

# 1 Zeitabhängige Störungstheorie

Da die zeitunabhängige Störungstheorie in der Vorlesung Quantenmechanik im Bachelorstudiengang (ab jetzt Quantenmechanik I) diskutiert wurde, fangen wir in dieser Vorlesung mit der zeitabhängigen Störungstheorie an. Sie ist vor allem wichtig, um Experimente, in denen eine zeitabhängige Probe mit dem untersuchten System wechselwirkt, theoretisch zu erfassen.

Wir betrachten ein System mit einem Hamiltonoperator  $H_0$  mit Eigenwerten  $E_n$  und Eigenvektoren  $|\varphi_n\rangle$

$$H_0 |\varphi_n\rangle = E_n |\varphi_n\rangle . \tag{1.1}$$

Wie im Fall der zeitunabhängigen Störungstheorie nehmen wir der Einfachheit halber an, dass das Spektrum diskret und nicht entartet ist.  $H_0$  ist zeitunabhängig.

Zum Zeitpunkt  $t = 0$  wird das System unter den Einfluss einer Störung gesetzt, so dass das System durch den folgenden Hamiltonoperator beschrieben wird

$$H(t) = H_0 + \tilde{V}(t) . \tag{1.2}$$

Wiederum drücken wir  $\tilde{V}(t)$  so aus, dass ein kleiner dimensionsloser Parameter explizit erscheint.

$$\tilde{V}(t) = \lambda V(t) , \quad \lambda \ll 1 . \tag{1.3}$$

Wie schon bemerkt,  $V(t) = 0$  für  $t < 0$ . Für  $t > 0$  lautet die Schrödinger-Gleichung

$$i\hbar \frac{d}{dt} |\psi(t)\rangle = [H_0 + \lambda V(t)] |\psi(t)\rangle . \tag{1.4}$$

Falls das System sich für  $t < 0$  in einem Eigenzustand von  $H_0$  befindet, hat die Lösung der Schrödinger-Gleichung die Anfangsbedingung

$$|\psi(t = 0)\rangle = |\varphi_i\rangle . \tag{1.5}$$

Wir interessieren uns für die Wahrscheinlichkeit  $P_{if}(t)$ , das System in einem anderen Eigenzustand von  $H_0$ ,  $|\varphi_f\rangle$  zum Zeitpunkt  $t$  zu finden. Diese Wahrscheinlichkeit ist

$$P_{if}(t) = |\langle \varphi_f | \psi(t) \rangle|^2 . \tag{1.6}$$

Obwohl im Allgemeinen eine exakte Lösung der Schrödinger-Gleichung nicht möglich ist, bietet die Störungstheorie einen Zugang zu solchen Phänomenen.

## 1.1 Perturbative Lösung der Schrödinger-Gleichung

Da  $\{|\varphi_n\rangle\}$  eine Basis ist, können wir  $|\psi(t)\rangle$  in dieser Basis darstellen

$$|\psi(t)\rangle = \sum_n c_n(t) |\varphi_n\rangle . \tag{1.7}$$

Nun projizieren wir die Schrödinger-Gleichung auf einen Zustand  $|\varphi_n\rangle$

$$\begin{aligned} \langle \varphi_n | i\hbar \frac{d}{dt} |\Psi(t)\rangle &= \underbrace{\langle \varphi_n | (H_0 + \lambda V) |\psi(t)\rangle}_{= E_n \langle \varphi_n |} \\ &= \sum_m \underbrace{\frac{dc_m(t)}{dt}}_{|\varphi_m\rangle} \\ \hookrightarrow i\hbar \frac{d}{dt} c_n(t) &= E_n c_n(t) + \lambda \sum_m \langle \varphi_n | V | \varphi_m \rangle c_m(t). \end{aligned} \quad (1.8)$$

Falls  $\lambda = 0$ , ist die Lösung der Differentialgleichung  $c_n(t) = b_n e^{-iE_n t/\hbar}$ . Wir verallgemeinern diesen Ausdruck wie folgt:

$$\begin{aligned} c_n(t) &= b_n(t) e^{-i\frac{E_n t}{\hbar}} \\ \hookrightarrow i\hbar \frac{d}{dt} c_n(t) &= e^{-i\frac{E_n t}{\hbar}} i\hbar \frac{d}{dt} b_n(t) + e^{-i\frac{E_n t}{\hbar}} E_n b_n(t) \\ &= E_n b_n(t) e^{-i\frac{E_n t}{\hbar}} + \lambda \sum_m V_{nm} b_m(t) e^{-i\frac{E_m t}{\hbar}} \end{aligned} \quad (1.9)$$

$$\hookrightarrow i\hbar \frac{d}{dt} b_n(t) = \lambda \sum_m e^{i\omega_{nm} t} V_{nm} b_m(t), \quad (1.10)$$

wobei

$$\omega_{nm} = \frac{E_n - E_m}{\hbar} \quad : \text{Bohr-Frequenz} . \quad (1.11)$$

Die unbekanntenen Koeffizienten  $b_n(t)$  werden in eine Potenzreihe in  $\lambda$  entwickelt:

$$b_n(t) = b_n^{(0)}(t) + \lambda b_n^{(1)}(t) + \lambda^2 b_n^{(2)}(t) + \dots \quad (1.12)$$

Durch Einsetzen dieser Entwicklung in (1.10) und durch Koeffizientenvergleich erhalten wir:

$\alpha)$   $\mathcal{O}(\lambda^0)$

$$i\hbar \frac{d}{dt} b_n^{(0)}(t) = 0. \quad (1.13)$$

$\Rightarrow b_n^{(0)}(t)$  ist zeitunabhängig im Einklang mit der schon diskutierten Form für  $\lambda = 0$ .

$\beta)$   $\mathcal{O}(\lambda^p)$

$$i\hbar \frac{d}{dt} b_n^{(p)}(t) = \sum_m e^{i\omega_{nm} t} V_{nm} b_m^{(p-1)}(t) \quad (1.14)$$

Die letzte Gleichung zeigt, dass für gegebenes  $b_n^{(0)}$  die Lösung iterativ gewonnen werden kann. Der Koeffizient  $b_n^{(0)}$  wird durch die Anfangsbedingungen eindeutig bestimmt.

Lösung in  $\mathcal{O}(\lambda)$

Für  $t < 0$  sei das System im Zustand  $|\varphi_i\rangle$ . Zum Zeitpunkt  $t = 0$  ist

$$b_n^{(0)}(t = 0) = \langle \varphi_n | \psi(t = 0) \rangle = \langle \varphi_n | \varphi_i \rangle = \delta_{ni} . \tag{1.15}$$

Da  $b_n^{(0)}$  zeitunabhängig ist, bleibt  $b_n^{(0)} = \delta_{ni}$  für alle Zeiten. Nun können wir den Koeffizienten in erster Ordnung bestimmen

$$i\hbar \frac{d}{dt} b_n^{(1)} = \sum_m e^{i\omega_{nm}t} V_{nm} b_m^{(0)} = e^{i\omega_{ni}t} V_{ni}(t) . \tag{1.16}$$

Diese Gleichung kann integriert werden:

$$b_n^{(1)}(t) = \frac{1}{i\hbar} \int_0^t e^{i\omega_{ni}t'} V_{ni}(t') dt' . \tag{1.17}$$

Dadurch haben wir die Lösung der zeitabhängigen Schrödinger-Gleichung in erster Ordnung in  $\lambda$ .

Nun können wir die Übergangswahrscheinlichkeit berechnen:

$$\begin{aligned} P_{if}(t) &= \lambda^2 \left| b_f^{(1)}(t) \right|^2 \quad (\text{Annahme } f \neq i) \\ &= \frac{1}{\hbar^2} \left| \int_0^t e^{i\omega_{fi}t'} \tilde{V}_{fi}(t') dt' \right|^2 \\ &= \frac{1}{\hbar^2} \left| \int_0^t e^{i(E_f - E_i)\frac{t'}{\hbar}} \langle \varphi_f | \tilde{V}(t') | \varphi_i \rangle dt' \right|^2 . \end{aligned} \tag{1.18}$$

Im Folgenden wenden wir diesen Ausdruck auf ein spezielles aber wichtiges Problem an.

**1.1.1 Periodische Störung**

Hier betrachten wir einen Fall, den man häufig in (idealisierten) Experimenten vorfindet. Die Störung ist eine periodische Funktion in der Zeit, mit einer wohldefinierten Frequenz.

