

11.2 Zeitunabhängige Störungstheorie für entartete Zustände

In Kapitel (11.1) haben wir für die Korrekturen der Eigenfunktionen $|\psi_n^{(0)}\rangle$ und Eigenwerte $E_n^{(0)}$ aus $\hat{H}_0|\psi_n^{(0)}\rangle = E_n^{(0)}|\psi_n^{(0)}\rangle$ infolge einer kleinen stationären Störung \hat{V} die Ausdrücke

$$|\psi_n\rangle = |\psi_n^{(0)}\rangle + \sum_{m \neq n} \frac{\langle \psi_m^{(0)} | \hat{V} | \psi_n^{(0)} \rangle}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} |\psi_m^{(0)}\rangle + \dots$$

$$E_n = E_n^{(0)} + \langle \psi_n^{(0)} | \hat{V} | \psi_n^{(0)} \rangle + \sum_{m \neq n} \frac{|\langle \psi_m^{(0)} | \hat{V} | \psi_n^{(0)} \rangle|^2}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} + \dots \quad (11.24/25)$$

abgeleitet, wobei $\hat{H}|\psi_n\rangle = (\hat{H}_0 + \hat{V})|\psi_n\rangle = E_n|\psi_n\rangle$ und das Energieniveau $E_n^{(0)}$ nicht entartet war. Für entartete Energieniveaus $E_n^{(0)} = E_m^{(0)}$ mit $|\psi_n^{(0)}\rangle \neq |\psi_m^{(0)}\rangle$ scheint die Bedingung für die Anwendbarkeit der Störungstheorie $|\langle \psi_m^{(0)} | \hat{V} | \psi_n^{(0)} \rangle| \ll |E_n^{(0)} - E_m^{(0)}|$ verletzt, da die Matrixelemente $\langle \psi_m^{(0)} | \hat{V} | \psi_n^{(0)} \rangle$ i.a. verschieden von Null sind. In den Korrekturen 2. Ordnung zu den Energieniveaus entsprechend (11.25) treten Divergenzen auf. Wir werden sehen, dass dieses Dilemma durch geeignete Wahl der Eigenzustände nullter Ordnung $|\psi_n^{(0)}\rangle$ gelöst werden kann.

Angenommen, das betrachtete Energieniveau $E_n^{(0)}$ ist g_n -fach entartet. Wir suchen $|\psi_n^{(0)}\rangle$ als Linearkombination

$$|\psi_n^{(0)}\rangle = \sum_{\alpha=1}^{g_n} a_\alpha |\psi_{n\alpha}^{(0)}\rangle \quad (11.26)$$

der g_n zu $E_n^{(0)}$ gehörenden Eigenfunktionen $|\psi_{n\alpha}^{(0)}\rangle$ mit den zunächst unbekanntenen komplexen Koeffizienten a_α . Dieser Ansatz wird in $\hat{H}_0|\psi_n^{(1)}\rangle + \hat{V}|\psi_n^{(0)}\rangle = E_n^{(0)}|\psi_n^{(1)}\rangle + E_n^{(1)}|\psi_n^{(0)}\rangle$, also in die λ^1 -Gleichung (11.7) der Störungstheorie, eingesetzt. Wenn wir dann auf $|\psi_{n\beta}^{(0)}\rangle$ projizieren, folgt

$$\hat{H}_0 |\psi_n^{(1)}\rangle + \sum_{\alpha=1}^{g_n} a_\alpha \hat{V} |\psi_{n\alpha}^{(0)}\rangle = E_n^{(0)} |\psi_n^{(1)}\rangle + E_n^{(1)} \sum_{\alpha=1}^{g_n} a_\alpha |\psi_{n\alpha}^{(0)}\rangle, \quad |\cdot\rangle \langle \psi_{n\beta}^{(0)}|$$

$$\underbrace{\langle \psi_{n\beta}^{(0)} | \hat{H}_0 | \psi_n^{(1)} \rangle}_{E_n^{(0)} \langle \psi_{n\beta}^{(0)} | \psi_n^{(1)} \rangle = 0} + \sum_{\alpha=1}^{g_n} a_\alpha \langle \psi_{n\beta}^{(0)} | \hat{V} | \psi_{n\alpha}^{(0)} \rangle = E_n^{(0)} \underbrace{\langle \psi_{n\beta}^{(0)} | \psi_n^{(1)} \rangle}_0 + E_n^{(1)} \sum_{\alpha=1}^{g_n} a_\alpha \underbrace{\langle \psi_{n\beta}^{(0)} | \psi_{n\alpha}^{(0)} \rangle}_{\delta_{\alpha\beta}}.$$

