

### 3 Mikroskopische Beschreibung der Wechselwirkung von Licht mit Materie

#### 3.1 Der Dichtematrixformalismus und die Liouvillegleichung

Wenn man die Polarisation des Mediums durch ein Lichtfeld beschreiben möchte, so wird man diese schreiben können als

$$P(r, t) = N_0 \cdot \langle d(r, t) \rangle .$$

Dabei ist  $N_0$  die Teilchendichte und  $\langle d(r, t) \rangle$  ist der Erwartungswert des elektrischen Dipolmomentes.

In einer "vollquantenmechanischen" Beschreibung hätte man für den Hamiltonoperator anzusetzen

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_{Feld} + \hat{H}_{ww} .$$

Hierbei beschreibt  $\hat{H}_0$  das atomare System für sich allein,  $\hat{H}_{Feld}$  das Feld für sich allein und  $\hat{H}_{ww}$  die Wechselwirkung zwischen dem atomaren System und dem Feld. In der nicht-linearen Optik begnügt man sich in der Regel mit einer "semiklassischen Beschreibung". Dabei wird das atomare System quantenmechanisch beschrieben und das Feld klassisch; man führt hierbei die Wirkung des Feldes als zeit- und ortsabhängige Störung ein, die die Eigenzustände des atomaren Systems koppelt:

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_s .$$

Natürlich kann man auch jetzt noch eine Besetzungsdichte der Eigenzustände  $|i\rangle$  des atomaren Systemes definieren. Dies hilft jedoch nicht, da der Erwartungswert des elektrischen Dipoloperators in jedem dieser Zustände verschwindet, sofern sie eine definierte Parität besitzen. Ein Dipolmoment kommt erst durch die Kopplung der Zustände durch das Lichtfeld zustande!

Nehmen wir zunächst einmal an, es sei nur ein Atom vorhanden. Unter der Wirkung einer zeitabhängigen Störung wird es sich in einem Zustand

$$|\psi\rangle = \sum_i c_i(t) |i\rangle \tag{1}$$

befinden. Die Summe erstreckt sich über alle Eigenzustände von  $\hat{H}_0$ . Als Erwartungswert für einen *beliebigen* Operator  $\hat{O}$  erhalten wir dann

$$\langle \hat{O} \rangle = \langle \psi | \hat{O} | \psi \rangle = \sum_{i,j} c_i^* c_j \langle i | \hat{O} | j \rangle . \tag{2}$$

Wir definieren jetzt die Dichtematrix

$$\rho_{ji} = c_i^* \cdot c_j \tag{3}$$

und können mit ihrer Hilfe schreiben

$$\langle \hat{O} \rangle = \text{Spur} (\hat{\rho} \hat{O}) . \tag{4}$$

Dabei ist der Operator  $\hat{\rho}$  durch seine Matrixelemente  $\rho_{ij}$  definiert. Offenbar ist die Dichtematrix *hermitesch* und es gilt

$$\text{Spur}\rho = 1.$$

Die Koeffizienten  $c_i(t)$  ergeben sich auf Grund der Schrödingergleichung aus den Anfangsbedingungen  $c_i(0)$ . Daher kann man auch  $\rho_{ij}(t)$  aus  $\rho_{ij}(0)$  erhalten. Man findet als Bewegungsgleichung für die Dichtematrix:

$$\dot{\rho}_{ij} = -\frac{i}{\hbar}[\hat{H}, \hat{\rho}]_{ij}. \quad (5)$$

Dabei bezeichnet die eckige Klammer den Kommutator. Wenn wir viele nicht miteinander wechselwirkende Atome haben, die sich alle im gleichen Zustand befinden ("reiner Zustand"), so läßt sich der Formalismus auf diesen Fall unschwer verallgemeinern, solange  $\hat{O}$  ein Operator ist, der nur von jeweils einem Teilchen abhängt ("Ein-Teilchen-Operator").

Im allgemeinen wird das atomare System sich in einem Zustand befinden, über den wir keine vollständige Information besitzen ("gemischter Zustand"). In diesem Fall tritt mit der Wahrscheinlichkeit  $p_k$  der Zustand  $|\psi_k\rangle$  auf. Für jeden dieser Zustände können wir dann eine Dichtematrix  $\rho_{ji}^k$  definieren. Als Erwartungswert für den Einteilchenoperator  $\hat{O}$  in dem Ensemble von Teilchen ergibt sich jetzt

$$\begin{aligned} \overline{\langle O \rangle} &= \sum_k p_k \langle \psi_k | \hat{O} | \psi_k \rangle \\ &= \sum_k p_k \text{Spur}(\hat{\rho}^k \hat{O}). \end{aligned}$$

Definieren wir jetzt eine Dichtematrix für das Ensemble durch

$$\rho_{ji} = \sum_k p_k \rho_{ji}^k,$$

d. h. eine gemittelte Dichtematrix, so gilt für den Erwartungswert im gemischten Zustand weiterhin Gl. (4), wenn wir  $\langle O \rangle$  durch das Ensemblemittel  $\overline{\langle O \rangle}$  ersetzen. Der Querstrich wird jedoch im folgenden unterdrückt. Anstelle von Gl. (5) müssen wir jetzt eine Gleichung schreiben, die um "Relaxationsterme" erweitert ist; diese beschreiben die Wechselwirkung der Teilchen untereinander sowie Prozesse, die innerhalb des atomaren Ensembles (als Teilsystem des Systems "atomares Ensemble + Feld") nicht beschrieben werden können (spontane Emission):

$$\dot{\rho}_{ij} = -\frac{i}{\hbar}[\hat{H}, \hat{\rho}]_{ij} + \hat{R}_{ij} \quad \text{"Liouville-Gl."} \quad (6)$$

Sehr häufig setzt man für  $\hat{R}_{ij}$  an:

$$\hat{R}_{ij} = -\gamma_{ij}(\rho_{ij} - \rho_{ij}^{th}) \quad (7)$$

$\rho_{ij}^{th}$  bezeichnet den Wert von  $\rho_{ij}$  im thermischen Gleichgewicht. Bei "vernünftiger" Wahl der Basis ist  $\rho_{ij}^{th} = 0$  ( $i \neq j$ ).<sup>14</sup> Die Diagonalelemente von  $\rho_{ji}$  hängen mit den *Besetzungsdichten* des Zustandes  $|i\rangle$  zusammen durch

$$n_i = N_0 \cdot \rho_{ii}.$$

---

<sup>14</sup>Durch eine unitäre Transformation  $U$ , die nur auf den von  $|1\rangle$  und  $|2\rangle$  aufgespannten Unterraum wirkt, kann man zu einer neuen Basis kommen, die statt  $|1\rangle$  und  $|2\rangle$  die Zustände  $|1'\rangle$  und  $|2'\rangle$

Die Erwartungswerte von Operatoren, die nicht mit  $\hat{H}_0$  vertauschbar sind und demnach nicht verschwindende Nichtdiagonalelemente in der Basis  $|i\rangle$  besitzen, erfordern ein Kenntnis von  $\rho_{ji}$  ( $j \neq i$ ). Wenn

$$\rho_{ji} \neq 0 \quad (j \neq i)$$

gilt, so sagt man, zwischen den Zuständen  $|i\rangle$  und  $|j\rangle$  besteht in dem Ensemble *Kohärenz*.

### 3.2 Die Blochschen Gleichungen und ihre Interpretation

Es gebe nur 2-Zustände 1 und 2. Dann ist  $\rho_{11} + \rho_{22} = 1$  und mit Gl. (7) schreibt sich Gl. (6) komponentenweise

$$\dot{\rho}_{11} = -\frac{i}{\hbar}[H_{12}\rho_{21} - \rho_{12}H_{21}] - \gamma_{11}(\rho_{11} - \rho_{11}^{th}) \quad (8a)$$

$$\dot{\rho}_{22} = -\frac{i}{\hbar}[H_{21}\rho_{12} - \rho_{21}H_{12}] - \gamma_{22}(\rho_{22} - \rho_{22}^{th}) \quad (8b)$$

$$\dot{\rho}_{12} = -\frac{i}{\hbar}[H_{11}\rho_{12} - H_{12}\rho_{11} + H_{12}\rho_{22} - H_{22}\rho_{12}] - \gamma_{12} \cdot \rho_{12} \quad (8c)$$

Der Hamiltonoperator läßt sich auf die Form

$$\hat{H} = +\frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} -\omega_0 & \Omega \cdot e^{+i\phi} \\ \Omega e^{-i\phi} & +\omega_0 \end{pmatrix} \quad (9)$$

( $\Omega$  reell) bringen. Mit der allgemein benutzten Definition

$$\gamma_{12} = \Gamma_2 \quad \text{“transversale Relaxationskonstante“}$$

(wir nehmen immer an,  $\gamma_{12} = \gamma_{21}$  sei *reell*) und der Abkürzung

$$z = \rho_{22} - \rho_{11}$$

wird aus (8c)

$$\dot{\rho}_{12} = (i \cdot \omega_0 - \Gamma_2)\rho_{12} - \frac{1}{2}\Omega \cdot z \cdot e^{+i\phi} \quad (\omega_0 = (E_2 - E_1)/\hbar) \quad (10a)$$

und wir erhalten aus (8a) und (8b)

$$\dot{z} = -i\Omega(e^{-i\phi} \cdot \rho_{12} - e^{+i\phi} \rho_{21}) - \Gamma_1(z - z^{th}) \quad (10b)$$

enthält. Wenn  $\rho_{11} \neq \rho_{22}$  und  $\rho_{12} = 0$ , dann kann man immer ein  $U$  finden, so daß  $\rho_{1'1'} = \rho_{2'2'}$ , aber  $\rho_{1'2'} \neq 0$ . Ist dagegen  $\rho_{11} = \rho_{22}$  und  $\rho_{12} = 0$ , dann ist grundsätzlich auch  $\rho_{1'1'} = \rho_{2'2'}$  und  $\rho_{1'2'} = 0$ . Die Matrix  $\rho$  in der ursprünglichen Basis hat dann nämlich die Form

$$\hat{\rho} = \begin{pmatrix} \rho_{11} & 0 & \cdots \\ 0 & \rho_{22} & \cdots \\ \cdots & \cdots & \cdots \end{pmatrix} = \rho_{11} \cdot \begin{pmatrix} 1 & 0 & \cdots \\ 0 & 1 & \cdots \\ \cdots & \cdots & \cdots \end{pmatrix}.$$

Eine Einheitsmatrix geht aber bei jeder unitären Transformation in sich selbst über. Dieser Sachverhalt wird häufig vergessen. Daher hat es in diesem Punkte immer wieder Verwirrung gegeben.

