Contents

Chapter 3

Störungstheorie

Allgemeines Problem Spektrum $H|\psi\rangle = E|\psi\rangle$
Zeitentwickl. $|\psi, t\rangle = U(t, t_0)|\psi, t_0\rangle$ mit $U(t, t_0) = Te^{-\frac{i}{\hbar}\int_{t_0}^{t} dt' H(t')}$ nicht analytisch lösbar
Approximation H_0 lösbar

$$H = H_0 + \underbrace{(H - H_0)}_{V} = H_0 + V$$

mit Störung V (V "klein")

- Stationäre Störungs-Theorie - V zeitunabhängig, bestimme $E_n = E_n^{(0)} + \Delta_n$
- Zeitabhängige Störungs-Theorie; bestimme die Zeitentwickluung $\rightarrow$ Übergangsraten: Zerfälle, Streuung,...

3.1 Stationäre Störungs-Theorie

Wiederholung: nicht entarteter Fall:

$$H_0|n^{(0)}\rangle = E_n^{(0)}|n^{(0)}\rangle$$

$E_n^{(0)}$ nicht entartet Gesucht: Spektrum von

$$H_\lambda = H_0 + \lambda V$$

$$H|n\rangle = (H_0 + \lambda V)|n\rangle_\lambda = E_n|n\rangle$$

$\lambda = 0$: analytisch lösbar $\lambda = 1$: volles H Problem
Potenzreihenentwicklung:

$$|n\rangle = |n^{(0)} > +\lambda|n^{(1)} > +\lambda^2|n^{(2)} > +...$$

$$E_n = E_n^{(0)} + \Delta_n = E_n^{(0)} + \lambda\Delta^{(1)} + \lambda^2\Delta^{(2)} + ...$$

Lösung mit $V_{nk} = \langle n^{(0)}|V|K^{(0)}\rangle \Rightarrow \Delta_n = \lambda V_{nm} + \lambda^2 \sum_{k\neq n} \frac{|V_{nk}|^2}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}} + ...$

$$|n\rangle = |n^{(0)}\rangle + \lambda \sum_{k\neq n} |K^{(0)}\rangle \frac{V_{kn}}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}} + ...$$

Beispiel: Quadratischer Stark Effekt
Wasserstoff-artiges Atom im äußeren $\vec{E}$-Feld. Keine Entartung: 1s für H-Atom

$$H_0 = \frac{\vec{p}^2}{2m} + \underbrace{V_0(r)}_{\frac{-e^2}{4\pi\epsilon_0 r}}, V = -e|\vec{E}|z, \Rightarrow -\vec{\nabla}V = e|\vec{E}|\hat{z}$$

Energieschift

$$\Delta_n = -e|\vec{E}|z_{nn} + \sum_{k\neq n} \frac{|-e\vec{E}|^2|z_{nk}|^2}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}}$$

mit $z_{nk} = \langle n^{(0)}|z|K^{(0)}\rangle$
Energieeigenzustände sind

$$|n^{(0)}\rangle = |n'l'm'\rangle$$
$$|K^{(0)}\rangle = |nlm\rangle$$

$$z_{nk} = \langle n'l'm'|\underbrace{z}_{T_0^{(1)}}|nlm\rangle$$

Auswahlregel: $m' = m$; $e' = e \pm 1, e$

- Parität von z_{nk}:

$$(-1)^l(-1)(-1)^{l'} = -(-1)^{l+l'} = \begin{cases} +1, & l' = l \pm 1 \\ -1, & l' = l \end{cases}$$

- Projektionstheorem:

$$z_{nk}|_{l'=l} \approx \langle n'l'm'| \underbrace{\vec{L}\cdot\vec{r}}_{(\vec{r}\times\vec{p})\cdot\vec{r}=0} |nlm\rangle$$

$$\Rightarrow z_{nn} = 0$$
$$\Rightarrow \Delta_n = e^2|\vec{E}|^2 \sum_{k\neq n} \frac{|z_{nk}|^2}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}} = -9\pi\epsilon_0|\vec{E}|^2 a_0^3$$

mit $a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{me^2}$ = Bohr Radius

3.1 Entarteter Fall

$$E_n = E_k^{(0)}$$
$$\Delta^{(2)} = \sum_{k\neq n} \frac{|V_{nk}|^2}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}}$$

Kein Problem falls $V_{nk} = 0$

$$V_{nk} = \langle n^{(0)}|V|K^{(0)}\rangle$$

Trick: benutze geignete Linearkombination im Unterraum D der entarteten Zustände
$E_n^{(0)} = E_D^{(0)}$ sei g-fach entartet

$$D = \left\{ \sum_{n=1}^{g} c_n|n^{(0)}\rangle \middle| H_0 = |n^{(0)}\rangle = E_D^{(0)}|n^{(0)}\rangle \right\}$$

Diagonalisiere V in D
Projektor auf D

$$P_0 = \sum_{n=1}^{g} |n^{(0)}\rangle\langle n^{(0)}|$$

$$P_0 H_0 = E_D^{(0)} P_0 = H_0 P_0$$

Komplement

$$P_1 = 1 - P_0 = \sum_{n=g+1}^{\infty} |n^{(0)}\rangle\langle n^{(0)}|$$

Es gilt: $[H_0, P_0] = 0 = [H_0, P_1]$
Gesucht: Eigenvektor $|l\rangle$

$$0 = (E - H_0 - \lambda V) \underbrace{1}_{P_0 + P_1} |l\rangle$$

$$= (E - E_D^{(0)} - \lambda V) P_0 |l\rangle + (E - H_0 - \lambda V) P_1 |l\rangle$$

Projektion auf D, mit P_o

$$0 = (E - E_D^{(0)} - \lambda V) P_0 |l\rangle - \lambda P_0 V P_1 |l\rangle$$

Projektion mit P_1

$$0 = -\lambda P_1 V P_0 |l\rangle + (E - H_0 - \lambda V P_1 V) P_1 |l\rangle$$

wegen $E \approx E_D^{(0)}$ und $\lambda P_1 V P_1$ klein ist $E - H_0 - \lambda V P_1 V$ invertierbar
1)

$$\Rightarrow P_1 |l\rangle = \lambda P_1 \frac{1}{E - H_0 - \lambda V P_1 V P_1} P_1 V P_0 |l\rangle$$

Einsetzen in P_0 Projektion
2)

$$0 = (E - E_D^{(0)} - \lambda V) P_0 V P_0 - \lambda^2 P_0 V P_1 \underbrace{\frac{1}{E - H_0 - \lambda V P_1 V P_1}}_{*} P_1 V P_0 |l\rangle$$

$(*) P_1 \frac{1}{E-H_0} \frac{1}{1-\lambda \frac{P_1 V P_1}{E-H_0}} P_1 = \sum_{n=0}^{\infty} \lambda^n P_1 \frac{1}{E-H_0} P_1 (\frac{1}{E-H_0} P_1 V P_1)^n$
Entwicklung: $|l\rangle = |l^{(0)}\rangle + \lambda |l^{(1)}\rangle + ...$ $E - E_D^{(0)} = \Delta = \lambda \Delta^{(1)} + ...$
In Ordnung λ: $E = E_D^{(0)} + \lambda \Delta_l^{(1)} + \lambda^2 \Delta_l^{(2)} + ...$

$$(\Delta^{(1)} - \underbrace{P_0 V P_0}_{V_D}) P_0 |l^{(1)}\rangle = 0$$

Eigenwertgleichung für $g \times g$ Matrix:

$$P_0 V P_0 = \begin{pmatrix} 0 & & 0 \\ & V_0 & \\ 0 & & 0 \end{pmatrix}$$

Eigenwert von $V_D \Rightarrow \Delta^{(1)}$ Wähle $|l^{(0)}\rangle$ als Eigenvektoren von $P_0 V P_0$
Energiebasis: $|i^{(0)}\rangle$; $H_D |i^{(0)}\rangle = E_i |i^{(0)}\rangle$

$$V_{ij} = \langle i^{(0)} | V | j^{(0)} \rangle$$

$$(V_D)_{ij} = \langle i^{(0)} | P_0 V P_0 | j^{(0)} \rangle$$

(=0 für $|i^{(0)}\rangle \in\neq D$ oder $|j^{(0)}\rangle \in\neq D$)

V_D ist $g \times g$-Matrix
$|l^{(0)}\rangle \in D \rightarrow \qquad |l^{(0)}\rangle = \sum_{j=1}^{g} c_j |j^{(0)}\rangle$ mit $c_j = \langle j^{(0)}|l^{(0)}\rangle$

$$\Rightarrow (V_D)_{ij} c_j = \Delta_l^{(1)} c_i$$

Höhere Terme in $|l\rangle = |l^{(0)}\rangle + \lambda^1 |l^{(1)}\rangle + ...$
Zur Ordnung λ^1
2)$\Rightarrow$ $(\underbrace{\frac{E - E_D^{(0)}}{\lambda}}_{v+\Delta v} - \underbrace{P_0 V P_0}_{H_0'} - \lambda \underbrace{P_0 V P_1 \frac{1}{E - H_0} P_1 V P_0}_{V'}) \qquad \underbrace{P_0|l\rangle}_{|l^{(0)}\rangle + \lambda^1 P_0 |l^{(1)}\rangle + ...}$
Ist ein Problem der Störungstheorie: $(H_0' + \lambda V')|\psi\rangle = (v + \Delta v)|\psi\rangle$ Annahme: Spektrum von $H_0' (\equiv V_D)$ nicht entartet. Lösung aus nicht entarteter Störungstheorie:
$E_i^{(1)} = E_D^{(0)} + \lambda v_i$ hat Eigenvektor $|l_i^{(0)}\rangle$

$$P_0|l_i^{(0)}\rangle = \sum_{j \neq i} \frac{P_0|l_j^{(0)}\rangle}{v_i - v_j} \langle l_j^{(0)}|P_0 V P_1 \frac{1}{E^{(0)} - H_0} P_1 V P_0 |l_i^{(0)}\rangle$$

$$P_1|l_i^{(1)}\rangle = P_1 \frac{1}{E_D^{(0)} - H_0} P_1 V |l_i^{(1)}\rangle$$

Allgemein gilt, mit $\langle l^{(0)}|l\rangle = 1$

$$\langle l^{(0)}|(\underbrace{E}_{E_D^{(0)} + \Delta_l} - H_0 - \lambda V)|l\rangle = 0$$

$$\Rightarrow \Delta_l = \lambda \langle l^{(0)}|V \underbrace{|l\rangle}_{|l^{(0)}\rangle + \lambda |l^{(1)}\rangle + ...}$$

$$= \lambda \Delta_l^{(1)} + \lambda^2 \Delta_l^{(2)} + ...$$

$$\Delta_{li}^{(2)} = \langle l_i^{(0)}|V \underbrace{|l_i^{(1)}\rangle}_{P_0|l^{(1)i}\rangle + P_1|l_i^{(1)}\rangle}$$

$$= \langle l_i^{(0)}|V|\sum_{j \neq i} l_i^{(0)}\rangle ... + \langle l_i^{(0)}|V|P_1 l_i^{(0)}\rangle$$

$$= \langle l_i^{(0)}|V P_1 \frac{1}{E^{(0)} - H_0} P_1 V_1 |l_i^{(0)}\rangle$$

mit $P_1 = \sum_{K \notin D} |K^{(0)}\rangle\langle K^{(0)}|$

$$= \sum_{K \notin D} \underbrace{\overbrace{\langle l_i^{(0)}|V|K^{(0)}\rangle}^{V_{ik} = V_{ki}^*} \langle K^{(0)}|V|l_i^{(0)}\rangle}_{E_D^{(0)} - E_K^{(0)}}$$

$$= \sum_{K \notin D} \frac{|V_{Ki}|^2}{E_D^{(0)} - E_K^{(0)}}$$

Zusammenfassung (entartete Störungstheorie)

- Bestimme entarteten Unterraum D von H_o zu Eigenwert $E_D^{(0)}$

$$D = Span\left\{|i^{(0)}\rangle|H_0|i^{(0)}\langle = E_D^{(0)}|i^{(0)}\rangle\right\}$$

Konstruiere $g \times g$ Matrix $V_D = P_0 V P_0$

- Diagonalisiere V_D
- Energiekorrektur 1ster Ordnung $\Delta_{li}^{(1)}$=Eigenwerte von V_D; Eigenvektoren sind die 'richtigen' Basiszustände von D
- Nicht entartete Störungstheorie liefert uns die Energiekorrekturen höreherer Ordnung (oder Iteration).

