

# Contents

<b>3</b>	<b>Störungstheorie</b>	<b>2</b>
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

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

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  $P_0$

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

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

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

Eigenwertgleichung für  $g \times g$  Matrix:

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

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

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

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

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

Zur Ordnung  $\lambda^1$

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

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  $\langle l^{(0)} | l \rangle = 1$

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Zusammenfassung (entartete Störungstheorie)

- Bestimme entarteten Unterraum  $D$  von  $H_0$  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  $\Delta_{li}^{(1)}$  = 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:  $\langle 2s | V | 2p, m=0 \rangle = 3ea_0|\vec{E}|$

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

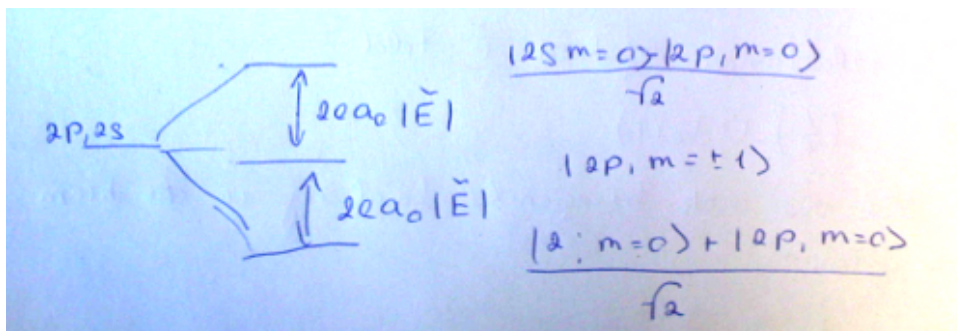
$$\psi_{nlm}(\vec{x}) = R_{nl}(r) Y_l^m(\theta, \phi) \text{ mit } R_{20}(r) = \frac{1}{(2a_0)^{3/2}} \left( 2 - \frac{r}{a_0} \right) e^{-r/(2a_0)}, \quad R_{21}(r) = \frac{1}{(2a_0)^{3/2}} \frac{r}{\sqrt{3}a_0} e^{-r/(2a_0)}$$

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

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

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

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



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

⇒ linearer shift mit  $|\vec{E}|$  'linearer Stark Effekt'; Niveaushift für  $|2p, m = \pm 1\rangle$  ist quadratisch, wie im  $|ls\rangle$  Zustand.

→ kein Problem mit der  $v_3 = v_4 = 0$  Entartung wegen:

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

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

⇒ in immer noch 'gute Quantenzahl'  $m = \pm 1$  klassifiziert die eigentlich entarten  $|2p, m = \pm 1\rangle$  immer noch,  $m = m'$ -Auswahlregel gilt noch → die  $m, m'$ -Zustände mischen nicht, d.h. für diese Anwendung kein Problem mit Entartung → quadratischer Stark-Effekt.

Beispiel: Spin-Bahn-Wechselwirkung

Wasserstoffähnliches Atom, 1 Valenzelektron außerhalb einer vollbesetzten inneren Schale

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

→ 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

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

⇒ Wechselwirkungsterm im Hamilton-Op

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

korrekter Term

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

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!

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

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

niedrigste Energiekorrektur

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

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

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

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

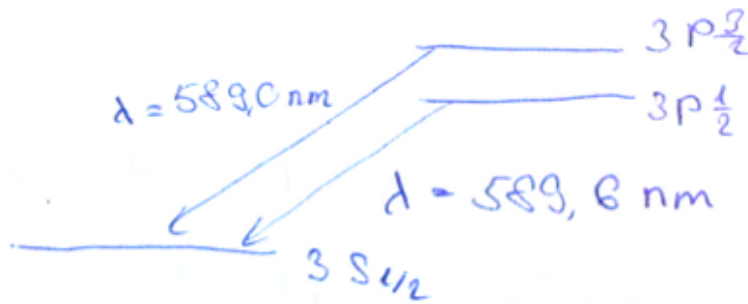
$$\Delta_{nlj} = \frac{1}{2m_e^2 c^2} \langle \frac{1}{r} \frac{dV_e}{dr} \rangle_{nl} \frac{\hbar^2}{2} \begin{cases} l, & j = l + \frac{1}{2} \\ -(l+1), & j = l - \frac{1}{2} \end{cases}$$

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

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

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

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

für Na-D-Linien

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



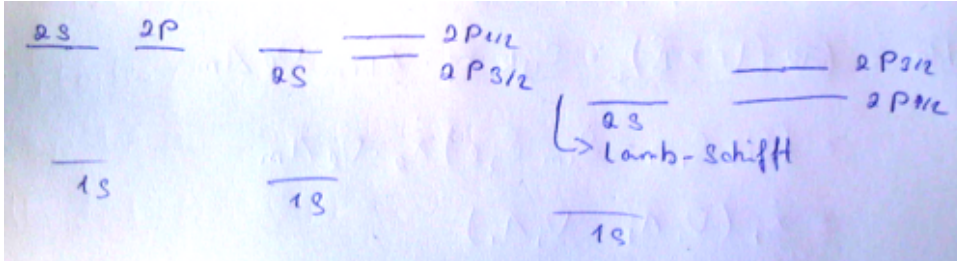
$\vec{L} \cdot \vec{S}$ -Kopplung ist nicht die einzige Korrektur  $O(\alpha^2)$ . Relativistische Effekte:

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

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

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

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



Dirac-Gleichung:  $E = E_{nj} \Rightarrow 2s, 2p_{1/2}$  entartet, angehoben durch Lamb-schift ( $e^-$ -Selbstenergiekorrektur in der QED)  $\delta = h\nu$ ;  $\nu = 1057MHz$  Feinstruktur  $\frac{13,6eV}{h} \alpha^2 \rightarrow 175GHz$

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

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

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

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

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

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

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

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

Übergang zur Hamiltonfunktion per Legendretransformation:

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

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

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

### 3.1 Zeeman Effekt

Alkali (wasserstoffartige Atome) im B-Feld

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

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

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

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

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

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

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

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

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

$$t = 0: |\alpha\rangle = \sum_n c_n(0) |n\rangle; \text{ gesucht } |\alpha, t\rangle = \sum_n c_n(t) e^{-\frac{i}{\hbar} E_n t} |n\rangle$$

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

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

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

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

Für  $V(t) = 0$ :

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

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\alpha, t_0, t\rangle_I = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} (e^{\frac{i}{\hbar} H_0 t} |\alpha, t_0, t\rangle_S) \quad (3.1)$$

$$= i\hbar \left( \frac{i}{\hbar} H_0 e^{\frac{i}{\hbar} H_0 t} |\alpha, t_i, t\rangle_S + e^{\frac{i}{\hbar} H_0 t} \underbrace{\frac{\partial}{\partial t} |\alpha, t_0, t\rangle_S}_{\frac{1}{i\hbar} (H_0 + V) |\alpha, t_0, t\rangle_S} \right) \quad \text{mit SG: } H|\psi(t)\rangle = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi(t)\rangle \quad (3.2)$$

$$= -H_0 e^{\frac{i}{\hbar} H_0 t} |\alpha, t_i, t\rangle_S + e^{\frac{i}{\hbar} H_0 t} (H_0 + V) |\alpha, t_0, t\rangle_S \quad (3.3)$$

$$= e^{\frac{i}{\hbar} H_0 t} V \cdot \mathbb{1} \cdot |\alpha, t_0, t\rangle_S \quad (3.4)$$

$$= \underbrace{e^{\frac{i}{\hbar} H_0 t} V e^{-\frac{i}{\hbar} H_0 t}}_{V_I} \cdot \underbrace{e^{\frac{i}{\hbar} H_0 t} |\alpha, t_0, t\rangle_S}_{|\alpha, t_0, t\rangle_I} \quad (3.5)$$

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

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

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

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

$$\langle n | V_I | m \rangle = \underbrace{\langle n | e^{\frac{i}{\hbar} H_0 t} V(t) e^{-\frac{i}{\hbar} H_0 t} | m \rangle}_{\langle n | e^{\frac{i}{\hbar} E_n t} e^{-\frac{i}{\hbar} E_m t} | m \rangle} \quad (3.6)$$

$$= \langle n | V(t) | m \rangle e^{\frac{i}{\hbar} (E_n - E_m) t} \quad (3.7)$$

$$= V_{nm}(t) e^{i\omega_{nm} t} \quad (3.8)$$

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

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

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

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

Bsp: 2-Zustandssystem mit harmonischem Potential:

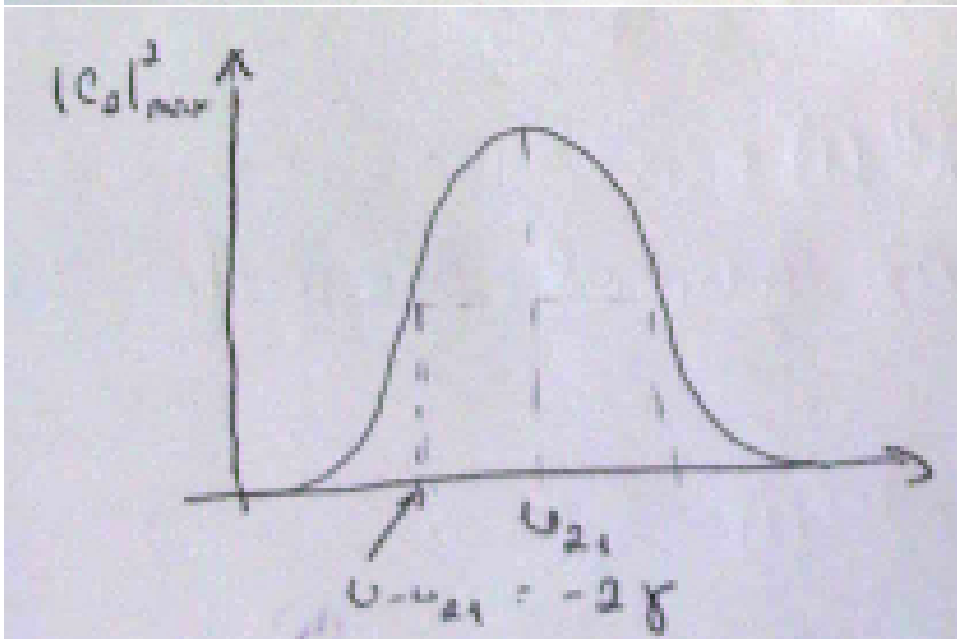
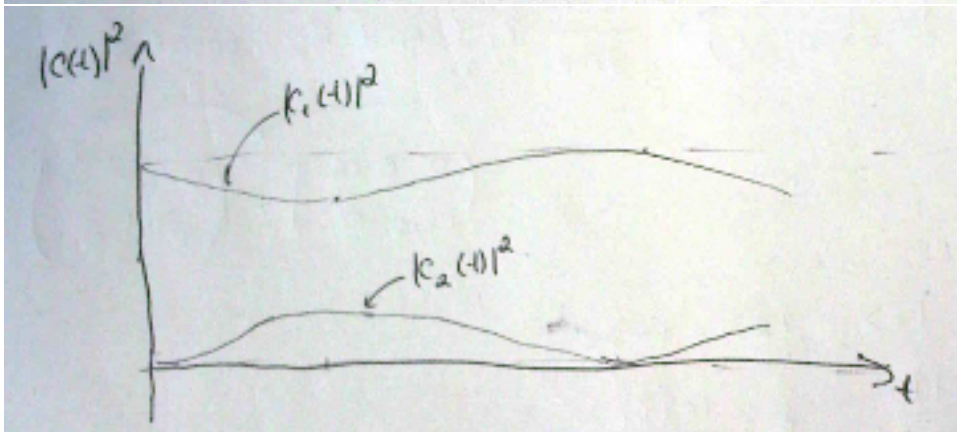
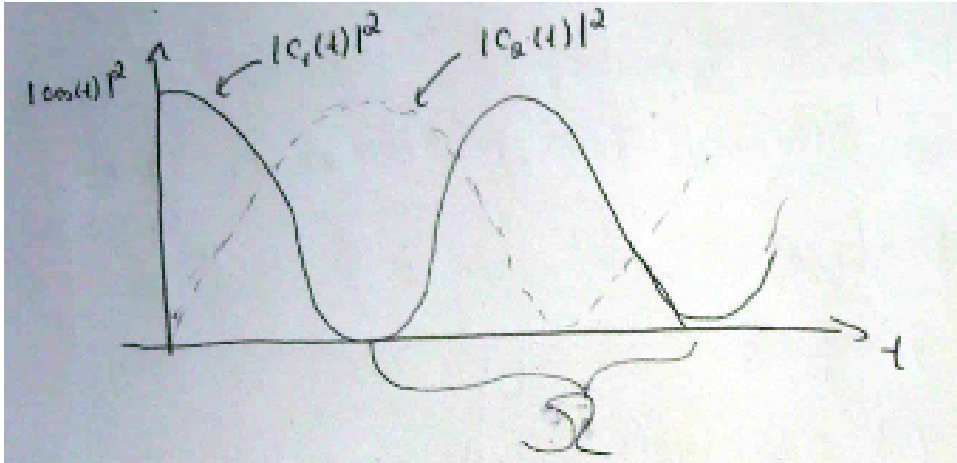
$$H_0 = \begin{pmatrix} E_1 & 0 \\ 0 & E_2 \end{pmatrix}; E_1 < E_2; V(t) = \begin{pmatrix} 0 & \hbar\gamma e^{i\omega t} \\ \hbar\gamma e^{-i\omega t} & 0 \end{pmatrix}$$

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

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

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

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



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

praktisches Beispiel:

Spin  $\frac{1}{2}$ -System im externen  $\vec{B}$ -Feld

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

→ 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 → Zeitabhängige Störungsrechnung

$H = H_0 + V(t)$  → 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

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

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  $U(t_0, t_0) = 1$

→ 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

→ Lösung per Iteration (und Abschneiden des  $H$ )

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

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

$$= 1 - \frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t V_I dt$$

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

→ Dyson-Reihe

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

Jetzt zurück zur Übergangsamplitude. Wir wollen die Übergangswahrscheinlichkeit berechnen. Initial state  $|i\rangle$  bei  $t = t_0$ ;  $|i, t_0; t_0\rangle_S = e^{-\frac{i}{\hbar} E_0 t_0} |i\rangle$

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

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

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

$T$  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:

$$\begin{aligned} c_n(t) &= \langle n | i \rangle - \frac{i}{\hbar} \langle n | \int_{t_0}^t V_I(t') dt' | i \rangle + \left(\frac{i}{\hbar}\right)^2 \langle n | \int_{t_0}^t dt' \int_{t_0}^{t'} V_I(t') V_I(t'') dt'' | i \rangle + \dots \\ &= \delta_{ni} + \left(\frac{-i}{\hbar}\right) \int_{t_0}^t V_{ni}(t') e^{i\omega_{ni}t'} dt' + \left(\frac{-i}{\hbar}\right)^2 \sum_m \int_{t_0}^t dt' \int_{t_0}^{t'} V_{nm}(t') e^{i\omega_{ni}t'} V_{mi}(t'') e^{i\omega_{ni}t''} dt'' \\ &= c_n^{(0)}(t) + c_n^{(1)}(t) + c_n^{(2)}(t) + \dots \end{aligned}$$

