

English Summary:

Time-dependent perturbation theory in the interaction picture

$$\hat{H}'_w(t) = e^{\frac{i}{\hbar}\hat{H}^0 t} \hat{H}'_s e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}^0 t}$$

$$i\hbar \frac{d}{dt} |\psi\rangle_w = \hat{H}'_w(t) |\psi\rangle_w$$

5.2 Induced emission and absorption of light quanta

$$\hat{H}^0 = \frac{\hat{p}^2}{2m} + V(r) \quad \text{atom}$$

$$\hat{H}' = -\frac{e}{2m} \underline{A}_0 \cdot \hat{p} e^{-i\omega t} - \frac{e}{2m} \underline{A}_0 \cdot \hat{p} e^{i\omega t} \quad \text{el. magn. } \underline{A}$$

$$(\underline{A}_0 = -\frac{\underline{E}_0}{\omega})$$

$$W_{nn'} = \frac{2\pi}{\hbar} \frac{1}{4} (\underline{E}_0 \cdot \underline{d}_{nn'})^2 \{ \delta(E_n - E_{n'} - \hbar\omega) + \delta(E_n - E_{n'} + \hbar\omega) \}$$

$$(\text{el. dipole approx. : } \underline{d}_{nn'} = e \langle n | \hat{r} | n' \rangle)$$

5.3 Zeitunabhängige Störungsrechnung ohne Entartung (Schrödinger)

Betrachte zeitunabhängige Schrödingergl.

$$\hat{H} |\psi\rangle = E |\psi\rangle$$

$$\text{mit } \hat{H} = \hat{H}^0 + \hat{H}' \quad , \quad \hat{H}' = \varepsilon \hat{V} \quad \text{Störp. (zeitunabh.)}$$

Ungestörtes Problem:

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

Entw. der Eigenwerte und -zustände von \hat{H} für kleine ε :

$$E_k = E_k^{(0)} + \varepsilon E_k^{(1)} + \varepsilon^2 E_k^{(2)} + \dots$$

$$|\psi_k\rangle = |\psi_k^{(0)}\rangle + \varepsilon |\psi_k^{(1)}\rangle + \varepsilon^2 |\psi_k^{(2)}\rangle + \dots$$

$$\Rightarrow (\hat{H}^0 + \varepsilon \hat{V}) (|\psi_k^{(0)}\rangle + \varepsilon |\psi_k^{(1)}\rangle + \dots)$$

$$= (E_k^{(0)} + \varepsilon E_k^{(1)} + \dots) (|\psi_k^{(0)}\rangle + \varepsilon |\psi_k^{(1)}\rangle + \dots)$$

Koeff.vergleich in Ordnung ϵ^v :

$v=0$: $\hat{H}^0 | \psi_k^{(0)} \rangle = E_k^{(0)} | \psi_k^{(0)} \rangle$ ungestörtes Problem

$v=1$: $(\hat{H}^0 - E_k^{(0)}) | \psi_k^{(1)} \rangle = (E_k^{(1)} - \hat{V}) | \psi_k^{(0)} \rangle$ 1. Näherung

$v=2$: $(\hat{H}^0 - E_k^{(0)}) | \psi_k^{(2)} \rangle = (E_k^{(1)} - \hat{V}) | \psi_k^{(1)} \rangle + E_k^{(2)} | \psi_k^{(0)} \rangle$ 2. Näherung

... Rekursionsformeln!

