

Review: Degenerate perturbation theory

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V}$$

$$\text{with } \hat{H}_0 |\Psi_{nj}^{(0)}\rangle = E_n^{(0)} |\Psi_{nj}^{(0)}\rangle$$

$\downarrow$
 D_n -fold degenerate

$$j=1, \dots, D_n$$

use basis states

$$|nj\rangle = \sum_{j'=1}^{D_n} C_{j'}^{nj} |\Psi_{nj}^{(0)}\rangle$$

$$\hat{H}_0 |nj\rangle = E_n^{(0)} |nj\rangle$$

so that $\hat{V}$ is diagonal in each $D_n \times D_n$ block/subspace

in general $C_{j'}^{nj}$ is unitary matrix $U_{jj'}$

$\Rightarrow$ 1st order perturbation theory

$$E_{nj}^{(1)} = \langle nj | \hat{V} | nj \rangle = v_{nj}$$

If $E_n^{(0)} + E_{nj}^{(1)}$ has no degeneracy (all v_{nj} different)

$\Rightarrow$ 2nd order PT

$$E_{nj}^{(2)} = \sum_{\substack{n'j' \\ n' \neq n}} \frac{|\langle nj | \hat{V} | n'j' \rangle|^2}{E_n^{(0)} - E_{n'}^{(0)}}$$

- Vorlesung heute:
- Zeeman Effekt schwaches, homogenes $\vec{B}$ ✓
 - Stark Effekt " " $\vec{E}$ ✓
 - Variationsverfahren
-

Zeeman Effekt

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V} + O(\vec{A}^2 \sim \vec{B}^2)$$

$\uparrow$
 H-Atom

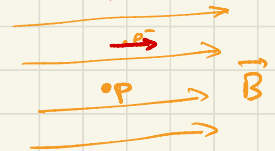
$$\hat{H}_0 |nlm\rangle = E_n^{(0)} |nlm\rangle$$

$$E_n^{(0)} = -\frac{R_y Z^2}{n^2}$$

mit Störung $\hat{V}$ für schwaches, homogenes $\vec{B}$ Feld

$$\hat{\mu}_B = \mu_B \frac{\hat{L}}{\hbar}$$

$$\hat{V} = -\mu_B \vec{B} \cdot \frac{\hat{L}}{\hbar}$$



mit Bohr Magneton $\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e c}$ (cgs Einheiten) $\vec{B} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ B \end{pmatrix}$

→ Entartete Störungstheorie 1. Ordnung

Matrixdarstellung von $\hat{V}$ in $|nlm\rangle$ Zuständen

$$|\psi_{nj}^{(0)}\rangle \dots \dots \dots |nj\rangle$$

$$\langle nl'm' | \hat{V} | nlm \rangle = \langle nl'm' | -\mu_B B \frac{\hat{L}_z}{\hbar} | nlm \rangle$$

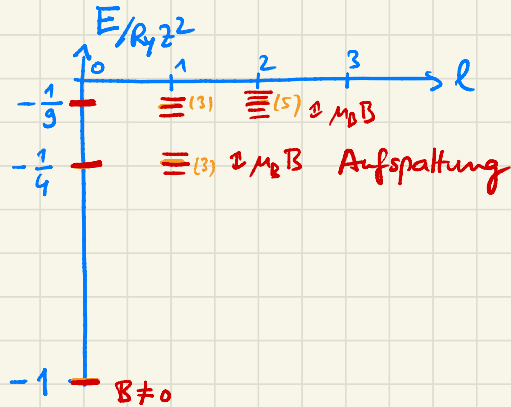
im $D_n \times D_n$ Unterraum: $n=n'$

$$= -\mu_B B m \underbrace{\langle nl'm' | nlm \rangle}_{\delta_{m'm} \delta_{nn'}} = -\mu_B B m \delta_{m'm} \delta_{nn'}$$

Störung ist schon diagonal! $|nlm\rangle = |nj\rangle$

$$\Rightarrow \boxed{E_{nlm}^{(1)} = \langle nlm | \hat{V} | nlm \rangle = -\mu_B B m}$$

$\Rightarrow$ Energiespektrum



Zeeman Effekt: Aufspaltung von $E_n^{(0)}$ zu $|nlm\rangle$
 in $(2l+1)$ Energieniveaus für jedes l
 $\rightarrow$ teilweise Aufhebung der Entartung
 $\rightarrow$ experimentell mit Rabi Technik bestätigt.

