Wh.: $\hat{H}(t) = \hat{H}_0 + \hat{V}(t)$

Dirac-Bild: $i\hbar \frac{d}{dt} \hat{U}_D(t,t_0) = \hat{V}_D(t)\,\hat{U}_D(t)$, $\hat{V}_D(t) = e^{\frac{i}{\hbar}\hat{H}_0 t}\,\hat{V}(t)\,e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}_0 t}$

Lösung: $\hat{U}_D(t,t_0) = 1 + \sum_{n=1}^{\infty} (-i)^n \int_{t_0}^{t} dt_1 \int_{t_0}^{t_1} dt_2 \ldots \int_{t_0}^{t_{n-1}} dt_n \; \hat{V}_D(t_1) \ldots \hat{V}_D(t_n)$

Übergangswahrsch.: $P_{n\to m}(t) = |\langle m|\hat{U}_D(t,t_0)|n\rangle|^2$

Eigenzustände von $\hat{H}_0$

zeitl. konstante Störung, $t_0 \to -\infty$, $t \to \infty$

$$S_{mn} = \langle m|\hat{U}_D(\infty,-\infty)|n\rangle = \delta_{mn} - 2\pi i\,\delta(E_m - E_n)\langle m|\hat{T}^+(E_n)|n\rangle$$

Element d. S-Matrix

mit $\hat{T} = \hat{V} + \hat{T}\hat{G}_0\hat{V}$

III.6.2. Fermi's Goldene Regel

Wir spezialisieren nun auf schwache Störungen $\hat{V}$

$\Rightarrow$ es liegt nahe, die formale Reihe für $\hat{U}_D(t,t_0)$ nach dem ersten nichttrivialen Term ($\sim \hat{V}$) abzubrechen

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

Annahme: $\hat{V} = $ const im betrachteten ~~Zeitintervall~~

$$\hat{U}_D(t,t_0) \approx 1 - i \int_{t_0}^{t} dt_1 \; e^{\frac{i}{\hbar}\hat{H}_0 t_1}\,\hat{V}\,e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}_0 t_1}$$

Matrixelemente

$$\langle m|\hat{U}_D(t,t_0)|n\rangle = \underbrace{\langle n|m\rangle}_{\delta_{nm}} - i \int_{t_0}^{t} dt_1\, e^{\frac{i}{\hbar}(E_m - E_n)t_1} \langle m|\hat{V}|n\rangle$$

$|m\rangle, |n\rangle$ sind Eigenzustände von $\hat{H}_0$

z.B. $e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}_0 t_1}|n\rangle = e^{-\frac{i}{\hbar}E_n t_1}|n\rangle$

Betrachte nun die Übergangswahrsch. (für den Fall $|m\rangle \neq |n\rangle$)

$$P_{n\to m}(t) = \left| \langle m | \hat{U}_D(t,t_0) | n \rangle \right|^2$$

$$= \left| -i \int_{t_0}^{t} dt_1 \, e^{i/\hbar (E_m - E_n) t_1} \langle m | \hat{V} | n \rangle \right|^2$$

z.B. ebene Wellen mit derselben Energie $E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$, aber verschiedenen Richtungen

V=const im Intervall

$$= \left| \langle m | \hat{V} | n \rangle \right|^2 \left| \int_{t_0}^{t} dt_1 \, e^{i/\hbar (E_m - E_n) t_1} \right|^2$$

$$= \left| \langle m | \hat{V} | n \rangle \right|^2 \left(\frac{\sin\left(\frac{\omega_{mn}(t-t_0)}{2}\right)}{\omega_{mn}/2} \right)^2 \qquad \omega_{mn} = \frac{1}{\hbar}(E_m - E_n)$$

Umschreiben als Ausdruck für Übergangsrate: (Übergangswahrsch. pro Zeiteinheit)

$$\Leftrightarrow \frac{P_{nm}(t)}{t-t_0} = \left| \langle m | \hat{V} | n \rangle \right|^2 \frac{1}{t-t_0} \left(\frac{\sin\left(\frac{\omega_{mn}(t-t_0)}{2}\right)}{\omega_{mn}/2} \right)^2$$

$$= \left| \langle m | \hat{V} | n \rangle \right|^2 \left(\frac{\sin\left(\frac{\omega_{mn}(t-t_0)}{2}\right)}{\omega_{mn} \cdot (t-t_0)/2} \right)^2 (t-t_0)$$

Wir sind interessiert am Limes: $t - t_0$ sehr groß!

