

Licht & Materie: Moleküle

- Lösung der Schrödingergleichung
- Lichtinduzierte Wellenpakete
- Beispiele und Eigenschaften

Schrödingergleichung für Vibration

Erinnerung:

$$i\hbar \frac{d}{dt} \Psi(\vec{x}, t) = \mathcal{H} \Psi(\vec{x}, t)$$

$$\mathcal{H} = \mathcal{T} + \mathcal{V}$$

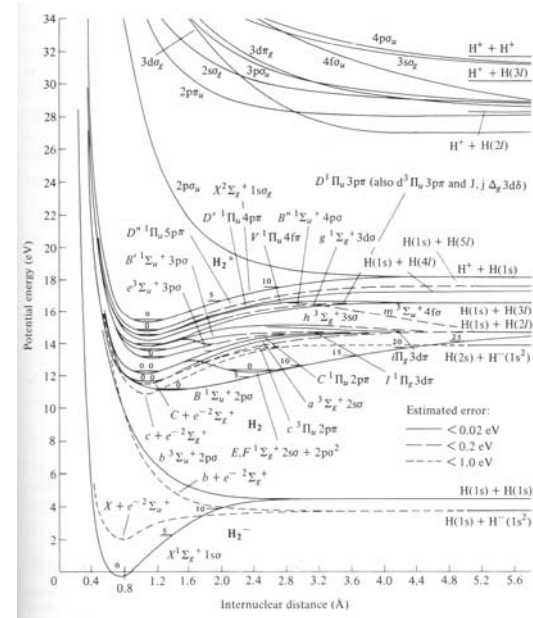
$$\mathcal{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 + V(\vec{x})$$

Speziell: zweiatomige Moleküle

$$R = |\vec{x}| \text{ Kernabstand}$$

$$\mathcal{V} = V(R)$$

$$\mathcal{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dR^2} + V(R)$$



Zeitentwicklungsoperator

$$\Psi(R, t_1) = \mathcal{U}(t_1, t_0)\Psi(R, t_0)$$

\mathcal{H} zeitunabhängig

$$\mathcal{U}(t_1, t_0) = e^{-\frac{i}{\hbar}\mathcal{H}\cdot(t_1-t_0)}$$

Sonst: iterativ

$$t_0 = t$$

$$t_1 = t + \Delta t$$

$$\mathcal{U}(t + \Delta t, t) = e^{-\frac{i}{\hbar}\mathcal{H}(t)\cdot\Delta t}$$

$\mathcal{H}(t)$ ist näherungsweise konstant im Intervall Δt

Iterative Lösung

$$\Psi(R, \Delta t) = \mathcal{U}(\Delta t, 0)\Psi(R, 0) \quad \mathcal{U}(\Delta t, 0) = e^{-\frac{i}{\hbar}\mathcal{H}(0)\cdot\Delta t}$$

$$\Psi(R, 2\Delta t) = \mathcal{U}(2\Delta t, \Delta t)\Psi(R, \Delta t) \quad \mathcal{U}(2\Delta t, \Delta t) = e^{-\frac{i}{\hbar}\mathcal{H}(\Delta t)\cdot\Delta t}$$

$$\Psi(R, 3\Delta t) = \mathcal{U}(3\Delta t, 2\Delta t)\Psi(R, 2\Delta t) \quad \mathcal{U}(3\Delta t, 2\Delta t) = e^{-\frac{i}{\hbar}\mathcal{H}(2\Delta t)\cdot\Delta t}$$

⋮

$$\Psi(R, t + \Delta t) = \mathcal{U}(t + \Delta t, t)\Psi(R, t) \quad \mathcal{U}(t + \Delta t, t) = e^{-\frac{i}{\hbar}\mathcal{H}(t)\cdot\Delta t}$$

$$\Psi(R, 0) \rightarrow \Psi(R, t + \Delta t)$$

Berechnung des Zeitentwicklungsoperators

$$\Psi(R, t + \Delta t) = e^{-\frac{i}{\hbar} \mathcal{H}(t) \cdot \Delta t} \Psi(R, t)$$

$$\mathcal{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dR^2} + V(R)$$

$$\Psi(R, t + \Delta t) = e^{-\frac{i\Delta t}{\hbar} \left(-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dR^2} + V(R) \right)} \Psi(R, t)$$

$$e^{A+B} \neq e^A \cdot e^B$$

Näherung: Split-Operator: $e^{A+B} \approx e^{A/2} \cdot e^B \cdot e^{A/2}$

Berechnung des Zeitentwicklungsoperators

$$e^{-\frac{i\Delta t}{\hbar}(\mathcal{T}+\mathcal{V})} \approx e^{-\frac{i\Delta t}{2\hbar}\mathcal{V}} \cdot e^{-\frac{i\Delta t}{\hbar}\mathcal{T}} \cdot e^{-\frac{i\Delta t}{2\hbar}\mathcal{V}}$$

$$\mathcal{V} = V(R)$$

$$\mathcal{T} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dR^2}$$

$$e^{-\frac{i\Delta t}{2\hbar}\mathcal{V}} = e^{-\frac{i\Delta t}{2\hbar}V(R)} \quad e^{-\frac{i\Delta t}{\hbar}\mathcal{T}} = e^{\frac{i\hbar\Delta t}{2\mu} \frac{d^2}{dR^2}}$$

$$e^{-\frac{i\Delta t}{\hbar}(\mathcal{T}+\mathcal{V})} \approx e^{-\frac{i\Delta t}{2\hbar}V(R)} \cdot e^{\frac{i\Delta t}{\hbar} \left(\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dR^2} \right)} \cdot e^{-\frac{i\Delta t}{2\hbar}V(R)}$$

$$e^{-\frac{i\Delta t}{\hbar}(\mathcal{T}+\mathcal{V})} \approx e^{-\frac{i\Delta t}{2\hbar}V(R)} \cdot e^{\frac{i\hbar\Delta t}{2\mu} \frac{d^2}{dR^2}} \cdot e^{-\frac{i\Delta t}{2\hbar}V(R)}$$

