

Quantenmechanik II

Quantisierung des klassischen Strahlungsfeldes (2)

Wechselwirkung von Strahlung mit Materie

hier nur Emission und Absorption von Photonen durch Materie (gebundene Elektronen)

Minimalsubstitution

Der gesamte Hamiltonian für Materie und Strahlung lautet

$$H = H_{em} + H_{mat} + H_I, \quad (5.45)$$

wobei H_{em} das Lichtfeld alleine, H_{mat} die Materie alleine und H_I die Wechselwirkung zwischen beiden beschreibt,

$$H_{em} = \sum_{\vec{k}} \hbar \omega_{\vec{k}} \left(N_{\vec{k}} + \frac{1}{2} \right), \quad H_{mat} = \sum_i \frac{\vec{p}_i^2}{2m_i} + V(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots).$$

Wir vernachlässigen hier Spin-Effekte. Der Index i zählt die beteiligten Teilchen durch. Die Wechselwirkung H_I ergibt sich mit der Einführung elektromagnetischer Felder durch Minimalsubstitution in Coulomb-Eichung:

$$\vec{p}_i \quad \rightarrow \quad \vec{p}_i - \frac{e}{c} \vec{A}_{op}(\vec{r}_i, t),$$

wobei e die Elementarladung inst. Dabei ist zu beachten, daß für das Vektorpotential der Operator (5.21) einzusetzen ist, er beschreibt das Vektorpotential an der Stelle \vec{r}_i des i -ten Teilchens.

Licht-Materie-Wechselwirkung

Für die Wechselwirkung H_I von Licht und Materie kommt dann mit $\vec{A}_{op}^i = \vec{A}_{op}(\vec{r}_i, t)$

$$\begin{aligned}
 H_I &= \sum_i \left(-\frac{e}{2m_i c} \left(\vec{p}_i \cdot \vec{A}_{op}^i + \vec{A}_{op}^i \cdot \vec{p}_i \right) + \frac{e^2}{2m_i c^2} \left(\vec{A}_{op}^i \right)^2 \right) \\
 &= - \sum_i \underbrace{\frac{e}{m_i c} \vec{A}_{op}^i \cdot \vec{p}_i}_{\text{paramagnetisch}} + \sum_i \underbrace{\frac{e^2}{2m_i c^2} \left(\vec{A}_{op}^i \right)^2}_{\text{diamagnetisch}} \equiv H_I' + H_I
 \end{aligned} \tag{5.46}$$

heraus, wobei wegen der Coulomb-Eichung, $\vec{\nabla} \cdot \vec{A} = 0$,

$$\vec{p} \cdot \vec{A} = \frac{\hbar}{i} \vec{\nabla} \cdot \vec{A} + \vec{A} \cdot \vec{p} = \vec{A} \cdot \vec{p}$$

gesetzt wurde. Die beiden Terme in (5.46) bezeichnet man als paramagnetische und diamagnetische Anteile. Der diamagnetische Term $\sim (\vec{A})^2$ koppelt an die Materie ausschliesslich durch den Ortsoperator \vec{r}_i im Argument des Vektorpotentials $\vec{A}_{op}^i = \vec{A}_{op}(\vec{r}_i, t)$.

Zustandsraum

Der gesamte Hamiltonian (5.45) wirkt auf einen Zustand, der sowohl das Lichtfeld als auch die Materie enthält:

$$|\text{Materiezustand}\rangle \otimes |\text{Lichtfeldzustand}\rangle$$

Störoperator für ein einzelnes Elektron

Im folgenden betrachten wir einen Spezialfall: Wir fragen nach den Übergangsraten, die ein einzelnes gebundenes Elektron in einem Atom (z. B. dem Wasserstoff-Atom) durch die Anwesenheit eines Strahlungsfeldes erfährt. Der Hamiltonian der Wechselwirkung lautet jetzt

$$H_I' = -\frac{e}{mc} \sum_{\vec{k}} \sqrt{\frac{2\pi\hbar c^2}{V\omega_{\vec{k}}}} \left(a_{\vec{k}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} + \text{h.c.} \right) \vec{u}_{\vec{k}} \cdot \vec{p}. \quad (5.47)$$

Zwei Vereinfachungen wurden hier gemacht. Erstens wurde der \vec{A}^2 -Term vernachlässigt und zweitens ist H_I' zeitunabhängig, da jeder $e^{i\omega t}$ -Faktor in der folgenden Rechnung sowieso wegfallen würde.²

²Man kann auch den zeitabhängigen Operator $\vec{A}_{op}(\vec{r}, t)$ ins Schrödinger-Bild transformieren und würde das gleiche Ergebnis erhalten. Die Zustände, die in der folgenden Rechnung auftreten, wären dann zeitabhängig, was allerdings nicht ins Gewicht fielen.