Es folgen Beispiele

3.1 Linearer Stark Effekt

Für H-Atom

$$H_0 = \frac{\vec{p}^2}{2m} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}, \qquad V = -ez|\vec{E}|$$

$|nlm\rangle$ sind n^2-fach entartet $n = 2$: 2s,2p haben

$$E_n = \frac{-e^2}{4\pi\epsilon_0 2a_0}\frac{1}{n^2} = -Ry \cdot \frac{1}{n^2}$$

a_0=Bohrradius=$\frac{\hbar^2 c 4\pi\epsilon_0}{mce^2} = \frac{\hbar c}{mc^2\alpha}$; $Ry = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 2a_0} = \frac{1}{2}mc^2\alpha^2 = 13,6eV$
Es gilt $\langle l'm'|z|2lm\rangle = \delta_{mm'}\delta_{|l-l'|} \cdot const$ vier Zustände: $2s$; $2p, m = 0$; $2p$,$m = 1$; $2p$,$m = -1$

$$V_D = \begin{pmatrix} 0 & \langle 2s|V|2p, m=0\rangle & 0 & 0 \\ \langle 2p, m=0|V|2s\rangle & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

Eigenzustände von $|2p, m = \pm 1\rangle$: Eigenwert $v_3 = v_4 = 0$ $|\pm\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|2s, m = 0\rangle \pm |2p, m = 0\rangle)$ $v_{1,2} \equiv v_\pm = \pm\langle 2s|V|2p, m\rangle$
Zu berechnen: $\langle 2s|V|2p, m = 0\rangle = 3ea_0|\vec{E}|$

$$e|\vec{E}| \qquad \underbrace{\langle 200|\frac{-z}{a_0}|210\rangle}_{\langle 2s|\frac{-z}{a_0}|2p,m=0\rangle = \int d^3\vec{x}\psi^*_{200}(\vec{x})\frac{-z}{a_0}\psi_{210}(\vec{x})}$$

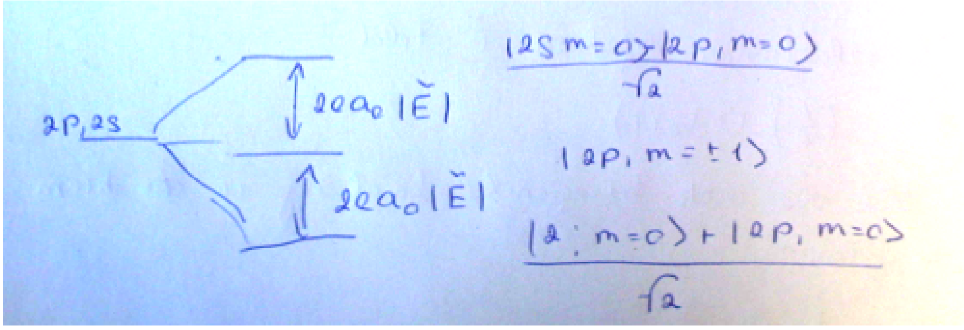
$\psi_{nlm}(\vec{x}) = R_{nl}(r)Y_l^m(\theta, \phi)$ mit $R_{20}(r) = \frac{1}{(2a_0)^{3/2}}(2 - \frac{r}{a_0}e^{-r/(2a_0)}$, $R_{21}(r) = \frac{1}{(2a_0)^{3/2}}\frac{r}{\sqrt{3}a_0}e^{-r/(2a_0)}$

$$= -\int_0^\infty dr R_{20}(r)R_{21}(r)\frac{r^3}{a_0} \otimes \int_{-1}^1 dcos\theta \int_0^{2\pi} d\phi (Y_0^0)^* cos\theta Y_1^0$$

$$= -\frac{1}{\sqrt{3}}\frac{1}{(2a_0)^3}a_0^3\int_0^\infty \frac{dr}{a_0}(2 - \frac{r}{a_0})\frac{r}{\sqrt{3}a_0}e^{-r/a_0}\frac{r^3}{a_0^3}$$

mit $\Gamma(n + 1) = \int_0^\infty x^n e^{-x}dx = n!$

$$= -\frac{1}{3}\frac{1}{8}\int_0^\infty dx(2 - x)x^4 e^x = -\frac{1}{3 \cdot 8}4!(2 - 5) = 3$$



$$\langle 2s|v|2p, m=0\rangle = 3ea_0|\vec{E}|$$

$\Rightarrow$ linearer shift mit $|\vec{E}|$ 'linearer Stark Effekt'; Niveauverschiebung für $|2p, m=\pm 1\rangle$- ist quadratisch, wie im $|ls\rangle$ Zustand.
$\rightarrow$ kein Problem mit der $v3 = v_4 = 0$ Entartung wegen:

$$|v, L_z] = -e|\vec{E}|[z, L_z] = 0$$

$$\Rightarrow [H, L_z] = [H_0 + v, L_z] = 0$$

$\Rightarrow$ in immer noch 'gute Quantenzahl' $m = \pm 1$ klassifiziert die eigentlich entarten $|2p, m = \pm 1\rangle$ immer noch, $m = m'$-Auswahlregel gilt noch $\rightarrow$ die m, m'-Zustände mischen nicht, d.h. für diese Anwendung kein Problem mit Entartung $\rightarrow$ quadratischer Stark-Effekt.
<u>Beispiel: Spin-Bahn-Wechselwirkung</u>
Wasserstoffähnliches Atom, 1 Valenzelektron außerhalb einer vollbesetzen inneren Schale

$$H_0 = \frac{\vec{p}^2}{2m} + \underbrace{V(r)}_{\approx \frac{-e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad \text{Größe r}}$$

$\rightarrow$ aber immer Elektronen bei kleinem r!
Entartung des Wasserstoffatoms aufgehoben, $E_{nl} > E_{n,l-1}$ da $\langle r\rangle_{l-1} > \langle r\rangle_l$ (höhere l-Zustände erfahren mehr Abstoßung durch die inneren Elektronen.) Valenzelektron erfährt $\vec{E}$-Feld

$$\vec{E} = -\frac{1}{e}\vec{\nabla}V_e(r)$$

$\vec{B}$-Feld der sich bewegenden Ladung in ihrem Ruhesystem:

$$\vec{B}_{eff} = -\frac{1}{c^2}\vec{c} \times \vec{E}$$

magnetisches Moment des Elektrons

$$\vec{\mu} = \frac{e\vec{S}}{m_e}$$

$\Rightarrow$ Wechselwirkungsterm im Hamilton-Op

$$-\vec{\mu}\vec{B}_{eff} = \vec{\mu}\frac{1}{c^2}(\vec{v} \times \vec{E}) = \frac{e\vec{S}}{mc^2}\left[\underbrace{\frac{\vec{p}}{m} \times \frac{\vec{x}}{r}}_{\vec{L}} \frac{-1}{e}\frac{dV_e}{dr}\right] = \frac{1}{(m_e c)^2}\frac{1}{r}\frac{dV_e}{dr}\vec{L}\vec{S}$$

korrekter Term

$$V_{LS} = \frac{1}{2(m_e c)^2}\frac{1}{r}\frac{dV_e}{dr}\vec{L}\vec{S}$$

Faktor $\frac{1}{2}$ Thomas Präzession des Elektrons, folgt später aus der Dirac-Gleichung. H_0 hat entartete Eigenzustände. Können gewählt werden als:

- a) E.Z. von $\vec{L}^2, L_z, \vec{S}^2, S_z$
- b) E.Z. von $\vec{L}^2, \vec{S}^2, \vec{J}^2, J_z$ ($\vec{J} = \vec{L}+\vec{S}$), zu Eigenwerdten $E_{nl}^{(0)}$, weil $2\vec{L}\vec{S} = (\vec{L}+\vec{S})^2 - \vec{L}^2 - \vec{S}^2 = \vec{J}^2 - \vec{L}^2 - \vec{S}^2$

$\Rightarrow$ Wahl b) günstiger $\vec{L}\vec{S}$ EZ!

$$\psi_{njlm} = R_{nl}(r) \underbrace{Y_l^{jm}(\theta,\phi)}_{\text{2 komp Spinor}}$$

$$Y_l^{j,m} = \frac{1}{\sqrt{2l+1}} \begin{pmatrix} \pm\sqrt{l \pm m + \frac{1}{2}} & Y^{m-\frac{1}{2}}(\theta,\phi) \\ \sqrt{l \mp m + \frac{1}{2}} & Y^{m+\frac{1}{2}}(\theta,\phi) \end{pmatrix}$$

niedrigste Energiekorrektur

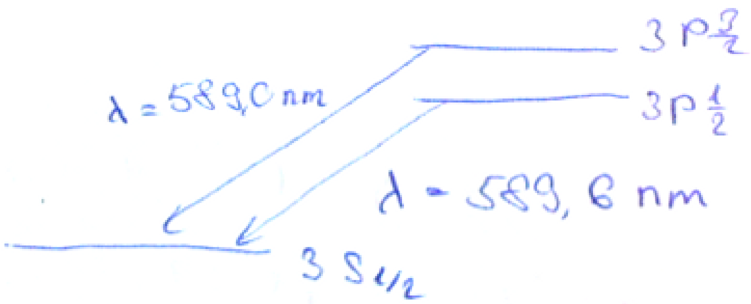
$$\Delta_{njl} = \langle njlm|V_{LS}|njlm\rangle = \frac{1}{2m^2c^2}\left[\int_0^\infty r^2 dr R_{nl}^2 \frac{1}{r}\frac{dV_e}{dr}\right]\frac{\hbar^2}{2}(j(j+1) - l(l+1) - \frac{3}{4}$$

Was ist $j(j+1-l(l+1)-\frac{3}{4}$?
$j = l + \frac{1}{2}$: $(l+\frac{1}{2})(l+\frac{3}{2}) - l^2 - l - \frac{3}{4} = l$
$j = l - \frac{1}{2}$: $(l-\frac{1}{2})(l+\frac{1}{2}) - l^2 - l - \frac{3}{4} = -(l+1)$; $[] = \langle\frac{1}{r}\frac{dV_e}{dr}\rangle_{nl}$

$$\Delta_{nlj} = \frac{1}{2m_e^2c^2}\langle\frac{1}{r}\frac{dV_e}{dr}\rangle_{nl}\frac{\hbar^2}{2}\begin{cases} l, & j = l+\frac{1}{2} \\ -(l+1), & j = l-\frac{1}{2}\end{cases}$$

$\Rightarrow E_{nl}^{(0)}$ spaltet auf in Dublett von Linien.
Bekanntes Beispiel: Natrium D-Linien
Na Z=11, Grundzustand: $(1s)^2(2s)^2(2p)^6(3s)$