Kinetischer Operator \mathcal{T} mit Fourier berechnet

$$\tilde{\Psi}(k) := \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} \Psi(R) e^{-ikR} dr = \mathcal{F}\{\Psi(R)\}$$

$$\Psi(R, t) \circ \text{---} \bullet \tilde{\Psi}(k, t)$$

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dR^2} \Psi(R, t) \circ \text{---} \bullet \frac{\hbar^2}{2\mu} k^2 \cdot \tilde{\Psi}(k, t)$$

Differentiation = Multiplikation im Fourierraum

Achtung: QM Definition der Fouriertransformation

Kinetischer Operator mit Fourier II

$$\begin{aligned}\mathcal{T}\Psi(R, t) &= -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dR^2} \Psi(R, t) \\ &= -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dR^2} \mathcal{F}^{-1}\{\tilde{\Psi}(k, t)\} \\ &= \mathcal{F}^{-1}\left\{\frac{\hbar^2}{2\mu} k^2 \cdot \tilde{\Psi}(k, t)\right\} \\ &= \mathcal{F}^{-1}\left\{\frac{\hbar^2}{2\mu} k^2 \mathcal{F}\{\Psi(R, t)\}\right\}\end{aligned}$$

Kinetischer Anteil des Zeitentwicklungsoperators

$$\mathcal{T}\Psi(R, t) = \left\{ \mathcal{F}^{-1} \cdot \frac{\hbar^2 k^2}{2\mu} \cdot \mathcal{F} \right\} \Psi(R, t)$$

$$\mathcal{T} = \mathcal{F}^{-1} \cdot \frac{\hbar^2 k^2}{2\mu} \cdot \mathcal{F}$$

$$\begin{aligned} e^{-\frac{i\Delta t}{\hbar}} \mathcal{T} &= e^{-\frac{i\Delta t}{\hbar}} \mathcal{F}^{-1} \frac{\hbar^2 k^2}{2\mu} \mathcal{F} \\ &= e^{-\mathcal{F}^{-1} \frac{i\Delta t \hbar k^2}{2\mu} \mathcal{F}} \end{aligned}$$

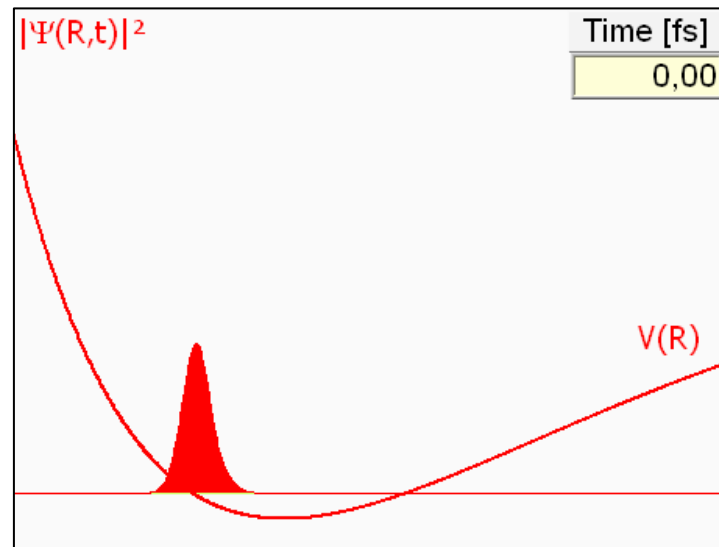
$$e^{-\frac{i\Delta t}{\hbar}} \mathcal{T} = \mathcal{F}^{-1} e^{-i\Delta t \frac{\hbar k^2}{2\mu}} \mathcal{F}$$

$$e^{U^{-1}AU} = U^{-1}e^AU$$

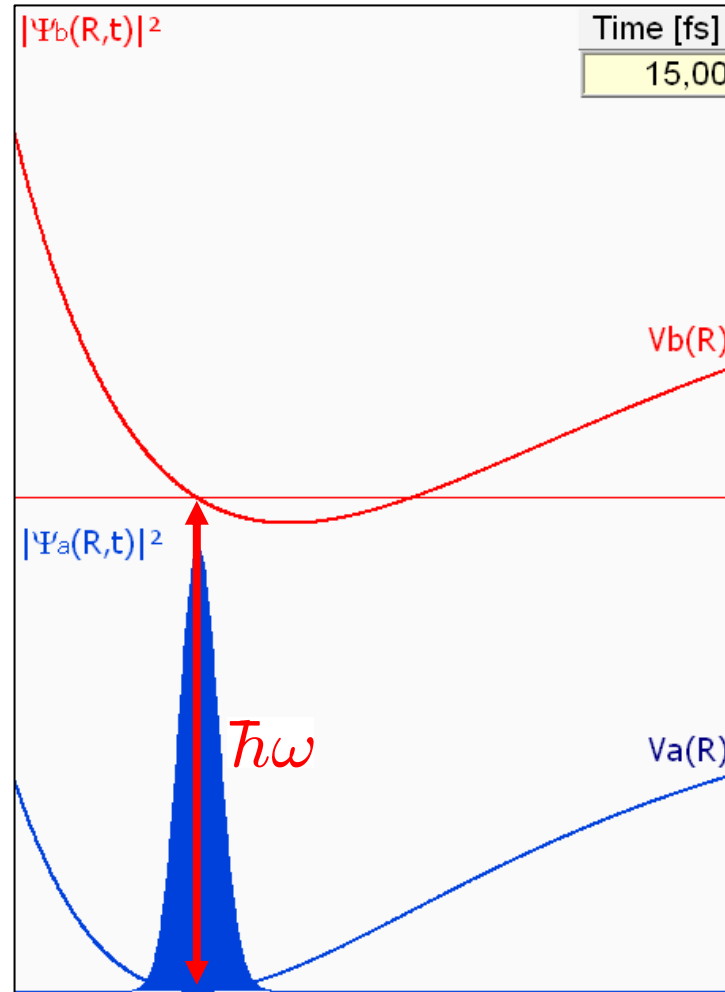
Zeitentwicklungsoperator für ein Wellenpaket

