

2 Wechselwirkung zwischen Materie und elektromagnetischer Strahlung

Das Problem der elektromagnetischen Strahlung und ihrer Wechselwirkung mit Materie steht eigentlich am Anfang der Geschichte der Quantenmechanik, wie wir bereits im ersten Kapitel gesehen haben. Mit den Werkzeugen der modernen Quantenmechanik können wir dieser Physik eine klare und weitergehende Formulierung geben.

2.1 Maxwell-Gleichungen und elektromagnetische Strahlung

Die klassische Beschreibung des Elektromagnetismus beruht auf den Maxwell-Gleichungen. Die homogenen Maxwell-Gleichungen (in Gauss'schen Einheiten) sind

$$\nabla \cdot \mathbf{B} = 0 \quad \Longrightarrow \quad \mathbf{B} = \nabla \times \mathbf{A} \quad (2.1.1)$$

$$\nabla \times \mathbf{E} + \frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} = \nabla \times \left\{ \mathbf{E} + \frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t} \right\} = 0 \quad \Longrightarrow \quad \mathbf{E} + \frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t} = -\nabla \phi \quad (2.1.2)$$

Das magnetische und elektrische Feld, \mathbf{B} und \mathbf{E} , lassen sich durch das Vektorpotential \mathbf{A} und das skalare Potential ϕ ausdrücken.

Wir arbeiten im folgenden mit der mikroskopischen Beschreibung dieses Systems, in der alle Ladungen in der Materie explizit mitgenommen werden. Dann benötigen wir keine makroskopische Beschreibung der dielektrischen und magnetischen Polarisierung. Die inhomogenen Maxwell-Gleichungen haben daher die Form:

$$4\pi\rho = \nabla \cdot \mathbf{E} = -\frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t} \nabla \cdot \mathbf{A} - \nabla^2 \phi, \quad (2.1.3)$$

$$\frac{4\pi}{c} \mathbf{j} = \nabla \times \mathbf{B} - \frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} = \nabla(\nabla \cdot \mathbf{A}) - \nabla^2 \mathbf{A} + \frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t} \nabla \phi + \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{A}}{\partial t^2}. \quad (2.1.4)$$

In der Coulomb-Eichung $\nabla \cdot \mathbf{A} = 0$, die wir im folgenden benutzen werden, gilt dann also

$$4\pi\rho = -\nabla^2 \phi \quad \Longrightarrow \quad \phi(\mathbf{r}, t) = \int d^3\mathbf{x} \frac{\rho(\mathbf{x}, t)}{|\mathbf{r} - \mathbf{x}|}, \quad (2.1.5)$$

wobei für Punktladungen gilt

$$\rho(\mathbf{r}, t) = \sum_j Q_j \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j(t)) \quad \Longrightarrow \quad \phi(\mathbf{r}, t) = \sum_j \frac{Q_j}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_j(t)|}, \quad (2.1.6)$$

wobei Q_j die Ladung des Teilchens j bezeichnet. Da die homogene Gleichung $\nabla^2 \phi = 0$ mit geeigneten Randbedingungen im Unendlichen nur die triviale Lösung besitzt, hängt in der Coulomb-Eichung das skalare Potential nur von den Teilchenkoordinaten und ihren Ladungen ab.

Es bleibt also die andere inhomogene Maxwell-Gleichung (2.1.4) zu lösen, die sich nun als

$$\left[\frac{1}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} - \nabla^2 \right] \mathbf{A} = \square \mathbf{A} = \frac{4\pi}{c} \mathbf{j} - \frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t} \nabla \phi \quad (2.1.7)$$

schreiben lässt. Die rechte Seite wird hierbei durch die Ladungen der Materie bestimmt. Falls wir uns in einem ladungsfreien Raum befinden, dann beschreibt diese Gleichung die freie elektromagnetische Strahlung

$$\square \mathbf{A} = 0 \quad \nabla \cdot \mathbf{A} = 0 \quad (2.1.8)$$

deren Lösung sich als

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{\sqrt{L^3}} \sum_{\mathbf{k}, \lambda} [a(\mathbf{k}, \lambda) \mathbf{e}(\mathbf{k}, \lambda) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - i\omega_{\mathbf{k}} t} + a^*(\mathbf{k}, \lambda) \mathbf{e}^*(\mathbf{k}, \lambda) e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} + i\omega_{\mathbf{k}} t}] \quad (2.1.9)$$

schreiben lässt. Hier ist $\mathbf{e}(\mathbf{k}, \lambda)$ der Polarisationsvektor zum Wellenvektor \mathbf{k} mit Index $\lambda = \{1, 2\}$. Die Coulomb-Eichung verlangt, dass die Polarisation transvers ist, d.h. $\mathbf{e}(\mathbf{k}, \lambda) \cdot \mathbf{k} = 0$, und daher gibt es nur zwei Polarisierungen. Ohne Beschränkung der Allgemeinheit können wir annehmen, dass die $\mathbf{e}(\mathbf{k}, \lambda)$ eine Orthonormalbasis definieren, d.h. dass gilt $\mathbf{e}^*(\mathbf{k}, \lambda_1) \cdot \mathbf{e}(\mathbf{k}, \lambda_2) = \delta_{\lambda_1, \lambda_2}$. Schliesslich ist die Dispersionsrelation durch $\omega_{\mathbf{k}} = c|\mathbf{k}| = ck$ bestimmt. Ausserdem wollen wir annehmen, dass die Potentiale periodische Randbedingungen bezüglich eines kubischen Kastens der Kantenlänge L erfüllen; dann sind die Wellenvektoren von der Form $\mathbf{k} = \frac{2\pi}{L}(n_x, n_y, n_z)$. Die Moden der freie Strahlung werden also durch (\mathbf{k}, λ) parametrisiert.

Mit diesen Konventionen können wir nun das elektrische und magnetische Feld wie folgt entwickeln

$$\begin{aligned} \mathbf{E}(\mathbf{r}, t) &= -\frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t} \mathbf{A}(\mathbf{r}, t) \\ &= \frac{1}{\sqrt{L^3}} \sum_{\mathbf{k}, \lambda} \frac{i\omega_{\mathbf{k}}}{c} [a(\mathbf{k}, \lambda) \mathbf{e}(\mathbf{k}, \lambda) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - i\omega_{\mathbf{k}} t} - a^*(\mathbf{k}, \lambda) \mathbf{e}^*(\mathbf{k}, \lambda) e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} + i\omega_{\mathbf{k}} t}] \end{aligned} \quad (2.1.10)$$

$$\begin{aligned} \mathbf{B}(\mathbf{r}, t) &= \nabla \times \mathbf{A}(\mathbf{r}, t) \\ &= \frac{1}{\sqrt{L^3}} \sum_{\mathbf{k}, \lambda} \left[\left(i\mathbf{k} \times \mathbf{e}(\mathbf{k}, \lambda) \right) a(\mathbf{k}, \lambda) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - i\omega_{\mathbf{k}} t} \right. \\ &\quad \left. - \left(i\mathbf{k} \times \mathbf{e}^*(\mathbf{k}, \lambda) \right) a^*(\mathbf{k}, \lambda) e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} + i\omega_{\mathbf{k}} t} \right]. \end{aligned} \quad (2.1.11)$$

Die Energie des Strahlungsfeldes ist schliesslich

$$E_{st} = \int d^3\mathbf{r} \frac{\mathbf{E}^2 + \mathbf{B}^2}{8\pi} = \sum_{\mathbf{k}, \lambda} \frac{\omega_{\mathbf{k}}^2}{2\pi c^2} |a(\mathbf{k}, \lambda)|^2. \quad (2.1.12)$$

Andererseits können wir aber die elektromagnetische Strahlung auch durch Photonen beschreiben. Dabei entspricht jede Mode (\mathbf{k}, λ) einem Photon mit Energie $\hbar\omega_{\mathbf{k}}$, und jedes solche Photon kann mit der Multiplizität $N(\mathbf{k}, \lambda)$ auftreten. Von diesem Gesichtspunkt aus ist die Gesamtenergie dann

$$E = \sum_{\mathbf{k}, \lambda} N(\mathbf{k}, \lambda) \hbar\omega_{\mathbf{k}}. \quad (2.1.13)$$

Durch Vergleich mit (2.1.12) finden wir daher

$$N(\mathbf{k}, \lambda) = \frac{\omega_{\mathbf{k}}}{2\pi\hbar c^2} |a(\mathbf{k}, \lambda)|^2 . \quad (2.1.14)$$

2.2 Die Wechselwirkung mit der Materie

Die Schrödinger-Gleichung für Elektronen in einem elektromagnetischen Feld ist gegeben durch

$$i\hbar \frac{\partial \psi(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = \left[\frac{1}{2m} \left(\frac{\hbar}{i} \nabla - \frac{e}{c} \mathbf{A}(\mathbf{r}, t) \right)^2 + e\phi(\mathbf{r}, t) + U(\mathbf{r}) \right] \psi(\mathbf{r}, t) , \quad (2.2.1)$$

wobei wir wiederum die minimale Kopplung (wie schon zuvor in der QMI) verwendet haben. Unter der Eichtransformation der Elektrodynamik

$$\begin{aligned} \mathbf{A} &\rightarrow \mathbf{A}' = \mathbf{A} + \nabla \chi(\mathbf{r}, t) , \\ \phi &\rightarrow \phi' = \phi - \frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t} \chi(\mathbf{r}, t) , \end{aligned} \quad (2.2.2)$$

unter der sich die elektromagnetischen Felder nicht verändern, transformiert sich die Wellenfunktion ψ (wie man leicht nachrechnet) wie

$$\psi(\mathbf{r}, t) \rightarrow \psi'(\mathbf{r}, t) = e^{ie\chi(\mathbf{r}, t)/\hbar c} \psi(\mathbf{r}, t) . \quad (2.2.3)$$

Da χ eine reellwertige Funktion ist ändert sich dabei die Wahrscheinlichkeitsdichte $|\psi|^2$ nicht.

