

## 5.3 Lineare Antwort / Absorptionsspektren

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

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

$\text{div} \vec{P} = \text{div} \vec{j}_{\text{ext}} = 0$   
 „keine geladenen Körper“

$\partial_t^2 \vec{P} \gg \partial_t (\nabla \times \vec{H})$

$\approx 0$   
 für ebene Wellen  
 (da  $\nabla \cdot \vec{E} = 0$ )

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

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

- lineare Antwort:  $\vec{P}(\vec{r}, t) = \epsilon_0 \chi(\omega) \vec{E}(\vec{r}, \omega)$  Lösung: gld nur so im Freq. raum  
 $\vec{j}(\vec{r}, t) = \sigma(\omega) \vec{E}(\vec{r}, t)$

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

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

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

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

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

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

→ Übergang in Freq. raum: Fouriertrafo  $\frac{1}{c^2} = \mu_0 \epsilon_0$

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

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

→ Für ebene Wellen führt das zu einer komplexen Wellenzahl.

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

- Bestimmung von  $\text{Re } \chi$  &  $\text{Im } \chi$  von  $\chi(\omega)$ :

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

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

- ebene Wellen: 
$$\begin{aligned} \vec{E}(z, t) &= E_0 \exp[i(kz - \omega t)] \\ &= E_0 \exp\left[i\left(\frac{\omega}{c} n z - \omega t\right) - \frac{\omega}{c} \chi'' z\right] \end{aligned}$$



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

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

- makro. Polarisation:

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

- Koeffizientenvergleich:

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

• Bemerkungen:

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

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

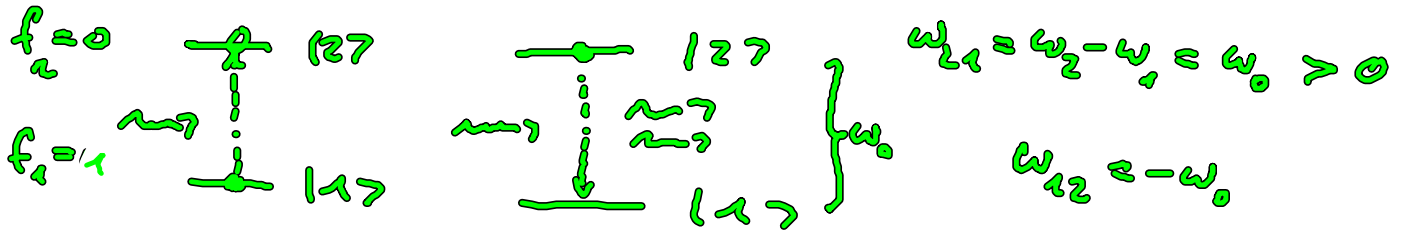
(c) Vektorcharakter vernachlässigt

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

(d) einfachstes Bsp.: Zwei-Niveau System

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

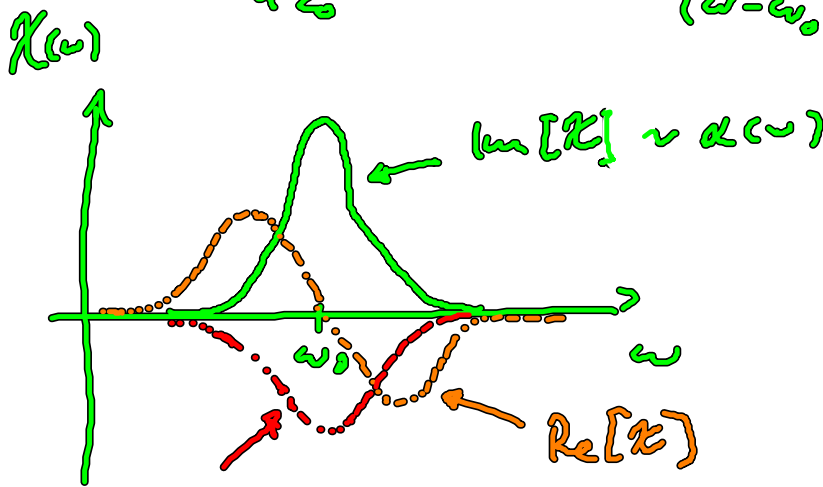
→ Unterschied zum Oszillatormodell ist Term  $(f_i - f_j)$   
 $\hat{=}$  Unterschied der Besetzungswahrs.



$$\chi(\omega) = \frac{\mu_0 |\langle d_{12} \rangle|^2}{\hbar \epsilon_0} (f_1 - f_2) \left[ \frac{-\frac{1}{2}\gamma + (\omega + \omega_0)}{(\omega + \omega_0)^2 + \gamma^2} - \frac{-\frac{1}{2}\gamma + (\omega - \omega_0)}{(\omega - \omega_0)^2 + \gamma^2} \right]$$

gen. Vorfaktor      nicht resonant, weglassen      Resonanz

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



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 ähnlich: 1. Dipolnäherung

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

Spin-diagonal [0.te Auswahlregel]

$$\begin{matrix} \text{---} \\ \vec{E} \\ \text{---} \end{matrix} \begin{matrix} \varphi_{n_2, l_2, m_2} \\ \varphi_{n_1, l_1, m_1} \end{matrix}$$

mit WF:

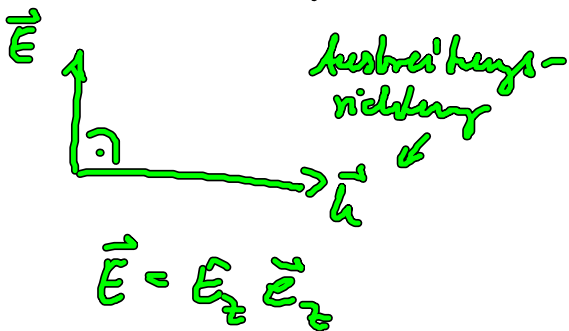
$$\varphi_{n_i, l_i, m_i}(\vec{r}) = N_i R_{n_i, l_i}(r) P_{l_i}^{m_i}(\cos\theta) e^{\frac{i}{\hbar} m_i \varphi}$$

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

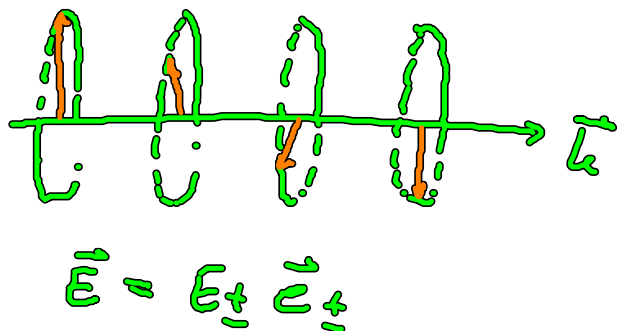
$$|\vec{d}_{i2}|^2 \hat{=} |\vec{d}_{i2} \cdot \vec{e}_E|^2$$

Vektor des  $\vec{E}$ -Feldes hat typ.weise 3 ungl. 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.  
 $\{\vec{e}_i\}$   $i \in \{z, \pm\}$  sind Basis:  $\langle i|j \rangle = \delta_{ij}$

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

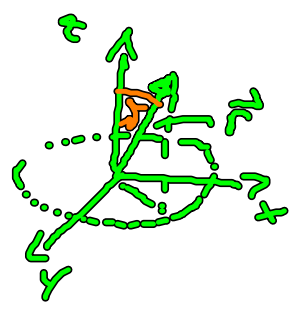
$$\begin{aligned} \vec{r} &= x \vec{e}_x + y \vec{e}_y + z \vec{e}_z \\ &\downarrow \\ &= r_+ \vec{e}_+ + r_- \vec{e}_- + z \vec{e}_z \\ &= \underbrace{\frac{1}{\sqrt{2}}(x+iy)}_{\vec{e}_+ \cdot \vec{r}} \vec{e}_+ + \underbrace{\frac{1}{\sqrt{2}}(x-iy)}_{\vec{e}_- \cdot \vec{r}} \vec{e}_- + \underbrace{z}_{\vec{e}_z \cdot \vec{r}} \vec{e}_z \end{aligned}$$

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

$$\begin{aligned} \vec{d}_{12} \cdot \vec{E} &= q \int d^3r \varphi_1^*(\vec{r}) \frac{1}{\sqrt{2}}(x+iy) \varphi_2(\vec{r}) E_+ \quad \text{rechts zirk.} \\ &+ q \int d^3r \varphi_1^*(\vec{r}) \frac{1}{\sqrt{2}}(x-iy) \varphi_2(\vec{r}) E_- \quad \text{links zirk.} \\ &+ q \int d^3r \varphi_1^*(\vec{r}) z \varphi_2(\vec{r}) E_z \quad \text{linear.} \end{aligned}$$

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

• allgem. Auswahlregeln:

$$\begin{cases} d_z \\ d_{\pm} \end{cases} \text{ linear} = \begin{cases} z \\ \frac{1}{\sqrt{2}}(x \pm iy) \end{cases} = \begin{cases} r \cos\vartheta \\ r \sin\vartheta e^{\pm i\varphi} \end{cases}$$


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

$$\int_0^{\pi} d\vartheta e^{-i(n_1 - n_2)\vartheta} \begin{Bmatrix} 1 \\ e^{\pm i\varphi} \end{Bmatrix} \quad (b)$$

$$\int_0^{2\pi} d\varphi \sin\vartheta P_{l_1}^{m_1}(\cos\vartheta) P_{l_2}^{m_2}(\cos\vartheta) \begin{Bmatrix} \cos\vartheta \\ \sin\vartheta \end{Bmatrix} \quad (c)$$

• die 3 Integrale geben Einschränkungen:

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

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

$\Rightarrow$  Keine Auswahlregel bei opt. Dipolübergängen bzgl. der Hauptquantenzahl



(b)  $\varphi$ -Integral liefert:

$$d_z \sim \int_0^{2\pi} d\varphi e^{i(m_2 - m_1)\varphi} = \frac{e^{i(m_2 - m_1)\varphi}}{i(m_2 - m_1)} \Big|_0^{2\pi} = \begin{cases} m_2 + m_1 : 0 \\ m_2 - m_1 : 1 \end{cases} = \delta_{m_1, m_2}$$

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

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

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

Für zirk. pol. Feld muß  $m_1 = m_2 \pm 1$  sein, sich also die Magnetquantenzahl 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:  $\Delta E = \left(1 - \frac{1}{n^2}\right) E_{\text{Hyd}}$

„Balmer“ Serie startet von  $n=2$ , spektral 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:

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