zeitabhängige Störungsrechnung:

$$H(t) = H_0 + H_1(t)$$

$\uparrow$ Störung

$$H_0|\psi_0\rangle = E_0|\psi_0\rangle \quad , \quad H_0|\psi_1\rangle = E_1|\psi_1\rangle$$

Übergangsw'keit $0 \to 1$ in 1. Ordnung Störungsrechnung

$$W_{10} = \frac{1}{\hbar^2}\left|\int_{-\infty}^{\infty} dt\, e^{\frac{i}{\hbar}(E_1-E_0)t} \langle\psi_1|H_1(t)|\psi_0\rangle\right|^2$$

$$\omega_{10} = \frac{E_1-E_0}{\hbar} \quad : \pm \text{Bohrsche Frequenz.}$$

Bsp.: H_0 : Atom bei $\vec{x}=0$

$H_1(t)$: WW infolge e.m. Strahlung (Dipolnäherung, $\vec{E}(t) \equiv \vec{E}(\vec{x}=0,t)$)

$$W_{10} = \frac{1}{\hbar^2}\left|\hat{\vec{E}}(\omega_{10}) \cdot \langle\psi_1|\vec{D}|\psi_0\rangle\right|^2$$

mit

$$\hat{\vec{E}}(\omega) = \int dt\, e^{i\omega t}\vec{E}(t)$$

$$\vec{D} = \sum_k e_k \vec{x}_k \quad : \text{Dipolmoment.}$$

Feld $\vec{E}(t) = \vec{E}(\vec{x}=0,t)$ reell

$$\hat{\vec{E}}(\omega) := \int dt\, e^{i\omega t}\, \vec{E}(t) = \overline{\hat{\vec{E}}(-\omega)}$$

$$\vec{E}(t) = \frac{1}{2\pi} \int d\omega\, e^{-i\omega t}\, \hat{\vec{E}}(\omega)$$

$$= \frac{1}{2\pi} \int_0^\infty d\omega \left(\hat{\vec{E}}(\omega)\, e^{-i\omega t} + \overline{\hat{\vec{E}}(\omega)}\, e^{i\omega t} \right)$$

Welle beschrieben durch $\hat{\vec{E}}(\omega)$, $(\underline{\omega \geq 0})$

Polarisation: $\hat{\vec{E}}(\omega) = \hat{E}(\omega)\, \vec{e}$, $(\vec{e} \in \mathbb{C}^3)$

$$\hat{\vec{E}}(-\omega) = \overline{\hat{E}(\omega)}\, \overline{\vec{e}}$$

Übergang $0 \to 1$, $\omega_{10} = (E_1 - E_0)/\hbar$

- Absorption $E_1 > E_0$

$$W_{10} = \frac{1}{\hbar^2} |\hat{E}(\omega_{10})|^2 |\langle \psi_1 | \vec{D} \cdot \vec{e} | \psi_0 \rangle|^2$$

- Emission $E_1 < E_0$

$$W_{10} = \frac{1}{\hbar^2} |\hat{E}(\omega_{01})|^2 |\langle \psi_1 | \vec{D} \cdot \overline{\vec{e}} | \psi_0 \rangle|^2$$

- <u>Ungestörter</u> Hamiltonoperator H_0 mit normierbarem <u>Eigenzustand</u> $|\psi_0\rangle$

$$H_0 |\psi_0\rangle = E_0 |\psi_0\rangle \quad , \quad \langle\psi_0|\psi_0\rangle = 1$$

und <u>Kontinuumseigenzustände</u> $|\psi(E)\rangle$

$$H_0 |\psi(E)\rangle = E |\psi(E)\rangle \quad , \quad \langle\psi(E)|\psi(E')\rangle = \delta(E-E')$$

- Monochromatische Störung

$$H_1(t) = H_1 e^{-i\omega t} + H_1^* e^{i\omega t} \quad , \quad (\omega > 0)$$

bzw.

