

Zeitabhängige Störungstheorie

Wir betrachten einen Hamiltonoperator der aus einem zeitunabhängigen Teil H_0 und einer zeitabhängigen Störung $V(t)$ besteht.

$$H = H_0 + V(t) \quad (1)$$

Die Eigenzustände von H_0 sind gegeben durch

$$H_0|n\rangle = E_n|n\rangle \quad (2)$$

Da der gesamte Hamiltonoperator zeitabhängig ist gibt es keine stationäre Zustände. Deswegen betrachten wir die Übergangswahrscheinlichkeiten von einem Zustand $|n\rangle$ zu einem Zustand $|m\rangle$. Wir definieren den Zustand $|\alpha\rangle$ den wir dann nach den Eigenzuständen $|n\rangle$ des H_0 -Operators entwickeln

$$|\alpha\rangle = \mathbb{1}|\alpha\rangle = \sum_n |n\rangle \underbrace{\langle n|\alpha\rangle}_{c_n} = \sum_n c_n |n\rangle \quad (3)$$

Die Zeitenwicklung des Zustands $|\alpha\rangle$ ist gegeben durch

$$|\alpha, t\rangle = e^{-\frac{i}{\hbar}Ht}|\alpha\rangle = e^{-\frac{i}{\hbar}H_0t}e^{-\frac{i}{\hbar}V(t)t}|\alpha\rangle \stackrel{(3)}{=} e^{-\frac{i}{\hbar}H_0t}e^{-\frac{i}{\hbar}V(t)t}\sum_n c_n |n\rangle \quad (4)$$

$$= \sum_n c_n e^{-\frac{i}{\hbar}V(t)t}e^{-\frac{i}{\hbar}H_0t}|n\rangle \quad (5)$$

$$= \sum_n \underbrace{c_n e^{-\frac{i}{\hbar}V(t)t}}_{c_n(t)} e^{-\frac{i}{\hbar}E_n t}|n\rangle \quad (6)$$

Damit lassen sich die zeitabhängigen Eigenzustände des gesamten Hamiltonoperators schreiben als

$$|\alpha, t\rangle = \sum_n c_n(t) e^{-\frac{i}{\hbar}E_n t}|n\rangle \quad (7)$$

Aus der Gleichung (4) sieht man dass die Zeitabhängigkeit von c_n nur von $V(t)$ verursacht wird. Desweiteren lässt sich die Wahrscheinlichkeit den Zustand $|n\rangle$ zu finden mit $|c_n(t)|^2$ berechnen.

Wechselwirkungsbild

In der Zeitabhängigen Störungstheorie ist es zweckmäßig vom Schrödingerbild in Wechselwirkungsbild zu wechseln. Dabei hat das WW-Bild folgende Eigenschaften. Für ein Zustand im WW-Bild gilt

$$|\alpha, t\rangle_I = e^{iH_0t/\hbar}|\alpha, t\rangle_S \quad (8)$$

Für ein Operator gilt

$$A_I(t) = e^{iH_0t/\hbar}A_S e^{-iH_0t/\hbar} \quad (9)$$

Wir wollen eine schrödinger-artige Gleichung im WW-Bild herleiten

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{\partial}{\partial t}|\alpha, t_0; t\rangle_I &= i\hbar \frac{\partial}{\partial t}(e^{\frac{i}{\hbar}H_0t}|\alpha, t_0, t\rangle_S) \\ &= i\hbar \left(\frac{i}{\hbar}H_0 e^{\frac{i}{\hbar}H_0t}|\alpha, t_i, t\rangle_S + e^{\frac{i}{\hbar}H_0t} \underbrace{\frac{\partial}{\partial t}|\alpha, t_0, t\rangle_S}_{\frac{1}{i\hbar}(H_0+V)|\alpha, t_0, t\rangle_S} \right) \quad \text{mit SG: } H|\psi(t)\rangle = i\hbar \frac{\partial}{\partial t}|\psi(t)\rangle \\ &= -H_0 e^{\frac{i}{\hbar}H_0t}|\alpha, t_i, t\rangle_S + e^{\frac{i}{\hbar}H_0t}(H_0 + V)|\alpha, t_0; t\rangle_S \\ &= e^{\frac{i}{\hbar}H_0t}V \cdot \mathbb{1} \cdot |\alpha, t_0; t\rangle_S \\ &= \underbrace{e^{\frac{i}{\hbar}H_0t}V e^{-\frac{i}{\hbar}H_0t}}_{V_I} \cdot \underbrace{e^{\frac{i}{\hbar}H_0t}|\alpha, t_0; t\rangle_S}_{|\alpha, t_0; t\rangle_I} \end{aligned} \quad (10)$$

Damit lautet die schrödinger-artige Gleichung im WW-Bild

$$\boxed{i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\alpha, t_0; t\rangle_I = V_I |\alpha, t_0; t\rangle_I} \quad (11)$$

Man sieht dass diese Gleichung unabhängig von dem stationäre Anteil des Hamiltonoperators H_0 ist.

Lösung der schrödinger-artigen Gleichung

Um die zeitabhängigen Koeffizienten $c_n(t)$ zu bestimmen und damit auch die Wahrscheinlichkeit das System in einem bestimmten Zustand n berechnen zu können müssen die schrödinger-artigen Gleichung (11) wie folgt umschreiben

$$\begin{aligned} \langle n | \cdot | \quad i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\alpha, t_0; t\rangle_I &= V_I |\alpha, t_0; t\rangle_I \\ i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \langle n | \alpha, t_0; t\rangle_I &= \langle n | V_I | \mathbb{1} | \alpha, t_0; t\rangle_I \\ i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \underbrace{\langle n | \alpha, t_0; t\rangle_I}_{c_n(t)} &= \sum_m \langle n | V_I | m \rangle \underbrace{\langle m | \alpha, t_0; t\rangle_I}_{c_m(t)} \\ i\hbar \frac{\partial}{\partial t} c_n(t) &= \sum_m \langle n | V_I | m \rangle c_m(t) \end{aligned} \quad (12)$$

Sehen uns das Matrixelement $\langle n | V_I | m \rangle c_m(t)$ genauer an

$$\begin{aligned} \langle n | V_I | m \rangle &= \underbrace{\langle n | e^{\frac{i}{\hbar} H_0 t}}_{\langle n | e^{\frac{i}{\hbar} E_n t}} V(t) \underbrace{e^{-\frac{i}{\hbar} H_0 t} | m \rangle}_{e^{-\frac{i}{\hbar} E_m t} | m \rangle} \\ &= \langle n | V(t) | m \rangle e^{\frac{i}{\hbar} (E_n - E_m) t} \\ &= V_{nm}(t) e^{i\omega_{nm} t} \end{aligned} \quad (13)$$

Damit erhalten wir mit der Abkürzung $\omega_{nm} = -\omega_{mn} = \frac{1}{\hbar} (E_n - E_m)$ ein System gekoppelter Differentialgleichungen das es zu lösen gilt

$$\boxed{i\hbar \frac{\partial}{\partial t} c_n(t) = \sum_m V_{nm}(t) e^{i\omega_{nm} t} c_m(t)} \quad (14)$$

In Matrixschreibweise sieht die Gleichung (14) folgendermaßen aus

$$i\hbar \begin{pmatrix} \dot{c}_1 \\ \dot{c}_2 \\ \vdots \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} V_{11} & V_{12} e^{i\omega_{12} t} & \cdot & \cdot & \cdot \\ V_{21} e^{i\omega_{21} t} & V_{22} & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \vdots \end{pmatrix} \quad (15)$$

Die gekoppelte Differentialgleichung (14) ist für hinreichend einfache Systeme mit endlich vielen Zuständen eventuell exakt lösbar. Für Systeme die nicht exakt lösbar sind wendet man die Zeitabhängige Störungsrechnung an.

