Zeitabhängige Störungstheorie

• Problemstellung

* Gegeben

$$H = H_0 + V(t) , \qquad (1)$$

wobei

H_0 ein freies System
(z.B. ein Atom) und

$V(t)$ eine "Störung" des freien Systems
(z.B. elektromagnetisches Feld)
kennzeichnet.

* Sei bekannt: Eigenwerte E_n und
Eigenfunktionen $|\phi_n\rangle$
von H_0, definiert via

$$H_0 |\phi_n\rangle = E_n |\phi_n\rangle . \qquad (2.)$$

* Anfangsbedingung

System sei zu einer Anfangszeit t_0
im Eigenzustand von H_0, z.B. $|\phi_i\rangle$.
("Störung" $V(t)$ wird eingeschaltet zur Zeit $t=t_0$)

* Situation:

zeitliche Entwicklung, wegen $V(t)$

$\Rightarrow$ Übergänge vom Zustand $|\phi_i\rangle$

in andere Zustände $|\phi_n\rangle$

Bemerkung: Da H zeitabhängig,

$\Rightarrow$ kein "stationäres" Problem

(zeitliche Entwicklung ergibt nicht einen Phasenfaktor $e^{-iE_n t}$)

* Gesucht:

Übergangswahrscheinlichkeit:

$$|\langle\phi_n| U(t,t_0) |\phi_i\rangle|^2 \quad , \quad \text{für } n \neq i \qquad (3)$$

$U(t,t_0)$ — Operator der zeitlichen Entwicklung von der Zeit t_0 bis zur Zeit t.

Übergangswahrscheinlichkeit:

Wahrscheinlichkeit das System, welches zur Zeit t_0 im Zustand $|\phi_i\rangle$ war, zur Zeit t im Zustand $|\phi_n\rangle$ zu finden.

• Schrödinger - Bild

* Formulierung des Problems:

Der Zustand

$$|\psi(t)\rangle = U(t,t_0)\,|\phi_i\rangle \tag{4}$$

muss der zeitabhängigen Schrödinger-Gl.

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t}|\psi(t)\rangle = \left[H_0 + V(t)\right]|\psi(t)\rangle \tag{5}$$

und der Anfangsbedingung

$$|\psi(t)\rangle = |\phi_i\rangle \quad \text{für} \quad t = t_0 \tag{6}$$

genügen.

* Lösungsansatz:

$$|\psi(t)\rangle = \sum_n c_n(t)\, e^{-iE_n(t-t_0)/\hbar}\,|\phi_n\rangle \tag{7}$$

Wichtig: Entwicklungskoefficienten $c_n(t)$ sind zeitabhängig angesetzt, um Präsenz von $V(t)$ zu berücksichtigen.

[Bemerkung: Für $\underline{V(t)=0}$, beliebiger Zustand

$$|\alpha(t_0)\rangle = \sum_n c_n(t_0)\,|\phi_n\rangle \quad \text{bei } t=t_0$$

$$\Rightarrow \quad |\alpha(t)\rangle = \sum_n \underbrace{c_n(t_0)}_{\text{zeitunabhängig!}}\, e^{-iE_n(t-t_0)/\hbar}\,|\phi_n\rangle \quad \text{zur Zeit } t$$
]

Absolutquadrate von $c_n(t)$ = Übergangswahrscheinlichkeiten:

$$|c_n(t)|^2 = |\langle \phi_n | \psi(t) \rangle|^2 = |\langle \phi_n | U(t,t_0) | \phi_i \rangle|^2. \quad (8)$$

* Gleichung für $c_n(t)$

Ansatz in Gl. (7) eingesetzt in Schrödinger-Gl. in Gl. (5) ergibt:

Linke Seite von Gl. (5):

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi(t)\rangle = \sum_n \left(i\hbar \dot{c}_n(t) + c_n(t) E_n \right) e^{-iE_n(t-t_0)/\hbar} |\phi_n\rangle \quad (9)$$

Rechte Seite von Gl. (5):

$$[H_0 + V(t)] |\psi(t)\rangle = \sum_n (E_n + V(t))\, c_n(t)\, e^{-iE_n(t-t_0)/\hbar} |\phi_n\rangle \quad (10)$$

