II. Spektroskopie

1. Zeitabhängige Störungstheorie

Bewegung eines Systems unter Wirkung einer zeitabhängigen Störung, z.B. eines äußeren Feldes

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_S(t)$$

Beschreibung in Eigenzuständen von $\hat{H}_0$:

$$\hat{H}_0 \psi_n = E_n \psi_n$$

Zeitliche Entwicklung:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(t) = \hat{H} \psi(t)$$

Ungestörte zeitliche Entwicklung:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(t) = \hat{H}_0 \psi(t)$$

$$\psi(0) = \psi_n \Rightarrow \psi(t) = e^{-\frac{i}{\hbar} E_n t} \psi_n$$

Wechselwirkungsbild:

Beschreibung zeitabhängiger Zustände in der Basis von Eigenzuständen des ungestörten Problems (mit entsprechenden zeitabhängigen Phasen)

$$\psi(t) = \sum_n \underset{\uparrow}{c_n(t)}\, e^{-\frac{i}{\hbar}E_n t}\, \psi_n$$

zu bestimmende zeitabhängige Entwicklungskoeffizienten

ungestörtes System: $c_n(t) = c_n(0)$

$\Rightarrow$ zeitliche Veränderung der $c_n(t)$ nur aufgrund der Störung

gestörtes System:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t}\psi(t) = \left(\hat{H}_0 + \hat{H}_S(t)\right)\psi(t)$$

$$i\hbar \sum_n \frac{\partial}{\partial t}\left(c_n(t)\, e^{-\frac{i}{\hbar}E_n t}\right)\psi_n =$$

$$\sum_n c_n(t)\, e^{-\frac{i}{\hbar}E_n t}\left(\hat{H}_0 + \hat{H}_S(t)\right)\psi_n$$

$$i\hbar \sum_n \frac{dc_n}{dt} e^{-\frac{i}{\hbar}E_n t} \psi_n + \sum_n c_n(t) E_n e^{-\frac{i}{\hbar}E_n t} \psi_n =$$

$$\sum_n c_n(t) e^{-\frac{i}{\hbar}E_n t} E_n \psi_n + \sum_n c_n(t) e^{-\frac{i}{\hbar}E_n t} \hat{H}_s(t) \psi_n$$

$$i\hbar \sum_n \frac{dc_n}{dt} e^{-\frac{i}{\hbar}E_n t} \psi_n = \sum_n c_n(t) e^{-\frac{i}{\hbar}E_n t} \hat{H}_s(t) \psi_n$$

multiplizieren mit $\langle \psi_m |$:

$$i\hbar \sum_n \frac{dc_n}{dt} e^{-\frac{i}{\hbar}E_n t} \delta_{nm} =$$

$$\sum_n c_n(t) e^{-\frac{i}{\hbar}E_n t} \langle \psi_m | \hat{H}_s(t) | \psi_n \rangle \quad \Rightarrow$$

$$i\hbar \frac{dc_m}{dt} = \sum_n c_n(t) e^{-\frac{i}{\hbar}(E_n - E_m) t} \cdot \langle \psi_m | \hat{H}_s(t) | \psi_n \rangle$$

Formale Integration:

$$c_m(t) = c_m(0) + \int_0^t dt' \frac{dc_m(t')}{dt'}$$

$$c_m(t) = c_m(0) + \frac{1}{i\hbar} \sum_n \int_0^t dt' \, \langle \psi_m | \hat{H}_S(t') | \psi_n \rangle \cdot e^{-\frac{i}{\hbar}(E_n - E_m)t'} \, c_n(t')$$

näherungsfreier Ausdruck zur Beschreibung der zeitlichen Entwicklung

rekursive Auswertung
→ störungstheoretische Reihe

$$c_m(t) = \underbrace{c_m(0)}_{\boxed{\text{0. Ordnung}}} + \underbrace{\frac{1}{i\hbar} \sum_n \int_0^t dt' \, \langle \psi_m | \hat{H}_S(t') | \psi_n \rangle \cdot e^{-\frac{i}{\hbar}(E_n - E_m)t'} \, c_n(0)}_{\boxed{\text{1. Ordnung}}} +$$

