English Summary:

5. Approximate methods

5.1 Time-dependent perturbation theory

$\hat{H} = \hat{H}^0 + \hat{H}^1(t)$, $\hat{H}^0|n\rangle = E_n|n\rangle$

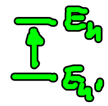
transition probability per unit time $n_0 \to n$:

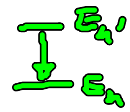
$$\boxed{W_{nn_0} = \frac{d}{dt}|\langle n|\psi\rangle_t|^2 = \frac{2\pi}{\hbar}|\langle n|\hat{H}^1|n_0\rangle|^2\,\delta(E_n - E_{n_0})}$$

Fermi's golden Rule

$\hat{H}^1 = \hat{F}e^{-i\omega t} + \hat{F}^+e^{i\omega t}$:

$$W_{nn'} = \frac{2\pi}{\hbar}|\langle n|\hat{F}|n'\rangle|^2\left\{\delta(E_n - E_{n'} - \hbar\omega) + \delta(E_n - E_{n'} + \hbar\omega)\right\}$$

absorption 

emission 

Zusammenhang mit dem Wechselwirkungsbild

Für $t=0$ stimmen Schrödinger- und WW-Bild überein.

$$\boxed{\begin{aligned} \hat{H}^1_W(t) &= e^{\frac{i}{\hbar}\hat{H}^0 t}\,\hat{H}^1_S\,e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}^0 t} \\ i\hbar\frac{d}{dt}|\psi\rangle_W &= \hat{H}^1_W(t)|\psi\rangle_W \end{aligned}}$$

(Zeitentw. der Op. mit $\hat{H}^0$)

(Zeitentw. der Zustände mit $\hat{H}^1_W$)
WW-Bild

$\Downarrow$ formale Integration $\to$ Integralgl.

$$|\psi\rangle_W(t) = \underbrace{|\psi\rangle_W(t=0)}_{|n_0\rangle} - \frac{i}{\hbar}\int_0^t d\tau\left(\hat{H}^1_W(\tau)|\psi\rangle_W(\tau)\right)$$

$$\approx \left(1 - \frac{i}{\hbar}\int_0^t \hat{H}^1_W(\tau)\,d\tau\right)|n_0\rangle$$ Integr. für "kleine" $\hat{H}^1_W$

$$= \left(1 - \frac{i}{\hbar}\int_0^t d\tau\, e^{\frac{i}{\hbar}\hat{H}^0\tau}\,\hat{H}^1_S(\tau)\,e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}^0\tau}\right)|n_0\rangle$$

$$|\psi\rangle_S = e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}^0 t}\,|\psi\rangle_W$$

$$\approx \underbrace{e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}^0 t}\left(1 - \frac{i}{\hbar}\int_0^t d\tau\, e^{\frac{i}{\hbar}\hat{H}^0\tau}\,\hat{H}^1_S\,e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}^0\tau}\right)}_{U(t,0)}|n_0\rangle$$

$U(t,0)$ Zeitentwicklungsop. im Schrödinger-Bild

Übergangsamplitude (im Schrödinger-Bild)

$$c_n(t) = \langle n|\psi\rangle = \langle n|U(t,0)|n_0\rangle$$
$$= \langle n|e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}^0 t}\left(1-\frac{i}{\hbar}\int_0^t d\tau\, e^{\frac{i}{\hbar}\hat{H}^0\tau}\hat{H}^1_S e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}^0\tau}\right)|n_0\rangle$$
$$= e^{-\frac{i}{\hbar}E_n t}\Big(\underbrace{\delta_{nn_0}}_{g_n^{(0)}}\underbrace{-\frac{i}{\hbar}\int_0^t d\tau\, e^{\frac{i}{\hbar}E_n\tau}\langle n|\hat{H}^1_S|n_0\rangle e^{-\frac{i}{\hbar}E_{n_0}\tau}}_{\varepsilon g_n^{(1)}}\Big)$$
$$= e^{-\frac{i}{\hbar}E_n t}\, g_n(t)$$

