Kapitel 3

Anregungen in Materie und Kopplung an Licht

Antwort von Materie auf Felder: Leitfähigkeit, dielektrische Funktion, Dispersion. Überblick über typische Materialien (Leiter, Isolatoren, Halbleiter). Dispersion und Absorption, Summenregeln (zu speziell?). Abhängigkeit von k: später. Was im Frequenzraum interessant ist (was wird spektroskopiert?). Beispiele: auch SERS?

Photonen in Materie: Polaritonen, Plasmonen, Exzitonen. Energiedichte, Absorption, Entropie.

Lösung der makroskopischen Gleichungen im homogenen Medium. Dispersionsrelation, Beziehung zwischen Feldern und Materie-Antwort. Energiebilanz im Medium mit Absorption: absorbierte Leistung, Diskussion über thermisches Gleichgewicht. Absorption an Grenzflächen.

3.1 Dielektrische Funktion

einfache Modelle

Beispiele: Elektronen, Phononen, Exzitonen, Cooper-Paare

3.1.1 Metalle

Dispersionsrelation von Elektronen in Gold (typisches Edelmetall)



Leitungsband ist in guter Näherung parabolisch, entsteht aus den s- und p-Orbitalen der Metall-Atome. Die d-Orbitale sind praktisch flach und liegen energetische tiefer. Die Fermi-Energie E_F liegt im Bereich des Leitungsbands.

Drude-Beitrag zur Absorption von Licht: Elektronen im gefüllten sp-Band springen auf einen freien Platz im sp-Band – ein 'intra-Band-Übergang'. Dieser Beitrag dominiert bei tiefen Frequenzen. Bei höheren Frequenzen können auch besetzte Zustände im tieferen d-Band in das Leitungsband gehoben werden. Dieser Beitrag hat eine typische Frequenz, genannt ω_T .

Oszillator-Modell

Elektron als gebundenes Teilchen mit Bewegungsgleichung für einen gedämpften Oszillator. Auslenkung u(t):

$$m\ddot{u} + m\gamma\dot{u} + m\omega_T^2 u = eE\,\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\omega t} \tag{3.1}$$

getrieben vom dem elektrischen Feld. Lösung für eingeschwungenen Zustand an der Frequenz ω :

$$u(\omega) = \frac{eE/m}{\omega_T^2 - i\omega\gamma - \omega^2}$$
(3.2)

Daraus bauen wir die Polarisations-Antwort eines Oszillator-Mediums: das Polarisationsfeld ergibt sich aus dem Dipolmoment, eu, und der Dichte n = N/V von Elektronen. Und ist seinerseits proportional zum elektrischen Feld

$$P = neu \stackrel{!}{=} \chi_{\rm osc} \varepsilon_0 E \tag{3.3}$$

wo wir der elektrischen Suszeptibilität $\chi_{osc} = \varepsilon_{osc} - 1$ begegnen. Damit also folgender Beitrag zur dielektrischen Funktionen (Skizze)

$$\varepsilon_{\rm osc}(\omega) = 1 + \frac{\tilde{\omega}_p^2}{\omega_T^2 - i\omega\gamma - \omega^2}$$
(3.4)

mit der Plasma-Frequenz $\tilde{\omega}_p^2=ne^2/(\varepsilon_0m),$ manchmal auch Oszillatorstärke genannt.



Intra-Band Übergänge: Drude-Term

Im sp-Band antworten die Elektronen wie freie Teilchen. Nehme also den Limes $\omega_T \rightarrow 0$ (keine Rückstellkraft). Liefert einen weiteren Term χ_{free} zur Suszeptibilität. Damit die dielektrische Funktion

$$\varepsilon_{\text{metal}}(\omega) = \varepsilon_{\text{osc}}(\omega) - \frac{\omega_p^2}{\omega(i\gamma + \omega)}$$
(3.5)

wobei der erste Term den Beitrag der gebundenen Elektronen (Oszillator-Modell oder noch komplizierter) beschreibt. Die Plasma-Frequenz ist proportional zur Dichte der (Leitungs)Elektronen, $\omega_p^2 \sim n_{\rm cond}$. Bei Frequenzen weit unterhalb von ω_p ist der erste Term in Gl.(3.5) in guter Näherung konstant, und die Frequenz-Abhängigkeit wird allein durch den zweiten Term, genannt Drude-Beitrag, beschrieben.

