Zusammenhang mit dem Wechselwirkungsbild

Für $t=0$ stimmen Schrödinger- u. 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 $\rightarrow$ Integralgl.

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

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

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

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

$$\approx \underbrace{e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}^0 t}\left(1-\frac{i}{\hbar}\int_0^t d\tau\, e^{\frac{i}{\hbar}\hat{H}^0\tau}\,\hat{H}^1_s\,e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}^0\tau}\right)}_{U(t,0)\ \text{Zeitentw. Op. im Schrödinger-Bild}}|n_0\rangle$$

Übergangsamplitude (im Schrödinger-Bild)

$$c_n(t) = \langle n|\psi\rangle = \langle n|U(t,0)|n_0\rangle$$
$$= \langle n| e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}^0 t}\left(1 - \frac{i}{\hbar}\int_0^t d\tau\, e^{\frac{i}{\hbar}\hat{H}^0\tau}\hat{H}^1_S e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}^0\tau}\right)|n_0\rangle$$
$$= e^{-\frac{i}{\hbar}E_n t}\Big(\underbrace{\delta_{nn_0}}_{g_n^{(0)}} \underbrace{- \frac{i}{\hbar}\int_0^t d\tau\, e^{\frac{i}{\hbar}E_n\tau}\langle n|H^1_S|n_0\rangle e^{-\frac{i}{\hbar}E_{n_0}\tau}}_{\varepsilon g_n^{(1)}}\Big)$$
$$= e^{-\frac{i}{\hbar}E_n t}\, g_n(t)$$
in Übereinstimmung mit der zeitabh. Stör.rechn. 1. Ordn.

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 el. magn. Welle mit
$$\underline{A}(\underline{r},t) = \underline{A}_0 \cos(\underline{k}\cdot\underline{r} - \omega t) \qquad \omega = c|\underline{k}|$$
$\nabla\cdot\underline{A} = 0$ Coulomb-Eichung

so dass
$$\underline{\mathcal{E}}(\underline{r},t) = -\frac{\partial}{\partial t}\underline{A}(\underline{r},t) = -\omega\underline{A}_0 \sin(\underline{k}\cdot\underline{r} - \omega t)$$
$$\underline{B}(\underline{r},t) = \nabla\times\underline{A}(\underline{r},t) = -\underline{k}\times\underline{A}_0 \sin(\underline{k}\cdot\underline{r} - \omega t)$$
Hamilton-Op.
$$\hat{H} = \hat{H}^0 - \frac{e}{m}\underline{A}\cdot\hat{\underline{p}} = \hat{H}^0 + \hat{H}^1$$
mit
$$\hat{H}^1 = -\frac{e}{m}\cos(\underline{k}\cdot\underline{r} - \omega t)\,\underline{A}_0\hat{\underline{p}}$$
$$= \underbrace{-\frac{e}{2m} e^{i\underline{k}\cdot\underline{r}}\underline{A}_0\hat{\underline{p}}}_{\hat{F}} e^{-i\omega t} \underbrace{- \frac{e}{2m} e^{-i\underline{k}\cdot\underline{r}}\underline{A}_0\hat{\underline{p}}}_{\hat{F}^+} e^{i\omega t}$$

Übergangswahrscheinl. pro Zeit von $n_0 \to n$

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

$$+ |\langle n_0| e^{-i\underline{k}\underline{r}} \underline{A}_0 \hat{\underline{p}} |n\rangle|^2 \delta(E_n - E_{n_0} + \hbar\omega) \Big\}$$

<u>Dipolnäherung</u>

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

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

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

Damit wird das Matrixelement des Störop.

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

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

Übergangswahrscheinl.:

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

<u>Kontinuierliches Einstrahlungsspektrum:</u>

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

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

<u>Absorption</u> <u>induz. Em.</u>

da $\sim \mathcal{E}_0^2$ $\sim$ Energie der el.mag 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 $\underline{d}_{nn_0} = e\langle n|\hat{\underline{r}}|n_0\rangle$

Bemerkungen

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

(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 Entwicklung von $e^{\pm i\underline{k}\underline{r}}$ in höherer Ordnung berechnet werden.

Diskussion der Dipolmatrixelemente

Ungestörte Wellenfkt. $\psi_{nlm}(\underline{r}) = \frac{u_{nl}(r)}{r} Y_l^m(\vartheta,\varphi)$

$|n\rangle \mathrel{\hat{=}} |n'l'm'\rangle$

$|n_0\rangle \mathrel{\hat{=}} |n\,l\,m\rangle \qquad \sim P_l^m(\cos\vartheta)\, e^{im\varphi}$

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

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

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

Analog: $\sim \delta_{l', l\pm 1}$

$$\langle n'l'm' | \hat{\xi}^* | nlm \rangle \sim \delta_{l', l\pm 1} \, \delta_{m', m-1}$$

$$\langle n'l'm' | x_3 | nlm \rangle \sim \delta_{l', l\pm 1} \, \delta_{mm'}$$

<u>Dipol-erlaubte Übergänge</u>: $\boxed{\begin{aligned} \Delta l &= \pm 1 \\ \Delta m &= 0, \pm 1 \end{aligned}}$