Zeitabh. Störungstheorie

$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V}(t)$

Wh.: Zeitentwicklungsoperator (Dirac-Bild)

$$\hat{U}_D(t,t_0) = 1 + \sum_{n=1}^{\infty} (-i)^n \int_{t_0}^{t} dt_1 \int_{t_0}^{t_1} dt_2 \cdots \int_{t_0}^{t_{n-1}} dt_n \, \hat{V}_D(t_1) \hat{V}_D(t_2) \ldots \hat{V}_D(t_n)$$

Zeitunabhängiges Potential (in einem großen Zeitintervall)

$$\langle m | \hat{U}_D(\infty, -\infty) | n \rangle = \delta_{mn} - 2\pi i \, \delta(E_m - E_n) \langle m | \hat{T}^+(E_n) | n \rangle$$

Eigenzustände zu $\hat{H}_0$; T-Matrix

exakt für $t \to \infty$, $t_0 \to -\infty$

$= S_{mn}$

Element der S-Matrix!

physikalische Bedeutung: Übergangswahrscheinl. $P_{n \to m} = |S_{mn}|^2$

für sehr große Zeiten!

exakt: T-Matrix

$$\hat{T} = \hat{V} + \hat{T} \hat{G}_0 V$$
$$= \hat{V} + \hat{V} \hat{G}_0 \hat{V} + \hat{V}_a \hat{G}_0 \hat{V} \hat{G}_0 \hat{V} + \ldots$$

Ausgangspunkt für Näherungen!

III.5.2. Fermi's Goldene Regel

Wir spezialisieren nun auf schwache Störungen $\hat{V}$, konstant im betrachteten Zeitintervall (wird später "aufgeweicht")

Annahme:

$\Rightarrow$ die formale Reihe für $\hat{U}_D(t,t_0)$ (in $\hat{V}_D$)

kann bereits nach dem ersten nichttrivialen Term ($\sim \hat{V}_D$) abgebrochen werden

$$(*) \quad \hat{U}_D(t,t_0) \approx \hat{1} - i \int_{t_0}^{t} dt_1 \, \hat{V}_D(t_1) = \hat{1} - i \int_{t_0}^{t} dt_1 \, e^{\frac{i}{\hbar}\hat{H}_0 t_1} \hat{V} e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}_0 t_1}$$

Annahme: $\hat{V}$ konstant zw. t_0 und t

Matrixelement $\langle m|\hat{U}_D(t,t_0)|n\rangle$ (mit $|m\rangle, |n\rangle$ Eigenzustände von $\hat{H}_0$)

$$\langle m|\hat{U}_D(t,t_0)|n\rangle = \langle n|m\rangle - i\int_{t_0}^{t} dt_1\, e^{i/\hbar (E_m - E_n)t_1} \underbrace{\langle m|\hat{V}|n\rangle}_{\text{zeitl. konstant}}$$

$$= \underbrace{\langle n|m\rangle}_{\delta_{nm}} - i\langle m|\hat{V}|n\rangle \int_{t_0}^{t} dt_1\, e^{i/\hbar (E_m - E_n)t_1}$$

Berechne $P_{n\to m}(t) = |\langle m|\underbrace{\hat{U}_D(t,t_0)|n\rangle}|^2$

Zustand, in den sich das System ausgehend vom Anfangszustand $|n\rangle$ zeitlich entwickelt

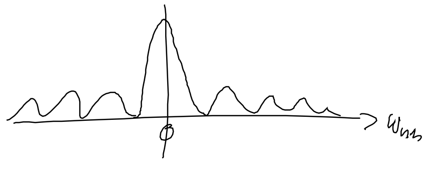
Im allg. ist das nicht mehr Eigenzustand von $\hat{H}_0$!