Wir separieren (2.2.1) in einen Teil, der den Hamilton-Operator des quantenmechanischen Systems darstellt, und den Rest, der die Kopplung mit der Strahlung beschreibt:

$$H_0 = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + U(\hat{\mathbf{r}}) , \quad (2.2.4)$$

$$H_K = -\frac{e}{2mc} (\hat{\mathbf{p}} \cdot \mathbf{A}(\hat{\mathbf{r}}) + \mathbf{A}(\hat{\mathbf{r}}) \cdot \hat{\mathbf{p}}) + \frac{e^2}{2mc^2} \mathbf{A}^2(\hat{\mathbf{r}}) + e\phi(\hat{\mathbf{r}}) , \quad (2.2.5)$$

wobei wir uns hier auf ein System mit einem einzelnen Teilchen beschränken wollen. In der obigen Gleichungen sind $\hat{\mathbf{r}}$ und $\hat{\mathbf{p}}$ (Differential-)Operatoren, die auf dem Raum der Wellenfunktionen wirken, wohingegen U und \mathbf{A} vorgegebene Funktionen dieser Operatoren sind. Da in der Coulomb-Eichung $\nabla \cdot \mathbf{A} = 0$, folgt $\hat{\mathbf{p}} \cdot \mathbf{A} = \mathbf{A} \cdot \hat{\mathbf{p}}$. Nun führen wir den (paramagnetischen) Ladungsstromdichte-Operator ein

$$\hat{\mathbf{j}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{2m} (\hat{\mathbf{p}} \delta(\mathbf{r} - \hat{\mathbf{r}}) + \delta(\mathbf{r} - \hat{\mathbf{r}}) \hat{\mathbf{p}}) , \quad (2.2.6)$$

wobei hier \mathbf{r} einen gewöhnlichen Vektor bezeichnet. Entsprechend definieren wir den Ladungsdichte-Operator durch

$$\hat{\rho}(\mathbf{r}) = \delta(\mathbf{r} - \hat{\mathbf{r}}) . \quad (2.2.7)$$

Damit können wir H_K in der kompakten Form schreiben

$$H_K = \int d^3\mathbf{r} \left[-\frac{e}{c} \hat{\mathbf{j}}(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{A}(\mathbf{r}) + \frac{e^2}{2mc^2} \mathbf{A}(\mathbf{r})^2 \hat{\rho}(\mathbf{r}) + e \hat{\rho}(\mathbf{r}) \phi(\mathbf{r}, t) \right]. \quad (2.2.8)$$

Nun betrachten wir die Situation, in der das Teilchen einem freien elektromagnetischen Strahlungsfeld ausgesetzt ist ($\phi = 0$). Dabei beschränken wir uns auf die Kopplung niedrigster (linearer) Ordnung im Strahlungsfeld

$$H_K = -\frac{e}{c\sqrt{L^3}} \sum_{\mathbf{k}, \lambda} \left[a(\mathbf{k}, \lambda) \hat{\mathbf{j}}(-\mathbf{k}) \cdot \mathbf{e}(\mathbf{k}, \lambda) e^{-i\omega_{\mathbf{k}} t} + a^*(\mathbf{k}, \lambda) \hat{\mathbf{j}}(\mathbf{k}) \cdot \mathbf{e}^*(\mathbf{k}, \lambda) e^{i\omega_{\mathbf{k}} t} \right], \quad (2.2.9)$$

wobei

$$\hat{\mathbf{j}}(\mathbf{k}) = \int d^3\mathbf{r} e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \hat{\mathbf{j}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} \left[\frac{\hat{\mathbf{P}}}{m} e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} + e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \frac{\hat{\mathbf{P}}}{m} \right] \quad (2.2.10)$$

die (paramagnetische) Stromdichte im Impulsraum ist. Das elektromagnetische Feld induziert nun einen Übergang des quantenmechanischen Systems von einem Zustand in einen anderen. Die Übergangswahrscheinlichkeit vom Zustand $|0\rangle$ mit Energie E_0 (Grundzustand) zum angeregten Zustand $|n\rangle$ mit Energie E_n in diesem oszillierenden Feld kann mit Hilfe der Goldenen Regel berechnet werden (siehe QMI). Für eine einzelne Mode (\mathbf{k}, λ) finden wir,

$$\Gamma_{0 \rightarrow n; \mathbf{k}, \lambda} = \frac{2\pi}{\hbar} \delta(E_n - E_0 - \hbar\omega_{\mathbf{k}}) \frac{e^2}{L^3 c^2} |a(\mathbf{k}, \lambda)|^2 |\langle n | \hat{\mathbf{j}}(-\mathbf{k}) \cdot \mathbf{e}(\mathbf{k}, \lambda) | 0 \rangle|^2. \quad (2.2.11)$$

Dies entspricht der Absorptionsrate für die Mode (\mathbf{k}, λ) . Im folgenden nehmen wir an, dass die Strahlung inkohärent ist, d.h. dass Interferenzeffekte zwischen verschiedenen Moden vernachlässigt werden können, und dass jede Mode für sich alleine betrachtet werden darf. Dann ist die totale Absorptionsrate

$$\Gamma_{0 \rightarrow n} = \frac{1}{L^3} \sum_{\mathbf{k}, \lambda} \frac{2\pi e^2}{\hbar c^2} \delta(E_n - E_0 - \hbar\omega_{\mathbf{k}}) |a(\mathbf{k}, \lambda)|^2 |\langle n | \hat{\mathbf{j}}(-\mathbf{k}) \cdot \mathbf{e}(\mathbf{k}, \lambda) | 0 \rangle|^2. \quad (2.2.12)$$

Für hinreichend grosses L können wir die Summe durch ein Integral approximieren

$$\frac{1}{L^3} \sum_{\mathbf{k}} \rightarrow \int \frac{dk k^2}{(2\pi)^3} d\Omega_{\mathbf{k}} = \int \frac{d\omega \omega^2}{(2\pi c)^3} d\Omega(\mathbf{k}). \quad (2.2.13)$$

Damit wird die Absorptionsrate für (\mathbf{k}, λ) im Winkelraumelement $d\Omega(\mathbf{k})$

$$d\Gamma_{0 \rightarrow n} = \frac{2\pi e^2}{\hbar^2 c^2} \frac{\omega_{0n}^2}{(2\pi c)^3} \sum_{\lambda} |a(\mathbf{k}, \lambda)|^2 |\langle n | \hat{\mathbf{j}}(-\mathbf{k}) \cdot \mathbf{e}(\mathbf{k}, \lambda) | 0 \rangle|^2 d\Omega(\mathbf{k}), \quad (2.2.14)$$

wobei $\hbar\omega_{0n} = E_n - E_0 = \hbar\omega$. Die Intensität des Strahlungsfeldes für eine gegebene Mode (\mathbf{k}, λ) ist durch

$$I(\mathbf{k}, \lambda)(\omega) = \frac{\omega^4 |a(\mathbf{k}, \lambda)|^2}{(2\pi c)^4} d\Omega(\mathbf{k}) = \underbrace{\frac{\omega^2 |a(\mathbf{k}, \lambda)|^2}{2\pi c^2}}_{\text{Energie}} \underbrace{\frac{\omega^2 c}{(2\pi c)^3}}_{\text{Länge}^{-2}} d\Omega(\mathbf{k}) \quad (2.2.15)$$

gegeben. Die Absorptionsrate hängt also linear von der Strahlungsintensität ab. Dies ist natürlich eine Folge unserer störungstheoretischen Näherung. Nicht-lineare Übergänge kommen durch kompliziertere Prozesse höherer Ordnung zustande und sind in der Laserphysik (hohe Intensitäten) wichtig.

Es ist auch der umgekehrte Prozess möglich, dass nämlich durch das Strahlungsfeld ein Übergang des quantenmechanischen Systems von einem Zustand höherer Energie zu einem niedrigerer Energie ausgelöst wird. Wir sprechen dann von **induzierter Emission**. Die entsprechende Übergangsrate berechnet sich in gleicher Weise wie die Absorptionsrate

$$d\Gamma_{n \rightarrow 0} = \frac{2\pi e^2}{\hbar^2 c^2} \frac{\omega_{n0}^2}{(2\pi c)^3} \sum_{\lambda} |a(\mathbf{k}, \lambda)|^2 |\langle 0 | \hat{\mathbf{j}}(-\mathbf{k}) \cdot \mathbf{e}(\mathbf{k}, \lambda) | n \rangle|^2 d\Omega(\mathbf{k}) , \quad (2.2.16)$$

was offensichtlich identisch ist mit der Absorptionsrate

$$d\Gamma_{n \rightarrow 0} = d\Gamma_{0 \rightarrow n} . \quad (2.2.17)$$

2.2.1 Photon-Absorption

In der obigen Rechnung haben wir das Strahlungsfeld als Schauer von Teilchen (Photonen) betrachtet. Wir können daher die Absorption als Photon-Absorption interpretieren. Ohne uns vorerst um die Quantisierung der Strahlung zu kümmern, können wir die Absorptionsrate (2.2.12) mit Hilfe von (2.1.14) ausdrücken:

$$\Gamma_{0 \rightarrow n; \mathbf{k}, \lambda} = \frac{4\pi^2 e^2}{\omega} \frac{N(\mathbf{k}, \lambda)}{L^3} \delta(E_n - E_0 - \hbar\omega) |\langle n | \hat{\mathbf{j}}(-\mathbf{k}) \cdot \mathbf{e}(\mathbf{k}, \lambda) | 0 \rangle|^2 . \quad (2.2.18)$$

Dabei entspricht $N(\mathbf{k}, \lambda)/L^3$ der Photonendichte in der entsprechenden Mode. Wir können auch analog zur Streutheorie hier nun einen Wirkungsquerschnitt für die Photonen berechnen. Die Stromdichte der einfallenden Photonen mit \mathbf{k} ist $j_{\text{Photon}} = \sum_{\lambda} N(\mathbf{k}, \lambda)c/L^3$. Der Absorptionsquerschnitt bei gegebener Frequenz ω ist dann

$$\sigma_{\text{abs}, \mathbf{k}}(\omega) = \sum_n \frac{\Gamma_{0 \rightarrow n; \mathbf{k}}}{j_{\text{Photon}}} = \frac{4\pi^2 e^2}{\omega c} \sum_{n, \lambda} |\langle n | \hat{\mathbf{j}}(-\mathbf{k}) \cdot \mathbf{e}(\mathbf{k}, \lambda) | 0 \rangle|^2 \delta(E_n - E_0 - \hbar\omega) . \quad (2.2.19)$$

Um dies quantitativ zu berechnen, benötigen wir natürlich nun noch das obige Matrixelement.

