

11.2 Störungstheorie für einen entarteten Energie-Eigenwert $E_n^{(0)}$

Sei $E_n^{(0)}$ ein g -fach entartet Eigenwert des Operators $\hat{H}_0$ und sei $|\psi_{n\alpha}^{(0)}\rangle$, $\alpha = 1, \dots, g$ ein Satz orthonormaler Eigenzustände, der den Vektorraum der $\hat{H}_0$ -Eigenzustände zum Eigenwert $E_n^{(0)}$ erzeugt,

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

Die Störungstheorie für nichtentartete Eigenwerte kann aus zwei Gründen nicht direkt angewandt werden:

- Die Störung $\hat{H}_1$ kann die Entartung aufheben. Ein Eigenzustand $|\psi_{n\alpha}(\lambda)\rangle$ (der in diesem Fall nicht mehr frei gewählt werden kann) muss dann im Limes $\lambda \rightarrow 0$ nicht unbedingt einen der Basiszustände $|\psi_{n\alpha}^{(0)}\rangle$ annähern, sondern kann auch einer Linearkombination dieser Basiszustände gleichen.
- Die Energie-Nenner in der Gleichung für $|\psi_n^{(1)}\rangle$ usw. führen zu Divergenzen, wenn der Eigenwert $E_n^{(0)}$ entartet ist.

Beide Einwände werden behoben, wenn die Basiszustände so gewählt werden, dass

$$\langle\psi_{n\alpha}^{(0)}|\hat{H}_1|\psi_{n\alpha'}^{(0)}\rangle = 0 \text{ wenn } \alpha \neq \alpha'.$$

Um dies zu erreichen, muss man das Eigenwertproblem für die hermitesche $g \times g$ Matrix

$$(H_1)_{\alpha\alpha'} = \langle\psi_{n\alpha}^{(0)}|\hat{H}_1|\psi_{n\alpha'}^{(0)}\rangle$$

lösen. Diese Matrix wird Störungsmatrix genannt. Wenn die Basiszustände als Eigenzustände der Störungsmatrix gewählt werden, kann man die Ergebnisse der Störungstheorie für nicht-entartete Eigenwerte auch auf entartete Eigenwerte anwenden.

Beispiel: Berechnen Sie die Eigenwerte des hermiteschen 2×2 Matrices

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \lambda\hat{H}_1 = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} + \lambda \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$$

bis auf 1. Ordnung in λ .

Der $\hat{H}_0$ -Eigenwert $E_1 = 1$ ist zweifach entartet. Die Eigenvektoren sind

$$|e_{11}^{(0)}\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \quad |e_{12}^{(0)}\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$$

Mit diesen Vektoren als Basisvektoren ist $\hat{H}_1$ nicht diagonal. Eine Wahl der $\hat{H}_0$ -Eigenvektoren zum Eigenwert $E_1 = 1$ für die H_1 diagonal ist, ist

$$|e'_{11}{}^{(0)}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix} \quad |e'_{12}{}^{(0)}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix}.$$

Nun gilt $\langle e'_{12}{}^{(0)} | H_1 | e'_{11}{}^{(0)} \rangle = 0$ und

$$\begin{cases} \langle e'_{11}{}^{(0)} | H_1 | e'_{11}{}^{(0)} \rangle = -1, \\ \langle e'_{12}{}^{(0)} | H_1 | e'_{12}{}^{(0)} \rangle = 1. \end{cases}$$

Hieraus folgt, dass

$$\begin{cases} E_{11}^{(1)} = -1 & \Rightarrow E_{11} = 1 - \lambda + O(\lambda^2), \\ E_{12}^{(1)} = 1 & \Rightarrow E_{12} = 1 + \lambda + O(\lambda^2). \end{cases}$$

Die exakten Eigenwerte sind $E_{11,12} = 1 \pm \lambda$.

The diagram shows a single energy level $E_1^{(0)}$ on the left. Two dashed lines branch out to the right, leading to two distinct energy levels. The upper level is labeled $\lambda E_{12}^{(1)} = \lambda$ and the lower level is labeled $\lambda E_{11}^{(1)} = -\lambda$. A vertical double-headed arrow between these two levels indicates the energy splitting.

11.3 Anwendung: Linearer Stark-Effekt

Energie-Eigenwerte der gebundenen Zustände des H-Atoms in einem statischen, homogenen elektrischen Feld $\mathbf{E} = E\mathbf{e}_z$.

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_1, \quad \hat{H}_0 = \frac{p^2}{2m} - \frac{e^2}{r}, \quad \hat{H}_1 = eEz.$$

(Bemerkung: Der Parameter λ wird hier nicht explizit geschrieben. Die Störung $\hat{H}_1$ in dieser Gleichung spielt die Rolle von $\lambda\hat{H}_1$ in der allgemeinen Theorie.)

