

$$\hat{H} |n\rangle = (\hat{H}_0 + \hat{H}_1) |n\rangle \stackrel{!}{=} E_n |n\rangle$$

\uparrow Störung $\hat{H}_1 = \lambda V$

entartete Niveaus.

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

$$\alpha = 1, \dots, s$$

s-fache Entartung

Störung hebt die Entartung auf!

bekannt

Man merke wieder die Ausdrücke für die Störpseudentwicklung im nicht-entarteten Fall benutzt

$$|n\rangle = |n^{(0)}\rangle + \lambda |n^{(1)}\rangle + \dots$$

Was ist jetzt der Ausgangszustand? Ansatz: $|n^{(0)}\rangle = \sum_{\alpha=1}^s c_{\alpha} |n^{(0)}, \alpha\rangle$

betrachte jetzt Störungstheorie 1. Ordnung

wir hatten (s. Kap VII.1.1)

$$\begin{aligned} (\hat{H}_0 - E_n^{(0)}) |n^{(1)}\rangle &\stackrel{!}{=} (E_n^{(1)} - \hat{V}) |n^{(0)}\rangle \\ &= (E_n^{(1)} - \hat{V}) \sum_{\alpha=1}^s c_{\alpha} |n^{(0)}, \alpha\rangle \end{aligned}$$

mit Ansatz für $|n^{(0)}\rangle$

multipliziere von links mit Zustand $\langle n^{(0)}, \beta |$

$$\begin{aligned} \langle n^{(0)}, \beta | \hat{H}_0 | n^{(0)} \rangle - E_n^{(0)} \langle n^{(0)}, \beta | n^{(0)} \rangle \\ E_n^{(0)} \langle n^{(0)}, \beta | n^{(0)} \rangle &= \sum_{\alpha} C_{\alpha} (E_n^{(0)} \langle n^{(0)}, \beta | n^{(0)}, \alpha \rangle \\ &\quad - \langle n^{(0)}, \beta | \hat{V} | n^{(0)}, \alpha \rangle) \end{aligned}$$

$$\Rightarrow 0 = \sum_{\alpha} C_{\alpha} (E_n^{(0)} \delta_{\alpha\beta} - \langle n^{(0)}, \beta | \hat{V} | n^{(0)}, \alpha \rangle)$$

$V_{\beta\alpha}$

$$\Rightarrow \sum_{\alpha=1}^5 (V_{\beta\alpha} - E_n^{(0)} \delta_{\beta\alpha}) C_{\alpha} = 0 \quad (*)$$

homogenes, lineares Gleichungssystem
für die C_{α} ($\alpha=1, \dots, 5$)

Kann als Matrixgleichung geschrieben werden!

$$\left(\begin{array}{c} \underline{V} - E_n^{(0)} \underline{1} \\ \text{Matrix} \end{array} \right) \cdot \begin{array}{c} \underline{C} \\ \text{Vektor} \end{array} = \underline{0}$$

mit

$$\begin{aligned} (\underline{V})_{\beta\alpha} &= V_{\beta\alpha} \\ (\underline{C})_{\alpha} &= C_{\alpha} \end{aligned}$$

$$\Leftrightarrow \underline{\underline{V}} \cdot \underline{c} - E_n^{(0)} \underline{c} = 0$$

$$\underline{\underline{V}} \cdot \underline{c} = E_n^{(0)} \underline{c}$$

Eigenwertproblem!

Annahme: $\underline{\underline{V}}$ bekannt

$$(V_{\alpha\beta} = \langle n^{\alpha} | \hat{V} | n^{\beta} \rangle)$$

Man sieht: Die Energiekorrekturen 1. Ordnung entsprechen gerade den Eigenwerten ($E_n^{(0)}$) der "Störmatrix" $\underline{\underline{V}}$, d.h. den Matrixelementen von \hat{V} in den ungestörten EZ des betrachteten Eigenraums!

Nach Berechnung der Eigenwerte $E_n^{(0)}$ können dann die \underline{c} bestimmt werden!

Beispiel: 2-fache Entartung ($\underline{V} = \begin{pmatrix} V_{11} & V_{12} \\ V_{21} & V_{22} \end{pmatrix}$)

aus der Linearen Algebra:

$$\det \left(\begin{array}{c|c} V_{11} - E_n^{(0)} & V_{12} \\ \hline V_{21} & V_{22} - E_n^{(0)} \end{array} \right) = 0$$

V_{12}^*

$$(V_{11} - E_n^{(0)}) (V_{22} - E_n^{(0)}) - V_{12} V_{21} \stackrel{!}{=} 0$$

Polynom 2. Grades
in $E_n^{(0)}$

$$\langle n^{(0)}, \alpha | \hat{V} | n^{(0)}, \beta \rangle - \langle n^{(0)}, \beta | \hat{V} | n^{(0)}, \alpha \rangle^*$$

$$E_n^{(0)} = \frac{1}{2} \left(V_{11} + V_{22} \pm \sqrt{(V_{11} - V_{22})^2 + 4|V_{12}|^2} \right)$$

Aufgaben!