Der erste und der dritte Term verschwinden wegen der Normierungsvereinbarung (11.5). Im vierten Term können wir annehmen, dass die Eigenfunktionen $\{ |\psi_{n\alpha}^{(0)}\rangle \}$ orthogonal sind, ansonsten orthogonalisieren wir sie mit dem Schmidt-Verfahren. Übrig bleibt

$$\sum_{\alpha=1}^{g_n} \langle \psi_{n\beta}^{(0)} | \hat{V} | \psi_{n\alpha}^{(0)} \rangle a_\alpha = E_n^{(1)} a_\beta, \quad \alpha, \beta = 1, \dots, g_n \rightarrow \text{Entartungsgrad von } E_n^{(0)} \quad (11.27)$$

(11.27) ist ein endlich dimensionales Eigenwertproblem ($g_n \times g_n$) für die g_n Korrekturen erster Ordnung $E_{n\alpha}^{(1)}$ (nichttriviale Lösungen von (11.27)) zum Energieniveau $E_n^{(0)}$ sowie der entsprechenden g_n Entwicklungskoeffizienten a_α zur Bestimmung der dazugehörigen Eigenfunktionen gemäß (11.26). Diese sind die gesuchten "Startfunktionen" für alle höheren Ordnungen der Störungstheorie.

Fazit: Die äußere Störung hebt die Entartung entweder vollständig (alle g_n Eigenwerte $E_{n\alpha}^{(1)}$ verschieden) oder teilweise (Mehrfachlösungen) auf. Die Aufhebung der Entartung ist spektroskopisch als Aufspaltung von Spektrallinien überprüfbar.

Bem.: Aus mathematischer Sicht entspricht unsere Vorgehensweise der Diagonalisierung des Störoperators \hat{V} im Unterraum der Eigenzustände zum entarteten Eigenwert $E_n^{(0)}$. Für alle Zustände mit $E_n^{(0)} = E_m^{(0)}$ gilt nun $\langle \psi_m^{(0)} | \hat{V} | \psi_n^{(0)} \rangle = 0$ für $m \neq n$, d.h. die "Widersprüche" in der Störungsentwicklung sind über eine geeignete Wahl der "Startzustände" entsprechend (11.26/27) überwunden.

■ **Beispiel: Linearer Stark-Effekt für H-Atom im ersten angeregten Zustand (1913)**

Als Beispiel untersuchen wir störungstheoretisch den Einfluss eines schwachen homogenen elektrostatischen Feldes in z-Richtung auf ein Wasserstoffatom im ersten angeregten Zustand mit der Energie $E_2^{(0)}$

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V} = \hat{H}_0 + eE^{\text{ext}} z = \hat{H}_0 + eE^{\text{ext}} r \cos \vartheta. \quad (11.28)$$

Ohne Spin ist der Zustand $g_2 = 2^2 = 4$ -fach entartet. Die dazugehörigen 4 Eigenzustände von \hat{H}_0 sind $|200\rangle$, $|210\rangle$, $|211\rangle$, und $|21-1\rangle$. Die entsprechenden Wellenfunktionen lauten in Ortsdarstellung

$$\begin{aligned} \psi_{200}^{(0)}(\mathbf{r}) &= \frac{1}{\sqrt{8\pi a_B^3}} \left(1 - \frac{r}{2a_B}\right) e^{-\frac{r}{2a_B}}, \\ \psi_{210}^{(0)}(\mathbf{r}, \vartheta) &= \frac{1}{\sqrt{8\pi a_B^3}} \frac{r}{2a_B} \cos \vartheta e^{-\frac{r}{2a_B}}, \\ \psi_{21\pm 1}^{(0)}(\mathbf{r}, \vartheta, \varphi) &= \mp \frac{1}{\sqrt{\pi a_B^3}} \frac{r}{8a_B} \sin \vartheta e^{\pm i\varphi} e^{-\frac{r}{2a_B}}. \end{aligned} \quad (11.29)$$