Mögliche Formen für eine solche Störung sind

$$V(t) = \begin{cases} V \sin(\omega t) = V \frac{e^{i\omega t} - e^{-i\omega t}}{2i} , \\ V \cos(\omega t) = V \frac{e^{i\omega t} + e^{-i\omega t}}{2} . \end{cases} \tag{1.19}$$

Für ein gegebenes Potential können wir die Korrektur in erster Ordnung für den Zustand  $|\psi(t)\rangle$  berechnen:

$$b_n^{(1)} = \begin{cases} -\frac{V_{ni}}{2\hbar} \int_0^t \left[ e^{i(\omega_{ni} + \omega)t'} - e^{i(\omega_{ni} - \omega)t'} \right] dt' , \\ -\frac{V_{ni}}{2i\hbar} \int_0^t \left[ e^{i(\omega_{ni} + \omega)t'} + e^{i(\omega_{ni} - \omega)t'} \right] dt' , \end{cases} \tag{1.20}$$

mit  $V_{ni} = \langle \varphi_n | V | \varphi_i \rangle$ . Nach Berechnung der Integrale erhält man

$$(1.20) = \begin{cases} -\frac{V_{ni}}{2i\hbar} \left[ \frac{e^{i(\omega_{ni}+\omega)t} - 1}{\omega_{ni} + \omega} - \frac{e^{i(\omega_{ni}-\omega)t} - 1}{\omega_{ni} - \omega} \right], \\ -\frac{V_{ni}}{2\hbar} \left[ \frac{e^{i(\omega_{ni}+\omega)t} - 1}{\omega_{ni} + \omega} + \frac{e^{i(\omega_{ni}-\omega)t} - 1}{\omega_{ni} - \omega} \right]. \end{cases} \quad (1.21)$$

Damit können wir wie im vorigen Abschnitt die Übergangswarscheinlichkeit berechnen:

$$P_{if}(t, \omega) = \lambda^2 \left| b_f^{(1)}(t) \right|^2 = \frac{|\tilde{V}_{fi}|^2}{4\hbar^2} \left| \frac{e^{i(\omega_{fi}+\omega)t} - 1}{\omega_{fi} + \omega} \mp \frac{e^{i(\omega_{fi}-\omega)t} - 1}{\omega_{fi} - \omega} \right|^2. \quad (1.22)$$

Setzen wir  $\omega = 0$ , können wir zwei Fälle unterscheiden.

$\alpha)$   $V \sin(\omega t) = 0 \Rightarrow P_{if} = 0$

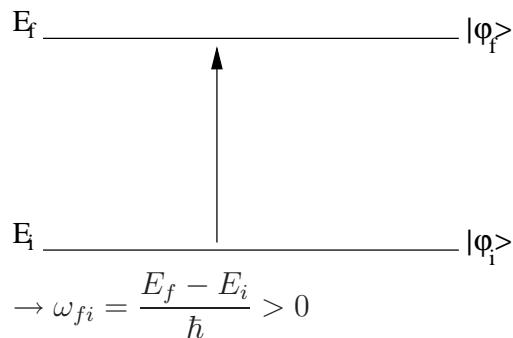
$\beta)$   $V \cos(\omega t) = V \rightarrow$  konstantes Potential, dass bei  $t = 0$  eingeschaltet wird.

$$\begin{aligned} \hookrightarrow P_{if}(t) &= \frac{|\tilde{V}_{fi}|^2}{\hbar^2 \omega_{fi}^2} \underbrace{|e^{i\omega_{fi}t} - 1|^2}_{=} \\ &= \frac{|\tilde{V}_{fi}|^2}{\hbar^2} \underbrace{|e^{i\omega_{fi}\frac{t}{2}}|^2}_{=1} |e^{i\omega_{fi}\frac{t}{2}} - e^{-i\omega_{fi}\frac{t}{2}}|^2 \\ &= \frac{|\tilde{V}_{fi}|^2}{\hbar^2} \left| \frac{e^{i\omega_{fi}\frac{t}{2}} - e^{-i\omega_{fi}\frac{t}{2}}}{2i} \frac{1}{\omega_{fi}/2} \right|^2 \\ &= \frac{|\tilde{V}_{fi}|^2}{\hbar^2} \left| \frac{\sin(\omega_{fi}t/2)}{\omega_{fi}/2} \right|^2. \end{aligned} \quad (1.23)$$

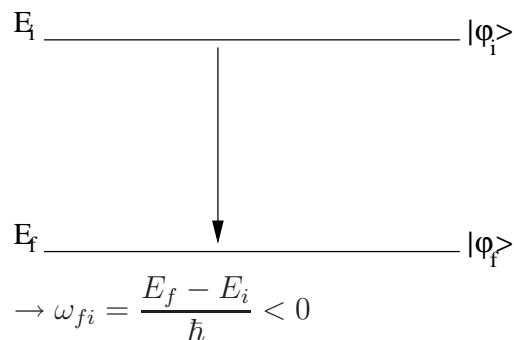
i) Resonante Absorption und induzierte Emission

Hier betrachten wir die Kopplung der Störung an zwei diskrete Niveaus. Es gibt zwei Möglichkeiten.

$\alpha)$  Dieser Prozess entspricht der Absorption:



β) Dieser Prozess entspricht der Emission:



Die Übergangswahrscheinlichkeit ist proportional zu

$$P_{if} \propto \left| \underbrace{\frac{e^{i(\omega_{fi} + \omega)t} - 1}{\omega_{fi} + \omega}}_{\equiv A_+} \mp \underbrace{\frac{e^{i(\omega_{fi} - \omega)t} - 1}{\omega_{fi} - \omega}}_{\equiv A_-} \right|^2, \quad (1.24)$$

je nach Form der äußeren Störung. Nun nehmen wir an, dass  $\omega \simeq \omega_{fi}$ , d.h.  $|\omega_{fi}| \gg |\omega_{fi} - \omega|$ . Mit

$$A_{\pm} = ie^{i(\omega_{fi} \pm \omega)t/2} \frac{\sin[(\omega_{fi} \pm \omega)t/2]}{(\omega_{fi} \pm \omega)/2} \quad (1.25)$$

sehen wir, dass für  $\omega \rightarrow \omega_{fi}$   $A_-$  den wichtigsten Beitrag gibt, während für  $\omega = -\omega_{fi}$   $A_+$  stärker ist. Zunächst analysieren wir die Form von  $P_{fi}$ , wenn für  $\omega \sim \omega_{fi}$  nur  $A_-$  berücksichtigt wird, und danach überprüfen wir die Aussage genauer, dass in diesem Fall  $A_+$  vernachlässigt werden kann.

Falls wir  $A_+$  vernachlässigen, haben wir

$$P_{if}(t, \omega) = \frac{|\tilde{V}_{fi}|^2}{4\hbar^2} \left[ \frac{\sin[(\omega_{fi} - \omega)t/2]}{(\omega_{fi} - \omega)/2} \right]^2. \quad (1.26)$$

Da  $\lim_{x \rightarrow 0} \frac{\sin x}{x} = 1$  ist, ist die maximale Wahrscheinlichkeit durch den Vorfaktor in Gl. (1.26) gegeben. Dieser Fall entspricht der resonanten Absorption. Die ersten Nullstellen um  $\omega_{fi}$  sind gegeben durch

