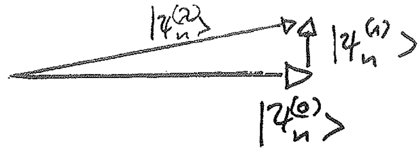
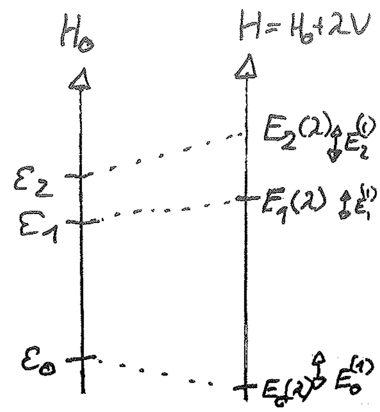
Tafel zu Kap 2.1

Veranschaulichung gestörte EW und EF in 1. Ordnung in λ





Einsetzen $|\psi_n(\lambda)\rangle$ bis 2. Ordnung in zeitunabh. S-Glg. mit Energie bis zur 2. Ordnung:

$$(H_0 + \lambda V)\left\{|\psi_n^{(0)}\rangle + \lambda|\psi_n^{(1)}\rangle + \lambda^2|\psi_n^{(2)}\rangle\right\} = \left[E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)}\right] \cdot \left\{|\psi_n^{(0)}\rangle + \lambda|\psi_n^{(1)}\rangle + \lambda^2|\psi_n^{(2)}\rangle\right\}$$

---

ausmultiplizieren liefert

$$H_0|\psi_n^{0}\rangle + \lambda V|\psi_n^{(0)}\rangle + \lambda H_0|\psi_n^{(1)}\rangle + \lambda^2 H_0|\psi_n^{(2)}\rangle + \lambda^2 V|\psi_n^{(1)}\rangle + \mathcal{O}(\lambda^3) =$$

$$E_n^{0}|\psi_n^{(0)}\rangle + \lambda E_n^{(1)}|\psi_n^{(0)}\rangle + \lambda E_n^{(0)}|\psi_n^{(1)}\rangle + \lambda^2 E_n^{(0)}|\psi_n^{(2)}\rangle + \lambda^2 E_n^{(1)}|\psi_n^{(1)}\rangle$$

$$+ \lambda^2 E_n^{(2)}|\psi_n^{(0)}\rangle + \mathcal{O}(\lambda^3)$$

$\Rightarrow$ $\mathcal{O}(\lambda^0)$: $\quad H_0|\psi_n^{(0)}\rangle = E_n^{(0)}|\psi_n^{(0)}\rangle$ (bereits bekannt)

$\mathcal{O}(\lambda^1)$: $\quad H_0|\psi_n^{(1)}\rangle + V|\psi_n^{(0)}\rangle = E_n^{(0)}|\psi_n^{(1)}\rangle + E_n^{(1)}|\psi_n^{(0)}\rangle$

$\mathcal{O}(\lambda^2)$: $\quad H_0|\psi_n^{(2)}\rangle + V|\psi_n^{(1)}\rangle = E_n^{(0)}|\psi_n^{(2)}\rangle + E_n^{(1)}|\psi_n^{(1)}\rangle + E_n^{(2)}|\psi_n^{(0)}\rangle$

Projektion auf $\langle\psi_n^{(0)}|$ ($\perp |\psi_n^{(1)}\rangle$)

$$\Rightarrow \quad E_n^{(1)} = \langle\psi_n^{(0)}|V|\psi_n^{(0)}\rangle$$

Projektion auf $\langle \psi_m^{(0)}|$ $m \neq n$ liefert:

$$\underbrace{\langle \psi_m^{(0)}| H_0 | \psi_n^{(1)}\rangle}_{E_m^{(0)} \langle \psi_m^{(0)} | \psi_n^{(1)}\rangle} - \langle \psi_m^{(0)} | E_n^{(0)} | \psi_n^{(1)}\rangle + \underbrace{\langle \psi_m^{(0)} | V | \psi_n^{(0)}\rangle}_{= V_{mn}} = 0 \qquad (**)$$

$$\Rightarrow |\psi_n^{(1)}\rangle = \sum_{m\neq n} |\psi_m^{(0)}\rangle\langle \psi_m^{(0)}|\psi_n^{(1)}\rangle = \sum_{m\neq n} \frac{1}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} |\psi_m^{(0)}\rangle\langle\psi_m^{(0)}|V|\psi_n^{(0)}\rangle$$

