

# WYKŁAD 5

## Wstęp do optyki i fizyki materii skondensowanej

Optyka

Mariusz Semczuk

[msemczuk@fuw.edu.pl](mailto:msemczuk@fuw.edu.pl)

Fizyka materii skondensowanej:

Johannes Binder

# Efekt Zeemana

$$H_B = \frac{\mu_B}{\hbar} (g_S \mathbf{S} + g_L \mathbf{L} + \frac{g_I}{1836} \mathbf{I}) \cdot \mathbf{B}$$

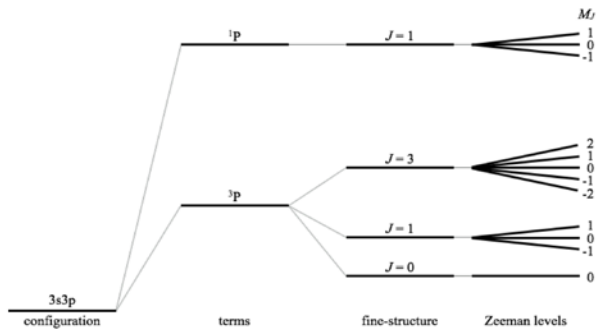
$$= \frac{\mu_B}{\hbar} (g_S S_z + g_L L_z + \frac{g_I}{1836} I_z) B_z$$

$$\mu_I = g_I \mu_N \mathbf{I}$$

$$g_I = 5.6$$

$$\mu_N = \mu_B \frac{m_e}{M_p} \simeq \frac{\mu_B}{1836}$$

Przesunięcie w energii małe w stosunku do struktury subtelnej - zaburzenie tej struktury  $H_{\text{res}} \gg H_{\text{SO}} \gg H_Z$



$$H_Z = \mu_B B (L_z + 2S_z) = \mu_B B (J_z + S_z)$$

$$\Delta E_Z = g_J \mu_B B M_J$$

$$g_J = g_L \frac{J(J+1) - S(S+1) + L(L+1)}{2J(J+1)} + g_S \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}$$

$$\simeq 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}$$

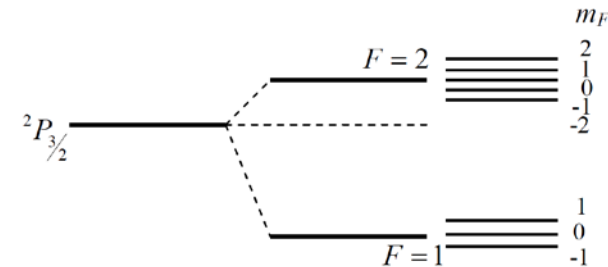
Przesunięcie w energii małe w stosunku do struktury nadsubtelnej  $H_{\text{res}} > H_{\text{SO}} > H_{\text{HFS}} > H_Z$

$$\vec{\mu}_{\text{atom}} = -g_J \mu_B \vec{J} + g_I \mu_N \vec{J}$$

$$H_Z = g_F \mu_B B F_z$$

$$g_F = g_J \frac{F(F+1) - I(I+1) + J(J+1)}{2F(F+1)} + g_I \frac{F(F+1) + I(I+1) - J(J+1)}{2F(F+1)}$$

$$\simeq g_J \frac{F(F+1) - I(I+1) + J(J+1)}{2F(F+1)}$$



# Reguły wyboru

Oddziaływanie elektromagnetyczne:

$$\mathbf{E}(t) = |\mathbf{E}_0| \operatorname{Re} (e^{-i\omega t} \hat{\mathbf{e}}_{\text{rad}})$$

**Złota reguła Fermiego:** szybkość przejścia proporcjonalna do kwadratu elementu macierzowego zaburzenia

$$\text{Rate} \propto |e\mathbf{E}_0|^2 \left| \int \psi_2^* (\mathbf{r} \cdot \hat{\mathbf{e}}_{\text{rad}}) \psi_1 d^3\mathbf{r} \right|^2 \equiv |e\mathbf{E}_0|^2 \times |\langle 2 | \mathbf{r} \cdot \hat{\mathbf{e}}_{\text{rad}} | 1 \rangle|^2 \quad (\text{Przybliżenie dipolowe})$$

$$\langle 2 | \mathbf{r} \cdot \hat{\mathbf{e}}_{\text{rad}} | 1 \rangle = D_{12} \mathcal{I}_{\text{ang}}$$

