

Kommentar 2: Wir haben hier nur die p-Zustände betrachtet. In gleicher Weise lassen sich d- und höhere Zustände mit entarteter Störungstheorie behandeln. Die s-Zustände, andererseits, sind nichtentartet (abgesehen von der 2-fachen Spinartung, die allerdings hier keine Rolle spielt, da der Störoperator spin-unabhängig ist). Für diese ist also die nichtentartete Störungstheorie geeignet.

7.4 Nichtstationäre Störungstheorie

Wir wollen nun die Störungstheorie auf zeitabhängige Phänomene ausdehnen, die insbesondere dann vorliegen, wenn der Hamilton-Operator selbst zeitabhängig ist. Das ist in der Regel dann der Fall, wenn das Quantensystem einem zeitlich veränderlichen Feld ausgesetzt ist. Die entsprechenden Resultate der zeitabhängigen Störungstheorie finden sehr breite Anwendung in Atom- und Molekülphysik, in der Plasma- und Festkörperphysik, der Quantenchemie und vielen anderen Bereichen.

7.4.1 Allgemeine Formulierung des zeitabhängigen Problems. Störungsansatz

Wir betrachten einen zeitabhängigen Hamilton-Operator

$$\hat{H}(t) = \hat{H}^{(0)} + \hat{V}(t).$$

Das Potential sei dabei so definiert, dass es nur in einem endlichen Zeitraum $[0, T]$ wirkt:

$$\hat{V}(t) = \begin{cases} V(t), & 0 \leq t \leq T \\ 0, & t < 0, t > T \end{cases}$$

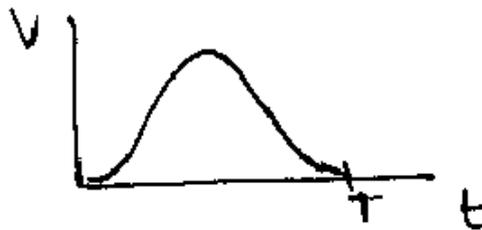


Abbildung 7.3: Das Störpotential wirkt in einem zeitlich beschränkten Intervall.

Die zu lösende Schrödinger-Gleichung ist also:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi(t)\rangle = \{ \hat{H}^{(0)} + \hat{V}(t) \} |\psi(t)\rangle, \quad (7.26)$$

mit dem Anfangszustand:

$$|\psi(0)\rangle = |\psi_0\rangle. \quad (7.27)$$

Betrachten wir zunächst wieder das ungestörte Problem,

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi^{(0)}(t)\rangle = \hat{H}^{(0)} |\psi^{(0)}(t)\rangle, \quad (7.28)$$

dessen allgemeine Lösung wir bereits kennen

$$|\psi^{(0)}(t)\rangle = \sum_n c_n e^{-i\omega_n t} |\psi_n^{(0)}\rangle, \quad (7.29)$$

wobei wir nach den Eigenfunktion des ungestörten Hamiltonoperators entwickelt haben,

$$\hat{H}^{(0)} |\psi_n^{(0)}\rangle = E_n |\psi_n^{(0)}\rangle,$$

die orthonormiert und vollständig sein sollen,

$$\langle \psi_k^{(0)} | \psi_n^{(0)} \rangle = \delta_{k,n}.$$

Außerdem haben wir die Abkürzung $\omega_n = \frac{E_n}{\hbar}$ eingeführt. Die Zeitentwicklung von $|\psi^{(0)}(t)\rangle$ ist hier trivial und enthält nur Exponentialfaktoren mit $E_n \cdot t$. Die Koeffizienten der Superposition, c_n , sind dabei zeitunabhängig, d.h. dieselben wie im Anfangszustand,

$$|\psi_0\rangle = \sum_n c_n |\psi_n^{(0)}\rangle.$$

Die Normierung des ungestörten Zustandes gilt für eine beliebige Zeit t ,

$$1 = \langle \psi^{(0)}(t) | \psi^{(0)}(t) \rangle = \sum_n |c_n|^2 = \sum_n \rho_n(t) = \sum_n \rho_n(0)$$

Die Verteilung auf die verschiedenen Basiszustände (das Spektrum) ist also zeitlich konstant, und es erfolgt nur eine Änderung in der Phase, die keine Auswirkung auf die Wahrscheinlichkeitsdichte hat,

$$c_n = c_n(t=0) = \text{konst.}$$



Abbildung 7.4: Die spektrale Zusammensetzung der Lösung des ungestörten Problems ist zeitlich konstant.

Lösung mit Störung: Kommen wir nun zum gestörten Problem. Auch hier sollten die bisherigen Basiszustände verwendet werden können (da sie ein vollständiges System bilden). Andererseits erwarten wir, dass der Störoperator die spektrale Zusammensetzung zeitlich ändern kann. Der Ansatz besteht also darin, die zeitunabhängigen Koeffizienten durch zeitabhängige zu ersetzen,

$$c_n \rightarrow c_n(t),$$

d.h. der Ansatz für die Wellenfunktion wird nunmehr

$$|\psi(t)\rangle = \sum_k c_k(t) e^{-i\omega_k t} |\psi_k^{(0)}\rangle. \quad (7.30)$$

Setzen wir (7.30) in Glg. (7.26) ein, so erhalten wir:

$$i\hbar \sum_k \left(\dot{c}_k(t) e^{-i\omega_k t} |\psi_k^{(0)}\rangle - i\omega_k c_k(t) e^{-i\omega_k t} |\psi_k^{(0)}\rangle \right) = \sum_k \left(E_k^{(0)} c_k(t) e^{-i\omega_k t} |\psi_k^{(0)}\rangle + \hat{V}(t) c_k(t) e^{-i\omega_k t} |\psi_k^{(0)}\rangle \right),$$

und, nach Kürzen der Beiträge des ungestörten Problems, ergibt sich

$$i\hbar \sum_k \dot{c}_k(t) e^{-i\omega_k t} |\psi_k^{(0)}\rangle = \sum_k \hat{V}(t) c_k(t) e^{-i\omega_k t} |\psi_k^{(0)}\rangle.$$

Um nach den zeitabhängigen Koeffizienten auflösen zu können, multiplizieren wir dies von links mit $\langle \psi_m^{(0)} | e^{i\omega_m t}$ und erhalten, mit der Abkürzung $\omega_{mk} = (E_m - E_k)/\hbar$,

$$i\hbar \dot{c}_m(t) = \sum_k \langle \psi_m^{(0)} | \hat{V}(t) | \psi_k^{(0)} \rangle e^{i\omega_{mk} t} c_k(t). \quad (7.31)$$

Dies ist eine exakte Gleichung für ein beliebiges Störpotential \hat{V} (beliebiger Stärke), denn Gleichung (7.31) ist äquivalent zu Gleichung (7.26). Diese Gleichung stellt ein System von gekoppelten Differentialgleichungen erster Ordnung dar. Ist N die Zahl der (relevanten) Eigenfunktionen zu $\hat{H}^{(0)}$, so gibt es auch N Gleichungen.

Störungsansatz für ein schwaches Potential: Für ein hinreichend schwaches Potential soll für alle Zeiten t

$$\frac{|V_{mk}^{(1)}(t)|}{\hbar|\omega_{mk}|} \propto \alpha \ll 1$$

gelten, was wir durch den Superskript "(1)" hervorheben. Unser Ansatz ist nun, in Analogie zum stationären Fall:

$$\begin{aligned} c_k(t) &= c_k^{(0)} + c_k^{(1)}(t) + c_k^{(2)}(t) + \dots, \\ c_k^{(0)} &= \delta_{n,k}, \\ c_k^{(l)}(0) &= 0, \quad \forall l > 0, \end{aligned} \quad (7.32)$$

wobei die $c_k^{(l)} \propto \alpha^l$ sind. In der zweiten Zeile haben wir angenommen, dass vor Einschalten der Störung unser System im Zustand $|\psi_n^{(0)}\rangle$ ist.² Damit geht (7.31) über in ein Iterations-System:

$$i\hbar \dot{c}_m^{(l)}(t) = \sum_k V_{mk}(t) e^{i\omega_{mk} t} c_k^{(l-1)}(t). \quad (7.33)$$

In dieser Gleichung sind beide Seiten proportional zu α^l (für jedes l), und wir haben das zeitabhängige Matrixelement definiert,

$$V_{mk}(t) = \langle \psi_m^{(0)} | \hat{V}^{(1)}(t) | \psi_k^{(0)} \rangle.$$

Durch unseren Störungsansatz erhalten wir N entkoppelte Gleichungen. Die erste ist³:

$$i\hbar \dot{c}_m^{(1)}(t) = V_{mn}(t) e^{i\omega_{mn} t}, \quad (7.34)$$

²Dies ist keine Einschränkung der Allgemeinheit, da wir immer eine lineare Basistransformation durchführen können, die zu dieser Darstellung des Anfangszustandes führt.