Benutze:

$$\lim_{\varepsilon\to 0} \frac{1}{\varepsilon} f\left(\frac{x}{\varepsilon}\right) = \delta(x) \qquad \text{mit} \int_{-\infty}^{\infty} dx \, f(x) = 1$$

setze hier: $f(x) : \frac{1}{\pi} \frac{\sin^2 x}{x^2}$ mit $x = \frac{\omega_{mn}}{2}$

$\varepsilon = \frac{1}{t-t_0}$ (wird klein wenn $t-t_0$ groß!)

Einsetzen in die Übergangsrate.

$$\Gamma_{mn} = \lim_{(t-t_0)\to\infty} \frac{1}{t-t_0} P_{nm}(t)$$

$$= \left| \langle m | \hat{V} | n \rangle \right|^2 \lim_{(t-t_0)^{-1}\to 0} \overbrace{(t-t_0)}^{\varepsilon^{-1}} \pi \, f\Big(\overbrace{\frac{\omega_{mn}}{2}(t-t_0)}^{\frac{x}{\varepsilon}} \Big)$$

$$\Rightarrow \Gamma_{mn} = \pi \, |\langle m|\hat{V}|n\rangle|^2 \, \delta\left(\frac{\omega_{mn}}{2}\right) \qquad \omega_{mn} = \frac{1}{\hbar}(E_m - E_n)$$

$$\boxed{\Gamma_{mn} = 2\pi\hbar \, |\langle m|\hat{V}|n\rangle|^2 \, \delta(E_m - E_n)} \quad (*)$$

Fermi's Goldene Regel für die Übergangsrate im Falle einer Störung, die im Zeitintervall zeitl. konstant ist!

Bemerkungen

- Zur Auswertung von Γ_{mn} braucht man die Matrixelemente $\langle m|\hat{V}|n\rangle$

  (z.B. Dipolmatrixelemente im Falle der Störung durch elektr. Feld)

- Auftreten $\delta(E_m - E_n)$: Energieerhaltung

- Die Herleitung der "Goldenen Regel" ist eigentlich widersprüchlich:
  einerseits soll die Störung klein sein ($\hat{U}_D \sim \hat{V}$), andererseits haben wir die Stördauer $t - t_0$ unendlich groß gewählt!

  "Interpretationsausweg": Wir nehmen an, dass t gross ist gegenüber mikroskopische "Einschwingvorgänge" (Relaxationsprozessen) nach dem Einschalten der Störung bei t_0

- Fermi's Goldene Regel ist konsistent mit unserem Ergebnis für die S-Matrix

  In der S-Matrix taucht auf: $\langle m|\hat{T}^+(E)|n\rangle$

  mit $\hat{T}^+ = \hat{V} + \hat{T}^+ \hat{G}_0^+ \hat{V}$

  in einfachster Näherung: $\hat{T}^+ \approx \hat{V}$!

∘ Zusammenhang zur Born'schen Näherung in der Streutheorie:

Sei $|n\rangle = |\underline{k}\rangle$
$|m\rangle = |\underline{k}'\rangle$
ebene Wellen

$$\Gamma_{\underline{k}'\underline{k}} \overset{(*)}{=} 2\pi\hbar\, \delta(E_{\underline{k}} - E_{\underline{k}'})\, |\underbrace{\langle \underline{k}'|\hat{V}|\underline{k}\rangle}_{\left|\frac{2\pi\hbar^2}{m} f_{Born}(\underline{k}',\underline{k})\right|^2}|^2$$

Fouriertransformierte des Streupotentials!

genäherte Streuamplitude

Übergangsrate
$$\Gamma_{\underline{k}'\underline{k}} = 2\pi\hbar\, \delta(E_{\underline{k}} - E_{\underline{k}'}) \left(\frac{2\pi\hbar^2}{m}\right)^2 |f_{Born}(\underline{k}',\underline{k})|^2$$

∘ Ausweitung von Fermi's Goldener Regel auf zeitabhängige (schwache) Potentiale

betrachte wieder
$$P_{n\to m}(t) = |\langle m|\hat{U}_D(t,t_0)|n\rangle|^2$$
mit $\hat{U}_D(t,t_0) = 1 - \frac{i}{\hbar}\int_{t_0}^{t} dt_1\, \hat{V}_D(t_1)$ $\quad e^{\frac{i}{\hbar}\hat{H}_0 t_1}\hat{V}(t)e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}_0 t_1}$