Część radialna  $D_{12} = \int_0^\infty R_{n_2, l_2}(r) r R_{n_1, l_1}(r) r^2 dr$

Część kątowna  $\mathcal{I}_{\text{ang}} = \int_0^{2\pi} \int_0^\pi Y_{l_2, m_2}^*(\theta, \phi) \hat{\mathbf{r}} \cdot \hat{\mathbf{e}}_{\text{rad}} Y_{l_1, m_1}(\theta, \phi) \sin \theta d\theta d\phi \quad \hat{\mathbf{r}} = \mathbf{r}/r$

$$\hat{\mathbf{r}} = \frac{1}{r} (x\hat{\mathbf{e}}_x + y\hat{\mathbf{e}}_y + z\hat{\mathbf{e}}_z) = \sin \theta \cos \phi \hat{\mathbf{e}}_x + \sin \theta \sin \phi \hat{\mathbf{e}}_y + \cos \theta \hat{\mathbf{e}}_z$$

$$\hat{\mathbf{r}} \propto Y_{1, -1} \frac{\hat{\mathbf{e}}_x + i\hat{\mathbf{e}}_y}{\sqrt{2}} + Y_{1, 0} \hat{\mathbf{e}}_z + Y_{1, 1} \frac{-\hat{\mathbf{e}}_x + i\hat{\mathbf{e}}_y}{\sqrt{2}}$$

Wektor polaryzacji

$$\hat{\mathbf{e}}_{\text{rad}} = A_{\sigma^-} \frac{\hat{\mathbf{e}}_x - i\hat{\mathbf{e}}_y}{\sqrt{2}} + A_\pi \hat{\mathbf{e}}_z + A_{\sigma^+} \left( -\frac{\hat{\mathbf{e}}_x + i\hat{\mathbf{e}}_y}{\sqrt{2}} \right)$$

$$\sin \theta \cos \phi = \sqrt{\frac{2\pi}{3}} (Y_{1, -1} - Y_{1, 1})$$

$$\sin \theta \sin \phi = i\sqrt{\frac{2\pi}{3}} (Y_{1, -1} + Y_{1, 1})$$

$$\cos \theta = \sqrt{\frac{4\pi}{3}} Y_{1, 0}$$

# Reguły wyboru

Dla  $l=1$   $\hat{\mathbf{r}} \cdot \hat{\mathbf{e}}_{\text{rad}} \propto A_{\sigma-} Y_{1,-1} + A_z Y_{1,0} + A_{\sigma+} Y_{1,+1}$

$$\mathcal{I}_{\text{ang}} \propto \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} Y_{l_2, m_2}^* Y_{1, m} Y_{l_1, m_1} \sin \theta \, d\theta \, d\phi$$

$$Y_{l_a, m_a}(\theta, \phi) Y_{l_b, m_b}(\theta, \phi) = \sum_{l=|l_a-l_b|}^{l_a+l_b} B(l, l_a, l_b, m_a, m_b) Y_{l, m_a+m_b}(\theta, \phi) \quad (\text{Merzbacher, rozdz. 17})$$

$$\mathcal{I}_{\text{ang}} \propto B_1 \delta_{l_2, l_1+1} \delta_{m_2, m_1+m} + B_2 \delta_{l_2, l_1} \delta_{m_2, m_1+m} + B_3 \delta_{l_2, l_1-1} \delta_{m_2, m_1+m}$$

