

# Kapitel 5

## Näherungsverfahren

Eine zentrale Aufgabe beim Lösen quantenmechanischer Probleme ist die Bestimmung der Eigenwerte und Eigenvektoren hermitescher Operatoren, vor allem des Hamiltonoperators

$$\hat{H}|\psi_n\rangle = E_n |\psi_n\rangle \quad (5.1)$$

Es ist allerdings nur in den wenigsten Fällen möglich, das Eigenwertproblem analytisch exakt zu lösen. Darüber hinaus verwendet man analytische und numerische Näherungsverfahren. Wir besprechen hier den Variationsansatz, die sogenannte WKB-Näherung, sowie wichtige störungstheoretische Methoden. Auf dem Weg dorthin werden wir auch, zusätzlich zu dem bereits behandelten Schrödinger- und dem Heisenberg-Bild, das Wechselwirkungs-Bild (Dirac-Bild) kennenlernen.

### 5.1 Variationsansatz

Der Variationsansatz ist fast immer anwendbar. Er kann besonders hilfreich sein, um die Grundzustandsenergie eines Systems abzuschätzen, wenn die exakte Lösung nicht bekannt ist und wenn auch kein kleiner Störterm vorliegt. Die Idee des Variationsansatzes besteht darin, eine physikalisch motivierte „Testwellenfunktion“ mit freien Parametern zu formulieren. Die Parameter werden so bestimmt, dass die Testwellenfunktion die Eigenwertgleichung „so gut wie möglich erfüllt“. Dies ist wegen des folgenden Satzes besonders hilfreich:

## 5.1. Variationsansatz

### SCHRANKEN FÜR DIE ENERGIE EINES BELIEBIGEN NORMIERBAREN ZUSTANDSVEKTORS $|\psi\rangle$

$$E_0 \leq \frac{\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} \leq E_{\max} \quad (5.2)$$

Wir haben hier auch den Fall zugelassen, dass der (von Variationsparametern abhängige) Zustand  $|\psi\rangle$  zunächst nicht normiert ist und haben deswegen durch  $\langle \psi | \psi \rangle$  dividiert.

Der Erwartungswert der Energie in einem normierbaren Zustand liegt somit immer im Eigenwertspektrum von  $\hat{H}$  und ist insbesondere immer größer (oder gleich) als die wahre Grundzustandsenergie  $E_0$ . Der Erwartungswert des Hamiltonoperators in einer Testwellenfunktion liefert daher immer eine obere Schranke für die exakte Grundzustandsenergie!

Zum Beweis gehen wir von einem beliebigen normierbaren Zustandsvektor  $|\psi\rangle$  aus und entwickeln ihn nach den Eigenzuständen  $|n\rangle$  von  $\hat{H}$

$$|\psi\rangle = \sum_n |n\rangle \langle n | \psi \rangle .$$

(allgemein, "n" bezieht sich nicht auf den harm. Oszillator)

Der Energie-Erwartungswert im Zustand  $|\psi\rangle$  ist

$$\begin{aligned} \tilde{E} &= \frac{\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} = \frac{\sum_{n,n'} \langle \psi | n \rangle \overbrace{\langle n | \hat{H} | n' \rangle}^{E_n \delta_{n,n'}} \langle n' | \psi \rangle}{\sum_{n,n'} \langle \psi | n \rangle \underbrace{\langle n | n' \rangle}_{\delta_{n,n'}} \langle n' | \psi \rangle} = \frac{\sum_n |\langle \psi | n \rangle|^2 E_n}{\sum_n |\langle n | \psi \rangle|^2} \\ &= \frac{\sum_n |\langle \psi | n \rangle|^2 (E_n - E_0 + E_0)}{\sum_n |\langle \psi | n \rangle|^2} \quad ( = 0 ) \\ &= \frac{\sum_n \overbrace{|\langle \psi | n \rangle|^2}^{\geq 0} \overbrace{(E_n - E_0)}^{\geq 0}}{\sum_n \underbrace{|\langle \psi | n \rangle|^2}_{\geq 0}} + \frac{\sum_n \overbrace{|\langle \psi | n \rangle|^2}_{E_0}}{\sum_n \underbrace{|\langle \psi | n \rangle|^2}_{E_0}} \geq E_0 \end{aligned}$$

Daraus folgt das gesuchte Ergebnis  $\tilde{E} \geq E_0$ . Die Gleichheit  $\tilde{E} = E_0$  liegt

dann und nur dann vor, wenn  $|\psi\rangle = |0\rangle$ , d.h. wenn  $|\psi\rangle$  der Grundzustandsvektor ist. Mit analogen Überlegungen zeigt man, dass  $\tilde{E} \leq E_{\max}$ .

Zusätzlich hilft, dass ein schlechter Testvektor immer noch eine relativ gute Energie liefern kann, denn eine Näherung mit Fehler  $\mathcal{O}(\epsilon)$  für den Testvektor ergibt eine Näherung mit Fehler  $\mathcal{O}(\epsilon^2)$  für die Grundzustandsenergie

$$|\psi\rangle = |0\rangle + \mathcal{O}(\epsilon) \quad \Rightarrow \quad \tilde{E} = E_0 + \mathcal{O}(\epsilon^2)$$

**Beweis:**

Wir drücken den Testzustand  $|\psi\rangle$  durch den Grundzustand  $|0\rangle$  und den Korrekturvektor  $|\Delta\rangle$  aus, der von der Ordnung  $\mathcal{O}(\epsilon)$  sein soll:  $|\psi\rangle = |0\rangle + |\Delta\rangle$ .

$$\begin{aligned} \tilde{E} &= \frac{(\langle 0| + \langle \Delta|) \hat{H} (|0\rangle + |\Delta\rangle)}{(\langle 0| + \langle \Delta|) (|0\rangle + |\Delta\rangle)} \\ &= \frac{\langle 0|\hat{H}|0\rangle + \langle 0|\hat{H}|\Delta\rangle + \langle \Delta|\hat{H}|0\rangle + \langle \Delta|\hat{H}|\Delta\rangle}{\langle 0|0\rangle + \langle 0|\Delta\rangle + \langle \Delta|0\rangle + \langle \Delta|\Delta\rangle} \\ &= \frac{E_0\langle 0|0\rangle + E_0\langle 0|\Delta\rangle + E_0\langle \Delta|0\rangle + \langle \Delta|\hat{H}|\Delta\rangle}{\langle 0|0\rangle + \langle 0|\Delta\rangle + \langle \Delta|0\rangle + \langle \Delta|\Delta\rangle} \\ &= \frac{E_0(\langle 0|0\rangle + \langle 0|\Delta\rangle + \langle \Delta|0\rangle + \langle \Delta|\Delta\rangle - \langle \Delta|\Delta\rangle) + \langle \Delta|\hat{H}|\Delta\rangle}{\langle 0|0\rangle + \langle 0|\Delta\rangle + \langle \Delta|0\rangle + \langle \Delta|\Delta\rangle} \\ &= E_0 + \frac{\overbrace{\langle \Delta|(\hat{H} - E_0)|\Delta\rangle}^{\mathcal{O}(\epsilon^2)}}{\underbrace{\langle \psi|\psi\rangle}_{\mathcal{O}(1)}} \end{aligned}$$

Für das Variationsverfahren wählt man eine geeignete Schar von Vektoren  $|\psi(\lambda)\rangle$  als Testvektoren. Diese Wahl ist der Intuition bzw. Erfahrung überlassen. Die Vektoren  $|\psi(\lambda)\rangle$  sollten sinnvoll, aber auch mathematisch einfach sein, d.h. die Erwartungswerte sollten berechenbar sein. Der beste Zustandsvektor innerhalb der gewählten Schar ist dann jener, der den Energie-Erwartungswert minimiert:

## 5.1. Variationsansatz

Hier speziell der Fall, dass man nur 1 Parameter lambda hat:

### VARIATIONSVERFAHREN

$$\text{Minimiere } E(\lambda) = \frac{\langle \psi(\lambda) | \hat{H} | \psi(\lambda) \rangle}{\langle \psi(\lambda) | \psi(\lambda) \rangle} . \quad (5.3)$$

Also

$$\frac{\partial}{\partial \lambda} E(\lambda) = 0 \quad \Rightarrow \quad \lambda_{opt} \quad \Rightarrow \quad E^{opt} = E(\lambda_{opt})$$

Wenn die Zustände  $|\psi(\lambda)\rangle$  normiert gewählt sind, ist der Nenner in Gl. (5.3) gleich Eins.

10.5.2021

## 5.2 WKB-Näherung

Die WKB-Näherung ist eine sogenannte *semiklassische* Näherung, benannt nach ihren Erfindern Wentzel, Kramers und Brillouin (1926). Sie ist anwendbar, wenn ein Potential vorliegt, das im Ort nur langsam variiert.

Die stationäre Schrödingergleichung in 1 Dimension lautet

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \psi(x) = (E - V(x)) \psi(x).$$

Wenn  $V$  konstant ist,  $V(x) = V_0$ , wird sie von  $Ae^{\pm ipx}$  gelöst, und die allgemeine Lösung lautet

$$\psi(x) = A e^{\frac{i}{\hbar} p x} + B e^{-\frac{i}{\hbar} p x} \quad \text{mit} \quad \frac{p^2}{2m} = E - V_0.$$

Diese Lösung hat (bei  $E > V_0$ ) die Wellenlänge  $\lambda = \frac{2\pi}{k} = \hbar \frac{2\pi}{p}$ .

Der WKB-Ansatz benutzt eine analoge exponentielle Form:

$$\psi(x) = A e^{\frac{i}{\hbar} S(x)}. \tag{5.4}$$

Wenn man eine beliebige komplexe Funktion  $S(x)$  zulässt, ist dieser Ansatz noch allgemeingültig. Durch Einsetzen in die stationäre Schrödingergleichung erhalten wir

$$\left( S'(x) \right)^2 = 2m(E - V(x)) + i\hbar S''(x) \tag{5.5}$$

Wir entwickeln nun  $S(x)$  nach Potenzen von  $\hbar$  (Motivation s.u.)

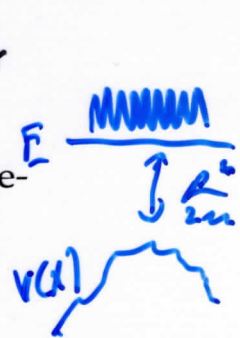
$$S(x) = S_0(x) + \hbar S_1(x) + \hbar^2 S_2(x) + \dots \tag{5.6}$$

Einsetzen in (5.5) und Ordnen nach Potenzen von  $\hbar$  ergibt

$$\hbar^0 \left[ (S_0'(x))^2 - 2m(E - V(x)) \right] + \hbar^1 \left[ -iS_0''(x) + 2S_0'(x)S_1'(x) \right] + O(\hbar^2) = 0. \tag{5.7}$$

Weil  $\hbar$  ein freier Parameter der Schrödingergleichung ist, müssen die Ordnungen von  $\hbar$  einzeln verschwinden. Die WKB-Näherung verwendet die Schrödingergleichung bis zur ersten Ordnung von  $\hbar$ . Die nullte Ordnung lautet

$$(S_0'(x))^2 = 2m(E - V(x)), \tag{5.8}$$



## 5.2. WKB-Näherung

mit der Lösung

$$\underline{S_0(x) = \pm \int^x \sqrt{2m(E - V(x'))} dx' .} \quad (5.9)$$

In der ersten Ordnung bekommen wir

$$2i S_1'(x) = \frac{S_0''(x)}{S_0'(x)} = \frac{|S_0'(x)|'}{|S_0'(x)|} = \frac{d}{dx} \ln |S_0'(x)| , \quad (5.10)$$

somit

$$2i S_1(x) = \ln |S_0'(x)| + konst = \ln |\sqrt{2m(E - V(x'))}| + konst . \quad (5.11)$$

Mit der Abkürzung  $p(x) = \sqrt{2m(E - V(x))}$  erhalten wir die

### WKB-NÄHERUNG FÜR DIE WELLENFUNKTION BEI EINEM LANGSAM VARIIERENDEN POTENTIAL

$$\psi(x) = \sqrt{\frac{konst}{|p(x)|}} \exp\left(\pm \frac{i}{\hbar} \int^x p(x') dx'\right) \quad \text{plusminus: 2 Stammfunktionen} \quad (5.12)$$

$$\text{mit } \underline{p(x) := \sqrt{2m(E - V(x))}} .$$

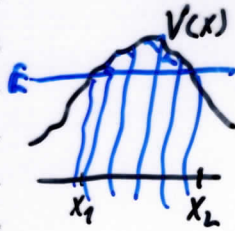
Der Exponent kommt von  $S_0(x)$  und der Nenner von  $S_1(x)$ . Die untere Grenze des Integrals ist unwichtig; ihr Effekt verschwindet im Vorfaktor. Wenn  $V(x)$  konstant ist, wird aus dem Integral das Produkt  $px$  und wir erhalten wieder Lösungen  $e^{\pm \frac{i}{\hbar} px}$ .

Eine Motivation für das Vernachlässigen höherer Ordnungen von  $\hbar$  ist, dass die quantenmechanische Wellenlänge  $\lambda = \hbar \frac{2\pi}{p}$  bei  $\hbar \rightarrow 0$  gegen Null geht, und somit das Potential  $V(x)$  in Einheiten von  $\lambda$  immer konstanter wird, d.h. die Näherung wird besser. Die Näherung ist „semiklassisch“, z.B. in dem Sinn, dass bei  $\hbar \rightarrow 0$  die Abstände diskreter quantenmechanischer Energien bei gebundenen Zuständen gegen Null gehen, d.h. die erlaubten Energien werden dann kontinuierlich wie im klassischen Fall.