$$\omega = \omega_{fi} \pm \frac{2\pi}{t}.$$

$\Rightarrow$  die Breite der Resonanz ist

$$\Delta\omega = \frac{4\pi}{t}.$$

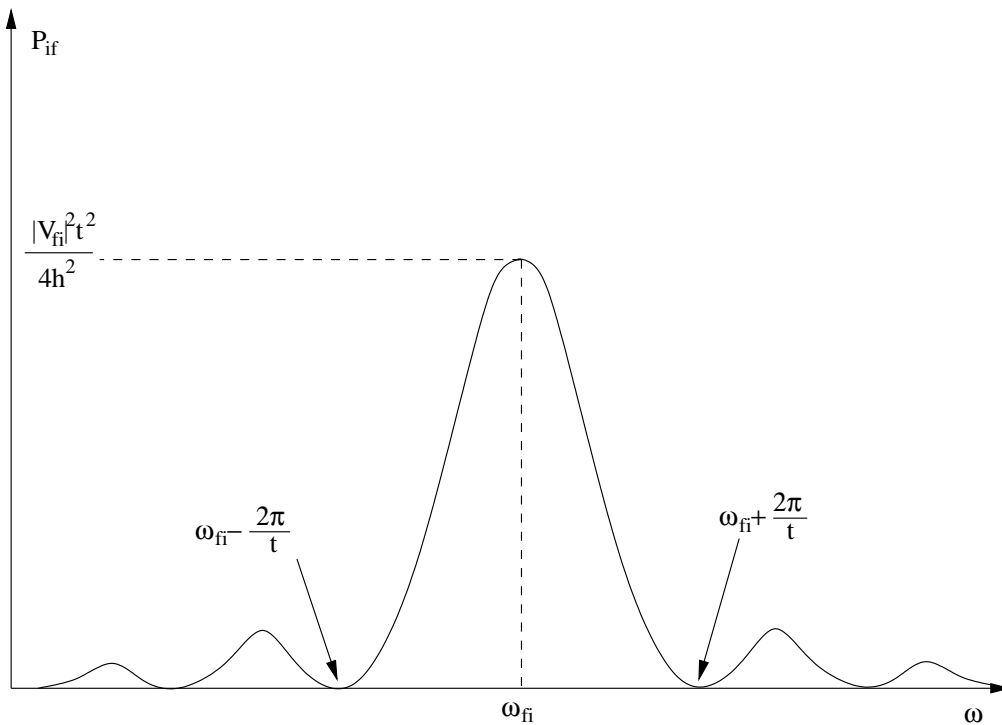


Abbildung 1: Übergangswahrscheinlichkeit im Fall der resonanten Absorption

Das zweite Maximum um  $\omega_{fi}$  ist bei

$$\begin{aligned} \frac{\omega_{fi} - \omega}{2} t &= \pm \frac{3\pi}{2} \\ \hookrightarrow P_{if}(t, \omega_{2, \text{Max}}) &= \frac{|\tilde{V}_{fi}|^2}{4\hbar^2} \frac{4t^2}{9\pi^2} \\ \hookrightarrow \frac{P_{if}(t, \omega_{2, \text{Max}})}{P_{if}(t, \omega = \omega_{fi})} &\simeq 0.05 . \end{aligned}$$

$\Rightarrow$  Die Vernachlässigung von  $A_+$  ist dann gerechtfertigt, wenn

$$2|\omega_{fi}| \gg \Delta\omega = \frac{4\pi}{t} . \quad (1.27)$$

Diese Bedingung wird im Allgemeinen für lange Zeiten erfüllt.

$$t \gg \frac{1}{|\omega_{fi}|} \sim \frac{1}{\omega} . \quad (1.28)$$

Auf der anderen Seite, für  $\omega = \omega_{fi}$  haben wir

$$P_{if}(t, \omega = \omega_{fi}) = \frac{|\tilde{V}_{fi}|^2}{4\hbar^2} t^2$$

aber  $P_{if} \leq 1 \Rightarrow t^2 < \frac{4\hbar^2}{|\tilde{V}_{fi}|^2}$ . (1.29)

Mit der Bedingung davor, haben wir

$$\frac{1}{|\omega_{fi}|} \ll \frac{\hbar}{|\tilde{V}_{fi}|}. \quad (1.30)$$

ii) Übergänge für ein kontinuierliches Spektrum. Goldene Regel

Hier betrachten wir den Fall, wobei  $E_f$  zum kontinuierlichen Anteil des Spektrums von  $H_0$  gehört. Dieser Fall tritt häufig auf.

Beispiel: Anstatt ein Atom zu betrachten, haben wir einen Festkörper. Die äußeren Orbitale überlappen und bilden ein Kontinuum (zur Erinnerung  $\langle r \rangle \sim n^2$ ). Ein Übergang von einem diskreten Zustand zu einem Kontinuum findet statt, falls wir ein Elektron von einem tief sitzenden Orbital ins Kontinuum bringen  $\rightarrow$  XAS (X-ray absorption spectroscopy). Die Zustände im Kontinuum können durch einen Parameter  $\alpha$  gekennzeichnet werden.

$$\langle \alpha' | \alpha \rangle = \delta(\alpha - \alpha'). \quad (1.31)$$

Die Wahrscheinlichkeit das System in einer Umgebung  $D_f$  von  $\alpha_f$  zu finden ist

$$\delta P(\alpha_f, t) = \int_{\alpha \in D_f} d\alpha |\langle \alpha | \psi(t) \rangle|^2. \quad (1.32)$$

Im Allgemeinen ist es nicht möglich über den Parameter  $\alpha$  zu verfügen. Es ist aber theoretisch möglich, die Anzahl der Zustände pro Energieintervall zu berechnen. Dies ergibt die Zustandsdichte

$$d\alpha = \varrho(E) dE$$

$$\hookrightarrow \delta P(\alpha_f, t) = \int_{\delta E_f} dE \varrho(E) |\langle \alpha(E) | \psi(t) \rangle|^2. \quad (1.33)$$

Nun nehmen wir an, dass  $V(t) = \theta(t)V$ , d.h. eine Konstante für  $t > 0$  ist. Diesen Fall haben wir schon betrachtet.

$$|\langle \alpha(E) | \psi(t) \rangle|^2 = \frac{|V_{fi}|^2}{\hbar^2} \left| \frac{\sin \frac{\omega_{fi}t}{2}}{\omega_{fi}/2} \right|^2, \quad (1.34)$$

wobei nun  $\omega_{fi} = \frac{(E - E_i)}{\hbar}$ . D.h. wir nehmen an, dass der Anfangszustand nicht in einem Kontinuum ist.

Das Verhalten von

$$F(t, E - E_i) \equiv \left| \frac{\sin \left[ \frac{E - E_i}{2\hbar} t \right]}{(E - E_i)/2\hbar} \right|^2 \quad (1.35)$$

haben wir schon im diskreten Fall diskutiert. Dort haben wir gesehen, dass

- $\alpha)$   $E \rightarrow E_i$ ,  $F(t, E = E_i) = t^2$ ,
- $\beta)$   $\Delta E = \frac{4\pi}{t}$ , wobei  $\Delta E$  der Abstand zwischen den beiden ersten Minimas um  $E = E_i$  ist.

Dies bedeutet, dass

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{t} F(t, E = E_i) \Delta E = \text{const.} \quad (1.36)$$

Dies legt nahe, dass der Limes die  $\delta$ -Funktion ergibt:

$$\text{Für } t \rightarrow \infty \quad F(t, E = E_i) \rightarrow \infty \quad (1.37)$$

aber die "Fläche"  $\frac{1}{t} F \times \Delta E = \text{const.}$  Um die Konstante zu bestimmen, sehen wir, dass

$$\begin{aligned} \int_0^\infty \frac{\sin^2 xt}{x^2} dx &= t \int_0^\infty \frac{\sin^2 y}{y^2} dy = t \frac{\pi}{2} \\ \Rightarrow \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{\pi t} \frac{\sin^2 xt}{x^2} &= \delta(x) \end{aligned} \quad (1.38)$$

$$\Rightarrow \lim_{t \rightarrow \infty} F(t, E - E_i) = \pi t \delta \left( \frac{E - E_i}{2\hbar} \right) = 2\pi \hbar t \delta(E - E_i). \quad (1.39)$$

Damit erhalten wir

$$\delta P(\alpha_f, t) = \frac{2\pi}{\hbar} t \left| \langle \alpha(E_i) | \tilde{V} | \varphi_i \rangle \right|^2 \varrho(E_f = E_i). \quad (1.40)$$

Die Übergangsrate ist

$$\Gamma(\varphi_i, \alpha_f) = \frac{d}{dt} \delta P(\alpha_f, t) \quad (1.41)$$

$$\hookrightarrow \Gamma(\varphi_i, \alpha_f) = \frac{2\pi}{\hbar} \left| \langle \alpha(E_i) | \tilde{V} | \varphi_i \rangle \right|^2 \varrho(E_f = E_i). \quad (1.42)$$

Diese ist die goldene Regel.