Fokus auf den Fall $|m\rangle \neq |n\rangle$

$$P_{n\to m}(t) = |\langle m|\hat{V}|n\rangle|^2 \left| \int_{t_0}^{t} dt_1\, e^{i/\hbar (E_m - E_n)t_1} \right|^2$$

$$= |\langle m|\hat{V}|n\rangle|^2 \left(\frac{\sin\left(\frac{\omega_{mn}(t-t_0)}{2}\right)}{\omega_{mn}/2} \right)^2 \quad \text{mit } \omega_{mn} = \frac{1}{\hbar}(E_m - E_n)$$

oszillierende Funktion, ~~stark~~ "gepeakt" bei $\omega_{mn} = 0$



Umschreiben als Übergangsrate:

$$\frac{P_{n\to m}(t)}{t-t_0} = |\langle m|\hat{V}|n\rangle|^2 \frac{1}{t-t_0} \left(\frac{\sin\left(\frac{\omega_{mn}(t-t_0)}{2}\right)}{\omega_{mn}/2} \right)^2$$

$$= |\langle m|\hat{V}|n\rangle|^2 \left(\frac{\sin\left(\frac{\omega_{mn}(t-t_0)}{2}\right)}{\omega_{mn}(t-t_0)/2} \right)^2 (t-t_0)$$

Wir sind interessiert am Limes $t - t_0 \to \infty$

$$\lim_{\varepsilon \to 0} \frac{1}{\varepsilon} f\left(\frac{x}{\varepsilon}\right) = \delta(x) \qquad \text{mit} \int_{-\infty}^{\infty} dx\, f(x) = 1$$

hier: $f(y) = \frac{1}{\pi} \frac{\sin^2 y}{y^2}$ mit $y = \frac{x}{\varepsilon}$, $x = \frac{\omega_{mn}}{2}$

$\varepsilon = \frac{1}{t - t_0}$ also $\varepsilon \to 0 \mathrel{\hat{=}} (t - t_0) \to \infty$

Einsetzen:

$$\Rightarrow \Gamma_{mn} = \lim_{(t-t_0) \to \infty} \frac{1}{t - t_0} P_{n \to m}(t)$$

$$= |\langle m|\hat{V}|n\rangle|^2 \, \pi \, \delta\left(\frac{\omega_{mn}}{2}\right)$$

$$\boxed{\Gamma_{mn} = 2\pi\hbar \, |\langle m|\hat{V}|n\rangle|^2 \, \delta(E_m - E_n)}$$

Fermi's Goldene Regel für die Übergangsrate im Fall einer Störung die über ein großes Zeitintervall konstant ist!

Bemerkungen

- Das obige Ergebnis ist konsistent mit unseren Ergebnis für die S-Matrix im Fall $m \neq n$ und $\hat{T}^+(E) \approx \hat{V}$

  wir hatten
  $\left(S_{mn} = \delta_{nm} - 2\pi i \, \delta(E_m - E_n) \langle m|\hat{T}^+(E_n)|n\rangle\right)$

- Die Herleitung der Goldenen Regel ist eigentlich widersprüchlich: Einerseits soll die Störung klein sein (damit 1. Ordnung-Störungstheorie gerechtfertigt) andererseits habe wir die Stördauer $t - t_0$ unendlich groß gewählt ..... ?!

"Ausweg": Wir nehmen an, dass die Stördauer groß ist gegenüber mikroskopischen Relaxationsprozessen des Systems (Zeit, die es braucht, bis der neue Zustand eingestellt ist)

- Im realen System muß man die hier berechnete Übergangsrate mit der Zustandsdichte (Verteilung der Energieniveaus in einem Ensemble) mitteln → Delta-Fkt. nicht problematisch (d.h. Integral über Energien)

- Man benötigt den Matrixelement $\langle m|\hat{V}|n\rangle$, z.B. $\hat{V}$ Dipoloperator im Falle eines elektr. Feldes

- Hier: $\Gamma_{mn} \neq 0$ nur für $E_m = E_n$ ⇒ Übergänge können im Falle der zeitl. konstanten Störung nur zw. Zuständen eines entarteten Energieniveaus auftreten!
  Übergangsrate

- Zusammenhang zw. dem Ergebnis für die Übergangsrate Γ_{mn} und der Born'schen Näherung für die Streuamplitude

Sei $\hat{H}_0 = \frac{\hat{p}^2}{2m}$ (freies Teilchen), Eigenzustände ebene Wellen $|\underline{k}\rangle, |\underline{k}'\rangle$

Energien $E_k = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$

$$\Gamma_{\underline{k}\to\underline{k}'} = 2\pi\hbar\, \delta(E_{\underline{k}} - E_{\underline{k}'})\, |\langle \underline{k}'|\hat{V}|\underline{k}\rangle|^2$$

Auswertung in Ortsdarstellung: Fouriertransformierte von $\hat{V}$ zum Vektor $\underline{q} = \underline{k}' - \underline{k}$

$$= 2\pi\hbar\, \underbrace{\delta(E_{\underline{k}} - E_{\underline{k}'})}_{\substack{\text{Energieerhaltung} \\ \text{– elastische Streuung!}}} \left(\frac{2\pi\hbar^2}{m}\right)^2 |f_{Born}(\underline{k}';\underline{k})|$$

Streuamplitude in Born'scher Näherung!

