

3.9. Atom-Licht Wechselwirkung

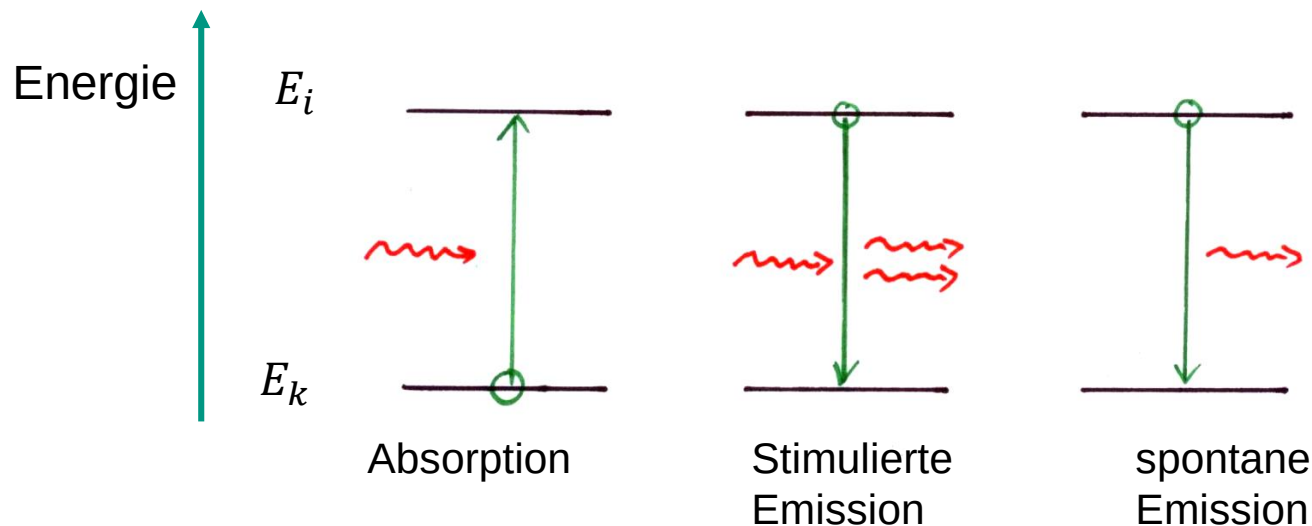
Prof. David Hunger

Physikalisches Institut, KIT Fakultät für Physik

Übergänge zwischen Energieniveaus

- Betrachte vereinfachend nur 2 Niveaus E_i, E_k
- Atom kann durch Absorption oder Emission eines Photons mit Energie

$$E = h\nu = E_i - E_k$$
von einem Niveau in ein anderes übergehen
- Absorption: Photon wird vernichtet, Atom angeregt
- Stimulierte Emission: eingestrahltes Photon löst Emission aus
- Spontane Emission: Vakuum Fluktuationen lösen Emission aus



Übergangswahrscheinlichkeit

Einstein Koeffizienten

- Wahrscheinlichkeit für Übergang pro Zeit

$$W_{abs} = B_{ki}\rho(\nu) \quad B_{ki} \text{ Einstein-Koeffizient der Absorption}$$

$$W_{em} = B_{ik}\rho(\nu) \quad B_{ik} \text{ Einstein-Koeffizient der stimulierten Emission}$$

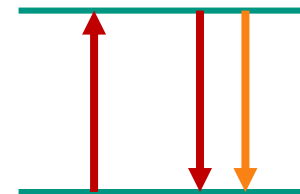
$$W_{spont} = A_{ik} \quad \text{Einstein-Koeffizient der spontanen Emission}$$

$$\rho(\nu) = n(\nu)h\nu \quad \text{spektrale Energiedichte = Anzahl Photonen pro Volumen pro Frequenzintervall } 1/s$$

- Für N_i Atome im Zustand E_i und N_k im Zustand E_k im Strahlungsfeld der Energiedichte $\rho(\nu)$ im stationären Gleichgewicht:

$$\text{Emissionsrate} = \text{Absorptionsrate}$$

$$A_{ik}N_i + B_{ik}\rho(\nu)N_i = B_{ki}\rho(\nu)N_k$$



Einstein Koeffizienten und Planck'sche Strahlungsformel

- Im thermischen Gleichgewicht gilt für die Besetzungszahlen die Boltzmann Verteilung

$$\frac{N_i}{N_k} = g_i/g_k e^{-(E_i-E_k)/k_B T} \text{ mit } g = 2J + 1 \text{ Zahl der entarteten Niveaus}$$

- Setze Boltzmannverteilung in Gleichgewichtsbedingung ein, löse nach $\rho(\nu)$ auf

$$\rho(\nu) = \frac{A_{ik}/B_{ik}}{\left(\frac{g_k}{g_i}\right) \frac{B_{ki}}{B_{ik}} (e^{h\nu/k_B T} - 1)}$$