Das Eigenwertproblem (11.27) hat die Form

$$\sum_{\alpha=1}^4 \langle \psi_{n\beta}^{(0)} | eE^{\text{ext}} r \cos \vartheta | \psi_{n\alpha}^{(0)} \rangle a_{\alpha} = E_n^{(1)} a_{\beta}, \quad \alpha, \beta = 1, 2, 3, 4.$$

Es enthält 16 Matrixelemente, die bis auf $\langle 200 | \hat{V} | 210 \rangle = \langle 210 | \hat{V} | 200 \rangle^* = \langle 210 | \hat{V} | 200 \rangle$ (denn \hat{V} und die Eigenzustände mit $m = 0$ sind reell) alle aus Symmetriegründen gleich Null sind.

Beweis:

(i) $\langle n\ell m | \hat{V} | n'\ell' m' \rangle = 0$ für $m \neq m'$, denn in der Ortsdarstellung ergibt die Auswertung der

Integrale wegen des Anteils $\int_0^{2\pi} d\varphi e^{i(m'-m)\varphi} = 2\pi \delta_{m'm}$ aus der φ -Integration für $m \neq m'$ Null.

Das lässt sich auch darstellungsunabhängig beweisen: Aus $[\hat{V}, \hat{L}_z] = e E^{\text{ext}} \underbrace{[z, \hat{L}_z]}_0 = 0$ folgt

$$0 = \langle n\ell m | [\hat{V}, \hat{L}_z] | n'\ell' m' \rangle = \langle n\ell m | \hat{V} \hat{L}_z | n'\ell' m' \rangle - \langle n\ell m | \hat{L}_z \hat{V} | n'\ell' m' \rangle =$$

$$= m' \hbar \langle n\ell m | \hat{V} | n'\ell' m' \rangle - \langle \hat{L}_z n\ell m | \hat{V} | n'\ell' m' \rangle = (m' - m) \hbar \langle n\ell m | \hat{V} | n'\ell' m' \rangle.$$

(ii) Alle vier Diagonalelemente der Störmatrix sind Null, denn die Integration über ϑ führt auf (vgl. (11.29))

$$\langle 2\ell m | \hat{V} | 2\ell m \rangle \sim \dots \int_0^\pi d\vartheta \sin \vartheta \begin{cases} 1, & \text{für } \ell = 0 \\ \cos^2 \vartheta, & \text{für } \ell = 1, m = 0 \\ \sin^2 \vartheta, & \text{für } \ell = 1, m = \pm 1 \end{cases} \cos \vartheta = \begin{cases} 1/2 \cos^2 \vartheta \Big|_0^\pi \\ 1/4 \cos^4 \vartheta \Big|_0^\pi \\ 1/4 \sin^4 \vartheta \Big|_0^\pi \end{cases} = 0.$$

(iii) Für die verbleibenden beiden Matrixelemente ergibt die Auswertung der Integrale in der Ortsdarstellung (nachrechnen!)

$$\langle 200 | \hat{V} | 210 \rangle = \langle 210 | \hat{V} | 200 \rangle =$$

$$= e E^{\text{ext}} \underbrace{\int_0^\pi \sin \vartheta \cos^2 \vartheta d\vartheta}_{2/3} \underbrace{\int_0^{2\pi} d\varphi}_{2\pi} \underbrace{\int_0^\infty r^2 dr \frac{1}{\sqrt{8\pi a_B^3}} \left(1 - \frac{r}{2a_B}\right) e^{-\frac{r}{2a_B}} r \frac{1}{\sqrt{8\pi a_B^3}} \frac{r}{2a_B} e^{-\frac{r}{2a_B}}}_{\text{nutze } \int_0^\infty dx x^k e^{-\beta x} = k!/\beta^{k+1} \text{ für } \beta > 0, k=1,2,\dots}} = -3e a_B E^{\text{ext}}.$$

Das Eigenwertproblem im Unterraum des entarteten Zustands $E_2^{(0)}$ hat also folgende einfache Form

$$\begin{pmatrix} 0 & -3e a_B E^{\text{ext}} & 0 & 0 \\ -3e a_B E^{\text{ext}} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ a_3 \\ a_4 \end{pmatrix} = E_2^{(1)} \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ a_3 \\ a_4 \end{pmatrix}.$$