Sei wieder $|m\rangle \neq |n\rangle$
$$\Rightarrow P_{n\to m}(t) = \left|\int_{t_0}^{t} dt_1\, e^{\frac{i}{\hbar}(E_m - E_n)t_1} \langle m|\hat{V}(t_1)|n\rangle\right|^2$$

Wichtiger Spezialfall: $\hat{V}(t) = \hat{V}_0 \cos\omega t \quad , t > t_0$

Frequenz des Feldes

z.B. monochromatisches elektrisches Feld in z-Richtung ! $\Rightarrow \hat{V}_0 = q E_0 \hat{z}$

Ladung, Feldstärke, z-Komponente Ortsoperator

Ergebnis (hier ohne Rechnung)
Fermi's Goldene Regel
$$\Gamma_{mn} \sim |\langle m|\hat{V}_0|n\rangle|^2 \left(\delta(E_m - E_n + \hbar\omega) + \delta(E_m - E_n - \hbar\omega)\right)$$

Übergänge zwischen den stationären Zuständen $|n\rangle, |k\rangle$ finden also nur dann statt, wenn die Frequenz ω des eingeschalteten Feldes gerade mit der Energiedifferenz $E_m - E_n$ bzw. $E_n - E_m$ kompatibel ist!

Interpretation:

- $E_m - E_n = \hbar\omega$: Das ungestörte System (Atom) absorbiert ein Energiequant (Photon) und wechselt damit in ein höheres Energieniveau

  Energie Endzustand (E_m), Energie Anfangszustand (E_n)

  „induzierte Adsorption"

- $E_m - E_n = -\hbar\omega$: Durch die Störung wird Energie $\hbar\omega$ vom System emittiert

  „induzierte Emission"

IV. Licht und Materie

Ziel: Quantisierung des elektromagnetischen Feldes und Beschreibung seiner Wechselwirkung mit Materie (z.B. mit Ladungen in Atomen, Molekülen)

IV.1. Vorbereitung: gekoppelte Schwingungen, Phononen

Ausgangspunkt:
Betrachte – zunächst klassisch – ein System, dessen potentielle Energie geschrieben werden kann als Entwicklung um ein Minimum

$$V(\underline{x}) = V(\underline{x}_0) + \frac{1}{2}\sum_{i=1}^{f}\sum_{j=1}^{f}\left(\frac{\partial^2 V}{\partial x_i\,\partial x_j}\right)\Bigg|_{\underline{x}_0} q_i q_j + \mathcal{O}(q_k^3)$$

$\underline{x}$: f-dimensionaler Vektor von Positionen

$\underline{x}_0$: Vektor der Ruhelagen

mit $\underline{q} = \underline{x} - \underline{x}_0$) Auslenkungen

Wichtiges Physikalisches Beispiel: Atome in einem periodischen Gitter
$\underline{x}_0$: Ruheposition

Typischerweise bricht man nach dem zweiten Term ab! (kleine Schwingungen)

$$\Rightarrow V(\underline{x}) = \underbrace{V(\underline{x}_0)}_{\text{Konstante}} + \frac{1}{2} q^T \underline{\underline{V}}\, q$$

Konstante
$\rightarrow$ irrelevant für die Dynamik
$\rightarrow$ wird weggelassen

$\underline{\underline{V}}$: $f \times f$ Matrix der zweiten Ableitungen

Klassische Lagrangefunktion (konservatives System)

q : generalisierte Koordinate
$\dot{q}$: generalisierte Geschwindigkeit

$\rightarrow L = T - V$ (T: kin. Energie, V: potent. Energie)

$$L = \frac{1}{2} \dot{q}^T \underline{\underline{T}}\, \dot{q} - \frac{1}{2} q^T \underline{\underline{V}}\, q$$

im einfachsten Fall ist $\underline{\underline{T}}$ Einheitsmatrix

Beschreibt ein System gekoppelter Schwingungen q

$\Rightarrow$ Umschreiben mit Normalkoordinaten $\rightarrow$ „Entkopplung" des Problems

