Absorption und Emission in voll quantisierter Beschreibung (Störungstheoretisch)

$$\hat{H}_{\text{Teilchen}} = \sum_i \frac{\hat{\underline{p}}_i^2}{2m} + W_{\text{Coulomb}}$$

$$\hat{H}_{\text{Feld}} = \sum_{\underline{k}} \hbar\omega_{\underline{k}} \left(\underbrace{\hat{a}_{\underline{k}}^+ \hat{a}_{\underline{k}}}_{\hat{N}_{\underline{k}}} + \frac{1}{2}\right)$$

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

$$\hat{\underline{d}} = \sum_{i=1}^{N} q_i \hat{\underline{r}}_i$$

semi-klassisch: $\hat{\underline{d}}$ ist Operator; $\hat{a}_{\underline{k}}, \hat{a}_{\underline{k}}^+$ sind Zahlen !

voll quantisiert: $\hat{a}_{\underline{k}}$, $\hat{a}_{\underline{k}}^+$ Vernichter bzw. Erzeuger

Übergangsrate:

$$\Gamma_{i \to f} \sim |\langle f|\hat{V}|i\rangle|^2 \delta(E_f - E_i) \quad , \quad \hat{V} = \hat{H}_{\text{Dipol}} \quad \text{Kopplung!}$$

i "initial", f "final"

(ungestörte) Zustände:

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

$$|f\rangle = \underbrace{|m\rangle}_{\substack{\text{Eigenzustände} \\ \text{von } \hat{H}_{\text{Teilchen}}}} \otimes \underbrace{|\psi_f^{\text{Photon}}\rangle}_{\text{Eigenzustände von } \hat{H}_{\text{Feld}}}$$

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

Bosonen

Absorption eines Photons

$$|\psi_i^{\text{Photon}}\rangle \to |\psi_f^{\text{Photon}}\rangle = |n_{\underline{k}_1}, \ldots, n_{\underline{k}_1} - 1, \ldots\rangle$$

Absorption eines Quants ~~mit~~ im Zustand $\underline{k}_1$!

$$|n\rangle \to |m\rangle \text{ mit } \underbrace{E_m}_{\substack{\text{angeregter} \\ \text{Zustand}}} > E_n$$

Gesamtenergie des Systems Teilchen + Feld im Falle der Absorption

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

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

Energie des absorbierten Photons

$\hbar\omega_{\underline{k}\lambda} = \hbar k c = c p$

Photon-Dispersionsrelation

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

Emission:

$|i\rangle = |n\rangle \otimes |\Psi_i^{\text{Photon}}\rangle$ — wie vorher

$|f\rangle = |m\rangle \otimes |\Psi_f^{\text{Photon}}\rangle$ mit $|\Psi_f^{\text{Photon}}\rangle = |n_{\underline{k}_1}, \ldots, n_{\underline{k}\lambda}+1, \ldots\rangle$

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

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

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

Nun zu den Übergangsraten (Fermi's Goldene Regel)

$$\Gamma_{i\to f} \sim |\langle f|\hat{V}|i\rangle|^2 \, \delta(E_f - E_i) \quad , \quad \hat{V} = \hat{H}_{\text{Dipol}}$$

Betrachte zunächst den Fall der Emission, wobei das Strahlungsfeld vor der Emission im Vakuumzustand war

d.h. $|i\rangle = |n\rangle \otimes |vac\rangle$ mit $\underset{\substack{\uparrow \\ \text{Vakuum}}}{|vac\rangle} = |0\rangle \equiv |0,0,0,\ldots,0\rangle$

Fockzustand mit verschwindender Besetzungszahl

$|f\rangle = |m\rangle \otimes |1\rangle$

mit $|1\rangle \equiv |0,0,\ldots,1,\ldots\rangle = \hat{a}^+_{\underline{k}}|0\rangle$ ($1 = n_{\underline{k}}$)

also Emission eines Photons im Zustand $\underline{k}$, Energie $\hbar\omega_{\underline{k}} = \hbar c|\underline{k}|$,

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

Matrixelement:

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

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

Durch die Faktorisierung von $|i\rangle$ und $|f\rangle$ in Teilchen- und Feldanteil faktorisieren auch die Matrixelemente in Teilchen- und Feldanteil!

Beachte: $\langle 1|a_{\underline{k}'}|0\rangle = \underbrace{\langle a^+_{\underline{k}}0|}_{\langle 1|}\hat{a}_{\underline{k}'}|0\rangle = 0$!

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

$$\underbrace{}_{\substack{1 \text{ für } \underline{k}'=\underline{k} \\ 0 \text{ sonst}}}$$

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

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

Allgemeiner: Betrachte nun den Fall, dass das Strahlungsfeld vorher nicht im Vakuumzustand war!