Falls die Störung periodisch ist,

$$\frac{E - E_i}{\hbar} \rightarrow \frac{E - E_i}{\hbar} + \omega. \quad (1.43)$$



Dies bedeutet, dass

$$\begin{aligned} \lim_{t \rightarrow \infty} F(t, E - E_i) &\rightarrow \lim_{t \rightarrow \infty} F(t, E - E_i = \hbar\omega) \\ \hookrightarrow \delta(E - E_i) &\rightarrow \delta(E - E_i - \hbar\omega). \end{aligned} \quad (1.44)$$

Wie im diskreten Fall unterscheiden wir  $A_+$  und  $A_-$ . Wegen der  $\delta$ -Funktion bleibt nur einer der Beiträge

$$\Gamma(\varphi_i, \alpha_f) = \frac{2\pi}{\hbar} \left| \langle \alpha(E_f) | \tilde{V} | \varphi_i \rangle \right|^2 \varrho(E_f = E_i + \hbar\omega). \quad (1.45)$$

## 1.2 Wechselwirkung eines Atoms mit elektromagnetischen Wellen

In diesem Abschnitt diskutieren wir die Wechselwirkung von elektromagnetischen (em) Wellen mit einem Atom. Es handelt sich dabei um ein zentrales Problem, das in zahlreichen Experimenten der Physik Anwendung findet:

- optische Absorption
- XAS (x-ray absorption spectroscopy)
- UPS (ultraviolet photoemission spectroscopy)

In diesem Abschnitt wird das em-Feld klassisch betrachtet. Zunächst diskutieren wir eine em-ebene Welle mit Wellenvektor  $\vec{k}$  und Frequenz  $\omega = ck$

### 1.2.1 Felder und Potentiale einer ebenen Welle

Als erstes diskutieren wir die Eichinvarianz. Dazu erinnern wir an die Maxwell-Gleichungen im Vakuum

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{E} = 4\pi \varrho, \quad (1.46)$$

$$\vec{\nabla} \times \vec{B} - \frac{1}{c} \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} = \frac{4\pi}{c} \vec{j}, \quad (1.47)$$

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{B} = 0, \quad (1.48)$$

$$\vec{\nabla} \times \vec{E} + \frac{1}{c} \frac{\partial \vec{B}}{\partial t} = 0. \quad (1.49)$$

Aus der homogenen Maxwell-Gleichungen (1.48) und (1.49) können Potentiale definiert werden:

(1.48):  $\vec{\nabla} \cdot \vec{B} = 0 \Rightarrow \exists \vec{A}$ , so dass  $\vec{B} = \vec{\nabla} \times \vec{A}$ .

Das Feld  $\vec{B}$  bleibt invariant unter einer Transformation  $\vec{A} \rightarrow \vec{A} + \vec{\nabla}\Lambda$  wobei  $\Lambda$  eine skalare Funktion ist.

$$(1.49): \vec{\nabla} \times \vec{E} + \frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t} (\vec{\nabla} \times \vec{A}) = \vec{\nabla} \times \left( \vec{E} + \frac{1}{c} \frac{\partial \vec{A}}{\partial t} \right) = 0$$

$$\Rightarrow \exists \Phi, \text{ so dass } \vec{E} + \frac{1}{c} \frac{\partial \vec{A}}{\partial t} = -\vec{\nabla} \Phi \Rightarrow \vec{E} = -\vec{\nabla} \Phi - \frac{1}{c} \frac{\partial \vec{A}}{\partial t}.$$

Da  $\vec{B}$  invariant unter einer Transformation  $\vec{A} \rightarrow \vec{A} + \vec{\nabla} \Lambda$  bleibt,

$$\hookrightarrow \vec{E} = -\vec{\nabla} \Phi - \frac{1}{c} \frac{\partial \vec{A}}{\partial t} - \vec{\nabla} \frac{1}{c} \frac{\partial \Lambda}{\partial t} = -\vec{\nabla} \left( \Phi + \frac{1}{c} \frac{\partial \Lambda}{\partial t} \right) - \frac{1}{c} \frac{\partial \vec{A}}{\partial t}$$

$$\Rightarrow \vec{E} \text{ bleibt invariant falls } \Phi \rightarrow \Phi - \frac{1}{c} \frac{\partial \Lambda}{\partial t}.$$

Damit sehen wir, dass es eine Reihe von Transformationen der Potentiale gibt, die die Felder  $\vec{E}$  und  $\vec{B}$  invariant lassen. Sie heißen Eichtransformationen:

$$\Phi \rightarrow \Phi' = \Phi - \frac{1}{c} \frac{\partial \Lambda}{\partial t}, \quad (1.50)$$

$$\vec{A} \rightarrow \vec{A}' = \vec{A} + \vec{\nabla} \Lambda. \quad (1.51)$$

Diese Freiheit kann dazu benutzt werden, um die Potentiale je nach Problem an Bedingungen zu knüpfen, welche die Betrachtung vereinfachen. Dabei sagt man, dass eine bestimmte Eichung gewählt wurde.

Ein Beispiel, dass für uns nützlich sein wird, ist die sogenannte Coulomb-Eichung

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{A} = 0. \quad (1.52)$$

Diese Bedingung kann immer durch eine geeignete Eichtransformation erfüllt werden. Sei  $\vec{A}' = \vec{A} + \vec{\nabla} \Lambda$

$$\Rightarrow \vec{\nabla} \cdot \vec{A}' = \vec{\nabla} \cdot \vec{A} + \vec{\nabla} \cdot \vec{\nabla} \Lambda = 0. \quad (1.53)$$

$\Rightarrow \Lambda$  soll so gewählt werden, dass

$$\Delta \Lambda = -\vec{\nabla} \cdot \vec{A}. \quad (1.54)$$

Die Coulomb-Eichung bedingt die Form der Maxwell-Gleichungen, wenn sie durch Potentiale ausgedrückt werden. Um dies zu sehen, betrachten wir eine der inhomogenen Maxwell-Gleichungen, nämlich die Gl. (1.46):

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{E} = \vec{\nabla} \cdot \left( -\vec{\nabla} \Phi - \frac{1}{c} \frac{\partial \vec{A}}{\partial t} \right) = 4\pi \rho \quad (1.55)$$

$$\Rightarrow \Delta \Phi + \frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t} (\vec{\nabla} \cdot \vec{A}) = 4\pi \rho. \quad (1.56)$$

Da  $\vec{\nabla} \cdot \vec{A} = 0$  in der Coulomb-Eichung

$$\hookrightarrow \Delta \Phi = 4\pi \rho. \quad (1.57)$$

Das skalare Potential verhält sich wie im statischen Fall. Daher der Name Coulomb-Eichung.

Bei der Betrachtung einer ebenen Welle, geht man davon aus, dass es keine Quellen gibt  $(\varrho, \vec{j}) \Rightarrow \varrho = 0 \rightarrow \Delta\Phi = 0$ . Die Lösung im unendlichen Raum ist  $\Phi = 0$ , so dass

$$\vec{E}(\vec{x}, t) = -\frac{\partial \vec{A}}{\partial t}(\vec{x}, t) \quad (1.58)$$

und

$$\vec{B}(\vec{x}, t) = \vec{\nabla} \times \vec{A}(\vec{x}, t) . \quad (1.59)$$

Die ebene Welle kann dann wie folgt beschrieben werden

$$\vec{A}(\vec{x}, t) = \vec{A}_0 e^{i(\vec{k}\cdot\vec{x}-\omega t)} + \vec{A}_0^* e^{-i(\vec{k}\cdot\vec{x}-\omega t)} , \quad (1.60)$$

so dass  $\vec{A}(\vec{x}, t) \in \mathbb{R}$ . Die Felder  $\vec{E}$  und  $\vec{B}$  sehen wie folgt aus:

$$\vec{E}(\vec{x}, t) = i\omega \left[ \vec{A}_0 e^{i(\vec{k}\cdot\vec{x}-\omega t)} - \vec{A}_0^* e^{-i(\vec{k}\cdot\vec{x}-\omega t)} \right] . \quad (1.61)$$

$\Rightarrow \vec{E} \parallel \vec{A}_0$ . Weiterhin, da  $\vec{\nabla} \cdot \vec{A} = 0 \Rightarrow \vec{A}_0 \perp \vec{k} \Rightarrow \vec{E} \perp \vec{k}$ .

$$\Leftrightarrow \vec{B}(\vec{x}, t) = i\vec{k} \times \left[ \vec{A}_0 e^{i(\vec{k}\cdot\vec{x}-\omega t)} - \vec{A}_0^* e^{-i(\vec{k}\cdot\vec{x}-\omega t)} \right] . \quad (1.62)$$

Wir wählen  $\vec{A}_0$  so, dass  $\vec{E}$  und  $\vec{B}$  reell sind.

$$i\omega \vec{A}_0 = \frac{\vec{E}_0}{2} , \quad i\vec{k} \times \vec{A}_0 = \frac{\vec{B}_0}{2} \quad (1.63)$$

und

$$\frac{|\vec{E}_0|}{|\vec{B}_0|} = \frac{\omega}{k} = c . \quad (1.64)$$

Mit  $\vec{k} \parallel \hat{e}_y$  können wir wählen

$$\vec{E} = E_0 \hat{e}_z \cos(ky - \omega t) , \quad (1.65)$$

$$\vec{B} = B_0 \hat{e}_x \cos(ky - \omega t) . \quad (1.66)$$

### 1.2.2 Wechselwirkung mit der em-Welle

Wie in der Quantenmechanik I bereits diskutiert wurde, ist der Hamiltonoperator eines Teilchens im Magnetfeld

$$H = \frac{1}{2m} \left[ \vec{p} - \frac{q}{c} \vec{A}(\vec{x}) \right]^2 . \quad (1.67)$$

Im Allgemeinen hat der Hamiltonoperator die Form

$$H = \frac{1}{2m} \left( \vec{p} - \frac{q}{c} \vec{A} \right)^2 + q\Phi, \quad (1.68)$$

da ein zeitabhängiges  $\vec{B}$ -Feld zu einem nicht verschwindenden  $\vec{E}$ -Feld führt (siehe Maxwell-Gleichung 1.49). Da wir aber in einer Eichung arbeiten (Coulomb-Eichung) in der  $\Phi = 0$ , benutzen wir (1.67).

