

2. Zeitabhängige Störungstheorie

Die atomaren Energieniveaus sind sichtbar als Emissions- oder Absorptionslinien des elektromagnetischen Feldes. Neben der nunmehr bekannten Lage der Energieniveaus ist also von Interesse, mit welcher Rate Atome Photonen absorbieren oder emittieren. Um diese Frage zu beantworten, müssen wir noch eine methodische und eine konzeptionelle Entwicklung vornehmen. Die Methode der zeitabhängigen Störungstheorie ist Gegenstand dieses Abschnitts. Interessanterweise stellt sich heraus, daß das Strahlungsfeld selbst im Vakuum eine zeitabhängige Störung des Atoms induziert. Dies folgt aus der Quantisierung des elektromagnetischen Feldes als ein Vielteilchensystem ohne feste Teilchenzahl und greift damit auf die Quantenfeldtheorie vor.

2.1 Wechselwirkungsbild

Wir betrachten nun einen Hamiltonoperator H , der sich in folgender Weise schreiben läßt:

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

Dabei ist H_0 zeitunabhängig, und $V(t)$ ist ein zeitabhängiger Störoperator. Die Eigenwerte E_n und Eigenvektoren $|n\rangle$ sind gegeben durch

$$H_0 |n\rangle = E_n |n\rangle$$

Da im allgemeinen $[H(t), H(t')] \neq 0$, ist die Zeitentwicklung nicht durch $e^{-\frac{i}{\hbar} H(t) t}$ gegeben.

Betrachten wir nun einen Zustand, der zur Zeit

$t=t_0$ gegeben ist durch:

$$|\alpha; t=t_0, t_0\rangle_S = \sum_n c_n(t_0) |n\rangle$$

Wir wollen nun $c_n(t)$ (für $t > t_0$) bestimmen, so daß der Zustand zur Zeit t ist:

$$|\alpha; t, t_0\rangle_S = \sum_n c_n(t) e^{-\frac{i}{\hbar} E_n(t-t_0)} |n\rangle.$$

Die Wahrscheinlichkeit, zum Zeitpunkt t den Zustand $|n\rangle$ zu messen, ist also $|c_n(t)|^2$. Daneben haben wir einen Faktor der Zeitentwicklung durch den ungestörten Hamiltonoperator isoliert. Weshalb dies eine günstige Wahl ist, wird sich im folgenden zeigen.

Wir haben obige Zustände im Schrödinger-Bild (zeitabhängige Zustände und zeitunabhängiger H_0) definiert. Um dies hervorzuheben, versehen wir sie mit einem Subskript S. Nun definieren wir

Zustände im Wechselwirkungsbild durch

$$|\alpha; t, t_0\rangle_I = e^{\frac{i}{\hbar} H_0(t-t_0)} |\alpha; t, t_0\rangle_S$$

(Das Subskript I steht für „Interaction“).

Für einen Operator A folgt dann:

$${}_I \langle \alpha; t, t_0 | A_I | \alpha; t, t_0 \rangle_I \stackrel{!}{=} {}_S \langle \alpha; t, t_0 | A_S | \alpha; t, t_0 \rangle_S$$

$$= {}_I \langle \alpha; t, t_0 | e^{\frac{i}{\hbar} H_0(t-t_0)} A_S e^{-\frac{i}{\hbar} H_0(t-t_0)} | \alpha; t, t_0 \rangle_I$$

$$\Rightarrow A_I = e^{\frac{i}{\hbar} H_0(t-t_0)} A_S e^{-\frac{i}{\hbar} H_0(t-t_0)}$$

Insbesondere gilt dies auch für $V(t) \equiv V_S(t)$:

$$V_I(t) = e^{\frac{i}{\hbar} H_0(t-t_0)} V(t) e^{-\frac{i}{\hbar} H_0(t-t_0)}$$

Wir erinnern hier auch an das Heisenberg-Bild

(Subskript H). Ist H zeitunabhängig, so ist die Lösung der Schrödingergleichung

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\alpha; t, t_0\rangle_S = H |\alpha; t, t_0\rangle_S$$

gegeben durch

$$|\alpha; t, t_0\rangle_S = e^{-\frac{i}{\hbar} H(t-t_0)} |\alpha; t_0, t_0\rangle_S$$

Die Heisenbergzustände sind zeitunabhängig und gegeben durch

$$|\alpha\rangle_H = e^{\frac{i}{\hbar} H(t-t_0)} |\alpha; t, t_0\rangle_S.$$

während die Heisenbergoperatoren

$$A_H = e^{\frac{i}{\hbar} H(t-t_0)} A_S e^{-\frac{i}{\hbar} H(t-t_0)}$$

zeitabhängig sein können.

Es folgt die Heisenberggleichung

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} A_H &= \frac{\partial}{\partial t} \left(e^{\frac{i}{\hbar} H(t-t_0)} A_S e^{-\frac{i}{\hbar} H(t-t_0)} \right) \\ &= \frac{i}{\hbar} H_0 \left(e^{\frac{i}{\hbar} H(t-t_0)} A_S e^{-\frac{i}{\hbar} H(t-t_0)} \right) \\ &\quad - \frac{i}{\hbar} \left(e^{\frac{i}{\hbar} H(t-t_0)} A_S e^{-\frac{i}{\hbar} H(t-t_0)} \right) H_0 \\ \Rightarrow \frac{\partial}{\partial t} A_H &= \frac{i}{\hbar} [H, A_H] \end{aligned}$$

Ist H zeitabhängig, so ist die formale Lösung der Schrödingergleichung gegeben durch (verifiziere durch explizites Nachrechnen)

$$|\alpha; t, t_0\rangle_S = T e^{-\frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t dt' H(t')} |\alpha; t_0, t_0\rangle_S$$

Dabei ist T der Zeitordnungsoperator, d.h. Operatoren

die zu späteren Zeiten ausgewertet werden stehen links
Für $V(t) \equiv 0$, sind Heisenberg- und Wechselwirkungsbild
identisch.

