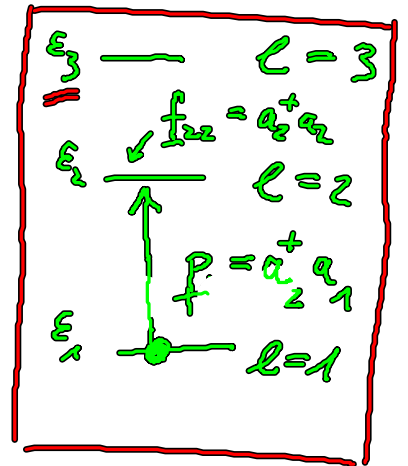
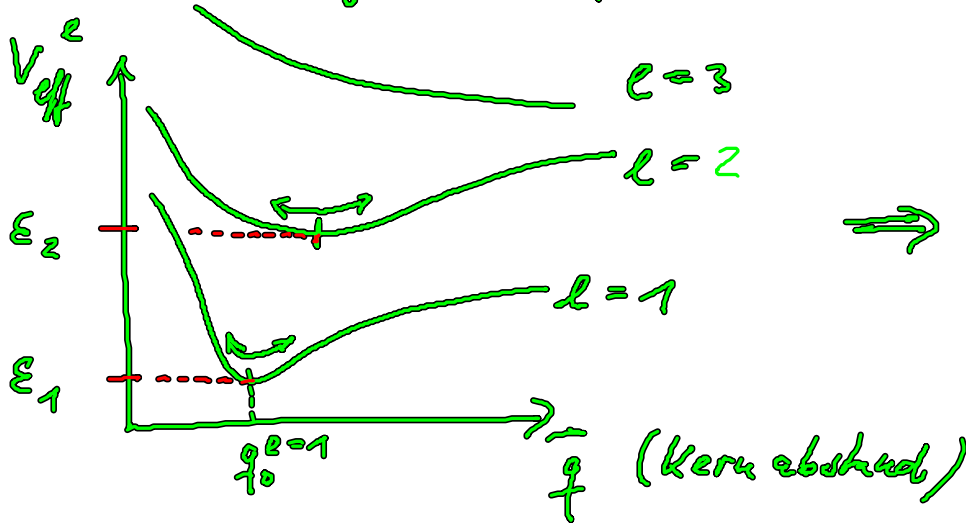


d) Diskussion des Elektron - Kernschwingg. WW

(i) Elektronenteil $\underline{H}_e = \sum_e \epsilon_e a_e^\dagger a_e$ mit

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

Elektronenenergie bei fester Kernkonfiguration



ϵ_1 ist die Energie des Elektrons im Grundzustand

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

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

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

aus 1 nach 2.

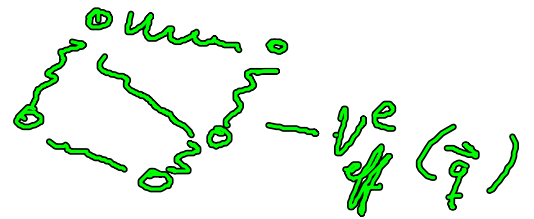
$\langle f_{21} \rangle = P_{21}$ Übergangswahrscheinlichkeit links amplitud

f_{22} z.B. wichtig f. Laserprozesse
(hohe Aufenthaltswahrscheinlichkeit in oberen Niveaus)

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

(ii) Kernschwingungspartikel

Wird in Normalmoden zerlegt,



diese Moden sind ungekoppelte Oszillatoren

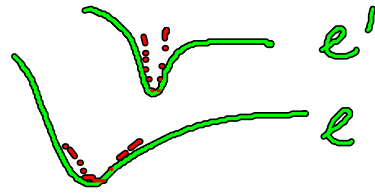
$$(\delta q \rightarrow \delta y)$$

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

Darstellung in Erzeug- und Vernichtoperatoren über eine Summe von ungekoppelten Oszillatoren

