Skript zur 22. Vorlesung "Quantenmechanik", Freitag den 8. Juli, 2011.

15 Zeitabhängige Störungstheorie

15.1 Übergangswahrscheinlichkeit

Betrachten wir nun den abstrakten Fall eines Teilchens mit Hamilton Operator

$$\hat{H}(t) = \hat{H}_0 + \hat{H}_1(t),$$

wobei $\hat{H}_1(t)$ eine "relativ kleine" Störung ist.
Beispiele:

- $\hat{H}_0$ ist Hamilton-Operator für zwei isolierte Systeme; $\hat{H}_1$ beschreibt eine (schwache) Wechselwirkung.
- $\hat{H}_0$ ist Hamilton-Operator für ein isoliertes System; $\hat{H}_1$ beschreibt den Einfluss eines elektrischen oder magnetischen Feldes.

Annahme: Das Spektrum des Operators $\hat{H}_0$ ist bekannt und diskret:

$$\hat{H}_0|\psi_n\rangle = E_n|\psi_n\rangle$$

Zum Zeitpunkt $t = 0$ ist das System in einem $\hat{H}_0$-Eigenzustand $|\psi_\mathrm{i}\rangle$.

Problemstellung: Was ist die Wahrscheinlichkeit, dass das System bei einer Messung zu einem späteren Zeitpunkt t in einem <u>anderen</u> $\hat{H}_0$-Eigenzustand $|\psi_\mathrm{f}\rangle$ gefunden wird? Diese Wahrscheinlichkeit wird als $P_\mathrm{fi}(t)$ geschrieben.

Die Übergangswahrscheinlichkeit $P_\mathrm{fi}(t)$ kann wie folgt aus einer exakten Lösung der Schrödinger-Gleichung berechnet werden: Sei $|\psi(t)\rangle$ die Lösung der Schrödinger-Gleichung

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}|\psi(t)\rangle = \hat{H}|\psi(t)\rangle$$

mit $\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_1$ und $|\psi(0)\rangle = |\psi_\mathrm{i}\rangle$, dann gilt:

$$P_\mathrm{fi}(t) = |\langle\psi_\mathrm{f}|\psi(t)\rangle|^2 .$$

Eine exakte Lösung der Schrödinger-Gleichung ist meistens unmöglich. Deshalb: Entwicklung in Potenzen von $\hat{H}_1$. Dieses Verfahren wird nun beschrieben. Es wird "zeitabhängige Störungstheorie" genannt und wurde von Dirac entwickelt.

Für einen allgemeinen Zustand $\psi(t)$ gilt, dass man diese in den Basiszuständen $|\psi_k\rangle$ entwickeln kann

$$|\psi(t)\rangle = \sum_k c_k(t)|\psi_k\rangle \quad \text{mit } c_k(t) = \langle\psi_k|\psi(t)\rangle.$$

Ohne Störung $\hat{H}_1$ gilt

$$c_k(t) = c_k(0)e^{-\frac{i}{\hbar}E_k t},$$

da

$$c_k(t) = \langle\psi_k|\psi(t)\rangle = \langle\psi_k|e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}_0 t}|\psi(0)\rangle = e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{E}_k t}\langle\psi_k|\psi(0)\rangle.$$

Daher schreibt man (mit Störung $\hat{H}_1$)

$$c_k(t) = \widetilde{c}_k(t)e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{E}_k t}.$$

(Ohne Störung $\hat{H}_1$ wäre $\widetilde{c}_k$ zeitunabhängig.)

Aus der Schrödinger-Gleichung folgt nun, dass einerseits

$$\begin{aligned} i\hbar\frac{\partial}{\partial t}|\psi(t)\rangle &= \left(\hat{H}_0 + \hat{H}_1\right)|\psi(t)\rangle \\ &= \sum_k E_k\widetilde{c}_k(t)e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{E}_k t}|\psi_k\rangle + \sum_k \widetilde{c}_k(t)e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{E}_k t}\hat{H}_1|\psi_k\rangle, \end{aligned}$$

während anderseits

$$\begin{aligned} i\hbar\frac{\partial}{\partial t}|\psi(t)\rangle &= i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\sum_k \widetilde{c}_k(t)e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{E}_k t}|\psi_k\rangle \\ &= i\hbar\sum_k \frac{\partial\widetilde{c}_k}{\partial t}e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{E}_k t}|\psi_k\rangle + \sum_k E_k\widetilde{c}_k(t)e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{E}_k t}|\psi_k\rangle. \end{aligned}$$

Man nimmt nun ein Skalarprodukt mit $\langle\psi_n|$:

$$i\hbar\frac{\partial\widetilde{c}_n}{\partial t} = \sum_k \widetilde{c}_k(t)e^{-\frac{i}{\hbar}(E_n - E_k)t}\langle\psi_n|\hat{H}_1|\psi_k\rangle.$$