in Übereinstimmung mit der zeitabh. Stör.rechn. 1. Ordnung

5.2 Induzierte Emission und Absorption von Lichtquanten in Atomen

El. in kugelsymm. Pot. $V(r)$ eines Atomrumpfes:
$$\hat{H}^0 = \frac{\hat{p}^2}{2m} + V(r)$$
unter dem Einfluss einer elektromagn. Welle mit
$$\underline{A}(\underline{r},t) = \underline{A}_0\cos(\underline{k}\cdot\underline{r}-\omega t) \qquad \omega = c|\underline{k}|$$
$$\underline{\nabla}\cdot\underline{A} = 0 \quad \text{Coulomb-Eichung}$$
so dass
$$\underline{E}(\underline{r},t) = -\frac{\partial}{\partial t}\underline{A}(\underline{r},t) = -\omega\underline{A}_0\sin(\underline{k}\cdot\underline{r}-\omega t)$$
$$\underline{B}(\underline{r},t) = \underline{\nabla}\times\underline{A}(\underline{r},t) = -\underline{k}\times\underline{A}_0\sin(\underline{k}\cdot\underline{r}-\omega t)$$
Ham. Op.
$$\hat{H} \approx \hat{H}^0 - \frac{e}{m}\underline{A}\cdot\hat{\underline{p}} = \hat{H}^0 + \hat{H}^1$$
mit
$$\hat{H}^1 = -\frac{e}{m}\cos(\underline{k}\cdot\underline{r}-\omega t)\,\underline{A}_0\cdot\hat{\underline{p}}$$
$$= \underbrace{-\frac{e}{2m}e^{i\underline{k}\cdot\underline{r}}\,\underline{A}_0\cdot\hat{\underline{p}}}_{\hat{F}}\,e^{-i\omega t}\;\underbrace{-\frac{e}{2m}e^{-i\underline{k}\cdot\underline{r}}\,\underline{A}_0\cdot\hat{\underline{p}}}_{\hat{F}^+}\,e^{i\omega t}$$

Übergangswahrscheinl. pro Zeit von $n_0 \to n$

$$W_{nn_0} = \frac{2\pi}{\hbar}\left(\frac{e}{2m}\right)^2\left\{|\langle n|e^{i\underline{k}\cdot\underline{r}}\,\underline{A}_0\cdot\hat{\underline{p}}\,|n_0\rangle|^2\,\delta(E_n-E_{n_0}-\hbar\omega)\right.$$

$$+ |\langle n_0| e^{-i\underline{k}\cdot\underline{r}} \underline{A}_0 \hat{\underline{p}} |n\rangle|^2 \, \delta(E_n - E_{n_0} + \hbar\omega) \Big\}$$

Dipolnäherung:

(i) Annahme: Wellenlänge $\lambda \gg$ Atomdurchmesser (einige Å)

$$\Rightarrow \underline{k}\cdot\underline{r} \ll 1 \quad \Rightarrow e^{\pm i\underline{k}\cdot\underline{r}} = 1 + O(\underline{k}\cdot\underline{r})$$

(ii) $[\hat{H}^0, \hat{\underline{r}}] = \frac{\hbar}{i}\frac{\underline{p}}{m}$; $e\hat{\underline{r}}$ = Op. des el. Dipolmoments

Damit wird das Matrixelement des Störop.

$$-\frac{e}{2m}\langle n| e^{i\underline{k}\cdot\underline{r}} \underline{A}_0 \hat{\underline{p}} |n_0\rangle \approx -\frac{i}{\hbar}\frac{e\cancel{m}}{2\cancel{m}} \underline{A}_0 \langle n| \hat{H}^0 \hat{\underline{r}} - \hat{\underline{r}} \hat{H}^0 |n_0\rangle$$

$$= -\frac{i}{\hbar}\frac{1}{2}(E_n - E_{n_0}) \underbrace{\dot{\underline{A}}_0}_{-\frac{\underline{\mathcal{E}}_0}{\omega}} \underbrace{e\langle n|\hat{\underline{r}}|n_0\rangle}_{\text{el. Dipolmatrixelement } \underline{d}_{nn_0} = \mu}$$

Übergangswahrscheinl.:

$$W_{nn_0} = \frac{2\pi}{\hbar} \underbrace{\frac{(E_n - E_{n_0})^2}{4(\hbar\omega)^2}}_{\frac{1}{4} \text{ (Resonanz)}} \left(\underline{\mathcal{E}}_0 \cdot \underline{d}_{nn_0}\right)^2 \Big\{\delta(E_n - E_{n_0} - \hbar\omega) + \delta(E_n - E_{n_0} + \hbar\omega)\Big\}$$

