

Wdh:

$$|\psi(t)\rangle \approx \sum_{n^0} e^{-\frac{i}{\hbar} E_{n^0}^{(0)} t} (g_n^{(0)}(t) + \lambda g_n^{(1)}(t)) \cdot |n^{(0)}\rangle$$

mit $g_n^{(0)}(t) = \delta_{nk}$

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

Übergangswahrsch.

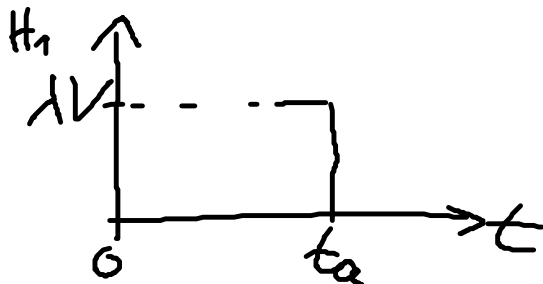
$$W_{mk} = |\langle m^{(0)} | \psi(t) \rangle|^2$$

besonders interessant

$$m \neq k : \quad \underline{\underline{W_{mk} = \lambda^2 |g_m^{(1)}(t)|^2}}$$

Auswertung von W_{mk} für 2 Fälle

a) Störung ist zeitlich konstant
im einem Zeitintervall $0 \leq t \leq t_0$



$\rightarrow \langle m^{(0)} | \hat{V}(t) | k^{(0)} \rangle$ ist in
diesem Intervall zeitunabhängig

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

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

führe ein: $\Omega = \frac{E_m^{(0)} - E_k^{(0)}}{\hbar}$ „Übergangsfrequenz“

$$\Rightarrow |g_m^{(1)}(t)|^2 = |\langle m^{(0)} | \hat{V} | k^{(0)} \rangle|^2$$

$$\frac{1}{\hbar^2 \Omega^2} \underbrace{(e^{-i\Omega t} - 1)(e^{+i\Omega t} - 1)}_{1 + e^{-i\Omega t} - e^{i\Omega t} + 1 = 2 - 2\cos \Omega t}$$

$$= 4 \sin^2\left(\frac{\Omega}{2}t\right)$$

$$\Rightarrow \underbrace{|g_m^{(1)}(t)|^2}_{\lambda^{-2} W_{mk}} = |\langle m^{(0)} | \hat{V} | k^{(0)} \rangle|^2 \cdot \underbrace{\frac{1}{\hbar^2 \Omega^2} 4 \sin^2\left(\frac{\Omega}{2}t\right)}_{D_t(E_m^{(0)} - E_k^{(0)}) = D_t(\Omega)}$$

„Gewichtsfaktor“

Betrachte genauer die Funktion $D_t(\Omega)$

• $\Omega \rightarrow 0$: $\sin^2\left(\frac{\Omega}{2}t\right) \approx \left(\frac{\Omega}{2}t\right)^2$

$$D_t(\Omega) \xrightarrow{\Omega \rightarrow 0} \frac{t^2}{\hbar^2} \xrightarrow{t \rightarrow \infty} \infty$$

$$\boxed{\sin x \approx x}$$

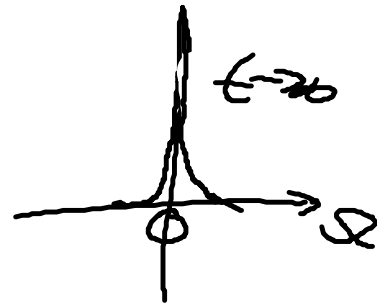
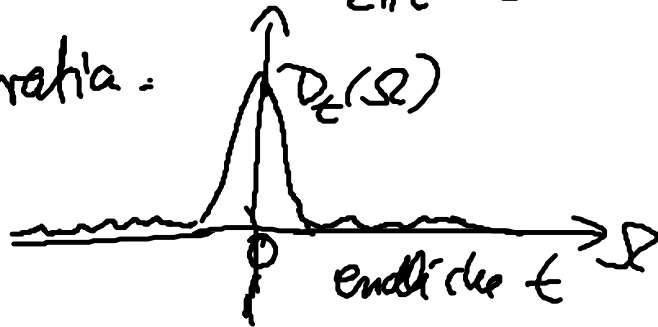
• außerdem gilt für das Integral

$$\int_{-\infty}^{\infty} dE \mathcal{D}_t(E) = \dots = \frac{2t\pi}{\hbar} \Rightarrow \frac{\hbar}{2t\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dE \mathcal{D}_t(E) = 1$$