**Parzystość (  $\vec{\mathbf{r}} = -\vec{\mathbf{r}}$  )**

równoważne z jednoczesnym  $\Theta \rightarrow \pi - \Theta$  (odbicie) oraz  $\phi \rightarrow \phi + \pi$  (obrót)

$$r \rightarrow r$$

$$\theta \rightarrow \pi - \theta \quad (\cos \theta \rightarrow -\cos \theta)$$

$$\phi \rightarrow \phi + \pi \quad (e^{im\phi} \rightarrow (-1)^m e^{im\phi})$$

$$\hat{P}\psi = P\psi \rightarrow \hat{P}^2\psi = P^2\psi \rightarrow P^2 = 1 \rightarrow \hat{P}\psi = \psi \text{ lub } \hat{P}\psi = -\psi$$

$$\hat{P} Y_{l, m} = (-1)^l Y_{l, m}$$

$$\mathcal{I}_{\text{ang}} = (-1)^{l_2+l_1+1} \mathcal{I}_{\text{ang}}$$

**Reguły wyboru dla elektrycznych przejść dipolowych**

$$\Delta m_l = m \quad m = 0, \pm 1$$

$$\Delta l = \pm 1 \quad \Delta l \neq 0$$

# Reguły wyboru - spin

Rozdzielamy funkcję falową na część spinową i przestrzenną:

$$|f\rangle = |\phi_f\rangle \otimes |\chi_f\rangle$$

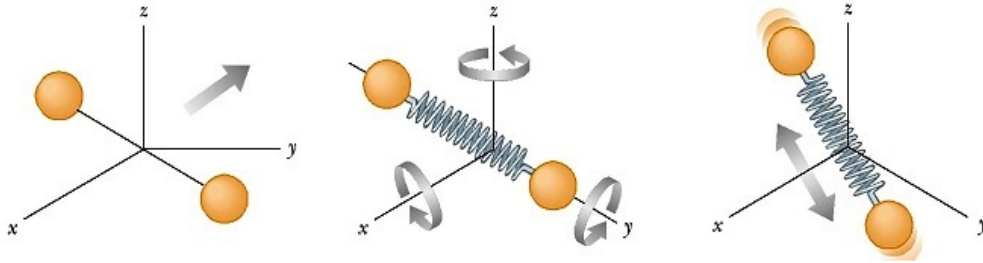
Operator dipolowy wpływa jedynie na część przestrzenną:

$$\langle f|\hat{\mathbf{d}}|i\rangle = -\langle \chi_f|\chi_i\rangle \int d^3r \phi_f^*(\mathbf{r}) \mathbf{er}\phi_i(\mathbf{r})$$

Człon  $\langle \chi_f|\chi_i\rangle$  jest niezerowy jedynie gdy  $|\chi_i\rangle$  i  $|\chi_f\rangle$  są identyczne.

$\Delta s = 0, \quad \Delta m = 0$
------------------------------------

# Cząsteczki – skala energetyczna

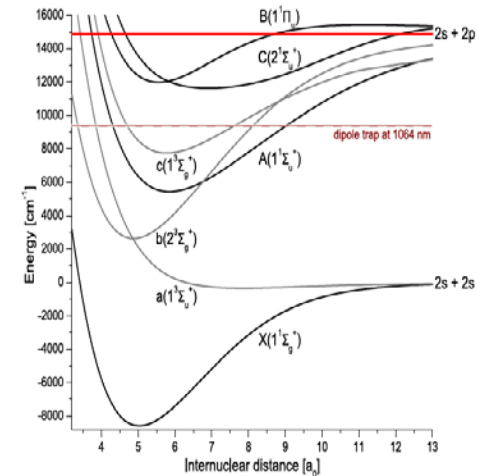


Degrees of freedom	Atom	Linear polyatomic	Bent polyatomic
Translational	3	3	3
Vibrational	0	3N-5	3N-6
Rotational	0	2	3

$$E_e \sim p^2 / 2m \sim \hbar^2 / ma^2 \quad (\sim 272 \text{ THz})$$

$$\frac{E_v}{E_e} \sim \frac{\hbar\omega_v}{\hbar\omega_e} \sim \frac{\hbar(k/M)^{1/2}}{\hbar(k/m)^{1/2}} \sim \left(\frac{m}{M}\right)^{1/2}$$

$$E_r \sim \hbar^2 / I \sim \hbar^2 / Ma^2 \sim (m/M) E_e.$$



# Cząsteczki – skala energetyczna

$$E_e \sim p^2 / 2m \sim \hbar^2 / ma^2$$

$$(\sim 272 \text{ THz})$$

$$\frac{E_v}{E_e} \sim \frac{\hbar\omega_v}{\hbar\omega_e} \sim \frac{\hbar(k/M)^{1/2}}{\hbar(k/m)^{1/2}} \sim \left(\frac{m}{M}\right)^{1/2}$$

