

## 5.3 Lineare Antwort / Absorptionsspektren

In einem Medium ist Dynamik des em-Feldes durch makroskopische Maxwell-Gl. gegeben:

$$\Delta \vec{E} - \frac{1}{c^2} \partial_t^2 \vec{E} = \frac{1}{\epsilon_0} \nabla \text{div} \vec{P} + \mu_0 \partial_t \vec{j}_{\text{ext}} + \underbrace{\mu_0 \partial_t^2 \vec{P} + \mu_0 \partial_t (\nabla \times \vec{M})}_{\partial_t^2 \vec{P} \gg \partial_t (\nabla \times \vec{M})} - \underbrace{\frac{1}{\epsilon} \nabla (\nabla \cdot \vec{P})}_{=0}$$

• keine geladenen Körper:  $\text{div} \vec{P} = \vec{j}_{\text{ext}} = 0$   
für ebene Wellen ( $\text{ka} \nabla \cdot \vec{E} = 0$ )

- makroskop. Polarisation  $\vec{P}$ :

Dipoldichte des Mediums nach Anregung durch ein externes  $\vec{E}$ -Feld

- lineare Antwort:  $\vec{P}(\vec{r}, \omega) = \epsilon_0 \chi(\omega) \vec{E}(\vec{r}, \omega)$   
 $\vec{j}(\vec{r}, \omega) = \sigma(\omega) \vec{E}(\vec{r}, \omega)$

Annahme: gilt nur so im Freq. raum

Das  $\vec{E}$ -Feld tritt nur in 1. Ordnung (linear) als Antwort des Materials ( $\vec{P}$ ) auf ext. Feld ( $\vec{E}$ ) auf.

- lineare Antwort fkt. / Suszeptibilität:  $\chi(\omega)$

$$\vec{j}(\vec{r}, \omega) = \sigma(\omega) \vec{E}(\vec{r}, \omega) = -j\omega \vec{P} = \underbrace{-j\omega \epsilon_0 \chi(\omega)}_{\chi(\omega)} \vec{E}$$

$\sigma$  - Leitfähigkeit durch  $\chi(\omega)$  ausgedrückt

→ es reicht eine Theorie für  $\chi(\omega)$  aufzustellen, um Informationen über  $\vec{P}$  und  $\vec{j}$  zu erhalten

$$\Delta \vec{E}(\vec{r}, t) - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{E}(\vec{r}, t)}{\partial t^2} = \mu_0 \frac{\partial^2 \vec{P}(\vec{r}, t)}{\partial t^2}$$

→ Übergang in Freq. raum: Fouriertrafo  $\frac{1}{c} = \mu_0 \epsilon_0$

$$\begin{aligned} \Delta \vec{E}(\vec{r}, \omega) + \frac{\omega^2}{c^2} \vec{E}(\vec{r}, \omega) &= -\mu_0 \omega^2 \vec{P}(\vec{r}, \omega) \\ &= -\mu_0 \omega^2 \epsilon_0 \chi(\omega) \vec{E}(\vec{r}, \omega) \end{aligned}$$

$$\Delta \vec{E}(\vec{r}, \omega) + \frac{\omega^2}{c^2} (1 + \chi(\omega)) \vec{E}(\vec{r}, \omega) = 0$$

→ Für ebene Wellen führt das zu einer komplexen Wellenzahl:

$$k(\omega) = \frac{\omega}{c} \sqrt{1 + \chi(\omega)} = \frac{\omega}{c} \left( \underbrace{n(\omega)}_{\text{Brechungsindex}} + i \chi(\omega) \right)$$

- bestimme von  $\Re$  &  $\Im$  (un von  $\chi(\omega)$ ):

$$\chi(\omega) = (n^2 + 2i n \chi - \chi^2) - 1$$

$$\Rightarrow \Re[\chi] = n^2 - \chi^2 - 1, \quad \Im[\chi] = 2n\chi \Leftrightarrow \chi = \frac{\Im[\chi]}{2n}$$

- ebene Wellen: 
$$\begin{aligned} \vec{E}(z, t) &= E_0 \exp[i(kz - \omega t)] \\ &= E_0 \exp\left[i\left(\frac{\omega}{c} n z - \omega t\right) - \frac{\omega}{c} \chi z\right] \end{aligned}$$

- Beer-Lambert's Gesetz:  
(16. Fall der Intensität bei  
Durchgang durch Medium)

$$I(z) = |\vec{E}(z,t)|^2 = I_0 e^{-\kappa(\omega)z}$$

- Absorptionskoeff.:  $\alpha(\omega) = 2 \frac{\omega}{c} \kappa(\omega) = 2 \frac{\omega}{c} \frac{\text{Im}[\chi(\omega)]}{2 \text{Re}(\omega)}$

$$\Rightarrow \alpha(\omega) = \frac{\omega}{\text{Re}(\omega) c \epsilon_0} \text{Im} \left[ \frac{P(\omega)}{E(\omega)} \right]$$

→ ist im Wesentlichen durch Dipoldichte  $\vec{P}$  bestimmt.

