

Inhaltsverzeichnis

0 Quantenmechanik	2
0.1 Mechanik	2
0.2 Quantenmechanik	2
0.3 Schrödinger- und Heisenbergbild	4
0.4 Harmonischer Oszillator	5
1 Zeitabhängige Störung	6
1.1 Zeitabhängige Störungstheorie und das Wechselwirkungsbild	6
1.2 Fermis Goldene Regel	11
1.3 Periodische Störungen	13
1.4 Absorptiton und Emission von elektromagnetischer Strahlung	15

0 Quantenmechanik

12.10.2015

0.1 Mechanik

Der einfachste Lagrange lautet

$$L(x, \dot{x}) = \frac{m}{2} \dot{x}^2 - V(x)$$

Um jetzt die Hamiltonfunktion zu konstruieren, schreiben wir:

$$p = \frac{\partial L}{\partial \dot{x}} (= m\dot{x})$$

Sodass

$$H(x, p) = p\dot{x} - L(x, \dot{x}) = \frac{p^2}{2m} + V(x)$$

Poisson-Klammern:

$$\{A, B\} = \frac{\partial A}{\partial x} \frac{\partial B}{\partial p} - \frac{\partial B}{\partial x} \frac{\partial A}{\partial p}$$

Beispiele mit Spezialfällen:

$$\frac{dF}{dt} = \dot{F} = \{F, H\} + \frac{\partial F}{\partial t} \quad \text{Phasenraumfunktion } F(x, p, t)$$

$$\frac{dH}{dt} = \{H, H\} + \frac{\partial H}{\partial t} = \frac{\partial H}{\partial t} \quad \text{Falls } H \text{ nicht explizit zeitabhängig, dann ist Energie in } H \text{ erhalten.}$$

$$\frac{dx}{dt} = \{x, H\} = \frac{\partial H}{\partial p} \quad = \frac{p}{m} \rightarrow \text{Geschwindigkeit ist Impuls durch Masse.}$$

$$\frac{dp}{dt} = \{p, H\} = -\frac{\partial H}{\partial x} \quad \text{Newton: } F = ma = \dot{p} = " - \nabla V "$$

Fundamentale Poissonklammern:

$$\begin{aligned} \{x, x\} &= \{p, p\} = 0 \\ \{x, p\} &= 1 \end{aligned}$$

0.2 Quantenmechanik

\hat{A} ist Operator. Und e hoch eine Matrix ist definiert als:

$$e^{\hat{A}} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\hat{A}^n}{n!}$$

Der Operator \hat{p} erzeugt Translationen

$$\begin{aligned} e^{\frac{i}{\hbar} a \hat{p}} \psi(x) &= \psi(x + a) \\ &= e^{a \frac{\partial}{\partial x}} \psi(x) \\ &= \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} a^n \frac{\partial^n}{\partial x^n} \psi(x) \\ &\stackrel{\text{Taylorreihe}}{=} \sum_n \frac{a^n}{n!} \psi^{(n)}(x) \end{aligned}$$

$$\Rightarrow \hat{p} = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x}$$

$$\begin{aligned}
(\hat{x}\hat{p} - \hat{p}\hat{x})\psi(x) &= \\
&= [\hat{x}, \hat{p}]\psi(x) \\
&= \frac{\hbar}{i} \left(x \frac{\partial}{\partial x} \psi - \frac{\partial}{\partial x} x \psi \right) \\
&= \frac{\hbar}{i} (x\psi' - \psi - x\psi') \\
&= i\hbar\psi(x) \text{ für alle } \psi(x)
\end{aligned}$$

$$\Rightarrow [\hat{x}, \hat{p}] = i\hbar$$

Born-Jordan Relation

Beschränkte Operatoren wirken auf Zustände im Hilbertraum $L_2(\mathbb{C}) = H$:

$$\hat{A}|n\rangle = a_n|n\rangle$$

Wobei a_n Eigenwerte sind und $|n\rangle$ Eigenzustände¹ $\in H$. Da $\hat{A} = \hat{A}^\dagger$ selbstdadjungiert ist,
 $\Rightarrow a_n \in \mathbb{R}$ und es gilt $\langle m|n\rangle = \delta_{mn}$ (normiert) "Strahl in H".

Es gilt die Vollständigkeitsrelation:

$$\sum_n |n\rangle \langle n| = \mathbb{1}$$

bzw. $\{|a_n\rangle\}$ ist Basis von H , falls \hat{A} ein rein diskretes Spektrum $\{a_n\}$ hat.

Allgemeiner: Das Gelfand Tripel:

$$\{\Phi, H, \Phi'\} \text{ mit } \Phi \subset H \subset \Phi'$$

Dann ist $|a_n\rangle \in \Phi \Rightarrow \langle a_n|a_n\rangle = 1$ normierbar.

Sind alle $|a_n\rangle \in \Phi$ dann gilt $\Phi = H = \Phi'$ und \hat{A} hat ein rein diskretes Spektrum. Aber es gibt auch uneigentliche Eigenvektoren

$$|x\rangle, |p\rangle \in \Phi'$$

dies ist eine uneigentliche Basis von H , aber $|x\rangle \notin H$

$$\begin{aligned}
\hat{x}|x\rangle &= x|x\rangle, & \langle x|x'\rangle &= \delta(x-x'), & \int dx|x\rangle\langle x| &= \mathbb{1} \\
\hat{p}|p\rangle &= p|p\rangle, & \langle p|p'\rangle &= 2\pi\delta(p-p'), & \int \frac{dp}{2\pi}|p\rangle\langle p| &= \mathbb{1}
\end{aligned}$$

Wenn wir eine Fourier Transformation machen, fügt man im Endeffekt einfach eine $\mathbb{1}$ ein:

$$\psi(x) = \langle x|\psi\rangle = \langle x|\int \frac{dp}{2\pi}|p\rangle\langle p|\psi\rangle = \int \frac{dp}{2\pi}\langle x|p\rangle\langle p|\psi\rangle = \int \frac{dp}{2\pi}e^{-ipx}\tilde{\psi}(p)$$

¹In der Vorlesung wurde $|a_n\rangle$ benutzt.

Der Hamiltonoperator erzeugt zeitliche Translationen:

$$\hat{H} |\psi(t)\rangle = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi(t)\rangle \Rightarrow |\psi(t)\rangle = \hat{\mathcal{U}}_t |\psi(0)\rangle$$

mit $\hat{\mathcal{U}}_t = T \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \hat{H} t\right)$

Wobei T ein Zeitoperator² ist und $\hat{H} = H(\hat{x}, \hat{p})$ aber $[\hat{x}, \hat{p}] \neq 0$. Allgemein gilt $e^A e^B \neq e^{A+B}$ wenn $[A, B] \neq 0$.