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

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

### 3.2 Konstante Störung

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

Wähle  $t_0 = 0$

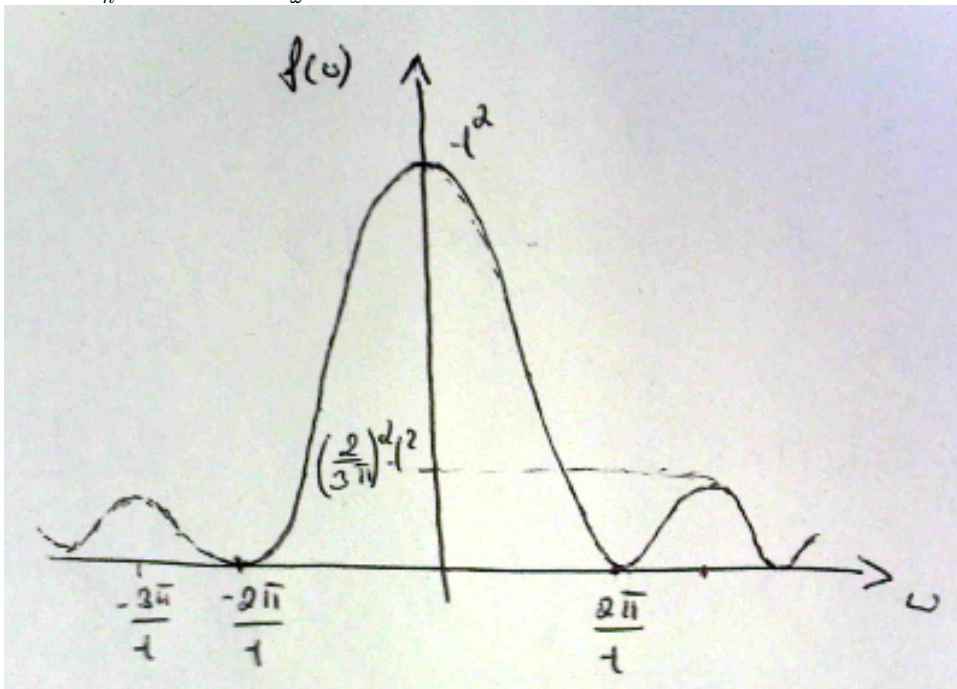
$$c_n^{(0)} = \delta_{ni}$$

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

Übergangswahrscheinlichkeit  $n \neq i$

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

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



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

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

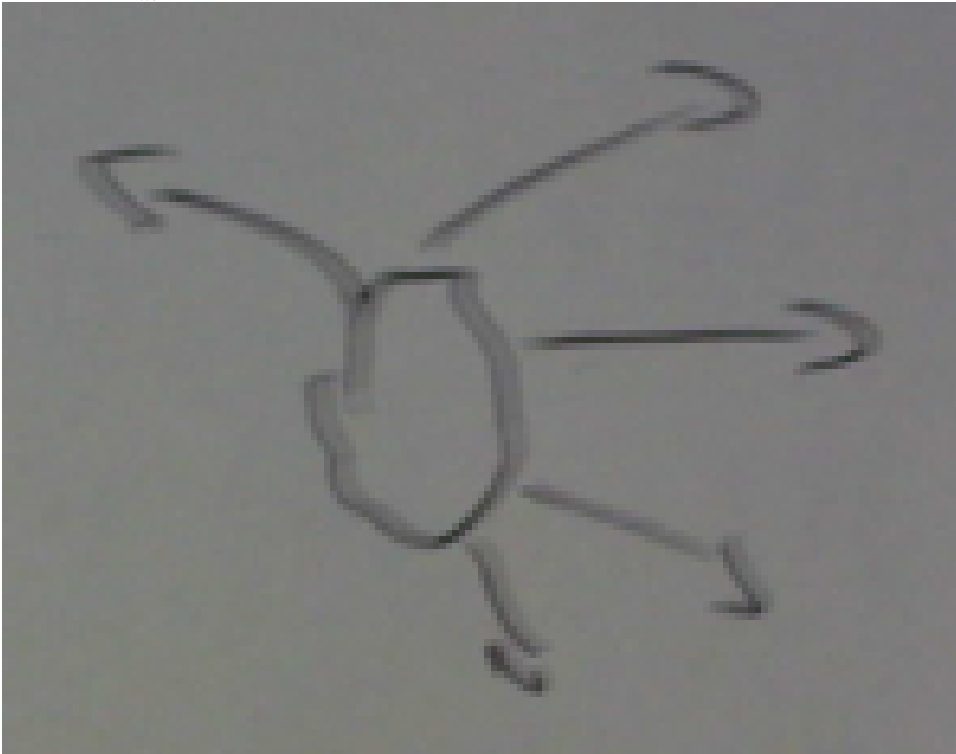
$$|c_n^{(1)}|^2 = 4|V_{ni}|^2 \frac{\pi t}{2\hbar} \delta(E_n - E_i)$$

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

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

Bsp: Streuung

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



Kontinuum von Endzuständen der Energie  $E_n = \frac{p^2}{2m}$  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  $\rho$  Zustandsdichte der Energieeigenzustände.