Fermi's goldene Regel

Wir betrachten nun H_I' als Störung. Die Goldene Regel für die Übergangrate von einem Anfangszustand $|i\rangle$ in einen Endzustand $|f\rangle$ lautet dann

$$\Gamma_{i \rightarrow f} = \frac{2\pi}{\hbar} \delta(E_i - E_f) |\langle f | H_I' | i \rangle|^2. \quad (5.48)$$

Gesamtenergien

Die Energien E_i und E_f sind die Gesamtenergien von Strahlungsfeld und Materie vor und nach dem Übergang, genau wie $|i\rangle$ und $|f\rangle$ die Zustände in *beiden* Hilbert-Räumen angeben. Wir nehmen an, der Anfangs- und Endzustand sei jeweils ein Eigenzustand von $H_0 = H_{em} + H_{mat}$:

$$H_{mat} |\epsilon_i\rangle = \epsilon_i |\epsilon_i\rangle$$

$$H_{mat} |\epsilon_f\rangle = \epsilon_f |\epsilon_f\rangle$$

$$H_{em} |\{n_{\vec{k}}^i\}\rangle = \sum_{\vec{k}} \hbar\omega_{\vec{k}} \left(n_{\vec{k}}^i + \frac{1}{2} \right) |\{n_{\vec{k}}^i\}\rangle$$

$$H_{em} |\{n_{\vec{k}}^f\}\rangle = \sum_{\vec{k}} \hbar\omega_{\vec{k}} \left(n_{\vec{k}}^f + \frac{1}{2} \right) |\{n_{\vec{k}}^f\}\rangle$$

Die Zustände lauten dann

$$|i\rangle = |\epsilon_i\rangle \otimes |\{n_{\vec{k}}^i\}\rangle, \quad |f\rangle = |\epsilon_f\rangle \otimes |\{n_{\vec{k}}^f\}\rangle.$$

Wir betrachten nun nacheinander die Emission und die Absorbtion eines Photons.

Emission eines Photons $\hbar\vec{k}$

Die Energien von Anfangs- und Endzustand sind

$$E_i = \varepsilon_i + \sum_{\vec{k}'} \hbar\omega_{\vec{k}'} \left(n_{\vec{k}'} + \frac{1}{2} \right)$$
$$E_f = \varepsilon_f + \sum_{\vec{k}'} \hbar\omega_{\vec{k}'} \left(n_{\vec{k}'} + \frac{1}{2} \right) + \hbar\omega_{\vec{k}},$$

denn es soll genau ein Photon der Energie $\hbar\omega_{\vec{k}}$ emittiert werden. Die Zustandsvektoren sind

$$|i\rangle = |\varepsilon_i\rangle \otimes |\dots, n_{\vec{k}}, \dots\rangle$$
$$|f\rangle = |\varepsilon_f\rangle \otimes |\dots, n_{\vec{k}} + 1, \dots\rangle.$$

Die Goldene Regel sagt nun aus, daß bei einem entsprechenden Übergang

$$E_i - E_f = \varepsilon_i - (\varepsilon_f + \hbar\omega_{\vec{k}}) = 0$$

gelten muß. Das ist die Energie-Erhaltung. Es gilt weiter

$$\langle f | H_I' | i \rangle = -\frac{e}{mc} \sum_{\vec{k}'} \sqrt{\frac{2\pi\hbar c^2}{V\omega_{\vec{k}'}}} \langle \varepsilon_f | \vec{u}_{\vec{k}'} e^{-i\vec{k}' \cdot \vec{r}} \vec{p} \varepsilon_i \rangle \langle \dots, n_{\vec{k}} + 1, \dots | a_{\vec{k}'}^\dagger | \dots, n_{\vec{k}}, \dots \rangle.$$

$$H_I' = -\frac{e}{mc} \sum_{\vec{k}} \sqrt{\frac{2\pi\hbar c^2}{V\omega_{\vec{k}}}} \left(a_{\vec{k}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} + \text{h.c.} \right) \vec{u}_{\vec{k}} \cdot \vec{p}.$$