2.3 Matrix-Element in der Dipolnäherung

Wenn wir ein quantenmechanisches System mit Zentralpotential betrachten, ergeben sich interessante Auswahlregeln. Dies ist der Fall für Atome. Die Ausdehnung von Atomen ist sehr viel kleiner als die Wellenlänge der Strahlung, die absorbiert oder emittiert wird, d.h. $ka_0 \ll 1$, denn $\hbar\omega_k = \hbar kc \sim 1Ry = e^2/2a_0$ so dass $ka_0 = e^2/2\hbar c = \alpha/2 = 1/274$. Daher können wir für ein Atom, das sich am Ursprung befindet, die Stromdichte annähern durch

$$\mathbf{j}(-\mathbf{k}) \approx \sum_j \left\{ \frac{\mathbf{p}_j}{2m} (1 + i\mathbf{k} \cdot \hat{\mathbf{r}}_j + \dots) + (1 + i\mathbf{k} \cdot \hat{\mathbf{r}}_j + \dots) \frac{\mathbf{p}_j}{2m} \right\}, \quad (2.3.1)$$

wobei wir die Stromdichte für viele Elektronen verallgemeinert haben.

In der Dipolnäherung vernachlässigen wir den Term mit $\mathbf{k} \cdot \hat{\mathbf{r}}_j$ in (2.3.1). Für das uns interessierende Matrixelement $\langle n | \hat{\mathbf{j}}(-\mathbf{k}) \cdot \mathbf{e}(\mathbf{k}, \lambda) | 0 \rangle$ benötigen wir dann nur das Matrixelement des Impulses. Falls der Hamilton-Operator keine Potentiale enthält, die von der Geschwindigkeit abhängen, gilt

$$[\hat{\mathbf{r}}_j, H_0] = [\hat{\mathbf{r}}_j, \frac{\mathbf{p}_j^2}{2m}] = \frac{i\hbar}{m} \mathbf{p}_j. \quad (2.3.2)$$

Daraus folgt, dass das Matrixelement

$$\begin{aligned} \langle n | \sum_j \mathbf{p}_j \cdot \mathbf{e}(\mathbf{k}, \lambda) | 0 \rangle &= \sum_j \frac{m}{i\hbar} \langle n | (\hat{\mathbf{r}}_j H_0 - H_0 \hat{\mathbf{r}}_j) \cdot \mathbf{e}(\mathbf{k}, \lambda) | 0 \rangle \\ &= \sum_j \frac{m}{i\hbar} (E_0 - E_n) \langle n | \hat{\mathbf{r}}_j \cdot \mathbf{e}(\mathbf{k}, \lambda) | 0 \rangle \end{aligned} \quad (2.3.3)$$

durch das Dipolmatrixelement $\langle n | \hat{\mathbf{r}} | 0 \rangle$ ausgedrückt wird. Somit erhalten wir für den Absorptionsquerschnitt

$$\sigma_{abs}(\omega) = \frac{4\pi^2 e^2}{c} \omega \sum_{n,\lambda} |\langle n | \sum_j \hat{\mathbf{r}}_j \cdot \mathbf{e}(\mathbf{k}, \lambda) | 0 \rangle|^2 \delta(E_n - E_0 - \hbar\omega). \quad (2.3.4)$$

Für das zentralsymmetrische Problem parametrisieren wir die Eigenzustände von H_0 durch $|n, l, m\rangle$, wobei l die Darstellung der quantenmechanischen Drehgruppe $SU(2)$ bezeichnet und m die magnetische Quantenzahl ist. Der im Matrixelement auftretende Operator $\hat{\mathbf{r}}$ ist ein Vektoroperator, d.h. er transformiert sich in der $j = 1$ Darstellung der quantenmechanischen Drehgruppe $SU(2)$. Der Zustand $\hat{\mathbf{r}} |n, l, m\rangle$ transformiert sich dann in dem Tensorproduct $(j = 1) \otimes l$ von $SU(2)$, was nach der Clebsch-Gordon Zerlegung nur die Darstellungen $l \pm 1$ und l enthält. Dieses Argument ist ein spezieller Fall des (**Wigner-Eckart-Theorems**), das auf einem Übungsblatt genauer besprochen wird. Da $\hat{\mathbf{r}}$ unter der Paritätstransformation P (Raumspiegelung) ungerade ist,

$$P \hat{\mathbf{r}} P = -\hat{\mathbf{r}} \quad (2.3.5)$$

gilt

$$\begin{aligned}\langle n_1, l_1, m_1 | \hat{\mathbf{r}} | n_2, l_2, m_2 \rangle &= -\langle n_1, l_1, m_1 | P \hat{\mathbf{r}} P | n_2, l_2, m_2 \rangle \\ &= -(-1)^{l_1+l_2} \langle n_1, l_1, m_1 | \hat{\mathbf{r}} | n_2, l_2, m_2 \rangle ,\end{aligned}\quad (2.3.6)$$

wobei wir benützt haben, dass die Raumspiegelung P mit den Drehimpulsoperatoren (sowie H_0) vertauscht und daher $P|l, m, n\rangle = \pm|l, m, n\rangle$. Durch explizite Analyse der Kugelfunktionen findet man, dass das Vorzeichen tatsächlich gerade $(-1)^l$ ist. Es folgt daher, dass das Matricelement nur dann nicht verschwinden kann, falls $l_2 = l_1 \pm 1$. Wenn wir die Eigenzustände von $\hat{\mathbf{r}}$ bezüglich J_z betrachten folgen schliesslich die Auswahlregeln

$$\begin{aligned}\langle n_1, l_1, m_1 | \hat{z} | n_2, l_2, m_2 \rangle \neq 0 &\Leftrightarrow l_1 = l_2 \pm 1, \quad m_1 = m_2 \\ \langle n_1, l_1, m_1 | (\hat{x} + i\hat{y}) | n_2, l_2, m_2 \rangle \neq 0 &\Leftrightarrow l_1 = l_2 \pm 1, \quad m_1 = m_2 + 1 \\ \langle n_1, l_1, m_1 | (\hat{x} - i\hat{y}) | n_2, l_2, m_2 \rangle \neq 0 &\Leftrightarrow l_1 = l_2 \pm 1, \quad m_1 = m_2 - 1 .\end{aligned}\quad (2.3.7)$$

Die Polarisation der Strahlung bestimmt, welche Übergänge zum Zuge kommen. Insbesondere führt zirkulär polarisierte Strahlung ($\mathbf{e}(\mathbf{k}, \lambda) = (1, \pm i, 0)/\sqrt{2}$ für $\mathbf{k} \parallel z$) zur Änderung der (magnetischen) Quantenzahl m , d.h. der Drehimpuls des Strahlungsfeldes (Photons) wird auf das Atom übertragen.

2.3.1 Dipol-Summenregel

Für den Dipolabsorptionsquerschnitt eines Systems mit N Elektronen gilt folgende Summenregel:

$$\int_0^\infty d\omega \sigma_{abs}(\omega) = \frac{2\pi^2 e^2}{mc} N . \quad (2.3.8)$$

Um dies zu sehen betrachten wir den Kommutator

$$[\hat{\mathbf{P}} \cdot \mathbf{e}, \hat{\mathbf{r}} \cdot \mathbf{e}] = \sum_{i,j} [\hat{\mathbf{p}}_i \cdot \mathbf{e}, \hat{\mathbf{r}}_j \cdot \mathbf{e}] = -i\hbar \sum_{i,j} \delta_{ij} = -i\hbar N \quad (2.3.9)$$

aus, wobei $\mathbf{e} \cdot \mathbf{e} = 1$ und $\hat{\mathbf{P}} = \sum_{j=1}^N \hat{\mathbf{p}}_j$ und $\hat{\mathbf{r}} = \sum_{j=1}^N \hat{\mathbf{r}}_j$. Mit Hilfe der Beziehung

$$\hat{\mathbf{P}} = \frac{m}{i\hbar} [\hat{\mathbf{r}}, H_0] \quad (2.3.10)$$

erhalten wir für einen beliebigen Zustand $|0\rangle$

$$\begin{aligned}-i\hbar N &= \langle 0 | \{ \hat{\mathbf{P}} \cdot \mathbf{e} \hat{\mathbf{r}} \cdot \mathbf{e} - \hat{\mathbf{r}} \cdot \mathbf{e} \hat{\mathbf{P}} \cdot \mathbf{e} \} | 0 \rangle \\ &= \sum_n \left\{ \langle 0 | \hat{\mathbf{r}} \cdot \mathbf{e} | n \rangle \langle n | \hat{\mathbf{P}} \cdot \mathbf{e} | 0 \rangle - \langle 0 | \hat{\mathbf{P}} \cdot \mathbf{e} | n \rangle \langle n | \hat{\mathbf{r}} \cdot \mathbf{e} | 0 \rangle \right\} \\ &= \frac{2m}{i\hbar} \sum_n (E_n - E_0) |\langle n | \hat{\mathbf{r}} \cdot \mathbf{e} | 0 \rangle|^2 .\end{aligned}\quad (2.3.11)$$

Daraus folgt direkt die Dipolsummenregel. Da wir wiederum (2.3.2) benützt haben, gilt diese Relation nur, falls keine Potentiale vorhanden sind, die von der Geschwindigkeit abhängen.

