

ZEITUNABHÄNGIGE STÖRUNGSTHEORIE

- Es gibt nur wenige Potentiale  $V(r)$ , für welche die Schrödinger-Gleichung exakt lösbar ist. Normalerweise ist das nicht der Fall, wie z.B. in dem realen Wasserstoffatom. Deswegen, wenn wir die Theorie des realen Wasserstoffatoms studieren, sollten wir vielleicht geeignete Näherungsverfahren<sup>entwickeln</sup>, die uns erlauben werden, auch für solche Potentiale, die Eigenwerte und Eigenzustände zu untersuchen.
- Es gibt mehrere Näherungsverfahren. Wir werden hier nur über die sogen. zeitunabhängige Störungstheorie diskutieren.
- Sagen wir, daß wir den Hamilton Operator so schreiben können

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \lambda \hat{H}_1$$

inbei:

- Wir kennen die Eigenwerte und den vollständigen Satz der Eigenfunktionen von  $\hat{H}_0$ :

$$\hat{H}_0 |\Phi_n\rangle = E_n^0 |\Phi_n\rangle$$

- Wir verstehen  $\lambda \hat{H}_1$  als eine kleine Störung an  $\hat{H}_0$  ( $\lambda \ll 1$ ). So fragen wir uns nach den Eigenwerten und Eigenfunktionen des gestörten Hamilton Operators  $\hat{H}$ . Wir werden die gesuchten Größen als Potenzreihe von  $\lambda$  ausdrücken.

• Also wir suchen nach  $\hat{H}|\psi_n\rangle = E_n|\psi_n\rangle$

• Wir können die  $|\psi_n\rangle$  als Linearkombination der ungestörte Eigenfunktionen  $|\phi_k\rangle$  ausdrücken:

$$|\psi_n\rangle = N(\lambda) \left\{ |\phi_n\rangle + \sum_{k \neq n} C_{nk}(\lambda) |\phi_k\rangle \right\}$$

wobei  $N(\lambda) \equiv$  Normierungskonstante

Für  $\lambda \rightarrow 0 \Rightarrow N(0) = 1$   
 $C_{nk}(0) = 0$  } da für  $\lambda = 0 \rightarrow |\psi_n\rangle = |\phi_n\rangle$

• Wir schreiben  $C_{nk}(\lambda)$  als Potenzreihe um  $\lambda$ :

$$C_{nk}(\lambda) = \lambda C_{nk}^{(1)} + \lambda^2 C_{nk}^{(2)} + \dots$$

und ebenfalls

$$E_n = E_n^0 + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \dots \quad \left( \begin{array}{l} \text{natürlich, wenn } \lambda \rightarrow 0 \\ E_n \rightarrow E_n^0 \end{array} \right)$$

• Wenn wir diese Potenzreihen in der Schrödingergleichung substituieren, dann bekommen wir:

$$\hat{H}|\psi_n\rangle = E_n |\psi_n\rangle \implies$$

$$\begin{aligned} \implies & (\hat{H}_0 + \lambda \hat{H}_1) \left[ |\phi_n\rangle + \lambda \sum_{k \neq n} C_{nk}^{(1)} |\phi_k\rangle + \lambda^2 \sum_{k \neq n} C_{nk}^{(2)} |\phi_k\rangle + \dots \right] \\ = & (E_n^0 + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \dots) \left\{ |\phi_n\rangle + \lambda \sum_{k \neq n} C_{nk}^{(1)} |\phi_k\rangle + \lambda^2 \sum_{k \neq n} C_{nk}^{(2)} |\phi_k\rangle + \dots \right\} \end{aligned}$$

Wir müssen nun ~~die~~ die Koeffizienten der verschiedenen Potenzen um  $\lambda$  vergleichen.

(Wir werden erstmal annehmen, dass die Eigenenergien sind nicht entartet. Wir werden später sehen, was passiert wenn das nicht der Fall ist).

\* In Nullter-Ordnung ( $\lambda^0$ ):

$$\hat{H}_0 |\Phi_n\rangle = E_n^{(0)} |\Phi_n\rangle \leftarrow \text{wie wir schon wissen.}$$

\* In 1. Ordnung ( $\lambda^1$ )

$$\hat{H}_0 \sum_{k \neq n} C_{nk}^{(1)} |\Phi_k\rangle + H_1 |\Phi_n\rangle = E_n^{(0)} \sum_{k \neq n} C_{nk}^{(1)} |\Phi_k\rangle + E_n^{(1)} |\Phi_n\rangle$$

$$\sum_{k \neq n} C_{nk}^{(1)} E_k^{(0)} |\Phi_k\rangle$$

$$\text{Dann } E_n^{(1)} |\Phi_n\rangle = H_1 |\Phi_n\rangle + \sum_{k \neq n} (E_k^{(0)} - E_n^{(0)}) C_{nk}^{(1)} |\Phi_k\rangle$$

also

$$\langle \Phi_n | E_n^{(1)} |\Phi_n\rangle = E_n^{(1)} = \langle \Phi_n | H_1 | \Phi_n\rangle + \sum_{k \neq n} (E_k^{(0)} - E_n^{(0)}) C_{nk}^{(1)} \langle \Phi_n | \Phi_k\rangle$$