$(1s)^2 (2s)^2 (2p)^2 (3s)$



Abschätzung der Größenordnung

$$\langle\frac{1}{r}\frac{dV_e}{dr}\rangle_{nl} \approx \langle\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r^3}\rangle_{nl} \approx \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 a_0^3} > 0$$

$$\Rightarrow \Delta_{nlj} \approx \frac{1}{2m_e^2c^2}\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 a_0^3}\hbar^2 = \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 a_0}\frac{\hbar^2}{m_e^2c^2(\frac{\hbar c}{m_e c^2 \alpha})^2}$$

$$\frac{\Delta E}{E} \approx \alpha^2 = (\frac{1}{137,036...})^2 \approx 10^{-4}$$

für Na-D-Linien

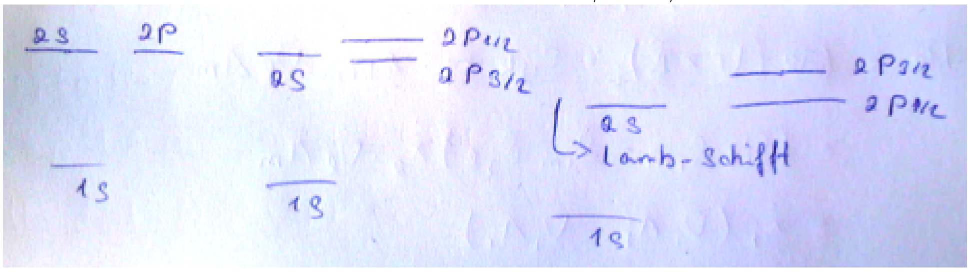
$$\Delta E = \hbar v_1 - \hbar v_2 = 2\pi\hbar c(\frac{1}{\lambda_1} - \frac{1}{\lambda_2}) = 2\pi\hbar c\frac{0,6mm}{(600nm)^2} \approx \frac{0,1}{10^4 10^{-9}m}200\cdot 10^6 eV 10^{-15}m = 2\cdot 10^{-3}eV \approx 2\cdot 10^{-4}Ry$$

$\vec{L}\cdot\vec{S}$-Kopplung ist nicht die einzige Korrektur $O(\alpha^2)$. Relativistische Effekte:

$$\sqrt{\vec{p}^2c^2+m^2c^4}=mc^2\underbrace{\sqrt{1+\frac{\vec{p}^2}{m^2c^2}}}_{1+\frac{\vec{p}^2}{2m^2c^2}-\frac{(\vec{p}^2)^2}{\gamma m^4c^4}}$$

$$=mc^2+\frac{\vec{p}^2}{2m}-\frac{\vec{p}^2}{8m}\frac{\vec{p}^2}{(mc)^2}$$

$1Ry\approx-\frac{1}{2}\frac{\vec{p}^2}{2m}$; $\frac{\vec{p}^2}{mc^2}\approx10^{-4}-10^{-5}$; $\frac{1Ry}{0.5MeV}$
keine Spin-Abhängigkeit, gleiche Korrektur für $2p_{1/2}$, $2p_{2/2}$; Schrödigner $+\vec{L}\vec{S}$ + rel.Effekte



Dirac-Gleichung: $E=E_{nj}\Rightarrow 2s,2p_{1/2}$ entartet, angehoben durch Lamb-schift (e^--Selbstenergiekorrektur in der QED) $\delta=h\nu$; $\nu=1057MHz$ Feinstruktur $\frac{13{,}6eV}{\hbar}\alpha^2\to175GHz$
Nächstes Beispiel: Zeeman-Effekt
H-Atom im äußeren Magnetfeld
(bzw. Alkali-Atom, H-artiger Atom))
Dazu

$$H=\frac{(\vec{p}-e\vec{A})^2}{2m}+V_c(r)+V_{LS}\underbrace{-\vec{\mu}\vec{B}}_{\frac{e}{m}\vec{S}\vec{B}}$$

$(\vec{p}-e\vec{A})^2$: minimale Kopplung aus der L-Funktion
Exkurs
Geladenes Teilchen im $\vec{E},\vec{B}$-Feld, $\vec{B}=\nabla\times\vec{A}$, $\vec{E}=-\vec{\nabla}\phi-\frac{\partial\vec{A}}{\partial t}$
Lagrangefunktion

$$L=\frac{1}{2}m\dot{\vec{r}}^2-q\phi(\vec{r})+q\vec{A}\dot{\vec{r}}$$

$$\Rightarrow\frac{\partial L}{\partial x_i}=-q\nabla_i\phi(\vec{r})+q(\nabla_iA_j)\vec{x}_j$$

$$\frac{\partial}{\partial t}\frac{\partial L}{\partial\dot{x}_i}=m\ddot{x}_i+q\dot{A}_i+q(\nabla_jA_i)\dot{x}_i$$

$$\overset{E-L-Gl}{=}-q\nabla_i\phi+q(\nabla_iA_j)\dot{x}_j$$

Beachte: $(\vec{v}\times\vec{B})_i=\epsilon_{ijk}\dot{x}_j\epsilon_{klm}\nabla_lA_m=(\delta_{il}\delta_{jm}-\delta_{im}\delta_{jl})\dot{x}_j\delta_lA_m=\dot{x}_j(\delta_iA_j-\delta_jA_i)$

$$\Rightarrow m\ddot{x}_i=q(-\nabla_i\phi-\dot{A}_i)+q\dot{x}_j\underbrace{(\nabla_iA_j-\nabla_jA_i)}_{\epsilon_{ijk}B_k}$$

$\Rightarrow m\ddot{\vec{x}}=q(\vec{E}+\vec{\nabla}\vec{B})$ Lorenzkraft!
Übergang zur Hamiltonfuntion per Legendretransformation:
$p_i=\frac{\partial L}{\partial\dot{x}_i}=m_i\dot{x}_i+qA_i\to v_i=\frac{1}{m}(p_i-qA_i)$
$H=\vec{p}\vec{v}-L=\vec{p}\frac{1}{m}(\vec{p}-q\vec{A})-\frac{1}{2m}(\vec{p}-q\vec{A})^2+q\phi-q\vec{A}(\frac{\vec{p}-q\vec{A}}{m})$

$$\Rightarrow\frac{\vec{p}-q\vec{A})^2}{2m}+q\phi$$

3.1 Zeeman Effekt

Alkali (wasserstoffartige Atome) im B-Feld

$$H = \frac{(\vec{p}-e\vec{A})^2}{2m_e} + V_e(r) + V_{LS} - \underbrace{\vec{\mu}\cdot\vec{B}}_{\frac{e}{2m_e}2\vec{S}\vec{B}}$$

Konstantes $\vec{B}$-Feld. $\vec{B} = \vec{\nabla}\times\vec{A} = B\hat{z}$; wähle $\vec{A} = \frac{B}{2}\begin{pmatrix}-y\\x\\0\end{pmatrix}$ hat $\vec{\nabla}\cdot\vec{A} = 0$

$$\vec{p}\vec{A} = \frac{\hbar}{i}\vec{\nabla}(\vec{A}...) = \vec{A}\vec{p} + \underbrace{[p_i, A_i]}_{\frac{\hbar}{i}[\nabla_i, A_i]} = \vec{A}\vec{p} + \frac{\hbar}{i}(\underbrace{\vec{\nabla}\vec{A}}_{=0}) = \vec{A}\vec{p}$$

$$\vec{p}\vec{A} = \vec{A}\vec{p} = \frac{B}{2}\begin{pmatrix}-y\\x\\0\end{pmatrix}\cdot\begin{pmatrix}p_x\\p_y\\p_z\end{pmatrix} = \frac{B}{2}(-yp_x + xp_y) = \frac{B}{2}L_z$$

$$H = \frac{\vec{p}^2}{2m} - \frac{e}{2m_e}2\underbrace{\vec{A}\vec{p}}_{BL_z} + \frac{e^2}{2m_e}\vec{A}^2 + V_C + V_{LC} - \frac{e}{m_e}BS$$

$$H = H_0 + H_{LS} + H_B + H_Q$$

mit $H_{LS} = \frac{1}{2m_e^2c^2}\frac{1}{r}\frac{dV_C}{dr}\vec{L}\cdot\vec{S}$; $H_B = -\frac{e}{2m_e}B(L_z + 2S_z)$; $H_Q = \frac{e^2}{8m_e}B^2(x^2+y^2)$ (klein)
Größenordnung der Störterme:

$$\langle H_B\rangle \approx \frac{e\hbar}{2m_e}B = \mu_B B = 6\cdot 10^{-5}\frac{eV}{T}B$$

Feinstrukturaufspaltung
Na $\Delta E_{3p} = 2\cdot 10^{-3}eV$ $\Delta E_{3p} >>\rangle H_B\rangle$
Li $\Delta E_{2p} = 4\cdot 10^{-5}eV$ $\Delta E_{2p} <<\rangle H_B\rangle$ für $B >> 1Tesla$
$H = H_0 + H_{LS} + H_B(+H_Q)$ ist symmetrisch unter Drehungen um z-Achse $\Rightarrow$ J_z ist erhalten: $[H, J_z] = 0 \Rightarrow$ simultange Eigenzustände.m ist gute Quantenzahl

$$\langle m'|H|m\rangle \approx \delta_{mm'}$$

Betrachte $[\vec{L}^2, H_{LS}] \propto [\vec{L}, \vec{L}^2\cdot\vec{S}] = 0$; $[\vec{L}^2, H_B] \propto [\vec{L}^2, L_z + 2S_z] = 0$; analog für $\vec{S}^2$: $\vec{L}^2$ und $\vec{S}^2$ sind gute Quantenzahlen.
Basis für Rechnung: $\vec{L}^2$,$\vec{S}^2$,L_z,S_z Eigenzustände; $\vec{L}^2$,$\vec{S}^2$,$\vec{J}^2$,J_z Eigenzustände
Grenzfälle
1) H_{LS} dominiert: $\vec{J}^2$ Basis $\rightarrow$ Entartung aufgehoben. Die Aufspaltung ist gleich dem Erwartungswert H_B: $\Delta E_B = \langle H_B\rangle_{j=l\pm\frac{1}{2},m} = \frac{-eB}{2m_e}\langle\underbrace{L_z + 2S_z}_{J_z+S_z=\hbar m+\langle S_z\rangle}\rangle_{j=l\pm\frac{1}{2},m}$ Eigenzustand $|j,m\rangle$ ist

$$|j = l\pm\frac{1}{2}, m\rangle = \pm\underbrace{\sqrt{\frac{l\pm m+\frac{1}{2}}{2l+1}}}_{c_+}|m_l = m-\frac{1}{2}, m_s = -\frac{1}{2}\rangle + \underbrace{\sqrt{\frac{l\mp m+\frac{1}{2}}{2l+1}}}_{c_+}|m_l = m+\frac{1}{2}, m_s = -\frac{1}{2}\rangle$$

$$= c_+|m-\frac{1}{2},+\rangle + c_-|m+\frac{1}{2},-\rangle$$

$$\langle S_z\rangle = \frac{\hbar}{2}(|c_+|^2 - |c_-|^2) = \frac{l\pm m+\frac{1}{2} - (l\mp m+\frac{1}{2}}{2l+1}\frac{\hbar}{2} = \pm\frac{\hbar m}{2l+1}$$

Lande's Formel

$$\boxed{\Delta E_B = -\frac{eB}{2m_e}\hbar m(1 \pm \frac{1}{l2+1})}$$

Paschen-Back Grenzfall: H_{LS} klein. H_B Term ist diagonal is nder L_z, S_z Basis.

$$\Delta E_B = \langle H_B \rangle_{m_l,m_s} = -\frac{e\hbar B}{2m_e}(m_l + 2m_s)$$

Entartung von H_0 ist teilweise aufgehoben.
$|\underbrace{m_l, +\frac{1}{2}}_{m=m_l+\frac{1}{2}}\rangle$ und $|\underbrace{m_l+2, m_l, -\frac{1}{2}}_{m=m_l+\frac{3}{2}}\rangle$
verschiedene m-Eigenzustände mischen nicht $\to$ nicht entartete Störungsth. für festes m.

$$\Delta E_{LS} = \langle H_{HS} \rangle_{m_l,m_s} = \frac{1}{2m_l^2c^2}\langle\frac{1}{r}\frac{dV}{dr}\rangle\langle\vec{L}\cdot\vec{S}\rangle_{m_l,m_s}$$

$$\langle\vec{L}\cdot\vec{S}\rangle = \langle L_zS_z + \underbrace{\frac{1}{2}(L_+S_- + L_+S+)}_{=0}\rangle_{m_l,m_s}$$

$$\boxed{\Delta E_{LS} = \frac{\hbar^2 m_l m_s}{2m_e^2c^2}\langle\frac{1}{r}\frac{dV_c}{dr}\rangle_{nl}}$$