Zeitabhängige Störungsrechnung

Wir führen den Zeitevolutionsoperator $U(t, t_0)$ ein, der im WW-Bild eine Zeittransformation eines zeitunabhängigen Ket durchführt

$$|\alpha, t_0; t\rangle_I = U_I(t, t_0) |\alpha, t_0; t_0\rangle_I \quad (16)$$

Einsetzen in der Gleichung (16) in die Schrödingerartige Gleichung (11) ergibt

$$\begin{aligned}
i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\alpha, t_0; t\rangle_I &= V_I |\alpha, t_0; t\rangle_I \\
i\hbar \frac{\partial}{\partial t} U_I(t, t_0) |\alpha, t_0; t_0\rangle_I &= V_I U_I(t, t_0) |\alpha, t_0; t_0\rangle_I \\
|\alpha, t_0; t_0\rangle_I \cdot i\hbar \frac{\partial}{\partial t} U_I(t, t_0) &= V_I U_I(t, t_0) |\alpha, t_0; t_0\rangle_I \\
{}_I \langle \alpha, t_0; t_0 | \cdot \quad |\alpha, t_0; t_0\rangle_I \cdot i\hbar \frac{\partial}{\partial t} U_I(t, t_0) &= V_I U_I(t, t_0) |\alpha, t_0; t_0\rangle_I
\end{aligned} \tag{17}$$

Damit erhalten wir eine DGL die nicht mehr vom Zustand $|\alpha, t_0; t\rangle_I$ abhängig ist

$$\Rightarrow \boxed{i\hbar \frac{\partial}{\partial t} U_I(t, t_0) = V_I U(t, t_0)} \tag{18}$$

Um diese DGL zu lösen integrieren wir die Gleichung (18) auf beiden Seiten von t_0 bis t nach dt mit der Anfangsbedingung $U(t_0, t_0) = 1$

$$\begin{aligned}
i\hbar \int_{t_0}^t dt' \frac{\partial}{\partial t} U_I(t', t_0) &= \int_{t_0}^t dt' V_I U(t', t_0) \\
i\hbar \left(U_I(t, t_0) - \underbrace{U_I(t_0, t_0)}_1 \right) &= \int_{t_0}^t dt' V_I U(t', t_0)
\end{aligned} \tag{19}$$

Damit erhalten wir eine Integralgleichung, die den Vorteil hat, da V_I klein ist, kann man sie iterativ lösen (damit kleine Glieder vernachlässigt werden können).

$$U_I^{(n)}(t, t_0) = 1 - \frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t dt' V_I U^{(n-1)}(t', t_0) \tag{20}$$

Damit lauten der Zeitevolutionsoperator in verschiedenen Störungsordnungen

$$U_I^{(0)}(t, t_0) = U_I^{(0)}(t_0, t_0) = 1 \tag{21}$$

$$U_I^{(1)}(t, t_0) = 1 - \frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t dt' V_I U^{(0)}(t', t_0) = 1 - \frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t dt' V_I \tag{22}$$

$$U_I^{(2)}(t, t_0) = 1 - \frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t dt' V_I U^{(1)}(t', t_0) = 1 - \frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t dt' V_I \left(1 - \frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^{t'} dt'' V_I \right) \tag{23}$$

$$= 1 - \frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t dt' V_I(t') + \frac{1}{\hbar^2} \int_{t_0}^t dt' V_I(t') \int_{t_0}^{t'} dt'' V_I(t'') \tag{24}$$

Man erhält die sogenannte *DYSON-Reihe* für $U_I^{(\infty)}$

$$\boxed{U_I(t, t_0) = T \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-i)^n}{n! \hbar^n} \int_{t_0}^t dt' V(t') \cdots \int_{t_0}^{t^n} dt^n V(t^n) = T e^{-\frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t dt' V(t')}} \tag{25}$$

Dabei ist T der Zeitordnungsoperator, der dafür sorgt, dass die späteren Zeiten nach links und die früheren nach rechts kommen, d.h. er sortiert von höheren Zeiten zu kleineren Zeiten.

Wir wollen nun die Übergangswahrscheinlichkeit von einem Inertialzustand $|i\rangle$ zu einem Endzustand $|n\rangle$ bestimmen. Dazu betrachten wir den Inertialzustand bei $t = t_0$ mit, den wir dann mit Hilfe des Zeitevolutionsoperators für beliebige Zeiten entwickeln (vergleiche mit Gleichung (16))

$$|i, t_0, t\rangle_I = U_I(t, t_0) |i\rangle = \mathbb{1} \cdot U_I(t, t_0) |i\rangle = \sum_n |n\rangle \underbrace{\langle n | U_I(t, t_0) | i \rangle}_{c_n} = \sum_n c_n(t) |n\rangle \tag{26}$$

Nun möchten wir die Übergangskoeffizienten $c_n(t)$ des Zeitordnungsoperators $U_I(t, t_0)$ bestimmen.

$$c_n(t) = \langle n | U_I(t, t_0) | i \rangle = \langle n | T e^{-\frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t dt' V_I(t')} | i \rangle \quad (27)$$

Für U_I in 2. Ordnung Störungstheorie, siehe Gleichung (24), lautet $c_n(t)$

$$\begin{aligned} c_n(t) &= \langle n | i \rangle - \frac{i}{\hbar} \langle n | \int_{t_0}^t V_I(t') dt' | i \rangle + \left(\frac{i}{\hbar}\right)^2 \langle n | \int_{t_0}^t dt' \int_{t_0}^{t'} V_I(t') V_I(t'') dt'' | i \rangle \\ &= \langle n | i \rangle - \frac{i}{\hbar} \langle n | \int_{t_0}^t V_I(t') dt' | i \rangle + \left(\frac{i}{\hbar}\right)^2 \langle n | \int_{t_0}^t dt' \int_{t_0}^{t'} V_I(t') \cdot \sum_m |m\rangle \langle m| \cdot V_I(t'') dt'' | i \rangle \\ &= \delta_{ni} + \left(\frac{-i}{\hbar}\right) \int_{t_0}^t V_{ni}(t') e^{i\omega_{ni}t'} dt' + \left(\frac{-i}{\hbar}\right)^2 \sum_m \int_{t_0}^t dt' \int_{t_0}^{t'} V_{nm}(t') e^{i\omega_{ni}t'} V_{mi}(t'') e^{i\omega_{ni}t''} dt'' \\ &= c_n^{(0)}(t) + c_n^{(1)}(t) + c_n^{(2)}(t) \end{aligned} \quad (28)$$

Damit erhalten wir eine Übergangswahrscheinlichkeit von Zustand $|i\rangle$ zu einem beliebigen Zustand $|n\rangle$ in 2-ter Näherung zeitabhängigen Störungstheorie

$$P(i \rightarrow n) = |c_n^{(0)} + c_n^{(1)}(t) + c_n^{(2)}(t)|^2 \quad (29)$$

Beispiel: Konstante Störung

Wir betrachten nun eine zeitlich konstante Störung $V(t)$ für die gilt

$$V(t) = \begin{cases} 0 & t < 0 \\ V & t \geq 0 \end{cases} \quad (30)$$

Bestimme die Übergangswahrscheinlichkeit für $n \neq i$ in erster Ordnung der zeitabhängigen Störungsrechnung. Laut Gleichung (29) gilt

$$P(i \rightarrow n) = \left| \underbrace{c_n^{(0)}}_{=0} + c_n^{(1)}(t) \right|^2 = |c_n^{(1)}(t)|^2 = \left| \left(\frac{-i}{\hbar}\right) \langle n | \int_{t_0}^t V_I(t') dt' | i \rangle \right|^2 = \left| \left(\frac{-i}{\hbar}\right) \int_{t_0}^t V_{ni}(t') e^{i\omega_{ni}t'} dt' \right|^2 \quad (31)$$

Mit der Bedingung (30) $t_0 = 0$ und $V(t) = V$ lautet die Übergangswahrscheinlichkeit (31)

$$P(i \rightarrow n) = \frac{1}{\hbar^2} |V_{ni}|^2 \left| \int_0^t e^{i\omega_{ni}t'} dt' \right|^2 \quad (32)$$

Wir machen eine Nebenrechnung für das Integral

$$\begin{aligned} \int_0^t e^{i\omega_{ni}t'} dt' &= \left[\frac{e^{i\omega_{ni}t'}}{i\omega_{ni}} \right]_0^t = \frac{1}{i\omega_{ni}} (e^{i\omega_{ni}t} - 1) = \frac{1}{i\omega_{ni}} \left(e^{\frac{i\omega_{ni}t}{2} + \frac{i\omega_{ni}t}{2}} - 1 \right) = \frac{1}{i\omega_{ni}} \left(e^{\frac{i\omega_{ni}t}{2}} e^{\frac{i\omega_{ni}t}{2}} - 1 \right) \\ &= \frac{1}{i\omega_{ni}} \left(e^{\frac{i\omega_{ni}t}{2}} - \frac{1}{e^{\frac{i\omega_{ni}t}{2}}} \right) e^{\frac{i\omega_{ni}t}{2}} = \frac{1}{i\omega_{ni}} \underbrace{\left(e^{\frac{i\omega_{ni}t}{2}} - e^{-\frac{i\omega_{ni}t}{2}} \right)}_{2i \sin(\frac{\omega_{ni}t}{2})} e^{\frac{i\omega_{ni}t}{2}} = \frac{2}{\omega_{ni}} \sin\left(\frac{\omega_{ni}t}{2}\right) e^{\frac{i\omega_{ni}t}{2}} \end{aligned} \quad (33)$$