Wir bilden nun die Zeitableitung des Zustands im
Wechselwirkungsbild:

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\alpha; t, t_0\rangle_I &= i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \left(e^{\frac{i}{\hbar} H_0(t-t_0)} |\alpha; t, t_0\rangle_S \right) \\ &= -H_0 e^{\frac{i}{\hbar} H_0(t-t_0)} |\alpha; t, t_0\rangle_S + e^{\frac{i}{\hbar} H_0(t-t_0)} (H_0 + V(t)) |\alpha; t, t_0\rangle_S \\ &= e^{\frac{i}{\hbar} H_0(t-t_0)} V(t) e^{-\frac{i}{\hbar} H_0(t-t_0)} e^{\frac{i}{\hbar} H_0(t-t_0)} |\alpha; t, t_0\rangle_S \end{aligned}$$

Dabei haben wir, um die zweite Zeile zu erhalten, die
Schrödinger-Gleichung benutzt.

Insgesamt erhalten wir die kompakte Gleichung:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\alpha; t, t_0\rangle_I = V_I(t) |\alpha; t, t_0\rangle_I$$

Für einen zeitunabhängigen Operator $A \equiv A_S$ erhalten
wir

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} A_I &= \frac{\partial}{\partial t} \left(e^{\frac{i}{\hbar} H_0(t-t_0)} A_S e^{-\frac{i}{\hbar} H_0(t-t_0)} \right) \\ &= \frac{i}{\hbar} H_0 \left(e^{\frac{i}{\hbar} H_0(t-t_0)} A_S e^{-\frac{i}{\hbar} H_0(t-t_0)} \right) \\ &\quad - \frac{i}{\hbar} \left(e^{\frac{i}{\hbar} H_0(t-t_0)} A_S e^{-\frac{i}{\hbar} H_0(t-t_0)} \right) H_0 \\ \Rightarrow \frac{\partial}{\partial t} A_I &= \frac{i}{\hbar} [H_0, A_I] \end{aligned}$$

Wir können im Wechselwirkungsbild weiterhin die Vektoren
 $|n\rangle$ als eine zeitunabhängige Basis benutzen, so daß

$$|\alpha; t, t_0\rangle_I = \sum_n c_n(t) |n\rangle \Leftrightarrow c_n(t) = \langle n | \alpha; t, t_0 \rangle_I$$

Multiplizieren wir beide Seiten mit $e^{-\frac{i}{\hbar} H_0(t-t_0)}$, so erhalten wir die Gleichung, in der wir oben an erster Stelle die $c_n(t)$ eingeführt haben.

Aus der Evolutionsgleichung für $|\alpha; t, t_0\rangle_I$ erhalten wir

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \langle n | \alpha; t, t_0 \rangle_I = \sum_m \langle n | V_I(t) | m \rangle \langle m | \alpha; t, t_0 \rangle_I$$

Wir definieren nun die Matrixelemente

$$\langle n | e^{\frac{i}{\hbar} H_0(t-t_0)} V(t) e^{-\frac{i}{\hbar} H_0(t-t_0)} | m \rangle = V_{nm}(t) e^{\frac{i}{\hbar} (E_n - E_m)(t-t_0)} \Rightarrow V_{nm} = V_{mn}^*$$

Und $\omega_{nm} = \frac{E_n - E_m}{\hbar} = -\omega_{mn}$,

so daß

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} c_n(t) = \sum_m V_{nm}(t) e^{i\omega_{nm}(t-t_0)} c_m(t).$$

In ausdrücklicher Weise können wir schreiben:

$$i\hbar \begin{pmatrix} \dot{c}_1 \\ \dot{c}_2 \\ \dot{c}_3 \\ \vdots \\ \vdots \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} V_{11} & V_{12} e^{i\omega_{12}t} & \dots \\ V_{21} e^{i\omega_{21}t} & V_{22} & \dots \\ \vdots & \vdots & V_{33} \\ \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \\ \vdots \\ \vdots \end{pmatrix}$$

Zur Bestimmung der $c_n(t)$ ist also ein System gekoppelter linearer Differentialgleichungen zu lösen. Wir merken an, daß die Matrix, welche die Zeitentwicklung beschreibt, hermitesch ist. Auch haben wir bis zu diesem Punkt noch keine störungstheoretischen Näherungen vorgenommen.

2.2 Spinnresonanz und Zweiniveausysteme

Ein besonders einfaches System ist gegeben für Teilchen mit Spin, die in einem externen Magnetfeld eine Larmorpräzession vollziehen. Dieser Effekt findet Anwendung

in der Kernspinresonanz (NMR - nuclear magnetic resonance) oder in der Elektronenspinresonanz (ESR). Für Spin $\frac{1}{2}$ haben wir ein Zwei-niveausystem, d.h. wir haben zwei gekoppelte Differentialgleichungen, und eine exakte Lösung ohne störungstheoretische Näherungen ist möglich. Das Problem ist gegeben durch

$$H_0 = E_1 |1\rangle\langle 1| + E_2 |2\rangle\langle 2|, \quad (E_2 > E_1),$$

$$V(t) = \gamma e^{i\omega t} |1\rangle\langle 2| + \gamma e^{-i\omega t} |2\rangle\langle 1|, \quad \gamma > 0, \quad \omega > 0.$$

Dabei beschreibt H_0 die Aufspaltung der Spineigenzustände in einem externen Magnetfeld und $V(t)$ die Wechselwirkung der Teilchen mit externer Mikrowellenstrahlung. In obiger Notation erhalten wir so (wir wählen nun $t_0 = 0$)

$$V_{12} = V_{21}^* = \gamma e^{i\omega t}, \quad V_{11} = V_{22} = 0, \quad \omega_{12} = -\omega_{21} = \frac{E_1 - E_2}{\hbar}.$$

Nehmen wir an, daß für $t=0$ nur das niedrigere Energieniveau besetzt ist, so daß $c_1(0) = 1, c_2(0) = 0$.