Konkreter kann man zeigen, dass die WKB-Näherung dann gut ist, wenn die Änderung der potentiellen Energie über den Bereich einer Wellenlänge  $\lambda$  klein gegenüber der kinetischen Energie ist. Die Näherung wird aber zumindest an den Stellen  $x$  ungültig, an denen  $|p(x)| = |E - V(x)| = 0$ . Dies sind (Schrödingergleichung) die Wendepunkte  $\psi''(x) = 0$  der Wellenfunktion.

Transmission durch eine Barriere.

Der Hauptnutzen der WKB-Näherung liegt in einem schnellen qualitativen Verständnis des Verhaltens der Wellenfunktion. Ein Beispiel ist das Tunneln durch eine ortsabhängige Tunnelbarriere. Wir betrachten ein Potential, das von  $x_1$  bis  $x_2$  größer ist als die Energie  $E$  sein soll, berücksichtigen näherungsweise nur den nach rechts laufenden bzw. exponentiell abfallenden Teil der Wellenfunktion, und vernachlässigen den Vorfaktor der Wellenfunktion. Wir ignorieren auch, dass die WKB-Näherung zumindest an den Stellen  $x_1$  und  $x_2$  nicht gültig ist. Der Transmissionskoeffizient ist dann in dieser groben Näherung



$$T \approx \frac{|\psi(x_2)|^2}{|\psi(x_1)|^2} \approx \exp\left(-\frac{2}{\hbar} \int_{x_1}^{x_2} dx \sqrt{2m(E - V(x))}\right). \quad (5.13)$$

Bei konstantem Potential stimmt dies bis auf einen Vorfaktor mit dem früher berechneten exponentiellen Verhalten des Transmissionskoeffizienten überein.

## 5.3 Zeitunabhängige Störungstheorie

$\hat{H}$  zeitunabh.

Ein approximatives Verfahren zur Lösung des Eigenwertproblems bietet die Störungstheorie. Um sie anwenden zu können, muss folgendes gelten:

1. Der Hamiltonoperator muss sich aufspalten lassen:  $\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{\tilde{H}}(\lambda)$ , wobei die 'Störung'  $\hat{\tilde{H}}$  meist von einem Parameter  $\lambda$  abhängt.
2. Die Eigenwertgleichung von  $\hat{H}_0$  muss gelöst sein.

$$\hat{H}_0 |\Phi_n^{(0)}\rangle = E_n^{(0)} |\Phi_n^{(0)}\rangle \quad (5.14)$$

3. Die Störung muss „klein“ sein: „ $\hat{\tilde{H}} \ll \hat{H}_0$ “ (s.u.)

Bei vielen praktischen Problemen lässt sich  $\hat{H}$  in der Tat so zerlegen. Der einfachste Fall ist der, dass die Störung zu  $\lambda$  proportional ist:

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \lambda \hat{H}_1 \quad (5.15)$$

Diesen Fall werden wir im Folgenden betrachten. Wir werden die Eigenwertgleichung nach Potenzen von  $\lambda$  sortieren. Dieses Näherungsverfahren nennt man Schrödingersche Störungsrechnung.

### 5.3.1 Nicht entartete Störungstheorie

Wir behandeln zunächst den Fall, dass  $E_n^{(0)}$  nicht entartet ist. Weiter nehmen wir an, dass die Eigenwerte und Eigenvektoren von  $\hat{H}$  nach  $\lambda$  entwickelt werden können

$$\begin{aligned} |\Phi_n\rangle &\hat{=} |\Phi_n^{(0)}\rangle + \lambda |\Phi_n^{(1)}\rangle + \lambda^2 |\Phi_n^{(2)}\rangle + \dots \\ E_n &\hat{=} E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \dots \end{aligned} \quad (5.16)$$

Der untere Index  $n$  nummeriert hier die Eigenwerte und Eigenvektoren. Der obere Index (0), (1), (2), ... gibt die Potenz von  $\lambda$  an, steht also für die



Ordnung der Entwicklung. Man beachte, dass die Indizes in der üblichen Notation  $\hat{H} = \hat{H}_0 + \lambda \hat{H}_1$  dazu nicht passen.

Es gibt auch Fälle, die zu einem nichtanalytischen Verhalten führen, das sich nicht nach  $\lambda$  um  $\lambda = 0$  entwickeln lässt, wie z.B. die Funktion  $e^{-\frac{1}{\lambda}}$ . Letztere taucht in der Quantenchromodynamik (QCD, Theorie der „starken Wechselwirkung“ zwischen Quarks) auf.

Def:  
QED:  
 $\lambda^4 = \frac{1}{137}$

Die Eigenvektoren  $|\Phi^{(0)}\rangle$  des ungestörten Problems sollen normiert sein. Einsetzen der Reihenentwicklung Gl. (5.16) in die Eigenwertgleichung  $\hat{H} |\psi_n\rangle = E_n |\psi_n\rangle$  liefert

$$\begin{aligned} (\hat{H}_0 + \lambda \hat{H}_1) (|\Phi_n^{(0)}\rangle + \lambda |\Phi_n^{(1)}\rangle + \lambda^2 |\Phi_n^{(2)}\rangle + \dots) = \\ = (E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \dots) (|\Phi_n^{(0)}\rangle + \lambda |\Phi_n^{(1)}\rangle + \lambda^2 |\Phi_n^{(2)}\rangle + \dots) \end{aligned}$$

Wir sortieren dies nach Potenzen von  $\lambda$ :

$$\begin{aligned} \hat{H}_0 |\Phi_n^{(0)}\rangle + \lambda (\hat{H}_1 |\Phi_n^{(0)}\rangle + \hat{H}_0 |\Phi_n^{(1)}\rangle) + \lambda^2 (\hat{H}_1 |\Phi_n^{(1)}\rangle + \hat{H}_0 |\Phi_n^{(2)}\rangle) + \dots = \\ E_n^{(0)} |\Phi_n^{(0)}\rangle + \lambda (E_n^{(1)} |\Phi_n^{(0)}\rangle + E_n^{(0)} |\Phi_n^{(1)}\rangle) \\ + \lambda^2 (E_n^{(2)} |\Phi_n^{(0)}\rangle + E_n^{(1)} |\Phi_n^{(1)}\rangle + E_n^{(0)} |\Phi_n^{(2)}\rangle) + \dots \quad (5.17) \end{aligned}$$

Da die Taylorentwicklung für beliebige  $\lambda$  gelten soll, müssen die einzelnen Ordnungen individuell übereinstimmen (!):

$$\mathcal{O}(\lambda^0) : \quad \hat{H}_0 |\Phi_n^{(0)}\rangle = E_n^{(0)} |\Phi_n^{(0)}\rangle \quad (5.18a)$$

$$\mathcal{O}(\lambda^1) : \quad \hat{H}_1 |\Phi_n^{(0)}\rangle + \hat{H}_0 |\Phi_n^{(1)}\rangle = E_n^{(1)} |\Phi_n^{(0)}\rangle + E_n^{(0)} |\Phi_n^{(1)}\rangle \quad (5.18b)$$

$$\mathcal{O}(\lambda^2) : \quad \hat{H}_1 |\Phi_n^{(1)}\rangle + \hat{H}_0 |\Phi_n^{(2)}\rangle = E_n^{(2)} |\Phi_n^{(0)}\rangle + E_n^{(1)} |\Phi_n^{(1)}\rangle + E_n^{(0)} |\Phi_n^{(2)}\rangle \quad (5.18c)$$

Funktion  $f(\lambda) = g(\lambda)$  (d.h. dieselbe Funktion, auf zwei verschiedene Arten geschrieben)  
=> in den Potenzreihenentwicklungen von  $f(\lambda)$  und  $g(\lambda)$  sind alle Ordnungen gleich

### Energiekorrektur erster Ordnung

Die Gleichung 0-ter Ordnung (5.18a) entspricht dem Eigenwertproblem des ungestörten Hamiltonoperators. Um die Energiekorrektur erster Ordnung zu erhalten, multiplizieren wir Gl. (5.18b) von links mit  $\langle \Phi_n^{(0)} |$

$$\langle \Phi_n^{(0)} | \hat{H}_1 | \Phi_n^{(0)} \rangle + \underbrace{\langle \Phi_n^{(0)} | \hat{H}_0 | \Phi_n^{(1)} \rangle}_{E_n^{(0)} \langle \Phi_n^{(0)} |} = E_n^{(0)} \langle \Phi_n^{(0)} | \Phi_n^{(1)} \rangle + E_n^{(1)} \underbrace{\langle \Phi_n^{(0)} | \Phi_n^{(0)} \rangle}_1$$

### 5.3. Zeitunabhängige Störungstheorie

Die Energiekorrektur erster Ordnung ist somit einfach der Erwartungswert des Störoperators im Eigenzustand  $|\Phi_n^{(0)}\rangle$  des ungestörten Systems:  $E_n = E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \dots$ , mit

#### ENERGIEKORREKTUR ERSTER ORDNUNG

$$E_n^{(1)} = \langle \Phi_n^{(0)} | \hat{H}_1 | \Phi_n^{(0)} \rangle. \quad (5.19)$$

Das bedeutet auch, dass die Gesamtenergie bis zur ersten Ordnung durch den Erwartungswert des Gesamt-Hamiltonoperators im Eigenzustand  $|\Phi_n^{(0)}\rangle$  des ungestörten Systems gegeben ist!

$$E_n = \langle \Phi_n^{(0)} | \hat{H} | \Phi_n^{(0)} \rangle + O(\lambda^2)$$

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \lambda \hat{H}_1$$

#### Vektorkorrektur erster Ordnung

Als nächstes soll die Korrektur für den Eigenvektor gefunden werden. Dazu multiplizieren wir Gl. (5.18b) von links mit  $\langle \Phi_m^{(0)} |$  für  $m \neq n$

$$\begin{aligned} \langle \Phi_m^{(0)} | \hat{H}_1 | \Phi_n^{(0)} \rangle + \underbrace{\langle \Phi_m^{(0)} | \hat{H}_0 | \Phi_n^{(1)} \rangle}_{E_m^{(0)} \langle \Phi_m^{(0)} | \Phi_n^{(1)} \rangle} &= E_n^{(0)} \langle \Phi_m^{(0)} | \Phi_n^{(1)} \rangle + E_n^{(1)} \underbrace{\langle \Phi_m^{(0)} | \Phi_n^{(0)} \rangle}_{=0} \\ \langle \Phi_m^{(0)} | \hat{H}_1 | \Phi_n^{(0)} \rangle &= (E_n^{(0)} - E_m^{(0)}) \langle \Phi_m^{(0)} | \Phi_n^{(1)} \rangle \\ \Rightarrow \langle \Phi_m^{(0)} | \Phi_n^{(1)} \rangle &= \frac{\langle \Phi_m^{(0)} | \hat{H}_1 | \Phi_n^{(0)} \rangle}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \end{aligned} \quad (5.20)$$

Aufgrund der Annahme, dass  $E_n^{(0)}$  nicht entartet ist, verschwindet der Nenner nicht. Er könnte aber sehr klein sein (s.u.). Gl. (5.20) spezifiziert, bis auf  $m = n$ , alle Koeffizienten der Entwicklung des Vektors  $|\Phi_n^{(1)}\rangle$  nach dem Basissystem  $\{|\Phi_m^{(0)}\rangle\}$ :

$$\begin{aligned} |\Phi_n^{(1)}\rangle &= \sum_m |\Phi_m^{(0)}\rangle \langle \Phi_m^{(0)} | \Phi_n^{(1)} \rangle \\ &= |\Phi_n^{(0)}\rangle \langle \Phi_n^{(0)} | \Phi_n^{(1)} \rangle + \sum_{m \neq n} |\Phi_m^{(0)}\rangle \langle \Phi_m^{(0)} | \Phi_n^{(1)} \rangle \\ &= |\Phi_n^{(0)}\rangle \underbrace{\langle \Phi_n^{(0)} | \Phi_n^{(1)} \rangle}_{=?} + \sum_{m \neq n} |\Phi_m^{(0)}\rangle \frac{\langle \Phi_m^{(0)} | \hat{H}_1 | \Phi_n^{(0)} \rangle}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \end{aligned} \quad (5.21)$$

Der Entwicklungskoeffizient  $\langle \Phi_n^{(0)} | \Phi_n^{(1)} \rangle$  ist durch Gl. (5.18b) nicht festgelegt. Wir zeigen nun, dass er zu Null gewählt werden kann. Um dies zu sehen, muss die Normierung des Vektors  $|\Phi_n\rangle$  in der betrachteten Ordnung in  $\lambda$  berücksichtigt werden

$$\begin{aligned}
 |\Phi_n\rangle &= \frac{\langle \Phi_n^{(0)} | + \lambda \langle \Phi_n^{(1)} | + \mathcal{O}(\lambda^2)}{[\langle \Phi_n^{(0)} | + \lambda \langle \Phi_n^{(1)} | + \mathcal{O}(\lambda^2)] (|\Phi_n^{(0)}\rangle + \lambda |\Phi_n^{(1)}\rangle + \mathcal{O}(\lambda^2))}^{1/2} \\
 &= \frac{|\Phi_n^{(0)}\rangle + \lambda |\Phi_n^{(1)}\rangle + \mathcal{O}(\lambda^2)}{[\underbrace{\langle \Phi_n^{(0)} | \Phi_n^{(0)} \rangle}_{=1} + \lambda (\underbrace{\langle \Phi_n^{(0)} | \Phi_n^{(1)} \rangle + \langle \Phi_n^{(1)} | \Phi_n^{(0)} \rangle}_{\equiv: \kappa}) + \mathcal{O}(\lambda^2)]^{1/2}} \\
 &= \left[ 1 - \frac{1}{2} \lambda \kappa + \mathcal{O}(\lambda^2) \right] (|\Phi_n^{(0)}\rangle + \lambda |\Phi_n^{(1)}\rangle + \mathcal{O}(\lambda^2)) \\
 &\stackrel{!}{=} \underline{|\Phi_n^{(0)}\rangle + \lambda |\Phi_n^{(1)}\rangle + \mathcal{O}(\lambda^2)}
 \end{aligned}$$

