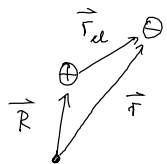


VI Wasserstoff ähnliche Atome in externen Feldern

1. Ankopplung räumlich schwach veränderliches Felder (Kein Röntgen optik!)



Atom ϕ , $a_B \approx 0,5 \text{ \AA}$

Länge stark Falter 10^4 verschieden

$$\lambda \gg a_B \sim |\vec{r}_e|$$



optische Wellenlänge $\lambda = 5000 \text{ \AA}$

Merkmale: Nutzen von $\lambda \gg a_B$ mittels Eichtransformation f. Lagrangefunktion

Ziel: alle Potentiale um \vec{R} zu entwickeln

skalare P.:
$$\phi(\vec{r}) = \phi(\vec{R}) + \vec{\nabla}_R \phi(\vec{R}) \cdot \vec{r}_e$$

Start: Lagrangefunktion eines Teilchens im elektromagnet. Feld (klassisch)

$$L = \frac{m}{2} \dot{\vec{r}}^2 - V(\vec{r}) - q \phi(\vec{r}, t) + q \dot{\vec{r}} \cdot \vec{A}(\vec{r}, t)$$

Kernpotential

Ziel: Übergang zu \vec{E}, \vec{B} , $L \rightarrow L' = L + \frac{d}{dt} f(t)$

$f(t)$ löst Lagrange gleichg. unverändert

Ergebnis:

$$H^R = \frac{\vec{p}^2}{2m} + V(\vec{r}) - \vec{d} \cdot \vec{E}(\vec{R}, t) - \vec{m} \cdot \vec{B}(\vec{R}, t)$$

Hamiltonfunktion
f. Atom an Ort \vec{R}

kinetisch
Energie Teilchens
Coulomb -
Kernpotential

Ankopplung an Felder
über Dipolmomente

$$\vec{d} = q \vec{r} \quad , \quad \vec{m} = \frac{q}{2m} \vec{r} \times \vec{p} \quad : \text{ elektr. / magn. Dipolmoment}$$

$$\vec{r} \stackrel{\wedge}{=} \vec{r}_e$$

Untersuchungsvoraussetzungen:

a) elektromagnet. Wellen

$$E, B\text{-Amplitude f. ebene Wellen} \quad B \approx \frac{E}{c}$$

Abschätzung:

$$dE \sim r E$$

$$mB \sim r \dot{r} B \sim r \frac{\dot{r}}{c} E \quad \text{mit} \quad \frac{\dot{r}}{c} \ll 1$$

$$\Downarrow dE \gg mB$$

dE ist dominant f. Optik!

b) statische elektrische oder magnetische Felder

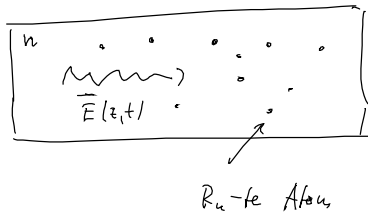
Zeeeman / Stark - Effekt führen zu veränderten

optisch Übergänge, z.B. wichtig f. Feststellg. v. Entartungsgrad

2. Optische Absorption als Test f. elektronische Übergänge

2.1. Lambert-Beer Gesetz

$$\text{Wellengleichung} \quad \left(\partial_z^2 - \frac{1}{c^2} \partial_t^2 \right) \vec{E}(z,t) = \mu_0 \partial_t^2 \vec{P}(z,t)$$



Ausbreitung E -Feld

mit: Brechungsindex n

Dipoldichte $\vec{P}(z,t)$: Quatruerdipole

$$\text{Atomdichte } n_0 = \frac{\text{Anzahl Atome}}{\text{Volumen}}$$

$$\left(-k^2 + \frac{\omega^2}{c^2}\right) \vec{E}(\omega, k) = -\mu_0 \omega^2 \vec{P}(\omega, k)$$

