

Ferienkurs Quantenmechanik

Sommersemester 2013

Daniel Rosenblüh und Florian Häse

Fakultät für Physik

Technische Universität München

12. September 2013

Elektromagnetische Felder und Störungstheorie

Im Folgenden wollen wir genauer untersuchen, wie sich elektromagnetische Felder auf geladene Teilchen auswirken. Darüber hinaus wollen wir einige Techniken kennenlernen, durch die kleine Störungsterme im Hamiltonoperator elegant behandelt werden können

1 Wechselwirkung geladener Teilchen mit elektromagnetischen Feldern

Im Folgenden wollen wir ein Teilchen der Masse m und der Ladung q in einem äußeren elektromagnetischen Feld betrachten¹. Wie bereits aus der Elektrodynamik bekannt ist, können elektromagnetische \vec{E} - und \vec{B} -Felder durch zeitliche und räumliche Ableitungen eines skalaren Potentials Φ und eines Vektorpotentials \vec{A} dargestellt werden. Es gilt dabei

$$\vec{E} = -\frac{\partial}{\partial t}\vec{A} - \vec{\nabla}\Phi \quad \text{und} \quad \vec{B} = \vec{\nabla} \times \vec{A}$$

Zu beachten ist an dieser Stelle, dass die Felder bzw. Potentiale selbstverständlich orts- und zeitabhängig sein können. Eine solche Darstellung von \vec{E} - und \vec{B} -Feldern ist legitim, da die Maxwell Gleichungen nach wie vor erfüllt sind. Ausgehend von den homogenen Maxwellgleichungen

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{B} = 0 \quad \text{und} \quad \vec{\nabla} \times \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t}$$

sieht man anhand der ersten Gleichung zunächst, dass man das Magnetfeld durch die Rotation eines anderen Vektorfeldes ausdrücken kann. Davon ausgehend kann man anhand der zweiten Gleichung sehen, dass das elektrische Feld durch den Gradient eines skalaren Potentials dargestellt werden kann, wobei noch die negative zeitliche Ableitung des Vektorfeldes abgezogen werden muss, um die Gleichung zu erfüllen. Daher ist

¹Zu beachten ist an dieser Stelle, dass ein Elektron selbstverständlich die Ladung $-e$ trägt, was in allen Gleichungen unbedingt berücksichtigt werden muss!

diese Darstellungen elektromagnetischer Felder legitim.

Ausgehend davon kann man die klassische Hamiltonfunktion für ein geladenes Teilchen in einem elektromagnetischen Feld suchen. Bekannt ist, dass die Hamiltonschen Bewegungsgleichung, die aus der Hamiltonfunktion abgeleitet werden können, die Lorentzkraft

$$m \frac{d^2}{dt^2} \vec{r} = q \left(\vec{E} + \vec{v} \times \vec{B} \right)$$

reproduzieren muss. Für die Hamiltonfunktion kann man demnach einen Ansatz wählen und diesen verifizieren, indem man die korrekte Bewegungsgleichung ableitet. Eine Möglichkeit die Hamiltonfunktion darzustellen ist

$$H(\vec{r}, \vec{p}) = \frac{1}{2m} \left[\vec{p} - q\vec{A}(\vec{r}, t) \right]^2 + q\Phi(\vec{r}, t)$$

Aus dieser Darstellung kann nun die korrekte Bewegungsgleichung berechnet werden. Dazu nutzt man partielle Ableitungen der Hamiltonfunktion. Aus der theoretischen Mechanik ist bekannt, dass

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \vec{r} &= \frac{\partial}{\partial \vec{p}} H = \frac{1}{m} (\vec{p} - q\vec{A}) \\ \frac{\partial}{\partial t} \vec{p} &= -\vec{\nabla} H = -q\vec{\nabla} \Phi + \frac{q}{m} \vec{\nabla}(\vec{v} \cdot \vec{A}) \end{aligned}$$

Zu beachten ist, dass die räumliche Ableitung der zweiten Gleichung lediglich auf \vec{A} wirkt und nicht auch auf \vec{v} . Mit Hilfe dieser beiden Gleichungen kann nun die Bewegungsgleichung aufgestellt werden. Dazu betrachten wir

$$m \frac{d^2 \vec{r}}{dt^2} = m \frac{d\vec{v}}{dt}$$

Da die Geschwindigkeit die erste zeitliche Ableitung des Ortes ist, können wir an dieser Stelle die erste Gleichung verwenden. Wichtig hierbei ist jedoch, dass die Geschwindigkeit die erste totale Ableitung des Ortes nach der Zeit ist. Insofern müssen auch implizite Abhängigkeiten berücksichtigt werden, wodurch das Ergebnis das folgende ist

$$\dots = \frac{d\vec{p}}{dt} - q \left[\frac{\partial \vec{A}}{\partial t} + (\vec{v} \cdot \vec{\nabla}) \vec{A} \right]$$