Die charakteristische Gleichung

$$\det \begin{pmatrix} -E_2^{(1)} & -3e a_B E^{\text{ext}} & 0 & 0 \\ -3e a_B E^{\text{ext}} & -E_2^{(1)} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -E_2^{(1)} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -E_2^{(1)} \end{pmatrix} = (E_2^{(1)})^2 [(E_2^{(1)})^2 - 9e^2 a_B^2 (E^{\text{ext}})^2] = 0$$

besitzt eine Doppellösung $E_2^{(1)} = 0$ und die beiden Lösungen $E_2^{(1)} = \pm 3e a_B E^{\text{ext}}$, d.h.,

$$E_2 = E_2^{(0)} + E_2^{(1)} + O(E^{\text{ext}})^2 \quad \text{mit} \quad E_2^{(1)} = \{0, \pm 3e a_B E^{\text{ext}}\}. \quad (11.30)$$

Fazit: Im schwachen homogenen elektrostatischen Feld spaltet sich der erste angeregte Zustand des Wasserstoffatoms in drei Zustände auf (*linearer Stark-Effekt*). Die Entartung wird also nicht vollständig aufgehoben, da das angelegte Feld zwar die Zentralsymmetrie des ungestörten Problems, nicht jedoch die Rotationssymmetrie um die z-Achse bricht. Ohne angelegtes Feld ist ein Übergang zwischen dem angeregten und dem Grundzustand mit $\hbar \omega = E_2^{(0)} - E_1^{(0)}$ möglich, mit Feld dagegen könnten drei Übergänge mit Frequenzen entsprechend $\hbar \omega = E_2^{(0)} + E_2^{(1)} - E_1^{(0)}$ im Spektrum nachgewiesen werden.

Die Koeffizienten a_α $\alpha=1,2,3,4$ zu den Eigenwerten $E_2^{(1)}$ ergeben sich aus den Gleichungen

$$\begin{aligned} -E_2^{(1)} a_1 - 3e a_B E^{\text{ext}} a_2 &= 0 \\ -3e a_B E^{\text{ext}} a_1 - E_2^{(1)} a_2 &= 0 \\ -E_2^{(1)} a_3 &= 0 \\ -E_2^{(1)} a_4 &= 0 \end{aligned} \quad (11.31)$$

Das führt auf folgende, 'richtig gewählte' "Startzustände" in nullter Ordnung Störungstheorie:

(i) Für die unverschobenen Energieniveaus $E_2^{(1)} = 0$ folgt aus den ersten beiden Gleichungen (11.31) $a_1 = a_2 = 0$. Die letzten beiden Gleichungen sind für beliebige a_3 und a_4 erfüllt. Die allgemeinste Wellenfunktion (11.27) ist $|\varphi_0\rangle = a_3 |211\rangle + a_4 |21-1\rangle$; die Koeffizienten a_3 und a_4 sind (bis auf Normierung) unbestimmt, die Entartung ist nicht aufgehoben.

(ii) Für die verschobenen Energieniveaus $E_2^{(1)} = \pm 3e a_B E^{\text{ext}}$ folgt aus den letzten beiden

Gleichungen (11.31) $a_3 = a_4 = 0$. Die ersten beiden führen auf $\frac{a_1}{a_2} = \frac{3e a_B E^{\text{ext}}}{E_2^{(1)}} = \frac{a_2}{a_1}$, d.h.

$$a_1^2 = a_2^2, \quad a_1 = \pm a_2.$$

Unter Berücksichtigung der Normierung ergeben sich die gesuchten Linearkombinationen:

$$|\varphi_1\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|200\rangle - |210\rangle) \text{ für } E_2 = E_2^{(0)} + 3e a_B E^{\text{ext}} + O(E^{\text{ext}})^2 \quad (11.32)$$

$$|\varphi_2\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|200\rangle + |210\rangle) \text{ für } E_2 = E_2^{(0)} - 3e a_B E^{\text{ext}} + O(E^{\text{ext}})^2$$