Drude-Modell zerlegt in Real- und Imaginärteil:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_{\rm osc} - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + \gamma^2} + i \frac{\omega_p^2 \gamma}{\omega(\omega^2 + \gamma^2)}$$
(3.6)

Im Sichtbaren bis Infraroten ist der Realteil sehr groß, $\mathcal{O}(100)$, während der Imaginärteil etwa $\mathcal{O}(3)$ ist. Wichtiges Zitat, wo dieses Modell mit Messreihen verglichen wird: Johnson & Christy (1972).

3.1.2 Lokale Felder, Clausius-Mossotti

Beziehung zwischen Polarisierbarkeit α ('mikroskopisch') und dielektrischer Funktion ε ('makroskopisch'). Siehe auch Abschnitt 6.1.

Modell mit einer fiktiven Kugel im Medium, angefüllt mit Dipolen, um ein polarisierbares Teilchen ('Molekül') herum. Elektrisches Feld, das auf das Molekül wirkt = 'lokales Feld'. Ist offenbar eine Summe aus dem makroskopischem Feld E_{mac} und dem Feld E_{med} das die anderen Dipole erzeugen. Die Beiträge der Dipole aus dem Inneren der Kugel 'mitteln sich zu Null'. Nur scheinbar triviales Symmetrie-Argument. Wesenberg & Mølmer (2004) diskutieren die Verteilungsfunktion für das Feld, das statistisch verteilte Dipole erzeugen, also in einem Gas oder einem amorphen Medium. Sie finden eine relativ breite Verteilung, für der wahrscheinlichste Wert nicht Null ist ... Bei Henkel & al. (2008) wird für ein Molekül in einer leeren Kugel ('Blase') das lokale Feld berechnet. Man findet eine relativ starke Abhängigkeit von der Form der Wände, d.h., wie der Brechungsindex des Mediums von 1 im Inneren auf den Wert im homogenen Medium ansteigt.

Die Medium-Dipole außerhalb der Kugel werden mit Hilfe der makroskopischen Elektrodynamik beschrieben, denn sie sind gemessen an mikroskopischen Skalen relativ weit weg (in der Kugel sitzen 'viele' Dipole). Im Ergebnis erzeugt das Polarisationsfeld P außerhalb der Kugel im Inneren ein (zusätzliches) elektrisches Feld von der Größe (Jackson, 1975)

$$\mathbf{E}_{\mathrm{med}} = \frac{1}{3\varepsilon_0} \mathbf{P} \tag{3.7}$$

Das gesamte Feld $\mathbf{E}_{mac} + \mathbf{E}_{med}$ wird als 'lokales Feld' bezeichnet, und auf dieses antwortet das Molekül im Inneren der Kugel:

$$\mathbf{d} = \varepsilon_0 \alpha (\mathbf{E}_{\text{mac}} + \mathbf{E}_{\text{med}}) \tag{3.8}$$

(Konvention: mit dem Faktor ε_0 hat die Polarisierbarkeit die Einheit Volumen.) Daraus wird nun 'selbstkonsistent' das Polarisationsfeld zusammengebaut: $\mathbf{P} = n\mathbf{d}$ mit der Dichte n der Moleküle im Medium. Nach \mathbf{P} auflösen und die dielektrische Funktion identifizieren: die Formel(n) von Clausius und Mossotti

$$\varepsilon(\omega) = 1 + \frac{n\alpha}{1 - n\alpha/3}, \qquad n\alpha = 3\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2}$$
 (3.9)

Diese Überlegung liefert also einen Zusammenhang zwischen der Mikro-Skala (einzelne polarisierbare Teilchen im Medium) und der Makro-Skala (Medium beschrieben durch dielektrische Funktion oder Brechungsindex).

