

Contents

3	Störungstheorie	2
3.1	Stationäre Störungs-Theorie	2
3.1.1	Entarteter Fall	3
3.1.2	Linearer Stark Effekt	6
3.1.3	Zeeman Effekt	10
3.2	Zeitabhängige Störungen	11
3.2.1	Wechselwirkungsbild (WW Bild)	11
3.2.2	Konstante Störung	15
3.2.3	Harmonische Störung	17
3.2.4	Photoelektrischer Effekt	19
3.2.5	Elektrische Dipolarapproximation	20
3.2.6	Zerfallsbreite	21
3.2.7	Wahrscheinlichkeitserhaltung (Unitarität)	24

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 $U(t, t_0) = T e^{-\frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t dt' H(t')}$ 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 Zeitentwicklung \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:

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

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

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

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

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

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

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

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 $|l\rangle$

$$0 = (E - H_0 - \lambda V) \underbrace{1}_{P_0 + P_1} |l\rangle \quad (3.1)$$

$$= (E - E_D^{(0)} - \lambda V) P_0 |l\rangle + (E - H_0 - \lambda V) P_1 |l\rangle \quad (3.2)$$

Projektion auf D , mit P_0

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

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)

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

$$(*) P_1 \frac{1}{E - H_0} \frac{1}{1 - \lambda \frac{P_1 V P_1}{E - H_0}} P_1 = \sum_{n=0}^{\infty} \lambda^n P_1 \frac{1}{E - H_0} P_1 \left(\frac{1}{E - H_0} P_1 V P_1 \right)^n$$

Entwicklung: $|l\rangle = |l^{(0)}\rangle + \lambda |l^{(1)}\rangle + \dots$ $E - E_D^{(0)} = \Delta = \lambda \Delta^{(1)} + \dots$

In Ordnung λ : $E = E_D^{(0)} + \lambda \Delta_l^{(1)} + \lambda^2 \Delta_l^{(2)} + \dots$

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

Eigenwertgleichung für $g \times g$ Matrix:

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

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 $|i^{(0)}\rangle \notin D$ oder $|j^{(0)}\rangle \notin D$)

V_D ist $g \times g$ -Matrix

$|l^{(0)}\rangle \in D \rightarrow |l^{(0)}\rangle = \sum_{j=1}^g c_j |j^{(0)}\rangle$ mit $c_j = \langle j^{(0)} | l^{(0)} \rangle$

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

Höhere Terme in $|l\rangle = |l^{(0)}\rangle + \lambda^1 |l^{(1)}\rangle + \dots$

Zur Ordnung λ^1

$$2) \Rightarrow \left(\underbrace{\frac{E - E_D^{(0)}}{\lambda}}_{v + \Delta v} - \underbrace{P_0 V P_0}_{H'_0} - \lambda \underbrace{P_0 V P_1 \frac{1}{E - H_0} P_1 V P_0}_{V'} \right) \underbrace{P_0 |l\rangle}_{|l^{(0)}\rangle + \lambda^1 P_0 |l^{(1)}\rangle + \dots}$$

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:

$$E_i^{(1)} = E_D^{(0)} + \lambda v_i \text{ hat Eigenvektor } |l_i^{(0)}\rangle$$

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Zusammenfassung (entartete Störungstheorie)

- Bestimme entarteten Unterraum D von H_0 zu Eigenwert $E_D^{(0)}$

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

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

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

Es folgen Beispiele

3.1 Linearer Stark Effekt

Für H-Atom

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

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

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

$$a_0 = \text{Bohrradius} = \frac{\hbar^2 c 4\pi\epsilon_0}{m c e^2} = \frac{\hbar c}{m c^2 \alpha}; \quad Ry = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 2a_0} = \frac{1}{2} m c^2 \alpha^2 = 13,6 \text{ eV}$$

Es gilt $\langle l'm'|z|2lm\rangle = \delta_{mm'} \delta_{|l-l'|} \cdot \text{const}$ 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: $\langle 2s|V|2p, m=0\rangle = 3ea_0|\vec{E}|$

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

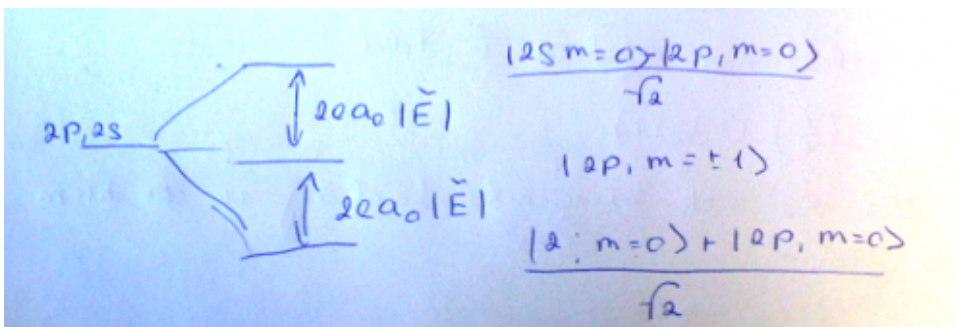
$$\psi_{nlm}(\vec{x}) = R_{nl}(r) Y_l^m(\theta, \phi) \text{ mit } R_{20}(r) = \frac{1}{(2a_0)^{3/2}} (2 - \frac{r}{a_0}) e^{-r/(2a_0)}, \quad R_{21}(r) = \frac{1}{(2a_0)^{3/2}} \frac{r}{\sqrt{3}a_0} e^{-r/(2a_0)}$$

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

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

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 $v3 = v4 = 0$ 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.

Beispiel: Spin-Bahn-Wechselwirkung

Wasserstoffähnliches Atom, 1 Valenzelektron außerhalb einer vollbesetzten 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:

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

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 Eigenwerten $E_{nl}^{(0)}$, 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!