Bemerkung: Weder in $|211\rangle$ noch in $|21-1\rangle$ noch in beliebigen Linearkombinationen $|\varphi_0\rangle$ aus beiden besitzt das H-Atom ein Dipolmoment. Deshalb keine Aufspaltung der betreffenden Niveaus in erster (linearer in E^{ext}), wohl aber in zweiter (quadratischer in E^{ext}) Ordnung der Störungstheorie. In den Zuständen $|\varphi_1\rangle$ und $|\varphi_2\rangle$ besitzt das H-Atom ein Dipolmoment parallel ($|\varphi_2\rangle$) bzw. antiparallel ($|\varphi_1\rangle$) zum $\underline{E}^{\text{ext}}$. Daher erfolgt die Aufhebung der Entartung bereits in erster Ordnung der Störungstheorie.

11.4 Zeitabhängige Störungstheorie (→ Dirac)

Motivation: Erklärung der Atom- und Molekülspektren ohne Bohr'sche Postulate einschließlich der teilweise verzwickten Auswahlregeln – das war einer der frühen Triumphe der Quantenmechanik.

Wir berechnen die Intensität der Spektrallinien bei stimulierter Emission und Absorption $\hbar\omega_{nm} = E_n - E_m$ für Übergänge $E_n \leftrightarrow E_m$ im Wasserstoffatom.

Zu lösen ist

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi(t)\rangle = \hat{H} |\psi(t)\rangle, \quad \text{AB: } |\psi(t)\rangle =: |\psi(0)\rangle$$

Bisher galt

$$|\psi(t)\rangle = \sum_n c_n(0) e^{-\frac{i}{\hbar} E_n t} |\psi_n\rangle, \quad c_n(0) = \langle \psi_n | \psi(0) \rangle, \quad \hat{H} |\psi_n\rangle = E_n |\psi_n\rangle,$$

weil \hat{H} nicht explizit von der Zeit abhing.

Nun sei \hat{H} explizit zeitabhängig, wobei wieder eine "störungstheoretische Ausgangssituation" entsprechend $\hat{H} =: \hat{H}_t = \hat{H}_0 + \lambda \hat{V}(t)$, $\lambda \ll 1$, vorliegen möge und die Eigenzustände $|\psi_n\rangle$ und die Eigenwerte $E_n = \hbar \omega_n$ von \hat{H}_0 bekannt seien.

Uns interessiert die Antwort auf folgende Frage: Mit welcher Wahrscheinlichkeit $P_{n \rightarrow m}(t)$ geht ein quantenmechanisches System \hat{H} unter dem Einfluss der zeitabhängigen Störung $\hat{V}(t)$ aus einem stationären Zustand mit der Energie E_n in einen stationären Zustand mit der

Energie E_m über, also $|\psi(0)\rangle = |\psi_n\rangle \xrightarrow{P_{n \rightarrow m}(t)} |\psi(t)\rangle = |\psi_m\rangle$?

Zur Lösung der Schrödinger-Gleichung

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi(t)\rangle = (\hat{H}_0 + \lambda \hat{V}) |\psi(t)\rangle, \quad |\psi(t=0)\rangle =: |\psi_n\rangle \quad \text{mit} \quad \hat{H}_0 |\psi_n\rangle = E_n |\psi_n\rangle = \hbar \omega_n |\psi_n\rangle \quad (11.33)$$

spalten wir die von \hat{H}_0 herrührende oszillatorische Zeitabhängigkeit $e^{-i\omega_n t}$ ab und machen den Ansatz:

$$|\psi(t)\rangle = \sum_n c_n(t) e^{-i\omega_n t} |\psi_n\rangle, \quad c_k(t) = \langle \psi_k | \psi(t) \rangle e^{i\omega_k t}. \quad (11.34)$$