Subtraktion der gleichen Terme in Gl. (9), (10):

$$\sum_n i\hbar \dot{c}_n(t)\, e^{-iE_n(t-t_0)/\hbar} |\phi_n\rangle = \sum_n V(t)\, c_n(t)\, e^{-iE_n(t-t_0)/\hbar} |\phi_n\rangle \quad (11)$$

und Multiplikation mit $\langle \phi_m|$ führt zu

$$\boxed{\begin{aligned} \dot{c}_n(t) &= \frac{1}{i\hbar} \sum_m \langle \phi_n | V(t) | \phi_m \rangle\, e^{-i\omega_{mn}(t-t_0)}\, c_m(t) \\ \text{mit} \quad \omega_{mn} &= \frac{1}{\hbar}(E_m - E_n) \end{aligned}} \quad (12)$$

Anfangsbedingung in Gl. (6) geht über in

$$\boxed{c_n(t_0) = \delta_{ni}} \tag{13}$$

Äquivalent zu Gl. (12) und Gl. (13):

$$c_n(t) = \delta_{ni} + \frac{1}{i\hbar}\int_{t_0}^{t} dt' \sum_m \langle\phi_n|V(t')|\phi_m\rangle e^{-i\omega_{mn}(t'-t_0)} c_m(t') \tag{14}$$

* Lösung via Iteration

$$c_n(t) = \delta_{ni} + \frac{1}{i\hbar}\int_{t_0}^{t} dt' \sum_m \langle\phi_n|V(t')|\phi_m\rangle e^{-i\omega_{mn}(t'-t_0)}$$

$$\times\left(\delta_{mi} + \frac{1}{i\hbar}\int_{t_0}^{t'} dt'' \sum_\ell \langle\phi_m|V(t'')|\phi_\ell\rangle e^{-i\omega_{\ell m}(t''-t_0)} (\ldots)\right)$$

$$= \delta_{ni} + \frac{1}{i\hbar}\int_{t_0}^{t} dt' \langle\phi_n|V(t')|\phi_i\rangle e^{-i\omega_{in}(t'-t_0)} \tag{15}$$

+ höhere Ordnungen.

Lösung: (16)

$$c_n(t) = \sum_{\nu=0}^{\infty} c_n^{(\nu)}(t) = c_n^{(0)}(t) + c_n^{(1)}(t) + c_n^{(2)} + \ldots$$

Ordnungen: "Nullte", Erste $\mathcal{O}(\langle V\rangle)$, Zweite $\mathcal{O}(\langle V\rangle^2)$

$$c_n^{(0)} = \delta_{ni} \quad \text{(zeitunabhängig)}$$

$$c_n^{(1)} = \frac{1}{i\hbar} \int_{t_0}^{t} dt' \, \langle \phi_n | V(t') | \phi_i \rangle \, e^{-i\omega_{in}(t-t_0)} \tag{17}$$

$$c_n^{(\nu)} = \frac{1}{i\hbar} \sum_m \int_{t_0}^{t} dt' \, \langle \phi_n | V(t') | \phi_m \rangle \, e^{-i\omega_{mn}(t-t_0)} \, c_m^{(\nu-1)}(t) \tag{18}$$

Übergangswahrscheinlichkeit für $|\phi_i\rangle \to |\phi_n\rangle$, $n \neq i$:

$$|c_n(t)|^2 = | c_n^{(1)}(t) + c_n^{(2)} + \dots |^2 . \tag{19}$$

- Wechselwirkungs-Bild (Dirac-Bild)

Übergänge zwischen verschiedenen Eigenzuständen von H_0 nur durch $V(t)$ verursacht

$\Rightarrow$ Separation von H_0 und $V(t)$ im Dirac-Bild

Zustände im Dirac-Bild definiert durch

$$\boxed{|\psi(t)\rangle_D = e^{iH_0(t-t_0)/\hbar} |\psi(t)\rangle_S} \tag{20}$$

$|\,\rangle_D$ – Dirac-Bild

$|\,\rangle_S$ – Schrödinger-Bild

Bewegungsgleichung im Dirac-Bild:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi(t)\rangle_D = -H_0 |\psi(t)\rangle_D + e^{\frac{iH_0(t-t_0)}{\hbar}} \underbrace{i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi(t)\rangle_S}_{\text{verwende Schrödinger-Gl.}}$$

