Kopplung an das elektromagnetische Feld

Elektrische Ladungen \( q \) koppeln direkt an das elektromagnetische Feld. Um die Kopplung eines quantenmechanischen Systems an eine elektromagnetische Welle zu beschreiben, führt man das Vektorpotential \( \mathbf{A}(x,t) \) und das elektrische Potential \( \phi(x,t) \) ein.

\[
\begin{align*}
\mathbf{E} &= -\nabla \phi(x,t) - \frac{\partial}{\partial t} \mathbf{A}(x,t) \\
\mathbf{B} &= \nabla \times \mathbf{A}(x,t)
\end{align*}
\]

\[
\begin{align*}
[\mathbf{E}] &= \frac{\mathbf{V}}{m} \\
[\phi] &= V \\
[\mathbf{B}] &= \frac{\mathbf{C} \cdot V s}{m} = \frac{V m \cdot s^2}{m} = \frac{\mathbf{J}}{m}
\end{align*}
\]

Die Dimension des Linearimpulses ist: \( [\mathbf{P}] = \frac{k_B \cdot m}{s} = \frac{\mathbf{J}}{m} = [\mathbf{e} \mathbf{A}] \)

Man erhält für ein Teilchen der Masse \( m \) und der Ladung \( q = -e \) in einem elektromagnetischen Feld:

\[
\hat{\mathcal{H}} = \frac{\hat{\mathcal{H}}_0}{2m} \left( \hat{\mathbf{p}} - e \mathbf{A} \right)^2 + \sum V(x) + e \phi(x,t) \\
\text{Hamilton-Operator}
\]

Für elektromagnetische Wellen (im Vakuum) kann man \( \phi(x,t) = 0 \) setzen.

\[
\begin{align*}
\hat{\mathcal{H}} &= \frac{1}{2m} \left( \hat{\mathbf{p}} - e \mathbf{A} \right)^2 + V(x) \\
\text{Nun ist } \hat{\mathbf{p}} &= \frac{\hbar}{i} \nabla \\
\hat{\mathcal{H}} &= \frac{1}{2m} \left( \frac{\hbar^2}{i} \nabla - e \mathbf{A} \right)^2 + V(x) = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(x) - e^2 \frac{e}{2m} \mathbf{A} \cdot \mathbf{A} - \frac{e^2}{2m} |\mathbf{A}|^2
\end{align*}
\]

\[
\begin{align*}
\hat{\mathcal{H}} &= -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(x) + \frac{i \hbar e}{2m} \left\{ \nabla A + A \nabla \right\} + \frac{e^2}{2m} |\mathbf{A}|^2 \\
\hat{\mathcal{H}} &= \hat{\mathcal{H}}_0 + \hat{\mathcal{H}}'
\end{align*}
\]

\( \hat{\mathcal{H}}_0 \) ist der Operator für das quantenmechanische System.

\( \hat{\mathcal{H}}' \) ist der Operator für die Kopplung an das EM-Feld.

\[
[\nabla \mathbf{A} + \mathbf{A} \nabla] \Psi(x) = (\nabla \cdot \mathbf{A}) \Psi(x) + \mathbf{A} \cdot \nabla \Psi(x) + \mathbf{A} \times \nabla \times \Psi(x)
\]

Da in der Coulomb-Gleichung \( (\nabla \cdot \mathbf{A}) = 0 \) ist, hat man:

\[
\nabla \cdot \mathbf{A} = \frac{\mathbf{J}}{\mathbf{C}}
\]

Für nicht zu starke Felder gilt: \( e^2 \left| \mathbf{A} \right|^2 \) ist vernachlässigbar.

-1-
\[ \vec{J} = \vec{J}_0 + \frac{i e \hbar}{m} \, \vec{A} \cdot \nabla \]

Die Dimension von \( [\vec{J}] = \frac{C \cdot J \cdot s}{m^3} \) ist \( \frac{A \cdot V \cdot s}{N \cdot m^3} = \frac{A \cdot V \cdot s}{J} \) = \( J \)

Der Operator \( \vec{J} \) hat also die korrekte Dimension.