$$e^{-\frac{i\Delta t}{\hbar}\mathcal{H}} \approx e^{-\frac{i\Delta t}{2\hbar}V(R)} \cdot \mathcal{F}^{-1} e^{-i\Delta t \frac{\hbar k^2}{2\mu}} \mathcal{F} \cdot e^{-\frac{i\Delta t}{2\hbar}V(R)}$$

Zeitentwicklung *eines* Wellenpakets im Potential $V(R)$



Optische Anregung von Wellenpaketen



Kopplung zweier Potentiale

Atome

$$i\hbar \frac{d}{dt} \begin{pmatrix} c_a(t) \\ c_b(t) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} E_a & \langle a | \mathcal{W}(t) | b \rangle \\ \langle b | \mathcal{W}(t) | a \rangle & E_b \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_a(t) \\ c_b(t) \end{pmatrix}$$

Moleküle

$$i\hbar \frac{d}{dt} \begin{pmatrix} \Psi_a(R, t) \\ \Psi_b(R, t) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \mathcal{H}_a & -\mu_{ba} E(t) \\ -\mu_{ba} E(t) & \mathcal{H}_b \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \Psi_a(R, t) \\ \Psi_b(R, t) \end{pmatrix}$$

Hamiltonian

$$\begin{pmatrix} \mathcal{H}_a & -\mu_{ba}E(t) \\ -\mu_{ba}E(t) & \mathcal{H}_b \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \mathcal{T} + \mathcal{V}_a & -\mu_{ba}E(t) \\ -\mu_{ba}E(t) & \mathcal{T} + \mathcal{V}_b \end{pmatrix} \\ = \begin{pmatrix} V_a(R) & -\mu_{ba}E(t) \\ -\mu_{ba}E(t) & V_b(R) \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} \mathcal{T} & 0 \\ 0 & \mathcal{T} \end{pmatrix}$$

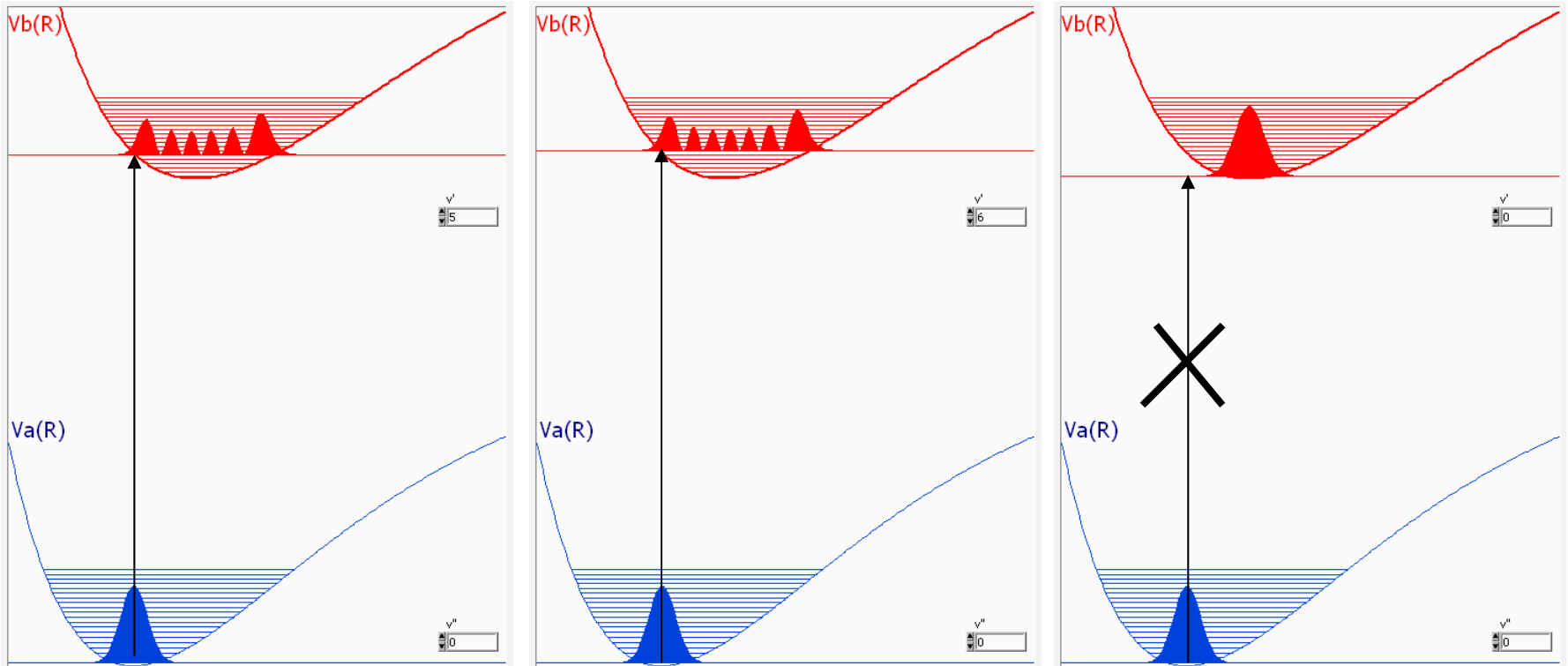
Zeitentwicklungsoperator der Wechselwirkung