- $\rho(\nu)$ des thermischen Strahlungsfeldes durch Planck-Formel gegeben:

$$\rho(\nu) = \frac{8\pi h \nu^3}{c^3} \frac{1}{e^{h\nu/k_B T} - 1}$$

- damit folgt

$$B_{ik} = \frac{g_k}{g_i} B_{ki}$$

$$A_{ik} = \frac{8\pi h \nu^3}{c^3} B_{ik}$$

- Bei gleichen statistischen Gewichten ist induzierte Emission = Absorption

Übergangswahrscheinlichkeit

- **Klassisch:** Hertz'scher Dipol

$$\mathbf{d} = q \mathbf{r} = \mathbf{d}_0 \sin \omega t$$

- Strahlt die mittlere Leistung integriert über alle Winkel

$$\bar{P} = \frac{2}{3} \frac{d_0^2 \omega^4}{8\pi\epsilon_0 c^3}$$

- **Quantenmechanisch:** Dipolmoment gegeben durch Erwartungswert

$$\langle \mathbf{d} \rangle = e \langle \mathbf{r} \rangle = e \int \psi_i^* \mathbf{r} \psi_i dV$$

- für einen Übergang $E_i \rightarrow E_k$ müssen die Wellenfunktionen beider Zustände berücksichtigt werden
- man definiert den Erwartungswert $M_{ik} = \langle d_{ik} \rangle$ des Übergangsdipolmoments d_{ik}

$$\mathbf{M}_{ik} = e \int \psi_i^* \mathbf{r} \psi_k dV$$

- Es gilt $|\mathbf{M}_{ik}| = |\mathbf{M}_{ki}|$
- Emittierte Leistung

$$\langle P_{ik} \rangle = \frac{4}{3} \frac{\omega_{ik}^2}{4\pi\epsilon_0 c^3} |\mathbf{M}_{ik}|^2$$

Übergangswahrscheinlichkeit

- Mit A_{ik} die Wahrscheinlichkeit pro Sekunde dass ein Atom ein Photon spontan emittiert, gilt für N_i Atome im Zustand E_i

$$\langle P \rangle = N_i A_{ik} \hbar \omega_{ik}$$

- damit ist

$$A_{ik} = \frac{2\omega_{ik}^3}{3\epsilon_0 c^3 \hbar} |\mathbf{M}_{ik}|^2$$

- Man kann die Erwartungswerte $|M_{ik}|$ für alle Übergänge eines Atoms in einer Matrix anordnen → Matrixelemente

Absorption

- Lichtwelle $\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 e^{i(kr - \omega t)}$

- Wechselwirkungsenergie:

$$E_{int} = \mathbf{d} \cdot \mathbf{E}$$

- Absorptionswahrscheinlichkeit

$$W_{abs} = \frac{\pi e^2}{2\hbar^2} \left| \int \psi_k^* (\mathbf{E}_0 e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}) \psi_i dV \right|^2$$

Für $\mathbf{k}\mathbf{r} \ll 1$ (λ groß gegen Atomgröße) ist $e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} \approx 1$ - Dipolnäherung

$$W_{abs} = \frac{\pi e^2}{2\hbar^2} E_0^2 \left| \int \psi_k^* (\hat{\mathbf{e}} \mathbf{r}) \psi_i dV \right|^2$$

- Mit integrierter Strahlungsdichte $\rho = \int \rho(\nu) d\nu = \epsilon_0 |\mathbf{E}|^2$ folgt

$$B_{ki} = \frac{2}{3} \frac{\pi}{\epsilon_0 \hbar^2} |M_{ik}|^2$$

Auswahlregeln

- Nicht jeder mögliche Übergang wird experimentell beobachtet

Bedingungen

- Energieerhaltung
- Drehimpulserhaltung
- Symmetrie

→ nur Übergänge möglich für die mindestens eine Komponente von $\mathbf{M}_{ik} \neq 0$ ist sind möglich

$$\psi_{nlm} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} R_{nl}(r) T_m^l(\theta) F_m(\phi)$$

- Entlang z linear polarisierte Welle mit $\mathbf{E} = \{0, 0, E_0\}$
- nur Term $E_0 z = E_0 r \cos \theta$ trägt für Übergangswkt. $\propto |\mathbf{E} \cdot \mathbf{M}_{ik}|^2$ bei

$$(M_{ik})_z = \frac{e}{2\pi} \int_{r=0}^{\infty} R_i R_k r^3 dr \int_{\theta=0}^{\pi} T_{m_k}^{l_k} T_{m_i}^{l_i} \sin \theta \cos \theta d\theta \int_{\phi=0}^{2\pi} e^{i(m_k - m_i)\phi} d\phi$$

- keiner der drei Faktoren darf = 0 sein.