Beide Aussagen zusammen implizieren, daß

$$\frac{\hbar}{2t\pi} \mathcal{D}_t(E) \xrightarrow{t \rightarrow \infty} d(E) \sim d(\Omega)$$

Illustration:



$$\Omega = \frac{E_m^{(0)} - E_n^{(0)}}{\hbar}$$

Folgerungen für die Übergangswahrscheinlichkeit

$$W_{mk} = \lambda^2 |g_m^{(1)}(t)|^2$$

$$= \lambda^2 |\langle m^{(0)} | \hat{V} | k^{(0)} \rangle|^2 \mathcal{D}_t(E_m^{(0)} - E_k^{(0)})$$

$$\xrightarrow{t \rightarrow \infty} \lambda^2 |\langle m^{(0)} | \hat{V} | k^{(0)} \rangle|^2 \frac{2t\pi}{\hbar} d(E_m^{(0)} - E_k^{(0)})$$

Man betrachtet häufig statt W_{mk} die Übergangsrate

$$\tilde{W}_{mk} = \frac{W_{mk}}{t} \xrightarrow{t \rightarrow \infty} \frac{2\pi}{\hbar} |\langle m^{(0)} | \hat{V} | k^{(0)} \rangle|^2 d(E_m^{(0)} - E_k^{(0)})$$

'Fermi's goldene Regel'

also:

Bei einer zeitlich konstanten Störung
können nur solche Übergänge stattfinden,
bei denen $E_m^{(0)} = E_n^{(0)}$ —

d.h., die Energie bleibt erhalten!

da
 $d\psi = 0, \psi \neq 0$

Übergänge finden also höchstens zwischen
entarteten Niveaus statt!

b) Periodische Störung

$$\hat{H}_1(t) = \hat{F} e^{-i\omega t} + \hat{F}^+ e^{+i\omega t}$$

$\Rightarrow \hat{H}_1$ ist hermitisch

$$g_{mn}^{(1)}(t) = \frac{1}{i\hbar} \int_0^t dt' e^{i\frac{1}{\hbar}(E_m^{(0)} - E_n^{(0)})t'}$$

$$\langle m^{(0)} | \hat{V}(t') | n^{(0)} \rangle$$

Annahme: Störung $\hat{H}_1(t)$ wird eingeschaltet bei $t=0$
• Stördauer t_a sehr groß

~~mit~~ Einsetzen von $\hat{H}_1(t)$

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

$$+ \frac{1}{i\hbar} \int_0^t dt' e^{i\frac{t-t'}{\hbar}(E_m^{(0)} - E_k^{(0)} + \hbar\omega)} t' \langle m^{(0)} | \hat{F}^\dagger | k^{(0)} \rangle$$

$$\Rightarrow g_m^{(1)}(t) = - \langle m^{(0)} | \hat{F} | k^{(0)} \rangle \cdot \frac{e^{i\frac{t-t'}{\hbar}(E_m^{(0)} - E_k^{(0)} - \hbar\omega)} t - 1}{E_m^{(0)} - E_k^{(0)} - \hbar\omega}$$

$$- \langle m^{(0)} | \hat{F}^\dagger | k^{(0)} \rangle \cdot \frac{e^{i\frac{t-t'}{\hbar}(E_m^{(0)} - E_k^{(0)} + \hbar\omega)} t - 1}{E_m^{(0)} - E_k^{(0)} + \hbar\omega}$$

$$\Rightarrow |g_m^{(1)}(t)|^2 = |\langle m^{(0)} | \hat{F} | k^{(0)} \rangle|^2 D_t(E_m^{(0)} - E_k^{(0)} - \hbar\omega)$$

