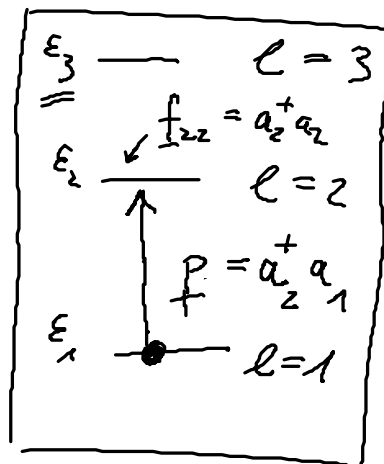
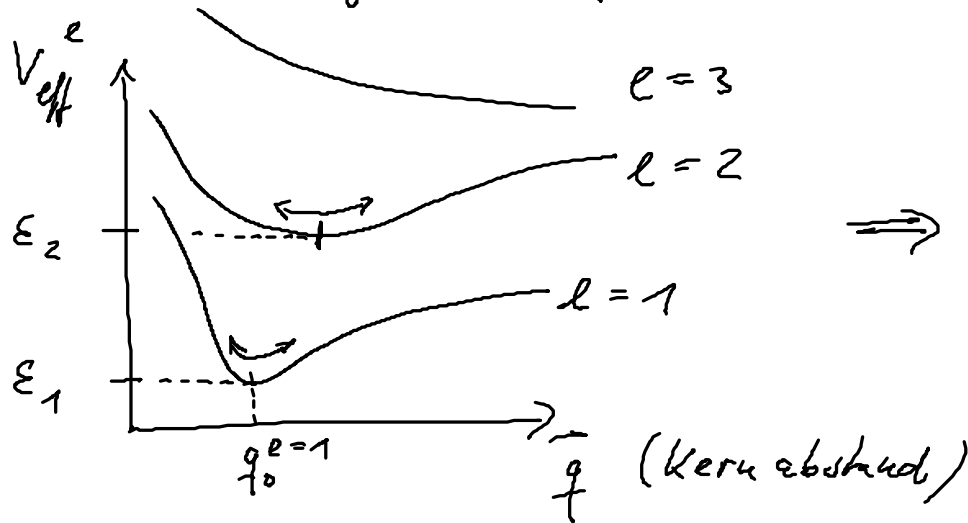


# d) Diskussion des Elektron - Kernschwingg. WW

(i) Elektronenanteil  $H_{el} = \sum_e \varepsilon_e a_e^\dagger a_e$  mit

$\varepsilon_e = V_{eff}^e(\vec{q}_0)$ , dieser Term stellt die

Elektronenenergie bei fester Kernkonfiguration



$E_1$  ist die Energie des Elektrons im Grundzustand

$f_{22} = a_2^\dagger a_2$  Besetzungszahloperator

$\langle f_{22} \rangle = n_2$  Besetzungswahrscheinlichkeit im Zustand 2

$P_{21} = a_2^\dagger a_1$  Übergangoperator

aus 1 nach 2.

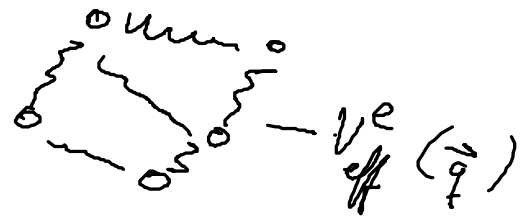
$\langle P_{21} \rangle = P_{21}$  Übergangswahrscheinlichkeitsamplitude

$f_{22}$  z.B. wichtig f. Laserprozesse  
(hohe Aufenthaltswahrscheinlichkeit im oberen Niveau)

$P_{21}$  z.B. wichtig f. Absorption  
(ist ein Maß f. Absorptionsstärke)

(ii) Kernschwingungsanteil

wird in Normalmoden zerlegt,



diese Moden sind ungekoppelte Oszillatoren

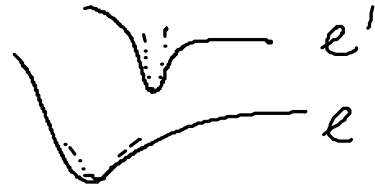
( $\delta q \rightarrow \delta y$ )

Jede dieser Moden stellt eine kollektive Schwingg.  
der Kernkoordinaten dar und jede Mode erhält  
einen Index  $\alpha$ .

