Wh.:

bisher: semi-klassische Behandlung der Wechselwirkung in Dipolnäherung

- betrachte das reine Teilchensystem als "Referenzsystem"

$$\left(\sum_i \frac{\hat{p}_i^2}{2m} + W_{Coulomb}\right)$$

- betrachte den

$$\hat{H}_{Dipol} = -i \sum_{\underline{k}} \left(\frac{\hbar\omega_k}{2\varepsilon_0}\right)^{\frac{1}{2}} \underline{d} \cdot \left(\underline{u}_{\underline{k}}(0)\, a_{\underline{k}} - \underline{u}^*_{\underline{k}}(0)\, a^*_{\underline{k}}\right)$$

als Störung

Zahlen in semi-klassischer Näherung

$\Longrightarrow$ betrachte Matrixelemente der Form

beachte auch: Strahlungsterm in $\hat{H}_{d\underline{E}}$ und hier nicht behandelt!

$$\langle m | \underline{d} \cdot \underline{u}_k(0) | n \rangle$$

Referenzzustände (hier: Zustände des reinen Teilchensystems)

$\longrightarrow$ Behandlung von induzierter Emission / Absorption

IV. 5. Spontane Emission

bisher:
betrachte Vorgänge mit Emission/Absorption eines Lichtquants durch Einstrahlung von Licht mit der Frequenz ω

Semi-klassische Übergangsrate: $\Gamma_{n\to m} \sim |\langle m|\hat{V}_0|n\rangle|^2\, \delta(E_m - E_n \pm \hbar\omega)$

mit Störoperator $\hat{V}(t) = \hat{V}_0 \cos\omega t$

Anfangszustand, Endzustand

"+" Emission
"−" Absorption

Jetzt: Voll quantisierte Behandlung

Das Referenzsystem in der Störungstheorie ist jetzt Teilchensystem und das Strahlungsfeld

$$\hat{H}_{Referenz} = \underbrace{\sum_i \frac{\hat{p}_i^2}{2m} + W_{Coulomb}}_{\text{Teilchen}} + \underbrace{\sum_{\underline{k}} \hbar\omega_{\underline{k}} \left(\hat{a}^+_{\underline{k}} \hat{a}_{\underline{k}} + \frac{1}{2}\right)}_{\text{Strahlung (Photonen)}}$$

Entsprechende Beschreibung der Anfangs- und Endzustände

Die beiden Beiträge sind entkoppelt!

Produkte aus Teilchen- und Photonenanteil!

$$|i\rangle = |n\rangle \otimes |\psi_i^{Photon}\rangle$$

„Mittel"

„final" $|f\rangle = |m\rangle \otimes |\psi_f^{Photon}\rangle$

$|\psi_i^{Photon}\rangle, |\psi_f^{Photon}\rangle$ sind Eigenzustände des Strahlungshamiltonians

Beschreibbar durch Fockzustände (s. Kap II)

$$|\psi^{Photon}\rangle = |n_{\underline{k}_1}, n_{\underline{k}_2}, \ldots\ldots, n_{\underline{k}_\lambda} \ldots\rangle$$

Besetzungszahl des Zustands mit Wellenvektor $\underline{k}_\lambda$

Bosonen:

$n_{\underline{k}_\alpha} = 0, 1, \ldots, \infty$!

Betrachte zunächst Absorption eines Photons im Zustand $\underline{k}_\lambda$ durch ein Atom. Dieses Atom geht dadurch in einen Zustand mit höherer Energie über

also $|n\rangle \longrightarrow |m\rangle$ mit $E_m > E_n$

$$|\psi_i^{Photon}\rangle \rightarrow |\psi_f^{Photon}\rangle = |n_{\underline{k}_1}, \ldots, n_{\underline{k}_\lambda} - 1, \ldots\rangle$$

Besetzungszahl des Photonenzustands $\underline{k}_\lambda$ verringert sich um eins

Kann auch geschrieben werden als:

$$|\psi_f^{Photon}\rangle = \frac{1}{\sqrt{n_{\underline{k}_\lambda}}}\, \hat{a}_{\underline{k},\lambda} |n_{\underline{k}_1}, \ldots, n_{\underline{k}_\lambda}, \ldots\rangle$$

Energiebilanz (Gesamtenergie !) Teilchen + Feld

$(\hat{a}^+_{\underline{k}'}\hat{a}_{\underline{k}'}$

$$E_i = E_n + \sum_{\underline{k}'} \hbar\omega_{\underline{k}'} (N_{\underline{k}'} + \tfrac{1}{2})$$

$$E_f = E_m + \sum_{\underline{k}'} \hbar\omega_{\underline{k}'} (N_{\underline{k}'} + \tfrac{1}{2}) - \hbar\omega_{\underline{k}}$$

