2.3. Optische Suszeptibilität eines Zweiniveausystems

suche Absorption: $\kappa(\omega) \sim \mathrm{Im}(\chi(\omega))$

Übergangsamplituden werden durch d. Feld ↓ induziert

aus $\chi(\omega) = \frac{|\vec{P}(\omega)|}{\varepsilon_0 |\vec{E}(\omega)|}$

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

Anzahldichte der Atome $(1/m^3)$

Dipolmomente, bestimmen Stärke der Absorption (für einige Übergänge stark, für andere null)

bestimmen $c_1(t)$, $c_2(t)$ aus der Schrödingergleichung

$$i\hbar\, \partial_t \Psi(\vec{r},t) = \underline{H}\, \Psi(\vec{r},t)$$

Ansatz: $\Psi(\vec{r},t) = c_1(t)\, \varphi_1(\vec{r}) + c_2(t)\, \varphi_2(\vec{r})$

Eigenfunktion d. Atomproblems

$$\underline{H} = \underline{H}_{atom} + \underline{W} \qquad \underline{W} = -q\vec{r}\cdot\vec{E}(\cancel{\vec{r}},t)$$

alle Atome identisch

Ansatz in Schrödingergl. einsetzen:

$$i\hbar\left(\dot c_1\varphi_1+\dot c_2\varphi_2\right) = \underbrace{\underline{H}_{Atom}\left(c_1\varphi_1+c_2\varphi_2\right)}_{c_1\varepsilon_1\varphi_1 + c_2\varepsilon_2\varphi_2} + \underbrace{\underline{W}\left(c_1\varphi_1+c_2\varphi_2\right)}_{c_1\underline{W}\varphi_1 + c_2\underline{W}\varphi_2}$$

Dgl. f. c_1 und c_2 konstruieren

Orthogonalität ausnutzen

$\int d^3r\,\varphi_1^*(\vec r)$ links anwenden : $\int \varphi_1^*\varphi_1 = 1$, $\int \varphi_1^*\varphi_2 = 0$

$$\boxed{i\hbar\,\dot c_1 = \varepsilon_1 c_1 + W_{11}c_1 + W_{12}c_2}$$

Matrixelemente von $\underline{W}$

$W_{11} = \int d^3r\,\varphi_1^*(\vec r)\,\underline{W}\,\varphi_1(\vec r)$ „diagonale"

$W_{12} = \int d^3r\,\varphi_1^*(\vec r)\,\underline{W}\,\varphi_2(\vec r)$ „nicht diagonale"

$$\underline{W} = \underline{W}(\vec{\underline{r}}, \vec{\underline{p}})$$

<u>Bemerkg.</u>: $W_{11} = \int d^3r\,\varphi_1^*(\vec r)\,\vec r\,\varphi_1(\vec r) = 0$
(siehe letzte VL + Rechng.)

Gleichg. f. c_2 mittels $\int d^3r\,\varphi_2^*(\vec r)$

$$\boxed{i\hbar\,\dot c_2 = \varepsilon_2 c_2 + W_{22}c_2 + W_{21}c_1} \qquad W_{22} = 0$$

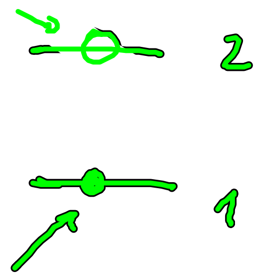
gesucht ist $c_1^* c_2$, löse $c_1(t)$, $c_2(t)$ gekoppelt

$$c_1(t) = \underbrace{c_1^0 e^{-i\omega_1 t}}_{\text{homogene Lsg.}} \underbrace{- i\int_{-\infty}^{t} dt'\, e^{-i\omega_1 (t-t')} \frac{W_{12}(t')}{\hbar} c_2(t')}_{\text{spezielle Lsg. inhomog. Gl.}}$$

eingeführt: $\omega_1 = \frac{\varepsilon_1}{\hbar}$

$$c_2(t) = c_2^0 e^{-i\omega_2 t} - i\int_{-\infty}^{t} dt'\, e^{-i\omega_2 (t-t')} \frac{W_{21}(t')}{\hbar} c_1(t')$$

$c_2^0 = 0$



$c_1^0 = 1$

Näherung: lineare Optik (Lambert Beer-Gesetz)

Anfangsbedingung: Wahrscheinlichkeit $|c_1^0|^2 = 1$

System in φ_1 zu finden

vor Anschalten d. $\vec{E}$-Feldes $(-\infty)$

$|c_2^0| = 0$ (dann kein Wahrscheinlichkeit)