über Ansatz mit ebener Welle $\vec{E}(z,t) = E(\omega, k) e^{-i\omega t + ikz}$

$\hat{=}$ Vorwärtslaufende Welle

Ansatz f. Dipoldichte $\vec{P}(\omega, k) = \epsilon_0 \chi(\omega) \vec{E}(\omega, k)$: χ : Suszeptibilität

lineare Optik!

$$k^2 = \frac{\omega^2}{c^2} + \omega^2 \mu_0 \epsilon_0 \chi(\omega) = \frac{\omega^2}{c^2} \left(1 + \frac{\chi(\omega)}{n^2}\right)$$

$$c^2 = \frac{c_0^2}{n^2}, \quad c_0^2 = \frac{1}{\mu_0 \epsilon_0}$$

$$k = \pm \frac{\omega}{c} \left(1 + \frac{\chi(\omega)}{n^2}\right)^{1/2} \approx \pm \frac{\omega}{c} \left(1 + \frac{\chi(\omega)}{2n^2}\right)$$

geringer Absorption, ω und k sind

$\hat{=}$ Vorwärts welle, k einsetzen:

$$\vec{E}(z,t) = \underbrace{\vec{E}(\omega,t)}_{\text{ohne Atome typische Well}} e^{i \frac{\omega}{c} (z - ct)} e^{i \frac{\omega}{c} \frac{\chi(\omega)}{2\omega^2} z} \quad \text{wenn } \int \chi(\omega) \neq 0$$

$$\int \chi(\omega) \neq 0 \quad \vec{E}(z,t) \sim e^{-\frac{\omega}{2c\omega^2} \int \chi(\omega) z}$$

$$|\vec{E}|^2 \sim e^{-kz}, \quad k = \frac{\omega}{c^2 \omega^2} \int \chi(\omega)$$

k : Absorptionslänge

2.2. Dipoldichte auf quantenmechanisch

einfachste Modell f. Absorption:

$$\begin{array}{ccc} \text{---} \varphi_2 \varepsilon_2 & \Rightarrow & \text{---} \varphi_2 \varepsilon_2 \\ \text{---} \varphi_1 \varepsilon_1 & & \text{---} \varphi_1 \varepsilon_1 \end{array}$$

u -tes Atom am Ort \vec{r}_u :

$$\underline{H} = \sum_u \underline{H}^{R_u} + \sum_u \underline{H}_{WW}^{R_u}$$

isolierte Atome Dipol- \vec{E} -Feld WW

atomares Problem soll gelöst sein: $H^{R_u} \varphi_i^u(\vec{r}_u) = \varepsilon_i^u \varphi_i^u(\vec{r}_u)$

$$\underline{H}_{WW}^{R_u} = -q \vec{r}_u \cdot \vec{E}(\vec{r}_u, t)$$

Ziel ist Berechnung d. Dipoldichte an \vec{r} ,
 dazu \vec{P} gm. definieren

$$\vec{P}(\vec{R}, t) = \sum_u \delta(\vec{R} - \vec{R}_u) q \vec{r}_u(t)$$

alle Atome Ort d. Dipols Dipol

gemäß Erwartungswert \vec{P} : $\langle \vec{P} \rangle = \sum_u \delta(\vec{R} - \vec{R}_u) \langle q \vec{r}_u \rangle$


Wellenfunktion an $\langle q \vec{r}_u \rangle = \int_S d^3r \psi_u^*(\vec{r}_u, t) q \vec{r}_u \psi(\vec{r}_u, t)$

$$H \psi_u(\vec{r}_u, t) = i \hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi_u(\vec{r}_u, t)$$

← Skalarprodukt über Spat

makroskop. Mittelung, denn $\vec{P}(\vec{R}, t)$ soll mittl., unkorrelierte Dipoldichte sein :

$$\langle \vec{P} \rangle \rightarrow \sum_u \int d^3R' g(\vec{R}' - \vec{R}) \delta(\vec{R}' - \vec{R}_u) \langle q \vec{r}_u \rangle$$