Dabei ist benutzt, daß aus  $\frac{d}{dt}(\rho_{11} + \rho_{22}) = 0$  die Gleichung  $\gamma_{11} = \gamma_{22}$  folgt. Wir haben noch eingeführt:

$$\Gamma_1 = \gamma_{11} = \gamma_{22} \quad \text{“longitudinale Relaxationsrate“}$$

Bei optischen Übergängen ist i. a.  $\rho_{22}^{th} = 0$  und damit  $z^{th} = -1!$

1. *Spezialfall:*  $\Omega = 0$

Dann ist

$$z = (z(0) - z^{th}) \cdot e^{-\Gamma_1 t} + z^{th}$$

und

$$\rho_{12} = \rho_{12}(0) \cdot e^{(i\omega_0 - \Gamma_2)t} = |\rho_{12}(0)| \cdot e^{(i\omega_0 - \Gamma_2)t + i\varphi_0} \quad (\varphi_0 = \arg[\rho_{12}(0)])$$

Bsp.: System von Spins in einem Magnetfeld,  $z$ -Richtung sei Quantisierungsrichtung

$$|+\rangle = |2\rangle, \quad |-\rangle = |1\rangle$$

Es gilt für die Komponenten der makroskopischen Magnetisierung

$$\vec{M}_x \sim -\langle \hat{s}_x \rangle; \quad M_y \sim -\langle \hat{s}_y \rangle; \quad M_z \sim -\langle \hat{s}_z \rangle$$

und weiter

$$\hat{s}_i = \frac{\hbar}{2} \cdot \hat{\sigma}_i \quad (\text{Paulische Spinmatrizen})$$

mit

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}; \quad \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & i \\ -i & 0 \end{pmatrix}; \quad \sigma_z = \begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (11)$$

(Abweichend von Standardnotation, wegen  $|1\rangle = |-\rangle$ !) Die Auswertung von Gl. (4) ergibt

$$\Rightarrow \langle s_x \rangle = \frac{\hbar}{2}(\rho_{21} + \rho_{12}) = \hbar \text{Re}(\rho_{12}) \quad (12a)$$

$$\langle s_y \rangle = +\frac{\hbar}{2}i(\rho_{21} - \rho_{12}) = \hbar \text{Im}(\rho_{12}) \quad (12b)$$

$$\langle s_z \rangle = \frac{\hbar}{2}(-\rho_{11} + \rho_{22}) = \hbar \cdot z/2 \quad (12c)$$

Es ist also

$$\langle s_x \rangle = \hbar |\rho_{12}(0)| \cdot e^{-\Gamma_2 t} \cdot \cos(\omega_0 t + \varphi_0)$$

$$\langle s_y \rangle = \hbar |\rho_{12}(0)| \cdot e^{-\Gamma_2 t} \cdot \sin(\omega_0 t + \varphi_0)$$

(“gedämpfte Spinpräzession“).

(Wegen dieses Beispiels sind die Namen von  $\Gamma_1$  und  $\Gamma_2$  gewählt worden.) Bei einem Spinsystem ist i. a.  $\Gamma_2 \gg \Gamma_1$ .  $\rho_{12}(0) \neq 0$  kann erzeugt werden durch *adiabatische* Richtungsänderung von  $\vec{B}$ .  $z^{th}$  ist von der Größenordnung  $\frac{\hbar\omega_0}{k \cdot T}$ !

*Konsequenz:* Wir wollen im folgenden für jedes 2–Niveausystem den Vektor

$$\vec{S} = \begin{pmatrix} \rho_{12} + \rho_{21} \\ -i(\rho_{12} - \rho_{21}) \\ \rho_{22} - \rho_{11} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 2\text{Re}(\rho_{12}) \\ 2\text{Im}(\rho_{12}) \\ \rho_{22} - \rho_{11} \end{pmatrix}$$

als ‘‘Pseudospin‘‘ betrachten. (‘‘*Feynman, Hellwarth, Vernon–Darstellung*‘‘, J. Appl. Phys. **28**, 49(1957))

2. *Spezialfall:* Periodische Störung  $\phi = +\omega t$ , d. h.  $H_{12} = \frac{\hbar}{2}\Omega \cdot e^{i\omega t}$

Wir machen den *Ansatz*

$$\rho_{12} = e^{i\omega t} \cdot \xi(t)$$

und hoffen, daß  $\xi$  nur langsam zeitveränderlich ist. Einsetzen in (10a) ergibt

$$\dot{\xi}e^{i\omega t} + i\omega\xi \cdot e^{i\omega t} = (i\omega_0 - \gamma_2)\xi \cdot e^{i\omega t} - \frac{i}{2}\Omega \cdot z \cdot e^{i\omega t}$$

und in (10b)

$$\dot{z} = -i\Omega(\xi - \xi^*) - \Gamma_1(z - z^{th}). \quad (13a)$$

Aus der 1. Gleichung wird

$$\dot{\xi} = [i(\omega_0 - \omega) - \Gamma_2]\xi - \frac{i}{2}\Omega \cdot z \quad (13b)$$

Manchmal ist es günstig einzuführen

$$\frac{d}{dt}(\xi + \xi^*) = -\Gamma_2(\xi + \xi^*) - i(\omega - \omega_0)(\xi - \xi^*)$$

$$\frac{d}{dt}(\xi - \xi^*) = -\Gamma_2(\xi - \xi^*) - i(\omega - \omega_0)(\xi + \xi^*) - i\Omega \cdot z$$

Da  $\xi + \xi^*$  rein reell und  $\xi - \xi^*$  rein imaginär sind, stehen in der ersten Gleichung nur reelle und in der zweiten nur imaginäre Größen. Daher multiplizieren wir die zweite Gleichung mit  $-i$  und verwenden  $\text{Re}(\xi)$  und  $-i\text{Im}(\xi)$  als neue Variable. Wir haben dann zwei reelle Gleichungen. Wir definieren nun den Bloch–Vektor

$$\vec{B} = \begin{pmatrix} \xi + \xi^* \\ -i(\xi - \xi^*) \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} u \\ v \\ w \end{pmatrix}$$

Er genügt der DGL:

$$\begin{aligned} \dot{\vec{B}} &= \begin{pmatrix} -\Gamma_2 & -\Delta & 0 \\ \Delta & -\Gamma_2 & -\Omega \\ 0 & \Omega & -\Gamma_1 \end{pmatrix} \vec{B} + \Gamma_1 \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ w_0 \end{pmatrix} \\ &= \vec{\Omega} \times \vec{B} - \begin{pmatrix} \Gamma_2 u \\ \Gamma_2 v \\ \Gamma_1(w - w_0) \end{pmatrix} \quad \text{mit } \vec{\Omega} = \begin{pmatrix} \Omega \\ 0 \\ \Delta \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (14)$$

$$(\Delta = \omega_0 - \omega, w_0 = z^{th})$$

Die Gln. 14 werden als *Bloch'sche Gleichungen* bezeichnet. Das Vektorprodukt beschreibt formal die Wirkung eines *Drehmomentes*  $\vec{\Omega}$ .

Es ist günstig, alle Zeiten in Einheiten von  $1/\Gamma_2$  zu messen (Einführung dimensionsloser Größen  $\tau = \Gamma_2 \cdot t$ ).

$$\frac{du}{d\tau} = -u - \delta \cdot v \quad (15a)$$

$$\frac{dv}{d\tau} = \delta \cdot u - v - \omega_1 \cdot w \quad (15b)$$

$$\frac{dw}{d\tau} = \omega_1 v - \gamma' (w - \omega_0) \quad (15c)$$

$$\delta = \Delta/\Gamma_2; \omega_1 = \Omega/\Gamma_2; \gamma = \Gamma_1/\Gamma_2$$

Stationäre Lsg.:  $du/d\tau = dv/d\tau = dw/d\tau = 0$

$$\text{Gl.}(15a) \rightarrow u = -\delta \cdot v$$

$$\text{Einsetzen in (15b)} \Rightarrow v = -\frac{\omega_1}{1 + \delta^2} w \Rightarrow u = \frac{\delta \cdot \omega_1}{1 + \delta^2} w$$

$$\text{Einsetzen in (15c)} \Rightarrow w = \frac{w_0}{1 + \frac{\omega_1^2/\gamma}{1 + \delta^2}} = \frac{w_0}{1 + s} = \frac{w_0(1 + \delta^2)}{1 + \delta^2 + s_0}$$

$$\text{mit } s = \frac{s_0}{1 + \delta^2} \quad \text{“Sättigungsparameter“}$$

$$s_0 = \omega_1^2/\gamma = (\Omega^2/\Gamma_2^2) \frac{\Gamma_2}{\Gamma_1} = \frac{\Omega^2}{\Gamma_1 \cdot \Gamma_2} \quad \text{“Sättigungsparameter auf der Resonanz“}$$

Mit der Lösung für  $w$  ergibt sich dann

$$u = \frac{\delta \cdot \omega_1}{1 + \delta^2 + s_0}; v = \frac{\omega_1}{1 + \delta^2 + s_0}$$

Damit wird

$$u = \frac{\omega_1 \cdot \delta}{1 + \delta^2} \cdot \frac{w_0}{1 + s}; v = -\frac{\omega_1}{1 + \delta^2} \cdot \frac{w_0}{1 + s}$$

und

$$\xi = \frac{u + iv}{2} = \frac{\omega_1 \cdot w_0}{2 \cdot (1 + \delta^2) \cdot (1 + s)} \cdot (\delta - i)$$

Daraus folgt:

$$\rho_{12} = e^{i\omega t} \cdot \xi = \frac{\omega_1}{2} \cdot \frac{z^{th}}{(1 + \delta^2)(1 + s)} \cdot (\delta - i) \cdot e^{i\omega t} \quad (16a)$$

$$\text{oder } \rho_{12} = \frac{\omega_1 \cdot z^{th}}{2 \cdot (1 + s)} \cdot \frac{1}{\sqrt{1 + \delta^2}} \cdot e^{i\omega t - i\vartheta} \quad (16b)$$

mit  $\vartheta = \arctan(1/\delta)$

*Anwendungsbeispiel:*

Es sei ein Spinsystem gegeben und es sei

$$\vec{B}_M = B_0 \cdot \vec{e}_z + B_1 \cdot (\vec{e}_x \cos \omega t + \vec{e}_y \cdot \sin \omega t)$$

(magnetisches Drehfeld)

Dann ist

$$\hat{H} = +\gamma(\vec{B}_M \cdot \hat{s}) = +\frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} -\omega_0 & \Omega(\cos \omega t + i \sin \omega t) \\ \Omega(\cos \omega t - i \sin \omega t) & \omega_0 \end{pmatrix}$$

mit

$$\omega_0 = g \cdot \frac{\mu_B \cdot B_0}{\hbar}; \quad \Omega = g \cdot \frac{\mu_B \cdot B_1}{\hbar}; \quad g = 2$$

(vgl. (11))

Dies ist die Form von Gl. (9)! Folgerung nach Gl.(12a) bis Gl.(12c):

$$\langle s_z \rangle = \frac{\hbar}{2} \cdot \frac{z^{th}}{1+s} = \frac{\langle s_z^{th} \rangle}{1+s}$$

$\Rightarrow$  Abbau der "longitudinalen" Magnetisierung mit Resonanz bei  $\delta = 0$ .