Betrachte zunächst Absorption (eines Photons im Zustand $\underline{k}$)

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

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

Berechnung Matrixelemente. $\langle f|\hat V|i\rangle$

Es entstehen Terme der Form $\sum_{\underline{k}'}\Big(\langle f|\hat a_{\underline{k}'}|i\rangle - \langle f|\hat a^+_{\underline{k}'}|i\rangle\Big)$
(Fokussiere auf Strahlungsanteil)

$$\langle f|\hat a_{\underline{k}'}|i\rangle \sim \underbrace{\langle \dots n_{\underline{k}}-1 \dots|\underbrace{\hat a_{\underline{k}'}|\dots n_{\underline{k}}\dots\rangle}_{\sqrt{n_{\underline{k}'}}\,|\dots n_{\underline{k}'}-1\dots\rangle}}_{\sqrt{n_{\underline{k}}}\,\delta_{\underline{k},\underline{k}'}}$$

Orthogonalität der Fockzustände zu verschiedenen $\underline{k}, \underline{k}'$

$$\langle f|\hat a^+_{\underline{k}'}|i\rangle \sim \underbrace{\langle \dots n_{\underline{k}}-1 \dots|\hat a^+_{\underline{k}'}|\dots n_{\underline{k}}\dots\rangle}_{}$$
$$\sim \underbrace{\langle \dots n_{\underline{k}}-1 \dots|\dots n_{\underline{k}} \dots n_{\underline{k}'}+1\dots\rangle}_{0}$$

Nur der Beitrag aus dem Vernichtungsoperator ist relevant!

Übergangsrate

$$\boxed{\begin{aligned}\Gamma^{\text{Absorption}}_{i\to f} &\sim |\langle f|\hat V|i\rangle|^2\,\overbrace{\delta(E_f-E_i)}^{\delta(E_m-E_n-\hbar\omega_{\underline{k}})}\\ &\sim |\langle m|\hat{\underline{d}}\cdot \underline{u}_{\underline{k}}(0)|n\rangle|^2\, n_{\underline{k}}\,\delta(E_m-E_n-\hbar\omega_{\underline{k}})\end{aligned}}$$

$n_{\underline{k}}$: (mittlere) Besetzungszahl von Photonen im Zustand $\underline{k}$

Analoge Rechnung zur Emission

$$|i\rangle = |n\rangle \otimes |\dots n_{\underline{k}} \dots\rangle$$
$$|f\rangle = |m\rangle \otimes |\dots n_{\underline{k}}+1 \dots\rangle$$

$$\Rightarrow \langle f|\hat a_{\underline{k}'}|i\rangle \sim \langle \dots n_{\underline{k}}+1 \dots|\underbrace{\hat a_{\underline{k}'}|\dots n_{\underline{k}}\dots\rangle}_{|\dots n_{\underline{k}} \dots n_{\underline{k}'}-1\dots\rangle} = 0$$

$$\langle f|\hat a^+_{\underline{k}'}|i\rangle \sim \underbrace{\langle \dots n_{\underline{k}}+1 \dots|\underbrace{\hat a^+_{\underline{k}'}|\dots n_{\underline{k}}\dots\rangle}_{\sqrt{n_{\underline{k}}+1}\,|\dots n_{\underline{k}} \dots n_{\underline{k}'}+1\dots\rangle}}_{\delta_{\underline{k},\underline{k}'}\sqrt{n_{\underline{k}}+1}}$$

Nur der Beitrag aus dem Erzeugungsoperator ist relevant!

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

Vergleich der Ausdrücke für Absorption und Emission

z.B. $\underline{u}_{\underline{k}}(0) = \underline{e}_x$ Einheitsvektor in x-Richtung
$= \underline{u}_{\underline{k}}^{*}(0)$

Man sieht:

- $\Gamma_{i\to f}^{\text{Absorption}} \sim n_{\underline{k}}$, $\Gamma_{i\to f}^{\text{Emission}} \sim n_{\underline{k}}+1$

  Die Raten für Absorption und Emission unterscheiden sich in ihrer Abhängigkeit von der Besetzungszahl $n_{\underline{k}}$

- Das ist eine Folge der Quantisierung des Lichts!
  In einer semiklassischen Beschreibung ($\hat{a}_{\underline{k}}, \hat{a}_{\underline{k}}^{+}$ sind Zahlen, Zustände beziehen sich nur auf Teilchensystem) taucht dieser Unterschied nicht auf!