Die Nebenrechnung (33) in das Integral eingesetzt lautet die Übergangswahrscheinlichkeit nun

$$P(i \rightarrow n) = \frac{1}{\hbar^2} \left| V_{ni} \frac{2}{\omega_{ni}} \sin\left(\frac{\omega_{ni}t}{2}\right) e^{\frac{i\omega_{ni}t}{2}} \right|^2 = \frac{4}{\hbar^2 \omega_{ni}^2} |V_{ni}|^2 \sin^2\left(\frac{\omega_{ni}t}{2}\right) \quad (34)$$

Die Übergangswahrscheinlichkeit kann man wie folgt schreiben

$$P(i \rightarrow n) = |V_{ni}|^2 f(\omega_{ni}) \quad (35)$$

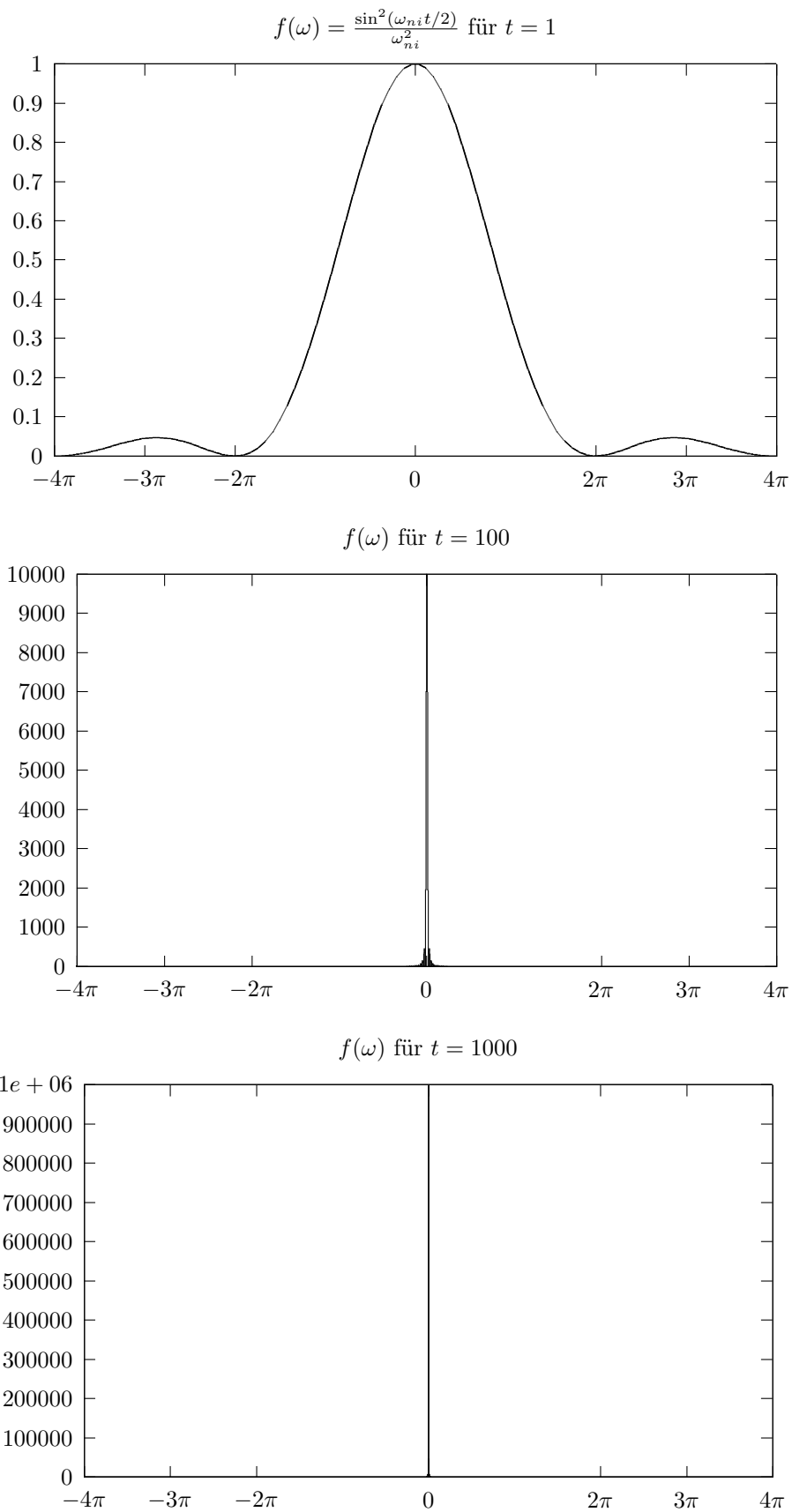


Figure 1: Die Funktion $f(\omega_{ni})$ für verschiedene Zeiten $t = 1, t = 100, t = 1000$. Man erkennt, dass die Funktion $f(\omega_{ni})$ für größere Zeiten sich einer δ -Funktion nähert.

Wobei es gilt

$$f(\omega_{ni}) = \frac{4}{\hbar^2 \omega_{ni}^2} \sin^2\left(\frac{\omega_{ni} t}{2}\right) \quad \text{mit } \omega_{ni} = \frac{E_n - E_i}{\hbar} \quad (36)$$

Wir wollen die Funktion $f(\omega_{ni})$ weiter vereinfachen. Dazu betrachten wir sie für verschiedene t . Siehe dazu Abbildung 1.

Wie man in der Abbildung deutlich erkennt, nähert sich die Funktion $f(\omega_{ni})$ für große t einer δ -Funktion. D.h. es gilt

$$f(\omega_{ni}) \xrightarrow{t \rightarrow \infty} c \delta(\omega_{ni}) \quad (37)$$

Um die Konstante c zu bestimmen integrieren wir die Gleichung (37) auf beiden Seiten nach $d\omega$ über das gesamte Intervall

$$\int_{-\infty}^{\infty} d\omega f(\omega_{ni}) = c \underbrace{\int_{-\infty}^{\infty} d\omega \delta(\omega_{ni})}_{=1} \quad (38)$$

Das heißt, es gilt folgendes Integral zu berechnen

$$\begin{aligned} c &= \int_{-\infty}^{\infty} d\omega f(\omega_{ni}) \quad \text{mit } f(\omega_{ni}) = \frac{4}{\hbar^2 \omega_{ni}^2} \sin^2\left(\frac{\omega_{ni} t}{2}\right) \\ &= \frac{4}{\hbar^2} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \frac{1}{\omega_{ni}^2} \sin^2\left(\frac{\omega_{ni} t}{2}\right) \end{aligned} \quad (39)$$

Zum Berechnen des Integrals ist eine Substitution des Sinus Arguments $x = \frac{\omega_{ni} t}{2}$ notwendig. Mit $\omega = \frac{2x}{t}$ und $d\omega = \frac{2dx}{t}$ eingesetzt in Gleichung (39) folgt

$$c = \frac{4}{\hbar^2} \int_{-\infty}^{\infty} dx \frac{2}{t} \frac{t^2}{4x^2} \sin^2(x) = \frac{2t}{\hbar^2} \underbrace{\int_{-\infty}^{\infty} dx \frac{\sin^2(x)}{x^2}}_{\pi} = \frac{2t}{\hbar^2} \pi \quad (40)$$

Setzen wir c in die Gleichung (37) ein so vereinfacht sich die Funktion $f(\omega_{ni})$ zu

$$f(\omega_{ni}) \xrightarrow{t \rightarrow \infty} \frac{2\pi t}{\hbar^2} \delta(\omega_{ni}) \quad (41)$$

Damit können wir die Übergangswahrscheinlichkeit Gleichung (35) für große Zeiten schreiben

$$\begin{aligned} P(i \rightarrow n) &= \frac{4}{\hbar^2 \omega_{ni}^2} |V_{ni}|^2 \sin^2\left(\frac{\omega_{ni} t}{2}\right) \\ &\xrightarrow{t \rightarrow \infty} \frac{2\pi t}{\hbar^2} |V_{ni}|^2 \delta(\omega_{ni}) = \frac{2\pi t}{\hbar^2} |V_{ni}|^2 \delta\left(\frac{E_n - E_i}{\hbar}\right) = \frac{2\pi t}{\hbar} |V_{ni}|^2 \delta(E_n - E_i) \end{aligned} \quad (42)$$

Gerne verwendet man anstelle der Übergangswahrscheinlichkeit die Übergangsrate, die als Übergangswahrscheinlichkeit pro Zeiteinheit definiert ist $w_{i \rightarrow n} = \frac{d}{dt} P(i \rightarrow n)$. Damit gilt

$$\boxed{w_{i \rightarrow n} = |V_{ni}|^2 \frac{2\pi}{\hbar} \delta(E_n - E_i)} \quad (43)$$

Diese Gleichung (43) wird auch als **Fermis-Goldene-Regel** bezeichnet.