³Hier zeigt sich der Vorteil unserer Wahl des Anfangszustandes durch Wegfall der Summe.

deren Lösung man sofort durch Integration erhält

$$c_m^{(1)}(t) = -\frac{i}{\hbar} \int_0^t dt' V_{mn}(t') e^{i\omega_{mn}t'}. \quad (7.35)$$

Dies erfüllt gleichzeitig die Anfangsbedingung, $c_k^{(1)} = 0$. Mit unserem Ansatz (7.30) wird die Wellenfunktion in dieser Näherung zu:

$$|\psi(t)\rangle = |\psi_n^{(0)}\rangle + \sum_k c_k^{(1)}(t) e^{-i\omega_k t} |\psi_k^{(0)}\rangle + O(\alpha^2). \quad (7.36)$$

Die zweite Gleichung folgt aus (7.33) analog:

$$i\hbar \dot{c}_m^{(2)}(t) = \sum_k V_{mk}(t) e^{i\omega_{mk}t} c_k^{(1)}(t), \quad (7.37)$$

und kann in gleicher Weise gelöst werden, wobei unter dem Zeitintegral dann $c_k^{(1)}(t)$ auftaucht. Dafür lässt sich die explizite Lösung in erster Ordnung, Glg. (7.35), einsetzen, so dass man zu einem expliziten Ausdruck für die zweite Ordnung gelangt, der dann bereits zwei Zeitintegrale enthält. Diese Prozedur kann systematisch zu höheren Ordnungen weiter geführt werden.

Bedeutung der Koeffizienten: Der Koeffizient $|c_k(t)|^2 = \rho_k(t)$ bezeichnet die Wahrscheinlichkeit, dass das System zur Zeit t im Zustand $|\psi_k^{(0)}\rangle$ zu finden ist. Da für $t = 0$ mit der Wahrscheinlichkeit 1 $|\psi(0)\rangle = |\psi_n^{(0)}\rangle$ gilt, ist $\rho_k(t)$ gleichzeitig die Übergangswahrscheinlichkeitsdichte aus diesem Anfangszustand in den Zustand $|\psi_k^{(0)}\rangle$, die wir im Folgenden durch

$$W_{n \rightarrow k}(t) = |c_k|^2(t), \quad (7.38)$$

bezeichnen. Weiter definieren wir die Übergangs-“Rate”, also die Übergangswahrscheinlichkeit pro Zeiteinheit:

$$P_{nk}(t) = \frac{d}{dt} W_{n \rightarrow k}(t), \quad (7.39)$$

die natürlich die Dimension $1/s$ hat.

7.4.2 Beispiel: Kick-Potential

Wir betrachten zunächst den Fall einer einmaligen kurzen Anregung des Systems,

$$V(t) = v\delta(t). \quad (7.40)$$

Solche “instantanen” Änderungen werden auch “quench” genannt und sind derzeit in der Festkörperphysik und Atomphysik (z.B. Atome in optischen Gittern oder in Fallenpotentialen) von großem Interesse. Ein Beispiel sind Atome in einem Oszillatorpotential, das schlagartig ausgeschaltet wird. Derartige Probleme wurden experimentell und auch theoretisch genau untersucht, s. z.B. [Schlünzen et al., 2016]. Dabei ist derzeit besonders interessant, wie sich eine solche Anregung in einem System vieler Teilchen auswirkt und welchen Einfluss die Stärke der Wechselwirkung zwischen den Teilchen auf das Zeitverhalten hat. Ein Beispiel ist in Abb. 7.5 gezeigt.

Hier erläutern wir die Vorgehensweise mit Hilfe zeitabhängiger Störungstheorie für den einfachsten Fall eines einzigen Teilchens. Die allgemeinen Formeln aus dem letzten Abschnitt lassen

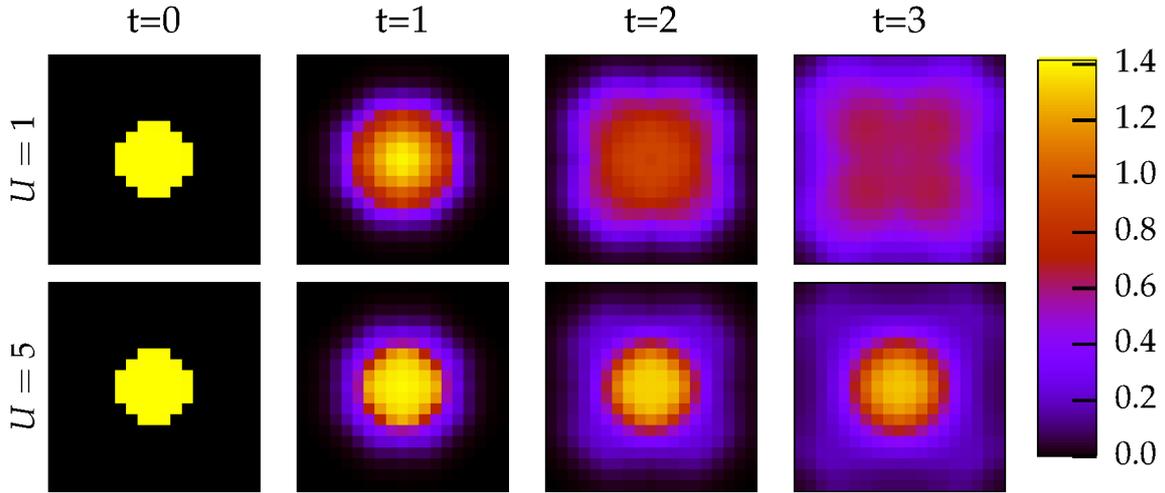


Abbildung 7.5: Zeitentwicklung der Dichteverteilung fermionischer Atome in einem 2D-Oszillatorpotential nach instantanem Ausschalten des Potentials (“potential quench”). Links ist der Anfangszustand. Der Farbcode beschreibt die lokale Dichte (gelb: hohe Dichte, schwarz: Dichte=0). Die obere (untere) Zeile entspricht dem Fall schwacher (starker) Wechselwirkung der Atome. Man sieht, dass die Wechselwirkung die Ausbreitung der Atome verlangsamt. Nichtstörungstheoretische Resultate von Nichtgleichgewichts-Greenfunktions-Simulationen für ein 2D-Hubbard-Modell. Abb. aus Ref. [Schlünzen et al., 2016].

sich sofort anwenden. Für die erste Korrektur der Koeffizienten benutzen wir Gleichung (7.35). Nach Einsetzen des Potentials (7.40) ergibt sich sofort⁴

$$c_m^{(1)}(t) = -\frac{i}{\hbar} v_{mn} = \text{const}, \quad (7.41)$$

das heißt, das Resultat ist zeitunabhängig. Welche Zustände angeregt werden, hängt allein von den Matrixelementen des Störpotentials ab. Die Übergangswahrscheinlichkeit folgt sofort durch Betragsquadrat-Bildung und die Rate durch deren Ableitung:

$$\begin{aligned} W_{n \rightarrow m}(t) &= \frac{1}{\hbar^2} |v_{mn}|^2 = \text{const}, \\ P_{nm} &= 0. \end{aligned} \quad (7.42)$$

Aufgrund der einfachen Struktur des Störpotentials lassen sich hier auch alle höheren Ordnungen der Störungstheorie leicht ausführen. Wir demonstrieren das für die zweite Ordnung. Dazu setzen wir das Resultat (7.41) in Glg. (7.37) ein, die leicht integriert werden kann:

$$\begin{aligned} c_m^{(2)}(t) &= -\frac{i}{\hbar} \sum_k \int_0^t d\bar{t} v_{mk} \delta(\bar{t}) e^{i\omega_{mk}\bar{t}} c_k^{(1)}(\bar{t}) = \\ &= \left(-\frac{i}{\hbar}\right)^2 \sum_k v_{mk} v_{kn}. \end{aligned} \quad (7.43)$$

Auch dieser Koeffizient ist natürlich zeitunabhängig. Man erkennt, dass hier Übergänge vom Anfangszustand $|\psi_n^{(0)}\rangle$ nach $|\psi_m^{(0)}\rangle$ erfolgen, die über einen Zwischenzustand $|\psi_k^{(0)}\rangle$ stattfinden. Das ist vor allem dann interessant, wenn das Matrixelement v_{mn} gleich Null ist, also keine direkten

⁴Streng genommen erfordert das Integral eine gesonderte die Behandlung, da die Nullstelle der Delta-Funktion am Rand liegt. Allerdings ist das hier physikalische nicht relevant. Wir könnten z.B. das Potential so definieren, dass es mit einen kurzen Intervall beginnt, bei dem $V(t) \approx 0$ ist.