Gesamtenergie in Störungstheorie 1. Ordnung

$$E_n = E_n^{(0)} + \frac{1}{2} \left(V_{11} + V_{22} \pm \sqrt{\dots} \right)$$

VII. 1.3. Stark-Effekt (H-Atom)

physikalische Situation:

H-Atom in äußeren elektrischen Feld \underline{E}_0 ,

das statisch und homogen
(d.h. $\underline{E}_0(\underline{r}) = \underline{E}_0$)

Konstruktion des Störterms

$$\hat{H}_1 = \lambda \hat{V}$$

Erinnerung an klass. Elektrodynamik:

$$\underline{E}_0 = -\nabla \Phi(\underline{r})$$

elektrostatische Potential

$$\underline{E}_0 \text{ homogen} \Rightarrow \Phi = -\underline{r} \cdot \underline{E}_0 = \Phi(\underline{r})$$

Zugehörige Energie eines Teilchens mit der Ladung q im Potential $\Phi(\underline{r})$

$$\begin{aligned} W(\underline{r}) &= q \Phi(\underline{r}) \\ &= -e_0 (-\underline{r} \cdot \underline{E}_0) \\ &= +e_0 \underline{E}_0 \cdot \underline{r} \end{aligned}$$

↑ Elementarladung

Quantisierung:

$$H_1 = e_0 \underline{E}_0 \cdot \hat{\underline{r}} \text{ Ortsoperator}$$

nehme an, dass $\underline{E}_0 = E_0 \underline{e}_z$

$$\Rightarrow \hat{H}_1 = e_0 E_0 \hat{z}$$

↑ z-Komponente des Ortsoperators

$$=: \lambda \hat{V} \quad \text{mit} \quad \lambda = E_0 \leftarrow \text{Feldstärke}$$

$$\hat{V} = e_0 \hat{z}$$

$m = -l, \dots, l$
 n^2 -fache Entartung! (Bei Vernachlässigung des Spins)

z.B. $n=2$

→ 4-fache Entartung

$|2, 0, 0\rangle, |2, 1, -1\rangle, |2, 1, 0\rangle, |2, 1, 1\rangle$

Ordnungsfunktion:

$$\langle \mathbf{r} | n, l, m \rangle = \psi(\mathbf{r}) = \psi(r, \vartheta, \varphi) \\ = \frac{u_{nl}(r)}{r} Y_{lm}(\vartheta, \varphi)$$

mit $\frac{u_{20}(r)}{r} = \frac{2}{(2a_0)^{3/2}} \left(1 - \frac{r}{2a_0}\right) e^{-r/2a_0}$

$$\frac{u_{21}(r)}{r} = \frac{1}{\sqrt{3}} \frac{1}{(2a_0)^{3/2} a_0} r e^{-r/2a_0}$$

mit $a_0 = \frac{\hbar^2 \epsilon_0}{m e^2}$
 Bohrscher Radius

und $Y_{00} = \sqrt{\frac{1}{4\pi}}, Y_{10} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos\vartheta$

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

Berechne nun die Matrixelemente des Störglieds
 Zur Konstruktion hier der
 Störmatrix \underline{V} (4×4 Matrix)

$$\langle 2, l', m' | \hat{V} | 2, l, m \rangle$$

Diagonalelement

$$\langle 2, l, m | \hat{V} | 2, l, m \rangle$$

$$= \text{Orthogonalisierung} \int dr \left(\psi_{n=2, l, m} \right)^2$$

$$= \int dr \left(\frac{u_{2l}(r)}{r} \right)^2 |Y_{lm}(l, \varphi)|^2$$

ungerade in φ

gerade in r

(denn die Wellenfunktion des H-Atoms
 haben entweder gerade oder ungerade
 Parität!)

$$= 0$$

Neben diagonalelemente

$$\langle 2, l', m' | \hat{V} | 2, l, m \rangle$$

man weiß:

Zustände mit $l=0$ haben gerade Parität

$l = \pm 1$ haben ungerade Parität

z : ungerade Funktion!

→ Man kann sofort schließen:

$V_{\alpha\beta}$ können nur dann von Null verschieden sein, falls $\Delta l = l' - l = \pm 1$!

da im Integral dann insgesamt eine gerade Funktion steht!

„Auswahlregel“
(„Dipol-Auswahlregel“)

→ Der eine der betrachteten Zustände muß $l=0$ haben, der andere $l=1$

⇒ Eines der Zustände hat $m=0$!

→ Damit ^{muß} auch $m'=0$ gelten!