Man sucht nun eine Lösung mit $\widetilde{c}_n(0) = \delta_{n\mathrm{i}}$; die gesuchte Übergangswahrscheinlichkeit ist dann

$$P_{\mathrm{fi}}(t) = |\widetilde{c}_{\mathrm{f}}(t)|^2.$$

Diese Lösung kann gefunden wurden als Entwicklung von Potenzen in $\hat{H}_1$. Man schreibt

$$\widetilde{c}_n(t) = \widetilde{c}_n^{(0)}(t) + \widetilde{c}_n^{(1)}(t) + \ldots,$$

wobei $\widetilde{c}_n^{(j)}$ proportional ist zu $(\hat{H}_1)^j$. Ohne Störung $\hat{H}_1$ galt, dass $\widetilde{c}_n(t)$ zeitunabhängig ist. Daraus folgt, dass $\widetilde{c}_n^{(0)}(t) = \delta_{n\mathrm{i}}$. Für $\widetilde{c}_n^{(1)}$ findet man dann

$$\frac{d\widetilde{c}_n^{(1)}(t)}{dt} = -\frac{i}{\hbar}\sum_k \langle\psi_n|\hat{H}_1(t)|\psi_k\rangle e^{\frac{i}{\hbar}(E_n-E_k)t}\widetilde{c}_k^{(0)}(t)$$

(Rechts erscheint der 0. Ordnung Koeffizient $\widetilde{c}_k^{(0)}(t)$, da es schon einen expliziten Faktor $\hat{H}_1$ gibt.) Mit $\widetilde{c}_k^{(0)}(t) = \delta_{k\mathrm{i}}$ folgt hieraus dann, dass

$$\widetilde{c}_n^{(1)}(t) = -\frac{i}{\hbar}\int_0^t dt' \langle\psi_n|\hat{H}_1(t')|\psi_\mathrm{i}\rangle e^{\frac{i}{\hbar}(E_n-E_\mathrm{i})t'}.$$

Für die Übergangswahrscheinlichkeit $P_\mathrm{fi}(t)$ ergibt sich dann, dass

$$P_\mathrm{fi}(t) = \left|\widetilde{c}_\mathrm{f}^{(1)}(t)\right|^2 = \frac{1}{\hbar}\left|\int_0^t dt' \langle\psi_\mathrm{f}|\hat{H}_1(t')|\psi_\mathrm{i}\rangle e^{\frac{i}{\hbar}(E_\mathrm{f}-E_\mathrm{i})t'}\right|^2.$$

15.2 Beispiel: Harmonischer Oszillator in einem zeit-abhängigen elektrischen Feld $E(t)$

Als einfaches Beispiel betrachten wir nun einen ein-dimensionalen harmonischen Oszillator der Masse m, Frequenz ω und Ladung e in einem zeit-abhängigen elektrischen Feld $E(t)$. Der Hamilton-Operator ist dann

$$\hat{H}(t) = \hat{H}_0 + \hat{H}_1(t), \quad \hat{H}_0 = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2 x^2, \quad \hat{H}_1(t) = -eE(t)\hat{x}.$$

Zum Zeitpunkt $t = 0$ ist der Oszillator in dem $\hat{H}_0$-Eigenzustand $|n_\mathrm{i}\rangle$. Die Matrixelemente der Störung $\hat{H}_1$ sind, in der $\hat{H}_0$-Eigenbasis:

$$\langle n'|\hat{H}_1|n\rangle = -eE(t)\langle n'|\hat{x}|n\rangle.$$

Mit

$$\hat{x} = \frac{x_0}{\sqrt{2}}(\hat{a} + \hat{a}^\dagger), \quad x_0 = \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}},$$

ergibt dies

$$\langle n'|\hat{H}_1|n\rangle = \frac{-eE(t)x_0}{2}\left(\sqrt{2n}\delta_{n',n-1} + \sqrt{2(n+1)}\delta_{n',n+1}\right).$$

Hieraus folgt, dass nur Übergangswahrscheinlichkeiten zu Zustände $|n_\mathrm{f}\rangle$ mit $n_\mathrm{f} = n_\mathrm{i} \pm 1$ nicht null sind (in 1. Ordnung). Mit $E_{n_\mathrm{i}\pm 1} - E_{n_\mathrm{i}} = \pm\hbar\omega$ findet man dann, dass

$$\begin{aligned}
P_{n_\mathrm{i}+1,n_\mathrm{i}}(t) &= \frac{(n_\mathrm{i}+1)e^2}{2\hbar m\omega}\left|\int_0^t dt' E(t')e^{i\omega t'}\right|^2,\\
P_{n_\mathrm{i}-1,n_\mathrm{i}}(t) &= \frac{n_\mathrm{i}e^2}{2\hbar m\omega}\left|\int_0^t dt' E(t')e^{-i\omega t'}\right|^2,
\end{aligned}$$