Aus $v=0$: $| \psi_k^{(0)} \rangle = | k \rangle$

Aus $v=1$ (Störungstheor. 1. Ordnung):

Entw. nach der ungestörten Basis

$$| \psi_k^{(1)} \rangle = \sum_n | n \rangle \langle n | \psi_k^{(1)} \rangle$$

eingesetzt

$$\sum_n \underbrace{(\hat{H}^0 - E_k^{(0)}) | n \rangle}_{(E_n^{(0)} - E_k^{(0)})} \langle n | \psi_k^{(1)} \rangle = (E_k^{(1)} - \hat{V}) | k \rangle$$

Skalarprodukt mit $\langle l |$:

$$\langle l | n \rangle = \delta_{ln}$$

$$(E_l^{(0)} - E_k^{(0)}) \langle l | \psi_k^{(1)} \rangle = E_k^{(1)} \delta_{lk} - \langle l | \hat{V} | k \rangle$$

Für $l=k$: $E_k^{(1)} = \langle k | \hat{V} | k \rangle$ 1. Korrektur zum Energie eigenwert

Für $l \neq k$: $\langle l | \psi_k^{(1)} \rangle = \frac{\langle l | \hat{V} | k \rangle}{E_k^{(0)} - E_l^{(0)}}$ 1. Korrektur zum Eigenvektor

Festlegung von $\langle k | \psi_k^{(1)} \rangle$ durch Normierung:

$$1 = \langle \psi_k | \psi_k \rangle = \underbrace{\langle \psi_k^{(0)} | \psi_k^{(0)} \rangle}_1 + \underbrace{\epsilon \left(\langle \psi_k^{(0)} | \psi_k^{(1)} \rangle + \langle \psi_k^{(1)} | \psi_k^{(0)} \rangle \right)}_{=0} + \epsilon^2 \dots$$

$$\Rightarrow \langle k | \psi_k^{(1)} \rangle = - \langle \psi_k^{(1)} | k \rangle \equiv - \langle k | \psi_k^{(1)} \rangle^*$$

Also $\langle k | \psi_k^{(1)} \rangle = iy$ mit $y \in \mathbb{R}$

Wegen $e^{i\epsilon\gamma} \approx 1 + i\epsilon\gamma$ ändert der Term γ die Phase von $|\varphi_k\rangle$ relativ zu $|k\rangle$!

Konvention $\langle k|\varphi_k\rangle = 1 \Rightarrow \boxed{\gamma = 0}$

$$\Rightarrow |\varphi_k^{(1)}\rangle = \sum_{n \neq k} |n\rangle \frac{\langle n|\hat{V}|k\rangle}{E_k^{(0)} - E_n^{(0)}} \quad \text{Voraussetz.: } E_k^{(0)} \neq E_n^{(0)}$$

(keine Entartung!)

5.4 Zeitunabh. Störungsrechn. bei Entartung

$E_n^{(0)}$: dazu mehrere (orthonormierte) entartete Zustände

$$\hat{H}^0 |n, \alpha\rangle = E_n^{(0)} |n, \alpha\rangle \quad \alpha = 1, 2, \dots, s$$

Durch die Störung $\hat{H}^1 = \epsilon \hat{V}$ wird die Entartung i.e. aufgehoben:

$$\hat{H} |\varphi_k\rangle = E_k |\varphi_k\rangle$$

Somit ist die Störungsentwicklung

$$|\varphi_k\rangle = |\varphi_k^{(0)}\rangle + \epsilon |\varphi_k^{(1)}\rangle + \dots$$

nur für geeignetes $|\varphi_k^{(0)}\rangle = \sum_{\alpha} c_{\alpha} |k, \alpha\rangle$ möglich:

Wähle $|\varphi_k^{(0)}\rangle$ im ungestörten Eigenraum so, dass

für $\epsilon \rightarrow 0$ $|\varphi_k\rangle \rightarrow |\varphi_k^{(0)}\rangle$ (eindeutig bestimmt)

Einsetzen in die Entwicklung der Ordnung ϵ

$$(\hat{H}^0 - E_k^{(0)}) |\varphi_k^{(1)}\rangle = (E_k^{(1)} - \hat{V}) \sum_{\alpha} c_{\alpha} |k, \alpha\rangle$$

