6.4 Störungstheorie für entartete Zustände

(die in §6.2 versprochene Verallg.)

- Kerngedanke: innerhalb entarteter (oder fast entarteter) E_n's ist der Effekt der Störung $\lambda \hat{H}_1$ nicht mehr "klein".
  $\rightarrow$ Nehme also die wichtigsten $\hat{H}_1$-Anteile mit zu $\hat{H}_0$.

- Ausgangspunkt wie in §6.2: $\hat{H} = \hat{H}_0 + \lambda \hat{H}_1, \quad |\lambda| \ll 1$
  ungestörte Zustände: $\hat{H}_0 |\varphi_{nk}\rangle = E_{0n} |\varphi_{nk}\rangle$
  (n: Hauptquantenzahl(en); $k = 1, \ldots, N(n)$; $N(n)$ Entartung)
  ungestörte EZ orthonormal gewählt: $\langle \varphi_{nj} | \varphi_{nk} \rangle = \delta_{jk}$

- Ansatz für das volle System $\hat{H} |\psi_{n\alpha}\rangle = E_{n\alpha} |\psi_{n\alpha}\rangle, \quad \alpha = 1, \ldots, N(n)$
  mit $E_{n\alpha} = \sum_{m=0}^{\infty} \lambda^m E_{n\alpha}^{(m)}, \quad E_{n\alpha}^{(0)} = E_{0n}$ (wie vorher)
  und $|\psi_{n\alpha}\rangle = \sum_{m=0}^{\infty} \lambda^m |\psi_{n\alpha}\rangle^{(m)}, |\psi_{n\alpha}\rangle^{(0)} = \sum_{k=1}^{N(n)} b_{\alpha k}^{(n)} |\varphi_{nk}\rangle$
  (weil die Wahl der $|\varphi_{nk}\rangle$ nicht unbedingt optimal für Stö. war)

- diesen Ansatz in die zeitunabh. Schröd.Glg einsetzen, λ-Koeff-Vergleich (völlig analog zu §6.2, vgl. S.66)

$$\Rightarrow \hat{H}_0 |\psi_{n\alpha}\rangle^{(m)} + \hat{H}_1 |\psi_{n\alpha}\rangle^{m-1} = \sum_{p=0}^{m} E_{n\alpha}^{(p)} |\psi_{n\alpha}\rangle^{(m-p)} \ , \ m \geq 0$$

$\underline{m = 0:}$ ist wieder trivial

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

$\underline{m = 1:}$

$$\hat{H}_0 |\psi_{n\alpha}\rangle^{(1)} + \hat{H}_1 |\psi_{n\alpha}\rangle^{(0)} = E_{0n} |\psi_{n\alpha}\rangle^{(1)} + E_{n\alpha}^{(1)} |\psi_{n\alpha}\rangle^{(0)}$$

von links mit $\langle \varphi_{nj}|$ multiplizieren

$$\Rightarrow \langle \varphi_{nj} | \hat{H}_1 | \psi_{n\alpha}\rangle^{(0)} = E_{n\alpha}^{(1)} \langle \varphi_{nj} | \psi_{n\alpha}\rangle^{(0)}$$

$$\Leftrightarrow \sum_{k=1}^{N(n)} \left\{ \langle \varphi_{nj} | \hat{H}_1 | \varphi_{nk} \rangle - E_{n\alpha}^{(1)} \delta_{jk} \right\} b_{\alpha k}^{(n)} = 0 \quad \forall j \in \{1, \ldots, N(n)\}$$

dies sind also lineare Gleichungen fir die Koeff's $b_{\alpha k}^{(n)}$

es gibt eine nichttriviale Lösung, falls

$$\det_{j,k} \left\{ \langle \varphi_{nj} | \hat{H}_1 | \varphi_{nk} \rangle - E_{n\alpha}^{(1)} \delta_{jk} \right\} = 0$$

"Säkulargleichung" oder "charakterist. Polynom" (EW einer Matrix $\equiv$ Nullst des char. Polynoms)

$\Rightarrow$ Die Energien $E_{n\alpha}^{(1)}$ sind genau die (reellen) Eigenwerte der (hermitischen) $N(n) \times N(n)$-Matrix $\langle\varphi_{nj}|\hat{H}_1|\varphi_{nk}\rangle$

$\rightarrow$ nachdem die $E_{n\alpha}^{(1)}$ bekannt sind, können auch die $b_{\alpha k}^{(n)}$ bestimmt werden, was die $|\psi_{n\alpha}\rangle^{(0)}$ festlegt.

Bem.:

- die Energien $E_{n\alpha}^{(1)}$, $\alpha = 1, \ldots N(n)$, sind i.A. nicht mehr entartet: $\hat{H}_1$ hat weniger Symmetrien als $\hat{H}_0$ und löst die Entartung auf.
- mit bekannten $E_{n\alpha}^{(1)} \rightarrow b_{\alpha k}^{(n)} \rightarrow |\psi_{n\alpha}\rangle^{(0)}$ könnten wir wie in §6.2 dann $|\psi_{n\alpha}\rangle^{(1)}$ bestimmen, und auch höhere Ordnungen (in λ) betrachten ...