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

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

niedrigste Energiekorrektur

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

Was ist $j(j+1 - l(l+1) - \frac{3}{4})$?

$$j = l + \frac{1}{2}: (l + \frac{1}{2})(l + \frac{3}{2}) - l^2 - l - \frac{3}{4} = l$$

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

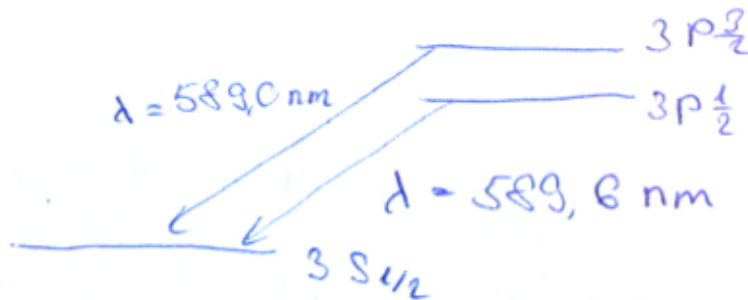
$$\Delta_{nlj} = \frac{1}{2m_e^2c^2} \langle \frac{1}{r} \frac{dV_e}{dr} \rangle_{nl} \frac{\hbar^2}{2} \begin{cases} l, & j = l + \frac{1}{2} \\ -(l+1), & j = l - \frac{1}{2} \end{cases}$$

$\Rightarrow E_{nl}^{(0)}$ 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

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

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

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

für Na-D-Linien

$$\Delta E = \hbar\nu_1 - \hbar\nu_2 = 2\pi\hbar c \left(\frac{1}{\lambda_1} - \frac{1}{\lambda_2} \right) = 2\pi\hbar c \frac{0,6mm}{(600nm)^2} \approx \frac{0,1}{10^4 10^{-9}m} 200 \cdot 10^6 eV 10^{-15}m = 2 \cdot 10^{-3} eV \approx 2 \cdot 10^{-4} Ry$$

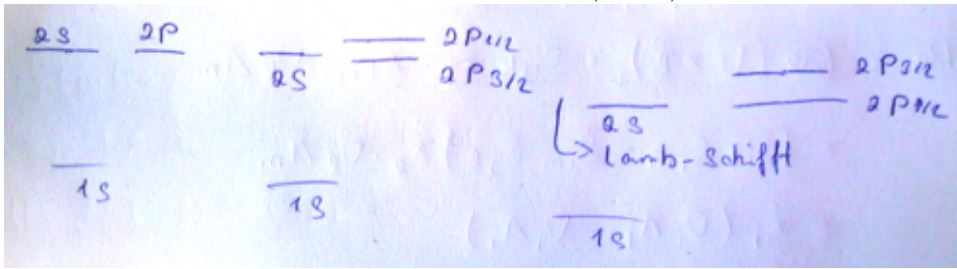
$\vec{L} \cdot \vec{S}$ -Kopplung ist nicht die einzige Korrektur $O(\alpha^2)$. Relativistische Effekte:

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

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

$$1Ry \approx -\frac{1}{2} \frac{\vec{p}^2}{2m}; \frac{\vec{p}^2}{mc^2} \approx 10^{-4} - 10^{-5}; \frac{1Ry}{0.5MeV}$$

keine Spin-Abhängigkeit, gleiche Korrektur für $2p_{1/2}$, $2p_{3/2}$; Schrödinger + $\vec{L}\vec{S}$ + rel.Effekte



Dirac-Gleichung: $E = E_{n,j} \Rightarrow 2s, 2p_{1/2}$ entartet, angehoben durch Lamb-schift (e^- -Selbstenergiekorrektur in der QED) $\delta = h\nu$; $\nu = 1057MHz$ Feinstruktur $\frac{13.6eV}{h} \alpha^2 \rightarrow 175GHz$

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

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

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

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

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

Beachte: $(\vec{v} \times \vec{B})_i = \epsilon_{ijk} \dot{x}_j \epsilon_{klm} \nabla_l A_m = (\delta_{il} \delta_{jm} - \delta_{im} \delta_{jl}) \dot{x}_j \nabla_l A_m = \dot{x}_j (\delta_{ij} A_l - \delta_{jl} A_i)$

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

$\Rightarrow m\ddot{\vec{x}} = q(\vec{E} + \vec{\nabla} \times \vec{A})$ Lorentzkraft!

Übergang zur Hamiltonfunktion per Legendretransformation:

$$p_i = \frac{\partial L}{\partial \dot{x}_i} = m_i \dot{x}_i + qA_i \rightarrow v_i = \frac{1}{m} (p_i - qA_i)$$

$$H = \vec{p} \vec{v} - L = \vec{p} \frac{1}{m} (\vec{p} - q\vec{A}) - \frac{1}{2m} (\vec{p} - q\vec{A})^2 + q\phi - q\vec{A} \left(\frac{\vec{p} - q\vec{A}}{m} \right)$$

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

3.1 Zeeman Effekt

Alkali (wasserstoffartige Atome) im B-Feld

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

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 $\vec{\nabla} \cdot \vec{A} = 0$

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

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

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

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

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

$$\begin{array}{ll} \text{Na} & \Delta E_{3p} = 2 \cdot 10^{-3} eV \quad \Delta E_{3p} \gg \langle H_B \rangle \\ \text{Li} & \Delta E_{2p} = 4 \cdot 10^{-5} eV \quad \Delta E_{2p} < \langle H_B \rangle \text{ für } B \gg 1 \text{ Tesla} \end{array}$$

$H = H_0 + H_{LS} + H_B (+H_Q)$ ist symmetrisch unter Drehungen um z-Achse $\Rightarrow J_z$ ist erhalten: $[H, J_z] = 0 \Rightarrow$ simultane Eigenzustände. m ist gute Quantenzahl

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

Betrachte $[\vec{L}^2, H_{LS}] \propto [\vec{L}, \vec{L} \cdot \vec{S}] = 0$; $[\vec{L}^2, H_B] \propto [\vec{L}^2, L_z + 2S_z] = 0$; 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

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

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

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

Lande's Formel

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

Paschen-Back Grenzfall: H_{LS} klein. H_B Term ist diagonal in der 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.

$$\underbrace{|m_l, +\frac{1}{2}\rangle}_{m=m_l+\frac{1}{2}} \text{ und } \underbrace{|m_l+2, m_l, -\frac{1}{2}\rangle}_{m=m_l+\frac{3}{2}}$$

verschiedene m-Eigenzustände mischen nicht \rightarrow nicht entartete Störungstheorie für festes m.