Im Fall eines Elektrons mit Ladung  $q = e$  und Spin  $S = \frac{1}{2}$  haben wir

$$H = \frac{1}{2m} \left( \vec{p} - \frac{e}{c} \vec{A} \right)^2 + V(r) - \frac{e}{m_e c} \vec{S} \cdot \vec{B}(\vec{x}, t), \quad (1.69)$$

wobei wir das Potential auf das Elektron  $\rightarrow V(r)$  und die Kopplung des magnetischen Moments des Spins an das Magnetfeld berücksichtigen.

Nun entwickeln wir das Quadrat oben:

$$\frac{1}{2m_e} \left( \vec{p} - \frac{e}{c} \vec{A} \right)^2 = \frac{1}{2m_e} \left[ \vec{p}^2 - \frac{e}{c} \vec{p} \cdot \vec{A} - \frac{e}{c} \vec{A} \cdot \vec{p} + \left( \frac{e}{c} \right)^2 \vec{A}^2 \right]. \quad (1.70)$$

Der erste Term der Entwicklung und das Potential  $V(r)$  ergeben den ungestörten Hamiltonoperator

$$H_0 = \frac{\vec{p}^2}{2m} + V(\vec{x}). \quad (1.71)$$

Die Terme  $\vec{p} \cdot \vec{A}$  und  $\vec{A} \cdot \vec{p}$  sind im Allgemeinen nicht gleich, da im Allgemeinen  $[\vec{p}, \vec{A}(\vec{x}, t)] \neq 0$ . In diesem Fall aber, mit der Wahl  $\vec{k} \parallel \hat{e}_y$  und  $\vec{A}_0 \parallel \hat{e}_z$ , haben wir es in  $\vec{p} \cdot \vec{A}$  nur mit der  $z$ -Komponente von  $\vec{p}$  zu tun, während in  $\vec{A}$  nur die  $y$ -Komponente von  $\vec{x}$  vorkommt. Damit ist  $[\vec{p}, \vec{A}] = 0$ .

$$\Rightarrow V_{\text{Störung}} = -\frac{e}{mc} \vec{p} \cdot \vec{A} - \frac{e}{mc} \vec{S} \cdot \vec{B} + \frac{e^2}{2mc^2} \vec{A}^2. \quad (1.72)$$

Wir haben schon im Fall des stationären Magnetfeldes (Quantenmechanik I) gesehen, dass der Term  $\propto \vec{A}^2$  viel kleiner ist, als derjenige  $\propto \vec{A}$ . Im Folgenden werden wir annehmen, dass die Felder schwach genug sind, so dass nur Beiträge linear in den Feldern (und somit in  $\vec{A}$ ) zu berücksichtigen sind.

Vergleichen wir die Größenordnungen der verbleibenden Terme, haben wir

$$\frac{e}{mc} \frac{\overset{\sim \hbar}{\downarrow} \vec{S} \cdot \overset{\sim kA_0}{\downarrow} \vec{B}}{\frac{e}{mc} \vec{p} \cdot \vec{A}} \sim \frac{\hbar k A_0}{p A_0} = \frac{\hbar k}{p}. \quad (1.73)$$

Dabei ist  $\left[ \frac{\hbar}{p} \right] \sim L \rightarrow \sim a_0$  in einem Atom. Auf der anderen Seite,  $k = \frac{2\pi}{\lambda}$ . Da  $a_0 \sim 1 \text{ \AA}$ ,  $\lambda \sim 5000 \text{ \AA}$ , ist der dominierende Term

$$V_1 = -\frac{e}{mc} \vec{p} \cdot \vec{A}. \quad (1.74)$$

### 1.2.3 Elektrische Dipolübergänge

Hier betrachten wir die Störung  $V_1$

$$V_1 = -\frac{e}{mc} \vec{p} \cdot \left[ \vec{A}_0 e^{i(\vec{k} \cdot \vec{x} - \omega t)} + \vec{A}_0^* e^{-i(\vec{k} \cdot \vec{x} - \omega t)} \right]. \quad (1.75)$$

Wie wir oben diskutiert haben, ist die Ausdehnung der Wellenfunktionen des Elektrons  $\sim a_0$ , während  $k = \frac{2\pi}{\lambda}$  einer viel größeren Längenskala entspricht. Dies bedeutet, dass  $\vec{k} \cdot \vec{x} \ll 1$  (da  $\vec{x}$  ein Operator ist, gilt die Aussage für den Erwartungswert  $\hookrightarrow \vec{k} \cdot \langle \vec{x} \rangle \ll 1$ ). Damit können wir die Exponentialfunktion entwickeln und nur Terme bis  $\mathcal{O}(x^0)$  behalten. Dies ist sicherlich der dominierende Term. Da  $a_0 \ll \lambda$ , spürt das Elektron ein zeitabhängiges aber räumlich konstantes Feld.

Mit

$$\vec{A}_0 = -\frac{i}{2\omega} \vec{E}_0 \quad (1.76)$$

haben wir

$$V_1 \simeq -\frac{e}{mc} \vec{p} \cdot \left[ -\frac{i}{2\omega} \vec{E}_0 e^{-i\omega t} + \frac{i}{2\omega} \vec{E}_0 e^{i\omega t} \right] = \frac{e}{m\omega c} \vec{p} \cdot \vec{E}_0 \sin(\omega t). \quad (1.77)$$

Der nächste Schritt ist die störungstheoretische Behandlung von  $V_1$ . Dabei werden wir Matrixelemente zwischen Anfangs- und Endzustände berechnen, wie wir es im Fall einer periodischen Störung gemacht haben.

Anstatt diese Rechnung direkt zu machen, bemerken wir, dass

$$\begin{aligned} [\vec{x}, \vec{p}^2] \rightarrow [x^\alpha, p^\beta p^\beta] &= p^\beta \underbrace{[x^\alpha, p^\beta]}_{=i\hbar\delta_{\alpha\beta}} + \underbrace{[x^\alpha, p^\beta]}_{=i\hbar\delta_{\alpha\beta}} p^\beta \\ &= 2i\hbar p^\alpha \rightarrow 2i\hbar \vec{p}, \\ \Rightarrow \vec{p} &= \frac{1}{2i\hbar} [\vec{x}, \vec{p}^2] = \frac{m}{i\hbar} [\vec{x}, H_0], \end{aligned} \quad (1.78)$$

da  $V(\vec{x})$  nur eine Funktion von  $\vec{x}$  ist  $\Rightarrow$  kommutiert mit  $\hat{x}$ . Nun können wir die Übergangsamplitude berechnen.

$$\hookrightarrow \langle \varphi_f | V_1 | \varphi_i \rangle = \frac{e}{m\omega c} \sin \omega t \vec{E}_0 \cdot \langle \varphi_f | \vec{p} | \varphi_i \rangle. \quad (1.79)$$

Aber nach der Rechnung oben

$$\begin{aligned} \langle \varphi_f | \vec{p} | \varphi_i \rangle &= \frac{m}{i\hbar} \langle \varphi_f | [\vec{x}, H_0] | \varphi_i \rangle \\ &= \frac{m}{i\hbar} \langle \varphi_f | (\vec{x} H_0 - H_0 \vec{x}) | \varphi_i \rangle. \end{aligned} \quad (1.80)$$

Da die Zustände  $|\varphi_f\rangle$  bzw.  $|\varphi_i\rangle$  Eigenzustände von  $H_0$  sind, erhalten wir

$$\begin{aligned} (1.80) &= -\frac{ie}{\hbar\omega c} \vec{E}_0 \sin \omega t (E_i - E_f) \cdot \langle \varphi_f | \vec{x} | \varphi_i \rangle \\ &= i \frac{e \omega_{fi}}{c \omega} \vec{E}_0 \sin \omega t \cdot \langle \varphi_f | \vec{x} | \varphi_i \rangle, \end{aligned} \quad (1.81)$$

wobei die Bohrsche Frequenz

$$\omega_{fi} = \frac{E_f - E_i}{\hbar} \quad (1.82)$$

eigenführt wurde.