$$\frac{1}{i\hbar} \sum_n \int_0^t dt' \, \langle \psi_m | \hat{H}_S(t') | \psi_n \rangle \, e^{-\frac{i}{\hbar}(E_n - E_m)t'} \cdot \frac{1}{i\hbar} \sum_j \int_0^{t'} dt'' \, \langle \psi_n | \hat{H}_S(t'') | \psi_j \rangle \cdot e^{-\frac{i}{\hbar}(E_n - E_j)t''} \cdot c_j(t'')$$

sukzessives weiteres Einsetzen der c's ergibt höhere Ordnungen

Störungstheorie 1. Ordnung

$$c_m(t) = c_m(0) + \frac{1}{i\hbar} \sum_n c_n(0) \cdot \int_0^t dt' \, \langle \psi_m | \hat{H}_s(t') | \psi_n \rangle \, e^{-\frac{i}{\hbar}(E_n - E_m)t'}$$

Anfangszustand Eigenzustand von $\hat{H}_0$ $\Rightarrow$

$$c_m(0) = \delta_{mi} \, , \quad \left(\psi(0) = \psi_i \right)$$

Für die zeitabhängige Besetzung der anderen Zustände ψ_f $(f \neq i)$ folgt:

$$c_f(t) = \frac{1}{i\hbar} \int_0^t dt' \, \langle \psi_f | \hat{H}_s(t') | \psi_i \rangle \cdot e^{-\frac{i}{\hbar}(E_i - E_f)t'}$$

Fermis golden rule

periodische Störung

$$\hat{H}_S(t) = \hat{H}_S \cdot e^{-i\omega t}$$

wird zum Zeitpunkt $t=0$ eingeschaltet

1. Ordnung Störungstheorie $\Rightarrow$

$$c_f(t) = \frac{1}{i\hbar} \langle \psi_f | \hat{H}_S | \psi_i \rangle \int_0^t dt' \, e^{-i\omega t'} \cdot e^{-\frac{i}{\hbar}(E_i - E_f)t'}$$

$$= \frac{1}{i\hbar} \langle \psi_f | \hat{H}_S | \psi_i \rangle \cdot \int_0^t dt' \, e^{-\frac{i}{\hbar}(E_i + \hbar\omega - E_f)t'}$$

$$\frac{dc_f(t)}{dt} = \frac{1}{i\hbar} \langle \psi_f | \hat{H}_S | \psi_i \rangle \cdot e^{-\frac{i}{\hbar}(E_i + \hbar\omega - E_f)t}$$

Zeitliche Änderung der Besetzungs-wahrscheinlichkeit des Zustands ψ_f

$$w_f(t) = |c_f(t)|^2 \quad \Rightarrow$$

$$\frac{dw_f}{dt} = c_f(t)^* \cdot \frac{dc_f}{dt} + \frac{dc_f^*}{dt} \cdot c_f(t)$$

$$\frac{dw_f}{dt} = -\frac{1}{i\hbar}\langle\psi_f|\hat{H}_S|\psi_i\rangle^* \int_0^t dt'\; e^{\frac{i}{\hbar}(E_i+\hbar\omega-E_f)t'}$$

$$\cdot \frac{1}{i\hbar}\langle\psi_f|\hat{H}_S|\psi_i\rangle \cdot e^{-\frac{i}{\hbar}(E_i+\hbar\omega-E_f)t}$$