Wir erhalten die Gleichungen $\tilde{c}_{1,2}(k) = \int dt e^{-ikt} c_{1,2}(t)$

$$i\hbar \dot{c}_1(t) = \gamma e^{i\omega t} e^{i\omega_{12} t} c_2(t)$$

$$i\hbar \dot{c}_2(t) = \gamma e^{-i\omega t} e^{-i\omega_{12} t} c_1(t)$$

$$i\hbar \int dt e^{-ikt} \frac{\partial}{\partial t} c_{1,2}(t) = -\hbar k \tilde{c}_{1,2}(k)$$

Zur Lösung wechseln wir in den Fourierraum, d.h. wir integrieren über $\int dt e^{-ikt}$, so daß

$$-\hbar k \tilde{c}_1(k) = \gamma \int dt e^{-ikt} e^{i(\omega + \omega_{12})t} \int \frac{dq}{2\pi} e^{iqt} \tilde{c}_2(q)$$

$$-\hbar k \tilde{c}_2(k) = \gamma \int dt e^{-ikt} e^{-i(\omega + \omega_{12})t} \int \frac{dq}{2\pi} e^{iqt} \tilde{c}_1(q)$$

\Rightarrow

$$-\hbar k \tilde{c}_1(k) = \gamma \int \frac{dq}{2\pi} 2\pi \delta(q + \omega + \omega_{12} - k) \tilde{c}_2(q) = \gamma \tilde{c}_2(k - \omega - \omega_{12})$$

$$-\hbar k \tilde{c}_2(k) = \gamma \int \frac{dq}{2\pi} 2\pi \delta(q - \omega - \omega_{12} - k) \tilde{c}_1(q) = \gamma \tilde{c}_1(k + \omega + \omega_{12})$$

Setzen wir in der ersten Gleichung $k \rightarrow k + \omega + \omega_{12}$, erhalten wir

$$\tilde{c}_1(k + \omega + \omega_{12}) = - \frac{\gamma \tilde{c}_2(k)}{t_1(k + \omega + \omega_{12})},$$

und durch Substitution in die zweite Gleichung

$$\left(t_1 k - \frac{\gamma^2}{t_1(k + \omega + \omega_{12})} \right) \tilde{c}_2(k) = 0$$

Der Faktor in Klammern verschwindet, wenn

$$k^2 + k(\omega + \omega_{12}) - \frac{\gamma^2}{t_1^2} = 0$$

$$k_{1,2} = - \frac{\omega + \omega_{12}}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{\omega + \omega_{12}}{2} \right)^2 + \frac{\gamma^2}{t_1^2}}$$

Die allgemeine Lösung für c_2 lautet also

$$\tilde{c}_2(k) = A_1 2\pi \delta(k - k_1) + A_2 2\pi \delta(k - k_2)$$

$$c_2(t) = A_1 e^{ik_1 t} + A_2 e^{ik_2 t}$$

$$= A_1 (\cos(k_1 t) + i \sin(k_1 t)) + A_2 (\cos(k_2 t) + i \sin(k_2 t))$$

Die Randbedingung $c_2(0) = 0$ führt zu $A_2 = -A_1$, so daß

$$c_2(t) = A_1 (e^{ik_1 t} - e^{ik_2 t})$$

$$|c_2(t)|^2 = |A_1|^2 \left(2 - e^{i(k_1 - k_2)t} - e^{-i(k_1 - k_2)t} \right)$$

$$= |A_1|^2 \left(2 - 2 \cos((k_1 - k_2)t) \right) \quad \begin{aligned} \cos(2\alpha) &= \cos^2 \alpha - \sin^2 \alpha \\ &= 1 - 2 \sin^2 \alpha \end{aligned}$$

$$= |A_1|^2 4 \sin^2 \left(\frac{k_1 - k_2}{2} t \right)$$

$$= 4 |A_1|^2 \sin^2 \left(\sqrt{\frac{(\omega + \omega_{12})^2}{4} + \frac{\gamma^2}{t_1^2}} t \right)$$

Mit einer ähnlichen Rechnung erhalten wir für c_1 :

$$c_1(t) = B_1 e^{-ik_1 t} + B_2 e^{-ik_2 t} \quad \tilde{c}_1(k) = B_1 2\pi \delta(k + k_1) + B_2 2\pi \delta(k + k_2)$$

$$= B_1 (\cos(k_1 t) - i \sin(k_1 t)) + B_2 (\cos(k_2 t) - i \sin(k_2 t))$$

$c_1(0) = 1$ ergibt die Bedingung $B_1 + B_2 = 1$.

Benutzen wir obigen Zusammenhang zwischen \tilde{c}_1 und \tilde{c}_2 , erhalten wir

$$\tilde{c}_1(k + \omega + \omega_{12}) = -A_1 \left(\frac{\gamma 2\pi \delta(k - k_1)}{t(k + \omega + \omega_{12})} - \frac{\gamma 2\pi \delta(k - k_2)}{t(k + \omega + \omega_{12})} \right)$$

$$\tilde{c}_1(k) = -A_1 \left(\frac{\gamma 2\pi \delta(k + k_2)}{t k} - \frac{\gamma 2\pi \delta(k + k_1)}{t k} \right)$$

$$= A_1 \left(\frac{\gamma 2\pi \delta(k + k_2)}{t k_2} - \frac{\gamma 2\pi \delta(k + k_1)}{t k_1} \right)$$

$$\frac{A_1}{t} \left(\frac{\gamma}{k_1} - \frac{\gamma}{k_2} \right) = \frac{\gamma A_1}{t} \frac{2 \sqrt{\frac{(\omega + \omega_{12})^2}{4} + \frac{\gamma^2}{t^2}}}{\frac{(\omega + \omega_{12})^2}{4} - \frac{(\omega + \omega_{12})^2}{4} - \frac{\gamma^2}{t^2}}$$

$$= -2 A_1 \frac{t}{\gamma} \sqrt{\frac{(\omega + \omega_{12})^2}{4} + \frac{\gamma^2}{t^2}} \stackrel{!}{=} 1$$