Auswahlregel für die magnetische Quantenzahl

$$(M_{ik}(\phi))_z = \int_{\phi=0}^{2\pi} e^{i(m_k - m_i)\phi} d\phi = \delta(m_i, m_k)$$

- nur ungleich null für $\Delta m = m_i - m_k = 0$

- Betrachte x- und y- Komponenten:

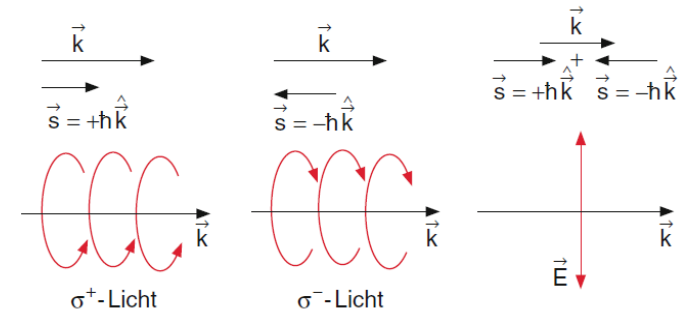
Bilde komplexe Linearkombinationen $(M_{ik})_x \pm i(M_{ik})_y$

$$(M_{ik}(\phi))_x \pm i(M_{ik}(\phi))_y = \int_{\phi=0}^{2\pi} e^{i(m_k - m_i \pm 1)\phi} d\phi$$

- nur ungleich null für $\Delta m = \pm 1$
- Matrixelemente $(M_{ik})_x \pm i(M_{ik})_y$ beschreiben Absorption & Emission von zirkular polarisiertem Licht

Erhaltung des Gesamtdrehimpulses

- Licht / Photonen tragen Drehimpuls $\pm \hbar$, (σ^+/σ^- Polarisation) ; z-Komponente des Atomdrehimpulses muss sich bei Absorption um $\pm \hbar$ ändern
- lineare Polarisation ist Überlagerung $\sigma^+ \pm \sigma^-$; Erwartungswert des Photondrehimpulses ist null; z-Komponente des Atomdrehimpulses ändert sich nicht



Auswahlregel für Δm

$\Delta m = 0$ linear polarisiertes Licht, Ausbreitung $\perp$ zu z

$\Delta m = \pm 1$ zirkular polarisiertes Licht, Ausbreitung $\parallel$ zu z

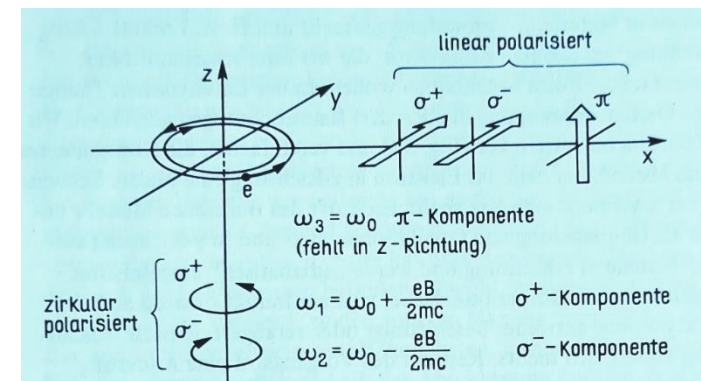
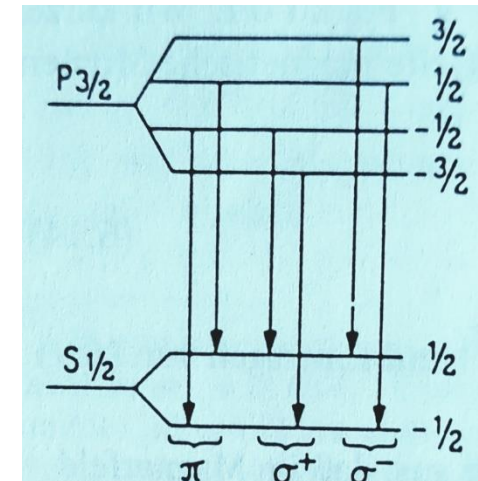
Auswahlregel für die magnetische Quantenzahl

- Drehimpulsänderung bei Absorption / Emission umgekehrt:

Photon	Absorption	Emission
σ^+	$\Delta m = +1$	$\Delta m = -1$
σ^-	$\Delta m = -1$	$\Delta m = +1$
π	$\Delta m = 0$	$\Delta m = 0$

Atom in Magnetfeld entlang z

- zirkular polarisiertes Licht in z-Richtung
- linear polarisiertes Licht in x,y Ebene



Paritätsauswahlregel

- Betrachte zweites Integral

$$\int_{\theta=0}^{\pi} T_{m_k}^{l_k} T_{m_i}^{l_i} \sin \theta \cos \theta d\theta \text{ ist nur dann } \neq 0 \text{ wenn } \Delta l = \pm 1$$