$\hat{\mathcal{U}}_t$ ist unitär:

$$\hat{\mathcal{U}}_t + \hat{\mathcal{U}}_t^\dagger = \hat{\mathcal{U}}_{-t} \hat{\mathcal{U}}_t = \mathbb{1}.$$

Mögliche Messergebnisse von A zur Zeit t : a_n Erwartungswert:

$$\langle A \rangle_\psi(t) = \langle \psi(t) | \hat{A} | \psi(t) \rangle = \sum_n \langle \psi(t) | \hat{A} | n \rangle \langle n | \psi(t) \rangle = \sum_n a_n \underbrace{|\langle \psi(t) | n \rangle|}_{|c_n(t)|^2}^2$$

Dabei ist $|c_n(x)|^2$ die Wahrscheinlichkeit den Zustand $|n\rangle$ anzutreffen.

$$\begin{aligned} c_n(t) &= \\ &= \langle \psi(t) | n \rangle \\ &= \langle \psi(0) | \hat{\mathcal{U}}_t^\dagger | n \rangle \\ &= \langle \psi(0) | T e^{\frac{i}{\hbar} \hat{H} t} | n \rangle \\ &\stackrel{\hat{H}|m\rangle=E_m|m\rangle}{=} \sum_m \langle \psi(0) | T e^{\frac{i}{\hbar} \hat{H} t} | m \rangle \langle m | n \rangle \\ &= \sum_m \langle \psi(0) | m \rangle \langle m | n \rangle e^{\frac{i}{\hbar} E_m t} \end{aligned}$$

So kann man auch schreiben:

$$\langle A \rangle_\psi(t) = \sum_{n,m,k} a_n e^{\frac{i}{\hbar} (E_m - E_k) t} \langle \psi(0) | m \rangle \langle k | \psi(0) \rangle \langle m | n \rangle \langle n | k \rangle$$

Falls $[\hat{H}, \hat{A}] = 0$, dann existiert simultanes System von Eigenzuständen $\rightsquigarrow \langle m | n \rangle = \delta_{mn}$ (für nicht-entarteten Fall).

0.3 Schrödinger- und Heisenbergbild

Schrödinger Bild:

Heisenberg Bild:

zeitunabhängige Operatoren \hat{A} zeitabhängige Operatoren $\hat{A}_H(t)$

zeitabhängige Zustände $|\psi(t)\rangle$ zeitunabhängige Zustände $|\psi\rangle_H$

Damit

$$\begin{aligned} \langle \psi'(t) | \hat{A} | \psi(t) \rangle &\equiv {}_H \langle \psi' | \hat{A}_H(t) | \psi \rangle_H \\ \Rightarrow \hat{A}_H(t) &= \hat{\mathcal{U}}_t^\dagger \hat{A} \hat{\mathcal{U}}_t, \quad |\psi\rangle_H = |\psi(0)\rangle \end{aligned}$$

²Hier hat Prof. Bali kurz erklärt, wie T auf die Exponentialfunktion wirkt, aber ich konnte es bis jetzt nicht verstehen.

Energie Eigenzustände:

$$\hat{H} |n\rangle = E_n |n\rangle \Rightarrow H |n(t)\rangle = E_n |n(t)\rangle = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |n(t)\rangle$$

$$|n(t)\rangle = |n(0)\rangle e^{-\frac{i}{\hbar} E_n t} = |n\rangle e^{-\frac{i}{\hbar} E_n t} = |n\rangle e^{-\frac{i}{\hbar} E_n t}$$

$\Rightarrow |n\rangle = |n\rangle_H$ für “stationäre” Zustände.

Ehrenfesttheorem:

$$i\hbar \frac{d}{dt} \langle \hat{A} \rangle_\psi = i\hbar \frac{d}{dt} \left\langle \psi(t) \left| \hat{A} \right| \psi(t) \right\rangle$$

$$= i\hbar \left(\left\langle \dot{\psi} \left| \hat{A} \right| \psi \right\rangle + \left\langle \psi \left| \hat{A} \right| \dot{\psi} \right\rangle + \left\langle \psi \left| \dot{\hat{A}} \right| \psi \right\rangle \right)$$

$$= \left(\left\langle \psi \left| -\hat{H}\hat{A} \right| \psi \right\rangle + \left\langle \psi \left| \hat{H}\hat{A} \right| \psi \right\rangle + i\hbar \frac{\partial \langle \hat{A} \rangle}{\partial t} \right)$$

$$= \left\langle [\hat{A}, \hat{H}] \right\rangle_\psi + i\hbar \frac{\partial \langle \hat{A} \rangle}{\partial t}$$

$$\Rightarrow \boxed{\frac{d}{dt} \langle \hat{A} \rangle_\psi = -\frac{i}{\hbar} \langle [\hat{A}, \hat{B}] \rangle + \frac{\partial}{\partial t} \langle \hat{A} \rangle}$$

Beispiel:

$$\hat{A} = \hat{p}, \text{ mit } \hat{p} = \frac{i}{\hbar} \frac{\partial}{\partial x} \text{ und } \hat{V} = V(x)$$

$$\frac{d\langle \hat{p} \rangle}{dt} = -\frac{i}{\hbar} \langle [\hat{p}, \hat{V}] \rangle = -\left\langle \frac{\partial \hat{V}}{\partial x} \right\rangle$$

Heisenberggleichung:

$$\boxed{\frac{d\hat{A}_H(t)}{dt} = -\frac{i}{\hbar} [\hat{A}_H, \hat{H}] + \frac{\partial \hat{A}_H}{\partial t}}$$

ist äquivalent zur Schrödingergleichung:

$$\boxed{\frac{d|\psi(t)\rangle}{dt} = -\frac{i}{\hbar} \hat{H} |\psi(t)\rangle}$$

0.4 Harmonischer Oszillator

$$H = \frac{p^2}{2m} + \frac{m}{2} \omega^2 x^2$$

$$\Rightarrow H = \hbar \left(-\frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{1}{2} y^2 \right) = \hbar \omega \tilde{H}$$

$$\Rightarrow [y, \tilde{p}] = i$$

$$y := \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} x$$

$$\text{mit } \tilde{H} = \frac{1}{2} (\tilde{p}^2 + y^2)$$

$$\text{wobei } \tilde{p} = -i \frac{\partial}{\partial y}$$

wobei

15.10.2015

$$\text{Vernichtungsoperator: } a = \frac{1}{\sqrt{2}}(y + i\tilde{p})$$

$$\text{Erzeugungsoperator: } a^\dagger = \frac{1}{\sqrt{2}}(y - i\tilde{p})$$

Und da dann

$$\begin{aligned} [a, a^\dagger] &= 1 & \text{oder } aa^\dagger = a^\dagger a + 1 \\ \Rightarrow \tilde{H} &= \left(a^\dagger a + \frac{1}{2} \right) \\ \text{und somit } y &= \frac{1}{\sqrt{2}}(a + a^\dagger), & \tilde{p} &= \frac{1}{\sqrt{2}}(a - a^\dagger) \end{aligned}$$