3.2 Zeitabhängige Störungen

Systeme mit Hamiltonoperator $H = H_0 + V(t)$. Annahme dass die Lösung für H_0 bekannt ist.

$$H_0|n\rangle = E_n|n\rangle$$

$V(t)$ zeitabhängig $\Rightarrow$ keine stationäre Zustände. Stattdessen sind Übergangswahrscheinlichkeiten gesucht.
Zur Zeit $t=0$: Eigenzustand $|i\rangle$ von H_0
$t=0$: $|\alpha\rangle = \sum_n c_n(0)|n\rangle$; gesucht $|\alpha,t\rangle = \sum_n c_n(t)e^{-\frac{i}{\hbar}E_nt}$

1. Wahrscheinlichkeit $|n\rangle$ zu finden: $|c_n(t)|^2$
2. Zeitentwicklung von $c_n(t)$ nur durch $V(t)$

3.2 Wechselwirkungsbild (WW Bild)

Zustände zur Zeit $t=0$: $|\alpha\rangle$ Ket im Schrödinger Bild: $|\alpha,t\rangle_S$
Def. Zustand im WW Bild

$$|\alpha,t\rangle_I = e^{iH_0t/\hbar}|\alpha,t\rangle_S$$

Observablem in WW Bild (Motivation: $\underbrace{e^{iH_0t/\hbar}A_Se^{-iH_0t/\hbar}}_{A_I(t)}\underbrace{e^{iH_0t/\hbar}|\alpha,t\rangle_S}_{|\alpha,t\rangle_I}$

$$A_I(t) = e^{iH_0t/\hbar}A_Se^{-iH_0t/\hbar}$$

Für $V(t)=0$:
WW-Bild $\equiv$ Heisenbergbild Schrödingerbild $H_0 \to$ WW Bild V Heisenbergbild

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}|\alpha,t_0,t\rangle_I = i\hbar\frac{\partial}{\partial t}(e^{\frac{i}{\hbar}H_0t}|\alpha,t_0,t\rangle_S)$$

$$= -H_0e^{\frac{i}{\hbar}H_0t}|\alpha,t_i,t\rangle_s + e^{\frac{i}{\hbar}H_0t}(H_0+V)|\alpha,t_0;t\rangle_S$$

$$= \underbrace{e^{\frac{i}{\hbar}H_0 t} V e^{-\frac{i}{\hbar}H_0 t}}_{V_I} \cdot \underbrace{e^{-\frac{i}{\hbar}H_0 t}|\alpha, t_0; t\rangle_S}_{|\alpha,t_0;t\rangle_I}$$

$\Rightarrow$

$$\boxed{i\hbar\frac{\partial}{\partial t}|\alpha, t_0; t\rangle = V_I|\alpha, t_0; t\rangle_I}$$

Schrödigner-artige Gleichung mit $H \to V_I$; $V_I \to 0 \Rightarrow |\alpha, t_0, t\rangle_I = const.$

$$A_I = e^{\frac{i}{\hbar}H_0 t} A_S e^{-\frac{i}{\hbar}H_0 t}$$

$$\frac{dA_I}{dt} = \frac{i}{\hbar}H_= \underbrace{e^+ A_S e^-}_{A_I} - \frac{i}{\hbar}\underbrace{e^{\frac{i}{\hbar}H_0 t} A_S e^{-\frac{i}{\hbar}H_0 t}}_{A_I H_0} + \underbrace{e^{\frac{i}{\hbar}H_0}\frac{\partial A_S}{\partial t}e^{-\frac{i}{\hbar}H_0}}_{=\left(\frac{\partial A}{\partial t}\right)_I = \frac{\partial A_I}{\partial t}}$$

$$\frac{dA_I}{dt} = \frac{1}{i\hbar}[A_I, H_0] + \frac{\partial A_I}{\partial t}$$

$\to$ Heisenberg-artige Gleichung mir $H \to H_0$ Im folgenden:

$$|\alpha, t_0; t\rangle_i = \sum_h c_n(t)|n\rangle$$

$|n\rangle$ bekannt. Problem gelöst, wenn $c_n(t) bekannt$

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}|\alpha, t_0, t\rangle_I = V_I|\alpha, t_0, t\rangle_I$$

$$\Rightarrow i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\langle n|\alpha, t_0; t\rangle_I = \sum_m \langle n|V_I|m\rangle\langle m|\alpha, t_0; t\rangle_I$$

$\langle n|V_I|m\rangle = \langle n|e^{\frac{i}{\hbar}H_0 t}V(t)e^{-\frac{i}{\hbar}H_0 t}|m\rangle = V_n m(t)e^{i\omega_n mt}$

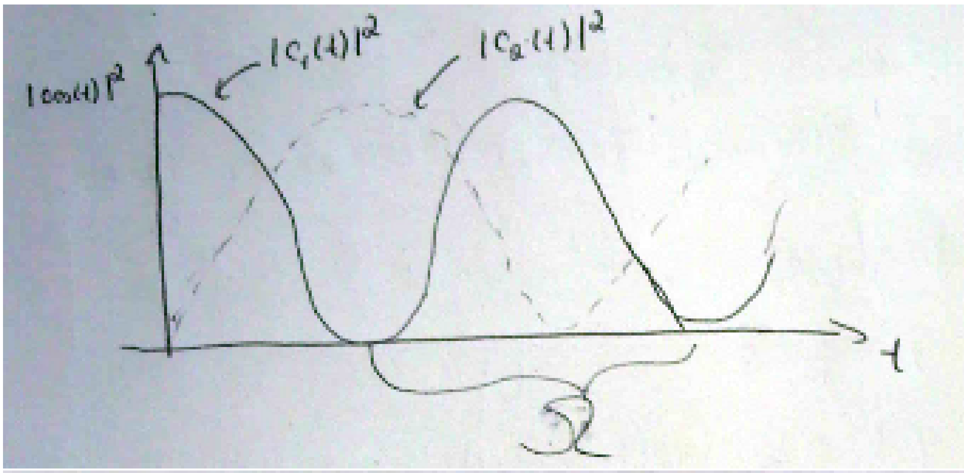
$$\boxed{i\hbar\frac{d}{dt}c_n(t) = \sum_m V_{nm}(t)e^{i\omega_{nm}t}c_m(t)}$$

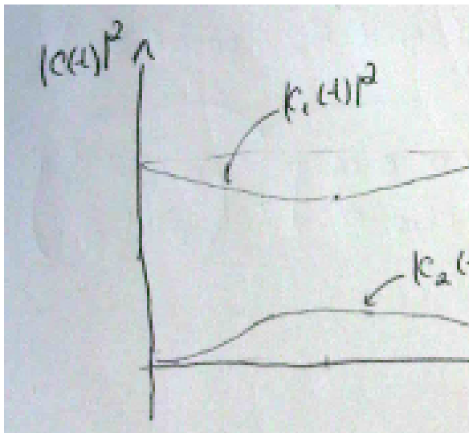
$\omega_{nm} = \frac{E_n - E_m}{\hbar} \to \omega_{nm} = \omega_{mn}$

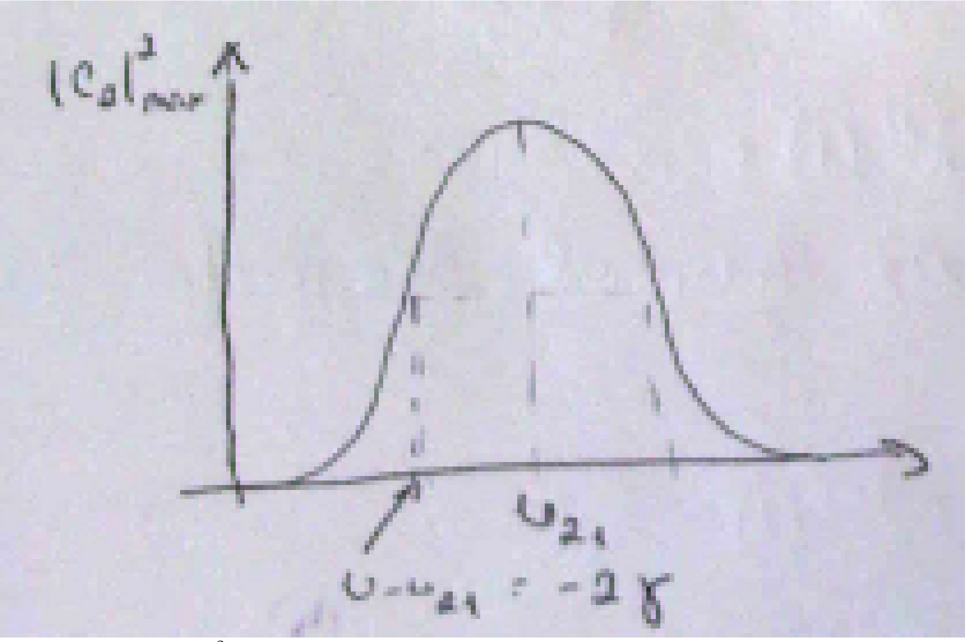
$$\Leftrightarrow i\hbar\begin{pmatrix}\dot{c}_1\\ \dot{c}_2\\ .\\ .\\ .\end{pmatrix} = \begin{pmatrix}V_{11} & V_{12}e^{i\omega_{12}t} & . & . & .\\ V_{21} & V_{12}e^{i\omega_{21}t} & . & . & .\\ . & . & . & . & .\\ . & . & . & . & .\\ . & . & . & . & .\end{pmatrix} = \begin{pmatrix}C_1\\ C_2\\ .\\ .\\ .\end{pmatrix}$$

Um Hinreichend einfach und nur endlich viele Zustände $\to$ evtl. exakt lösbar. System gekoppelter DGL.
Bsp: 2-Zustandssystem mit harmonischem Potential:
$H_0 = \begin{pmatrix}E_1 & 0\\ 0 & E_2)\end{pmatrix}$; $E_1 < E_2$; $V(t) = \begin{pmatrix}0 & \hbar\gamma e^{i\omega t}\\ \hbar\gamma e^{-i\omega t} & 0\end{pmatrix}$
$V(t)$ vernüpft $|1\rangle$ und $|2\rangle$
$\Rightarrow$ Übergänge möglich. Problem exakt lösbar. z.B mit $c_1(0) = 1$; $c_2(0) = 0$

$\Rightarrow |c_2(t)|^2 = \frac{\gamma^2}{\gamma^2 + \frac{(\omega-\omega_{12})^2}{4}} sin^2\left(\underbrace{\sqrt{\gamma^2 + \frac{(\omega-\omega_{12})^2}{4}}t}_{\Omega}\right)$ $|c(t)|^2 \to$ Oszillation mit frequenz Ω $|c_1(t)|^2 = 1 - |c_2(t)|^2$







$|c_2(t)|^2_{max} = \frac{\gamma^2}{\gamma^2 + \frac{(\omega-\omega_{12})^2}{4}}$
praktisches Beispiel:
Spin$\frac{1}{2}$-System im extenen $\vec{B}$-Feld

$$\vec{B} = B_0\hat{z} + B_1(\hat{x}cos\omega t\hat{y}sin\omega t$$

$\rightarrow$ zeitabhängige Störung, Feld rotiert in xy Ebene (typ Radiofrequenz).
; $\vec{\mu} = \frac{e}{m_e}\vec{S}$

$$H = -\vec{\mu}\cdot\vec{B} = \frac{|e|B_0}{m_e}B_0\begin{pmatrix}1 & 0\\ 0 & -1\end{pmatrix} + \frac{|e|B_0}{m_e}B_1 \underbrace{cos\omega t\sigma_x + sin\omega t\sigma_y}_{\begin{pmatrix}0 & c-is\\ c+is & 0\end{pmatrix} = \begin{pmatrix}0 & e^{i\omega t}\\ e^{-\omega t} & 0\end{pmatrix}}$$

