$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \underbrace{\hat{H}_1(t)}_{\lambda \hat{V}(t)\ \text{Störung}\ ,\ \lambda\ \text{klein}}$$

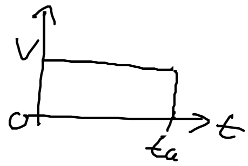
Übergangswahrscheinlichkeit:

$$w_{mk} := \left| \langle m^{(0)} | \psi(t) \rangle \right|^2$$

Von Zustand $|k^{(0)}\rangle$ des ungestörten Systems in einen Zustand $|m_0\rangle$ des ungestörten Systems (implizit: Störung hat nur endliche Zeitdauer!)

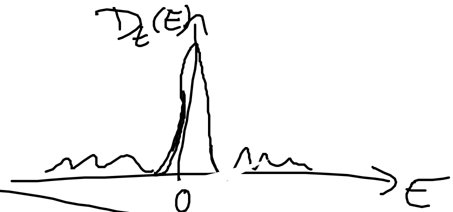
Zeitentwicklung aus dem Anfangszustand $|\psi(t=0)\rangle = |k^{(0)}\rangle$

$m \neq k$: $w_{mk} = \lambda^2 \left(\underbrace{g_m^{(1)}(t)}_{\text{1. Ordnung – Störungstheorie}} \right)^2$



mit $g_m^{(1)}(t) = \frac{1}{i\hbar} \int_0^t dt' e^{i/\hbar (E_m^{(0)} - E_k^{(0)})t'} \langle m^{(0)} | \hat{V}(t') | k^{(0)} \rangle$

$$\Rightarrow w_{mk} = \lambda^2 \left| \langle m^{(0)} | \hat{V} | k^{(0)} \rangle \right|^2 D_t\left(E_m^{(0)} - E_k^{(0)}\right)$$



$t \to \infty$:

$$\boxed{\hat{w}_{mk} = \frac{w_{mk}}{t} \approx \frac{2\pi}{\hbar} \lambda^2 \left| \langle m^{(0)} | \hat{V} | k^{(0)} \rangle \right|^2 \delta\left(E_m^{(0)} - E_k^{(0)}\right)}$$ Fermi's Goldene Regel

Diskussion

i) Voraussetzung $t \to \infty$, also auch $t_a \to \infty$ wirkt eigenartig, denn $\underline{\text{Störungstheorie}}$ sollte ja von kleinen (d.h. auch kurzen) Störung ausgehen!

Argument: $t_a, t \to \infty$ bedeutet „groß" gegenüber Einschwingvorgängen!

ii) ebenfalls problematisch: Auftauchen der Delta-Funktion, denn Wahrsch. und auch Übergangsraten sollten endlich sein!

Umschreiben von $\tilde{W}_{mk}$ für Systeme mit quasi-kontinuierlichen Energieniveaus

$$W_{mk}^{\Delta E^0}(t) = \int_{\Delta E^{(0)}} dE^{(0)}\, \underline{g(E^{(0)})}\, W_{mk}(t) \approx g(E_m^{(0)}) \left| \langle m^{(0)} | \hat{V} | k^{(0)} \rangle \right|^2$$

Übergangswahrsch. von Anfangszustand $|k^{(0)}\rangle$ in ein Energieintervall ΔE^0 und $E_m^{(0)}$

Zustandsdichte: $g(E^{(0)})dE^{(0)}$ ist die Zahl der ungestörten Eigenzustände im Intervall $\delta E^{(0)}$

$$\int_{\Delta E^0} dE^{(0)} D_E(E)$$

$\Longrightarrow$ Delta-Funktion taucht damit nicht mehr auf!

iii) Fazit aus Fermi's Goldener Regel:
Für zeitlich konstante Störungen (im Intervall $0 \le t \le t_a$) gibt es (aufgrund des Auftauchens der Delta-Funktion) nur Übergänge zw. Zustände gleicher Energie
$\hat{=}$ Zustände zu entarteten Niveaus!

Einschub
"Herleitung" von Fermi's Goldener Regel im Wechselwirkungsbild (Dirac-Bild) der Dynamik

$$\hat H = \hat H_0 + \hat V(t)$$ klein!