$$(\sim 3 \text{ THz})$$

**Table 3.7:** Experimentally measured PA resonances for  $s$ -wave collisions in an incoherent mixture of the  $|1\rangle$  and  $|2\rangle$  states of  ${}^6\text{Li}$ . These PA resonances correspond to a transition from an initial unbound molecular state with  $N = 0, G = 0$  to the  $\nu^{\text{th}}$  vibrational level of the  $1^1\Sigma_g^+$  excited state with  $N' = 1, G' = 0$ . For these measurements, the CDT intensity was  $9.6 \text{ kW/cm}^2$  and the PA laser intensity was  $65 \text{ W/cm}^2$ . The absolute uncertainty in each of these measurements is  $\pm 600 \text{ kHz}$ . The ac Stark shift of each resonance induced by the PA laser and the CDT laser is also listed, where the number in brackets is an estimation of the  $1\sigma$  error on the last digit(s).

$\nu$	Feature (GHz)	ODT Shift Rate kHz / (kW/cm <sup>2</sup> )	PA Shift Rate kHz / (kW/cm <sup>2</sup> )
29	363113.1067	199(6)	-745(661)
30	368015.0436	-546(11)	-2120(783)
31	372780.6714	44(4)	-73(228)
32	377406.2393	-79(6)	803(707)
33	381887.7859	100(5)	80(253)
34	386221.1190	73(5)	272(265)
35	390401.8749	-9(10)	-826(437)

$$E_r \sim \hbar^2 / I \sim \hbar^2 / Ma^2 \sim (m/M) E_e.$$

$$(\sim 25 \text{ GHz})$$

**Table 3.5:** Experimentally measured PA resonances for  $p$ -wave collisions in an incoherent mixture of the  $|1\rangle$  and  $|2\rangle$  states of  ${}^6\text{Li}$  held at a magnetic field of  $B = 185 \text{ G}$ . Each of these values was extracted by fitting a loss spectrum like that shown in Fig. 3.7. These PA resonances correspond to a transition from an initial unbound molecular state with  $N = 1, G = 1$  to the  $\nu^{\text{th}}$  vibrational level of the  $1^3\Sigma_g^+$  excited state with  $N' = 2, G' = 1$ . While the precision in these measurements is  $0.001 \text{ cm}^{-1}$ , the uncertainty, limited by the wavemeter, is  $\pm 0.002 \text{ cm}^{-1}$ .

$\nu'$	1st	2nd	3rd	4th
	cm <sup>-1</sup>	cm <sup>-1</sup>	cm <sup>-1</sup>	cm <sup>-1</sup>
	GHz	GHz	GHz	GHz
20	12238.757	12238.772	12238.780	12238.795
	366908.70	366909.15	366909.39	366909.84

**Table 3.4:** Experimentally measured PA resonances for  $p$ -wave collisions in an incoherent mixture of the  $|1\rangle$  and  $|2\rangle$  states of  ${}^6\text{Li}$  held at a magnetic field of  $B = 185 \text{ G}$ . Each of these values was extracted by fitting a loss spectrum like that shown in Fig. 3.7. These PA resonances correspond to a transition from an initial unbound molecular state with  $N = 1, G = 1$  to the  $\nu^{\text{th}}$  vibrational level of the  $1^3\Sigma_g^+$  excited state with  $N' = 0, G' = 1$ . While the precision in these measurements is  $0.001 \text{ cm}^{-1}$ , the uncertainty, limited by the wavemeter, is  $\pm 0.002 \text{ cm}^{-1}$ .

