

Wsk.

bisher: semi-klassische Behandlung des Wechselwirkungs in Dipolnäherung

- betrachtet das rechte Teilchensystem als "Referenzsystem"

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

- betrachtet das

$$\hat{H}_{\text{Dipol}} = -i \sum_k \left(\frac{\hbar \omega_k}{2\epsilon_0} \right)^{\frac{1}{2}} d \cdot \left(\underline{u}_k(0) \underline{a}_k - \underline{u}_k^*(0) \underline{a}_k^* \right)$$

als Störterm

Zahlen in semi-klassischer Näherung

⇒ betrachte Matrixelement der Term

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

Referenzzustände (hier: Zustände des rechten Teilchensystems)

betrachte auch Störterm in $\hat{H}_{\text{DE}}$ und hier nicht betrachtet!

→ 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:

mit Störterm

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

Anfangszustand

Endzustand

"+" Emission

"-" Absorption

$$\Gamma_{n \rightarrow m} \sim \left| \langle m | \hat{V}_0 | n \rangle \right|^2 \delta(E_m - E_n \pm \hbar \omega)$$

Folgt: voll quantisierte Behandlung

Das Referenzsystem in der Störtheorie ist jetzt Teilchensystem und das Störfeld

$$\hat{H}_{\text{Referenz}} = \underbrace{\sum_i \frac{\hat{p}_i^2}{2m} + W_{\text{Coulomb}}}_{\text{Teilchen}} + \underbrace{\sum_k \hbar \omega_k \left(\hat{a}_k^{\dagger} \hat{a}_k + \frac{1}{2} \right)}_{\text{Strahlung (Photonen)}}$$

Entsprechende

Beschreibung der Anfang- und Endzustände

Produkte aus Teilchen- und Photonenanteil!

Die beiden Beiträge sind entkoppelt!

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

"Mittel"

$$|f\rangle = |n\rangle \otimes |\psi_f^{\text{Photon}}\rangle$$

"final"

$|\psi_i^{\text{Photon}}\rangle, |\psi_f^{\text{Photon}}\rangle$ sind Eigenzustände des Strahlungsfeldes
Beschreibbar durch Fockzustände (s. Kap. II)

$$|\psi^{\text{Photon}}\rangle = |n_{k_1}, n_{k_2}, \dots, n_{k_l}, \dots\rangle$$

Besetzungszahl des Zustands mit Wellenlänge λ_k

Bosonen:

$$n_{k_i} = 0, 1, \dots, \infty$$

Betrachte zunächst Absorption eines Photons im Zustand k_1 durch ein Atom.
Dieses Atom geht dadurch in einen Zustand mit höherer Energie über

$$\text{also } |n\rangle \rightarrow |m\rangle \text{ mit } E_m > E_n$$

$$|\psi_i^{\text{Photon}}\rangle \rightarrow |\psi_f^{\text{Photon}}\rangle = |n_{k_1}, \dots, n_{k_1}-1, \dots\rangle$$

Besetzungszahl des Photonenzustands k_1 verringert sich um eins

Kann auch geschrieben werden als:

$$|\psi_f^{\text{Photon}}\rangle = \frac{1}{\sqrt{n_{k_1}}} \hat{a}_{k_1} |n_{k_1}, \dots, n_{k_1}, \dots\rangle$$

Energiebilanz
(Gesamtenergie!)

$$(\hat{a}_{k_1}^\dagger \hat{a}_{k_1})$$

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

$$E_f = E_m + \sum_{k'} \hbar \omega_{k'} (N_{k'} + \frac{1}{2}) - \hbar \omega_{k_1}$$

Verliert ein Photon mit

$$\text{Energie } \hbar \omega_{k_1} = \hbar |\underline{k}| c = \hbar \omega$$

$$\Rightarrow E_f - E_i = E_m - E_n - \hbar \omega_{k_1}$$

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

$$|\psi_f^{\text{Photon}}\rangle = |n_{k_1}, \dots, n_{k_1}+1, \dots\rangle$$

$$= \frac{1}{\sqrt{n_{k,l} + 1}} \hat{a}_{k,l}^+ |n_{k,l}, \dots, n_{k,l}, \dots\rangle$$

Bedarf des Photonenzustands $\underline{k}_l$ erhöht sich um eins!