Glg. für Energie 2. Ordnung folgt nach Einsetzen dieser $|\psi_n^{(1)}\rangle$ und Projektion von Glg $O(\lambda^2)$ auf $\langle \psi_n^{(0)}|$:

$$E_n^{(2)} = \langle \psi_n^{(0)} | V | \psi_n^{(1)}\rangle = \sum_{m\neq n} \frac{\langle \psi_n^{(0)}|V|\psi_m^{(0)}\rangle\langle \psi_m^{(0)}|V|\psi_n^{(0)}\rangle}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}}$$

zu Kap. 2.2

Störungstheorie für entartete Zustände: zurück zu Glg. (**)

Auflösen nach $\langle \psi_m^{(0)} | \psi_n^{(1)}\rangle$ nicht möglich, da Energie-Nenner $= 0$. (Dies indiziert, dass Korrekturen groß)

Ausweg: Basis-Wechsel im Unterraum mit entarteten Zuständen zu neuer Basis $|\tilde{\psi}_n^{(0)}\rangle$ mit

$$\langle \tilde{\psi}_m^{(0)} | V | \tilde{\psi}_n^{(0)}\rangle \sim \delta_{nm}$$

Achtung: Basis-Wechsel ist keine kleine Korrektur, selbst für kleines λ.

Auch Energie-Korrektur ist i.A. groß:

$$\tilde{E}_n^{(1)} = \langle \tilde{\psi}_n^{(0)} | V | \tilde{\psi}_n^{(0)} \rangle$$

In der neuen Basis kann man in 2. Ordnung wie gehabt weiterrechnen.

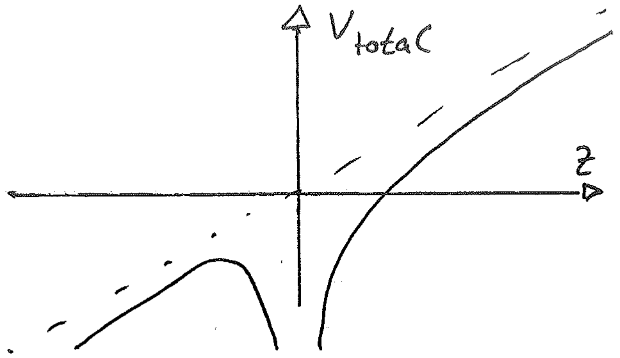
Anwendung 1: Stark-Effekt

Betrachten: $H_0 = \frac{p^2}{2m} - \frac{Ze^2}{r}$ (Wasserstoff-Problem ohne Spin)

$\lambda V = +|e|\vec{E}\vec{r} = +|e|E z$ (Elektrisches Feld in z-Richtung)

Bild:

Potential beim stark Effekt



Zu berechnen sind Matrix-Elemente der Form

$$\langle \underbrace{n, l, m}_{\text{EF Wasserstoff}} |\, |e| E z \,| n', l', m' \rangle$$

Zunächst einige Symmetrie-Überlegungen (Auswahlregeln)

Aus $[L_z, z] = 0$ folgt

$$\langle n, l, m | [L_z, z] | n', l', m' \rangle = (m - m') \langle n, l, m | z | n', l', m' \rangle \overset{!}{=} 0$$

$\Rightarrow$ Auswahlregel I) $\boxed{m = m'}$ (*)

Betrachten wir Spiegeloperation $\vec{r} \to -\vec{r}$, so sieht man

$$\langle n, l, m | z | n', l', m' \rangle \xrightarrow{\vec{r} \to -\vec{r}} (-1)^{l - l' + 1} \langle n, l, m | z | n', l', m' \rangle$$

$$\Rightarrow \int d^3r \, |\psi_{nlm}(r)|^2 \cdot z = \langle n, l, m | z | n', l', m' \rangle \neq 0$$

<u>nur</u>, wenn $l - l' + 1$ gerade

Desweiteren kann man zeigen, dass $|l - l'| \leq 1$

$\Rightarrow$ Auswahlregel II) $\boxed{l = l' \pm 1}$ (**)

a) Störungstheorie für Grundzustand

Aus (**) folgt: $E_1^{(1)} = \langle 1,0,0 \,|\, |e| E z \,|\, 1,0,0\rangle = 0$

keine Korrektur in 1. Ordnung

$$\underset{\substack{\uparrow \\ \text{Grundzustand}}}{E_1^{(2)}} = \sum_{n=2}^{\infty} e^2 E^2 \frac{|\langle n,1,0|\, z \,|1,0,0\rangle|^2}{E_1 - E_n}$$

beachte $l = \underbrace{l'}_{=0 \text{ da GS}} \pm 1 = 1$

.... Berechnung der Matrix-Elemente und Σ liefert

$$E_0^{(2)} = -\frac{9}{4} a^3 E^2$$

E — Elektrisches Feld

a — Bohrscher Radius

b) Angeregte Zustände

Wir wollen uns hier auf $n=2$ beschränken

$\Rightarrow$ 4 entartete Zustände $|2,0,0\rangle$; $|2,1,0\rangle$; $|2,1,1\rangle$; $|2,1,-1\rangle$

