English Summary:

Time-dependent perturbation theory in the interaction picture

$$\hat{H}^1_W(t) = e^{\frac{i}{\hbar}\hat{H}^0 t}\, \hat{H}^1_S\, e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}^0 t}$$

$$i\hbar \frac{d}{dt} |\psi\rangle_W = \hat{H}^1_W(t) |\psi\rangle_W$$

5.2 Induced emission and absorption of light quanta

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

$$\hat{H}^1 = -\frac{e}{2m} \underline{A}_0 \cdot \hat{\underline{p}}\, e^{-i\omega t} - \frac{e}{2m} \underline{A}_0 \cdot \hat{\underline{p}}\, e^{i\omega t} \qquad \text{el. magn. } \underline{A}$$

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

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

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

5.3 Zeitunabhängige Störungsrechnung ohne Entartung (Schrödinger)

Betrachte zeitunabhängige Schrödingergl.

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

mit $\hat{H} = \hat{H}^0 + \hat{H}^1$, $\hat{H}^1 = \varepsilon \hat{V}$ Störop. (zeitunabh.)

Ungestörtes Problem:

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

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

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

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

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

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

<u>Koeff.vergleich</u> in Ordnung ε^ν:

<u>$\nu=0$</u>: $\hat{H}^0 |\psi_k^{(0)}\rangle = E_k^{(0)} |\psi_k^{(0)}\rangle$ ungestörtes Problem

<u>$\nu=1$</u>: $(\hat{H}^0 - E_k^{(0)}) |\psi_k^{(1)}\rangle = (E_k^{(1)} - \hat{V}) |\psi_k^{(0)}\rangle$ 1. Näherung

<u>$\nu=2$</u>: $(\hat{H}^0 - E_k^{(0)}) |\psi_k^{(2)}\rangle = (E_k^{(1)} - \hat{V}) |\psi_k^{(1)}\rangle + E_k^{(2)} |\psi_k^{(0)}\rangle$ 2. Näherung

... Rekursionsformeln!

Aus <u>$\nu=0$</u>: $|\psi_k^{(0)}\rangle = |k\rangle$

Aus <u>$\nu=1$</u> (Störungsrechn. 1. Ordnung):

Entw. nach der ungestörten Basis

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

eingesetzt

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

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

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

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

$$1 \overset{!}{=} \langle\psi_k|\psi_k\rangle = \underbrace{\langle\psi_k^{(0)}|\psi_k^{(0)}\rangle}_{1 \;\checkmark} + \varepsilon\underbrace{\left(\langle\psi_k^{(0)}|\psi_k^{(1)}\rangle + \langle\psi_k^{(1)}|\psi_k^{(0)}\rangle\right)}_{=0} + \varepsilon^2 \ldots$$

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

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

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

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

$$\Rightarrow \boxed{|\psi_k^{(1)}\rangle = \sum_{n\neq k} |n\rangle \frac{\langle n|\hat{V}|k\rangle}{E_k^{(0)} - E_n^{(0)}}}$$

Voraussetz.: $E_k^{(0)} \neq E_n^{(0)}$ (keine Entartung!)

5.4 Zeitunabh. Störungsrechn. bei Entartung

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

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

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

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

Somit ist die Störungsentwicklung

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

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

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

für $\varepsilon \to 0$ $\quad |\psi_k\rangle \longrightarrow |\psi_k^{(0)}\rangle$ (eindeutig bestimmt)

Einsetzen in die Entwicklung der Ordnung ε

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

Skalarprodukt mit $\langle k,\beta|$

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

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

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

$$(V - E_k^{(1)}\mathbb{1})\underline{c} = 0 \qquad \underline{c} \in \mathbb{C}^s, \quad V \in \mathbb{C}^s \times \mathbb{C}^s$$

(„Säkulargl." = hom. lin. Gleichungssystem für c_α)

Nichttriviale Lösungen c_α ex. genau dann, wenn

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

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

$\hat V$ hermitesch $\Longrightarrow$ $V_{\beta\alpha} = V_{\alpha\beta}^*$ $\Rightarrow$ 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