$+$ complex conjugiert

$$= \frac{1}{\hbar^2}|\langle\psi_f|\hat{H}_S|\psi_i\rangle|^2$$

$$\cdot \int_0^t dt'\; e^{\frac{i}{\hbar}(E_i+\hbar\omega-E_f)(t'-t)}$$

$+ c.c.$

$$= \frac{1}{\hbar^2}|\langle\psi_f|\hat{H}_S|\psi_i\rangle|^2$$

$$\cdot \left(\int_0^t dt'\; e^{\frac{i}{\hbar}(E_i+\hbar\omega-E_f)(t'-t)} + \int_0^t dt'\; e^{-\frac{i}{\hbar}(E_i+\hbar\omega-E_f)(t'-t)} \right)$$

Substitution: $t'' = t'-t$

$$\Rightarrow \int_0^t dt'\; e^{i\alpha(t'-t)} = \int_{-t}^0 dt''\; e^{i\alpha t''}$$

Substitution: $t'' = t-t'$

$$\Rightarrow \int_0^t dt'\; e^{-i\alpha(t'-t)} = -\int_t^0 dt''\; e^{i\alpha t''} = \int_0^t dt''\, e^{i\alpha t''}$$

$$\frac{dw_f}{dt} = \frac{1}{\hbar^2} |\langle \psi_f | \hat{H}_s | \psi_i \rangle|^2 \cdot \int_{-t}^{t} dt'' \, e^{\frac{i}{\hbar}(E_i + \hbar\omega - E_f) t''}$$

Rate, die dauerhaft nach Ende der Einschwingvorgänge erreicht wird:

$$k_{i \to f} = \lim_{t \to \infty} \frac{dw_f}{dt}$$

$$= \frac{1}{\hbar^2} |\langle \psi_f | \hat{H}_s | \psi_i \rangle|^2 \int_{-\infty}^{\infty} dt'' \, e^{\frac{i}{\hbar}(E_i + \hbar\omega - E_f) t''}$$

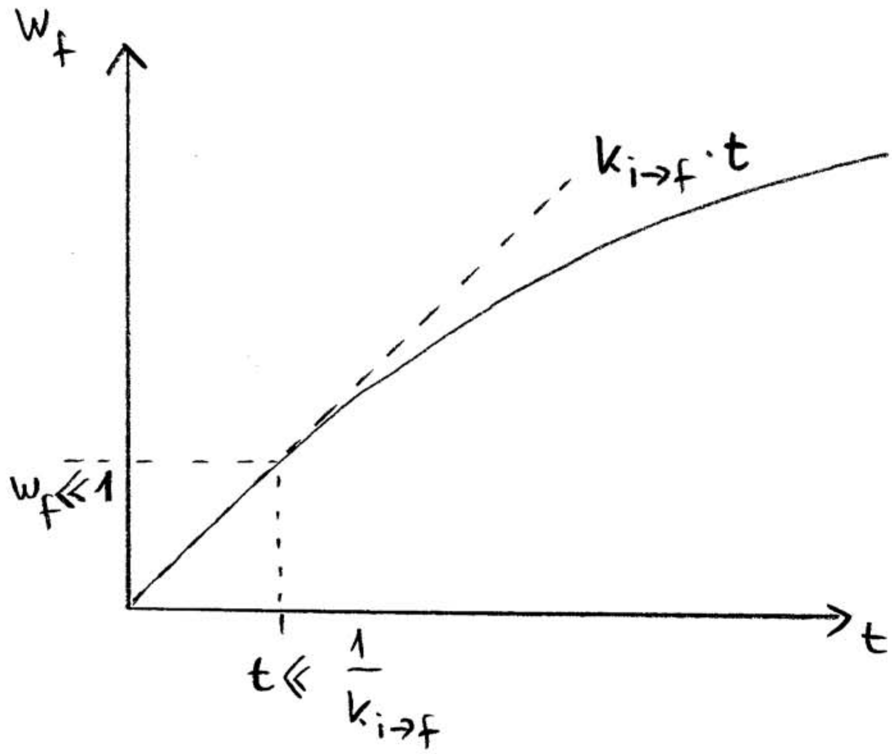
$$= \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \psi_f | \hat{H}_s | \psi_i \rangle|^2 \cdot \delta(E_i + \hbar\omega - E_f)$$