(11.34) eingesetzt in (11.33) und Projektion auf $\langle \psi_m |$ ergibt über

$$i\hbar \sum_n \left(\frac{dc_n}{dt} - i\omega_n c_n \right) e^{-i\omega_n t} \langle \psi_m | \psi_n \rangle = \sum_n \left(c_n e^{-i\omega_n t} \hbar \omega_n \langle \psi_m | \psi_n \rangle + \lambda c_n e^{-i\omega_n t} \langle \psi_m | \hat{V} | \psi_n \rangle \right)$$

$$i\hbar \frac{dc_m}{dt} e^{-i\omega_m t} + \underbrace{c_m \hbar \omega_m e^{-i\omega_m t}}_{\text{.....}} = \underbrace{c_m \hbar \omega_m e^{-i\omega_m t}}_{\text{.....}} + \lambda \sum_n c_n e^{-i\omega_n t} \langle \psi_m | \hat{V} | \psi_n \rangle$$

die Gleichung

$$i\hbar \frac{dc_m(t)}{dt} = \lambda \sum_n c_n(t) e^{i\omega_{mn} t} \langle \psi_m | \hat{V} | \psi_n \rangle, \quad \omega_{mn} := \omega_m - \omega_n \quad (11.35)$$

Da bisher keine Näherung benutzt wurde, ist (11.35) exakt und genauso schwer zu lösen, wie die Ausgangsgleichung (11.33). Deshalb entwickeln wir nun gesuchten Koeffizienten $c_m(t)$ in eine Potenzreihe nach $\lambda \ll 1$

$$c_m(t) = c_m^{(0)}(t) + \lambda c_m^{(1)}(t) + \lambda^2 c_m^{(2)}(t) + \dots \quad (11.36)$$

und erhalten in nullter bzw. erster Ordnung

$$\lambda^0: \frac{dc_m^{(0)}}{dt} = 0 \quad \text{also} \quad c_m^{(0)}(t) = \text{const} =: c_m^{(0)}$$

$$\lambda^1: \frac{dc_m^{(1)}}{dt} = \frac{1}{i\hbar} \sum_n c_n^{(0)} e^{i(\omega_m - \omega_n)t} \langle \psi_m | \hat{V} | \psi_n \rangle \quad \text{also} \quad c_m^{(1)}(t) = -\frac{i}{\hbar} \int_0^t dt' \sum_k c_k^{(0)} e^{i\omega_{mk}t'} \langle \psi_m | \hat{V} | \psi_k \rangle.$$

Befindet sich das quantenmechanische System zum Zeitpunkt $t = 0$ im Eigenzustand $|\psi_n\rangle$ aus dem VONS von \hat{H}_0 , dann reduziert sich die Summe über k auf einen einzigen Term ($k = n$),

denn aus (11.34) $c_k(t) = \langle \psi_k | \psi(t) \rangle e^{i\omega_k t}$ folgt $c_k^{(0)} = c_k(0) = \langle \psi_k | \psi(0) \rangle = \langle \psi_k | \psi_n \rangle = \delta_{nk}$.

Die Wahrscheinlichkeit, das quantenmechanische System zum Zeitpunkt t in einem anderen Eigenzustand $|\psi_m\rangle$ aus dem VONS von \hat{H}_0 zu finden, ist somit gleich

$$|c_m^{(1)}|^2 = \frac{1}{\hbar^2} \left| \int_0^t dt' e^{i\omega_{mn}t'} \langle \psi_m | \hat{V} | \psi_n \rangle \right|^2 =: P_{n \rightarrow m}^{(1)}(t). \quad (11.37)$$

Das ist die gesuchte Übergangswahrscheinlichkeit in erster Ordnung der Störungstheorie.

■ **Beispiel: Periodische Störung** $\hat{V}(t) = \hat{V} \cos(\omega t)$ (\hat{V} zeitunabhängig)

Als Beispiel betrachten wir eine zeitlich periodische Störung. Sie beschreibt z.B. atomare Übergänge, die durch ein äußeres elektromagnetisches Feld induziert werden. Dann ist

$$c_m^{(1)}(t) = -\frac{i}{\hbar} \langle \psi_m | \hat{V} | \psi_n \rangle \int_0^t dt' e^{i\omega_{mn}t'} \frac{e^{i\omega t'} + e^{-i\omega t'}}{2} = -\frac{1}{2\hbar} \langle \psi_m | \hat{V} | \psi_n \rangle \left[\frac{e^{i(\omega_{mn} + \omega)t} - 1}{(\omega_{mn} + \omega)} + \frac{e^{i(\omega_{mn} - \omega)t} - 1}{(\omega_{mn} - \omega)} \right].$$

Die Übergangswahrscheinlichkeit $P_{n \rightarrow m}^{(1)}(t) = c_m^{(1)}(t) c_m^{(1)*}(t)$ ist nur dann groß, wenn eine der beiden folgenden, sich gegenseitig ausschließenden Bedingungen $\omega \approx \omega_{mn}$ oder $\omega \approx -\omega_{mn}$ erfüllt ist (also induzierte resonante Übergänge mit $\hbar\omega = E_m - E_n$ oder $\hbar\omega = E_n - E_m$).