Sei nun:

$$\tilde{H} |n\rangle = \epsilon_n |n\rangle \quad (H |n\rangle = E_n |n\rangle \Rightarrow E_n = \hbar\omega\epsilon_n) \quad a^\dagger a |n\rangle = \left(\epsilon_n - \frac{1}{2}\right) |n\rangle$$

(n ist Anzahl der Knoten (Nullstellen) der Wellenfunktionen.) Aus QM 1:

$$\begin{aligned} a |n\rangle &= \sqrt{n} |n-1\rangle \\ a^\dagger |n\rangle &= \sqrt{n+1} |n+1\rangle \\ \Rightarrow \epsilon_{n+1} &= \epsilon_n + 1 \end{aligned}$$

mit $n = 0, 1, 2, \dots$:³

$$\begin{aligned} \epsilon_n &= n + \frac{1}{2} \rightsquigarrow E_n = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2}\right) \\ \text{und } \underbrace{a^\dagger a}_{N} |n\rangle &= n |n\rangle \end{aligned}$$

Somit ist $\tilde{H} = N + \frac{1}{2}$

1 Zeitabhängige Störung

1.1 Zeitabhängige Störungstheorie und das Wechselwirkungsbild

Betrachte

$$H(t) = H^0 + H^1(t)$$

H^0 ist zeitunabhängig: $H^1(t) = 0$ für $t < t_i$ oder $t > t_f$ Ungestörtes System:

$$\begin{aligned} H^0 |n\rangle &= E_n |n\rangle = \hbar\omega_n |n\rangle \\ |\psi(t)\rangle &= \sum_n \langle n|\psi(t_0)\rangle e^{-i\omega_n(t-t_0)} |n\rangle \quad \text{für } t, t_0 < t_i \text{ (oder } t, t_0 > t_f) \end{aligned}$$

³N: Nummernoperator (Teilchenzahloperator)

Von nun an: $|\psi(t_0)\rangle = |n\rangle$ für $t_0 < t_i$

$$\Rightarrow \boxed{|\psi(t)\rangle = e^{-i\omega_n(t-t_0)} |n\rangle} \text{ für } t_0, t < t_i$$

Formale Lösung von

$$i\hbar \frac{d}{dt} |\psi(t)\rangle = H^0 |\psi(t)\rangle$$

Ist

$$\Rightarrow |\psi(t)\rangle = T e^{-\frac{i}{\hbar} H^0(t-t_0)} |\psi(t_0)\rangle = \mathcal{U}^0(t-t_0) |\psi(t_0)\rangle$$

Achntung: T ist Zeitordnungsoperator und $\mathcal{U}^0(t-t_0)$ ist Zeitentwicklungsoperator.
Eigenschaften:

$$\left. \begin{array}{l} \mathcal{U}^0(t_1)\mathcal{U}^0(t_2) = \mathcal{U}^0(t_1 + t_2) \\ \mathcal{U}^0(-t) = \mathcal{U}^{0\dagger}(t) \end{array} \right\} \mathcal{U}^{0\dagger}(t)\mathcal{U}^0(t) = \mathbf{1}$$

$$\begin{aligned} 1 &= \langle \psi(t) | \psi(t) \rangle \\ &= \langle \psi(t_0) | \mathcal{U}^{0\dagger}(t-t_0) \mathcal{U}^0(t-t_0) | \psi(t_0) \rangle \\ &= \langle \psi(t_0) | \psi(t_0) \rangle \end{aligned}$$

Norm bleibt erhalten $\Rightarrow U^0$ ist unitär!

Betrachte nun

$$i\hbar \frac{d}{dt} |\psi(t)\rangle = H(t) |\psi(t)\rangle$$

Endzustand ($t > t_f$):

$$\boxed{|\psi(t)\rangle = \sum_m c_m(t) e^{-i\omega_m(t-t_0)} |m\rangle}$$

Übergangswahrscheinlichkeit von $|n\rangle$ in den Zustand $|m\rangle$:

$$\boxed{P_{mn}(t) = |c_m(t)|^2}$$

Das gestörte System

$$i\hbar \frac{d}{dt} |\psi(t)\rangle = (H^0 + H^1(t)) |\psi(t)\rangle$$

wird im Allgemeinen nicht durch

$$|\psi(t)\rangle = T e^{-\frac{i}{\hbar} H(t)(t-t_0)} |\psi(t_0)\rangle$$

gestört! $H(t)$ ist zeitabhängig. Aber

$$\begin{aligned} \langle \psi(t) | \psi(t) \rangle &= \langle \psi(t_0) | \psi(t_0) \rangle \\ \Rightarrow |\psi(t)\rangle &= \mathcal{U}(t-t_0) |\psi(t_0)\rangle \end{aligned}$$

$\mathcal{U}(t, t_0)$ ist ein noch unbekannter unitärer Zeitentwicklungsoperator.

$|\psi(t)\rangle$ ist Wellenfunktion im Schrödingerbild.

Betrachte:

$$|\psi_W(t)\rangle = (\mathcal{U}^0)^{-1}(t - t_0) |\psi(t)\rangle = \text{T} e^{\frac{i}{\hbar} H^0(t-t_0)} |\psi(t)\rangle$$

Für $H^1 = 0$ gilt:⁴

$$|\psi_W(t)\rangle = |\psi(t_0)\rangle = |\psi_W\rangle = |\psi\rangle_H$$

Nun ist aber $H^1(t) \neq 0$

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{d}{dt} |\psi_W(t)\rangle &= i\hbar \frac{d}{dt} [\text{T} e^{\frac{i}{\hbar} H^0(t-t_0)} |\psi(t)\rangle] \\ &= \text{T} e^{\frac{i}{\hbar} H^0(t-t_0)} [-H^0 + i\hbar \frac{d}{dt}] |\psi(t)\rangle \\ &\quad \text{N: Nummernoperator (Teilchenzahloperator)} \\ &= \text{T} \left\{ e^{\frac{i}{\hbar} H^0(t-t_0)} H^1(t) e^{-\frac{i}{\hbar} H^0(t-t_0)} |\psi_W(t)\rangle \right\} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{d}{dt} |\psi_W(t)\rangle &= H_W^1(t) |\psi_W(t)\rangle \\ H_W^1(t) &= \mathcal{U}^{0\dagger}(t - t_0) H^1(t) \mathcal{U}^0(t - t_0) \end{aligned} \tag{1.1}$$

Bild	Zustand	Operator
Heisenberg	zeitunabhängig	Entwicklung durch H
Schrödinger	Zeitentwicklung durch H	Zeitunabhängig (hier aber $H(t)$)
Wechselwirkungs-	Entwicklung durch $H^1(t)$	Entwicklung durch H^0