Wegen $m'=m$ (*) haben $|2,1,\pm 1\rangle$ nur verschwindende Matrix-Elemente mit den anderen Zuständen. Wegen $l' = l \pm 1$ (**) auch mit sich selbst, d.h.

$$\langle 2,1,\pm 1 | 2,1,\pm 1\rangle = 0$$

Es verbleiben also zwei entartete Zustände, die über V koppeln
zu diagonalisierende Matrix V_{nm}:

$$|e| E \cdot \begin{pmatrix} \underbrace{\langle 2,0,0|\, z \,|2,0,0\rangle}_{0} & \langle 2,0,0|\, z\,|2,1,0\rangle \\ \langle 2,1,0|\, z \,|2,0,0\rangle & \underbrace{\langle 2,1,0|\, z\,|2,1,0\rangle}_{=0} \end{pmatrix}$$

$$\langle 2,0,0|z|2,1,0\rangle = \frac{1}{8a^4}\int dr\, r^4 e^{-r/a}\left(1-\frac{r}{2a}\right)\int_{-1}^{1} d\eta\, \eta^2 = -3a$$

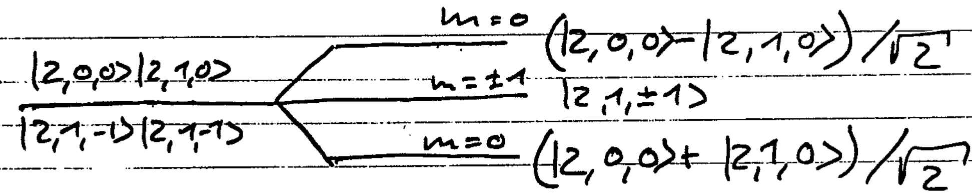
$$\Rightarrow \quad V_{nm} = |e|E\cdot(-3a)\begin{pmatrix}0&1\\1&0\end{pmatrix}$$

$\Rightarrow$ EW aus $\det(E^{(1)}\underline{\underline{1}} - \underline{\underline{V}}) = \det\begin{pmatrix}E^{(1)} & -3a|e|E\\ -3a|e|E & E^{(1)}\end{pmatrix} \overset{!}{=} 0$

$\Rightarrow E^{(1)} = \pm 3|e|aE$ linearer Stark-Effekt!

und EF $\frac{1}{\sqrt2}\begin{pmatrix}1\\-1\end{pmatrix}$ und $\frac{1}{\sqrt2}\begin{pmatrix}1\\1\end{pmatrix}$

Bild



Bemerkungen:

(i) Störung V bricht Rotationsinvarianz ($\vec{E} \parallel \vec{e}_z$)

(ii) Feinstruktur s.o. braucht bis $E = \frac{10^3\,V}{cm}$ nicht berücksichtigt werden. Für kleiner Felder müßte man von $\vec{J}$-Basis $|n\, l\, s\, j\, m_j\rangle$ ausgehen

(iii) Man kann grundsätzliche Bedenken gegen die Anwendung der Störungstheorie haben (auch wenn diese erfolgreich ist und die Physik richtig beschreibt.

$H = H_0 + V = H^+$ ist hermitesch aber nicht selbstadjungiert, da wegen $\lambda V \xrightarrow{z\to-\infty} -\infty$ gibt es keine normierbaren EF, sprich der Raum über dem H definiert ist spannt nicht den ganzen Hilbertraum auf. (dies wird für einen selbstadjungierten Operator neben der Hermitizität gefordert). Physikalisch geht V natürlich nicht nach $-\infty$.

(iv) Selbst, wenn (iii) z.B. durch $\lambda V = \begin{cases}|e|Ez & z \geq -a\\ -|e|Ea & z < -a\end{cases}$ gelöst ist,

beschreibt H immer noch metastabile Zustände (falls $|a|$ groß genug)
Die Elektronen können (über sehr lange Zeitskalen) aus $1/r$ Pot heraustunneln. Die Störungstheorie liefert Energien der langlebigen metastabilen Zustände.