Darstellung in Freytag und Krümmel über eine  
Summe von ungekoppelten Oszillatoren

$$\underline{H}_k = \sum_{\alpha} \hbar \omega_{\alpha} b_{\alpha}^{\dagger} b_{\alpha}$$

Hinweis: eigenlich sind Mode  $\alpha$  und von  $l$  abhängig



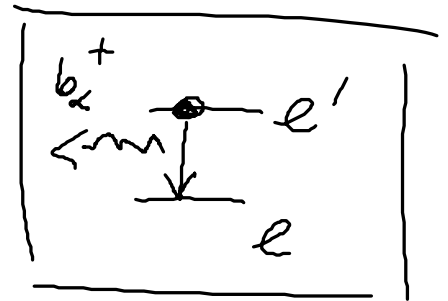
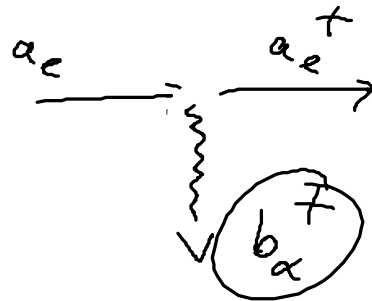
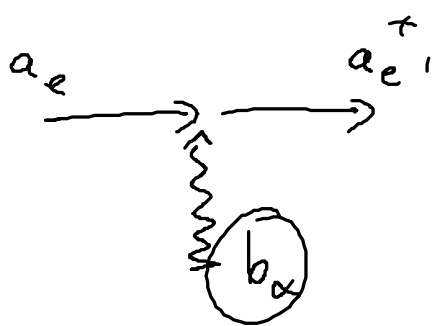
$$\left( \sum_{\alpha, l} t_{\alpha e} b_{\alpha e}^{\dagger} b_{\alpha l} \right)$$

(iii) Elektron - Kern Wechselwirkung

Elektron: Fermion, Kernbewegung: Boson (Phononen, Vibrationen...)  
 einfachster Fall eines Fermion - Boson WW

Wechselwirkung  $\underline{H}$   $\underline{H}_{K-el} = \sum_{l, e'} t_{g_{\alpha}}^{ee'} a_{e'}^{\dagger} a_e (b_{\alpha}^{\dagger} + b_{\alpha})$

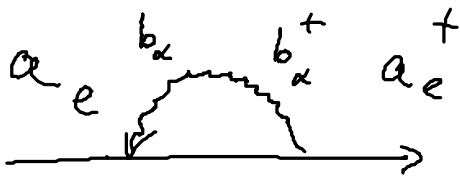
reelle Prozesse:



Zustandswechsel im Elektron zwischen  $l, e'$  durch Phononemission / absorption.

reelle Prozesse: es wird der Zustand gewechselt

virtuelle Prozesse:  $e = e'$



Phonon (Schwingungsquanten)  
werden "zeitweise" absorbiert  
bzw. emittiert

Elektron ist ständig von einer Wolke von  
"virtuellen Phononen" umgeben

= Elektron + Phonon wolke = Polaron als  
neue Quasiteilchen

Oft in Molekülen:  $g_{ee'} \rightarrow g_{\alpha}^{ee'} \delta_{ee'}$

$\Rightarrow$  virtuelle Prozesse dominant

(iv) Einbeziehung des Elektron-Feld WW

aus Partizipation f. externes elektrisches Feld

$$H_{e-F} = -q \vec{r} \cdot \vec{E}(t)$$

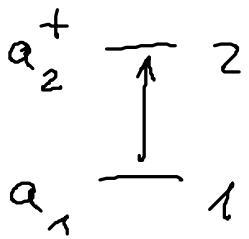
$$\frac{H}{\hbar} = \int d^3r \psi^\dagger(\vec{r}, t) \left( -q \vec{r} \cdot \vec{E}(t) \right) \psi(\vec{r}, t)$$

$$= \sum_{ij} a_i^\dagger a_j \vec{E}(t) \cdot \int d^3r \varphi_i^*(\vec{r}) -q \vec{r} \varphi_j(\vec{r})$$

$$= \sum_{ij} a_i^\dagger a_j \Omega_{ij} t$$

$$\Omega_{ij} = \frac{E(t) d_{ij}}{t}$$

— 3



$d_{ij}$  gibt die Stärke der Übergänge an die durch das externe Feld erzeugt werden können.