Berechnung der $c_m(t)$:

Aus dem Schrödingerbild:

$$\begin{aligned} |\psi(t)\rangle &= \sum_m c_m(t) |m\rangle e^{-i\omega_m(t-t_0)}, & t > t_f \\ |\psi_W(t)\rangle &= \sum_m c_m(t) |m\rangle & \Rightarrow c_m(t) = \langle m | \psi_W(t) \rangle \\ i\hbar \frac{d}{dt} c_m(t) &= \left\langle m \left| i\hbar \frac{d}{dt} \right| \psi(t) \right\rangle \\ &\stackrel{(1.1)}{=} \langle m | H_W^1(t) | \psi_W(t) \rangle \\ &= \sum_k \langle m | H^1(t) | k \rangle \underbrace{\langle k | \psi_W(t) \rangle}_{c_k(t)} \\ &= \sum_k \langle m | H^1(t) | k \rangle e^{-i(\omega_k - \omega_m)(t-t_0)} c_k(t) \end{aligned} \tag{1.2}$$

Anfangsbedingung: $(t_0 < t_i \Rightarrow H^1(t_0) = 0)$:

$$c_k(t_0) = \langle k | \psi_n(t_0) \rangle = \langle k | \psi(t_0) \rangle = \langle k | n \rangle = \delta_{kn}$$

⁴hier ist wieder das Runtergeschriebene W für Wechselwirkung und H für Heisenberg.

Das gekoppelte nicht-lineare System von Differentialgleichungen (1.2) ist nicht leicht lösbar. \Rightarrow Betrachte „kleine“ Störungen $H^1(t)$: $\left(\text{linearisierung von } i\hbar \frac{d}{dt} |\psi_W(t)\rangle = H^1(t) |\psi_W(t)\rangle \right)$

$$|\psi_W(t)\rangle = \underbrace{|\psi(t_0)\rangle}_{=|\psi_W(t_0)\rangle} \frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t dt' H_W^1(t') |\psi(t_0)\rangle + \dots \left(\text{linearisierung von } i\hbar \frac{d}{dt} |\psi_W(t)\rangle = H^1(t) |\psi_W(t)\rangle \right)$$

$$c_m(t) = \langle m | \psi_W(t) \rangle = \delta_{mn} - \frac{i}{\hbar} \sum_k \int_{t_0}^t dt' \langle m | H^1(t') | k \rangle e^{-i(\omega_n - \omega_m)(t' - t_0)} \underbrace{c_k(t_0)}_{\delta_{kn}} + \dots$$

Setze $t_0 = 0$ ($t_i > 0$)

$$\Rightarrow c_m(t) = \delta_{mn} - \frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t dt' \langle m | H^1(t') | n \rangle e^{-i(\omega_n - \omega_m)t'} + \dots$$

Formale Lösung zu allen Ordnungen in H^1 :

$$|\psi_W(t)\rangle = \mathcal{U}^{0\dagger}(t - t_0) |\psi(t)\rangle = \mathcal{U}^{0\dagger}(t - t_0) \underbrace{\mathcal{U}(t, t_0)}_{t > t_f} |\psi_W(t)\rangle$$

$$|\psi_W(t)\rangle = W(t, t_0) |\psi(t_0)\rangle \quad \text{mit } W(t, t_0) = \mathcal{U}^{0\dagger}(t - t_0) \mathcal{U}(t, t_0)$$

$$i\hbar \frac{d}{dt} |\psi_W(t)\rangle = H_W^1(t) |\psi_W(t)\rangle$$

$$\Rightarrow i\hbar \frac{d}{dt} W(t, t_0) = H_W^1(t) W(t, t_0) \quad \text{für } t > t_0 \text{ mit } W(t_0, t_0) = \mathbb{1}$$

$$W(t, t_0) = \mathbb{1} - \frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t dt' H_W^1(t') W(t', t_0)$$

Integralgleichung: Lösung durch Iteration (Dyson-Reihe)

$$W^0(t, t_0) = \mathbb{1}$$

$$W^n(t, t_0) = \mathbb{1} - \frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t dt' H_W^1(t') W^{n-1}(t', t_0)$$

Beispiele:

$$W^1(t, t_0) = \mathbb{1} - \frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t dt' H_W^1(t') \underbrace{W^0(t', t_0)}_{\mathbb{1}}$$

$$W^2(t, t_0) = \mathbb{1} - \frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t dt' H_W^1(t') + \left(-\frac{i}{\hbar} \right)^2 \int_{t_0}^t dt' \int_{t_0}^{t'} dt'' H_W^1(t') H_W^1(t'')$$

$$W^n(t, t_0) = \mathbb{1} + \sum_{n=1}^{\infty} \left(-\frac{i}{\hbar} \right)^n \int_{t_0}^t dt_n \int_{t_0}^{t_n} dt_{n-1} \cdots \int_{t_0}^{t_2} dt_1 H_W^1(t_n) H_W^1(t_{n-1}) \cdots H_W^1(t_1)$$

Zeitordnungsoperator T :

19.10.2015

$$TA(t_1)A(t_2) = \begin{cases} A(t_1)A(t_2), t_1 \geq t_2 \\ A(t_2)A(t_1), t_1 \leq t_2 \end{cases}$$

$$\Rightarrow TA(t_1)A(t_2) \cdots A(t_k) = A(t_{\pi(1)})A(t_{\pi(2)}) \cdots A(t_{\pi(k)})$$

mit $\pi \in S_k$ (Gruppe der Permutationen von k Elementen (mit Mächtigkeit $k!$)) sodass wenn $t_{\pi(1)} \geq t_{\pi(2)} \geq \dots \geq t_{\pi(k)}$

$$\begin{aligned} W(t) &= T \left\{ \sum_{k=0}^{\infty} \left(\frac{-i}{\hbar} \right)^k \frac{1}{k!} \int_0^t dt_k \int_0^t dt_{k-1} \cdots \int_0^t dt_1 H_W^1(t_k) H_W^1(t_{k-1}) \cdots H_W^1(t_1) \mathbb{1} \right\} \\ &= T \left\{ \sum_{k=0}^{\infty} \left(\frac{-i}{\hbar} \right)^k \frac{1}{k!} \underbrace{\int_0^t dt_k H_W^1(t_k) \int_0^t dt_{k-1} H_W^1(t_{k-1}) \cdots \int_0^t dt_1 H_W^1(t_1)}_{\left(\int_0^t dt' H_W^1(t') \right)^k} \right\} \\ &= T \exp \left\{ -\frac{i}{\hbar} \int_0^t dt' H_W^1(t') \right\} \end{aligned}$$

mit

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{d}{dt} |\psi_W(t)\rangle &= H_W^1(t) |\psi_W(0)\rangle \\ \Rightarrow |\psi_W(t)\rangle &= T e^{-\frac{i}{\hbar} \int_0^t dt' H_W^1(t')} |\psi(0)\rangle \end{aligned}$$