Verlust eines Photons mit Energie $\hbar\omega_{\underline{k}} = \hbar|\underline{k}|c = c|p|$

$$\Rightarrow E_f - E_i = E_m - E_n - \hbar\omega_{\underline{k}}$$

Analog bei der Emission eines Quants durch das Atom (welches in Zustand niedriger Energie übergeht

$$|\psi_f^{Photon}\rangle = |n_{\underline{k}_1}, \ldots, n_{\underline{k}_\lambda} + 1, \ldots\rangle$$

$$= \frac{1}{\sqrt{n_{k_1}+1}} \quad \hat{a}^+_{\underline{k},1} \, |n_{\underline{k}_1}, \dots n_{\underline{k}_1}, \dots \rangle$$

Besetzung des Photonenzustands $\underline{k}_1$ erhöht sich um eins!

Gesamtenergiebilanz (Teilchen + Felder) bei Emission (mit Energie $\hbar\omega_{\underline{k}}$)

$$E_f = E_m + \sum_{\underline{k}} \hbar\omega_{\underline{k}'} (N_{\underline{k}'} + \tfrac{1}{2}) + \hbar\omega_{\underline{k}}$$

(E_i wie bei Absorption)

$$\Rightarrow E_f - E_i = E_m - E_n + \hbar\omega_{\underline{k}} \qquad , \quad E_m < E_n$$

Berechnung der Übergangsrate

Fermi's Goldene Regel:

$$\Gamma_{i \to f} \sim |\langle \overset{\text{final}}{f} | \hat{V} | \overset{\text{initial}}{i} \rangle|^2 \, \delta(E_f - E_i)$$

$$\text{mit } \hat{V} = \hat{H}_{Dipol} = -\hat{\underline{d}} \cdot \Big(i \sum_{\underline{k}} \Big(\frac{\hbar\omega_{\underline{k}}}{2\varepsilon_0}\Big)^{\frac{1}{2}} \Big(\underline{u}_{\underline{k}}(0)\, \hat{a}_{\underline{k}} - \underline{u}^*_{\underline{k}}(0)\, \hat{a}^+_{\underline{k}}\Big)$$

Licht-Materie-Kopplung

Operatoren, nicht Zahlen wie bei der semi-klass. Behandlung!

Entsprechend der Zerlegung der Zustand $|i\rangle, |f\rangle$ in Produkte aus Teilchen- und Photonenanteil faktorisieren auch die Matrixelemente!

$$\text{z.B.} \quad \langle \underbrace{f}_{|m\rangle \otimes |\psi_f^{Photon}\rangle} | \hat{\underline{d}}\, \underline{u}_{\underline{k}}(0)\, \hat{a}_{\underline{k}} | \underbrace{i}_{|n\rangle \otimes |\psi_i^{Photon}\rangle} \rangle$$

$$= \underbrace{\langle m | \hat{\underline{d}}\, \underline{u}_{\underline{k}}(0) | n \rangle}_{\text{"gewöhnliches" Dipolmatrixelement}} \cdot \underbrace{\langle \psi_f^{Photon} | \hat{a}_{\underline{k}} | \psi_i^{Photon} \rangle}_{\text{das sind die jetzt interessierenden Größen!}}$$

Konkretes Beispiel:

Emission eines Photons, wobei das Strahlungsfeld vor der Emission im Vakuumzustand

$$|\psi_i^{\text{Photon}}\rangle = |vac\rangle = |0\rangle = |\overset{\text{Besetzungszahlen}}{0,0,0,\ldots}\rangle$$

$$\hat{a}_{\underline{k}}|vac\rangle = 0$$

$$|\psi_f^{\text{Photon}}\rangle = \hat{a}_{\underline{k}}^{+}|vac\rangle = |1\rangle = |0,0,0,\underset{\text{erzeugtes Photon}}{1},\ldots\rangle$$

$$\langle f|\hat{V}|i\rangle = -\sum_{\underline{k}'} i\left(\frac{\hbar\omega_{\underline{k}}}{2\varepsilon_0}\right)^{\frac{1}{2}}\Big(\langle m|\hat{\underline{d}}\cdot\underline{u}_{\underline{k}}(0)|n\rangle\,\langle 1|\underbrace{\hat{a}_{\underline{k}'}|0\rangle}_{\text{Null}}$$

$$-\langle m|\hat{\underline{d}}\cdot\underline{u}^*_{\underline{k}}(0)|n\rangle\cdot\langle 1|a^+_{\underline{k}'}|0\rangle\Big)$$

