

XIV.4 Fluoreszenz (und Zusammenhang zur Absorption)

Wir haben bisher nur klassische Absorptionsspektren
berechnet. Fluoreszenz entsteht durch die spontane
Emission eines Photons, dies ist ein Quantenoptisch
Prozess und nicht (!) in semi-klassischer Theorie
anzuhängen.
Oft sieht man klassische Rechnungen (Maxwell dynamik)
um Fluoreszenz in unterschiedlichen Geometrien zu berechnen,
dies funktioniert oft, da die klassische Spannungsfunktion der
Maxwell dynamik auch in den Kopplungsbedingungen verborgen ist.
Bei komplizierten Fragestellungen Raman + Fluoreszenz,
gibt es höchstens Ansatzpunkte.

1. Schritt Boreddy (Observable)

Bei der Fluoreszenz wird Photon spontan emittiert.
Bei der Absorption wird Photon absorbiert.

\Rightarrow Spektrum kann (im stationären Fall) durch
Änderung der Photonzahl berechnet werden (Grobe Motivation
kann auf hergeleitet werden!)

$$S(\omega = \omega_{ko}) \propto \frac{d}{dt} \langle c_{ko}^\dagger c_{ko} \rangle \Rightarrow \text{Bewegungsgl. über} \\ \text{Heisenberg Bewegungsgl.}$$

$$\Rightarrow \frac{d}{dt} \langle c_{ko}^\dagger c_{ko} \rangle = -2 \sum_k \text{Im} \left(M_{ko}^E \langle c_{ko}^\dagger a_{\vec{k}E}^\dagger a_{\vec{k}E} \rangle \right) \\ \text{Übergang zw. Leitungs-}$$

und Vakuumzustand + 1. Photon

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \langle c_{k\sigma}^\dagger a_{\nu\bar{k}}^\dagger a_{c\bar{k}} \rangle &= i(\omega_{k\sigma} - \epsilon_{c\bar{k}} + \epsilon_{\nu\bar{k}}) \langle c_{k\sigma}^\dagger a_{\nu\bar{k}}^\dagger a_{c\bar{k}} \rangle \\ &+ \frac{i}{\hbar} \sum_{\bar{k}} M_{k\sigma, \bar{k}\nu}^{\bar{k}} (1 + \langle c_{k\sigma}^\dagger c_{k\sigma} \rangle) \left(\langle a_{c\bar{k}}^\dagger a_{c\bar{k}} \rangle \delta_{\bar{k}\bar{k}} \right. \\ &\quad \left. - \langle a_{c\bar{k}}^\dagger a_{\nu\bar{k}}^\dagger a_{\nu\bar{k}} a_{c\bar{k}} \rangle \right) \\ &- \frac{i}{\hbar} \sum_{\bar{k}} M_{k\sigma, \bar{k}\nu}^{\bar{k}} \langle c_{k\sigma}^\dagger c_{k\sigma} \rangle \left(\langle a_{\nu\bar{k}}^\dagger a_{c\bar{k}} \rangle \delta_{\bar{k}\bar{k}} \right. \\ &\quad \left. - \langle a_{\nu\bar{k}}^\dagger a_{c\bar{k}}^\dagger a_{c\bar{k}} a_{\nu\bar{k}} \rangle \right) \end{aligned}$$

Nächster Schritt: Hartree-Fock + Korrekturen vernachlässigen.

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \langle c_{k\sigma}^\dagger a_{\nu\bar{k}}^\dagger a_{c\bar{k}} \rangle &= -i(\omega_{k\sigma} - \epsilon_{c\bar{k}} + \epsilon_{\nu\bar{k}}) \langle c_{k\sigma}^\dagger a_{\nu\bar{k}}^\dagger a_{c\bar{k}} \rangle \\ &+ \frac{i}{\hbar} M_{k\sigma, \bar{k}\nu}^{\bar{k}} (1 + \langle c_{k\sigma}^\dagger c_{k\sigma} \rangle) \underbrace{\left(\langle a_{c\bar{k}}^\dagger a_{c\bar{k}} \rangle (1 - \langle a_{\nu\bar{k}}^\dagger a_{\nu\bar{k}} \rangle) \right)}_{\text{Spontane + induzierte Emission Pauli-Blocking}} \\ &- \frac{i}{\hbar} M_{k\sigma, \bar{k}\nu}^{\bar{k}} \langle c_{k\sigma}^\dagger c_{k\sigma} \rangle \underbrace{\left(\langle a_{\nu\bar{k}}^\dagger a_{\nu\bar{k}} \rangle (1 - \langle a_{c\bar{k}}^\dagger a_{c\bar{k}} \rangle) \right)}_{\text{induzierte Absorption Pauli-Blocking}} \end{aligned}$$

Pauli-Blocking Term hat auch Form als

$$\text{bei semiklassischer Rechnung: } \left(\langle a_{c\bar{k}}^\dagger a_{c\bar{k}} \rangle - \langle a_{\nu\bar{k}}^\dagger a_{\nu\bar{k}} \rangle \right)$$

Wenn $(1 + \langle c_{k\sigma}^\dagger c_{k\sigma} \rangle) \approx \langle c_{k\sigma}^\dagger c_{k\sigma} \rangle$ (hohe Intensität klassischer Limit) wird fallen die Pauli-Blockingterme wieder zusammen. Bzw. die findet man auch bei Anteil der stimulierten Emission, zu der es in klassischer Analogie gibt.