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

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

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

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 $|\alpha, t\rangle = \sum_n c_n(t) e^{-\frac{i}{\hbar} E_n t} |n\rangle$

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

$$|\alpha, t\rangle_I = e^{iH_0 t/\hbar} |\alpha, t\rangle_S$$

Observablen im WW Bild (Motivation: $\underbrace{e^{iH_0 t/\hbar} A_S e^{-iH_0 t/\hbar}}_{A_I(t)} \underbrace{e^{iH_0 t/\hbar} |\alpha, t\rangle_S}_{|\alpha, t\rangle_I}$)

$$A_I(t) = e^{iH_0 t/\hbar} A_S e^{-iH_0 t/\hbar}$$

Für $V(t) = 0$:

WW-Bild \equiv Heisenbergbild Schrödingerbild $H_0 \rightarrow$ WW Bild V Heisenbergbild

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\alpha, t_0, t\rangle_I = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} (e^{\frac{i}{\hbar} H_0 t} |\alpha, t_0, t\rangle_S) \quad (3.3)$$

$$= i\hbar \left(\frac{i}{\hbar} H_0 e^{\frac{i}{\hbar} H_0 t} |\alpha, t_0, t\rangle_S + e^{\frac{i}{\hbar} H_0 t} \underbrace{\frac{\partial}{\partial t} |\alpha, t_0, t\rangle_S}_{\frac{1}{i\hbar} (H_0 + V) |\alpha, t_0, t\rangle_S} \right) \quad \text{mit SG: } H |\psi(t)\rangle = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi(t)\rangle \quad (3.4)$$

$$= -H_0 e^{\frac{i}{\hbar} H_0 t} |\alpha, t_0, t\rangle_S + e^{\frac{i}{\hbar} H_0 t} (H_0 + V) |\alpha, t_0, t\rangle_S \quad (3.5)$$

$$= e^{\frac{i}{\hbar} H_0 t} V \cdot \mathbb{1} \cdot |\alpha, t_0, t\rangle_S \quad (3.6)$$

$$= \underbrace{e^{\frac{i}{\hbar} H_0 t} V e^{-\frac{i}{\hbar} H_0 t}}_{V_I} \cdot \underbrace{e^{\frac{i}{\hbar} H_0 t} |\alpha, t_0, t\rangle_S}_{|\alpha, t_0, t\rangle_I} \quad (3.7)$$

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

Schrödinger-artige Gleichung mit $H \rightarrow V_I$; $V_I \rightarrow 0 \Rightarrow |\alpha, t_0, t\rangle_I = \text{const.}$

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

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

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

\rightarrow Heisenberg-artige Gleichung mit $H \rightarrow H_0$ 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

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

$$\Rightarrow i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \langle n | \alpha, t_0, t \rangle_I = \sum_m \langle n | V_I | m \rangle \underbrace{\langle m | \alpha, t_0, t \rangle_I}_{\mathbb{1}}$$

$$\langle n | V_I | m \rangle = \underbrace{\langle n | e^{\frac{i}{\hbar} H_0 t} V(t) e^{-\frac{i}{\hbar} H_0 t} | m \rangle}_{\langle n | e^{\frac{i}{\hbar} E_n t} e^{-\frac{i}{\hbar} E_m t} | m \rangle} \quad (3.8)$$

$$= \langle n | V(t) | m \rangle e^{\frac{i}{\hbar} (E_n - E_m) t} \quad (3.9)$$

$$= V_{nm}(t) e^{i\omega_{nm} t} \quad (3.10)$$

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

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

$$\Leftrightarrow i\hbar \begin{pmatrix} \dot{c}_1 \\ \dot{c}_2 \\ \vdots \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} V_{11} & V_{12} e^{i\omega_{12} t} & \cdot & \cdot & \cdot \\ V_{21} e^{i\omega_{21} t} & V_{22} & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \vdots \end{pmatrix}$$

Um Hinreichend einfach und nur endlich viele Zustände \rightarrow evtl. exakt lösbar. System gekoppelter DGL.

Bsp: 2-Zustandssystem mit harmonischem Potential:

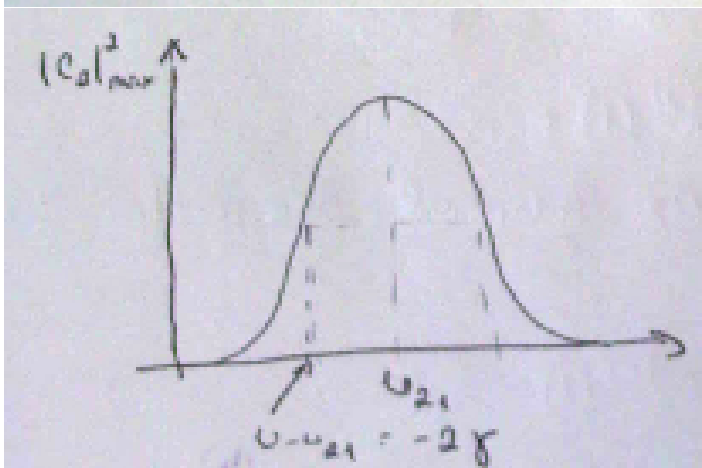
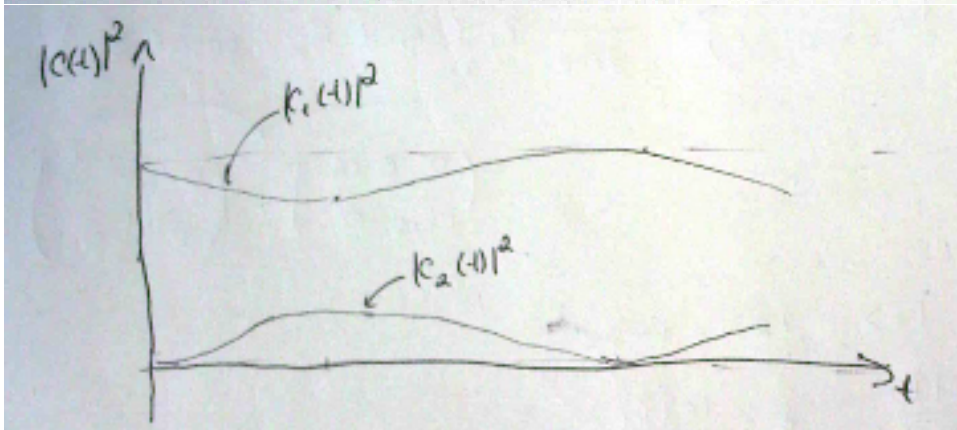
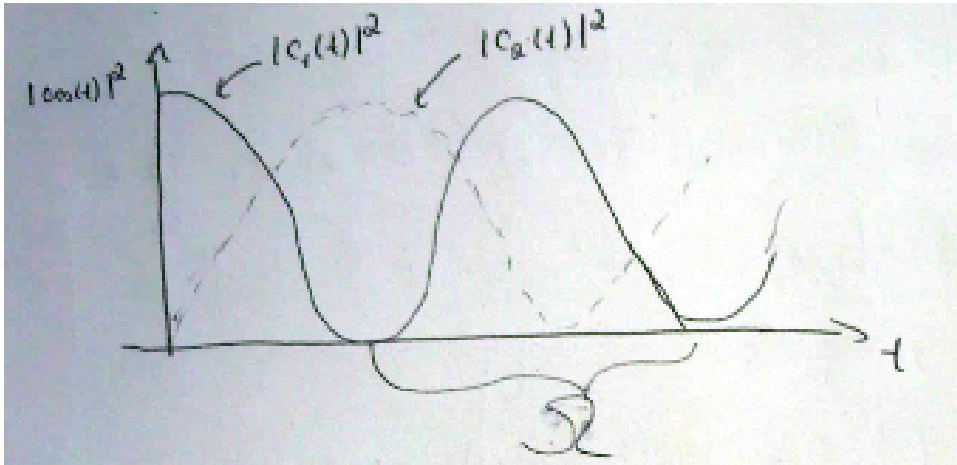
$$H_0 = \begin{pmatrix} E_1 & 0 \\ 0 & E_2 \end{pmatrix}; E_1 < E_2; V(t) = \begin{pmatrix} 0 & \hbar\gamma e^{i\omega t} \\ \hbar\gamma e^{-i\omega t} & 0 \end{pmatrix}$$