Übergangsrate in alle  $|n\rangle$ . Andere Form der Goldenen Regel:

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

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

2.Ordnung Störungstheorie

(nur für die konstante Störung)



$$c_n^{(2)}(t) = \left(-\frac{i}{\hbar}\right)^2 \sum_m V_{nm} V_{mi} \int_0^t dt' \int_0^{t'} dt'' e^{i\omega_{nm}t'} e^{i\omega_{mi}t''} \quad (3.9)$$

$$= \left(-\frac{i}{\hbar}\right)^2 \sum_m V_{nm} V_{mi} \int_0^t dt' e^{i\omega_{nm}t'} \frac{e^{i\omega_{mi}t'} - 1}{i(E_m - E_i)/\hbar} \quad (3.10)$$

$$= -\frac{i}{\hbar} \sum_m \frac{V_{nm} V_{mi}}{E_m - E_i} \int_0^t dt' (e^{i\omega_{ni}t'} - \underbrace{e^{i\omega_{nm}t'}}_{\text{Oszillation vernachlässigbar}}) \quad (3.11)$$

$$\approx -\frac{i}{\hbar} \sum_{m; E_m \neq E_i} \frac{V_{nm} V_{mi}}{E_m - E_i} \int_0^t dt' e^{i\omega_{ni}t'} \quad (3.12)$$

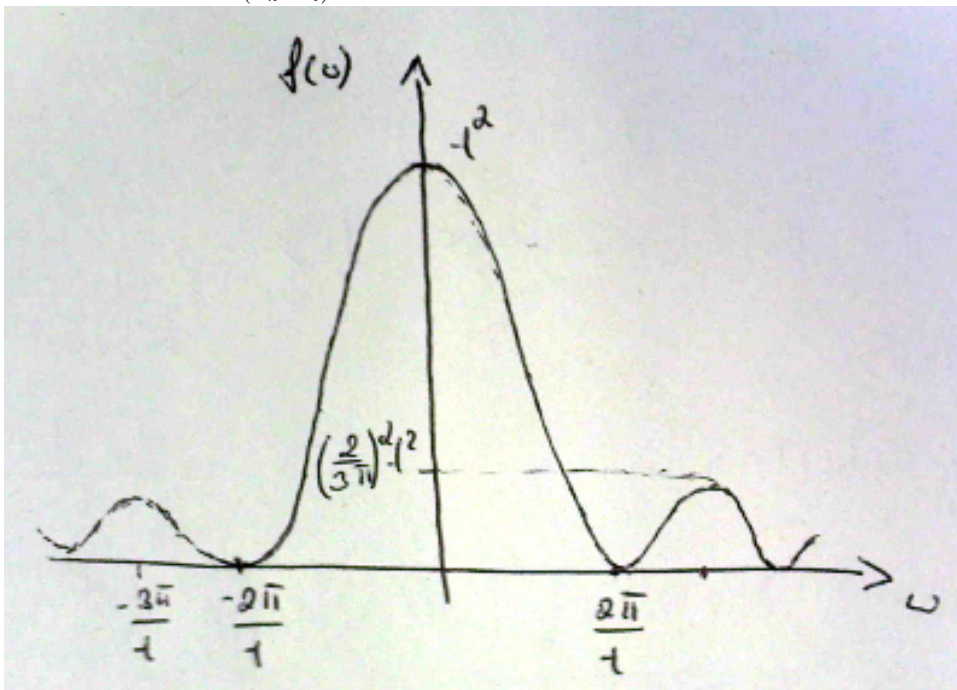
Zeitentwicklung in höherer Ordnung:

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

⇒ Goldene Regel für konstante Störung:

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

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



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

## 3.2 Harmonische Störung

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

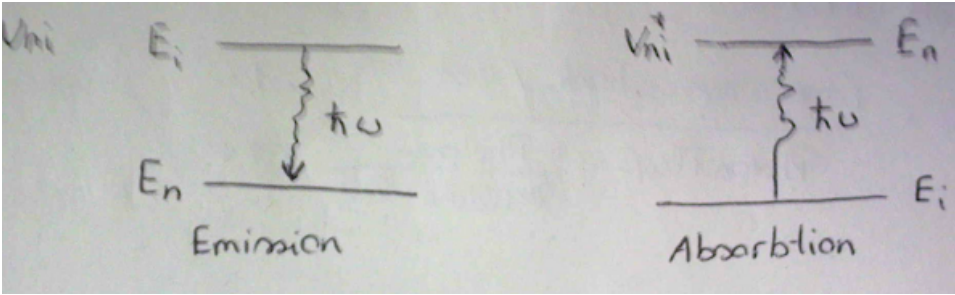
Übergang  $|i\rangle \rightarrow |n\rangle$ , ( $n \neq i$ )

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

$V_{ni}$  wichtig für  $\omega + \omega_{ni} = \frac{i}{\hbar}(\hbar\omega + E_n - E_i) \approx 0$   $V_{ni}^\dagger$  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:

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



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

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

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

$$\vec{A}(\vec{x}, t) = 2A_0 \hat{e} \cos\left(\frac{\omega}{c} \hat{n} \cdot \vec{x} - \omega t\right) \quad (3.13)$$

$$= A_0 \hat{e} (e^{i\vec{k}\vec{x} - i\omega t} + e^{-i\vec{k}\vec{x} + i\omega t}) \quad (3.14)$$