Übergänge möglich sind. Ein Beispiel dafür sind dipol-verbotene Übergänge beim Wasserstoff-Atom. Die entsprechenden Übergänge können dann stattfinden, wenn nicht ein Photon sondern zwei Photonen beteiligt sind, die Elektronen über einen Zwischenzustand anregen. Dieses Problem diskutieren wir etwas ausführlicher in Abschnitt 7.4.4.

Aufgabe: Man berechne die höheren Ordnungen der Störungstheorie.

Aufgabe: Man untersuche einen Potential-Quench am Oszillator, bei dem das Oszillator-Potential schlagartig teilweise geöffnet wird, in dem die Frequenz reduziert wird, $\omega \rightarrow \omega - \Delta\omega$.

7.4.3 Beispiel: Konstante Störung

Betrachten wir nun das Beispiel einer im Zeitintervall $[0, T]$ konstanten Störung.

$$\hat{V}(t) = \begin{cases} \hat{U}, & 0 \leq t \leq T, \\ 0, & t < 0, \quad t > T. \end{cases}$$

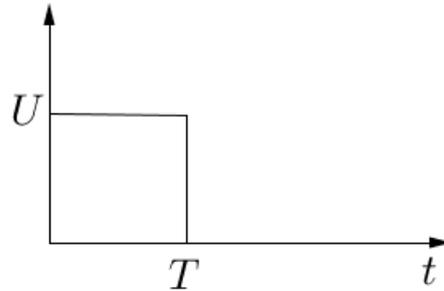


Abbildung 7.6: In einem Zeitintervall $0 \leq t \leq T$ konstante Störung.

Auch, wenn diese Störung sich zeitlich nicht ändert, sind bereits das Ein- und Ausschalten eine erhebliche Einwirkung auf das System, wodurch der quantenmechanische Zustand geändert werden kann.

Für dieses Beispiel wollen wir jetzt die Übergangswahrscheinlichkeit, $W_{n \rightarrow m}$, die Rate, P_{nm} , und den Grenzwert $\lim_{T \rightarrow \infty} P_{nm}(t; T)$ berechnen.

Nach der Integration der Gleichung für $c_m^{(1)}(t)$ ergibt sich für den Koeffizienten erster Ordnung:

$$c_m^{(1)}(t) = -\frac{U_{mn}}{\hbar} \frac{e^{i\omega_{mn}t} - 1}{\omega_{mn}}, \quad 0 \leq t \leq T,$$

und für die Übergangswahrscheinlichkeit folgt daraus:

$$W_{n \rightarrow m}(t) = |c_m^{(1)}(t)|^2. \quad (7.44)$$

Man beachte, dass für $t \geq T$ die Integrationsgrenze $t \rightarrow T$ zu ersetzen ist, da danach keine Störung mehr wirkt. Die Übergangswahrscheinlichkeit wird damit:

$$\begin{aligned} W_{n \rightarrow m}(t) &= \frac{|U_{mn}|^2}{\hbar^2 \omega_{mn}^2} (e^{i\omega_{mn}t} - 1) (e^{-i\omega_{mn}t} - 1) \\ &= \frac{|U_{mn}|^2}{\hbar^2 \omega_{mn}^2} (2 - 2 \cos \omega_{mn}t) = 4 \underbrace{\frac{|U_{mn}|^2}{\hbar^2 \omega_{mn}^2}}_{\rho_m} \sin^2 \left(\frac{\omega_{mn}t}{2} \right) \end{aligned}$$

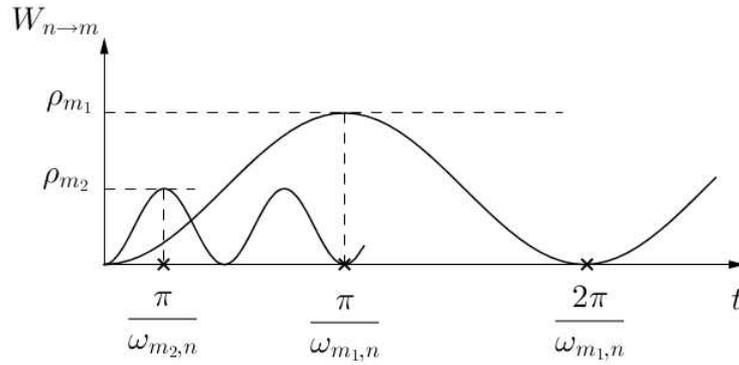


Abbildung 7.7: Darstellung der Übergangswahrscheinlichkeit. Für kleine t erkennt man ein quadratisches Anwachsen von $W_{n \to m}$, da $\sin^2(x) \propto x^2$ ist. Das erste Maximum wird bei $t = \frac{\pi}{\omega_{m_2, n}}$ erreicht. Danach gibt es einen Abfall auf Null, obwohl das Potential V weiterwirkt (wir hatten hier $t < T$ angenommen).

Nun stellt man sich die Frage, wie die Abhängigkeit von m aussieht. Eine Vergrößerung von ω_{mn} bewirkt einen schnelleren Anstieg bzw. Abfall und eine kleinere Amplitude, da die proportional zu $\frac{1}{\omega_{mn}^2}$ ist. Eine Rückkehr in den Anfangszustand ist möglich, nach einer charakteristischen Zeit $M \cdot T_{\text{rec}}$ mit:

$$T_{\text{rec}} = \pi \left(\frac{k_1}{\omega_{m_1, n}} + \dots + \frac{k_n}{\omega_{m_n, n}} \right)$$

Hierbei gilt $k_i \in \mathbb{N}$, für $i = 1, \dots, N$. Besprechen wir nun die Abhängigkeit von $\omega_{mn}t$ für ein fixiertes t . Hier hat die Übergangswahrscheinlichkeit die Form

$$\frac{\sin^2 x}{x^2},$$

mit dem Grenzwert

$$\lim_{x \rightarrow 0} \frac{\sin^2 x}{x^2} = 1.$$

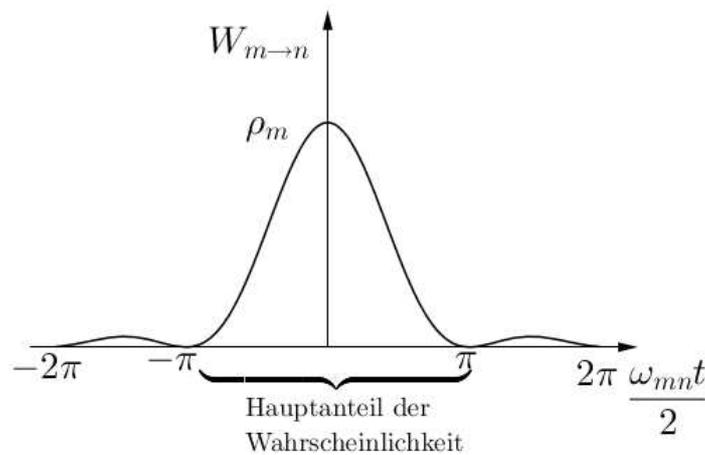


Abbildung 7.8: Übergangswahrscheinlichkeit über $\omega_{mn} \cdot t$ für ein fixiertes t aufgetragen. ρ_m ist maximal für $\omega_{mn} \ll \frac{2\pi}{t}$. Die Kurve ist für den Fall konstanter Matrixelemente gezeichnet. Andernfalls ist sie mit $|U_{mn}|^2$ zu multiplizieren.