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi(t)\rangle_D = -H_0 |\psi(t)\rangle_D + e^{iH_0(t-t_0)/\hbar} [H_0 + V(t)] |\psi(t)\rangle_S$$

$$= e^{iH_0(t-t_0)/\hbar} V(t)\, e^{-iH_0(t-t_0)/\hbar} |\psi(t)\rangle_D$$

$$= V_D(t)\, |\psi(t)\rangle_D \quad , \qquad (21)$$

wobei die "Störung" im Dirac-Bild ist

$$\boxed{V_D(t) = e^{iH_0(t-t_0)/\hbar}\, V(t)\, e^{-iH_0(t-t_0)/\hbar}} \qquad (22)$$

Bemerkung: Zeitliche Entwicklung von $|\psi(t)\rangle_D$ durch $V_D(t)$ bestimmt.
[Im Schrödinger-Bild bestimmt $H = H_0 + V(t)$ die Zeitentwicklung]

Integration von Gl. (21) nach t ergibt

$$|\psi(t)\rangle_D = |\psi(t_0)\rangle_D + \frac{1}{i\hbar} \int_{t_0}^{t} dt'\, V_D(t')\, |\psi(t')\rangle_D \quad , \qquad (23)$$

mit der Anfangbedingung

$$|\psi(t_0)\rangle_D = |\psi(t_0)\rangle_D = |\phi_i\rangle \quad .$$

Gl. (23) kann via Iteration gelöst werden,

$$|\psi(t)\rangle_D = |\phi_i\rangle + \frac{1}{i\hbar}\int_{t_0}^{t} dt' \, V_D(t')\,|\phi_i\rangle$$

$$+ \frac{1}{(i\hbar)^2}\int_{t_0}^{t} dt' \int_{t_0}^{t'} dt'' \, V_D(t')\, V_D(t'')\,|\phi_i\rangle$$

$$+ \text{höhere Ordnungen} \, . \tag{24}$$

Multiplikation von Gl. (24) mit $\langle \phi_n|$ ergibt, mit $c_n = \langle \phi_n|\psi(t)\rangle_D$, exakt das gleiche Resultat wie in Gl. (15).

- Fermi's Goldene Regel:

* Konstante Störung, die zur Zeit $t = t_0 = 0$ eingeschaltet wird.

$$V(t) = \begin{cases} 0 & , \; t < 0 \\ V & , \; t \geq 0 \quad (\text{zeitunabhängig}) \end{cases} \tag{25}$$

Übergangswahrscheinlichkeit in erster Ordnung

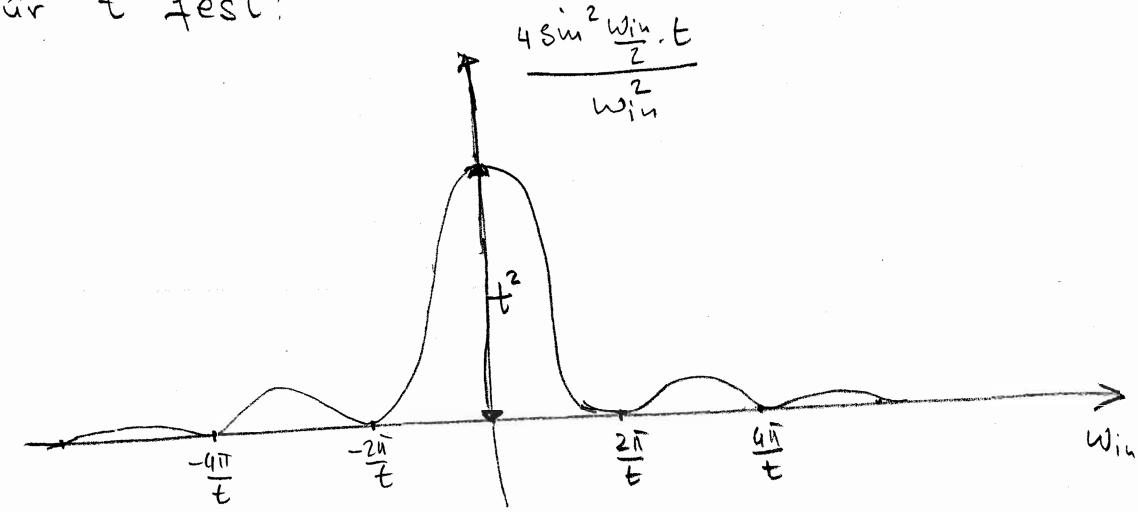
$$|c_n^{(1)}|^2 = \frac{1}{\hbar^2}\left|\int_0^t dt' \, e^{-i\omega_{in}t'} \langle \phi_n|V|\phi_i\rangle\right|^2 \tag{26}$$

