Wh: Dipolnäherung: (Gebundene Ladungen!)

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

(Hintergrund: $a_0 \ll \frac{1}{k} = \frac{\lambda}{2\pi}$ — Wellenlänge der Strahlung (Licht))

Dimension des interessierenden Raumbereichs, z.B. Atomdurchmesser

Hamiltonian in Coulombeichung

$$* \quad \boxed{\hat{H}_{PA} = \sum_{i=1}^{N} \frac{\left(\hat{p}_i - q_i \hat{\underline{A}}(0)\right)^2}{2m} + \hat{H}_{Feld} + W_{Coulomb}}$$

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

$$W_{Coulomb} = \frac{1}{8\pi\varepsilon_0} \sum_{i=1}^{N} \sum_{j \neq i} \frac{q_i q_j}{|\underline{r}_i - \underline{r}_j|}$$

hier: Operator des Vektorpotentials

für beliebige $\underline{r}$: $\hat{\underline{A}}(\underline{r}) = \sum_{\underline{k}} \left(\frac{\hbar}{2\omega_k \varepsilon_0}\right)^{\frac{1}{2}} \left(\hat{a}_{\underline{k}} \underline{u}_{\underline{k}}(\underline{r}) + \hat{a}_{\underline{k}}^{+} \underline{u}_{\underline{k}}^{*}(\underline{r})\right)$

Operator im Schrödingerbild (keine explizite Zeitabhängigkeit)

Die Zeitabhängigkeit folgt automatisch, wenn man ins Heisenbergbild geht

z.B. $\underbrace{\hat{a}_{\underline{k},H}(t)}_{\text{Heisenbergbild}} = e^{\frac{i}{\hbar}\hat{H}(t-t_0)} \underbrace{\hat{a}_{\underline{k}}}_{\text{Schrödingerbild}} e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}(t-t_0)}$ $\qquad \hat{H}$: Hamiltonian im Schrödingerbild

Bewegungsgl. (Heisenberg):

$$\frac{d}{dt}\hat{a}_{\underline{k},H}(t) = \frac{i}{\hbar}\left[\hat{H}_H, \hat{a}_{\underline{k},H}(t)\right]$$
$$= \frac{i}{\hbar} e^{\frac{i}{\hbar}\hat{H}(t-t_0)} \left[\hat{H}, \hat{a}_{\underline{k}}(t)\right] e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}(t-t_0)}$$
$$= i\omega_k \left[\hat{N}_{\underline{k}}, \hat{a}_{\underline{k}}(t)\right]$$
$$= -i\omega_{\underline{k}} \hat{a}_{\underline{k}}(t)$$

$\boxed{\sum_{\underline{k}} \hbar\omega_k (\hat{a}_{\underline{k}}^{+} a_{\underline{k}} + \frac{1}{2}) = \sum_{\underline{k}} \hbar\omega_k (\hat{N}_{\underline{k}} + \frac{1}{2})}$

$$\Longrightarrow \hat{a}_{\underline{k},H}(t) = e^{-i\omega_{\underline{k}} t} \hat{a}_{\underline{k}}$$

(analog für $\hat{a}_{\underline{k}}^{+}$)

erzeugt bekannte Zeitabhängigkeit in $\underline{A}(\underline{r},t)$

entsprechend Operator des elektr. Feldes im Schrödingerbild

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

Unitäre Transformation (von ⊛)

$$\hat{H}_{fA} \longrightarrow \hat{T} \hat{H} \hat{T}^+ \qquad \text{mit} \quad \hat{T} = e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{\underline{d}} \cdot \hat{\underline{A}}}$$

Operator zu $\hat{A}$ im Schrödingerbild $\hat{\underline{A}}(\underline{r}=\underline{0})$!

$$\hat{\underline{d}} = \sum_{j=1}^{N} q_j \hat{\underline{r}}_j$$

Operator des (elektr.) Dipolmoments

Auswirkung der Transformation auf die einzelnen Terme in $\hat{H}_{fA}$?

