# VIII Behandlung von Störungen

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

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

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

## 1. Zeitunabhängige Störungen

$\underline{V}$ = zeitlich konstant

### 1.1. Allgemeine Matrixmethode

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

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

Zeitanteil

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

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

Ansatz: $|\psi\rangle = \sum_n c_n |n\rangle$ und vollständiges 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: $\big| \langle m|$ multiplizieren

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

Störmatrix

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

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

lineares Gleichungssystem, kann in Matrixform dargestellt werden

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

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

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

c) für jede Lsg. $\alpha$ gibt es $c_n^\alpha$

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

d) Bemerkung: gilt auch f. entartete Zustände

<u>Beispiel</u>: stationärer Starkeffekt

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

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

$l=0 \quad l=1$

$m_l = \pm 1, 0$

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

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

$$= -\vec{E}q \underbrace{\langle m|\underline{\vec{r}}|n\rangle}$$

ausgewertet f. $l=0$, $l=1$ ($3\,m_l$'s)

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

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

alle and sind $0$

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

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

$\varepsilon_n = \varepsilon_{n=2} \equiv \varepsilon_2$

$\uparrow$

$s, p_x, p_y, p_z$

## a) Energieverschieb.:

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

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

nehmen $W$ als reell an

Determinante ausrechnen.

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

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

die 4 Lösungen lauten:

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

## 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

$n = 2$

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

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

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

Energieverschiebung $\sim W \sim \vec{E}$ ! , „linearer Stark-effekt"

## 1.2. Stationäre Störungstheorie

V - klein : Approximation, aber ist oft einfacher zu handhaben für nicht entartete 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.

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

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

$$\lambda^1 : \quad E^{(1)} c_n^{(0)} + \underbrace{E^{(0)} c_n^{(1)} = \varepsilon_n c_n^{(1)}}_{\Rightarrow 0} + \sum_k V^0_{nk} c_k^{(0)}$$

$$E^{(1)} = \sum_k V^0_{nk} \frac{c_k^{(0)}}{c_n^{(0)}} \xrightarrow{c_k^{(0)} = \delta_{kn}} V^0_{nn}$$

f. Wellenfkt. $|n\rangle$ betrachte

$$\boxed{E_n^{(1)} = V^0_{nn}}$$

1. Energiekorrektur f. $n$-ten Zustand

$$\boxed{E_n = \varepsilon_n + V_{nn}}$$

$$V_{nn} = \langle n | V | n \rangle$$

Zurück in Ortsraum:

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

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

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

## Korrektur f. Wellenfunktion

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

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

an Anfang von 1.1.

$c_\ell^{(1)} = \Big|$ V enthält $1\lambda$
$\rightarrow c_n, E$ in 0.-ter Ordnung

setze um Zustand $|m\rangle$ an
und $c_n = c_n^0 \delta_{nm}$, $E = \varepsilon_m \Big|$

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

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

Zustandkorrektur in 1. Ordnung

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

+ Superposition v. weiteren ungestörten Zuständen

( gilt nur f. nicht entartete Zustände

$$\sim \frac{1}{\varepsilon_n - \varepsilon_l} \quad )$$

Zur Information : 2. Ordnung Störungstheorie f. Energie

$$E_n^{(2)} = \sum_{l \neq n} \frac{|V_{ln}|^2}{\varepsilon_n - \varepsilon_l}$$

Beispiel Stark - Effekt H-Atom

Grundzustand $n = 1$

1. Ordnung. $$\underbrace{\Delta E = \langle \begin{smallmatrix} n=1 \\ l=0 \end{smallmatrix} | \, q \, \vec{r} \cdot \vec{E} \, | \begin{smallmatrix} n=1 \\ l=0 \end{smallmatrix} \rangle}_{\text{Änderung d. Grundzustands-energie}} = V_{nn}$$

$\uparrow$
$n = 1$

$\Delta l \neq \pm 1$

$= 0$ aufgrund Auswahlregel kein

E-Verschiebg.

