VIII Behandlung von Störungen

oft $\underline{H} = \underline{H}_0 + \underline{V}$

$\underline{H}_0$: exakt lösbar d.h. $H_0|n\rangle = \varepsilon_n|n\rangle$ bekannt

$\underline{V}$: Störung des $\underline{H_0}$ Problems

z.B. Atom $\underline{H}_0$ im externen Feld $\underline{V}$

$\underline{V}$ kann zeitunabhängig oder zeitabhängig sein

($\underline{V}(t)$) ($\underline{V}$ = konstant)

1. Zeitunabhängige Störungen

$\underline{V}$ = zeitlich konstant

1.1. Allgemeine Matrixmethode

$i\hbar|\dot{\psi}\rangle = (\underline{H}_0 + \underline{V})|\psi\rangle$, Separation: $|\psi\rangle \to |\psi\rangle e^{-i\frac{Et}{\hbar}}$

Zeitanteil

stationäre Form für $|\psi\rangle$ in Diracnotation

$$E|\psi\rangle = (\underline{H_0} + \underline{V})|\psi\rangle$$

mit: $\underline{H_0}|n\rangle = \varepsilon_n |n\rangle$

Ansatz: $|\psi\rangle = \sum_n c_n |n\rangle$ nach vollständigem System

Koeffizient sind gesucht

Einsetzen: $$E\sum_n c_n|n\rangle = \sum_n c_n(\underline{H_0}+\underline{V})|n\rangle$$

$$= \sum_n c_n(\varepsilon_n + \underline{V})|n\rangle$$

Gleichung f. Koeffizient c_n gesucht: $/\ \langle m|$ multiplizieren

$$E\sum_n c_n \underbrace{\langle m|n\rangle}_{\delta_{mn}} = \sum_n c_n\Big(\varepsilon_n \underbrace{\langle m|n\rangle}_{\delta_{mn}} + \underbrace{\langle m|V|n\rangle}_{\substack{V_{mn} \\ \text{Störmatrix}}}\Big)$$

$$\Rightarrow \quad (E-\varepsilon_m)\,c_m = \sum_n c_n V_{mn}$$

$$\sum_{nm}\Big\{(\varepsilon_n - E)\,\delta_{mn} + V_{mn}\Big\}\,c_n = 0$$

linear Gleichungssystem, kann in Matrix form dargestellt werden

$$\hat{M}\,\vec{c} = 0$$

$\downarrow$ a) $\det(\hat{M}) = 0$ damit nichttriviale Lsg. f. c_n existieren

b) an $\det(\hat{M}) = 0 \rightarrow \underbrace{\text{Bestimmungsgleichung f. } E}_{\text{i.a. mehrdimensional } E \rightarrow E_\alpha}$
(gesuchte Energien)

c) für jede Lsg. α gibt es c_n^α

$$|\psi^\alpha\rangle = \sum_n c_n^\alpha |n\rangle \quad \text{mit } \underline{H}|\psi^\alpha\rangle = E_\alpha |\psi^\alpha\rangle$$

d) Bemerkung: gilt auch f. entartete Zustände

<u>Beispiel</u>: stationärer Starkeffekt

—— $n=2$ d. H-Atom ist 4 fach entartet

$(s, p_x, p_y, p_z \;\hat{=}$

$l=0 \qquad l=1$

$m_l = \pm 1, 0$

Wechselwirkung: $-\vec{d}\cdot\vec{E} = \underline{V} \qquad \vec{d} = q\,\underline{\vec{r}}$

$$V_{mn} = -\langle m|\vec{d}\cdot\vec{E}|n\rangle$$

$$= -\vec{E}q\,\underbrace{\langle m|\underline{\vec{r}}|n\rangle}_{\text{aus wert f. } l=0,\ l=1\ (3 m_l\text{'s})}$$