Gesamtenergie (Teilchen + Felder) bei Emission (mit Energie $\hbar \omega$)

$$E_f = E_m + \sum_{\underline{l}} \hbar \omega_{\underline{l}} (N_{\underline{l}} + \frac{1}{2}) + \hbar \omega_{\underline{l}}$$

(E_i wie bei Absorption)

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

Berechnung der Übergangsrate

Fermi's Goldene Regel:

$$\Gamma_{i \rightarrow f} \sim |\langle f | \hat{V} | i \rangle|^2 \delta(E_f - E_i)$$

(final) (initial)

$$\text{mit } \hat{V} = \hat{H}_{\text{Dipol}} = -\hat{d} \cdot \left(i \sum_{\underline{l}} \left(\frac{\hbar \omega_{\underline{l}}}{2 \epsilon_0} \right)^{\frac{1}{2}} \left(\underline{u}_{\underline{k}}(0) \hat{a}_{\underline{l}} - \underline{u}_{\underline{l}}^*(0) \hat{a}_{\underline{k}}^+ \right) \right)$$

Licht-Materie-Kopplg.

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

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

$$\text{z.B. } \langle f | \hat{d} \underline{u}_{\underline{k}}(0) \hat{a}_{\underline{l}} | i \rangle$$

$|m\rangle \otimes |\psi_f^{\text{Photon}}\rangle$ $|n\rangle \otimes |\psi_i^{\text{Photon}}\rangle$

$$= \langle m | \hat{d} \underline{u}_{\underline{l}}(0) | n \rangle \cdot \langle \psi_f^{\text{Photon}} | \hat{a}_{\underline{l}} | \psi_i^{\text{Photon}} \rangle$$

"gewöhnliches" Dipolmatrixelement

das sind die jetzt interessierenden
Größen!

Von-Nutzen Beispiel:

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

$|vac\rangle = |0\rangle = |0, 0, 0, \dots\rangle$ ^{Besetzungszahlen}
 $\hat{a}_k |vac\rangle = 0$
 $\hat{a}_k^\dagger |vac\rangle = |1\rangle = |0, 0, 0, 1, \dots\rangle$ ^{erzeugtes Photon}
 $|vac\rangle$ ^{Photon}

$$\begin{aligned}
 \langle f | \hat{V} | i \rangle &= - \sum_{\underline{k}'} i \left(\frac{\hbar \omega_{\underline{k}'}}{2 \epsilon_0} \right)^{\frac{1}{2}} \left(\langle m | \hat{d} \cdot \underline{u}_{\underline{k}'}(0) | n \rangle \underbrace{\langle 1 | \hat{a}_{\underline{k}'}^\dagger | 0 \rangle}_{\text{Null}} \right. \\
 &\quad \left. - \langle m | \hat{d} \cdot \underline{u}_{\underline{k}'}^*(0) | n \rangle \cdot \langle 1 | \hat{a}_{\underline{k}'} | 0 \rangle \right) \\
 &= i \sum_{\underline{k}'} \left(\frac{\hbar \omega_{\underline{k}'}}{2 \epsilon_0} \right)^{\frac{1}{2}} \langle m | \hat{d} \cdot \underline{u}_{\underline{k}'}^*(0) | n \rangle \underbrace{\langle \hat{a}_{\underline{k}'}^\dagger 0 | \hat{a}_{\underline{k}'}^\dagger 0 \rangle}_{\langle 0 | \hat{a}_{\underline{k}'} \hat{a}_{\underline{k}'}^\dagger | 0 \rangle} \\
 &\quad \text{Nur der Term mit } \underline{k}' = \underline{k} \text{ überlebt} \qquad \qquad \qquad \begin{matrix} 1 \text{ für } \underline{k} = \underline{k}' \\ 0 \text{ sonst} \end{matrix}
 \end{aligned}$$

$$|\langle f | \hat{V} | i \rangle| = \left(\frac{\hbar \omega_{\underline{k}}}{2 \epsilon_0} \right)^{\frac{1}{2}} |\langle m | \hat{d} \cdot \underline{u}_{\underline{k}}^*(0) | n \rangle|$$

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

Allgemeiner Fall

Absorption:

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

$$\begin{aligned}
 |f\rangle &= |m\rangle \otimes | \dots n_{\underline{k}} - 1 \dots \rangle \\
 &\quad \frac{1}{\sqrt{n_{\underline{k}}}} \hat{a}_{\underline{k}} | \dots n_{\underline{k}} \dots \rangle
 \end{aligned}$$

Damit das Atom absorbieren kann, müssen vorher schon Photonen vorhanden sein!