Die Vernichter kommen nicht mehr vor, da die zugehörigen Matrixelemente sowieso verschwinden (links stehen mehr Photonen als rechts). Von der Summe bleibt nur ein Summand übrig, nämlich der für $\vec{k} = \vec{k}'$. Nur in diesem Fall wird durch den Erzeuger in der richtigen Mode ein Photon erzeugt, und das Skalarprodukt verschwindet nicht. Der zweite Faktor in der Klammer ergibt also

$$\langle \dots, n_{\vec{k}} + 1, \dots | a_{\vec{k}'}^\dagger | \dots, n_{\vec{k}}, \dots \rangle = \sqrt{n_{\vec{k}} + 1} \delta_{\vec{k}, \vec{k}'},$$

und die Übergangsrate für die Emission ist somit

$$\Gamma_{i \rightarrow f}^e = \frac{4\pi^2 e^2}{m^2 V \omega_{\vec{k}}} \delta(\varepsilon_i - (\varepsilon_f + \hbar\omega_{\vec{k}})) (n_{\vec{k}} + 1) \left| \langle \varepsilon_f | \vec{u}_{\vec{k}} e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}} \vec{p} | \varepsilon_i \rangle \right|^2. \quad (5.49)$$

Diskussion später

Absorption eines Photons $\hbar\vec{k}$

Die Energien von Anfangs- und Endzustand sind

$$E_i = \varepsilon_i + \sum_{\vec{k}'} \hbar\omega_{\vec{k}'} \left(n_{\vec{k}'} + \frac{1}{2} \right)$$
$$E_f = \varepsilon_f + \sum_{\vec{k}'} \hbar\omega_{\vec{k}'} \left(n_{\vec{k}'} + \frac{1}{2} \right) - \hbar\omega_{\vec{k}},$$

denn nun wird das Photon dem Lichtfeld “entzogen”. Die Zustandsvektoren sind

$$|i\rangle = |\varepsilon_i\rangle \otimes |\dots, n_{\vec{k}}, \dots\rangle$$
$$|f\rangle = |\varepsilon_f\rangle \otimes |\dots, n_{\vec{k}} - 1, \dots\rangle .$$

Bei der Berechnung des Matrixelementes $\langle f|H_I'|i\rangle$ tragen in diesem Fall die Erzeuger nichts bei, und es bleibt nur der Vernichter mit $\vec{k} = \vec{k}'$ übrig. Auf analoge Weise wie bei der Emission ergibt sich

$$\Gamma_{i \rightarrow f}^a = \frac{4\pi^2 e^2}{m^2 V \omega_{\vec{k}}} \delta(\varepsilon_i - (\varepsilon_f - \hbar\omega_{\vec{k}})) n_{\vec{k}} \left| \langle \varepsilon_f | \vec{u}_{\vec{k}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \vec{p} | \varepsilon_i \rangle \right|^2 . \quad (5.50)$$

$$\Gamma_{i \rightarrow f}^e = \frac{4\pi^2 e^2}{m^2 V \omega_{\vec{k}}} \delta(\epsilon_i - (\epsilon_f + \hbar\omega_{\vec{k}})) (n_{\vec{k}} + 1) \left| \langle \epsilon_f | \vec{u}_{\vec{k}} e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}} \vec{p} | \epsilon_i \rangle \right|^2$$

$$\Gamma_{i \rightarrow f}^a = \frac{4\pi^2 e^2}{m^2 V \omega_{\vec{k}}} \delta(\epsilon_i - (\epsilon_f - \hbar\omega_{\vec{k}})) n_{\vec{k}} \left| \langle \epsilon_f | \vec{u}_{\vec{k}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \vec{p} | \epsilon_i \rangle \right|^2$$

Diskussion: Absorption vs. Emission

Die beiden Ausdrücke (5.49) und (5.50) für Emissions- und Absorptionsprozesse sind identisch, bis auf die Besetzungszahlfaktoren

- Spontane Emission

Von spontaner Emission spricht man wenn ein Photon in Abwesenheit anderer Photonen emittiert wird. Spontane Emission ist möglich da der Faktor $(n_{\vec{k}} + 1)$ in (5.49) in Abwesenheit eines äusseren Photonenfeldes ($n_{\vec{k}} = 0$) nicht verschwindet.