Auswahlregel $\Delta l = \pm 1$, $\Delta m = 0, \cancel{\pm 1}$

$$W = V_{s,p_z} \neq 0$$

alle and sind 0

$$\hat{V} = \begin{array}{c} \\ \\ \end{array}\begin{array}{cccc|c} 2s & p_x & p_y & p_z & \\ \end{array}$$

$$\hat{V} = \begin{array}{cc} \begin{array}{cccc} 2s & p_x & p_y & p_z \end{array} & \\ \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & W \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ W & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} & \begin{array}{c} 2s \\ p_x \\ p_y \\ p_z \end{array} \end{array}$$

$$\underset{\uparrow \atop s, p_x, p_y, p_z}{\varepsilon_m} \equiv \varepsilon_{n=2} \equiv \varepsilon_2$$

a) Energieverschiebung: $\det(\hat{H}') = 0$ d.h. $E_\alpha = ?$

$$\begin{vmatrix} \varepsilon_2 - E_\alpha & 0 & 0 & W \\ 0 & \varepsilon_2 - E_\alpha & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_2 - E_\alpha & 0 \\ W & 0 & 0 & \varepsilon_2 - E_\alpha \end{vmatrix} = 0$$

nehme W als reell an

Determinante ausrechnen.

$$\Downarrow \; (\varepsilon_2 - E_\alpha)^4 - W^2 (\varepsilon_2 - E_\alpha)^2 = 0$$

4. Ordnung $\rightarrow E_{1-4}$

die 4 Lösungen lauten:

$$\left.\begin{aligned} E_1 &= E_2 = \varepsilon_2 \\ E_\pm &= \varepsilon_2 \pm W \end{aligned}\right] \text{ 3 neue Energien statt } \varepsilon_2$$

b) Zustandsänderung.

z.B. E_+

$$\begin{pmatrix} W & 0 & 0 & W \\ 0 & W & 0 & 0 \\ 0 & 0 & W & 0 \\ W & 0 & 0 & W \end{pmatrix}\begin{pmatrix} c_s^+ \\ c_x^+ \\ c_y^+ \\ c_z^+ \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$$

z.B. $\vec{c}^{\,+} = (1, 0, 0, -1)$ zu $E_+ - \varepsilon_2 = W$

$|\psi_+\rangle = (|2s\rangle - |2z\rangle)\frac{1}{\sqrt{2}}$

Analog alle and Zustände berechnen

Insgesamt

Störung $= 0$ | Störg. $\neq 0$

4 Zustände

$n = 2$

$\varepsilon_2 + W$ $\quad |\psi_+\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|s\rangle - |z\rangle)$

$\varepsilon_2 = E_1 = E_2$ $\quad |\psi_1\rangle = |x\rangle, \; |\psi_2\rangle = |y\rangle$

$\varepsilon_2 - W$ $\quad |\psi_-\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|s\rangle + |z\rangle)$

Energieverschiebung $\sim W \sim \vec{E}$ $\Rightarrow$ „linearer Stark-Effekt“

1.2. Stationäre Störungstheorie

V-klein: Approximation, aber ist oft einfacher zu handhaben für <u>nicht entartete</u> Zustände

Taylorreihe f. $E = \sum_n \lambda^n E^{(n)}$

Potenz

Koeffizient der Reihe

$$c_m = \sum_n \lambda^n c_m^{(n)}$$

$$\underline{V} = \lambda \, \underline{V}_0$$

kleiner Parameter

einsetzen in Matrixgleichung f. c_m aus 1.1.

$$\underbrace{\sum_{k,l} \lambda^k E^{(k)} \lambda^l c_m^{(l)}}_{} = \underbrace{\varepsilon_m \sum_l \lambda^l c_m^{(l)}}_{} + \underbrace{\sum_{n,l} \lambda^{l+1} c_n^{(l)} V_{mn}^0}_{}$$

$$\rightarrow \quad E \cdot c_m = \varepsilon_m c_m + \sum_n c_n V_{mn}$$

Gl. 1.1.