Also  $E_n^{(1)} = \langle \Phi_n | H_1 | \Phi_n\rangle$  → Die Energieverschiebung eines gegebenen Zustandes in 1. Näherung

ist gerade der Erwartungswert des Störpotentials in diesem Zustand.

\* Ähnlicherweise können wir die Koeffizienten  $C_{nk}^{(1)}$  bestimmen.

Aus der Gleichung daoben:

$$\langle \Phi_m | E_n^{(1)} |\Phi_n\rangle \stackrel{n \neq m}{=} E_n^{(1)} \langle \Phi_m | \Phi_n\rangle = 0$$

$$\langle \Phi_m | H_1 | \Phi_n\rangle + \sum_{k \neq n} (E_k^{(0)} - E_n^{(0)}) C_{nk}^{(1)} \langle \Phi_m | \Phi_k\rangle \stackrel{\delta_{mk}}{\rightarrow}$$

Dann:

$$C_{nm}^{(1)} = \frac{\langle \Phi_m | H_1 | \Phi_n\rangle}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}}$$

• In 2. Ordnung ( $\lambda^2$ )

$$\hat{H}_0 \sum_{k \neq n} C_{nk}^{(2)} |\Phi_k\rangle + \hat{H}_1 \sum_{k \neq n} C_{nk}^{(1)} |\Phi_k\rangle =$$

$$= E_n^{(0)} \sum_{k \neq n} C_{nk}^{(2)} |\Phi_k\rangle + E_n^{(1)} \sum_{k \neq n} C_{nk}^{(1)} |\Phi_k\rangle + E_n^{(2)} |\Phi_n\rangle$$

Bilden wir das Skalarprodukt mit  $|\Phi_n\rangle$  (also wir nehmen  $\langle \Phi_n |$  · LINKE SEITE =  $\langle \Phi_n |$  · RECHTE SEITE)

Dann:

$$E_n^{(2)} = \sum_{k \neq n} \langle \Phi_n | \hat{H}_1 | \Phi_k \rangle C_{nk}^{(1)} = \sum_{k \neq n} \frac{\langle \Phi_n | \hat{H}_1 | \Phi_k \rangle \langle \Phi_k | \hat{H}_1 | \Phi_n \rangle}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}}$$

$$\langle \Phi_n | \hat{H}_1 | \Phi_k \rangle = \langle \Phi_k | \hat{H}_1 | \Phi_n \rangle^* \quad (\text{weil } H_1 = H_1^\dagger \Rightarrow \text{hermitisch})$$

Also

$$E_n^{(2)} = \sum_{k \neq n} \frac{|\langle \Phi_k | \hat{H}_1 | \Phi_n \rangle|^2}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}}$$

• Ähnlicherweise könnten wir  $C_{nk}^{(2)}$  finden, aber wir benötigen das hier nicht.

• Also zusammengefasst

$$E_n = E_n^{(0)} + \lambda \langle \Phi_n | \hat{H}_1 | \Phi_n \rangle + \lambda^2 \sum_{k \neq n} \frac{|\langle \Phi_k | \hat{H}_1 | \Phi_n \rangle|^2}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}} + \dots$$

$$|\Psi_n\rangle = |\Phi_n\rangle + \lambda \sum_{k \neq n} \frac{\langle \Phi_k | \hat{H}_1 | \Phi_n \rangle}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}} |\Phi_k\rangle + \dots$$

(Bemerkung: bis zur Ordnung  $\lambda \rightarrow N(\lambda) \approx 1$ )

\* Die Korrektur der Energie bis zum 2. Ordnung ist sehr wichtig, weil sehr oft die Korrektur in 1. Ordnung verschwindet, und zwar wegen Symmetriegründen (wir werden später ein Beispiel sehen)

\* Die Korrektur  $E_n^{(2)}$  ist immer negativ für den Grundzustand, weil für den Grundzustand  $E_n^0 < E_k^0$  für alle  $k \neq n$ .

\* Es ist auch klar, daß wenn alle Matrixelemente  $|\langle \Phi_k | \hat{H} | \Phi_n \rangle|$  haben etwa ~~etwa~~ die gleiche Größenordnung, so umkleben sich für den Korrekturwert 2. Ordnung wegen des Nenners die näher benachbarten Niveaus stärker aus als die entfernteren.