### (v) Experiment

legt externes Feld und sieht nach wie sich das System verändert

$$\underline{P} = \frac{\delta \underline{H}}{\delta E} = \frac{\partial \underline{H}}{\partial E} = \underbrace{\sum a_i^\dagger a_j \vec{d}_{ij}}_{\text{Operator der Dipoldichte}}$$

$\uparrow$   
Observable

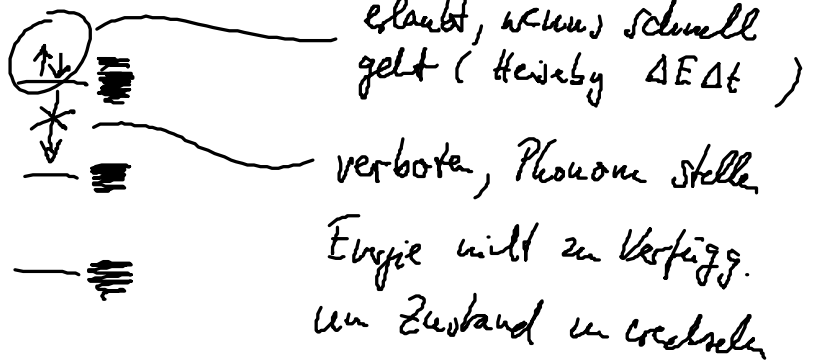
$\uparrow$   
Veränderung des  
externen Felds

Dipoldichte:  $\sum$  über alle mögl. Dipole des Systems  $\vec{d}_{ij}$   
 $\langle a_i^\dagger a_j \rangle$  Wahrscheinlichkeitsamplitude f. elektrisch Übergänge

### (vi) Virtuelle Prozesse in der Elektron-Phonon WW

$g_{ee'} \rightarrow g_{ee} \delta_{ee'}$  (virtuelle Prozesse)

$$\underline{H}_{e-k} = \sum_{\alpha, e} a_e^\dagger a_e (b_\alpha^\dagger + b_\alpha) \frac{1}{\epsilon} g_{\alpha e}$$

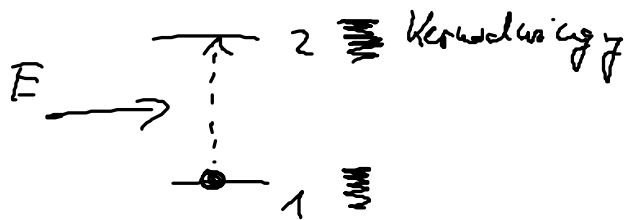


Ziel: Bestimmung der Dipoldichte  $\langle \underline{P} \rangle$

d.h.  $a_i^\dagger a_j$  muß berechnet werden über

Heisenberg - Bewegungsgleichungen für 2

elektronische Zustände  $\epsilon_1, \epsilon_2$ ,  $\epsilon_1 = \hbar \nu_1$ ,  $\epsilon_2 = \hbar \nu_2$



$$\partial_t (a_2^\dagger a_2) = \frac{i}{\hbar} [a_2^\dagger a_2, \underline{H}] = -i (\Omega_{21} a_2^\dagger a_1 - \Omega_{12} a_1^\dagger a_2)$$

Besetzungswahrscheinlichkeit mit  $a_2^\dagger a_2$  wird nur getrieben/geändert durch das äußere Feld  $\Omega \sim E(t)$ ,

die Kernschwingung verändert die Besetzungszahl im oberen Zustand nicht - nach Pauli sind verboten.

$$\partial_t (a_1^\dagger a_2) = \frac{i}{\hbar} [a_1^\dagger a_2, \underline{H}]$$

$$= -i (\nu_1 - \nu_2) (a_1^\dagger a_2) \quad \text{freie Oszillation des gem. Zustands}$$

$$-i \Omega_{21} (a_1^\dagger a_1 - a_2^\dagger a_2)$$

Übergangsamplitude  $a_1^\dagger a_2$  ändert sich proportional

zu Feld und zur Besetzungszahl differenz  
 (Pauli-Prinzip: je höher  $l$  besetzt ( $a_2^+ a_2$ )  
 desto langsamer wird es besetzt)

$$-i \sum_{\alpha} (g_{\alpha}^{22} - g_{\alpha}^{11}) (b_{\alpha}^+ + b_{\alpha}) a_1^+ a_2$$

Kopplung an Kernschwingungen

Lösung der Gleichung f.  $\underline{P}_{12} = a_1^+ a_2$ :

lassen E-Feld weg und studieren nur eine Anfangsbeding.

$$\underline{P}_{12}(0) \neq 0$$

ein kohärente Überlagerung zweier  $|1\rangle$  und  $|2\rangle$  ist

zu Zeit  $t=0$  gegeben,  $a_1^+ a_2 \neq 0$  und wir

sehen uns die Zeitentwicklung dieser Kohärenz an

(wie durch Kernschwingg. beeinflusst)

$$\underline{\text{Ansatz}} \quad a_1^+ a_2 \rightarrow a_1^+ a_2 e^{i(\nu_1 - \nu_2)t}$$

$$\rightarrow \partial_t a_1^+ a_2 = -i \sum_{\alpha} g_{\alpha} (b_{\alpha}^+ + b_{\alpha}) a_1^+ a_2$$