Das Argument, dass die Dipole der nächsten Umgebung kein Netto-Feld erzeugen, gilt nur in Kristallen mit 'genügend hoher Symmetrie', etwa ungeordnete Medien wie Flüssigkeiten oder kubische, fcc ... Gitter. Ein Gegenbeispiel sind Perovskite (?), vermutlich auch piezo-elektrische Materialien.

3.4 Konkrete dielektrische Funktionen

Grundbegriffe: Absorption (besser: Extinktion) in einem Transmissions-Experiment $I(z) = I_0 e^{-\alpha z}$ mit Dicke z des Mediums (entlang Lichtstrahl gemessen). Absorptionskoeffizient $\alpha = 4\pi \kappa / \lambda = 2(\omega/c) \text{Im } \tilde{n}$ mit komplexem Index $\tilde{n} = n + i\kappa$. Erinnerung: $\tilde{n}^2 = \varepsilon$ dielektrische Funktion.

Deren Imaginärteil ist also experimentell zugänglich durch

Im
$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_{i}(\omega) = \frac{c_{0}n}{\omega}\alpha(\omega)$$
 (3.10)

3.4.1 Details zur dielektrischen Funktion von Metallen

ein bisschen Theorie zur dielektrischen Funktion von Gold (Summe über Bloch-Zustände: dies liefert die Absorption). Realteil aus Kramers-Kronig benötigt Extrapolation auf weite Frequenzbereiche.

Ziel: Absorption, also Im $\varepsilon(\omega)$ berechnen. Nach Fermi's Goldener Regel

$$\varepsilon_{i}(\omega) = \frac{2\pi}{V} \sum_{f} \frac{e^{2}}{\varepsilon_{0}m^{2}\omega^{2}} |\mathbf{p}_{fi}|^{2} \delta(E_{fi} - \hbar\omega)$$
(3.11)

wobei i und f Anfangs- und Endzustände der Elektronen sind. Dieser Ausdruck ist proportional zur Rate, mit der elektromagnetische Energie im Festkörper absorbiert wird:

$$\frac{\mathrm{d}E}{V\mathrm{d}t} = \alpha I \tag{3.12}$$

wobei I der Energiefluss (Energie pro Fläche und Zeit) im Medium ist.

Mikroskopische Prozesse: Elektron aus gefülltem Band wird in unbesetzten Zustand gehoben. Energie-Übertrag $\Delta E = \hbar \omega$. Der Impulsübertrag $\Delta \mathbf{p} = \hbar \mathbf{k} \approx 0$ wird vernachlässigt, denn typische Impulse in der Brillouin-Zone sind von der Ordnung $\pi \hbar / a$ (a: Gitterkonstante) und viel größer als $\hbar \omega / c = h / \lambda$.

Sind die Matrixelemente des Impulsoperators p_{fi} nicht von den Zuständen (sondern nur von den Bändern) abhängig), dann können wir die Summation über f symbolisch ausführen und durch die *joint density of states* = JDOS ausdrücken (Faktor 2 vom Spin, *conduction band* c = Leitungsband, *valence band* v = Valenzband)

$$\sigma_{\rm cv} = 2V \int \frac{\mathrm{d}^3 k}{(2\pi)^3} \delta(E_{fi}(\mathbf{k}) - \hbar\omega)$$
(3.13)

Für parabolische Bänder mit effektiven Massen m_c^* und m_v^* ergibt die Winkel-Integration

$$\sigma_{\rm cv}(\omega) = V \frac{(2m_r)^{2/3}}{2\pi^2 \hbar^3} \sqrt{\hbar\omega - E_{\rm g}} , \qquad \text{falls } \hbar\omega \ge E_{\rm g}$$
(3.14)

wobei $1/m_r = 1/m_c^* + 1/m_v^*$ und die *gap*-Energie E_g die Differenz der Band-Energien bei k = 0 ist.

Bei sogenannten indirekten Übergänge helfen Phononen dazu, die Elektronen in die angeregten Zustände zu bringen. Dann ergibt sich ein Exponent $(\hbar \omega - E_g)^{3/2}$.