Wir betrachten eine ebene elektromagnetische Welle:

\[ \vec{E}(\vec{r}, t) = \vec{E}_o \exp \left( i \omega t - i k \cdot \vec{r} \right) \]

Konkret betrachten wir eine Welle in \( z \)-Richtung: \( \vec{k} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} \)

\[ \vec{E}(\vec{r}, t) = \vec{E}_0 \exp \left( i \omega t \right) \exp \left( -i k \cdot z \right) \]

Weil die Welle rein transversal ist, hat man:

\[ \vec{E}_0 = \begin{pmatrix} \vec{E}_{ox} \\ \vec{E}_{oy} \\ 0 \end{pmatrix} \]

Man weiß nun folgende Matrixelemente zwischen den stationären Zuständen \( |i\rangle, |f\rangle \) berechnen:

\[ \overline{M} = \langle f | \frac{i e \hbar}{m} \, \vec{A} \cdot \nabla | i \rangle \]

\[ \overline{M}_x = \frac{i e \hbar}{m} \, \vec{A}_{ox} \cdot \langle f | e^{-i k z} \frac{\partial}{\partial x} | i \rangle \]

\[ \overline{M}_y = \frac{i e \hbar}{m} \, \vec{A}_{oy} \cdot \langle f | e^{-i k z} \frac{\partial}{\partial y} | i \rangle \]

Jetzt entwickelt man den Term \( e^{-i k z} = 1 - i k z + \frac{k^2 \cdot z^2}{2!} \)

Das quantenmechanische System, welches an das Strobungsfeld gekoppelt ist, sei bei \( z = 0 \) und habe die "Ausdehnung" \( a \).

\( a \) ist etwa die Ausdehnung der Wellenfunktion, also \( a \ll \frac{1}{nm} \) bei Atomen bzw. Molekülen

\[ k \cdot a = \frac{2 \pi}{\lambda} \cdot a = \frac{2 \pi}{2 \pi} \cdot a = \frac{a}{2 \pi} \]
Für Infrarotschwingung gilt: \( \lambda > 1 \mu m \Rightarrow \frac{2 \pi}{\lambda} \ll 2 \pi \cdot 1 \mu m = 2 \pi \cdot 1000 \)

Deshalb ist \( k \cdot z \) immer sehr klein gegen 1.

In der Dipolannahme setzt man: \( e^{-ikz} = \mathbb{1} \) Dipolüberlegung.

\[
M_{x} = \frac{ie}{m} e^{i \omega t} \langle f | \frac{\partial}{\partial x} | i \rangle \\
M_{y} = \frac{ie}{m} e^{i \omega t} \langle f | \frac{\partial}{\partial y} | i \rangle
\]

\( \frac{\partial}{\partial x}, \frac{\partial}{\partial y} \) nennt man Dipol-Gedächtnis-Operatoren.

Folgende Beziehung wird weiter unten bewiesen:

\[
\langle f | \frac{\partial}{\partial x} | i \rangle = -\frac{m}{\hbar^2} (E_f - E_i) \langle f | x | i \rangle \\
\langle f | \frac{\partial}{\partial y} | i \rangle = -\frac{m}{\hbar^2} (E_f - E_i) \langle f | y | i \rangle
\]

Dipol-Gedächtnis-Operatoren

Hieraus ergibt sich:

\[
\frac{\partial}{\partial x} = \sum \frac{m}{\hbar^2} (E_f - E_i) \langle f | x | i \rangle
\]

\[
\frac{\partial}{\partial y} = \sum \frac{m}{\hbar^2} (E_f - E_i) \langle f | y | i \rangle
\]

Diese Beziehung wird oft benutzt, um die Matrixelemente zu berechnen.

Eine Dimensionsbetrachtung zeigt:

\[
[\frac{\partial}{\partial x}] = \frac{A}{m} \sum \frac{m}{\hbar^2} (E_f - E_i) \langle f | x | i \rangle
\]

Die Übergangsrate \( \frac{dW_{if}}{dt} \) ist proportional zum Betragssquadrat der Matrixelemente.

\[
\frac{dW_{if}}{dt} \propto \frac{m^2}{\hbar^2} (E_f - E_i)^2 \left\{ \langle f | x | i \rangle^2 + \langle f | y | i \rangle^2 \right\}
\]

\( \Delta E = (E_f - E_i) \)

Die absorbierter Leistung folgt dann: \( \frac{dp}{dt} \propto \Delta E \Delta E^2 = \Delta E^3 \)

Dies ist charakteristisch für elektrische Dipolstrahlung.

