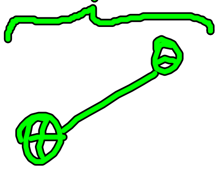
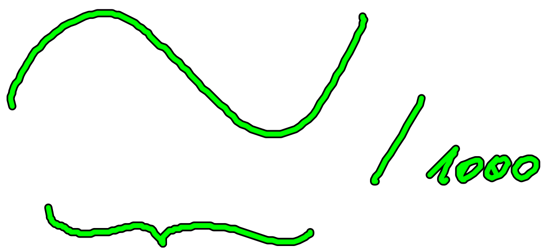
V Atomelektronen in elektromagnetischen Feldern

1. Atommodell, räumliche Skalen und Feldkopplung

einige Å



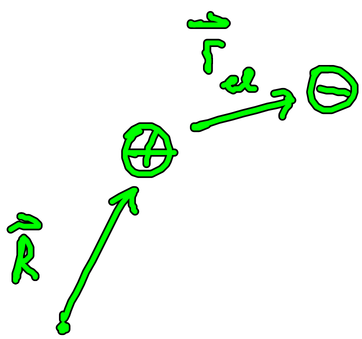
Atom ϕ im Vergleich mit räumlich konstanten Feldern bzw. optischen Feldern (λ)



5 000 Å (grünes Licht)

$|\vec{r}_{el}| \ll \lambda$

$\Rightarrow$ nur kleine Variation der Elektronenkoordinate



Um den Ort $\vec{R}$ d. Kerns können Felder in Taylorreihe nach $\vec{r}_{el}$ entwickelt werden.
(Röntgen gilt nicht)

$\vec{R}$: Kernkoordinate

$\vec{r}_{el}$: Elektronenkoordinate

z.B. Skalares Potential, erste Ordnung:

$$\phi(\vec r) = \phi(\vec R) + \vec r_{el} \cdot \vec\nabla \phi(\vec R)$$

Setzen $\vec r_{el} \to \vec r$

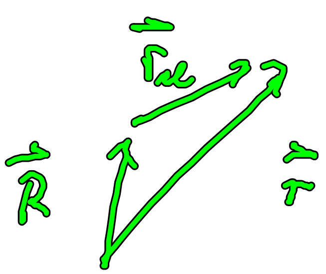
beginne mit Lagrangefunktion:

$$L = \underset{\substack{\text{kinet.}\\ \text{Energie}\\ \text{Elektron}}}{\frac{m}{2}\dot{\vec r}_{el}^{\,2}} - \underset{\substack{\text{Kern-}\\ \text{potential}}}{V(\vec r_{el})} \underbrace{- q\phi(\vec r, t) + q\dot{\vec r}(t)\cdot\vec A(\vec r, t)}_{\text{Teilchen im elektromagnetischen Feld}}$$

ϕ: skalar, $\vec A$ Vektorpotential

$\to$ Lorentzkraft in Lagrange Λ

(siehe Mechanik)



$$L = \underbrace{\frac{m}{2}\dot{\vec r}_{el}^{\,2} - V(\vec r_{el})}_{\text{z.B. H-Atom}} - q\phi(\vec R) - q\,\vec r_{el}\cdot\vec\nabla_R\phi(\vec R)$$

$$-q\frac{1}{2}(\vec r_\alpha\cdot\vec\nabla_R)(\vec r_\alpha\cdot\vec\nabla_R)\,\phi(\vec R)$$

$$+\,q\,\dot{\vec r}_\alpha\cdot\vec A(\vec R)\;+\;q\,\dot{\vec r}_\alpha\cdot\left(\vec r_\alpha\cdot\vec\nabla\,\vec A(\vec R)\right)$$

Entwicklg. in 2. Ordng. $\vec r_\alpha$ $\quad$ / $\vec r_\alpha\to\vec r$

$$L\to L+\frac{d}{dt}\left(-q\,\vec r(t)\cdot\vec A(\vec R,t)-\frac{q}{2}\,\vec r\cdot\left[\vec r\cdot\vec\nabla\,A(\vec R,t)\right]\right)$$

Umeichung der Lagrangefunktion

Idee: $\vec A,\phi\to\vec E,\vec B$ (beobachtbare Größen)

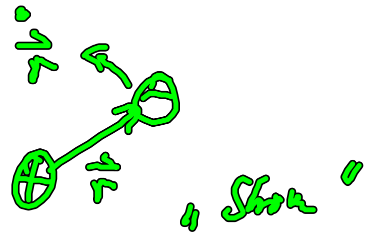
Einsetzen + ausrechnen: (Hedanke)

$$L=\frac{m}{2}\dot{\vec r}^{\,2}-V(\vec r)-q\phi(R)+\vec d\cdot\vec E+\vec m\cdot\vec B$$