Von der zweiten zur dritten Zeile haben wir die Taylorentwicklung

$$\frac{1}{\sqrt{1+x}} = \frac{1}{1 + \frac{1}{2}x + \mathcal{O}(x^2)} = 1 - \frac{1}{2}x + \mathcal{O}(x^2)$$

$\frac{1}{1+x} \approx 1 - x + \mathcal{O}(x^2)$

benutzt. Durch die Normierung darf sich das Ergebnis für  $|\Phi_n\rangle$  in der betrachteten Ordnung  $\lambda$  nicht ändern. Somit muss gelten

$$\kappa \equiv 2 \operatorname{Re} \langle \Phi_n^{(0)} | \Phi_n^{(1)} \rangle \stackrel{!}{=} 0 + \mathcal{O}(\lambda) .$$

Dies erreicht man am Einfachsten durch die Wahl  $\langle \Phi_n^{(0)} | \Phi_n^{(1)} \rangle = 0$ . Der Korrekturvektor  $|\Phi_n^{(1)}\rangle$  ist dann orthogonal zu  $|\Phi_n^{(0)}\rangle$ . Wir erhalten damit die

KORREKTUR ERSTER ORDNUNG DES EIGENVEKTORS

$$|\Phi_n^{(1)}\rangle = \sum_{m \neq n} |\Phi_m^{(0)}\rangle \frac{\langle \Phi_m^{(0)} | \hat{H}_1 | \Phi_n^{(0)} \rangle}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \tag{5.22}$$


$$\langle \Phi_n^{(0)} | \Phi_n^{(1)} \rangle = 0 \tag{5.23}$$

Wir können nun auch quantifizieren, was „ $\hat{H}_1 \ll \hat{H}_0$ “ bedeutet. Damit Gl. (5.22) eine gute Näherung ist, muss gelten

$$\lambda \left| \frac{\langle \Phi_m^{(0)} | \hat{H}_1 | \Phi_n^{(0)} \rangle}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \right| \ll 1 \quad \forall m \neq n \tag{5.24}$$

### 5.3. Zeitunabhängige Störungstheorie

Wenn die Störung klein ist, genügt es häufig, den ersten nicht-verschwindenden Beitrag zu berechnen. Falls die Reihe nicht schnell genug konvergiert, kann es aber nötig werden, bestimmte Beiträge zur Störungstheorie bis zu unendlicher Ordnung aufzusummieren. Hierfür gibt es so genannte diagrammatische Methoden.

In der Praxis geht man nur selten über die Korrektur erster Ordnung für die Vektoren hinaus. Allerdings ist es oft notwendig, Energiekorrekturen zweiter Ordnung zu berechnen, insbesondere wenn der Beitrag erster Ordnung verschwindet, z.B. aus Symmetriegründen. 

#### Energiekorrektur zweiter Ordnung

Wir multiplizieren Gl. (5.18c) von links mit  $\langle \Phi_n^{(0)} |$  und erhalten

$$\begin{aligned} \langle \Phi_n^{(0)} | \hat{H}_1 | \Phi_n^{(1)} \rangle + \overbrace{\langle \Phi_n^{(0)} | \hat{H}_0 | \Phi_n^{(2)} \rangle}^{E_n^{(0)} \langle \Phi_n^{(0)} | \Phi_n^{(2)} \rangle} &= E_n^{(2)} + E_n^{(1)} \overbrace{\langle \Phi_n^{(0)} | \Phi_n^{(1)} \rangle}^0 + E_n^{(0)} \cancel{\langle \Phi_n^{(0)} | \Phi_n^{(2)} \rangle} \\ E_n^{(2)} &= \langle \Phi_n^{(0)} | \hat{H}_1 | \Phi_n^{(1)} \rangle \end{aligned}$$

Einsetzen der Gl. (5.22) liefert somit

$$E_n^{(2)} = \sum_{m \neq n} \langle \Phi_n^{(0)} | \hat{H}_1 | \Phi_m^{(0)} \rangle \frac{\langle \Phi_m^{(0)} | \hat{H}_1 | \Phi_n^{(0)} \rangle}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}}$$

#### ENERGIEKORREKTUR ZWEITER ORDNUNG

$$E_n^{(2)} = \sum_{\substack{m=1 \\ m \neq n}}^N \frac{|\langle \Phi_m^{(0)} | \hat{H}_1 | \Phi_n^{(0)} \rangle|^2}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \quad (5.25)$$

Die Korrektur 2. Ordnung zum Grundzustand (n=0) ist immer negativ, da  
 $E_0^{(0)} - E_m^{(0)} < 0 \quad \forall m \neq 0$

### 5.3.2 Beispiel: Spin-1/2 Teilchen im externen Magnetfeld

Wir wollen nun ein einfaches Beispiel exakt lösen und anschließend mit dem Ergebnis der Störungstheorie vergleichen.

Wir betrachten ein Spin- $\frac{1}{2}$  Teilchen in einem externen Magnetfeld  $\vec{B} = B_z \vec{e}_z$  in z-Richtung,  $B_z > 0$ . Der Hamiltonoperator dieses Systems lautet  $\hat{H}_0 = -\mu B_z \hat{S}_z$ . Die Eigenvektoren dazu sind die Eigenvektoren von  $\hat{S}_z$ , d.h.  $|\pm z\rangle$ , mit den Eigenwerten  $\mp \mu B_z \frac{\hbar}{2}$ .

Als Störung schalten wir nun ein B-Feld in x-Richtung hinzu. Der Hamiltonoperator lautet dann

$$\hat{H} = \underbrace{-\mu B_z \hat{S}_z}_{H_0} - \underbrace{\mu B_x \hat{S}_x}_{\lambda H_1} =: \hat{H}_0 + \lambda \hat{H}_1 \quad (5.26)$$

mit

$$\lambda := \frac{B_x}{B_z}, \quad \text{und} \quad \hat{H}_1 := -\mu B_x \hat{S}_x. \quad (5.27)$$

Wir werden das Problem sowohl exakt als auch mittels Störungstheorie lösen. Bei der exakten Lösung gibt es keine Einschränkung an  $B_x$ . Bei der Störungstheorie brauchen wir einen kleinen dimensionslosen Parameter und haben dazu das Verhältnis  $B_x/B_z$  verwendet. In  $H_1$  taucht deswegen  $B_z$  auf. Für die Störungstheorie muss dann  $|\lambda| = |B_x/B_z| \ll 1$  gelten.

#### Exakte Lösung

Wir können das Problem durch Diagonalisierung der Hamilton-Matrix exakt lösen. In der  $S_z$ -Basis lautet sie (mit  $\hat{S}_z \rightarrow \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$  und  $\hat{S}_x \rightarrow \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$ )

$$\begin{array}{c|cc} & |+\rangle & |-\rangle \\ \hline |+\rangle & -\mu \frac{\hbar}{2} B_z & -\mu \frac{\hbar}{2} B_x \\ |-\rangle & -\mu \frac{\hbar}{2} B_x & \mu \frac{\hbar}{2} B_z \end{array} \quad (5.28)$$

Die Eigenwertgleichung  $\hat{H}|\psi_n\rangle = E_n|\psi_n\rangle$  ist in Matrixform *in der z-Basis*

$$-\frac{\mu \hbar}{2} \begin{pmatrix} B_z & B_x \\ B_x & -B_z \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \end{pmatrix} = E_n \begin{pmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \end{pmatrix} \quad (5.29)$$


### 5.3. Zeitunabhängige Störungstheorie

Eine nicht triviale Lösung existiert nur, wenn

$$\left| -\frac{\mu\hbar}{2} \begin{pmatrix} B_z & B_x \\ B_x & -B_z \end{pmatrix} - \hat{1}E_n \right| = E_n^2 - (\mu\frac{\hbar}{2})^2(B_x^2 + B_z^2) \stackrel{!}{=} 0$$

Daraus folgt

$$\underline{E_{\pm} = \pm\mu\frac{\hbar}{2}B}, \quad \text{mit } \underline{B := \sqrt{B_x^2 + B_z^2}} \quad (5.30)$$

Dieses Ergebnis hätten wir auch einfacher erhalten können, nämlich durch Wahl der z-Achse in Richtung des Gesamt-Magnetfeldes der Stärke  $B$ , woraus sich sofort (5.30) ergibt. 

Als nächstes bestimmen wir die Eigenvektoren exakt. Einsetzen der Eigenwerte  $\pm\mu B \frac{\hbar}{2}$  in die Eigenwertgleichung (5.29) liefert

$$\left( \begin{pmatrix} B_z & B_x \\ B_x & -B_z \end{pmatrix} \pm \hat{1}B \right) \begin{pmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \end{pmatrix} = 0$$

Aufgrund der verschwindenden Determinante genügt es, die erste Gleichung zu erfüllen,  $(B_z \pm B)\psi_1 + B_x\psi_2 = 0$ . Bis auf die Normierung lautet der Eigenvektor somit

$$\underline{\begin{pmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \end{pmatrix} \sim \begin{pmatrix} B_x \\ -(B_z \pm B) \end{pmatrix}}$$

Für den späteren Vergleich mit der Störungstheorie nehmen wir nun an, dass  $\lambda$  klein ist und entwickeln die exakte Lösung nach  $\lambda = B_x/B_z$ .

$$E_{\pm} = \pm\mu\frac{\hbar}{2}\sqrt{B_z^2 + B_x^2} = \pm\mu\frac{\hbar}{2}B_z\sqrt{1 + \lambda^2} = \pm\mu\frac{\hbar}{2}B_z \left( \underline{1 + \frac{1}{2}\lambda^2} + O(\lambda^4) \right) \quad (5.31)$$

Die Energie in nullter Ordnung in  $\lambda$  ist somit  $\pm B_z \mu \hbar / 2$ . Die Energiekorrektur erster Ordnung verschwindet hier, und die Korrektur zweiter Ordnung lautet  $\pm(B_z \mu \hbar / 4)\lambda^2$ . Für den Eigenvektor zu  $E_+$  lautet die Reihenentwicklung

$$\begin{pmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \end{pmatrix}_+ \sim \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} - \frac{\lambda}{2} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} + O(\lambda^2) \quad (5.32)$$

und für den Eigenvektor zu  $E_-$

$$\begin{pmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \end{pmatrix}_- \sim \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} + \frac{\lambda}{2} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} + O(\lambda^2). \quad (5.33)$$

Der Zustandsvektor erhält hier somit schon in der ersten Ordnung eine Korrektur, die Energie aber erst in der zweiten Ordnung.

### Störungstheoretische Lösung

Bei der exakten Lösung war die Größe von  $B_x$  beliebig. Wir verlangen nun  $|\lambda| = \left| \frac{B_x}{B_z} \right| \ll 1$ . Wir identifizieren gemäß Gl. (5.27)

$$\underline{\hat{H}_0 = -\mu B_z \hat{S}_z} \quad \text{und} \quad \underline{\hat{H}_1 = -\mu B_z \hat{S}_x}.$$

Die Eigenlösung von  $\hat{H}_0$  ist

$$\underline{|\Phi_{1,2}^{(0)}\rangle = |\pm z\rangle} \quad ; \quad E_{1,2}^{(0)} = \mp \mu \frac{\hbar}{2} B_z.$$

$(1,0) \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = 0$

$\int_x |z\rangle$   
 $2/22$

Der Index  $n$ , welcher die Eigenzustände nummeriert, nimmt hier nur die Werte 1 und 2 an. Die Matrixelemente von  $\hat{H}_1$  sind in der  $z$ -Basis proportional zu  $\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$ . Daher gilt  $E_n^{(1)} = \langle \Phi_n^{(0)} | \hat{S}_x | \Phi_n^{(0)} \rangle = 0$  und somit verschwindet die Energiekorrektur erster Ordnung. Hier haben wir es also mit einem Fall zu tun, in dem es notwendig ist, die Korrektur zweiter Ordnung zu bestimmen. Für die Nichtdiagonalelemente (d.h.  $n \neq m$ ) von  $\hat{H}_1$  gilt  $\langle \Phi_n^{(0)} | \hat{H}_1 | \Phi_m^{(0)} \rangle = -\mu \frac{\hbar}{2} B_z$  und

$$E_n^{(2)} = \sum_{m \neq n} \frac{|\langle \Phi_m^{(0)} | \hat{H}_1 | \Phi_n^{(0)} \rangle|^2}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} = \frac{(\mu \frac{\hbar}{2} B_z)^2}{2E_n^{(0)}}$$

$$\underline{E_{1/2}^{(2)} = \mp \mu \frac{\hbar}{2} B_z \frac{1}{2}}$$

Die Korrektur erster Ordnung für den Eigenzustand lautet:

$$|\Phi_n^{(1)}\rangle = \sum_{m \neq n} |\Phi_m^{(0)}\rangle \frac{\langle \Phi_m^{(0)} | \hat{H}_1 | \Phi_n^{(0)} \rangle}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} = -\frac{\mu \frac{\hbar}{2} B_z}{2E_n^{(0)}} \sum_{m \neq n} |\Phi_m^{(0)}\rangle = \pm \frac{1}{2} \sum_{m \neq n} |\Phi_m^{(0)}\rangle$$

### 5.3. Zeitunabhängige Störungstheorie

Weil es in diesem Beispiel nur 2 Zustände gibt ( $n = 1, 2$ ), erhalten die Summen jeweils nur einen Summanden. In Tabelle 5.3.2 sind die Ergebnisse für die Eigenwerte und Eigenvektoren zusammengefasst. Sie stimmen in der betrachteten Ordnung mit den exakten Ergebnissen in den Gl. (5.31, 5.32 und 5.33) überein.