**2. Ordng.**

$$\Delta E = \sum_{n=2}^{\infty} \frac{|\langle n, l=1 | V | n=1, l=0 \rangle|^2}{\varepsilon_1 - \varepsilon_n}$$

$n = 2$ $m_e$'s

$\varepsilon_1$ ← $n=1$

$\Delta l = \pm 1$ muss sein

$$\neq 0$$

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

Die Energieverschiebg. ist quadratisch im elektrischen Feld $\vec{E}$

„quadratischer Starkeffekt"

## 2. Zeitabhängige Störungen

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

Lichtfrequenz

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

1.1.

üA

Rabifrequenz

$$\hbar\Omega_{mk} = \langle m|\underline{V}|k\rangle$$

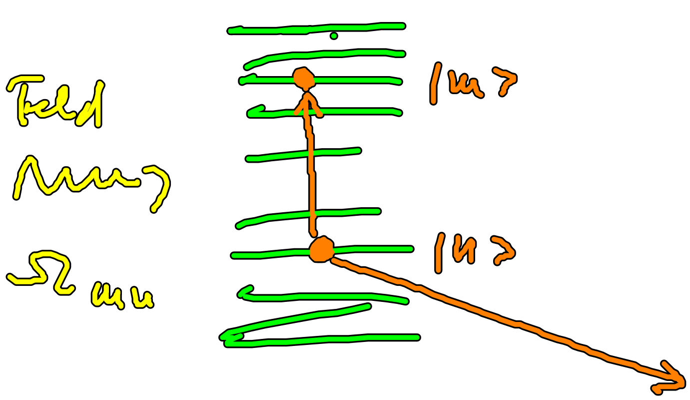
auch üA f. beliebig viele Zustände. $|\psi\rangle = \sum_n c_n(t)\,|n\rangle$

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. Auswahl

- volle Schönheit: alle $\rho_{nm}$ berechnen (Rabioszillation)
- abgerüstet: $\rho_{nm}$ an System isolieren

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

## 2.1. Ratengleichungen

$\rho_{nm}$ eliminieren um zu System f. $\rho_{nn}$ zu kommen

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

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

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

formal lösen:

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

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

$\Omega$ soll langsam sein

$s = t - t'$ neue Variable

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

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

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

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

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

langsame Felder gegen interne Dynamik

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

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

diskutiere $\rho_{ee}$

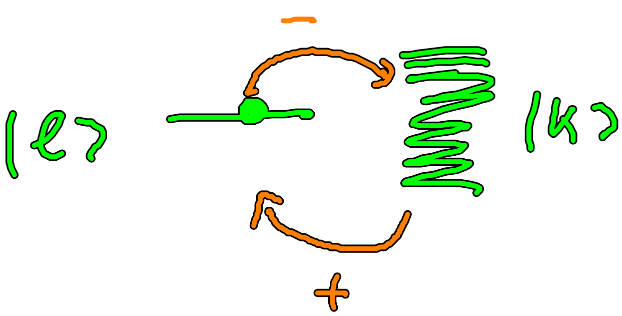
$$\boxed{\dot\rho_{ee}(t) = -\sum_k \Gamma_{e\to k}\,\rho_{ee}(t) + \sum_k \Gamma_{k\to e}\,\rho_{kk}(t)}$$

Mastergleichung / Rategleichung 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 $\rho_{ee}$ kann zu und abnehmen mit Rate $\Gamma$




b) Rate zeigt Energieerhaltung

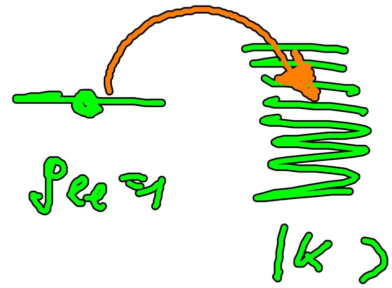
$$\delta(\omega-\omega_e+\omega_k)$$

$\uparrow$ äußeres Feld

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

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

$\hbar \omega = \varepsilon$

Energiediffz.

Störg.

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

+ Auswahlregeln

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