\Rightarrow

$$A_1 = -\frac{1}{2} \frac{\gamma}{t} \frac{1}{\sqrt{\frac{(\omega + \omega_{12})^2}{4} + \frac{\gamma^2}{t^2}}}$$

Insgesamt erhalten wir die Rabi-Formel:

$$|c_2(t)|^2 = \frac{\gamma^2}{t^2 \left[\frac{(\omega - \omega_{21})^2}{4} + \frac{\gamma^2}{t^2} \right]} \sin^2 \left(\sqrt{\frac{(\omega - \omega_{21})^2}{4} + \frac{\gamma^2}{t^2}} t \right)$$

$$|c_1(t)|^2 = 1 - |c_2(t)|^2, \quad \omega_{21} = \frac{E_2 - E_1}{t}.$$

Diese sagt aus, daß

– die Wahrscheinlichkeit, das System im unangeregten Zustand zu finden, mit zwei Mal

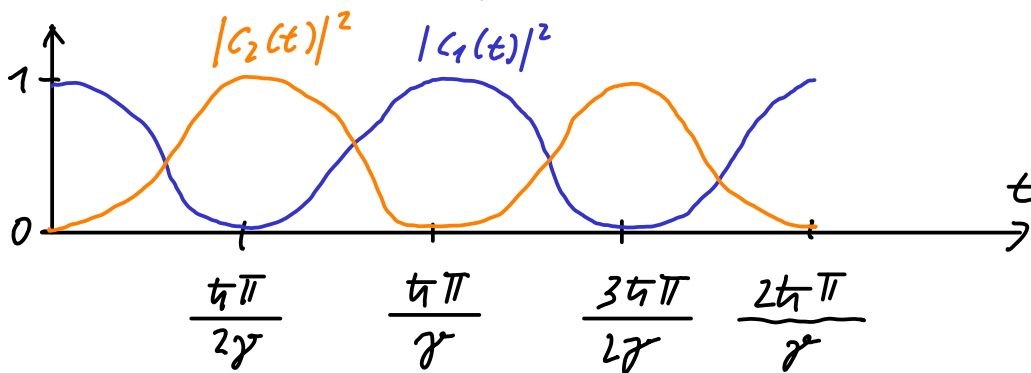
$$\Omega = \sqrt{\frac{(\omega - \omega_{21})^2}{4} + \frac{\gamma^2}{\hbar^2}} \quad \text{oszilliert.}$$

- die Amplitude der Oszillationen besonders groß ist, wenn die Resonanzbedingung

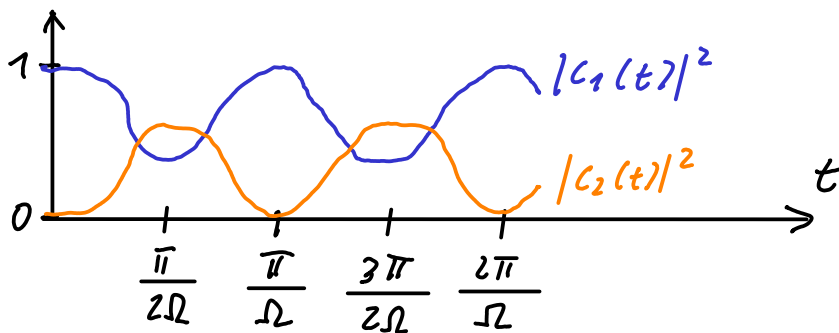
$$\omega = \omega_{21} \Rightarrow \Omega = \frac{\gamma}{\hbar}$$

erfüllt ist.

Das Diagramm für $|c_1(t)|^2$, $|c_2(t)|^2$ sieht im resonanten Fall folgendermaßen aus:



und wenn die Resonanzbedingung nicht erfüllt ist:

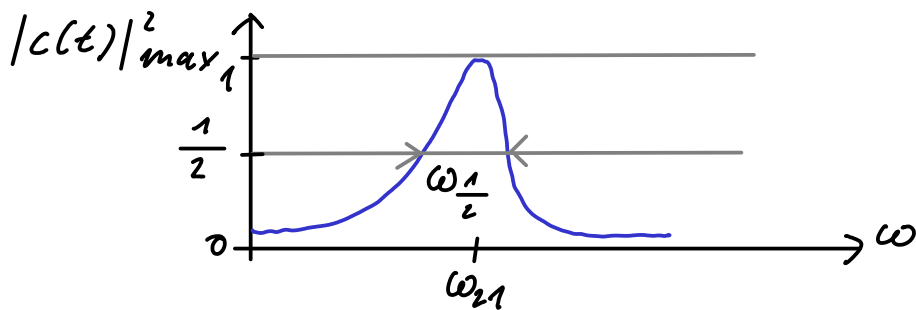


Wir stellen fest:

- Das Spinsystem nimmt periodisch Energie aus dem zeitabhängigen Potential $V(t)$ auf (Absorption) und gibt diese wieder ab (Emission), die Periodendauer ist $\frac{\pi}{\Omega}$.
- Im resonanten Fall befindet sich das Spinsystem zu

den Zeiten $t = \frac{(n+1)\pi}{2\Omega}$, $n=0, 1, 2, \dots$, mit Wahrscheinlichkeit $|c_2(t)|^2 = 1$ im angeregten Zustand. Neben der Resonanz ist die Wahrscheinlichkeit lediglich maximal.

- Für die Amplitude $|c_2(t)|_{\max}^2$ als Funktion von ω erkennen wir für dieses quantenmechanische System die Cauchy-Lorentz Kurve wieder:



Die Halbwertsbreite ist mit $\omega_{\frac{1}{2}} = \frac{\gamma}{T}$ gegeben. Je schwächer die Kopplung an das zeitabhängige Potential ist, desto schmaler wird die Resonanz.