$n$	$ \Phi_n^{(0)}\rangle$	$E_n^{(0)}$	$E_n^{(0)} + \lambda^2 E_n^{(2)}$	$\lambda  \Phi_n^{(1)}\rangle$
1	$ +z\rangle$	$-\frac{\hbar\mu B_z}{2}$	$-\frac{\hbar\mu B_z}{2} (1 + \frac{1}{2}\lambda^2)$	$\frac{\lambda}{2}  -z\rangle$
2	$ -z\rangle$	$\frac{\hbar\mu B_z}{2}$	$\frac{\hbar\mu B_z}{2} (1 + \frac{1}{2}\lambda^2)$	$-\frac{\lambda}{2}  +z\rangle$

Tabelle 5.1: Beiträge zur Störungstheorie.

### 5.3.3 Störungstheorie für (fast) entartete Zustände

Wir wenden uns nun dem Fall zu, dass es für einen betrachteten Zustand  $|\Phi_{n_0}^{(0)}\rangle$  mindestens einen weiteren Zustand  $|\Phi_m^{(0)}\rangle$  gibt, für den in Gegensatz zu Gl. (5.24) gilt

$$\lambda \left| \frac{\langle \Phi_{n_0}^{(0)} | \hat{H}_1 | \Phi_m^{(0)} \rangle}{E_{n_0}^{(0)} - E_m^{(0)}} \right| \ll 1.$$

In diesem Fall bricht der bisher betrachtete Formalismus zusammen. Den Extremfall stellen entartete Zustände dar, bei denen  $E_{n_0}^{(0)} - E_m^{(0)} = 0$  für bestimmte  $m \neq n$  ist.

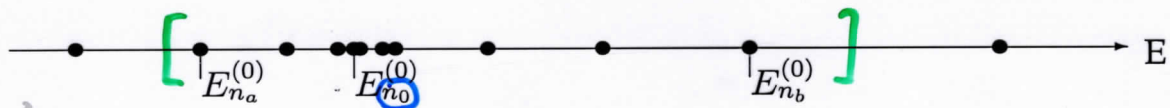


Abbildung 5.1: Eigenwertspektrum

Wir betrachten das Eigenwertspektrum von  $\hat{H}_0$  (Abb.5.1). Die Eigenzustände von  $\hat{H}_0$  benutzen wir weiterhin als Basis. Wir wählen einen Referenzzustand  $n_0$  und dessen Nachbarschaft  $n_a < n_0 < n_b$  so, dass außerhalb



dieses Bereichs kein Entartungsproblem auftaucht:

$$\lambda \left| \frac{\langle \Phi_{n_0}^{(0)} | \hat{H}_1 | \Phi_n^{(0)} \rangle}{E_{n_0}^{(0)} - E_n^{(0)}} \right| \ll 1 \quad \forall n \notin \mathcal{N},$$

mit der Indexmenge  $\mathcal{N} := \{n_a, n_a + 1, \dots, n_0, \dots, n_b\}$ .

Wir definieren einen Projektions-Operator

$$\hat{P} = \sum_{i \in \mathcal{N}} |\Phi_i^{(0)}\rangle \langle \Phi_i^{(0)}|,$$

der „auf  $\mathcal{N}$ “ projiziert, d.h. in den Raum derjenigen Eigenzustände von  $\hat{H}_0$ , die mit  $n_0$  (fast) entartet sind. Das Komplement von  $\hat{P}$  ist

$$\hat{Q} = \hat{1} - \hat{P} = \sum_{i \notin \mathcal{N}} |\Phi_i^{(0)}\rangle \langle \Phi_i^{(0)}|.$$

(Die Projektionsoperatoren  $\hat{P}$  und  $\hat{Q}$  werden nur in der folgenden Rechnung verwendet und haben nichts mit dem Orts- oder dem Impulsoperator zu tun.) Wir teilen nun  $\hat{H}$  wie folgt auf

$$\begin{aligned} \hat{H} &= \hat{H}_0 + \underbrace{(\hat{P} + \hat{Q})}_{=\hat{1}} \lambda \hat{H}_1 \underbrace{(\hat{P} + \hat{Q})}_{=\hat{1}} \\ &= \underbrace{\hat{H}_0 + \hat{P} \lambda \hat{H}_1 \hat{P}}_{=\hat{\tilde{H}}_0} + \underbrace{\hat{P} \lambda \hat{H}_1 \hat{Q} + \hat{Q} \lambda \hat{H}_1 \hat{P} + \hat{Q} \lambda \hat{H}_1 \hat{Q}}_{=\lambda \hat{\tilde{H}}_1} \\ &= \hat{\tilde{H}}_0 + \lambda \hat{\tilde{H}}_1 \end{aligned}$$

Wir betrachten den Operator  $\hat{\tilde{H}}_0$ . Er hat außerhalb von  $\mathcal{N}$  wegen der Projektion  $\hat{P}$  dieselben Matrixelemente wie  $\hat{H}_0$ . Die Matrixelemente zwischen Zuständen innerhalb und außerhalb von  $\mathcal{N}$  sind wegen der Projektion  $\hat{P}$  Null. Dagegen hat  $\hat{\tilde{H}}_0$  innerhalb von  $\mathcal{N}$  die Matrixelemente

$$A_{mn} := \left( \hat{\tilde{H}}_0 \right)_{mn} \equiv \langle \Phi_m^{(0)} | \hat{\tilde{H}}_0 | \Phi_n^{(0)} \rangle = \delta_{mn} E_n^{(0)} + \langle \Phi_m^{(0)} | \lambda \hat{H}_1 | \Phi_n^{(0)} \rangle, \quad m, n \in \mathcal{N}.$$

Die Matrixdarstellung von  $\hat{\tilde{H}}_0$  hat somit folgende Blockgestalt:

in der Eigenbasis  
 $\{ \Phi_n^{(0)} \}$  von  $\hat{H}_0$

$$\begin{array}{c|cc} & \mathcal{N} & \bar{\mathcal{N}} \\ \hline \mathcal{N} & \mathbf{A} & 0 \\ \bar{\mathcal{N}} & 0 & \Delta \end{array} \quad (5.35)$$

### 5.3. Zeitunabhängige Störungstheorie

$\Delta$  ist eine Diagonalmatrix  $\Delta_{nn'} = \delta_{nn'} E_n^{(0)}$ , weil hier nur  $\hat{H}_0$  auftaucht und wir in der Basis der Eigenzustände von  $\hat{H}_0$  arbeiten.

Man kann  $\hat{H}_0$  in Diagonalform bringen, indem man die Matrix  $A$  diagonalisiert. Dies stellt in der Regel kein Problem dar, da der Raum der (fast) entarteten Zustände meist „klein“ ist (Dimension  $< 1000$ ).

(\*) s.u.

Es sei nun  $\hat{H}_0$  auf diese Weise diagonalisiert (also exakt gelöst) worden, mit exak-

ten Eigenwerten  $\tilde{E}_n^{(0)}$  und exakten Eigenvektoren  $|\tilde{\Phi}_n^{(0)}\rangle$ . Man beachte, dass die Vektoren  $|\Phi_n^{(0)}\rangle$  außerhalb von  $\mathcal{N}$  weiterhin Eigenvektoren von  $\hat{H}_0$  sind. Die Eigenvektoren innerhalb von  $\mathcal{N}$  ergeben sich als Linearkombinationen der bisherigen Eigenvektoren innerhalb von  $\mathcal{N}$ :

$$|\tilde{\Phi}_n^{(0)}\rangle = \sum_{i \in \mathcal{N}} c_{ni} |\Phi_i^{(0)}\rangle \quad \text{durch Diagon. von } A$$

Wir haben nun für die Störungsrechnung einen neuen Ausgangspunkt

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \lambda \hat{H}_1 \quad (5.36)$$

mit  $\hat{H}_0 = \hat{H}_0 + \hat{P} \lambda \hat{H}_1 \hat{P}$  und  $\hat{H}_1 = \hat{P} \hat{H}_1 \hat{Q} + \hat{Q} \hat{H}_1 \hat{P} + \hat{Q} \hat{H}_1 \hat{Q}$ . Wir waren ursprünglich am Zustand  $n_0$  interessiert. Wir können aber auch gleich die Korrekturen für alle anderen Zustände in  $\mathcal{N}$  untersuchen. Für diese Zustände berechnen wir jetzt die Korrekturen zu Energie und Zustandsvektor aufgrund von  $\hat{H}_1$ .

Die Energiekorrektur erster Ordnung ist

$$\tilde{E}_n^{(1)} = \langle \tilde{\Phi}_n^{(0)} | \hat{H}_1 | \tilde{\Phi}_n^{(0)} \rangle$$

Für  $n \in \mathcal{N}$  ist  $|\tilde{\Phi}_n^{(0)}\rangle$  eine Linearkombination der Zustände aus dem von  $\hat{P}$  aufgespannten Raum. Daher gilt  $\hat{Q} |\tilde{\Phi}_n^{(0)}\rangle = 0$ . Weil nun  $\hat{Q}$  in jedem Term von  $\hat{H}_1$  vorkommt, ist

ENERGIEKORREKTUR ERSTER ORDNUNG (RELATIV ZU  $\tilde{E}_n^{(0)}$ ),  
INNERHALB VON  $\mathcal{N}$

$$\tilde{E}_n^{(1)} = 0; \quad n \in \mathcal{N} \quad , \quad (5.37)$$

(\*) Innerhalb eines exakt entarteten Unterraums hat  $H_0$  einen konstanten Eigenwert, ist also dort proportional zum Eins-Operator. Deswegen reicht es, in diesem Unterraum  $\hat{P} H_1 \hat{P}$  zu diagonalisieren. Die zugehörigen Eigenvektoren sind dann schon die |Schlange  $\phi_n^{(0)}\rangle$ . Die Eigenwerte von  $\hat{P} H_1 \hat{P}$  seien  $E_n^{(1)}$ . Dann sind die Eigenwerte von Schlange  $H_0$  die Energien Schlange  $E_n^{(0)} = E_n^{(0)} + E_n^{(1)}$ .

denn die linearen Einflüsse von  $\hat{H}_1$  wurden bereits bei der Diagonalisierung von  $\hat{H}_0$  berücksichtigt.

Wir berechnen nun die Korrektur der Zustandsvektoren. Für  $n \in \mathcal{N}$  gilt

$$|\tilde{\Phi}_n^{(1)}\rangle = \sum_{m \neq n} |\tilde{\Phi}_m^{(0)}\rangle \frac{\langle \tilde{\Phi}_m^{(0)} | \hat{H}_1 | \tilde{\Phi}_n^{(0)} \rangle}{\tilde{E}_n^{(0)} - \tilde{E}_m^{(0)}}$$

$$\left. \begin{aligned} \hat{P}|\tilde{\Phi}_n^{(0)}\rangle &= |\tilde{\Phi}_n^{(0)}\rangle \\ \hat{Q}|\tilde{\Phi}_n^{(0)}\rangle &= 0 \end{aligned} \right\} \Rightarrow \hat{H}_1|\tilde{\Phi}_n^{(0)}\rangle = \hat{Q}\hat{H}_1|\tilde{\Phi}_n^{(0)}\rangle$$

$$|\tilde{\Phi}_n^{(1)}\rangle = \sum_{m \neq n} |\tilde{\Phi}_m^{(0)}\rangle \frac{\langle \tilde{\Phi}_m^{(0)} | \hat{Q}\hat{H}_1 | \tilde{\Phi}_n^{(0)} \rangle}{\tilde{E}_n^{(0)} - \tilde{E}_m^{(0)}}$$

$n \in \mathcal{N} \Rightarrow m \notin \mathcal{N}$  wegen  $\langle \tilde{\Phi}_m^{(0)} | \hat{Q}\hat{H}_1 | \tilde{\Phi}_n^{(0)} \rangle$   
 $\Rightarrow \tilde{E}_n^{(0)} - \tilde{E}_m^{(0)}$  nicht klein s.u.

$$m \in \mathcal{N} \Rightarrow \langle \tilde{\Phi}_m^{(0)} | \hat{Q} = 0$$

$$m \notin \mathcal{N} \Rightarrow \begin{cases} \langle \tilde{\Phi}_m^{(0)} | = \langle \Phi_m^{(0)} | \\ \tilde{E}_m^{(0)} = E_m^{(0)} \end{cases}$$

Somit sieht die Korrektur beim (fast-)entarteten Spektrum von  $H_0$  formal ähnlich aus wie beim nicht entarteten Spektrum.