- $\phi(R)$ ist konstantes Potential bzgl. $\vec r$ (weglassen)

- $\vec d=q\vec r$ ist der elektrische Dipolvektor

– $\vec{m} = \frac{q}{2}\, \vec{r} \times \dot{\vec{r}}$ ist das magnetische Dipolmoment



– $\vec{E} = -\vec{\nabla}\phi - \partial_t \vec{A}$

hängen von $\vec{R}$ ab

– $\vec{B} = \vec{\nabla} \times \vec{A}$

– elektrische Quadrupol-WW ist vergleichbar

$$\vec{\nabla}_R \cdot \overleftrightarrow{Q} \cdot \vec{E}(\vec{R})$$

$$\uparrow$$

$$\vec{r} \otimes \vec{r}$$

$L \to \underline{H}$

$$\boxed{\underline{H} = \underbrace{\frac{\vec{p}^{\,2}}{2m} + V(\vec{r})}_{\text{Atomelektron}} - \vec{d} \cdot \vec{E} - \vec{m} \cdot \vec{B}}$$

Hamiltonian ein „Leuchtelektrons" im Atom (H-ähnlich) unter WW mit E, B-Feld,

$\vec d = q\vec r \,, \qquad \vec m = \frac{q}{2m}\,\vec r \times \frac{\hbar}{i}\vec\nabla_r$

<u>Untersuchungsvarianten</u>

a) optische Felder : <u>ebene</u> Welle als Approx.

$$|\vec B| = \frac{|\vec E|}{c}$$

$\vec d\cdot\vec E$ vergleiche mit $\vec m\cdot\vec B$:

$$\downarrow$$

$$\sim r\,\vec E \qquad\qquad \sim \underbrace{\frac{\dot r}{c}}_{\ll 1 \text{ f. nichtrelativist. Elektronen}} E$$

$$\boxed{\vec d\cdot\vec E \gg \vec m\cdot\vec B}$$

f. Optik !

man untersucht die Absorption v.
Strahlung der Energie $\hbar\omega$ durch das Elektron

$\hbar\omega \leadsto$ $\varphi_j \quad (\varepsilon_i)$

$\varphi_i \quad (\varepsilon_j)$

Aussage über 1) $\varepsilon_i - \varepsilon_j$ (<u>Energie</u>)

2) Stärke d. Übergangs :

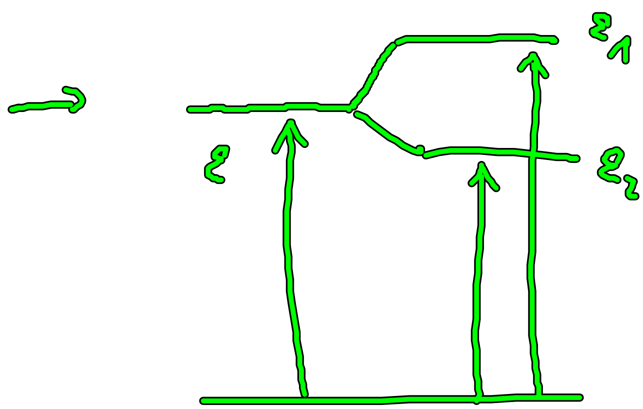
$$\int d\tau \, \varphi_i^* \, \vec{r} \, \varphi_j \quad \text{(Dipolmoment)}$$

b) statische elektrische und magnetische Felder

jeweils wird $\vec{d}\cdot\vec{E}$ bzw $\vec{m}\cdot\vec{B}$
wird statisch Felds untersucht

Zeemaneffekt : Aufspaltg. v. optischen Absorptionslinie
in mehrere Linien wenn $\vec{B}$ angelegt

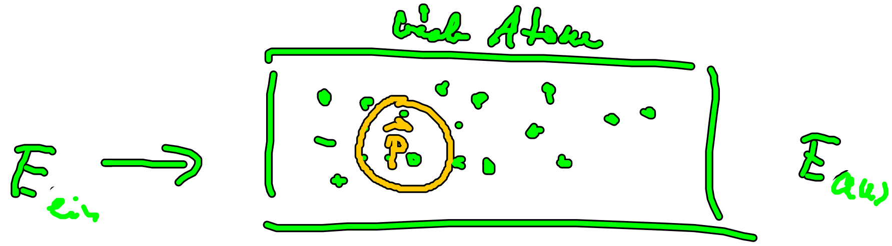
Starkeffekt : — " — wenn $\vec{E}$ angelegt



optische Spektroskopie
zu Verstehen

2. Optische Absorption

2.1. Lichtausbreitung



elektromagnetische Welle

$\vec P$: Dipoldichte im Volumen

Dipoldichte d.

