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

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

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!

Man möchte wieder die bekannten Ausdrücke für die Störungsentwicklung im nicht-entarteten Fall benutzen

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

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)

$$(\hat{H}_0 - E_n^{(0)})|n^{(1)}\rangle \stackrel{!}{=} (E_n^{(1)} - \hat{V})|n^{(0)}\rangle$$

$$= (E_n^{(1)} - \hat{V}) \sum_{\alpha=1}^{s} c_\alpha |n^{(0)},\alpha\rangle$$

mit Ansatz für $|n^{(0)}\rangle$

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

$$\underbrace{\langle n^{(0)},\beta|\hat{H}_0|n^{(1)}\rangle}_{\cancel{E_n^{(0)}\langle n^{(0)},\beta|n^{(1)}\rangle}} - \cancel{E_n^{(0)}\langle n^{(0)},\beta|n^{(1)}\rangle} = \sum_\alpha c_\alpha \left(E_n^{(1)}\langle n^{(0)},\beta|n^{(0)},\alpha\rangle - \langle n^{(0)},\beta|\hat{V}|n^{(0)},\alpha\rangle \right)$$

$$\Rightarrow \quad 0 = \sum_\alpha c_\alpha \Big(E_n^{(1)}\delta_{\alpha\beta} - \underbrace{\langle n^{(0)},\beta|\hat{V}|n^{(0)},\alpha\rangle}_{V_{\beta\alpha}} \Big)$$

$$\Rightarrow \boxed{\sum_{\alpha=1}^{s} \left(V_{\beta\alpha} - E_n^{(1)}\delta_{\beta\alpha} \right) c_\alpha = 0} \quad (*)$$

homogenes, lineares Gleichungssystem für die c_α ($\alpha = 1, \dots, s$)

Kann als Matrixgleichung geschrieben werden!

$$\Big(\underbrace{\underline{\underline{V}}}_{\text{Matrix}} - E_n^{(1)}\underline{\underline{1}} \Big) \cdot \underbrace{\underline{c}}_{\text{Vektor}} = \underline{0}$$

mit

$$(\underline{\underline{V}})_{\beta\alpha} = V_{\beta\alpha}$$

$$(\underline{c})_\alpha = c_\alpha$$

$$\Leftrightarrow \quad \underline{\underline{V}} \cdot \underline{c} - E_n^{(1)} \underline{c} = 0$$

$$\boxed{\underline{\underline{V}} \cdot \underline{c} = E_n^{(1)} \underline{c}}$$

Eigenwertproblem!

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

$\left(V_{\beta\alpha} = \langle n^{(0)}, \beta | \hat{V} | n^{(0)} \alpha \rangle \right)$

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

Nach Berechnung der Eigenwerte $E_n^{(1)}$ können dann die c_α bestimmt werden!

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

aus der Linearen Algebra:

$$\det \begin{pmatrix} V_{11} - E_n^{(1)} & V_{12} \\ V_{21} & V_{22} - E_n^{(1)} \end{pmatrix} = 0$$

V_{12}^*

$$\left(V_{11}-E_n^{(1)}\right)\left(V_{22}-E_n^{(1)}\right)-V_{12}\tilde{V}_{21}\overset{!}{=}0$$

Polynom 2. Grades in $E_n^{(1)}$

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

$$E_n^{(1)}=\frac{1}{2}\left(V_{11}+V_{22}\underbrace{\pm\sqrt{(V_{11}-V_{22})^2+|V_{12}|^2\cdot 4}}_{\text{Aufspaltung!}}\right)$$

Gesamtenergie in Störungstheorie 1. Ordnung

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

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

physikalische Situation:

H-Atom im 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

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

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

$$W(\underline{r}) = q\,\Phi(\underline{r})$$
$$= -e_0\,(-\underline{r} \cdot \underline{E}_0)$$
$$= +e_0\,\underline{E}_0 \cdot \underline{r}$$

Elementarladung

Quantisiere:

$$\hat{H}_1 = e_0\,\underline{E}_0 \cdot \hat{\underline{r}}$$

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

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

Feldstärke

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

Bemerkung:

Ladung

man nennt den Operator $\hat{V} = e_0 \hat{z} = -q \hat{z}$

den Operator des elektrischen Dipolmoments!

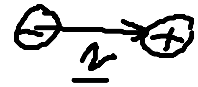
Diese Bezeichnung hat wieder einen Hintergrund aus der klass. E-Dynamik

$$\underline{d} = \int d\underline{r}\, \rho(\underline{r})\, \underline{r}$$

klass. Dipolmoment

Ladungsdichte

$$= \dots = q\,\underline{r}$$



quantisiere: $\hat{\underline{d}} = q \cdot \hat{\underline{r}}$

Dipoloperator

$$\hat{d}_z = -\hat{V}$$

Frage: Wie wirkt sich $\hat{H}_1 = \lambda \hat{V} = e_0 E_0 \hat{z}$ auf ein entartetes Energieniveau des H-Atoms aus?