\* Natürlich diese Theorie hat Probleme, wenn das System Entartung zeigt, i.e. wenn für 2. Zustände  $n$  und  $k$ ,  $E_n^0 = E_k^0$ .

Der Differenznenner kann dabei verschwinden, und das ergibt natürlich Probleme. Deswegen müssen die bisher gegebenen Gedankengänge modifiziert werden.

• Bei Entartung statt einer einzigen  $|\Phi_n\rangle$  mit Energie  $E_n^0$  nun haben wir einen endlichen Satz von Zuständen  $\{|\Phi_n^{(i)}\rangle\}$ . Dieser durch die Indizes  $i$  gekennzeichnete Satz kann orthonormiert werden:

$$\langle \Phi_m^{(i)} | \Phi_n^{(j)} \rangle = \delta_{mn} \delta_{ij}$$

\* Es gibt  $i=1 \dots g_n$  Zustände mit Energie  $E_n^0$ .

$g_n \equiv$  Entartungsgrad.

\* Wir müssen diese Entartung berücksichtigen.

Wir schreiben die gestörte Zustände als:

$$|\chi_{ne}\rangle = N(\lambda) \left[ |\chi_{ne}^{(0)}\rangle + \lambda \sum_{k \neq n} \sum_{l=1}^{g_k} C_{nke}^{(1)} |\chi_{ke}^{(1)}\rangle + \lambda^2 \sum_{k \neq n} \sum_{l=1}^{g_k} C_{nke}^{(2)} |\chi_{ke}^{(2)}\rangle + \dots \right]$$

$l: 1 \rightarrow g_n$

wobei  $|\chi_{ne}\rangle$  sind Linearkombinationen von  $\{|\Phi_n^{(i)}\rangle\}$

$$|\chi_{ne}\rangle = \sum_i \alpha_{ne}^{(i)} |\Phi_n^{(i)}\rangle$$

Solch daß:

$$\langle \chi_{ne'} | \hat{H}_1 | \chi_{ne} \rangle = E_{ne} \delta_{ee'}$$

\* (1) d.h.  $|\chi_{ne}\rangle$  sind Eigenfunktionen von  $\hat{H}_1$  mit Eigenwerte  $E_{ne}$  (innerhalb  $\{|\Phi_n^{(i)}\rangle\}$ )

(Wir werden sofort sehen warum ist das notwendig).

\* Die oben geschriebene Eigengleichung bestimmt die Werte von  $\alpha_{ne}^{(i)}$ .

Die Eigenzustände  $|\chi_{ne}\rangle$  sind orthogonal  $\langle \chi_{ne} | \chi_{n'e'} \rangle = \delta_{nn'} \delta_{ee'}$

\* Nun werden wir die Form von  $|\psi_{ne}\rangle$  in der Schrödinger-Gleichung einsetzen:

$$(\hat{H}_0 + \lambda \hat{H}_1) |\psi_{ne}\rangle = E_{ne} |\psi_{ne}\rangle$$

\* (1)  $\rightarrow$  Deswegen  $|\psi_{ne}\rangle$  hängt nicht von  $|\chi_{ne''}\rangle$  ( $e'' \neq e$ ) ab.

Dann:

$$(\hat{H}_0 + \lambda \hat{H}_1) \left[ |X_{ne}\rangle + \lambda \sum_{k \neq n} \sum_{e'} C_{nke'}^{(1)} |X_{ke'}\rangle + \lambda^2 \sum_{k \neq n} \sum_{e'} C_{nke'}^{(2)} |X_{ke'}\rangle + \dots \right]$$

$$= (E_n^0 + \lambda E_{ne}^{(1)} + \lambda^2 E_{ne}^{(2)} + \dots) \left[ |X_{ne}\rangle + \lambda \sum_{k \neq n} \sum_{e'} C_{nke'}^{(1)} |X_{ke'}\rangle + \lambda^2 \sum_{k \neq n} \sum_{e'} C_{nke'}^{(2)} |X_{ke'}\rangle + \dots \right]$$

1. Ordnung:

$$\hat{H}_0 \sum_{k \neq n} C_{nke'}^{(1)} |X_{ke'}\rangle + \hat{H}_1 |X_{ne}\rangle = E_n^0 \sum_{k \neq n} C_{nke'}^{(1)} |X_{ke'}\rangle + E_{ne}^{(1)} |X_{ne}\rangle$$

Wir bilden nun das Skalarprodukt mit  $|X_{ne}\rangle$ :

$$E_{ne}^{(1)} = E_{ne}^{(1)}$$

und mit dem Skalarprodukt mit  $|X_{ke'}\rangle$

$$\langle X_{ke'} | \hat{H}_1 | X_{ne} \rangle = (E_n^0 - E_k^0) C_{nke'}^{(1)}$$

$$C_{nke'}^{(1)} = \frac{\langle X_{ke'} | \hat{H}_1 | X_{ne} \rangle}{E_n^0 - E_k^0}$$