- ist mit QM verknüpft:  $\vec{P}(t) = \epsilon_0 \sum_{ij} \vec{d}_{ij} \underbrace{\langle a_i^\dagger a_j \rangle}_{P_{ij}}(t)$

Anzahl-  
dichte der  
Dipole

lokalisierte  
Atom-Niveaus

- Bewegungsgl. für  $P_{ij}$ : mit  $f_i = \langle a_i^\dagger a_i \rangle$  Besetzung

$$\partial_t P_{ij} = i\omega_{ij} P_{ij} - \frac{i}{\hbar} (\underbrace{\Omega_{ji}^*}_{\text{Rabi-Frequenz}} f_j - \Omega_{ij} f_i) - \gamma P_{ij}$$

$$\text{Rabi-Frequenz } \Omega_{kl} = \frac{\vec{d}_{kl} \cdot \vec{E}}{\hbar}$$

- lineare Optik:  $P \sim \Omega$ , keine höheren Potenzen von  $\vec{E}$   
Anregung soll so schwach sein, dass die  $f_i$  nicht vom  
Feld abhängen.

- formales Lösen von  $P_{ij}$  im Freq.raum:

$$P_{ij}(\omega) = \frac{\Omega_{ji}^* f_j - \Omega_{ij} f_i}{(\omega + \omega_{ij} + i\gamma)} = \frac{\vec{d}_{ji} \cdot \vec{E}}{t} \frac{(f_j - f_i)}{(\omega + \omega_{ij} + i\gamma)}$$

- makro. Polarisation:

$$\vec{P}(\omega) = \epsilon_0 \sum_{ij} \vec{d}_{ij} \left[ \frac{\vec{d}_{ji} \cdot \vec{E}}{t} \frac{f_j - f_i}{(\omega + \omega_{ij} + i\gamma)} \right] \stackrel{!}{=} \epsilon_0 \chi(\omega) \vec{E}(\omega)$$

- Koeffizientenvergleich:

$$\chi(\omega) = \frac{\epsilon_0}{t \epsilon_0} \sum_{ij} |d_{ij}|^2 \frac{(f_j - f_i)}{\omega + (\omega_i - \omega_j) + i\gamma}$$

• Bemerkungen:

(a) Suszeptibilität eines Mehrniveausystems  $\{|i\rangle\}$

(b) Summe läuft über alle besetzten Zustände,  $f_i = 0$  wenn unbesetzt

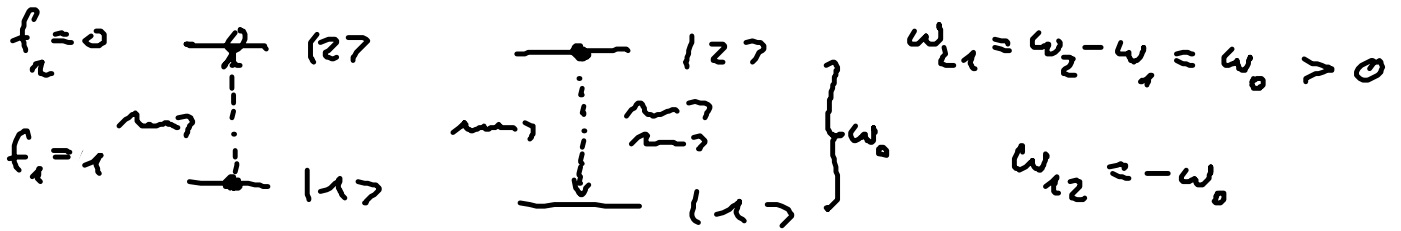
(c) Vektorcharakter vernachlässigt

$$(\text{eigentlich } \vec{P} \sim \underline{\underline{\chi}} \cdot \vec{E})$$

(d) einfachstes Bsp.: Zwei-Niveau System

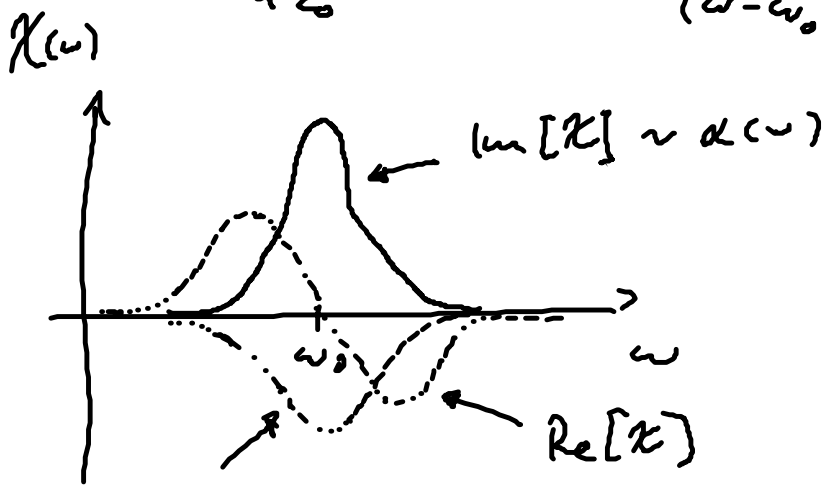
$$\chi(\omega) = \frac{\epsilon_0}{t \epsilon_0} \left( \frac{|d_{12}|^2 (f_1 - f_2)}{(\omega + \omega_{12}) + i\gamma} + \frac{|d_{21}|^2 (f_2 - f_1)}{(\omega + \omega_{12}) + i\gamma} \right)$$

→ Unterschied zum Oszillatormodell ist Term  $(f_i - f_j)$   
 $\hat{=}$  Unterschied der Besetzungswahrs.



$$\chi(\omega) = \frac{\mu_0 |d_{12}|^2}{\hbar \epsilon_0} \underbrace{(f_1 - f_2)}_{\text{quer Vorfaktor}} \left[ \underbrace{\frac{-\frac{1}{2}\gamma + (\omega + \omega_0)}{(\omega + \omega_0)^2 + \gamma^2}}_{\text{wird resonant, weglassen}} - \underbrace{\frac{-\frac{1}{2}\gamma + (\omega - \omega_0)}{(\omega - \omega_0)^2 + \gamma^2}}_{\text{Resonanz}} \right]$$

$$= \frac{\mu_0 |d_{12}|^2}{\hbar \epsilon_0} (f_1 - f_2) \frac{\frac{1}{2}\gamma - (\omega - \omega_0)}{(\omega - \omega_0)^2 + \gamma^2}$$



für  $f_2 > f_1$  findet man Übergang von Absorption zu Verstärkung (gain)

- Absorption folgt Lorentzlinie mit Breite  $\gamma$  (wird durch Verluste bestimmt: Dipolenergie  $\rightarrow$  Umgebung)

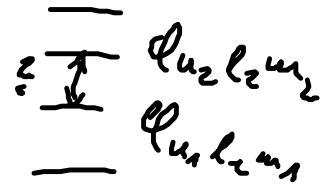
# 5.4 Dipolmatrixelemente und Auswahlregeln

für opt. Absorption wasserstoff-ähnlicher Atome

- H-Atom ähnliche: 1 Außenelektron

$$\vec{d}_{ij} = \int d^3r \varphi_{n_i, l_i, m_i}^*(\vec{r}) q \vec{r} \varphi_{n_j, l_j, m_j}(\vec{r}) \delta_{s_i, s_j}$$

Spin-diagonal [D.L. Auswahlregel]



mit WF:

$$\varphi_{n_i, l_i, m_i}(\vec{r}) = N_i R_{n_i, l_i}(r) P_{l_i}^{m_i}(\cos\theta) e^{\frac{i}{\hbar} m_i \phi}$$

