BEMERKUNGEN ZU FERMI'S GOLDENER REGEL

In der Vorlesung wurden im Rahmen der zeitabhängigen Störungstheorie Fälle behandelt, bei denen man in erster Ordnung vergleichsweise einfache Resultate erhält. Besonder einfach sind die Fälle des plötzlich eingeschalteten, ansonsten aber zeitlich konstanten, Potentials, des harmonisch oszillierenden Potentials und des adiabatisch langsam eingeschalteten Potentials ohne weitere zeitliche Abhängigkeit. Diese drei Fälle decken einen erstaunlich großen Bereich von Phänomenen ab:

Das zeitlich konstante Potential ist eine gute Näherung für die Streuung freier Teilchen an einem räumlich eng begrenzten Objekt, das als weitgehend homogen angenommen werden kann. Sobald das freie Teilchen in den Bereich des Objektes eindringt, ist die Störung eingeschaltet. Das Teilchen verläßt das Objekt zu einem späteren Zeitpunkt, und ist von da an nicht mehr an das Objekt gebunden, also wieder frei.

Das harmonisch oszillierende Potential beschreibt sehr gut die Wechselwirkung von quantenmechanischen Systemen mit äußeren Strahlungsfeldern, besonder des elektomagnetischen Feldes. Damit lassen sich Phänomene wie Absorption und stimulierte Emission von Lichquanten verstehen, und damit Probleme und Anwendungen der Spektroskopie, des Lasers, etc. studieren.

Der Fall adiabatisch langsam eingeschalteter Störung erlaubt es, auch die zeitliche Entwicklung des Anfangszustandes zu betrachten. Weiterhin ist dieser Fall geeignet, die endliche Lebensdauer von angeregten Zuständen und somit Zerfallsbreiten anzugeben.

All diese Fälle erlauben das Anwenden von Fermi's Goldener Regel (*Fermi's Golden Rule*), die in der Vorlesung hergeleitet wurde. Hier tragen wie ein paar wenige Bemerkungen und Ergänzungen zusammen.

Energiebreite. Wie haben gesehen, dass eine längere Wirkungszeit der Störung eine zunehmende Energie-Erhaltung erzwingt. Die Energie des Endzustandes, gemessen als Eigenwert des ungestörten Hamilton-Operators H_0, kann nur soweit von der des Anfangszustandes abweichen, dass die Gleichung $\Delta E \cdot \Delta t \approx \hbar$ ungefähr erfüllt ist. Nun wird Fermi's Goldene Regel oftmals in der Form

$$\Gamma_{|i\rangle\to|\lambda\rangle} = \frac{2\pi}{\hbar}|V_{\lambda i}|^2\delta(E_\lambda - E_i)$$

angegeben. Diese Formel für die Übergangsrate macht so keinen Sinn, da es in physikalisch realistischen Situationen unmöglich ist, einen einzigen definitiven Endzustand herauszugreifen und zu messen, ob er vorliegt. Denn: Entweder liegen die Endzustände im kontinuierlichen Spektrum von H_0, so dass letztlich die endlich Energie-Auflösung des Detektors über die Präzision der Messung entscheidet, oder der Endzustand ist ein angeregter Zustand des diskreten Spektrums von H_0, so dass aufgrund dessen endlicher Lebensdauer die Energie nicht scharf bestimmt ist. Eine weitere Möglichkeit liegt in vielen Festkörpern vor (z.B. Halbleiter), wo diskrete Energie-Niveaux einzelner Atome im Festkörperverbund zu nahezu kontinuierlichen Energie-Bändern aufweiten, da durch die Wechselwirkung der Atome untereinander die Energie-Entartung aufgehoben wird. In allen diesen Fällen kann man ein Maß $\mu(E)\mathrm{d}E$ definieren, wobei $\mu(E)$ die Dichte der Zustände mit Energie im Intervall $(E, E + \mathrm{d}E)$ angibt. In konkreten Rechnungen ist $\mathrm{d}E$ nicht unbedingt infinitesimal, sondern gleich der durch das Problem gegebenen endlichen Energie-Breite. Fermi's Goldene Regel schreibt man dann besser als

$$\Gamma_{|i\rangle\to\chi'(E_i)} = \frac{2\pi}{\hbar}\overline{|V_{\lambda i}|^2}\mu(E_\lambda)\Big|_{E_\lambda\approx E_i} .$$