Fermi's golden rule

Betrachtet man anstelle von $e^{-i\omega t}$ $\cos\omega t = \frac{1}{2}(e^{i\omega t} + e^{-i\omega t})$, so ergeben sich auch Terme mit $\delta(E_i - \hbar\omega - E_f)$ und $\delta(E_i - E_f)$. Übergänge können also resonant $E_i = E_f$, unter Absorption eines $\hbar\omega$-Quants, $E_i + \hbar\omega = E_f$, oder unter Emision ein Quants, $E_i = E_f + \hbar\omega$, statt finden.

Fermis golden rule bestimmt die Übergangsrate bei geringfügigen Anregungen

$\rightarrow$ Störungstheorie !



Übergangsrate in beliebige Endzustände:

$$k_i(\omega) = \sum_f k_{i \to f}(\omega)$$

Summation über alle möglichen Endzustände

$$= \frac{2\pi}{\hbar} \sum_f |\langle \psi_f | \hat{H}_S | \psi_i \rangle|^2 \cdot \delta(E_i + \hbar\omega - E_f)$$

$$= \frac{2\pi}{\hbar} \sum_f \langle \psi_i | \hat{H}_S | \psi_f \rangle \cdot \delta(E_i + \hbar\omega - E_f) \cdot \langle \psi_f | \hat{H}_S | \psi_i \rangle$$

$$= \frac{2\pi}{\hbar} \langle \psi_i | \hat{H}_S \, \delta(E_i + \hbar\omega - \hat{H}) \, \hat{H}_S | \psi_i \rangle$$

zeitabhängiges Bild:

$$\delta(\varepsilon - \hat{H}) = \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} dt \; e^{\frac{i}{\hbar}(\varepsilon - \hat{H})t}$$

$$= \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} dt \; e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}t} \cdot e^{\frac{i}{\hbar}\varepsilon t}$$

↑ Zeitentwicklungsoperator

$\Rightarrow$

$$k_i(\omega) = \frac{1}{\hbar^2} \int_{-\infty}^{\infty} dt \; e^{\frac{i}{\hbar}(E_i + \hbar\omega)t} \langle \psi_i | \hat{H}_S \, e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}t} \, \hat{H}_S | \psi_i \rangle$$

Interpretation:

Der durch die Störung präpierte Anfangszustand

$$\psi_S(t=0) = \hat{H}_S \psi_i$$

wird propagiert:

$$\psi_S(t) = e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}t} \psi_S(0) = e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}t} \hat{H}_S \psi_i$$

Fouriertransformation der <u>Autokorrelation</u>

$$\langle \psi_S(0) | \psi_S(t) \rangle = \langle \psi_i | \hat{H}_S e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}t} \hat{H}_S | \psi_i \rangle$$

ergibt die frequenzabhängige Anregungsrate $k_i(\omega)$:

$$k_i(\omega) = \frac{1}{\hbar^2} \int_{-\infty}^{\infty} dt \, \langle \psi_S(0) | \psi_S(t) \rangle \, e^{\frac{i}{\hbar}(E_i + \hbar\omega)t}$$

$\psi_S(0)$ reel $\Rightarrow$ $\langle \psi_S(0) | \psi_S(-t) \rangle =$

$$\langle \psi_S(0) | e^{\frac{i}{\hbar}\hat{H}t} | \psi_S(0) \rangle =$$

$$\langle \psi_S(0) | \psi_S(t) \rangle^*$$

$$\Rightarrow k_i(\omega) = \frac{2}{\hbar^2} \mathrm{Re}\left[\int_0^{\infty} dt \, \langle \psi_S(0) | \psi_S(t) \rangle \cdot e^{\frac{i}{\hbar}(E_i + \hbar\omega)t} \right]$$