$\nu'$	1st	2nd	3rd
	cm <sup>-1</sup>	cm <sup>-1</sup>	cm <sup>-1</sup>
	GHz	GHz	GHz
20	12236.388	12236.407	12236.424
	366837.68	366838.25	366838.76

# Hamiltonian cząsteczki

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_A \frac{\hbar^2}{2M_A} \nabla_A^2 + V(\vec{R}, \vec{r})$$

$$V(\vec{R}, \vec{r}) = - \sum_{A,i} \frac{Z_A e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{Ai}} + \sum_{A>B} \frac{Z_A Z_B e^2}{4\pi\epsilon_0 |R_A - R_B|} + \sum_{i>j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}}$$

Przyciąganie kulombowskie  
jądro - elektron

Odpychanie kulombowskie  
jądro - jądro

Odpychanie kulombowskie  
elektron - elektron

W literaturze  $\sum_A \frac{\hbar^2}{2M_A} \nabla_A^2$  często oznaczane jest jako  $T_n$

$$\Psi_{mol}(\vec{r}_i, \vec{R}_A) = \psi_{el}(\vec{r}_i; \vec{R}) \chi_{nuc}(\vec{R})$$

$$\nabla_i^2 \psi_{el} \chi_{nuc} = \chi_{nuc} \nabla_i^2 \psi_{el}$$

$$\nabla_A^2 \psi_{el} \chi_{nuc} = \psi_{el} \nabla_A^2 \chi_{nuc} + 2(\nabla_A \psi_{el})(\nabla_A \chi_{nuc}) + \chi_{nuc} \nabla_A^2 \psi_{el}$$



# Przybliżenie Borna - Oppenheimera

Separowalność funkcji falowej  $\Psi_{mol}(\vec{r}_i, \vec{R}_A) = \psi_{el}(\vec{r}_i; \vec{R}) \chi_{nuc}(\vec{R})$

$$\nabla_i^2 \psi_{el} \chi_{nuc} = \chi_{nuc} \nabla_i^2 \psi_{el}$$

$$\nabla_A^2 \psi_{el} \chi_{nuc} = \psi_{el} \nabla_A^2 \chi_{nuc} + 2(\nabla_A \psi_{el})(\nabla_A \chi_{nuc}) + \chi_{nuc} \nabla_A^2 \psi_{el}$$

$$H\Psi_{mol} = \chi_{nuc} \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2 + \sum_{i>j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} - \sum_{A,i} \frac{Z_A e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{Ai}} \right\} \psi_{el} +$$

$$+ \psi_{el} \left\{ \sum_{A>B} \frac{Z_A Z_B e^2}{4\pi\epsilon_0 |R_A - R_B|} - \sum_A \frac{\hbar^2}{2M_A} \nabla_A^2 \right\} \chi_{nuc} = E_{total} \Psi_{mol}$$

## Przybliżenie 1: adiabatyczne.

Ruch elektronów jest na tyle szybki, że przy małej zmianie położenia jąder elektrony natychmiast przystosowują się do nowych warunków. Oznacza to, że elektrony nie zmieniają swojego stanu  $\Psi_{el}^n$  pod wpływem ruchu jąder. Matematycznie: operator  $T_N$  działając na  $\Psi_{el}^n$  nie przeprowadza jej w inną funkcję  $\Psi_{el}^k$ ,  $n \neq k$

## Przybliżenie 2:

Można pominąć wyrazy zawierające różniczkowanie funkcji elektronicznej po współrzędnych jądrowych, bo zmiana położenia jąder słabo wpływa na stan elektronów.

$\nabla_A \psi_{el}$  małe

# Przybliżenie Borna - Oppenheimera

Część elektronowa

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2 + \sum_{i>j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} - \sum_{A,i} \frac{Z_A e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{Ai}} \right\} \psi_{el}(\vec{r}_i; \vec{R}) = E_{el}(\vec{R}) \psi_{el}(\vec{r}_i; \vec{R})$$