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

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

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

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

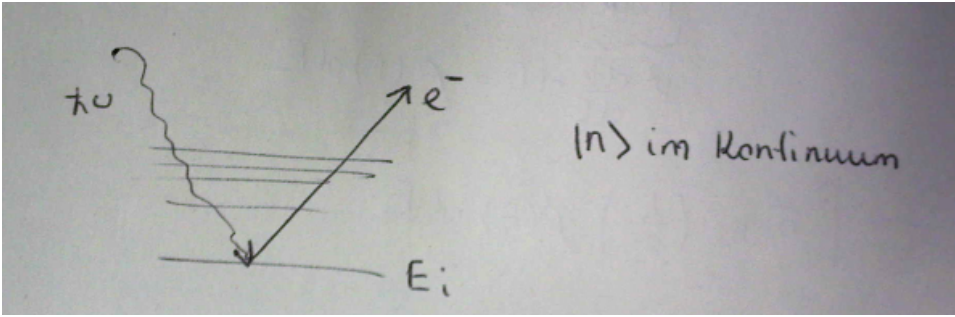
$$\text{Nenner} = cu = 2c\epsilon_0 |A_0|^2 \omega^2$$

$$\sigma_{abs} = \frac{\hbar\omega}{2c\epsilon_0 |A_0|^2 \omega^2} \underbrace{w_{i \rightarrow n}}_{\frac{2\pi}{\hbar} \frac{e^2 |A_0|^2}{m^2} |\langle n | \dots | i \rangle|^2 \delta(\dots)} \quad (3.15)$$

$$= \frac{2\pi\hbar}{m^2 \omega} \frac{e^2}{2\epsilon_0 \hbar c 2\pi} 2\pi |\langle n | \dots | i \rangle|^2 \delta(\dots) \quad (3.16)$$

$$= \frac{2\pi\hbar}{m^2 \omega} \alpha |\langle n | e^{i\vec{k}\vec{x}} \hat{e} \cdot \vec{p} | i \rangle|^2 \delta(E_n - E_i - \hbar\omega) \quad (3.17)$$

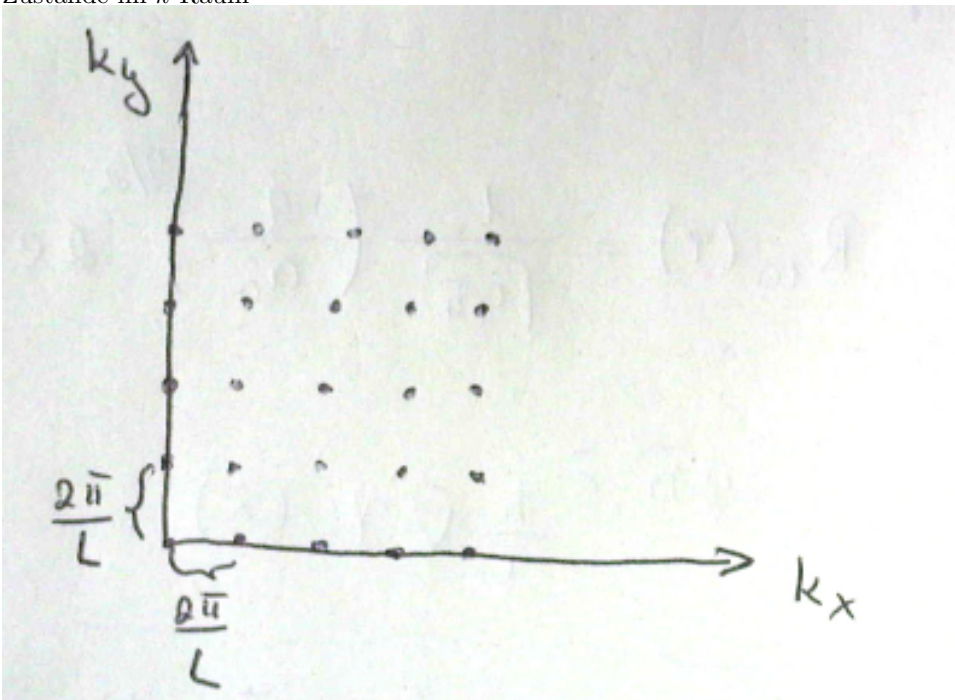
### 3.2 Photoelektrischer Effekt



Definiere  $\vec{k} = \frac{i\omega}{c} \hat{n}$  um.  $\sigma_{abs} = \frac{2\pi\hbar}{m^2\omega} \alpha |\langle n | e^{\frac{i\omega}{c} \hat{n} \vec{x}} \hat{e} \cdot \vec{p} | i \rangle|^2 \delta(E_n - E_i - \hbar\omega)$   
 $|n\rangle$  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  $\sigma_{abs}$  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