$\langle 1| = \hat{a}_{\underline{k}}^{+}|0\rangle$

nur der 2. Term überlebt

$$= i\sum_{\underline{k}'}\left(\frac{\hbar\omega_{\underline{k}}}{2\varepsilon_0}\right)^{\frac{1}{2}}\langle m|\hat{\underline{d}}\cdot\underline{u}^*_{\underline{k}'}(0)|n\rangle\,\underbrace{\langle\hat{a}^+_{\underline{k}}0|\hat{a}^+_{\underline{k}'}|0\rangle}_{\langle 0|\hat{a}_{\underline{k}}\hat{a}^+_{\underline{k}'}|0\rangle}$$

$\langle 0|\hat{a}_{\underline{k}}\hat{a}^+_{\underline{k}'}|0\rangle$: 1 für $\underline{k}=\underline{k}'$, 0 sonst

nur der Term mit $\underline{k}'=\underline{k}$ überlebt

$$|\langle f|\hat{V}|i\rangle| = \left(\frac{\hbar\omega_{\underline{k}}}{2\varepsilon_0}\right)^{\frac{1}{2}}|\langle m|\hat{\underline{d}}\,\underline{u}^*_{\underline{k}}(0)|n\rangle|$$

$\rightarrow$ die Übergangsrate $\Gamma_{i\to f}$ enthält das Dipolmatrixelement zu dem $\underline{k}$, was emittiert wird!

Allgemeiner Fall

Absorption:

$$|i\rangle = |n\rangle\otimes|\ldots n_{\underline{k}}\ldots\rangle$$

$$|f\rangle = |m\rangle\otimes\underbrace{|\ldots n_{\underline{k}}-1\ldots\rangle}_{\frac{1}{\sqrt{n_{\underline{k}}}}\hat{a}_{\underline{k}}|\ldots n_{\underline{k}}\ldots\rangle}$$

Damit das Atom absorbieren kann, müssen vorn herein Photonen vorhanden sein!

Im Matrixelement $\langle f|\hat{V}|i\rangle$ entstehen Terme der Form (lasse die Matrixelemente des Teilchenanteils weg)

$$\sum_{\underline{k}'} \underbrace{\langle \psi_f^{\text{Photon}} | \hat{a}_{\underline{k}'} | \psi_i^{\text{Photon}} \rangle} - \underbrace{\langle \psi_f^{\text{Photon}} | \hat{a}^+_{\underline{k}'} | \psi_i^{\text{Photon}} \rangle}$$

$$\sim \underbrace{\langle \ldots n_{\underline{k}}-1 \ldots | \underbrace{\hat{a}_{\underline{k}'} | \ldots n_{\underline{k}} \ldots \rangle}_{\sqrt{n_{\underline{k}'}}\, | \ldots n_{\underline{k}'}-1 \ldots n_{\underline{k}} \ldots \rangle}}_{\sqrt{n_{\underline{k}}}\ \delta_{\underline{k},\underline{k}'}}$$

$$\sim \langle \ldots n_{\underline{k}}-1 \ldots | \hat{a}^+_{\underline{k}'} | \ldots n_{\underline{k}} \ldots \rangle$$

$$\sim \underbrace{\langle \ldots n_{\underline{k}}-1 \ldots | \ldots n_{\underline{k}'}+1 \ldots n_{\underline{k}} \ldots \rangle}_{0 \text{ aufgrund der Orthogonalität!}}$$

Dabei haben wir die Orthogonalität der Fockzustände benutzt

Folgerung für die Übergangsrate:

$$\Gamma_{i\to f}^{\text{Absorption}} \sim |\langle f|\hat{V}|i\rangle|^2\, \delta(E_m - E_n - \hbar\omega_{\underline{k}})$$

$$\sim |\langle m|\hat{\underline{d}}\cdot \underline{u}_{\underline{k}}(0)|n\rangle|^2\, n_{\underline{k}}\, \delta(E_m - E_n - \hbar\omega_{\underline{k}})$$

mittlere Besetzungszahl von Photonen mit Wellenvektor $\underline{k}$

(Verteilung gemäß Bose-Einstein-Statistik!)