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

+ zwei gemischte Term

↖ stellen sich als vernachlässigbar

Betrachte wieder große Zeiten

$$\frac{\hbar}{2\pi i} D_\epsilon(\dots) \rightarrow d(\dots)$$

$$\widehat{W}_{mkr} = \frac{W_{mkr}}{\epsilon} \xrightarrow{\epsilon \rightarrow \infty} \frac{2\pi}{\hbar} |\langle m^{(0)} | \vec{F} | k^{(0)} \rangle|^2 d(E_m^{(0)} - E_k^{(0)} - \hbar\omega) + \frac{2\pi}{\hbar} |\langle m^{(0)} | \vec{F} | k^{(0)} \rangle|^2 d(E_m^{(0)} - E_k^{(0)} + \hbar\omega)$$

Interpretation

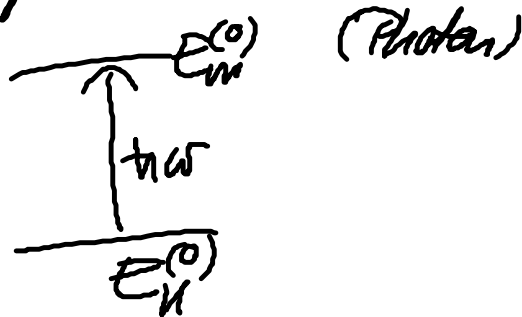
Fermi's Golden Rule für periodische Störung

• 1. Term ist nur ungleich Null für

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

↖ Frequenz der Störung

→ Übergang von $E_k^{(0)}$ nach $E_m^{(0)}$ durch "Adsorption eines Quants"



• Entsprechend 2. Term in \widehat{W}_{mkr} :

ungleich Null nur für $E_n^{(0)} - E_l^{(0)} = -h\nu$
"Emission eines Quants"

→ Goldene Regel beschreibt hier also Übergänge mit
Emission und Adsorption

VII.3. Elektromagnetische Welle als Störung

Betrachte Elektronen im Coulombpotential
($V \sim \frac{e_0}{r}$)

$$\hat{H}_0 = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \hat{V}(r)$$

Was ist Einfluss einer elektromagnetischen Welle?

↳ Vektorpotential $\underline{A}(r,t) = \underline{A}_0 \cos(\underline{k} \cdot \underline{r} - \omega t)$

→ elektrisches Feld

$$\underline{E}(r,t) = -\frac{\partial}{\partial t} \underline{A}(r,t) = -\omega \underline{A}_0 \sin(\underline{k} \cdot \underline{r} - \omega t)$$

magnet. Feld

$$\underline{B}(r,t) = \nabla \times \underline{A}(r,t) = -\underline{k} \times \underline{A}_0 \sin(\dots)$$

vollere Hamiltonian:

$$\hat{H} = \frac{1}{2m} (\hat{p} - e_0 \underline{A}(\underline{r}, t))^2 + \hat{V}(r)$$

↑
zeitabhängig!

$$\approx \hat{H}_0 - \frac{e_0}{m} \underline{A}(\underline{r}, t) \cdot \hat{p}$$

$$\doteq \hat{H}_0 + \hat{H}_1(t)$$

Vernachlässigung des
Terms $\sim \underline{A}^2$
(diamagnet. Term)

$$\Rightarrow \hat{H}_1(t) = -\frac{e_0}{m} \underline{A} \cdot \hat{p}$$

$$= -\frac{e_0}{m} A_0 \cos(\underline{k} \cdot \underline{r} - \omega t) \hat{p}$$

$$= -\frac{e_0}{2m} A_0 e^{i\underline{k} \cdot \underline{r}} \hat{p} e^{-i\omega t}$$

$$- \frac{e_0}{2m} A_0 e^{-i\underline{k} \cdot \underline{r}} \hat{p} e^{i\omega t}$$

$$\boxed{\cos x = \frac{1}{2}(e^{ix} + e^{-ix})}$$

Vergleich mit unserem früheren Schreibweise.