$$q = \underline{\underline{A}}\, \underbrace{Q}_{\text{Normalkoordinaten}}$$

$\underline{\underline{A}}$ wird so gewählt, dass:

$$L \overset{!}{=} \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{f} \left(\dot{Q}_i^2 - \lambda_i Q_i^2 \right) \quad (*)$$

$$= \frac{1}{2} \underline{\dot{Q}}^T \underline{\dot{Q}} - \frac{1}{2} \underbrace{\sum_{i=1}^{f} \lambda_i Q_i^2}_{\underline{Q}^T \underline{\underline{\lambda}}\, \underline{Q}}$$

mit $\underline{\underline{\lambda}} \hat{=}$ Diagonalmatrix

Bestimmung von $\underline{\underline{A}}$ bzw. λ_i

$\Rightarrow$ verallgemeinertes Eigenwertproblem!

setze dazu $q = \underline{\underline{A}}\, \underline{Q}$ in die Original-Lagrangefunktion ein und vergleiche mit $(*)$

$\Rightarrow$ es muss gelten: $\underline{\underline{A}}^T \underline{\underline{T}}\, \underline{\underline{A}} \overset{!}{=} \underline{\underline{1}}$

$$\underline{\underline{A}}^T \underline{\underline{V}}\, \underline{\underline{A}} = \underline{\underline{\lambda}}$$

$$\Rightarrow \underline{\underline{A}}^T \underline{\underline{V}}\, \underline{\underline{A}} = \underline{\underline{1}}\, \underline{\underline{\lambda}} = \underline{\underline{A}}^T \underline{\underline{T}}\, \underline{\underline{A}}\, \underline{\underline{\lambda}}$$

$$\Rightarrow \underline{\underline{V}}\, \underline{\underline{A}} = \underline{\underline{T}}\, \underline{\underline{A}}\, \underline{\underline{\lambda}}$$

bzw. $\boxed{\underline{\underline{V}}\, \underline{a}_i = \lambda_i \underline{\underline{T}}\, \underline{a}_i}$ mit $\underline{a}_i$: Spaltenvektoren von $\underline{\underline{A}}$

Notation: $\lambda_i \rightarrow \omega_i^2$

aus (*) : $L = \frac{1}{2} \underline{\dot{Q}}^T \underline{\dot{Q}} - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{f} \omega_i Q_i^2$

Dynamik: Lagrange-Gl. zweiter Art.

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial L}{\partial \dot{Q}_i} - \frac{\partial L}{\partial Q_i} = 0 \qquad \Rightarrow \boxed{\ddot{Q}_i(t) + \omega_i^2 Q_i(t) = 0}$$

Bewegungsgl. für f entkoppelte Oszillatoren

Lösung: $Q_i(t) = \alpha_i e^{i\omega_i t} + \beta_i e^{-i\omega_i t)}$

Konstanten α_i, β_i aus Anfangsbedingungen

Zugehörige Hamiltonfunktion:

$$H = \sum_{i=1}^{f} \dot{Q}_i \underbrace{\frac{\partial L}{\partial \dot{Q}_i}}_{} - L \qquad \text{Legendretransformation}$$

P_i : kanonischer Impuls

$$H = \sum_{i=1}^{f} \left(\frac{1}{2} P_i^2 + \frac{1}{2} \omega_i^2 Q_i^2 \right)$$

Nehme an
$P_i = \dot{Q}_i$
d.h. Masse $= 1$

Bemerkungen:

- Die im Zuge der Entkopplung eingeführte Normalmoden $Q_i(t)$ entsprechen kollektiven Schwingungen des Gesamtsystems

- Festkörperphysik: Die Q_i's heissen dort (Phononen)moden

Quantisierung

Die Q_i und P_i in H sind kanonisch konjugierte Variablen, d.h. $\{Q_k, P_j\} = \delta_{kj}$

Poisson-Klammer

$\Rightarrow$ Wir können direkt Korrespondenzprinzip anwenden.

$$Q_k \rightarrow \hat{Q}_k$$
$$P_j \rightarrow \hat{P}_j \quad \text{mit} \quad [\hat{Q}_k, \hat{P}_j] = i\hbar\,\delta_{kj}$$

$\Rightarrow$ Hamiltonoperator: $\hat{H} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{f} \left(\hat{P}_i^2 + \omega_i^2 \hat{Q}_i^2 \right)$