Grund: $\int dr \left(\frac{u_{20}(r)}{r} \frac{u_{21}(r)}{r} \right)$

$\langle 2, 0, 0 | \hat{V} | 2, 1, 1 \rangle$ $\underbrace{Y_{00}(r, \varphi) Y_{11}^*(r, \varphi)}_{\sim e^{i0\varphi - i1\cdot\varphi}} \cdot z(r)$

$\sim e^{i0\varphi - i1\cdot\varphi}$
verschwindet bei Integration über φ ! $\int_0^{2\pi} e^{i\varphi} d\varphi = 0$

Die einzigen nicht verschwindenden
Elemente von \underline{V} sind

$$V = \langle 2, 1, 0 | \hat{V} | 2, 0, 0 \rangle$$

$$\text{und } V^* = \langle 2, 0, 0 | \hat{V} | 2, 1, 0 \rangle$$

mit

$$\underline{V} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & V & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ V^* & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

$$V = \epsilon_0 \int_0^{\infty} dr r^2 \frac{Y_{20}(r)}{r} \cdot \frac{Y_{21}(r)}{r}$$

$$\int_0^{2\pi} d\varphi \int_{-1}^1 d(\cos\theta) \frac{\sqrt{\frac{1}{4\pi}}}{Y_{00}} \frac{\sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos\theta}{Y_{10}} \cdot \cos\theta$$

Einsetzen der Formeln für $Y_{20}(r)$
und $Y_{21}(r)$ und Auswerten
des Integral

$$V = -3\epsilon_0 a_0 = V^*$$

Berechne damit die Energiekorrektura 1. Ordnung

$$\det(\underline{V} - E_n^{(0)} \underline{1}) = 0 \quad \text{mit } E_n^{(0)} = E_{n=2}$$

$$\Rightarrow \begin{vmatrix} -E_2^{(1)} & 0 & v & 0 \\ 0 & -E_2^{(1)} & 0 & 0 \\ v^* & 0 & -E_2^{(1)} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -E_2^{(1)} \end{vmatrix} = 0 = (E_2^{(1)})^2 ((E_2^{(1)})^2 - v^2)$$

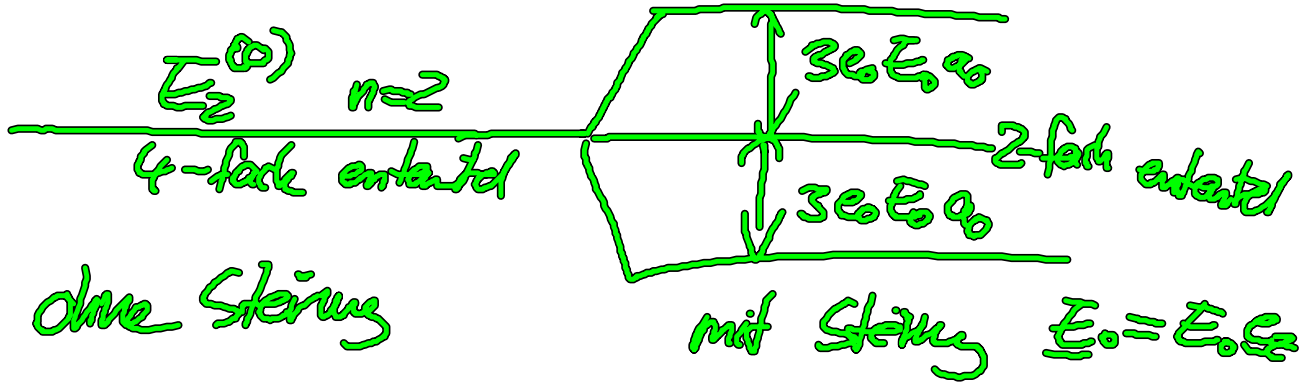
$$\Rightarrow E_2^{(1)} = \begin{cases} 0 & \text{2-fache Entartung} \\ \pm v = \pm 3e_0 a_0 \end{cases}$$

Volle Energie des gestörten $n=2$ -Niveaus bis zur 1. Ordnung:

$$\begin{aligned} E_2 &= E_2^{(0)} + \lambda E_2^{(1)} & (\lambda = E_0) \\ &= E_2^{(0)} + E_0 E_2^{(1)} \\ &= E_2^{(0)} + \begin{cases} 0 & \text{2-fache Entartung} \\ \mp E_0 e_0 3a_0 \end{cases} \end{aligned}$$

graphisch:

„linearer Stark-Effekt“



Das elektrische Feld hebt also die Entartung des ungestörten Systems nicht vollständig, sodass nur Teilweise auf!

höherer Grund: System im Feld ist nicht mehr invariant gegenüber beliebigen Drehungen, aber gegenüber Drehungen um die z -Achse