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

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

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

$$\langle \vec{k}_f | e^{\frac{i\omega}{c} \hat{n} \cdot \vec{x}} \hat{\epsilon} \cdot \vec{p} | i \rangle = \frac{\hat{\epsilon}}{L^{3/2}} \int d^3\vec{x} \underbrace{\left( -\frac{\hbar}{i} \vec{\nabla} e^{-i\vec{q} \cdot \vec{x}} \right)}_{\hbar \vec{q} e^{-i\vec{q} \cdot \vec{x}}} \psi_i(\vec{x}) \quad (3.18)$$

$$= \frac{1}{L^{3/2}} \hbar \underbrace{\hat{\epsilon} \cdot \vec{q}}_{\hat{\epsilon} \cdot \vec{k}_f} \underbrace{\int d^3\vec{x} e^{-i\vec{q} \cdot \vec{x}} \psi_i(\vec{x})}_{\phi_i(\vec{q}) \equiv \text{Wellenfkt. im Impulsraum}} \quad (3.19)$$

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

$\Rightarrow$

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

### 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  $R_{\text{Atom}} = \frac{a_0}{Z}$

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

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

$$\langle n | \underbrace{e^{i\vec{k} \cdot \vec{x}}}_{1 + i\vec{k} \cdot \vec{x} + \dots} \hat{\epsilon} \vec{p} | i \rangle = \langle n | \hat{\epsilon} \vec{p} | i \rangle (1 + \mathcal{O}(Z\alpha)) \quad (3.20)$$

$$\approx \hat{\epsilon} \langle n | \vec{p} | i \rangle \quad (3.21)$$

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

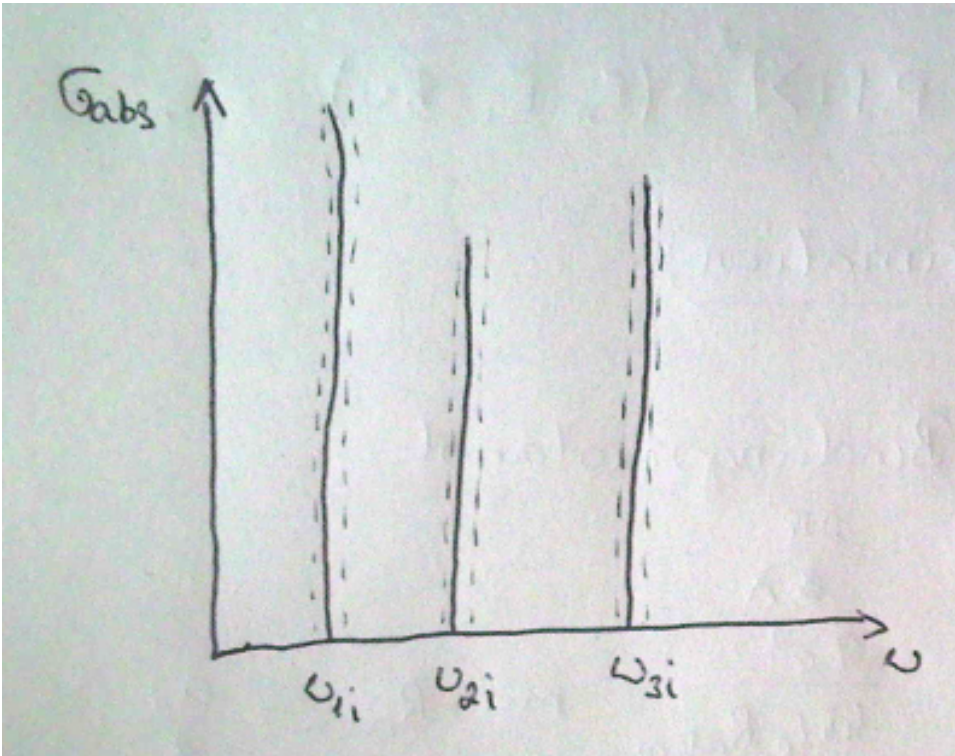
$$[r_j, H_0] = [r_j, \frac{p_k p_k}{2m}] = \frac{2p_k}{2m} \underbrace{[r_j, p_k]}_{i\hbar\delta_{jk}} = \frac{i\hbar}{m} p_j$$

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

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

Dipol Approximation für  $\sigma_{abs}$

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



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  $|i\rangle \rightarrow |n\rangle$ ;

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

$$c_n^{(i)}(t) = -\frac{i}{\hbar} V_{ni} \int_{t_0=-\infty}^t dt' e^{\eta t'} e^{\omega_{ni} t'} \quad (3.22)$$

$$= -\frac{i}{\hbar} V_{ni} \frac{e^{\eta t' + i\omega_{ni} t'} \Big|_{t'=-\infty}^{t'=t}}{\eta + i\omega_{ni}} \quad (3.23)$$

$$= -\frac{i}{\hbar} V_{ni} \frac{e^{\eta t + i\omega_{ni} t}}{\eta + i\omega_{ni}} \quad (3.24)$$

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

$$w_{i \rightarrow n} = \frac{d}{dt} |c_n(t)|^2 \approx \left( \frac{1}{\hbar^2} |V_{ni}|^2 \frac{e^{2\eta t}}{\eta^2 + \omega_{ni}^2} \right) \Big|_{\eta \text{ klein}} \quad (3.25)$$

$$= \frac{2|V_{ni}|^2}{\hbar^2} \underbrace{\frac{\eta}{\eta^2 + \omega_{ni}^2}}_{\pi \delta(\omega_{ni})} \quad (3.26)$$

$$= \frac{2\pi}{\hbar} |V_{ni}|^2 \frac{1}{\hbar} \delta\left(\frac{E_n - E_i}{\hbar}\right) \quad (3.27)$$