$V(t)$ vernüpft $|1\rangle$ und $|2\rangle$

\Rightarrow Übergänge möglich. Problem exakt lösbar. z.B mit $c_1(0) = 1; c_2(0) = 0$

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

$$|c_1(t)|^2 = 1 - |c_2(t)|^2$$



$$|c_2(t)|^2_{max} = \frac{\gamma^2}{\gamma^2 + \frac{(\omega - \omega_{12})^2}{4}}$$

praktisches Beispiel:

Spin $\frac{1}{2}$ -System im externen \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).

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

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

$$\rightarrow |1\rangle = |+\rangle, |2\rangle = |-\rangle$$

$$\omega_{21} = \frac{|e|B}{m_e}, \gamma = \frac{|e|B_0}{2m_e}$$

Fall: nicht exakt lösbar \rightarrow Zeitabhängige Störungsrechnung

$H = H_0 + V(t) \rightarrow$ Dyson-Reihe Störungsreihe für die Koeffizientenfkt

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

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

$c_n^{(m)}(t)$ per Störungsrechnung.

Zeitevolutionsoperator im WW-Bild

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

Einsetzen in DGL für Zustand im WW-Bild

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

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

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

$$|\alpha, t_0; t_0\rangle_I i\hbar \frac{\partial}{\partial t} U_I(t, t_0) = V_I U_I(t, t_0) |\alpha, t_0; t_0\rangle_I \quad | \cdot \rangle_I \langle \alpha, t_0; t_0 |$$

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

logische Anfangsbedingung $U(t_0, t_0) = 1$

\rightarrow Integralgleichung

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

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

Vorteil, da V_I klein ist \rightarrow Lösung per Iteration (und Abschneiden)

$$U_I^{(0)}(t_0, t_0) = 1$$

$$U_I^{(1)}(t, t_0) = 1 - \frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t V_I U_I^{(0)}(t, t_0) dt = 1 - \frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t V_I dt$$

$$U_I^{(2)}(t, t_0) = 1 - \frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t V_I' dt' + \frac{(-i)^2}{\hbar^2} \int_{t_0}^t dt' \int_{t_0}^{t'} dt'' V_I'(t') V_I''(t'')$$

\rightarrow Dyson-Reihe

$$U_I(t, t_0) = T e^{-\frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t V_I(t') dt'}$$

T ist ein Zeitordnungsoperator. Die spätere Zeit kommt immer nach links. Sortierung von höheren Zeiten zu kleineren Zeiten.

Jetzt zurück zur Übergangsamplitude. Wir wollen die Übergangswahrscheinlichkeit berechnen. Initial state: $|i\rangle$ bei $t = t_0$

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

$$|i, t_0, t_0\rangle_I = e^{\frac{i}{\hbar} H_0 t_0} |i, t_0, t_0\rangle_S \quad (3.11)$$

$$= e^{\frac{i}{\hbar} E_0 t_0} e^{-\frac{i}{\hbar} E_0 t_0} |i\rangle \quad (3.12)$$

$$= |i\rangle \quad (3.13)$$

$$|i, t_0, t\rangle_I = U_I(t, t_0) |i\rangle \quad (3.14)$$

$$= \mathbb{1} \cdot U_I(t, t_0) |i\rangle \quad (3.15)$$

$$= \sum_n |n\rangle \langle n| U_I(t, t_0) |i\rangle \quad (3.16)$$

$$= \sum_n c_n(t) |n\rangle \quad (3.17)$$

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

Jetzt einsetzen der Dyson-Reihe für den Zeitentwicklungsoperator:

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

$$c_n(t) = \langle n | i \rangle - \frac{i}{\hbar} \langle n | \int_{t_0}^t V_I(t') dt' | i \rangle + \left(\frac{i}{\hbar}\right)^2 \langle n | \int_{t_0}^t dt' \int_{t_0}^{t'} V_I(t') \cdot \sum_m |m\rangle \langle m| \cdot V_I(t'') dt'' | i \rangle + \dots$$

