Dipolnäherung:

$\underline{A}(\underline{r},t) \approx \underline{A}(\underline{r}=0,t)$

Ladungen sitzen in einem kleinen Bereich (Durchmesser $a_0$) um $\underline{r}=0$ und betrachte den Fall $a_0 \ll \frac{\lambda}{2\pi} = \frac{1}{k}$, $\lambda$ Wellenlänge

spinlose Teilchen: $\hat{H}_{pA} = \sum_{i=1}^{N} \frac{(\hat{p}_i - q_i \underline{A}(0))^2}{2m} + \hat{H}_{Feld} + W_{Coulomb}$

$\hat{H}_{Feld}$: freies Strahlungsfeld $\sum_{k} \hbar\omega_k (\hat{a}_k^+ \hat{a}_k + \frac{1}{2})$

$W_{Coulomb}$: Coulombenergie

unitäre Transformation $\hat{H}_{pA} \to \hat{T}\hat{H}\hat{T}^+$ mit $\hat{T} = e^{-\frac{i}{\hbar}\underline{d}\cdot\underline{A}}$, $\hat{T}\hat{T}^+ = 1$

mit $\underline{d} = \sum_{i=1}^{N} q_i \hat{\underline{r}}_i$ Operator des Gesamtdipolmoments

neuer Hamiltonian:

$$H_{dE} = \underbrace{\left( \sum_{i=1}^{N} \frac{\hat{p}_i^2}{2m} + W_{Coulomb} \right)}_{\text{reiner Teilchenterm}} + \hat{H}_{Feld} + \hat{H}_{Dipol} + \underbrace{\sum_{k} \frac{(\underline{d}\cdot\underline{u}_k(0))^2}{2\varepsilon_0}}_{\text{„Dipolare Selbstenergie" Kontaktterm}}$$

$\hat{H}_{Feld} = \sum_{k} \hbar\omega_k (\hat{a}_k^+ \hat{a}_k + \frac{1}{2})$

$\hat{H}_{Dipol} = \ldots = -\hat{\underline{d}}\cdot\underline{E}(0)$

mit $\underline{E}(0) = -\dot{\underline{A}}(0) = i\sum_{k} \left(\frac{\hbar\omega_k}{2\varepsilon_0}\right)^{\frac{1}{2}} \left(\underline{u}_k(0)\hat{a}_k - \underline{u}_k^*(0)\hat{a}_k^+\right)$

Form völlig analog zu klass. Elektrodynamik

hier: $\underline{E}$ quantisiert!

Jetzt:

Störungstheorie:

Untersuche den Einfluss von Strahlung auf ein System von (gebundenen, wechselwirkenden) Teilchen mit
$\hat{H}_0 = \sum_{i=1}^{N} \frac{\hat{p}_i^2}{2m} + W_{Coulomb}$

$\Rightarrow$ Wir benötigen die Matrixelemente der Kopplung $\hat{H}_{Dipol}$

(Vernachlässige die dipolare Selbstenergie, da diese von höherer Ordnung in $\underline{d}, \underline{u}_k$ ist)

Erinnerung:

Matrixelemente sind zentrale Größe in der Störungstheorie:

z.B. zeitunabhängiges Problem, Energiekorrektur 1. Ordnung:

$\Delta E^{(1)} = \langle m|\hat{V}|m\rangle$ mit $|m\rangle$ Eigenzustand von $\hat{H}_0$ und $\hat{V}$ Stör-Hamiltonian

Zeitabhängiges Problem:

Fermi's Goldene Regel: z.B. monochromatische Störung

$\Gamma_{n\to m} \sim |\langle m|\hat{V}|n\rangle|^2 \delta(E_m - E_n \pm \hbar\omega)$

Betrachte zunächst den "semiklassischen" Fall: $\underline{d}$ ist ein Operator aber $\underline{E}$-Feld ist (noch) nicht quantisiert!

$$\Rightarrow \hat{a}_{\underline{k}} \longrightarrow a_{\underline{k}}$$
$$\hat{a}_{\underline{k}}^{+} \longrightarrow a_{\underline{k}}^{*}$$

Zahlen!!

Betrachte (effektives) Einteilchenproblem, nämlich das H-Atom

exakt lösbar!