- Stimulierte Emission

Der Faktor $(n_{\vec{k}} + 1)$ in (5.49) besagt, dass in Anwesenheit eines äusseren Feldes mit der gleichen Quantenzahl die Emissionswahrscheinlichkeit erhöht ist, proportional zur Intensität des äusseren Lichtfeldes.

Man spricht von stimulierter Emission, essentiell für den Laser, da eine Mode $\hbar\vec{k}$ nur Photonen mit exakt der gleichen Wellenlänge $\lambda = 2\pi/|\vec{k}|$ zur Emission bringt. Man erhält also kohärente Strahlung.

- Absorption

Die Interpretation des Besetzungszahlfaktors $n_{\vec{k}}$ in (5.50) für Absorptionsprozesse ist vergleichsweise trivial. Es können nur Photonen absorbiert werden welche vorhanden sind.

Elektrische Dipol-Übergang

Wir betrachten den *elektrische Dipol-Übergang*, welcher dann stattfindet, wenn man die Exponentialfunktion $e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$ im Matrixelement als konstant gleich 1 annehmen kann. Dieses ist möglich, wenn

$$\vec{k}\cdot\vec{r} \approx \frac{2\pi a_0}{\lambda} \ll 1, \quad (5.51)$$

also wenn die Wellenlänge λ der beteiligten Strahlung groß gegen typische Abmessungen des Systems ist (hier der Bohrsche Radius). Warum (5.51) *elektrische Dipol-Näherung* heißt, wird klar, wenn man das Matrixelement weiter umformt. Wir verwenden

$$\frac{\hbar^2}{2m} \left[\frac{\partial^2}{\partial x^2}, x \right] = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} x - x \frac{\partial^2}{\partial x^2} \right) = \frac{\hbar^2}{m} \frac{\partial}{\partial x} = \frac{i\hbar}{m} p_x$$

und erhalten

$$\begin{aligned} \langle \varepsilon_f | \vec{p} | \varepsilon_i \rangle &= \langle \varepsilon_f | \frac{im}{\hbar} [H_{mat}, \vec{r}] | \varepsilon_i \rangle = \frac{im}{\hbar} \langle \varepsilon_f | H_{mat} \vec{r} - \vec{r} H_{mat} | \varepsilon_i \rangle \\ &= \frac{im}{\hbar} \langle \varepsilon_f | \vec{r} | \varepsilon_i \rangle (\varepsilon_f - \varepsilon_i). \end{aligned} \quad (5.52)$$

Das ist aber genau das Dipol-Matrixelement, das sich auch ergibt, wenn man als Wechselwirkung gleich die elektrische Dipol-Energie im Feld

$$E_{dip} = -e\vec{r} \cdot \vec{E}_{op}$$

einsetzt.

Auswahlregeln

Die Matrixelemente in (5.49) und (5.50) legen fest, mit welcher Wahrscheinlichkeit oder ob überhaupt der betrachtete Übergang stattfindet. Sie sind für die *Auswahlregeln* zuständig.

Für den elektrischen Dipol-Übergang besagt das Matrixelement (5.52) daß Anfangs- und Endzustand auf jeden Fall unterschiedliche Parität haben müssen, wenn der Übergang erlaubt sein soll, denn \vec{r} ist ungerade unter Raumspiegelung.

Im Atom sind daher elektrischen Dipol-Übergänge vom s-Niveau in die p- oder die f-Schale erlaubt, nicht aber in die d-Schale.