Der Ausdruck in der eckigen Klammer ist dabei die totale zeitliche Ableitung des Vektorpotentials. In dieser Gleichung kann man weiterhin die totale zeitliche Ableitung des Impulses durch die zweite Gleichung ausdrücken was auf Folgendes führt

$$\dots = q \left\{ -\frac{\partial \vec{A}}{\partial t} - \vec{\nabla} \Phi + \vec{\nabla}(\vec{v} \cdot \vec{A}) - (\vec{v} \cdot \vec{\nabla}) \vec{A} \right\}$$

Nun nutzt man noch eine Vektoridentität, nämlich

$$\vec{v} \times \vec{B} = \vec{v} \times (\vec{\nabla} \times \vec{A}) = \vec{\nabla}(\vec{v} \cdot \vec{A}) - (\vec{v} \cdot \vec{\nabla})\vec{A}$$

und findet dann die gewünschte Lorentzkraft unter Verwendung der Definitionsgleichungen für das skalare Potential und das Vektorpotential

$$m \frac{d^2 \vec{r}}{dt^2} = q(\vec{E} + \vec{v} \times \vec{B})$$

Somit konnte nachgewiesen werden, dass diese Wahl der Hamiltonfunktion sinnvoll ist. Um nun den quantenmechanischen Hamiltonoperator zu formulieren, ersetzt man den Impuls durch den Impulsoperator. Damit kann man die Schrödingergleichung für ein geladenes Teilchen in einem elektromagnetischen Feld formulieren.

Satz 1 Die Schrödingergleichung für geladene Teilchen in elektromagnetischen Feldern

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\vec{r}, t) = \left\{ \frac{1}{2m} \left[i\hbar \vec{\nabla} - q\vec{A}(\vec{r}, t) \right]^2 + q\Phi(\vec{r}, t) \right\} \Psi(\vec{r}, t)$$

Zu beachten ist bei dieser Formulierung der Gleichung, dass anstelle der elektromagnetischen Felder lediglich deren Potential eingehen. Wie bereits in der Elektrodynamik gesehen, besitzen die Felder dabei eine gewisse Eichfreiheit. Definiert man ein Eichfeld $\Lambda(\vec{r}, t)$, dann kann man folgende Transformation einführen

$$\begin{aligned} \vec{A} &\rightarrow \vec{A}' = \vec{A} - \vec{\nabla}\Lambda \\ \Phi &\rightarrow \Phi' = \Phi + \frac{\partial \Lambda}{\partial t} \end{aligned}$$

Bei dieser Eichtransformation bleiben die \vec{E} - und \vec{B} -Felder erhalten. Allerdings scheint diese Transformation Auswirkungen auf die Schrödingergleichung zu haben. Dies soll im Folgenden genauer untersucht werden. Wir betrachten dazu die Schrödingergleichung in der Formulierung mit den untransformierten Potentialen Φ und \vec{A} und substituieren mit Hilfe der transformierten Felder

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\vec{r}, t) &= \left\{ \frac{1}{2m} \left[i\hbar \vec{\nabla} - q\vec{A}(\vec{r}, t) \right]^2 + q\Phi(\vec{r}, t) \right\} \Psi(\vec{r}, t) \\ i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\vec{r}, t) &= \left\{ \frac{1}{2m} \left[i\hbar \vec{\nabla} - q\vec{A}'(\vec{r}, t) - q\vec{\nabla}\Lambda \right]^2 + q\Phi'(\vec{r}, t) - q\frac{\partial \Lambda}{\partial t} \right\} \Psi(\vec{r}, t) \end{aligned}$$

Man kann nun die neu erhaltene Schrödingergleichung durch eine entsprechende Transformation der Wellenfunktion in die ursprüngliche Gestalt zurückversetzen. Dazu transformiert man

$$\Psi' = e^{-iq\Lambda/\hbar}$$

wobei die Wahrscheinlichkeitsdichte offenbar nicht beeinflusst wird. Wir sehen dabei

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{\partial}{\partial t} (e^{iq\Lambda/\hbar} \Psi') &= e^{iq\Lambda/\hbar} i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi' - q \frac{\partial \Lambda}{\partial t} \Psi' \\ -i\hbar \vec{\nabla} (e^{iq\Lambda/\hbar} \Psi') &= e^{iq\Lambda/\hbar} (-i\hbar \vec{\nabla} \Psi') + q (\vec{\nabla} \Lambda) \Psi' \end{aligned}$$

Nach Kürzen des Phasenfaktor erhält man die bekannte Darstellung der Schrödinger-gleichung. Will man also eine Eichtransformation durchführen, so muss nun in der Quantenmechanik auch die Wellenfunktion transformiert werden.