Bemerkungen: Die Übergangswahrscheinlichkeit $P_{n_\mathrm{i}+1,n_\mathrm{i}}(t)$ ist klein, wenn E klein ist. Dies bleibt so für beliebig lange Zeit t, es sei denn $E(t)$ ist proportional to $e^{\pm i\omega t}$. In dem Fall ist das Feld mit dem Übergang $|n_\mathrm{i}\rangle \to |n_\mathrm{f}\rangle$ resonant, und wächst die Übergangswahrscheinlichkeit mit der Zeit t an.

15.3 Übergangswahrscheinlichkeit pro Zeiteinheit

Unter bestimmten (häufig auftretenden) Bedingungen hat $P_\mathrm{fi}(t)$ die Form

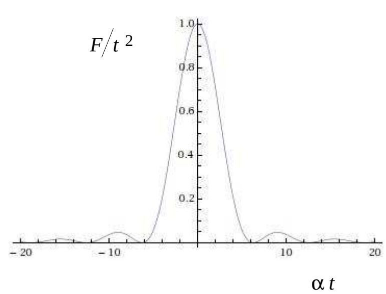
$$P_\mathrm{fi}(t) = \Gamma_\mathrm{fi} t,$$

wobei Γ_fi die "Übergangswahrscheinlichkeit pro Zeiteinheit" ist. Um das Ergebnis für die Übergangswahrscheinlichkeit $P_\mathrm{fi}(t)$ in diese Form zu bringen, brauchen wir zuerst einen mathematischen Hilfssatz:

$$\lim_{t\to\infty}\left|\int_0^t dt' e^{i\alpha t'}\right|^2 = 2\pi t\delta(\alpha).$$

Beweis: Sei $F(\alpha,t) = \left|\int_0^t dt' e^{i\alpha t'}\right|^2$. Dann gibt explizite Berechnung, dass

$$F(\alpha,t) = 4\,\frac{\sin^2(\frac{\alpha t}{2})}{\alpha^2}.$$



Aus

$$\int_{-\infty}^{\infty} F(\alpha,t) = 2t\int_{-\infty}^{\infty} dx\frac{\sin^2 x}{x^2} = 2\pi t$$

folgt, dass $F(\alpha,t)/2\pi t$ eine Darstellung der δ-Funktion ist, im Limes $t\to\infty$.

Bemerkung: Da die δ-Funktion nur "in einem Integral" definiert ist, hat dieser Hilfssatz nur eine Bedeutung, wenn die Funktion $F(\alpha,t) = |\int_0^t dt' e^{i\alpha t'}|^2$ über α integriert wird.

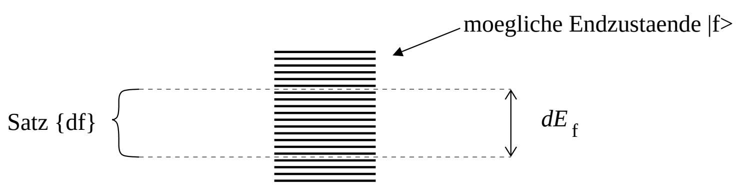
Für die weitere Berechung müssen wir nun zwischen zwei Fälle unterscheiden.

1. Fall: Der Hamilton-Operator $\hat{H}_0$ hat ein diskretes Spektrum, aber die Energie-Eigenwerte liegen sehr dicht aufeinander. Wir betrachten $P_{\text{fi}}(t)$ für einen Satz $\{d\text{f}\}$ möglicher Endzustände $|\text{f}\rangle$, für den Fall, dass

- es nur Sinn macht $\sum_{f\in\{df\}} P_{\text{fi}}(t)$ auszurechnen,
- die Matrixelemente $\langle\text{f}|\hat{H}_1|\text{i}\rangle$ unabhängig von $|\text{f}\rangle$ sind für $\text{f}\in\{d\text{f}\}$,
- die Energie-Eigenwerte E_{f} für f in $\{d\text{f}\}$ so dicht aufeinander liegen, dass

$$\sum_{\text{f}\in\{d\text{f}\}} A(E_{\text{f}}) \to \nu_{d\text{f}}(E_{\text{f}})dE_{\text{f}},$$

  wobei $\nu_{d\text{f}}(E)$ die "Zustandsdichte" der Zustände in $\{d\text{f}\}$ ist, und dE_{f} die "Größe" von dem Satz $\{d\text{f}\}$ möglicher Endzustände im Energie-Raum. A ist eine willkürliche Funktion.