Diese allgemein für ein Zweiniveausystem in einem oszillierenden Potential gültigen Überlegungen sollen nun auf ein Spinsystem im Magnetfeld angewendet werden. Dieses Magnetfeld parametrisieren wir als

$$\vec{B} = B_0 \hat{z} + B_1 (\hat{x} \cos \omega t + \hat{y} \sin \omega t)$$

Dabei sind $\hat{x}, \hat{y}, \hat{z}$ Einheitsvektoren. Typischerweise ist B_0 ein starkes statisches Magnetfeld und B_1 ist eine Komponente einer elektromagnetischen Mikrowelle in einem Resonator.

Das magnetische Moment ist gegeben durch

$$\vec{\mu} = g \frac{Q|e|}{2mc} \vec{S}, \text{ wobei } m \text{ die Teilchenmasse, } e \text{ die}$$

Elementarladung und Q die Ladung im Vielfachen von e eines einzelnen Teilchens im Spinsystem ist.

(Für das Elektron: $Q = -1$).

Der Landé Faktor g ist:

$$g = g_e \approx 2 \quad (\text{Elektron - kann aus der Dirac-Gleichung hergeleitet werden})$$

$$g = g_p \approx 5,6 \quad (\text{Proton})$$

$$g = g_n \approx -3,8 \quad (\text{Neutron - hier setzt man } Q=1, \text{ obwohl das Neutron neutral ist})$$

Für Atomkerne nimmt er verschiedene charakteristische Werte an.

Die klassische Hamiltonfunktion ist $H_{cl} = \vec{\mu} \cdot \vec{B}$.

Wir erinnern daran, daß $\vec{s} = \frac{\hbar}{2} \vec{\sigma}$ ist, mit den Pauli-Matrizen $\vec{\sigma} = (\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3)$. Außerdem identifizieren wir $|+\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}$, $|-\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$, $\langle +| = (1 \ 0)$, $\langle -| = (0 \ 1)$. Damit sind

$$H_0 = g \frac{Q|e|\hbar B_0}{4mc} (|+\rangle\langle +| - |-\rangle\langle -|)$$

$$V(t) = g \frac{Q|e|\hbar B_1}{2mc} \left[\cos \omega t \hat{x} \cdot \vec{s} + \sin \omega t \hat{y} \cdot \vec{s} \right]$$

$$= g \frac{Q|e|\hbar B_1}{4mc} \left[\cos \omega t \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} + \sin \omega t \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \right]$$

$$= g \frac{Q|e|\hbar B_1}{4mc} \left[\cos \omega t (|+\rangle\langle -| + |-\rangle\langle +|) + i \sin \omega t (-|+\rangle\langle -| + |-\rangle\langle +|) \right]$$

$$= g \frac{Q|e|\hbar B_1}{4mc} \left[e^{i\omega t} |-\rangle\langle +| + e^{-i\omega t} |+\rangle\langle -| \right]$$

Dabei ist $S_z |^\pm\rangle = \pm \frac{\hbar}{2} |^\pm\rangle$.

Für $Q > 0$ hat der Zustand $|+\rangle$ die höhere Energie,

so daß wir identifizieren $|2\rangle = |+\rangle$, $|1\rangle = |-\rangle$,

$$\omega_{21} = g \frac{Q_e B_0}{2mc}, \quad \gamma = g \frac{Q_e \hbar B_1}{4mc}.$$

2.3 Die Neumann oder Dyson Reihe

Wir kommen nun zur eigentlichen zeitabhängigen Störungstheorie. deren zentrales Resultat ist die sogenannte Neumann oder Dyson Reihe - wir verwenden im folgenden den Begriff Dyson Reihe. Diese Entwicklung ist nicht nur nützlich zur Beschreibung von Strahlungsübergängen in Atomen (Absorption oder Emission von Photonen) sondern auch von grundlegender Bedeutung für die Quantenfeldtheorie: Sie führt zum Kalkül der Feynman Diagramme.

Eine exakte Lösung für die Zeitentwicklungsgleichung

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\alpha; t, t_0\rangle_I = V_I |\alpha; t, t_0\rangle_I$$

ist typischerweise nicht möglich - außer z.B. im Falle der Zweiniveausysteme. Allerdings muß die formale Lösung die Form

$$|\alpha; t, t_0\rangle_I = U_I(t, t_0) |\alpha; t_0, t_0\rangle_I$$

haben, wobei $U_I(t, t_0)$ ein unitärer Operator sein muß, um Wahrscheinlichkeiten zu erhalten:

$${}_I \langle \beta; t_0, t_0 | \alpha; t_0, t_0 \rangle_I \stackrel{!}{=} {}_I \langle \beta; t, t_0 | \alpha; t, t_0 \rangle_I$$

$$= {}_I \langle \beta; t, t_0 | \underbrace{U_I^\dagger(t, t_0) U_I(t, t_0)}_{\stackrel{!}{=} 1} | \alpha; t, t_0 \rangle_I$$

Offensichtlich muß auch die Anfangsbedingung $U_I(t_0, t_0) = 1$ gelten. Einsetzen der formalen Lösung in die Zeitentwicklungsgleichung führt zu

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} U_I(t, t_0) |\alpha; t_0, t_0\rangle_I = V_I U_I(t, t_0) |\alpha; t_0, t_0\rangle_I$$

$$\Rightarrow i\hbar \frac{\partial}{\partial t} U_I(t, t_0) = V_I(t) U_I(t, t_0)$$

Diese Gleichung lässt sich formal integrieren zu

$$U_I(t, t_0) = 1 - \frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t dt' V_I(t') U_I(t', t_0),$$

wobei der konstante Term aus der Anfangsbedingung folgt.