2.4 Quantisierung des Strahlungsfeldes

Wie wir schon früher erwähnt haben, besteht das Strahlungsfeld aus den verschiedenen Moden (\mathbf{k}, λ) , die mit einer gewissen Zahl von Photonen, $N(\mathbf{k}, \lambda)$, ‘besetzt’ sind. Einen solchen Vielphotonenzustand schreiben wir in der Form eines *Besetzungszahlzustandes*

$$|N(\mathbf{k}_1, \lambda_1), N(\mathbf{k}_2, \lambda_2), \dots, N(\mathbf{k}, \lambda), \dots\rangle, \quad (2.4.1)$$

dessen Energie durch

$$E_{\text{ph}} = \sum_j N(\mathbf{k}_j, \lambda_j) \hbar c |\mathbf{k}_j| \quad (2.4.2)$$

gegeben ist. Bis anhin haben wir uns nicht darum gekümmert, was mit dem Strahlungsfeld bei einem Übergang passiert, da das Strahlungsfeld nur als von aussen gegebenes Potential auftrat. Dies ändert sich jedoch, wenn wir von Photonen sprechen, bei denen es sich auch um quantenmechanische Teilchen handelt. Wie wir bereits in der QMI gesehen haben, ist der Übergang eines Atoms von einem Zustand zum anderen mit der Vernichtung oder Erzeugung eines Photons verbunden. Dies ist die Basis von Einsteins Quantenhypothese für den photoelektrischen Effekt, wie auch der Atomspektren von Bohr. Wir werden daher die Theorie der Wechselwirkung zwischen Materie und Strahlung um das Konzept der Photonabsorption und -emission erweitern.

2.4.1 Kanonische Quantisierung

Um das Strahlungsfeld auch quantenmechanisch zu behandeln, beginnen wir nochmals mit der Gleichung für das freie Strahlungsfeld:

$$\left(\frac{1}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} - \nabla^2 \right) \mathbf{A}(\mathbf{r}, t) = 0, \quad (2.4.3)$$

dessen Lösung in der Coulomb-Eichung $\nabla \cdot \mathbf{A} = 0$, durch

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{\sqrt{L^3}} \sum_{\mathbf{k}, \lambda} \{ q_{\mathbf{k}, \lambda}(t) \mathbf{e}(\mathbf{k}, \lambda) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} + q_{\mathbf{k}, \lambda}^*(t) \mathbf{e}^*(\mathbf{k}, \lambda) e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \} \quad (2.4.4)$$

gegeben ist. Hier haben wir im Vergleich zu (2.1.9) $q_{\mathbf{k}, \lambda}(t) = a(\mathbf{k}, \lambda) e^{-i\omega_{\mathbf{k}} t}$ geschrieben. Jede dieser Variablen erfüllt dann die Gleichung eines harmonischen Oszillators,

$$\frac{d^2}{dt^2} q_{\mathbf{k}, \lambda} + \omega_{\mathbf{k}}^2 q_{\mathbf{k}, \lambda} = 0. \quad (2.4.5)$$

Das elektrische und magnetische Feld sind wie zuvor

$$\begin{aligned}\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) &= \frac{i}{\sqrt{L^3}} \sum_{\mathbf{k}, \lambda} \frac{\omega_{\mathbf{k}}}{c} \left\{ q_{\mathbf{k}, \lambda}(t) \mathbf{e}(\mathbf{k}, \lambda) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} - q_{\mathbf{k}, \lambda}^* e^*(\mathbf{k}, \lambda) e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \right\}, \\ \mathbf{B}(\mathbf{r}, t) &= \frac{i}{\sqrt{L^3}} \sum_{\mathbf{k}, \lambda} \left\{ q_{\mathbf{k}, \lambda}(t) (\mathbf{k} \times \mathbf{e}(\mathbf{k}, \lambda)) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} - q_{\mathbf{k}, \lambda}^*(t) (\mathbf{k} \times \mathbf{e}^*(\mathbf{k}, \lambda)) e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \right\}.\end{aligned}\quad (2.4.6)$$

Mit diesen Konventionen ist nun die Energie des Strahlungsfeldes

$$E_{\text{SF}} = \frac{1}{8\pi} \int d^3r (\mathbf{E}^2 + \mathbf{B}^2) = \sum_{\mathbf{k}, \lambda} \frac{\omega_{\mathbf{k}}^2}{4\pi c^2} [q_{\mathbf{k}, \lambda}(t) q_{\mathbf{k}, \lambda}^*(t) + q_{\mathbf{k}, \lambda}^*(t) q_{\mathbf{k}, \lambda}(t)]. \quad (2.4.7)$$

Wie zuvor ist die Energie eine Summe unabhängiger Moden, für die wir nun neue Variablen einführen

$$Q_{\mathbf{k}, \lambda} = \frac{1}{\sqrt{4\pi c^2}} (q_{\mathbf{k}, \lambda} + q_{\mathbf{k}, \lambda}^*) \quad \text{und} \quad P_{\mathbf{k}, \lambda} = \frac{d}{dt} Q_{\mathbf{k}, \lambda} = -\frac{i}{\sqrt{4\pi c^2}} \omega_{\mathbf{k}} (q_{\mathbf{k}, \lambda} - q_{\mathbf{k}, \lambda}^*) \quad (2.4.8)$$

wodurch sich die Energie wie folgt ausdrücken lässt

$$E_{\text{SF}} = \sum_{\mathbf{k}, \lambda} H_{\mathbf{k}, \lambda} = \sum_{\mathbf{k}, \lambda} \frac{1}{2} (P_{\mathbf{k}, \lambda}^2 + \omega_{\mathbf{k}}^2 Q_{\mathbf{k}, \lambda}^2). \quad (2.4.9)$$

Jede Mode besitzt eine Hamilton-Funktion, die einem eindimensionalen harmonischen Oszillator entspricht ($Q_{\mathbf{k}, \lambda}$ als Orts- und $P_{\mathbf{k}, \lambda}$ als Impulsvariable). Nun wenden wir das Korrespondenzprinzip an und betrachten die Variablen Q und P als Operatoren mit der Kommutationsrelation

$$[\hat{Q}_{\mathbf{k}, \lambda}, \hat{P}_{\mathbf{k}', \lambda'}] = i\hbar \delta_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} \delta_{\lambda, \lambda'}. \quad (2.4.10)$$

Gemäss der Standardmethode für harmonische Oszillatoren (siehe QMI) führen wir nun folgende (Auf-/Absteige-)Operatoren ein,

$$\begin{aligned}\hat{a}_{\mathbf{k}, \lambda} &= \frac{\omega_{\mathbf{k}} \hat{Q}_{\mathbf{k}, \lambda} + i \hat{P}_{\mathbf{k}, \lambda}}{\sqrt{2\hbar\omega_{\mathbf{k}}}} = \sqrt{\frac{\omega_{\mathbf{k}}}{2\pi\hbar c^2}} \hat{q}_{\mathbf{k}, \lambda}, \\ \hat{a}_{\mathbf{k}, \lambda}^\dagger &= \frac{\omega_{\mathbf{k}} \hat{Q}_{\mathbf{k}, \lambda} - i \hat{P}_{\mathbf{k}, \lambda}}{\sqrt{2\hbar\omega_{\mathbf{k}}}} = \sqrt{\frac{\omega_{\mathbf{k}}}{2\pi\hbar c^2}} \hat{q}_{\mathbf{k}, \lambda}^*,\end{aligned}\quad (2.4.11)$$

die folgende Kommutationsrelationen erfüllen:

$$[\hat{a}_{\mathbf{k}, \lambda}, \hat{a}_{\mathbf{k}', \lambda'}^\dagger] = \delta_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} \delta_{\lambda, \lambda'}, \quad [\hat{a}_{\mathbf{k}, \lambda}, \hat{a}_{\mathbf{k}', \lambda'}] = [\hat{a}_{\mathbf{k}, \lambda}^\dagger, \hat{a}_{\mathbf{k}', \lambda'}^\dagger] = 0. \quad (2.4.12)$$