Hierbei bedeutet $\chi(E_i) = \{|\lambda\rangle \in \mathcal{H} : |E_\lambda - E_i| < \mathrm{d}E\}$ die Menge aller Eigenzustände von H_0, deren Energie von der des Anfangszustandes weniger als $\mathrm{d}E$ abweichen. Da bei der Herleitung der Regel angenommen wird, dass der Endzustand *nicht* gleich dem Anfangszustand ist, definiert man praktischerweise $\chi'(E_i) = \chi(E_i) - \{|i\rangle\}$. Der obigen Formel liegt ferner die Annahme zugrunde, dass man die Matrixelemente $V_{\lambda i}$ durch ihren Mittelwert ersetzen kann. Dies ist dann der Fall, wenn die Matrixelemente nur sehr langsam mit λ variieren, d.h. für Zustände $|\lambda\rangle \in \chi'(E_i)$ alle ungefähr gleich sind. Im Falle der harmonischen Störung muß lediglich überall in den obigen Formeln $E_i \mapsto E_i \pm \hbar\omega$ ersetzt werden, wobei das Vorzeichen festlegt, ob Absorption oder stimulierte Emission vorliegt. Die Übergangswahrscheinlichkeit ergibt sich aus der zeitunabhängigen Übergangsrate einfach als

$$P_{|i\rangle\to\chi'(E_i)} = \Gamma_{|i\rangle\to\chi'(E_i)}t\,.$$

Die übliche Form von Fermi's Goldener Regel macht also nur Sinn, wenn wir über das ganze mögliche Ensemble von Endzuständen $\chi'(E_i)$ summieren (bzw. integrieren). Es gilt also offenbar

$$\Gamma_{|i\rangle\to\chi'(E_i)} = \int \mathrm{d}E_\lambda\mu(E_\lambda)\Gamma_{|i\rangle\to|\lambda\rangle}\,.$$

In dieser Form wird allerdings nicht von vorneherein über die Matrixelemente des Potentials V gemittelt, diese gehen vielmehr mit in den Integranden ein.

Gültigkeit. In der Ableitung der Regel betrachtet man die Asymptotik für unendlich große Zeiten. Dies ist natürlich so physikalisch unsinnig. Zwar muß $t > \frac{2\pi\hbar}{|E_\lambda - E_i|}$ sein, damit die Übergangswahrscheinlichkeit tatsächlich das gesamte Ensemble möglicher Endzustände erfasst. Dies sind all die Zustände, deren Energie innerhalb des Maximum-Peaks der Funktion

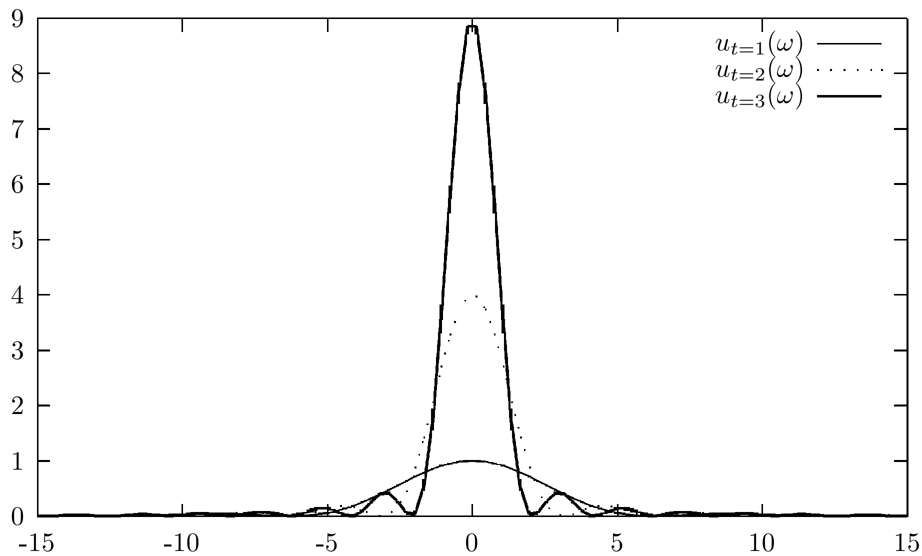
$$u_t(\omega) = \left(\frac{\sin(\frac{1}{2}\omega t)}{\frac{1}{2}\omega}\right)^2$$