Übergänge höherer Ordnung

Übergänge, die in nullter Ordnung verboten sind, können dennoch stattfinden, wenn höhere Ordnungen zuschlagen, also die Exponentialfunktion weiter entwickelt wird:

$$e^{\pm i\vec{k}\cdot\vec{r}} \approx 1 \pm i\vec{k}\cdot\vec{r} + \dots$$

Die nächste Ordnung (linear in $\vec{k}\cdot\vec{r}$) beschreibt dabei magnetische Dipol- und elektrische Quadrupolübergänge.

Lebensdauer eines angeregten Zustandes

Es erscheint seltsam, daß in (5.49) und (5.50) noch das Periodisierungsvolumen V steht. Eigentlich sollten Übergangsraten von dieser Hilfsgröße unabhängig sein. In der folgenden Rechnung wird schließlich $V \rightarrow \infty$ gehen, um aber sinnvolle Ergebnisse zu bekommen, muß man noch Übergänge in eine Gruppe von Endzuständen betrachten und über diese und zusätzlich alle möglichen \vec{k} -Vektoren des Photons summieren. Die δ -Funktionen sorgen dann für die Energie-Erhaltung. Als erstes Beispiel betrachten wir die spontane Emission aus einem beliebigen Zustand in eine Menge von Endzuständen.

Lebensdauer eines angeregten Zustandes

Wir definieren die Lebensdauer τ eines angeregten Zustandes über die Übergangsrate durch spontane Emission in Zielniveaus $|\varepsilon_f\rangle$:

$$\begin{aligned} \frac{1}{\tau} &\equiv \sum_{f, \vec{k}} \Gamma_{i \rightarrow f} \\ &= \sum_f \sum_{\vec{k}} \sum_{\lambda} \frac{4\pi^2 e^2}{\hbar^2 V \omega_{\vec{k}}} \left| \langle \varepsilon_f | \vec{u}_{\lambda}(\vec{k}) \cdot \vec{r} | \varepsilon_i \rangle \right|^2 \delta(\varepsilon_f - \varepsilon_i + \hbar\omega_{\vec{k}}) (\varepsilon_i - \varepsilon_f)^2, \quad (5.53) \end{aligned}$$

wobei wir den Ausdruck (5.52) für das Dipol-Matrixelement verwendet haben.

$$\frac{1}{\tau} = \sum_f \sum_{\vec{k}} \sum_{\lambda} \frac{4\pi^2 e^2}{\hbar^2 V \omega_{\vec{k}}} \left| \langle \varepsilon_f | \vec{u}_{\lambda}(\vec{k}) \cdot \vec{r} | \varepsilon_i \rangle \right|^2 \delta(\varepsilon_f - \varepsilon_i + \hbar\omega_{\vec{k}}) (\varepsilon_i - \varepsilon_f)^2 \quad (*)$$

- Der Ausdruck (*) besteht aus dem Anteil der spontanen Emission in (5.49), summiert über alle Zielniveaus f des Atoms und alle Wellenvektoren \vec{k} des Photons.
- Die δ -Funktion sorgt dafür, daß von den Summen nur die Glieder übrig bleiben, bei denen die freigewordene Energie auch ins Strahlungsfeld geht.
- Der Polarisationsindex λ ist in (*) wieder explizit, mit dem Einheits-Polarizationsvektor $\vec{u}_{\lambda}(\vec{k})$ des Lichtfeldes.

Thermodynamischer Limes

Nun soll V gegen unendlich gehen. Durch die Ersetzung

$$\frac{1}{V} \sum_{\vec{k}} \rightarrow \frac{1}{(2\pi)^3} \int d^3k$$

wird das bewerkstelligt, denn das Volumen einer Mode im \vec{k} -Raum ist bei periodischen Randbedingungen gleich $(2\pi)^3/V$, bei kontinuierlichem \vec{k} aber gleich d^3k .

$$\frac{1}{\tau} = \sum_f \sum_{\vec{k}} \sum_{\lambda} \frac{4\pi^2 e^2}{\hbar^2 V \omega_{\vec{k}}} \left| \langle \varepsilon_f | \vec{u}_{\lambda}(\vec{k}) \cdot \vec{r} | \varepsilon_i \rangle \right|^2 \delta(\varepsilon_f - \varepsilon_i + \hbar\omega_{\vec{k}}) (\varepsilon_i - \varepsilon_f)^2 \quad (*)$$