Die Größe $\langle c_{k\sigma}^\dagger a_{\nu\bar{k}}^\dagger a_{c\bar{k}} \rangle$ spielt die Rolle der Polarisation $\langle a_{\nu\bar{k}}^\dagger a_{c\bar{k}} \rangle$ in der semiklassischen Rechnung zu übernehmen. Die Größe von $\langle c_{k\sigma}^\dagger a_{\nu\bar{k}}^\dagger a_{c\bar{k}} \rangle$ hat dabei eine ähnliche Form wie die von $\langle a_{\nu\bar{k}}^\dagger a_{c\bar{k}} \rangle$ bis auf Photonen.

Nächster Schritt Lösung in Markovnäherung:

$$\langle c_{uv}^+ a_{vE}^+ a_{cE} \rangle = \frac{i}{\hbar} M_{cu}^{uv} \int_{-\infty}^t dt' e^{-i(\omega_{uv} - \sum_{cE} + \sum_{vE})(t-t') - \gamma(t-t')} \\ \left((1 + \langle c_{uv}^+ c_{uv} \rangle^{(t')}) \langle a_{cE}^+ a_{cE} \rangle^{(t')} - \langle c_{uv}^+ c_{uv} \rangle^{(t')} \langle a_{vE}^+ a_{vE} \rangle (1 - \langle a_{cE}^+ a_{cE} \rangle^{(t')}) \right)$$

Markovnäherung

$$\rightarrow \frac{i}{\hbar} M_{cu}^{uv} \left[(1 + \langle c_{uv}^+ c_{uv} \rangle) \langle a_{cE}^+ a_{cE} \rangle (1 - \langle a_{vE}^+ a_{vE} \rangle) - \langle c_{uv}^+ c_{uv} \rangle \langle a_{vE}^+ a_{vE} \rangle (1 - \langle a_{cE}^+ a_{cE} \rangle) \right] \\ \int_0^{\infty} ds e^{-i(\omega_{uv} - \sum_{cE} + \sum_{vE})s - \gamma s}$$

$$= \frac{1}{\hbar} \frac{M_{cu}^{uv}}{(\omega_{uv} - \sum_{cE} + \sum_{vE}) - i\gamma} \left[\langle a_{cE}^+ a_{cE} \rangle (1 - \langle a_{vE}^+ a_{vE} \rangle) + \langle c_{uv}^+ c_{uv} \rangle \left(\langle a_{cE}^+ a_{cE} \rangle - \langle a_{vE}^+ a_{vE} \rangle \right) \right]$$

Spontane Emission
↙

$$\Rightarrow \frac{d}{dt} \langle c_{uv}^+ c_{uv} \rangle \propto \sum_u |M_{cu}^{uv}|^2 \frac{\text{Besetzungszahl differenz wie in der klassische}}{\gamma} \frac{1}{(\omega_{uv} - \sum_{cE} + \sum_{vE})^2 + \gamma^2} \\ \left(\langle a_{cE}^+ a_{cE} \rangle (1 - \langle a_{vE}^+ a_{vE} \rangle) + \langle c_{uv}^+ c_{uv} \rangle \left(\langle a_{cE}^+ a_{cE} \rangle - \langle a_{vE}^+ a_{vE} \rangle \right) \right)$$

Interpretation

$$(u) \text{ Rate der spontanen Emission} \propto \frac{|M_{cu}^{uv}|^2 \gamma}{(\dots)^2 + \gamma^2}$$

Wird durch Pauli blocking vermindert.

Hier wird abgefragt, wie viele Elektron-Loch Paare zur Rekombination vorhanden sind.

(Wegen der Impulsbedingung muss der Impuls der Elektronen und Löcher gleich sein)

(b) Bei stimulierten Emission und Absorption geht die Besetzungszahldifferenz ein.

Im Prinzip sieht es hier mit Pauliblockade, da der Emissions- und Absorptionsprozess des Pauliblockades haben sich teilweise auf.

(c) Für $\langle c_{\omega}^\dagger c_{\omega} \rangle = 0$ erhalten wir die Fluorzen

oft ist die Fluorzen größer als die Absorption. Daher ist es sinnvoll auch in Beziehung zu setzen (stationäre Fall):

Fluorzen

$$I_{pe} \propto \sum_{\vec{k}} |M_{\vec{k}\omega}^e|^2 \frac{f_{c\vec{k}} - f_{v\vec{k}}}{(\omega_{\vec{k}} - \epsilon_{c\vec{k}} + \epsilon_{v\vec{k}})^2 + \gamma^2}$$

Absorption

$$\alpha(\omega) \propto \sum_{\vec{k}} \frac{|M_{\vec{k}\omega}^e|^2 \gamma (1 - f_{c\vec{k}} - f_{v\vec{k}}) n_{\omega}^{ph}}{(\omega_{\vec{k}} - \epsilon_{c\vec{k}} + \epsilon_{v\vec{k}})^2 + \gamma^2}$$

$$f_{c\vec{k}} - f_{v\vec{k}} \stackrel{!}{=} (1 - f_{c\vec{k}} - f_{v\vec{k}}) g\left(\frac{\hbar^2 k^2}{2m_e} + E_g\right)$$

Im Gleichgewicht ist

$$f_{c\vec{k}} = \frac{1}{\exp\left(\frac{\hbar^2 k^2}{2m_e} + E_g - \mu\right) / (k_B T) + 1} \quad \text{und} \quad f_{v\vec{k}} = \frac{1}{\exp\left(\frac{\hbar^2 k^2}{2m_h} - \mu\right) / (k_B T) + 1}$$

man kann zeigen, dass

$$g(\omega) = \frac{1}{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right) - 1} \quad \text{ist}$$

(Bose Verteilung des Lichts!)

also