Eigenzustände $|n\rangle \longrightarrow |l, m, n\rangle$ Hauptquantenzahl, magnet. Quantenzahl, Bahndrehimpuls

Ortsdarstellung: $\langle \underline{r} | l, m, n\rangle \longrightarrow R_{nl}(r)\, Y_{lm}(\vartheta, \varphi)$

Abstand; Kugelflächenfunktion

Betrachte nun die Dipolmatrixelemente

Operator

(Erinnerung: $\hat{H}_{Dipol} = -\underline{\hat{d}} \cdot i \sum_{\underline{k}} \left(\frac{\hbar \omega_k}{2\varepsilon_0}\right)^{\frac{1}{2}} \left(\underline{u}_{\underline{k}}(0) a_{\underline{k}} - \underline{u}_{\underline{k}}^{*}(0) a_{\underline{k}}^{*}\right)$

semiklassisch $\longleftrightarrow$ Zahlen!

mit $\underline{\hat{d}} = q\underline{r}$

$\Longrightarrow$ Die interessierenden Matrixelemente enthalten Terme der Form

$$\langle n_1, l_1, m_1 | q\hat{\underline{r}} | n_2, l_2, m_2\rangle$$

Es gilt (hier ohne Beweis):

$$\langle n_1, l_1, m_1 | \hat{\underline{r}} | n_2, l_2, m_2\rangle = -(-1)^{l_1+l_2} \langle n_1, l_1, m_1 | \hat{\underline{r}} | n_2, l_2, m_2\rangle$$

Das ist eine Folge der Tatsache, dass $\underline{r}$ unter Raumspiegelung ungerade ist! ~~da~~ Der Faktor $(-1)^{l_1+l_2}$ resultiert dann aus der Symmetrie der Kugelflächenfunktion!

$l$ gerade: $Y_{lm}$ kein Vorzeichenwechsel unter Raumspiegelung

$l$ ungerade: $Y_{lm}$ hat Vorzeichenwechsel

Konsequenz: interessierende Matrixelemente sind nur dann von Null verschieden, wenn $\boxed{l_2 = l_1 \pm 1}$

d.h. $l_1 + l_2 = 2l_1 \pm 1$ (Sicher ungerade !!)

„Dipol-Auswahlregel"

Je nach Richtung der Mode $\underline{u}_k(0)$ (mit der $\hat{\underline{d}}$ in $\hat{H}_{Dipol}$ skalar multipliziert wird) kommt es zu weiteren Einschränkungen. $\Leftrightarrow$ die „Polarisation" der Strahlung bestimmt, welche Übergänge auftreten!

$\underline{u}_k(0) \parallel \underline{e}_z$ — Einheitsvektor in z-Richtung

man findet. $\langle n_1, l_1, m_1 | \hat{z} | n_2, l_2, m_2 \rangle \neq 0$ falls $m_1 = m_2$ (und $l_2 = l_1 \pm 1$)

$\langle n_1, l_1, m_1 | \hat{x} + i\hat{y} | n_2, l_2, m_2 \rangle \neq 0$ " $m_1 = m_2 - 1$ "

$\langle n_1, l_1, m_1 | \hat{x} - i\hat{y} | n_2, l_2, m_2 \rangle \neq 0$ " $m_1 = m_2 + 1$ "

„Dipol-Auswahlregeln $\underline{II}$"

Wichtig: störungstheoretische Behandlung des (nicht-quantisierten) $\underline{E}$-Feldes $\hat{=}$ Stark-Effekt

sowie induzierte Emission / Absorption

Unabhängig vom Spezialfall des H-Atoms existiert eine Summenregel für die Dipolmatrixelemente (interessant für Berechnung des Absorptionsquerschnitts) Meßgröße!

Thomas-Reiche-Kuhn Summenregel

Sei $\hat{H}_0$ der Hamiltonian eines N-Teilchensystems. Annahme: $\hat{H}_0$ enthält (bis auf kinetische Term) keine geschwindigkeitsabhängigen Beiträge!

Es seien $|m\rangle, |n\rangle$ Eigenzustände von $\hat{H}_0$ und $E_m, E_n$ die diskreten Energien

Vielteilchenzustände

Dann gilt:

$$\boxed{\sum_n (E_n - E_m) \langle m | \underline{u}_k(0) \cdot \hat{\underline{d}} | n \rangle \langle m | \underline{u}_k^*(0) \cdot \hat{\underline{d}} | n \rangle^* = \hbar^2 \sum_{j=1}^{N} \frac{q_j^2 \, \underline{u}_k(0) \underline{u}_k^*(0)}{2m_j}}$$

mit $\hat{\underline{d}} = \sum_j q_j \hat{\underline{r}}_j$

Vereinfachung: $q_j = q$, $m_j = m$, $\underline{u}_k(0) = \underline{e}_k$ — Einheitsvektor in einer der 3 Raumrichtungen

gleiche Ladung, gleiche Masse

$$\boxed{\sum_n (E_n - E_m) \left| \langle m | \hat{\underline{d}} \cdot \underline{e}_k | n \rangle \right|^2 = \frac{N \hbar^2 q^2}{2m}} \quad (*)$$

Bemerk.: Die Summenregel ist exakt, und man benötigt keine Aussage über $\hat{H}_0$ bzw. die Zustände $|m\rangle, |n\rangle$

$\Longrightarrow$ die Regel ist universell!