$$H_1(t) = H_1 = H_1^* \quad , \quad (\omega = 0)$$

induziert Übergänge ins Kontinuum

mit der W'keits<u>rate</u>

$$\Gamma = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle\psi(E_0+\hbar\omega)|H_1|\psi_0\rangle|^2$$

(Goldene Regel)

Ausgangspunkt für Übergangsraten

$$H(t) = H_0 + H_1(t)$$

H_0 : Atom (bei $\vec{x} \approx 0$), Eigenzustände $|\psi_i\rangle$, $(i=0,1)$

$$H_0 |\psi_i\rangle = E_i |\psi_i\rangle$$

$$E_1 - E_0 =: \hbar\omega_{10}$$

$H_1(t)$: Wechselwirkung Strahlung $\leftrightarrow$ Atom in Dipolnäherung

$$H_1(t) = -\frac{1}{c} \vec{A}(\vec{x}=0,t) \cdot \sum_k e_k \frac{\vec{p}_k}{m_k}$$

$$= -\frac{1}{c} \vec{A}(0,t) \cdot \frac{i}{\hbar} [H_0, \vec{D}]$$

Zeitabhängige Störungsrechnung

$$H(t) = H_0 + H_1(t) \quad , \quad (0 \le t \le T)$$

- H_0 ungestörter Hamiltonoperator mit Eigenzuständen $|\psi_0\rangle$, $|\psi_1\rangle$ (Energien E_0, E_1
- $H_1(t)$ entweder

(i) stationäre Störung : $H_1(t) = H_1 = H_1^*$

oder

(ii) Störung fester Frequenz:

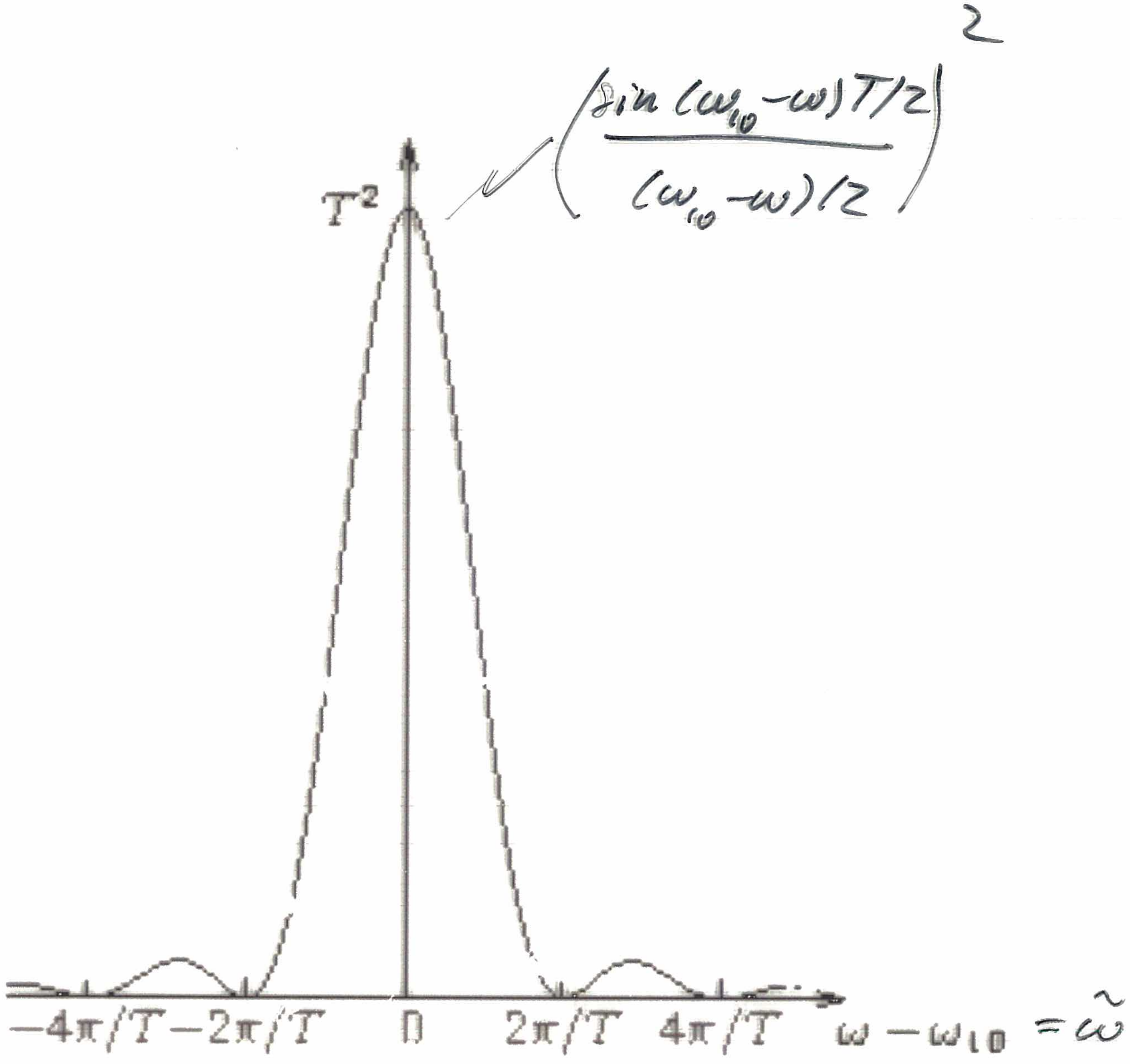
$$H_1(t) = H_1 e^{-i\omega t} + H_1^* e^{i\omega t} \quad , \quad (\omega > 0)$$