Dirac-Operatoren: $\hat A_D(t) = e^{+\frac{i}{\hbar}\hat H_0 t}\,\hat A\,e^{-\frac{i}{\hbar}\hat H_0 t}$ — $\hat A$: Schrödinger

Dirac-Zustände: $|\psi_D(t)\rangle = e^{\frac{i}{\hbar}\hat H_0 t}\,|\psi(t)\rangle$

$\Rightarrow$ bei $t=0$: $|\psi_D(0)\rangle = |\psi(0)\rangle$

Wiederholung!

Zeitentwicklung der Zustände:

$$i\hbar\frac{d}{dt}|\psi_D(t)\rangle = \hat V_D(t)\,|\psi_D(t)\rangle$$

Zeitentwickl.: bestimmt durch den Störterm in $\hat H$!

Dynamik des Zeitentwicklungsoperators:

$$(*)\quad i\hbar\frac{d}{dt}U_D(t,t_0) = \hat V_D(t)\,\hat U_D(t,t_0)$$

$$\hat U_D(t-t_0) = e^{\frac{i}{\hbar}\hat H_0 t}\,\underbrace{\hat U(t-t_0)}_{\text{Schrödinger}}\,e^{-\frac{i}{\hbar}H_0 t}$$

$$\Rightarrow |\psi_D(t)\rangle = \hat U_D(t-t_0)\,|\psi_D(t_0)\rangle$$

Formale Lösung der Differentialgleichung (*) für $\hat U_D$:

$$(**)\quad \hat U_D(t,t_0) = \underbrace{\hat U(t_0,t_0)}_{\text{Konstante}} - i\int_{t_0}^{t} dt_1\,\hat V_D(t_1)\,\hat U_D(t_1,t_0)$$

formal exakt aber implizite (Integral-) Gleichung!

Idee: Wenn wir $\hat U_D(t,t_0)$ kennen, dann können wir auch die Übergangswahrsch. berechnen, denn...

$$W_{k\to m}(t) = |\langle m^{(0)}| \underbrace{\hat{U}_D(t,t_0)|k^{(0)}\rangle}| ^2$$

Zeitentwicklung des Anfangszustands $|k^{(0)}\rangle$!

Um $\hat{U}_D(t,t_0)$ näherungsweise zu bestimmen, löst man (**) iterativ bis zu einer bestimmten Ordnung

$$\hat{U}_D(t,t_0) = \underbrace{\hat{U}_D(t_0,t_0)}_{\substack{\text{Konstante}\\(1)}} - i\int_{t_0}^{t} dt_1\, \hat{V}_D(t_1)\, \hat{U}_D(t_1,0)$$

$$= 1 - i\int_{t_0}^{t} dt_1\, \hat{V}_D(t_1) + (-i)^2 \int_{t_0}^{t} dt_1 \int_{t_0}^{t_1} dt_2\, \hat{V}_D(t_1)\hat{V}_D(t_2)$$

$$+ \mathcal{O}\left((\hat{V}_D)^3\right)$$

Für die "Herleitung" von Fermi's Goldener Regel brechen wir die Iteration nach der <u>ersten Ordnung</u> ab!

$$\hat{U}_D(t,t_0) \approx \hat{1} - i\int_{t_0}^{t} dt_1\, \hat{V}_D(t_1)$$

$$W_{k\to m}(t) = |\langle m^{(0)}|\hat{U}_D(t,t_0)|k^{(0)}\rangle|^2$$

$$\langle m^{(0)}|\hat U_D(t,t_0)|k^{(0)}\rangle \overset{\prime}{=} \langle m^{(0)}|k^{(0)}\rangle - i\int_{t_0}^{t} dt_1 \langle m^{(0)}| e^{\frac{i}{\hbar}\hat H_0 t_1}\hat V \underbrace{e^{-\frac{i}{\hbar}\hat H_0 t_1}|k^{(0)}\rangle}_{e^{-\frac{i}{\hbar}E_k^{(0)} t_1}|k^{(0)}\rangle}$$

$$= \underbrace{\langle m^{(0)}|k^{(0)}\rangle}_{\delta_{mk}} - i\int_{t_0}^{t} dt_1\, e^{i(E_m^{(0)}-E_k^{(0)})t_1} \langle m^{(0)}|V|k^{(0)}\rangle$$