Die Wahrscheinlichkeit ist Null für

$$E_m - E_n = \frac{2\pi\hbar}{t} \cdot m.$$

Langzeitverhalten: Das Langzeitverhalten für $t > T$ erhält man, indem man überall t durch T ersetzt. Die Wirkung einer lang anhaltenden Störung entspricht dann dem anschließenden Grenzübergang $T \rightarrow \infty$. Im Folgenden werden wir die bekannte Relation

$$\lim_{x \rightarrow \infty} \frac{\sin ax}{a} = \pi \delta(a),$$

verwenden. Wir berechnen also die Rate $P_{nm}(T)$, für $T \rightarrow \infty$:

$$\begin{aligned} \lim_{T \rightarrow \infty} P_{nm}(T) &= \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{d}{dt} W_{n \rightarrow m}(t) \Big|_{t=T} = \frac{2}{\hbar^2} |U_{mn}|^2 \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{\sin \omega_{mn} T}{\omega_{mn}} \\ &= \frac{2\pi}{\hbar^2} |U_{mn}|^2 \delta(\omega_{mn}) = P_{nm} \rightarrow \frac{2\pi}{\hbar} |U_{mn}|^2 \delta(E_m - E_n). \end{aligned}$$

Für große Wirkdauern, $T \rightarrow \infty$, des Potentials oder für $T \gg \frac{\hbar}{E_m - E_n}$ erhält man ein Resultat, das eine charakteristische Deltafunktion enthält und das als *Fermis Goldene Regel* bezeichnet wird. Das bedeutet, dass unter Einfluss eine zeitlich konstanten Störung nur solche Übergänge möglich sind, bei denen sich die Energie nicht ändert (Übergänge auf der “Energieschale” oder “on-shell”). Übergänge sind also nur unter den folgenden beiden Bedingungen möglich: 1) zwischen energetisch entarteten Zuständen und 2) wenn die Störung beide Zustände koppelt, d.h. wenn das Matrixelement U_{nm} für diese Zustände von Null verschieden ist.

Kurzzeitverhalten: Für endliche T , also für kurze Pulse, erhält man ein anderes Verhalten:

$$P_{nm}(T) = \frac{2}{\hbar^2} |U_{mn}|^2 \frac{\sin\left(\frac{E_m - E_n}{\hbar} T\right)}{E_m - E_n}. \quad (7.45)$$

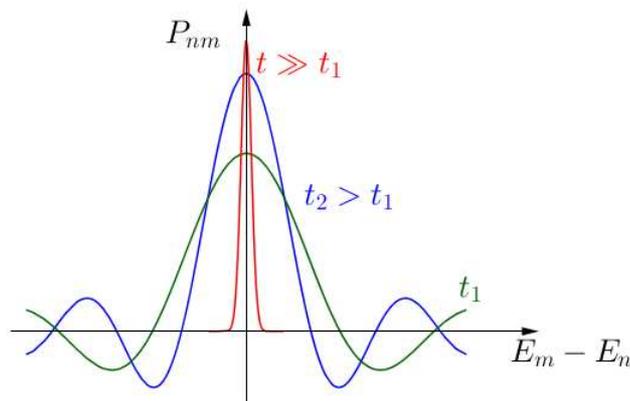


Abbildung 7.9: Übergangsrate für eine konstante Störung. Für $T \gg \frac{\hbar}{|E_m - E_n|}$ sind nur Übergänge mit $E_m = E_n$ möglich (rot). Es finden also nur Übergänge zwischen entarteten Niveaus einer “Energie-Schale” statt. Für kurze Zeiten können durchaus große Energieänderungen passieren (grün).

Diese Übergangsrate ist auch für $E_m \neq E_n$ von Null verschieden, insbesondere sollte es also Beiträge von Übergängen innerhalb der Haupt-Peaks zur Rate geben, s. Abb. 7.9. Wie die Abbildung zeigt, wird dieser Peak für kürzere Zeiten immer breiter. Für eine vorgegebene

Energiedifferenz lässt sich leicht die Zeit finden, innerhalb derer solche Übergänge möglich sein sollten. Dazu finden wir die erste Nullstelle von P_{nm} :

$$T_{\text{off}} = \frac{\pi\hbar}{|E_m - E_n|}.$$

Für Zeiten kleiner als T_{off} ist also eine Abweichung von der Energieerhaltung möglich, was man auch als “Zeit-Energie-Unschärfe” auffassen kann⁵. Wir nennen hier drei Beispiele für solche Effekte.

1. Der Energieunterschied zwischen dem $2s$ - (oder $2p$ -) und $1s$ -Zustand im Wasserstoffatom beträgt:

$$|E_{2s} - E_{1s}| = 13.6\text{eV} \left(1 - \frac{1}{4}\right) \approx 10\text{eV}$$

Übergänge zwischen diesen Niveaus sollten also auf Zeitskalen von $T_{\text{off}}^H = 0.36\text{fs}$ auftreten können (vorausgesetzt, es gibt einen Störoperator, dessen Matrixelement mit diesen Zuständen von Null verschieden ist).

2. In einem Halbleiter sollten Anregungen von Elektronen aus dem Valenzband ins Leitungsband mit der typischen Energiedifferenz $E_c - E_v \approx 1\text{eV}$ möglich sein auf Zeitskalen von $T_{\text{off}}^{HL} \approx 3.6\text{fs}$.
3. Als drittes Beispiel betrachten wir die Paarerzeugung von Elektronen und Positronen aus dem Vakuum. Die erforderliche Energie ist die Ruheenergie beider Teilchen,

$$e^+ + e^- \propto 2m_{e_0}c^2 \approx 1\text{MeV}.$$

Diese Energieunschärfe sollte, nach unserer Formel, auf Zeitskalen von $T_{\text{off}}^{ee^+} \approx 3.6 \cdot 10^{-21}\text{s}$.

beobachtbar sein. Das sind durchaus typische Zeitskalen für Experimente in der Hochenergiephysik, so dass diese Prozesse berücksichtigt werden müssen. Der Grenzfall kurzer Zeiten geht natürlich in den Fall der Kick-Anregung über, vgl. Abschnitt 7.4.2. Auch dort hatten wir festgestellt, dass die Störung Übergänge zu beliebigen Anregungsenergien ermöglicht. Die Auswahl erfolgt lediglich durch die Matrixelemente des Störpotentials.

7.4.4 Beispiel: Periodische Störung

Betrachten wir nun folgendes Störpotential:

$$\hat{V}(t) = \hat{A}e^{-i\omega t} + \hat{B}e^{i\omega t}$$

Hierbei können \hat{A} und \hat{B} konstant oder langsam t -abhängig sein (Einhüllende).

⁵Genauso wie Ort und Impuls sind auch Frequenz (Energie) und Zeit über eine Fouriertransformation verknüpft und nicht gleichzeitig scharf bestimmbar. Allerdings existiert keine strenge Unschärferelation, da wir für die Zeit keinen speziellen Operator eingeführt haben, sie ist in unserer Theorie ein skalarer Parameter.

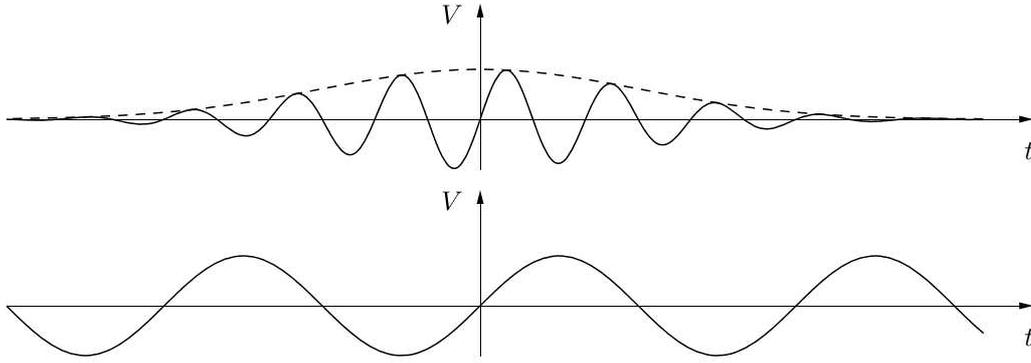


Abbildung 7.10: Mögliche Formen des Störpotentials in diesem Beispiel. Oben: realistischer Fall einer endlichen Pulsdauer τ_P . Unten: Grenzfalleinfall $\tau_P \rightarrow \infty$. Dieser Grenzfalleinfall ist physikalisch gerechtfertigt, wenn $\tau_P \gg t_{\text{rel}}$, wobei t_{rel} die relevanten Relaxationszeiten im System sind.

