

$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_1$ ,  $\hat{H}_1 = \lambda \hat{V}$  Störpotentiale  
 Zeitunabhängiger Fall  $\hookrightarrow$  Kleiner Störparameter  
 $\hat{H}|n\rangle = E_n|n\rangle$

Ungestörtes Problem  
 $\hat{H}_0|n^{(0)}\rangle = E_n^{(0)}|n^{(0)}\rangle$   
 $\langle n^{(0)}|m^{(0)}\rangle = \delta_{nm}$

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

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

entarteter Fall:

$\hat{H}_0|n^{(0)}, \alpha\rangle = E_n^{(0)}|n^{(0)}, \alpha\rangle$ ,  $\alpha = 1, \dots, S$

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

$|n^{(0)}\rangle = \sum_{\alpha=1}^S c_\alpha |n^{(0)}, \alpha\rangle$

Zustände im Eigenraum zu  $E_n^{(0)}$

1. Ordnung (lehren in  $\lambda$ )

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

$\Rightarrow \dots \sum_{\alpha=1}^S (V_{\beta\alpha} - E_n^{(1)} \delta_{\beta\alpha}) c_\alpha = 0$

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

Eigenwertproblem für  $\underline{V}$  !!

Symmetrische mit Elementen

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

Vorgehensweise:

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

→ 5 Lösung  $E_{n,l}^{(0)}$  : Energiekorrektur zu  $E_n^{(0)}$  !!

## 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:

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

Elektrostatische : (klassisch)

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

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

$$\begin{aligned} \Rightarrow \overset{\text{zugehörig}}{\text{Energie}} \quad W &= \overset{\text{Ladung}}{q} \phi(\underline{r}) \\ &= \overset{q=-e_0}{\rightarrow} + e_0 \underline{E}_0 \cdot \underline{r} \end{aligned}$$

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  $\underline{E}_0 = E_0 \underline{e}_z$  Einheitsvektor in z-Richtung

$$\Rightarrow \hat{H}_1 = e_0 E_0 \hat{z} \quad \text{z-Komponente des Vektoroperators}$$

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

mit  $\lambda = E_0$  soll klein sein!

$$\hat{V} = e_0 \hat{z} \quad \text{Störoperator}$$

Bemerkung:

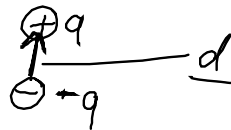
allg. definiert man  $\hat{V} = q \hat{z}$

„Operator des elektrischen  
Dipolmoments  $\hat{d} = q \hat{z}$   
oder „Dipoloperator“  
(Ladung mal Ort)

Grund: In der klassischen Elektrodynamik definiert man das elektrische Dipolmoment wie folgt:

$$\underline{d} = \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) \underline{r} \quad \text{Ladungsdichte}$$

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



Weitere Bemerkung:

$\hat{V} = e_0 \hat{z}$  verstanden mit  $\hat{L}_z$  z-Komponente des Drehimpulsoperators

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

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

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

Betrachte nun die Auswirkung auf das H-Atom

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

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

mit  $n^2$ -facher Entartung !!

Fokussiere auf  $n=2$

$\Rightarrow$  4-fache Entartung

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

$\Rightarrow$  Zu betrachtende Zustände:

$$\begin{matrix} |2, 0, 0\rangle & , & |2, 1, -1\rangle & , & |2, 1, 0\rangle & , & |2, 1, 1\rangle \\ n & l & m & & & & \end{matrix}$$

Ordnungsfunktion:

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

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

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

$$\text{mit } a_0 = \frac{\hbar^2 \epsilon_0}{m e^2}$$

Bohrscher Radius

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

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

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

Betrachte nun die Matrixelement des Streoperators  $\hat{V} = e_0 \hat{z}$

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

$\Rightarrow 4 \times 4$  Matrix  $V$   
(im Eigenraum zu  $n=2$ )

Diagonalelement ( $l'=l, m'=m$ )

$$\langle 2, l, m | e_0 \hat{z} | 2, l, m \rangle = \int_{\text{Volumen}} dr \underbrace{\left( R_{2l}(r) \right)^2}_{\text{gerade in } r} \underbrace{|Y_{lm}(\theta, \varphi)|^2}_{\text{ungerade in } \theta, \varphi} e_0 z$$

$l=0, 1$   
 $m=0$  bzw.  $m=0, \pm 1$

$$= 0!$$

Zu den Nebenbedingungselementen:

allgemein: - Zustände mit  $l=0$  haben gerade Parität  
(gerade in  $r$ )