Skalarprodukt mit $\langle k, \beta|$

$$\underbrace{\langle k, \beta | (H^0 - E_k^{(0)}) | \psi_k^{(1)} \rangle}_0 = \sum_{\alpha} c_{\alpha} \underbrace{\langle k, \beta | k, \alpha \rangle}_{\delta_{\beta\alpha}} E_k^{(1)} - \underbrace{\langle k, \beta | \hat{V} | k, \alpha \rangle}_{=: V_{\beta\alpha}}$$

$$\Rightarrow \boxed{0 = \sum_{\alpha} (V_{\beta\alpha} - E_k^{(1)} \delta_{\beta\alpha}) c_{\alpha}}$$

Dies ist eine Eigenwertgl. für die Störmatrix $V_{\beta\alpha}$

$$(V - E_k^{(1)} \mathbb{1}) \underline{c} = 0 \quad \begin{array}{l} \underline{c} \in \mathbb{C}^s \\ V \in \mathbb{C}^s \times \mathbb{C}^s \end{array}$$

(„Säkulargl.“ = hom. lin. Gleichungssystem für c_{α})

Nichttriviale Lösungen c_{α} ex. genau dann, wenn

$$\boxed{\det(V - E_k^{(1)} \mathbb{1}) = 0} \quad \text{„Säkulardeterminante“}$$

$$\begin{vmatrix} V_{11} - E_k^{(1)} & V_{12} & \dots & V_{1s} \\ V_{21} & V_{22} - E_k^{(1)} & & \\ \vdots & & \ddots & \\ V_{s1} & & & V_{ss} - E_k^{(1)} \end{vmatrix} = 0$$

$$\hat{V} \text{ hermitesch} \Rightarrow V_{\beta\alpha} = V_{\alpha\beta}^* \Rightarrow \text{ex. s reelle Eigenwerte } E_k^{(1)}$$

Eigenvektoren zu $E_k^{(1)} \neq E_l^{(1)}$ orthogonal

Bem.: Die Entartung muss nicht vollständig aufgehoben werden.

Beispiel: 2 entartete Zustände

$$\text{Säkulardeterminante } \begin{vmatrix} V_{11} - E_k^{(1)} & V_{12} \\ V_{21} & V_{22} - E_k^{(1)} \end{vmatrix} = 0$$

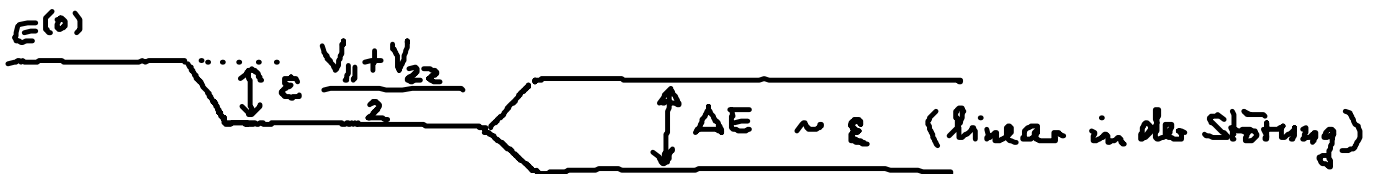
$$(E_k^{(1)})^2 - (V_{11} + V_{22}) E_k^{(1)} + V_{11} V_{22} - \underbrace{V_{12} V_{21}}_{|V_{12}|^2} = 0$$

$$E_k^{(1)} = \frac{1}{2} \left[(V_{11} + V_{22}) \pm \sqrt{(V_{11} - V_{22})^2 + 4|V_{12}|^2} \right]$$

$$\Rightarrow E = E^{(0)} + \frac{\epsilon}{2} \left[(V_{11} + V_{22}) \pm \sqrt{(V_{11} - V_{22})^2 + 4|V_{12}|^2} \right]$$

Energie
in 1. Störungstheor. Ordn.