$\rightarrow |1\rangle = |+\rangle, |2\rangle = |-\rangle$
$\omega_{21} = \frac{|e|B}{m_e}, \gamma = \frac{|e|B_0}{2m_e}$
Fall: nicht exakt lösbar $\rightarrow$ Zeitabhängige Störungsrechnung
$H = H_0 + V(t) \rightarrow$ Dyson-Reihe Störungsreihe für die Koeffizientenfkt

$$c_n(t) = c_n^{(0)} + c_n^{(1)} + c_n^{(2)} + ...$$

(n) gibt Ordnung im WW-Potential, die mitberücksichtigt wrid. $|i\rangle = |\text{initial}\rangle$; $c_n^{(0)}(t) = \delta_{ni}$
$c_n^{(m)}(t)$ per Störungsrechnung. Zeitevolutionsoperator im WW-Bild

$$|\alpha, t_0; t\rangle_I = U_I(t, t_0)|\alpha, t_0; t\rangle_I$$

Einsetzen in DGL für Zustand im WW-Bild

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}|\alpha,t_0;t\rangle_I = V_I|\alpha,t_0;t\rangle_I$$

$$\Rightarrow i\hbar\frac{\partial}{\partial t}U_I(t,t_0) = V_I U(t,t_0)$$

logische Anfangsbedingung $U(t_0,t_0)=1$
$\rightarrow$ Intergralgleichung

$$\int_{t_0}^{t}\frac{d}{dt}U_I(t,t_0)dt = U_I(t,t_0)-\overbrace{U_I(t_0,t_0)}^{1} = -\frac{i}{\hbar}\int_{t_0}^{t}V_I U_I(t,t_0)dt$$

$\Rightarrow U_I(t,t_0) = 1-\frac{i}{\hbar}\int_{t_0}^{t}V_I U_I(t,t_0)dt$
Vorteil, da V_I klein ist
$\rightarrow$ Lösung per Iteration (und Abschneiden des H)
$U_I^{(0)}(t,t_0)=1$
$U_I^{(1)}(t,t_0) = 1-\frac{i}{\hbar}\int_{t_0}^{t}V_I U_I(t,t_0)dt$
$=1-\frac{i}{\hbar}\int_{t_0}^{t}V_I dt$
$U_I^{(2)}(t,t_0) = 1-\frac{i}{\hbar}\int_{t_0}^{t}V_I' dt' + \frac{(-i)^2}{\hbar^2}\int_{t_0}^{t}V_I'(t')V_I''(t'')dt''$
$\rightarrow$ Dyson-Reihhe
$U_I(t,t_0) = Te^{-\frac{i}{\hbar}\int_{t_0}^{t}V_I(t')dt'}$
Jetzt zurück zuur Übergangsamplitude. Wir wollen die Übergangswahrscheinlichkeit berechnen. Initial state $|i\rangle$ bei $t=t_0$; $|i,t_0;t_0\rangle_S = e^{-\frac{i}{\hbar}E_0 t_0}|i\rangle$

$$|i,t_0,t_0\rangle_I = e^{-\frac{i}{\hbar}H_0 t_0}|i,t_0,t_0\rangle_S = e^{\frac{i}{\hbar}E_0 t_0}e^{-\frac{i}{\hbar}E_0 t_0}|i\rangle = |i\rangle$$

$$|i,t_0,t_0\rangle_I = U_I(t,t_0)|i\rangle = \sum_n c_n(t)|n\rangle$$

$$\rightarrow c_n(t) = \langle n|\underbrace{U_I(t,t_0)}_{Te^{-\frac{i}{\hbar}\int_{t_0}^{t}dt' V_I(t')}}|i\rangle$$

T ist ein Zeitordnungsoperator. Die spätere Zeit kommt immer nach links. Sortierung von höheren Zeiten zu kleineren Zeiten. Jetzt einsetzen der Dyson-Reihe für den Zeitentwicklungsoperator:

$$c_n(t) = \langle n|i\rangle - \frac{i}{\hbar}\langle n|\int_{t_0}^{t}V_I(t')dt'|i\rangle + (\frac{i}{\hbar})^2\langle n|\int_{t_0}^{t}dt'\int_{t_0}^{t}V_I(t')V_I(t'')dt''|i\rangle + ...$$

$$= \delta_{ni} + (\frac{-i}{\hbar})\int_{t_0}^{t}V_{ni}(t')e^{i\omega_{ni}t'}dt' + (\frac{-i}{\hbar})^2\sum_m\int_{t_0}^{t}dt'\int_{t_0}^{t'}V_{nm}(t')e^{i\omega_{ni}t'}V_{mi}(t'')e^{i\omega_{ni}t''}dt''$$

$$= c_n^{(0)}(t)+c_n^{(1)}(t)+c_n^{(2)}(t)+...$$

$P(i\rightarrow n) = |c_n^{(1)}(t)+c_n^{(2)}(t)+...|^2$
$P(i\rightarrow n) = |c_n^{(1)}|^2 + 2Re c_n^{(1)}c_n^{(2)*} + (|c_n^{(2)}|^2 + 2Re c_n^{(1)}c_n^{(3)*}) + ...$

3.2 Konstante Störung

$$V(t) = \begin{cases} 0 & t < 0 \\ V & t \geq 0 \end{cases}$$

Wähle $t_0 = 0$

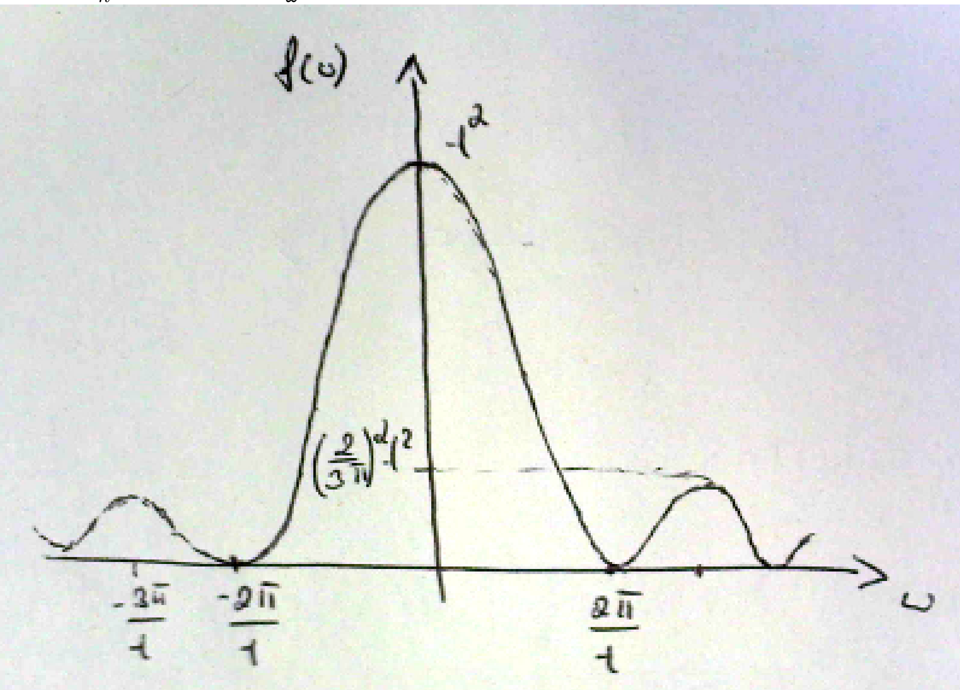
$$c_n^{(0)} = \delta_{ni}$$

$$c_n^{(1)} = -\frac{i}{\hbar} V_{ni} \underbrace{\int_0^t e^{i\omega_{ni}t'} dt'}_{\frac{e^{i\omega_{ni}t}-1}{i\omega_{ni}} = \frac{e^{i\omega_{ni}t/2}}{i\omega_{ni}}(e^{i\omega_{ni}t/2} - e^{-i\omega_{ni}t/2})} = -\frac{i}{\hbar} V_{ni} \frac{2 sin \frac{\omega_{ni}t}{2} e^{\frac{i\omega_{ni}t}{2}}}{(E_n - E_i)/\hbar}$$

Übergangswahrscheinlichkeit $n \neq i$

$$|c_n^{(1)}|^2 = 4|V_{ni}|^2 \frac{sin^2 \frac{E_n - E_i}{2\hbar}}{(E_n - E_i)^2}$$

mit $\omega \frac{E_n - E_i}{\hbar}$; $f(\omega) = 4\frac{sin^2 \frac{\omega t}{2}}{\omega^2}$



$t \to \infty$; $f(\omega) \to^{t\to\infty} ct\delta(\omega)$
Betrachte $\frac{1}{E^2} sin^2 \frac{Et}{2\hbar} =^{t\to\infty} c\delta(E)$

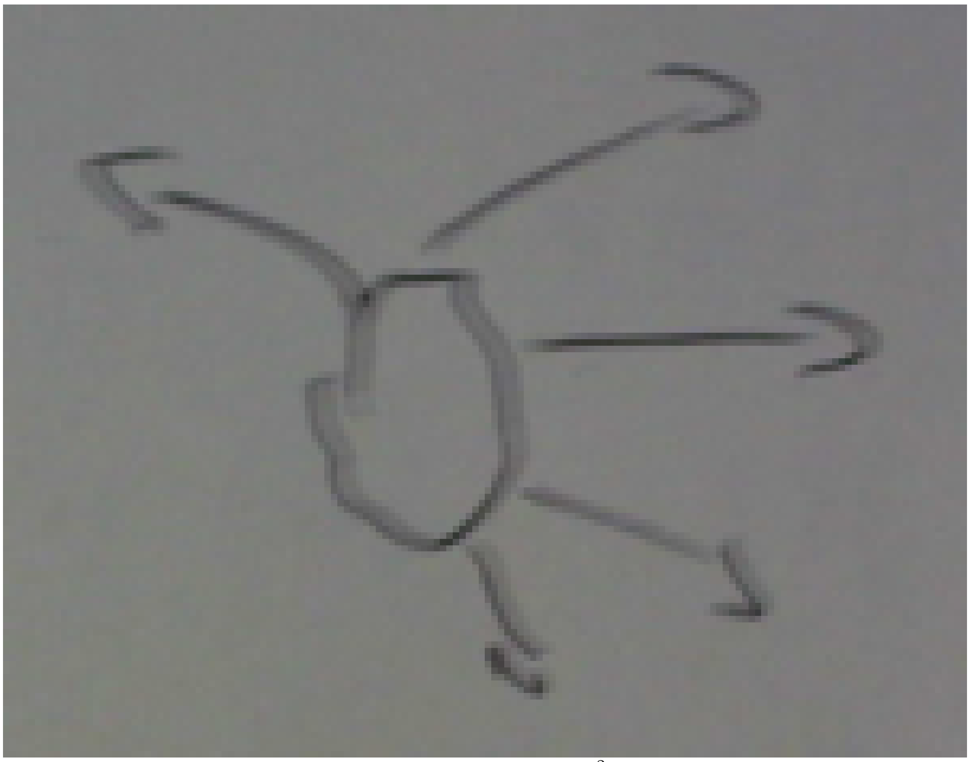
$$c = \int_{-\infty}^{\infty} dE c\delta(E) = \int_{-\infty}^{\infty} dE \frac{1}{E^2} sin^2 \underbrace{\frac{Et}{2\hbar}}_{x} =_{\frac{1}{E} = \frac{2\hbar}{Et}\frac{t}{2\hbar}} \frac{t}{2\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} dx \frac{sin^2 x}{x^2}$$

$$|c_n^{(1)}|^2 = 4|V_{ni}|^2 \frac{\pi t}{2\hbar} \delta(E_n - E_i)$$

Übergangsrate = Übergangswahrscheinlichkeit pro Zeit $\equiv \frac{d}{dt}|c_n^{(1)}|^2$. Die Goldene Regel von Fermi:

$$\boxed{w_{i\to n} = \frac{2\pi}{\hbar} |V_{ni}|^2 \delta(E_n - E_i)}$$

Bsp: Streuung
$\to_{|i\rangle}$ $E_i = \frac{\vec{p}^2}{2m}$



Kontinuum von Endzuständen der Energie $E_n = \frac{\vec{p}^2}{2m}$ mit Richtungen $\hat{p}_n$.
Summe über Endzustände mit $E_n \approx E_i$. Anzahl der Zustände in $(E, E + dE)$: $\rho(E)dE$ mit ρ Zustandsdichte der Energieeigenzustände.
Übergangsrate in alle $|n\rangle$. Andere Form der Goldenen Regel:

$$\boxed{\omega_{i\to[n]} \equiv \int dE_n \rho(E_n)\overline{\omega_{i\to n}} = \frac{2\pi}{\hbar}\overline{|V_{ni}|^2}\rho(E_n)\Big|_{E_n=E_i}}$$