Summation über Polarisationszustände

Zuerst kümmern wir uns um die λ -Summation. Es ist

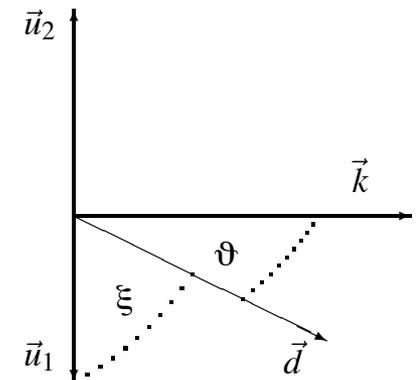
$$\sum_{\lambda=1}^2 \left| \vec{u}_{\lambda}(\vec{k}) \cdot \underbrace{\langle \varepsilon_f | \vec{r} | \varepsilon_i \rangle}_{\equiv \vec{d}} \right|^2 \quad (5.54)$$

zu berechnen.

Da die \vec{u}_{λ} mit \vec{k} ein orthogonales Dreibein bilden müssen (siehe Abb. 5.1), sonst aber frei wählbar sind, kann man z. B. \vec{u}_2 so wählen, daß es auf das Dipol-Matrixelement \vec{d} senkrecht steht, so daß die Summe nur noch das Glied mit \vec{u}_1 enthält. Bezeichnet ξ den Winkel zwischen \vec{d} und \vec{u}_1 , so ist der Winkel zwischen \vec{d} und \vec{k} gleich $\vartheta = (\pi/2 - \xi)$. Damit wird die obige Summe einfach zu

$$\left| \langle \varepsilon_f | \vec{r} | \varepsilon_i \rangle \right|^2 \sin^2 \vartheta .$$

Das orthogonale Dreibein aus den beiden Polarisationsvektoren \vec{u}_1 , \vec{u}_2 und dem Wellenvektor des Photons \vec{k} kann so gelegt werden, dass das Dipol-Matrixelement \vec{d} in der \vec{u}_1 - \vec{k} Ebene zu liegen kommt.



Integration über Photonen-Impulse

Günstigerweise legt man das Koordinatensystem für die \vec{k} -Integration so, daß \vec{d} in k_z -Richtung zeigt, dann kommt der $\sin^2 \vartheta$ für eine Integration in Kugelkoordinaten recht gelegen:

$$\begin{aligned} \frac{1}{\tau} &= \sum_f \frac{4\pi^2 e^2}{\hbar^2} |\langle \varepsilon_f | \vec{r} | \varepsilon_i \rangle|^2 (\varepsilon_f - \varepsilon_i)^2 \frac{1}{(2\pi)^3} \int k^2 \sin \vartheta \sin^2 \vartheta \frac{\delta(\varepsilon_f - \varepsilon_i + \hbar\omega_{\vec{k}})}{\omega_{\vec{k}}} dk d\vartheta d\phi \\ &= \sum_f \frac{e^2}{2\pi \hbar^4 c^3} |\langle \varepsilon_f | \vec{r} | \varepsilon_i \rangle|^2 (\varepsilon_f - \varepsilon_i)^2 \underbrace{\left(\int \sin^3 \vartheta d\vartheta d\phi \right)}_{8\pi/3} \underbrace{\int \varepsilon \delta(\varepsilon_f - \varepsilon_i + \varepsilon) d\varepsilon}_{\varepsilon_i - \varepsilon_f} \end{aligned}$$

Im letzten Schritt wurde die k -Integration auf die Variable $\varepsilon = \hbar\omega_{\vec{k}}$ umgeschrieben. Das Winkelintegral ergibt $8\pi/3$, und damit lautet das endgültige Ergebnis

$$\frac{1}{\tau} = \frac{4e^2}{3\hbar c^3} \sum_f \left(\frac{\varepsilon_i - \varepsilon_f}{\hbar} \right)^3 |\langle \varepsilon_f | \vec{r} | \varepsilon_i \rangle|^2 . \quad (5.55)$$

Wie man sieht, sind spontane Emission und Auswahlregeln “Gegenspieler”:

- Wenn ein System sich in einem Zustand befindet, von dem aus nur verbotene Übergänge nach unten führen, so ist dieser angeregte Zustand sehr langlebig.
- Wenn man es fertigbringt, “von oben herab” ein solches Niveau zu bevölkern, dann kann man eine Besetzungsinversion erreichen.