Wie man aus der Gleichung (42) unschwer erkennen kann, gibt es nur eine Wahrscheinlichkeit für ein Übergang zwischen zwei Zuständen wenn ihre Energieniveaus gleich sind (wegen der δ -Funktion, was der Energieerhaltung entspricht). Zum Beispiel bei der Streuung betrachtet man eine einfallende und gestreute Teilchen-Welle die zwei unterschiedliche Zustände repräsentieren. Jedoch ist die Energie der einfallenden und gestreuten Welle gleich. Oder beim Zerfall eines Neutrons in ein Proton, Elektron und ein Elektron-Antineutrino handelt es sich ebenso um zwei unterschiedliche Zustände, nämlich den Zustand des Neutrons $|i\rangle$ und dem Zustand von den resultierenden drei Teilchen, die man mit dem Zustand $|n\rangle$ beschreibt. In beiden Zuständen bleibt die Energie erhalten.

Normalerweise betrachtet man nicht die Übergangswahrscheinlichkeit zwischen zwei bestimmten Energieniveaus, sondern die Übergangswahrscheinlichkeit zwischen allen Zuständen in einem Energieniveau im Intervall $[E, E + dE]$. Das bezeichnet man als die *totale Übergangswahrscheinlichkeit*. Für die gilt (für $i \neq n$)

$$P \approx \sum_{E_i \approx E_n} P(i \rightarrow n) = \sum_{E_i \approx E_n} |V_{ni}|^2 \frac{2\pi t}{\hbar} \delta(E_n - E_i) = |V_{ni}|^2 \frac{2\pi t}{\hbar} \underbrace{\sum_{E_i \approx E_n} \delta(E_n - E_i)}_{\rho(E_n)} \quad (44)$$

Mit der Zustandsdichte ρ , die die Dichte der Energie-Zustände in einem Intervall $[E, E + dE]$ angibt. Für diese gilt

$$\rho(E_n) = \sum_{E_i \approx E_n} \delta(E_n - E_i) \equiv \int dE \delta(E_n - E_i) \quad (45)$$

Aus der Gleichung (44) folgt die totale Übergangsrate die eine andere Form der Fermis-Goldene-Regel darstellt

$$\boxed{w_{i \rightarrow \{n\}} = \frac{2\pi}{\hbar} |V_{ni}|^2 \rho(E_n)} \quad (46)$$

0.1 Harmonische Störung

Wir betrachten eine Harmonische Störung mit dem allgemeinen Ansatz

$$V(t) = V e^{i\omega t} + V^\dagger e^{-i\omega t} \quad (47)$$

Zunächst bestimmen wir das Matricelement $V_{ni}(t)$

$$\begin{aligned} V_{ni}(t) &= \langle n | V_I | i \rangle = \langle n | e^{\frac{i}{\hbar} H_0 t} V(t) e^{-\frac{i}{\hbar} H_0 t} | i \rangle = \underbrace{\langle n | e^{\frac{i}{\hbar} H_0 t}}_{\langle n | e^{\frac{i}{\hbar} E_n t}} (V e^{i\omega t} + V^\dagger e^{-i\omega t}) \underbrace{e^{-\frac{i}{\hbar} H_0 t} | i \rangle}_{e^{-\frac{i}{\hbar} E_i t} | i \rangle} \\ &= \langle n | e^{\frac{i}{\hbar} (E_n - E_i) t} (V e^{i\omega t} + V^\dagger e^{-i\omega t}) | i \rangle = e^{i\omega_{ni} t} (\langle n | V | i \rangle e^{i\omega t} + \langle n | V^\dagger | i \rangle e^{-i\omega t}) \\ &= V_{ni} e^{it(\omega_{ni} + \omega)} + V_{ni}^\dagger e^{it(\omega_{ni} - \omega)} \end{aligned} \quad (48)$$

Für diese Störung wollen wir nun die Übergangswahrscheinlichkeit und die Übergangsrate in ersten Ordnung der zeitabhängigen Störungstheorie berechnen für ein Übergang $|i\rangle \rightarrow |n\rangle$ wobei $i \neq n$. Um die Übergangswahrscheinlichkeit von $|i\rangle$ nach $|n\rangle$ zu bestimmen setzen wir den Störoperator in die Gleichung (31) ein

$$\begin{aligned} P(i \rightarrow n) &= \left| \left(\frac{-i}{\hbar} \right) \langle n | \int_{t_0}^t V_I(t') dt' | i \rangle \right|^2 \\ &= \frac{1}{\hbar^2} \left| \int_0^t \langle n | V_I(t) | i \rangle dt' \right|^2 \quad \text{mit Gleichung (48)} \\ &= \frac{1}{\hbar^2} \left| \int_0^t \left(V_{ni} e^{it(\omega_{ni} + \omega)} + V_{ni}^\dagger e^{it(\omega_{ni} - \omega)} \right) dt' \right|^2 \\ &= \frac{1}{\hbar^2} \left| V_{ni} \underbrace{\int_0^t dt' e^{it(\omega_{ni} + \omega)}}_{\frac{2}{\omega_{ni} + \omega} \sin\left(\frac{(\omega_{ni} + \omega)t}{2}\right) e^{\frac{it(\omega_{ni} + \omega)}{2}}} + V_{ni}^\dagger \underbrace{\int_0^t dt' e^{it(\omega_{ni} - \omega)}}_{\frac{2}{\omega_{ni} - \omega} \sin\left(\frac{(\omega_{ni} - \omega)t}{2}\right) e^{\frac{it(\omega_{ni} - \omega)}{2}}} \right|^2 \quad \text{mit (33)} \\ &= \frac{1}{\hbar^2} \left| V_{ni} \frac{2}{\omega_{ni} + \omega} \sin\left(\frac{(\omega_{ni} + \omega)t}{2}\right) e^{\frac{it(\omega_{ni} + \omega)}{2}} + V_{ni}^\dagger \frac{2}{\omega_{ni} - \omega} \sin\left(\frac{(\omega_{ni} - \omega)t}{2}\right) e^{\frac{it(\omega_{ni} - \omega)}{2}} \right|^2 \end{aligned} \quad (49)$$

Nun gibt es zwei Vorgehensweisen:

1. Man betrachte $\omega_{ni} \approx -\omega$, dann sieht man, dass es eine Resonanz beim ersten Term gibt. Der zweite Term ist in diesem Fall zu vernachlässigen. Es gibt für $\omega_{ni} \approx \omega$ eine Resonanz beim zweiten Term und in diesem Falle ist der erste Term zu vernachlässigen.

