2. Störungstheorie

2.1 stationäre Störungstheorie

- Exakte Lösung der Schr.-Gl. ist nur in Ausnahmefällen möglich
- Oft Größen verschiedener Größenordnungen darunter "sehr kleine" Größen $\hat{=}$ "Störung".

Idee • Löse zuerst Schr.-Gl. ohne Störung
• $H = H_0 + V$ H_0: ungestörter H-Operator, V: beschreibt die Störung

hier: H_0, V zeitunabhängig.

1 $H_0 |\psi^{(0)}\rangle = E_0 |\psi^{(0)}\rangle$

$\Rightarrow E_m^{(0)}, |m\rangle_0$ (Eigenzustände zum ungest. $E^{(0)}$)

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

2.1.1 Nichtentartete Störungstheorie

$H|n\rangle = (H_0 + V)|n\rangle = E_n|n\rangle$ Ansatz: $|\psi\rangle = \sum_i \lambda^i |n\rangle_i$ (i-te Ordnung)

$|E\rangle = \sum_i \lambda^i E_n^{(i)}$

Normierungsbedingung $\langle m|n\rangle = \delta_{mn}$

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

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

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

$_0\langle n| \cdot$ 1

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

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

$\Rightarrow E_n^{0}\, {_0\langle n|n\rangle_1}$

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

$_0\langle k| \cdot$ 1 mit $k \neq n$

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

$\Rightarrow {_0\langle k|n\rangle_1} = \dfrac{_0\langle k|V|n\rangle_0}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}}$ $\quad | \cdot |k_0\rangle$ und $\sum_k$

$\Rightarrow |n\rangle_1 = \sum_k |k\rangle_0\, {_0\langle k|n\rangle_1}$ wir haben alle $_0\langle k|n\rangle_1$ für $k \neq n$

Für $k = n$: Normierung: $\underbrace{{_0\langle n|n\rangle_1} + {_1\langle n|n\rangle_0}}_{2\,\mathrm{Re}[{_0\langle n|n\rangle_1}]} = 0$

Da ${}_0\langle n|n\rangle_1$ reell $\Rightarrow$ ${}_0\langle n|n\rangle_1 = 0$

Das heißt

$$\boxed{|n\rangle_1 = \sum_{k\neq n} \frac{{}_0\langle k|V|n\rangle_0}{E_n^{(0)}-E_k^{(0)}} |k_0\rangle}$$

2. Ordnung

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

2.1.2 Entartete Störungstheorie

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

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

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

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

$$\mathbb{1} = \sum_{k\gamma} |k\gamma\rangle_0\,{}_0\langle k\gamma|$$

$$\sum_{\gamma} E_n^1\,{}_0\langle n\gamma|n\alpha\rangle_0\,\delta_{\beta\gamma} =$$

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

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

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

Beispiel 2-fach Entartet (2×2) Matrix

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

2.2 Zeitabhängige Störungstheorie

2.2.1 Wechselwirkungsbild

Zeitabhängige Störung $V(t)$, $H = H_0 + V(t)$ (H_0 zeitunabh.)

Die ungestörte Schr.Gl.: $\boxed{i\hbar\frac{\partial}{\partial t}|\Psi_n\rangle_0 = H_0|\Psi_n\rangle_0}$

und $\boxed{|\Psi_n\rangle_0 = |n\rangle_0 \exp[-i\frac{E_n^0}{\hbar}t]}$

Zeitl. Entwicklung von $|\Psi_n\rangle$ unter Einfluss von $V(t)$

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

beachte: $|\Psi_n\rangle$ im Allgemeinen kein stationärer Zustand

Wechselwirkungsbild (Interaction)

$$|\Psi_n\rangle_I = \exp\left[\frac{i}{\hbar} H_0 t\right] |\Psi_n\rangle \qquad |\Psi_n\rangle_{0I} = |n\rangle_0$$

$$H_I(t) = \exp\left[\frac{i}{\hbar} H_0 t\right] V(t) \exp\left[-\frac{i}{\hbar} H_0 t\right]$$