- Speziell Emissionsrate:
  Der Anteil, der sich durch die "+1" ergibt, hängt offensichtlich nicht von der Photonendichte ab!

$$\Gamma_{i\to f}^{\text{Emission}} \sim \Big(|\langle m|\hat{\underline{d}}\cdot\underline{u}_{\underline{k}}^{*}(0)|n\rangle|^2 n_{\underline{k}}\, \delta(\ldots) + \underbrace{|\langle m|\hat{\underline{d}}\cdot\underline{u}_{\underline{k}}^{*}(0)|n\rangle|^2}_{\text{unabhängig von } n_{\underline{k}}!} \delta(\ldots) \Big)$$

← manchmal auch als „induzierte Emission" bezeichnet

Diesen Anteil (der offensichtlich auch dann existiert, falls kein Strahlungsfeld vorhanden, d.h. $|f\rangle = |vac\rangle$) bezeichnet man als „spontane Emission"

- Die ~~ganze~~ hergeleitete Emissionsrate ($\sim (n_{\underline{k}}+1)$) beschreibt also die totale Emission:

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

Es sei $N_{\underline{k}}$ die mittlere Gesamtzahl von Photonen im Zustand $\underline{k}$.
Wir betrachten die zeitl. Änderung von $N_{\underline{k}}$ bei einer Absorption oder Emission eines Lichtquants durch ein Atom.

Ansatz: Ratengleichungen!

Absorption

(1) $$\left(\frac{dN_{\underline{k}}}{dt}\right)_{Abs} = -B N_{\underline{k}} P_n$$

B: Koeffizient, positiv, ansonsten zunächst unbestimmt

P_n: Wahrscheinlichkeit, ein Atom im Zustand $|n\rangle$ (Anfangszustand) zu finden

induzierte Emission

(2) $$\left(\frac{dN_{\underline{k}}}{dt}\right)_{ind\text{-}Em} = +B N_{\underline{k}} P_m$$

P_m: Wahrsch., ein Atom im Zustand $|m\rangle$ (Endzustand) zu finden

Es gilt: Im thermischen Gleichgewicht sind die Atome im Anfangs- und Endzustand Boltzmann-verteilt.

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

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

Folgerung:
$$\left(\frac{dN_{\underline{k}}}{dt}\right)_{Abs} + \left(\frac{dN_{\underline{k}}}{dt}\right)_{ind\text{-}Em} \overset{(1)+(2)}{=} B N_{\underline{k}} \underbrace{(-P_n + P_m)}_{<0} \neq 0$$

Im thermischen Gleichgewicht würde man aber erwarten, dass $\frac{dN_{\underline{k}}}{dt} \overset{\text{insgesamt}}{=} 0$!

$\longrightarrow$ es fehlt etwas, nämlich eine weitere Komponente zur Emission!

③ $\left(\frac{dN_{\underline{k}}}{dt}\right)_{\text{spont-Em}} = A P_m$ — Koeffizient

unabhängig von der Zahl der vorhandenen Atome im Endzustand!!
(anders als bei $\left(\frac{dN_{\underline{k}}}{dt}\right)_{\text{ind-Em}}$)

kombiniere

① + ② + ③ : $\left(\frac{dN_{\underline{k}}}{dt}\right)_{\text{Abs}} + \left(\frac{dN_{\underline{k}}}{dt}\right)_{\text{ind.-Em}} + \left(\frac{dN_{\underline{k}}}{dt}\right)_{\text{spont-Em}} \overset{!}{=} 0$ im thermisch Gleichgewicht

$$\Leftrightarrow B N_{\underline{k}} (P_m - P_n) + A P_m = 0 \qquad (*)$$

benutze für $N_{\underline{k}}$ das Ergebnis aus der Bose-Einstein-Statistik:

Photonen sind Bosonen
mit chemischem Potential $\mu = 0$

$$N_{\underline{k}} = \frac{1}{e^{\hbar\omega_{\underline{k}}/k_BT} - 1} \qquad \text{mit } \hbar\omega_{\underline{k}} = \hbar c|\underline{k}| = c|\underline{p}| \overset{!}{=} E_m - E_n$$

Kombiniere alles:

Ergebnis (*) wird gelöst durch $A = B$

$\Rightarrow$ totale Emissionsrate: $\left(\frac{dN_{\underline{k}}}{dt}\right)_{\text{ind.-Em}} + \left(\frac{dN_{\underline{k}}}{dt}\right)_{\text{spont-Em}}$

$$= B N_{\underline{k}} P_m + A P_m$$

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

Die Proportionalität zu $(N_{\underline{q}}+1)$ ist analog zu unserem Ergebnis aus Fermi's Goldener Regel