Die Wurzeln im Frequenzraum liefern stufen-ähnliche Strukturen in Imaginärteil $\varepsilon_i(\omega)$. Man beachte, dass Übergänge zwischen verschiedenen Bändern additiv beitragen.

3.4.2 Vom Imaginärteil zum Realteil von ε

Auf rein theoretischem Wege: Kramers-Kronig-Relation zwischen beiden Teilen

$$\varepsilon_{\rm r}(\omega) = 1 + 2\mathcal{P} \int_{0}^{\infty} \frac{\mathrm{d}\omega'}{\pi} \frac{\omega'\varepsilon_{\rm i}(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2}$$
(3.15)

Hier bedeutet \mathcal{P} ein Hauptwert-Integral. Allerdings braucht man hier den Imaginärteil ε_i über einen großen Frequenzbereich.

Vorgehen in der Praxis

1) Bandstruktur berechnen

2) Fermi's Goldene Regel und JDOS: ε_i im "relevanten" Frequenzbereich berechnen.
 3) extrapoliere ε_i mit experimentellen Daten bis (i) in den Röntgenbereich ω → ∞ aus Energieverlust-Spektroskopie *electron energy loss spectroscopy* EELS und (ii) zu tiefen Frequenzen ω → 0 mit einem empirischen Drude-Term (DC-Leitfähigkeit).
 4) aus Kramers-Kronig-Integral (3.15) ε_r berechnen

5) daraus gewinnt man den komplexen Index $n + i\kappa$ und kann mit experimentellen Daten von α und R (Reflexion an Grenzfläche) vergleichen.

Alternative

in konkreter Geometrie zwei Messdaten, etwa Reflexion R und Transmission T, bestimmen und daraus auf ε_r und ε_i des "interessanten Mediums" zurückrechnen.

Dies ist nicht ganz trivial, denn die Zuordnung ist nicht immer eindeutig. In einer Film-Geometrie sind etwa Interferenzen durch Reflexion an beiden Grenzflächen relevant. Man berechnet über Fresnel-Formeln den Reflexionskoeffizieten des Films und daraus R als Funktion von ε_r und ε_i .

3.5 Kopplung zwischen Photonen und Materie-Anregungen

gekoppelte Materie-Photon-Anregung

gemeint ist eine Anregung, in der das Photon nicht vollständig verschwindet. Also nicht wie im Abschnitt davor die Absorption von Photonen durch Elektronen, denn nach diesem Prozess ist das Elektron zwar in einem anderen Zustand, aber das Photon ist verschwunden.

a) Ein (Oberflächen-)Plasmon ist von der Art, an die wir hier denken: Photonen und Elektronendichte gehen eine gemeinsame Schwingung ein.

b) weiteres Beispiel: das Phonon-Polariton. Tritt auf in einem ionischen Festkörper, in dem elektrische Dipole schwingen können. Die elektromagnetischen Felder, die diese Dipole abstrahlen, koppeln sie untereinander. So kann sich eine gekoppelte Schwingung aus Medium-Polarisation (Dipole pro Volumen) und Licht ausbilden.



Skizze der Dispersionsrelation von Phononen: optischer und akustischer Zweig. So ein Verhalten ist typisch für Massen, die mit einer Feder gekoppelt sind. Die Steigung des akustischen Zweigs ist durch die Schallgeschwindigkeit gegeben, viel kleiner als die Lichtgeschwindigkeit (rote Gerade). Ein neues Quasiteilchen entsteht dort, wo das optische Phonon den Lichtkegel schneidet.



Dispersionsrelation für Phonon-Polaritonen. Die Steigungen der beiden Zweige sind nun von der Größenordnung der Lichtgeschwindigkeit, jeweils reduziert um einem Faktor $1/\sqrt{\varepsilon_{\infty}}$ für den hochfrequenzen Ast ($\omega \gg \omega_{T,L}$) und $1/\sqrt{\varepsilon_0}$ für den niederfrequenten Ast ($\omega \ll \omega_{T,L}$).