Störungstheorie in $\vec{E}$

$$c_2(t) = +i\int_{-\infty}^{t} dt'\, e^{-i\omega_2 (t-t')} \frac{\vec{d}_{21}\cdot\vec{E}(t')}{\hbar} c_1(t')$$

$C_2^0 = 0$

$W = -q\vec{r}$

$\vec{d}$

wollen uns Antwort in 1. Ordng. in $\vec{E}$ beschränken

dass $c_1(t) = \underset{= 1}{c_1^0}\, e^{-i\omega_1 t} = e^{-i\omega_1 t}$

$$\boxed{c_2(t) = +i \int_{-\infty}^{t} dt'\, e^{-i\omega_2 (t-t')}\, \frac{\vec{d}_{21}\cdot\vec{E}(t')}{\hbar}\, e^{-i\omega_1 t'}}$$

eigentlich in Frequenzraum berechnet $(\chi(\omega))$

$$\vec{E}(t') = \int d\omega\, e^{-i\omega t'}\, \vec{E}(\omega)$$

$$c_2(t) = \int d\omega\, \frac{\vec{E}(\omega)\cdot\vec{d}_{21}}{\hbar} \underbrace{\int_{-\infty}^{t} dt'\, e^{-i(\omega_2-\omega_1-\omega)(t-t')}}\ e^{-i\omega_1 t - i\omega t}$$

$s = t - t'$

$ds = -dt'$

$-\infty \to +\infty$

$t \to 0$

$$c_2(t) = \int d\omega\, \frac{\vec{E}(\omega)\vec{d}_{21}}{\hbar} \underbrace{\int_{0}^{\infty} ds\, e^{-i(\omega_2-\omega_1-\omega)s}}\ e^{-i\omega_1 t}\, e^{-i\omega t}$$

Fourierdarstellg. v. $c_2(t)$, also $c_2(\omega)$

$$c_1^*(t)\, c_2(t) = \quad \text{und} \int_0^\infty ds\, e^{-i(\omega_2-\omega_1-\omega)s} = \pi\,\delta(\omega_2-\omega_1-\omega)$$

+i Hauptwert

$$\boxed{c_1^*\, c_2(\omega) = i\pi\, \frac{\vec E(\omega)}{\hbar}\cdot \vec d_{21}\;\delta(\omega_2-\omega_1-\omega)}$$

Amplitude für den Übergang d. Elektr. von $\varphi_1 \to \varphi_2$.

Einsetzen in Im (χ) mit $\vec d_{12}\; \vec E\cdot\vec d_{21} \underset{\text{Skalar}}{=} E\, d_{12}\, d_{21} = E|d_{12}|^2$

$$\boxed{\mathrm{Im}\,\chi(\omega) = \frac{\pi\, |d_{12}|^2}{\hbar\,\varepsilon_0}\, n_0 \left[\delta(\omega-(\omega_2-\omega_1)) + \delta(\omega+(\omega_2-\omega_1))\right]}$$

Formel f. Suszeptibilität ein. Zwei-niveau-systems:

$$\alpha(\omega) \sim \mathrm{Im}\,\chi(\omega) \sim n_0 \cdot |d_{12}|^2 \left[\delta(\omega-\omega_{21}) + \cancel{\delta(\omega+\omega_{21})}\right]$$

Anzahldichte

je stärker optisch. Dipolmoment ist desto stärker Absorption

wenn Frequenz d. Lichts = Übergangsfrequenz ist

kann weggelassen werden $=0$

$\cancel{\delta(0)}$

$E_2 = \hbar\omega_1$ ——— 2

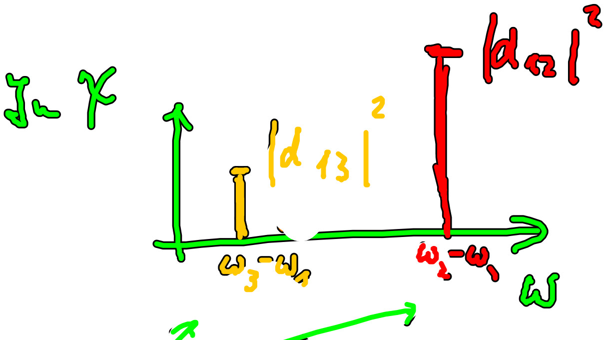
$E_1 = \hbar\omega_1$ ——— 1

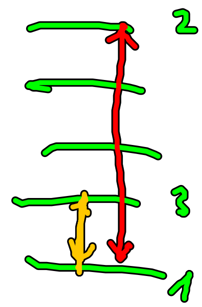
$\omega_2 > \omega_1$

$\omega_{21} = \omega_2 - \omega_1 > 0$

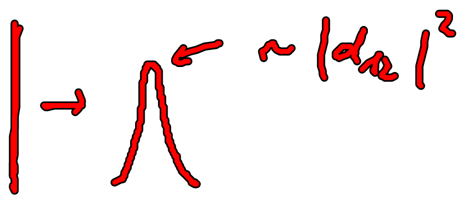
$\omega = \omega_{21}$ dann findet stark Absorption statt

wie sieht die Absorption aus?