Die Matrixelemente werden dann zu:

$$\begin{aligned} V_{mn} &= A_{mn}e^{-i\omega t} + B_{mn}e^{i\omega t} \\ &= V_{nm}^* = A_{nm}^*e^{i\omega t} + B_{nm}^*e^{-\omega t}. \end{aligned}$$

Dies folgt, da das Potential hermitesch sein soll. Hieraus folgt dann aber auch direkt:

$$A_{mn} = B_{nm}^*$$

Setzen wir dieses Potential in die Gleichung für den m -ten Koeffizienten in erster Ordnung ein, so erhalten wir:

$$\begin{aligned} c_m^{(1)}(t) &= -\frac{i}{\hbar} \int_0^t dt' \left(A_{mn}e^{-i\omega t'} + A_{nm}^*e^{i\omega t'} \right) e^{i\omega_{mn}t'} \\ &= -\frac{A_{mn}}{\hbar} \frac{e^{i(\omega_{mn}-\omega)t} - 1}{\omega_{mn} - \omega} - \frac{A_{nm}^*}{\hbar} \frac{e^{i(\omega_{mn}+\omega)t} - 1}{\omega_{mn} + \omega} \end{aligned}$$

Dies ist anwendbar, wenn $|c_m^{(1)}|^2 \ll 1$ ist. Daraus folgt

$$\frac{|A_{mn}|^2}{\hbar^2(\omega_{mn} \pm \omega)^2} \ll 1,$$

was eine Abschätzung für Frequenzen ω hinreichend weit entfernt von der Resonanz liefert. In der Nähe der Resonanz muss die e-Funktion mit berücksichtigt werden, und eine Taylorentwicklung um die Resonanz herum ergibt

$$|c_m^{(1)}(t)| = \frac{|A_{mn}|}{\hbar} \frac{|1 - i(\omega_{mn} \pm \omega)t - 1|}{\omega_{mn} \pm \omega} = \frac{|A_{mn}|}{\hbar} t. \quad (7.46)$$

Dies zeigt, dass zumindest für kleine Zeiten, der Koeffizient klein ist. Praktisch ist der Gültigkeitsbereich aber viel größer, da die Taylorreihe alterniert.

Für die Übergangswahrscheinlichkeit folgt dann:

$$\begin{aligned} W_{n \rightarrow m}^{(1)}(t) &= |c_m^{(1)}|^2 \\ &= \frac{|A_{mn}|^2}{\hbar^2} \frac{|e^{i(\omega_{mn}-\omega)t} - 1|^2}{(\omega_{mn} - \omega)^2} + \frac{|A_{nm}|^2}{\hbar^2} \frac{|e^{i(\omega_{mn}+\omega)t} - 1|^2}{(\omega_{mn} + \omega)^2} \\ &= 4 \frac{|A_{mn}|^2}{\hbar^2(\omega_{mn} - \omega)^2} \sin^2 \left(\frac{(\omega_{mn} - \omega)t}{2} \right) + 4 \frac{|A_{mn}|^2}{\hbar^2(\omega_{mn} + \omega)^2} \sin^2 \left(\frac{(\omega_{mn} + \omega)t}{2} \right). \end{aligned}$$

Die beiden Kreuzterme haben wir vernachlässigt, da sie in der Umgebung der Resonanzen kleiner sind.

Hieraus findet man die Rate wiederum durch Ableiten, genau wie in Abschnitt 7.4.3,

$$P_{nm}^{(1)}(t) = \frac{d}{dt} W_{n \rightarrow m}^{(1)} \\ = \frac{2}{\hbar^2} |A_{nm}|^2 \frac{\sin \left[\left(\frac{E_m - E_n}{\hbar} - \omega \right) t \right]}{E_m - E_n - \hbar\omega} + \frac{2}{\hbar^2} |A_{nm}|^2 \frac{\sin \left[\left(\frac{E_m - E_n}{\hbar} + \omega \right) t \right]}{E_m - E_n + \hbar\omega}.$$

Das Langzeitverhalten ist gegeben durch:

$$\lim_{t \rightarrow \infty} P_{nm}^{(1)}(t) = \frac{2\pi}{\hbar} |A_{nm}|^2 \delta(E_m - E_n - \hbar\omega) + \frac{2\pi}{\hbar} |A_{nm}|^2 \delta(E_m - E_n + \hbar\omega)$$

Interpretation: Obwohl wir das Feld klassisch behandelt haben, können wir diese Ergebnisse durch Emission/Absorption eines Energiequants interpretieren:

- Der erste Term ist der dominante Energiebeitrag von

$$E_{m_1} \approx E_n + \hbar\omega$$

- Der zweite Term kommt von

$$E_{m_2} \approx E_n - \hbar\omega$$

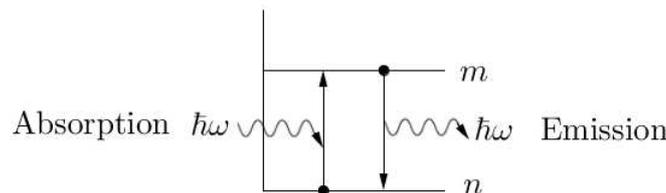


Abbildung 7.11: Interpretation der Übergangsrates durch Emission und Absorption von Energiequanten.

Diese Interpretation ist in vielen Gebieten hilfreich:

1. Sie beschreibt die Elektron-Phonon-Wechselwirkung in Festkörpern. Die Frequenzen ω_{ph} sind dann die Eigenfrequenzen des Gitters (Phononen-Frequenz) und A_{mn} die Kopplungskonstante.
2. Die Elektron-Photon-Streuung wird ebenfalls durch Absorption/Emission von Energiequanten $\hbar\omega$ beschreiben. Hier sind z.B. Strahlungsübergänge in Atomen und Molekülen sowie Ionisation zu nennen. A_{mn} ist dann das Dipolmatrixelement mit $d_{mn} \propto er_{mn}$.
3. Außerdem ist die Streuung freier Elektronen und die Wechselwirkung zwischen Elektronen und Photonen zu nennen (z.B. Compton-Streuung, Thomson-Streuung, Cerenkov-Strahlung etc.). Die beteiligten Energien sind dann $E_n = \frac{p_i^2}{2m}$ und $E_m = \frac{p_f^2}{2m}$.

Analog kann man Multiphoton/-phononenprozesse beschreiben. Die oben betrachteten Übergänge können bei starker Feldintensität (Störungsbeiträge höherer Ordnung) auch durch Absorption oder Emission mehrerer Photonen/Phononen realisiert werden:

$$E_{m_1} \approx E_n + l \cdot \hbar\omega$$

mit $l = \pm 1, \pm 2, \dots$. Es gilt dann:

$$\begin{aligned} c_m^{(1)}(t) &\propto e^{\pm i\omega t + i\omega_{mn}t} \\ c_m^{(2)}(t) &\propto V(t)c_m^{(1)} \propto e^{\pm 2i\omega t + i\omega_{mn}t} \\ &\dots \\ c_m^{(l)}(t) &\propto e^{\pm li\omega t + i\omega_{mn}t} \end{aligned}$$

Damit wird es im Langzeitlimes auch Terme der Art geben:

$$P_{mn}^{(l)} \propto |A_{mn}|^{2l} \delta(E_m - E_n \pm l\hbar\omega)$$

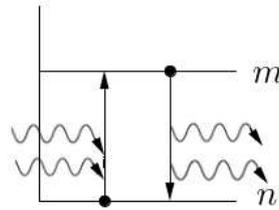


Abbildung 7.12: Emission und Absorption mehrerer Photonen. Dies ist nur bei hoher Intensität möglich und vor allem dann relevant, wenn Einphotonen-Übergänge nicht möglich sind.

Die Prozesse enthalten hier also die nichtlineare Antwort (nonlinear response). Ein Beispiel ist die Multiphotonen-Anregung/Ionisation, die auch möglich ist bei $\hbar\omega \ll E_m - E_n$, bei hinreichend großer Photonen- (oder Phonon-) zahl, die wir im Abschnitt 7.4.5 kurz diskutieren.