Beim Matrixelement  $\langle \varphi_f | \vec{x} | \varphi_i \rangle$  spricht man von einem elektrischen Dipolübergang. Dieser Name hat mit der Tatsache zu tun, dass

$$\langle \varphi_f | V_1 | \varphi_i \rangle \propto e \langle \varphi_f | \vec{x} | \varphi_i \rangle \cdot \vec{E} , \quad (1.83)$$

d.h. es entspricht der Kopplung eines Dipolmomentes an ein elektrisches Feld.

#### Auswahlregeln für elektrische Dipolübergänge.

Aussagen über das Verschwinden oder nicht-Verschwinden der Matrixelemente  $\langle \varphi_f | \vec{x} | \varphi_i \rangle$  bezeichnet man als Auswahlregeln. Um sie abzuleiten betrachten wir Kommutatoren von  $\vec{x}$  mit dem Drehimpuls

$$L_\alpha = \varepsilon_{\alpha\beta\gamma} x_\beta p_\gamma ,$$

da die Eigenzustände von  $H_0$  im Fall eines Atoms auch Eigenzustände von  $\vec{L}^2$  und  $L_z$  sind. Die verschiedenen Kommutatoren von  $L_z$  ergeben folgendes:

$$[L_z, z] = [\varepsilon_{\alpha\beta\gamma} x_\beta p_\gamma, x_3] = \varepsilon_{\alpha\beta\gamma} x_\beta \underbrace{[p_\gamma, x_3]}_{=-i\hbar\delta_{\gamma 3}} = 0 , \quad (1.84)$$

$$[L_z, y] = \varepsilon_{\alpha\beta\gamma} x_\beta \underbrace{[p_\gamma, x_2]}_{=-i\hbar\delta_{\gamma 2}} = -i\hbar x , \quad (1.85)$$

$$[L_z, x] = i\hbar y . \quad (1.86)$$

Aus den letzten zwei Kommutatoren erhält man

$$[L_z, x \pm iy] = \pm\hbar(x \pm iy) . \quad (1.87)$$

Aus den Kommutatorbeziehungen oben erhält man für Eigenzustände von  $\vec{L}^2$  und  $L_z$  folgendes:

$$\begin{aligned} \alpha) \langle l'm' | [L_z, z] | lm \rangle &= \langle l'm' | (L_z z - z L_z) | lm \rangle \\ &= \langle l'm' | z | lm \rangle (m' - m) = 0, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \beta) \langle l'm' | (x + iy) | lm \rangle &= \langle l'm' | \{L_z(x + iy) - (x + iy)L_z\} | lm \rangle \\ &= \langle l'm' | (x + iy) | lm \rangle (m' - m) \end{aligned}$$

$$\Leftrightarrow \langle l'm' | (x + iy) | lm \rangle (m' - m - 1) = 0 ,$$

$$\gamma) \langle l'm' | (x - iy) | lm \rangle (m' - m + 1) = 0 .$$

Elektrische Dipolübergänge sind dann möglich, wenn

- $\alpha) \rightarrow m' = m,$
- $\beta) \rightarrow m' = m + 1,$
- $\gamma) \rightarrow m' = m - 1.$

In Bezug auf die Quantenzahlen von  $\vec{L}^2$  hat man eine ähnliche Beziehung. Hier betrachtet man Kommutatoren mit  $\vec{L}^2$ . Wie wir oben gesehen haben

$$[L_\alpha, x_\beta] = -i\hbar\varepsilon_{\alpha\gamma\beta}x_\gamma \quad \hookrightarrow \quad [\vec{L}^2, x_\beta] = L_\alpha[L_\alpha, x_\beta] + [L_\alpha, x_\beta]L_\alpha \quad (1.88)$$

$$= -i\hbar\varepsilon_{\alpha\gamma\beta}(L_\alpha x_\gamma + x_\gamma L_\alpha) . \quad (1.89)$$

Auf diesem Weg kann man zeigen, dass

$$[\vec{L}^2, [\vec{L}^2, x_\alpha]] = 2\hbar^2\{x_\alpha, \vec{L}^2\} \quad (1.90)$$

ist, wobei  $\{A, B\} = AB + BA$  der Antikommutator ist. Damit hat man auf einer Seite

$$\begin{aligned} \langle l'm' | [\vec{L}^2, [\vec{L}^2, \vec{x}]] |lm\rangle &= \langle l'm' | (\vec{L}^2\vec{L}^2\vec{x} - 2\vec{L}^2\vec{x}\vec{L}^2 + \vec{x}\vec{L}^2\vec{L}^2) |lm\rangle \\ &= \hbar^4 \left\{ [l'(l'+1)]^2 - 2l'(l'+1)l(l+1) \right. \\ &\quad \left. + [l(l+1)]^2 \right\} \langle l'm' | \vec{x} |lm\rangle \end{aligned} \quad (1.91)$$

$$= \hbar^4[l'(l'+1) - l(l+1)]^2 \langle l'm' | \vec{x} |lm\rangle . \quad (1.92)$$

Auf der anderen Seite

$$2\hbar^2 \langle l'm' | (\vec{x}\vec{L}^2 + \vec{L}^2\vec{x}) |lm\rangle = 2\hbar^4[l(l+1) + l'(l'+1)] \langle l'm' | \vec{x} |lm\rangle . \quad (1.93)$$

Daraus ergibt sich (die lange Rechnung machen wir hier nicht)

$$\langle l'm' | \vec{x} |lm\rangle (l+l')(l+l'+2) [(l-l')^2 - 1] = 0 . \quad (1.94)$$

Die resultierende Auswahlregel ist

$$l' = l \pm 1 , \quad (1.95)$$

da für  $l, l' > 0$  weder der erste Faktor noch der zweite verschwinden. Für  $l = l' = 0$  ist der erste Faktor Null. Aber in diesem Fall ist die Wellenfunktion rotations-symmetrisch

$$\Rightarrow \langle 0 | \vec{x} | 0 \rangle = 0 . \quad (1.96)$$

Aus der oben diskutierten Auswahlregel sehen wir, welche Übergänge prinzipiell möglich sind. Mit  $\vec{E}_0 \parallel \hat{e}_z$  haben wir  $m = m'$ . Mit der Bedingung  $l' = l \pm 1$  hat man das in der Abb. 2 dargestellte Schema.

Damit kann man die Vorhersagen der Quantenmechanik für das Wasserstoffatom (Quantenmechanik I) experimentell überprüfen.

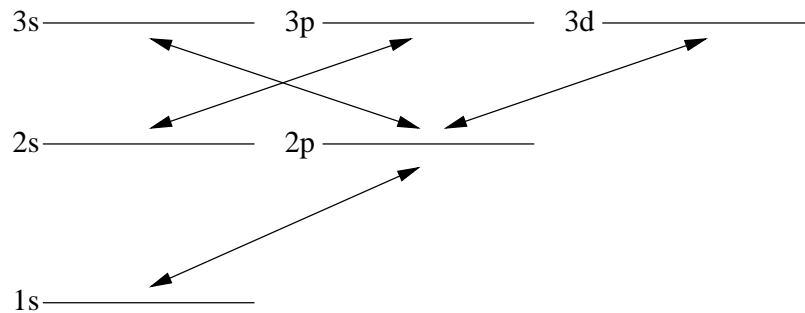


Abbildung 2: Mögliche optische Übergänge im Wasserstoffatom.

### 1.2.4 Antwort eines Atoms bei nichtresonanter Anregung

Hier wird angenommen, dass das Atom sich im Grundzustand  $|\varphi\rangle$  befindet. Es wird durch eine ebene em-Welle angeregt, wobei  $\omega$  **nicht** die Resonanzbedingung  $\omega \simeq \omega_{fi}$  erfüllt. Da das Elektron im Atom gebunden ist, ergibt sich klassisch das Bild eines getriebenen Oszillators, der zu einem schwingenden elektrischen Dipolmoment mit der Frequenz  $\omega$  führt. Wir diskutieren das Problem zunächst einmal klassisch, woraus sich ein recht vollständiges Bild ergibt. Danach diskutieren wir das Problem im Rahmen der Quantenmechanik.