Zeitentwicklung:

$$|\Psi_n\rangle_I(t) = U_I(t,t_0)\,|\Psi_n\rangle_I(0)$$

mit $i\hbar \frac{\partial}{\partial t} U_I(t,t_0) = H_I(t)\, U_I(t,t_0)$ Randbedingung $U_I(t_0,t_0)=1$

$$U_I(t,t_0) = 1 + \sum_{n=1}^{\infty} \left(-\frac{i}{\hbar}\right)^n \int_{t_0}^{t} dt_1 \int_{t_0}^{t_1} dt_2 \ldots \int_{t_0}^{t_{n-1}} dt_n\, H_I(t_1) H_I(t_2) \ldots H_I(t_n)$$

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

Voraussetzung: bei $t=t_0$ System im Eigenzustand zu H_0: $|\Psi_n\rangle_I(t_0) = |n\rangle_0$

Idee: ${}_0\langle\Psi_m|\Psi_n\rangle_0 = {}_0\langle m|\exp\left[\frac{i}{\hbar} H_0 t\right] \exp\left[-\frac{i}{\hbar} H_0 t\right] |\Psi_n\rangle_I(t)$

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

2.2.2 Periodische Störung, Goldene Regel

Annahme: $V(t) = V\exp[-i\omega t]\exp[\varepsilon t]$ mit ε „sehr klein" $(\varepsilon \ll \omega)$

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

Anfangszustand: $t_0 \to -\infty$, $|\Psi_n\rangle_I(-\infty) = |n\rangle_0$

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

$$H_I(t) = V_I(t) = \exp\left[\frac{i}{\hbar} H_0 t\right] V \exp\left[-\frac{i}{\hbar} H_0 t\right] \exp[-i\omega t]\exp[\varepsilon t]$$

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

1. Ordnung

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

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

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

$$= -\frac{1}{\hbar}\, {}_0\langle m|V|n\rangle_0 \exp\left[(i\omega_{mn} - \omega - i\varepsilon)t\right] / \omega_{mn} - \omega - i\varepsilon$$

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

Messgröße: $\left|{}_0\langle \psi_m | \psi_n \rangle_1\right|^2$ = Übergangswahrscheinlichkeit

$$= \frac{1}{\hbar^2} \frac{\exp[2\varepsilon t]}{(\omega_{nm}-\omega)^2+\varepsilon^2} \left|{}_0\langle m|V|n\rangle_0\right|^2$$

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

$\frac{d}{dt}\left|{}_0\langle \psi_m | \psi_n \rangle_1\right|^2$ = Übergangswahrscheinlichkeit pro Zeit

$$= \lim_{\varepsilon \to 0} \frac{2\varepsilon \exp[2\varepsilon t]}{\hbar^2(\omega_{nm}-\omega)^2+\varepsilon^2} \left|{}_0\langle m|V|n\rangle_0\right|^2 = \frac{2\pi}{\hbar^2} \cdot \left|{}_0\langle m|V|n\rangle_0\right|^2 \delta(\omega_{nm}-\omega)$$

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

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

$\delta(\omega_{nm}-\omega) = \frac{1}{\hbar}\delta(\omega)$

$$\boxed{\frac{d}{dt}\left|{}_0\langle f | \psi_i \rangle_1\right|^2 = w_{f\leftarrow i} = \frac{2\pi}{\hbar} \left|\langle f|V|i\rangle\right|^2 \delta(\underbrace{E_f - E_i - \hbar\omega})}$$

Fermis Goldene Regel

Energieerhaltung

$E_f = E_i + \hbar\omega$

Auswahlregeln Übergangswahrscheinlichkeit pro Zeit, $w_{f\leftarrow i}$ für Absorption und Emission von Strahlung wird wesentlich durch die Dipolmatrixelemente $|\langle f|e\vec{r}|i\rangle|^2$ bestimmt

Falls Übergwahr. $= 0$ ⇒ Übergang verboten, andernfalls erlaubt.