Die Energie des Strahlungsfeldes (Hamilton-Operator des Strahlungsfeldes) ist dann

$$\hat{H}_{\text{SF}} = \sum_{\mathbf{k}, \lambda} \hbar\omega_{\mathbf{k}} \left(\hat{a}_{\mathbf{k}, \lambda}^\dagger \hat{a}_{\mathbf{k}, \lambda} + \frac{1}{2} \right) = \sum_{\mathbf{k}, \lambda} \hbar\omega_{\mathbf{k}} \left(\hat{N}_{\mathbf{k}, \lambda} + \frac{1}{2} \right), \quad (2.4.13)$$

wobei $\hat{N}_{\mathbf{k},\lambda}$ der Zahloperator für die Photonen in der Mode (\mathbf{k}, λ) ist. Wie im Fall des harmonischen Oszillators sind die stationären und normierten Eigenzustände von \hat{H}_{SF} durch die normierten Eigenzustände von $\hat{N}_{\mathbf{k},\lambda}$ gegeben. Insbesondere haben wir also

$$\frac{\left(\hat{a}_{\mathbf{k},\lambda}^\dagger\right)^{N_{\mathbf{k},\lambda}} \cdots \left(\hat{a}_{\mathbf{k}_1,\lambda_1}^\dagger\right)^{N_{\mathbf{k}_1,\lambda_1}}}{\sqrt{N_{\mathbf{k}_1,\lambda_1}! \cdots N_{\mathbf{k},\lambda}! \cdots}} |0, \dots, 0, \dots\rangle = |N_{\mathbf{k}_1,\lambda_1}, \dots, N_{\mathbf{k},\lambda}, \dots\rangle. \quad (2.4.14)$$

Wie im Fall des harmonischen Oszillators gilt auch

$$\begin{aligned} \hat{a}_{\mathbf{k},\lambda} |N_{\mathbf{k}_1,\lambda_1}, \dots, N_{\mathbf{k},\lambda}, \dots\rangle &= \sqrt{N_{\mathbf{k},\lambda}} |N_{\mathbf{k}_1,\lambda_1}, \dots, N_{\mathbf{k},\lambda} - 1, \dots\rangle, \\ \hat{a}_{\mathbf{k},\lambda}^\dagger |N_{\mathbf{k}_1,\lambda_1}, \dots, N_{\mathbf{k},\lambda}, \dots\rangle &= \sqrt{N_{\mathbf{k},\lambda} + 1} |N_{\mathbf{k}_1,\lambda_1}, \dots, N_{\mathbf{k},\lambda} + 1, \dots\rangle. \end{aligned} \quad (2.4.15)$$

2.4.2 Feldoperatoren

In dieser Sprache können wir damit auch das Vektorpotential als Operator schreiben. Diesen bezeichnet man als Feldoperator,

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{L^3}} \sum_{\mathbf{k},\lambda} \sqrt{\frac{2\pi\hbar c^2}{\omega_{\mathbf{k}}}} \left[\hat{a}_{\mathbf{k},\lambda} \mathbf{e}(\mathbf{k}, \lambda) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} + \hat{a}_{\mathbf{k},\lambda}^\dagger \mathbf{e}^*(\mathbf{k}, \lambda) e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \right], \quad (2.4.16)$$

womit wir nun den Hamilton-Operator H_K neu schreiben können. Wir beschränken uns auf die Kopplung des Feldes an die paramagnetische Stromdichte,

$$\begin{aligned} H'_K &= -\frac{e}{c} \int d^3r \mathbf{j}(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{A}(\mathbf{r}) \\ &= -\frac{e}{\sqrt{L^3}} \sum_{\mathbf{k},\lambda} \sqrt{\frac{2\pi\hbar}{\omega_{\mathbf{k}}}} \left[\mathbf{j}(-\mathbf{k}) \cdot \mathbf{e}(\mathbf{k}, \lambda) \hat{a}_{\mathbf{k},\lambda} + \mathbf{j}(\mathbf{k}) \cdot \mathbf{e}(\mathbf{k}, \lambda)^* \hat{a}_{\mathbf{k},\lambda}^\dagger \right]. \end{aligned} \quad (2.4.17)$$

Diese Neuformulierung unter Einbezug der Strahlungsquantisierung ist eine Vorwegnahme der zweiten Quantisierung, die wir später behandeln werden, wenn wir uns mit Vielteilchenproblemen beschäftigen werden.

2.4.3 Photon-Absorption und -Emission

Tatsächlich erlaubt uns die Strahlungsquantisierung neue Aspekte der Wechselwirkung zwischen Materie und elektromagnetischer Strahlung zu diskutieren. Betrachten wir zunächst den Fall der Absorption. Dies entspricht dem Übergang zwischen zwei Zuständen:

$$|0; N_{\mathbf{k}_1,\lambda_1} \cdots N_{\mathbf{k},\lambda} \cdots\rangle \rightarrow |n; N_{\mathbf{k}_1,\lambda_1} \cdots N_{\mathbf{k},\lambda} - 1 \cdots\rangle \quad (2.4.18)$$

mit $\hbar\omega_{\mathbf{k}} = \varepsilon_n - \varepsilon_0 > 0$, d.h. ein Photon der Mode (\mathbf{k}, λ) wird absorbiert. Das Matrixelement der Übergangsrate zerfällt in zwei Teile:

$$\begin{aligned} \langle n; N_{\mathbf{k}_1\lambda_1} \cdots N_{\mathbf{k}\lambda} - 1 \cdots | \hat{H}'_K | 0; N_{\mathbf{k}_1\lambda_1} \cdots N_{\mathbf{k}\lambda} \cdots \rangle &= -\frac{e}{\sqrt{L^3}} \sqrt{\frac{2\pi\hbar}{\omega_{\mathbf{k}}}} \\ &\times \langle n | \hat{\mathbf{j}}(-\mathbf{k}) \cdot \mathbf{e}(\mathbf{k}, \lambda) | 0 \rangle \underbrace{\langle N_{\mathbf{k}_1\lambda_1} \cdots N_{\mathbf{k}\lambda} - 1 \cdots | \hat{a}_{\mathbf{k}\lambda} | N_{\mathbf{k}_1\lambda_1} \cdots N_{\mathbf{k}\lambda} \cdots \rangle}_{=\sqrt{N_{\mathbf{k}\lambda}}} . \end{aligned} \quad (2.4.19)$$

Somit ist die Übergangsrate

$$\Gamma_{0 \rightarrow n; \mathbf{k}\lambda} = \frac{4\pi^2 e^2}{\omega_{\mathbf{k}} L^3} |\langle n | \hat{\mathbf{j}}(-\mathbf{k}) \cdot \mathbf{e}(\mathbf{k}, \lambda) | 0 \rangle|^2 N_{\mathbf{k}\lambda} \delta(E_n - E_0 - \hbar\omega) , \quad (2.4.20)$$

identisch mit dem früheren Resultat (2.2.18).

Analog berechnen wir die Photonemissionsrate mit dem Matrixelement

$$\begin{aligned} \langle 0; N_{\mathbf{k}_1\lambda_1} \cdots N_{\mathbf{k}\lambda} + 1 \cdots | \hat{H}'_K | n; N_{\mathbf{k}_1\lambda_1} \cdots N_{\mathbf{k}\lambda} \cdots \rangle &= -\frac{e}{\sqrt{L^3}} \sqrt{\frac{2\pi\hbar}{2\omega_{\mathbf{k}}}} \\ &\times \langle 0 | \hat{\mathbf{j}}(\mathbf{k}) \cdot \mathbf{e}^*(\mathbf{k}, \lambda) | n \rangle \underbrace{\langle N_{\mathbf{k}_1\lambda_1} \cdots N_{\mathbf{k}\lambda} + 1 \cdots | \hat{a}_{\mathbf{k}\lambda}^\dagger | N_{\mathbf{k}_1\lambda_1} \cdots N_{\mathbf{k}\lambda} \cdots \rangle}_{=\sqrt{N_{\mathbf{k}\lambda}+1}} , \end{aligned} \quad (2.4.21)$$

woraus sich die Emissionsrate ergibt

$$\Gamma_{n \rightarrow 0; \mathbf{k}\lambda} = \frac{4\pi^2 e^2}{\omega_{\mathbf{k}} L^3} |\langle 0 | \hat{\mathbf{j}}(\mathbf{k}) \cdot \mathbf{e}^*(\mathbf{k}, \lambda) | n \rangle|^2 (N_{\mathbf{k}\lambda} + 1) \delta(E_n - E_0 - \hbar\omega) . \quad (2.4.22)$$

Im Gegensatz zur Diskussion mit dem klassischen Strahlungsfeld finden wir hier, dass die Absorptions- und Emissionsrate unterschiedlich sind. Der Faktor $N_{\mathbf{k},\lambda} + 1$ lässt sich zerlegen in den Teil $N_{\mathbf{k},\lambda}$, der von der Photondichte abhängt und die induzierte Emission beschreibt, und der '1', die nicht vom Strahlungsfeld abhängt und als *spontane Emission* interpretiert wird. Dieser Aspekt war in der Behandlung mit dem klassischen Strahlungsfeld nicht enthalten. Erst das Konzept der Photonen (ein Übergang entspricht der Absorption oder Emission eines Photons) erlaubt es uns, über spontane Übergänge zu sprechen. In diesem Zugang wird also die Strahlung in das quantenmechanische System miteingeschlossen und tritt nicht bloss als äusseres zeitabhängiges Potential auf. Man kann die spontane Emission auch als durch Vakuumfluktuationen (die 'Nullpunktsstrahlung' der Photonen) induziert betrachten.

2.5 Absorption und Emission von Photonen nach Einstein

Schon vor der Entwicklung der modernen Version der Quantenmechanik hat Einstein im Jahre 1917 aus der Annahme der quantisierten Absorption und Emission der Strahlung erstaunlich viele der oben erwähnten Zusammenhänge herleiten können.