7.4.5 Korrekturen beliebiger Ordnung zur Wellenfunktion

Nachdem wir nun die Bedeutung der Koeffizienten besprochen haben, kommen wir nun zurück zur Wellenfunktion. Es gilt

$$|\psi(t)\rangle = |\psi_n^{(0)}\rangle + \sum_l \sum_k c_k^{(l)}(t) \cdot e^{-i\omega_k t} |\psi_k^{(0)}\rangle,$$

und die Lösung für die Koeffizienten war gegeben durch:

$$\begin{aligned} c_m^{(l)}(t_l) &= -\frac{i}{\hbar} \sum_{k_{l-1}} \int_0^{t_l} dt_{l-1} V_{mk_{l-1}}(t_{l-1}) e^{i\omega_{mk_{l-1}} t_{l-1}} \cdot c_{k_{l-1}}^{(l-1)}(t_{l-1}) \\ c_k^{(0)} &= \delta_{k,n} \end{aligned}$$

Berechne nun also:

$$\begin{aligned}
c_m^{(l)}(t_l) &= \left(-\frac{i}{\hbar}\right)^2 \sum_{k_{l-1}} \sum_{k_{l-2}} \int_0^{t_l} dt_{l-1} \int_0^{t_{l-1}} dt_{l-2} V_{mk_{l-1}}(t_{l-1}) V_{k_{l-1}k_{l-2}}(t_{l-2}) \\
&\quad \cdot e^{i\omega_{mk_{l-1}}t_{l-1}} \cdot e^{i\omega_{k_{l-1}k_{l-2}}t_{l-2}} \cdot c_{k_{l-2}}^{(l-2)}(t_{l-2}) \\
&= \left(-\frac{i}{\hbar}\right)^l \sum_{k_{l-1}, k_{l-2}, \dots, k_0} \int_0^{t_l} dt_{l-1} \dots \int_0^{t_1} dt_0 V_{mk_{l-1}}(t_{l-1}) \dots V_{k_1 k_0}(t_0) \\
&\quad \cdot e^{i(\omega_{mk_{l-1}}t_{l-1} + \dots + \omega_{k_1 k_0}t_0)} \cdot c_{k_0}^{(0)}(t_0)
\end{aligned} \tag{7.47}$$

Insbesondere gilt:

$$c_m^{(2)}(t_2) = \left(-\frac{i}{\hbar}\right)^2 \sum_{k_1 k_0} \int_0^{t_2} dt_1 \int_0^{t_1} dt_0 V_{mk_1}(t_1) V_{k_1 k_0}(t_0) \cdot e^{i(\omega_{mk_1}t_1 + \omega_{k_1 k_0}t_0)} \underbrace{c_{k_0}^{(0)}(t_0)}_{=\delta_{k_0, n}},$$

und damit folgt:

$$c_m^{(2)}(t_2) = -\frac{1}{\hbar^2} \sum_{k_1} \int_0^{t_2} dt_1 \int_0^{t_1} dt_0 V_{mk_1}(t_1) V_{k_1 n}(t_0) e^{i(\omega_{mk_1}t_1 + \omega_{k_1 n}t_0)}. \tag{7.48}$$

Der Koeffizient $c_m^{(2)}$ ist insbesondere dann wichtig, wenn $c_m^{(1)} \approx 0$ ist (also $V_{mn} \approx 0$). \hat{V} koppelt dann die Zustände $|m\rangle$ und $|n\rangle$ nicht, und $c_m^{(2)}$ beschreibt "indirekte" Übergänge zwischen ihnen: $|n\rangle \rightarrow |k\rangle \rightarrow |m\rangle$. Die Rate weist dann die Proportionalität

$$P_{nm} \propto \sum_k (|n\rangle \rightarrow |k\rangle \rightarrow |m\rangle) = \sum_k P_{nkm},$$

auf, also eine Summe über alle Raten/Kanäle, die über (virtuelle) Zwischenzustände verlaufen.

Prozesse zweiter Ordnung bei einer periodischen Störung

Es galt in erster Ordnung:

$$c_m^{(1)}(t) = -\frac{A_{mn}}{\hbar} \frac{e^{i(\omega_{mn}-\omega)t} - 1}{\omega_{mn} - \omega} + \dots$$

Wir lassen den zweiten Term (negatives Vorzeichen der Frequenz) im Folgenden weg. In zweiter Ordnung gilt nach den vorherigen Erkenntnissen:

$$\begin{aligned}
c_m^{(2)}(t) &= -\frac{i}{\hbar} \sum_k \int_0^t dt' A_{mn} e^{-\omega t'} e^{i\omega_{mk}t'} c_k^{(1)}(t') + \dots \\
&= -\frac{i}{\hbar} \sum_k \frac{A_{mk} A_{kn}}{\omega_{kn} - \omega} \int_0^t dt' e^{i(\omega_{mk}-\omega)t'} \left(e^{i(\omega_{kn}-\omega)t'} - 1 \right) + \dots \\
&= -\frac{i}{\hbar} \sum_k \frac{A_{mk} A_{kn}}{\omega_{kn} - \omega} \left(\frac{e^{i(\omega_{mk}+\omega_{kn}-2\omega)t} - 1}{\omega_{mk} + \omega_{kn} - 2\omega} - \frac{e^{i(\omega_{mk}-\omega)t} - 1}{\omega_{mk} - \omega} \right).
\end{aligned}$$

Der erste Term hiervon beschreibt Zwei-Photonenprozesse. Wir betrachten nun nur die Diagonalterme:

$$W_{n \rightarrow m}^{(2)} \propto \sum_k \frac{|A_{mk}|^2 |A_{kn}|^2}{(\omega_{nm} - \omega)^2} \frac{2}{\hbar^2} \frac{\cos(\omega_{mk} - \omega_{nn} - 2\omega)t}{(\omega_{mk} + \omega_{kn} - 2\omega)^2},$$

wodurch die Rate folgt:

$$P_{nm}^{(2)}(t) \propto \sum_k \frac{|A_{mk}|^2 |A_{kn}|^2}{(\omega_{kn} - \omega)^2} \frac{2}{\hbar^2} \frac{\sin(\omega_{mk} + \omega_{kn} - 2\omega)t}{\omega_{mk} + \omega_{kn} - 2\omega}.$$

Schließlich ergibt sich das Verhalten für lange Zeiten zu:

$$\lim_{t \rightarrow \infty} P_{nm}^{(2)}(t) \rightarrow \frac{2\pi}{\hbar} \sum_k \frac{|A_{mk}|^2 |A_{kn}|^2}{(\omega_{kn} - \omega)^2} \delta(E_m - E_n - 2\hbar\omega).$$

Ein Beispiel für Multiphotonenprozesse ist die Photoionisation von Atomen in intensiven Laserfeldern. Hohe Intensitäten entsprechen dabei großen ‘‘Photonenflüssen’’, was bedeutet, dass die Wahrscheinlichkeit, dass ein Atom gleichzeitig mit mehreren Photonen wechselwirkt (sie absorbiert), signifikant wird. Wegen der Auswahlregeln ist dies nur möglich für Endzustände (im Kontinuum) mit entsprechender Symmetrie. Ionisation aus einem isotropen Anfangszustand (z.B. 1s-Zustand) führt daher in Endzustände mit großen Drehimpulsquantenzahlen l . Dies wurde z.B. in Ref. [Bauch and Bonitz, 2008] untersucht und ist in Abbildung 7.13 illustriert.