Kein mit δ-Fkt sondern Lorentz Linien (Strahlungsdämpfung)

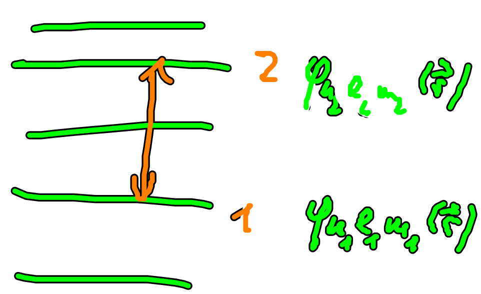


Kann man Aussagen über die Dipolmomente machen?

2.4. Dipolmatrixelemente und Auswahlregeln

wasserstoffähnliche Atom (1 Außenelektron)

$$\vec{d}_{12} = q \int d^3r \, \varphi^*_{n_1 l_1 m_1}(\vec{r})\, \vec{r}\, \varphi_{n_2 l_2 m_2}(\vec{r})$$

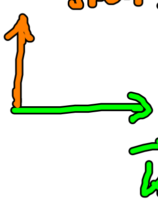


Wechselwirkung $\vec{d}_{12} \cdot \vec{E} = \vec{d}_{12} \cdot \vec{e}_E \, E(\omega)$

$$|d_{12}|^2 \equiv |\vec{d}_{12} \cdot \vec{e}_E|^2 \quad \text{E-Feldvektor}$$

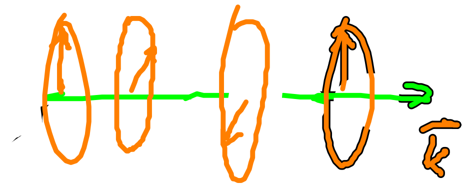
der Vektor d. E-Feldes hat typisch eine bzgl. d. Atoms 3 Mgl. der Orientierung:

(a) steht $\perp$ im Raum auf $\vec{k}$



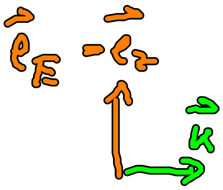
Ausbreitungsrichtg. d. Welle

(b,c) zirkular polarisiert

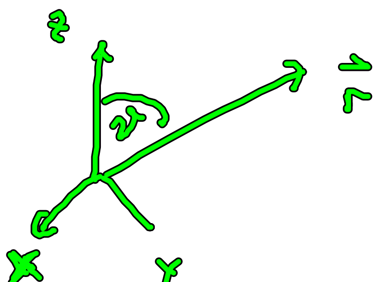


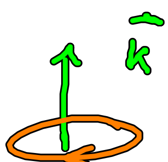
$\exists$ links und rechts zirkular polarisiertes Licht

Skalarprodukt: $\vec{r} \cdot \vec{e}_E$



linear polarisiert





zirkular polarisiert

$\vec{r}$ soll in $\vec{e}_z$ und $\vec{e}_\pm$ zerlegt werden

$$\vec{e}_\pm = (\vec{e}_x \mp i\vec{e}_y)\frac{1}{\sqrt{2}}$$

$$\vec{r} = a_+\vec{e}_+ + a_-\vec{e}_- + z\vec{e}_z$$

$$\vec{r} = x\vec{e}_x + y\vec{e}_y + z\vec{e}_z$$

$$\vec r = \underbrace{(x+iy)}_{\vec e_+^{\,*}\cdot\vec r}\,\vec e_+ + \underbrace{(x-iy)}_{\vec e_-^{\,*}\cdot\vec r}\,\vec e_- + \underbrace{z}_{\vec e_z\cdot\vec r}\,\vec e_z$$

$\vec r$ und $\vec E$ können jeweils nach $\vec e_z$, $\vec e_\pm$ zerlegt werden

$$\vec d_{12}\cdot\vec E = \underline{q\int d^3r\,\varphi_1^*(\vec r)\,(x+iy)\,\varphi_2(\vec r)}\cdot E_+ \quad \text{rechtszirkular}$$

$$+\ \underline{q\int d^3r\,\varphi_1^*(\vec r)\,(x-iy)\,\varphi_2(\vec r)}\cdot E_- \quad \text{linkszirkular}$$

$$+\ \underline{q\int d^3r\,\varphi_1^*(\vec r)\,z\,\varphi_2(\vec r)}\,E_z \quad \text{linear}$$

wenn E_+, E_- oder E_z getrennt vorliegen,

so macht es Sinn, jede Zeile einzeln anzusehen:

<u>allgemeine Auswahlregeln</u>:

$$\left.\begin{aligned} &\underline{d_z}: \text{linear} \\ &\underline{d_\pm}: \text{zirkular} \end{aligned}\right\} = \left|\ \begin{aligned} z &= r\cos\vartheta \\ x \pm iy &= r\sin\vartheta\, e^{\pm i\varphi} \end{aligned}\ \right|$$

$$= N_1 N_2 \cdot q \cdot \int_0^\infty dr\, r^2\, R^*_{n_1 l_1}(\vec r)\; r\; R_{n_2 l_2}(\vec r) \; . \quad (1)$$

Normierg. d. Wellenfunktionen

$$\int_0^{2\pi} d\varphi\; e^{-i(m_1 - m_2)\varphi} \begin{pmatrix} 1 \\ e^{\pm i\varphi} \end{pmatrix} \quad (2)$$

$$\int d\vartheta \sin\vartheta \begin{pmatrix} \cos\vartheta \\ \sin\vartheta \end{pmatrix} P_{l_1}^{m_1}(\cos\vartheta)\, P_{l_2}^{m_2}(\cos\vartheta) \quad (3)$$

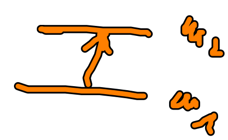
Die 3 Integrale getrennt diskutieren:

(1) gibt keine Regel die diese Integral einschränkt

(2) $$d_z \sim \int_0^{2\pi} d\varphi\; e^{-im_1\varphi}\, e^{im_2\varphi} = \left.\frac{e^{i(m_2 - m_1)\varphi}}{i(m_2 - m_1)}\right|_0^{2\pi} = \delta_{m_1 m_2}$$

$$d_\pm \sim \int d\varphi\; e^{-im_1\varphi}\, e^{im_2\varphi}\, e^{\pm i\varphi} = \delta_{m_1 \pm 1,\, m_2}$$

1. Auswahlregel $\Delta m = 0, \pm 1$



- Für elektrische Dipolanregg. und linear polarisiertes Feld muß $m_1 = m_2$ sein, als die Kompon. Q_z darf sich nicht ändern
- Bei zirkular polarisiertem Licht muß $m_1 = m_2 \pm 1$ sein

sich also die Magnet QZ um ± 1 ändern.

③ Jetzt muß auch ϑ-Integral diskutiert werden:

für <u>linear</u> Polarisation $\cos\vartheta = x$ (f. zirkular ähnlich)

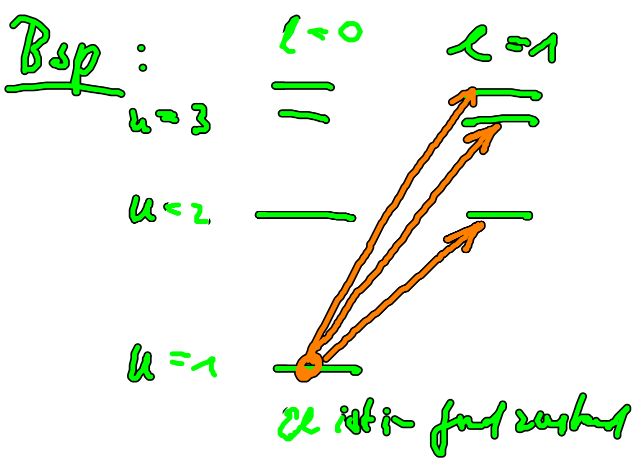
$$d_z \sim \int_{-1}^{1} dx\, x\, P_{l_1}^{m}(x)\, P_{l_2}^{m}(x) \neq 0 \quad \text{für } l_1 - l_2 = \pm 1$$

<u>3. Auswahlregel</u> $\Delta l = \pm 1$

Bei elektr. Dipolübergängen muß sich die Bahndrehimpuls QZ um ± 1 ändern

(Photon gibt Drehimpuls an Elektron ab).

<u>Bsp</u>:



Lyman-Serie

$$\Delta E = \frac{\omega_1 - \omega_n}{\hbar} = Ryd \left(1 - \frac{1}{n^2}\right)$$

Auswahlregeln

$$\Delta l = \pm 1, \quad \Delta m = 0, \pm 1, \quad \left(\Delta \underline{\underline{m_s = 0}} \right)$$