$$e^{-\frac{i\Delta t}{\hbar} \begin{pmatrix} V_a & \hbar\Omega^* \\ \hbar\Omega & V_b \end{pmatrix}} \quad \begin{array}{l} V_a = V_a(R) \\ V_b = V_b(R) \end{array}$$

$$= e^{-\frac{i(V_a+V_b)\Delta t}{2\hbar}} \left\{ \cos\left(\frac{\Omega_g\Delta t}{2}\right) \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} - \frac{2i}{\Omega_g} \sin\left(\frac{\Omega_g\Delta t}{2}\right) \begin{pmatrix} -\frac{V_b-V_a}{2\hbar} & \Omega^* \\ \Omega & \frac{V_b-V_a}{2\hbar} \end{pmatrix} \right\}$$

$$\Omega_g^2 = \left(\frac{V_b - V_a}{\hbar}\right)^2 + 4|\Omega|^2$$

Spektroskopie



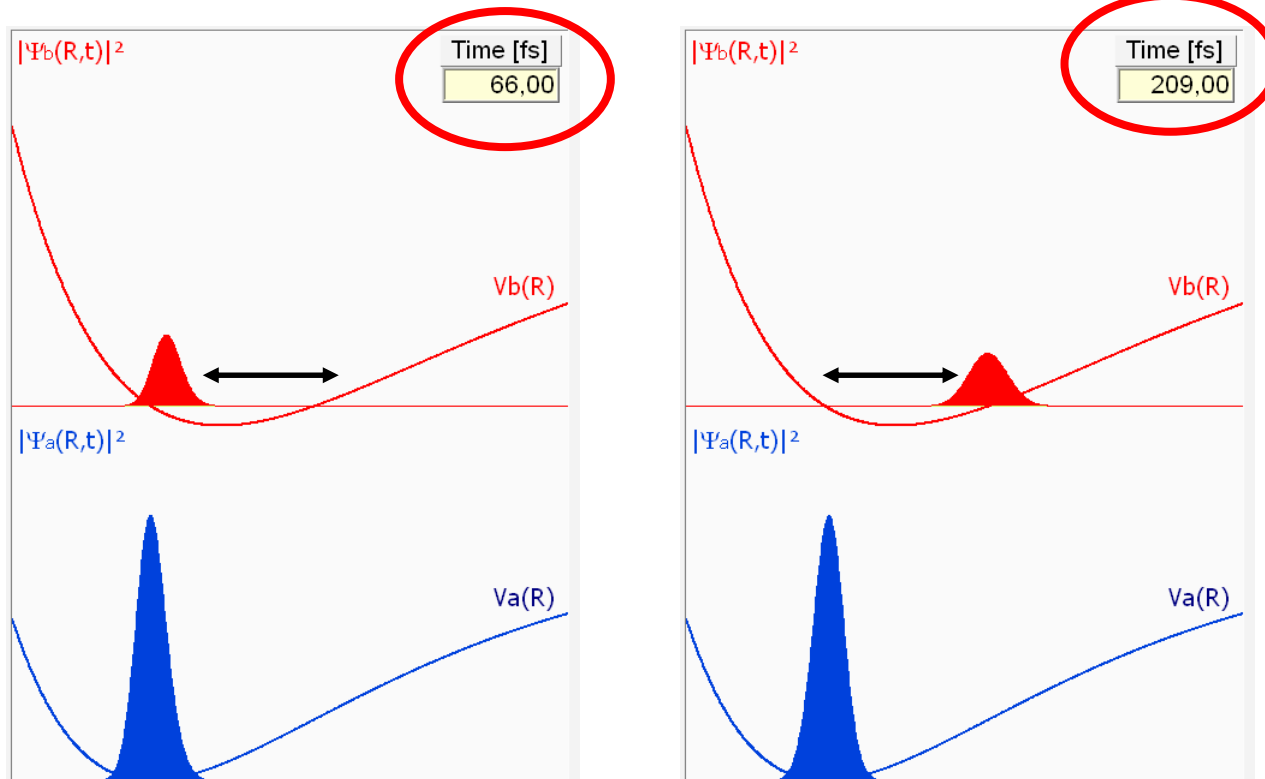
$v'=5$

$v'=6$

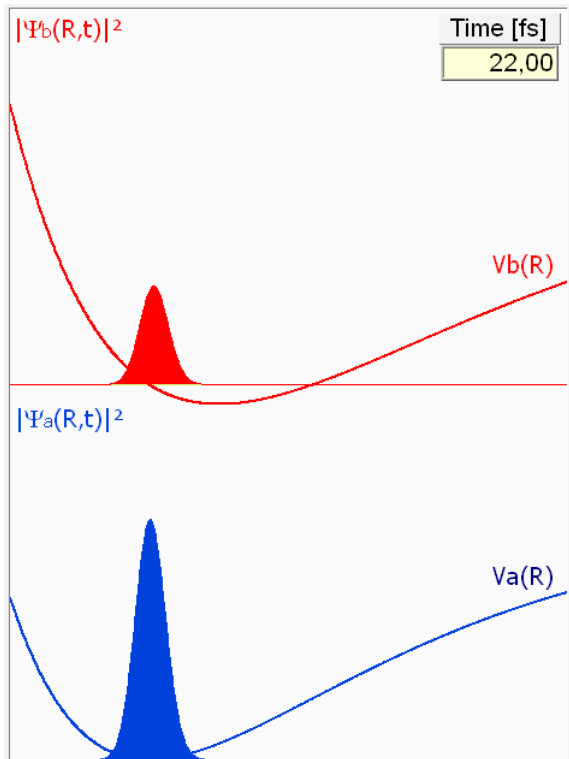
$v'=0$

Franck-Condon Prinzip

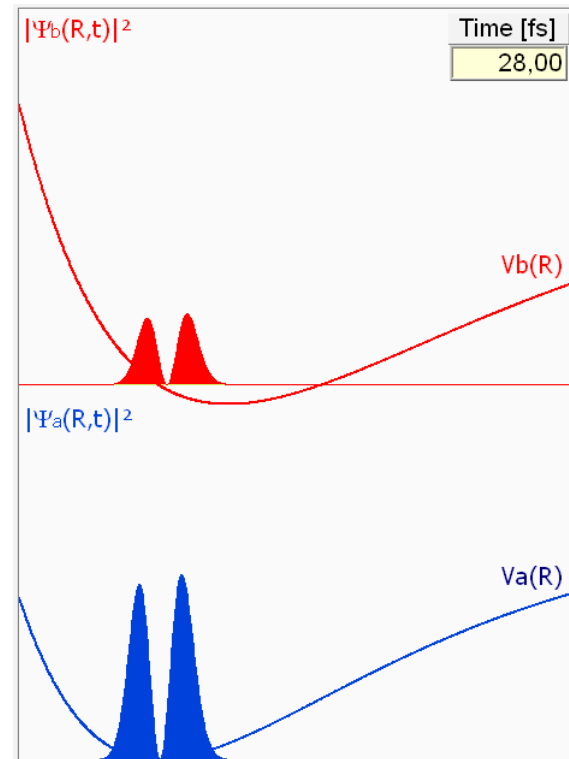