 Mittelungsfunktion g

$$\vec{r} \cdot \vec{r}$$

$$g \sim \frac{1}{V} \text{ mit Brück, Würfel}$$

$$= \sum_u g(\vec{R} - \vec{R}_u) \langle q \vec{r}_u \rangle \approx \sum_{\substack{u \in \text{Brück} \\ \text{um } \vec{R}}} \langle q \vec{r}_u \rangle \frac{1}{V}$$

$$= n_0(\vec{R}) \langle q \vec{r} \rangle(\vec{R})$$

Anzahl dichte an Ort \vec{R} mal mittl. Dipolmoment an Ort \vec{R}

Damit ist Dipoldichte / $\chi(\omega)$ auf gm. Erwartungswert an geschriebe

$$\langle q \vec{r} \rangle(\vec{R}) = \int_S d^3r_u \psi_u^*(\vec{r}_u, t) q \vec{r}_u \psi(\vec{r}_u, t) \hat{=} \text{typisches Atom an Ort } \vec{R}$$

Wellenfunktion spezifizieren f. 2 Niveaus ($i=1,2$)

$$\vec{\psi}(\vec{r}_u, t) = \sum_{i=1}^2 c_i^u(t) \varphi_i^u(\vec{r}_u) \vec{\chi}_i^u$$

$$\vec{P} = u_0 \langle \vec{r} \rangle = u_0 \langle \vec{R} \rangle \sum_{\substack{ij \\ u_{s_i}, u_{s_j}}} c_i^{u*}(t) c_j^u(t) \int d\vec{r}_u \varphi_i^{u*}(\vec{r}_u) \vec{r}_u \varphi_j^u(\vec{r}_u) \cdot \underbrace{\vec{\chi}_{u_{s_i}} \cdot \vec{\chi}_{u_{s_j}}}_{\delta_{u_{s_i}, u_{s_j}}}$$

i, j : Solen Quantenzahlen
 $i = \{u_i, l_i, m_{l_i}, m_{s_i}\}$

$$= u_0 \langle \vec{R} \rangle \sum_{\substack{ij \\ u_{s_i}}} c_i^{u*}(t) c_j^u(t) \int d\vec{r}_u \varphi_i^{u*}(\vec{r}_u) \vec{r}_u \varphi_j^u(\vec{r}_u)$$

$\underbrace{\hspace{10em}}_{\text{Dipolmatrixelement} \equiv \vec{d}_{ij}^u}$

typisch wenn gilt $\vec{d}_{ii} = 0$ $\vec{d}_{ij} \neq 0$ (f. $i \neq j$)

$u \hat{=}$ 1 typische Atom in Umgebung \vec{R} :

$$\vec{P} = u_0 \left(\vec{d}_{12} c_1^{R*}(t) c_2^R(t) + c.c. \right) \text{ f. 2 Niveaus}$$

$1 \hat{=}$ $u_{l_1}, l_1, m_{l_1}, m_{s_1}$ $2 \hat{=}$ analog

gemut $\begin{array}{c} \text{---} 2 \\ \text{---} 1 \end{array}$; $1 / c_1^*(t) c_2(t) \hat{=}$ Übergangswahrsch. $\hat{=}$ schließlich amplituden $1 \rightarrow 2$

$$2.) \vec{d}_{12} = ?$$

2.3 Optische Suszeptibilität eines Zweiniveausystems

$$\text{suche } \chi(\omega) = \frac{P(\omega)}{\epsilon_0 E(\omega)}, \quad \text{Index } \vec{R}_1 \text{ komplex} \quad \begin{array}{c} \text{---} 2 \\ \text{---} 1 \end{array}$$

$$\psi = c_1 \varphi_1 + c_2 \varphi_2$$

$$\text{aus } i\hbar \dot{\psi} = H \psi \quad c_1, c_2 \text{ bestimmen}$$

ist Grenzfall ÜA-Bloch 3

$$i\hbar \dot{c}_1 = \epsilon_1 c_1 - \vec{d}_{12} \cdot \vec{E}(t)$$

$$i\hbar \dot{c}_2 = \epsilon_2 c_2 - \vec{d}_{21} \cdot \vec{E}(t)$$

$$\text{Rabi-Frequenz } \Omega_{12} \equiv \frac{\vec{d}_{12} \cdot \vec{E}}{\hbar}, \quad \frac{\epsilon_i}{\hbar} = \omega_i$$