Auswahlregel für Δl
 $\Delta l = \pm 1$

- folgt auch sofort aus Drehimpulserhaltung: Da das Photon Drehimpuls $\pm \hbar$ trägt, muss sich der Drehimpuls des Atoms ebenso ändern
- Erklärung aus Symmetrie:

$$\mathbf{M}_{ik} = \int \int \int \psi_i^* \mathbf{r} \psi_k dV$$

- Integriere von $-\infty$ bis $\infty \rightarrow$ Integral nur $\neq 0$ wenn Integrand gerade Funktion

$$f(r) = f(-r)$$

- Da r ungerade, $f(r) = -f(-r)$, muss $\psi_i^* \psi_k$ ebenfalls ungerade sein
- ψ_i^*, ψ_k müssen unterschiedliche Parität haben; für T_m^l ist die Parität $(-1)^l$

Spinquantenzahl Auswahlregel

- Betrag des Spins ist

$$|s| = \sqrt{3/4}\hbar$$

- kann sich bei optischen Übergängen nicht ändern

Auswahlregel für Δs

$$\Delta s = 0$$

Die Auswahlregel gilt nur solange die Spin-Bahn Kopplung klein ist und man räumliche Wellenfunktion und Spinfunktion separiert schreiben kann

$$\Psi = \psi_{nlm}(r, \theta, \phi) \cdot \chi$$

Orientierung des Spins relativ zum Bahndrehimpuls kann sich ändern

Auswahlregel für den Gesamtdrehimpuls $\mathbf{j} = \mathbf{l} + \mathbf{s}$

Auswahlregel für ΔJ

$$\Delta J = 0, \pm 1,$$

aber $J = 0 \rightarrow J = 0$ verboten

da bei $\Delta s = 0, \Delta m_s = 0$ nicht $\Delta l = \pm 1$ erfüllt

Neben Dipolübergängen gibt es deutlich schwächere Quadrupol Übergänge ($\Delta l = 0, \pm 2$), magnetische Dipol Übergänge, Multipol Übergänge etc.

Lebensdauer angeregter Zustände

- Ist A_{ij} die Wahrscheinlichkeit, aus dem Zustand E_i unter Fluoreszenz in den Zustand E_j überzugehen, so ist die Zahl der während dt übergehenden Atome

$$dN_i = -A_{ij}N_i dt$$

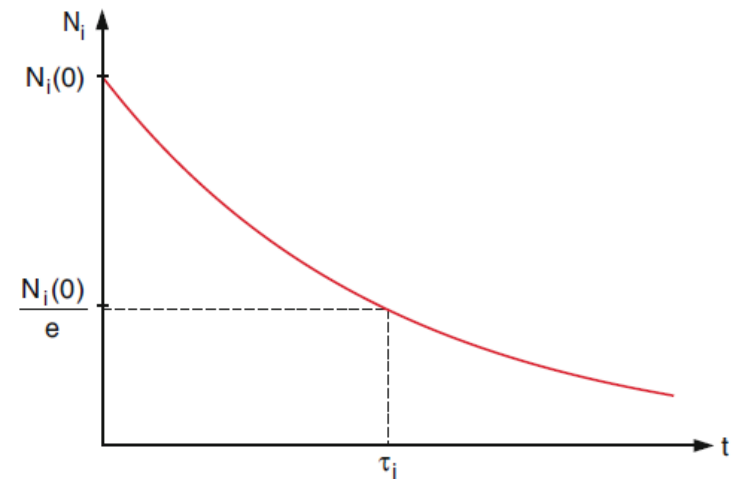
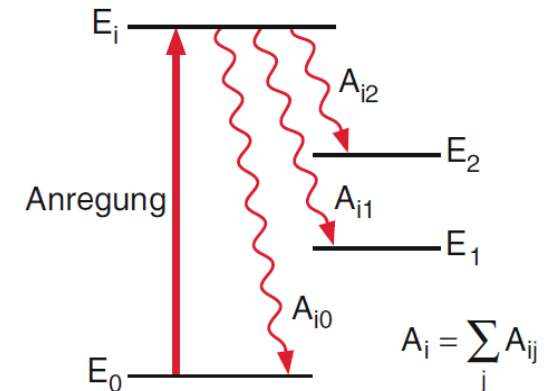
- kann der Zustand E_i in mehrere tiefere Zustände zerfallen, so gilt

$$dN_i = -A_i N_i dt \quad \text{mit} \quad \gamma_i = \sum_j A_{ij}$$

- Integration liefert für die Besetzungswahrscheinlichkeit

$$N_i(t) = N_0 e^{-\gamma_i t}$$

- mit $\tau_i = 1/\gamma_i$
die mittlere Lebensdauer



Linienbreiten von Spektrallinien

- Bei Absorption oder Emission von Licht bei Übergängen

$$\Delta E = E_i - E_j = h\nu_{ij}$$

ist die Frequenz $\nu_{ij} = \nu_0$ nicht streng monochromatisch.