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

$$\sum_{\underline{k}'} \underbrace{\langle \psi_f^{\text{Photon}} | \hat{a}_{\underline{k}'} | \psi_i^{\text{Photon}} \rangle}_{\sim \langle \dots n_{\underline{k}-1} \dots | \hat{a}_{\underline{k}'} | \dots n_{\underline{k}} \dots \rangle} = \underbrace{\langle \psi_f^{\text{Photon}} | \hat{a}_{\underline{k}'}^\dagger | \psi_i^{\text{Photon}} \rangle}_{\sim \langle \dots n_{\underline{k}-1} \dots | \hat{a}_{\underline{k}'}^\dagger | \dots n_{\underline{k}} \dots \rangle}$$

$$\underbrace{\sim \langle \dots n_{\underline{k}-1} \dots | \dots n_{\underline{k}} \dots \rangle}_{\sqrt{n_{\underline{k}}!} \delta_{\underline{k}, \underline{k}'}} \quad \underbrace{\sim \langle \dots n_{\underline{k}-1} \dots | \dots n_{\underline{k}'+1} \dots n_{\underline{k}} \dots \rangle}_{0 \text{ aufgrund der Orthogonalität!}}$$

Dabei haben wir die Orthogonalität der Fockzustände benutzt

Formel für die Übergangsrate

$$\begin{aligned} \Gamma_{i \rightarrow f}^{\text{Absorption}} &\sim |\langle f | \hat{V} | i \rangle|^2 \delta(E_m - E_n - \hbar \omega_{\underline{k}}) \\ &\sim |\langle m | \hat{a} \cdot \underline{u}_{\underline{k}}(0) | n \rangle|^2 n_{\underline{k}} \delta(E_m - E_n - \hbar \omega_{\underline{k}}) \end{aligned}$$

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

(Verteilung gemäß Bose-Einstein-Statistik!)

Emission

$$|i\rangle = |n\rangle \otimes \underbrace{|\dots n_{\underline{k}} \dots\rangle}_{|\psi_i^{\text{Photon}}\rangle}$$

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

⇒ Terme der Form

$$\sum_{\underline{k}'} \underbrace{\langle \psi_f^{\text{Photon}} | \hat{a}_{\underline{k}'} | \psi_i^{\text{Photon}} \rangle}_{\sim \langle \dots n_{\underline{k}-1} \dots | \dots n_{\underline{k}} \dots \rangle} = \underbrace{\langle \psi_f^{\text{Photon}} | \hat{a}_{\underline{k}'}^\dagger | \psi_i^{\text{Photon}} \rangle}_{\sim \langle \dots n_{\underline{k}+1} \dots | \dots n_{\underline{k}} \dots n_{\underline{k}+1} \dots \rangle}$$

Null aufgrund Orthogonalität

$$\sqrt{n_{\underline{k}+1}} \delta_{\underline{k}, \underline{k}'}$$

Insgesamt-

$$\prod_{i \rightarrow f}^{\text{Emission}} \sim |\langle m | \hat{d} \cdot \underline{u}_k^*(0) | n \rangle|^2 (n_k + 1) \delta(E_m - E_n + \hbar \omega_k)$$

Vergleiche Emission und Absorption

Man sieht

Auch wenn $\underline{u}_k(0) = \underline{u}_k^*(0)$, so ergibt sich immer noch ein Unterschied

Zwischen $\prod_{i \rightarrow f}^{\text{Absorption}}$ und $\prod_{i \rightarrow f}^{\text{Emission}}$

(propagiert zu n_k) (propagiert $n_k + 1$)

Das ist eine Folge der Quantisierung des Lichts!

bei einer semi-klassischen Beschreibung würde dieser Unterschied nicht auftreten!

Außerdem:

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

Diesen Anteil bezeichnet man als „spontane Emission“!

$\Leftrightarrow$ Die hergeleitete Rate $\prod_{i \rightarrow f}^{\text{Emission}}$ beschreibt "totale" Emission

Zum Vergleich: Einsteinsche Theorie der Absorption und Emission und Photonen
(entstand bereits 1917!)

Es sei N_k die mittlere Gesamtzahl von Photonen

Änderung von N_k bei Absorption/Emission wird durch Bilanzgleichungen beschrieben (Ansatz)

① Absorption $\left(\frac{dN_k}{dt}\right)_{\text{Abs}} = -B N_k P_n$ ——— Wahrscheinlichkeit, ein Atom im (Anfang-) Zustand $|n\rangle$ zu finden
 (Koeffizient, positiv, Zuzählung)

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

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

$$E_m > E_n$$

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

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

Folgers:

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



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

unabhängig von der Zahl der vorhandenen Photonen !!

Forderung ① + ② + ③ = 0

benutze $N_{\underline{y}} = \frac{1}{e^{\frac{h\nu_{\underline{y}}}{k_B T}} - 1}$

und $h\nu_{\underline{y}} = E_m - E_n$

Bose-Einstein-Statistik
mit $\mu = 0$
chem.
Potential

$\Rightarrow A = B$

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

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