Iteratives Einsetzen ergibt die Dyson Reihe

$$\begin{aligned} U_I(t, t_0) &= 1 - \frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t dt' V_I(t') \left[1 - \frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^{t'} dt'' V_I(t'') U_I(t'', t_0) \right] \\ &= 1 - \frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t dt' V_I(t') \left\{ 1 - \frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^{t'} dt'' V_I(t'') \left[1 - \frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^{t''} dt''' V_I(t''') U_I(t''', t_0) \right] \right\} \\ &= 1 - \frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t dt' V_I(t') + \left(-\frac{i}{\hbar}\right)^2 \int_{t_0}^t dt' \int_{t_0}^{t'} dt'' V_I(t') V_I(t'') + \dots \\ &\quad + \left(-\frac{i}{\hbar}\right)^n \int_{t_0}^t dt' \int_{t_0}^{t'} dt'' \dots \int_{t_0}^{t^{(n-1)}} dt^{(n)} V_I(t') V_I(t'') \dots V_I(t^{(n)}) + \dots \end{aligned}$$

Wir merken an, daß man für $U_I(t, t_0)$ auch die formale Lösung

$$U_I(t, t_0) = T e^{-\frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t dt' V_I(t')} \quad \text{z.B. } \frac{1}{3!} \left(-\frac{i}{\hbar}\right)^3 \int_{t_0}^t dt' \int_{t_0}^{t'} dt'' \int_{t_0}^{t''} dt''' V_I(t') V_I(t'') V_I(t''')$$

angeben kann. Dabei ist T der Zeitordnungsoperator, der dafür sorgt, daß Operatoren die zu späteren Zeiten ausgewertet werden, links im Produkten stehen. Konkret bedeutet das hier, daß in der Exponentialreihe Terme

$$\propto V_I(t_{\Pi(1)}) \dots V_I(t_{\Pi(n)})$$

auftreten mit Π einer beliebigen

Permutation und $t_1 > t_2 > \dots > t_n$. Der Effekt von T ist

$$T U_I(t_{\pi(1)}) \dots U_I(t_{\pi(n)}) = U_I(t_1) \dots U_I(t_n).$$

Die Dyson Reihe ist damit also auch eine Entwicklung des zeitgeordneten Exponentials.

Um Übergangswahrscheinlichkeiten zu erhalten, entwickeln wir wieder in Eigenzuständen $|n\rangle$ von H_0 .

Für den Anfangszustand nehmen wir an, daß dieser auch Eigenzustand von H_0 ist, d.h. $|\alpha, t_0; t_0\rangle_I = |i\rangle$. (Allgemeine Zustände können als Superposition behandelt werden). Dann ist

$$|\alpha; t, t_0=0\rangle_I = U_I(t, 0)|i\rangle = \sum_n |n\rangle \langle n|U_I(t, 0)|i\rangle = \sum_n |n\rangle c_n(t)$$

Wir merken an, daß die Übergangsamplitude definiert ist als $\mathcal{M} = \langle n|\alpha; t, t_0=0\rangle_S = \int_I \langle n|\alpha; t, t_0=0\rangle_I$ ($|n\rangle \equiv |n\rangle_S$)

$$= e^{-\frac{i}{\hbar} E_n t} \langle n|\alpha; t, t_0=0\rangle_I$$

wobei wir

$$|n\rangle_I = e^{\frac{i}{\hbar} E_n t} |n\rangle$$

benutzt haben. Der Ausdruck $\langle n|\alpha; t, t_0=0\rangle_I$ unterscheidet sich also von der Übergangsamplitude um einen Phasenfaktor. Da allerdings

$$|\mathcal{M}|^2 = |\langle n|\alpha; t, t_0=0\rangle_I|^2,$$

ist dieser Faktor für die Berechnung der Übergangswahrscheinlichkeiten irrelevant.

Betrachten wir nun die Störungsentwicklung von

$$c_n(t) = \langle n|U_I(t, 0)|i\rangle = c_n^{(0)} + c_n^{(1)} + c_n^{(2)} t \dots,$$

wobei wir mit (m) Ordnungen in V_I zählen. Die Dyson Reihe ergibt (wir erinnern an $e^{\frac{i}{\hbar}(E_n - E_i)t} = e^{i\omega_{ni}t}$)

$$c_n^{(0)}(t) = \delta_{ni}$$

$$c_n^{(1)}(t) = -\frac{i}{\hbar} \int_0^t dt' \langle n | V_I(t') | i \rangle = -\frac{i}{\hbar} \int_0^t dt' e^{i\omega_{ni}t'} V_{ni}(t')$$

$$c_n^{(2)}(t) = \left(-\frac{i}{\hbar}\right)^2 \sum_m \int_0^t dt' \int_0^{t'} dt'' e^{i\omega_{nm}t'} e^{i\omega_{mi}t''} V_{nm}(t') V_{mi}(t'')$$

...

Für die Übergangswahrscheinlichkeit für $|i\rangle \rightarrow |n\rangle$ erhalten wir damit

$$P_{i \rightarrow n} = |\langle n | U_I(t, 0) | i \rangle|^2 = |c_n(t)|^2 = |c_n^{(0)}(t) + c_n^{(1)}(t) + c_n^{(2)}(t) + \dots|^2$$

Bevor wir uns Atomen im Strahlungsfeld zuwenden, betrachten wir zwei Beispiele für die Dyson-Reihe: Störung durch eine Stufenfunktion und durch harmonische Oszillationen.