Außerdem ergibt sich:

$$\begin{aligned} \langle s_x \rangle &= +\frac{\hbar}{2} \cdot \frac{\omega_1 \cdot z^{th}}{2 \cdot (1+s)} \cdot \frac{1}{\sqrt{1+\delta^2}} \cdot \cos(\omega t - \vartheta) \\ &= \langle s_z \rangle \cdot \frac{\omega_1}{\sqrt{1+\delta^2}} \cdot \cos(\omega t - \vartheta) \\ \text{und } \langle s_y \rangle &= \langle s_z \rangle \cdot \frac{1}{\sqrt{1+\delta^2}} \cdot \sin(\omega t - \vartheta) \end{aligned}$$

Der stationäre Blochvektor entspricht demnach einem mit  $\omega$  um die z-Achse präzedierenden Spin. Die Phasenverschiebung  $\vartheta$  gegenüber dem Drehfeld ist 0 für  $\omega \ll \omega_0$  (d.h.  $\delta \gg 0$ ),  $\pi/2$  für  $\omega = \omega_0$  und  $\pi$  für  $\omega \gg \omega_0$  (d.h.  $\delta \ll 0$ )

**$\Rightarrow$  Der Übergang zum Blochvektor entspricht dem Übergang in ein Koordinatensystem, das sich mit  $\omega$  um die z-Achse dreht.**

Im rotierenden Koordinatensystem erscheint das magnetische Drehfeld als stationäres (transversales) Feld (formal beschrieben durch die  $u$ -Komponente von  $\vec{\Omega}$  in Gl. 14). Der Gleichanteil des Feldes erscheint im rotierenden Koordinatensystem verändert (Ersatz von  $\omega_0$  in Gl. 10a durch  $\omega_0 - \omega$  in Gl. 13b). Im Resonanzfall verschwindet die 3. Komponente von  $\vec{\Omega}$ .

Ein "falsch" herum rotierendes Feld

$$+B_1(\vec{e}_x \cos \omega t - \vec{e}_y \sin \omega t)$$

hätte zu

$$H_{12} = +\frac{\hbar}{2} \cdot (\Omega_1 \cdot e^{-i\omega t})$$

geführt. Der Ansatz  $\rho_{12} = e^{-i\omega t} \cdot \xi$  hätte dann in (13b) ergeben:

$$\dot{\xi} = [i(\omega_0 + \omega) - \gamma_2]\xi - \frac{i}{2}\Omega z.$$

Dieses Feld wäre also ‘‘antiresonant‘‘: In einem mit dem Feld rotierenden Koordinatensystem hat die 3. Komponente von  $\vec{\Omega}$  die Größe  $\omega_0 + \omega$ . In dem vorwiegend interessierenden Fall  $\Omega \ll \omega_0$  liegt damit  $\vec{\Omega}$  parallel zur 3-Achse und hat deshalb kaum eine Wirkung auf den Blochvektor, der ohne Wechselfeld parallel oder antiparallel zur 3-Achse liegt.

Wenn wir ein *lineares* transversales Wechselfeld

$$B_x = B_1 \vec{e}_x \cos \omega t$$

hätten, so könnten wir es zerlegen:

$$B_x = \frac{1}{2}(B_+ + B_-)$$

mit

$$B_{\pm} = B_1 \cdot (\vec{e}_x \cos \omega t \pm \vec{e}_y \sin \omega t)$$

Das Feld  $B_-$  hat aber kaum eine Wirkung und kann daher unberücksichtigt bleiben. Die entsprechende Ersetzung von  $\Omega \cdot \cos(\omega t)$  im Nichtdiagonalelement des Hamiltonoperators durch  $\Omega/2 \cdot e^{i\omega t}$  wird ‘‘rotating wave approximation‘‘ genannt.

### 3.3 Die lineare und die nichtlineare Suszeptibilität im 2-Niveausystem

(2. Beispiel für stationäre Lsg. der Bloch-Gln.)

$$H_{12} = -\mu_{12} E \cdot \cos \omega t = -\mu_{12} \cdot \frac{E}{2} (e^{i\omega t} + e^{-i\omega t})$$

‘‘rotating wave approximation‘‘:  $H_{12}$  wird ersetzt durch

$$H'_{12} = -\frac{\mu_{12} E}{2} e^{i\omega t} = -\mu_{12} \cdot \tilde{E}^* e^{i\omega t} = \frac{\hbar \Omega}{2} e^{i\omega t}$$

mit  $\Omega = -\mu_{12} E / \hbar = -2\mu_{12} \tilde{E}^* / \hbar$

Einsetzen in Gl. 16a:

$$\begin{aligned} \rho_{12} &= \frac{\Omega}{2\Gamma_2} \frac{\rho_{22}^{th} - \rho_{11}^{th}}{(1+s) \left(1 + \left(\frac{\omega_o - \omega}{\Gamma_2}\right)^2\right)} \cdot \frac{\omega_o - \omega - i\Gamma_2}{\Gamma_2} e^{i\omega t} \\ &= \frac{\Omega}{2} \frac{\rho_{22}^{th} - \rho_{11}^{th}}{1+s} \cdot \frac{\omega_o - \omega - i\Gamma_2}{\Gamma_2^2 + (\omega_o - \omega)^2} \cdot e^{i\omega t} \end{aligned}$$

Weiter ist (mit  $\Delta = \omega_o - \omega$ )

$$\begin{aligned} s = \frac{s_o}{1 + \delta^2} &= \left[ \frac{|\Omega|^2}{\Gamma_1 \Gamma_2} \cdot \frac{1}{1 + (\Delta/\Gamma_2)^2} \right] = \frac{\Gamma_2}{\Gamma_1} \cdot \frac{|\mu_{12}|^2}{\hbar^2} \cdot |E|^2 \cdot \frac{1}{\Gamma_2^2 + \Delta^2} \\ &= \frac{|E|^2}{E_s^2} \quad \text{mit} \quad E_s^2 = \frac{(\Gamma_2^2 + \Delta^2) \Gamma_1 \hbar^2}{\Gamma_2 \cdot |\mu_{12}|^2}. \end{aligned}$$



Wir können  $E_s^2$  noch schreiben als

$$E_s^2 = \left(1 + \left(\frac{\Delta}{\Gamma_2}\right)^2\right) \cdot E_{so}^2 \quad \text{mit} \quad E_{so} = \hbar \sqrt{\Gamma_1 \Gamma_2} / |\mu_{12}|$$

Damit ergibt sich

$$\begin{aligned} \langle \mu \rangle &= \mu_{21} \rho_{12} + \mu_{12} \rho_{21} \\ &= -\frac{|\mu_{21}|^2}{\hbar} \cdot \frac{\rho_{22}^{th} - \rho_{11}^{th}}{1+s} \cdot \frac{\omega_o - \omega - i\Gamma_2}{\Gamma_2^2 + (\omega_o - \omega)^2} \cdot \tilde{E}^* e^{i\omega t} + c.c.. \end{aligned}$$

[Dabei ist  $\Omega = -2\mu_{12}\tilde{E}^*/\hbar$  eingesetzt]

Andererseits ist gemäß Definition

$$P = N \cdot \langle \mu \rangle = \epsilon_o \tilde{\chi} \cdot \tilde{E} \cdot e^{-i\omega t} + c.c..$$

( $N$  Gesamtteilchendichte)

$\Rightarrow$

$$\tilde{\chi} = N \frac{|\mu_{21}|^2}{\epsilon_o \hbar} \cdot \frac{\rho_{11}^{th} - \rho_{22}^{th}}{1+s} \cdot \frac{\omega_o - \omega + i\Gamma_2}{\Gamma_2^2 + (\omega_o - \omega)^2} \quad (17)$$

Interpretation von (17):

(a) Im Fall  $s \approx 0$  muß Gl. 17 die lineare Suszeptibilität  $\tilde{\chi}^{(1)}$  beschreiben. Im Fall  $(\rho_{11}^{th} - \rho_{22}^{th}) > 0$  ergibt sich  $Im(\tilde{\chi}^{(1)}) > 0$ , d. h. Absorption.  $Im(\tilde{\chi}^{(1)})$  hat die Form einer Lorentzkurve

$$Im(\tilde{\chi}^{(1)}) \sim \frac{\Gamma_2}{(\omega_o - \omega)^2 + \Gamma_2^2}.$$

Die (volle) Halbwertsbreite ist  $2\Gamma_2$ . Da die Halbwertsbreite der Absorptionskurve bekanntlich  $\Gamma_1 = 1/\tau_{nat}$  ist, wenn die Linienbreite nur durch die spontane Emission bestimmt ist, muß in diesem Fall gelten  $\Gamma_2 = \Gamma_1/2$ . Wird die Linienbreite durch (harte) Stöße bestimmt, so ist hingegen  $\Gamma_2 \gg \Gamma_1$ . Der Realteil von  $\tilde{\chi}^{(1)}$  hat die Form einer Dispersionskurve

$$Re(\tilde{\chi}^{(1)}) \sim \frac{\omega_o - \omega}{(\omega_o - \omega)^2 + \Gamma_2^2}.$$

Die Extrema liegen bei  $|\omega_o - \omega| = \Gamma_2$ . Außerhalb der Resonanz (d. h. bei  $|\omega_o - \omega| > \Gamma_2$ ) ist  $Re(\tilde{\chi}^{(1)})$  monoton steigend ("normale Dispersion"). Zu beachten ist, daß im Fall einer Inversion ( $\rho_{22} > \rho_{11}$ ) nicht nur die Absorption in Verstärkung übergeht, sondern auch die Dispersion ihr Vorzeichen ändert.

(b) Im Fall  $s \neq 0$  wird  $\tilde{\chi}^{(1)}$  mit  $1/(1+s)$  multipliziert, d. h. Absorption bzw. Verstärkung und Dispersion werden dem Betrage nach kleiner: sie werden "gesättigt". Die Sättigung der Dispersion führt im Fall  $\omega > \omega_o$  (Blauverschiebung) dazu, daß  $Re(\chi)$  mit der Intensität

( $I \sim |E|^2$ ) wächst und im Fall  $\omega < \omega_o$  (Rotverschiebung) mit der Intensität  $I$  abnimmt. Da der Brechungsindex  $n$  durch

$$n = \sqrt{1 + \operatorname{Re}(\tilde{\chi})} \approx 1 + \frac{1}{2} \operatorname{Re}(\tilde{\chi})$$

gegeben ist, gilt also

$$\begin{aligned} \frac{dn}{dI} &> 0 \quad \text{für } \omega > \omega_o \quad (\text{“selbstfokussierendes Medium“}) \\ \frac{dn}{dI} &< 0 \quad \text{für } \omega < \omega_o \quad (\text{“selbstdefokussierendes Medium“}) \end{aligned}$$

(c) Da  $s$  mit steigender Verstimmung stark abnimmt ( $E_s$  nimmt mit der Verstimmung quadratisch zu), tritt nur in der Nähe der Resonanz Sättigung ein. Dadurch wird die Halbwertsbreite der Absorptionskurve verbreitert (“Leistungsverbreiterung“). Wegen

$$\operatorname{Im}(\tilde{\chi}) \sim \frac{1}{1 + \delta^2} \cdot \frac{1}{1 + s} = \frac{1}{1 + \delta^2} \cdot \frac{1}{1 + \frac{s_o}{1 + \delta^2}} = \frac{1}{1 + s_o + \delta^2}$$

wächst die Halbwertsbreite mit steigender Intensität um den Faktor  $\sqrt{1 + s_o}$ :

$$(\text{volle}) \text{ Halbwertsbreite} = 2\Gamma_2 \cdot \sqrt{1 + s_o} = 2\Gamma_2 \cdot \sqrt{1 + I/I_{SO}}.$$

Dabei ist  $I_{SO}$  die Sättigungsintensität auf der Resonanz, die sich aus  $E_{SO}$  ergibt.