nach Potenzen sortieren:

$$\lambda^0 : \quad E^{(0)} c_m^{(0)} = \varepsilon_m c_m^{(0)} \longrightarrow E^{(0)} = \varepsilon_m$$

nullter Beitrag $\hat{=}$ ungestörte Energie

$$\lambda^1: \quad E^{(1)} c_n^{(0)} + \underbrace{\underline{E^{(0)} c_n^{(1)}} = \underline{\varepsilon_n c_n^{(1)}}}_{\overset{!}{=}0} + \sum_n V_{mn}^{0} c_n^{(0)}$$

$$E^{(1)} = \sum_n V_{mn}^{0} \frac{c_n^{(0)}}{c_n^{(0)}} \xrightarrow{c_n^{(0)} = \delta_{nm}} V_{mm}^{0}$$

f. Wellenfkt. $|m\rangle$ betrachte

$$\boxed{E_m^{(1)} = V_{mm}^{0}}$$

1. Energiekorrektur f. m-ten Zustand

$$\boxed{E_m = \varepsilon_m + V_{mm}}$$

$$V_{mm} = \langle m | V | m \rangle$$

Zurück in Ortsraum:

$$= \int d^3r \int d^3r' \overbrace{\langle m | r \rangle}^{\varphi_m^*(\vec r)} \langle r | V | r' \rangle \overbrace{\langle r' | m \rangle}^{\varphi_m(\vec r')}$$

$$\langle r | V(\vec r, \vec p) | \vec r' \rangle = \delta(\vec r - \vec r') \cdot V\left(\vec r, \vec p = \frac{\hbar}{i} \vec\nabla_r\right)$$

$$= \int d^3r \; \varphi_m^*(\vec r) \, V\left(\vec r, \vec p = \frac{\hbar}{i} \vec\nabla_r\right) \varphi_m(\vec r)$$

Korrektur f. Wellenfunktion

$$|\psi\rangle^{(1)} = ?$$

aus allgemeiner Formel $\quad c_\ell = \sum_n \frac{c_n V_{\ell n}}{(E - \varepsilon_\ell)}$

am Anfang von 1.1.

$$c_\ell^{(1)} = \left|\; \begin{array}{l} V \text{ enthält } 1\lambda \\ \Rightarrow c_n,\, E \text{ in 0-ter Ordnung} \end{array} \right.$$

setze nun Zustand $|m\rangle$ an

mit $c_n = c_n^0 \delta_{nm}$, $E = \varepsilon_m$

$$= \sum_n \frac{\delta_{nm} V_{\ell n}}{\varepsilon_n - \varepsilon_\ell} = \frac{V_{\ell m}}{\varepsilon_m - \varepsilon_\ell}$$

$$\boxed{|m\rangle^{(1)} = |m\rangle + \sum_{\ell \neq m} \frac{V_{\ell m}}{\varepsilon_m - \varepsilon_\ell} |\ell\rangle}$$

Zustandskorrektur in 1. Ordnung

$\widehat{=}$ ungestörter Zustand $|m\rangle$

+ Superposition v. weiteren ungestörten Zuständen

(gilt nur f. nicht entartete Zustände

$\sim \frac{1}{\varepsilon_n - \varepsilon_\ell}$)

Zur Information: 2. Ordng Störungstheorie f. Energie

$$E_n^{(2)} = \sum_{\ell \neq n} \frac{|V_{\ell n}|^2}{\varepsilon_n - \varepsilon_\ell}$$

Beispiel Stark-Effekt H-Atom

Grundzustand $n = 1$

1. Ordng. $\Delta E = \underbrace{\langle \substack{n=1 \\ \ell=0} | \, q \vec{r} \cdot \vec{E} \, | \substack{n=1 \\ \ell=0} \rangle}_{\text{Änderg d. Grundzustands-energie}} = V_{nn}$

$n = 1$

$\Delta\ell \neq \pm 1$

$= 0$ aufgrund Auswahlregel kein

E-Verschiebg.

<u>2. Ordng.</u>

$$\Delta E = \sum_{\substack{n=2 \\ m_\ell\text{'s}}}^{\infty} \frac{|\langle n, \ell=1 | V | n=1, \ell=0 \rangle|^2}{\underset{\substack{\uparrow \\ n=1}}{\varepsilon_1} - \varepsilon_n}$$

$\Delta \ell = \pm 1$

nur ungl

$$\neq 0$$

$$V \sim \vec{E}$$

Die Energieverschiebg. ist quadratisch

in elektrisch Feld $\vec{E}$

„quadratischer Stark-effekt"

2. Zeitabhängige Störungen

$\underline{V} = \underline{V}(t)$ z.B. optisch Feld $\vec{E} \sim \cos(\omega_L t)$

Lichtfrequenz

$$i\hbar \dot{c}_m = \varepsilon_m c_n + \sum_k c_k \hbar \Omega_{mk}(t)$$

1.1.