atomaren Gases

Wellengleichung: $\left(\partial_z^2 - \frac{1}{c^2}\partial_t^2\right)\vec E = \mu_0 \partial_t^2 \vec P$

muß quantmech. behandelt werden

Ansatz: $E = E_0 \, e^{ikz - i\omega t}$ ~ analog f. P

$$\left(-k^2 + \frac{\omega^2}{c^2}\right)\vec E_0(\omega) = -\mu_0 \omega^2 \vec P_0(\omega)$$

$$P_0(\omega) = \underbrace{\varepsilon_0 \chi(\omega)} E_0(\omega)$$

Suszeptibilität (Antwortfkt)

qm. berechnen

$$k^2 = \frac{\omega^2}{c^2} + \omega^2 \underbrace{\mu_0 \varepsilon_0}_{\frac{1}{\mu_0 \varepsilon_0} = c_0^2} \chi(\omega)$$

Dispersionsrelation von Licht in Medium $\chi(\omega)$

enthält Brechzahl n des umgebenden Mediums

Lichtgeschw. in Vakuum

$\cancel{\mu_0 \varepsilon_0}$ n

$$k^2 = \frac{\omega^2}{c_0^2}\left(n^2 + \chi\right) = \frac{\omega^2}{c^2}\left(1 + \frac{\chi}{n^2}\right)$$

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

n^2 ist groß

in Ansatz einsetzen:

$$\vec{E} = \vec{E}_0 \underbrace{e^{i\frac{\omega}{c} z - i\omega t}}_{\text{ebene Welle in Hintergrundmedium}} e^{i\frac{\omega}{c}\frac{\chi}{2n^2} z} \sim \underbrace{e^{-\frac{\omega}{c}\frac{\operatorname{Im}\chi}{2n^2} z}}_{\text{abklingende Funktion in z}}$$

wenn $\operatorname{Im}\chi$ $\exists$, so findet Absorption statt! $\Downarrow$ **Absorption**

$$\chi = \operatorname{Re}\chi + i\operatorname{Im}\chi$$

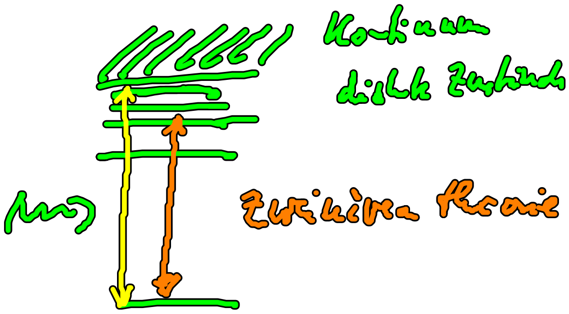
Maß der Absorption: $\operatorname{Im}(\chi(\omega))$

bei welchen Frequenzen findet Absorption statt

$$e^{-\alpha z} \longrightarrow \alpha = \frac{\omega}{2cn^2}\operatorname{Im}(\chi)$$

Absorptionskoeffizient im Lambert-Beer Gesetz

2.2. Dipoldichte und Zweiniveausystem



Abstraktion

φ_2, E_2

φ_1, E_1

$1 \mathrel{\hat{=}} n_1, l_1, m_1$

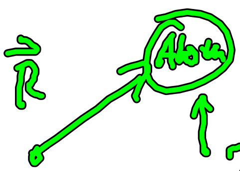
$2 \mathrel{\hat{=}} n_2, l_2, m_2$

suche Def. d. Dipoldichte:

Erwartungswert d. el. Dipols

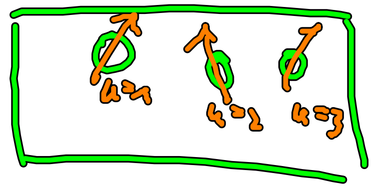
$$\vec P(\vec R,t) = \sum_{\text{alle Atome } n} \delta(\vec R-\vec R_n)\,\underbrace{\langle q\vec r\rangle_n}_{\text{Dipol}}$$