#### i) Klassisches Modell eines elastisch gebundenen Elektrons.

Die klassische Hamiltonfunktion in diesem Fall ist

$$H = \frac{1}{2m} \left( \vec{p} - \frac{e}{c} \vec{A} \right)^2 + \frac{1}{2} m \omega_0^2 r^2, \quad (1.97)$$

wobei für die Beschreibung der Bindung des Elektrons an den Kern ein harmonisches Oszillatorpotential angenommen wird.  $\omega_0$  ist eine der Schwingungsmoden des Elektrons, d.h.  $\omega_0$  ist eine der Bohrschen Frequenzen. Wir können wie im quantenmechanischen Fall die Hamiltonfunktion in Potenzen von  $\vec{A}$  entwickeln und nur lineare Terme behalten. Damit ist wie im Abs. 1.2.2 in diesem Kapitel

$$V_{\text{Störung}} = -\frac{e}{mc} \vec{p} \cdot \vec{A}. \quad (1.98)$$

Wir nehmen genauso wie früher an, dass  $\vec{A}$  eine ebene Welle beschreibt. Weiterhin nehmen wir an, dass das Gebiet in dem sich das Elektron aufhält, viel kleiner ist als  $\lambda$ . Damit erhalten wir erneut

$$V_1^{(cl)} = \frac{e}{m\omega c} \vec{p} \cdot \vec{E}_0 \sin \omega t. \quad (1.99)$$

Die Hamiltonfunktion ist

$$H = \frac{\vec{p}^2}{2m} + \frac{1}{2} m \omega_0^2 r^2 + \frac{e}{m\omega c} \vec{p} \cdot \vec{E}_0 \sin \omega t. \quad (1.100)$$



Die Hamiltonschen Bewegungsgleichungen sind

$$\begin{aligned}
 \dot{q}_i &= \frac{\partial H}{\partial p_i}, & \dot{p}_i &= -\frac{\partial H}{\partial q_i} \\
 \hookrightarrow \frac{dx^\alpha}{dt} &= \frac{\partial H}{\partial p^\alpha} = \frac{p^\alpha}{m} + \frac{e}{m\omega c} E_0^\alpha \sin \omega t, \\
 \frac{dp_\alpha}{dt} &= -\frac{\partial H}{\partial x^\alpha} = -m\omega_0^2 x^\alpha, \\
 \Rightarrow \frac{d^2 x^\alpha}{dt^2} &= -\omega_0^2 x^\alpha + \frac{e}{mc} E_0 \cos \omega t. \tag{1.101}
 \end{aligned}$$

Wie vorhin nehmen wir an, dass das elektrische Feld in  $z$ -Richtung zeigt. Dann haben wir

$$\frac{d^2 z}{dt^2} = -\omega_0^2 z + \frac{e}{mc} E_0 \cos \omega t. \tag{1.102}$$

Diese ist die Bewegungsgleichung eines getriebenen harmonischen Oszillators. Die anderen beiden Richtungen schwingen mit der Frequenz  $\omega_0$ . Die allgemeine Lösung der Bewegungsgleichung oben ist

$$z(t) = A \cos(\omega_0 t - \varphi) + \frac{eE_0}{mc(\omega_0^2 - \omega^2)} \cos \omega t. \tag{1.103}$$

Der erste Term ist die allgemeine Lösung der homogenen Bewegungsgleichung, der zweite Term ist eine partikuläre Lösung der inhomogenen Gleichung. Falls es Dämpfung gibt, wird der erste Term nach einer gewissen Zeit unterdrückt und nur der zweite Term bleibt.

$$\hookrightarrow z(t) = \frac{eE_0}{mc(\omega_0^2 - \omega^2)} \cos \omega t. \tag{1.104}$$

Da diese Schwingung mit einer Ladung zu tun hat, haben wir ein entsprechendes Dipolmoment  $D$

$$\hookrightarrow D = ez = \frac{e^2}{mc(\omega_0^2 - \omega^2)} E \cos \omega t. \tag{1.105}$$

Die Beziehung zwischen dem auferlegten elektrischen Feld und der resultierenden Ladungsdichte bzw. Momente davon, wird durch die Suszeptibilität gegeben.

$$D = \chi E \cos \omega t, \tag{1.106}$$

$$\Rightarrow \chi = \frac{q^2}{mc(\omega_0^2 - \omega^2)}. \tag{1.107}$$

Um diese Beziehung zu erhalten, haben wir angenommen, dass nur lineare Terme des elektrischen Feldes wichtig sind. Die Suszeptibilität beschreibt die Antwort des Systems im Bereich der linearen Resonstheorie. Ist das äußere Feld sehr stark  $\rightarrow$  gibt es Beiträge zur nichtlinearen Response

ii) Quantenmechanische Beschreibung des induzierten Dipolmoments.

Wir betrachten hier die Antwort auf

$$V_1 = \frac{e}{m\omega c} \vec{p} \cdot \vec{E}_0 \sin \omega t \quad (1.108)$$

in erster Ordnung der zeitabhängigen Störungstheorie, wobei wir die Ergebnisse für eine periodische Störung anwenden (Abs. 1.1.1).

Wir nehmen an, dass das System sich vor der Störung im Grundzustand befindet

$$|\psi(t=0)\rangle = |\varphi_0\rangle \quad (1.109)$$

und aus den allgemeinen Ausdrücken für die perturbativen Lösungen (Abs. 1.1) haben wir

$$\begin{aligned} \alpha) \quad & |\psi(t)\rangle = \sum_n c_n(t) |\varphi_0\rangle \\ \beta) \quad & c_n(t) = b_n(t) e^{-iE_n t/\hbar} \\ \gamma) \quad & b_n(t) = b_n^{(0)}(t) + \lambda b_n^{(1)}(t) \\ \delta) \quad & b_n^{(0)}(t) = \delta_{n0} \text{ (da } |\varphi_i\rangle = |\varphi_0\rangle) \\ \varepsilon) \quad & b_n^{(1)}(t) = \frac{1}{i\hbar} \int_0^t e^{i\omega_n t'} \underbrace{V_{ni}(t')}_{= \langle \varphi_n | V(t') | \varphi_i \rangle} dt' \end{aligned}$$

In unserem Fall ist  $V(t) \propto \vec{p}$ . Dieser Operator ist ungerade unter einer Paritätsoperation

$$\Rightarrow \langle \varphi_0 | V(t) | \varphi_0 \rangle = 0 \quad \Rightarrow b_n^{(1)}(t) \neq 0 \quad \text{für } n \neq 0.$$

Daraus ergibt sich mit den Beziehungen  $\alpha) - \varepsilon)$ :

$$|\psi(t)\rangle = \left\{ e^{-iE_0 t/\hbar} |\varphi_0\rangle + \lambda \sum_{n \neq 0} b_n^{(1)}(t) e^{-iE_n t/\hbar} |\varphi_n\rangle \right\}. \quad (1.110)$$

Weiterhin

$$\begin{aligned} b_n^{(1)}(t) &= \frac{1}{i\hbar\lambda} \int_0^t e^{i\omega_n t'} \left( \frac{e^{i\omega t'} - e^{-i\omega t'}}{2i} \right) dt' \frac{e\vec{E}_0}{m\omega c} \cdot \langle \varphi_n | \vec{p} | \varphi_0 \rangle \\ &= -\frac{e\vec{E}_0}{2m\omega\hbar c} \cdot \langle \varphi_n | \vec{p} | \varphi_0 \rangle \left[ \frac{e^{i(\omega_n + \omega)t} - 1}{i(\omega_n + \omega)} - \frac{e^{i(\omega_n - \omega)t} - 1}{i(\omega_n - \omega)} \right]. \end{aligned} \quad (1.111)$$

Schließlich haben wir

$$|\psi(t)\rangle = |\varphi_0\rangle + \sum_{n \neq 0} |\varphi_n\rangle \frac{e\vec{E}_0 \cdot \langle \varphi_n | \vec{p} | \varphi_0 \rangle}{2im\omega\hbar c} \times \left[ \frac{e^{-i\omega_{n0}t} - e^{i\omega t}}{\omega_{n0} + \omega} - \frac{e^{-i\omega_{n0}t} - e^{-i\omega t}}{\omega_{n0} - \omega_n} \right]. \quad (1.112)$$

Daraus können wir den induzierten Dipol berechnen

$$\langle D_z \rangle (t) = \langle \psi(t) | e z | \psi(t) \rangle. \quad (1.113)$$