KORREKTUR ERSTER ORDNUNG ZUM ZUSTANDSVEKTOR BEI ENTARTUNG

$$|\tilde{\Phi}_n^{(1)}\rangle = \sum_{m \notin \mathcal{N}} |\tilde{\Phi}_m^{(0)}\rangle \frac{\langle \tilde{\Phi}_m^{(0)} | \hat{H}_1 | \tilde{\Phi}_n^{(0)} \rangle}{\tilde{E}_n^{(0)} - \tilde{E}_m^{(0)}} ; \quad n \in \mathcal{N} \quad (5.38)$$

v.B.:  $m \notin \mathcal{N} \Rightarrow \tilde{E}_m^{(0)} = E_m^{(0)}, \langle \tilde{\Phi}_m^{(0)} | = \langle \Phi_m^{(0)} |$

Wie wir gerade gezeigt haben, sind die in dieser Beziehung auftauchenden Matrizelemente von  $\hat{H}_1$  dieselben wie von  $\hat{H}_1$ .

Mit analogen Überlegungen erhalten wir auch die

### 5.3. Zeitunabhängige Störungstheorie

#### ENERGIEKORREKTUR ZWEITER ORDNUNG BEI ENTARTUNG

$$\tilde{E}_n^{(2)} = \sum_{m \notin \mathcal{N}} \frac{|\langle \tilde{\Phi}_m^{(0)} | \hat{H}_1 | \tilde{\Phi}_n^{(0)} \rangle|^2}{\tilde{E}_n^{(0)} - \tilde{E}_m^{(0)}}; \quad n \in \mathcal{N} \quad (5.39)$$

In Gl. (5.38) und (5.39) tragen nur noch Zustände  $m \notin \mathcal{N}$  bei, so dass – wie es das Ziel unserer Überlegungen war – der Nenner jetzt nicht mehr zu klein wird. Die Grundlagen für die Anwendbarkeit der Störungstheorie, nämlich  $\lambda \left| \frac{\langle \tilde{\Phi}_m^{(0)} | \hat{H}_1 | \tilde{\Phi}_n^{(0)} \rangle}{\tilde{E}_n^{(0)} - \tilde{E}_m^{(0)}} \right| \ll 1$ , sind dadurch sichergestellt.

Wenn außerhalb von  $\mathcal{N}$  keine weitere Entartung auftritt, kann man die Energien und Eigenvektoren zu  $n \notin \mathcal{N}$  mit den Formeln der nicht-entarteten Störungstheorie berechnen, wahlweise relativ zu  $\hat{H}_0$  oder relativ zu  $\tilde{\hat{H}}_0$ . Ansonsten muss man die obigen Überlegungen mit dem Ort  $n$  der neuen Entartung als neuem Bezugspunkt  $n_0$  wiederholen.

## 5.4 Zeitabhängige (Diracsche) Störungstheorie

Häufig interessiert man sich für zeitabhängige Hamilton-Operatoren. Zum Beispiel ist man daran interessiert, was mit einem Atom passiert, wenn man elektromagnetische Wellen einstrahlt. Auch hier hat man die Möglichkeit, das Problem perturbativ (störungstheoretisch) zu untersuchen. Der Hamilton-Operator

$$\hat{H}(t) = \hat{H}_0 + \hat{H}_1(t) \quad (5.40)$$

(kein  $\lambda$ )

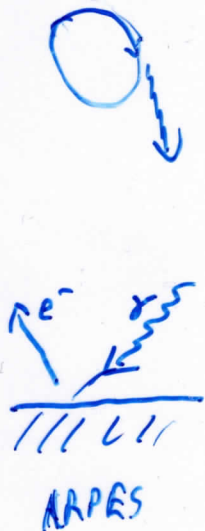
soll jetzt aus einem zeitunabhängigen Teil  $\hat{H}_0$  und einer zeitabhängigen Störung  $\hat{H}_1(t)$  bestehen. Das Eigenwertproblem von  $\hat{H}_0$

$$\hat{H}_0 |\Phi_n\rangle = \epsilon_n |\Phi_n\rangle \quad (5.41)$$

(andere Namen als in Kapitel 5.3)

soll gelöst sein.

In der Praxis benutzt oft man die Lösung des zeitabhängigen Problems, um mit Hilfe von Experimenten Rückschlüsse auf das Eigenwertspektrum von  $\hat{H}_0$  zu erzielen. Dies ist analog zur klassischen Physik, in der man z.B. einen Oszillator von außen mit einer periodischen Kraft mit einer Frequenz  $\omega$  anregen kann. Wenn man  $\omega$  kontinuierlich variiert, wird die Amplitude der erzwungenen Schwingung bei der Eigenfrequenz des ungestörten Oszillators maximal sein. Man kann auf diese Weise auf die Eigenfrequenz (bzw. Federkraft) und die Reibungskräfte rückschließen. Bei Quantensystemen ist eine analoge Vorgehensweise oft sehr erfolgreich. Weil man dann die Stärke der äußeren Anregung  $\hat{H}_1$  unter Kontrolle hat, kann man erreichen, dass „ $\hat{H}_1 \ll \hat{H}_0$ “ gilt, so dass die Störungstheorie für die Analyse der experimentellen Ergebnisse verwendet werden kann.



Wir werden in diesem Kapitel vor allem die Situation betrachten, dass die Störung erst zu einem Zeitpunkt  $t_0$  eingeschaltet wird. Vorher soll sich das System in einem Eigenzustand von  $\hat{H}_0$  befinden. Wir werden die Zeitentwicklung des Zustands berechnen sowie die zeitabhängige Übergangswahrscheinlichkeit in einen anderen Eigenzustand von  $\hat{H}_0$ .

## 5.4. Zeitabhängige (Diracsche) Störungstheorie

### 5.4.1 Wechselwirkungsbild (Dirac-Bild)

Es ist günstig, die Dynamik des Systems in Anteile aufzuteilen, die von  $\hat{H}_0$  bzw. von  $\hat{H}_1$  herrühren. Die Zeitentwicklung eines Zustandes nach dem Gesamthamiltonian  $\hat{H}(t) = \hat{H}_0 + \hat{H}_1(t)$  wird durch die zeitabhängige Schrödingergleichung bestimmt:

$$i\hbar \frac{d}{dt} |\Psi^S(t)\rangle = \hat{H}(t) |\Psi^S(t)\rangle. \quad (5.42)$$

Der obere Index "S" steht für "Schrödinger-Bild" ( $\hat{H}(t) \equiv \hat{H}^S(t)$ ). Die Zeitentwicklung im vollen System lautet

$$|\Psi^S(t)\rangle = \hat{U}(t, t_0) |\Psi^S(t_0)\rangle,$$

wobei im Fall kommutierender Operatoren Gl. (3.9)  $\hat{U}(t, t_0) = e^{-\frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t \hat{H}(\tau) d\tau}$  gilt. Die Zeitentwicklung eines beliebigen Anfangszustands  $|\Phi(t_0)\rangle$  im un-gestörten System lautet

$$|\Phi^S(t)\rangle = e^{-\frac{i}{\hbar}(t-t_0)\hat{H}_0} |\Phi^S(t_0)\rangle =: \hat{U}_0 |\Phi^S(t_0)\rangle, \quad (5.43)$$

wobei wir den Zeitentwicklungsoperator von  $\hat{H}_0$  mit  $\hat{U}_0$  abgekürzt haben und in diesem Kapitel die Argumente  $(t, t_0)$  weglassen. Es ist sinnvoll, den „einfachen“ Teil der Dynamik, beschrieben durch  $H_0$ , im Zustandsvektor des gestörten Systems abzuspalten. Dies geschieht durch Einführung des Wechselwirkungsbildes (= „Interaction Representation“ = „Dirac-Bild“). Der Zustand im Wechselwirkungsbild wird mit dem Index "I" (Interaction) bezeichnet.

Definition:

$$|\Psi^I(t)\rangle := e^{+\frac{i}{\hbar}(t-t_0)\hat{H}_0} |\Psi^S(t)\rangle \equiv \hat{U}_0^\dagger |\Psi^S(t)\rangle = \hat{U}_0^\dagger \hat{U} |\Psi^S(t_0)\rangle. \quad (5.44)$$

Die Zeitableitung von (5.44) liefert

$$i\hbar \frac{d}{dt} |\Psi^I(t)\rangle = -\hat{H}_0 e^{\frac{i}{\hbar}(t-t_0)\hat{H}_0} |\Psi^S(t)\rangle + e^{\frac{i}{\hbar}(t-t_0)\hat{H}_0} i\hbar \frac{d}{dt} |\Psi^S(t)\rangle.$$

Wir benutzen (5.42) und erhalten

mit  $\hat{H}^S = \hat{H}_0 + \hat{H}_1^S$

= H |psi^S(t) >  
= (H\_0 + H\_1) |psi^S(t) >

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{d}{dt} |\Psi^I(t)\rangle &= -\hat{H}_0 e^{\frac{i}{\hbar}(t-t_0)\hat{H}_0} |\Psi^S(t)\rangle + e^{\frac{i}{\hbar}(t-t_0)\hat{H}_0} \hat{H}_0 |\Psi^S(t)\rangle \\ &+ \underbrace{e^{\frac{i}{\hbar}(t-t_0)\hat{H}_0} \hat{H}_1^S(t) e^{-\frac{i}{\hbar}(t-t_0)\hat{H}_0}}_{=: \hat{H}_1^I(t)} \underbrace{e^{\frac{i}{\hbar}(t-t_0)\hat{H}_0} |\Psi^S(t)\rangle}_{|\Psi^I(t)\rangle} \\ &= \hat{H}_1^I(t) |\Psi^I(t)\rangle \end{aligned} \quad (5.45)$$

WECHSELWIRKUNGSBILD

(Basistransf. mit  $\hat{U}_0^\dagger$ )

$$\underline{|\Psi^I(t)\rangle} := \hat{U}_0^\dagger |\Psi^S(t)\rangle = \hat{U}_0^\dagger \hat{U} |\Psi^S(t_0)\rangle \quad (5.46)$$

$$\underline{\hat{U}_0} \equiv e^{-\frac{i}{\hbar}(t-t_0)\hat{H}_0} \quad (5.47)$$

$$\underline{i\hbar \frac{d}{dt} |\Psi^I(t)\rangle} = \hat{H}_1^I(t) |\Psi^I(t)\rangle \quad (5.48)$$

$$\underline{\hat{H}_1^I(t)} = \hat{U}_0^\dagger \hat{H}_1^S(t) \hat{U}_0 \quad (5.49)$$

Diese Aufteilung ist analog zum Heisenbergbild, wobei dort der volle Zeitentwicklungsoperator  $\hat{U}$  statt  $\hat{U}_0$  benutzt wurde, so dass dort  $|\psi^H(t)\rangle = \hat{U}^\dagger(t, t_0) |\Psi^S(t)\rangle = \hat{U}^\dagger(t, t_0) \hat{U}(t, t_0) |\Psi^S(t_0)\rangle = |\Psi^S(t_0)\rangle$  gilt.

Eigenbasis von  $\hat{H}_0$

Das Eigenwertproblem von  $\hat{H}_0$  soll gelöst sein (Gl. (5.41))  $\hat{H}_0 |\Phi_n\rangle = \epsilon_n |\Phi_n\rangle$ . Wir werden alle Ergebnisse in der Eigenbasis von  $\hat{H}_0$  ausdrücken. In dieser lautet der Zeitentwicklungsoperator  $\hat{U}_0$  (Spektraldarstellung 3.34)

$$\underline{\hat{U}_0} = \sum_n e^{-\frac{i}{\hbar}(t-t_0)\epsilon_n} |\Phi_n\rangle \langle \Phi_n|, \quad (5.50)$$

und die Matrixelemente 5.49 von  $\hat{H}_1^I(t)$  sind

$$\langle \Phi_m | \underline{\hat{U}_0^\dagger} \underline{\hat{H}_1^S(t)} \underline{\hat{U}_0} | \Phi_n \rangle = e^{+\frac{i}{\hbar}(t-t_0)\epsilon_m} \langle \Phi_m | \hat{H}_1^S(t) | \Phi_n \rangle e^{-\frac{i}{\hbar}(t-t_0)\epsilon_n} \quad (5.51)$$

5.4.2 Störungsentwicklung der Wellenfunktion

Wir entwickeln  $|\Psi^I(t)\rangle$  in Potenzen von  $\hat{H}_1^I$ .

(analog zur früheren Entwicklung in Potenzen von  $\lambda$  bei Störung  $\lambda H_1$ )

$$\underline{|\Psi^I(t)\rangle} = \sum_{\ell=0}^{\infty} |\Psi^{I,\ell}(t)\rangle \quad (5.52)$$

wobei  $|\Psi^{I,\ell}(t)\rangle$  von der Ordnung  $(\hat{H}_1^I)^\ell$  sein soll, d.h. die  $\ell$ -malige Anwendung von  $\hat{H}_1^I$  auf den Anfangszustand enthalten soll.