Satz 2 Eine vollständige Eichtransformation beinhaltet

$$\vec{A} \rightarrow \vec{A} - \vec{\nabla} \Lambda \quad \Phi \rightarrow \Phi + \frac{\partial}{\partial t} \Lambda \quad \Psi \rightarrow e^{-iq\frac{\Lambda}{\hbar}} \Psi$$

Wir haben damit eine lokale Phasentransformation gefunden, unter der die elektroma-gnetische Wechselwirkung invariant ist. Die zugehörige Eichgruppe ist die $U(1)$. Dieses Prinzip der lokalen Eichinvarianz unterliegt allen fundamentalen Wechselwirkungen.

1.1 Bewegung im konstanten Magnetfeld

Ein zeitlich konstantes Magnetfeld kann durch folgende Wahl der Potentiale Φ und \vec{A} beschrieben werden

$$\Phi = 0 \quad \text{und} \quad \vec{A} = -\frac{1}{2}(\vec{r} \times \vec{B})$$

wobei \vec{B} konstant sein soll. Aufgrund der Eichfreiheit wären auch andere Potentiale denkbar, diese werden sich jedoch als zweckmäßig herausstellen. Um zu verifizieren, dass das gewünschte Magnetfeld reproduziert werden, kann man die Rotation des Vek-torpotentials bilden.

$$\begin{aligned} \vec{\nabla} \times \vec{A} &= -\frac{1}{2} \vec{\nabla} \times (\vec{r} \times \vec{B}) \\ &= -\frac{1}{2} \left[\underbrace{\vec{r}(\vec{\nabla} \cdot \vec{B})}_{=0} - \underbrace{\vec{B}(\vec{\nabla} \cdot \vec{r})}_{=3} + \underbrace{(\vec{B} \cdot \vec{\nabla})\vec{r}}_{\vec{B}} - \underbrace{(\vec{r} \cdot \vec{\nabla})\vec{B}}_{=0} \right] \\ &= -\frac{1}{2}[-3 + 1]\vec{B} = \vec{B} \end{aligned}$$

Die Wahl der Potentiale ist also korrekt. Betrachten wir nun schwache Magnetfelder, kann der \vec{A}^2 Term in der Schrödinger-gleichung vernachlässigt werden. Man erhält da-mit

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \vec{\nabla}^2 + \frac{iq\hbar}{mc} \vec{A} \cdot \vec{\nabla} \right] \Psi(\vec{r}) = E\Psi(\vec{r})$$

Wir hatten gefordert, dass das Magnetfeld konstant ist. Insbesondere ist es also auch räumlich konstant, so dass folgende Umformung gestattet ist

$$E\Psi(\vec{r}) = \left[-\frac{\hbar^2}{2m}\vec{\nabla}^2 - \frac{iq\hbar}{2mc}(\vec{r} \times \vec{B}) \cdot \vec{\nabla} \right] \Psi(\vec{r})$$

$$E\Psi(\vec{r}) = \left[-\frac{\hbar^2}{2m}\vec{\nabla}^2 - \frac{iq\hbar}{2mc}(\vec{r} \times \vec{\nabla}) \cdot \vec{B} \right] \Psi(\vec{r})$$

Nun sehen wir aber, dass wir den Operator $\vec{r} \times \vec{\nabla}$ allerdings durch einen bereits bekannten Operator ausdrücken können. Der Drehimpulsoperator $\vec{L} = -i\hbar \vec{r} \times \vec{\nabla}$ enthält nämlich genau einen solchen Term. Dementsprechend ist

$$E\Psi(\vec{r}) = \left[-\frac{\hbar^2}{2m}\vec{\nabla}^2 - \frac{q}{2mc}\vec{L} \cdot \vec{B} \right] \Psi(\vec{r})$$

An dieser Stelle können wir noch den Operator des magnetischen Moments $\vec{\mu}$ einführen, indem wir definieren

$$\mu = -\frac{q}{2mc}\vec{L} \quad \Rightarrow \quad E\Psi(\vec{r}) = \left[-\frac{\hbar^2}{2m}\vec{\nabla}^2 + \vec{\mu} \cdot \vec{B} \right] \Psi(\vec{r})$$

womit sich die Schrödingergleichung weiter vereinfacht.