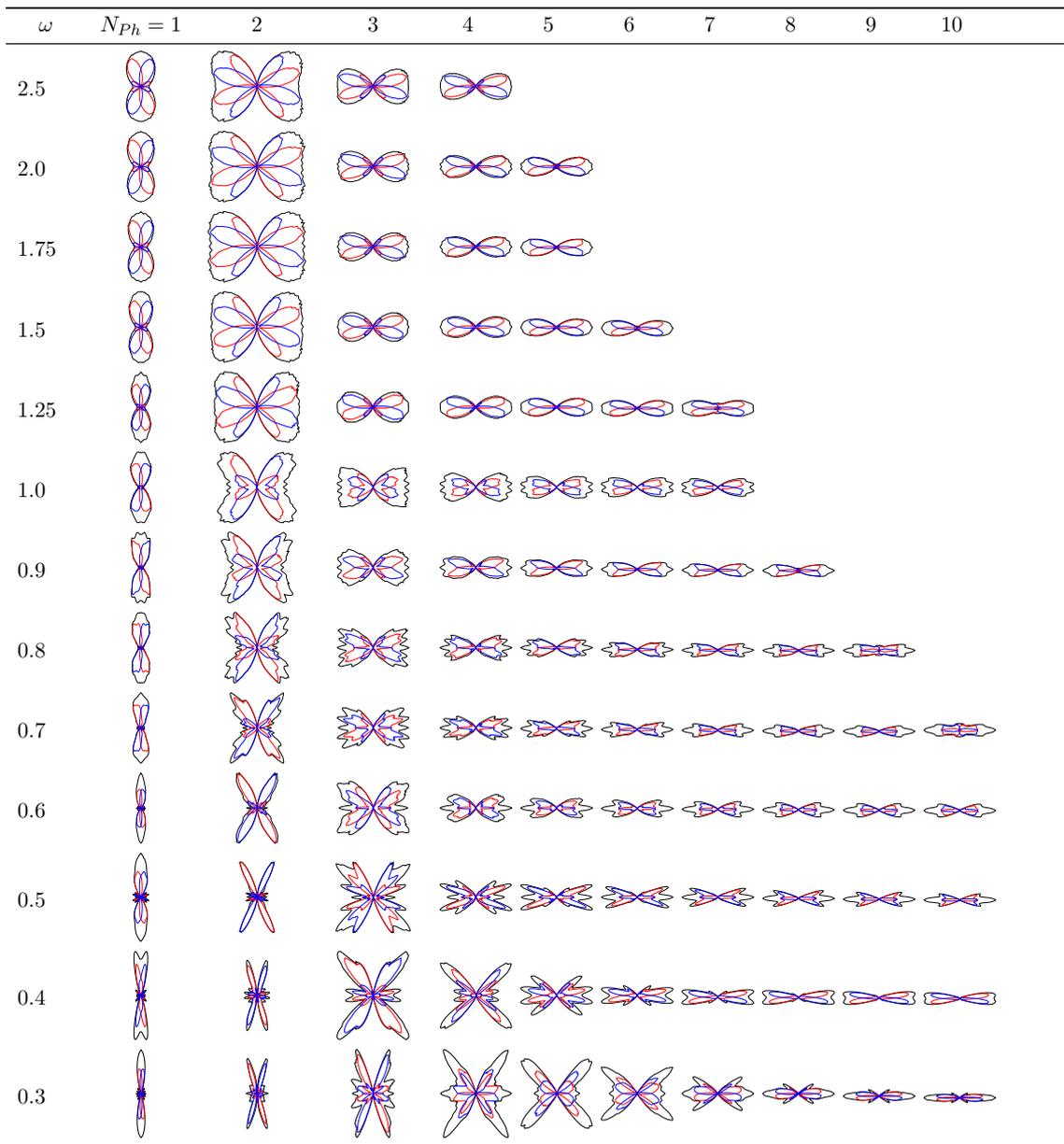


Abbildung 7.13: Winkelverteilung der Photoelektronen für verschiedene Photonenzahlen N_{Ph} (Spalten) und verschiedene Photonen-Energien (atomare Einheiten, also 2Rydberg, Zeilen). Der Ausgangszustand ist der $2p_x$ -Zustand (rot) bzw. der $2p_y$ -Zustand (blau) bei Wasserstoff. Die Laserintensität beträgt $I = 3.5 \cdot 10^{14} \text{W/cm}^2$. Das Laserfeld ist in x-Richtung linear polarisiert (horizontal). Aus Ref. [Bauch and Bonitz, 2008].

7.4.6 Zeitabhängige Störungstheorie im Dirac– (Wechselwirkungs–) Bild

Neben dem Schrödinger- und Heisenbergbild der quantenmechanischen Dynamik existiert ein intermediäres Bild, auch “Wechselwirkungsbild” genannt. Die Idee ist hier eine “Aufteilung” der Dynamik auf Zustände und Operatoren. Es sei:

$$\hat{H}(t) = \hat{H}^0 + \hat{V}(t). \quad (7.49)$$

Der Anteil mit \hat{H}^0 hat eine “triviale” Dynamik, die durch den Zeitfaktor $e^{-\frac{i}{\hbar}E_0 t}$ beschrieben wird. In $\hat{V}(t)$ steckt die “echte” Dynamik durch ein zeitabhängiges Potential. Man definiert nun **Evolutionenoperatoren**:

$$\hat{S}(t) = \hat{U}_0^{-1}(t)\hat{U}(t). \quad (7.50)$$

Hierbei gelten für die Operatoren $\hat{U}(t)$ und $\hat{U}_0(t)$ die Beziehungen:

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{d\hat{U}}{dt} &= \hat{H}\hat{U} \\ i\hbar \frac{d\hat{U}_0}{dt} &= \hat{H}_0\hat{U}_0 \end{aligned}$$

Damit gilt außerdem ($t_0 = 0$):

$$|\psi t\rangle = \hat{U}(t) |\psi 0\rangle$$

und

$$\hat{U}_0^{-1} = \hat{U}_0^\dagger \implies \hat{U}_0^{-1}\hat{U}_0 = 1$$

Der Operator $\hat{S}(t)$ beschreibt die Evolution nur durch $\hat{V}(t)$, und es gilt:

$$|\psi^{int} t\rangle = \hat{U}_0^{-1}(t) |\psi t\rangle = \hat{S}(t) |\psi 0\rangle \quad (7.51)$$

Leiten wir nun die Bewegungsgleichung für $|\psi^{int} t\rangle$ ab,

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{d}{dt} |\psi t\rangle &= (\hat{H}_0 + \hat{V}) |\psi t\rangle \\ &= (\hat{H}_0 + \hat{V}) \hat{U}_0 |\psi^{int} t\rangle \\ i\hbar \frac{d}{dt} (\hat{U}_0 |\psi^{int} t\rangle) &= \hat{H}_0 \hat{U}_0 + \hat{U}_0 i\hbar \frac{d}{dt} |\psi^{int} t\rangle \end{aligned}$$

Kürzen wir $\hat{H}_0 \hat{U}_0$ und multiplizieren wir mit \hat{U}_0^{-1} , so erhalten wir

$$i\hbar \frac{d}{dt} |\psi^{int} t\rangle = \hat{V}^{int}(t) |\psi^{int} t\rangle \quad (7.52)$$

mit der Definition

$$\hat{V}^{int}(t) = \hat{U}_0^{-1}(t)\hat{V}(t)\hat{U}_0(t). \quad (7.53)$$

Nun leiten wir die Bewegungsgleichung für \hat{S} ab:

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{d}{dt} \hat{S}(t) &= \underbrace{\left(i\hbar \frac{d}{dt} \hat{U}_0^{-1} \right)}_{-\hat{U}_0^{-1} \hat{H}_0} \hat{U} + \hat{U}_0^{-1} \underbrace{i\hbar \frac{d}{dt} \hat{U}}_{\hat{H}\hat{U}} \\ &= \hat{U}_0^{-1} \left(-\hat{H}_0 \hat{U} + (\hat{H}_0 + \hat{V}) \hat{U} \right) \\ &= \hat{U}_0^{-1} \hat{V} \hat{U}_0 \cdot \hat{U}_0^{-1} \hat{U}. \end{aligned}$$

Also gilt, mit $\hat{S}(0) = 1$:

$$i\hbar \frac{d}{dt} \hat{S}(t) = \hat{V}^{int}(t) \hat{S}(t) \quad (7.54)$$

- Also entwickeln sich $|\psi^{int}\rangle$ und \hat{S} mit dem modifizierten Störpotential $\hat{V}^{int}(t)$.
- Die triviale Zeitabhängigkeit, die proportional zu \hat{U}_0 ist, trägt nur

$$\hat{V}^{int}(t) = \hat{U}_0^{-1} \hat{V}(t) \hat{U}_0(t)$$

- Dies ist ein exaktes Resultat. Die Aufteilung von \hat{H} in \hat{H}_0 und \hat{V} ist beliebig.

Die Differentialgleichung (7.54) ist äquivalent zu folgender Integralgleichung:

$$\hat{S}(t) = 1 - \frac{i}{\hbar} \int_0^t dt' \hat{V}^{int}(t') \cdot \hat{S}(t'), \quad (7.55)$$

was man durch Einsetzen überprüft. Gleichung (7.55) ist der Ausgangspunkt für die Störungstheorie, wenn \hat{V} und damit \hat{V}^{int} klein im Vergleich zu \hat{H}_0 ist. Fordern wir also nun

$$\|\hat{V}\| \propto \alpha \|\hat{H}_0\|, \quad \alpha \ll 1.$$

Mit dem Störungsansatz ist \hat{S} unter dem Integral eine Ordnung niedriger. Wir lösen also (7.55) iterativ;

$$\begin{aligned} \hat{S}^{(l)}(t) &= 1 - \frac{i}{\hbar} \int_0^t dt' \hat{V}^{int}(t') \hat{S}^{(l-1)}(t') \\ \hat{S}^{(0)} &:= 1 \\ \hat{S}^{(1)}(t) &= 1 - \frac{i}{\hbar} \int_0^t dt' \hat{V}^{int}(t') \cdot 1 \\ \hat{S}^{(2)}(t) &= 1 - \frac{i}{\hbar} \int_0^t dt_1 \hat{V}^{int}(t_1) \left[1 - \frac{i}{\hbar} \int_0^{t_1} dt_2 \hat{V}^{int}(t_2) \cdot 1 \right] \\ &= \hat{S}^{(1)}(t) + \left(\frac{i}{\hbar} \right)^2 \int_0^t dt_1 \int_0^{t_1} dt_2 \hat{V}^{int}(t_1) \hat{V}^{int}(t_2) \end{aligned}$$

Beachte hier, dass $\hat{S}^{(l)}$ die Beiträge $\hat{S}^{(l-1)}, \dots, \hat{S}^{(0)}$ vollständig enthält. \hat{S} wird sukzessiv verbessert. Untersuchen wir nun die Struktur der Integralterme durch Symmetrisierung:

$$\begin{aligned} I_2(t) &= \left(\frac{i}{\hbar} \right)^2 \int_0^t dt_1 \int_0^{t_1} dt_2 \hat{V}^{int}(t_1) \hat{V}^{int}(t_2) \\ &= \frac{1}{2} \left(\frac{i}{\hbar} \right)^2 \hat{T} \int_0^t \int_0^t dt_1 dt_2 \hat{V}^{int}(t_1) \hat{V}^{int}(t_2) \end{aligned}$$

Hier wurde das zweite Integral, $\int dt_2$, auf den oberen Bereich ausgedehnt und der Fehler durch den Faktor $\frac{1}{2}$ kompensiert.