$\overline{\omega_{i\to n}}$ Mittelung über Zustände mit gleichem E_n.
2.Ordnung Störungstheorie
(nur für die konstante Störung)

$$\begin{aligned}
c_n^{(2)}(t) &= (-\frac{i}{\hbar})^2 \sum_m V_{nm}V_{mi}\int_0^t dt' \int_0^{t'} dt'' e^{i\omega_{nm}t'} e^{i\omega_{mi}t''} && (3.1)\\
&= (-\frac{i}{\hbar})^2 \sum_m V_{nm}V_{mi}\int_0^t dt' e^{i\omega_{nm}t'} \frac{e^{i\omega_{mi}t'} - 1}{i(E_m - E_i)/\hbar} && (3.2)\\
&= -\frac{i}{\hbar}\sum_m \frac{V_{nm}V_{mi}}{E_m - E_i}\int_0^t dt' (e^{i\omega_{ni}t'} - \underbrace{e^{i\omega_{nm}t'}}_{\text{Oszillation vernachlässigbar}}) \quad {\scriptstyle E_m \neq E_n \approx E_i} && (3.3)\\
&\approx -\frac{i}{\hbar}\sum_{m;E_m\neq E_i} \frac{V_{nm}V_{mi}}{E_m - E_i}\int_0^t dt' e^{i\omega_{ni}t'} && (3.4)
\end{aligned}$$

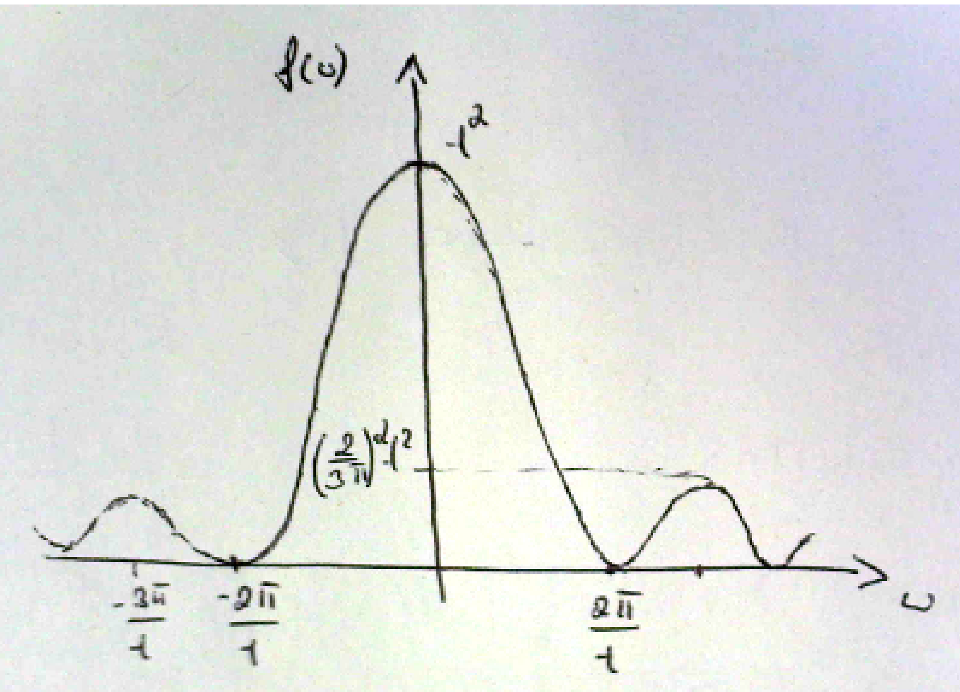
Zeitentwicklung iin höherer Ordnung:

$$c_n(t) = -\frac{i}{\hbar}(V_{ni} + \sum_{m;E_m\neq E_i} \frac{V_{nm}V_{mi}}{E_m - E_i} + ...)\int_0^t dt e^{i\omega_{ni}t'}$$

⇒Goldene Regel für konstante Störung:

$$\omega_{i\to[n]} = \frac{2\pi}{\hbar}|V_{ni} + \sum_{m;E_m\neq E_i} \frac{V_{nm}V_{mi}}{E_m - E_i} + ...|^2 \rho(E_n)\Big|_{E_n\approx E_i}$$

Energie unschärfe $\frac{sins^2\frac{(E_n-E_i)t}{2\hbar}}{(E_n-E_i)^2}$



Kurze Zeiten $t = \Delta t$; $\Delta E = \frac{h}{\Delta t}$
Energieunschärfe $\Delta t \cdot \Delta E >\approx h$

3.2 Harmonische Störung

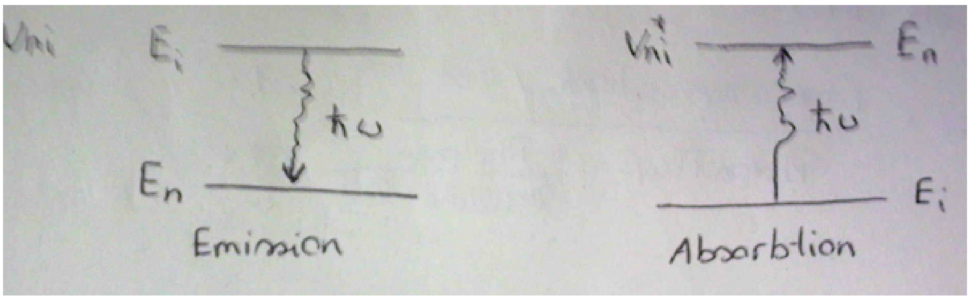
$$V(t) = Ve^{i\omega t} + V^\dagger e^{-i\omega t}$$

Übergang $|i\rangle \to |n\rangle$, $(n \neq i)$

$$c_n^{(1)}(t) = -\frac{i}{\hbar}\left(\int_0^t V_{ni}(t')e^{i(\omega+\omega_{ni})t'}dt + V_{ni}^\dagger(t')e^{i(-\omega+\omega_{ni})t'}dt\right)$$

V_{ni} wichtig für $\omega + \omega_{ni} = \frac{i}{\hbar}(\hbar\omega + E_n - E_i) \approx 0$ V_{ni} wichtig für $E_n = E_i - \hbar\omega$ Emission
$V_{ni}^\dagger$ wichtig für $E_n = E_i + \hbar\omega$ Absorbtion
$\Rightarrow$ Goldene Regel von Fermi:

$$\boxed{w_{i\to n} = \frac{2\pi}{\hbar}\begin{cases}|V_{ni}|^2\delta(E_n - E_i + \hbar\omega)\\ |V_{ni}^\dagger|^2\delta(E_n - E_i - \hbar\omega)\end{cases}}$$



Anwendung: Wechselwirkung (WW) mit einem klassischen Strahlungsfeld (SF)
Elektron, Ladung e und Masse m

$$H = \frac{(\vec{p} - e\vec{A})^2}{2m} + e\phi(\vec{x}) = \underbrace{\frac{(\vec{p}}{2m} + e\phi(\vec{x})}_{H_0} \underbrace{-\frac{e}{m}\vec{A}\cdot\vec{p}}_{V(t)} + \underbrace{\frac{e^2\vec{A}^2}{2m}}_{\text{klein}}$$

(in der Coulumbeichung vertauschen $\vec{A}, \vec{p}$) SF:

$$\vec{A}(\vec{x}, t) = 2A_0\hat{\epsilon}cos(\frac{\omega}{c}\hat{n}\cdot x - \omega t) \tag{3.5}$$
$$= A_0\hat{\epsilon}(e^{\vec{k}\vec{x} - i\omega t} + e^{-\vec{k}\vec{x} + i\omega t}) \tag{3.6}$$

$$\rightarrow V(t) = \underbrace{-\frac{eA_0}{m}(e^{\vec{k}\vec{x}}\hat{\epsilon}\cdot\vec{p}}_{V}e^{i\omega t} + hc$$

Absorptionsrate, anwenden der goldenen Regel:

$$w_{i\rightarrow n} = \frac{2\pi}{\hbar}\frac{e^2 A_0^2}{m^2}|\langle n|e^{\vec{k}\vec{x}}\hat{\epsilon}\cdot\vec{p}|i\rangle|^2\delta(E_n - E_i - \hbar\omega)$$

Gesucht Absorbtions Wirkungsquerschnitt (WQ):

$$\sigma_{abs} = \frac{\text{Übergangswarscheinlichkeit/Zeiteinheit}}{\text{Photon Fluß} = \frac{\text{Anz. Photonen}}{\text{Fläche Zeit}}}\frac{\hbar\omega}{\hbar\omega}$$

Nenner = Energiefluß = $\frac{\text{Energie}}{\text{fläche Zeit}} = \frac{\text{Energie}}{\text{Volumen}}\cdot c = c\cdot u = c(\langle\frac{1}{2}(\epsilon_0\vec{E}^2 + \frac{1}{\mu_0}\vec{B}^2)\rangle = c\epsilon_0\langle\vec{E}^2\rangle$
weil E^2 und B^2 geben den gleichen Beitrag

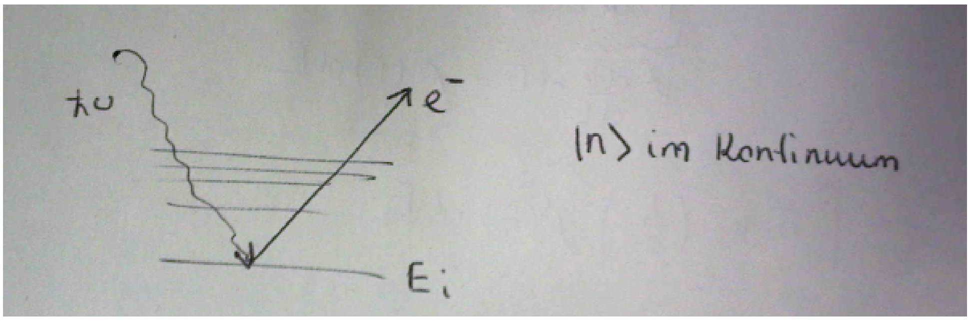
$$\vec{E} = -\frac{\partial A}{\partial t} = -2A_0\hat{\epsilon}sin(\vec{k}\cdot\vec{x} - \omega t)\omega$$

$$\Rightarrow \langle\vec{E}^2\rangle = 4A_0^2\omega^2\underbrace{\langle sin^2(\vec{k}\cdot\vec{x} - \omega t)\rangle}_{\frac{1}{2}}$$

Nenner $= cu = 2c\epsilon_0|A_0|^2\omega^2$

$$\begin{aligned}
\sigma_{abs} &= \frac{\hbar\omega}{2c\epsilon_0|A_0|^2\omega^2}\underbrace{w_{i\rightarrow n}}_{\frac{2\pi}{\hbar}\frac{e^2|A_0|^2}{m^2}|\langle\rangle|^2\delta()} && (3.7)\\
&= \frac{2\pi\hbar}{m^2\omega}\frac{e^2}{2\epsilon_0\hbar c 2\pi}2\pi|\langle n|...|i\rangle|^2\delta(...) && (3.8)\\
&= \frac{2\pi\hbar}{m^2\omega}\alpha|\langle n|e^{\vec{k}\vec{x}}\hat{\epsilon}\cdot\vec{p}|i\rangle|^2\delta(E_n - E_i - \hbar\omega) && (3.9)
\end{aligned}$$