1.2 Zeemann-Effekt

Wir wollen nun die angestellten Betrachtungen verwenden und dazu geladenes Teilchen in einem Coulomb-Potential $V(\vec{r}) = -e/r^2$ betrachten, auf das ebenfalls ein schwaches konstantes Magnetfeld \vec{B} wirkt. Das Koordinatensystem wollen wir dabei so wählen, dass das Magnetfeld in z -Richtung zeigt. Demnach ist

$$\vec{B} = (0, 0, B) = B \cdot \vec{e}_z$$

Dem Elektron kann ein magnetisches Moment zugeordnet werden, wie wir es bereits im vorangegangenen Beispiel gesehen haben. Da die Ladung des Elektrons gerade $q = -e$ ist, ist das magnetische Moment

$$\vec{\mu} = \frac{e\vec{L}}{2mc}$$

Aufgrund der Existenz dieses magnetischen Moments muss dem Hamiltonoperator im Gegensatz zum gewöhnlichen Wasserstoffhamiltonoperator H_0 noch ein Term hinzugefügt werden, der den Einfluss des Magnetfeldes auf das magnetische Moment berücksichtigt.

$$H = H_0 + \vec{\mu} \cdot \vec{B}$$

Ähnlich dem Wasserstoffatom kann man ansetzen, dass Lösungen Ψ der Schrödingergleichung für diesen Hamiltonoperator separierbar sind in einen Radialteil und einen Winkelteil. Vollkommen analog setzen wir also an, dass Lösungen eine Gestalt Ψ_{nlm_l} haben, wobei n , l und m_l entsprechende Quantenzahlen sind, die den Radialteil und den Winkelteil beschreiben. Wichtig an dieser Stelle ist, dass der Wasserstoffhamiltonoperator H_0 und die z -Komponente des Drehimpulses L_z kommutieren, so dass die Existenz gemeinsamer Basisfunktionen $|n, l, m_l\rangle$ sichergestellt ist. Da das Koordinatensystem so gewählt worden ist, dass das Magnetfeld in z -Richtung zeigt, lautet die Schrödingergleichung nun

$$H\Psi_{nlm_l} = H_0\Psi_{nlm_l} + \frac{eB}{2mc}L_z\Psi_{nlm_l} = E\Psi_{nlm_l}$$

Zur Lösung dieser Gleichung können wir bereits erworbenes Wissen über die Wirkung der z -Komponente des Drehimpulses nutzen. Es ist bereits bekannt, dass

$$L_z|n, l, m_l\rangle = \hbar m_l|n, l, m_l\rangle$$

Betrachtet man nun das Wasserstoffatom in einem konstanten Magnetfeld $\vec{B} = (0, 0, B)$ dann lautet die Schrödingergleichung für dieses Problem

$$H|n, l, m_l\rangle = \left(E_n^0 + \frac{eB\hbar m_l}{2mc} \right) |n, l, m_l\rangle$$

wobei $E_{nlm_l} = E_n^0 + \hbar\omega_L m_l$ mit der eingeführten Larmorfrequenz $\omega_L = eB/2mc$ und den Energieeigenwerten E_n^0 des Wasserstoffatoms ist. Die dadurch resultierende Aufspaltung der Wasserstoffatomniveaus wird als Zeemaneffekt bezeichnet.

1.3 Aharonov-Bohm Effekt

Wir wollen im Folgenden die Wellenfunktion eines Elektrons in einem magnetfeldfreien Gebiet betrachten. Im Außenraum gilt dabei $\vec{B} = \vec{\nabla} \times \vec{A} = 0$. Dort ist \vec{A} als Gradient eines Skalarfeldes $\Lambda(\vec{r})$ darstellbar. Demzufolge gilt

$$\vec{A} = \vec{\nabla}\Lambda \quad \text{und} \quad \Lambda(\vec{r}) = \int_{\vec{r}_0}^{\vec{r}} d\vec{s} \cdot \vec{A}(\vec{s})$$

Um die Wellenfunktion des Elektrons zu bestimmen, kann man selbstverständlich die Schrödingergleichung, formuliert für dieses Problem, anwenden. Demnach wäre

$$\frac{1}{2m} \left(-i\hbar\vec{\nabla} + e\vec{A} \right)^2 \Psi = i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\Psi$$

Diese Formulierung des Problems ermag sich aber als etwas umständlich erweisen. Geschickter ist es, eine Eichtransformation durchzuführen, durch die das Vektorpotential eliminiert wird, da dann das Vektorpotential aus der Gleichung fällt. Eine solche

Eichtransformation hat die Gestalt $\vec{A}' = \vec{A} - \vec{\nabla}\Lambda = 0$ und führt auf die Schrödingergleichung

$$\frac{1}{2m} \left(-i\hbar\vec{\nabla} \right)^2 \Psi' = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi'$$