Kontinuierliches Einstrahlungsspektrum:

$$\underline{\mathcal{E}}(\underline{r}, t) = \int_0^\infty d\omega \, \underline{\mathcal{E}}_0(\omega) \sin(\underline{k}\cdot\underline{r} - \omega t)$$

$$\Rightarrow W_{nn_0} = \frac{\pi}{2\hbar^2} \int_0^\infty d(\hbar\omega) \left(\underline{\mathcal{E}}_0(\omega) \cdot \underline{d}_{nn_0}\right)^2 \Big\{\underbrace{\delta(E_n - E_{n_0} - \hbar\omega)}_{\text{Beitrag für } E_n > E_{n_0}} + \underbrace{\delta(E_n - E_{n_0} + \hbar\omega)}_{E_n < E_{n_0}}\Big\}$$

Beitrag für $E_n > E_{n_0}$: Absorption

$E_n < E_{n_0}$: induz. Emission

da $\sim \mathcal{E}_0^2$ $\sim$ Energie der el. magn. Welle

$$= \frac{\pi}{2\hbar^2} \left(\underline{\mathcal{E}}_0\left(\frac{|E_n - E_{n_0}|}{\hbar}\right) \cdot \underline{d}_{nn_0}\right)^2$$

mit $\underline{d}_{nn_0} = e\langle n|\hat{\underline{r}}|n_0\rangle$

Bemerkungen

(1) Spontane Em. kann in der semiklass. Theorie (Atom qm., Strahlungsfeld klass.) nicht beschrieben werden. Hierzu ist die Quantisierung des Strahlungsfeldes nötig.

(2) Auswahlregeln für erlaubte elektrische Dipolstrahlung sind durch das Dipolmatrixelement $e\langle n|\hat{r}|n_0\rangle$ gegeben. Für $\langle n|\hat{r}|n_0\rangle = 0$ können erlaubte Multipolübergänge (magn. Dipol, el. Quadrupol usw.) durch Entwickl. von $e^{\pm i\underline{k}\cdot\underline{r}}$ in höherer Ordnung berechnet werden.

Diskussion der Dipolmatrixelemente

Ungestörte Wellenfkt. $\psi_{nlm}(\underline{r}) = \dfrac{u_{nl}(r)}{r}\, Y_l^m(\vartheta,\varphi)$

$|n\rangle \mathrel{\hat{=}} |n'l'm'\rangle$

$|n_0\rangle \mathrel{\hat{=}} |n\,l\,m\rangle$

$$\sim P_l^m(\cos\vartheta)\, e^{im\varphi}$$

Kugelkoord. $x_1 = r\sin\vartheta\cos\varphi$

$x_2 = r\sin\vartheta\sin\varphi$

$x_3 = r\cos\vartheta$

Betrachte $\xi = x_1 + i x_2 = r\sin\vartheta\, e^{i\varphi}$

$\xi^* = x_1 - i x_2 = r\sin\vartheta\, e^{-i\varphi}$

$$\langle n'l'm'|\hat{\xi}|n\,l\,m\rangle \sim \underbrace{\int_0^\pi d\vartheta\,\sin^2\vartheta\, P_{l'}^{m'}(\cos\vartheta)\, P_l^m(\cos\vartheta)}_{\underbrace{\int_0^\pi d\vartheta\,\sin^2\vartheta\, P_{l'}^{m+1} P_l^m}_{\sim\,\delta_{l',\,l\pm 1}}} \underbrace{\int_0^{2\pi} d\varphi\, e^{i(m-m'+1)}}_{\sim\,\delta_{m',\,m+1}}$$

Analog:

$$\langle n'l'm'|\hat{\xi}^*|n\,l\,m\rangle \sim \delta_{l',\,l\pm 1}\,\delta_{m',\,m-1}$$

$$\langle n'l'm' | x_3 | n l m \rangle \sim \delta_{l', l\pm 1}\, \delta_{m m'}$$

Dipol-erlaubte Übergänge : $\boxed{\begin{array}{l} \Delta l = \pm 1 \\ \Delta m = 0, \pm 1 \end{array}}$