(d) Für Intensitäten unterhalb der Sättigungsintensität können wir  $\tilde{\chi} = \frac{\tilde{\chi}^{(1)}}{1+s}$  in eine Reihe entwickeln:

$$\tilde{\chi} = \chi^{(1)} \cdot (1 - s + s^2 - \dots).$$

Führen wir hier  $s = |E|^2/E_s^2 = |\tilde{E}|^2/\tilde{E}_s^2$  mit  $\tilde{E}_s = E_s/2$  ein, so erhalten wir

$$\tilde{P} = \epsilon_o \tilde{\chi} \tilde{E} = \epsilon_o \cdot \chi^{(1)} \cdot \tilde{E} \cdot (1 - |E|^2/E_s^2 + |E|^4/E_s^4 - \dots).$$

Die Polarisation hat also die Form:

$$\tilde{P} = \epsilon_o (\chi^{(1)} \cdot \tilde{E} + \chi^{(3)} \cdot |\tilde{E}|^2 \tilde{E} + \dots)$$

mit

$$\chi^{(3)} = -\chi^{(1)}/\tilde{E}_s^2.$$

(Für  $\chi^{(3)}$  müsste man vollständig schreiben  $\chi^{(3)}(\omega; \omega, -\omega, \omega)$ .)

### 3.4 Iterative Lösung der Liouville–Gleichung

Wir können die Gln. (13a) und (13b)

$$\dot{z} = -i\Omega(\xi - \xi^*) - \Gamma_1(z - z^{th})$$

$$\dot{\xi} = (i\Delta - \Gamma_2)\xi - \frac{i}{2}\Omega z$$

auch iterativ mit dem Ansatz

$$\xi = \xi^{(0)} + \xi^{(1)} + \dots, \quad \xi^{(0)} = 0$$

$$z = z^{(0)} + z^{(1)} + \dots, \quad z^{(0)} = z^{th}$$

lösen:

1. Näherung:

$$\frac{d}{dt}(z^{(0)} + z^{(1)}) = -\Gamma_1(z^{(0)} + z^{(1)} - z^{th}) = 0 \Rightarrow z^{(1)} = 0$$

$$\frac{d}{dt}(\xi^{(0)} + \xi^{(1)}) = \dot{\xi} = (i\Delta - \Gamma_2)\xi^{(1)} - \frac{i}{2}\Omega z^{(0)} = 0$$

$$\Rightarrow \xi^{(1)} = \frac{1}{2} \frac{\Omega}{\Delta + i\Gamma_2} z^{th}$$

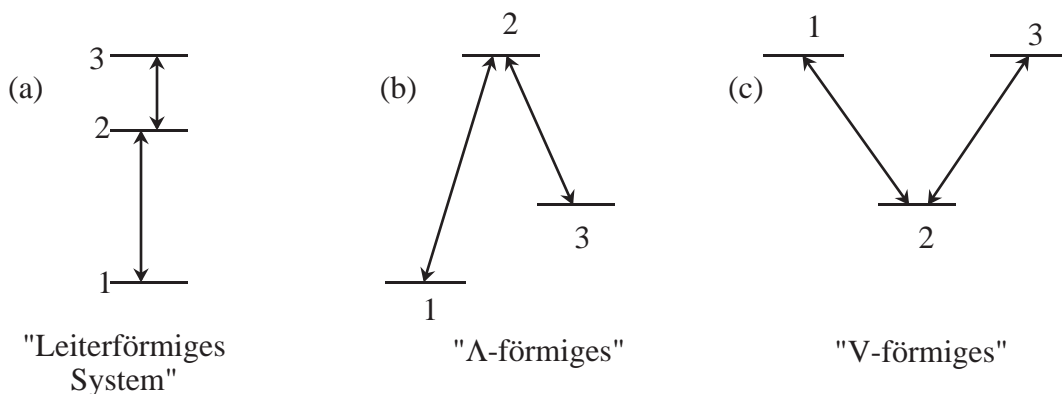
2. Näherung:

$$\dot{z}^{(2)} = \frac{1}{2}i\Omega^2 \left( \frac{1}{\Delta + i\Gamma_2} - \frac{1}{\Delta - i\Gamma_2} \right)^{th} - \Gamma_1(z^{(2)} + z^{(0)} - z^{th})$$

$$\Rightarrow z^{(2)} = -\frac{\Omega^2\Gamma_2/\Gamma_1}{\Delta^2 + \Gamma_2^2} z^{th} = -s z^{th}$$

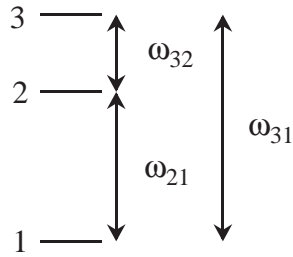
usw.

### 3.5 Polarisation in 3–Niveausystemen



Im folgenden wird immer angenommen, daß alle Zustände wohldefinierte Parität besitzen, und es wird die Dipolnäherung benutzt. Dann gibt es die oben gezeigten Möglichkeiten für Kopplung von drei Niveaus durch opt. Übergänge. Die Fälle (a) und (b) werden behandelt. Im Fall (c) gibt es weniger dramatische Effekte.

### 3.5.1 Leiterförmiges 3-Niveausystem



Näherung:  $\rho_{11} \approx 1$ ,  $\rho_{22} \approx 0$ ,  $\rho_{33} \approx 0$

Erlaubte (Dipol-) Übergänge 1-2, 2-3

DGln.:

$$\begin{aligned}\dot{\rho}_{12} &= -(\Gamma_{12} + i\omega_{12})\rho_{12} + \frac{i}{\hbar}H_{12} + \frac{i}{\hbar}H_{32}\rho_{13} \\ \dot{\rho}_{23} &= -(\Gamma_{23} + i\omega_{23})\rho_{23} - \frac{i}{\hbar}H_{21}\rho_{13} \\ \dot{\rho}_{13} &= -(\Gamma_{13} + i\omega_{13})\rho_{13} - \frac{i}{\hbar}H_{12}\rho_{23} + \frac{i}{\hbar}H_{23}\rho_{12}\end{aligned}\quad (18)$$

Es sei

$$E(t) = \tilde{E}_1 e^{-i\omega_1 t} + \tilde{E}_2 e^{-i\omega_2 t} + c.c.$$

Annahme:

1. Komponente koppelt nur 1 und 2,
2. Komponente koppelt nur 2 und 3

Ansatz:

$$\rho_{12} = e^{i\omega_1 t} \sigma_{12}, \quad \rho_{23} = e^{i\omega_2 t} \sigma_{23}, \quad \rho_{13} = e^{i\omega_3 t} \sigma_{13} \quad (\omega_3 = \omega_1 + \omega_2)$$

Definitionen:

$$\begin{aligned}\tilde{\Delta}_1 &= \Delta_1 + i\Gamma_{12} = \omega_{21} - \omega_1 + i\Gamma_{12} \\ \tilde{\Delta}_2 &= \Delta_2 + i\Gamma_{23} = \omega_{32} - \omega_2 + i\Gamma_{23} \\ \tilde{\Delta}_3 &= \Delta_3 + i\Gamma_{13} = \omega_{31} - (\omega_1 + \omega_2) + i\Gamma_{13}\end{aligned}$$

$$\tilde{\Omega}_1^* = \frac{e}{\hbar} r_{12} \tilde{E}_1^*, \quad \tilde{\Omega}_2^* = \frac{e}{\hbar} r_{23} \tilde{E}_2^*$$

Gesucht: Stationäre Lösung  $\dot{\sigma}_{ij} = 0$

$$\left. \begin{aligned}\tilde{\Delta}_1 \sigma_{12} &+ \tilde{\Omega}_2 \sigma_{13} &= -\tilde{\Omega}_1^* \\ \tilde{\Delta}_2 \sigma_{23} &- \tilde{\Omega}_1 \sigma_{13} &= 0 \\ \tilde{\Omega}_2^* \sigma_{12} &- \tilde{\Omega}_1^* \sigma_{23} &+ \tilde{\Delta}_3 \sigma_{13} &= 0\end{aligned}\right\} \quad (19)$$

Inhomogenes Lin. Gl.-System!

Iterative Lösung:  $\sigma_{ij}^{(0)} = 0 \quad (i \neq j)$

1. Schritt:

$$\sigma_{12}^{(1)} = -\tilde{\Omega}_1^*/\tilde{\Delta}_1 \quad ; \sigma_{23}^{(1)} = \sigma_{13}^{(1)} = 0$$

2. Schritt:

$$\sigma_{13}^{(2)} = -\tilde{\Omega}_2^*\sigma_{12}^{(1)}/\tilde{\Delta}_3 \quad ; \sigma_{12}^{(2)} = \sigma_{23}^{(2)} = 0$$

3. Schritt:

$$\sigma_{12}^{(3)} = -\frac{\tilde{\Omega}_2\sigma_{13}^{(2)}}{\tilde{\Delta}_1} = \frac{|\tilde{\Omega}_2|^2\sigma_{12}^{(1)}}{\tilde{\Delta}_1\tilde{\Delta}_3} = -\frac{\tilde{\Omega}_1^*|\tilde{\Omega}_2|^2}{\tilde{\Delta}_1^2\tilde{\Delta}_3}$$

$$\sigma_{23}^{(3)} = \frac{\tilde{\Omega}_1\sigma_{13}^{(2)}}{\tilde{\Delta}_2} = -\frac{\tilde{\Omega}_1^1\tilde{\Omega}_2^*\sigma_{12}^{(1)}}{\tilde{\Delta}_2\tilde{\Delta}_3} = \frac{|\Omega_1|^2\tilde{\Omega}_2^*}{\tilde{\Delta}_1\tilde{\Delta}_2\tilde{\Delta}_3}$$

Wir interessieren uns nur für den Fall

$$|\Delta_1| \gg \Gamma_{12}, \quad |\Delta_2| \gg \Gamma_{23}, \quad \text{d.h.} \quad \tilde{\Delta}_1 \approx \Delta_1, \quad \tilde{\Delta}_2 \approx \Delta_2$$

Dann wird

$$\begin{aligned} \langle -er \rangle^{(3)} &= -e(r_{12}\rho_{21} + r_{21}\rho_{12} + r_{23}\rho_{32} + r_{32}\rho_{23}) \\ &= -e(r_{12}\sigma_{21}^{(3)}e^{-i\omega_1 t} + r_{23}\sigma_{32}^{(3)}e^{-i\omega_2 t}) + c.c. \\ &= \frac{e^4}{\hbar^3}|r_{12}|^2|r_{23}|^2 \cdot \left\{ \frac{|\tilde{E}_2|^2 \cdot \tilde{E}_1 e^{-i\omega_1 t}}{\Delta_1^2} - \frac{|\tilde{E}_1|^2 \cdot \tilde{E}_2 e^{-i\omega_2 t}}{\Delta_1 \cdot \Delta_2} \right\} \cdot \frac{\Delta_3 + i\Gamma_{13}}{\Delta_3^2 + \Gamma_{13}^2} + c.c. \end{aligned}$$

Der Beitrag wird groß, wenn  $\Delta_3 = \omega_{31} - (\omega_1 + \omega_2) = 0$

Der Energieaustausch mit dem Strahlungsfeld ist nach Gl. (1.5):

$$\langle \nabla S(\omega_1) \rangle = -2\omega_1 \cdot \text{Im}(\tilde{E}_1^* \tilde{P}_1^{(3)})$$

$$\langle \nabla S(\omega_2) \rangle = -2\omega_2 \cdot \text{Im}(\tilde{E}_2^* \tilde{P}_2^{(3)})$$

Beachte: In der Resonanz  $\Delta_3 = 0$  ist

$$\Delta_2 = -\Delta_1$$

$\Rightarrow$

$$\frac{\langle \nabla S(\omega_1) \rangle}{\hbar\omega_1} = \frac{\langle \nabla S(\omega_2) \rangle}{\hbar\omega_2} < 0$$

Interpretation:

(1) Feld 1 und 2 verlieren Energie (wegen  $i\Gamma_{13}$ ), sobald

$$\omega_1 + \omega_2 = \omega_{31}$$

Es zeigt sich, dass in diesem Fall  $\rho_{33} > 0$ . Die Energie wird benutzt, um Atome in den Zustand 3 zu bringen.