- Frequenzverteilung $P(\nu - \nu_0)$ charakterisiert durch Halbwertsbreite

Natürliche Linienbreite

- Wellenfunktion für Zustand

$$|\psi(t)|^2 = a e^{-\gamma t} e^{-i\omega_0 t} \quad \text{mit } \omega_0 = E_i - E_0$$

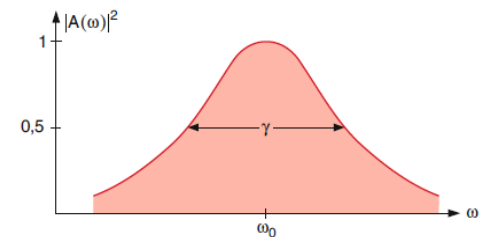
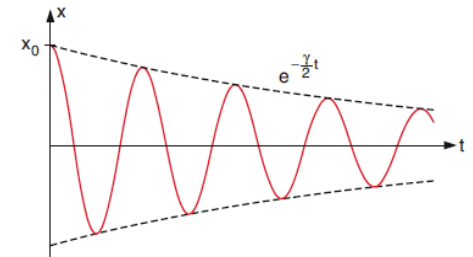
- abgestrahlte Welle hat Frequenzspektrum gemäß Fourier Transformation

$$A(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int a e^{-\gamma t} e^{-i\omega_0 t} dt = a' \frac{1}{i(\omega_0 - \omega) + \frac{\gamma}{2}}$$

$$P(\omega) = C A(\omega) A^*(\omega) = \frac{P_0 \gamma / 2\pi}{(\omega - \omega_0)^2 + \left(\frac{\gamma}{2}\right)^2} \quad \text{Lorentz Profil}$$

Linienbreite $\Delta\omega = \gamma = A_i = 1/\tau_i$ gegeben durch Lebensdauer

Korrespondiert zu Energie-Zeit Unschärfe $\Delta E = \hbar/\tau_i$



typische Linienbreite
10MHz bei $\nu_0 = 500\text{THz}$

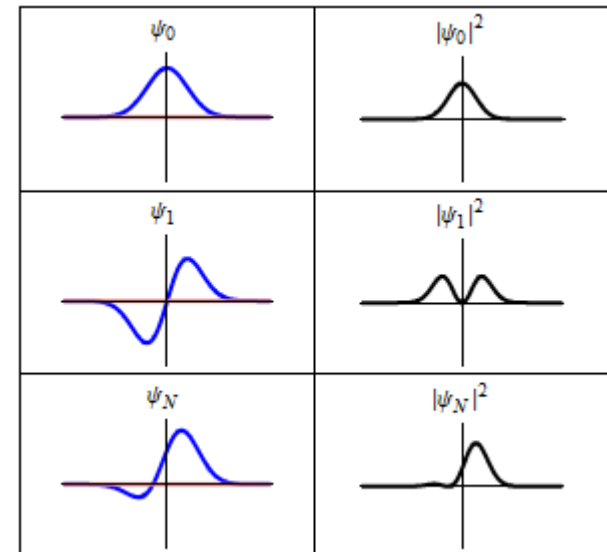
Dynamik der Wellenfunktion

- Zeitliche Dynamik einer Superposition

$$\psi = c_1(t)e^{-i\omega_1 t}|1\rangle + c_2(t)e^{-i\omega_2 t}|2\rangle$$

- Die beiden Anteile oszillieren mit unterschiedlichen Frequenzen
- Konstruktive und destruktive Interferenz führen zu einer Oszillation mit der Differenzfrequenz $\omega_{21} = \omega_2 - \omega_1$
- Dipolmoment

$$\begin{aligned}
 \langle d(t) \rangle &= \langle \psi(t) | \hat{d} | \psi(t) \rangle \\
 &= c_2^*(t)e^{i\omega_2 t} \langle 2 | \hat{d} | 1 \rangle c_1(t)e^{-i\omega_1 t} + c. c. \\
 &= d_{12} c_2^* c_1 e^{-i\omega_{21} t} + c. c. \\
 &= \frac{i}{2} d_{12} \sin \Omega t e^{-i\omega_{21} t}
 \end{aligned}$$

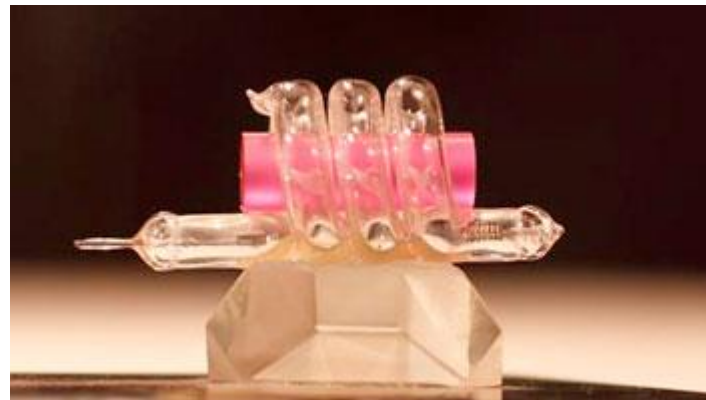
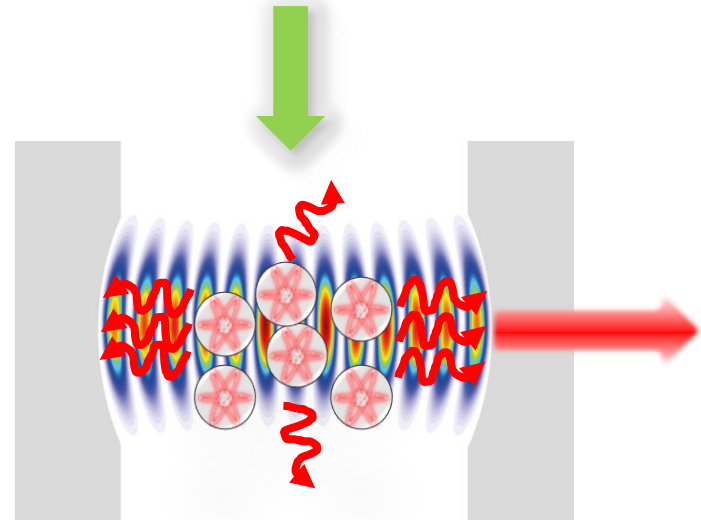