Für kleine Energieunterschiede \( \Delta E \) hat das eine sehr kleine Kopplung zu dem elektromagnetischen Feld zur Folge.
Beweis für die Beziehungen:
\[ \langle \phi| \partial_x |i\rangle = -\frac{m}{\hbar^2} (E_f - E_z) \langle \phi| y |i\rangle \]
\[ \langle \phi| \partial_y |i\rangle = -\frac{m}{\hbar^2} (E_f - E_z) \langle \phi| y |i\rangle \]
Es genügt, eine der beiden Beziehungen zu beweisen.
Wir betrachten eine 1-d Schrödingers Gleichung bezüglich x. Über die anderen beiden Koordinaten kann jeweils integriert werden.
Wir behandeln in der Ortdarstellung und Wellenfunktionen:

\[ |i\rangle = \psi_i(x) \]
\[ \langle i| = \psi_i^*(x) \]
\[ |\phi\rangle = \psi_\phi(x) \]
\[ \langle \phi| = \psi_\phi^*(x) \]

Der Hamilton-Operator \( \hat{H}_0 \) ist hermitisch:
\[ \frac{d^2}{dx^2} \psi_\phi^*(x) + \frac{2m}{\hbar^2} \left[ E_f - V(x) \right] \psi_\phi^*(x) = 0 \]
\[ \frac{d^2}{dx^2} \psi_i(x) + \frac{2m}{\hbar^2} \left[ E_f - V(x) \right] \psi_i(x) = 0 \]

\[ \times \psi_\phi^*(x) \]

\[ \times \psi_i(x) \]

Gleichungen subtrahieren.

\[ - \int_{-\infty}^{+\infty} \left[ \psi_i(x) \frac{d^2}{dx^2} \psi_\phi^*(x) - \psi_\phi^*(x) \frac{d^2}{dx^2} \psi_i(x) \right] dx = \frac{2m}{\hbar^2} \int_{-\infty}^{+\infty} \left[ E_f - E_z \right] \psi_\phi^*(x) \psi_i(x) dx \]

Die linke Seite kann partiell integriert werden.

\[ \int_{-\infty}^{+\infty} \psi_i(x) \frac{d}{dx} \left( \psi_\phi^*(x) \right) dx = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi_\phi^*(x) \frac{d}{dx} \psi_i(x) dx \]

\[ = 0 \]

\[ - \int_{-\infty}^{+\infty} \psi_i(x) \frac{d}{dx} \psi_\phi^*(x) dx = -\int_{-\infty}^{+\infty} \psi_\phi^*(x) \frac{d}{dx} \psi_i(x) dx \]

\[ = 0 \]

\[ \int_{-\infty}^{+\infty} \psi_i(x) \frac{d}{dx} \psi_\phi^*(x) dx = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi_\phi^*(x) \frac{d}{dx} \psi_i(x) dx \]

\[ = 0 \]
\[
\frac{\partial^2}{\partial x^2} \psi_i^*(x) = -\int_{-\infty}^{\infty} \psi_j(x_1) \frac{\partial^2}{\partial x_1^2} \psi_i^*(x_1) \, dx_1 - \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\partial}{\partial x} \psi_j(x_1) \frac{\partial}{\partial x} \psi_i^*(x_1) \, dx_1
\]

analog:

\[
\int_{-\infty}^{\infty} \frac{\partial}{\partial x} \psi_i^*(x) \, dx = -\int_{-\infty}^{\infty} \frac{\partial}{\partial x} \psi_j(x_1) \psi_i^*(x_1) \, dx_1 - \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\partial}{\partial x} \psi_i^*(x_1) \psi_i'(x_1) \, dx_1
\]

Kombiniert man die beiden Ausdrücke, so hat man:

\[
\int_{-\infty}^{\infty} \psi_i^*(x) \frac{\partial^2}{\partial x^2} \psi_i^*(x) = -\int_{-\infty}^{\infty} \psi_i^*(x) \psi_i''(x) \, dx = \int_{-\infty}^{\infty} \psi_i^*(x) \psi_i'(x) \, dx
\]

\[
-\int_{-\infty}^{\infty} \psi_i'(x) \, dx = 2m \left( E_f - E_i \right) \int_{-\infty}^{\infty} \psi_i^*(x) \psi_i'(x) \, dx
\]

Somit:

\[
\int_{-\infty}^{\infty} \frac{\partial}{\partial x} \psi_i^*(x) \, dx = -\frac{2m}{\hbar^2} \left( E_f - E_i \right) \int_{-\infty}^{\infty} \psi_i^*(x) \psi_i'(x) \, dx
\]

\[
\langle f \mid \frac{\partial}{\partial x} \mid i \rangle = -\frac{m}{\hbar^2} \left( E_f - E_i \right) \langle f \mid x \mid i \rangle \quad \text{q.e.d.}
\]

Bei Atomen & Molekülen ist die Berechnung von \( \langle f \mid x \mid i \rangle \) meist am einfachsten, weil die Wellenfunktionen räumlich stark begrenzt sind und sich Matrixelemente der Form \( \int \psi_i^*(x) \psi_i'(x) \, dx \) gut berechnen lassen.

Bei Berechnungen im Festkörper mit gitter-periodische Wellenfunktionen ist die Form \( \langle f \mid \frac{\partial}{\partial x} \mid i \rangle \) sehr nützlich.