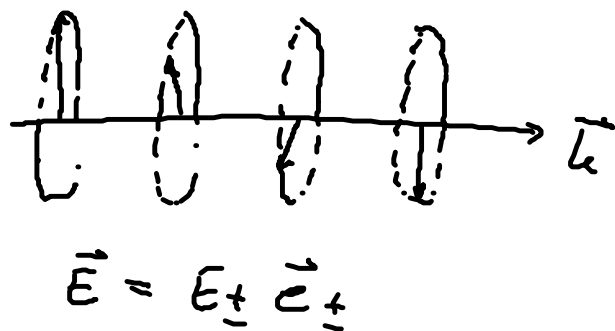
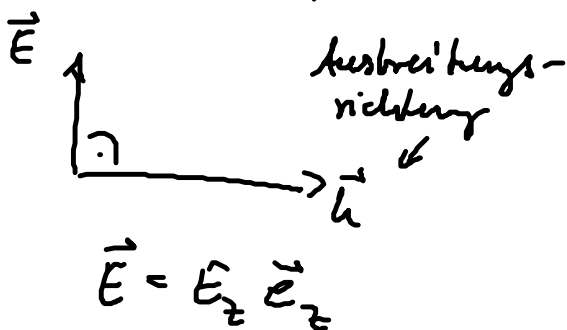
- Wechselwirkung:  $\vec{d}_{i2} \vec{E} = \vec{d}_{i2} \cdot \vec{e}_E E(\omega)$

$$|\vec{d}_{i2}|^2 \stackrel{!}{=} |\vec{d}_{i2} \cdot \vec{e}_E|^2$$

Vektor des  $\vec{E}$ -Feldes hat typ.weise 3 mögl. Orientierungen bzgl. des Atoms:

(1) linear polarisiert

(2, 3) links/rechts zirkular pol.



Jedes Feld kann nach  $\vec{e}_z, \vec{e}_\pm = \frac{1}{\sqrt{2}}(\vec{e}_x \mp i\vec{e}_y)$  zerlegt werden.

$\{\vec{e}_i\}$   $i \in \{z, +, -\}$  sind Basis:  $\langle i | j \rangle = \delta_{ij}$

$\rightarrow$  wir können auch unseren Ortsvektor  $\vec{r}$  nach  $\{\vec{e}_i\}$  zerlegen

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

$$\downarrow \quad a_+ \vec{e}_+ + a_- \vec{e}_- + z \vec{e}_z$$

$$\underbrace{\frac{1}{\sqrt{2}}(x+iy) \vec{e}_+}_{\vec{e}_+^* \cdot \vec{r}} + \underbrace{\frac{1}{\sqrt{2}}(x-iy) \vec{e}_-}_{\vec{e}_-^* \cdot \vec{r}} + \underbrace{z \vec{e}_z}_{\vec{e}_z \cdot \vec{r}}$$

$$\vec{e}_+^* \cdot \vec{r} \quad \vec{e}_-^* \cdot \vec{r} \quad \vec{e}_z \cdot \vec{r}$$

Für Dipolmoment  $\vec{r}$  und  $\vec{E}$  nach  $\{\vec{e}_i\}$  zerlegen:

$$\vec{d}_{12} \cdot \vec{E} = q \int d^3r \varphi_1^*(\vec{r}) \frac{1}{\sqrt{2}}(x+iy) \varphi_2(\vec{r}) E_+ \quad \text{rechts Zirk.}$$

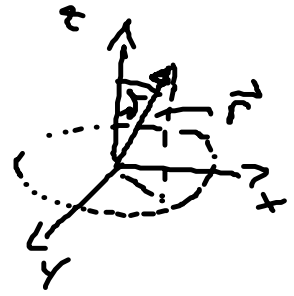
$$+ q \int d^3r \varphi_1^*(\vec{r}) \frac{1}{\sqrt{2}}(x-iy) \varphi_2(\vec{r}) E_- \quad \text{links Zirk.}$$

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

Die Regeln wann  $\vec{d}_{ij} \neq 0$  ist, werden Auswahlregel genannt.

• allgem. Auswahlregeln:

$$\begin{cases} dz \\ dt \end{cases} \begin{matrix} \text{linear} \\ \text{zirk.} \end{matrix} = \begin{cases} z \\ \frac{1}{\sqrt{2}}(x \pm iy) \end{cases} = \begin{cases} \cos\sigma \\ \sin\sigma e^{\pm i\varphi} \end{cases}$$



$$= N_1 N_2 \cdot \int_0^{\infty} dr r^2 R_{n_1 l_1}^*(r) R_{n_2 l_2}(r) \begin{Bmatrix} r \\ r \end{Bmatrix} \quad (a)$$

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

$$\int_0^{\pi} d\sigma \sin\sigma P_{l_1}^{m_1}(\cos\sigma) P_{l_2}^{m_2}(\cos\sigma) \begin{Bmatrix} \cos\sigma \\ \sin\sigma \end{Bmatrix} \quad (c)$$

• die 3 Integrale getrennt diskutieren:

(a) r-Integral liefert: keine Einschränkung, ist  $\neq 0$

für alle Kombinationen von  $n_1, n_2$  (ohne Beweis)