Laser

- Postuliert 1916 von Einstein



Theodore Maiman 1960

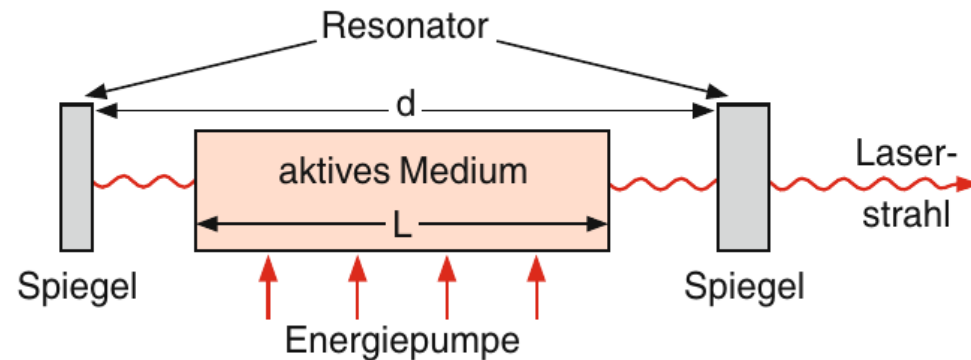


Laser

LASER: **L**ight **A**mplification by **S**timulated **E**mission of **R**adiation

Komponenten:

- aktives Medium (optische Verstärkung, Gain)
- Anregung für Emission
- Rückkopplung und Frequenzselektion durch optischen Resonator
- Auskopplung (teil-transmissive Spiegel)



Laser: Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation

Besetzungsinversion – mehr Atome im angeregten Zustand als im Grundzustand, stimulierte Emission durch erzeugtes Laserlicht

Aber

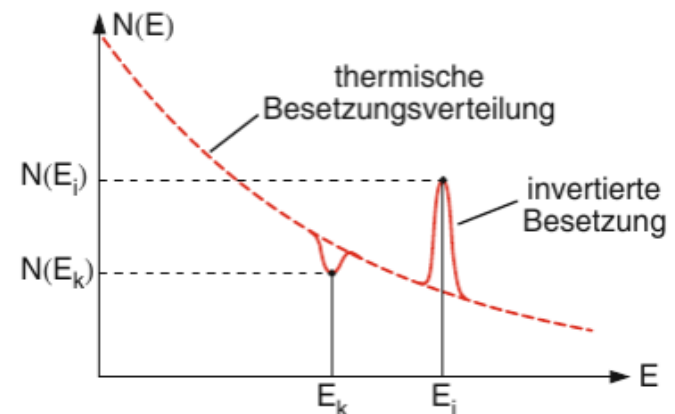
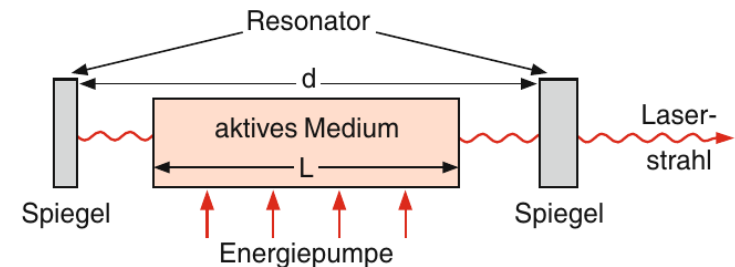
- Im Gleichgewicht