Goldene Regel von Fermi

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

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

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

$$c_i^{(2)}(t) = \left(-\frac{i}{\hbar}\right) \sum_m \int_{-\infty}^t dt' e^{i(\omega_{im} - i\eta)t'} V_{im} \frac{e^{i(\omega_{mi} - i\eta)t'}}{i(\omega_{mi} - i\eta)} V_{mi} \quad (3.28)$$

$$= \left(-\frac{i}{\hbar}\right) \sum_m |V_{im}|^2 \underbrace{\frac{1}{\eta + i\omega_{mi}}}_{\frac{i}{\hbar(E_i - E_m + \eta\hbar)}} \underbrace{\int_{-\infty}^t e^{2\eta t'} dt'}_{e^{2\eta t}/(2\eta)} \quad (3.29)$$

$$= \left(-\frac{i}{\hbar}\right) |V_{im}|^2 \frac{e^{2\eta t}}{2\eta} - \frac{i}{\hbar} \sum_{m \neq i} \frac{|V_{im}|^2 e^{2\eta t}}{(E_i - E_m + i\eta\hbar)2\eta} \quad (3.30)$$

$$c_i(t) = 1 - \frac{i}{\hbar} V_{ii} \frac{e^{\eta t}}{\eta} - \frac{i}{\hbar} \sum_{m \neq i} \frac{|V_{im}|^2 e^{2\eta t}}{2\eta(E_i - E_m + i\eta\hbar)} \quad (3.31)$$

$$+ \frac{1}{2} \left(-\frac{i}{\hbar}\right)^2 |V_{ii}|^2 \frac{e^{2\eta t}}{\eta^2} + \mathcal{O}(V^3) \quad (3.32)$$

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

$$\dot{c}_i(t) = \frac{d}{dt} c_i(t) = -\frac{i}{\hbar} V_{ii} e^{\eta t} - \frac{i}{\hbar} \sum_{m \neq i} \frac{|V_{im}|^2}{E_i - E_m + i\eta\hbar} e^{alsdkf} \left(-\frac{i}{\hbar}\right)^2 |V_{ii}|^2 \frac{e^{2\eta t}}{\eta} \quad (3.33)$$

$$= -\frac{i}{\hbar} V_{ii} e^{\eta t} \underbrace{\left(1 - \frac{1}{\hbar} V_{ii} \frac{e^{\eta t}}{\eta}\right)}_{c_i(t)} - \frac{i}{\hbar} \sum_{m \neq i} \frac{|V_{im}|^2}{E_i - E_m + i\eta\hbar} \quad (3.34)$$

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

$\Rightarrow$  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  $\Delta_i$  = Energie-Schift

Bedeutung von  $i\eta\hbar$

$$\lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} \frac{1}{x + i\epsilon} = \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \left( \frac{x}{x^2 + \epsilon^2} - \frac{i\epsilon}{x^2 + \epsilon^2} \right) \quad (3.35)$$

$$= P \frac{1}{x} - i\pi \delta(x) \quad (3.36)$$

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

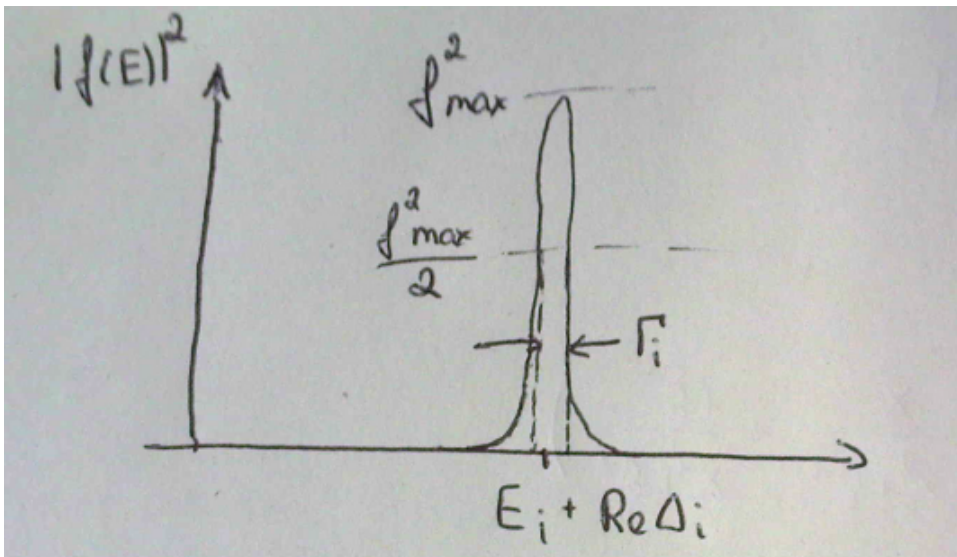
$$\tilde{f}(t) = e^{-\frac{i}{\hbar} (E_i + \text{Re}\{\Delta_i\} - i\frac{\Gamma_i}{2}) t}$$

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

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  $\Gamma_i$  = 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.