Rechnung für $H_1(t) = H_1 e^{-i\omega t}$.

Wahrscheinlichkeit für Übergang $|\psi_0\rangle \to |\psi_1\rangle$

$$W = \frac{1}{\hbar^2} |\langle\psi_1|H_1|\psi_0\rangle|^2 \left(\frac{\sin(\omega_{10}-\omega)T/2}{(\omega_{10}-\omega)/2}\right)^2$$

wobei $\omega_{10} = \dfrac{E_1 - E_0}{\hbar}$



Übergänge $|\psi_0\rangle \to |\psi_1\rangle$ im Wesentlichen nur für

$$|\omega_{10}-\omega| \lesssim \frac{2\pi}{T}$$

d.h. für

$$|(E_1-E_0)-\hbar\omega| \lesssim \frac{2\pi\hbar}{T}$$

Beweis beruht auf

$$\int_0^T e^{i\tilde{\omega} t}\,dt = e^{i\tilde{\omega}T/2}\,\frac{\sin\tilde{\omega}T/2}{\tilde{\omega}/2}.$$

Folgerung (aus Bild)

$$\left(\frac{\sin\tilde{\omega}T/2}{\tilde{\omega}/2}\right)^2 \approx C(T)\,\delta(\tilde{\omega})$$

mit $C(T) \propto T$. In der Tat (Parseval-Identität)

$$\int_{-\infty}^{\infty}\left(\frac{\sin\tilde{\omega}T/2}{\tilde{\omega}/2}\right)^2 d\tilde{\omega} = 2\pi\int_{-\infty}^{\infty} P^2_{[0,T]}(t)\,dt$$

$$= 2\pi T \qquad (= C(T))$$

($P_{[0,T]}(\cdot)$ charakteristische Funktion von $[0,T]$)

Goldene Regel: Übergänge von $|\psi_0\rangle$ (Energie E_0) zu einem Kontinuum von Endzuständen $|\psi_1\rangle$ (Energie E_1) infolge Störung H_1 erfolgen mit Rate

$$\frac{2\pi}{\hbar} |\langle\psi_1| H_1 |\psi_0\rangle|^2 \delta(E_1 - E_0),$$

zu summieren über alle ausgewählten Endzustände $|\psi_1\rangle$.