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

Hinweis: eigenlich sind Mode α auch von l abhängig



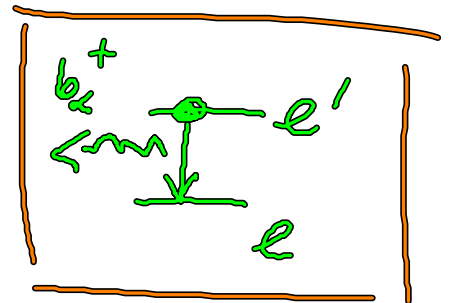
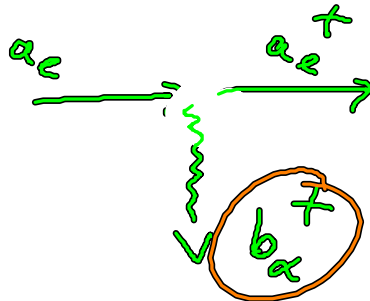
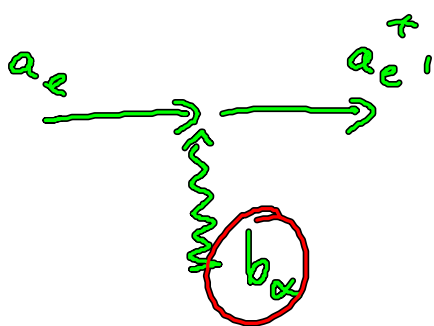
$$\left(\sum_{\alpha, l} \hbar \omega_{\alpha} b_{\alpha}^{\dagger} b_{\alpha} \right)$$

(iii) Elektron-Kern Wechselwirkung

Elektron: Fermion, Kernschwingung: Boson (Phonon, Vibron...)
 einfachster Fall einer Fermion-Boson WW

Wechselwirkung \hat{H}_{e-k} $\hat{H}_{e-k} = \sum_{\alpha, l} \hbar g_{\alpha} a_{e'}^{\dagger} a_e (b_{\alpha}^{\dagger} + b_{\alpha})$

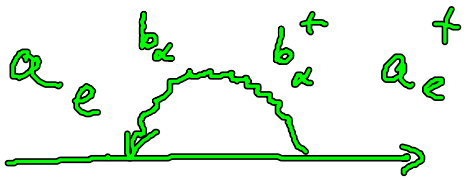
reelle Prozesse:



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

reelle Prozesse: es wird der Zustand gewechselt.

virtuelle Prozesse: $e = e'$



Phonon (Ladungsträger) wird „zeitweise“ absorbiert bzw. emittiert

Elektron ist ständig von einer Wolke von „virtuellen Phononen“ umgeben

= Elektron + Phonon Wolke = Polariton als neue Quasiteilchen

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

\Rightarrow virtuelle Prozesse dominant

(iv) Einbeziehung des Elektron-Feld WW

aus Partikelzahl f. externes elektrisches Feld

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

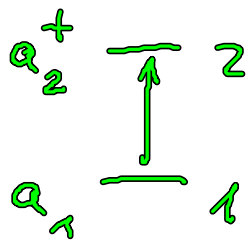
$$\frac{dH}{dt} = \int d^3r \psi^\dagger(\vec{r}, t) \left(-q \vec{r} \cdot \vec{E}(t) \right) \psi(\vec{r}, t)$$

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

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

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

— 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 verhält

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

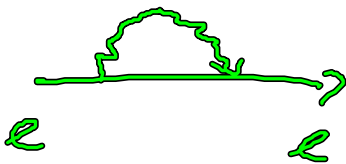
\uparrow Observable
 \uparrow Änderung des externen Felds