ü A

Rabifrequenz

$$\hbar \Omega_{mn} = \langle m | \underline{V} | n \rangle$$

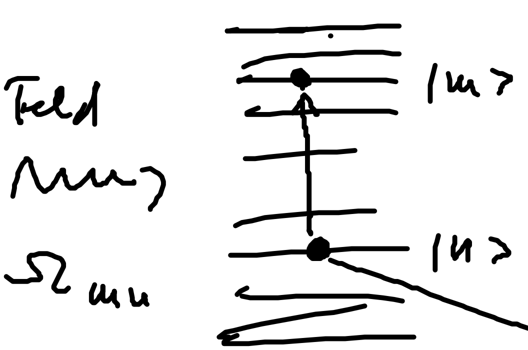
auch ü A f. beliebig viele Zustände. $|\psi\rangle = \sum_n c_n(t) |n\rangle$

jeder beliebige Operator / Observable in $\rho_{nm}(t)$ darstellen lässt

$$\langle \psi | \underline{O} | \psi \rangle = \sum_{n,m} \underbrace{c_n^*(t)\, c_m(t)}_{\rho_{nm}(t)} \langle n | \underline{O} | m \rangle$$

$$\dot\rho_{nm} = i(\omega_n - \omega_m)\rho_{nm} + i \sum_k \left(\rho_{km}\Omega_{kn} - \rho_{nk}\Omega_{mk}\right)$$

(aus $\dot c_m$, $\dot c_n^*$ ableitbar)



Feld erzeugt Superposition
zwischen n und m

$\rho_{nm} \hat{=}$ Kohärenz

$\rho_{nn} \hat{=}$ Besetzungswahrscheinlichkeit
des Zustands $|n\rangle$

Dgl. System der ρ Kohärenz und Besetzg verbindet

Anwendung in verschied. Hinsicht

- volle Schönheit: alle ρ_{nm} behalten (Rabioszillation)
- abgerüstet: $\underbrace{\rho_{nm} \text{ an System isolieren}}$

wenn Dynamik d. extern Felds
nicht zu schnell ist!
(sonst kein E-Erhaltg.)

2.1. Mastergleichungen

ρ_{nm} eliminieren um zu System f. ρ_{nn} zu kommen

$$\dot{\rho}_{ee} = i \sum_k \left(\rho_{ke} \Omega_{ke} - \rho_{ek} \Omega_{ek} \right) \longrightarrow 0$$

zu naiv $\quad \delta_{ke} \quad \delta_{ke}$

$$\dot{\rho}_{ke} = i(\omega_k - \omega_e)\rho_{ke} + i \sum_n \left(\rho_{ne} \Omega_{nk} - \rho_{kn} \Omega_{en} \right)$$

formal lösen:

$$\rho_{ke}(t) = i\sum_n \int_{-\infty}^{t} dt'\, e^{i(\omega_k-\omega_e)(t-t')}$$

$$\left(\rho_{ne}(t')\,\Omega_{nk}(t') - \rho_{kn}(t')\,\Omega_{en}(t')\right)$$

Ω soll langsam sein

$s = t - t'$ neue Variable

$$= i\sum_n \int_0^{\infty} ds\, e^{i(\omega_k-\omega_e)s}\Big(\rho_{ne}(t-s)\,\Omega_{nk}(t-s)$$

$$- \rho_{kn}(t-s)\,\Omega_{en}(t-s)\Big)$$

$$\Omega_{nk} = \sum_\omega \Omega_{nk}^{\omega}\, e^{-i\omega t}$$

$$\rho_{ne} = \tilde{\rho}_{ne}(t)\, \underbrace{e^{i(\omega_n-\omega_e)t}}_{\text{freie Bewegg. ohne Störg.}}$$

einsetzen:

$$= i \sum_{n,\omega} \int_0^\infty ds\, e^{i(\omega+\omega_k-\omega_n)s} \Big(\tilde{\rho}_{ne}(t-s)\, e^{i(\omega_n-\omega_e)t}$$

$$e^{-i\omega t}\, \Omega^{\omega}_{nk}(t-s) \Big)$$

$$- i \sum_{n\omega} \int_0^\infty ds\, e^{i(\omega+\omega_n-\omega_e)s} \Big(\tilde{\rho}_{kn}(t-\cancel{s})\, e^{i(\omega_k-\omega_n)t}$$

$$e^{-i\omega t}\, \Omega^{\omega}_{en}(t-\cancel{s}) \Big)$$

$\tilde{\rho}(t-\cancel{s}) \longrightarrow$ langsam gegen $e^{i(\omega \,\cdot\cdot)s}$

$\Omega(t-\cancel{s}) \longrightarrow$

langsam Felder gegen interne Dynamik

und $\rho_{ee'} \to \delta_{ee'}\rho_{ee}$

$$\boxed{\dot{\rho}_{ke} = i\pi \sum_{\omega} \delta(\omega+\omega_k-\omega_e)\, \Omega_{ek}\, (\rho_{ee}-\rho_{kk})}$$

diinsch in ρ_{ee}

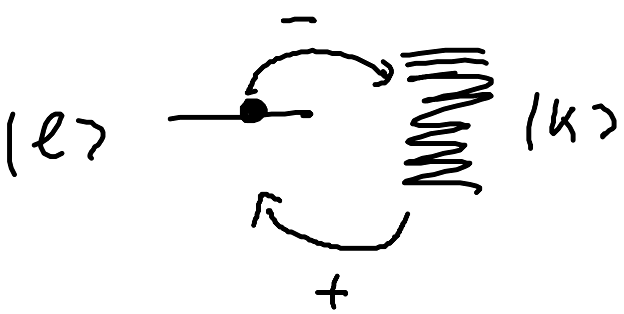
$$\boxed{\dot{\rho}_{ee}(t) = -\sum_k \Gamma_{e\to k}\,\rho_{ee}(t) + \sum_k \Gamma_{k\to e}\,\rho_{kk}(t)}$$

Mastergleichung / Rategleichungen für die Besetzungsdichten in $|e\rangle$

<u>Rate</u>: $\Gamma_{e\to k} = \sum_\omega 2\pi\, \delta(\omega + \omega_k - \omega_e)\, |\Omega^\omega_{ek}|^2$

<u>Interpretation</u>:

a) Besetzungswahrscheinlichkeit ρ_{ee} kann zu und abnehmen mit Rate Γ



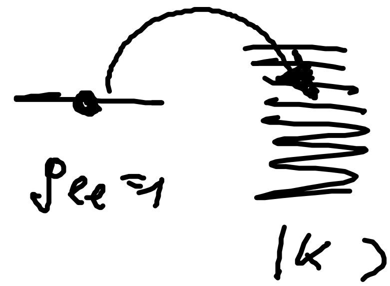
b) Rate zeigt Energieerhaltung

$$\delta(\underset{\substack{\uparrow\\ \text{äußeres Feld}}}{\omega} - \omega_e + \omega_k)$$

im allg. gilt <u>nicht</u> d. E-Satz

c/ Fermis Goldene Regel

$$\dot{\rho}_{ee} = -\sum_k \Gamma_{e \to k} = \Gamma_{aus}$$



Annahme: $\rho_{kk} = 0 \;, \; \rho_{ee} = 1$

$$\Gamma_{aus} = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{k,\varepsilon} \delta\left(\varepsilon + \varepsilon_k - \varepsilon_e\right) \left| V_{ek}^{\varepsilon} \right|^2$$

$\hbar\omega = \varepsilon$

Energiediffz.

Störg.

$$\Gamma_{aus} = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{k} \delta\left(\varepsilon + \varepsilon_k - \varepsilon_e\right) \left| V_{ek} \right|^2$$

+ Auswahlregeln

periodische Störg.
mit Energie $\hbar\omega = \varepsilon$