Operatorgleichung! Vorsicht geboten!

$$\underbrace{a_1^\dagger(t) a_2(t)}_{\underline{P}(t)} = \underbrace{a_1^\dagger(0) a_2(0)}_{\underline{P}(0)} + \int_0^t dt' \underbrace{-i \sum_{\alpha} g_{\alpha} (b_{\alpha}^\dagger(t') + b_{\alpha}(t'))}_{\underline{B}(t')} a_1^\dagger(t') a_2(t')$$

$$\underline{P}(t) = \underline{P}(0) + \int dt' \underline{B}(t') \underline{P}(t')$$

nullte Näherung

$$\underline{P}^0(t) = \underline{P}(0)$$

erste Näherung

$$\underline{P}^1(t) = \underline{P}(0) + \int dt' \underline{B}(t') \underline{P}(0)$$

zweite Näherung

$$\underline{P}^2(t) = \underline{P}(0) + \int dt' \underline{B}(t') \underline{P}(0) + \int dt' \underline{B}(t') \int dt'' \underline{B}(t'') \underline{P}(0)$$

Reihe: Dyson-Reihe, kann manchmal

voll oder in bestimmten Termen aufsummiert werden.

Erwartungswert  $\langle \underline{P} \rangle$

$$\langle \begin{array}{c} \text{keine Kerenschw.} \\ \exists \text{ Dipoldichte} \end{array} | \underline{P} | \begin{array}{c} \text{keine Kerenschw.} \\ \exists \text{ Dipoldichte} \end{array} \rangle, | \rangle = | 0 \rangle | P \rangle$$

↑  
Photon

$$\langle \underline{P}^2 \rangle = P(0) \langle 0|0 \rangle + 0 \underbrace{\langle 1|0 \rangle}_0 +$$

$$+ P(0) \int_0^t dt' \int_0^{t'} dt'' \langle 0|B(t') B(t'')|0 \rangle$$

man kann die gesamte  $P^2$  Reihe aufschreiben,

das ist ein Exp. - Reihe

$$P = P(0) e^{\int_0^t dt' \int_0^{t'} dt'' \langle 0|B(t') B(t'')|0 \rangle} = P(0) (1 + \dots)$$

hier haben wir nur den 1. Term der Reihe berechnet

$$\langle 0|B(t') B(t'')|0 \rangle = ?$$

„Korrelationsfunktion“

$$= \langle 0| \sum_{\alpha, \alpha'} (b_{\alpha}^{\dagger}(t') + b_{\alpha}(t')) (b_{\alpha'}^{\dagger}(t'') + b_{\alpha'}(t'')) |0 \rangle$$

( Annahme : Photonen sind Bad

Photonen haben uns die freie Bewegung!

$$b_{\alpha}(t) = b_{\alpha}(0) e^{-i\omega_{\alpha} t}$$

$$= - \sum_{\alpha} g_{\alpha}^2 \int_0^t dt' \int_0^{t'} dt'' e^{-i\omega_{\alpha}(t'-t'')}$$

bestimmt durch die EW  $\langle 0 | b_{\alpha}^{(+)} b_{\alpha'}^{(+)} | 0 \rangle$

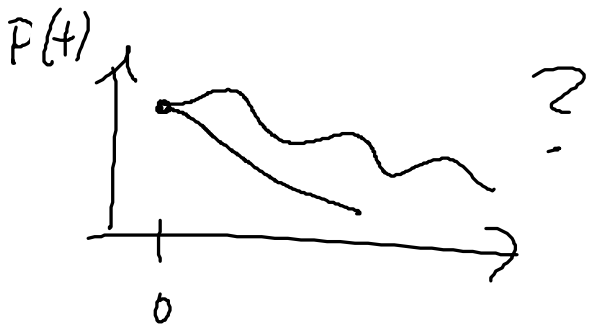
$$P = P(0) e^{i\Delta t + \sum_{\alpha} \frac{g_{\alpha}^2}{\omega_{\alpha}^2} (e^{-i\omega_{\alpha} t} - 1)}$$

beschreibt die WW eines Moleküldipols

$P(0)$  mit der Kernschwingungen im

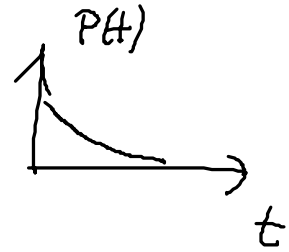
Verlauf der Zeit  $t$

$$\Delta = \sum_{\alpha} \frac{g_{\alpha}^2}{\omega_{\alpha}}$$



## 2. Bemerkung

a) für viele Moden



b) f. wenige Moden