Hier kommt ein mathematischer Einschub oder sowas (what so ever):

$$\begin{aligned} \int_0^t dt' \int_0^{t'} dt'' f(t')f(t'') &= \int_0^t dt' \left(\int_0^{t'} dt'' \underbrace{f(t')}_{{t' > t''}} f(t'') + \int_{t'}^t dt'' \underbrace{f(t'')}_{{t'' > t'}} f(t') \right) \frac{1}{2} \\ \int_0^t dt' \int_{t'}^t dt'' f(t'')f(t') &= \int_0^t dt'' \int_0^{t'} dt' f(t'')f(t') = \int_0^t dt' \int_0^{t'} dt'' f(t')f(t'') \end{aligned}$$

Die Übergangswahrscheinlichkeit vom Zustand $|n\rangle$ zur Zeit t_0 in den Zustand $|m\rangle$ zur Zeit $t > t_0$ lautet:

$$\begin{aligned} P_{mn} &= |c_m(t)|^2 \\ &= |\langle m|\psi_W(t)\rangle|^2 \\ &= |\langle m|W(t, t_0)|\psi_W(t_0)\rangle|^2 \\ &= |\langle m|W(t, t_0)|n\rangle|^2 \end{aligned}$$

Hier ist wieder $|n\rangle = |\psi(t_0)\rangle$.

1.2 Fermis Goldene Regel

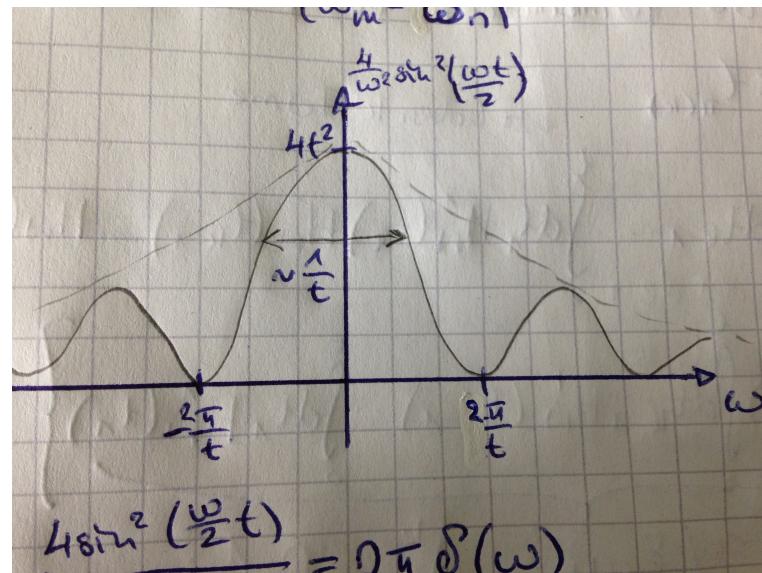
Betrachte zeitlich konstante Störung

$$H^1(t) = \underbrace{\Theta(t)}_{\text{Heaviside}} H^1$$

\Rightarrow für $m \neq n$, 1. Ordnung Störungstheorie:

$$\begin{aligned} P_{mn}(t) &= \frac{1}{\hbar^2} \left| \langle m | H^1 | n \rangle \right|^2 \cdot \left| \int_0^t dt' e^{-i(\omega_m - \omega_n)t'} \right|^2 \\ &= \frac{4}{\hbar^2} \frac{\sin^2[(\omega_m - \omega_n)\frac{t_0}{2}]}{(\omega_m - \omega_n)^2} \left| \langle m | H^1 | n \rangle \right|^2 \end{aligned}$$

PLOT NUMMER 1



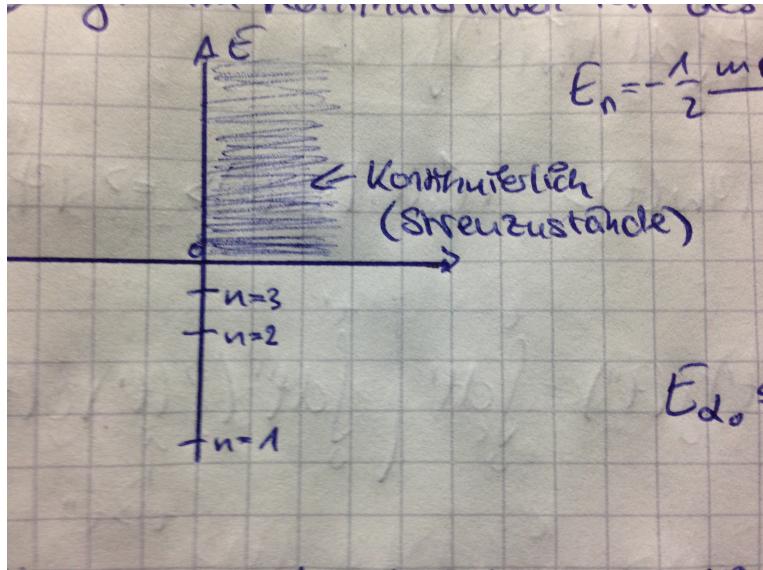
$$\lim_{t \rightarrow \infty} \frac{4 \sin^2(\frac{\omega}{2}t)}{\omega^2 t} = 2\pi \delta(\omega)$$

Annahme $|m\rangle = |\alpha\rangle$ liegt im Kontinuierlichen Teil des Spektrums von H^0 . Beispiel H-Atom mit

$$\begin{aligned} E_n &= -\frac{1}{2} \frac{mc^2\alpha^2}{n^2} & |\alpha\rangle \text{ nicht normiert} \\ E_{\alpha 0} &\leq E_\alpha \leq E_{\alpha 1} \end{aligned}$$

EINE ZEICHNUNG

$P_{\alpha n}(t)$ ist Übergangswahrscheinlichkeitsdichte



Übergangswahrscheinlichkeit:

$$\int_{\alpha_0}^{\alpha_1} d\alpha P_{\alpha n}(t)$$

Übergangsrate (Übergangswahrscheinlichkeit pro Zeiteinheit)

$$\underbrace{W_{\alpha \leftarrow n}}_{\text{Übergangsrate von } n \text{ nach } \alpha} = \int d\alpha \frac{P_{\alpha n}(t)}{t}$$

$$= \int_{t \rightarrow \infty} d\alpha \frac{2\pi}{\hbar^2} \delta(\omega_\alpha - \omega_n) |\langle m | H^1 | n \rangle|^2$$

$$= \int d\alpha \frac{2\pi}{\hbar} \delta(E_\alpha - E_n) |\langle \alpha | H^1 | n \rangle|^2$$

(hier meinte Herr Prof. Bali mit einem Pfeil auf E_α : Zeitunabhängige Störung erzwingt Energieerhaltung)

Dichte von Zuständen:

$$\rho = \int d\alpha \delta(E_\alpha - E)$$

$d\alpha = \rho(E_\alpha) dE_\alpha$: Zahl der Zustände im „Intervall“ dE_α

$$W_{\alpha \leftarrow n} = \frac{2\pi}{\hbar} \rho(E_n) |\langle \alpha | H^1 | n \rangle|^2$$

Fermis „Goldene Regel“ (Wenzel)

Probleme bei

- t sehr groß $\Rightarrow \int d\alpha P_{\alpha n} > 1$.