Die mittlere Anzahl Photonen in der Mode (\mathbf{k}, λ) ist im thermischen Gleichgewicht durch

$$\bar{N}_{\mathbf{k},\lambda} = \frac{\sum_{N=0}^{\infty} N e^{-N\hbar c|\mathbf{k}|/k_B T}}{\sum_{N=0}^{\infty} e^{-N\hbar c|\mathbf{k}|/k_B T}} = \frac{1}{e^{\hbar c|\mathbf{k}|/k_B T} - 1} \quad (2.5.1)$$

gegeben, wobei k_B der Boltzmann-Faktor ist. Die mittlere Energie ist daher

$$E_{\mathbf{k},\lambda} = \hbar c|\mathbf{k}| \bar{N}_{\mathbf{k},\lambda} = \frac{\hbar c|\mathbf{k}|}{e^{\hbar c|\mathbf{k}|/k_B T} - 1}. \quad (2.5.2)$$

Die Strahlung in einem Hohlraum steht im Energieaustausch mit den Wänden, die aus Atomen in verschiedenen Energieniveaus bestehen. Die relative Verteilung der Atomzustände die durch Übergänge der Frequenz $\omega_k = c|\mathbf{k}|$ miteinander verbunden sind, wird im Gleichgewicht durch eine Boltzmann-Verteilung bestimmt:

$$\frac{P_n}{P_0} = \frac{e^{-E_n/k_B T}}{e^{-E_0/k_B T}}. \quad (2.5.3)$$

Dabei entspricht die Energie E_0 dem Zustand $|0\rangle$ und E_n dem Zustand $|n\rangle$, wobei $\hbar\omega_{\mathbf{k}} = E_n - E_0$.

Die Absorption und induzierte Emission von Photonen können durch die folgenden Ratengleichungen beschrieben werden

$$\left(\frac{dN_{\mathbf{k},\lambda}}{dt}\right)_{\text{abs}} = -BN_{\mathbf{k},\lambda}P_0, \quad (2.5.4)$$

$$\left(\frac{dN_{\mathbf{k},\lambda}}{dt}\right)_{\text{ind-em}} = +BN_{\mathbf{k},\lambda}P_n, \quad (2.5.5)$$

wobei B ein reeller positiver Koeffizient ist. Die Raten sind proportional zur mittleren Zahl der Photonen, sowie zur Wahrscheinlichkeit ein Atom im Zustand $|0\rangle$ (Absorption) beziehungsweise $|n\rangle$ (Emission) zu finden. Da $P_n < P_0$, gilt

$$\left(\frac{dN_{\mathbf{k},\lambda}}{dt}\right)_{\text{abs}} + \left(\frac{dN_{\mathbf{k},\lambda}}{dt}\right)_{\text{ind-em}} \neq 0, \quad (2.5.6)$$

so dass im Laufe der Zeit die Zahl der Photonen kontinuierlich abnehmen würde und natürlich auch die Verteilung der Atomzustände nicht mehr dem Verhältnis in (2.5.3) entsprechen könnte. Offensichtlich benötigen wir für das thermische Gleichgewicht eine zusätzliche Emissionskomponente. Diese entspricht der spontanen Emission, gegeben durch

$$\left(\frac{dN_{\mathbf{k},\lambda}}{dt}\right)_{\text{spont-em}} = AP_n, \quad (2.5.7)$$

und ist unabhängig von der Zahl der vorhandenen Photonen. Mit dem zusätzlichen Koeffizienten A haben wir genügend freie Variablen, um das thermische Gleichgewicht zu

gewährleisten:

$$\begin{aligned}
0 &= \left(\frac{dN_{\mathbf{k},\lambda}}{dt} \right)_{\text{abs}} + \left(\frac{dN_{\mathbf{k},\lambda}}{dt} \right)_{\text{ind-em}} + \left(\frac{dN_{\mathbf{k},\lambda}}{dt} \right)_{\text{spont-em}} \\
&= BN_{\mathbf{k},\lambda}(P_n - P_0) + AP_n .
\end{aligned} \tag{2.5.8}$$

Diese Gleichung wird durch

$$N_{\mathbf{k},\lambda} = \bar{N}_{\mathbf{k},\lambda} \quad \text{und} \quad A = B\bar{N}_{\mathbf{k},\lambda} (e^{(E_n - E_0)/k_B T} - 1) = B \tag{2.5.9}$$

gelöst. so dass die Emissionsrate die Form hat,

$$\left(\frac{dN_{\mathbf{k},\lambda}}{dt} \right)_{\text{total-em}} = AP_n(N_{\mathbf{k},\lambda} + 1) , \tag{2.5.10}$$

was genau dem Resultat unserer früheren Diskussion (2.4.22) entspricht. Nun wird auch klar, wie die Einstein-Koeffizienten A und B mit dem Matrixelement der Goldenen Regel zusammenhängen.

2.5.1 Spontane Emissionsrate im Wasserstoff-Atom

Als Beispiel betrachten wir den spontanen Übergang $|2p\rangle \rightarrow |1s\rangle$ im Wasserstoff-Atom in der elektrischen Dipolnäherung:

$$\begin{aligned}
\Gamma_{2p \rightarrow 1s} &= \sum_{\mathbf{k},\lambda} \frac{4\pi^2 e^2}{\omega L^3} \delta(E_{2p} - E_{1s} - \hbar\omega) |\langle 1s | \hat{\mathbf{j}}(\mathbf{k}) \cdot \mathbf{e}^*(\mathbf{k}, \lambda) | 2p \rangle|^2 \\
&= \sum_{\lambda} \int \frac{d\Omega_{\mathbf{k}}}{(2\pi)^3} d\omega \frac{\omega^2}{c^3} \frac{4\pi^2 e^2}{\omega} \delta(E_{2p} - E_{1s} - \hbar\omega) \omega^2 \underbrace{|\langle 1s | \hat{\mathbf{r}} \cdot \mathbf{e}^*(\mathbf{k}, \lambda) | 2p \rangle|^2}_{\approx 0.55a_0^2} .
\end{aligned} \tag{2.5.11}$$

Alles zusammengenommen ergibt sich

$$\Gamma_{2p \rightarrow 1s} = \frac{2\omega_{2p-1s}^3 e^2}{3c^3 \hbar} 0.55a_0^2 \approx 6 \times 10^8 s^{-1} \quad \Rightarrow \quad \text{Zerfallszeit} \quad \tau \approx 10^{-9} s . \tag{2.5.12}$$

Wenn wir diese als Linienbreite des angeregten Zustandes betrachten, dann ergibt sich

$$\frac{\hbar\Gamma}{\varepsilon_{2p} - \varepsilon_{1s}} \approx 4 \times 10^{-8} , \tag{2.5.13}$$

d.h. die Verbreiterung der Absorptionslinie durch spontane Zerfälle ist äusserst klein.

2.6 Lichtstreuung

Schliesslich wollen wir noch untersuchen, wie elektromagnetische Strahlung durch geladene Teilchen gestreut wird, wobei wir hier auch die Teilchennatur der Strahlung mitberücksichtigen wollen. Das bedeutet, dass wir uns für Prozesse interessieren, bei denen ein Übergang zwischen einem Anfangs- und einem Endzustand der folgenden Form stattfindet:

$$|0; N_{\mathbf{k},\lambda}, N_{\mathbf{k}',\lambda'} = 0\rangle \implies |n; N_{\mathbf{k},\lambda} - 1, N_{\mathbf{k}',\lambda'} = 1\rangle . \quad (2.6.1)$$

Aus dem Hamilton-Operator (2.2.8) lesen wir ab, dass solche Prozesse in erster Ordnung möglich sind, und zwar vermöge der Terme

$$\hat{H}_I = \frac{e^2}{2mc^2} \int d^3r \hat{\rho}(\mathbf{r}) \hat{\mathbf{A}}(\mathbf{r})^2 . \quad (2.6.2)$$

Ausserdem gibt es in zweiter Ordnung (via Zwischenzustände) den Term

$$\hat{H}_{II} = -\frac{e}{c} \int d^3r \hat{\mathbf{j}}(\mathbf{r}) \cdot \hat{\mathbf{A}}(\mathbf{r}) + e \int d^3r e \hat{\rho}(\mathbf{r}) \hat{\phi}(\mathbf{r}) \quad (2.6.3)$$

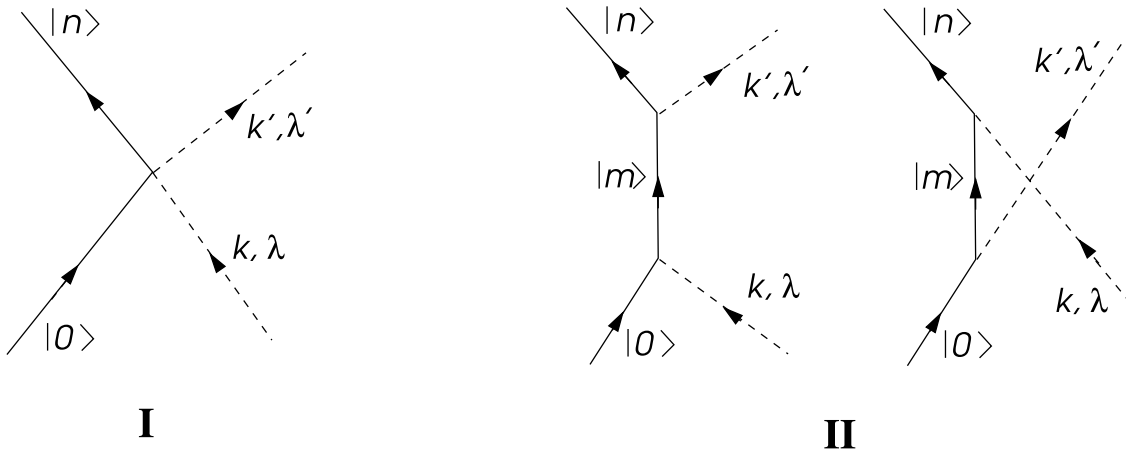


Abbildung 4: Feynman-Diagramme der beiden Prozesse.