(2) In Feld 1 und 2 gehen gleich viele Quanten verloren. Daraus ist zu folgern: Es werden ein Quant der Feldkomponente 1 und ein Quant der Feldkomponente 2 gleichzeitig absorbiert. Der Zustand 3 wird demnach durch "Zweiquantenprozesse" angeregt.

Die Besetzung des Zustandes 3 kann viel größer werden als die Besetzung des Zustandes 2. (Dies wäre bei einer stufenweisen Anregung von 1 nach 2 und dann von 2 nach 3 zumindest in einem Ratengleichungsmodell nicht möglich.) Allerdings muß gelten  $\rho_{22} \neq 0$ , da aus  $\rho_{22} = 0$  folgt  $\rho_{12} = 0$  und  $\rho_{23} = 0$ . Obwohl  $\rho_{22} \neq 0$  ist, beobachtet man keine Fluoreszenz bei der Frequenz  $\omega_{21}$ ; das würde schließlich dem Energiesatz widersprechen. Man sagt daher, es finde eine "virtuelle Anregung" des Zustandes 2 statt. Häufig ist es praktisch, so zu tun als ob bei der Energie  $\hbar\omega_1$  ein "virtueller Zustand" liegt, der alle Eigenschaften des Zustandes 2 hat (Drehimpuls, Symmetrieeigenschaften, Matrixelemente), bis auf die Energie und die Lebensdauer. In einer sehr groben Beschreibung kann man die Lebensdauer als  $(\omega_{21} - \omega)^{-1}$  ansetzen.

Die Wahrscheinlichkeit der Zweiquantenabsorption ist  $\sim I_1 \cdot I_2$ . Es handelt sich um eine *intrinsische* Nichtlinearität, da sie nicht auf einer Änderung von Besetzungszahlen beruht.

Auswahlregeln für Zweiquantenabsorption: gleiche Parität,  $|\Delta l| \leq 2$ ,  $|\Delta J| \leq 2$ ,  $|\Delta m| \leq 2$ . Verallgemeinerung möglich, wenn beide Feldkomponenten mit beiden Übergängen wechselwirken. Es gibt dann "Zweiphotonenresonanzen" bei  $\omega_{31} = 2\omega_1$ ,  $\omega_{31} = 2\omega_2$  und  $\omega_{31} = \omega_1 + \omega_2$ .

Interessant ist letztere: Angenommen, die Atome seien in Bewegung mit der Geschwindigkeit  $\vec{v}$  und die Welle der Frequenz  $\omega$  werde aus zwei Richtungen eingestrahlt, d. h. mit den Wellenvektoren  $\vec{k}_1$  und  $\vec{k}_2$ ,  $|k_1| = |k_2|$ . Dann "sehen" die bewegten Atome die Frequenzen

$$\omega_i = \omega - \vec{k}_i \cdot \vec{v} \quad (i = 1, 2).$$

Wenn jetzt gilt

$$\vec{k}_1 = -\vec{k}_2,$$

so ergibt sich:

$$\omega_1 + \omega_2 = 2\omega = \omega_{31} \quad \text{Resonanzbedingung für alle } \vec{v}$$

Darauf beruht die "dopplerfreie Zweiphotonenspektroskopie"

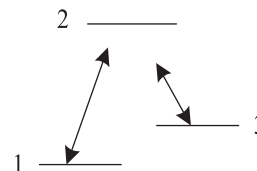
### 3.5.2 $\Lambda$ -förmiges 3-Niveausystem

2 Felder  $\omega_1, \omega_2$

Näherungen:

$$\rho_{11} = 1, \rho_{22} \approx \rho_{33} \approx 0$$

$$\omega_1 \sim \omega_{21}, \omega_2 \sim \omega_{23}, \omega_{31} \gg \gamma_{21}, \gamma_{23}$$



DGln. für  $\rho_{21}, \rho_{23}, \rho_{31}$  lauten dann genauso wie im leiterförmigen 3NS. (Gl. 18).

Weil der Zustand 3 tiefer liegt als der Zustand 2 ist aber jetzt  $\omega_{23} < 0$  und wir haben anzusetzen

$$\rho_{12} = e^{i\omega_1 t} \sigma_{12}, \quad \rho_{23} = e^{-i\omega_2 t} \sigma_{23}, \quad \rho_{13} = e^{i(\omega_1 - \omega_2)t} \sigma_{13}$$

Im Sinne der RWA:

$$H_{12} = \tilde{\Omega}_1^* e^{+i\omega_1 t}, \quad H_{23} = \tilde{\Omega}_2 e^{-i\omega_2 t}$$

$$\tilde{\Omega}_1^* = \frac{e}{\hbar} r_{12} \tilde{E}_1^*, \quad \tilde{\Omega}_2 = \frac{e}{\hbar} r_{23} \tilde{E}_2$$

$\Rightarrow$

$$\begin{aligned} \tilde{\Delta}_1 \sigma_{12} &+ \tilde{\Omega}_2^* \sigma_{13} &= -\tilde{\Omega}_1^* \\ \tilde{\Delta}_2 \sigma_{23} &- \tilde{\Omega}_1 \sigma_{13} &= 0 \\ \tilde{\Omega}_2 \sigma_{12} &- \tilde{\Omega}_1^* \sigma_{23} &+ \tilde{\Delta}_3 \sigma_{13} &= 0 \end{aligned} \tag{20}$$

mit

$$\tilde{\Delta}_1 = \tilde{\omega}_{21} - \omega_1 + i\Gamma_{12}, \quad \tilde{\Delta}_2 = \omega_{32} + \omega_2 + i\Gamma_{23}, \quad \tilde{\Delta}_3 = \omega_{31} - (\omega_1 - \omega_2) + i\Gamma_{13}$$

Die iterative Lösung liefert der Reihe nach:

$$\begin{aligned} \sigma_{12}^{(1)} &= \frac{-\tilde{\Omega}_1^*}{\tilde{\Delta}_1} \\ \sigma_{13}^{(2)} &= \frac{-\tilde{\Omega}_2 \sigma_{12}^{(1)}}{\tilde{\Delta}_3} = \frac{\tilde{\Omega}_1^* \tilde{\Omega}_2}{\tilde{\Delta}_1 \tilde{\Delta}_3} \\ \sigma_{12}^{(3)} &= \frac{-\tilde{\Omega}_2^* \sigma_{13}^{(2)}}{\tilde{\Delta}_1} = -\frac{\tilde{\Omega}_1^* |\tilde{\Omega}_2|^2}{\tilde{\Delta}_1^2 \tilde{\Delta}_3} \\ \sigma_{23}^{(3)} &= \frac{\tilde{\Omega}_1 \sigma_{12}^{(2)}}{\tilde{\Delta}_2} = \frac{|\tilde{\Omega}_1|^2 \tilde{\Omega}_2}{\tilde{\Delta}_1 \tilde{\Delta}_2 \tilde{\Delta}_3} \end{aligned}$$

Schließlich ergibt sich für den nichtlinearen Anteil des Dipolmomentes

$$\begin{aligned} \langle -er \rangle^{(3)} &= -e(r_{12}\rho_{21} + r_{21}\rho_{12} + r_{23}\rho_{32} + r_{32}\rho_{23}) \\ &= -e(r_{12}\sigma_{21}^{(3)} e^{-i\omega_1 t} + r_{32} \cdot \sigma_{23}^{(3)} \cdot e^{-i\omega_2 t} + c.c.) \\ &= \frac{e^4}{\hbar^3} |r_{12}|^2 |r_{23}|^2 \left\{ \frac{|\tilde{E}_2|^2 \tilde{E}_1 e^{-i\omega_1 t}}{\tilde{\Delta}_1^2} \cdot \frac{\Delta_3 + i\Gamma_{13}}{\Delta_3^2 + \Gamma_{13}^2} - \frac{|\tilde{E}_1|^2 \tilde{E}_2 e^{-i\omega_2 t}}{\tilde{\Delta}_1 \tilde{\Delta}_2} \cdot \frac{\Delta_3 - i\Gamma_{13}}{\Delta_3^2 + \Gamma_{13}^2} \right\} + c.c. \end{aligned}$$

Im Fall  $\omega_1 - \omega_2 = \omega_{31}$  ist  $\Delta_2 = -\Delta_1$ . Damit gilt dann  $Im(\chi(\omega_1)) = -Im(\chi(\omega_2)) > 0$ .

$$\frac{\langle \nabla S(\omega_1) \rangle}{\hbar\omega_1} = \frac{-\langle \nabla S(\omega_2) \rangle}{\hbar\omega_2} < 0 \quad \Rightarrow \quad \text{Verstärkung für } \omega_2 !$$

Namen:

“inverser Ramaneffekt“ für Energieverlust bei  $\omega_1$

“stimulierter Ramaneffekt“ für Energiegewinn bei  $\omega_2$

Interpretation: Absorption eines Laserphotons  $\omega_1$  und Emission eines “Stokesphotons“  $\omega_2$  unter gleichzeitiger Materialanregung.

### 3.6 Parametrische Vierwellen–Wechselwirkungen

Bei unserer Behandlung von Dreiniveausystemen haben wir die im allgemeinen nicht gerechtfertigte Annahme gemacht, dass Feld 1 nur die Zustände 1 und 2 und Feld 2 nur die Zustände 2 und 3 unmittelbar koppelt. Gerade bei Prozessen wie dem stimulierten Ramaneffekt, bei dem Feld 1 intensiv und Feld 2 möglicherweise schwach ist, werden wir jedoch die Wechselwirkung des Feldes 1 mit dem Übergang zwischen 2 und 3 im allgemeinen nicht vernachlässigen können. Deshalb betrachten wir noch einmal die DGL für  $\rho_{12}$ , in die  $H_{32}$  eingeht (Gl. (18)):

$$\dot{\rho}_{12} = -(\Gamma_{12} + i\omega_{12})\rho_{12} + \frac{i}{\hbar}H_{12} + \frac{i}{\hbar}H_{32}\rho_{13}.$$

Im Fall des  $\Lambda$ -förmigen 3-Niveausystemes ergibt sich  $\rho_{13}^{(2)}$  aus  $\sigma_{13}^{(2)}$  zu

$$\rho_{13}^{(2)} = \frac{\tilde{\Omega}_1^* \Omega_2}{\tilde{\Delta}_1 \tilde{\Delta}_3} \cdot e^{i(\omega_1 - \omega_2)t}.$$

Während wir bisher für  $H_{32}$  angesetzt hatten

$$H_{32} = \tilde{\Omega}_2^* e^{i\omega_2 t} = \frac{e}{\hbar} r_{32} \cdot \tilde{E}_2^* e^{i\omega_2 t}$$

müssen wir vollständiger schreiben

$$H_{32} = \frac{e}{\hbar} r_{32} \cdot (\tilde{E}_1^* e^{+i\omega_1 t} + \tilde{E}_2^* e^{+i\omega_2 t}).$$