Beweis von $(*)$ für den Fall $N=1$, $q=1$, $\underline{e}_k = \underline{e}_x$ $\Longrightarrow$ $\underline{d} = q\hat{\underline{r}}$

$$\sum_n (E_n - E_m) \left| \langle n | \hat{x} | m \rangle \right|^2 = \frac{\hbar^2}{2m}$$

$\underline{d} \cdot \underline{e}_k = q\hat{x} \underset{\substack{\uparrow \\ q=1}}{=} \hat{x}$

denn:

$$\sum_n (E_n - E_m) \left| \langle n | \hat{x} | m \rangle \right|^2 = \sum_n (E_n - E_m) \langle m | \hat{x} | n \rangle \langle n | \hat{x} | m \rangle$$

benutze $\hat{H}_0 |n\rangle = E_n |n\rangle$ u.s.w.

$$= \frac{1}{2} \sum_n \left( \langle m | (\hat{x}\hat{H}_0 - \hat{H}_0 \hat{x}) | n \rangle \langle n | \hat{x} | m \rangle + \langle m | \hat{x} | n \rangle \langle n | (\hat{H}_0 \hat{x} - \hat{x}\hat{H}_0) | m \rangle \right)$$

$$= \frac{1}{2} \sum_n \left( \langle m | \underbrace{[\hat{x}, \hat{H}_0]}_{-[\hat{H}_0, \hat{x}]} | n \rangle \langle n | \hat{x} | m \rangle + \langle m | \hat{x} | n \rangle \langle n | [\hat{H}_0, \hat{x}] | m \rangle \right)$$

$$= \frac{1}{2} \sum_n \Big( \langle m|\hat{x}|n\rangle\langle n|[\hat{H}_0,\hat{x}]|m\rangle - \langle m|[\hat{H}_0,\hat{x}]|n\rangle\langle n|\hat{x}|m\rangle \Big)$$

benutze: $\sum_n |n\rangle\langle n| = \hat{1}$ Vollständigkeitsrelation

$$= \frac{1}{2} \Big( \langle m|\hat{x}[\hat{H}_0,\hat{x}]|m\rangle - \langle m|[\hat{H}_0,\hat{x}]\hat{x}|m\rangle \Big)$$

$$= \frac{1}{2} \langle m| [\hat{x}, [\hat{H}_0,\hat{x}]] |m\rangle$$

benutze $[\hat{H}_0,\hat{x}] = -\frac{i\hbar}{m}\hat{p}$

$$= -\frac{i\hbar}{2m} \langle m|\underbrace{[\hat{x},\hat{p}]}_{i\hbar}|m\rangle = \frac{\hbar^2}{2m}$$

Relevanz: Berechnung des totalen Absorptionsquerschnitts (Absorptionsrate relativ zur Zahl der Photonen.)
bei Einstrahlung einer zeitabhängigen Störung ($\underline{E}$-Feld) zu gegebener Frequenz $\omega$

$$\sigma_{abs}(\omega) = \frac{4\pi^2 q^2}{c}\,\omega \sum_n |\langle m|\underline{e}_{\underline{k}}\cdot \underline{d}|n\rangle|^2 \,\delta(E_n - E_m - \hbar\omega)$$

Fermi's Goldene Regel

totaler Wirkungsquerschnitt

$$\int_0^\infty d\omega\, \sigma_{abs}(\omega) = \frac{4\pi^2 q^2}{c} \underbrace{\sum_n \left(\frac{E_n}{\hbar} - \frac{E_m}{\hbar}\right) |\langle m|\underline{e}_{\underline{k}}\cdot\underline{d}|n\rangle|^2}_{\text{bis auf Vorfaktor linke Seite der Summenregel}} \underset{\Uparrow\ (*)}{=} \frac{2\pi^2 q^2}{mc} N$$

## IV.5. Spontane Emission

bisher: semiklassische Beschreibung

$$\hat{H}_{Dipol} \hat{=} -\underline{\hat{d}} \cdot \Big( i \sum_{\underline{k}} \left(\frac{\hbar\omega_{\underline{k}}}{2\varepsilon_0}\right)^{\frac{1}{2}} \big( \underline{u}_{\underline{k}}(0)\, a_{\underline{k}} - \underline{u}_{\underline{k}}^*(0)\, a_{\underline{k}}^* \big) \Big)$$

Zahlen

nicht-quantisiertes E-Feld!