$m \neq k$

$$\Rightarrow \langle m^{(0)}|\hat U_D(t,t_0)|k^{(0)}\rangle = -i\int_{t_0}^{t} dt_1\, \langle m^{(0)}|\hat V|k^{(0)}\rangle e^{i(E_m^{(0)}-E_k^{(0)})t_1}$$

$$w_{k\to m}(t) \sim |\langle m^{(0)}|U_D|k^{(0)}\rangle|^2$$

Zeitabhängige Störungstheorie (erster Ordnung) für zeitl. periodische Störungen

$$\hat H_1(t) = (\hat V(t)) = \hat F e^{-i\omega t} + \hat F^{+} e^{+i\omega t}$$ $\Big\}$ $\hat H_1$ ist hermitesch

ω: Frequenz der Störung

Annahme: - Störung wird eingeschaltet bei $t=0$
- Stördauer: sehr groß gegen Einschwingvorgänge $t, t_0 \to \infty$

$W_{k\to m} = |g_m(t)|^2$ (oder über Matrixelement mit Zeitentwicklungsoperator)

mit $g_m(t) = -\frac{i}{\hbar}\int_0^t dt'\, e^{\frac{i}{\hbar}(E_m^{(0)} - E_k^{(0)} - \hbar\omega)t'} \langle m^{(0)}|\hat{F}|k^{(0)}\rangle$

$-\frac{i}{\hbar}\int_0^t dt'\, e^{\frac{i}{\hbar}(E_m^{(0)} - E_k^{(0)} + \hbar\omega)t'} \langle m^{(0)}|\hat{F}^+|k^{(0)}\rangle$

$$= -\langle m^{(0)}|\hat{F}|k^{(0)}\rangle \frac{e^{\frac{i}{\hbar}(E_m^{(0)} - E_k^{(0)} - \hbar\omega)t} - 1}{E_m^{(0)} - E_k^{(0)} - \hbar\omega}$$

Jeder dieser Terme hat die Struktur wie im Falle der Zeitunabhängigen Störung

$$-\langle m^{(0)}|\hat{F}^+|k^{(0)}\rangle \frac{e^{\frac{i}{\hbar}(E_m^{(0)} - E_k^{(0)} + \hbar\omega)t} - 1}{E_m^{(0)} - E_k^{(0)} + \hbar\omega}$$

$$|g_m(t)|^2 = |\langle m^{(0)}|\hat{F}|k^{(0)}\rangle|^2 D_t(E_m^{(0)} - E_k^{(0)} - \hbar\omega)$$

$$+ |\langle m^{(0)}|\hat{F}^+|k^{(0)}\rangle|^2 D_t(E_m^{(0)} - E_k^{(0)} + \hbar\omega)$$

$+$ Mischterme

- wir wissen im Limes $t\to\infty$ gilt $D_t(E) \sim t\,\delta(E)$
- die Mischterme (oszillierend in t) sind demgegenüber vernachlässigbar!

⇒ Für große Zeiten

$$\tilde{w}_{k\to m} = \frac{w_{k\to m}(t)}{t} \approx \frac{2\pi}{\hbar} \left|\langle m^{(0)}|\hat{F}|k^{(0)}\rangle\right|^2 \delta\left(E_m^{(0)}-E_k^{(0)}-\hbar\omega\right)$$

Übergangsrate

(*)

$$+\frac{2\pi}{\hbar}\left|\langle m^{(0)}|\hat{F}^+|k^{(0)}\rangle\right|^2 \delta\left(E_m^{(0)}-E_k^{(0)}+\hbar\omega\right)$$

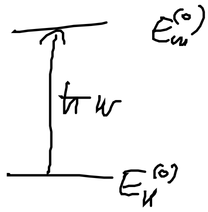
Diskussion von (*)

1. Term: nur ungleich Null für $\underbrace{E_m^{(0)}-E_k^{(0)}}_{\text{Energiedifferenz}} = \hbar\omega > 0$

Frequenz der Störung

physikalisch:

Übergang des ungestörten Systems von der Energie $E_k^{(0)}$ zur Energie $E_m^{(0)} > E_k^{(0)}$ durch Adsorption eines Lichtquants (Photon) mit der Energie $\hbar\omega$



„induzierte Adsorption"

2. Term in (*):

nur ungleich Null für $E_m^{(0)} - E_k^{(0)} = -\hbar\omega$

$$\Leftrightarrow E_k^{(0)} - E_m^{(0)} = \hbar\omega$$

„induzierte Emission"