$\vec R_n$: Ort der Dipole



$\psi_n(\vec r,t)$

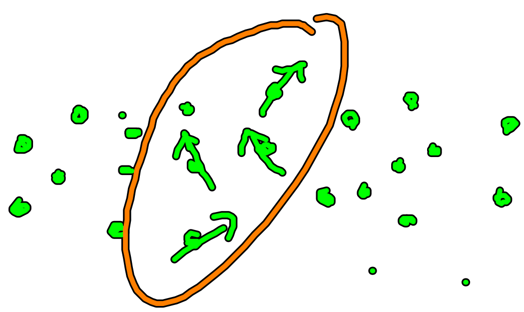
Elektron im n-ten Atom

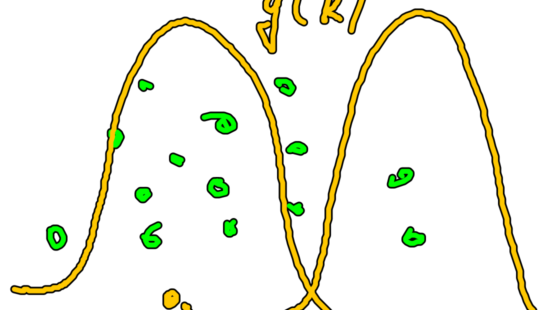


$$[\vec P] = \frac{[\text{Dipol}]}{[\text{Volumen}]} = [q\vec r]\,[\delta(\vec R-\vec R_n)]$$

„Dipoldichte"

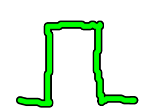
Mittel über viele Dipole: (Experiment)





$$\langle \vec P\rangle(\vec R)_{\text{makroskopisch}} = \int d^3\vec R'\, g(\vec R-\vec R')\,\vec P(\vec R')$$

$$= \sum_n g(\vec R-\vec R_n)\langle q\vec r\rangle_n$$

z.B. g 

$$\Rightarrow \quad n_0(\vec R)\,\langle q\vec r\rangle_R$$

die endgültige Formel f. Dipoldichte:

$$\boxed{\vec P(R) = n_0(R)\langle q\vec r\rangle_R \approx n_0\,\langle q\vec r\rangle}$$

$\underbrace{\text{Dipoldichte (Dichte d. Atome)} \qquad \text{qm. Erwartungswert d. Dipoloperators}}_{\text{über dieselbe Gasdichte}}$

$$\boxed{\langle q\vec r\rangle = \int d^3r\,\Psi^*(\vec r,t)\,q\vec r\,\Psi(\vec r,t)}$$

Theorie f. $\langle q\vec r\rangle$ nötig bzw $\vec P$

$$\vec P = n_0\langle q r\rangle = n_0\int d^3r\,\Psi^*\,q\vec r\,\underline{\underline{\Psi}}$$

$$\underline{H} = \underline{H}_{atom} - \underline{\vec d}\cdot\vec E(t) \quad \text{und} \quad i\hbar\dot\Psi = \underline{H}\,\underline{\underline{\Psi}}$$

wissen: $H_{atom}\,\varphi_i = \varepsilon_i\,\varphi_i$

Ansatz f. Ψ: $\Psi(\vec r,t) = \sum_i c_i(t)\,\varphi_i(\vec r)$

vollständiges System

$$\vec{p} = n_0 \int d^3r \, (c_1\varphi_1 + c_2\varphi_2)^* \, q\vec{r} \, (c_1\varphi_1 + c_2\varphi_2)$$

$$= n_0 \left(\vec{d}_{11}\, c_1^*(t) c_1(t) + \vec{d}_{12}\, c_1^* c_2 + \vec{d}_{21}\, c_2^* c_1 + \vec{d}_{22}\, c_2^* c_2 \right)$$

$$\vec{d}_{ij} = \int d^3r \, \varphi_i^*(\vec{r}) \, q\vec{r} \, \varphi_j(\vec{r})$$

Matrixelement d. Dipoloperators

„Dipolmatrixelement"

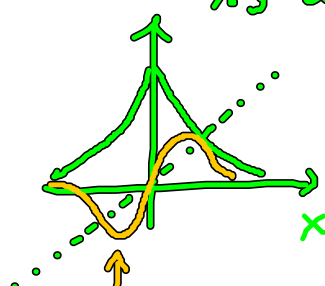
$c_i^*(t)\, c_i(t) \;\hat{=}\;$ Wahrscheinlichkeit, Elektron in Zustand i zu finden

$$\vec{d}_{ii} = 0$$

im allgemeinen

am Bsp. Wasserstoff

$1s \propto e^{-r/2a_B}$ (wahrscheinlich)



Integrand in d_{11}

$c_i^*(t)\, c_j(t) \quad i \neq j \quad \hat{=}$ Amplitude f. Wahrscheinlichkeit d. Überlagerungszustands aus $\varphi_i + \varphi_j$.

$\vec{d}_{ij} \neq 0$

in allgemein

($\ddot{u}t$: Auswahlregeln)

bestimmt die **Optik**