fällt, wobei $\omega = (E_\lambda - E_i)/\hbar$ ist. Anders gesagt, die Energie-Breite $\mathrm{d}E$ muß so groß sein, dass der zentrale Peak der Funktion $u_t((E_\lambda - E_i)/\hbar)$ innerhalb von $\mathrm{d}E$ konzentriert ist. Nur dann ist übrigens auch die Approximation $u_t(\omega) \simeq 2\pi t\delta(\omega)$ gültig. Auf der anderen Seite darf t nicht zu groß sein. Um nämlich ω halbwegs als kontinuierliche Variable ansehen zu können, muß der mittlere Abstand benachbarter Energie-Eigenzustände aus $\chi(E_i)$ sehr klein sein, so dass die Zustände im Ensemble dicht genug liegen. Sei dieser Abstand benachbarter Energie δE, so muß offenbar $t \ll \frac{2\pi\hbar}{\delta E}$ gelten.

Ein weiterer zwingender Grund dafür, dass t nicht zu groß sein darf, ist die Erhaltung der Wahrscheinlichkeit. Um überhaupt die erste Ordnung zeitabhängiger Störungstheorie anwenden zu dürfen (ohne weitere Ordnungen mit zu berücksichtigen) muß offenbar $\Gamma \cdot t \ll 1$ sein. Zusammenfassend muß also t innerhalb des Bereiches

$$\frac{2\pi\hbar}{\Delta E} < t \ll \begin{cases} \dfrac{2\pi\hbar}{\delta E} \\ \Gamma^{-1} \end{cases}$$

liegen, wobei wir statt $\mathrm{d}E$ nun physikalisch realistischer ΔE geschrieben haben. Die obere Grenze wird, wie diskutiert, durch zwei Bedingungen festgelegt, wobei nur eine davon *a priori* gilt. Die Bedingung, in der die Breite Γ eingeht, kann im allgemeinen nur *a posteriori* überprüft werden.



Ein nicht ganz trivialer Limes. In der Vorlesung wurde für große Zeiten t eine Approximation von $u_t(\omega)$ durch $2\pi t\delta(\omega)$ angegeben. Dies ist allerdings nicht ganz so einfach, wie es scheint. Zunächst halten wir fest, dass

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{d}\omega u_t(\omega) = 2\pi t$$

ist. Dies scheint verfünftig, da $u_t(\omega)$ für große t bei $\omega = 0$ eine scharfe Spitze der Höhe t^2 und der Breite $2\pi/t$ hat. Um das Integral auszurechnen kann man z.B. das Plancherel-Theorem verwenden, das besagt, dass die Norm eine Funktion gleich der Norm ihrer Fourier-Transformierten ist. Sei $\chi_{[-t,t]}$ die charakteristische Funktion des Intervalls$[-t, t]$. Es gilt dann

$$\left\|\chi_{[-t,t]}\right\|^2 = \int_{\mathbb{R}} \mathrm{d}x\, \chi^2_{[-t,t]}(x) = \int_{\mathbb{R}} \mathrm{d}x\, \chi_{[-t,t]}(x) = 2t = \left\|\tilde{\chi}_{[-t,t]}\right\|^2 ,$$

wobei $\tilde{\chi}_{[-t,t]}$ die Fourier-Transformierte der charakteristischen Funktion ist. Diese können wir leicht ausrechnen, denn

$$\tilde{\chi}_{[-t,t]}(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-t}^{t} \mathrm{d}x\, \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\omega x} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \frac{\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\omega t} - \mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega t}}{-\mathrm{i}\omega} = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{\sin \omega t}{\omega} \,.$$

