English Summary:

5. Approximate methods

5.1 Time-dependent perturbation theory

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

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 $E_{n'} \rightarrow E_n$ emission $E_{n'} \rightarrow E_n$

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.

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

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

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

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

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

$U(t,0)$ Zeitentwicklungsop. im Schrödingerbild

<u>Übergangsamplitude</u> (im Schrödinger-Bild)

$$c_n(t) = \langle n|\psi\rangle = \langle n|\,U(t,0)\,|n_0\rangle$$

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

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

$$= e^{-\frac{i}{\hbar}E_n t}\, g_n$$

in Übereinstimmung mit der zeitabh. Störungsrechn. 1. Ordnung

5.2 Induzierte Emission und Absorption von Lichtquanten in Atomen

El. im kugelsymm. Pot. $V(r)$ eines Atomrumpfes

$$\hat{H}^0 = \frac{\hat{p}^2}{2m} + V(r)$$

unter dem Einfluss einer <u>elektromagn. Welle</u> 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

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

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

Ham. Op.

$$\hat{H} \approx \hat{H}^0 - \frac{e}{m}\underline{A}\cdot\hat{\underline{p}} = \hat{H}^0 + \hat{H}^1$$

mit $\hat{H}^1 = -\frac{e}{m}\cos(\underline{k}\cdot\underline{r}-\omega t)\,\underline{A}_0\hat{\underline{p}}$

$$= \underbrace{-\frac{e}{2m} e^{i\underline{k}\cdot\underline{r}}\underline{A}_0\hat{\underline{p}}}_{\hat{F}} e^{-i\omega t} \underbrace{-\frac{e}{2m} e^{-i\underline{k}\cdot\underline{r}}\underline{A}_0\hat{\underline{p}}}_{\hat{F}^+} e^{i\omega t}$$

<u>Übergangswahrscheinl. pro Zeit von $n_0 \to n$</u>

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

<u>Dipolnäherung:</u>

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

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

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

Damit wird das Matrixelement des Störop.

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

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

Übergangswahrsch. pro Zeit:

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

Kontinuierliches Einstrahlungsspektrum:

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

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

Beitrag für $E_n > E_{n_0}$ — Absorption; $E_n < E_{n_0}$ — induz. Em.

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

Bemerkung

(1) Spontane Em. kann in der semiklass. Theorie (Atom qm., Strahlungsfeld klass.) nicht beschrieben werden. Hierzu ist die Quantisierung des Strahlungsfeldes nötig (s. Kap. 3).

(2) Auswahlregeln für erlaubte elektrische Dipolstrahlung sind durch das Dipolmatrixelement $e\langle n|\hat{\underline{r}}|n_0\rangle$ gegeben. Für $\langle n|\hat{\underline{r}}|n_0\rangle = 0$ 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. $\psi_{nlm}(\underline{r}) = \frac{u_{nl}(r)}{r} Y_l^m(\vartheta, \varphi)$

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

Kugelkoord.
$$x_1 = r\sin\vartheta\cos\varphi$$
$$x_2 = r\sin\vartheta\sin\varphi$$
$$x_3 = r\cos\vartheta$$

Betrachte
$$\xi = x_1 + ix_2 = r\sin\vartheta\, e^{i\varphi}$$
$$\xi^* = x_1 - ix_2 = r\sin\vartheta\, e^{-i\varphi}$$

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

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