Vereinfachtes Modell

angelehnt an Buch von Kupitzki.

Zwei gekoppelte Massen, die als Oszillatoren schwingen (positive und negative

Ladungen)

$$M_1 \ddot{u}_1 = 2f(u_1 - u_2) + qE_{\text{loc}}$$
(3.16)

$$M_2 \ddot{u}_2 = -2f(u_1 - u_2) - qE_{\text{loc}}$$
(3.17)

mit Federkonstante f, getrieben von dem lokalen Feld E_{loc} . Zur Vereinfachung lassen wir Reibungskräfte weg. Für die Differenz $u = u_1 - u_2$ (also den elektrischen Dipol) findet man

$$\ddot{u} + \omega_0^2 u = \frac{q}{\mu} E_{\rm loc} \tag{3.18}$$

wobei $1/\mu = 1/M_1 + 1/M_2$ die reduzierte Masse ergibt und die Resonanzfrequenz $\omega_0^2 = 2f/\mu$. Daraus ergibt sich für das ionische Polarisationsfeld $P_{\text{ion}} = N_v q u$ (Dichte N_v der Dipole) die Bewegungsgleichung

$$(\omega_0^2 - \omega^2)P_{\rm ion} = N_v (q^2/\mu)E_{\rm loc} = \omega_0^2 N_v \varepsilon_0 \alpha_{\rm ion}(0)E_{\rm loc}$$
(3.19)

mit der statischen Polarisierbarkeit $\alpha_{ion}(0) = q^2/(\mu \varepsilon_0 \omega_0^2)$.

Genauso ergibt sich (wie schon vorher) die Antwort von Elektronen:

$$(\omega_e^2 - \omega^2) P_{\rm el} = \omega_e^2 N_v \varepsilon_0 \alpha_{\rm el}(0) E_{\rm loc}$$
(3.20)

Im Folgenden nehmen wir an, dass die relevanten Frequenzen (bestimmt durch ionische Schwingungen) klein gegenüber der elektronischen Resonanz ω_e sind, so dass

$$P_{\rm el} \approx N_v \varepsilon_0 \alpha_{\rm el}(0) E_{\rm loc} \tag{3.21}$$

Um zur dielektrischen Funktion zu kommen, müssen wir das lokale Feld kennen. Dazu muss man unterscheiden, ob in der untersuchten Anregung die Dipole parallel (longitudinal) oder senkrecht (transversal) zur Ausbreitungsrichtung schwingen:

(*longitudinal*) Elektrisches Feld, Schwingungsrichtung, k-Vektor alle parallel: dann ist $E_{\text{loc}} = -(2/3\varepsilon_0)P$.

(*transversal*) Elektrisches Feld, Polarisation senkrecht zum k-Vektor und $E_{\text{loc}} = (1/3\varepsilon_0)P$.

Wir untersuchen im folgenden den longitudinalen Fall und erhalten als dritte Gleichung

$$E_{\rm loc} = -\frac{2}{3\varepsilon_0} \left(P_{\rm ion} + P_{\rm el} \right) \tag{3.22}$$

Die drei Gleichungen haben eine nichttriviale Lösung für eine Frequenz ω_L gegeben durch

$$\omega_L^2 - \omega_0^2 = \omega_0^2 \frac{\frac{2}{3}N_v\alpha_{\rm ion}(0)}{1 + \frac{2}{3}N_v\alpha_{\rm el}(0)}$$
(3.23)

Genauso findet man die Eigenfrequenz für eine transversale Mode. Zusammenfassend:

$$\omega_L = \omega_0 \sqrt{1 + \frac{\frac{2}{3}N_v \alpha_{\rm ion}(0)}{1 + \frac{2}{3}N_v \alpha_{\rm el}(0)}}, \qquad \omega_T = \omega_0 \sqrt{1 - \frac{\frac{1}{3}N_v \alpha_{\rm ion}(0)}{1 - \frac{1}{3}N_v \alpha_{\rm el}(0)}}$$
(3.24)

