\text{aus } z} \cdot \overbrace{\sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cdot \cos\theta}^{Y_{10}}$$

$\frac{Zr}{2a} =: \hat{r}$, $\cos\theta =: \hat{z}$

$$= e|\vec{E}| \frac{2^5}{2^2 \cancel{\sqrt{3}}} \cdot \int_0^\infty d\hat{r}\, \hat{r}^4 (1-\hat{r}) e^{-2\hat{r}} \; 2\pi \cdot \frac{\cancel{\sqrt{3}}}{4\pi} \cdot \int_{-1}^{+1} d\hat{z}\, \hat{z}^2 \qquad = -e|\vec{E}| \cdot 4 \cdot \frac{9}{8} \cdot \frac{2}{3} \cdot \frac{a}{Z}$$

$\frac{a}{Z}$

Die ganze Matrix (für $Z=1$):

$$\begin{array}{cc} & k \rightarrow \\ j \downarrow & \end{array} \qquad V_{jk} = \begin{pmatrix} 0 & -3e|\vec{E}|a & 0 & 0 \\ -3e|\vec{E}|a & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}.$$

Säkulargleichung:

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

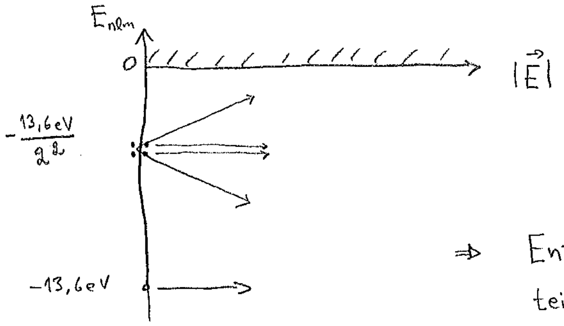
Eigenwerte bzw. Energiekorrekturen: $\lambda \in \{0, 0, +3e|\vec{E}|a, -3e|\vec{E}|a\}$.

Eigenzustände:

$\lambda = 0$: $\begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} \Leftrightarrow |\underset{n\ell m}{211}\rangle$ & $\begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} \Leftrightarrow |21\text{-}1\rangle$

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

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



$\Rightarrow$ Entartung wird teilweise aufgelöst.

— o —