2. Ordnung

$$\hat{H}_0 \sum_{k \neq n} C_{nke'}^{(2)} |X_{ke'}\rangle + \hat{H}_1 \sum_{k \neq n} C_{nke'}^{(1)} |X_{ke'}\rangle =$$

$$= E_0 \sum_{k \neq n} \sum_{e'} C_{nke'}^{(2)} |X_{ke'}\rangle + E_1 \sum_{k \neq n} \sum_{e'} C_{nke'}^{(1)} |X_{ke'}\rangle + E_2 |X_{ne}\rangle$$

Skalarprodukt mit  $|X_{ne}\rangle$ :

$$E_2 = \sum_{k \neq n} \sum_{e'} C_{nke'}^{(1)} \langle X_{ne} | \hat{H}_1 | X_{ke'} \rangle = \sum_{k \neq n} \sum_{e'} \frac{|\langle X_{ne} | \hat{H}_1 | X_{ke'} \rangle|^2}{E_n^0 - E_k^0}$$

• Also, zusammengefaßt:

$$|\Psi_{ne}\rangle \cong |\chi_{ne}\rangle + \lambda \sum_{k \neq n} \sum_{l'} \frac{\langle \chi_{kpl'} | \hat{H}_1 | \chi_{ne} \rangle}{E_n^0 - E_k^0} |\chi_{kpl'}\rangle$$

$$E_{ne} \cong E_n^0 + \lambda \beta_{ne} + \lambda^2 \sum_{k \neq n} \sum_{l'} \frac{|\langle \chi_{kpl'} | \hat{H}_1 | \chi_{ne} \rangle|^2}{E_n^0 - E_k^0}$$

wobei  $\hat{H}_1 |\chi_{ne}\rangle = \beta_{ne} |\chi_{ne}\rangle$

• Nun gibt es kein Problem in dem Nenner, weil  $E_n^0 \neq E_k^0$ .  
 \* Bemerkung: Eine detailliertere Herleitung der entarteten Störungstheorie ist in  
 Seiten 163', 163'', und 163'''

\* Wir werden nun ein Beispiel sehen. Wir werden den Einfluß eines äußeren elektrischen Feldes auf die Energieniveaus eines Wasserstoffähnlichen Systems studieren.

Dieser Einfluß heißt der STARK-EFFEKT

• Der Hamilton-Operator des ungestörten Systems ist

$$\hat{H}_0 = \frac{\hat{p}^2}{2m} - \frac{ze^2}{r}$$

und dessen Eigenfunktionen  $\phi_{n\ell m}(\vec{r})$  sind.

\* Wir betrachten nun die Störung:

$$\lambda \hat{H}_1 \equiv e\vec{E} \cdot \vec{r} = eEz$$

wobei  $\vec{E} = E\vec{u}_z$  ist das angelegte elektrische Feld.



# ENTARTETE STÖRUNGSTHEORIE

• Sei  $\{|\Phi_n^{(i)}\rangle\}$  solch, daß  $\hat{H}_0 |\Phi_n^{(i)}\rangle = E_n^0 |\Phi_n^{(i)}\rangle \quad i=1 \dots g_n$   
 $g_n \equiv$  Entartungsgrad

• Sei  $|\chi_{ne}\rangle = \sum_{i=1}^{g_n} \alpha_{ei}^{(1)} |\Phi_n^{(i)}\rangle$  wobei  $e=1 \dots g_n$

solch daß  $\langle \chi_{ne'} | \hat{H}_1 | \chi_{ne} \rangle = \beta_{ne} \delta_{ee'}$

\* Gault klar  $\hat{H}_0 |\chi_{ne}\rangle = E_n^0 |\chi_{ne}\rangle$  für alle  $e$ .

\* Wir wollen nun die gestörte Eigenenergien  $E_{ne}$  und die gestörte Zustände  $|\psi_{ne}\rangle$  finden.

$$|\psi_{ne}\rangle = N(\lambda) \left[ |\chi_{ne}\rangle + \lambda \sum_{k \neq n} \sum_{e'=1}^{g_k} C_{nke'}^{(1)} |\chi_{ke'}\rangle + \lambda^2 \sum_{k \neq n} \sum_{e'=1}^{g_k} C_{nke'}^{(2)} |\chi_{ke'}\rangle + \dots \right]$$

Also  $\hat{H}_1$  stört  $|\chi_{ne}\rangle$  und ergibt  $|\psi_{ne}\rangle$ .