Es fehlt uns noch die dielektrische Funktion. Dazu addieren wir ein externes Feld zu Gl.(3.22), modifiziert für den transversalen Fall

$$E_{\rm loc} = \frac{1}{3\varepsilon_0} \left(P_{\rm ion} + P_{\rm el} \right) + E_{\rm ext} = \frac{1}{3\varepsilon_0} P + E_{\rm ext}$$
(3.25)

Eine kleine Rechnung liefert nun (• check it!)

$$D = P + \varepsilon_0 E_{\text{ext}} = \varepsilon_0 E_{\text{ext}} \frac{1 + \frac{2}{3} N_v (\alpha_{\text{ion}}(\omega) + \alpha_{\text{el}}(0))}{1 - \frac{1}{3} N_v (\alpha_{\text{ion}}(\omega) + \alpha_{\text{el}}(0))}$$
(3.26)

mit der ionischen Polarisierbarkeit $\alpha_{ion}(\omega) = \alpha_{ion}(0)\omega_0^2/(\omega_0^2 - \omega^2)$. Der Bruch in Gl.(3.26) ist gerade die dielektrische Funktion. Es ist bequemer, sie durch die Eigenfrequenzen ω_L und ω_T auszudrücken.

Lyddane-Sachs-Teller: Beziehung zwischen Resonanzfrequenzen und dielektrischer Funktion (bei 0 =statisch, bei ' ∞ ' = oberhalb der ionischen Resonanz, etwa im Sichtbaren)

$$\frac{\omega_L^2}{\omega_T^2} = \frac{\varepsilon(0)}{\varepsilon(\infty)} \tag{3.27}$$

(3.28)

Und typisches Modell für dielektrische Funktion im ionischen Kristall

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon(\infty) \frac{\omega_L^2 - \omega^2}{\omega_T^2 - \omega^2}$$

Dies ist natürlich nur ein Ausschnitt der Frequenz-Achse, auf der man



weitere Resonanzen findet (in der Skizze ist der Realteil aufgetragen)

Dispersionsrelation für Licht in solch einem Medium, wie vorher:

$$k^{2} = \varepsilon(\infty) \frac{\omega^{2}}{c^{2}} \frac{\omega_{L}^{2} - \omega^{2}}{\omega_{T}^{2} - \omega^{2}}$$
(3.29)

Diese Wellen heißen Phonon-Polaritonen. In der Skizze sieht man eine Frequenzlücke zwischen ω_T und ω_L , in der sich keine Wellen im Volumen ausbreiten können. Man findet allerdings in dieser Lücke Oberflächen-Phonon-Polaritonen, die an die Oberfläche eines polaren Kristalls gebunden sind.



Im unteren Zweig können die Wellen durchaus Gruppengeschwindigkeiten $\sim c/6$ erreichen (diese Zahl hängt von $\varepsilon(0)$ ab).

Beispiele

Videos vom MIT (Keith Nelson)

Experimente aus Potsdam mit Raman-Streuung. Ein Laserpuls aus zwei Farben (Raman-Prozess) erzeugt eine stehende Welle aus Polaritonen. Nach ein paar Picose-

kunden laufen diese als zwei Wellen nach rechts und links und können durch einen weiteren Puls abgefragt werden.

Uebung nochmal: Beiträge zur Dämpfung von Oberflächen-Plasmonen in Gold (Überlapp ω_{sp} mit Inter-Band-Übergang oder einfach: höhere Verluste im Vergleich zu Silber).

Literaturverzeichnis

- C. Henkel, G. Boedecker & M. Wilkens (2008). Local fields in a soft matter bubble, *Appl. Phys. B* **93** (1), 217–21.
- J. D. Jackson (1975). *Classical Electrodynamics*. Wiley & Sons, New York, second edition.
- P. B. Johnson & R. W. Christy (1972). Optical Constants of the Noble Metals, *Phys. Rev. B* **6** (12), 4370–79.
- J. H. Wesenberg & K. Mølmer (2004). Field Inside a Random Distribution of Parallel Dipoles, *Phys. Rev. Lett.* **93** (14), 143903.