Auch:

$$\Gamma = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle\psi_1| H_1 |\psi_0\rangle|^2 \rho(E_0)$$

wobei $\rho(E_0)$ Zustandsdichte der ausgewählten Endzust. $|\psi_1\rangle$, sofern

$$|\langle\psi_1| H_1 |\psi_0\rangle|^2$$

davon unabhängig ist (ansonsten: Mittelwert)

Alternative Schreibweisen:

- $$\Gamma = \frac{2\pi}{\hbar}\frac{d}{d\lambda}\langle\Psi_0|H_1 P_{(-\infty,\lambda)}(H_0) H_1|\Psi_0\rangle\Big|_{\lambda=E_0+\hbar\omega}$$

mit dem spektralen Projektor

$$P_{(-\infty,\lambda)}(H_0) = \int_{-\infty}^{\lambda} |\Psi(E)\rangle\langle\Psi(E)|\, dE \; + \underbrace{\sum_{\substack{i \\ E_i\le\lambda}} |\Psi_i\rangle\langle\Psi_i|}_{\text{unabh. von } \lambda \text{ nahe } E_0+\hbar\omega}$$

Alternative Schreibweisen von H_0 ✓

- Oft: Kontinuumseigenzustände nicht durch Energie E gekennzeichnet, sondern durch andere Quantenzahlen

<u>Bsp</u>: Freies Teilchen, durch Impuls $\hbar\vec{k}$

$$H_0 |\psi(\vec{k})\rangle = E(\vec{k}) |\psi(\vec{k})\rangle$$

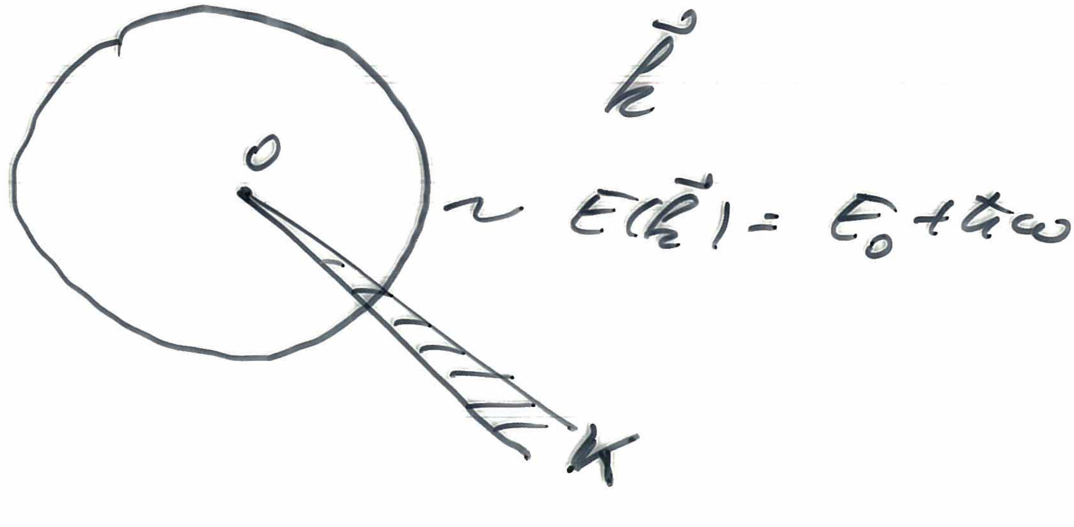
mit $\langle\psi(\vec{k})|\psi(\vec{k}')\rangle = \delta^{(3)}(\vec{k}-\vec{k}')$

$$E(\vec{k}) = \hbar^2\vec{k}^2/2m$$

Dann

$$\Gamma_{abs} = \frac{2\pi}{\hbar}\int_K d^3k \, |\langle\psi(\vec{k})|H_1|\psi_0\rangle|^2 \, \delta(E(\vec{k})-(E_0+\hbar\omega))$$

wobei $\vec{k} \in K$ eine Selektion der Endzustände ist (z.B. Streuung in einen Kegel $K \subset \mathbb{R}^3$)



Bei Quasi-Kontinuum:

$$\rho(E_0) = \varepsilon^{-1} \# \{ \alpha \mid |E_\alpha - E_0| < \varepsilon/2 \}$$

Dichte der Endzustände α