=> " Keine Auswahlregel bei opt. Dipolübergängen bzgl. der Hauptquantenzahl "



(b)  $\varphi$ -Integral liefert:

$$d_z \sim \int_0^{2\pi} d\varphi e^{i(m_2 - m_1)\varphi} = \frac{e^{i(m_2 - m_1)\varphi}}{i(m_2 - m_1)} \left. \begin{array}{l} 2\pi \\ 0 \end{array} \right\} \begin{array}{l} m_1 + m_2 : 0 \\ m_1 = m_2 : 1 \end{array} = \delta_{m_1, m_2}$$

$$d_{\pm} \sim \int_0^{2\pi} d\varphi e^{i(m_2 - m_1 \pm 1)\varphi} = \delta_{m_1 \pm 1, m_2}$$

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

Für elektr. Dipolübergang und linear pol. Feld muß  $m_1 = m_2$  sein, also keine Änderung der Magnet QZ vorliegen.

Für zirk. pol. Feld muß  $m_1 = m_2 \pm 1$  sein, sich also die Magnet QZ um  $\pm 1$  ändern

(c)  $\mathcal{J}$ -Integral liefert:  $x = \cos\theta$

$$d_z \sim \int_{-1}^{+1} dx x P_{l_1}^{m_1}(x) P_{l_2}^{m_2}(x) \neq 0 \text{ für } l_1 - l_2 = \pm 1$$

für lin. pol. Feld muß  $m_1 = m_2 = m$  sein

$d_{\pm}$  analog für  $\Delta m = \pm 1$

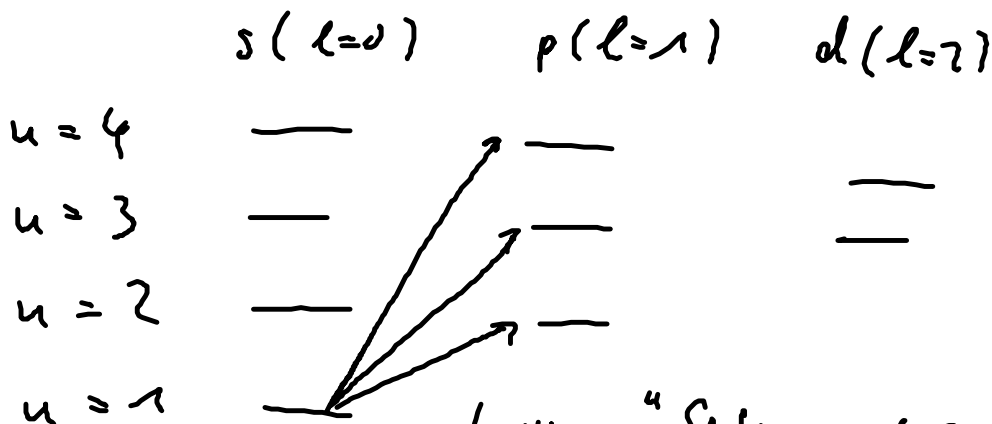
## 2. Auswahlregel $\Delta l = \pm 1$

Bei elektr. Dipolübergängen muß sich die Drehimpulsquantenzahl  $l$  um  $\pm 1$  ändern

• Bemerkung:

(1) Auswahlregel 2 kann als Drehimpulserhaltungssatz bei Emission/Absorption eines Photons interpretiert werden. Der Photondrehimpuls  $l=1$  muß von Elektron aufgenommen werden od. abgegeben werden. Analoges gilt für die Änderung von  $m_l$ .

(2) AWR bestimmen die erlaubten opt. Übergänge und damit die beobachtbaren Linien des H-Atom Spektrums, die sogen. Serien:



„Lyman“ Serie:  $\Delta E = \left(1 - \frac{1}{n^2}\right) E_{\text{Ryd}}$

„Balmer“ Serie startet von  $n=2$ , spectral gut getrennt

(3) Falls el. Dipolmomente  $d_{ij} = 0$  sind, so sind die nächsthöchl. Terme die magu. Dipolmomente und el. Quadrupolmomente entscheidend:

$\Delta l = 0, \pm 2$  mögl. (um Faktor  $10^5$  schwächer als el. Dipol)

(4) Mit Spin-Bahn Kopplung ergibt sich für el. Dipolübergang beim H-Atom:

$$\Delta l = \pm 1; \Delta m_l = 0, \pm 1; \Delta m_s = 0$$

(5) Die diagonal Elemente verschwinden immer:

$$d_{ii} \stackrel{!}{=} 0$$