Emissionsrate = Absorptionsrate

$$A_{ik}N_i + B_{ik}\rho(\nu)N_i = B_{ki}\rho(\nu)N_k$$

- Thermisches Gleichgewicht:
Besetzungszahlen Boltzmann verteilt

$$\frac{N_2}{N_1} = e^{-(E_2-E_1)/k_B T}$$



Energieniveauschema

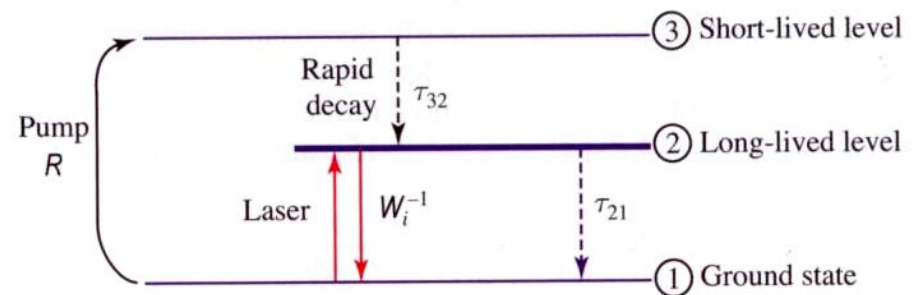
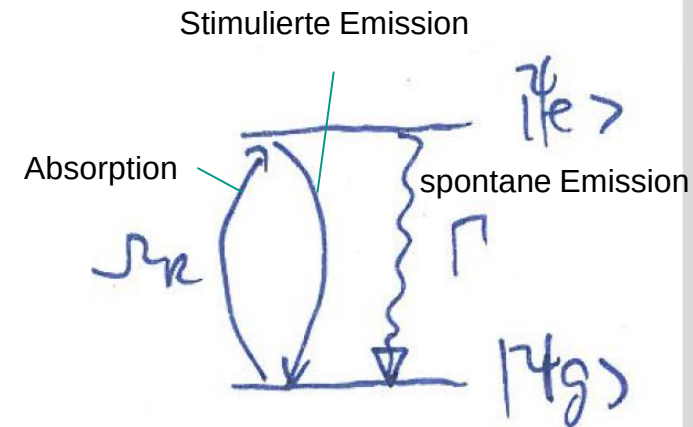
Zweiniveausystem: erfordert resonante Anregung;
Absorption und stimulierte Emission kompensieren
sich, keine Inversion möglich

unter starker Anregung: $\frac{N_2}{N_1} \rightarrow 1$

Dreineiveausystem:

Drittes Niveau ermöglicht Inversion

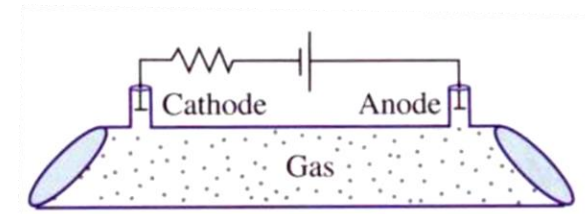
Ideal: Vierniveausystem zur schnellen Entvölkerung
des unteren Laserniveaus



Lasermedium

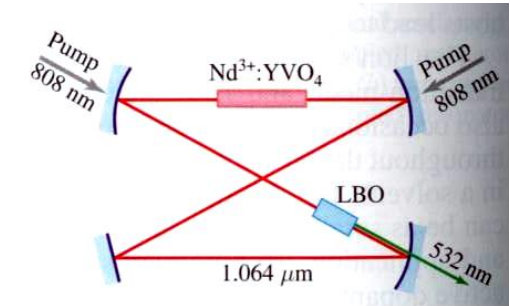
Gaslaser

- He-Ne, CO₂, Ar+

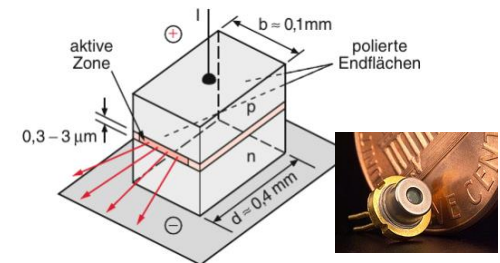
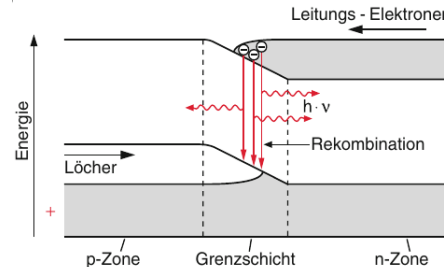


Festkörper

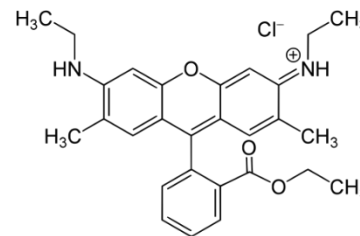
- Übergangsmetalle (Cr³⁺:Al₂O₃ – Rubin, Ti:Al₂O₃)
- Seltenerdionen (Nd³⁺:YAG, Erbium Faserlaser)