$|\psi_{ne}\rangle$  ist eine Mischung zwischen  $|\chi_{ne}\rangle$  und Zustände  $|\chi_{ke'}\rangle$  wobei  $k \neq n$ . Wieso nicht auch eine Mischung mit  $|\chi_{ne''}\rangle$  wobei  $e'' \neq e$ ? Gault einfach, weil wir  $\{|\chi_{ne}\rangle\}$  so ausgewählt haben, daß  $\langle \chi_{ne} | \hat{H}_1 | \chi_{ne'} \rangle = 0$  wenn  $e \neq e'$  ist.

$$\begin{aligned} \text{• Dann: } & (\hat{H}_0 + \lambda \hat{H}_1) \left[ |\chi_{ne}\rangle + \lambda \sum_{k \neq n} \sum_{e'=1}^{g_k} C_{nke'}^{(1)} |\chi_{ke'}\rangle + \lambda^2 \sum_{k \neq n} \sum_{e'=1}^{g_k} C_{nke'}^{(2)} |\chi_{ke'}\rangle + \dots \right] \\ & = (E_n^0 + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \dots) \left[ |\chi_{ne}\rangle + \lambda \sum_{k \neq n} \sum_{e'=1}^{g_k} C_{nke'}^{(1)} |\chi_{ke'}\rangle + \lambda^2 \sum_{k \neq n} \sum_{e'=1}^{g_k} C_{nke'}^{(2)} |\chi_{ke'}\rangle + \dots \right] \end{aligned}$$

\* 1. Ordnung

$$\hat{H}_0 \sum_{k \neq n} \sum_{e'} C_{nke'}^{(1)} |\chi_{ke'}\rangle + \hat{H}_1 |\chi_{ne}\rangle = E_n^0 \sum_{k \neq n} \sum_{e'} C_{nke'}^{(1)} |\chi_{ke'}\rangle + E_{ne}^{(1)} |\chi_{ne}\rangle$$

SKALARPRODUKT:  $\langle \chi_{ne} |$  GLEICHUNG:

$$\begin{aligned} & \sum_{k \neq n} \sum_{e'} C_{nke'}^{(1)} \langle \chi_{ne} | \hat{H}_0 | \chi_{ke'} \rangle + \langle \chi_{ne} | \hat{H}_1 | \chi_{ne} \rangle = \beta_{ne} \\ & = E_n^0 \sum_{k \neq n} \sum_{e'} C_{nke'}^{(1)} \langle \chi_{ne} | \chi_{ke'} \rangle + E_{ne}^{(1)} \langle \chi_{ne} | \chi_{ne} \rangle = 1 \end{aligned}$$

Dann  $E_{ne}^{(1)} = \beta_{ne}$

SKALARPRODUKT  $\langle \chi_{ke'} |$  GLEICHUNG

$$\begin{aligned} & \sum_{k' \neq n} \sum_{e''} C_{nke''}^{(1)} \langle \chi_{ke'} | \hat{H}_0 | \chi_{ke''} \rangle + \langle \chi_{ke'} | \hat{H}_1 | \chi_{ne} \rangle = E_k^0 \delta_{kk'} \delta_{e'e''} \\ & = E_n^0 \sum_{k' \neq n} \sum_{e''} C_{nke''}^{(1)} \delta_{kk'} \delta_{e'e''} \langle \chi_{ke'} | \chi_{ke''} \rangle + E_{ne}^{(1)} \langle \chi_{ke'} | \chi_{ne} \rangle = 0 \end{aligned}$$

Also  $(E_n^0 - E_k^0) C_{nke}^{(1)} = \langle \chi_{ke'} | \hat{H}_1 | \chi_{ne} \rangle$

$$C_{nke}^{(1)} = \frac{\langle \chi_{ke'} | \hat{H}_1 | \chi_{ne} \rangle}{E_n^0 - E_k^0}$$

2. Ordnung

$$\hat{H}_0 \sum_{k \neq n} \sum_{e'} C_{nke'}^{(2)} |\chi_{ke'}\rangle + \hat{H}_1 \sum_{k \neq n} \sum_{e'} C_{nke'}^{(1)} |\chi_{ke'}\rangle =$$

$$= E_n^{(0)} \sum_{k \neq n} \sum_{e'} C_{nke'}^{(2)} |\chi_{ke'}\rangle + E_n^{(1)} \sum_{k \neq n} \sum_{e'} C_{nke'}^{(1)} |\chi_{ke'}\rangle + E_n^{(2)} |\chi_{ne}\rangle$$