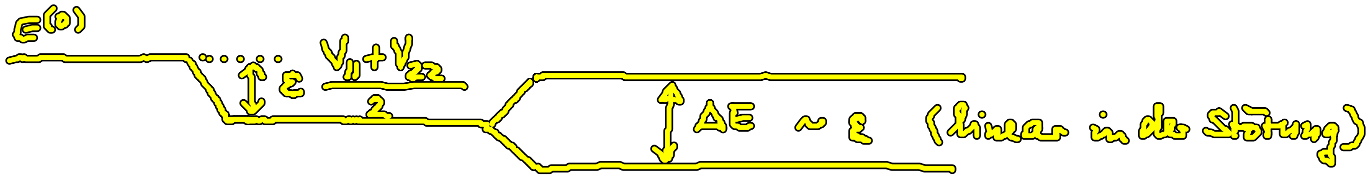
Säkulardeterminante $\begin{vmatrix} V_{11} - E_k^{(1)} & V_{12} \\ V_{21} & V_{22} - E_k^{(1)} \end{vmatrix} = 0$

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

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

$$\Rightarrow \boxed{E = E^{(0)} + \frac{\varepsilon}{2}\left[(V_{11}+V_{22}) \pm \underbrace{\sqrt{(V_{11}-V_{22})^2+4|V_{12}|^2}}_{\text{Energieaufspaltung}}\right]}$$

Energie in 1. störungstheor. Ordn.



5.5 Stark-Effekt im H-Atom

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

$$\hat H = \underbrace{\frac{\hat{\underline{p}}^2}{2m} - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 \hat r}}_{\hat H^{(0)}} \underbrace{- e\,\underline{\mathcal{E}}\cdot\hat{\underline{r}}}_{\hat H^{(1)}}$$

Sei $\underline{\mathcal{E}} \parallel \underline{e}_z$: $\quad \hat H^{(1)} = -e\mathcal{E}\hat x_3$

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

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

n^2-fache Energie-Entartung

Beispiel: $n=2$ (4-fache Entartung)
$|2\,0\,0\rangle$
$|2\,1\,{-1}\rangle$, $|2\,1\,0\rangle$, $|2\,1\,1\rangle$

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

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

Matrixelemente des el. Dipolmoments $\hat d = e\hat x_3$:

$$\langle n'l'm'|\hat{x}_3|nlm\rangle \sim \delta_{l',l\pm1}\,\delta_{mm'}$$

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

Störop. $\boxed{H^{(1)} = -\mathcal{E}\hat{d}}$

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

d_{13} = <u>permanentes Dipolmoment</u> des H-Atoms: Konsequenz der l-Entartung

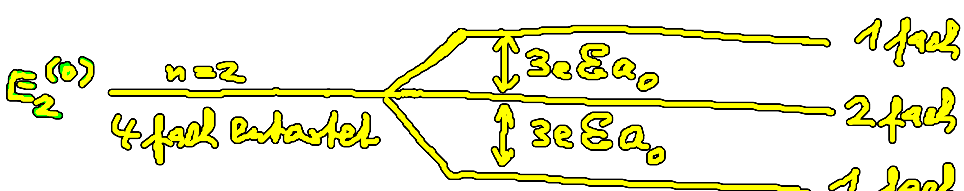
<u>Störungsrechn.</u>:

Säkulargl. $\sum_{\alpha=1}^{4}(-\mathcal{E}d_{\alpha\beta} - E\delta_{\alpha\beta})c_\alpha = 0$

Säkulardet.

$$0 = \begin{vmatrix} -E & 0 & -\mathcal{E}d_{13} & 0 \\ 0 & -E & 0 & 0 \\ -\mathcal{E}d_{13} & 0 & -E & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -E \end{vmatrix} = E^2\left[E^2 - (\mathcal{E}d_{13})^2\right]$$

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



<u>lineare Stark-Effekt</u> $\sim \mathcal{E}$

$\leftrightarrow$ <u>quadr.</u> Stark-Effekt in allg. kugelsymm. Pot $V \neq \frac{1}{r}$, d.h. ohne l-Entartung

$\rightarrow$ kein permanentes Dipolmoment

$\Rightarrow$ Störungsrechn. 2. Ordn.