$$\hat{T}^+ \hat{T} = \hat{T} \hat{T}^+ = \hat{1}$$

Baker-Hausdorff-Formel

$$e^{\hat{G}z} \hat{F} e^{-\hat{G}z} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{z^n}{n!} [\hat{G}, \hat{F}]_n$$

$$\text{mit} \quad [\hat{G},\hat{F}]_n = [\hat{G}, [\hat{G},\hat{F}]_{n-1}]$$

$$\text{und} \quad [\hat{G},\hat{F}]_0 = \hat{F}$$

hier: $z = 1$, $\hat{G} = -\frac{i}{\hbar} \hat{\underline{d}} \cdot \hat{\underline{A}}$

- Coulombterm $\quad W_{Coulomb} = \frac{1}{8\pi\varepsilon_0} \sum_i \sum_{j\neq i} \frac{q_i q_j}{|\underline{r}_i - \underline{r}_j|}$

$$\hat{T} \hat{\underline{r}}_i \hat{T}^+ = \underbrace{\hat{\underline{r}}_i}_{\text{aus } n=0}$$

(keine höheren Terme, da $[\hat{\underline{r}}_i, \hat{\underline{r}}_j] = 0$ und $\hat{\underline{A}}(0)$ hängt nicht von $\hat{\underline{r}}_i$ ab! $[\hat{A}(0), \hat{\underline{r}}_i] = 0$)

$\Longrightarrow$ Coulombterm bleibt unberührt

- Term mit $(\hat{p}_i - q_i \hat{\underline{A}}(0))^2$ (kinetische Energie)

$$\hat{T}\,\hat{\underline{A}}\,\hat{T}^{+} = \hat{\underline{A}}$$

aus $n=0$

$$\hat{T}\,\hat{p}_i\,\hat{T}^{+} = e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{\underline{d}}\cdot\hat{\underline{A}}}\;\hat{p}_i\; e^{\frac{i}{\hbar}\hat{\underline{d}}\cdot\hat{\underline{A}}}$$

$$= \underset{\text{(aus } n=0)}{\hat{p}_i} + \underset{\text{aus } n=1}{\left[\hat{p}_i, \tfrac{i}{\hbar}\hat{\underline{d}}\cdot\hat{\underline{A}}\right]} = \hat{p}_i + \underbrace{\sum_j \left[\hat{p}_i, \tfrac{i}{\hbar} q_j \hat{\underline{r}}_j \cdot \hat{\underline{A}}(0)\right]}_{q_i \hat{\underline{A}}(0)}$$

Höhere Terme ($n>1$) in der Baker-Hausdorff-Formel verschwinden!

$$= \hat{p}_i + q_i\,\hat{\underline{A}}(0)$$

Die unitäre Transformation erzeugt also eine Verschiebung des Impulses!

$$\Rightarrow \hat{T}\left(\hat{p}_i - q_i\hat{\underline{A}}\right)^2\hat{T}^{+} = \hat{T}\,\hat{p}_i^2\,\hat{T}^{+} - 2q_i\underbrace{\hat{T}\,\hat{p}\cdot\hat{\underline{A}}\,\hat{T}^{+}}_{\hat{T}\hat{p}\hat{T}^{+}\hat{T}\hat{\underline{A}}\hat{T}^{+}} + \underbrace{\hat{T}\,q_i^2\,\hat{\underline{A}}^2\,\hat{T}^{+}}_{q_i^2\,\hat{T}\hat{\underline{A}}\hat{T}^{+}\hat{T}\hat{\underline{A}}\hat{T}^{+}}$$

$$= \hat{T}\,\hat{p}_i\underbrace{\hat{T}^{+}\hat{T}}_{1}\,\hat{p}_i\,\hat{T}^{+}$$

$$= \left(\hat{p}_i + q_i\hat{\underline{A}}\right)^2 - 2q_i\left(\hat{p}_i + q_i\hat{\underline{A}}\right)\cdot\underline{A} + q_i^2\,\hat{\underline{A}}^2$$

$$= \hat{p}^{\,2} \qquad !!!$$

Transformation:
vereinfacht den kinetischen Beitrag

- Strahlungsterm

$$\hat{H}_{Feld} = \sum_{\underline{k}} \hbar\omega_{\underline{k}}\left(\hat{a}_{\underline{k}}^{+}\hat{a}_{\underline{k}} + \frac{1}{2}\right)$$

