Kap II Störungstheorie

2.1 Stationäre Störungstheorie

Exakte Lösung der SGL ist nur in Ausnahmefällen möglich.

Im Allgemeinen

Oft Terme verschiedener Größenordnungen in H

"sehr kleine" Größen = Störung

Idee: **1)** Löse zuerst SGL ohne Störung

2) $H = H_0 + V$

H_0 = ungestörter Hamiltonoperator (zeitunabh.)

V Störung

Ansatz:

1) $H_0 \, |\psi^{(0)}\rangle = E^0 \, |\psi^{(0)}\rangle$

$\Rightarrow E_n$

2) $H \, |\psi\rangle = (H_0 + V) \, |\psi\rangle = E \, |\psi\rangle$

2.1.1 nicht entartete Störungstheorie

$$H |n\rangle = (H_0 + V) |n\rangle = E_n |n\rangle$$

Normierung $\langle n | m \rangle = \delta_{nm}$ (orthogonal)

Wähle Phase von $|n\rangle$ so, dass ${}_0\langle n | n \rangle$ reell ist

$\Psi = \sum_i \lambda^i |n\rangle_i$

$E = \sum_i \lambda^i |n\rangle_i$

λ klein

0. Ordnung

$$H_0 |n\rangle_0 = E_n^{(0)} |n\rangle_0$$

1. Ordnung

$$H_0 |n\rangle_1 + V |n\rangle_0 = E_n^{(0)} |n\rangle_1 + E_n^{(1)} |n\rangle_0$$

${}_0\langle n | \ldots$

$${}_0\langle n | H_0 - E_n^{(0)} | n\rangle_1 + {}_0\langle n | V - E_n^{(1)} | n\rangle_0 = 0$$

$$\Rightarrow \quad E_n^{(1)} = {}_0\langle n | V | n \rangle_0$$

(unabhängig von $|n\rangle_1$)

$k \neq n \quad {}_0\langle k | \ldots$

$$E_k^{(0)} \, {}_0\langle k | n \rangle_1 + {}_0\langle k | V | n \rangle_0 = E_n^{(0)} \, {}_0\langle k | n \rangle_1$$

$$\Rightarrow \quad {}_0\langle k | n \rangle_1 = \frac{{}_0\langle k | V | n \rangle_0}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}} \qquad \sum_k |k\rangle_0$$

$$|n_1\rangle = \sum_k |k\rangle_0 \langle k | n \rangle_1$$

Wir haben alle ${}_0\langle k | n \rangle_1$ für $k \neq n$

Für $k = n$

Normierung $\underbrace{{}_0\langle n | n \rangle_1 + {}_1\langle n | n_0 \rangle = 0}_{}$

$$2\,\mathrm{Re}\left({}_0\langle n | n \rangle_1 \right) = 0$$

$\Longrightarrow \quad {}_0\langle n | n \rangle_1 = 0$ da ${}_0\langle n | n \rangle_1$ reell

D. h.

$$|n\rangle_1 = \sum_{k \neq n} \frac{{}_0\langle k | V | n \rangle_0}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}} \, |k\rangle_0$$

2. Ordnung

$$E_n^{(2)} = {}_0\langle n | V | n \rangle_1 = \sum_{k \neq n} \frac{|{}_0\langle k | V | n \rangle_0|^2}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}}$$

immer negativ

2.1.2 entartete Störungstheorie

$|n\rangle_0$ sei entartet $\quad |n\alpha\rangle_0$

$$H_0 |n\alpha\rangle_1 + V |n\alpha\rangle_0 = E_n^{(0)} |n\alpha\rangle_1 + E_n^{(1)} |n\alpha\rangle_0$$

${}_0\langle n\beta |$ und verwenden ${}_0\langle n\beta | H_0 = {}_0\langle n\beta | E_n^{(0)}$

$${}_0\langle n\beta | V | n\alpha \rangle_0 = E_n^{(1)} \, {}_0\langle n\beta | n\alpha \rangle_0 \qquad 1 = \sum_{k\gamma} |k\gamma\rangle_0 \, {}_0\langle k\gamma|$$

$$\sum_{k\gamma} {}_0\langle n\beta|V|k\gamma\rangle_0 \underbrace{{}_0\langle k\gamma|n\alpha\rangle}_{\delta_{kn}\, {}_0\langle n\gamma|n\alpha\rangle_0} = E_n^{(1)}\, {}_0\langle n\beta|n\alpha\rangle_0$$