Dabei benutzen wir, dass

$$\langle \varphi_n | \vec{p} | \varphi_0 \rangle = -\frac{m}{i\hbar} (E_0 - E_n) \langle \varphi_n | \vec{x} | \varphi_0 \rangle \quad (1.114)$$

und nehmen an, dass  $\vec{E}_0 \parallel \hat{z} \Rightarrow \vec{x} \rightarrow z$ . Diese Rechnung soll nur Terme in erster Ordnung beinhalten. Weiterhin vernachlässigen wir Terme, die mit der Frequenz  $\omega_{n0}$  schwingen, da wir annehmen, dass sie gedämpft werden. Schließlich erhalten wir

$$\langle D_z \rangle (t) = \frac{2e^2}{\hbar c} E_0 \cos \omega t \sum_n \omega_{n0} \frac{|\langle \varphi_n | z | \varphi_0 \rangle|^2}{\omega_{n0}^2 - \omega^2}. \quad (1.115)$$

Der Term  $n = 0$  kann in der Summe mitgenommen werden, da  $\omega_{n0}$  dafür sorgt, dass er verschwindet. Vergleichen wir den Ausdruck oben mit dem klassischen Ergebnis, so sehen wir, dass beide Resultate gleich sind, falls wir folgendes schreiben

$$\langle D_z \rangle (t) = \frac{e^2 E_0}{mc} \cos \omega t \sum_n \frac{f_{n0}}{\omega_{n0}^2 - \omega^2} \quad (1.116)$$

mit der Definition

$$f_{n0} = \frac{2m\omega_{n0}}{\hbar} |\langle \varphi_n | z | \varphi_0 \rangle|^2. \quad (1.117)$$

Diese dimensionslose Größe wird Oszillatorstärke genannt. Die Oszillatorstärke erfüllt eine Summenregel. Diese Summenregel ist in der QM sehr wichtig, da sie im Allgemeinen eine exakte Aussage ohne eine detaillierte Rechnung erlaubt. Da sie exakt ist, kann man damit die Korrektheit von Experimenten überprüfen. In diesem Fall hat man

$$\sum_n f_{n0} = 1. \quad (1.118)$$

Um dies zu sehen, benutzen wir, dass

$$\langle \varphi_n | p_z | \varphi_0 \rangle = im\omega_{n0} \langle \varphi_n | z | \varphi_0 \rangle \quad (\text{siehe Seite 16}) \quad (1.119)$$

$$\begin{aligned} \Rightarrow f_{n0} &= \frac{1}{i\hbar} \langle \varphi_0 | z | \varphi_n \rangle \langle \varphi_n | p_z | \varphi_0 \rangle \\ &\quad - \frac{1}{i\hbar} \langle \varphi_0 | p_z | \varphi_n \rangle \langle \varphi_n | z | \varphi_0 \rangle. \end{aligned} \quad (1.120)$$

Die Summe über  $n$  führt zu

$$\sum_n f_{n0} = \frac{1}{i\hbar} \langle \varphi_0 | zp_z - p_z z | \varphi_0 \rangle = \langle \varphi_0 | \varphi_0 \rangle = 1. \quad (1.121)$$

Die oben beschriebene quantenmechanische Behandlung gibt die Begründung für die erfolgreich benutzte klassische Formel bei der Betrachtung von optischen Eigenschaften von Materialien.

### 1.2.5 Absorption und stimulierte Emission

Falls wir eine ebene Welle mit wohldefinierter Frequenz betrachten, können wir die Übergangswahrscheinlichkeit wie im Abs. 1.1.1 diskutieren. Mit der Störung

$$V_1 = \frac{e}{m\omega c} \vec{p} \cdot \vec{E}_0 \sin \omega t \quad (1.122)$$

und der Übersetzung

$$|V_{fi}|^2 \stackrel{\text{Seite 16}}{=} \frac{e^2}{c^2} \left( \frac{\omega_{fi}}{\omega} \right)^2 |\langle \varphi_f | z | \varphi_i \rangle|^2 E_0^2 \quad (1.123)$$

haben wir

$$P_{if}(t, \omega) = \frac{e^2}{4\hbar^2 c^2} \left( \frac{\omega_{fi}}{\omega} \right)^2 |\langle \varphi_f | z | \varphi_i \rangle|^2 E_0^2 \left| \frac{\sin \left( \frac{\omega_{fi} - \omega}{2} t \right)}{\frac{\omega_{fi} - \omega}{2}} \right|^2. \quad (1.124)$$

Der resonante Charakter wurde schon in Abs. 1.1.1 diskutiert. Hier sehen wir, dass im Fall der Wechselwirkung mit Licht die Übergangswahrscheinlichkeit proportional zu  $\vec{E}^2$  ist, d.h. zum einfallenden Energiefluss. Im Allgemeinen ist die einfallende Strahlung nicht exakt monochromatisch. Wir können die Frequenzverteilung des einfallenden Energieflusses durch eine Stromdichte beschreiben.

$$J(\omega) d\omega. \quad (1.125)$$

Wir nehmen an, dass die verschiedenen ebenen Wellen, welche zu verschiedenen Frequenzen gehören, inkohärent sind. Dies bedeutet, dass die gesamte Übergangswahrscheinlichkeit durch eine Summe der einzelnen Übergangswahrscheinlichkeiten für die jeweiligen Frequenzen gegeben ist. Um diese Summe durchzuführen, bemerken wir, dass der Energiefluss des em-Feldes durch den Poyntingvektor gegeben ist

$$\vec{S} = \frac{c}{4\pi} \vec{E} \times \vec{B}. \quad (1.126)$$

Da  $|\vec{E}_0| = c |\vec{B}_0|$  ist (Abs. 1.2.1) und

$$\vec{E} = \vec{E}_0 \cos(\vec{k} \cdot \vec{x} - \omega t), \quad (1.127)$$

ergibt eine zeitliche Mittelung

$$|\vec{S}| = \frac{1}{8\pi} |E_0|^2 = J(\omega)d\omega . \tag{1.128}$$

Dies bedeutet aber, dass

$$\overline{P_{if}(t)} = \frac{2\pi e^2}{\hbar^2 c^2} |\langle \varphi_f | z | \varphi_i \rangle|^2 \int d\omega \left( \frac{\omega_{fi}}{\omega} \right)^2 J(\omega) \left| \frac{\sin \left( \frac{\omega_{fi} - \omega}{2} \right) t}{\frac{\omega_{fi} - \omega}{2}} \right|^2 . \tag{1.129}$$

Falls die Breite der Verteilung der Frequenzen des einfallenden Lichtes viel größer als die Breite des Resonanzmaximums  $\frac{4\pi}{t}$  ist, können wir die folgende Näherung anwenden:

$$\left| \frac{\sin \left( \frac{\omega_{fi} - \omega}{2} \right) t}{\frac{\omega_{fi} - \omega}{2}} \right|^2 \simeq 2\pi t \delta(\omega - \omega_{fi}) , \tag{1.130}$$

$$\Rightarrow \overline{P_{fi}(t)} = \frac{(2\pi)^2 e^2}{\hbar^2 c^2} |\langle \varphi_f | z | \varphi_i \rangle|^2 J(\omega_{fi}) t \tag{1.131}$$

$$= \frac{(2\pi)^2}{\hbar c} \underbrace{\alpha}_{=\frac{e^2}{\hbar c}} |\langle \varphi_f | z | \varphi_i \rangle|^2 J(\omega_{fi}) t . \tag{1.132}$$

Dadurch sehen wir, dass die Übergangswahrscheinlichkeit pro Zeiteinheit ( $\overline{P_{fi}(t)} \propto t$ ) wie folgt aussieht:

$$\frac{d\overline{P_{fi}(t)}}{dt} \propto \underbrace{\alpha}_{\text{Feinstrukturkonstante}} \underbrace{|\langle \varphi_f | z | \varphi_i \rangle|^2}_{\text{Oszillatorstärke}} \underbrace{J(\omega_i)}_{\text{Intensität der einfallenden Strahlung}} \tag{1.133}$$

Feinstrukturkonstante                      Intensität der einfallenden Strahlung

Die obige Diskussion beschreibt die Absorption ( $\omega_f > \omega_i$ ) oder die induzierte Emission ( $\omega_f < \omega_i$ ). Es gibt eine zusätzliche Möglichkeit, die hier nicht beschrieben werden kann. Sie ist die spontane Emission. Diese kann durch die hier diskutierte Behandlung nicht erklärt werden, da in Abwesenheit eines einfallenden em-Feldes das Atom nur durch  $H_0$  beschrieben wird. Die Eigenzustände von  $H_0$  sind stationäre Zustände. Die Ursache dieses Problems liegt darin, dass wir das em-Feld klassisch behandelt haben.