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

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

$$P(i \rightarrow n) = |c_n^{(1)}(t) + c_n^{(2)}(t) + \dots|^2$$

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

3.2 Konstante Störung

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

Wähle $t_0 = 0$ und V_{ni} konstant

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

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

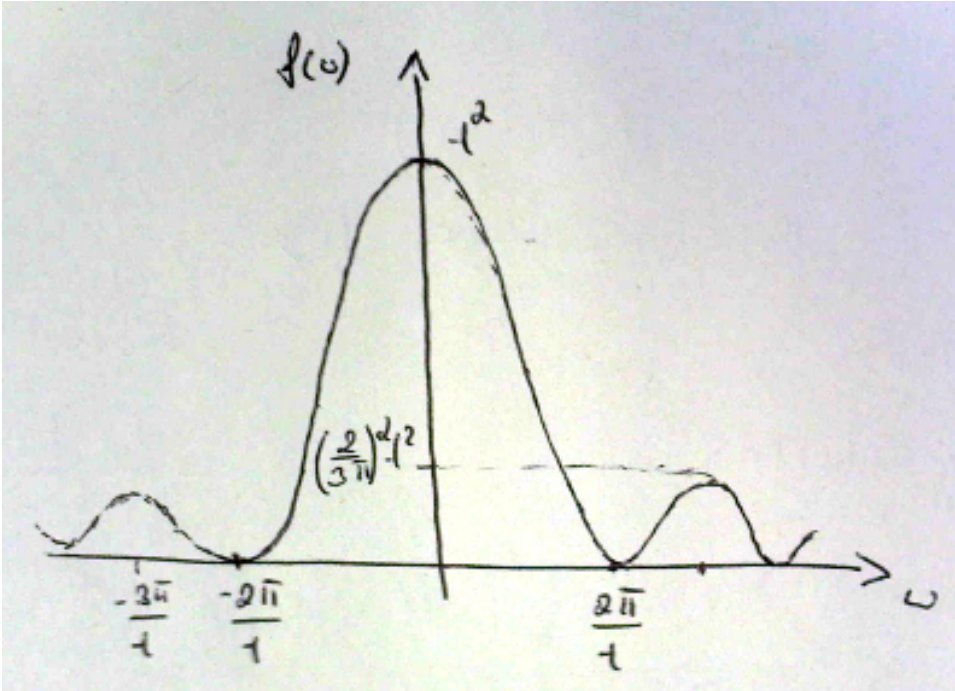
mit

$$\int_0^t e^{i\omega_{ni}t'} dt' = \frac{e^{i\omega_{ni}t} - 1}{i\omega_{ni}} = \frac{e^{i\omega_{ni}t/2}}{i\omega_{ni}} (e^{i\omega_{ni}t/2} - e^{-i\omega_{ni}t/2})$$

Übergangswahrscheinlichkeit $n \neq i$

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

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



$$f(\omega) \xrightarrow{t \rightarrow \infty} 2\pi\delta(\omega)$$

Betrachte $\frac{1}{E^2} \sin^2\left(\frac{E}{2\hbar}\right) t \xrightarrow{t \rightarrow \infty} c\delta(E)$ mit $E = E_n - E_i$

$$c' = \int_{-\infty}^{\infty} dE c\delta(E) = \int_{-\infty}^{\infty} dE \frac{1}{E^2} \sin^2 \underbrace{\frac{Et}{2\hbar}}_x \stackrel{\frac{1}{E} = \frac{2\hbar}{Et}}{=} \frac{t}{2\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} dx \frac{\sin^2 x}{x^2}$$

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

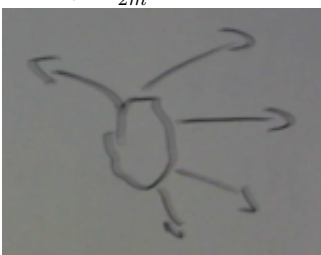
Übergangsrate = Übergangswahrscheinlichkeit pro Zeiteinheit $\equiv \frac{d}{dt} |c_n^{(0)} + c_n^{(1)}|^2$.

Die Goldene Regel von Fermi:

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

Bsp: Streuung

$$|i\rangle \rightarrow E_i = \frac{p^2}{2m}$$



Kontinuum von Endzuständen der Energie $E_n = \frac{p_n^2}{2m}$ 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:

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

$\overline{\omega_{i \rightarrow n}}$ Mittelung über Zustände mit gleichem E_n .

2.Ordnung Störungstheorie

(nur für die konstante Störung)

$$c_n^{(2)}(t) = \left(-\frac{i}{\hbar}\right)^2 \sum_m V_{nm} V_{mi} \int_0^t dt' \int_0^{t'} dt'' e^{i\omega_{nm}t'} e^{i\omega_{mi}t''} \quad (3.18)$$

$$= \left(-\frac{i}{\hbar}\right)^2 \sum_m V_{nm} V_{mi} \int_0^t dt' e^{i\omega_{nm}t'} \frac{e^{i\omega_{mi}t'} - 1}{i(E_m - E_i)/\hbar} \quad (3.19)$$

$$= -\frac{i}{\hbar} \sum_m \frac{V_{nm} V_{mi}}{E_m - E_i} \int_0^t dt' (e^{i\omega_{ni}t'} - \underbrace{e^{i\omega_{nm}t'}}_{\text{Oszillation vernachlässigbar}}) \quad (3.20)$$

$$\approx -\frac{i}{\hbar} \sum_{m; E_m \neq E_i} \frac{V_{nm} V_{mi}}{E_m - E_i} \int_0^t dt' e^{i\omega_{ni}t'} \quad (3.21)$$

Zeitentwicklung in höherer Ordnung:

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

\Rightarrow Goldene Regel für konstante Störung:

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

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

Kurze Zeiten $t = \Delta t$; $\Delta E = \frac{\hbar}{\Delta t}$

Energieunschärfe $\Delta t \cdot \Delta E \gtrsim \hbar$

3.2 Harmonische Störung

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

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

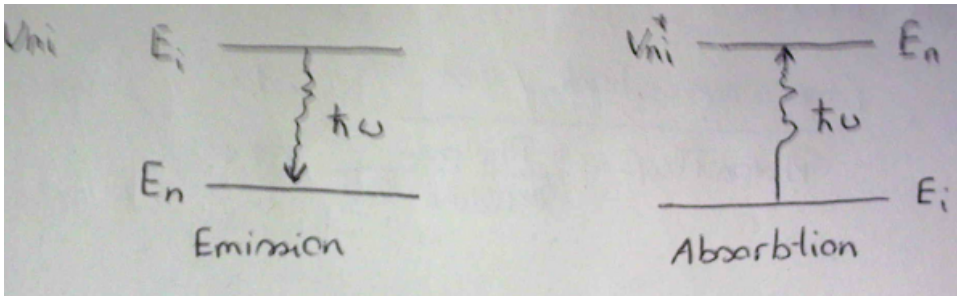
$$c_n^{(1)}(t) = -\frac{i}{\hbar} \left(\int_0^t V_{ni}(t') e^{i(\omega + \omega_{ni})t'} dt + V_{ni}^\dagger(t') e^{i(-\omega + \omega_{ni})t'} dt \right)$$