$$|C_n^{(1)}|^2 = \frac{1}{\hbar^2}\left|\frac{e^{-i\omega_{in}t}-1}{-i\omega_{in}} \langle\phi_n|V|\phi_i\rangle\right|^2$$

$$= \frac{1}{\hbar^2}\left|\frac{e^{-i\frac{\omega_{in}}{2}\cdot t}\left(e^{-i\frac{\omega_{in}}{2}\cdot t} - e^{i\frac{\omega_{in}}{2}t}\right)\cdot 2}{-i\omega_{in}\cdot 2} \langle\phi_n|V|\phi_i\rangle\right|^2$$

$$= \frac{1}{\hbar^2}\cdot\frac{4\sin^2\frac{\omega_{in}}{2}\cdot t}{\omega_{in}^2}\cdot|\langle\phi_n|V|\phi_i\rangle|^2 \qquad (27)$$

Für t fest:



* für t groß:

Übergänge in Endzustände mit

$|\omega_{in}| < \frac{2\pi}{t}$ oder $|E_n - E_i|\cdot t < 2\pi\hbar$ (28)

dominieren $|C_n^{(1)}|^2$

* für $t \to \infty$:

$$\lim_{t\to\infty} \frac{4}{\omega_{in}^2} \sin^2 \frac{\omega_{in}}{2} t = t \cdot 2\pi\, \delta(\omega_{in}) = t\, 2\pi \hbar\, \delta(E_i - E_n) , \qquad (29)$$

d.h. $|C_n^{(1)}|^2 \neq 0$ nur wenn $E_i = E_n$ für $t \to \infty$.

Also, für große Zeiten t ist die Übergangsrate, d.h., die Übergangswahrscheinlichkeit pro Zeiteinheit,

$$W_{i\to n} = \frac{d}{dt} |C_n(t)|^2 , \qquad (30)$$

gegeben durch (in erster Ordnung)

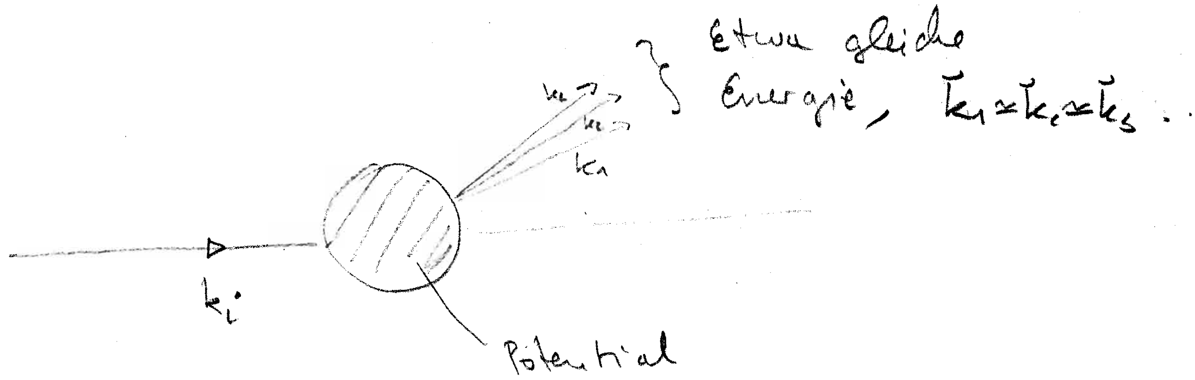
$$W_{i\to n} = \frac{2\pi}{\hbar} \delta(E_i - E_n) \, |\langle \phi_n | V | \phi_i \rangle|^2 . \qquad (31)$$

In realistischen Situationen hat man mit Übergängen in eine Gruppe von Endzuständen mit $E_n \simeq E_i$ zu tun.