$|k\gamma\rangle\, \delta_{kn}$

$$\sum_{\gamma} \left({}_0\langle n\beta|V|n\gamma\rangle_0 - E_n^{(1)}\, \delta_{\beta\gamma} \right) {}_0\langle n\gamma|n\alpha\rangle_0 = 0$$

Notwendige Bed.

$$\det\left({}_0\langle n\beta|V|n\gamma\rangle_0 - E_n^{(1)}\, \delta_{\beta\gamma} \right) = 0$$

Säkulargleichung

Bsp.

$$\det\begin{pmatrix} \langle n1|V|n1\rangle_0 - E_n^{(1)} & {}_0\langle n1|V|n2\rangle \\ \langle n2|V|n1\rangle_0 & {}_0\langle n2|V|n2\rangle_0 - E_n^{(1)} \end{pmatrix} = 0$$

2.2 Zeitabhängige Störungstheorie

2.2.1 Wechselwirkungsbild

Zeitabhängige Störung $V(t)$

$$H = H_0 + V(t)$$

Die ungestörte SGL ist

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi_n\rangle_0 = H_0\, |\psi_n\rangle_0$$

mit $|\psi_n\rangle_0 = |n\rangle_0\, e^{-\frac{i}{\hbar} E_n^{(0)} t}$

Frage: Zeitliche Entwicklung des Zustands $|\psi_n\rangle$ unter Einfluss der Störung $V(t)$

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi_n\rangle = (H_0 + V(t))\, |\psi_n\rangle$$

$|\psi_n\rangle$ ist i. a. kein stat. Zustand

Wechselwirkungsbild

$$|\psi_n\rangle_I = e^{\frac{i}{\hbar} H_0 t}\, |\psi_n\rangle \qquad |\psi_n\rangle_{0I} = |n\rangle_0$$

Hamilton-Op.

$$H_I(t) = e^{\frac{i}{\hbar} H_0 t}\ V(t)\ e^{-\frac{i}{\hbar} H_0 t}$$

Zeitentwicklung

$$|\psi_n(t)\rangle_I = U_I(t, t_0)\ |\psi_n(t_0)\rangle_I$$

mit $\quad i\hbar \frac{\partial}{\partial t} U_I(t, t_0) = H_I(t)\ U_I(t, t_0)$

Randbed. $\quad U_I(t_0, t_0) = 1$

$$U_I(t, t_0) = 1 + \sum_{n=1}^{\infty} \left(-\frac{i}{\hbar}\right)^n \int_{t_0}^{t} dt_1 \int_{t_0}^{t_1} dt_2 \cdots \int_{t_0}^{t_{n-1}} dt_n\ H_I(t_1) \cdots H_I(t_n)$$

Ziel: Berechnung der Matrixelemente ${}_0\langle \psi_m | \psi_n \rangle$ für $m \neq n$

Voraussetzung zur Zeit $t = t_0$ sei $|\psi_n(t_0)\rangle = |n\rangle_0$

Idee
$$ {}_0\langle \psi_m | \psi_n \rangle = {}_0\langle m | e^{\frac{i}{\hbar} H_0 t}\ e^{-\frac{i}{\hbar} H_0 t} |\psi_n(t)\rangle_I$$

$$= {}_0\langle m | \psi_n(t)\rangle_I = {}_0\langle m | U_I(t, t_0) | n\rangle_0$$

Matrixelement des Zeitentwicklungs-operators

2.2.2 Periodische Störung, Goldene Regel

Annahme: $\quad V(t) = e^{-i\omega t}\ e^{\varepsilon t}$

$\varepsilon \ll \omega$

$\Rightarrow$ mit ε ist Störung für $t = -\infty$ ausgeschaltet

Frage: Zeiten $\quad 0 < t \ll \frac{1}{\varepsilon}$

Anfangszustand $\quad t_0 \to -\infty \qquad |\psi_n(-\infty)\rangle_I = |n\rangle_0$

$$ {}_0\langle \psi_m | \psi_n \rangle = {}_0\langle m | U_I(t, -\infty) | n\rangle_0$$

$$H_I(t) = V_I(t) = e^{\frac{i}{\hbar} H_0 t} V e^{-\frac{i}{\hbar} H_0 t} e^{-i\omega t} e^{\varepsilon t}$$

$$\Rightarrow U_I(t, -\infty) = 1 - \frac{i}{\hbar} \int_{-\infty}^{t} dt' \, V_I(t') + \left(-\frac{i}{\hbar}\right)^2 \int_{-\infty}^{t} dt' \int_{-\infty}^{t'} dt'' \, V_I(t') V_I(t'') + \dots$$