<u>Schließlich</u>:

Eine "Fermi's Goldene Regel" läßt sich auch für zeitabhängige Potentiale aufstellen

$\hat{V} \to \hat{V}(t)$

setze wieder $\hat{U}_D(t,t_0) = 1 - i\int_{t_0}^{t} dt_1\, \hat{V}_D(t_1)$

$$= 1 - i\int_{t_0}^{t} dt_1\, e^{+i\frac{1}{\hbar}\hat{H}_0 t_1}\, \hat{V}(t)\, e^{-i\frac{1}{\hbar}\hat{H}_0 (t_1)}$$

Betrachte wieder $P_{n\to m}(t)$ für $|m\rangle \neq |n\rangle$

$$P_{n\to m}(t) = \left| \int_{t_0}^{t} dt_1\, e^{i/\hbar (E_m - E_n) t_1} \langle m|\hat{V}(t)|n\rangle \right|^2$$

„Spezialfall": $\hat{V}(t) = \hat{V}_0 \cos\omega t \quad , \quad t > t_0$

z.B. monochromatisches elektrisches Feld in z-Richtung $\to \hat{V}_0$ Dipoloperator $(\hat{V} = \underbrace{e}_{\text{Ladung}}\, \underbrace{E_0}_{\text{Feldstärke}}\, \underbrace{\hat{z}}_{\text{Einheitsvektor in z-Richtung}})$

Betrachte wieder Limes $t - t_0 \to \infty$

<u>Ergebnis</u> (hier nur skizziert)

$$\underbrace{\Gamma_{mn}}_{\text{Übergangsrate}} \sim \left(\delta(E_m - E_n + \hbar\omega) + \delta(E_m - E_n - \hbar\omega)\right) |\langle m|\hat{V}_0|n\rangle|^2 \qquad (**)$$

Übergänge zw. den stationären Zuständen $|n\rangle, |m\rangle$ können dann stattfinden wenn die Frequenz des eingestrahlten Feldes (ω) gerade mit der Energiedifferenz $E_m - E_n$ bzw $E_n - E_m$ übereinstimmt!

Interpretation: Induzierte Absorption bzw. Emission eines Lichtquants

$E_m - E_n = \hbar\omega$ (siehe 2. Term in (**)) : Das ungestörte System (Atom) absorbiert ein Lichtquant (Photon) und wechselt damit in ein Niveau mit $E_m > E_n$

„induzierte Absorption"

$E_m - E_n = -\hbar\omega$
$E_n - E_m = \hbar\omega$: Die Störung führt dazu, dass das System die Energie $\hbar\omega$ emittiert

$\Rightarrow$ „induzierte Emission"

---

aber keine Beschreibung von <u>spontaner Emission</u>!

IV. Licht und Materie

Ziel: Quantisierung des elektromagnetischen Feldes (Licht!) und Beschreibung seiner Wechselwirkung mit Materie (z.B. Ladungen in Atomen, Molekülen)

$\Rightarrow$ z.B. Prozess der spontanen Emission

IV.1. Gekoppelte Schwingungen, Phononen

Ausgangspunkt: Betrachte — zunächst klassisch — ein System, dessen potentielle Energie geschrieben werden kann als Entwicklung um Minima ("Ruhelagen")

$$\tilde{V}(\underline{x}) = \tilde{V}(\underline{x}_0) + \frac{1}{2}\sum_{i=1}^{f}\sum_{j=1}^{f} \left.\frac{\partial^2 \tilde{V}}{\partial x_i \partial x_j}\right|_{\underline{x}_0} q_i q_j + \mathcal{O}(q^3)$$

(Vektor mit f Komponenten

$$\underline{q} = \underline{x} - \underline{x}_0$$

Auslenkungen um die Ruhelagen

Physikal. Beispiel: Atome in einem periodischen Gitter
$\underline{x}_0$: Ruhepositionen der Atome, $\quad \nabla_{\underline{x}} \tilde{V}(\underline{x})\big|_{\underline{x}_0} = 0$