#### 5.4. Zeitabhängige (Diracsche) Störungstheorie

Einsetzen in (5.48) und Sammeln der Potenzen von  $\hat{H}_1^I$  auf beiden Seiten ergibt eine Rekursionsgleichung

$$i\hbar \frac{d}{dt} |\Psi^{I,(\ell+1)}(t)\rangle = \hat{H}_1^I(t) |\Psi^{I,\ell}(t)\rangle, \quad \ell \geq 0. \quad (5.53)$$

#### Störung ab dem Zeitpunkt $t_0$

Wir betrachten nun den Fall, dass die Störung  $\hat{H}_1(t)$  vor dem Zeitpunkt  $t_0$  gleich Null ist. Dann gilt

$$\begin{aligned} |\Psi^{I,\ell=0}(t_0)\rangle &= |\Psi(t_0)\rangle \equiv |\Psi^s(t_0)\rangle \\ |\Psi^{I,\ell>0}(t_0)\rangle &= 0. \end{aligned}$$

Der Anteil mit  $l = 0$  enthält keinen Störoperator und ist daher per Konstruktion nicht von der Zeit abhängig. Gleichung (5.53) kann nun iterativ gelöst werden:

$$\begin{aligned} |\Psi^{(0)}(t)\rangle &= |\Psi(t_0)\rangle, \quad \approx e^{+\frac{i}{\hbar}\hat{H}_0 t} |\Psi^s(t_0)\rangle \stackrel{\ell=0}{=} e^{+\frac{i}{\hbar}\hat{H}_0 t} e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}_0 t} |\Psi^s(t_0)\rangle \\ |\Psi^{I,\ell+1}(t)\rangle &= -\frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t \hat{H}_1^I(\tau) |\Psi^{I,\ell}(\tau)\rangle d\tau \end{aligned} \quad (5.54)$$

Der Term erster Ordnung lautet somit

$$|\Psi^{I,1}(t)\rangle = -\frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t \hat{H}_1^I(\tau) d\tau |\Psi(t_0)\rangle, \quad (5.55)$$

und der Term zweiter Ordnung

$$\begin{aligned} |\Psi^{I(2)}(t)\rangle &= -\frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t dt_1 \hat{H}_1^I(t_1) |\Psi^{I,1}(t_1)\rangle \\ &= \left(-\frac{i}{\hbar}\right)^2 \int_{t_0}^t dt_1 \hat{H}_1^I(t_1) \int_{t_0}^{t_1} dt_2 \hat{H}_1^I(t_2) |\Psi(t_0)\rangle. \end{aligned} \quad (5.56)$$



### 5.4.3 Entwicklung in der Eigenbasis von $\hat{H}_0$

Wir drücken jetzt (5.54) in der Eigenbasis von  $\hat{H}_0$  aus. Dazu entwickeln wir  $|\Psi^I(t)\rangle$  und  $|\Psi^{I,\ell}(t)\rangle$  nach den Eigenzuständen  $|\Phi_n\rangle$  von  $\hat{H}_0$ :<sup>2</sup>

$$|\Psi^I(t)\rangle = \sum_n c_n(t) |\Phi_n\rangle. \quad (5.57)$$

$$|\Psi^{I,\ell}(t)\rangle = \sum_n c_n^{(\ell)}(t) |\Phi_n\rangle. \quad = \text{Definition der Koeffizienten } c_{n^{(\ell)}}(t) \quad (5.58)$$

mit (5.52):

$$c_n(t) = \sum_{\ell=0}^{\infty} c_n^{(\ell)}(t). \quad (5.59)$$

Einsetzen in (5.54) und Multiplizieren von links mit  $\langle \Phi_m |$  liefert mit 5.51:

$$c_m^{(\ell+1)}(t) = -\frac{i}{\hbar} \sum_n \int_{t_0}^t \underbrace{\langle \Phi_m | \hat{H}_1^I(\tau) | \Phi_n \rangle}_{e^{+\frac{i}{\hbar}\epsilon_m\tau} \langle \Phi_m | \hat{H}_1^S(\tau) | \Phi_n \rangle e^{-\frac{i}{\hbar}\epsilon_n\tau}} c_n^{(\ell)}(\tau) d\tau. \quad (5.60)$$

Mit der Abkürzung  $\omega_{mn} := \frac{\epsilon_m - \epsilon_n}{\hbar}$  lautet die rekursive Gleichung (5.60) für die Entwicklungskoeffizienten:

$$c_m^{(\ell+1)}(t) = -\frac{i}{\hbar} \sum_n \int_{t_0}^t \exp(i\omega_{mn}\tau) H_{1,mn}(\tau) c_n^{(\ell)}(\tau) d\tau \quad (5.61)$$

$$H_{1,mn}(\tau) = \langle \Phi_m | \hat{H}_1^S(\tau) | \Phi_n \rangle$$

$$\omega_{mn} = \frac{\epsilon_m - \epsilon_n}{\hbar}. \quad (5.62)$$

Hier ist jetzt alles in Eigenvektoren und Eigenenergien von  $H_0$  ausgedrückt

Man beachte, dass hier mit  $H_{1,mn}(\tau)$  die Matrixelemente des Störoperators  $\hat{H}_1^S(\tau)$  in der ungestörten Eigenbasis bezeichnet sind. Die  $\ell = 0$  Koeffizienten sind die zeitunabhängigen Entwicklungskoeffizienten des Zustandes

<sup>2</sup>Die Entwicklungskoeffizienten des Zustandsvektors im Schrödingerbild  $|\Psi^S(t)\rangle = \sum_n c_n^S(t) |\Phi_n\rangle$  sind dann gemäß (5.46)  $c_n^S(t) = e^{-\frac{i}{\hbar}\epsilon_n(t-t_0)} c_n(t)$ .

## 5.4. Zeitabhängige (Diracsche) Störungstheorie

vor Einschalten der Störung Vorsicht Notation

$c_m^{(\ell=0)}(t) = (5.54): c_m^{(\ell=0)}(t_0) = c_m(t_0) =: c_m$  (  $\Delta$  verschieden von " $c_m(t)$ ", Gl. (5.59) )

Aus (5.61) folgen die Koeffizienten erster Ordnung

$$\underline{c_m^{(1)}(t)} = -\frac{i}{\hbar} \sum_n c_n \int_{t_0}^t \underline{H_{1,mn}(\tau)} e^{i\omega_{mn}\tau} d\tau \quad (5.63)$$

Der nächste Iterationsschritt liefert:

$$\begin{aligned} \underline{c_m^{(2)}(t)} &= -\frac{i}{\hbar} \sum_n \int_{t_0}^t d\tau H_{1,mn}(\tau) e^{i\omega_{mn}\tau} c_n^{(1)}(\tau) \\ &= \left(-\frac{i}{\hbar}\right)^2 \sum_n \int_{t_0}^t d\tau \underline{H_{1,mn}(\tau)} e^{i\omega_{mn}\tau} \sum_{n'} c_{n'} \int_{t_0}^{\tau} d\tau' \underline{H_{1,n'n'}(\tau')} e^{i\omega_{n'n'}\tau'} \end{aligned} \quad (5.64)$$

### 5.4.4 Übergangswahrscheinlichkeit

Wir untersuchen im Folgenden die experimentell relevante Frage: Wenn das System zur Zeit  $t_0$  im Zustand  $|\Phi_i\rangle$  ist, wie groß ist dann die Wahrscheinlichkeit, dass es zur Zeit  $t > t_0$  im Zustand  $|\Phi_f\rangle$  ist? Hierbei sollen  $|\Phi_i\rangle$  und  $|\Phi_f\rangle$  Eigenzustände von  $\hat{H}_0$  sein. Die Indizes  $i$  und  $f$  stehen für initial und final.

$$\begin{aligned} \underline{P_{i \rightarrow f}} &= |\langle \Phi_f | \Psi(t) \rangle|^2 = \left| \langle \Phi_f | \sum_n c_n(t) \Phi_n \rangle \right|^2 = \left| \sum_n c_n(t) \underbrace{\langle \Phi_f | \Phi_n \rangle}_{\delta_{fn}} \right|^2 \\ &= \underline{|c_f(t)|^2} \end{aligned} \quad (5.65)$$

Die Anfangsbedingung lautet  $c_n(t_0) = \delta_{n,i}$ . Daraus folgt in zweiter Ordnung in  $\hat{H}_1$  (siehe (5.64)) das allgemeine Ergebnis

$$\begin{aligned} \underline{c_f(t)} &= \underline{\delta_{f,i}} - \frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t \underline{H_{1,fi}(\tau)} e^{i\omega_{fi}\tau} d\tau \\ &\quad - \frac{1}{\hbar^2} \sum_n \int_{t_0}^t d\tau \underline{H_{1,fn}(\tau)} e^{i\omega_{fn}\tau} \int_{t_0}^{\tau} d\tau' \underline{H_{1,ni}(\tau')} e^{i\omega_{ni}\tau'} \\ &\quad + O(\hat{H}_1^3) \end{aligned} \quad (5.66)$$

## 5.4.5 Harmonische oder konstante Störung

Eine sehr wichtige Anwendung der zeitabhängigen Störungstheorie sind Probleme, bei denen zur Zeit  $t_0$  eine konstante oder harmonische Störung eingeschaltet wird. Wir setzen im Folgenden  $t_0 = 0$ .

$$\hat{H}_1(t) = \Theta(t) 2\hat{V} \cos(\Omega t)$$

$\Theta(t)$  schaltet die Störung zur Zeit  $t_0 = 0$  ein.

Im Fall von  $\Omega = 0$  beschreibt diese Gleichung eine konstante Störung.

Wir behandeln konkret

$$\hat{H}_1(t) = \Theta(t) (\hat{V} e^{i\Omega t} + \hat{V}^\dagger e^{-i\Omega t})$$

(5.67)

wenn  $V_{mn}$  reell ist, dann ist dies  $V_{mn} 2 \cos \Omega t$

Matrizelemente von  $H_1$  in der ungestörten Basis (vgl. (5.62)):

$$H_{1,mn}(t) = (V_{mn} e^{i\Omega t} + V_{nm}^* e^{-i\Omega t}) = \sum_{s=\pm 1} V_{mn}^s e^{i s \Omega t}$$

(5.68)

mit 
$$V_{mn}^s = \begin{cases} V_{mn} & \text{für } s = +1 \\ V_{nm}^* & \text{für } s = -1 \end{cases}$$

N.B. Fall  $V_{mn}$  nicht reell, d.h.  $V^* = \exp(i a)$   $V$  (schreibe  $V$  statt  $V_{mn}$  und  $O$  statt  $\Omega$ )  
Dann wird (5.68) zu  
 $V (\exp(i O t) + \exp(i a) \exp(-i O t))$   
 $= V \exp(i a/2) 2 \cos(O t - a/2)$ ,  
d.h. um Phase  $a/2$  verschobene Schwingung

Diese Form erlaubt formal auch ein nicht-selbstadjungiertes  $V$ , mit dem man etwa eine Phasenverschiebung beschreiben kann. Wir haben zur Herleitung von (5.66) schon angenommen, dass die Störung vor  $t_0$  Null ist, weswegen die Integrale in (5.66) erst bei  $t_0$  beginnen. Daher können wir  $\Theta(t)$  aus 5.67 im Folgenden auch weglassen.

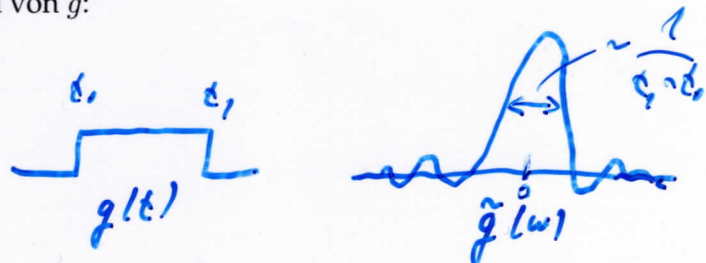
Experimentell relevant ist oft der Fall, dass die Störung  $\hat{H}_1(t)$  zu einem Zeitpunkt  $t_1$  wieder aufhört. Durch Fourierentwicklung kann man eine solche Störung in harmonische Anteile zerlegen. Wegen des Ein- und Ausschaltens enthält sie immer wesentliche Anteile über ein ganzes Frequenzintervall<sup>3</sup>. In der ersten Ordnung der Störungstheorie (5.55), in der  $\hat{H}_1(t)$  nur linear auftaucht, ist  $|\psi^I(t)\rangle$  dann einfach die entsprechende Summe der Reaktionen auf die einzelnen harmonischen Anteile.

Wir berechnen nur die Koeffizienten  $c_f(t)$  aus Gl. (5.66).

<sup>3</sup>Das Produkt einer Störung  $f(t)$  mit einer Ein- Ausschaltfunktion  $g(t)$  ergibt im Frequenzraum die Faltung mit der Fouriertransformation von  $g$ :

$$h(t) = f(t)g(t) \Rightarrow \tilde{h}(\omega) \sim \int_{-\infty}^{\infty} d\omega' f(\omega') \tilde{g}(\omega - \omega')$$

Faltungssatz



## 5.4. Zeitabhängige (Diracsche) Störungstheorie

### Nullte Ordnung

In nullter Ordnung ist nicht viel zu rechnen. Der Beitrag lautet

$$c_f^{(0)} = \delta_{if}, \quad (5.69)$$

und er kommt nur zum Tragen, wenn Anfangs- und Endzustand gleich sind. Diesen Fall werden wir nicht weiter behandeln.