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 $E_n = E_i + \hbar\omega$ Absorption

\Rightarrow Goldene Regel von Fermi:

$$w_{i \rightarrow n} = \frac{2\pi}{\hbar} \left\{ |V_{ni}|^2 \delta(E_n - E_i + \hbar\omega) + |V_{ni}^\dagger|^2 \delta(E_n - E_i - \hbar\omega) \right\}$$



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

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

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

$$\vec{A}(\vec{x}, t) = 2A_0 \hat{e} \cos\left(\frac{\omega}{c} \hat{n} \cdot \vec{x} - \omega t\right) \quad (3.22)$$

$$= A_0 \hat{e} (e^{i\vec{k}\vec{x} - i\omega t} + e^{-i\vec{k}\vec{x} + i\omega t}) \quad (3.23)$$

$$\rightarrow V(t) = -\underbrace{\frac{eA_0}{m} (e^{i\vec{k}\vec{x}} \hat{e} \cdot \vec{p} e^{i\omega t} + \text{h.c.})}_V$$

Absorptionsrate, anwenden der goldenen Regel:

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

Gesucht Absorptions Wirkungsquerschnitt (WQ):

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

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

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

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

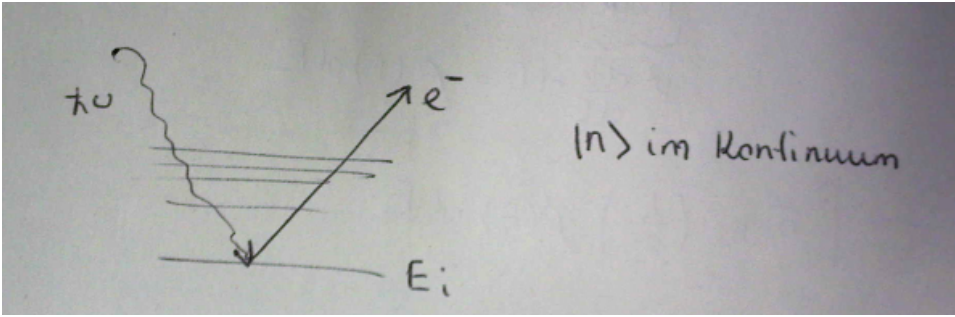
$$\text{Nenner} = cu = 2c\epsilon_0 |A_0|^2 \omega^2$$

$$\sigma_{abs} = \frac{\hbar\omega}{2c\epsilon_0 |A_0|^2 \omega^2} \underbrace{w_{i \rightarrow n}}_{\frac{2\pi}{\hbar} \frac{e^2 |A_0|^2}{m^2} |\langle n | e^{i\vec{k}\vec{x}} \hat{e} \cdot \vec{p} | i \rangle|^2 \delta(\dots)} \quad (3.24)$$

$$= \frac{2\pi\hbar}{m^2 \omega} \frac{e^2}{2\epsilon_0 \hbar c 2\pi} 2\pi |\langle n | \dots | i \rangle|^2 \delta(\dots) \quad (3.25)$$

$$= \frac{2\pi\hbar}{m^2 \omega} \alpha |\langle n | e^{i\vec{k}\vec{x}} \hat{e} \cdot \vec{p} | i \rangle|^2 \delta(E_n - E_i - \hbar\omega) \quad (3.26)$$