2. Berechne den Betragsquadrat aus. Wobei es gilt

$$|a + b|^2 = (a + b)^\dagger \cdot (a + b) = (a^\dagger + b^\dagger) \cdot (a + b) = a^\dagger a + a^\dagger b + b^\dagger a + b^\dagger b = |a|^2 + |b|^2 + a^\dagger b + b^\dagger a \quad (50)$$

Im zweiten Fall erhalten wir aus der Gleichung (49)

$$P(i \rightarrow n) = \frac{1}{\hbar^2} \left| \underbrace{V_{ni} \frac{2}{\omega_{ni} + \omega} \sin\left(\frac{(\omega_{ni} + \omega)t}{2}\right) e^{\frac{it(\omega_{ni} + \omega)}{2}}}_a + \underbrace{V_{ni}^\dagger \frac{2}{\omega_{ni} - \omega} \sin\left(\frac{(\omega_{ni} - \omega)t}{2}\right) e^{\frac{it(\omega_{ni} - \omega)}{2}}}_b \right|^2 \quad (51)$$

Nebenrechnung

$$\begin{aligned} a^\dagger b &= V_{ni}^\dagger \frac{2}{\omega_{ni} + \omega} \sin\left(\frac{(\omega_{ni} + \omega)t}{2}\right) e^{\frac{-it(\omega_{ni} + \omega)}{2}} \cdot V_{ni}^\dagger \frac{2}{\omega_{ni} - \omega} \sin\left(\frac{(\omega_{ni} - \omega)t}{2}\right) e^{\frac{it(\omega_{ni} - \omega)}{2}} \\ &= (V_{ni}^\dagger)^2 \frac{4}{\omega_{ni}^2 - \omega^2} \sin\left(\frac{(\omega_{ni} + \omega)t}{2}\right) \sin\left(\frac{(\omega_{ni} - \omega)t}{2}\right) e^{-i\omega t} \end{aligned} \quad (52)$$

$$\begin{aligned} b^\dagger a &= V_{ni} \frac{2}{\omega_{ni} - \omega} \sin\left(\frac{(\omega_{ni} - \omega)t}{2}\right) e^{\frac{-it(\omega_{ni} - \omega)}{2}} \cdot V_{ni} \frac{2}{\omega_{ni} + \omega} \sin\left(\frac{(\omega_{ni} + \omega)t}{2}\right) e^{\frac{it(\omega_{ni} + \omega)}{2}} \\ &= V_{ni}^2 \frac{4}{\omega_{ni}^2 - \omega^2} \sin\left(\frac{(\omega_{ni} - \omega)t}{2}\right) \sin\left(\frac{(\omega_{ni} + \omega)t}{2}\right) e^{i\omega t} \end{aligned} \quad (53)$$

$$a^\dagger b + b^\dagger a = \frac{4}{\omega_{ni}^2 - \omega^2} \sin\left(\frac{(\omega_{ni} - \omega)t}{2}\right) \sin\left(\frac{(\omega_{ni} + \omega)t}{2}\right) [(V_{ni}^\dagger)^2 e^{-i\omega t} + V_{ni}^2 e^{i\omega t}] \quad (54)$$

Mit der Gleichung (54) und (50) lautet die gesamte Gleichung (51)

$$\begin{aligned} P(i \rightarrow n) &= \frac{1}{\hbar^2} \left\{ \left| V_{ni} \frac{2}{\omega_{ni} + \omega} \sin\left(\frac{(\omega_{ni} + \omega)t}{2}\right) e^{\frac{it(\omega_{ni} + \omega)}{2}} \right|^2 + \left| V_{ni}^\dagger \frac{2}{\omega_{ni} - \omega} \sin\left(\frac{(\omega_{ni} - \omega)t}{2}\right) e^{\frac{it(\omega_{ni} - \omega)}{2}} \right|^2 \right. \\ &\quad \left. + \frac{4}{\omega_{ni}^2 - \omega^2} \underbrace{\sin\left(\frac{(\omega_{ni} - \omega)t}{2}\right)}_{\omega_{ni} \approx \omega \rightarrow 0} \underbrace{\sin\left(\frac{(\omega_{ni} + \omega)t}{2}\right)}_{\omega_{ni} \approx -\omega \rightarrow 0} [(V_{ni}^\dagger)^2 e^{-i\omega t} + V_{ni}^2 e^{i\omega t}] \right\} \end{aligned} \quad (55)$$

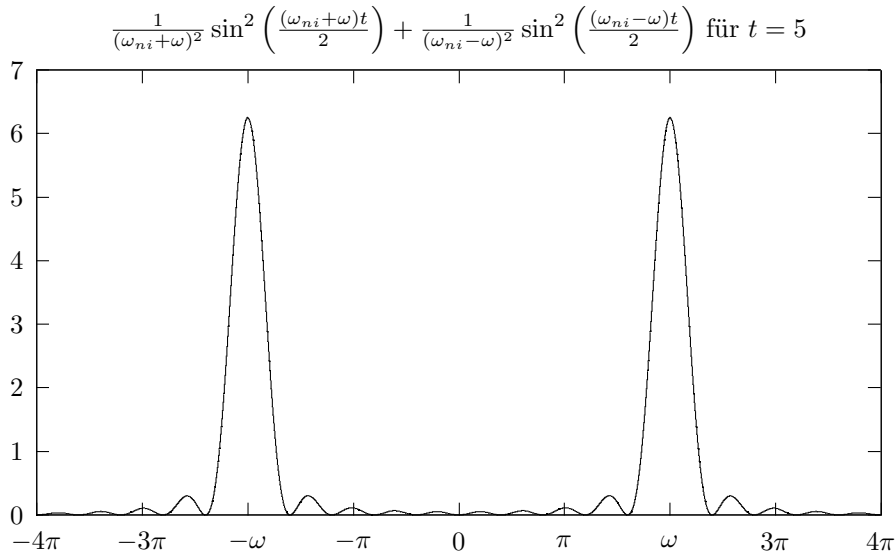


Figure 2: Plot der Übergangswahrscheinlichkeit über ω_{ni} für ein festes t . Man erhält zwei Peaks die bei $\pm\omega$

In der Gleichung (55) sieht man dass der dritte Term, der sowieso ein oszillierender Term ist, für beiden Resonanzbedingung $\omega_{ni} \approx \pm\omega$ verschwindet. Also können wir die Übergangswahrscheinlichkeit näherungsweise schreiben

$$\begin{aligned}
P(i \rightarrow n) &= \frac{1}{\hbar^2} \left| V_{ni} \frac{2}{\omega_{ni} + \omega} \sin\left(\frac{(\omega_{ni} + \omega)t}{2}\right) e^{\frac{it(\omega_{ni} + \omega)}{2}} \right|^2 + \left| V_{ni}^\dagger \frac{2}{\omega_{ni} - \omega} \sin\left(\frac{(\omega_{ni} - \omega)t}{2}\right) e^{\frac{it(\omega_{ni} - \omega)}{2}} \right|^2 \\
&= \frac{4}{\hbar^2} \left[\frac{|V_{ni}|^2}{(\omega_{ni} + \omega)^2} \sin^2\left(\frac{(\omega_{ni} + \omega)t}{2}\right) + \frac{|V_{ni}^\dagger|^2}{(\omega_{ni} - \omega)^2} \sin^2\left(\frac{(\omega_{ni} - \omega)t}{2}\right) \right]
\end{aligned} \tag{56}$$

Diese Übergangswahrscheinlichkeit Gleichung (56) ist in der Abbildung 2 für ein festes t geplottet, woraus man bereits zwei Resonanzen bei $\pm\omega$ ersehen kann.

Betrachten wir analog zu der konstanten Störung den Limes $t \rightarrow \infty$ so erhalten wir eine Übergangswahrscheinlichkeit

$$P(i \rightarrow n) = \frac{2\pi t}{\hbar^2} |V_{ni}|^2 \delta(\omega_{ni} + \omega) + \frac{2\pi t}{\hbar^2} |V_{ni}^\dagger|^2 \delta(\omega_{ni} - \omega) \tag{57}$$

Beziehungsweise die Delta-Funktionen in Energie ausgedrückt

$$P(i \rightarrow n) = \frac{2\pi t}{\hbar} |V_{ni}|^2 \delta(E_n - E_i + \hbar\omega) + \frac{2\pi t}{\hbar} |V_{ni}^\dagger|^2 \delta(E_n - E_i - \hbar\omega) \tag{58}$$

Aus der Übergangswahrscheinlichkeit folgt die Übergangsrate

$$w_{i \rightarrow n} = \frac{2\pi}{\hbar} |V_{ni}|^2 \delta(E_n - E_i + \hbar\omega) + \frac{2\pi}{\hbar} |V_{ni}^\dagger|^2 \delta(E_n - E_i - \hbar\omega) \tag{59}$$

Dabei stellt der erste Term eine stimulierte **Emission** eines Photons der Energie $\hbar\omega$ dar und der zweite Term eine **Absorption** eines Photons der selben Energie $\hbar\omega$. Die Abbildung 3 verdeutlicht diese zwei Erscheinungen.