Daher lautet der treibende Term in der DGL für  $\rho_{12}$  auch im Rahmen der RWA vollständiger:

$$\begin{aligned} \frac{i}{\hbar} H_{32} \rho_{13} &= \frac{i}{\hbar} \cdot \frac{e^3}{\hbar^3} r_{12} \cdot |r_{23}|^2 \cdot \frac{e^{i(\omega_1 - \omega_2)t}}{\tilde{\Delta}_1 \tilde{\Delta}_3} \cdot \left\{ E_1^{*2} E_2 e^{i\omega_1 t} + E_1^* \cdot |E_2| e^{i\omega_2 t} \right\} \\ &\sim \left\{ E_1^{*2} E_2 e^{i(2\omega_1 - \omega_2)t} + E_1^* \cdot |E_2|^2 e^{i\omega_1 t} \right\}. \end{aligned}$$

Bei der Lösung wird dann in  $\rho_{12}$  nicht nur ein Term

$$\sim \frac{1}{\tilde{\Delta}_1^2 \tilde{\Delta}_3} \cdot \tilde{E}_1^* |E_2|^2 \cdot e^{i\omega_1 t}$$

aufzutreten, sondern auch ein Term

$$\sim \frac{1}{\tilde{\Delta}_1 \cdot [\omega_{21} - (2\omega_1 - \omega_2) + i\Gamma_{12}] \tilde{\Delta}_3} \tilde{E}_1^{*2} E_2 \cdot e^{i(2\omega_1 - \omega_2)t}.$$

Dieser Term kann sogar größer sein als der erstgenannte, da  $Re(\tilde{\Delta}_1)$  und  $\omega_{21} - (2\omega_1 - \omega_2)$  in gleicher Größenordnung sein können und häufig  $|E_1| \gg |E_2|$  ist. Beide Terme enthalten die Raman-Resonanzbedingung  $Re(\tilde{\Delta}_3) = 0$ . Der neue Term liefert einen Anteil in der Polarisation, der mit  $2\omega_1 - \omega_2$  schwingt und deshalb zum Auftreten einer neuen Welle mit dieser Frequenz führt. Es handelt sich offenbar — wie bei der Frequenzverdopplung oder Summenfrequenzbildung in quadratischen Medien — um einen parametrischen Prozess. Er hängt aber jetzt kubisch von den Feldstärken ab. Der Effekt ist ein Spezialfall einer Vierwellenwechselwirkung: zweimal die Welle 1 und einmal die Welle 2 wechselwirken mit



dem Medium und erzeugen als "vierte" Welle eine Welle mit der Frequenz  $\omega_4 = 2\omega_1 - \omega_2$ . Dabei gilt die Phasenanpassungsbedingung

$$\vec{k}_4 = 2\vec{k}_1 - \vec{k}_2.$$

Die neue Welle wird nur dann große Amplituden annehmen können, wenn die Raman-Resonanzbedingung  $\omega_1 - \omega_2 = \omega_{31}$  erfüllt ist. In diesem Fall ist aber

$$\omega_4 = \omega_1 + (\omega_1 - \omega_2) = \omega_1 + \omega_{31},$$

d. h. es tritt die Antistokesfrequenz auf. Man bezeichnet den Prozess als "Coherent Antistokes Raman Scattering" (CARS).

CARS hat — mit Ausnahme der auftretenden Frequenz — nur wenig mit dem gewöhnlichen Antistokes-Ramaneffekt einer Welle der Frequenz  $\omega_1$  an einem ramanaktiven Medium zu tun. Bei dieser benötigt man Teilchen im Zustand 3. Diese gehen durch einen Zweiphotonenprozess in den Zustand 1 über; dabei wird je Teilchen ein Photon der Frequenz  $\omega_1$  vernichtet und ein Photon der Frequenz  $\omega_1 + \omega_{31}$  erzeugt. Wenn man die Antistokes-Frequenz  $\omega_1 + \omega_{31}$  zusätzlich zur Welle  $\omega_1$  einstrahlen würde, würde man neben dem stimulierten Antistokes-Ramaneffekt, bei dem ein Teilchen von dem Zustand 3 in den Zustand 1 übergeht und dabei die Energie  $\hbar\omega_{31}$  an das Lichtfeld abgibt, auch den stimulierten Stokes-Ramaneffekt bekommen, bei dem ein Teilchen aus dem Zustand 1 in den Zustand 3 übergeht und dabei dem Lichtfeld die Energie  $\hbar\omega_{31}$  entzieht. Eine Verstärkung der Frequenzkomponente  $\omega + \omega_{31}$  durch stimulierten Ramaneffekt kann deshalb nur auftreten, wenn zwischen den Zuständen 1 und 3 Inversion besteht. Übrigens müßte dabei die Feldkomponente 2 gar nicht unbedingt eingestrahlt werden, da sie sich bei hinreichend großer Verstärkung "aus dem Rauschen" aufbauen kann. (Darauf beruht der "Antistokes-Ramanlaser".) Bei CARS hingegen handelt es sich um einen Vierwellenmischprozess, bei dem durch Wechselwirkung mit ramanaktiven Teilchen im Zustand 1 lediglich die Energie im Strahlungsfeld umverteilt wird:

$$2\omega_1 = \omega_2 + \omega_4.$$

Das Teilchen bleibt im Zustand 1, d. h. es handelt sich um einen parametrischen Prozess.

Es sei angemerkt, dass ein ganz entsprechender Prozess in leiterartigen 3-Niveausystem auftreten kann, wenn die Zweiphotonenresonanzbedingung  $2\omega_1 = \omega_{31}$  erfüllt oder annähernd erfüllt ist. Auch in diesem Fall tritt die Phasenanpassungsbedingung

$$2\vec{k}_1 = \vec{k}_2 + \vec{k}_4$$

auf. Dieser Prozess der "parametrischen Erzeugung" entspricht der parametrischen Erzeugung von Photonen der Energie  $\hbar\omega_1$  und  $\hbar\omega_2$  aus Photonen der Energie  $\hbar\omega_p$ , die in quadratischen Medien auftritt und in OPOs genutzt wird. Jetzt wird allerdings nicht *ein* Photon aus einem Pumplaser benötigt, sondern *zwei*: man könnte einen "Vierphotonen-OPO" (VOPO) bauen. Der Prozess konkurriert mit dem "Hyperramaneffekt", bei dem zwei Photonen der Energie  $\hbar\omega_p$  vernichtet werden, um ein Photon der Energie  $\hbar(2\omega_p - \omega_{21})$  zu erzeugen und gleichzeitig ein Teilchen aus dem Zustand 1 in den Zustand 2 anzuregen. Auch der Hyperramaneffekt ist resonant überhöht, wenn man in die Zweiphotonenresonanz kommt.

CARS und gewisse experimentelle Varianten werden häufig spektroskopisch zum Nachweis bestimmter Teilchen (Moleküle) genutzt. Sie sind wegen der Ramanresonanzbedingung teilchenartspezifisch und haben den Vorteil, dass die Antistokesfrequenz nicht eingestrahlt wird (ihre Intensität also über einem Null-Untergrund bestimmt werden kann) und dass die neue Welle wegen der Phasenanpassungsbedingung nur in bestimmte Raumrichtungen emittiert wird.

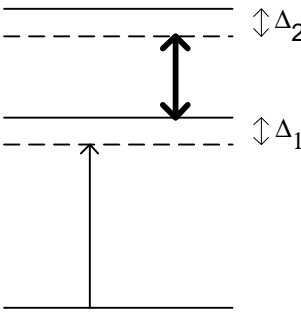
### 3.7 Besondere Effekte in Dreiniveausystemen

Zweiphotonenübergänge zwischen den Zuständen 1 und 3 sind sowohl im  $\Lambda$ -förmigen als auch im leiterförmigen 3-Niveausystem nur zu beobachten, wenn zwischen den Zuständen 1 und 3 ein Besetzungsunterschied besteht. Im  $\Lambda$ -förmigen System wird sonst gerade die stimulierte Ramanstreuung aus dem Zustand 1 (Absorption eines Photons der Energie  $\hbar\omega_1$  unter gleichzeitiger Emission eines Photons der Energie  $\hbar\omega_2 = \hbar \cdot (\omega_1 - \omega_{31})$  und Übergang des Teilchens aus dem Zustand 1 in den Zustand 3) durch die stimulierte Ramanstreuung aus dem Zustand 3 (Absorption eines Photons der Energie  $\hbar\omega_2$  unter gleichzeitiger Emission eines Photons der Energie  $\hbar\omega_1 = \hbar(\omega_1 + \omega_{31})$  und Übergang des Teilchens aus dem Zustand 3 in den Zustand 1) kompensiert, d. h. stimulierte Ramanemission und inverser Ramaneffekt heben sich gegenseitig auf. Im Fall des leiterförmigen 3-Niveausystems gibt es ganz analog neben der Zweiphotonenabsorption auch eine induzierte Zweiphotonenemission, die im Fall der Gleichbesetzung zwischen den Zuständen 1 und 3 die Zweiphotonenabsorption kompensieren würde. Allerdings besteht ein gravierender Unterschied zwischen 2- und 3-Niveausystemen: Übergänge zwischen den Zuständen 1 und 2 in einem 2-Niveausystem setzen voraus, dass Kohärenz  $\rho_{12}$  zwischen den Zuständen 1 und 2 erzeugt werden kann. Das ist gemäß Gl. (10a) nur möglich, wenn zwischen den Zuständen ein Besetzungszahlunterschied besteht. Zweiphotonenübergänge setzen eine "Zweiphotonenkohärenz"  $\rho_{13} \neq 0$  voraus.  $\rho_{13}$  wird gemäß Gl. (18) — die auch für das  $\Lambda$ -förmige System gilt — durch das Feld an die Kohärenzen  $\rho_{12}$  und  $\rho_{23}$  gekoppelt. Ein Besetzungszahlunterschied zwischen den Zuständen 1 und 3 scheint also zunächst nicht notwendig zu sein, wohl aber ein Besetzungszahlunterschied zwischen den Zuständen 1 und 2 und/oder 3 und 2. Allerdings kann es zwischen den Beiträgen zu  $\rho_{13}$ , die aus  $\rho_{12}$  entstehen, und denen, die aus  $\rho_{23}$  erzeugt werden, eine destruktive Interferenz geben. (Diese kann als Interferenz zwischen den im Zustand 1 und in Zustand 3 beginnenden "Pfadern" interpretiert werden.) Es zeigt sich, dass die beiden Beiträge sich exakt kompensieren, wenn  $\rho_{11} = \rho_{33}$  und  $| \operatorname{Re}(\Delta_1) | \gg \Gamma_{12}$ ,  $| \operatorname{Re}(\Delta_2) | \gg \Gamma_{23}$ . Durch Stoßprozesse, wie sie bei einer Druckerhöhung auftreten, wird  $\Gamma_{ij}$  erhöht und es kann deshalb bei höherem Druck Kohärenz auftreten. Es tritt also das scheinbare Paradox auf, dass durch Relaxationsprozesse Kohärenz "erzeugt" wird ("druckinduzierte Extraresonanzen"). Dies wird jedoch verständlich, wenn man das Phänomen dahingehend interpretiert, dass die (destruktive) quantenmechanische Interferenz zwischen den beiden Pfaden zur Erzeugung der Zweiphotonenkohärenz durch Stöße unterbunden wird.