Wellenpakete in schwachen Laserfeldern



Impulsive Anregung

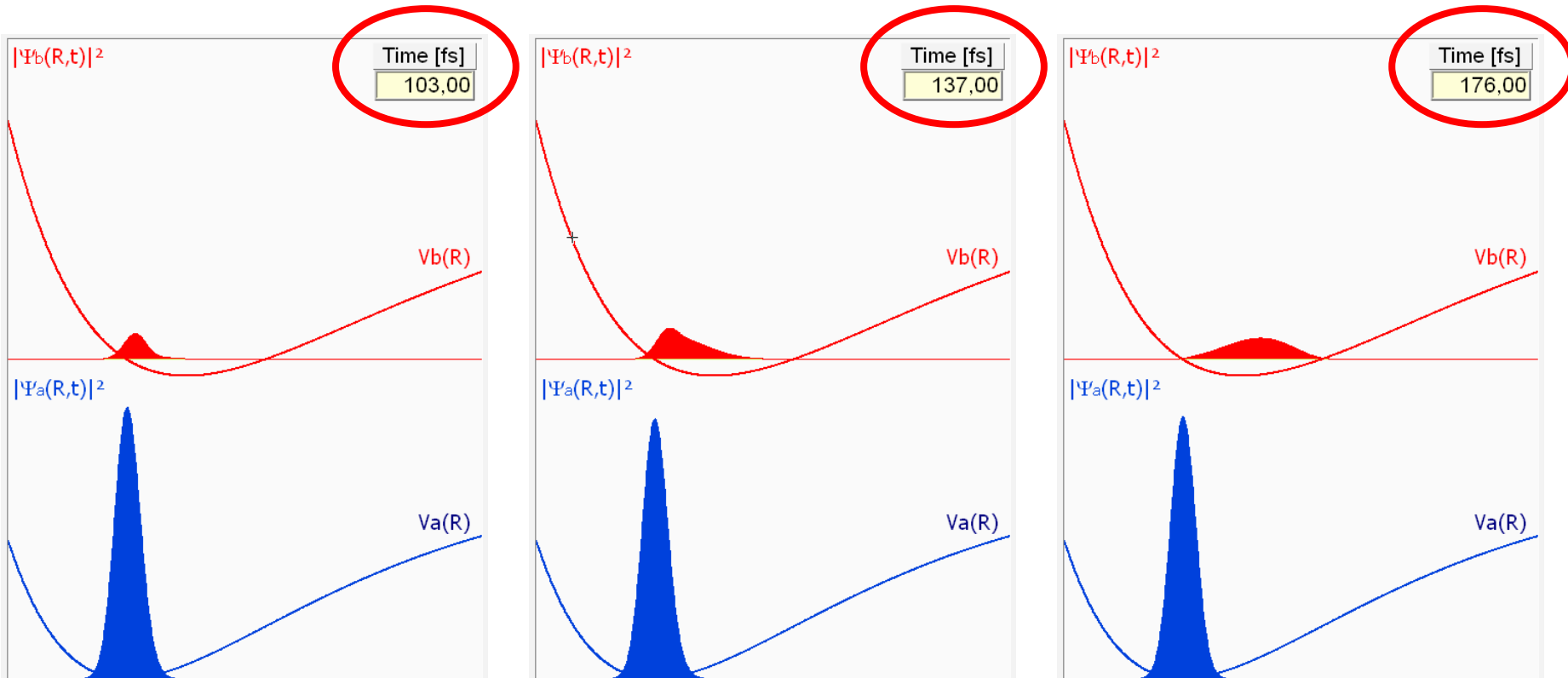


$\Delta t = 5 \text{ fs}, v''=0$

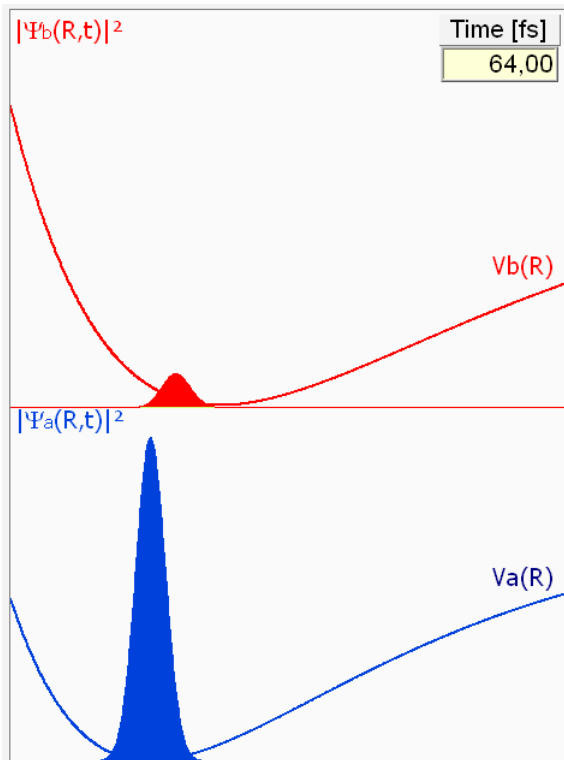


$\Delta t = 5 \text{ fs}, v''=1$

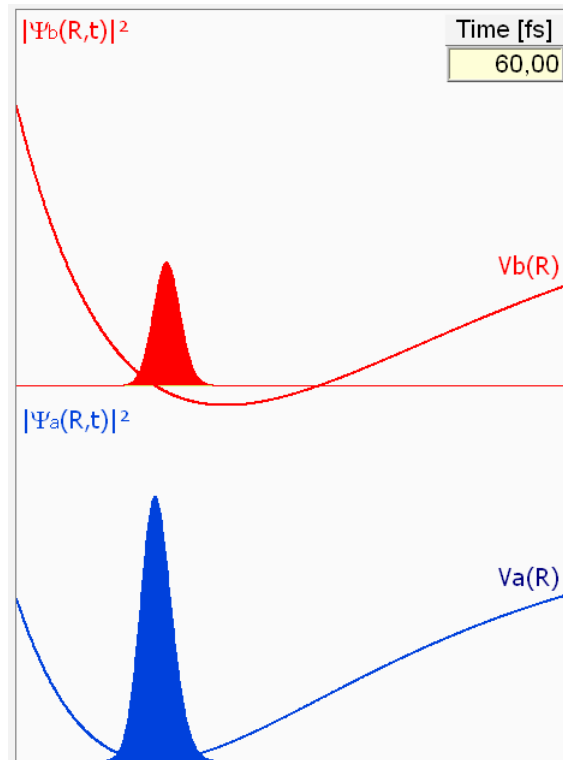
Anregung von Wellenpaketen



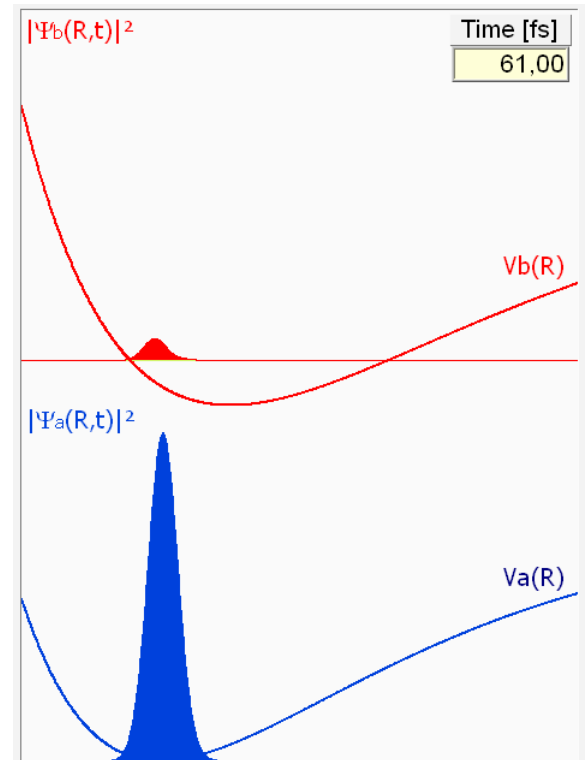
Anregung von Wellenpaketen: Wellenlängenabhängigkeit