Część jądrowa

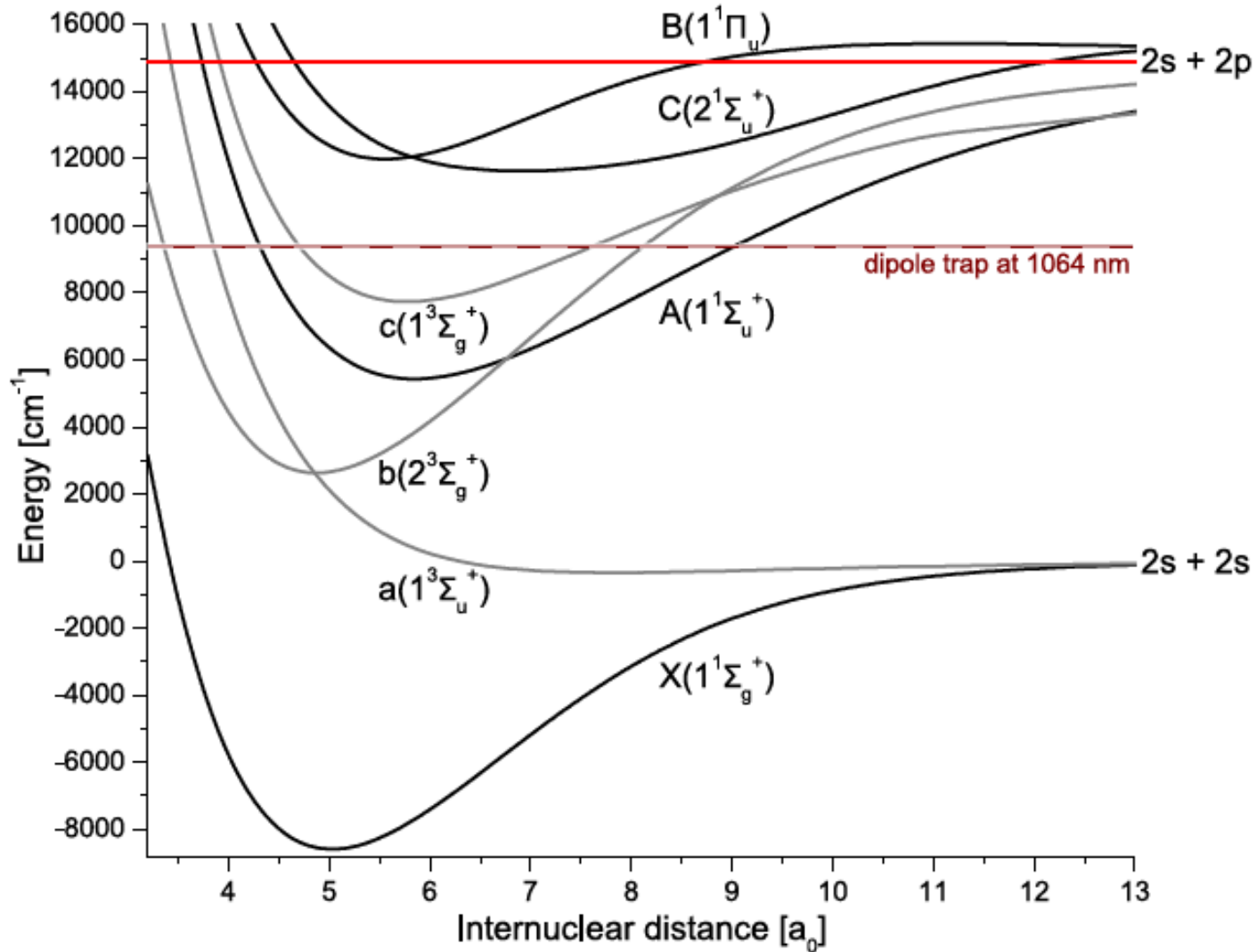
$$\left\{ -\sum_A \frac{\hbar^2}{2M_A} \nabla_A^2 + \sum_{A>B} \frac{Z_A Z_B e^2}{4\pi\epsilon_0 |R_A - R_B|} \right\} \chi_{nuc}(\vec{R}) + E_{el}(\vec{R}) \chi_{nuc}(\vec{R}) = E_{total} \chi_{nuc}(\vec{R})$$

$$E_{nuc} = E_{total} - E_{el}(\vec{R}) = E_{vib} + E_{rot}$$

Krzywe energii potencjalnych

$$V_N(\vec{R}) = \sum_{A>B} \frac{Z_A Z_B e^2}{4\pi\epsilon_0 |R_A - R_B|} \quad V(\vec{R}) = V_{nuc}(\vec{R}) + E_{el}(\vec{R})$$

# Przybliżenie Borna - Oppenheimera



Krzywe energii potencjalnych dla  ${}^6\text{Li}_2$

# Rotacje i oscylacje cząsteczek

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta_{\vec{R}} + V(\vec{R}) \right] \chi_{nuc}(\vec{R}) = E \chi_{nuc}(\vec{R}) \quad \mu = \frac{M_A M_B}{M_A + M_B}$$