Im Fall $\omega \approx \omega_{mn}$ dominiert der zweite Term in $c_m^{(1)}(t)$ und es folgt

$$P_{n \rightarrow m}^{(1)}(t) = \frac{|\langle \psi_m | \hat{V} | \psi_n \rangle|^2}{4\hbar^2} \left| \frac{e^{i(\omega_{mn}-\omega)t} - 1}{(\omega_{mn} - \omega)} \right|^2 = \frac{|\langle \psi_m | \hat{V} | \psi_n \rangle|^2}{4\hbar^2} 4 \underbrace{\frac{\sin^2(\alpha t)}{\alpha^2}}_{\text{zeitabhängiger Gewichtungsfaktor}}$$

mit der Abkürzung $\alpha := \frac{1}{2}(\omega_{mn} - \omega)$.

Zur Untersuchung des zeitabhängigen Gewichtungsfaktors betrachten wir die Funktionenfolge

$$\delta_t(\alpha) := \frac{1}{\pi} \frac{\sin^2(\alpha t)}{\alpha^2 t} = \begin{cases} \frac{t}{\pi} & \text{für } \alpha = 0 \\ \leq \frac{1}{\pi \alpha^2 t} & \text{für } \alpha \neq 0 \end{cases} \quad (\text{wegen } \lim_{x \rightarrow 0} \frac{\sin x}{x} = 1)$$

Offensichtlich besitzt $\delta_t(\alpha)$ Nullstellen bei $\alpha t = \pm n\pi$ und einen Zentralpeak bei $\alpha = 0$.

Dessen Höhe wächst proportional zu t , gleichzeitig schrumpft seine Breite (also der Abstand zwischen den beiden links und rechts von $\alpha = 0$ liegenden Nullstellen) proportional zu $1/t$.

Also dominiert der Zentralpeak mit zunehmendem t , seine Schärfe nimmt zu während die Fläche unter ihm konstant $t \cdot 1/t$ gleich Eins bleibt. Aus diesen Gründen vermuten wir

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \delta_t(\alpha) = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{\pi} \frac{\sin^2(\alpha t)}{\alpha^2 t} = \delta(\alpha).$$

Tatsächlich ist das eine der gängigen Darstellungen der δ -Funktion. Unter Beachtung von

$$\delta(\alpha/2) = 2\delta(\alpha) \quad (\text{wegen } \delta(ax) = |a|^{-1} \delta(x), a = \text{const}) \text{ finden wir}$$

$$P_{n \rightarrow m}^{(1)}(t) = \frac{|\langle \psi_m | \hat{V} | \psi_n \rangle|^2}{4\hbar^2} 2\pi t \delta(\omega_{mn} - \omega)$$

und für die Übergangsrate (das ist die Übergangswahrscheinlichkeit pro Zeiteinheit)

$$\Gamma_{n \rightarrow m}^{(1)} = \frac{P_{n \rightarrow m}^{(1)}(t)}{t} = \frac{\pi}{2\hbar^2} |\langle \psi_m | \hat{V} | \psi_n \rangle|^2 \delta(\omega_{mn} - \omega).$$

Eine analoge Rechnung im Fall $\omega \approx -\omega_{mn}$, wenn der erste Term in $c_m^{(1)}(t)$ dominiert, ergibt

$$\Gamma_{n \rightarrow m}^{(1)} = \frac{\pi}{2\hbar^2} \left| \langle \psi_m | \hat{V} | \psi_n \rangle \right|^2 \delta(\omega_{mn} + \omega).$$

Damit haben wir insgesamt

$$\Gamma_{n \rightarrow m}^{(1)} = \frac{\pi}{2\hbar} \left| \langle \psi_m | \hat{V} | \psi_n \rangle \right|^2 \left[\delta(E_m - E_n + \hbar\omega) + \delta(E_m - E_n - \hbar\omega) \right]. \quad \text{W. Pauli (1928)} \quad (11.38)$$

Fermi hat dieses Ergebnis später die "Goldene Regel" genannt. Es beschreibt die stimulierte Absorption bzw. Emission eines Photons mit der Energie $\hbar\omega$ beim Übergang zwischen den beiden Energieniveaus E_m und E_n . Solche resonanten Übergänge sind die Grundlage für die Erklärung der Atom- und Molekülspektren ohne Bohr'sche Postulate.