2.6.1 Der erste Ordnung Beitrag

Wir betrachten zunächst den Beitrag von \hat{H}_I . Das Matrixelement, das wir berechnen müssen, ist

$$\begin{aligned}
M_I &= \langle n; N_{\mathbf{k},\lambda} - 1, N_{\mathbf{k}',\lambda'} = 1 | \hat{H}_I | 0; N_{\mathbf{k},\lambda}, N_{\mathbf{k}',\lambda'} = 0 \rangle \\
&= \frac{e^2}{2mc^2} \int d^3r \langle n | \hat{\rho}(\mathbf{r}) | 0 \rangle \underbrace{\langle N_{\mathbf{k},\lambda} - 1, N_{\mathbf{k}',\lambda'} = 1 | \hat{\mathbf{A}}(\mathbf{r})^2 | N_{\mathbf{k},\lambda}, N_{\mathbf{k}',\lambda'} = 0 \rangle}_{= 2 \frac{2\pi\hbar c^2}{L^3\sqrt{\omega\omega'}} \sqrt{N_{\mathbf{k},\lambda}} \mathbf{e}(\mathbf{k}, \lambda) \cdot \mathbf{e}^*(\mathbf{k}', \lambda') e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{k}')\cdot\mathbf{r}}} , \\
& \hspace{15em} (2.6.4)
\end{aligned}$$

wobei $\omega = c|\mathbf{k}|$ und $\omega' = c|\mathbf{k}'|$ bezeichnet, und wir (2.4.16) verwendet haben. Ausgedrückt durch den klassischen Elektronenradius

$$r_0 = \frac{e^2}{mc^2} = 2.8 \times 10^{-13} \text{ cm} \quad (2.6.5)$$

ergibt sich damit für das Matrixelement

$$M_I = r_0 \frac{2\pi\hbar c^2}{L^3\sqrt{\omega\omega'}} \sqrt{N_{\mathbf{k},\lambda}} \langle n | \hat{\rho}_{\mathbf{k}-\mathbf{k}'} | 0 \rangle \mathbf{e}(\mathbf{k}, \lambda) \cdot \mathbf{e}^*(\mathbf{k}', \lambda') \quad (2.6.6)$$

mit $\hat{\rho}_{\mathbf{k}}$ als Fouriertransformierte von $\hat{\rho}(\mathbf{r})$. Die Übergangsrate ergibt sich aus der Goldenen Regel

$$\begin{aligned}
\Gamma_{0 \rightarrow n; (\mathbf{k}, \lambda) \rightarrow (\mathbf{k}', \lambda')} &= \frac{2\pi}{\hbar} \delta(E_0 + \hbar\omega - E_n - \hbar\omega') \left(\frac{2\pi\hbar r_0 c^2}{L^3} \right)^2 \frac{N_{\mathbf{k},\lambda}}{\omega\omega'} \\
&\quad \times |\mathbf{e}(\mathbf{k}, \lambda) \cdot \mathbf{e}^*(\mathbf{k}', \lambda')|^2 |\langle n | \hat{\rho}_{\mathbf{k}-\mathbf{k}'} | 0 \rangle|^2 . \quad (2.6.7)
\end{aligned}$$

Wenn wir nun die Streuung der Photonen in einen gewissen Raumwinkel $d\Omega_{\mathbf{k}'}$ um \mathbf{k}' betrachten und mit der Stromdichte der einfallenden Photonen normieren, $j_{ph} = cN_{\mathbf{k},\lambda}/L^3$, dann finden wir den differentiellen Wirkungsquerschnitt

$$\frac{d\sigma}{d\Omega_{\mathbf{k}'}} = r_0^2 \frac{\omega'}{\omega} |\mathbf{e}(\mathbf{k}, \lambda) \cdot \mathbf{e}^*(\mathbf{k}', \lambda')|^2 |\langle n | \hat{\rho}_{\mathbf{k}-\mathbf{k}'} | 0 \rangle|^2 . \quad (2.6.8)$$

Wir nehmen nun an, dass die Photonenergie sehr viel grösser ist als die Bindungsenergie der Elektronen zu den Atomen. Dann dürfen wir die Elektronen als frei betrachten. Für ein einzelnes Elektron ergibt sich

$$\langle n | \hat{\rho}_{\mathbf{k}-\mathbf{k}'} | 0 \rangle = \delta_{\mathbf{k}+\mathbf{q}_0, \mathbf{k}'+\mathbf{q}_n} , \quad (2.6.9)$$

wobei der Impuls des Elektrons von $\hbar\mathbf{q}_0$ in $\hbar\mathbf{q}_n$ übergeht. Der differentielle Wirkungsquerschnitt ist dann

$$\frac{d\sigma_{\mathbf{q}_0 \rightarrow \mathbf{q}_n}}{d\Omega_{\mathbf{k}'}} = r_0^2 \frac{\omega'}{\omega} |\mathbf{e}(\mathbf{k}, \lambda) \cdot \mathbf{e}^*(\mathbf{k}', \lambda')|^2 \delta_{\mathbf{k}+\mathbf{q}_0, \mathbf{k}'+\mathbf{q}_n} . \quad (2.6.10)$$

Wenn wir über alle \mathbf{q}_n (Elektron-Endzustand) summieren, ergibt sich für die Photonenstreuung

$$\frac{d\sigma}{d\Omega_{\mathbf{k}'}} = r_0^2 \frac{\omega'}{\omega} |\mathbf{e}(\mathbf{k}, \lambda) \cdot \mathbf{e}^*(\mathbf{k}', \lambda')|^2 \quad (2.6.11)$$

als die Wahrscheinlichkeit, bei festem Einfallswellenvektor \mathbf{k} ein gestreutes Photon im Raumwinkel $d\Omega_{\mathbf{k}'}$ um \mathbf{k}' zu finden. Dies ist die sogenannte **Thomson-Streuung**, die dem nicht-relativistischen Grenzfall der Compton-Streuung entspricht. Offensichtlich ist die Streuung am stärksten, wenn sich die Polarisation nicht ändert. Es muss jedoch beachtet werden, dass die Polarisation immer senkrecht auf der Propagationsrichtung der Photonen steht.

2.6.2 Zweite Ordnung

Nun wenden wir uns den Termen zu, die Streuung in zweiter Ordnung, via einem Zwischenzustand, ergeben. Anstelle des Hamilton-Operators \hat{H}_{II} verwenden wir jedoch eine modifizierte Form: Wir schreiben den Hamilton-Operator um, indem wir folgende Eichtransformation vornehmen.

$$\begin{aligned} \chi(\mathbf{r}, t) = -\mathbf{r} \cdot \mathbf{A}(\mathbf{r}, t) &\Rightarrow \mathbf{A}(\mathbf{r}, t) \rightarrow \mathbf{A}'(\mathbf{r}, t) = -\sum_{\mu} r_{\mu} \nabla A_{\mu}(\mathbf{r}, t). \\ &\Rightarrow \phi \rightarrow \phi'(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{c} \mathbf{r} \cdot \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t} = -\mathbf{r} \cdot \mathbf{E}(\mathbf{r}, t). \end{aligned} \quad (2.6.12)$$

Aus (2.2.8) ergibt sich dann

$$\hat{H}_{II} = -\int d^3r \sum_{\mu, \nu} \frac{e}{c} \hat{j}_{\mu} r_{\nu} \nabla_{\mu} \hat{A}_{\nu}(\mathbf{r}, t) - e \int d^3r \mathbf{r} \cdot \hat{\mathbf{E}}(\mathbf{r}, t) \hat{\rho}(\mathbf{r}), \quad (2.6.13)$$

wobei

$$\begin{aligned} \hat{\mathbf{E}}(\mathbf{r}, t) &= -\frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t} \hat{\mathbf{A}}(\mathbf{r}, t) \\ &= \frac{i}{c\sqrt{L^3}} \sum_{\mathbf{k}, \lambda} \sqrt{\frac{\hbar\omega_{\mathbf{k}}}{2}} \left(\hat{a}_{\mathbf{k}\lambda} \mathbf{e}(\mathbf{k}, \lambda) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - i\omega_{\mathbf{k}} t} + \hat{a}_{\mathbf{k}\lambda}^{\dagger} \mathbf{e}^*(\mathbf{k}, \lambda) e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} + i\omega_{\mathbf{k}} t} \right). \end{aligned} \quad (2.6.14)$$

In (2.6.13) ist der erste der beiden Terme um α kleiner als der zweite, auf den wir uns nun beschränken werden. Wir betrachten das Matrixelement für den Übergang zwischen den Zuständen $|0\rangle$ und $|n\rangle$, wobei wir über einen Zwischenzustand $|m\rangle$ gehen. Dies ergibt ein Matrixelement zweiter Ordnung in \hat{H}_{II} :

$$\begin{aligned}
M_{0 \rightarrow n} &= \sum_m \frac{\langle n; N_{\mathbf{k}, \lambda} - 1, N_{\mathbf{k}', \lambda'} = 1} | \hat{H}_{II} | m; N_{\mathbf{k}, \lambda} - 1, N_{\mathbf{k}', \lambda'} = 0 \rangle \langle m; N_{\mathbf{k}, \lambda} - 1, N_{\mathbf{k}', \lambda'} = 0 | \hat{H}_{II} | 0; N_{\mathbf{k}, \lambda}, N_{\mathbf{k}', \lambda'} = 0 \rangle}{\varepsilon_0 + \hbar\omega - \varepsilon_m + i\eta} \\
&+ \sum_m \frac{\langle n; N_{\mathbf{k}, \lambda} - 1, N_{\mathbf{k}', \lambda'} = 1} | \hat{H}_{II} | m; N_{\mathbf{k}, \lambda}, N_{\mathbf{k}', \lambda'} = 1 \rangle \langle m; N_{\mathbf{k}, \lambda}, N_{\mathbf{k}', \lambda'} = 1 | \hat{H}_{II} | 0; N_{\mathbf{k}, \lambda}, N_{\mathbf{k}', \lambda'} = 0 \rangle}{\varepsilon_0 - \hbar\omega' - \varepsilon_m + i\eta}, \tag{2.6.15}
\end{aligned}$$

wobei wir zwei mögliche Formen der Zwischenzustände haben, wie in der obigen Figur illustriert wurde ($\eta = 0_+$). Entweder wird zunächst ein Photon in der Mode (\mathbf{k}, λ) absorbiert und dann eines der Mode (\mathbf{k}', λ') emittiert, oder es wird zuerst das letztere emittiert und dann das erstere absorbiert.