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2\mu R^2} \frac{\partial}{\partial R} \left( R^2 \frac{\partial}{\partial R} \right) + \frac{1}{2\mu R^2} \vec{N}^2 + V(R) \right] \chi_{nuc}(\vec{R}) = E \chi_{nuc}(\vec{R})$$

$$\chi_{nuc}(\vec{R}) = \mathfrak{R}(R) Y_{NM}(\theta, \phi)$$

Część radialna opisująca wibracje

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2\mu R^2} \frac{d}{dR} \left( R^2 \frac{d}{dR} \right) + N(N+1) + V(R) \right] \mathfrak{R}(R) = E_{vN} \mathfrak{R}(R)$$

# Rotacje cząsteczek sztywny rotator

$$\left[ \frac{1}{2\mu R_e^2} \vec{N}^2 \right] \chi_{nuc}(\vec{R}_e) = E_{rot} \chi_{nuc}(\vec{R}_e)$$

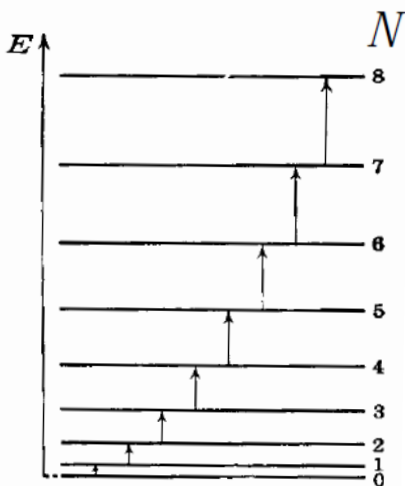
$$E_N = \frac{\hbar^2}{2\mu R_e^2} N(N+1) = BN(N+1)$$

Skalowanie izotopowe stałej rotacyjnej  $B \propto \frac{1}{\mu}$

$$\Delta E_N = E_N - E_{N-1} = B[N(N+1) - (N-1)N] = 2BN$$

Bardziej realistyczny model: elastyczny rotator


$$E_N = BN(N+1) - DN^2(N+1)^2 \quad D = \frac{4B_e^3}{\omega_e^2}$$



# Oscylacje cząsteczek potencjał anharmoniczny

$$V(\rho) = \frac{1}{2}k\rho^2 + k'\rho^3 + k''\rho^4$$

$$E_{vib} = \hbar\omega_e\left(v + \frac{1}{2}\right) - \frac{15}{4}\frac{k'^2}{\hbar\omega_e}\left(\frac{\hbar}{\mu\omega_e}\right)^3\left(v^2 + v + \frac{11}{30}\right) + O(k'')$$

$$G(v) = \omega_e\left(v + \frac{1}{2}\right) - \omega_e x_e\left(v + \frac{1}{2}\right)^2 + \omega_e y_e\left(v + \frac{1}{2}\right)^3 + \omega_e z_e\left(v + \frac{1}{2}\right)^4 +$$


Stałe spektroskopowe, możliwe do wyznaczenia eksperymentalnie (często stabilizowane)

# Przybliżone potencjały cząsteczkowe

$E(R)$  - zwykle w postaci numerycznej.

Przybliżenia – potencjał Morse'a

Np. Lit

$$V(R) = D_e \left[ 1 - e^{-\alpha(r-r_0)} \right]^2 + V(r_0)$$

Przybliżenia – potencjał Lenarda-Jonesa

$$V(R) = 4\epsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] + V$$

$$E_{vN} = \omega_e \left( v + \frac{1}{2} \right) - x_e \omega_e \left( v + \frac{1}{2} \right)^2 + B_e N(N+1) - D_e N^2(N+1)^2 - \alpha_e \left( v + \frac{1}{2} \right) N(N+1) +$$

Morse/Long range

$$V_{MLR}(r) \equiv \mathcal{D}_e \left[ 1 - \frac{u_{LR}(r)}{u_{LR}(r_e)} e^{-\beta(r)y_p^{r_e}(r)} \right]^2$$

Modele potencjałów molekularnych są ciągle udoskonalane