Das Auftreten der Terme mit  $\rho_{13}$  in den Differentialgleichungen für  $\rho_{12}$  und  $\rho_{23}$  in Gl. (18) kann bewirken, dass  $| \rho_{12} |$  und  $| \rho_{23} |$  durch das Vorhandensein der Zweiphotonenresonanz verkleinert werden oder im stationären Zustand sogar ganz verschwinden. Dies ist die Ursache der sogenannten "nonabsorption resonances".

### 3.8 AC–Stark–Effekt und Light–shift

Annahme: In einem leiterförmigen 3–Niveausystem sei die Feldkomponente 1 sehr schwach und die Feldkomponente 2 beliebig stark. Wir können dann nicht mehr iterativ vorgehen und lösen deshalb die Gln. (19) exakt. Sie lauten



$$\left. \begin{aligned} \tilde{\Delta}_1 \sigma_{12} &+ \tilde{\Omega}_2 \sigma_{13} = -\tilde{\Omega}_1^* \\ \tilde{\Delta}_2 \sigma_{23} &- \tilde{\Omega}_1 \sigma_{13} = 0 \\ \tilde{\Omega}_2^* \sigma_{12} &- \tilde{\Omega}_1^* \sigma_{23} + \tilde{\Delta}_3 \sigma_{13} = 0 \end{aligned} \right\} \quad (21)$$

Exakte Lsg. von Gl. 21 für  $\sigma_{12}$ :

$$\sigma_{12} = \frac{-\tilde{\Omega}_1^* (\tilde{\Delta}_3 - |\tilde{\Omega}_1|^2 / \tilde{\Delta}_2)}{\tilde{\Delta}_1 \tilde{\Delta}_3 - \frac{|\Omega_1|^2 \tilde{\Delta}_1}{\tilde{\Delta}_2} - |\tilde{\Omega}_2|^2}.$$

Es interessiert der Fall  $\Omega_1 \rightarrow 0$ :

$$\sigma_{12} \approx \frac{-\tilde{\Omega}_1^* \tilde{\Delta}_3}{\tilde{\Delta}_1 \tilde{\Delta}_3 - |\Omega_2|^2}. \quad (22)$$

Die Resonanzbedingung für  $\sigma_{12}$  lautet

$$\text{Re}(\tilde{\Delta}_1 \tilde{\Delta}_3 - |\Omega_2|^2) = \Delta_1 \cdot \Delta_3 - \Gamma_{12} \cdot \Gamma_{13} - |\Omega_2|^2 = 0.$$

Benutzt man die Beziehung

$$\Delta_3 = \Delta_1 + \Delta_2,$$

so erhält man die Gleichung

$$\Delta_1^2 + \Delta_1 \Delta_2 - \Gamma_{12} \Gamma_{13} - |\Omega_2|^2 = 0$$

mit den Lsgn.

$$\Delta_1 = -\frac{\Delta_2}{2} \pm \sqrt{\frac{\Delta_2^2}{4} + |\Omega_2|^2 + \Gamma_{12} \Gamma_{13}}.$$

1. *Grenzfall:* Es sei  $|\Delta_2|^2 \gg |\Omega_2|^2 \gg \Gamma_{12} \Gamma_{13}$ .

In diesem Fall können wir die Relaxationskonstanten vernachlässigen und die Wurzel entwickeln:

$$\Delta_1 \approx -\frac{\Delta_2}{2} \pm \frac{\Delta_2}{2} \left( 1 + 2 \frac{|\Omega_2|^2}{\Delta_2^2} \right).$$

Die erste Lösung ist also

$$\Delta_1 = \omega_{21} - \omega_1 = |\Omega_2|^2 / \Delta_2.$$

Offenbar ist also wegen der Anwesenheit der starken nichtresonanten Feldkomponente 2 die "Ein-Photonenresonanz"  $\Delta_1 = 0$  etwas modifiziert. Die neue Resonanzfrequenz ist

$$\omega_1 = \omega_{21} - |\Omega_2|^2 / \Delta_2.$$

Für eine rotverstimmte Feldkomponente ( $\Delta_2 > 0$ ) scheint also der Energieabstand zwischen den Zuständen 1 und 2 verkleinert. Da im Grenzübergang  $\Omega_1 \rightarrow 0$  der Zustand 1 gar nicht an das Feld koppelt, kann er auch nicht beeinflusst sein. Daher muß der Zustand 2 zu kleineren Energien verschoben sein.

Die zweite Lösung lautet

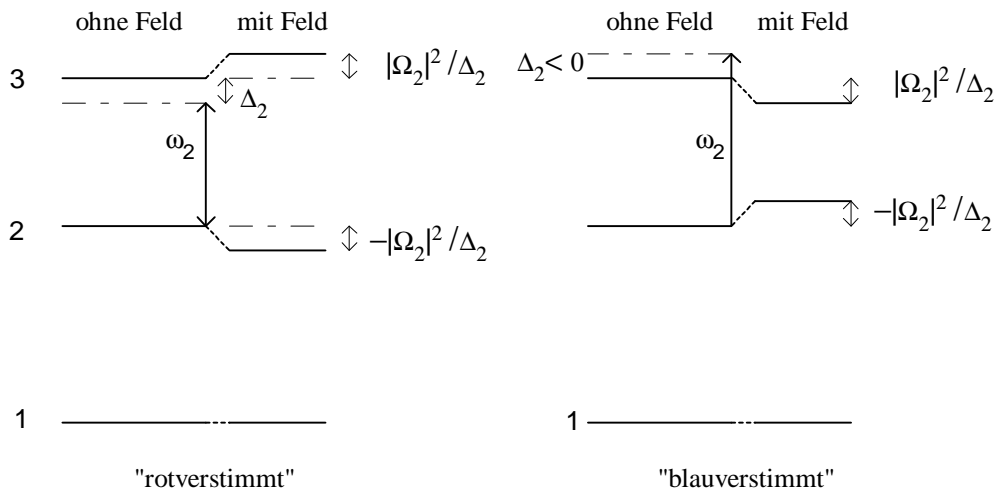
$$\Delta_1 = -\Delta_2 - |\Omega_2|^2 / \Delta_2$$

bzw.

$$\Delta_1 + \Delta_2 = \Delta_3 = \omega_{31} - (\omega_1 + \omega_2) = -|\Omega_2|^2 / \Delta_2$$

oder

$$\omega_1 + \omega_2 = \omega_{31} + |\Omega_2|^2 / \Delta_2.$$



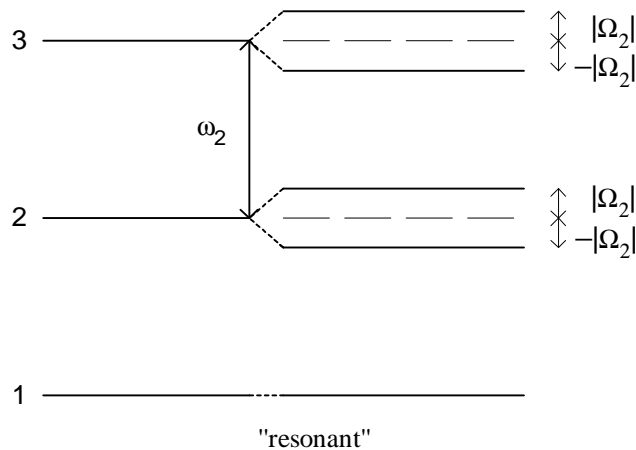
Die "Zwei-Photonenresonanz" ist also ebenfalls verschoben: Der Zustand 3 erscheint um den gleichen Betrag, aber in die entgegengesetzte Richtung verschoben wie der Zustand 2. Das Phänomen der Niveaushiftungen bezeichnet man als "light-shift".

2. Grenzfall:  $\Delta_2 = 0$ , d. h. resonante Einstrahlung.

In diesem Fall lautet im Fall  $|\Omega_2|^2 \gg \Gamma_{12}\Gamma_{13}$  die neue Resonanzbedingung

$$\Delta_1 = \Delta_1 + \Delta_2 = \Delta_3 = \pm|\Omega_2|.$$

Die Ein- und die Zwei-Photonenresonanz fallen also zusammen und sind aufgespalten. Aus der Aufspaltung der 1-Photonenresonanz wird man auf eine Aufspaltung des Zustandes 2 und aus der Aufspaltung der 2-Photonenresonanz auf eine Aufspaltung des Zustandes 3 schließen. Dies Phänomen bezeichnet man als "Autler-Townes-Splitting", "dynamischen Stark-Effekt" oder heute meistens als "AC-Stark-Effekt" (AC = "alternating current" [Wechselstrom]).



### 3.9 2–Niveausystem im starken Feld

Offenbar sind AC–Stark–Effekt und Light–shift keine Phänomene, die spezifisch für das 3–Niveausystem sind. Sie treten vielmehr immer dann auf, wenn genau zwei Zustände — in diesem Fall die Zustände 2 und 3 — stark durch ein Feld gekoppelt werden. Der Zustand 1 wird nur als — unbeteiligter — Referenzzustand benötigt.

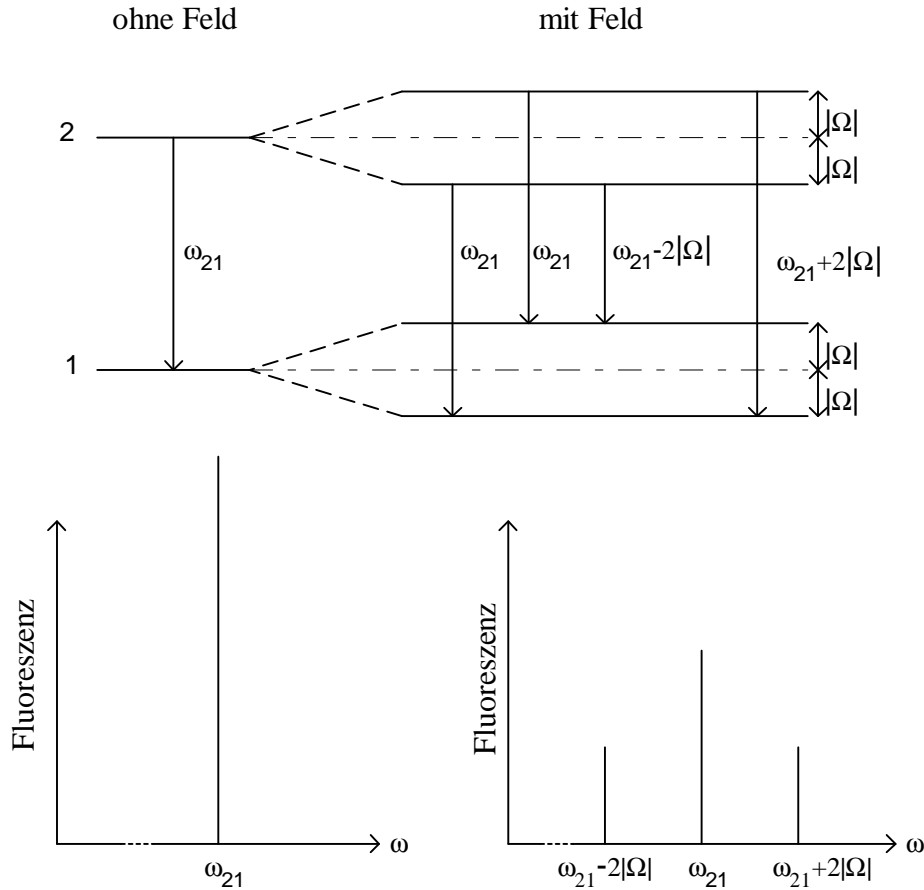
In einem 2–Niveausystem kann man die beiden Effekte in Absorption nicht beobachten. Man erhält vielmehr die leistungsverbreiterte Absorptionskurve (vgl. Abschnitt 3.3). Man bemerkt die Effekte jedoch in Fluoreszenz.