Beispiel: **Stark-Effekt** (H-Atom im $\vec{E}$-Feld)
[Abbildung: H in $\vec{E}_z$]
wähle z-Achse entlang $\vec{E}$-Richtung

$$\begin{aligned}\Rightarrow \quad \hat{H} &= -\frac{\hbar^2}{2\mu}\vec{\nabla}^2 - \frac{Ze^2}{4\hbar\epsilon_0 r} + e|\vec{E}|z \\ &= \quad \hat{H}_0 \qquad\qquad + \lambda\hat{H}_1 \qquad (|\vec{E}|\,\text{“klein”})\end{aligned}$$

ungestörte Zustände: $\varphi_{nk}(\vec{r}) \equiv \psi_{nlm}(\vec{r}) = R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta,\varphi)$ (vgl. §5)
$n = 1, 2, 3, \dots\ ;\ l = 0, 1, \dots, n-1\ ;\ m = -l, \dots, +l$
$\rightarrow$ E_n ist $(4)n^2$-fach entartet

Korrekturen zum Grundzustand E_1? (nicht entartet $\rightarrow$ “normale” Stö.)

<u>$n = 1$:</u> $\Rightarrow$ $l = 0\,,\ m = 0\,;\ Y_{00}(\theta,\phi) = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}$

$$\begin{aligned}\langle\varphi_{10}|\hat{H}_1|\varphi_{10}\rangle &\sim \int_0^\infty dr\ r^2|R_{10}(r)|^2 \int_0^\pi d\theta\sin(\theta)\int_0^{2\pi} d\varphi\ \overbrace{r\cos(\theta)}^{=z} \\ &= 0 \qquad \Rightarrow \ \underline{\text{keine}}\ \text{Korrektur}\end{aligned}$$

Korrekturen zu E_2?

kennen $Y_{10}(\theta,\varphi) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}}\cos(\theta)\ ;\ Y_{1\pm1}(\theta,\varphi) = \mp\sqrt{\frac{3}{8\pi}}\sin(\theta)e^{\pm i\varphi}$ (s.Ü27b)

und $R_{20}(r) = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\frac{Z}{a}\right)^{3/2}\left(1 - \frac{Zr}{2a}\right)e^{-\frac{Zr}{2a}}\ ;\ R_{21}(r) = \frac{1}{2\sqrt{6}}\left(\frac{Z}{a}\right)^{5/2} re^{-\frac{Zr}{2a}}$ (s.Ü36)

sei nun $V_{jk} \equiv \langle\varphi_{2j}|\lambda\hat{H}_1|\varphi_{2k}\rangle$ mit
$$\begin{aligned} k &= 1,\ 2,\ 3,\ 4 \\ \Rightarrow \begin{cases} l &= 0,\ 1,\ 1,\ 1 \\ m &= 0,\ 0,\ 1,\ -1 \end{cases}\end{aligned}$$

müssen die V_{jk} nun berechnen, z.B.

$$\begin{aligned}V_{12} &= e|\vec{E}|\int_0^\infty dr\ r^2\cdot\frac{1}{\sqrt{2}}\left(\frac{Z}{a}\right)^{3/2}\left(1-\frac{Zr}{2a}\right)e^{-\frac{Zr}{2a}}\cdot r\cdot\frac{1}{2\sqrt{6}}\left(\frac{Z}{a}\right)^{5/2} re^{-\frac{Zr}{2a}}\times \\ &\quad\times\int_0^{2\pi} d\varphi\ \int_0^\pi d\theta\ \sin(\theta)\cdot\frac{1}{\sqrt{4\pi}}\cdot\cos(\theta)\cdot\sqrt{\frac{3}{4\pi}}\cos(\theta) \\ &\quad\text{Subst.: } Zr/2a \equiv \hat{r}\ ;\ \cos\theta \equiv u \\ &= e|\vec{E}|\frac{2^4}{2\sqrt{2}\sqrt{6}}\frac{2a}{Z}\underbrace{\int_0^\infty d\hat{r}\ \hat{r}^4(1-\hat{r})e^{-2\hat{r}}}_{=-9/8}\times 2\pi\frac{\sqrt{3}}{4\pi}\underbrace{\int_{-1}^1 du\,u^2}_{=2/3} \\ &= e|\vec{E}|\frac{a}{Z}4\left(-\frac{9}{8}\right)\frac{2}{3} = -3e|\vec{E}|\frac{a}{Z}\end{aligned}$$

$\longrightarrow$ die komplette Matrix V_{jk} (für $Z = 1$):

$$V_{jk} = \begin{pmatrix} 0 & -3e|\vec{E}|a & 0 & 0 \\ -3e|\vec{E}|a & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

müssen also die folgende Säkulargleichung lösen:

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

$\Leftrightarrow$ EW bzw. E_2-Korrekturen $\quad \eta \in \{0, 0, +3e|\vec{E}|a, -3e|\vec{E}|a\}$

$$\Rightarrow \text{Eigenzustände: } \eta = 0 : \quad \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} \Leftrightarrow \underbrace{|211\rangle}_{n\ell m} \text{ und } \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} \Leftrightarrow |21{-1}\rangle$$

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

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

insgesamt ist die Entartung des H-Spektrums durch das äußere Feld $\vec{E}$ teilweise aufgelöst: [Abb: E vs $|\vec{E}|$]