- $t << \frac{1}{|\omega_\alpha - \omega_n|}$ (keine δ -Funktion)

Gültigkeitsbereich:

- ΔE Verteilung der Endzustände muss größer sein als die Breite von $\frac{\sin^2(\frac{1}{2}(\omega_\alpha - \omega_n)t)}{(\omega_\alpha - \omega_n)^2}$. Damit δ -Funktionsapproximation gerechtfertigt ist, muss $t \gg \frac{2\alpha\pi}{\Delta E}$ (Version der Unschärferelation)
- t muss klein genug sein, damit 1. Ordnung Störungstheorie gerechtfertigt ist:
 $t \ll \frac{1}{W_{\alpha \leftarrow n}}$

1.3 Periodische Störungen

$$H^1(t) = [H_\omega e^{-i\omega t} + H_\omega^\dagger e^{i\omega t}] \Theta(t), \quad \omega > 0$$

$$H^{1\dagger}(t) = H^1(t) \Rightarrow H^1(t) = 0 \text{ für } t < 0$$

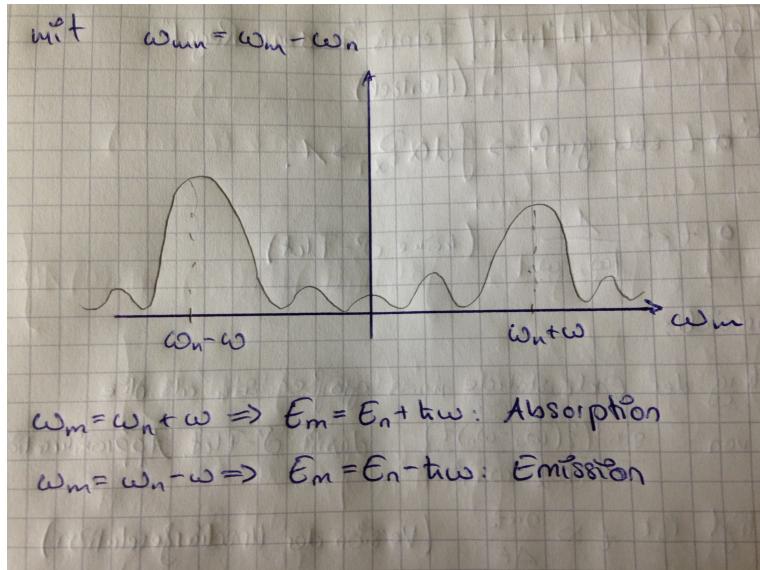
$$\begin{aligned} c_m(t) - \delta_{mn} &= -\frac{i}{\hbar} \int_0^{t'} dt' \left\{ \langle m | H_\omega | n \rangle e^{i(\omega_m - \omega_n - \omega)t'} + \langle m | H_\omega^\dagger | n \rangle e^{i(\omega_m - \omega_n + \omega)t'} \right\} + \dots \\ &= -\frac{i}{\hbar} \left\{ \langle m | H_\omega | n \rangle \frac{\sin \left[\frac{1}{2}(\omega_m - \omega_n + \omega)t \right]}{\frac{1}{2}(\omega_m - \omega_n + \omega)} e^{\frac{i}{2}(\omega_m - \omega_n - \omega)t} + \right. \\ &\quad \left. + \langle m | H_\omega^\dagger | n \rangle \frac{\sin \left[\frac{1}{2}(\omega_m - \omega_n - \omega)t \right]}{\frac{1}{2}(\omega_m - \omega_n - \omega)} e^{\frac{i}{2}(\omega_m - \omega_n + \omega)t} \right\} \end{aligned}$$

Zitat Balis:
jetzt
bekommen
wir hier
viele
Sinüsse. XD

$$\begin{aligned} \Rightarrow |c_m(t) - \delta_{mn}|^2 &= \frac{1}{\hbar^2} \left\{ |\langle m | H_\omega | n \rangle|^2 \frac{4 \sin^2 \left(\frac{1}{2} (\omega_{mn} - \omega) t \right)}{(\omega_{mn} - \omega)^2} + \right. \\ &\quad \left. + |\langle m | H_\omega^\dagger | n \rangle|^2 \frac{4 \sin^2 \left(\frac{1}{2} (\omega_{mn} + \omega) t \right)}{(\omega_{mn} + \omega)^2} + \text{gemischte Terme} \right\} \end{aligned}$$

mit $\omega_{mn} = \omega_m - \omega_n$

HIER GRAPH EINFÜGEN



$$\omega_m = \omega_n + \omega$$

$\Rightarrow E_m = E_n + \hbar\omega$: Absorption

$$\omega_m = \omega_n - \omega$$

$\Rightarrow E_m = E_n - \hbar\omega$: Emission

$$W_{m \leftarrow n} = \frac{2\pi}{\hbar} \rho(E_n + \hbar\omega) |\langle m | H_\omega | n \rangle|^2 \quad E_m = E_m + \hbar\omega \text{ (Absorption)}$$

$$W_{m \leftarrow n} = \frac{2\pi}{\hbar} \rho(E_n - \hbar\omega) |\langle m | H_\omega^\dagger | n \rangle|^2 \quad E_m = E_n - \hbar\omega \text{ (Emission)}$$

Dichte

$$\rho(E) = \int d\alpha \delta(E_\alpha - E)$$

für kontinuierliches Spektrum $|m\rangle \sim |\alpha\rangle$.bei dem
2ten braket
fehlte das
Betragssqua-
drat

1.4 Absoriton und Emission von elektromagnetischer Strahlung

Beispiel: Wasserstoffatom

 e^- : Ladung q m : Masse

$$H = \frac{1}{2m} \left(\vec{p} + \frac{e}{c} \vec{A}'(\vec{r}, t) \right)^2 - e\phi'(\vec{r}, t) \quad \text{mit } \vec{A}' = \vec{A}_{\text{proton}} + \underbrace{\vec{A}(\vec{r}, t)}_{\text{Thomas, keine Ahnung was da stehen soll. (Photen von Welle)}}$$