Kleine Auslenkungen (kleine Schwingungen)

$$\Rightarrow V(\underline{x}) = V(\underline{x}_0) + \frac{1}{2}\, \underline{q}^T \,\underline{\underline{V}}\, \underline{q}$$

transponierter Vektor

Matrix der 2. Ableitungen von V

Klass. Lagrangefunktion (q : generalisierte Koordinate)

$$L = \frac{1}{2} \underbrace{\dot{q}^T \underline{\underline{T}}\, \dot{q}}_{\text{Kinetische Energie}} - \frac{1}{2} q^T \underline{\underline{V}}\, q \qquad (*)$$

generalisierte Geschwindigkeit

(meist $\underline{\underline{T}} \sim \underline{\underline{I}}$ — Einheitsmatrix)

beschreibt System von f gekoppelten harmonischen Oszillatoren

Entkopplung des Problems durch Einführung von Normalkoordinaten

Ziel: $$L = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{f} \left(\dot{Q}_i^2 - \lambda_i Q_i^2 \right) = \frac{1}{2} \underline{\dot{Q}}^T \underline{\dot{Q}} - \frac{1}{2} \sum_i \lambda_i Q_i^2$$

$$q = \underline{\underline{A}}\, \underline{Q} \iff \underline{Q} = \left(\underline{\underline{A}}\right)^{-1} q$$

Matrix $\underline{\underline{A}}$ besteht aus Spalten, die den "Normalmoden" entsprechen

Bestimmung von $\underline{\underline{A}}$, λ

verallg. Eigenwertproblem: setze $q = \underline{\underline{A}}\, \underline{Q}$ im Ausdruck für L (siehe $(*)$)

es muss gelten: $\underline{\underline{A}}^T \underline{\underline{T}}\, \underline{\underline{A}} = \underline{\underline{1}}$ — Einheitsmatrix, $\quad \underline{\underline{A}}^T \underline{\underline{V}}\, \underline{\underline{A}} = \lambda \underline{\underline{1}}$

$$\Rightarrow \underline{\underline{A}}^T \underline{\underline{V}}\, \underline{\underline{A}} = \underbrace{\underline{\underline{A}}^T \underline{\underline{T}}\, \underline{\underline{A}}}_{\underline{\underline{1}}} \lambda \iff \underline{\underline{V}}\, \underline{\underline{A}} = \underline{\underline{T}}\, \underline{\underline{A}}\, \lambda \underline{\underline{1}}$$

$$\underline{\underline{V}}\, a_i = \underline{\underline{T}}\, a_i \lambda_i$$

Spaltenvektoren von $\underline{\underline{A}}$ (Normalmoden)

$\Rightarrow$ nichttriviale Lösung nur für $\det(\underline{\underline{V}} - \lambda \underline{\underline{T}}) = 0$

meist setzt man $\lambda_i = \omega_i^2$

$$L = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{f} \left(\dot{Q}_i^2 - \omega_i^2 Q_i^2 \right)$$

Dynamik aus $\frac{\partial L}{\partial Q_i} - \frac{d}{dt}\frac{\partial L}{\partial \dot{Q}_i} = 0 \quad \forall i = 1, \dots, f$

$$\Rightarrow \ddot{Q}_i(t) + \omega_i^2 Q_i(t) = 0$$

f entkoppelte Oszillatoren

Lösung: $Q_i(t) = \alpha_i e^{i\omega_i t} + \beta_i e^{-i\omega_i t}$

Konstanten aus Anfangsbedingungen

Zugehörige Hamiltonfunktion

$$H = \sum_{i=1}^{f} \dot{Q}_i \frac{\partial L}{\partial \dot{Q}_i} - L \qquad \text{mit} \qquad \frac{\partial L}{\partial \dot{Q}_i} = P_i$$

kanonischer Impuls

(hier $P_i = \dot{Q}_i$, also Masse gleich 1)

$$\Rightarrow \boxed{H = \sum_{i=1}^{f} \frac{1}{2} P_i^2 + \frac{1}{2}\omega_i^2 Q_i^2}$$

Bemerkungen.

- Die im Zuge der Entkopplung eingeführten Normalmoden $Q_i(t)$ entsprechen kollektiven Schwingungen, da sie mehrere (i.A. alle) Atome involvieren
- In der Festkörperphysik heißen diese Schwingungen „Phononen"