Damit gilt dann offenbar $\int \mathrm{d}\omega \left(\frac{\sin \omega t}{\omega}\right)^2 = \pi t$, woraus die Behauptung folgt. Hinter der Approximation $u_t(\omega) \simeq 2\pi t \delta(\omega)$ für große t verbirgt sich exakter folgender Sachverhalt, der sich strikt beweisen läßt: Ist $f \in L^1(\mathbb{R})$ stetig, so gilt für jedes x

$$\lim_{t\to\infty} \left(f * \frac{1}{2\pi t} u_t \right)(x) = f(x) \,.$$

Hierbei bedeutet $a * b$ wie üblich die Faltung (*convolution*) von a mit b, also $(a*b)(x) = \int \mathrm{d}y\, a(x-y)b(y)$. Dies folgt als Spezialfall des Satzes der punktweisen Summierbarkeit. Man nennt $\frac{1}{2\pi t} u_t$ auch die Schar der *Fejér-Kerne*. Insbesondere gilt mit diesem Sachverhalt auch

$$\lim_{t\to\infty} \frac{1}{2\pi t} \int \mathrm{d}\omega f(\omega) u_t(\omega) = f(0) \,,$$

was in der Tat unsere Approximation als eine Art abkürzende Schreibweise rechtfertigt.

Energie-Shift und Zerfallsbreite. Fermi's Goldene Regel erlaubt uns, die Übergangsraten anzugeben, mit denen ein Anfangszustand $|i\rangle$ unter Wirkung einer Störung in (ein Ensemble von) Endzustände(n) $|\lambda\rangle \neq |i\rangle$ übergehen. Was passiert aber mit $|i\rangle$ selbst? Um diese Frage beantworten zu können, ist es einfacher, die Störung nicht plötzlich bei $t = t_0$ einzuschalten, sondern adiabatisch langsam. Sei $V = V(\mathbf{x}, \mathbf{p}, \mathbf{S}, \mathbf{L}, \ldots)$ weiterhin nicht explizit von der Zeit abhängig. Das adiabatische Einschalten der Störung erreicht man dann mit dem Ansatz

$$V(t) = \begin{cases} 0 & \text{wenn} \quad t = -\infty \,, \\ \exp(\eta t) V & \text{wenn} \quad t > -\infty \,, \end{cases}$$

mit kleinem $\eta > 0$. Der Trick ist, am Ende der Rechnung den Limes $\eta \to 0$ zu nehmen, so dass das Potential zu allen Zeiten konstant wird. Sei wieder der Anfangszustand $|i\rangle$. Bis zu zweiter Ordnung zeitabhängiger Störungstheorie ergibt sich dann für die Entwicklungskoeffizienten $c_i^{(k)}$, $k = 0, 1, 2$, des Anfangszustandes als Endzustand (also $|\lambda\rangle = |i\rangle$):

$$\begin{aligned} c_i^{(0)} &= 1 \,, \\ c_i^{(1)} &= \left(\frac{-\mathrm{i}}{\hbar}\right) V_{ii} \mathrm{e}^{\eta t} \,, \\ c_i^{(2)} &= \left(\frac{-\mathrm{i}}{\hbar}\right)^2 |V_{ii}|^2 \frac{\mathrm{e}^{2\eta t}}{2\eta^2} + \left(\frac{-\mathrm{i}}{\hbar}\right) \sum_{\lambda \neq i} \frac{|V_{\lambda i}|^2 \mathrm{e}^{2\eta t}}{2\eta(E_i - E_\lambda + \mathrm{i}\hbar\eta} \,. \end{aligned}$$