$\vec{A}'(\vec{r}, t)$ und $\phi'(\vec{r}, t)$ sind Beiträge von elektromagnetischer Welle und vom Proton (statisch).

das kann so
auch nicht
stimmen

$$\phi'(\vec{r}, t) = \underbrace{\frac{e}{4\pi\hbar c} \frac{1}{r}}_{\text{statisches Feld von Protonen}} + \phi(\vec{r}, t)$$

$$H = \underbrace{H^0}_{\text{ungestört von Wasserstoff-Atom (zeitunabh.)}} + \frac{e}{2mc} \left(\vec{p}\vec{A}(\vec{r}, t) + \vec{A}(\vec{r}, t)\vec{p} + \frac{1 \cdot e^2}{2mc^2} \vec{A}^2(\vec{r}, t) - e\phi(\vec{r}, t) + \dots \right)$$

$e\vec{A}$ klein $\Rightarrow e^2\vec{A}^2$ vernachlässigen
 \Rightarrow Coulombbeichung:

- $\vec{\nabla} \vec{A} = 0 \rightarrow \vec{p}\vec{A} = 0$

- $\phi(\vec{r}, t) = \text{const.} = 0$

$$\rightarrow H = H^0 + \underbrace{\frac{e}{2mc} \vec{A}(\vec{r}, t)\vec{p}}_{\text{Störterm } H^1(t)} = H^0 + H^1(t)$$

Man kann zeigen

$$\langle \frac{\vec{p}}{m} \rangle = \langle \frac{i}{\hbar} [H^0, \vec{r}] \rangle$$

Nebenbedingung: Für Atome mit mehr als 1 e^-

$$\vec{p} = \sum_i \vec{p}_i \quad \rightarrow \langle \frac{\vec{p}}{m} \rangle = \frac{i}{\hbar} \langle [H^0, \vec{R}] \rangle \quad \text{mit } \vec{R} = \sum_i \vec{r}_i$$

Betrachte elektromagnetische Welle

$$\vec{A}(\vec{r}, t) = \operatorname{Re} \left[\underbrace{\vec{A}_0}_{\in \mathbb{C}} \underbrace{\vec{\epsilon}}_{\substack{\mathbb{R}^3\text{-Polarisations-} \\ \text{vektor mit } |\vec{\epsilon}|=1}} e^{i(\vec{k}\vec{r}-\omega t)} \right]$$

$$\vec{\epsilon} \cdot \vec{k} = 0$$

Dispersionsrelation:

$$\omega = |\vec{k}|c$$

Hinweis

$$\partial_t = \vec{E}$$

$$\operatorname{rot} \vec{A} = \vec{B}$$

Intensität ist bestimmt durch A_0^2

$$\rightarrow I = \overline{|\vec{S}|} \quad \text{zeitliches Mittel ist nötig da } \vec{S} \text{ fluktuiert!}$$

$|\vec{S}|$ ist Pointing-Vektor

$$|\vec{S}| = c|\vec{E}||\vec{B}| = c|E|^2 \quad \text{da } |\vec{E}| = |\vec{B}| \text{ in Coulombbeichung}$$

$$\text{mit } \vec{E} = \frac{1}{c} \partial_t \vec{A} \quad \rightarrow |\vec{S}| = \frac{1}{c} |\partial_t \vec{A}|^2$$

Somit ist die Intensität:

$$I = \underbrace{\frac{\omega}{2c}}_{\text{aus zeitlichem Mittel } \int_0^{2\pi} d\phi \frac{1}{2\pi} \sin^2 \phi = \frac{1}{2}} |A_0|^2$$

Mittlere Energiedichte der elektromagnetischen Welle

$$v(\vec{r}) = \frac{1}{2} \overline{(E^2(\vec{r}, t) + B^2(\vec{r}, t))} = \frac{1}{c} \overline{|\vec{S}|} = \frac{I}{c} = \frac{\omega^2}{2c^2} |A_0|^2$$

$$\bar{v}(\omega) = \frac{\omega^2}{2c^2} |A_0|^2$$

Störoperator in Coulombbeichung

$$H^1 = \frac{e}{2mc} \vec{A}(\vec{r}, t) \vec{p}$$

$$= \frac{e}{mc} \left[A_0 e^{i(\vec{k}\vec{r}-\omega t)} \vec{\epsilon} \cdot \vec{p} + A_0^* e^{-i(\vec{k}\vec{r}-\omega t)} \vec{\epsilon} \cdot \vec{p} \right]$$

$$+ \frac{e^2}{mc^2} \underbrace{|A_0|^2}_{\text{sehr klein } \rightarrow \text{wir vernachlässigen diesen}} (1 + \cos(2(\vec{k}\vec{r} - \omega t)))$$

sehr klein \rightarrow wir vernachlässigen diesen

$$H^1 = \underbrace{H_\omega}_{\frac{e}{mc} A_0 e^{i\vec{k}\vec{r}}} e^{-i\omega t} + H_\omega^\dagger e^{i\omega t}$$

Wir wollen nun $W_{m \leftarrow n}$ ausrechnen:

$$\left| \langle m | \frac{e}{mc} A_0 e^{i\vec{k}\vec{r}} \vec{\epsilon} \cdot \vec{p} | n \rangle \right|^2 = \frac{e^2}{m^2 c^2} |A_0|^2 \left| \langle m | e^{i\vec{k}\vec{r}} \vec{\epsilon} \cdot \vec{p} | n \rangle \right|^2$$

Übergangsrate: Absorption: $\omega_m > \omega_n$, $\omega_m = \omega_n + \omega$

$$W_{m \leftarrow n} = \frac{1}{t\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} dE \rho_{\omega}(\omega) P_{nm}(t)$$

Wir machen t groß \Rightarrow Fermiregeln

$$\frac{2\pi}{\hbar} |\langle m | H_{\omega} | n \rangle|^2 \rho_{\omega}(\omega)$$

$\rho_{\omega}(\omega)$ ist Dichte im Zustand mit $\omega = \frac{E}{\hbar}$
und $\rho_{\omega}(\omega) \sim \delta(\omega + \omega_{mn})$

$$W_{m \leftarrow n} = \frac{4\pi e^2}{m^2 \hbar^2 \omega_{mn}^2} u(\omega_{mn}) \left| \langle m | e^{i\vec{k}\vec{r}} (\vec{\epsilon} \cdot \vec{p}) | n \rangle \right|^2$$

$$\langle \hat{p} \rangle = \frac{im}{\hbar} [H^0, \vec{r}]$$

$$\text{mit } \alpha = \frac{e^2}{4\pi\hbar c} : \boxed{W_{m \leftarrow n} = \frac{16\pi^2 \alpha c}{\hbar^3 \omega_{mn}^2} u(\omega_{mn}) \left| \langle m | e^{i\vec{k}\vec{r}} [H^0, \vec{r} \cdot \vec{\epsilon}] | n \rangle \right|^2}$$