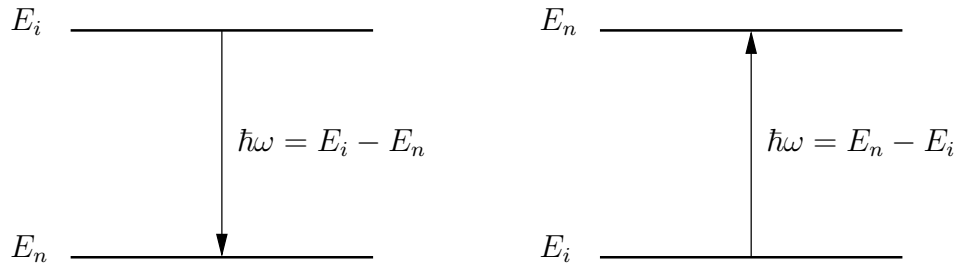


Figure 3: Emission und Absorption eines Photons der Energie $\hbar\omega$

Anwendung

Wechselwirkung mit klassischen Strahlungsfeld

Wir betrachten ein Elektron in einem elektromagnetischen Feld. Der Hamilton-Operator des gesamten Systems sieht folgendermaßen aus

$$H = \frac{(\vec{p} - e\vec{A})^2}{2m} + e\phi = \frac{p^2}{2m} - \underbrace{\frac{e^2 \vec{A}^2}{2m}}_{\text{Ordnung } e^2 \text{ sehr klein}} - \frac{e}{2m} (\vec{p} \cdot \vec{A} + \vec{A} \cdot \vec{p}) + e\phi \tag{60}$$

Allgemein gilt

$$\vec{p} \cdot \vec{A} + \vec{A} \cdot \vec{p} = \vec{p}\vec{A} + \vec{A}\vec{p} + \vec{A}\vec{p} - \vec{A}\vec{p} = [\vec{p}, \vec{A}] + 2\vec{A}\vec{p} \tag{61}$$

Nebenrechnung:

$$[\vec{p}, \vec{A}]\psi = \frac{\hbar}{i} [\vec{\nabla}, \vec{A}]\psi = \frac{\hbar}{i} (\vec{\nabla}(\vec{A}\psi) - \vec{A}\vec{\nabla}(\psi)) = \frac{\hbar}{i} (\psi\vec{\nabla}(\vec{A}) + \vec{A}\vec{\nabla}(\psi) - \vec{A}\vec{\nabla}(\psi)) = \frac{\hbar}{i} (\vec{\nabla}(\vec{A}))\psi \tag{62}$$

Also lautet die Gleichung (61)

$$\vec{p} \cdot \vec{A} + \vec{A} \cdot \vec{p} = [\vec{p}, \vec{A}] + 2\vec{A} \cdot \vec{p} = \underbrace{\frac{\hbar}{i}(\vec{\nabla} \cdot \vec{A})}_{\text{Coulombbeziehung: } \vec{\nabla} \cdot \vec{A} = 0} + 2\vec{A} \cdot \vec{p} \quad (63)$$

Damit verkürzt sich der Hamilton-Operator zu

$$\rightarrow H \approx \underbrace{\frac{p^2}{2m}}_{H_0} + e\phi - \underbrace{\frac{e}{m} \vec{A} \cdot \vec{p}}_V \quad (64)$$

Zusätzlich ist das Teilchen nicht in an einen Potential gebunden, damit ist $\phi = 0$ und wir erhalten für ein Teilchen im elektromagnetischen Feld

$$H = \frac{p^2}{2m} + V \quad \text{mit } V = -\frac{e}{m} \vec{A} \cdot \vec{p} \quad (65)$$

Betrachte nun das klassische Vektorpotential als eine ebene Welle

$$\vec{A} = A'_0 \hat{e} \cos(\vec{k} \cdot \vec{x} - \omega t) = \underbrace{\frac{A'_0}{2}}_{A_0} \hat{e} \left(e^{i(\vec{k} \cdot \vec{x} - \omega t)} + e^{-i(\vec{k} \cdot \vec{x} - \omega t)} \right) = A_0 \hat{e} e^{i\vec{k} \cdot \vec{x}} e^{-i\omega t} + A_0 \hat{e} e^{-i\vec{k} \cdot \vec{x}} e^{+i\omega t} \quad (66)$$

Wobei \hat{e} ein Einheitsvektor ist, der die Richtung des Vektorpotentials und somit die Polarisation angibt. Das Vektorpotential in den Störoperator V eingesetzt ergibt

$$V(t) = -\frac{e}{m} \vec{A} \cdot \vec{p} = -\underbrace{\frac{e}{m} A_0 e^{-i\vec{k} \cdot \vec{x}} \hat{e} \cdot \vec{p} \cdot e^{+i\omega t}}_V - \underbrace{\frac{e}{m} A_0 e^{i\vec{k} \cdot \vec{x}} \hat{e} \cdot \vec{p} \cdot e^{-i\omega t}}_{V^\dagger} \quad (67)$$

Vergleiche mit der harmonischen Störoperator Gleichung (47). Somit können wir mit Hilfe der Gleichung (59) eine Übergangsrate für Absorption oder Emission ausrechnen. Für die Absorptionsrate gilt zum Beispiel

$$w_{i \rightarrow n} = \frac{2\pi}{\hbar} |V_{ni}^\dagger|^2 \delta(E_n - E_i - \hbar\omega) \quad (68)$$

Mit V^\dagger aus Gleichung (67) erhalten wir

$$w_{i \rightarrow n} = \frac{2\pi e^2 A_0^2}{\hbar m^2} \left| \langle n | e^{i\vec{k} \cdot \vec{x}} \hat{e} \cdot \vec{p} | i \rangle \right|^2 \delta(E_n - E_i - \hbar\omega) \quad (69)$$

Absorptionswirkungsquerschnitt

Wir wollen den Absorptionswirkungsquerschnitt für das Teilchen im Strahlungsfeld berechnen. Der totale Wirkungsquerschnitt lautet

$$\sigma_{\text{abs}} = \frac{\text{Übergangsrate}}{\text{Photonenfluss}} = \frac{\text{Übergangsrate}}{\frac{\text{Anzahl Photonen}}{\text{Fläche} \cdot \text{Zeit}}} \quad (70)$$

Die Übergangsrate können wir aus der Gleichung (69) entnehmen. Der Photonenfluss ist uns aber unbekannt. Deswegen erweitern wir die Gleichung (70) mit $\hbar\omega$ (Energie eines einzelnen Photons) sodass wir im Nenner ein Energiefluß haben. Die Gleichung (70) sieht dann wie folgt aus

$$\sigma_{\text{abs}} = \frac{\text{Übergangsrate}}{\text{Photonenfluss}} \cdot \frac{\hbar\omega}{\hbar\omega} \quad (71)$$

Nun wollen wir uns den Nenner genau ansehen

$$\begin{aligned} \text{Photonenfluss} \cdot \hbar\omega &= \text{Energiefluß} = \frac{\text{Energie} \cdot \text{Lichtgeschwindigkeit}}{\text{Fläche} \cdot \underbrace{\text{Zeit} \cdot \text{Lichtgeschwindigkeit}}_{\text{Länge}}} = \frac{\text{Energie} \cdot \text{Lichtgeschwindigkeit}}{\text{Volumen}} \\ &= \text{Energiedichte} \cdot \text{Lichtgeschwindigkeit} \end{aligned} \quad (72)$$

Für die Energie eines klassischen Strahlungsfeldes können wir angeben

$$H = \frac{1}{2} \int d^3\vec{x} \left(\epsilon_0 \vec{E}^2 + \frac{1}{\mu_0} \vec{B}^2 \right) \quad (73)$$

Die Energiedichte ergibt sich aus der Ableitung nach allen drei Raumrichtungen

$$\text{Energiedichte} = \vec{\nabla} \cdot H = \frac{1}{2} \left(\epsilon_0 \vec{E}^2 + \frac{1}{\mu_0} \vec{B}^2 \right) \quad (74)$$

Wir drücken die Energiedichte nur durch das E -Feld aus mit der Ausnutzung, dass das Energiefeld des Elektrischen Feldes und des Magnetischen Feldes im Strahlungsfeld wegen der Energieerhaltung gleich groß ist. Ersetze $\vec{B}^2 = \frac{1}{c^2} \vec{E}^2$

$$\text{Energiedichte} = \vec{\nabla} \cdot H = \frac{1}{2} \left(\epsilon_0 \vec{E}^2 + \frac{1}{c^2 \mu_0} \vec{E}^2 \right) = \epsilon_0 \vec{E}^2 \quad (75)$$

Das \vec{E} -Feld ergibt sich aus der Zeitlichen Ableitung des Vektorpotentials. Mit Hilfe der Gleichung (66) ergibt sich für das \vec{E} -Feld

$$\vec{E} = -\frac{\partial}{\partial t} \vec{A} = -A'_0 \omega \hat{e} \sin(\vec{k} \cdot \vec{x} - \omega t) = -2A_0 \omega \hat{e} \sin(\vec{k} \cdot \vec{x} - \omega t) \quad (76)$$