- Zustände mit  $l=1$  haben ungerade Parität  
(ungerade in  $r$ )

-  $z$ : ungerade Funktion in  $r$



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  $m=0$ )

$$\text{und da } z = r \cos \theta \\ = r \sqrt{\frac{4\pi}{3}} Y_{10}(r, \theta)$$

$$\text{folgt: } m = m' = 0 \quad !!$$

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

$$\sim \int_{l'l'} d_{mm'}$$

⇒ Die einzigen nicht-verschwindenden Matrixelemente sind

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

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

explizit:

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

$$= e_0 \int d\mathbf{r} R_{21}(r) Y_{10}^*(\alpha, \varphi) z R_{20}(r) Y_{00}(\alpha, \varphi)$$

Auswertung in Kugelkoordinaten

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

$$= e_0 \int_0^{\infty} dr r^2 R_{21}(r) R_{20}(r) r \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\pi} d(\cos\vartheta) \sqrt{\frac{1}{4\pi}} Y_{10}^* Y_{00}$$

$$= \dots = -3 e_0 a_0$$

$$= v^*$$

⇒ Die Störmatrix  $\underline{V}$  hat folgende Form:

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

Berechne die Energiekorrektur erster Ordnung:

$$\det(\underline{V} - E_{n=2}^{(1)} \underline{1}) \stackrel{!}{=} 0$$

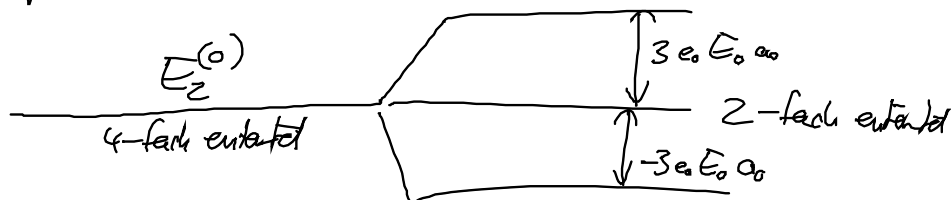
$$\Leftrightarrow (E_2^{(1)})^2 \left( (E_2^{(1)})^2 - V^2 \right) = 0$$

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

Volles Ergebnis für die Energie in erster Ordnung  
Störtheorie:

$$\begin{aligned} E_{n=2} &= E_{n=2}^{(0)} + \overset{\lambda}{\approx} E_0 E_{n=2}^{(1)} \\ &= E_2^{(0)} + \begin{cases} 0 & \text{(2-fach entartet)} \\ \pm E_0 e_0 3 a_0 & \end{cases} \end{aligned}$$

graphisch



„lineare 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 beliebiger Drehung ( $[\hat{V}, \hat{L}^2] \neq 0$  !),

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

$\Rightarrow$  Symmetrie von reduziert !!

## VII.2. Zeitabhängige Störungstheorie (Dirac-Störungstheorie)

Problem:

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

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

Klein-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

Beachtl:

$\hat{H}$  explizit zeitabhängig

⇒ Energie ist keine Erhaltungsgröße mehr!

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

Ausgangspunkt: volle Schrödinger-Gleichung

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

Zustände des  
vollen Systems

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

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

Annahme:  
 $\sum_{n^0} |n^0\rangle \langle n^0| = \hat{1}$

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 ( $\hat{H}_0$ )

$$\Rightarrow \psi(t=0) = \sum_{n^0} C_n(t=0) |n^{(0)}\rangle \stackrel{!}{=} |n^{(0)}\rangle$$

$$\Rightarrow C_n(t=0) = C_n(0) = \delta_{nn}$$

Einsetzen in die volle SG

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

$$i\hbar \sum_{n^0} \frac{d}{dt} C_n(t) |n^{(0)}\rangle = \sum_{n^0} C_n(t) \left( \underbrace{\hat{H}_0 |n^{(0)}\rangle}_{E_n^{(0)} |n^{(0)}\rangle} + \hat{H}_1(t) |n^{(0)}\rangle \right)$$

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

$$\Rightarrow \boxed{ \begin{aligned} i\hbar \frac{d}{dt} C_m(t) &= E_m^{(0)} C_m(t) \\ &+ \sum_{n^0} C_n(t) \langle m^{(0)} | \hat{H}_1(t) | n^{(0)} \rangle \end{aligned} }$$

bisher alles exakt!!