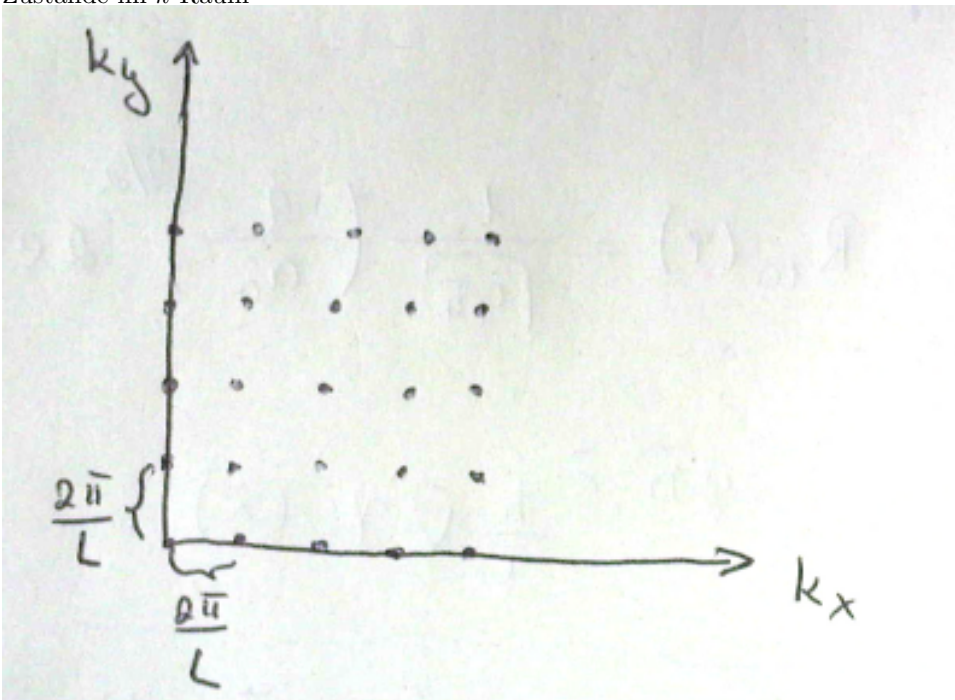
3.2 Photoelektrischer Effekt



Definiere $\vec{k} = \frac{i\omega}{c} \hat{n}$ um. $\sigma_{abs} = \frac{2\pi\hbar}{m^2\omega} \alpha |\langle n | e^{\frac{i\omega}{c} \hat{n} \cdot \vec{x}} \hat{e} \cdot \vec{p} | i \rangle|^2 \delta(E_n - E_i - \hbar\omega)$
 $|n\rangle$ im Kontinuum. Elektronen Endzustand wird durch 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 Randbedingungen $\langle \vec{x} + L\hat{e} | \vec{k} \rangle = \langle \vec{x} | \vec{k} \rangle \rightarrow \vec{k} = \frac{2\pi}{L} (n_x, n_y, n_z)$, $n_i \in \mathbb{Z}$
 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: $E = \frac{(\hbar k)^2}{2m} \rightarrow k = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2mE} \Rightarrow \frac{dk}{dE} = \frac{1}{\hbar} m = \frac{m}{\hbar \sqrt{2mE}} = \frac{m}{\hbar^2 k}$; $\rho(E) = k^2 \frac{dk}{dE} = \frac{k m}{\hbar^2}$ k fest = k_f

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

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

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

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

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

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

$$\langle \vec{k}_f | e^{\frac{i\omega}{c} \hat{n} \cdot \vec{x}} \hat{\epsilon} \cdot \vec{p} | i \rangle = \frac{\hat{\epsilon}}{L^{3/2}} \int d^3\vec{x} \underbrace{\left(-\frac{\hbar}{i} \vec{\nabla} e^{-i\vec{q} \cdot \vec{x}} \psi_i(\vec{x}) \right)}_{\hbar \vec{q} e^{-i\vec{q} \cdot \vec{x}}} \quad (3.27)$$

$$= \frac{1}{L^{3/2}} \hbar \underbrace{\hat{\epsilon} \cdot \vec{q}}_{\hat{\epsilon} \cdot \vec{k}_f} \underbrace{\int d^3\vec{x} e^{-i\vec{q} \cdot \vec{x}} \psi_i(\vec{x})}_{\phi_i(\vec{q}) \equiv \text{Wellenfkt. im Impulsraum}} \quad (3.28)$$

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

\Rightarrow

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

3.2 Elektrische Dipolarapproximation

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

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

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

$$\langle n | \underbrace{e^{i\vec{k} \cdot \vec{x}}}_{1 + \vec{k} \cdot \vec{x} + \dots} \hat{\epsilon} \vec{p} | i \rangle = \langle n | \hat{\epsilon} \vec{p} | i \rangle (1 + \mathcal{O}(Z\alpha)) \quad (3.29)$$

$$\approx \hat{\epsilon} \langle n | \vec{p} | i \rangle \quad (3.30)$$

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

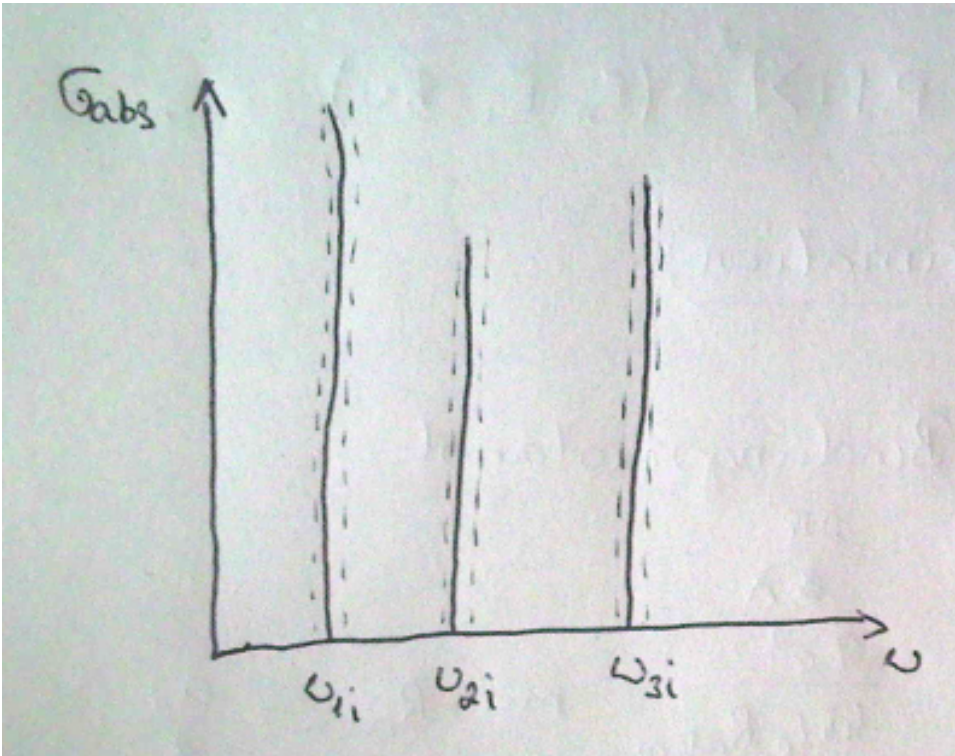
$$[r_j, H_0] = [r_j, \frac{p_k p_k}{2m}] = \frac{2p_k}{2m} \underbrace{[r_j, p_k]}_{i\hbar\delta_{jk}} = \frac{i\hbar}{m} p_j$$

$$\Rightarrow \langle n | p_j | i \rangle = \frac{m}{i\hbar} \langle n | r_j H_0 - H_0 r_j | i \rangle = \frac{m}{i} \frac{E_i - E_n}{\hbar} \langle n | r_j | i \rangle$$

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

Dipol Approximation für σ_{abs}

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



Linienverbreiterung

- thermische Bewegung der Atome
- Stöße
- natürliche Linienbreite

Verbreiterung beschreiben durch Breit-Wigner Verteilung

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

oder Gauss-Verteilung oder...