\* SKALARPRODUKT:  $\langle \chi_{ne} |$  GLEICHUNG

$$\sum_{k \neq n} \sum_{e'} C_{nke'}^{(2)} \langle \chi_{ne} | \hat{H}_0 | \chi_{ke'} \rangle + \sum_{k \neq n} \sum_{e'} C_{nke'}^{(1)} \langle \chi_{ne} | \hat{H}_1 | \chi_{ke'} \rangle$$

$$= E_n^{(0)} \sum_{k \neq n} \sum_{e'} C_{nke'}^{(2)} \langle \chi_{ne} | \chi_{ke'} \rangle + E_n^{(1)} \sum_{k \neq n} \sum_{e'} C_{nke'}^{(1)} \langle \chi_{ne} | \chi_{ke'} \rangle + E_n^{(2)} \langle \chi_{ne} | \chi_{ne} \rangle$$

Also  $E_n^{(2)} = \sum_{k \neq n} \sum_{e'} C_{nke'}^{(1)} \langle \chi_{ne} | \hat{H}_1 | \chi_{ke'} \rangle$

$$E_n^{(2)} = \sum_{k \neq n} \sum_{e'} \frac{|\langle \chi_{ke'} | \hat{H}_1 | \chi_{ne} \rangle|^2}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}}$$

ZUSAMMENFASSUNG

- \*  $\{|\Phi_n^{(i)}\rangle\}_{i=1..g_n}$  such dass  $\hat{H}_0 |\Phi_n^{(i)}\rangle = E_n^{(0)} |\Phi_n^{(i)}\rangle$
- \* Wir wählen  $|\chi_{ne}\rangle = \sum_{i=1}^{g_n} \alpha_{ei}^{(n)} |\Phi_n^{(i)}\rangle$  such dass  $\langle \chi_{ne} | \hat{H}_1 | \chi_{ne} \rangle = \beta_{ne} \sigma_{ee}$
- \* Dann:
 
$$E_{ne} \approx E_n^{(0)} + \lambda \beta_{ne} + \lambda^2 \sum_{k \neq n} \sum_{e'=1}^{g_k} \frac{|\langle \chi_{ke'} | \hat{H}_1 | \chi_{ne} \rangle|^2}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}} + \dots$$

$$|\psi_{ne}\rangle \approx |\chi_{ne}\rangle + \lambda \sum_{k \neq n} \sum_{e'=1}^{g_k} \frac{\langle \chi_{ke'} | \hat{H}_1 | \chi_{ne} \rangle}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}} |\chi_{ke'}\rangle + \dots$$

- \* Die Größe  $e\mathcal{E}$  spielt nun die Rolle des Parameters  $\lambda$ .
- \* Die Energieverschiebung des Grundzustandes ( $\phi_{100}$ ) (welcher nicht entartet ist) wird in 1. Ordnung durch folgenden Ausdruck gegeben:

$$\lambda E_{100}^{(1)} = e\mathcal{E} \langle \phi_{100} | z | \phi_{100} \rangle = e\mathcal{E} \int d^3\vec{r} |\phi_{100}(\vec{r})|^2 z$$

Dieses Integral verschwindet, da  $|\phi_{100}(\vec{r})|^2$  ist gerade, und das Störpotential (also  $z$ ) ungerade ist.

- \* Für den Grundzustand ( $\phi_{100}$ ) existiert also keine Korrektur 1. Ordnung in  $\mathcal{E}$ , also keine linear vom elektrischen Feld abhängende Energieverschiebung

\* In der klassischen Elektrodynamik für ein System mit elektrischem Dipolmoment  $\vec{d}$  ergibt sich eine Energieverschiebung  $\Delta E = -\vec{d} \cdot \vec{E}$ . Folglich hat das Atom im Grundzustand kein permanentes Dipolmoment.

In Allgemeinen: Systeme in nichtentarteten Zuständen können kein permanentes Dipolmoment haben.

- \* Betrachten wir nun die Korrektur 2. Ordnung:

$$\lambda^2 E_{100}^{(2)} = e^2 \mathcal{E}^2 \sum_{n \neq 1, m} \frac{|\langle \phi_{nem} | z | \phi_{100} \rangle|^2}{E_1^0 - E_n^0}$$

(Bemerkung: die Energien des ungestörten Wasserstoffatoms sind nur von  $n$  abhängig. Also  $E_{nem}^0 = E_n^0$ )

\* Das Matrixelement in diesem Ausdruck lautet:

$$\begin{aligned} \langle \Phi_{n\ell m} | z | \Phi_{100} \rangle &= \int d^3 \vec{r} \Phi_{n\ell m}^*(\vec{r}) z \Phi_{100}(\vec{r}) \\ &= \int d^3 \vec{r} R_{n\ell m}(r) Y_{\ell m}^*(\theta, \phi) r \cos\theta R_{100}(r) Y_{00}(\theta, \phi) \end{aligned}$$

$$\left. \begin{aligned} * \text{ Da } Y_{00} &= 1/\sqrt{4\pi} \\ \cos\theta &= \sqrt{\frac{4\pi}{3}} Y_{10} \end{aligned} \right\} Y_{\ell m}^* \cos\theta Y_{00} = \frac{1}{\sqrt{3}} Y_{\ell m}^*(\theta, \phi) Y_{10}(\theta, \phi)$$

und das Winkelintegral wird:

$$\frac{1}{\sqrt{3}} \int d\theta \sin\theta d\phi Y_{\ell m}^*(\theta, \phi) Y_{10}(\theta, \phi) = \frac{1}{\sqrt{3}} \delta_{\ell,1} \delta_{m,0}$$

wegen der Orthogonalität der Kugelflächenfunktionen.