Dipolnäherung:

$$e^{i\vec{k}\vec{r}} = 1 + \underbrace{(i\vec{k}\vec{r})}_{\mathcal{O}(\alpha)}$$

Der $\mathcal{O}(\alpha)$ Term kann vernachlässigt werden, denn:

$$\vec{k} \cdot \vec{r} \sim \frac{\omega}{c} n^2 a_B \sim \frac{\alpha \hbar c}{2n^2 a_B} \frac{n^2 a_B}{\hbar c} \sim \frac{\alpha}{2}$$

$$\alpha \approx \frac{1}{137}$$

n : Hauptquantenzahl
 a_B : Bohrscher Radius

Jetzt wollen wir wissen was $\langle m | [H^0, \vec{r}] | n \rangle$ ist

$$\vec{\epsilon} \langle m | [H^0, \vec{r}] | n \rangle = \hbar \overbrace{(\omega_m - \omega_n)}^{\omega_{mn}} \vec{\epsilon} \langle m | \vec{r} | n \rangle$$

Nebenbemerkung

$$\begin{aligned}\langle m | H^0 &= \langle m | \hbar\omega_m \\ -H | n \rangle &= -\hbar\omega_n | n \rangle\end{aligned}$$

In Dipolnäherung:

$$\begin{aligned}W_{m \rightarrow n} &= \frac{16\pi^2\alpha c}{\hbar} u(\omega_{mn}) |\langle m | \vec{\epsilon} \cdot \vec{r} | n \rangle|^2 \\ &= \frac{4\pi}{\hbar^2} u(\omega_{mn}) |\langle m | \vec{\epsilon} \cdot \vec{d} \rangle|^2 \\ \text{mit Dipoloperator: } \vec{d} &= e\vec{r} = \sqrt{4\pi\hbar c\alpha} \cdot \vec{r}\end{aligned}$$

$$\langle \vec{r} | n \ell m \rangle = \psi_{n \ell m}(\vec{r}) = \frac{u_{n \ell}(r)}{r} Y_{\ell m}(\Theta, \phi)$$

Dipolauswahlregeln:

$$\begin{aligned}\langle n' \ell' m' | \vec{r} | n \ell m \rangle &\neq 0 \\ \Rightarrow \int d\Omega Y_{\ell' m'}^*(\Omega) \vec{r} Y_{\ell m}(\Omega) &\neq 0 \\ \vec{r} &= \sqrt{\frac{4\pi}{3}} r \left(-\frac{1}{\sqrt{2}} \underbrace{(Y_{1,1} + Y_{1,-1})}_{\sin \Theta \cos \phi}, \frac{1}{\sqrt{2}} \underbrace{(Y_{1,1} - Y_{1,-1})}_{\sin \Theta \sin \phi}, Y_{1,0} \right) \\ &= r \sum_{i,\lambda} \vec{e}_i d_{i,\lambda} Y_{1,\lambda} \\ \text{wobei } i &= \{x, y, z\} \text{ und } \lambda \in \{-1, 0, 1\}\end{aligned}$$

$$Y_{1,\lambda} Y_{\ell m} = c_- Y_{\ell-1,m+\lambda} + c_0 Y_{\ell,m+\lambda} + c_+ Y_{\ell+1,m+\lambda}$$

mit c_-, c_0, c_+ Clebsch-Gordon Koeffizienten.

Wir führen $m' = m + \lambda$ ein, weil

$$\begin{aligned}\int d\Omega Y_{\ell',m'}^* Y_{L,m+\lambda} &= \delta_{\ell,L} \delta_{m',m+\lambda} \\ \Rightarrow \boxed{\Delta m = m' - m = 0, \pm 1}\end{aligned}$$

Paritätsoperator:

$$\begin{aligned}\mathbb{P} \vec{r} = -\vec{r} &\quad \mathbb{P} Y_{\ell m}(\Theta, \phi) = (-)^\ell Y_{\ell m}(\Theta, \phi) \\ \int d\Omega Y_{\ell' m'}(\Omega) \vec{r} Y_{\ell m}(\Omega) &= \quad \text{analog zu:} \\ = \int d\Omega \mathbb{P} (Y_{\ell' m'}^*(\Omega) \vec{r} Y_{\ell m}(\Omega)) &\quad \int_{-\infty}^{\infty} dx f(x) = \int_{-\infty}^{\infty} dx f(-x) \\ = \int d\omega (-)^{\ell'} (-1) (-)^\ell (Y_{\ell' m'}(\Omega) \vec{r} Y_{\ell m}(\Omega)) & \\ = (-)^{\ell+\ell'+1} \int d\Omega Y_{\ell' m'}(\Omega) \vec{r} Y_{\ell m}(\Omega)\end{aligned}$$

Integral $\neq 0 \Rightarrow 1 = (-)^{\ell+\ell'+1} \Rightarrow \ell + \ell'$ ungerade
 Und dies gilt nur für $\ell' = \ell, \ell+1, \ell-1$

$\Rightarrow \Delta\ell = \ell' + \ell = \pm 1$	für $\ell \geq 1$
$= 1$	für $\ell = 0$

$\Delta m = 0$ tritt nur für $\langle \ell', m' | z | \ell, m \rangle$ auf

Betrachte inkohärente Überlagerung von elektromagnetischen Wellen (keine Polarisation):

$$\begin{aligned}
 \frac{1}{4\pi} \int d\Omega_{\vec{\epsilon}} \left| \langle m | \vec{d} \cdot \vec{\epsilon} | n \rangle \right|^2 &= \frac{1}{4\pi} \int d\Omega_{\vec{\epsilon}} \langle m | \vec{d} \cdot \vec{\epsilon} | n \rangle \langle n | \vec{d} \cdot \vec{\epsilon} | m \rangle \\
 &\text{Mittel über alle } \vec{\epsilon} \\
 &= \sum_{i,j} \langle m | d_i | n \rangle \langle n | d_j | m \rangle \frac{1}{4\pi} \int d\Omega_{\vec{\epsilon}} \overbrace{\epsilon_i \epsilon_j}^{\delta_{ij} \frac{\epsilon^2}{3}} \\
 &= \frac{4\pi}{3} \left| \langle m | \vec{d} | n \rangle \right|^2
 \end{aligned}$$

$W_{m \leftarrow n} = \frac{4\pi}{3\hbar^2} u(\omega_{mn}) \left \langle n \vec{d} m \rangle \right ^2$	mit $\vec{d} = e\vec{r}$ Dipolmoment
--	--------------------------------------

was zur Hölle ist z?
 warum 1/3
 wird nächste Stunde
 genauer gezeigt