Hierbei wurde die transformierte Wellenfunktion Ψ' eingeführt. Wir haben aber bereits gesehen, wie man die transformierte Wellenfunktion Ψ' aus der untransformierten Wellenfunktion Ψ berechnen kann. Es ist

$$\begin{aligned} \Psi'(\vec{r}, t) &= e^{ie\Lambda(\vec{r})/\hbar} \Psi(\vec{r}, t) \quad \text{oder} \\ \Psi(\vec{r}, t) &= \exp \left\{ -\frac{ie}{\hbar} \int_{\vec{r}_0}^{\vec{r}} d\vec{s} \cdot \vec{A}(\vec{s}) \right\} \Psi'(\vec{r}, t) \end{aligned}$$

Nun gestalten wir unseren experimentellen Aufbau in einer Weise, dass wir Elektronen auf zwei verschiedenen Seiten an einem Zylinder vorbeilaufen lassen, in dem ein Magnetfeld B herrscht. Der Zylinder sei dabei von einer Wand umgeben, die von den Elektronen nicht durchdrungen werden kann. Der Außenbereich sei nach wie vor magnetfeldfrei, so dass alle Betrachtungen Gültigkeit behalten. Prinzipiell kann ein Elektron nun zwei Wege nehmen, um am Zylinder vorbeizukommen. Demnach gibt es zwei Wellenfunktionen Ψ_1 und Ψ_2 mit

$$\begin{aligned} \Psi_1(\vec{r}, t) &= \exp \left\{ -\frac{ie}{\hbar} \int_{\text{Weg1}} d\vec{s} \cdot \vec{A}(\vec{s}) \right\} \Psi'_1(\vec{r}) \\ \Psi_2(\vec{r}, t) &= \exp \left\{ -\frac{ie}{\hbar} \int_{\text{Weg2}} d\vec{s} \cdot \vec{A}(\vec{s}) \right\} \Psi'_2(\vec{r}) \end{aligned}$$

Da das Elektron a priori beide Wege nehmen kann, ist die Gesamtwellenfunktion die Superposition beider Wellenfunktionen

$$\Psi(\vec{r}) = \Psi_1(\vec{r}) + \Psi_2(\vec{r})$$

Dabei ergibt sich eine relative Phase. Zu beachten ist, dass die beiden Wege 1 und 2 zusammen einen geschlossenen Weg bilden, da Anfangs- und Endpunkte jeweils identisch sind. Damit ist die Differenz der Integrale

$$\int_{\text{Weg1}} d\vec{s} \cdot \vec{A}(\vec{s}) - \int_{\text{Weg2}} d\vec{s} \cdot \vec{A}(\vec{s}) = \oint d\vec{s} \cdot \vec{A} = \iint d\vec{F} \cdot \vec{B} = \Phi_B$$

Hierbei wurde für die Umformungen der Integralsatz von Stokes verwendet sowie der magnetische Fluss Φ_B als neue Größe eingeführt. Der magnetische Fluss bewirkt dabei eine Phasenverschiebung zwischen den beiden Teilwellenfunktionen Ψ'_1 und Ψ'_2

$$\Psi_1(\vec{r}) + \Psi_2(\vec{r}) = \{ \Psi'_1(\vec{r}) e^{-ie\Phi_B/\hbar} + \Psi'_2(\vec{r}) \} e^{i\alpha_2(\vec{r})}$$

Die Phasendifferenz zwischen Ψ'_1 und Ψ'_2 wird also durch den eingeschlossenen magnetischen Fluss Φ_B beeinflusst. In der Quantenmechanik erzeugt daher das Vektorpotential \vec{A} messbare Effekte sogar in Raumbereichen, in denen das Magnetfeld verschwindet.

2 Störungsrechnung

Unglücklicherweise kann die Schrödingergleichung nur für sehr wenige Potentiale $V(\vec{r})$ exakt gelöst werden. Allerdings sind numerische Methoden mittlerweile sehr leistungsfähig, so dass man versuchen kann, numerische Näherungen zur Lösung der Schrödingergleichung zu finden.

Die quantenmechanische Störungstheorie gibt dabei Einsicht in die Verschiebung der Energieeigenwerte und Eigenfunktionen, die von einer Veränderung des Potentials hervorgerufen werden. Zu deren Beschreibung betrachten wir den folgenden (zeitunabhängigen) hermiteschen Hamiltonoperator

$$H = H_0 + \lambda H_1$$

Dabei sei H_1 eine kleine Störung und λ ein Kontrollparameter, den wir am Ende der Betrachtungen auf 1 setzen werden. Wir setzen ferner die Energieeigenzustände $E_n^{(0)}$ und Eigenzustände $\Psi_n^{(0)}$ des Operators H_0 als bekannt voraus

$$H_0 \Psi_n^{(0)} = E_n^{(0)} \Psi_n^{(0)}$$

wobei $\Psi_n^{(0)}$ einen vollständigen Satz orthonormierter Funktionen bilden sollen, sie also die Relation $\langle \Psi_m^{(0)} | \Psi_n^{(0)} \rangle = \delta_{mn}$ erfüllen.

2.1 Störungstheorie für nicht-entartete Zustände

Unter der Annahme, dass die Eigenwerte $E_n^{(0)}$ nicht entartet sind, wollen wir Eigenwerte E_n und Eigenzustände Ψ_n zum Hamiltonoperator H finden. Dazu entwickeln wir in Potenzreihen im eingeführten Parameter λ in folgender Weise

$$\begin{aligned} E_n &= E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \dots \\ \Psi_n &= \Psi_n^{(0)} + \lambda \Psi_n^{(1)} + \lambda^2 \Psi_n^{(2)} + \dots \end{aligned}$$

Die Konvergenz des Verfahrens bei $\lambda = 1$ bleibt dabei offen und soll an dieser Stelle nicht diskutiert werden. Für die korrigierten Eigenzustände $\Psi_n^{(j)}$ mit $j \geq 1$ wollen

wir fordern, dass sie keine Anteile proportional zu den ungestörten Eigenfunktionen enthalten. Demnach fordern wir die Erfüllung der Relation $\langle \Psi_n^{(0)} | \Psi_n^{(j)} \rangle = 0$ für alle $j \geq 1$. Um die Störung nun zu behandeln, setzen wir den Potenzreihenansatz bis zur zweiten Ordnung in λ in die Schrödingergleichung ein und vergleichen dabei Terme nach Potenzen von λ in aufsteigender Ordnung.

$$\lambda^1 : \quad H_1 \Psi_n^{(0)} + H_0 \Psi_n^{(1)} = E_n^{(0)} \Psi_n^{(1)} + E_n^{(1)} \Psi_n^{(0)} \quad (1)$$

$$\lambda^2 : \quad H_0 \Psi_n^{(2)} + H_1 \Psi_n^{(1)} = E_n^{(0)} \Psi_n^{(2)} + E_n^{(2)} \Psi_n^{(0)} \quad (2)$$

Bilden wir nun das Skalarprodukt der ersten Gleichung in linearer Ordnung von λ mit $\Psi_n^{(0)}$, dann führt das auf

$$\langle \Psi_n^{(0)} | H_1 | \Psi_n^{(0)} \rangle + \underbrace{\langle \Psi_n^{(0)} | H_1 | \Psi_n^{(1)} \rangle}_{E_n^{(0)} \langle \Psi_n^{(0)} | \Psi_n^{(1)} \rangle} = E_n^{(0)} \underbrace{\langle \Psi_n^{(0)} | \Psi_n^{(1)} \rangle}_{=0} + E_n^{(1)} \underbrace{\langle \Psi_n^{(0)} | \Psi_n^{(0)} \rangle}_{=1}$$

Durch die Forderung der Orthogonalität zwischen korrigierenden Zuständen und ungestörten Zuständen erhalten wir also ein vereinfachtes Ergebnis und können die Energiekorrektur $E_n^{(1)}$ explizit angeben

Satz 3 Die Energieverschiebung in erster Ordnung lautet

$$E_n^{(1)} = \langle \Psi_n^{(0)} | H_1 | \Psi_n^{(0)} \rangle \quad (3)$$

Wir sehen also, dass die Energieverschiebung erster Ordnung identisch dem Diagonalelement des Störoperators in den ungestörten Zuständen ist. Um die Verschiebung der Eigenfunktionen in erster Ordnung zu ermitteln, können wir ausnutzen, dass die Zustände $\Psi_n^{(0)}$ einen vollständigen, orthonormierten Satz an Funktionen bilden. Denn deshalb können wir die Verschiebungen nach den Eigenzuständen entwickeln

$$\Psi_n^{(1)} = \sum_{m \neq n} c_m \Psi_m^{(0)}$$

Setzt man diese Entwicklung in die erste Gleichung (1) ein, dann erhält man

$$H_1 \Psi_n^{(0)} + \sum_{m \neq n} c_m E_m^{(0)} \Psi_m^{(0)} = E_n^{(0)} \sum_{m \neq n} c_m \Psi_m^{(0)} + E_n^{(1)} \Psi_n^{(0)}$$

Auch hier können wir einen ähnlichen Trick anwenden und diese Gleichung ins Skalarprodukt mit $\Psi_k^{(0)}$ setzen, wobei wir fordern, dass $k \neq n$ ist.

$$\begin{aligned} \langle \Psi_k^{(0)} | H_1 | \Psi_n^{(0)} \rangle &= \sum_{m \neq n} c_m (E_n^{(0)} - E_m^{(0)}) \delta_{km} + 0 \\ &= c_k (E_n^{(0)} - E_m^{(0)}) \end{aligned}$$

Über die Entwicklung der Verschiebung der Eigenfunktion in erster Ordnung in ungestörte Eigenfunktionen und Kenntnis über die Entwicklungskoeffizienten können wir also auch die zu erster Ordnung verschobenen Eigenzustände berechnen.

Satz 4

$$\Psi_n^{(1)} = \sum_{m \neq n} \frac{\langle \Psi_m^{(0)} | H_1 | \Psi_n^{(0)} \rangle}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \Psi_m^{(0)}$$

Zur Berechnung der Energiekorrekturen in zweiter Ordnung kann man nun die in λ quadratische Gleichung der Entwicklung betrachten. Multipliziert man diese mit $\Phi_n^{(0)}$, dann ergibt sich

$$\langle \Psi_n^{(0)} | H_0 | \Psi_n^{(2)} \rangle + \langle \Psi_n^{(0)} | H_0 | \Psi_n^{(1)} \rangle = E_n^{(0)} \langle \Psi_n^{(0)} | \Psi_n^{(2)} \rangle + E_n^{(2)} \langle \Psi_n^{(0)} | H_0 | \Psi_n^{(0)} \rangle$$

Hier können wir erneut die Orthogonalität der Eigenzustände ausnutzen. Darüber hinaus können wir der Verschiebung der Eigenzustände in erster Ordnung durch die gerade abgeleitete Formel ausdrücken, womit wir einen Ausdruck für die Energiekorrektur in zweiter Ordnung erhalten.

Satz 5 Die Energieverschiebung in zweiter Ordnung lautet

$$E_n^{(2)} = \sum_{m \neq n} \frac{|\langle \Psi_m^{(0)} | H_1 | \Psi_n^{(0)} \rangle|^2}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}}$$

Die Energiekorrektur in zweiter Ordnung wird also aus dem Betragsquadrat aller Übergangsmatrixelemente gewichtet mit reziproker Energiedifferenz berechnet. Insbesondere kann man zeigen, dass die Energieverschiebung in zweiter Ordnung immer negativ ist.

Das hier angewendete Verfahren zur Berechnung der Energiekorrekturen kann fortgesetzt werden, so dass sich allgemein ergibt

Satz 6 Die Energiekorrektur zur p -ten Ordnung ist

$$E_n^{(p)} = \langle \Psi_n^{(0)} | H_1 | \Psi_n^{(p-1)} \rangle$$

An dieser Stelle sei erwähnt, dass die Störungsfreihe keinesfalls konvergent sein muss, sondern oftmals sogar eine asymptotische Reihe ist, deren erste Terme jedoch trotzdem brauchbare Ergebnisse liefern. Behandlungen von Korrekturen höherer Ordnung bringt dann kaum noch Verbesserungen. Darüber hinaus können Bindungszustände eines Störterms nicht durch ungebundene Zustände erhalten werden.

2.2 Störungstheorie für entartete Zustände

Bisher wurde angenommen, dass die ungestörten Energien $E_n^{(0)}$ nicht entartet sind, dass also $E_n^{(0)} \neq E_m^{(0)}$ für $n \neq m$. Im entarteten Fall hat die ungestörte Eigenwertgleichung

$$H_0 \Psi_{nj}^{(0)} = E_n^{(0)} \Psi_{nj}^{(0)} \quad j = 1, \dots, N$$

allerdings mehrere linear unabhängige Lösungen. Der Eigenraum zu $E_n^{(0)}$ ist dabei N -dimensional. In der Störungstheorie des nicht-entarteten Falls hatten wir gesehen, die Entwicklung in Termen der Art

$$\lambda \langle \Psi_m^{(0)} | H_1 | \Psi_n^{(0)} \rangle (E_n^{(0)} - E_m^{(0)})^{-1}$$

stattfindet, was im entarteten Fall allerdings zu Divergenzen führt. Aus diesem Grund muss anstatt der $\Psi_{nj}^{(0)}$ ein geeignetes Basissystem verwendet werden, in dem

$$\langle \Psi_{n\alpha}^{(0)} | H_1 | \Psi_{n\beta}^{(0)} \rangle \propto \delta_{\alpha\beta}$$

Wir wollen also, dass die Divergenzen verschwinden, falls $\alpha = \beta$ um so die bereits bekannte Störungstheorie trotzdem anwenden zu können. Daher soll eine geeignete Basistransformation durchgeführt werden. Dies erfolgt durch Diagonalisierung des Unterraumes der Eigenzustände $\Psi_{nj}^{(0)}$. Dazu betrachten wir die Matrixelemente des Störoperators H_1 bezüglich der Basiszustände $\Psi_{nj}^{(0)}$

$$\langle \Psi_{nj}^{(0)} | H_1 | \Psi_{nj}^{(0)} \rangle = H_{1ij}$$

Diese bilden allerdings eine hermitesche Matrix, da offenbar $H_{1ij} = H_{1ji}^*$ gilt. Diese hermitesche Matrix wiederum kann diagonalisiert werden. Das charakteristische Polynom lautet dann

$$\det (H_{1ij} - \delta_{ij} E_n^{(1)}) = 0$$

wobei die Energiekorrekturen zur ersten Ordnung die Eigenwerte der Matrix darstellen. Diese Polynomgleichung hat offenbar N reelle Lösungen für $E_{n\alpha}^{(0)}$

2.3 Der Stark-Effekt

Wir betrachten exemplarisch das Wasserstoffatom in einem äußeren homogenen elektrischen Feld $\vec{\mathcal{E}}$. Der zu berücksichtigende Störoperator H_1 hat dann die Form

$$H_1 = -e\Phi = e\vec{r} \cdot \vec{\mathcal{E}} = ez\mathcal{E}$$

wobei wir ohne Beschränkung der Allgemeinheit annehmen, dass das elektrische Feld in z -Richtung zeigt. Zunächst wollen wir den Grundzustand $|100\rangle$ betrachten und die Energiekorrektur ausrechnen. Die Energiekorrektur zum Grundzustand ist

$$\Delta E_1 = \langle 100|H_1|100\rangle = e\mathcal{E} \frac{2\pi}{4\pi} \int_0^\infty dr r^2 (R_{10}(r))^2 \cdot \underbrace{\int_0^\pi d\theta \sin\theta \cos\theta}_{=0}$$

Wir sehen also, dass in erster Ordnung keine Energiekorrektur für den Grundzustand vorhanden ist. Deshalb wollen wir nun den ersten angeregten Zustand betrachten.

Der erste angeregte Zustand ist vierfach entartet, wobei $|2, 0, 0\rangle$ den $2s$ Zustand beschreibt und $|2, 1, 0\rangle$, $|2, 1, 1\rangle$ und $|2, 1, -1\rangle$ die $2p$ Zustände beschreiben. Zunächst gilt es, die zu diagonalisierende Matrix H_{1ij} zu bestimmen. Dazu berechnet man die Matrixelemente des Störoperators einzeln. Zunächst kann man die Winkelanteile betrachten und stellt fest

$$\langle 2l'm'|z|2lm\rangle \propto \int d\Omega \cos\theta Y_{l'm'}^*(\theta, \phi) Y_{lm}(\theta, \phi)$$

Hier kann man leicht einsehen, dass die Winkelintegrale nicht verschwinden, falls $l - l' = \pm 1$ und $m = m'$. Aus diesem Grund verschwinden alle Diagonalelemente bis auf diejenigen der Zustände $|210\rangle$ und $|200\rangle$. Diese sollen im Folgenden berechnet werden. Dabei verwenden wir, dass die Radialfunktionen für diese beiden Zustände $R_{21}(r) = a_B^{-5/2}/2\sqrt{6} r e^{-r/2a_B}$ und $R_{20}(r) = (2a_B)^{3/2}(2 - r/a_B)e^{-r/2a_B}$ sind.

$$\begin{aligned} \langle 210|z|200\rangle &= \int_0^\infty dr r^3 R_{20}(r) R_{21}(r) \frac{2\pi\sqrt{3}}{4} \int_{-1}^1 d\rho \rho^2 \\ &= \frac{a_B}{24} \int_0^\infty ds s^4 (2 - \rho) e^{-\rho} \\ &= \frac{a_B}{24} (48 - 120) = -3a_B \end{aligned}$$

Die zu diagonalisierende Matrix H_{1ij} ist daher

$$H_{1ij} = \begin{pmatrix} 0 & -3e\mathcal{E}a_B & 0 & 0 \\ -3e\mathcal{E}a_B & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

Die Energieeigenwerte als Eigenwerte dieser Matrix sind damit

$$\Delta E_\pm = \mp 3e\mathcal{E}a_B$$

Damit haben wir also die Eigenwerte und Eigenzustände gefunden.

$$\begin{aligned} |2, 1, 1\rangle & \text{ ist Eigenzustand zum Eigenwert } E_2^{(0)} \\ |2, 1, -1\rangle & \text{ ist Eigenzustand zum Eigenwert } E_2^{(0)} \\ \frac{|200\rangle + |210\rangle}{\sqrt{2}} & \text{ ist Eigenzustand zum Eigenwert } E_2^{(0)} - 3e\mathcal{E}a_B \\ \frac{|200\rangle - |210\rangle}{\sqrt{2}} & \text{ ist Eigenzustand zum Eigenwert } E_2^{(0)} + 3e\mathcal{E}a_B \end{aligned}$$