1. Ordnung

$${}_0\langle \Psi_m | \Psi_n \rangle_1 = {}_0\langle m | \left(-\frac{i}{\hbar} \int_{-\infty}^{t} dt' \, V_I(t')\right) | n \rangle_0$$

$$= -\frac{i}{\hbar} \int_{-\infty}^{t} dt' \, {}_0\langle m | e^{\frac{i}{\hbar} H_0 t'} V e^{-\frac{i}{\hbar} H_0 t'} | n \rangle_0 \, e^{\varepsilon t'} e^{-i\omega t'}$$

$$= -\frac{i}{\hbar} \, {}_0\langle m | V | n \rangle_0 \int_{-\infty}^{t} dt' \, e^{\varepsilon t'} e^{-i\omega t'} e^{\frac{i}{\hbar} E_m^{(0)} t'} e^{-\frac{i}{\hbar} E_n^{(0)} t'}$$

Matrixelement

$${}_0\langle \Psi_m | \Psi_n \rangle_1 = -\frac{1}{\hbar} \, {}_0\langle m | V | n \rangle_0 \, \frac{e^{i(\omega_{mn} - \omega - i\varepsilon)t}}{\omega_{mn} - \omega - i\varepsilon}$$

$$\text{mit} \quad \omega_{mn} = \frac{E_m^{(0)} - E_n^{(0)}}{\hbar}$$

Messgröße:

① $|{}_0\langle \Psi_m | \Psi_n \rangle|^2 =$ Übergangswahrscheinlichkeit

$\frac{d}{dt} |{}_0\langle \Psi_m | \Psi_n \rangle|^2$ Übergangswahrscheinlichkeit pro Zeit

$$① = \frac{1}{\hbar^2} \frac{e^{\varepsilon t}}{(\omega_{mn} - \omega)^2 + \varepsilon^2} |{}_0\langle m | V | n \rangle_0|^2$$

$$\text{mit} \quad \lim_{\varepsilon \to 0} \left[\frac{2\varepsilon}{(\omega_{mn} - \omega)^2 + \varepsilon^2}\right] = 2\pi \, \delta(\omega_{mn} - \omega)$$

$$\frac{d}{dt} \left| {}_0\langle \psi_m | \psi_n \rangle \right|^2 = \lim_{\varepsilon \to 0} \frac{2\varepsilon e^{\varepsilon t}}{(\omega_{nm} - \omega)^2 + \varepsilon^2} \left| {}_0\langle m | V | n \rangle_0 \right|^2$$

$$= \frac{2\pi}{\hbar^2} \left| {}_0\langle m | V | n \rangle_0 \right|^2 \delta(\omega_{nm} - \omega)$$

ψ_n initial State

ψ_m final State

Oft schreibt man $|n\rangle_0$ als $|i\rangle$, $E_n^{(0)} = E_i$

${}_0\langle m|$ als $\langle f|$, $E_m^{(0)} = E_f$

$$\frac{d}{dt} \left| {}_0\langle f | \psi_i \rangle \right|^2 = W_{f \leftarrow i} = \frac{2\pi}{\hbar} \left| \langle f | V | i \rangle \right|^2 \delta(E_f - E_i - \hbar\omega)$$

Fermis Goldene Regel   Matrixelement

Energieerhaltung

$E_f = E_i + \hbar\omega$

Matrixelemente sind die Auswahlregeln

Übergangswahrscheinlichkeit pro Zeit $W_{f \leftarrow i}$

bei Absorption und Emission von Strahlung

wird wesentlich vom Dipolmatrixelement bestimmt

$$\left| \langle f | e\vec{r} | i \rangle \right|^2$$

Falls Übergangswahrsch. $= 0$ $\Rightarrow$ Übergang verboten