Stufenfunktion

Wir betrachten das Störpotential

$$V(t) = \begin{cases} 0 & \text{für } t < 0 \\ V \text{ (unabhängig von } t) & \text{für } t \geq 0 \end{cases}$$

Für $t_0 = 0$ erhalten wir

$$c_n^{(0)}(t) = \delta_{ni}$$

$$c_n^{(1)}(t) = -\frac{i}{\hbar} V_{ni} \int_0^t dt' e^{i\omega_{ni}t'} = \frac{V_{ni}}{E_n - E_i} (1 - e^{i\omega_{ni}t})$$

und damit

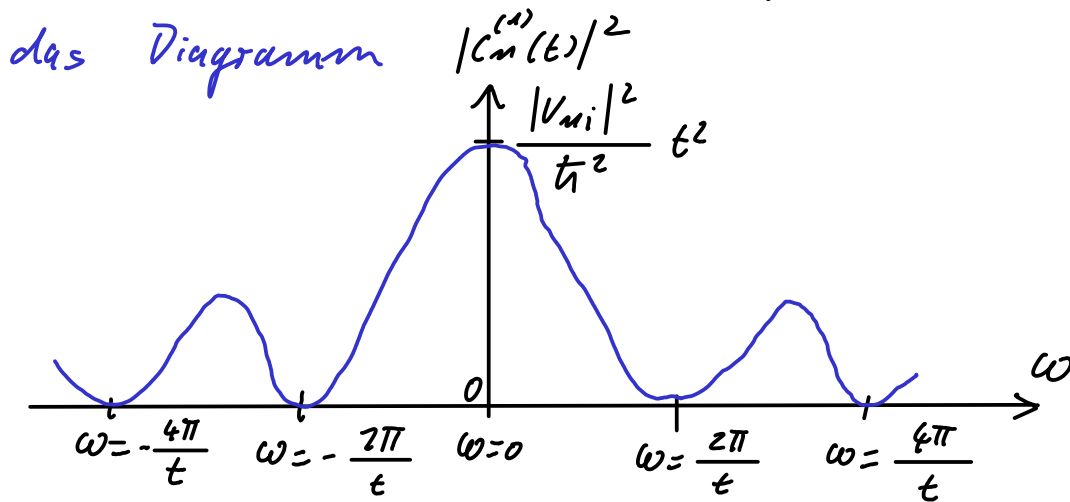
$$\cos(2\alpha) = \cos^2 \alpha - \sin^2 \alpha = 1 - 2 \sin^2 \alpha$$

$$|c_n^{(1)}(t)|^2 = \frac{|V_{ni}|^2}{(E_n - E_i)^2} (2 - 2 \cos \omega_{ni}t) = \frac{4|V_{ni}|^2}{(E_n - E_i)^2} \sin^2 \frac{(E_n - E_i)t}{2\hbar}$$

Nehmen wir nun an, es gebe eine große Zahl von Zuständen $|n\rangle$ mit $E_n \approx E_i$ und betrachten

$\omega = \frac{E_n - E_i}{\hbar}$ als eine kontinuierliche Variable. Wir

bemerkten $\lim_{\omega \rightarrow 0} |c_n^{(1)}(t)|^2 = \frac{|V_{ni}|^2}{\hbar^2} t^2$ und erhalten



Innerhalb des Hauptmaximums fallen Zustände mit $|\omega| \lesssim \frac{2\pi}{t}$, d.h. solche, die der Unschärfrelation $\Delta t \Delta E \sim \hbar$ entsprechen. Offenbar dominiert das Hauptmaximum für $t \rightarrow \infty$. Um diese Beobachtung quantitativ zu fassen, verwenden wir die Tatsache, daß

$$\lim_{\alpha \rightarrow \infty} \frac{1}{\pi} \frac{\sin^2 \alpha x}{\alpha x^2} = \delta(x)$$

eine Repräsentation der Dirac δ -Funktion ist. Damit folgt,

$$\lim_{t \rightarrow \infty} |c_n(t)|^2 = 2|V_{ni}|^2 \frac{t}{\hbar} \pi \delta(\hbar \omega) = |V_{ni}|^2 \frac{t}{\hbar^2} 2\pi \delta(\omega)$$

Die Übergangswahrscheinlichkeit ist also linear in t , wie man erwarten würde, sofern eine kontinuierliche Übergangsrate zugrundeliegt.

Allerdings ist noch die Funktion $\delta(\omega)$ zu interpretieren.

Nehmen wir also an, wir summieren über eine große Zahl von Zuständen mit $E_n \sim E_i$ und gehen dann ins Kontinuum über. Dazu drücken wir die Zahl der Zustände im Intervall $[E, E+dE]$ mittels der Zustandsdichte $\rho(E)$ aus als $\rho(E)dE$. Damit

können wir ersetzen:

$$\sum_{n, E_n \neq E_i} |c_n^{(1)}|^2 \longrightarrow \int dE_n \rho(E_n) |c_n^{(1)}|^2$$

$$= 4 \int dE_n \rho(E_n) \frac{|V_{ni}|^2}{(E_n - E_i)^2} \sin^2 \frac{(E_n - E_i)t}{2\hbar}$$

Damit ist die Übergangsrate

$$\Gamma_{i \rightarrow \{n\}} := \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{d}{dt} \int dE_n \rho(E_n) |c_n^{(1)}|^2$$

$$= \frac{2}{\hbar} \int dE_n |V_{ni}|^2 \rho(E_n) \pi \delta(E_n - E_i) = \frac{2\pi}{\hbar} |V_{ni}|^2 \rho(E_n)$$

Dabei ist

$$|V_{ni}|^2 = \int dE_n |V_{ni}|^2 \delta(E_n - E_i),$$

welches sich von $|V_{ii}|^2$ unterscheiden kann, sofern nicht alle Zustände $|n\rangle$ mit $E_n = E_i$ in gleicher Weise über V an $|i\rangle$ koppeln.

Nun betrachten wir noch den Term zweiter Ordnung:

$$c_n^{(2)}(t) = \left(-\frac{i}{\hbar}\right)^2 \sum_m V_{nm} V_{mi} \int_0^t dt' e^{i\omega_{nm}t'} \int_0^{t'} dt'' e^{i\omega_{mi}t''}$$

$$= \frac{i}{\hbar} \sum_m \frac{V_{nm} V_{mi}}{E_m - E_i} \int_0^t dt' e^{i\omega_{nm}t'} (e^{i\omega_{mi}t'} - 1)$$

$$= \frac{i}{\hbar} \sum_m \frac{V_{nm} V_{mi}}{E_m - E_i} \int_0^t dt' (e^{i\omega_{mi}t'} - e^{i\omega_{nm}t'})$$