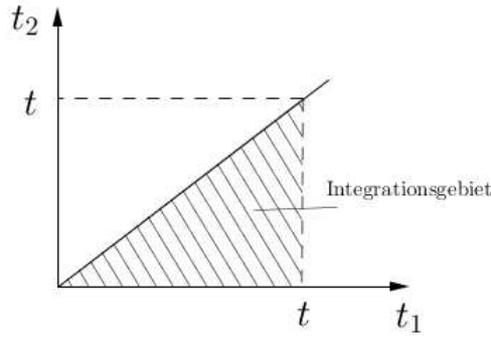


Abbildung 7.14: Zur Symmetrisierung der Integralterme

Man beachte, dass die Operatoren $\hat{V}(t_1)$ und $\hat{V}(t_2)$ die ursprüngliche Reihenfolge behalten müssen. Dies wird explizit sichergestellt durch den Zeitordnungsoperator \hat{T} :

$$\hat{T} \left(\hat{A}(t_1) \cdot \hat{B}(t_2) \right) = \begin{cases} \hat{A}(t_1) \cdot \hat{B}(t_2) & , t_1 \geq t_2 , \\ \hat{B}(t_2) \cdot \hat{A}(t_1) & , t_2 \geq t_1 . \end{cases}$$

Analog zeigt man für $I_3(t)$:

$$\int_0^t dt_1 \int_0^{t_1} dt_2 \int_0^{t_2} dt_3 \underbrace{\hat{V}^{int}(t_1) \hat{V}^{int}(t_2) \hat{V}^{int}(t_3)}_{t_1 \geq t_2 \geq t_3} = \frac{1}{3!} \int_0^t dt_1 dt_2 dt_3 \hat{T} \left(\hat{V}^{int}(t_1) \hat{V}^{int}(t_2) \hat{V}^{int}(t_3) \right) .$$

Damit lässt sich \hat{S} in beliebiger Ordnung schreiben,

$$\hat{S}^{(n)}(t) = 1 + \sum_{k=1}^n I_k(t) ,$$

wobei $I_k(t)$ definiert ist als:

$$I_k(t) = \left(\frac{i}{\hbar} \right)^k \frac{1}{k!} \int_0^t dt_1 \dots \int_0^{t_{k-1}} dt_k \hat{T} \left(\hat{V}^{int}(t_1) \dots \hat{V}^{int}(t_k) \right) .$$

Die exakte Lösung erhält man mit $n \rightarrow \infty$. Diese Lösung ist äquivalent zur direkten Integration von Glg. (7.54)

$$\hat{S}(t) = \hat{T} e^{-\frac{i}{\hbar} \int_0^t dt' \hat{V}^{int}(t')} ,$$

da die Terme I_k zu den Termen der Taylor-Entwicklung von $\hat{S}(t)$ korrespondieren. Mit \hat{S} folgt der vollständige Evolutionsoperator:

$$\hat{U}(t) = \hat{U}_0(t) \hat{S}(t) = e^{\frac{i}{\hbar} \hat{H}_0 t} \cdot \hat{S}(t) . \quad (7.56)$$

Damit ist die zeitabhängige Schrödingergleichung für $|\psi t\rangle$ gelöst.

Übergangswahrscheinlichkeit aus \hat{S} : Seien die Zustände $\{|m\rangle\}$, wie zuvor, die ungestörten (Eigen-)Zustände von \hat{H}_0 . Zur Zeit $t = t_0$ sei das System im Zustand $|i\rangle$. Für $t > t_0$ existiere eine Störung $\hat{V}(t)$. Die Übergangswahrscheinlichkeit nach $|f(t)\rangle$ berechnet sich als allgemeines quantenmechanisches Resultat zu:

$$W_{|i\rangle \rightarrow |f(t)\rangle} = |\langle i | f(t) \rangle|^2$$

Dies wird auf den ungestörten Endzustand

$$|f(t)\rangle = \hat{S}(t) |f(t_0)\rangle$$

zurückgeführt. Es gilt dann:

$$W_{|i\rangle \rightarrow |f(t)\rangle} = |\langle i | \hat{S}(t) |f\rangle|^2$$

Man verwendet nun die Iterations-Approximation für \hat{S} . In 0. Ordnung gilt $\hat{S}^{(0)} = 1$, und damit folgt:

$$W_{|i\rangle \rightarrow |f\rangle}^{(0)} = |\langle i | f\rangle|^2 \propto \delta_{i,f}$$

In 1. Ordnung gilt, für $f \neq i$

$$\begin{aligned} W_{|i\rangle \rightarrow |f\rangle}^{(1)} &= \frac{1}{\hbar^2} \left| \langle i | \int_{t_0}^t dt' \hat{V}^{int}(t') |f\rangle \right|^2 \\ &= \frac{1}{\hbar^2} \left| \int_{t_0}^t dt' e^{\frac{i}{\hbar} E_i t'} \hat{V}_{if}(t') e^{-\frac{i}{\hbar} E_f t'} \right|^2 \\ &= \frac{1}{\hbar^2} \left| \int_{t_0}^t dt' \hat{V}_{if}(t') e^{i\omega_{if} t'} \right|^2 \end{aligned}$$

Hierbei wurde

$$\hat{U}^0(t) |f\rangle = e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{H}_0 t} |f\rangle = e^{-\frac{i}{\hbar} E_f t} |f\rangle$$

verwendet. Dieses Ergebnis stimmt mit dem bisherigen Störungsergebnis (7.34) überein. Der Vorteil des Wechselwirkungsbildes und des S-Operators besteht darin, dass höhere Ordnungen systematisch und vergleichsweise einfach ableitbar sind. Abschließend geben wir noch einen Ausdruck für die Verweil-Wahrscheinlichkeit im Ausgangszustand $|i\rangle$ an:

$$W_{|i\rangle \rightarrow |i\rangle} = 1 - \sum_{f \neq i} W_{|i\rangle \rightarrow |f\rangle},$$

was eine Konsequenz der Vollständigkeit und Orthogonalität der Basis ist.

Zeitabhängige Störungstheorie hat vielfältige Anwendungen in vielen Teilgebieten der Physik gefunden. Dazu zählt die Laser-Materie-Wechselwirkung – insbesondere Multiphotonenprozesse in Atomen, Molekülen, Clustern und Festkörpern. Desweiteren lassen sich auch Streuprozesse von Elektronen untereinander systematisch in Störungstheorie berechnen. Dies führt auf Streuquerschnitte, die Eingang finden in statistische Ausdrücke für Streuraten und Stoßintegrale in der kinetischen Theorie, Quantenstatistik und Quantenfeldtheorie. Weiterführende Untersuchungen und Referenzen findet man z.B. in [Bonitz, 2016].

Weitere Anwendungen von \hat{S} : Neben den Übergangswahrscheinlichkeiten, die aus den zeitabhängigen Zuständen gewonnen werden, lassen sich auch direkt Operator-Erwartungswerte berechnen und dafür eine Störungsentwicklung ableiten. Dies führt auf die linear response theory und das Fluktuations-Dissipations-Theorem. Eine ausführliche Einführung findet man z.B. in Ref. [Giuliani and Vignale, 2005]. Eine weitere Anwendung des Wechselwirkungsbildes sind Computer-Simulationsverfahren wie etwa Continuous Time quantum Monte Carlo und Configuration Pfadintegral Monte Carlo (CPIMC) [Schoof et al., 2011].