$\lambda = 850 \text{ nm}$

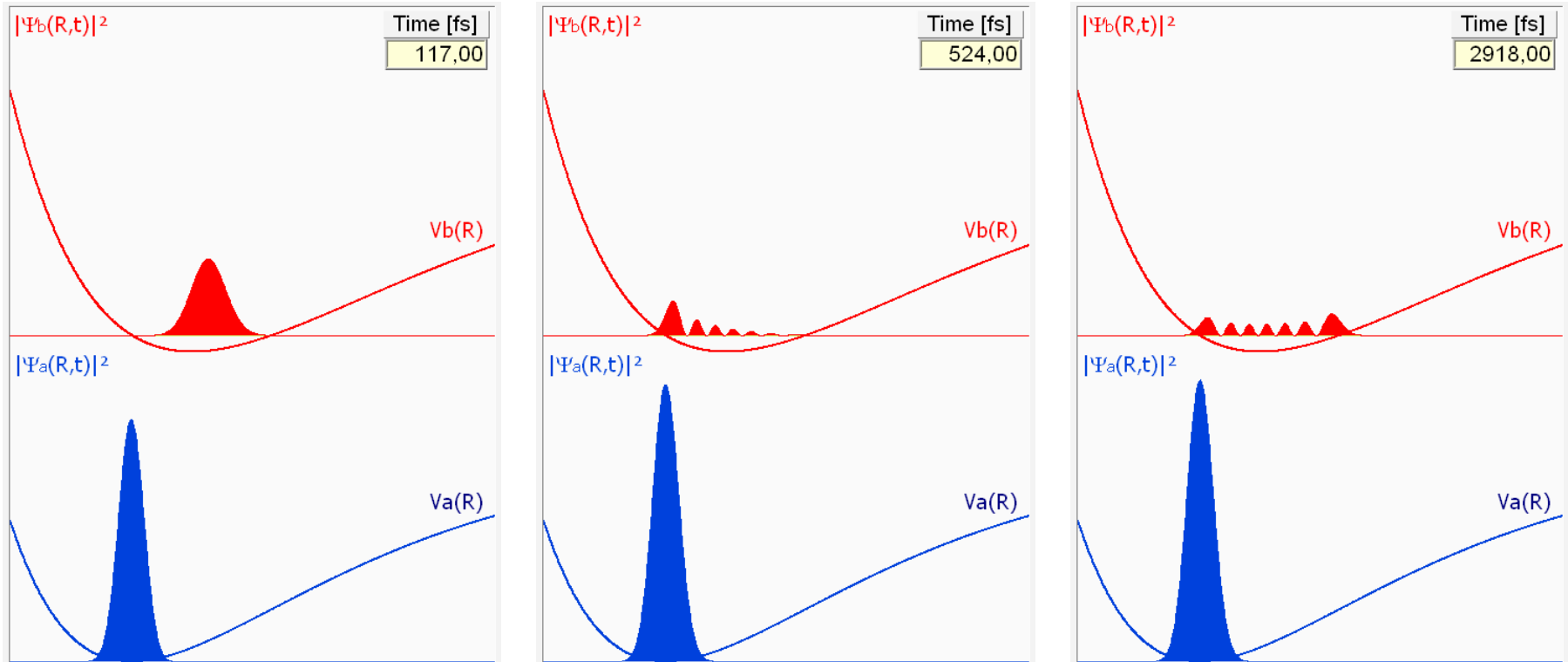


$\lambda = 800 \text{ nm}$



$\lambda = 750 \text{ nm}$

Wellenpakete vs. Spektroskopie



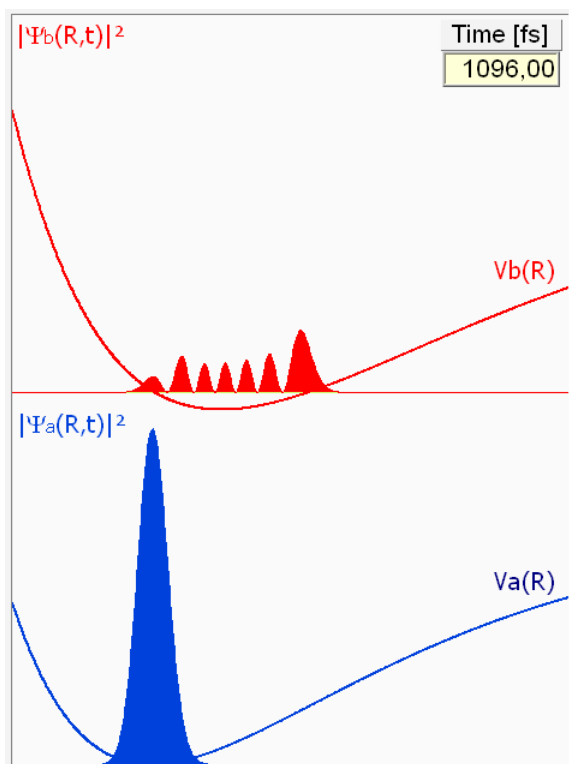
$\Delta t = 20$ fs

$\Delta t = 100$ fs

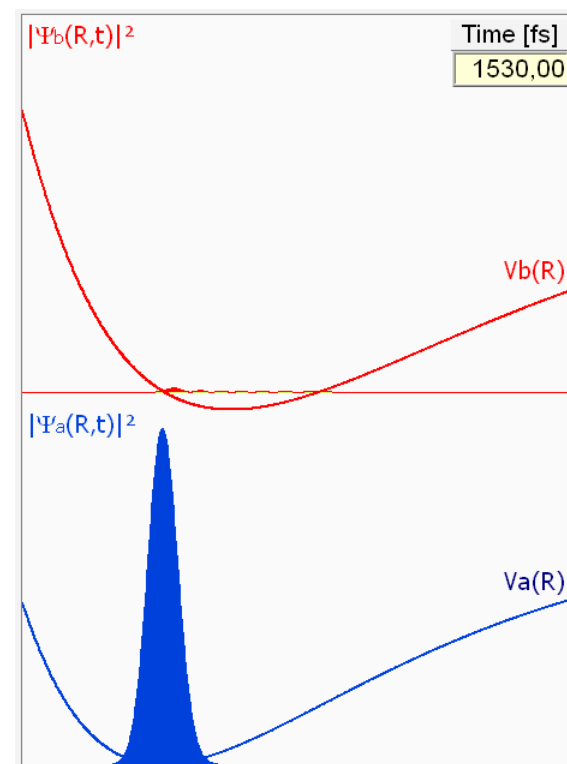
$\Delta t = 500$ fs

Nichtresonante Anregung