### Erste Ordnung

Das erste Integral in (5.66) lautet

$$\begin{aligned} \int_0^t d\tau H_{1,fi}(\tau) e^{i\omega_{fi}\tau} &= \sum_s V_{fi}^s \int_0^t d\tau e^{i(\omega_{fi} + s\Omega)\tau} \\ &= \sum_s V_{fi}^s \frac{e^{i(\omega_{fi} + s\Omega)t} - 1}{i(\omega_{fi} + s\Omega)}, \end{aligned} \quad (5.70)$$

s = plusminus 1, siehe (5.68)

d.h. der Term erster Ordnung liefert

$$c_f^{(1)}(t) = -\frac{i}{\hbar} \sum_s V_{fi}^s e^{i\frac{\omega_{fi} + s\Omega}{2}t} \frac{\sin\left(\frac{\omega_{fi} + s\Omega}{2}t\right)}{\frac{\omega_{fi} + s\Omega}{2}} \quad (5.71)$$

*Handwritten:*  
 $e^{i\alpha} - 1 = e^{i\alpha/2} (e^{i\alpha/2} - e^{-i\alpha/2})$   
 $= e^{i\alpha/2} 2i \sin(\alpha/2)$

### Zweite Ordnung

Den Beitrag zweiter Ordnung werden wir in Abschnitt 5.4.8 mit einer leicht modifizierten Methode berechnen, mit der das Ergebnis leichter hergeleitet werden kann.

### 5.4.6 Konstante Störung: Fermis goldene Regel

Wir betrachten als Spezialfall zunächst eine konstante Störung ( $\Omega = 0$ ). Damit vereinfachen sich die Ausdrücke der ersten (5.71) und auch der zweiten (5.66) Ordnung

$$c_f^{(1)}(t) = -\frac{i}{\hbar} \sum_{s=\pm 1} V_{fi}^s e^{i\frac{\omega_{fi}}{2}t} \frac{\sin\left(\frac{\omega_{fi}}{2}t\right)}{\frac{\omega_{fi}}{2}} \quad (5.72)$$

*Handwritten:*  $=: H_{1,fi}$

*Handwritten:* (ohne Zeitargument (t))  
wegen  $\Omega = 0$



$$\begin{aligned}
 \underline{c_f^{(2)}(t)} &= \frac{1}{\hbar^2} \sum_{s,s'=\pm 1} \sum_n \frac{V_{fn}^s V_{ni}^{s'}}{\omega_{ni}} \left[ \frac{e^{i\omega_{fi}t} - 1}{\omega_{fi}} - \frac{e^{i\omega_{fn}t} - 1}{\omega_{fn}} \right] \\
 &= \frac{1}{\hbar^2} \sum_n \frac{H_{1,fn} H_{1,ni}}{\omega_{ni}} \left[ \frac{e^{i\omega_{fi}t} - 1}{\omega_{fi}} - \frac{e^{i\omega_{fn}t} - 1}{\omega_{fn}} \right] \quad (5.73)
 \end{aligned}$$

Wir behandeln im Folgenden nur die erste Ordnung (und  $f \neq i$ ). Die Wahrscheinlichkeit, dass das System in der Zeit  $t$  in den Zustand  $f$  übergegangen ist, ist dann

$$\underline{P_{i \rightarrow f}} = |c_f(t)|^2 = \frac{t^2}{\hbar^2} |H_{1,fi}|^2 \frac{\sin^2\left(\frac{\omega_{fi}t}{2}\right)}{\left(\frac{\omega_{fi}}{2}t\right)^2} \quad (5.74)$$

(Hier wurde mit  $t^2$  erweitert.) Dieses Ergebnis verhält sich je nach der Natur des Spektrums von  $\hat{H}_0$  unterschiedlich:

Falls das Spektrum von  $\hat{H}_0$  diskret und  $\epsilon_i$  nicht entartet ist, gibt es zwischen der Energie  $\epsilon_i$  und der Energie der Endzustände  $\epsilon_f$  eine Energie-lücke  $\Delta\epsilon_f$ . Die Übergangswahrscheinlichkeit lautet

$$\underline{P_{i \rightarrow f}} = \frac{4 |H_{1,fi}|^2}{(\Delta\epsilon_f)^2} \sin^2\left(\frac{\Delta\epsilon_f t}{2\hbar}\right)$$

Diese Wahrscheinlichkeit oszilliert mit der Frequenz  $\omega = \frac{\Delta\epsilon}{\hbar}$ . Das ist ein charakteristisches Phänomen diskreter Systeme.<sup>4</sup> Die Periode der Oszillationen ist  $T = \frac{2\pi\hbar}{\Delta\epsilon}$  und die Amplitude nimmt proportional zu  $\frac{|H_{1,fi}|^2}{(\Delta\epsilon_f)^2}$  ab.

Wenn das Spektrum von  $\hat{H}_0$  diskret und in  $\epsilon_i$  entartet ist, d.h.  $\exists f \neq i : \epsilon_f = \epsilon_i$ , dann liefert (5.74) für diesen speziellen Endzustand stattdessen

$$\underline{P_{i \rightarrow f}} = \frac{t^2}{\hbar^2} |H_{1,fi}|^2$$

Diese Wahrscheinlichkeit wächst proportional zu  $t^2$  an. Ab einer bestimmten Zeit wird die Wahrscheinlichkeit größer Eins. Das ist natürlich unsinnig und zeigt an, dass im Fall von Entartung

$$t \ll \frac{\hbar}{|H_{1,fi}|} \quad (5.75)$$

erfüllt sein muß, damit die Störungstheorie erster Ordnung anwendbar ist.

<sup>4</sup> Erst im Fall kontinuierlicher Spektren verschwindet die Periodizität, wie wir gleich sehen werden.

wir betrachten jetzt solche Fälle

## 5.4. Zeitabhängige (Diracsche) Störungstheorie

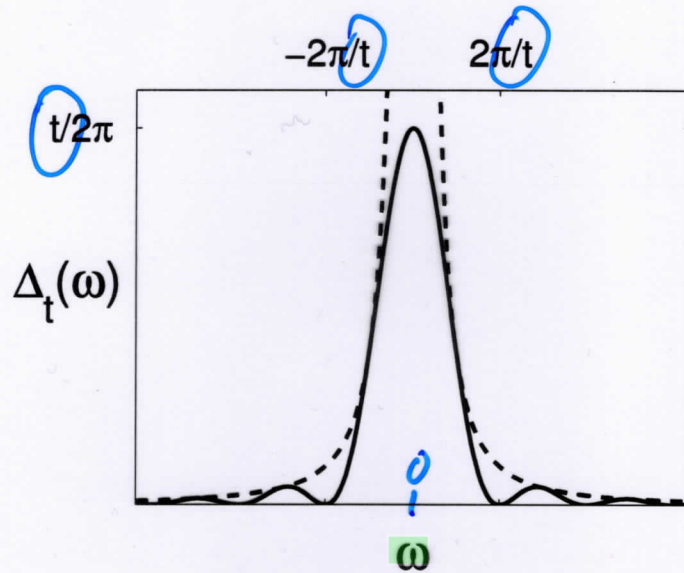


Abbildung 5.2: Plot der Funktion  $\Delta_t(\omega)$  Gl. (5.77) (durchgezogen) und der Einhüllenden  $\frac{2}{\omega_{fi}^2 t \pi}$  (gestrichelt).

### Kontinuierliches Spektrum

Wir wenden uns nun dem Fall zu, dass das Spektrum bei  $\epsilon_i$  kontinuierlich ist. Es ist hierbei zweckmäßig, die Übergangsrates (Übergangswahrscheinlichkeit pro Zeiteinheit)

$$W := \frac{P}{t} \quad (5.76)$$

einzuführen, für die aus (5.74) folgt

$$W_{i \rightarrow f} = \frac{2\pi}{\hbar^2} |H_{1,fi}|^2 \frac{t}{2\pi} \left( \frac{\sin(\omega_{fi}t/2)}{\omega_{fi}t/2} \right)^2$$

(Übergangsrates als Funktion von t: Oszillation mit abnehmender Amplitude)

Die Übergangsrates ist proportional zu der Funktion

$$\Delta_t(\omega) := \frac{t}{2\pi} \left( \frac{\sin(\frac{\omega t}{2})}{\frac{\omega t}{2}} \right)^2 \quad (5.77)$$

Mit ihr lautet die Übergangsrates

$$W_{i \rightarrow f} = \frac{2\pi}{\hbar^2} |H_{fi}|^2 \Delta_t\left(\frac{\epsilon_f - \epsilon_i}{\hbar}\right) \quad (5.78)$$

Das Verhalten von  $\Delta_t(\omega)$  ist in Abbildung (5.2) als Funktion von  $\omega$  zu festem  $t$  wiedergegeben. Man erkennt, daß  $\Delta_t(\omega)$  bei  $\omega = 0$  konzentriert ist, eine Breite proportional zu  $\frac{1}{t}$  und eine Höhe proportional zu  $t$  hat. Sie ist auf Eins normiert.

Die endliche Breite von  $\Delta_t(\omega)$  bedeutet, dass man bei Zeiten kurz nach dem Einschaltvorgang Endzustände mit  $\epsilon_f \neq \epsilon_i$  finden kann.

Im Limes  $t \rightarrow \infty$  verhält sich  $\Delta_t(\omega)$  wie die Delta-Funktion:

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \int f(\omega) \Delta_t(\omega) d\omega = f(0) \quad , \quad (5.79)$$

vorausgesetzt, die Testfunktion  $f(\omega)$  hat die Eigenschaft  $\lim_{\omega \rightarrow \infty} \frac{f(\omega)}{\omega} = 0$ . Für diese Klasse von Funktionen gilt

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \Delta_t(\omega) = \delta(\omega) \quad . \quad (5.80)$$

Hiermit wird die Übergangsrate  $i \rightarrow f$  (5.78) für große  $t$  formal zu:

FERMIS GOLDENE REGEL FÜR DIE ÜBERGANGSRATE  
(ERSTE ORDNUNG, BEI  $t \rightarrow \infty$ , FÜR EINE KONSTANTE STÖRUNG)

$$W_{i \rightarrow f} = \frac{2\pi}{\hbar} |H_{1,fi}|^2 \delta(\epsilon_f - \epsilon_i) \quad . \quad (5.81)$$

Übergangswahrsch.  
= Rate mal Zeit

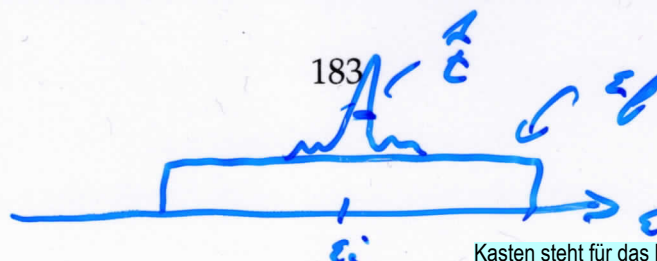
Diese Darstellung mit der  $\delta$ -Funktion ist nur dann sinnvoll, wenn in der Nachbarschaft von  $\epsilon_i$  ein Kontinuum von Endzuständen vorhanden ist. Das ist in physikalischen Anwendungen oft der Fall.

Man beachte, dass Fermis goldene Regel in dieser Form eine nützliche Idealisierung ist. Der formale Limes  $t \rightarrow \infty$  widerspricht dem Gültigkeitsbereich der Störungstheorie (s.u.). Das eigentliche Ergebnis in 1. Ordnung der Störungstheorie ist Gl. (5.78)!

25.5.2023

### Übergangsrate in ein Energieintervall von Endzuständen

Wir können zu einer besseren Darstellung des Ergebnisses kommen. Bei einem kontinuierlichen Spektrum von Endzuständen sollte man nicht mehr die Übergangswahrscheinlichkeit in individuelle Zustände  $f$  angeben.



Kasten steht für das betrachtete Energieintervall von Endzuständen

#### 5.4. Zeitabhängige (Diracsche) Störungstheorie

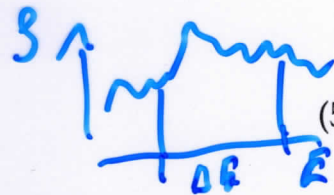
$P = |\langle \Phi_f | \Psi(t) \rangle|^2$  in (5.65) hat dann vielmehr die Bedeutung einer Wahrscheinlichkeitsdichte. Relevant und messbar ist daher die Übergangsrate in ein Intervall  $\Delta I_f := [\epsilon_f, \epsilon_f + \Delta E]$  von Endzustandsenergien.