Bisher haben wir das \vec{E} und \vec{B} -Feld klassisch betrachtet. Für die Quantenmechanik benötigen wir aber den Erwartungswert. Energiedichte in Gleichung (75) ist also definiert als

$$\text{Energiedichte} = \epsilon_0 \langle \vec{E}^2 \rangle = \epsilon_0 4|A_0|^2 \omega^2 \underbrace{\langle \sin^2(\vec{k} \cdot \vec{x} - \omega t) \rangle}_{=\frac{1}{2}} = 2\epsilon_0 |A_0|^2 \omega^2 \quad (77)$$

Eine $\sin^2(x)$ -Funktion ist eine periodische Funktion, die um den Wert $\frac{1}{2}$ oszilliert. D.h. der Mittelwert über die Zeit gemittelt ist $\frac{1}{2}$. Für den matematik Begeisterten gibt es eine Analytische Lösung mittels des Residuen-Satzen. Die Rechnung für den Erwartungswert $\langle \sin^2(\vec{k} \cdot \vec{x} - \omega t) \rangle = \frac{1}{2}$ findet sich ausführlich in dem PDF <http://github.com/wernwa/theo-fragen/raw/master/qm/sin^2-erwartungswert.pdf>.

Damit können wir mit Hilfe Übergangsrate aus Gleichung (69) und der Energiedichte aus Gleichung (77) den Absorptions-Wirkungsquerschnitt aus Gleichung (71) schlussendlich berechnen

$$\begin{aligned} \sigma_{\text{abs}} &= \frac{\text{Übergangsrate} \cdot \hbar\omega}{\text{Energiedichte} \cdot \text{Lichtgeschwindigkeit}} = \frac{\frac{2\pi e^2 A_0^2}{\hbar m^2} \left| \langle n | e^{i\vec{k} \cdot \vec{x}} \hat{e} \cdot \vec{p} | i \rangle \right|^2 \delta(E_n - E_i - \hbar\omega) \cdot \hbar\omega}{2\epsilon_0 |A_0|^2 \omega^2 \cdot c} \\ &= \frac{2\pi e^2 A_0^2 \hbar\omega}{2\hbar m^2 \epsilon_0 |A_0|^2 \omega^2 c} \left| \langle n | e^{i\vec{k} \cdot \vec{x}} \hat{e} \cdot \vec{p} | i \rangle \right|^2 \delta(E_n - E_i - \hbar\omega) \\ &= \frac{\pi e^2}{m^2 \epsilon_0 \omega c} \left| \langle n | e^{i\vec{k} \cdot \vec{x}} \hat{e} \cdot \vec{p} | i \rangle \right|^2 \delta(E_n - E_i - \hbar\omega) \end{aligned} \quad (78)$$

In der Literatur wir häufig der Absorptions-Wirkungsquerschnitt mit Hilfe der Feinstrukturkonstante

$$\alpha = \frac{e^2}{4\pi \cdot \epsilon_0 \cdot \hbar \cdot c} \quad (79)$$

ausgedrückt. Damit sieht die Gleichung (78) wie folgt aus

$$\boxed{\sigma_{\text{abs}} = \frac{4\pi^2 \hbar}{m^2 \omega} \cdot \alpha \cdot \left| \langle n | e^{i\vec{k} \cdot \vec{x}} \hat{e} \cdot \vec{p} | i \rangle \right|^2 \delta(E_n - E_i - \hbar\omega)} \quad (80)$$

Der Wirkungsquerschnitt σ_{abs} hat die Einheit einer Fläche m^2 . Demnach wird dem Wirkungsquerschnitt eine fiktive Fläche zugeordnet, so dass jeder einfallende Strom der auf diese Fläche trifft, von ihr absorbiert wird.

Um das Matrixelement $\left| \langle n | e^{i\vec{k} \cdot \vec{x}} \hat{e} \cdot \vec{p} | i \rangle \right|^2$ zumindest näherungsweise zu berechnen, führt man eine sogenannte Dipol-Approximation durch.

Elektrische Dipol-Approximation

Bei einer Dipol-Approximation betrachtet man zum Beispiel ein gebundenes Elektron in einem Atom, der von einer Strahlungsquelle angestrahlt wird. Es gilt

$$e^{i\vec{k}\cdot\vec{x}} \approx 1 \quad (81)$$

Um diese Behauptung zu belegen betrachten wir die Dimensionen von $\vec{k} \cdot \vec{x}$. Betrachte einfallende Strahlung als Niveau-Übergang von Zustand $|i\rangle$ nach Zustand $|n\rangle$. Damit folgt für $|\vec{k}|$

$$|\vec{k}| = \frac{\omega_{ni}}{c} = \frac{E_n - E_i}{c\hbar} < \frac{E_{\text{Ry}}}{\hbar c} \quad (82)$$

Zur Erinnerung, die Rydberg-Energie E_{Ry} ist Bindungsenergie für das Elektron in einem Wasserstoffatom im Grundzustand. Für alle weiteren Bindungszustände gilt

$$E_n = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 n^2} = -E_{\text{Ry}} \frac{1}{n^2} \quad (83)$$

Da jedes höhere Niveau mit $\frac{1}{n^2}$ im Vergleich zu der Rydberg-Energie abfällt ist die Ungleichung $E_n - E_i < E_{\text{Ry}}$ in Gleichung (82) immer gerechtfertigt. Mit der Annahme dass das Photon das Atom durchquert, kann man für $|\vec{x}| \approx a_0$ ansetzen, so gilt für das Produkt $\vec{k} \cdot \vec{x}$

$$|\vec{k}| \cdot |\vec{x}| \approx |\vec{k}| \cdot a_0 \approx \frac{E_n - E_i}{c\hbar} \cdot a_0 \lesssim \frac{E_{\text{Ry}} a_0}{\hbar c} = \frac{\alpha}{2} \approx \frac{1}{137 \cdot 2} \ll 1 \quad (84)$$

Damit wäre die Behauptung (81) gerechtfertigt. Wir können nun die Wirkungsquerschnitt aus Gleichung (80) in der Dipol-Approximation schreiben

$$\sigma_{\text{abs}} = \frac{4\pi^2 \hbar}{m^2 \omega} \cdot \alpha \cdot \left| \langle n | \hat{\epsilon} \cdot \vec{p} | i \rangle \right|^2 \delta(E_n - E_i - \hbar\omega) \quad (85)$$

Um das weiter zu vereinfachen, betrachte die Welle in der x -Richtung. Damit gilt $\hat{\epsilon} \cdot \vec{p} = p_x$

$$\sigma_{\text{abs}} = \frac{4\pi^2 \hbar}{m^2 \omega} \cdot \alpha \cdot \left| \langle n | p_x | i \rangle \right|^2 \delta(E_n - E_i - \hbar\omega) \quad (86)$$

Wir erinnern uns an folgende Kommutator-Relation

$$[x, H_0] = [x, \frac{p_x^2}{2m}] = \frac{1}{2m} [x, p_x^2] = \frac{1}{2m} (p_x \underbrace{[x, p_x]}_{i\hbar} + \underbrace{[x, p_x] p_x}_{i\hbar}) = \frac{i\hbar}{m} p_x \Leftrightarrow p_x = \frac{m}{i\hbar} [x, H_0] \quad (87)$$

Setzen wir nun den Impuls p_x aus Gleichung (87) in die Gleichung (86) ein, so erhalten wir

$$\begin{aligned} \sigma_{\text{abs}} &= \frac{4\pi^2 \hbar m^2}{m^2 \omega \hbar^2} \cdot \alpha \cdot \left| \langle n | [x, H_0] | i \rangle \right|^2 \delta(E_n - E_i - \hbar\omega) \\ &= \frac{4\pi^2}{\hbar \omega} \cdot \alpha \cdot \left| \langle n | (xH_0 - H_0x) | i \rangle \right|^2 \delta(E_n - E_i - \hbar\omega) \\ &= \frac{4\pi^2}{\hbar \omega} \cdot \alpha \cdot \left| \langle n | xH_0 | i \rangle - \langle n | H_0x | i \rangle \right|^2 \delta(E_n - E_i - \hbar\omega) \\ &= \frac{4\pi^2}{\hbar \omega} \cdot \alpha \cdot \left| E_i \langle n | x | i \rangle - E_n \langle n | x | i \rangle \right|^2 \delta(E_n - E_i - \hbar\omega) \\ &= \frac{4\pi^2}{\hbar \omega} \cdot \alpha \cdot \left| \langle n | x | i \rangle (E_i - E_n) \right|^2 \delta(E_n - E_i - \hbar\omega) \\ &= \frac{4\pi^2}{\hbar \omega} \cdot \alpha \cdot \left| (E_i - E_n) \right|^2 \left| \langle n | x | i \rangle \right|^2 \delta(E_n - E_i - \hbar\omega) \\ &= \frac{4\pi^2}{\hbar \omega} \cdot \alpha \cdot \left| \underbrace{(E_n - E_i)}_{\omega_{ni} \hbar} \right|^2 \left| \langle n | x | i \rangle \right|^2 \delta(E_n - E_i - \hbar\omega) \end{aligned} \quad (88)$$