Energieaufspaltung



5.5 Stark-Effekt im H-Atom

Anwend. der Störungsrechn. bei Entartung:
H-Atom im äußeren homog. el. Feld \underline{E}

$$\hat{H} = \underbrace{\frac{\hat{p}^2}{2m} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \hat{r}}}_{\hat{H}^{(0)}} - \underbrace{e \underline{E} \cdot \hat{r}}_{\hat{H}^{(1)}}$$

Sei $\underline{E} \parallel \underline{e}_z$: $\hat{H}^{(1)} = -eE \hat{x}_3$

Eigenwerte und -zustände von $\hat{H}^{(0)}$:

$$\hat{H}^{(0)} |n l m\rangle = E_n^{(0)} |n l m\rangle, \quad E_n^{(0)} = -R_H \frac{1}{n^2}$$

n^2 -fache Energie-Entartung

Beispiel: $n=2$ (4-fache Entartung)

$$|200\rangle$$

$$|21-1\rangle, |210\rangle, |211\rangle$$

$$\langle r | n l m \rangle = \frac{u_{nl}(r)}{r} Y_l^m(\vartheta, \varphi)$$

$$Y_0^0 = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}, \quad Y_1^0 = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \vartheta, \quad Y_1^{\pm 1} = \pm \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \vartheta e^{\pm i\varphi}$$

Matrixelemente des el. Dipolmoments $\hat{d} = e \hat{x}_3$:

$$\langle n'l'm' | \hat{x}_3 | nlm \rangle \sim \delta_{l', l \pm 1} \delta_{mm'}$$

$n=n'=2$	$l=0$	$l=1$			
	$m=0$	$m=1$	$m=0$	$m=-1$	
$l'=0, m'=0$	0	0	d_{13}	0	1
$m'=1$	0	0	0	0	2
$l'=1, m=0$	d_{13}^*	0	0	0	3
$m'=-1$	0	0	0	0	4

Störp. $H^{(1)} = -\epsilon \hat{d}$

$d_{13} = -3ea_0$ Bohrradius a_0

d_{13} = permanentes Dipolmoment

des H-Atoms: Konsequenz der l -Entartung

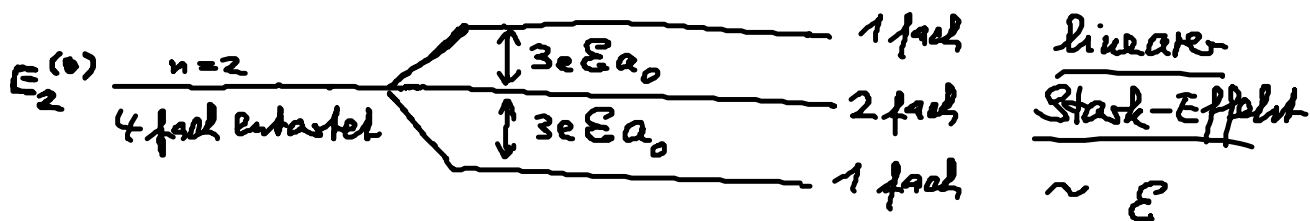
Störungsrechn. :

Säkulargl. $\sum_{\alpha \neq \beta} (-\epsilon d_{\alpha\beta} - E \delta_{\alpha\beta}) c_{\alpha} = 0$

Säkulardet.

$$0 = \begin{vmatrix} -\epsilon & 0 & -\epsilon d_{13} & 0 \\ 0 & -\epsilon & 0 & 0 \\ -\epsilon d_{13} & 0 & -\epsilon & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -\epsilon \end{vmatrix} = \epsilon^2 [\epsilon^2 - (\epsilon d_{13})^2]$$

$$\Rightarrow \epsilon = \begin{cases} 0 & (2 \text{ fach entartet}) \\ \pm \epsilon d_{13} = \pm 3e\epsilon a_0 \end{cases}$$



↔ quadr. Stark-Effekt in allg. kugelsymm.
 Pot $V \neq \frac{1}{r}$, d.h. ohne l -Entartung
 → kein permanentes Dipolmoment

⇒ Störungsrechn. 2. Ordn.