Zur Beschreibung der Endzustände in diesem Intervall führen wir die Zustandsdichte  $\rho(E)$  ein. Wenn wir zunächst die Zustände noch als abzählbar annehmen, dann zählt  $\rho(E)$  die Zustände:

$$\int_{\Delta E} \rho(E) dE = \sum_{\epsilon_n \in \Delta E} 1 \quad (5.82)$$

Man kann auch schreiben

$$\rho(E) = \sum_n \delta(\epsilon_n - E) \quad (5.83)$$



Wenn die Breite  $1/t$  der Funktion  $\Delta_t(\omega)$  viel kleiner als das Intervall  $\Delta E$  ist, dann können wir die Näherung  $\Delta_t(\omega) \approx \delta(\omega)$  von Fermis goldener Regel (5.81) sinnvoll benutzen. Die Übergangsrate in das Intervall von Endzuständen wird mit (5.81) zu

$$\begin{aligned} W_{i \rightarrow \Delta I_f} &= \sum_{\epsilon_n \in \Delta I_f} \frac{2\pi}{\hbar} |H_{1,ni}|^2 \delta(\epsilon_n - \epsilon_i) \quad (\text{diskreter Fall}) \\ &= \sum_{\epsilon_n \in \Delta I_f} \underbrace{\int dE \delta(E - \epsilon_n)}_{=1 \text{ eingefügt}} \frac{2\pi}{\hbar} |H_{1,ni}|^2 \delta(\epsilon_n - \epsilon_i) \\ &= \int_{E \in \Delta I_f} \underbrace{\sum_n \delta(E - \epsilon_n)}_{\approx \rho(E)} |H_{1,ni}|^2 \frac{2\pi}{\hbar} \delta(E - \epsilon_i) \quad (\text{kontinuierlicher Fall}) \\ &\approx \int_{E \in \Delta I_f} \frac{2\pi}{\hbar} \overline{|H_{1,fi}|^2} \delta(E - \epsilon_i) \rho(E) dE \\ &= \Theta(\epsilon_i \in \Delta I_f) \overline{|H_{1,fi}|^2} \frac{2\pi}{\hbar} \rho(\epsilon_i) \quad (5.84) \end{aligned}$$

$$\int \delta(x-a) f(x) dx \dots$$

$$\approx \int \delta(x-a) f(a) dx \dots$$

$\overline{|H_{1,fi}|^2}$  ist hier ein gemittelttes Matrixelement, in der Annahme, dass  $|H_{1,ni}|$  in  $\Delta I_f$  nicht wesentlich variiert. In den letzten beiden Zeilen brauchen die Zustände nicht mehr abzählbar zu sein. Wenn  $\epsilon_i$  tatsächlich in dem betrachteten Intervall liegt, erhalten wir die Übergangsrate

$$\Gamma = \overline{|H_{1,fi}|^2} \frac{2\pi}{\hbar} \rho(\epsilon_i) \quad (5.85)$$



Dies ist eine alternative Form von Fermis goldener Regel. Der Gültigkeitsbereich ist eingeschränkt.  $P_{i \rightarrow \Delta I_f}$  wächst linear mit der Zeit und führt zu unphysikalischen Ergebnissen, wenn nicht  $t \ll 1/\Gamma$  gilt. Wir haben für die Herleitung von (5.84) nicht wirklich die  $\delta$ -Funktion aus (5.81) benötigt, sondern nur eine auf  $\Delta E$  begrenzte Verteilung  $\Delta_t(\omega)$  (wenn  $\rho(E)$  in  $\Delta I_f$  ungefähr konstant ist). Da  $\Delta_t(\omega)$  eine Breite  $\sim t$  hat, muss insgesamt

$$\frac{\hbar}{\Delta E} \ll t \ll \frac{1}{\Gamma} \quad (5.86)$$

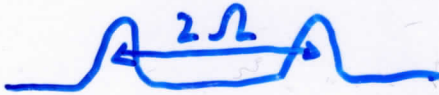
gelten, damit (5.85) erfüllt sein kann.

### 5.4.7 Harmonische Störung mit $\Omega > 0$

Der Fall einer harmonischen Störung mit Frequenz  $\Omega > 0$  lässt sich nun leicht diskutieren. Wir behandeln weiterhin ein kontinuierliches Spektrum und nur die erste Ordnung. Wegen  $\Omega \neq 0$  gibt es in (5.71) zwei Beiträge:  $a f(\omega_{fi} + \Omega) + b f(\omega_{fi} - \Omega)$ , mit  $f(\omega) = \sin(\omega t/2)/(\omega t/2)$ .

Die Übergangswahrscheinlichkeit enthält

$$|a f(\omega_{fi} + \Omega) + b f(\omega_{fi} - \Omega)|^2 = |a|^2 |f(\omega_{fi} + \Omega)|^2 + |b|^2 |f(\omega_{fi} - \Omega)|^2 + (a^* b + a b^*) f(\omega_{fi} + \Omega) \cdot f(\omega_{fi} - \Omega)$$



Die Funktion  $f(\omega) \sim \Delta_t(\omega)$  ist bei genügend großen  $t$  um  $\omega = 0$  konzentriert (Abb. (5.2)). Daher treten als Funktion von  $\Omega$  zwei Peaks auf, bei  $\Omega = \pm \omega_{fi}$ . Für endliche Frequenzen  $\Omega$  kann meist einer der beiden Peaks vernachlässigt werden. Voraussetzung hierfür, und auch für die Vernachlässigung des Interferenzterms ist, dass der Abstand  $2\Omega$  der beiden  $\delta$ -artigen Peaks groß ist gegen die Peakbreite  $2\pi/t$ . Das heißt,

$$t \gg \frac{\pi}{\Omega} \approx \frac{\hbar}{|\epsilon_f - \epsilon_i|} \quad \text{verwandt zu (5.86)} \quad (5.87)$$

Analog zu Fermis goldener Regel (5.81) und mit analogen Einschränkungen erhalten wir

$$W_{i \rightarrow f} = \frac{2\pi}{\hbar} \left( \underbrace{|H_{f,i}|^2}_{\epsilon_f = \epsilon_i - \hbar\Omega \Rightarrow \text{Emission}} \delta(\epsilon_f - \epsilon_i + \hbar\Omega) + \underbrace{|H_{i,f}|^2}_{\epsilon_f = \epsilon_i + \hbar\Omega \Rightarrow \text{Absorption}} \delta(\epsilon_f - \epsilon_i - \hbar\Omega) \right) \quad (5.88)$$

## 5.4. Zeitabhängige (Diracsche) Störungstheorie

Diese Formel ist der Ausgangspunkt zur Beschreibung vieler physikalischer Effekte, wie z.B.: (inverse) Photoemission, Augerspektroskopie, Coulomb-Streuung und Compton-Streuung.

### 5.4.8 Adiabatisches Einschalten der Störung

$t_0 \rightarrow -\infty$

Abschließend behandeln wir den Fall, dass die Störung schon ab  $t_0 \rightarrow -\infty$  sehr langsam eingeschaltet wird. Am Ende werden wir auch die zweite Ordnung der Störungstheorie hinzunehmen. Zur formalen Beschreibung multiplizieren wir den Störterm  $\hat{H}_1$  mit einem adiabatischen Einschaltfaktor  $e^{O^+ t}$ , wobei  $O^+$  eine infinitesimal kleine positive Größe sein soll. Die Änderung im Vergleich zum abrupten Einschalten bei  $t = 0$  ist, dass die Integrale sich alle bis  $t \rightarrow -\infty$  erstrecken. Der Einschaltfaktor stellt sicher, dass die Integrale konvergieren. Der einzige Unterschied ist folgender

$$\int_0^t e^{i\omega\tau} d\tau \rightarrow \int_{-\infty}^t e^{i(\omega - iO^+)\tau} d\tau$$

$$\frac{e^{i\omega t} - 1}{i\omega} \rightarrow \frac{e^{i(\omega - iO^+)t}}{i(\omega - iO^+)}$$

Ganz am Schluss lassen wir dann  $O^+ \rightarrow 0$  gehen. Zur Vereinfachung der Schreibarbeit verwenden wir die Abkürzung  $\omega^+ := \omega - iO^+$

Für den Term erster Ordnung erhalten wir dann anstelle von (5.70)

$$\int_{-\infty}^t d\tau H_{1,fi}(\tau) e^{i\omega_{fi}\tau} = \sum_s V_{fi}^s \frac{e^{i(\omega_{fi}^+ + s\Omega)t}}{i(\omega_{fi}^+ + s\Omega)} \quad (5.89)$$

Wir berechnen den Effekt einer konstanten Störung ( $\Omega = 0$ ). Der Term erster Ordnung in (5.66) liefert

$$c_f^{(1)} = -\frac{i}{\hbar} \sum_s V_{fi}^s \frac{e^{i(\omega_{fi}^+)t}}{i\omega_{fi}^+}$$

$$= -\frac{1}{\hbar} H_{1,fi} \frac{e^{i\omega_{fi}^+ t}}{\omega_{fi}^+} \quad (5.90)$$

Damit gilt für die Wahrscheinlichkeit

$$P_{i \rightarrow f} = |c_f|^2 = \frac{1}{\hbar^2} |H_{1,fi}|^2 \frac{e^{2O^+ t}}{\omega_{fi}^2 + O^{+2}}$$

Daraus folgt

$$W_{i \rightarrow f} = \frac{dP_{i \rightarrow f}}{dt} = \frac{2}{\hbar^2} |H_{1,fi}|^2 \frac{O^+ e^{2O^+ t}}{\omega_{fi}^2 + (O^+)^2}.$$

Nun können wir den Grenzübergang  $O^+ \rightarrow 0$  durchführen und erhalten mit

$$\lim_{O^+ \rightarrow 0} \frac{O^+}{\omega^2 + O^+} = \pi \delta(\omega)$$

für die Übergangsrate:

$$W_{i \rightarrow f} = \frac{2\pi}{\hbar} |H_{1,fi}|^2 \delta(E_f - E_i).$$

(jetzt mit  $t_0$  nach minus unendlich, ohne Limes  $t$  nach unendlich)

Das ist wieder das bekannte Ergebnis (5.81) (Fermis Goldene Regel). Bestätigt durch dieses Ergebnis berechnen wir nun hiermit die Korrektur zweiter Ordnung für eine  $\Omega = 0$  Störung.

$$\begin{aligned} c_f^{(2)}(t) &= -\frac{1}{\hbar^2} \sum_n \int_{-\infty}^t d\tau H_{1,fn} e^{i\omega_{fn}^+ \tau} \int_{-\infty}^{\tau} d\tau' H_{1,ni} e^{i\omega_{ni}^+ \tau'} \\ &= -\frac{1}{\hbar^2} \sum_n H_{1,fn} H_{1,ni} \left[ \int_{-\infty}^t d\tau e^{i\omega_{fn}^+ \tau} \frac{e^{i\omega_{ni}^+ \tau}}{i\omega_{ni}^+} \right] \\ &= \frac{1}{\hbar^2} \sum_n \frac{H_{1,fn} H_{1,ni}}{\omega_{ni}^+} \frac{e^{i\omega_{fi}^+ t}}{\omega_{fi}^+}. \end{aligned}$$

Wir addieren nun die Beiträge erster (5.90) und zweiter Ordnung

$$\begin{aligned} c_f &= -H_{1,fi} \frac{e^{i\omega_{fi}^+ t}}{\hbar\omega_{fi}^+} + \sum_n \frac{H_{1,fn} H_{1,ni}}{\hbar\omega_{1,ni}^+} \frac{e^{i\omega_{fi}^+ t}}{\hbar\omega_{fi}^+} \\ &= -\left( H_{1,fi} + \sum_n \frac{H_{1,fn} H_{1,ni}}{-\hbar\omega_{ni}^+} \right) \frac{e^{i\omega_{fi}^+ t}}{\hbar\omega_{fi}^+}. \end{aligned}$$

Der erste Nenner lässt sich auch schreiben als  $-\hbar\omega_{ni}^+ = E_i - E_n + iO^+$ . Der Unterschied zum Ausdruck erster Ordnung (5.90) besteht darin, dass  $H_{1,fi}$  durch

$$H_{1,fi} \rightarrow M_{1,fi} = H_{1,fi} + \sum_n \frac{H_{1,fn} H_{1,ni}}{E_i - E_n + iO^+} \quad (5.91)$$

zu ersetzen ist. Die Übergangsrate hat auch in zweiter Ordnung weiterhin die Form von Fermis Goldener Regel:

$$W_{i \rightarrow f} = \frac{2\pi}{\hbar} |M_{1,fi}|^2 \delta(E_f - E_i).$$

## 5.5 Zu numerischen Verfahren

Neben analytischen Methoden gibt es eine Reihe sehr leistungsstarker numerischer Verfahren zum Lösen von Eigenwertproblemen. Um sie anwendbar zu machen, stellt man zunächst das Eigenwertproblem in einer endlichen Basis  $|i\rangle$  ( $i = 1, 2, \dots, N$ ) dar :

$$\hat{H}_N |\psi\rangle = E_N |\psi\rangle \quad (5.88)$$

$$\text{mit } |\psi\rangle = \sum_{i=1}^N c_i |i\rangle \quad (5.89)$$

$$\text{und } H_{ij} = \langle i | \hat{H} | j \rangle$$

Entweder ist der betrachtete Vektorraum "von vornherein" endlich, oder er wird durch eine physikalisch motivierte, endliche Basis approximiert. Je nach der Dimension  $N$  der Basis wendet man unterschiedliche Verfahren an:

$N \leq 10^3$  : Standardverfahren der numerischen Mathematik: liefern vollständiges Spektrum und alle Eigenvektoren

$10^3 \leq N \leq 10^{10}$  : Lanczos-Verfahren: exaktes iteratives Verfahren für tiefliegende Eigenwerte und -zustände

$10^{10} \leq N \leq 10^{\approx 10^5}$  : Quanten-Monte-Carlo-Verfahren: "QMC" zur Bestimmung thermodynamischer Erwartungswerte, oder zur Bestimmung des Grundzustandes und

tiefliegender Eigenzustände,

sowie dynamischer Eigenschaften.

Einige Verfahren sind statistisch exakt,

d.h.  $E^{QMC} = E^{exakt} \pm \frac{\sigma}{\sqrt{N_{MC}}}$ .

QMC:

- 1) Solche Hilbertraum-Größen sind erreichbar für Bosonen und für Spin-Systeme (bei nicht-frustrierten Kopplungen) und in  $d=1$  räumlichen Dimension bei Fermionen
- 2) Bei Fermionen mit "Halbfüllung" (1 Elektron pro Platz): Determinanten-QMC, bis  $O(1000)$  Plätzen
- 3) Fermionen mit Dotierung: "Vorzeichen-Problem", nur  $O(100)$  Plätze und nur bei sehr hohen Temperaturen
- 4) Zeitentwicklung: nur bei sehr kurzen Zeiten, wegen des komplexen  $\exp(-i H t)$

In  $d=1$  Dimension : "DMRG" Density Matrix Renormalization Group

( $\Rightarrow$  MPS Matrix Product States)

$\Rightarrow$  extrem genau, auch zeitentwicklung