Wichtig: Die Energie eines Atoms im unteren von zwei Zuständen (Zustand 1) sinkt in einem rotverstimmtten Feld und wächst in einem blauverstimmtten Feld. In einer ortsabhängigen Intensitätsverteilung treten daher Kräfte längs des Intensitätsgradienten auf, deren Vorzeichen vom Vorzeichen der Verstimmung abhängt. Daher lassen sich neutrale Atome durch Lichtfelder manipulieren. Dies spielt bei Experimenten mit ultrakalten (d. h. langsamen) Atomen eine große Rolle.

Bei resonanter Einstrahlung treten in Emission vier verschiedene Übergänge mit gleicher Intensität auf, von denen zwei gerade die Resonanzfrequenz des ungestörten Atomes besitzen. Man erwartet also eine Linie bei der Frequenz  $\omega_{21}$ , mit den Seitenbändern  $\omega_{21} \pm 2|\Omega|$ , die die halbe Intensität besitzen ("Mollow–Triplet", vgl. Abbildung).<sup>15</sup>

Eine andere Möglichkeit besteht darin, neben dem starken "Pumpfeld" der Frequenz  $\omega$  ein schwaches "Probenfeld" der Frequenz  $\omega'$  einzuführen und die Wirkung des materiellen Systems auf das Probenfeld zu betrachten.

<sup>15</sup>Die Größe  $2|\Omega|$  wird als "Rabifrequenz" bezeichnet. Sie berechnet sich  $|d_{12}| \cdot E_0/\hbar$ . Dabei ist  $d_{12}$  das Dipolmatrixelement und  $E_0$  die Amplitude der elektrischen Feldstärke ( $E_0 = 2 \cdot |\vec{E}|$ ).



In Anwesenheit von zwei Feldkomponenten haben wir die beiden Gln. (vgl. Abschn. 3.2)

$$\dot{z} = -\frac{i}{\hbar}[2H_{21}\rho_{12} - 2H_{12}\rho_{21}] - \Gamma_1(z - z^{th}) \quad (23)$$

$$\dot{\rho}_{12} = (i\omega_{21} - \Gamma_2)\rho_{12} - iH_{12}z$$

zu lösen. Dabei ist — anders als in Abschn 3.3 — jetzt anzusetzen:

$$H_{12} = \frac{\hbar}{2} (\Omega e^{-i\omega t} + \Omega' e^{-i\omega' t} + c.c.) \quad (\Omega, \Omega' \text{ komplex}^{16}, |\Omega'| \ll \Omega)$$

Wenn wir in einer iterativen Beschreibung mit  $z^{(0)} = z^{th}$  beginnen, so werden wir in  $\rho_{12}^{(1)}$  einen Anteil finden, der mit  $e^{i\omega t}$  oszilliert, und einen zweiten, der mit  $e^{i\omega' t}$  oszilliert. Setzen wir diese Anteile in die DGl. für  $z$  ein, so erzeugt die Multiplikation von  $\rho_{12}$  mit  $H_{21}$  Anteile, die zeitunabhängig und proportional zu  $|\Omega|^2$  bzw.  $|\Omega'|^2$  sind, sowie zusätzliche Anteile, die proportional sind zu

$$\Omega^* \Omega' e^{i(2\omega - \omega')t}$$

bzw.

$$\Omega'^* \Omega e^{i(2\omega' - \omega)t}.$$

<sup>16</sup>Bei Anwesenheit von zwei Feldkomponenten können wir durch passende Wahl des Zeitnullpunktes zwar erreichen, dass  $\Omega$  oder  $\Omega'$  reell sind, aber nicht beide.

Wegen  $|\Omega'| \ll |\Omega|$  kann man letztere jedoch gegenüber den ersteren vernachlässigen. Das Auftreten einer Oszillation mit der Frequenz  $2\omega - \omega'$  entspricht demjenigen in Abschn. 3.6. Hier werden die Zusatzterme jedoch nicht durch  $\rho_{13}$  vermittelt, sondern stammen aus der Zeitabhängigkeit von  $z$ . Wir können jetzt versuchen, diesen Sachverhalt zu berücksichtigen, indem wir den Ansatz

$$\rho_{12} = \xi \cdot e^{i\omega t},$$

den wir in Abschn. 3.2 benutzt haben, ersetzen durch

$$\rho_{12} = \xi e^{i\omega t} + \xi' e^{i\omega' t} + \eta e^{i(2\omega - \omega')t}$$

und

$$z = \zeta_0 + \zeta e^{i(\omega - \omega')t} + \zeta^* e^{-i(\omega - \omega')t}.$$

Auf einen Anteil  $e^{i(2\omega - \omega')t}$  in  $\rho_{12}$  wird verzichtet, da dieser wenigstens quadratisch von  $\Omega'^2$  abhängen müßte. Gehen wir mit diesem Ansatz unter sinngemäßer Benutzung der "rotating wave approximation" in Gl. (23), sammeln alle Terme mit gleicher Zeitabhängigkeit und schließen aus der Gültigkeit der Gleichung für alle Zeiten auf eine Gleichung für die langsam zeitabhängigen Koeffizienten, so erhalten wir die DGln.

$$\begin{aligned} \dot{\zeta}_0 &= -i(\Omega\xi + \Omega'\xi' - c.c.) - \Gamma_1(\zeta_0 - z^{th}) \\ \dot{\zeta} &= -[\Gamma_1 + i(\omega - \omega')]\zeta - \frac{i}{2}\Omega'\xi + \frac{i}{2}\Omega\xi' - \frac{i}{2}\Omega\eta \\ \dot{\xi} &= (i\Delta - \Gamma_2)\xi - \frac{i}{2}\Omega^*\zeta_0 - \frac{i}{2}\Omega'^*\zeta \\ \dot{\xi}' &= (i\Delta' - \Gamma_2)\xi' - \frac{i}{2}\Omega'^*\zeta_0 - \frac{i}{2}\Omega^*\zeta^* \\ \dot{\eta} &= (i\Delta'' - \Gamma_2)\eta - \frac{i}{2}\Omega^*\zeta^* \end{aligned}$$

$$(\Delta = \omega_{21} - \omega, \Delta' = \omega_{21} - \omega', \Delta'' = \omega_{21} - (2\omega - \omega'))$$

Im Prinzip kann man die stationäre Lösung dieses Systems von DGln. aufsuchen. Da die Größen  $\zeta, \xi, \xi'$  und  $\eta$  komplexwertig sind, ergeben sich neun reelle Gleichungen. Es ist jedoch instruktiver, den Fall  $\Omega' \rightarrow 0$  zu betrachten und nur Terme zu berücksichtigen, die allenfalls linear von  $\Omega'$  abhängen. Da  $\xi'$  und  $\zeta$  wenigstens linear von  $\Omega'$  abhängen, können wir den zweiten Term in der ersten Gleichung und den letzten Term in der dritten Gleichung vernachlässigen. Die erste und die dritte Gleichung unterscheiden sich daher nicht von den entsprechenden Gleichungen für den Fall  $\Omega' = 0$ . Wir können daher die Ergebnisse aus Abschn. 3.3 übernehmen und in die anderen drei Gleichungen einsetzen. Das Ergebnis ist relativ kompliziert und soll hier nicht angegeben werden. Es zeigt sich jedenfalls bei dem Ergebnis für  $\xi'$ , dass es drei Resonanzen gibt

$$\begin{aligned} \omega'_1 &= \omega \\ \omega'_2 &= \omega + \mathcal{D} \\ \omega'_3 &= \omega - \mathcal{D} \end{aligned}$$

mit

$$\mathcal{D} = \sqrt{\Delta^2 + 4|\Omega|^2 + \Gamma^2 + 2\Gamma_1\Gamma_2}.$$

Im Falle  $|\Delta| \gg |\Omega| \gg \Gamma_1, \Gamma_2$  ist

$$\mathcal{D} \approx \Delta \cdot \sqrt{1 + 4 \frac{|\Omega|^2}{\Delta^2}} \approx \Delta \left( 1 + 2 \frac{|\Omega|^2}{\Delta^2} \right) = \Delta + 2 \frac{|\Omega|^2}{\Delta}$$

Daher wird in diesem Fall

$$\begin{aligned} \omega'_2 &= \omega + (\omega_0 - \omega) + 2 \frac{|\Omega|^2}{\omega_0 - \omega} = \omega_0 + 2 \frac{|\Omega|^2}{\Delta} \\ \omega'_3 &= \omega - (\omega_0 - \omega) - 2 \frac{\Omega^2}{\omega_0 - \omega} = 2\omega - \left( \omega_0 + 2 \frac{|\Omega|^2}{\Delta} \right). \end{aligned}$$

Es zeigt sich, dass

$$\begin{aligned} \operatorname{Im}(\chi(\omega'_1)) &= 0 \\ \operatorname{Im}(\chi(\omega'_2)) &> 0 \\ \text{und } \operatorname{Im}(\chi(\omega'_3)) &< 0. \end{aligned}$$

Bei der ersten Resonanz findet also kein Energieaustausch mit dem Medium statt. Die zweite Resonanz lässt sich dahin interpretieren, dass bei  $\omega'_2$  das Probenfeld Absorptionsprozesse zwischen den Energieniveaus induziert, die durch das starke nichtresonante Pumpfeld verschoben sind. Die Resonanzbedingung  $\omega'_3$  lässt sich umschreiben zu

$$2\omega - \omega'_3 = \omega_0 + 2 \frac{|\Omega|^2}{\Delta}.$$

Dies legt die Interpretation nahe, dass ein Prozess abläuft, bei dem zwei Photonen der Energie  $\hbar\omega$  aus dem Pumpfeld absorbiert und ein Photon der Energie  $\hbar\omega'_3$  in den Probenstrahl emittiert werden, wobei das Atom einen Übergang zwischen den durch das Pumpfeld verschobenen Energieniveaus ausführt (siehe Abbildung). Während man den Vorgang "Anregung eines Atoms unter Absorption eines Photons und Emission eines zweiten Photons" als Ramanprozess bezeichnet, wird der Prozess "Anregung eines Atoms unter Absorption von zwei Photonen und Emission eines dritten Photons" bekanntlich als "Hyperramaneffekt" bezeichnet (vgl. Abschn. 3.5.2 und 3.6). Der Verstärkungspeak bei  $\omega'_3$  wird daher nicht nur "Dreiphotonenpeak", sondern auch "Ramanpeak" (eigentlich: Hyperramanpeak) genannt.

In der Umgebung von  $\omega'_1$  hat  $\operatorname{Im}(\chi(\omega'))$  einen dispersionskurvenartigen Verlauf. In der Nähe von  $\omega'_1$  gibt es daher einen weiteren Frequenzbereich mit Verstärkung.