Ziel der Berechnung: Energie-Eigenwerte zur 1. Ordnung in E .

- Grundzustand: $|nlm\rangle = |100\rangle$, $E_1^{(0)} = -e^2/2a_0$.

$$\begin{aligned}\langle 100|\hat{H}_1|100\rangle &= \int_0^\infty dr r^2 \int_0^\pi d\theta \sin\theta \int_0^{2\pi} d\phi |\psi_{100}(\mathbf{r})|^2 (Eez) \\ &= \frac{Ee}{\pi a_0^3} \int_0^\infty dr r^2 \int_0^\pi d\theta \sin\theta \int_0^{2\pi} d\phi e^{-2r/a_0} r \cos\theta \\ &= 0.\end{aligned}$$

$\Rightarrow$ keine Verschiebung der Grundzustandsenergie E_1 zur 1. Ordnung im elektrischen Feld E .

- Erster angeregter Zustand. Dieser Zustand ist vierfach entartet. Die Eigenzustände sind:

$$|nlm\rangle = \begin{cases} |200\rangle, \\ |211\rangle, \\ |21-1\rangle, \\ |210\rangle. \end{cases}$$

Berechnung der Störungsmatrix $\langle nlm|\hat{H}_1|nl'm'\rangle$:

– $\langle nlm|z|nl'm'\rangle = 0$ wenn $m \neq m'$, weil aus $[\hat{l}_z, \hat{z}] = 0$ folgt, dass

$$\begin{aligned}0 &= \langle nlm|[\hat{l}_z, \hat{z}]|nl'm'\rangle \\ &= \langle nlm|\hat{l}_z\hat{z}|nl'm'\rangle - \langle nlm|\hat{z}\hat{l}_z|nl'm'\rangle \\ &= (m - m')\hbar\langle nlm|\hat{z}|nl'm'\rangle.\end{aligned}$$

– $\langle nlm|\hat{z}|nl'm'\rangle = 0$ wenn $(-1)^{l+l'} = 1$ weil $\hat{P}\hat{z} = -\hat{z}\hat{P}$, wobei $\hat{P}$ der Paritätsoperator ist. Hieraus folgt dann, dass

$$\begin{aligned}0 &= \langle nlm|\hat{P}\hat{z} + \hat{z}\hat{P}|nl'm'\rangle \\ &= (-1)^l\langle nlm|\hat{z}|nl'm'\rangle + (-1)^{l'}\langle nlm|\hat{z}|nl'm'\rangle \\ &= [(-1)^l + (-1)^{l'}]\langle nlm|\hat{z}|nl'm'\rangle.\end{aligned}$$

(Hier wurde benutzt, dass $\hat{P}|nlm\rangle = (-1)^l|nlm\rangle$.)

Damit sind die einzigen Matrixelemente der Störungsmatrix die möglicherweise nicht-null sind die Elemente

$$\langle 200|\hat{H}_1|210\rangle = \langle 210|\hat{H}_1|200\rangle^*.$$

Explizite Berechnung gibt:

$$\begin{aligned}\langle 200|\hat{H}_1|210\rangle &= \frac{1}{16\pi a_0^3} \int_0^\infty dr r^2 \int_0^\pi d\theta \sin\theta \int_0^{2\pi} d\phi \left(1 - \frac{r}{2a_0}\right) \left(\frac{r}{a_0}\right) e^{-r/a_0} \cos\theta \\ &\quad \times E e r \cos\theta \\ &= -3eEa_0.\end{aligned}$$

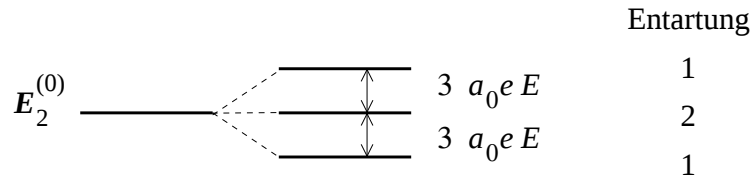
Damit ist die Störungsmatrix:

$nlm \quad nl'm'$	200	21 - 1	210	211
200	0	0	$-3eEa_0$	0
21 - 1	0	0	0	0
210	$-3eEa_0$	0	0	0
211	0	0	0	0

Die Eigenzustände der Störungsmatrix sind

$$\frac{1}{\sqrt{2}} (|200\rangle + |210\rangle), \quad |211\rangle, \quad |21(-1)\rangle, \quad \frac{1}{\sqrt{2}} (|200\rangle - |210\rangle),$$

mit den zugehörigen Eigenwerte $-3ea_0E$, 0 , 0 bzw. $3ea_0E$. Bis zu 1. Ordnung in E findet man, dann folgende Aufspaltung des Energie-Eigenwerts E_2 :



11.4 Anwendung: “Normaler Zeeman-Effekt”

Energie-Eigenwerte eines Teilchen im Zentralpotential $V(r) = -Ze^2/r$ und konstantem homogenen Magnetfeld $\mathbf{B} = \nabla \times \mathbf{A}$.