Der Limes $\eta \to 0$ kann für $c_i(t) = c_i^{(0)}(t) + c_i^{(1)}(t) + c_i^{(2)}(t)$ so nicht ohne weiters ausgeführt werden. Betrachtet man aber $\dot{c}_i(t) = \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t} c_i(t)$, so sieht man, dass der Grenzübergang für die Größe

$$\begin{aligned} \frac{\dot{c}_i}{c_i} &\approx \frac{\frac{-\mathrm{i}}{\hbar} V_{ii} + \left(\frac{-\mathrm{i}}{\hbar}\right)^2 \frac{|V_{ii}|^2}{\eta} + \left(\frac{-\mathrm{i}}{\hbar}\right)^2 \sum_{\lambda \neq i} \frac{|V_{\lambda i}|^2}{E_i - E_\lambda + \mathrm{i}\hbar\eta}}{1 - \frac{i}{\hbar} \frac{V_{ii}}{\eta} + \mathcal{O}(\eta^{-2})} \\ &\approx -\frac{\mathrm{i}}{\hbar} V_{ii} + \left(\frac{-\mathrm{i}}{\hbar}\right)^2 \sum_{\lambda \neq i} \frac{|V_{\lambda i}|^2}{E_i - E_\lambda + \mathrm{i}\hbar\eta} + \mathcal{O}(V^3) \end{aligned}$$

möglich ist. Hierbei haben wir bereits $\mathrm{e}^{\eta t} = \mathrm{e}^{2\eta t} = 1$ gesetzt. Diese Entwicklung ist formal korrekt bis zur zweiten Ordnung und unabhängig von t. Wir können mit der Anfangsbedingung $c_i(0) = 1$ die durch diese Entwicklung gegebene Differentialgleichung leicht lösen und erhalten

$$c_i(t) = \exp(-\frac{\mathrm{i}}{\hbar} \Delta_i t) \,,$$

wobei der Energie-Shift Δ_i nicht notwendig reell ist. Dass Δ_i eine Verschiebung der Energie angibt sieht man sofort, wenn man kurz in das Schrödinger-Bild wechselt, $\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\Delta_i t/\hbar} |i\rangle_I = \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\Delta_i t/\hbar - \mathrm{i}E_i t/\hbar} |i\rangle_S$. Also ändert sich die Energie des Anfangszustandes gemäß $E_i \mapsto E_i + \Delta_i$. Sortieren wir die Terme in Δ_i nach den Ordnungen der Störungstheorie, $\Delta_i = \Delta_i^{(1)} + \Delta_i^{(2)} + \ldots$, so finden wir in erster Ordnung

$$\Delta_i^{(1)} = V_{ii} \,,$$

also das gleiche Resultat wie wir es bereits aus der *zeitunabhängigen* Störungstheorie kennen. In zweiter Ordnung erhalten wir

$$\begin{aligned}\mathrm{Re}(\Delta_i^{(2)}) &= \mathrm{Pr.}\sum_{\lambda\neq i}\frac{|V_{\lambda i}|^2}{E_\lambda - E_i}\,,\\ \mathrm{Im}(\Delta_i^{(2)}) &= -\pi\sum_{\lambda\neq i}|V_{\lambda i}|^2\delta(E_i - E_\lambda)\,,\end{aligned}$$

wobei wir von der aus der Funktionentheorie bekannten Formel

$$\lim_{\epsilon\to 0}\frac{1}{x+\mathrm{i}\epsilon} = \mathrm{Pr.}\frac{1}{x} - \mathrm{i}\pi\delta(x)$$

Gebrauch gemacht haben. Der erste Term steht symbolisch für den sogenannten *Cauchy Hauptwert* bzw. *Cauchy principal value*. Natürlich macht dieser Grenzübergang nur unter einem Integral Sinn. Der Cauchy Hauptwert ist für eine Funktion mit Singularität bei $x = 0$ genauer definiert als

$$\mathrm{Pr.}\int \mathrm{d}x f(x) \equiv \lim_{\epsilon\to 0}\left(\int_{-\infty}^{-\epsilon}\mathrm{d}x f(x) + \int_{+\epsilon}^{+\infty}\mathrm{d}x f(x)\right)\,,$$

wobei es entscheidend ist, dass der Limes symmetrisch genommen wird. Die Verallgemeinerung für Singularitäten bei $x \neq 0$ ist trivial. Der Ausdruck $\mathrm{Pr.}f(x)\cdot$ ist dann eine Kurzform für einen Integranden, von dem zusammen mit was auch immer der Cauchy Hauptwert zu nehmen ist.