Wirkung der unitären Transformation $\hat{T} = e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{\underline{d}}\cdot\hat{\underline{A}}}$

$$\underline{\hat A} = \underline{\hat A}(0) = \sum_{\underline k} \left(\frac{\hbar}{2\omega_{\underline k}\varepsilon_0}\right)^{\frac12} \left(\underline{u}_{\underline k}(0)\,\hat a_{\underline k} + \underline{u}^*_{\underline k}(0)\,\hat a^+_{\underline k}\right)$$

hängt wieder von $\hat a_{\underline k}, \hat a^+_{\underline k}$ ab!

man findet:

$$\hat T \hat a_{\underline k}^+ a_{\underline k} \hat T^+ = \hat T \hat a_{\underline k}^+ \overbrace{\hat T^+ \hat T}^{\hat 1} \hat a_{\underline k} \hat T^+$$

$$= \hat a_{\underline k}^+ \hat a_{\underline k} + \hat\lambda_{\underline k} \hat a_{\underline k}^+ + \hat\lambda_{\underline k}^+ \hat a_{\underline k} + \hat\lambda_{\underline k}^+ \hat\lambda_{\underline k}$$

$$\hat T \hat a_{\underline k}^+ \hat T^+ = \hat a_{\underline k}^+ + \hat\lambda_{\underline k}$$

$$\hat T \hat a_{\underline k} \hat T^+ = \hat a_{\underline k} + \hat\lambda_{\underline k}^+$$

(check!)

mit $\hat\lambda_{\underline k} = i\left(\frac{1}{2\hbar\omega_{\underline k}\varepsilon_0}\right)^{\frac12} \hat{\underline d}\, \underline u^*_{\underline k}(0)$

aus dem ursprüngl. Stellungsterm entstehen also insgesamt 4 Beiträge

- davon einer $\sim \hat a_{\underline k}^+ \hat a_{\underline k}$
- zwei $\sim \hat a_{\underline k}^+ \hat{\underline d}\, \underline u_{\underline k}(0)$ (bzw. adjungiert) : linear im Dipolmoment
- einer $\sim \left(\hat{\underline d}\, \underline u_{\underline k}(0)\right)^2$ quadratisch im Dipolmoment

Der neue Hamiltonian $\hat T \hat H_{pA} \hat T^+$ hat damit folgende Form:

$$\boxed{\hat H_{dE} = \underbrace{\sum_{l=1}^{N} \frac{\hat{p}_l^2}{2m} + W_{Coulomb}}_{\hat T (H_{Teilchen} + W_{Coulomb}) \hat T^+} + \underbrace{\hat H_{Feld} + \hat H_{Dipol} + \sum_{\underline k} \frac{|\hat{\underline d}\, \underline u_{\underline k}(0)|^2}{2\varepsilon_0}}_{\hat T \hat H_{Feld} \hat T^+}} \quad (**)$$

mit $\hat H_{Feld} = \sum_{\underline k} \hbar\omega_{\underline k} \left(\hat a_{\underline k}^+ \hat a_{\underline k} + \frac12\right)$ wie gehabt

$$\hat H_{Dipol} = -i \sum_{\underline k} \left(\frac{\hbar\omega_{\underline k}}{2\varepsilon_0}\right)^{\frac12} \hat{\underline d} \cdot \left(\underline u_{\underline k}(0)\,\hat a_{\underline k} - \underline u^*_{\underline k}(0)\,\hat a^+_{\underline k}\right)$$

$$= -\hat{\underline d} \cdot \hat{\underline E}(0) \qquad !!!$$

$\hat H_{dE}$ hat eine physikalisch plausible Struktur

- erster und zweiter Term: neue kinetische Energie + Coulombwechselwirkung der geladenen Teilchen

- dritter Term : neues (transversales) Strahlungsfeld

- $\hat{H}_{Dipol}$: repräsentiert die Kopplung zw. den Teilchen und dem quantisierten elektr. Feld

Kopplung ist formal völlig analog zu Energie eines klassischen permanenten Dipolmoments $\underline{d}$ in einem elektr. Feld $\underline{E}$

$$U^{Energie}_{klass} = -\underline{d} \cdot \underline{E}$$

- Letzter Term in (**) : Quadratisch in $\hat{\underline{d}}$
„Dipolare Selbstenergie"