1a. $\hat{H}_1$ ist zeit-unabhängig:

$$\begin{aligned} P_{\text{fi}}(t) &= \frac{1}{\hbar^2}\left|\langle\text{f}|\hat{H}_1|\text{i}\rangle\right|^2 \left|\int_0^t dt' e^{-\frac{i}{\hbar}(E_{\text{i}}-E_{\text{f}})t'}\right|^2 \\ &\stackrel{t\text{ groß}}{\to} \frac{2\pi}{\hbar}t\left|\langle f|\hat{H}_1|i\rangle\right|^2\delta(E_{\text{f}}-E_{\text{i}}). \end{aligned}$$

Hier haben wir die oben hergeleitete Identität benutzt. Dann folgt:

$$\Gamma_{\mathrm{fi}} = \frac{2\pi}{\hbar} \left| \langle \mathrm{f}|\hat{H}_1|\mathrm{i}\rangle \right|^2 \delta(E_f - E_i).$$

Die Übergangswahrscheinlichkeit pro Zeiteinheit zu irgendeinem Zustand im Satz $\{d\mathrm{f}\}$ ist dann:

$$\Gamma_{\{d\mathrm{f}\},\mathrm{i}} = \frac{2\pi}{\hbar} \left| \langle \mathrm{f}|\hat{H}_1|i\rangle \right|^2 \nu_{d\mathrm{f}}(E_i).$$

Dieses Ergebnis wurde von Fermi die "goldene Regel" genannt.

1b. $\hat{H}_1$ hat eine harmonische Zeitabhängigkeit,

$$\hat{H}_1(t) = \hat{H}_{1\omega} e^{-i\omega t} + \hat{H}_{1\omega}^{\dagger} e^{i\omega t}.$$

Dann folgt ähnlich wie im Fall 1a:

$$\Gamma_{\mathrm{fi}} = \frac{2\pi}{\hbar} \left| \langle \mathrm{f}|\hat{H}_{1\omega}|\mathrm{i}\rangle \right|^2 \delta(E_{\mathrm{f}} - E_{\mathrm{i}} - \hbar\omega) + \frac{2\pi}{\hbar} \left| \langle \mathrm{f}|\hat{H}_{1\omega}^{\dagger}|\mathrm{i}\rangle \right|^2 \delta(E_{\mathrm{f}} - E_{\mathrm{i}} + \hbar\omega)$$

und daher

$$\Gamma_{\{d\mathrm{f}\},\mathrm{i}} = \frac{2\pi}{\hbar} \left| \langle \mathrm{f}|\hat{H}_{1\omega}|\mathrm{i}\rangle \right|^2 \nu_{d\mathrm{f}}(E_{\mathrm{i}} + \hbar\omega) + \frac{2\pi}{\hbar} \left| \langle \mathrm{f}|\hat{H}_{1\omega}^{\dagger}|\mathrm{i}\rangle \right|^2 \nu_{d\mathrm{f}}(E_{\mathrm{i}} - \hbar\omega).$$

Wenn $E_{\mathrm{f}} > E_{\mathrm{i}}$: Absorption;
Wenn $E_{\mathrm{f}} < E_{\mathrm{i}}$: Emission (stimuliert von der "Störung" $\hat{H}_1$).

2. Fall: $\hat{H}_1$ beschreibt eine inkohärente lineare Superposition von "Störungen" mit Frequenzen ω. Die "Dichte" der Frequenzen ist $\rho(\omega)$.

Für eine feste Frequenz kennen wir Γ_{fi} bereits (siehe Fall 1b, oben). Für die angelegte inkohärente Superposition finden wir dann:

$$\Gamma_{\mathrm{fi}} = \frac{2\pi}{\hbar^2} \left| \langle \mathrm{f}|\hat{H}_{1\omega}|\mathrm{i}\rangle \right|^2 \rho(\omega_{\mathrm{fi}}), \quad \text{mit} \quad \omega_{\mathrm{fi}} = \frac{E_{\mathrm{f}} - E_{\mathrm{i}}}{\hbar},$$

wenn $E_f > E_i$, und

$$\Gamma_{\mathrm{fi}} = \frac{2\pi}{\hbar^2} \left| \langle \mathrm{f}|\hat{H}_{1\omega}^{\dagger}|\mathrm{i}\rangle \right|^2 \rho(\omega_{\mathrm{fi}}), \quad \text{mit} \quad \omega_{\mathrm{if}} = \frac{E_{\mathrm{i}} - E_{\mathrm{f}}}{\hbar},$$

wenn $E_f < E_i$.