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

(Vi) Virtuelle Prozesse in der Elektron-Phonon WW

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

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

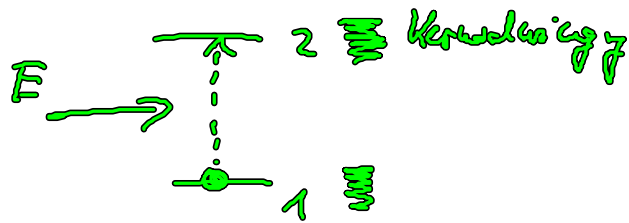


Ziel: Bestimmung der Dipoldichte $\langle \underline{P} \rangle$

dh. $a_i^\dagger a_j$ muß berechnet werden über

Häufigkeit - Bewegung ungleich unger für 2

elektronisch Zustände ϵ_1, ϵ_2 , $\epsilon_1 = \hbar \nu_1$, $\epsilon_2 = \hbar \nu_2$



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

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

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

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

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

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

Übergang amplituden $a_1^\dagger a_2$ ändert sich proportional

zu Feld und zur Besetzungszahl differenz
 (Pauli-Prinzip: je höher l_2 besetzt $(a_2^\dagger a_2)$
 desto langsamer wird es besetzt)

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

Kopplung an Kernschwingungen

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

lassen E-Feld weg und studieren nur eine Anfangsbeding.

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

ein kohärent Überlagerung zwischen $|1\rangle$ und $|2\rangle$ ist

zu Zeit $t=0$ gegeben, $a_1^{\dagger} a_2 \neq 0$ und wir

sehen uns die Zeitentwicklung dieser Kohärenz an

(wie durch Kernschwingg. beeinflusst)

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

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

Operatorgleichung! Vorsicht geboten!

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

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

nullte Näherung

$$\underline{P}^0(t) = \underline{P}(0) \xrightarrow{\text{①}}$$

erste Näherung

$$\underline{P}^1(t) = \underline{P}(0) + \int dt' \underline{B}(t') \underline{P}(0) \xrightarrow{\text{②}}$$

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 $\langle \underline{P} \rangle$

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

\uparrow
Phonon

$$\langle \underline{P}^2 \rangle = P(0) \langle 0|0 \rangle + 0 \underbrace{\langle 1|0 \rangle}_0 +$$
$$+ P(0) \int_0^t dt' \int_0^{t'} dt'' \langle 0|B(t') B(t'')|0 \rangle$$

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 habe hier 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 leben uns die frei 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 $\langle 0 | b_{\alpha}^{(+)} b_{\alpha'}^{(+)} | 0 \rangle$

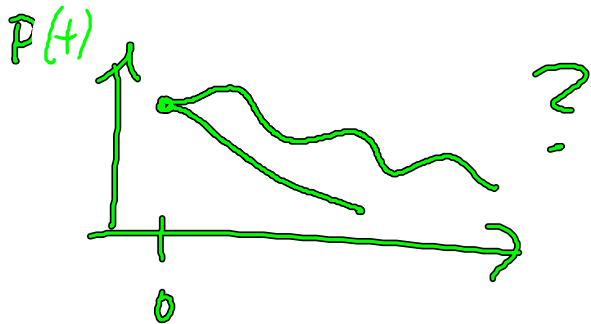
$$P = P(0) e^{i\Delta t + \sum_{\alpha} \frac{g_{\alpha}^2}{\omega_{\alpha}^2} (e^{-i\omega_{\alpha} t} - 1)}$$

beschreibt die WW eines Molekuldipols

$P(0)$ mit der Kernschwingungen im

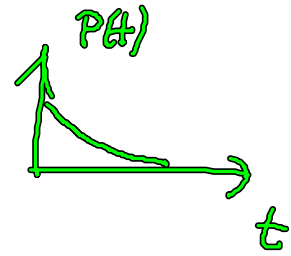
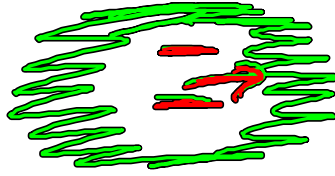
Verlauf der Zeit t

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



2. Bemerkung

a) für viele Moden



b) 1. einzige Mode