Aus dieser Gleichung folgt für die elektrische Dipol-Approximation in eine beliebige Richtung

$$\sigma_{\text{abs}} = \frac{4\pi^2\hbar}{\omega} \cdot \alpha \cdot \omega_{ni}^2 \left| \langle n | \hat{\epsilon} \cdot \vec{x} | i \rangle \right|^2 \delta(E_n - E_i - \hbar\omega) \quad (89)$$

Zur Erläuterung warum das elektrische Dipolapproximation heist. Die Definition eines physikalischen Dipols besteht aus zwei gegensätzlichen Ladungen und hinreichend kurzen Abstandes \vec{x} . So gilt für das Dipolmoment

$$\vec{d} = q \cdot \vec{x} \quad (90)$$

Setzen wir die Feinstrukturkonstante in die Gleichung (89) ein

$$\sigma_{\text{abs}} = \frac{4\pi^2}{4\pi\epsilon_0 c \omega} \cdot \omega_{ni}^2 \cdot \underbrace{e^2 \cdot \left| \langle n | \hat{\epsilon} \cdot \vec{x} | i \rangle \right|^2}_{|\vec{d}|^2} \delta(E_n - E_i - \hbar\omega) \quad (91)$$

so sieht man dass die Fläche des Wirkungsquerschnitts σ_{abs} aus dem Dipolmoment von den Einheiten abhängt. Deswegen nennt man diese Approximation auch die Dipol-Approximation.

Dipol-Auswahlregeln

Die Matrixelemente $\langle n | \hat{\epsilon} \cdot \vec{x} | i \rangle$ die man zur Bestimmung des Wirkungsquerschnitts benötigt sind nur dann ungleich Null wenn die Zustände $|n\rangle$ und $|i\rangle$ bestimmte Bedingungen erfüllen. Diese Bedingungen bzw. Auswahlregeln wollen wir nun herausfinden.

Wir betrachten das Skalarprodukt $\hat{\epsilon} \cdot \vec{x}$ in dem wir \vec{x} in Kugelkoordinaten angeben

$$\hat{\epsilon} \cdot \vec{x} = r(\epsilon_x \sin \theta \cos \phi + \epsilon_y \sin \theta \sin \phi + \epsilon_z \cos \theta) \quad \text{mit } r = |\vec{x}| \quad (92)$$

Nun können wir die Gleichung durch Kugelflächenfunktionen ausdrücken. Die ersten von ihnen lauten

$$Y_0^0(\theta, \phi) = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \quad (93a)$$

$$Y_0^1(\theta, \phi) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta \quad (93b)$$

$$Y_{\pm 1}^1(\theta, \phi) = \mp \sqrt{\frac{3}{8\pi}} e^{\pm i\phi} \sin \theta \quad (93c)$$

Durch geschickte Wahl der Gleichungen (93b) und (93c) kann man $\sin \theta \cos \theta$, $\sin \theta \sin \phi$ und $\cos \theta$ durch die Kugelflächenfunktionen ausdrücken

$$\sin \theta \cos \theta = -\sqrt{\frac{2\pi}{3}} (Y_1^1 - Y_{-1}^1) \quad (94a)$$

$$\sin \theta \sin \phi = i\sqrt{\frac{2\pi}{3}} (Y_1^1 + Y_{-1}^1) \quad (94b)$$

$$\cos \theta = \sqrt{\frac{4\pi}{3}} Y_0^1 \quad (94c)$$

Die Gleichung (92) kann man nun wie folgt schreiben

$$\hat{\epsilon} \cdot \vec{x} = \sqrt{\frac{4\pi}{3}} r \left(\frac{-\epsilon_x + i\epsilon_y}{\sqrt{2}} Y_1^1 + \frac{\epsilon_x + i\epsilon_y}{\sqrt{2}} Y_{-1}^1 + \epsilon_z Y_0^1 \right) \quad (95)$$

Nun können wir das Matrixelement $\langle n | \hat{\epsilon} \cdot \vec{x} | i \rangle$ bestimmen. Wir drücken dabei die Zustände $|n\rangle$ und $|i\rangle$ durch Eigenzustände des Wasserstoffatoms aus. Es gilt $|n\rangle \rightarrow |n'l'm'\rangle$ und $|i\rangle \rightarrow |nlm\rangle$. Für das Berechnen benötigen wir noch die Ortsdarstellung der Eigenfunktionen $\langle \vec{x} | nlm \rangle = R_{nl}(\vec{x}) Y_m^l(\theta, \phi)$. Damit folgt für das Matrixelement

$$\begin{aligned} \langle n'l'm' | \hat{\epsilon} \cdot \vec{x} | nlm \rangle &= \sqrt{\frac{4\pi}{3}} \int_0^\infty r^3 R_{n'l'}^*(r) R_{nl}(r) dr \times \\ &\times \int_0^{2\pi} \int_0^\pi (Y_{m'}^{l'})^*(\theta, \phi) \left(\frac{-\epsilon_x + i\epsilon_y}{\sqrt{2}} Y_1^1 + \frac{\epsilon_x + i\epsilon_y}{\sqrt{2}} Y_{-1}^1 + \epsilon_z Y_0^1 \right) Y_m^l \sin \theta d\theta d\phi \end{aligned} \quad (96)$$

Betrachte das Integral mit den Kugelflächenfunktionen

$$\begin{aligned}
& \int_0^{2\pi} \int_0^\pi (Y_{m'}^{l'})^*(\theta, \phi) \left(\frac{-\epsilon_x + i\epsilon_y}{\sqrt{2}} Y_1^1 + \frac{\epsilon_x + i\epsilon_y}{\sqrt{2}} Y_{-1}^1 + \epsilon_z Y_0^1 \right) Y_m^l \sin \theta d\theta d\phi = \\
& = \langle l' m' | \left(\frac{-\epsilon_x + i\epsilon_y}{\sqrt{2}} Y_1^1 + \frac{\epsilon_x + i\epsilon_y}{\sqrt{2}} Y_{-1}^1 + \epsilon_z Y_0^1 \right) | l m \rangle \\
& = \frac{-\epsilon_x + i\epsilon_y}{\sqrt{2}} \langle l' m' | Y_1^1 | l m \rangle + \frac{\epsilon_x + i\epsilon_y}{\sqrt{2}} \langle l' m' | Y_{-1}^1 | l m \rangle + \epsilon_z \langle l' m' | Y_0^1 | l m \rangle
\end{aligned} \tag{97}$$

Um diese Matrixelemente zu bestimmen betrachte das allgemeine Matrixelement $\langle l' m' | Y_q^1 | l m \rangle$. Y_q^1 ist ein Sphärischer Tensor 1-er Stufe. Deswegen kann man das Matrixelement $\langle l' m' | Y_q^1 | l m \rangle$ mit Hilfe des Wigner-Eckart-Theorems wie folgt ausdrücken

$$\langle l' m' | Y_q^1 | l m \rangle = \langle l, 1; m, q | l', m' \rangle \langle l' || Y_q^1 || l \rangle \tag{98}$$

Der Clebsch-Gordan-Koeffizient $\langle l, 1; m, q | l', m' \rangle$ in der Gleichung (98) ist nur dann ungleich Null wenn folgende Bedingungen erfüllt sind. Vergleiche mit dem allgemeinen Clebsch-Gordan-Koeffizient $\langle l_1, l_2; m_1, m_2 | L, M \rangle$, dabei gilt dass $m_1 + m_2 = M$, $|l_1 - l_2| \leq L \leq l_1 + l_2$ und $-j_{1,2} \leq m_{1,2} \leq j_{1,2}$

$$q = 1, 0, -1 \tag{99}$$