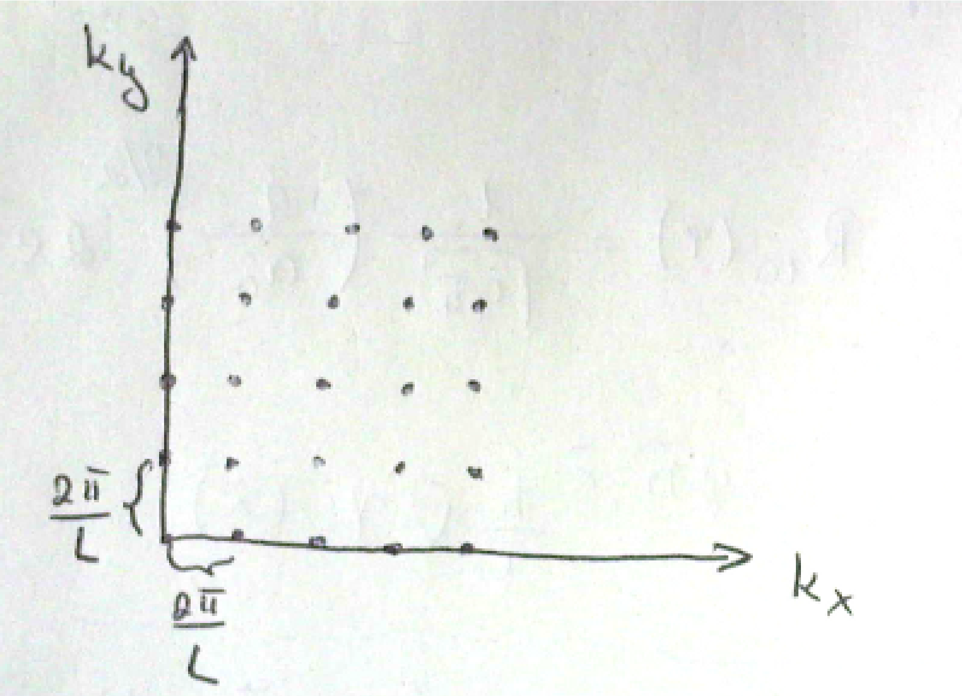
3.2 Photoelektrischer Effekt



Definiere $\vec{k} = \frac{i\omega}{c}\hat{n}$ um. $\sigma_{abs} = \frac{2\pi\hbar}{m^2\omega}\alpha|\langle n|e^{\frac{i\omega}{c}\hat{n}\vec{x}}\hat{\epsilon}\cdot\vec{p}|i\rangle|^2\delta(E_n - E_i - \hbar\omega)$
$|n\rangle$ im Kontinuum. Elektronen Endzustand wird durche eine ebene Welle beschrieben:

$$\langle\vec{x}|\vec{k}\rangle = \frac{e^{i\vec{k}\cdot\vec{x}}}{L^{3/2}}$$

Würfel mit Kantenlänge L mit periodischen Randbedingen $\langle\vec{x} + L\hat{e}|\vec{k}\rangle = \langle\vec{x}|\vec{k}\rangle \rightarrow \vec{k} = \frac{2\pi}{L}(n_x, n_y, n_z)$, $n_i \in \mathbb{Z}$
Zustände im $\vec{k}$ Raum



Volumen für ein Zustand im $\vec{k}$-Raum $\left(\frac{2\pi}{L}\right)^3$. Dichte der Zustände im $\vec{k}$-Raum ist das inverse vom Volumen $\left(\frac{L}{2\pi}\right)^3$. Summiere σ_{abs} über $\vec{k}$

$$\sigma \equiv \int \sigma_{abs} \left(\frac{L}{2\pi}\right)^3 \underbrace{d^3\vec{k}}_{k^2 dk d\Omega} = \int \frac{d\sigma}{d\Omega} d\Omega$$

$d^3\vec{k} = k^2 \frac{dk}{dE} dE = \rho(E)dE$

$$\Rightarrow \frac{d\sigma}{d\Omega} = \sigma_{abs} \left(\frac{L}{2\pi}\right)^3 \rho(E)dE$$

Dichte der Zustände im Energieraum:$E = \frac{(\hbar k)^2}{2m} \to k = \frac{1}{\hbar}\sqrt{2mE} \Rightarrow \frac{dk}{dE} = \frac{1}{\hbar} m = \frac{m}{\hbar\sqrt{2mE}} = \frac{m}{\hbar^2 k}$; $\rho(E) = k^2 \frac{dk}{dE} = \frac{km}{\hbar^2}$ k fest $= k_f$

$$E_f \equiv E_n = \frac{\hbar^2 k_f^2}{2m} = E_i + \hbar\omega$$

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{4\pi^2\hbar}{m^2\omega} \alpha |\langle \vec{k}_f | e^{\frac{i\omega}{c}\hat{n}\vec{x}} \hat{\epsilon}\cdot\vec{p}|i\rangle|^2 \cdot \left(\frac{L}{2\pi}\right)^3 \frac{k_f m}{\hbar^2}$$

Beispiel: $|i\rangle$ K-Schalen Elektron

$$\langle\vec{x}|i\rangle = \phi_{100}(r) = Y_{00}R_{10}(r) = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \left(\frac{z}{a_0}\right)^{3/2} 2e^{zr/a_0}$$

$$\langle \vec{k}_f | e^{\frac{i\omega}{c}\hat{n}\vec{x}} \hat{\epsilon}\cdot\vec{p}|i\rangle = \hat{\epsilon} \cdot \int d^3\vec{x} \underbrace{\frac{e^{-i\vec{k}_f\vec{x}}}{L^{3/2}} e^{i\frac{\omega}{c}\hat{n}\cdot\vec{x}}}_{\frac{1}{L^{3/2}}e^{-\vec{q}\cdot\vec{x}}} \frac{\hbar}{i}\nabla\psi_i(\vec{x})$$

mit $\boxed{\vec{q} = \vec{k}_f - \frac{\omega}{c}\hat{n}}$

$$\langle \vec{k}_f | e^{\frac{i\omega}{c}\hat{n}\vec{x}} \hat{\epsilon}\cdot\vec{p}|i\rangle = \frac{\hat{\epsilon}}{L^{3/2}} \int^3 \vec{x} \underbrace{(-\frac{\hbar}{i}\vec{\nabla}e^{-i\vec{q}\vec{x}}}_{\hbar\vec{q}e^{-i\vec{q}\vec{x}}} \psi_i(\vec{x}) \tag{3.10}$$

$$= \frac{1}{L^{3/2}}\hbar \underbrace{\hat{\epsilon}\cdot\vec{q}}_{\hat{\epsilon}\cdot\vec{k}_f} \underbrace{\int d^3\vec{x} e^{-i\vec{q}\cdot\vec{x}}\psi_i(\vec{x})}_{\phi_i(\vec{})\equiv\text{Wellenfkt. im Imppulsraum}} \tag{3.11}$$

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{4\pi^2\hbar}{m^2\omega}\frac{1}{L^3}|\hat{\epsilon}\cdot\vec{k}_f|^2\cdot|\phi_i(\vec{q})|2\left(\frac{L}{2\pi}\right)^3\frac{k_f m}{\hbar^2}$$

$\Rightarrow$

$$\boxed{\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{\alpha}{2\pi}\frac{\hbar k_f}{m\omega}|\hat{\epsilon}\cdot k_f|^2|\phi_i(\vec{q})|^2}$$

3.2 Elektrische Dipolarapproximation

λ ¿¿ Rotationn für $|n\rangle$ =Bindungszustand gilt allgemein: $k = \frac{\omega}{c} = \frac{2\pi}{\lambda}$; $\hbar\omega = E_n - E_i \propto \frac{Z^2e^2}{4\pi\epsilon_0 a_0} = \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 R_{\text{Atom}}}$ mit $R_{\text{Atom}} = \frac{a_0}{Z}$

$$\frac{1}{k} = \frac{\hbar c}{\hbar\omega} \propto \frac{R_{\text{Atom}}}{\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0\hbar c}} = \frac{R_{\text{Atom}}}{Z\alpha}$$

$$\Rightarrow \langle k|\vec{x}|i\rangle = k\langle|\vec{x}|\rangle = kR_{\text{Atom}} = Z\alpha << 1 \quad \text{wegen } \alpha = \frac{1}{137}$$

$$\langle n|\underbrace{e^{i\vec{k}\vec{x}}}_{1+\vec{k}\vec{x}+\ldots}\hat{\epsilon}\vec{p}|i\rangle = \langle n|\hat{\epsilon}\vec{p}|i\rangle(1+\mathcal{O}(Z\alpha)) \tag{3.12}$$

$$\approx \hat{\epsilon}\langle n|\vec{p}|i\rangle \tag{3.13}$$

Annahme: $H_0 = \frac{\vec{p}^2}{2m} + V_0$ mit $[V_0, r_j] = 0$

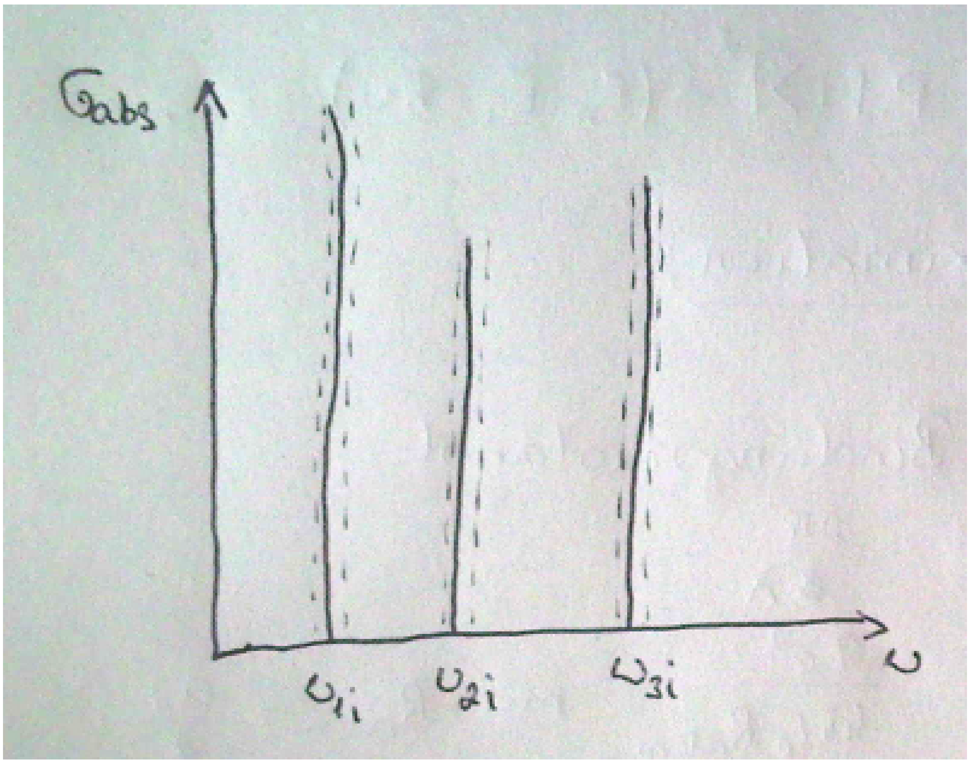
$$[r_j, H_0] = [r_j, \frac{p_k p_k}{2m}] = \frac{2p_k}{2m}\underbrace{[r_j, p_k]}_{i\hbar\delta_{jk}} = \frac{i\hbar}{m}p_j$$

$$\Rightarrow \langle n|p_j|i\rangle = \frac{m}{i\hbar}\langle n|r_jH_0 - H_0r_j|i\rangle = \frac{m}{i}\frac{E_i - E_n}{\hbar}\langle n|r_j|i\rangle$$

$$\sigma_{abs} = \frac{4\pi^2\hbar}{m^2\omega_{ni}}\alpha|\langle n|r_j|i\rangle\hat{\epsilon}_j im\omega_{ni}|^2\delta(\hbar(\omega_{ni}-\omega))$$

Dipol Approximation für σ_{abs}

$$\boxed{\sigma_{abs} = 4\pi^2\alpha\omega_{ni}|\hat{\epsilon}\langle n|\vec{r}|i\rangle|^2\delta(\omega_{ni}-\omega)}$$