Integration über Bereich $\Delta \gg \gamma$, $\Delta \ll \omega$

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

→ Vergleich mit Experiment

3.2 Zerfallsbreite

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

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

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

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

$$c_n^{(i)}(t) = -\frac{i}{\hbar} V_{ni} \int_{t_0=-\infty}^t dt' e^{\eta t'} e^{\omega_{ni} t'} \quad (3.31)$$

$$= -\frac{i}{\hbar} V_{ni} \frac{e^{\eta t' + i\omega_{ni} t'} \Big|_{t'=-\infty}^{t'=t}}{\eta + i\omega_{ni}} \quad (3.32)$$

$$= -\frac{i}{\hbar} V_{ni} \frac{e^{\eta t + i\omega_{ni} t}}{\eta + i\omega_{ni}} \quad (3.33)$$

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

$$w_{i \rightarrow n} = \frac{d}{dt} |c_n(t)|^2 \approx \left(\frac{1}{\hbar^2} |V_{ni}|^2 \frac{e^{2\eta t}}{\eta^2 + \omega_{ni}^2} \right) \Big|_{\eta \text{ klein}} \quad (3.34)$$

$$= \frac{2|V_{ni}|^2}{\hbar^2} \underbrace{\frac{\eta}{\eta^2 + \omega_{ni}^2}}_{\pi \delta(\omega_{ni})} \quad (3.35)$$

$$= \frac{2\pi}{\hbar} |V_{ni}|^2 \frac{1}{\hbar} \delta\left(\frac{E_n - E_i}{\hbar}\right) \quad (3.36)$$

Goldene Regel von Fermi

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

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

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

$$c_i^{(2)}(t) = \left(-\frac{i}{\hbar}\right) \sum_m \int_{-\infty}^t dt' e^{i(\omega_{im} - i\eta)t'} V_{im} \frac{e^{i(\omega_{im} - i\eta)t'}}{i(\omega_{mi} - i\eta)} V_{mi} \quad (3.37)$$

$$= \left(-\frac{i}{\hbar}\right) \sum_m |V_{im}|^2 \underbrace{\frac{1}{\eta + i\omega_{mi}}}_{\frac{i}{\hbar(E_i - E_m + \eta\hbar)}} \underbrace{\int_{-\infty}^t e^{2\eta t'} dt'}_{e^{2\eta t}/(2\eta)} \quad (3.38)$$

$$= \left(-\frac{i}{\hbar}\right) |V_{im}|^2 \frac{e^{2\eta t}}{2\eta} - \frac{i}{\hbar} \sum_{m \neq i} \frac{|V_{im}|^2 e^{2\eta t}}{(E_i - E_m + i\eta\hbar)2\eta} \quad (3.39)$$

$$c_i(t) = 1 - \frac{i}{\hbar} V_{ii} \frac{e^{\eta t}}{\eta} - \frac{i}{\hbar} \sum_{m \neq i} \frac{|V_{im}|^2 e^{2\eta t}}{2\eta(E_i - E_m + i\eta\hbar)} \quad (3.40)$$

$$+ \frac{1}{2} \left(-\frac{i}{\hbar}\right)^2 |V_{ii}|^2 \frac{e^{2\eta t}}{\eta^2} + \mathcal{O}(V^3) \quad (3.41)$$

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

$$\dot{c}_i(t) = \frac{d}{dt} c_i(t) = -\frac{i}{\hbar} V_{ii} e^{\eta t} - \frac{i}{\hbar} \sum_{m \neq i} \frac{|V_{im}|^2}{E_i - E_m + i\eta\hbar} e^{alsdkf} \left(-\frac{i}{\hbar}\right)^2 |V_{ii}|^2 \frac{e^{2\eta t}}{\eta} \quad (3.42)$$

$$= -\frac{i}{\hbar} V_{ii} e^{\eta t} \underbrace{\left(1 - \frac{1}{\hbar} V_{ii} \frac{e^{\eta t}}{\eta}\right)}_{c_i(t)} - \frac{i}{\hbar} \sum_{m \neq i} \frac{|V_{im}|^2}{E_i - E_m + i\eta\hbar} \quad (3.43)$$

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

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

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

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

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 $i\eta\hbar$

$$\lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} \frac{1}{x + i\epsilon} = \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \left(\frac{x}{x^2 + \epsilon^2} - \frac{i\epsilon}{x^2 + \epsilon^2} \right) \quad (3.44)$$

$$= P \frac{1}{x} - i\pi \delta(x) \quad (3.45)$$

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

Anwendung auf $\Delta_i^{(2)}$

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

$$c_i(t) = c_i(0) e^{-\frac{i}{\hbar} (\mathcal{R} \Delta_i) t - \frac{1}{2} \Gamma_i \frac{t}{\hbar}}$$

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

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

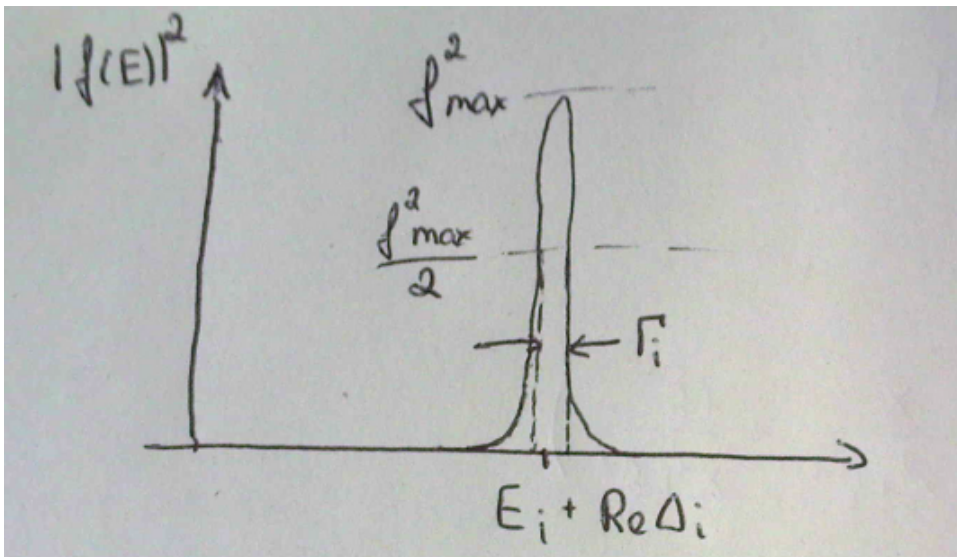
Fouriertransformation von

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

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

Intensität $\propto |f(E)|^2$

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



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

3.2 Wahrscheinlichkeitserhaltung (Unitarität)

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

Exponentieller Zerfall von $|i\rangle$ wird kompensiert durch Anwachsen der Wahrscheinlichkeit das System in $|m\rangle \neq |i\rangle$ zu finden.