Mit der Näherung $e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \approx 1$ erhalten wir

$$\begin{aligned}
M_{0 \rightarrow n} &= \frac{2\pi\hbar e^2}{L^3} (N_{\mathbf{k}, \lambda} \omega \omega')^{1/2} \sum_m \left[\frac{\langle n | \hat{\mathbf{r}} \cdot \mathbf{e}^*(\mathbf{k}', \lambda') | m \rangle \langle m | \hat{\mathbf{R}} \cdot \mathbf{e}(\mathbf{k}, \lambda) | 0 \rangle}{\varepsilon_0 + \hbar\omega - \varepsilon_m + i\eta} \right. \\
&\quad \left. + \frac{\langle n | \hat{\mathbf{R}} \cdot \mathbf{e}(\mathbf{k}, \lambda) | m \rangle \langle m | \hat{\mathbf{R}} \cdot \mathbf{e}^*(\mathbf{k}', \lambda') | 0 \rangle}{\varepsilon_0 - \hbar\omega' - \varepsilon_m + i\eta} \right], \tag{2.6.16}
\end{aligned}$$

wobei $\hat{\mathbf{R}} = \sum_j \hat{\mathbf{r}}_j$. Die Goldene Regel führt dann auf

$$\Gamma_{0 \rightarrow n; (\mathbf{k}, \lambda) \rightarrow (\mathbf{k}', \lambda')} = \frac{2\pi}{\hbar} \delta(\varepsilon_0 + \hbar\omega - \varepsilon_n - \hbar\omega') |M_{0 \rightarrow n}|^2. \tag{2.6.17}$$

Falls wir Γ durch den Strom der Photonen in der Mode (\mathbf{k}, λ) , $N_{\mathbf{k}, \lambda} c / L^3$, dividieren, erhalten wir den differentiellen Wirkungsquerschnitt:

$$\begin{aligned}
\frac{d\sigma_{0 \rightarrow n}}{d\Omega_{\mathbf{k}'}} &= \frac{e^4 \omega_k \omega'^3}{c^4} \left| \sum_m \left\{ \frac{\langle n | \hat{\mathbf{R}} \cdot \mathbf{e}^*(\mathbf{k}', \lambda') | m \rangle \langle m | \hat{\mathbf{R}} \cdot \mathbf{e}(\mathbf{k}, \lambda) | 0 \rangle}{\varepsilon_0 + \hbar\omega - \varepsilon_m + i\eta} \right. \right. \\
&\quad \left. \left. + \frac{\langle n | \hat{\mathbf{R}} \cdot \mathbf{e}(\mathbf{k}, \lambda) | m \rangle \langle m | \hat{\mathbf{R}} \cdot \mathbf{e}^*(\mathbf{k}', \lambda') | 0 \rangle}{\varepsilon_0 - \hbar\omega' - \varepsilon_m + i\eta} \right\} \right|^2 \tag{2.6.18}
\end{aligned}$$

Diese Form der Streuung wird **Raman-Streuung** genannt und ist ein wichtiges Verfahren der Spektroskopie in der Festkörperphysik. Hier können Übergänge beobachtet werden, die in der einfachen Photonabsorption/-emission verboten sind. Beachte, dass die beiden Zustände $|0\rangle$ und $|n\rangle$ die gleiche Parität haben, während die Zwischenzustände die andere Parität aufweisen. Daher gibt es keinen direkten Dipolübergang zwischen $|0\rangle$ und $|n\rangle$. Ferner sind Resonanzen in der Raman-Streuung möglich, wenn $\hbar\omega' \approx \varepsilon_m - \varepsilon_0$ oder wenn $\hbar\omega \approx \varepsilon_m - \varepsilon_0$.

Man bezeichnet

$$\hbar\omega - \hbar\omega' = \varepsilon_n - \varepsilon_0 \quad \begin{cases} > 0 & \text{Stokes-Streuung} \\ < 0 & \text{Anti-Stokes-Streuung} \end{cases} \tag{2.6.19}$$

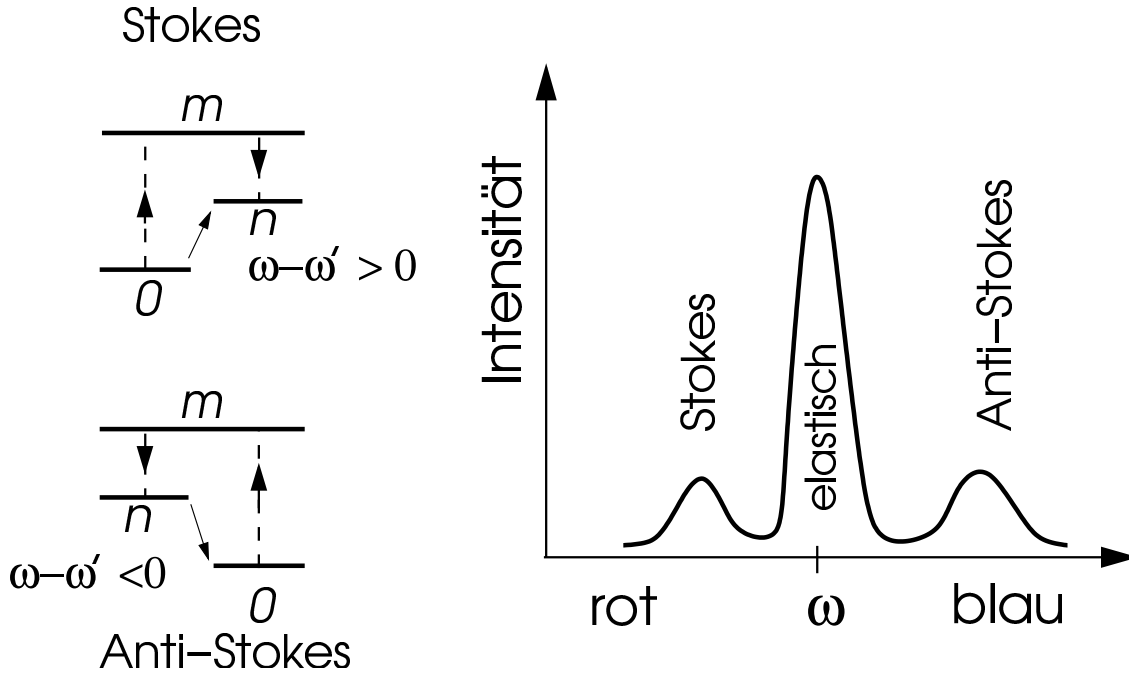


Abbildung 5: Während wir im Atom Übergänge zwischen verschiedenen Energieniveaus untersuchen können, sind in Festkörpern die Gitterschwingungen (Phononen) wesentlich. Ein Raman-Streuprozess ergibt eine Stokes-Linie (Anti-Stokes-Linie), wenn ein Phonon erzeugt (absorbiert) wird.

Zum Abschluss möchten wir noch den Grenzfall elastischer Streuung untersuchen, d.h. $\omega = \omega'$ und $\varepsilon_n = \varepsilon_0$ während $\varepsilon_m - \varepsilon_0 \gg \hbar\omega$. Unter dieser Bedingung ergibt der differentielle Wirkungsquerschnitt (2.6.18):

$$\frac{d\sigma}{d\Omega'} = \omega^4 \frac{e^4}{c^4} \left| \sum_m \left\{ \frac{\langle n | \hat{\mathbf{R}} \cdot \mathbf{e}^*(\mathbf{k}', \lambda') | m \rangle \langle m | \hat{\mathbf{R}} \cdot \mathbf{e}(\mathbf{k}, \lambda) | 0 \rangle}{\varepsilon_0 - \varepsilon_m} + \frac{\langle n | \hat{\mathbf{R}} \cdot \mathbf{e}(\mathbf{k}, \lambda) | m \rangle \langle m | \hat{\mathbf{R}} \cdot \mathbf{e}^*(\mathbf{k}', \lambda') | 0 \rangle}{\varepsilon_0 - \varepsilon_m} \right\} \right|^2 \quad (2.6.20)$$

d.h. wir erhalten elastische Streuung der Photonen, die proportional zur vierten Potenz der Frequenz ist. Dies ist die sogenannte **Rayleigh-Streuung**, die Lord Rayleigh klassisch hergeleitet hatte. Die elastische Photon-Streuung ist also ultraviolett-dominiert. Damit verstehen wir, wieso der Himmel blau erscheint (blaues Licht wird maximal gestreut) und die Sonne am Abend rot erscheint (rot wird am wenigsten an der direkten Passage durch die Atmosphäre gehindert).