Für höhere Ordnung Störtheorie, z.B. $|\Psi_{nj}^{(1)}\rangle$, $E_{nj}^{(2)}$...

benötigen wir $\langle n'l'm' | \hat{V} | nlm \rangle$ mit $n \neq n'$

$$= -\mu_B B m \delta_{nn'} \delta_{l'l} \delta_{m'm} = 0 \text{ für } n' \neq n$$

$\rightarrow$ 1. Ordng Störtheorie ist exakte Lösung,
 da $\hat{V}$ diagonal in ungestörten $|nlm\rangle$

$\rightarrow |nlm\rangle$ sind exakte Eigenzustände, $E_{n,l} = -\frac{R_y z^2}{n^2} - \mu_B B m$

Stark Effekt

H-Atom in homogenem elektrischem Feld, $\vec{E} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ E \end{pmatrix}$

$$\Rightarrow \hat{V} = -e E \hat{z} \quad (\text{pot. Energie der Ladg. } -e \text{ im d. Feld})$$

Entartete Störtheorie 1. Ordnung

→ Diagonalisiere $\hat{V}$ im $\langle n l' m' | \hat{V} | n l m \rangle$ Unterraum zum gleichen n

$$\langle n l m | \underbrace{-e E r \cos \theta}_{\text{unabh. von } \varphi} | n l' m' \rangle \sim \delta_{m m'}$$

Spezialfall $l = l'$

$$\langle n l m | -e E r \cos \theta | n l m \rangle \sim \int r^2 dr |R_{n l}(r)|^2 r \underbrace{\int_{-1}^1 d\cos \theta \int_0^{2\pi} d\varphi |Y_l^m(\theta, \varphi)|^2 \cos \theta}_{\substack{\text{gerade in } \cos \theta \\ = 0}}$$

$$\Rightarrow \langle n l' m | -e E r \cos \theta | n l m \rangle \neq 0 \quad \text{für } l \neq l'$$

Grundzustand $E_{n=1}^{(0)}$: $l = m = 0$, kein $l \neq l'$ möglich

$$E_{n=1, l m}^{(1)} = 0$$

1. angeregter Zustand $E_{n=2}^{(0)}$: 4-fache Entartung

$$|n l m\rangle = |2\ 0\ 0\rangle = |2S\rangle$$

$$|2\ 1\ -1\rangle = |2P_{-1}\rangle$$

$$|2\ 1\ 0\rangle = |2P_0\rangle$$

$$|2\ 1\ 1\rangle = |2P_1\rangle$$

$\hat{V}$ mischt nur $|2S\rangle$ und $|2P_0\rangle$ Zustand

Rechnung zeigt $\langle 2S | -e E r \cos \theta | 2P_0 \rangle = -3e E r_0$

Bohr radius

$\rightarrow \hat{V}$ im 4×4 Unterraum

$$\begin{matrix} & \begin{matrix} 2S & 2P_0 & 2P_1 & 2P_{-1} \end{matrix} \\ \begin{matrix} 2S \\ 2P_0 \\ 2P_1 \\ 2P_{-1} \end{matrix} & \begin{pmatrix} 0 & -3eEr_0 & 0 & 0 \\ -3eEr_0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \end{matrix}$$

$\rightarrow |n j\rangle$ aus $|n l m\rangle$ die $\hat{V}$ im 4×4 Unterraum diagonalisieren

$\rightarrow$ Eigenvektoren und Eigenwerte

$$|2P_1\rangle \quad 0$$

$$|2P_{-1}\rangle \quad 0$$

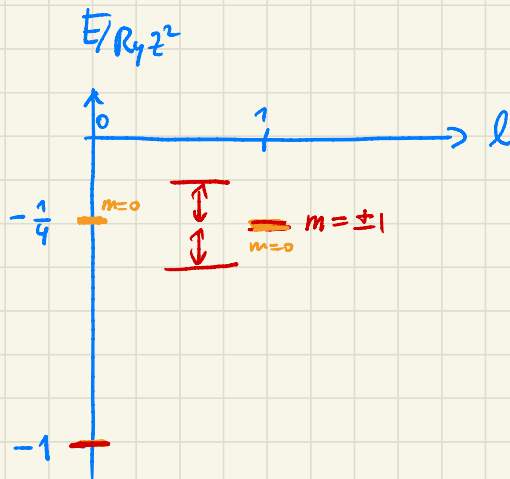
$$(1) \frac{1}{\sqrt{2}} (|2S\rangle + |2P_0\rangle) \quad -3eEr_0$$

$(1, 1, 0, 0)$

$$(2) \frac{1}{\sqrt{2}} (|2S\rangle - |2P_0\rangle) \quad +3eEr_0$$

$(1, -1, 0, 0)$

$$\Rightarrow E_{n=2,j}^{(1)} = \begin{array}{c} \text{---} (2) \\ \text{==} 0 \\ \text{---} (1) \end{array} \begin{array}{c} \updownarrow \\ \updownarrow \end{array} 3eEr_0$$



$|\vec{E}| \neq 0$ homogen $E=0$

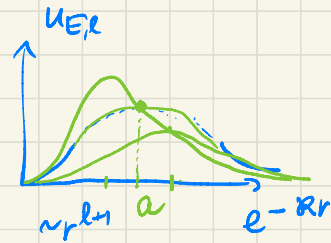
(2) —
 $|2p \pm 1\rangle$ — $\downarrow 3E_0$
 (1) —

$|2s\rangle$ $|2p m\rangle$
 $(+)$ —

$11s\rangle$ —

Ritz'sches Variationsverfahren

Erinnerung H-Atom



Weiters Näherungsverfahren, besonders benutzt für Grundzustand

$$E[|\psi\rangle] = \frac{\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} \geq E_{0, \text{exakt}}$$

für Grundzustand hat $E[|\psi\rangle]$ ein Minimum