Summiere über alle Endzustände mit $E_n \simeq E_i$:

$$W_{i\to [n]} = \sum_{E_n \simeq E_i} W_{i\to n} \qquad (32)$$

Beispiel: Elastische Streuung



Definiere Zustandsdichte $\rho(E_n)$ so daß

$$\rho(E_n)\, dE_n \tag{33}$$

die Zahl der Endzustände im Intervall $(E_n, E_n + dE_n)$ angibt.

Fermi's Goldene Regel

$$\boxed{\begin{aligned} W_{i\to\{n\}} &= \int dE_n\, \rho(E_n)\, W_{i\to n} \\ &= \frac{2\pi}{\hbar} \left|\langle \phi_n | V | \phi_i \rangle\right|^2 \rho(E_n)\Big|_{E_n = E_i} \end{aligned}} \tag{34}$$

Bemerkungen:

* Alle Labels der Endzustände (nicht nur Energie) müssen in etwa gleich sein, da $|\langle \phi_n | V | \phi_i \rangle|^2$ von diesen stark abhängen kann.

* Goldene Regel gültig, falls

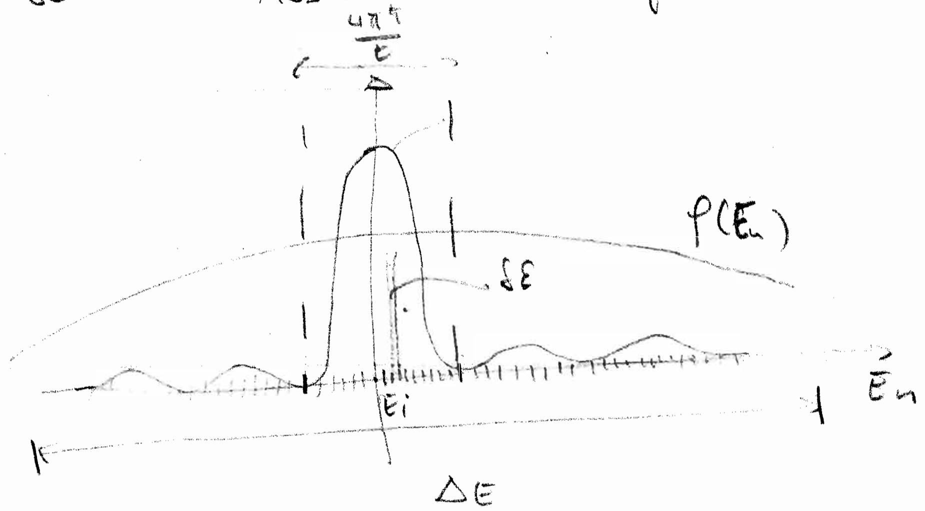
$$\Delta E \gg \frac{4\pi\hbar}{t} \gg \underset{\to\ \text{Zustandsdichte}}{\delta E}, \quad \text{oder} \quad \frac{4\pi\hbar}{\Delta E} \ll t \ll \frac{4\pi\hbar}{\delta E}$$

↳ δ-Funktion

ΔE – Breite der Energieverteilung der Endzustände

$\frac{4\pi\hbar}{t}$ – Breite der Funktion $\left[4 \sin^2 \frac{(E_i - E_n)t}{2}\right] / \left(\frac{E_i - E_n}{\hbar}\right)^2$

δE – Abstand der Energieniveaus



$$\int_{-\infty}^{\infty} dE_n \, \rho(E_n) \frac{4\hbar^2}{|E_n - E_i|^2} \sin^2 \frac{(E_n - E_i)}{2\hbar} t \simeq \rho(E_i) \int_{-\infty}^{\infty} dE_n \frac{4\hbar^2}{|E_n - E_i|^2} \sin^2 \frac{(E_n - E_i)}{2\hbar} t$$

$$= \rho(E_i) \; 2t\pi$$

$$\Rightarrow \frac{4}{\omega_{ni}^2} \sin^2 \frac{\omega_{ni}}{2} \cdot t \xrightarrow{t \text{ groß}} 2\pi t \, \delta(\omega_{ni}).$$

* Bei konstanter "Störung" große Übergangswahrscheinlichkeit für $|\phi_i\rangle \to |\phi_n\rangle$ nur wenn $E_n \simeq E_i$.