Wir sehen also, dass die zweite Ordnung Störungstheorie für den Anfangszustand unter anderem genau Fermi's Goldene Regel reproduziert, allerdings mit dem umgekehrten Vorzeichen:

$$\sum_{\lambda\neq i}\Gamma_{|i\rangle\to|\lambda\rangle} = \frac{2\pi}{\hbar}|V_{\lambda i}|^2\delta(E_i - E_\lambda) = -\frac{2}{\hbar}\mathrm{Im}(\Delta_i^{(2)})\,.$$

Man definiert daher die *Zerfallsbreite* $\Gamma_i = -2\,\mathrm{Im}(\Delta_i)$, so dass sich für die Übergangsrate $|c_i(t)|^2$ ergibt:

$$\begin{aligned}c_i(t) &= \exp[-\tfrac{\mathrm{i}}{\hbar}\mathrm{Re}(\Delta_i)t + \tfrac{1}{\hbar}\mathrm{Im}(\Delta_i)t]\,,\\ |c_i(t)|^2 &= \exp(-\tfrac{1}{\hbar}\Gamma_i t) \;=\; \exp(\tfrac{1}{\hbar}2\,\mathrm{Im}(\Delta_i)t)\,.\end{aligned}$$

Also gibt Γ_i die Rate an, mit der der Anfangszustand verschwindet. Man findet durch Einsetzten, dass in der Tat die Wahrscheinlichkeit in der Störungstheorie zweiter Ordnung erhalten ist, denn

$$|c_i(t)|^2 + \sum_{\lambda\neq i}|c_\lambda(t)|^2 = (1 - \frac{\Gamma_i t}{\hbar}) + \sum_{\lambda\neq i}\Gamma_{|i\rangle\to|\lambda\rangle}t = 1\,.$$

Der reelle Anteil des Energie-Shifts entspricht also genau dem Level-Shift, den man aus der zeitunabhängigen Störungstheorie kennt, der imaginäre Anteil entspricht, bis auf einen Faktor -2, der Zerfallsbreite. Diese ist natürlich via $\hbar/\Gamma_i = \tau_i$ mit der mittleren Lebensdauer τ_i des Zustandes verknüpft, da $|c_i|^2 = \mathrm{e}^{-t/\tau_i}$. Der Name Zerfallsbreite kann übrigens wie folgt verstanden werden: Betrachtet man im Schrödinger-Bild die Funktion

$$f(t) = \exp(-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}E_i t)c_i(t) \;=\; \exp\left(-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}(E_i + \mathrm{Re}(\Delta_i))t - \frac{1}{2\hbar}\Gamma_i t\right)\,,$$

so ist deren Fourier-Transformierte, gegeben durch $f(t) = (2\pi\hbar)^{-1/2}\int \mathrm{d}E\tilde{f}(E)\exp(-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}Et)$, von der Form

$$|\tilde{f}(E)|^2 \propto \frac{1}{[E - (E_i + \mathrm{Re}(\Delta_i))]^2 + \Gamma_i^2/4}\,,$$

also von der Form einer Resonanzkurve. Hierbei hat Γ_i genau die Bedeutung der vollen Breite beim halben Maximum. Wir erhalten also wieder eine Zeit-Energie-Unschärferelation, $\Delta t\Delta E = \tau_i\Gamma_i \sim \hbar$, wenn wir die Lebensdauer τ_i mit der Zeitunschärfe und die Breite Γ_i mit der Energieunschärfe identifizieren.