$$\hat{H}_1 = \hat{F} e^{-i\omega t} + \hat{F}^+ e^{+i\omega t}$$

$$\Rightarrow \hat{F} = -\frac{e_0}{2m} e^{i\underline{k} \cdot \underline{r}} A_0 \hat{p}$$

$$\hat{F}^+ = -\frac{e_0}{2m} e^{-i\underline{k} \cdot \underline{r}} A_0 \hat{p}$$

⇒ Übergangswkt.

$$\widehat{W}_{m\ell} = \frac{W_{m\ell}}{\epsilon} = \frac{2\pi}{\hbar} \left(\frac{e_0}{2m} \right)^2 \left(\langle m^{(0)} | e^{i\underline{k} \cdot \underline{r}} \underline{A}_0 \cdot \widehat{\underline{p}} | \ell^{(0)} \rangle \cdot d(E_m^{(0)} - E_\ell^{(0)} - \hbar\omega) + \langle m^{(0)} | e^{-i\underline{k} \cdot \underline{r}} \underline{A}_0 \cdot \widehat{\underline{p}} | \ell^{(0)} \rangle \cdot d(E_m^{(0)} - E_\ell^{(0)} + \hbar\omega) \right)$$

typische Näherung („Dipolnäherung“)

$$e^{\pm i\underline{k} \cdot \underline{r}} \approx 1$$

d.h. $\underline{k} \cdot \underline{r} \ll 1$

~~gültig~~ dann gerechtfertigt, falls

$$\underline{k} \cdot a \ll 1 \Leftrightarrow \lambda \gg a$$

$\frac{2\pi}{\lambda}$ ↑ Atombdurchmesser

bleibt
auszuwerten

$$\Rightarrow \langle m^{(0)} | \underline{A}_0 \cdot \widehat{\underline{p}} | \ell^{(0)} \rangle$$

benutze: $[\widehat{H}_0, \widehat{\underline{r}}] = \dots = \frac{\hbar}{im} \widehat{\underline{p}}$

$$\Rightarrow \widehat{\underline{p}} = \frac{im}{\hbar} (\widehat{H}_0 \widehat{\underline{r}} - \widehat{\underline{r}} \widehat{H}_0)$$

$$\rightarrow -\frac{e_0}{2m} \langle m^{(0)} | \underline{A}_0 \cdot \widehat{\underline{p}} | \ell^{(0)} \rangle$$

$$= -\frac{i}{2\hbar} \underline{A}_0 \langle m^{(0)} | \hat{H}_0 \hat{r} - \hat{r} \hat{H}_0 | k^{(0)} \rangle$$

$$= -\frac{i}{\hbar} \frac{1}{2} (E_m^{(0)} - E_k^{(0)}) \underline{A}_0 \langle m^{(0)} | e_0 \hat{r} | k^{(0)} \rangle !$$

Erinnung:

$e_0 \hat{r}$: Operate des elektrischen Dipolmoments!

definieren:

$$d_{mk} = \langle m^{(0)} | e_0 \hat{r} | k^{(0)} \rangle$$

„Dipolmatrixelement“

$$\Rightarrow \tilde{W}_{mk} = \frac{2\pi}{\hbar} \frac{E_m^{(0)} - E_k^{(0)}}{4\hbar^2 \omega^2} (\omega \underline{A}_0)^2 d_{mk}$$

$$(\delta(E_m^{(0)} - E_k^{(0)} - \hbar\omega) + \delta(E_m^{(0)} - E_k^{(0)} + \hbar\omega))$$

man sieht:

$$\tilde{W}_{mk} \neq 0 \text{ nur falls } d_{mk} \neq 0 !$$

Das Auftreten des Dipolmatrixelements führt zu
sogenannten „Auswahlregeln“

es stellt sich heraus:
„Dipolauswahl-
regeln“

$$\begin{array}{l} \Delta l = \pm 1 \\ \Delta m = 0, \pm 1 \end{array}$$

ausw. ist
 $d_{ml} = 0$