Anwendung findet dieses Prinzip in jedem Laser.

Das Matrixelement r_{AB} beinhaltet Auswahlregeln für elektrische Dipolübergänge \rightarrow vgl. Stark-Effekt.

H -Atom: $\tau(2p \rightarrow 1s) = 1.6 \cdot 10^{-9}$ sec, Lebensdauer für magnetische Dipolübergänge oder elektrische Quadrupolübergänge 4 Größenordnungen länger. Interessant $2s \rightarrow 1s$: in jeder Multipolentwicklung verboten \Rightarrow lange Lebensdauer von $\frac{1}{7}$ sec, Multiphotonenprozess.

Streuung von Licht an Atomen

Hier bleibt Photonenzahl erhalten

$$|i\rangle = \underbrace{|(\mathbf{k}, \varepsilon, \omega)\rangle}_{1 \text{ Photon}} \underbrace{|A\rangle}_{\text{Atomzustand}}$$
$$|f\rangle = |(\mathbf{k}', \varepsilon', \omega'), B\rangle$$

Term $\hat{\mathbf{A}}^2$ in H_{ww} bewirkt solche Prozesse in 1. Ordnung Störungstheorie

Term $\hat{\mathbf{A}} \cdot \mathbf{p}$ in H_{ww} bewirkt solche Prozesse in 2. Ordnung Störungstheorie

Beide Prozesse sind i.a. wichtig.

Ohne Rechnung: Differentieller Wirkungsquerschnitt

Kramer-Heisenberg-Formel ($\xi \gg a_0$)

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = r_0^2 \left(\frac{\omega'}{\omega} \right) \left| (\varepsilon^* \cdot \varepsilon') \delta_{AB} - \frac{1}{m} \sum_I \left\{ \frac{(\varepsilon'^* \cdot \mathbf{p}_{BI})(\varepsilon \cdot \mathbf{p}_{IA})}{E_I - E_A - \hbar\omega} + \frac{(\varepsilon \cdot \mathbf{p}_{BI})(\varepsilon'^* \cdot \mathbf{p}_{IA})}{E_I - E_A + \hbar\omega} \right\} \right|^2$$

$r_0 = 2.8 \cdot 10^{-13} \text{cm}$: Klassischer Elektronenradius

$\mathbf{p}_{BI} = \langle B | \mathbf{p} | I \rangle$ etc.

\sum_I : Summe über atomare Zwischenzustände I

Elastische Streuung

$$\omega' = \omega; B = A$$

Grenzfall $\omega \ll \omega_{IA} \equiv (E_I - E_A)/\hbar$: **Rayleigh-Streuung**

Entwicklung nach Potenzen von ω/ω_{IA} :

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{\text{Rayl}} = \left(\frac{r_0 m}{\hbar}\right)^2 \omega^4 \left| \sum_I \frac{1}{\omega_{IA}} [(\boldsymbol{\varepsilon}'^* \cdot \mathbf{r}_{AI})(\boldsymbol{\varepsilon} \cdot \mathbf{r}_{IA}) + (\boldsymbol{\varepsilon} \cdot \mathbf{r}_{AI})(\boldsymbol{\varepsilon}'^* \cdot \mathbf{r}_{IA})] \right|^2$$

Grenzfall $\omega \gg \omega_{IA}$: **Thomson-Streuung**

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{\text{Thom}} = r_0^2 |\boldsymbol{\varepsilon} \cdot \boldsymbol{\varepsilon}'^*|$$

gilt auch für $\omega_{IA} = 0$, d.h. für freie Elektronen, die **Compton-Streuung**

Inelastische Streuung

Raman-Streuung

$E_A + \hbar\omega = E_B + \hbar\omega'$, nur der Prozess 2. Ordnung trägt bei, allgemein: $\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{\text{Raman}} \approx r_0^2$.

Besondere Situation: $E_I = E_A + \hbar\omega \Rightarrow$ resonante Ramanstreuung, KH-Formel versagt.

Energie-Unschärfe berücksichtigen.