Jetzt: Voll quantisierte Behandlung!!

$$a_{\underline{k}} \longrightarrow \hat{a}_{\underline{k}} \qquad , \qquad a_{\underline{k}}^* \longrightarrow \hat{a}_{\underline{k}}^+$$

Vernichter $\qquad\qquad$ Erzeuger

Das impliziert eine neue Behandlung des Anfangs- und Endzustand
"initial" (i) "final" (f)

Produktansatz:

$$|i\rangle = |n\rangle \otimes |\psi_i^{\text{Photon}}\rangle$$

$$|f\rangle = |m\rangle \otimes \underbrace{|\psi_f^{\text{Photon}}\rangle}$$

Eigenzustände des Teilchensystems mit Hamiltonian $H_0$

Eigenzustände des Strahlungs-Hamiltonians $\hat{H}_{\text{Feld}}$!

Beschreibbar durch Fock-Zustand

$$|\psi^{\text{Photon}}\rangle = |n_{\underline{k}_1}, n_{\underline{k}_2}, \dots n_{\underline{k}_\lambda} \dots\rangle$$

Besetzungszahlen des Zustands mit Wellenvektor $\underline{k}_1$

Beachte: Photonen sind Bosonen!

$$\Rightarrow n_{\underline{k}_\alpha} = 0, 1, 2, \dots, \infty$$

Betrachte zunächst den Fall der Absorption eines Photons mit Wellenvektor $\underline{k}_1$ durch ein Atom. Dieses geht dann in einen Zustand mit höherer Energie über!

$$\text{also } |n\rangle \to |m\rangle \text{ mit } \underbrace{E_m}_{E_{\text{final}}\,(f)} > \underbrace{E_n}_{E_{\text{initial}}\,(i)}$$

$$\text{und } |\psi_i^{\text{Photon}}\rangle \to |\psi_f^{\text{Photon}}\rangle = |n_{\underline{k}_1}, n_{\underline{k}_2}, \dots, n_{\underline{k}_1}-1, \dots\rangle$$

Die Besetzungszahl des Photonenzustands $\underline{k}_1$ verringert sich um eins!

Beachte: Die Erniedrigung von $n_{\underline{k},\lambda}$ um 1 können wir auch durch den Vernichtungsoperator ausdrücken

$$|n_{\underline{k}_1}, n_{\underline{k}_2}, \dots n_{\underline{k}_1}-1 \dots\rangle = \frac{1}{\sqrt{n_{\underline{k}_1}}}\, \hat{a}_{\underline{k}_1} |n_{\underline{k}_1}, n_{\underline{k}_2} \dots, n_{\underline{k}_\lambda} \dots\rangle$$

Entsprechend bei der Emission eines Photons (im Zustand $\underline{k}_1$) durch das Atom, welches dann in einen Zustand mit niedrigerer Energie übergeht.

$$|n\rangle \rightarrow |m\rangle \quad \text{mit} \quad \underbrace{E_m}_{E_f} < \underbrace{E_n}_{E_i}$$

und $$|\psi_f^{\text{Photon}}\rangle = |n_{\underline{k}_1}, n_{\underline{k}_2}, \ldots, n_{\underline{k}\lambda}+1, \ldots\rangle$$

$$= \frac{1}{\sqrt{n_{\underline{k}\lambda}+1}} \hat{a}^{+}_{\underline{k}\lambda} |n_{\underline{k}_1}, n_{\underline{k}_2}, \ldots n_{\underline{k}\lambda} \ldots\rangle$$

Jetzt: Berechnung der Übergangsrate mit Hilfe Fermi's Goldener Regel

(hier ohne zeitabhängiges Feld, weil wir an spontanen Prozessen interessiert sind)

$$\Gamma_{i\to f} \sim |\langle f|\hat{V}|i\rangle|^2 \, \delta(E_f - E_i)$$

mit $$\hat{V} = \hat{H}_{\text{Dipol}}$$

$$= -\underline{\hat{d}} \cdot i \sum_{\underline{k}} \left(\frac{\hbar\omega_k}{2\varepsilon_0}\right)^{\frac{1}{2}} \left( \underline{u}_{\underline{k}}(0) \cdot \hat{a}_{\underline{k}} - \underline{u}^*_{\underline{k}}(0) \cdot \hat{a}^{+}_{\underline{k}} \right)$$

und $|i\rangle$, $|f\rangle$ wie oben beschrieben!