Nachbemerkung:

Grundlage der Konstruktion des Dipol-Hamiltonians (**) $\hat{H}_{\underline{d}\underline{E}}$ war die Approximation $\hat{\underline{A}}(\underline{r}) \approx \hat{\underline{A}}(0)$ (plus die unitäre Transformation)

Das Mitnehmen höherer Terme (linear in $\underline{r}$, quadratisch in $\underline{r}$, ...) würde zu multipolaren Kopplungen führen!

IV.4.2. Matrixelemente in Dipolnäherung

Auf Basis von $\hat{H}_{\underline{d}\underline{E}}$ können wir nun den Einfluss von Strahlung auf gebundene Zustände im Sinne einer Störungstheorie behandeln

Konkret: Wir berechnen Matrixelemente der Kopplung in den Eigenzuständen des reinen Teilchensystems
$\left(\sum_{i=1}^{N} \frac{\hat{p}_i^2}{2m} + W_{Coulomb} \right)$

Kurze Erinnerung: Matrixelemente tauchen schon in Einteilchensystemen sowohl in der Zeitunabhängigen als auch in der Zeitabhängigen Störungstheorie auf

z.B. Energie-Korrektur 1. Ordnung (Zeitunabhängig) $\Delta E^{(1)} = \langle n|\hat{V}|n\rangle$ — $\hat{V}$ Stör-Hamiltonian, $|m\rangle, |n\rangle$ Eigenzustand

Zeitabhängig: Fermi's Goldene Regel:

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

Betrachte zunächst den "semi-klassischen" Fall:

$\underline{E}$-Feld ist nicht quantisiert (voll quantenmechan. Behandlung kommt später!

d.h. im Ausdruck für $\underline{E}$ ersetzen wir: $\hat{a}_{\underline{k}} \to a_{\underline{k}}$, $\hat{a}^+_{\underline{k}} \to a^*_{\underline{k}}$ — Zahlen

Im Ausdruck für das Dipolmoment:

$$\hat{\underline{d}} = \sum_{i=1}^{N} q_i \hat{\underline{r}}_i \text{ bleibt Operator!}$$

Vernachlässige außerdem den Korrekturterm (Dipolare Selbstenergie) $\sim |\hat{\underline{d}} \cdot \underline{u}_{\underline{k}}(0)|^2$

$\Rightarrow$ die interessierenden Matrixelemente haben die Struktur:

$$\langle m|\hat{\underline{d}} \cdot \underline{u}_{\underline{k}}(0)|n\rangle$$

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

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

und $|m\rangle, |n\rangle$

Eigenzustand des "ungestörten" Hamiltonians $\sum_{i=1}^{N} \frac{\hat{p}_i^2}{2m} + W_{Coulomb}$

(Vielteilchenzustand)

Betrachte z.B. Wasserstoffatom (exakt lösbar)

$|m\rangle \longrightarrow |l, m, n\rangle$ (Vernachlässige Spin) es gilt (hier ohne Beweis)

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

zeigt man über die Eigenschaften der Kugelflächenfunktion

Das ist eine Folge der Tatsache, dass $\underline{r}$ unter Raumspiegelung ungerade ist ("ungerade Parität)

Konsequenz: Matrixelemente $\langle m | \hat{\underline{d}} \cdot \underline{u}_k(0) | n \rangle$ sind nur dann von Null verschieden, falls

$$l_2 = l_1 \pm 1$$

$$\left((-1)^{l_1+l_2} = (-1)^{2l_1 \pm 1} = -1 \right)$$

„Dipol-Auswahlregeln $\underline{I}$"

Je nach Richtung der "Mode" $\underline{u}_k(0)$ kommt es zu weiteren Einschränkungen

z.B. $\underline{u}_k(0) = \hat{\underline{e}}_z$ Einheitsvektor in z-Richtung

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

etc.

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

Die Betrachtung dieser Matrixelemente ist wichtig für die Behandlung des Stark-Effekts sowie induzierter Emission und Absorption (s. Kap III)