Also

$$\langle \Phi_{n\ell m} | z | \Phi_{100} \rangle = \int_0^\infty r^2 dr R_{n10}(r) r R_{100}(r) * \frac{1}{\sqrt{3}} \delta_{\ell,1} \delta_{m,0}$$

Die Tatsache, daß  $\Phi_{100}$  nur mit Zustände  $\Phi_{n10}$  gekoppelt sein darf, ist unser erstes Beispiel für eine Auswahlregel

Auswahlregel

\* Der Radialteil des Integrals ist

$$\int_0^\infty r^2 dr R_{n\ell}(r) r R_{10}(r) \equiv R_n$$

Wir wissen schon, daß

$$R_{n\ell}(r) = \left( \frac{2}{na_0} \right)^{\ell+3/2} \left[ \frac{(n-\ell-1)!}{2n(n+\ell)} \right]^{1/2} r^\ell e^{-\frac{r}{na_0}} L_{n-\ell-1}^{2\ell+1} \left( \frac{2r}{na_0} \right)$$

wobei  ~~$a_0$~~   $a_0 = \frac{\hbar}{\mu c \alpha}$

Dann:

$$R_n \equiv \int_0^\infty r^2 dr \left(\frac{2}{na_0}\right)^{5/2} \left[\frac{(n-2)!}{2n(n+1)!}\right]^{1/2} r e^{-\frac{r}{na_0}} L_{n-2}^3\left(\frac{2r}{na_0}\right)$$

$$\times r \times 2 \left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2} e^{-r/a_0} \quad \rho \equiv \frac{2r}{na_0}$$

$$= \frac{a_0 n^2}{4} \left[\frac{(n-2)!}{(n+1)!}\right]^{1/2} \int_0^\infty \rho^4 dr e^{-\frac{(n+1)}{2}\rho} L_{n-2}^3(\rho)$$

\* Man kann dieses Integral analytisch berechnen.  
 letztendlich bekommt man:

$$|\langle \phi_{n\ell m} | z | \phi_{100} \rangle|^2 = \frac{1}{3} \delta_{\ell 1} \delta_{m 0} |R_n|^2$$

$$= \left[ \frac{1}{3} \frac{2^8 n^7 (n-1)^{2n-5}}{(n+1)^{2n+5}} \right] a_0^2 \equiv f(n) a_0^2$$

$$E_n^0 = -\frac{\mu c^2}{2} \frac{\alpha^2}{n^2}$$

\* Dann:

$$\lambda^2 E_{100}^{(2)} = -e^2 e a_0^2 \sum_{n=2}^\infty \frac{f(n)}{\frac{\mu c^2}{2} \alpha^2 \left[1 - \frac{1}{n^2}\right]} \quad \Rightarrow a = \frac{\hbar}{\mu c \alpha}$$

$$= -2 a_0^3 e^2 \sum_{n=2}^\infty \frac{f(n) n^2}{n^2 - 1}$$

(Bemerkung:  $\sum_{n=2}^\infty \frac{f(n) n^2}{n^2 - 1} = 1,125$ )

- Differenzieren wir die Energieverschiebung nach der elektrischen Feldstärke, so erhalten wir das elektrische Dipolmoment:

$$d = - \frac{\partial (E_{100}^{(2)})}{\partial \mathcal{E}} = 4 \epsilon a_0^3 \left( \sum_{n=2}^{\infty} \frac{f(n) n^2}{n^2 - 1} \right)$$

Dieses ist proportional zur  $\mathcal{E}$ , d.h. es handelt sich um ein induziertes Dipolmoment (wir haben schon gesehen, daß für (100) gibt es kein permanentes Dipolmoment).

- Wir können nun die Polarisierbarkeit definieren

$$P = d / \mathcal{E}$$

also in unserem Beispiel:

$$P = 4 a_0^3 \sum_{n=2}^{\infty} \frac{f(n) n^2}{n^2 - 1}$$

\* Wir haben gesehen, daß nicht-entartete Systeme zeigen kein permanentes Dipolmoment, also die Verschiebung 1. Ordnung ist Null. Wir werden nun sehen, was passiert, wenn es Entartung gibt. Damit werden wir ein Beispiel entarteter Störungstheorie sehen.