Die Intensität der Spektrallinien ist proportional zum Betragsquadrat des Übergangsmatrixelements des Störoperators bzgl. der (zeitunabhängigen) Eigenzustände von \hat{H}_0 . Ist dieses Null, findet kein Übergang zwischen E_m und E_n statt. Auf Basis der "Goldenen Regel" kann also zwischen erlaubten und verbotenen Übergängen unterschieden werden. Eine eingehende Untersuchung für unterschiedliche Störungen führt auf die entsprechenden Auswahlregeln.

Als einfaches Beispiel betrachten wir das Wasserstoffatom im Feld einer ebenen monochromatischen elektromagnetischen Welle.

■ Auswahlregeln für H-Atom im Feld $\underline{E}^{\text{ext}} = (0, 0, E^{\text{ext}} \cos(\underline{k} \cdot \underline{r} - \omega t))^T$

Bei Einstrahlung von sichtbarem Licht mit einer Wellenlänge $\lambda \approx 10^{-6} \text{ m} \gg a_B$ spürt das Elektron praktisch ein räumlich homogenes äußeres Feld. Für die Übergangsmatrixelemente des Störoperators $\hat{V} = \hat{H}_0 + eE^{\text{ext}}z \cos(\omega t)$ folgt

$$\begin{aligned} \langle n_1 \ell_1 m_1 | eE^{\text{ext}}z | n_2 \ell_2 m_2 \rangle &= eE^{\text{ext}} \int_0^\infty r^2 dr \int_0^\pi \sin \vartheta d\vartheta \int_0^{2\pi} d\varphi \psi_{n_1 \ell_1 m_1}^*(r, \vartheta, \varphi) r \cos \vartheta \psi_{n_2 \ell_2 m_2}^*(r, \vartheta, \varphi) \sim \\ &\sim \int_0^{2\pi} d\varphi e^{i(m_2 - m_1)\varphi} = \begin{cases} 0, & m_1 \neq m_2 \\ 2\pi, & m_1 = m_2 \end{cases}. \end{aligned}$$

Damit sind in diesem Fall (in erster Ordnung Störungstheorie) nur Übergänge erlaubt, für die

$$\underline{\Delta m = m_2 - m_1 = 0} \quad \rightarrow \quad \underline{\text{Auswahlregel bzgl. der Magnetquantenzahl}} \quad (11.39)$$

Unter Verwendung der Rekursionsformel

$$(2\ell + 1) \cos \vartheta P_\ell^{|\mathbf{m}|}(\cos \vartheta) = (\ell - |\mathbf{m}| + 1) P_{\ell+1}^{|\mathbf{m}|}(\cos \vartheta) + (\ell + |\mathbf{m}|) P_{\ell-1}^{|\mathbf{m}|}(\cos \vartheta)$$

und der Orthogonalitätsrelationen der zugeordneten Legendre-Polynome folgt für $m_1 = m_2$

$$\Delta \ell = \ell_2 - \ell_1 = \pm 1 \quad \rightarrow \quad \underline{\text{Auswahlregel bzgl. der Drehimpuls(Neben)quantenzahl}} \quad (11.40)$$

Auswahlregeln bzgl. der Hauptquantenzahl n gibt es offensichtlich nicht.

Beachte Eine in x -Richtung polarisierte elektromagnetische Welle führt auf gleichem Wege mit $\hat{\mathbf{V}} = e E^{\text{ext}} r \sin \vartheta \cos \varphi \cos(\omega t)$ auf die Auswahlregeln

$$\Delta \ell = \pm 1, \quad \Delta m = \pm 1$$

usw.

Hier beginnt das Gebiet der Atomphysik ...