Linienverbreiterung

- therminsche Bewegung der Atome
- Stöße
- natürliche Linienbreite

Verbreiterung beschreiben durch Breit-Wigner Verteilung

$$\delta(\omega - \omega_{ni}) \to \frac{\gamma}{2\pi} \frac{1}{(\omega - \omega_{ni})^2 + \frac{\gamma^2}{4}}$$

oder Gauss-Verteilung oder...
Integration über Bereich $\Delta >> \gamma$, $\Delta << \omega$

$$\int_{\omega_{ni}-\Delta}^{\omega_{ni}+\Delta} d\omega \sigma_{abs} = 4\pi^2 \alpha \omega_{ni} |\langle n|\hat{\epsilon}\vec{r}|i\rangle|^2$$

$\to$ Vergleich mit Experiment

3.2 Zerfallsbreite

2. Ordnung für $V(t) = V\theta(t)$ für t¿0, V(t) = V

$$c_n^{(2)}(t) = \frac{i}{\hbar} \sum_m \frac{V_{nm} V_{mi}}{E_m - E_i} \int_0^t (e^{i\omega_{ni}t'} - e^{i\omega_{nm}t'}) dt'$$

Trick: $V(t) = e^{\eta t} V$, $t \to t_0 \to -\infty$ $e^{\eta t} \to 0$ für $\eta > 0$, infinitsemal; Adiabatisches einschalten der Störung.
Für $t_0 \to -\infty$ betrachte Übergang $|i\rangle \to |n\rangle$;

$$c_n^{(0)}(t) = \delta_{ni}$$

$$c_n^{(i)}(t) = -\frac{i}{\hbar} V_{ni} \int_{t_0=-\infty}^{t} dt' e^{\eta t'} e^{\omega_{ni} t'} \tag{3.14}$$

$$= -\frac{i}{\hbar} V_{ni} \frac{e^{\eta t' + i\omega_{ni} t'} \Big|_{t'=-\infty}^{t'=t}}{\eta + i\omega_{ni}} \tag{3.15}$$

$$= -\frac{i}{\hbar} V_{ni} \frac{e^{\eta t + i\omega_{ni} t}}{\eta + i\omega_{ni}} \tag{3.16}$$

Übergangsrate: $|n\rangle \neq |i\rangle$

$$w_{i\to n} = \frac{d}{dt}|c_n(t)|^2 \approx \left(\frac{1}{\hbar^2}|V_{ni}|^2\frac{e^{2\eta t}}{\eta^2+\omega_{ni}^2}\right)\Big|_{\eta \quad \text{klein}} \tag{3.17}$$

$$= \frac{2|V_{ni}|^2}{\hbar^2}\underbrace{\frac{\eta}{\eta^2+\omega_{ni}^2}}_{\pi\delta(\omega_{ni})} \tag{3.18}$$

$$= \frac{2\pi}{\hbar}|V_{ni}|^2\frac{1}{\hbar}\delta\left(\frac{E_n-E_i}{\hbar}\right) \tag{3.19}$$

Goldene Regel von Fermi

$$w_{i\to n} = \frac{2\pi}{\hbar}|V_{ni}|^2\delta(E_n-E_i)$$

Fall $i = n$: $c_i^{(0)}(t) = 1$

$$c_i^{(1)}(t) = -\frac{i}{\hbar}V_{ii}\frac{e^{\eta t}}{\eta}$$

$$c_i^{(2)}(t) = \left(-\frac{i}{\hbar}\right)\sum_m\int_{-\infty}^t dt' e^{i(\omega_{im}-i\eta)t'}V_{im}\frac{e^{i(\omega_{im}-i\eta)t'}}{i(\omega_{mi}-i\eta)}V_{mi} \tag{3.20}$$

$$= \left(-\frac{i}{\hbar}\right)\sum_m|V_{im}|^2\underbrace{\frac{1}{\eta+i\omega_{mi}}}_{\frac{i}{\frac{i}{\hbar}(E_i-E_m+\eta t)}}\underbrace{\int_{-\infty}^t e^{2\eta t'}dt'}_{e^{2\eta t}/(2\eta)} \tag{3.21}$$

$$= \left(-\frac{i}{\hbar}\right)|V_{im}|^2\frac{e^{2\eta t}}{2\eta} - \frac{i}{\hbar}\sum_{m\neq i}\frac{|V_{im}|^2e^{2\eta t}}{(E_i-E_m+i\eta\hbar)2\eta} \tag{3.22}$$

$$c_i(t) = 1 - \frac{i}{\hbar}V_{ii}\frac{e^{\eta t}}{\eta} - \frac{i}{\hbar}\sum_{m\neq i}\frac{|V_{im}|^2e^{2\eta t}}{2\eta(E_i-E_m+i\eta\hbar)} \tag{3.23}$$

$$+\frac{1}{2}\left(-\frac{i}{\hbar}\right)^2|V_{ii}|^2\frac{e^{2\eta t}}{\eta^2} + \mathcal{O}(V^3) \tag{3.24}$$

Zeitliche Veränderung (für $w_{i\to i}$)

$$\dot{c}_i(t) = \frac{d}{dt}c_1(t) = -\frac{i}{\hbar}V_{ii}e^{\eta t} - \frac{i}{\hbar}\sum_{m\neq i}\frac{|V_{im}|^2}{E_i-E_m+i\eta\hbar}e^{alsdkf}\left(-\frac{i}{\hbar}\right)^2|V_{ii}|^2\frac{e^{2\eta t}}{\eta} \tag{3.25}$$

$$= -\frac{i}{\hbar}V_{ii}e^{\eta t}\underbrace{\left(1-\frac{1}{\hbar}V_{ii}\frac{e^{\eta t}}{\eta}\right)}_{c_i(t)} - \frac{i}{\hbar}\sum_{m\neq i}\frac{|V_{im}|^2}{E_i-E_m+i\eta\hbar} \tag{3.26}$$

$$\to \frac{\dot{c}_i(t)}{c_i(t)} = -\frac{i}{\hbar}\underbrace{(V_{ii}e^{\eta t} + \sum_{m\neq i}\frac{|V_{mi}|^2e^{2\eta t}}{E_i-E_m+i\eta\hbar} + ...)}_{\Delta_i}$$

$\Rightarrow$ DGL für $c_1(t)$ mit $\Delta_i = V_{ii} + \sum_{m\neq i}\frac{|V_{mi}|^2}{E_i-E_m+i\eta\hbar}$

$$\dot{c}_i(t) = c_i(t)(-\frac{i}{\hbar}\Delta_i)$$

$$\boxed{\Rightarrow c_i(t) = c_i(0)e^{-\frac{i}{\hbar}\Delta_i t}}$$

im Schrödinger-Bild:

$$c_i(t)|_S = c_i(0)e^{-\frac{i}{\hbar}(E_i+\Delta_i)t}$$

mit Δ_i = Energie-Schift
Bedeutung von $i\eta\hbar$

$$\lim_{\epsilon\to 0^+}\frac{1}{x+i\epsilon} = \lim_{\epsilon\to 0}\left(\frac{x}{x^2+\epsilon^2} - \frac{i\epsilon}{x^2+\epsilon^2}\right) \tag{3.27}$$

$$= P\frac{1}{x} - i\pi\delta(x) \tag{3.28}$$

Mit Hauptwert P: $P\int_{-R}^{R'}\frac{f(x)}{x}dx = \lim_{\epsilon\to 0}[\int_{-R}^{-\epsilon}\frac{f(x)}{x}dx + \int_{\epsilon}^{R'}\frac{f(x)}{x}dx]$
Anwendung auf $\Delta_i^{(2)}$

$$\Delta_i^{(2)} = \underbrace{P\sum_{m\neq i}\frac{|V_{mi}|^2}{E_i-E_m}}_{\in\mathbb{R}} - \underbrace{i\pi\sum_{m\neq i}|V_{mi}|^2\delta(E_i-E_m)}_{=\frac{\hbar}{2}\sum_{m\neq i}w_{i\to m}=\frac{1}{2}\Gamma_i}$$

$$c_i(t) = c_i(o)e^{-\frac{i}{\hbar}(\mathcal{R}]\Delta_i)t-\frac{1}{2}\Gamma_i\frac{t}{\hbar}}$$

$$\Rightarrow |c_i(t)|^2 = e^{-\frac{\Gamma_i t}{\hbar}} = e^{-\frac{t}{\tau_i}}$$

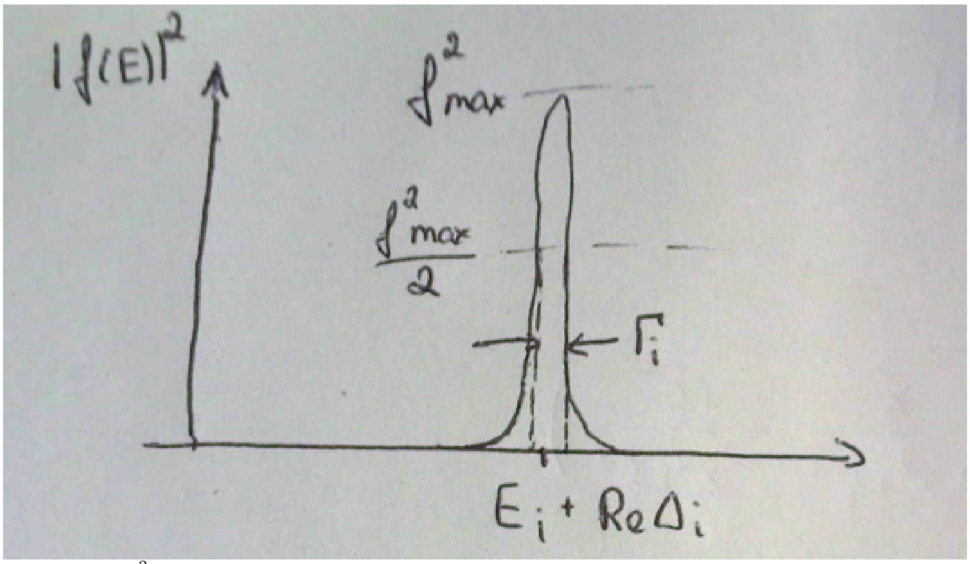
Exponentieller Zerfall mit Lebensdauer $\tau_i = \frac{\hbar}{\Gamma_i}$; $\Gamma_i = -2Im\{\Delta_i\}$: heißt Zerfallsbreite
Fouriertransformation von

$$\tilde{f}(t) = e^{-\frac{i}{\hbar}(E_i+Re\{\Delta_i\}-i\frac{\Gamma_i}{2})t}$$

$$\Rightarrow f(E) = \int_{E_{min}}^{E_{max}} dE e^{i\frac{Et}{\hbar}}\tilde{f}(t) \propto \frac{1}{E-E_i-Re\{\Delta_i\}+i\frac{\Gamma_i}{2}}$$

Intensität $\propto |f(E)|^2$

$$\propto |f(E)|^2 = \frac{1}{(E-(E_i+Re\{\Delta_i\}))^2+\frac{\Gamma_i^2}{4}}$$



$|f(E)|^2 = \frac{f^2_{max}}{2}$ bei $E = E_i + Re\Delta_i \pm\frac{\Gamma_i}{2}$ mit Γ_i=Halbwertsbreite der Breit-Wigner Verteilung.

3.2 Wahrscheinlichkeitserhaltung (Unitarität)

$$\underbrace{|c_i|^2}_{e^{-\Gamma_i t/\hbar}=1-\Gamma_i t/\hbar} + \sum_{m\neq i} |c_m|^2 = 1 - \Gamma_i \frac{t}{\hbar} + \underbrace{\sum_{m\neq i} w_{i\to m}}_{\frac{1}{\hbar}\Gamma_i} t = 1 + \mathcal{O}(t^2)$$

Exponentieller Zerfall von $|i\rangle$ wird Kompensiert durch Anwachsen der Warscheinlichkeit das Sstem in $|m\rangle \neq |i\rangle$ zu finden.