Ziel: Lösung in 1. Ordnung Störungstheorie für E (lineare Optik)

$$c_1(t) = i \int_{-\infty}^t dt' e^{-i\omega_1(t-t')} \Omega_{12}(t') c_2(t') + c_1^0 e^{-i\omega_1 t}$$

$$c_2(t) = i \int_{-\infty}^t dt' e^{-i\omega_2(t-t')} \Omega_{21}(t') c_1(t') + c_2^0 e^{-i\omega_2 t}$$

inhomogen + komplex lösg. \rightarrow Jordanlösg.

Start mit AB bei $t = -\infty$ (Ausdehn v. \vec{E})

$$c_1^0 = 1, \quad c_2^0 = 0 \quad \text{---} \quad |c_2^0|^2 = 0$$

$$\text{---} \quad |c_1^0|^2 = 1$$

1. Ordnung

$$\downarrow c_1(t) = e^{-i\omega_1 t}$$

$$c_2(t) = i \int_{-\infty}^t dt' e^{-i\omega_2(t-t')} \Omega_{21}(t') e^{-i\omega_1 t'}$$

mit $\Omega_{21}(t') \sim E(t') = \int d\omega e^{-i\omega t'} E(\omega)$ Fourier zerlegung

$$c_2(t) = i \int d\omega \Omega_{21}(\omega) \underbrace{\int_{-\infty}^t dt' e^{-i(\omega_2 - \omega_1 - \omega)(t-t')} e^{-i\omega_1 t - i\omega t'}}_{=}$$

Substitution: $t-t' = s, \quad ds = -dt'$
 $t \rightarrow 0 \quad -\infty \rightarrow +\infty$ (Grenze)

$$= \int d\omega e^{-i\omega t} \underbrace{i \Omega_{21}(\omega) \int_0^{\infty} ds e^{-i(\omega_2 - \omega_1 - \omega)s} e^{i\omega_1 t}}_{c_2(\omega)} e^{i\omega t}$$

Dipollicht $(\omega) \sim c_1^* c_2(\omega) = i \frac{\vec{E}(\omega) \cdot \vec{d}_{21}}{\hbar} \underbrace{\int_0^{\infty} ds e^{-i(\omega_2 - \omega_1 - \omega)s}}_{\pi \delta(\omega_2 - \omega_1 - \omega) + i \text{Hauptwertintegral}}$
 \ll
 $\frac{1}{\omega} e^{-i\omega_1 t}$
 trägt nicht zur Absorption bei

$$\text{Im } \chi(\omega) = \frac{\pi}{\hbar \epsilon_0} |d_{12}|^2 \omega_0 \left(\underbrace{\delta(\omega - \omega_2 + \omega_1)}_{\substack{\omega_2 > \omega_1 \\ \downarrow \delta\text{-Funktion} \\ \text{kan erfüllt werden} \\ \text{f. } \omega > 0}} + \delta(\omega + (\omega_2 - \omega_1)) \right)$$

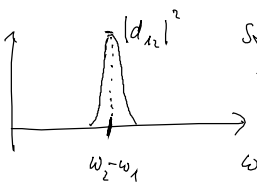
$\omega_2 > \omega_1$
 nicht realisierbar in Energie
 $\downarrow \delta\text{-Funktion}$
 kann nicht erfüllt
 werden f. $\omega > 0$

— 2
 — 1

Absorption ist proportional

$$|d_{12}|^2 \cdot \delta(\omega - (\omega_2 - \omega_1))$$

$\text{Im } \chi(\omega)$
 $\propto \omega$



Stärke d. Auslöpfung.

liefert ab korrekter orientiert
 ng. Abschaltg. v. Energie