$\lambda = 805 \text{ nm}$

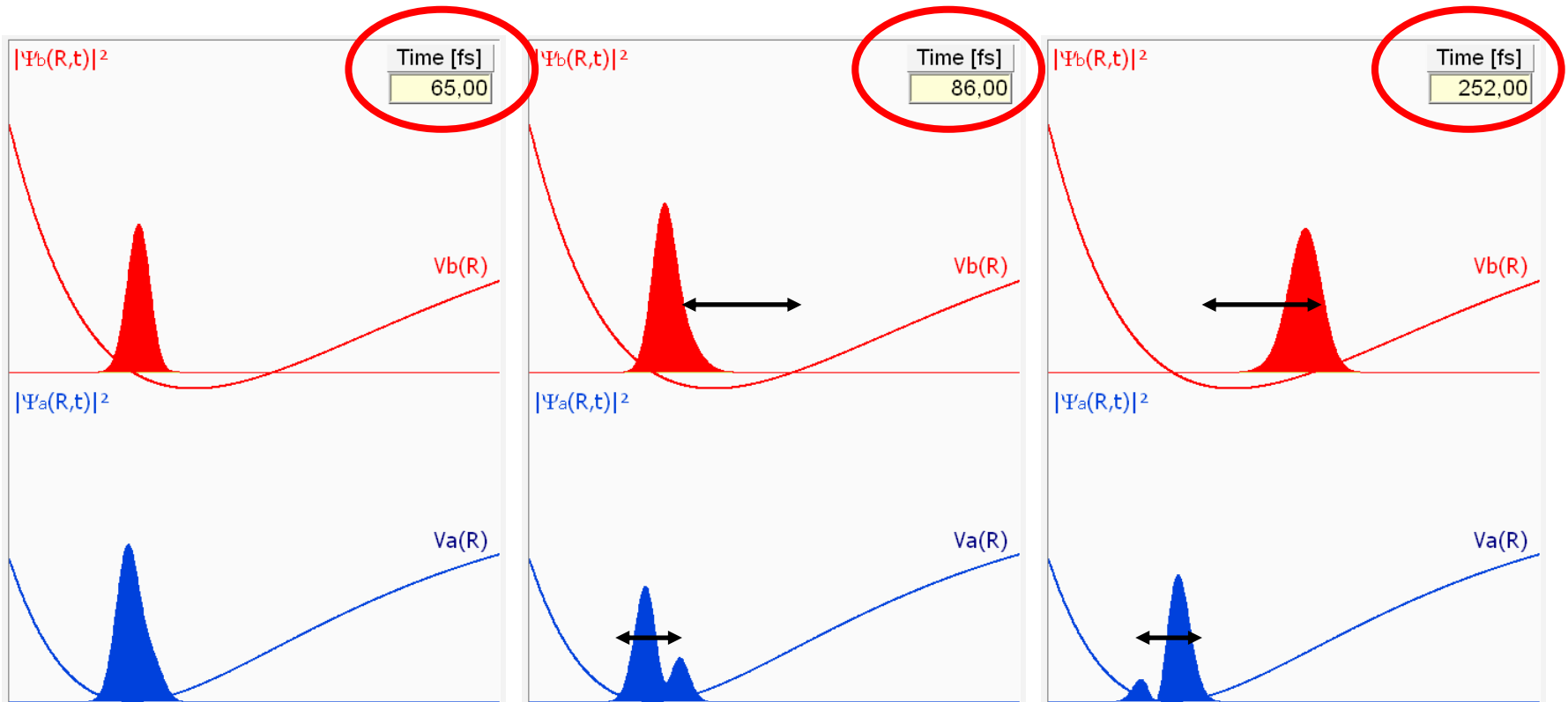


während des Laserpulses

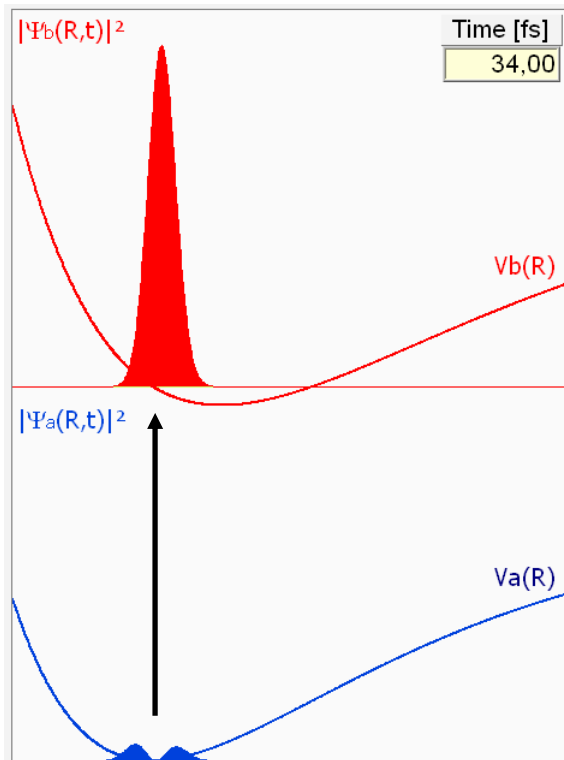


nach dem Laserpuls

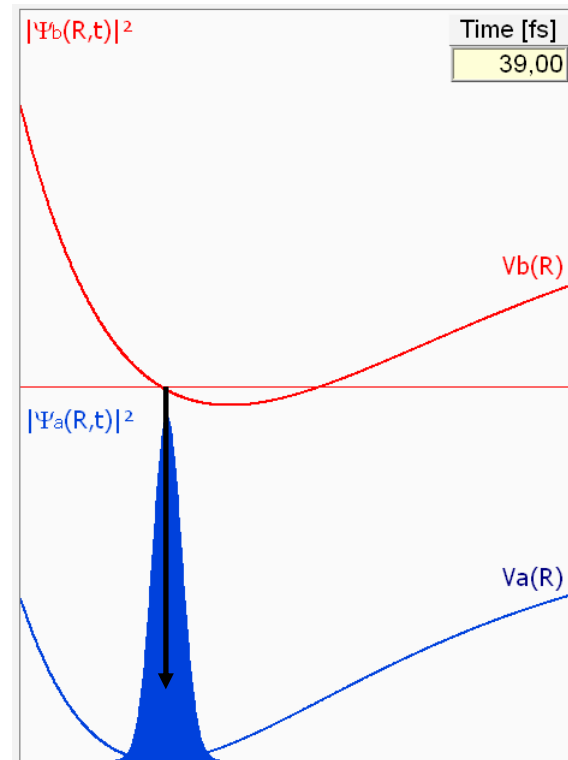
Intensive Laserfelder: Wellenpakete im Grundzustand



Intensive Laserfelder: Rabi-Oszillationen



π Puls



2π Puls