- Periodische Störung

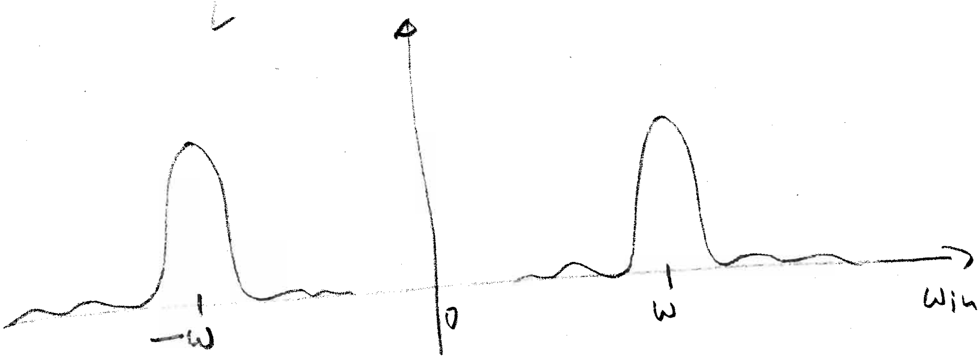
$$V(t) = \begin{cases} 0 & , \ t < 0 \\ A e^{-i\omega t} + A^\dagger e^{+i\omega t} & , \ t \geq 0 \end{cases} \qquad (A\text{-Operator})$$

Beispiel: Äußeres elektrisches Feld variiert periodisch mit der Zeit.

Übergangswahrscheinlichkeit (erste Ordnung)

$$|c_n^{(1)}|^2 = \frac{1}{\hbar^2} \left| \int_0^t \left(\langle \phi_n | A | \phi_i \rangle e^{-i\omega t'} + \langle \phi_n | A^\dagger | \phi_i \rangle e^{i\omega t'} \right) e^{-i\omega_{in} t'} \, dt' \right|^2$$

$$= \frac{1}{\hbar^2} \left| \frac{e^{-i(\omega + \omega_{in})t} - 1}{-i(\omega + \omega_{in})} \langle \phi_n | A | \phi_i \rangle + \frac{e^{i(\omega - \omega_{in})t} - 1}{i(\omega - \omega_{in})} \langle \phi_n | A^\dagger | \phi_i \rangle \right|^2$$

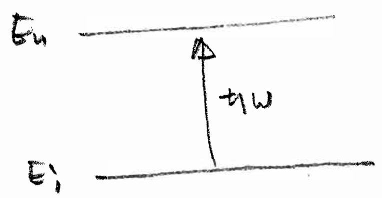


$\Rightarrow$ Mischterme in $|c_n^{(1)}|^2$ tragen nicht bei.

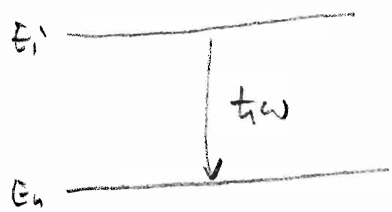
Für $t \to \infty$, $|C_n^{(1)}|^2$ nicht verschwindend nur wenn

$\omega_{in} + \omega = 0$ oder $E_n = E_i + \hbar\omega$

$\omega_{in} - \omega = 0$ oder $E_n = E_i - \hbar\omega$.



Absorption



Stimulierte Emission

Übergangsrate für lange Zeiten:

$$W_{i\to n} = \frac{2\pi}{\hbar}\Big[\, |\langle\phi_n|A|\phi_i\rangle|^2 \, \delta(E_n - E_i + \hbar\omega) + |\langle\phi_n|A^\dagger|\phi_i\rangle|^2 \, \delta(E_n - E_i - \hbar\omega) \Big]$$

Goldene Regel:

$$W_{i\to[n]} = \frac{2\pi}{\hbar}\Big[\, |\langle\phi_n|A|\phi_i\rangle|^2 \, \rho(E_n)\Big|_{E_n \simeq E_i + \hbar\omega} + |\langle\phi_n|A^\dagger|\phi_i\rangle|^2 \, \rho(E_n)\Big|_{E_n \simeq E_i - \hbar\omega} \Big]$$

* Bei periodischer Störung Übergänge von $|\phi_i\rangle \to |\phi_n\rangle$ nur wenn $E_n \simeq E_i + \hbar\omega$ oder $E_n \simeq E_i - \hbar\omega$.