Emission

$$|i\rangle = |n\rangle \otimes \overbrace{|\ldots n_{\underline{k}} \ldots \rangle}^{|\psi_i^{\text{Photon}}\rangle}$$

$$|f\rangle = |m\rangle \otimes \underbrace{|\ldots n_{\underline{k}}+1 \ldots \rangle}_{|\psi_f^{\text{Photon}}\rangle}$$

$\Rightarrow$ Terme der Form

$$\sum_{\underline{k}'} \Big(\underbrace{\langle \psi_f^{\text{Photon}} | \underbrace{\hat{a}_{\underline{k}'} | \psi_i^{\text{Photon}} \rangle}_{\sim | \ldots n_{\underline{k}}-1 \ldots n_{\underline{k}} \ldots \rangle}}_{\text{Null aufgrund Orthogonalität}} - \underbrace{\langle \psi_f^{\text{Photon}} | \hat{a}^+_{\underline{k}'} | \psi_i^{\text{Photon}} \rangle}_{\underbrace{\sqrt{n_{\underline{k}'}+1}\,\langle \ldots n_{\underline{k}}+1 \ldots | \ldots n_{\underline{k}} \ldots n_{\underline{k}'}+1 \ldots \rangle}_{\sqrt{n_{\underline{k}'}+1}\ \delta_{\underline{k},\underline{k}'}}}$$

Insgesamt:

$$\Gamma_{i\to f}^{\text{Emission}} \sim |\langle m|\hat{\underline{d}}\cdot\underline{u}_{\underline{k}}^*(0)|n\rangle|^2 (n_{\underline{k}}+1)\ \delta(E_m - E_n + \hbar\omega_{\underline{k}})$$

Vergleiche Emission und Absorption

Man sieht:
Auch wenn $\underline{u}_{\underline{k}}(0) = \underline{u}_{\underline{k}}^*(0)$, so ergibt sich immer noch ein Unterschied zwischen $\Gamma_{i\to f}^{\text{Absorption}}$ und $\Gamma_{i\to f}^{\text{Emission}}$

(proportional zu $n_{\underline{k}}$ — proportional $n_{\underline{k}}+1$)!

Das ist eine Folge der Quantisierung des Lichts!
bei einer semiklassischen Beschreibung würde dieser Unterschied nicht auftauchen!

Ausserdem:

In der Emissionsrate hängt der Anteil, der sich durch "+1" im Vorfaktor ergibt, gar nicht von der Photonendichte ab!

Diesen Anteil bezeichnet man als „spontane Emission"!

$\Longleftrightarrow$ Die hergeleitete Rate $\Gamma_{i\to f}^{\text{Emission}}$ beschreibt "totale" Emission

Zum Vergleich: Einstein'sche Theorie der Absorption und Emission von Photonen
(entstand bereits 1917!)

Es sei $N_{\underline{k}}$ die mittlere Gesamtzahl von Photonen
Änderung von $N_{\underline{k}}$ bei Absorption/Emission wird durch Ratengleichungen beschrieben (Ansatz)

① Absorption $\left(\frac{dN_k}{dt}\right)_{Abs} = -B N_k P_n$ — Wahrscheinlichkeit, ein Atom im (Anfangs-) Teilchenzustand $|n\rangle$ zu finden

Koeffizient, positiv, zunächst unbekannt

② Emission $\left(\frac{dN_k}{dt}\right)_{ind-Em} = +B N_k P_m$ — Wahrscheinlichkeit, ein Atom im Zustand $|m\rangle$ zu finden

$E_m > E_n$

Im thermischen Gleichgewicht ~~sind~~ genügt die Zahl der Atome im Zustand $|m\rangle$ bzw. $|n\rangle$ einer Boltzmannverteilung

$$\frac{P_m}{P_n} = \frac{e^{-E_m/k_BT}}{e^{-E_n/k_BT}}$$

Wegen $E_m > E_n$ folgt $P_m < P_n \iff \frac{P_m}{P_n} < 1$

Folgerung:

$$\left(\frac{dN_k}{dt}\right)_{Abs} + \left(\frac{dN_k}{dt}\right)_{ind.-Em} = B N_k (-P_n + P_m) \neq 0$$

Im thermischen Gleichgewicht würde man aber erwarten, dass $\frac{dN_k}{dt} = 0$!

zeitlich konstant

Idee zur Erklärung:

Es fehlt noch eine Emissionskomponente! („spontane Emission")

③ $\left(\frac{dN_k}{dt}\right)_{spont-Em} = A P_m$

unabhängig von der Zahl der vorhandenen Photonen !!

Fordere ① + ② + ③ = 0

benutze $N_{\underline{k}} = \frac{1}{e^{\hbar\omega_{\underline{k}}/k_B T} - 1}$ Bose-Einstein-Statistik mit $\mu = 0$ chem. Potential

und $\hbar\omega_{\underline{k}} \overset{!}{=} E_m - E_n$

$\Rightarrow A = B$

und $\left(\frac{dN_{\underline{k}}}{dt}\right)_{\text{totale Emission}} = \left(\frac{dN_{\underline{k}}}{dt}\right)_{\text{ind-Em}} + \left(\frac{dN_{\underline{k}}}{dt}\right)_{\text{spon-Em}}$

$= A P_m (N_{\underline{k}} + 1)$