In der klassischen Mechanik: Die Hamilton-Funktion mit Magnetfeld gleicht der Hamilton-Funktion ohne Magnetfeld, wenn man substituiert $\mathbf{p} \rightarrow \mathbf{p} - (e/c)\mathbf{A}(\mathbf{r})$. Man macht nun die gleiche Substitution für den quantenmechanischen Hamilton-Operator:

$$\begin{aligned}\hat{H} &= \frac{1}{2m} \left(\hat{\mathbf{p}} - \frac{e}{c} \mathbf{A}(\hat{\mathbf{r}}) \right)^2 + V(\hat{r}) \\ &= \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m} - \frac{e}{2mc} [\hat{\mathbf{p}} \cdot \mathbf{A}(\hat{\mathbf{r}}) + \mathbf{A}(\hat{\mathbf{r}}) \cdot \hat{\mathbf{p}}] + \frac{e}{2mc^2} A(\hat{\mathbf{r}})^2 + V(\hat{r}).\end{aligned}$$

Für ein homogenes Magnetfeld $\mathbf{B}$ wählen wir

$$\mathbf{A} = -\frac{1}{2}(\mathbf{r} \times \mathbf{B}).$$

Ziel der Berechnung: Energie-Eigenwerte zur 1. Ordnung in B . Dann:

- können wir den Term $(e^2/2mc^2)A(\mathbf{r})^2$ vernachlässigen,
- sind $\hat{\mathbf{p}}$ und $\mathbf{A}(\hat{\mathbf{r}})$ vertauschbar, da $\nabla \mathbf{A}(\mathbf{r}) = 0$. Hieraus folgt, dass

$$\begin{aligned} -\frac{e}{2mc}(\hat{\mathbf{p}} \cdot \mathbf{A}(\hat{\mathbf{r}}) + \mathbf{A}(\hat{\mathbf{r}}) \cdot \hat{\mathbf{p}}) &= \frac{e}{2mc} \hat{\mathbf{p}} \cdot (\hat{\mathbf{r}} \times \mathbf{B}) \\ &= \frac{e}{2mc} \mathbf{B} \cdot (\hat{\mathbf{p}} \times \hat{\mathbf{r}}) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} &= -\frac{e}{2mc} \mathbf{B} \cdot \hat{\mathbf{l}} \\ &\equiv -\hat{\boldsymbol{\mu}} \cdot \mathbf{B}, \end{aligned}$$

wobei

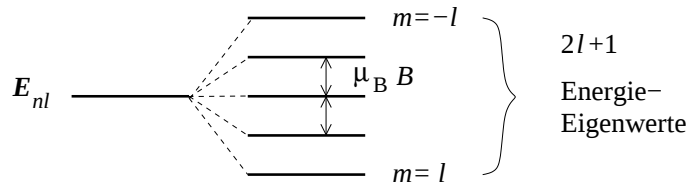
$$\hat{\boldsymbol{\mu}} = \gamma \hat{\mathbf{l}}, \quad \gamma = \frac{e}{2mc}$$

der Operator zum magnetischen Moment ist. (Wir haben benutzt, dass $\mathbf{a} \cdot (\mathbf{b} \times \mathbf{c}) = \mathbf{c} \cdot (\mathbf{a} \times \mathbf{b})$ für beliebige Vektoren $\mathbf{a}$, $\mathbf{b}$ und $\mathbf{c}$.) Hier wird γ das “gyromagnetische Verhältnis” genannt.

Diese Störung ist diagonal in der Standard-Basis $|nlm\rangle$ der Energie-Eigenzustände. Das Magnetfeld hebt die Entartung der Energie-Eigenwerte nach der magnetischen Quantenzahl m auf. Die Verschiebung des Energieniveaus E_n ist dann

$$\Delta E_{n,m} = -\mu_B m B,$$

mit $\mu_B = e\hbar/2mc$: “Bohr-Magneton”.



Die Aufspaltung der ersten Zwei Energie-Eigenwerte des Wasserstoffatom ist dann wie unten angezeigt:

