$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_1 \quad , \quad \hat{H}_1 = \underbrace{\lambda}_{\text{Kleiner Störungsparameter}} \underbrace{\hat{V}}_{\text{Störoperator}}$

Ungestörtes Problem

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

$\langle n^{(0)} | m^{(0)}\rangle = \delta_{mn}$

Zeitunabhängiger Fall

$\hat{H}|n\rangle = E_n |n\rangle$

$$E_n = E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + O(\lambda^3)$$

$$|n\rangle = |n^{(0)}\rangle + \lambda |n^{(1)}\rangle + \lambda^2 |n^{(2)}\rangle + O(\lambda^3)$$

nichtentarteter Fall: $\quad E_n^{(1)} = \langle n^{(0)} | \hat{V} | n^{(0)}\rangle \quad$ usw.

entarteter Fall:

$$\hat{H}_0 |n^{(0)}, \alpha\rangle = E_n^{(0)} |n^{(0)}, \alpha\rangle \quad , \quad \alpha = 1, .., s$$

$|n^{(0)}\rangle$ in der Störungsentwicklung:

$$|n^{(0)}\rangle = \sum_{\alpha=1}^{s} c_\alpha \underbrace{|n^{(0)}, \alpha\rangle}_{\text{Zustände im Eigenraum zu } E_n^{(0)}}$$

1. Ordnung (linear in λ)

$$(\hat{H}_0 - E_n^{(0)}) |n^{(1)}\rangle = (E_n^{(1)} - \hat{V}) \sum_{\alpha=1}^{s} c_\alpha |n^{(0)}, \alpha\rangle$$

$$\Rightarrow \ldots\ldots \quad \sum_{\alpha=1}^{s} \left(V_{\beta\alpha} - E_n^{(1)} \delta_{\beta\alpha}\right) c_\alpha = 0$$

$$\Leftrightarrow \left(\underline{\underline{V}} - E_n^{(1)} \underline{\underline{1}}\right) \underline{c} = 0$$

Eigenwertproblem für $\underline{\underline{V}}$!!

$\underline{\underline{V}}$: Störmatrix mit Elementen

$$\underline{\underline{V_{\beta\alpha} = \langle n^{(0)}, \beta | \hat{V} | n^{(0)}, \alpha\rangle}}$$

<u>Vorgehensweise</u>

$$\det\left(\underline{\underline{V}} - E_n^{(1)} \underline{\underline{1}}\right) = 0$$

$\Rightarrow$ s Lösungen $E^{(1)}_{n,\alpha}$: Energiekorrekturen zu $E^{(0)}_{n}$!!

VII.1.3. Stark-Effekt (Wasserstoffatom)

physikalische Situation:

H-Atom in einem äußeren elektrischen Feld $\underline{E}_0$

Annahmen: – $\underline{E}_0$ zeitlich konstant
– $\underline{E}_0$ räumlich konstant

Konstruktion der Störung:

$$\hat{H}_1 = \lambda V$$

Elektrostatik : (klassisch)

$$\underline{E}_0(\underline{r}) = -\nabla \underbrace{\phi(\underline{r})}_{\text{elektrostatisches Potential}}$$

$\underline{E}_0$ homogen $\Rightarrow$ $\phi = -\underline{E}_0 \cdot \underline{r}$ (linear im Ort)

$\Rightarrow$ zugehörige Energie $W = \overset{\text{Ladung}}{q}\,\phi(\underline{r})$

$$\underset{q=-e_0}{=} + e_0\,\underline{E}_0 \cdot \underline{r}$$

Klass. Ausdruck für die Energie des Elektrons ($q = -e_0$) im elektrischen Feld $\underline{E}_0$

Quantisierung:

$$\rightarrow \hat{H}_1 = e_0\,\underline{E}_0 \cdot \hat{\underline{r}}$$

Feldstärke

Nehme o.B.d.A. an, dass $\underline{E}_0 = E_0 \underbrace{\underline{e}_z}_{\text{Einheitsvektor in z-Richtung}}$

$$\Rightarrow \hat{H}_1 = e_0 E_0 \underbrace{\hat{z}}_{\text{z-Komponente des Ortsoperators}}$$

$$=: \lambda \hat{V}$$

mit $\underbrace{\lambda = E_0}_{\text{soll klein sein!}}$

$\underbrace{\hat{V} = e_0 \hat{z}}$ Störoperator

Bemerkung:

allg. definiert man $\hat{V} = q\hat{z}$ „Operator des elektrischen Dipolmoments" $\hat{d} = q\hat{z}$

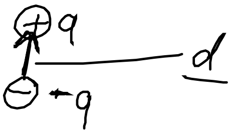
oder „Dipoloperator"

(Ladung mal Ort)

Grund: In der klassische Elektrostatik definiert man das elektrische Dipolmoment wie folgt:

$$\underline{d} = \int d\underline{r}\, \underbrace{\rho(\underline{r})}_{\text{Ladungsdichte}}\, \underline{r}$$

$$= q\,\underline{r} \quad \text{für 2 Punktladungen}$$



Weitere Bemerkung:

$\hat{V} = e_0 \hat{z}$ vertauscht mit $\hat{L}_z$

z-Komponente des Drehimpulsoperators

$$[\hat{V}, \hat{L}_z] = e_0 [\hat{z}, (\hat{x}\hat{p}_y - \hat{y}\hat{p}_x)] = 0$$

Interpretation:
System bleibt invariant gegenüber Drehungen um die z-Achse, aber die volle Rotationssymmetrie ist gebrochen!

aber: $[\hat{V}, \hat{\underline{L}}^2] \neq 0$!!

Betrachte nun die Auswirkung auf das H-Atom

$$\hat{H}_0 |n, l, m\rangle = E_n^{(0)} |n, l, m\rangle$$

mit $E_n^{(0)} = -\frac{R_H}{n^2}$

mit n^2-facher Entartung!!

Fokussiere auf $\underline{n=2}$

$\Rightarrow$ 4-fache Entartung

$$n=2 \Rightarrow l = 0,1 \quad , \quad m = -l, \dots, l$$

$\Rightarrow$ Zu betrachtende Zustände:

$$|\underset{n}{2}, \underset{l}{0}, \underset{m}{0}\rangle \; , \; |2,1,-1\rangle \; , \; |2,1,0\rangle \; , \; |2,1,1\rangle$$

Ortsraumfunktionen:

$$\langle \underline{r} | n,l,m \rangle = R_{nl}(r)\, Y_{lm}(\vartheta,\varphi)$$

mit $R_{20}(r) = \frac{2}{(2a_0)^{3/2}} \left(1 - \frac{r}{2a_0}\right) e^{-r/2a_0}$

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

mit $a_0 = \frac{\hbar^2 4\pi\varepsilon_0}{m e_0^2}$

Bohrscher Radius

$$Y_{00} = \sqrt{\frac{1}{4\pi}}$$

$$Y_{10} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos\vartheta$$

$$Y_{1,\pm1} = \mp\sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin\vartheta\, e^{\pm i\varphi}$$

Betrachte nun die Matrixelemente des Störoperators $\hat{V} = e_0 \hat{z}$

zu berechnen: $\langle 2, l', m' | e_0 \hat{z} | 2, l, m \rangle$

$\Rightarrow$ 4x4 Matrix $\underline{\underline{V}}$

(im Eigenraum zu $n=2$)

<u>Diagonalelemente</u> ($l'=l$, $m'=m$)

$$\underset{\substack{l=0,1 \\ m=0 \text{ bzw } m=0,\pm1}}{\langle 2, l, m | e\hat{z} | 2, l, m \rangle} = \underset{\text{Volumen-Integral}}{\int} d\underline{r}\, \underbrace{\left(R_{2l}(r)\right)^2 \left|Y_{lm}(\vartheta,\varphi)\right|^2}_{\text{gerade in } \underline{r}} \underbrace{ez}_{\text{ungerade in } \underline{r}\,!}$$

$$= 0 \; !$$

Zu den Nebendiagonalelemente :

allgemein: – Zustände mit $l=0$ haben gerade Parität (gerade in $\underline{r}$)

– Zustände mit $l=1$ haben ungerade Parität (ungerade in $\underline{r}$)

– z : ungerade Funktion in r

$\Downarrow$

Orts-Integral kann nur dann ungleich Null sein, wenn

$$\Delta l = l' - l = \pm 1$$

„Auswahlregel"

Außerdem:

Da einer der Zustände $l=0$ haben muß (und damit auch $m=0$)

und da $z = r\cos\vartheta$

$$= r\sqrt{\frac{4\pi}{3}}\, Y_{10}(\vartheta,\varphi)$$

folgt: $m = m' = 0$!!

$$\int_0^{2\pi} d\varphi \int_{-1}^{+1} d(\cos\vartheta)\; Y^*_{lm}(\vartheta,\varphi)\, Y_{l'm'}(\vartheta,\varphi)$$

$$\sim \delta_{ll'}\,\delta_{mm'}$$

⇒ Die einzigen nicht-verschwindenden Matrixelemente sind

$$\langle 2,1,0 | e_0 \hat{z} | 2,0,0 \rangle = v$$

bzw. $\langle 2,0,0 | e_0 \hat{z} | 2,1,0 \rangle = v^*$

explizit:

$$v = \langle 2,1,0 | e_0 \hat{z} | 2,0,0 \rangle$$

$$= e_0 \int d\underline{r}\; R_{21}(r)\, Y_{10}^*(\vartheta,\varphi)\; \underset{r\sqrt{\frac{4\pi}{3}}\, Y_{10}(\vartheta,\varphi)}{z}\; R_{20}(r)\, \overset{\sqrt{\frac{1}{4\pi}}}{Y_{00}}(\vartheta,\varphi)$$

Auswertung in Kugelkoordinaten

$$= e_0 \int_0^\infty dr\, r^2 R_{21}(r) R_{20}(r)\, r\, \underbrace{\int_0^{2\pi} d\varphi \int_{-1}^{1} d(\cos\vartheta) \sqrt{\frac{1}{4\pi}}\; \overset{\sqrt{\frac{4\pi}{3}}}{Y_{10}^*} \cdot Y_{10}}_{\neq 0 \;\; !}$$

$$= \ldots\ldots = -3 e_0 a_0$$

$$= v^*$$

⇒ Die Störmatrix $\underline{\underline{V}}$ zu $n=2$ hat folgende Form:

$$\underline{\underline{V}} = \begin{pmatrix} \overset{l=0,\, m=0}{0} & 0 & v & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ v^* & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

Berechne die Energiekorrektur erster Ordnung:

$$\det\left(\underline{\underline{V}} - E^{(1)}_{n=2}\,\underline{\underline{1}}\right) \overset{!}{=} 0$$

$$\Leftrightarrow \left(E_2^{(1)}\right)^2\left(\left(E_2^{(1)}\right)^2 - v^2\right) = 0$$

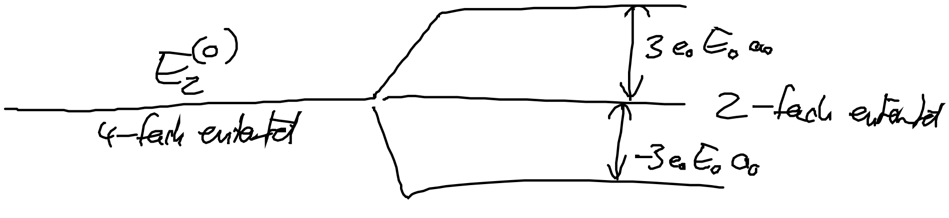
$$\Rightarrow E_2^{(1)} = \begin{cases} 0 & (2\text{-fach entartet}) \\ \pm v = \mp 3\, e_0\, a_0 & \end{cases}$$

Volles Ergebnis für die Energie in erster Ordnung Störungstheorie:

$$E_{n=2} = E^{(0)}_{n=2} + \overset{\lambda}{\overset{\sim}{E_0}}\, E^{(1)}_{n=2}$$

$$= E_2^{(0)} + \begin{cases} 0 & (2\text{-fach entartet}) \\ \mp E_0\, e_0\, 3\, a_0 & \end{cases}$$

graphisch



„linearer Stark-Effekt" (da linear in E_0)

Bemerkung:

Das elektrische Feld hebt die Entartung offensichtlich nur teilweise auf

Grund: System im elektr. Feld ist nicht mehr invariant gegenüber beliebigen Drehungen ($[\hat{V},\hat{L}^2]\neq 0$!),

aber es ist invariant gegenüber Drehungen um die z-Achse ($[\hat{V},\hat{L}_z]=0$)

$\Rightarrow$ Symmetrie nur reduziert !!

VII.2. Zeitabhängige Störungstheorie (Dirac-Störungstheorie)

Problem:

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_1(t) = \hat{H}(t)$$

mit $\hat{H}_1(t) = \lambda \hat{V}(t)$

kleiner Parameter (Feldstärke)

explizit zeitabhängige Störung z.B. zeitlich oszillierendes elektromagnetisches Feld

und $\hat{H}_0$: zeitunabhängiges ungestörtes Problem

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

Annahme: exakt lösbar

Beachte:

$\hat{H}$ explizit zeitabhängig

⟹ Energie ist keine Erhaltungsgröße mehr!!

⟹ Von Interesse sind nicht die Energiekorrekturen, sondern die Zeitentwicklung der Zustände!!

Ausgangspunkt: volle Schrödingergleichung

$$\hat{H}\underbrace{|\psi(t)\rangle}_{\text{Zustände des vollen Systems}} = i\hbar\frac{\partial}{\partial t}|\psi(t)\rangle$$

Entwickle die $|\psi(t)\rangle$ nach den zeitunabhängigen Zuständen des ungestörten Problems

$$|\psi(t)\rangle = \sum_{n^0}|n^{(0)}\rangle\langle n^{(0)}|\psi(t)\rangle$$

Annahme: $\sum_{n^0}|n^{(0)}\rangle\langle n^{(0)}| = \mathbb{1}$

$$= \sum_{n^0} c_n(t)\,|n^{(0)}\rangle$$

mit $c_n(t) = \langle n^{(0)}|\psi(t)\rangle$

Koeffizienten

Anfangsbedingung:

$$|\psi(t=0)\rangle = |k^{(0)}\rangle$$

Element der Menge der Zustände $|n^{(0)}\rangle$

Zur Zeit $t=0$ ist das System in einem der Eigenzustände des ungestörten Problems ($\hat{H}_0$)

$$\Rightarrow \quad \Psi(t=0) = \sum_{n^0} c_n(t=0)\,|n^{(0)}\rangle \overset{!}{=} |k^{(0)}\rangle$$

$$\Rightarrow c_n(t=0) = c_n(0)$$
$$= \delta_{nk}$$

<u>Einsetzen in die volle SG</u>

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t}|\Psi(t)\rangle = \hat{H}\,|\Psi(t)\rangle$$

$$i\hbar \sum_{n^0} \frac{d}{dt} c_n(t)\,|n^{(0)}\rangle$$
$$= \sum_{n^0} c_n(t) \Big(\underbrace{\hat{H}^0 |n^{(0)}\rangle}_{E_n^{(0)}|n^{(0)}\rangle} + \hat{H}^1(t)\,|n^{(0)}\rangle \Big)$$

multipliziere von links mit $\langle m^{(0)}|$ und benutze $\langle m^{(0)}|n^{(0)}\rangle = \delta_{mn}$

$$\Rightarrow \boxed{ i\hbar \frac{d}{dt} c_m(t) = E_m^{(0)}\,c_m(t) + \sum_{n^0} c_n(t)\,\langle m^{(0)}|\hat{H}_1(t)|n^{(0)}\rangle }$$

bisher alles exakt!!