H-Atom: $\hat{H}_0 |n,l,m\rangle = E_n^{(0)} |n,l,m\rangle$

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

$m = -l, \dots, l$

n^2-fache Entartung! (Bei Vernachlässigung des Spins)

z.B. $\underline{n=2}$

$\rightarrow$ 4-fache Entartung

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

Ortsraumfunktionen:

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

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

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

mit $a_0 = \frac{\hbar^2 4\pi\varepsilon_0}{m e_0^2}$ Bohr'scher 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 Störoperators
$\langle 2, l', m' | e_0 \hat{z} | 2, l, m \rangle$
zur Konstruktion der
Störmatrix $\underline{V}$ (4×4 Matrix)

Diagonalelemente

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

$$\underset{\text{Ortsdarstellung}}{=} \int d\underline{r} \, |\psi_{n=2,l,m}(\underline{r})|^2 z$$

$$= \int d\underline{r} \, \underbrace{\left(\frac{u_{2l}(r)}{r} \right)^2 |Y_{lm}(\vartheta, \varphi)|^2}_{\text{gerade in } \underline{r}} \underbrace{z}_{\text{ungerade in } \underline{r}}$$

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

$$= 0$$

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

man weiß:

Zustände mit $l = 0$ haben gerade Parität

$l = \pm 1$ haben ungerade Parität

z : ungerade Funktion!

$\Rightarrow$ Man kann sofort schließen:

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

„Auswahlregel"

(„Dipol-Auswahlregel")

da im Integral dann insgesamt eine gerade Funktion steht!

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

$\Rightarrow$ Einer der Zustände hat $m=0$!

$\rightarrow$ Damit muß auch $m'=0$ gelten!

Grund: $\langle 2,0,0 | \hat{V} | 2,1,1 \rangle$ $\int d\underline{r} \left(\frac{u_{20}(r)}{r} \frac{u_{21}(r)}{r} \underbrace{Y_{00}(\vartheta,\varphi) Y^*_{11}(\vartheta,\varphi)}_{\underbrace{\sim e^{i0\varphi - i1\cdot\varphi}}_{\text{verschwindet bei Integration über } \varphi!}} \cdot z e_0 \right)$

$\int d\varphi\, e^{\cdots} = 0$

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

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

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

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

mit

$$v = e_0 \int_0^\infty dr\, r^2 \, \frac{u_{20}(r)}{r} \cdot \frac{u_{21}(r)}{r}$$

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

~~E~~ Einsetzen der ~~Formeln~~ für $u_{20}(r)$ und $u_{21}(r)$ und Auswerten der Integrale

$$v = -3 e_0 a_0 = v^*$$

Berechne damit die Energiekorrektur 1. Ordnung

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

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

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

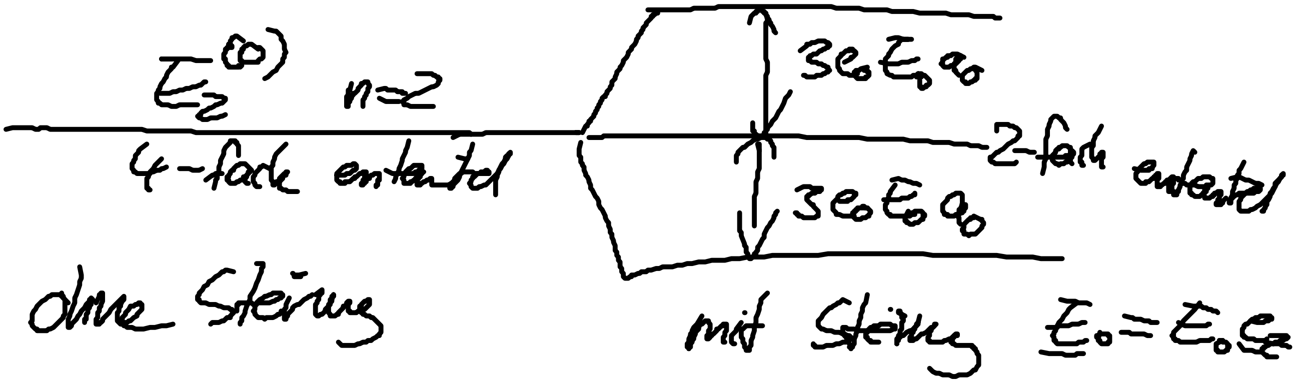
Volle Energie des gestörten $n=2$-Niveaus bis zur 1. Ordnung:

$$E_2 = E_2^{(0)} + \lambda E_2^{(1)} \quad (\lambda = \varepsilon_0)$$

$$= E_2^{(0)} + \varepsilon_0 E_2^{(1)}$$

$$= E_2^{(0)} + \begin{cases} 0 & \text{(2-fache entartet} \\ \mp \varepsilon_0 e_0 3 a_0 \end{cases}$$

graphisch: „linearer Starkeffekt"



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

tieferer Grund: System im Feld ist nicht mehr invariant gegenüber <u>beliebigen</u> Drehungen, aber gegenüber Drehungen um die z-Achse