\* Wir werden den Stark-Effekt 1. Ordnung für die Zustände  $n=2$  im Wasserstoffatom.

\* Wir haben schon gesagt, dass  $E_n^{(0)}$  ein Entartungsgrad  $n^2$  hat. Also es gibt 4 entartete Zustände mit Energie  $E_2^{(0)}$ , nämlich  $\phi_{200}$ ,  $\phi_{211}$ ,  $\phi_{210}$  und  $\phi_{21,-1}$

$$\phi_{200} = \left(\frac{1}{2a_0}\right)^{3/2} 2 \left(1 - \frac{r}{2a_0}\right) e^{-r/2a_0} Y_{00}$$

$$\phi_{211} = \left(\frac{1}{2a_0}\right)^{3/2} \frac{1}{\sqrt{3}} \left(\frac{r}{a_0}\right) e^{-r/2a_0} Y_{11}$$

$$\phi_{210} = \left(\frac{1}{2a_0}\right)^{3/2} \frac{1}{\sqrt{3}} \left(\frac{r}{a_0}\right) e^{-r/2a_0} Y_{10}$$

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

\* Wir müssen nun die Störungstheorie für entartete Zustände benutzen. Erster Schritt müssen wir die Störung  $\lambda H_1 = eEz$  in dem Basis  $\{\phi_{200}, \phi_{211}, \phi_{210}, \phi_{21,-1}\}$  diagonalisieren.

\* Die Zustände mit  $l=1$  sind ungerade, aber  $l=0$  ist gerade. Da  $z$  ungerade ist, das heißt, daß  $\lambda H_1$  kann nur Zustände mit  $l=1$  mit dem Zustand  $l=0$  verbinden.

$$\text{Also } \langle \phi_{211} | H_1 | \phi_{210} \rangle = \langle \phi_{211} | H_1 | \phi_{21,-1} \rangle = \langle \phi_{210} | H_1 | \phi_{21,-1} \rangle = 0$$

$$\text{Ebenfalls } \langle \phi_{211} | H_1 | \phi_{211} \rangle = \langle \phi_{210} | H_1 | \phi_{210} \rangle = \langle \phi_{21,-1} | H_1 | \phi_{21,-1} \rangle = 0$$

~~\* Hier die Zustände  $|\phi_{200}\rangle$  und  $|\phi_{210}\rangle$~~



\* Außerdem (wie wir schon gesehen haben)  $z = r \cos \theta$

also  $z \propto Y_{10}$ . Das heißt (Auswahlregel), daß

$\hat{H}_1$  nur Zustände mit derselben  $m$  verbinden kann.

Also nur  $|\phi_{200}\rangle$  und  $|\phi_{210}\rangle$  werden letztendlich verknüpft.

\* Sei  $|\phi_{200}\rangle \equiv \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$ ;  $|\phi_{210}\rangle \equiv \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$ ;  $|\phi_{211}\rangle \equiv \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix}$ ;  $|\phi_{21-1}\rangle \equiv \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}$

Dann:

$$\lambda \hat{H}_1 \rightarrow eE \begin{bmatrix} 0 & \langle \phi_{200} | z | \phi_{210} \rangle & 0 & 0 \\ \langle \phi_{210} | z | \phi_{200} \rangle & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

wobei

$$\langle \phi_{200} | z | \phi_{210} \rangle = \int_0^\infty r^2 dr (2a_0)^{-3} e^{-r/a_0} \frac{2r}{\sqrt{3} a_0} \left(1 - \frac{r}{2a_0}\right) r \times \int d\theta d\varphi d\phi Y_{00}^* \left(\sqrt{\frac{4\pi}{3}} Y_{10}\right) Y_{10} = -3a_0$$

also:

$$\lambda \hat{H}_1 = eE \begin{pmatrix} 0 & -3a_0 & 0 & 0 \\ -3a_0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

und die Eigenwerte und Eigenzustände sind:

$$\begin{aligned} \lambda E^{(1)} = 0 &\rightarrow |\phi_{211}\rangle, |\phi_{21,-1}\rangle \\ \lambda E^{(1)} = 3eEa_0 &\rightarrow \frac{1}{\sqrt{2}} [|\phi_{200}\rangle - |\phi_{210}\rangle] \\ \lambda E^{(1)} = -3eEa_0 &\rightarrow \frac{1}{\sqrt{2}} [|\phi_{200}\rangle + |\phi_{210}\rangle] \end{aligned}$$

\* Der lineare Stark Effekt liefert also für die entarteten Zustände mit  $n=2$  eine Aufspaltung

$E = 0$

$E \neq 0$

$\phi_{200}, \phi_{210}, \phi_{211}, \phi_{21-1}$



4 entartete  
 $n=2$  Zustände