$\omega_{nm} + \omega_{mi}$
 $= \omega_{ni}$

$$= \sum_m \frac{V_{nm} V_{mi}}{E_m - E_i} \left\{ \frac{1}{E_n - E_i} (e^{i\omega_{ni}t} - 1) - \frac{1}{E_n - E_m} (e^{i\omega_{nm}t} - 1) \right\}$$

In $|c_n^{(1)}(t) + c_n^{(2)}(t)|^2$ ist die führende Korrektur durch den Kreuzterm

$$c_n^{(1)}(t) c_n^{(2)*}(t) + c_n^{(1)*}(t) c_n^{(2)}(t)$$

$$= \frac{V_{ni}}{E_n - E_i} \sum_m \frac{V_{nm} V_{mi}}{E_m - E_i} \left\{ -2 \frac{1}{E_n - E_i} (e^{i\omega_{ni}t} - 1)(e^{-i\omega_{ni}t} - 1) \right. \\ \left. + \frac{1}{E_n - E_m} \left[(e^{i\omega_{nm}t} - 1)(e^{-i\omega_{mi}t} - 1) \right. \right. \\ \left. \left. + (e^{-i\omega_{nm}t} - 1)(e^{i\omega_{mi}t} - 1) \right] \right\}$$

Der erste Term ist von der gleichen Form, wie sie uns bereits für $|c_n^{(1)}|^2$ begegnet ist. Der zweite Term führt zu

$$\int dE_n \rho(E_n) \frac{V_{ni}}{E_n - E_i} \sum_m \frac{V_{nm} V_{mi}}{E_m - E_i} \frac{1}{E_n - E_m} \\ * \left[2 - 2\cos(\omega_{nm}t) - 2\cos(\omega_{mi}t) + 2\cos(\omega_{ni}t) \right]$$

Da jeweils eine Potenz von $(E_n - E_i)$, $(E_m - E_i)$ oder $(E_n - E_m)$ im Nenner fehlt, ergeben sich für $t \rightarrow \infty$ Terme der Form $\alpha(E_x - E_y) t \delta(E_x - E_y)$, die verschwinden.

Insgesamt erhalten wir so Fermis Goldene Regel (die allerdings zuerst von Dirac hergeleitet wurde):

$$\Gamma_{i \rightarrow \{n\}} = \frac{2\pi}{\hbar} \overline{\left| V_{ni} + \sum_m \frac{V_{nm} V_{mi}}{E_i - E_m} \right|^2} \rho(E_n)$$

Die Summe kann dabei natürlich mit Hilfe der Zustandsdichte in ein Integral umgewandelt werden.

Da $E_n = E_i$ ist (für $t \rightarrow \infty$) erhält der Übergang $i \rightarrow n$ die Energie. In der Summe ist aber im allgemeinen $E_m \neq E_i$. Als Anschauung läßt sich hier benutzen, daß der Übergang $i \rightarrow m \rightarrow n$ verläuft, wobei zwischenzeitlich ein klassisch nicht erlaubtes Energie-

niveau besetzt wird. Man bezeichnet $|m\rangle$ dann als einen virtuellen Zwischenzustand. Dieses Konzept spielt eine wichtige Rolle in der Quantenfeldtheorie und im Kalkül der Feynmandiagramme.

Harmonische Oszillation

Dieses zeitabhängige Störpotential führt zur Behandlung von atomaren Strahlungsübergängen hin. Es hat die Form

$$V(t) = V e^{i\omega t} + V^\dagger e^{-i\omega t},$$

wobei V ein zeitunabhängiger Operator ist.

Der erste nichttriviale Term der Dyson-Reihe ist damit

$$\begin{aligned} c_n^{(1)} &= -\frac{i}{\hbar} \int_0^t dt' (V_{ni} e^{i\omega t'} + V_{ni}^\dagger e^{-i\omega t'}) e^{i\omega_{ni} t'} \\ &= \frac{1}{\hbar} \left[\frac{1 - e^{i(\omega_{ni} + \omega)t}}{\omega_{ni} + \omega} V_{ni} + \frac{1 - e^{i(\omega_{ni} - \omega)t}}{\omega_{ni} - \omega} V_{ni}^\dagger \right] \end{aligned}$$

Diese Formel entspricht dem Fall der Stufenfunktionsstörung, wenn wir die Ersetzung $\omega_{ni} \mapsto \omega_{ni} \pm \omega$ vornehmen. Die für $t \rightarrow \infty$ entstehenden Beiträge müssen damit

$$\omega_{ni} + \omega = 0 \iff E_n = E_i - \hbar\omega$$

$$\omega_{ni} - \omega = 0 \iff E_n = E_i + \hbar\omega$$

erfüllen. Entsprechend erhalten wir auch die Goldene Regel

$$\Gamma_{i \rightarrow \{n\}} = \frac{2\pi}{\hbar} \overline{|V_{ni}|^2} \rho(E_n) \text{ mit } E_n = E_i - \hbar\omega$$

$$\Gamma_{i \rightarrow \{n\}} = \frac{2\pi}{\hbar} \overline{|V_{ni}^\dagger|^2} \rho(E_n) \text{ mit } E_n = E_i + \hbar\omega$$

Offenbar können wir den ersten Prozess als eine Emission, den zweiten als eine Absorption von

Energie auffassen, die vom Störpotential bezogen bzw. an dieses abgegeben wird.

Zusammengefasst können wir notieren

$$\Gamma_{i \rightarrow \{n\}} = \frac{2\pi}{\hbar} \left\{ \frac{|\mathcal{V}_{ni}|^2}{|\mathcal{V}_{ni}^+|^2} \right\} \delta(E_n - E_i \pm \hbar\omega).$$

Offenbar kann die zeitabhängige Störungstheorie also Emissionsprozesse, wie sie bei Atomen geschehen, beschreiben. Noch nicht klar ist allerdings, inwiefern das Vakuum, in welches ein Atom ein Photon sendet, für das Atom eine solche Störung darstellt. Dies wird klar, wenn wir die Quantisierung des elektromagnetischen Strahlungsfeldes durchführen.