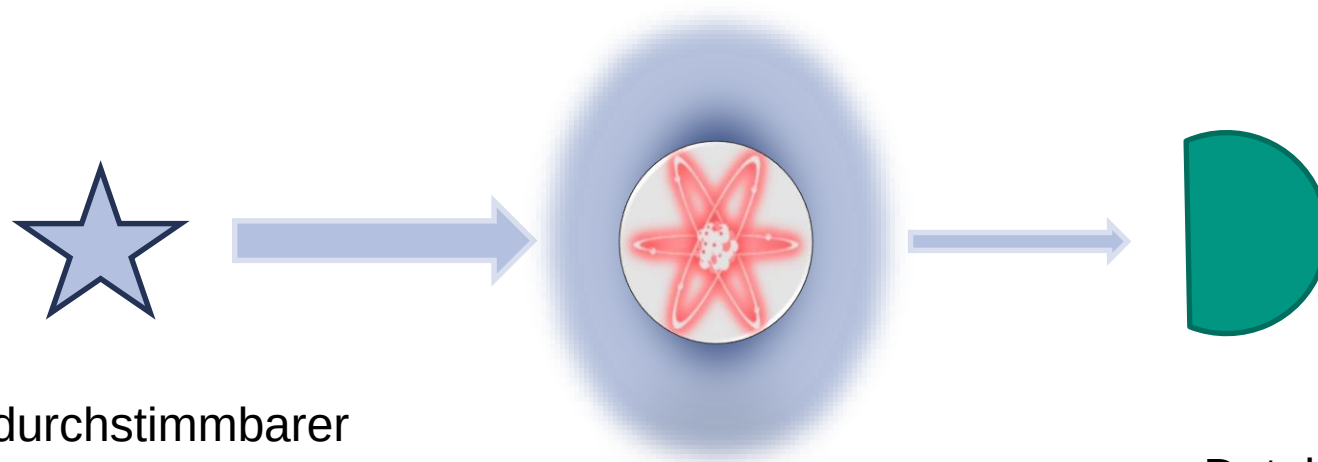
- Halbleiter Diodenlaser



- Farbstofflaser



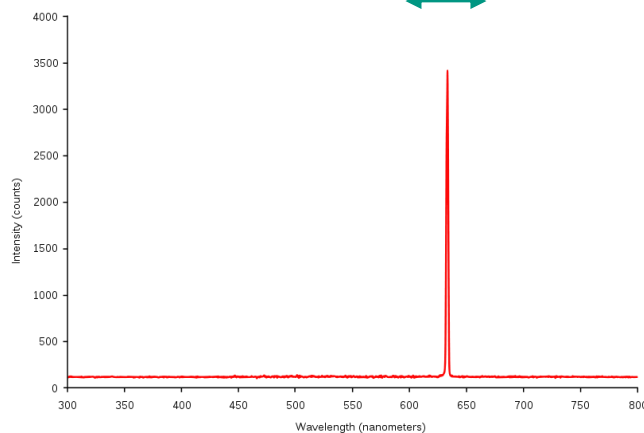
Anwendungsbeispiel: Laserspektroskopie



durchstimmbarer
Laser

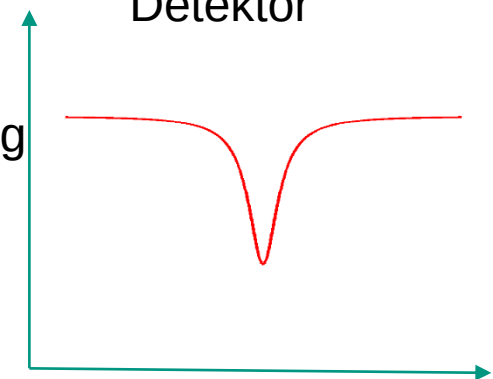
Probe,
z.B. Gas

Detektor

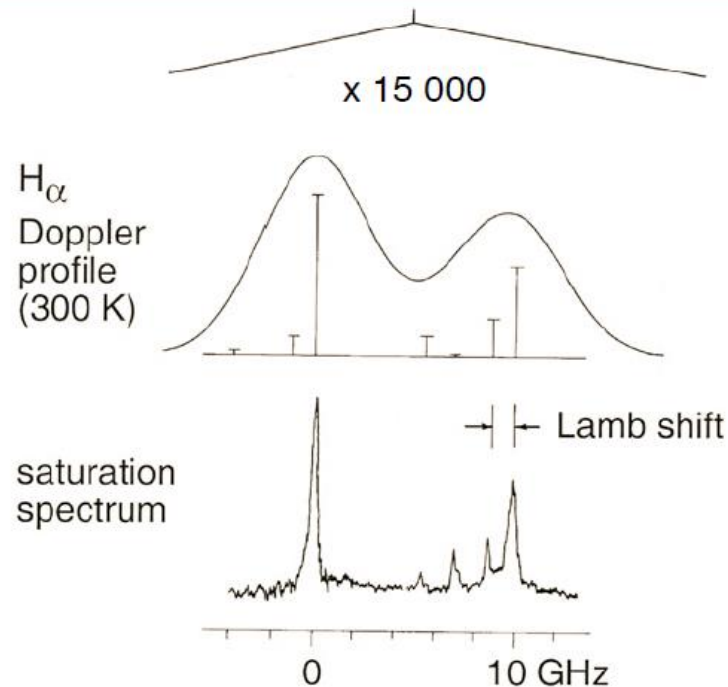
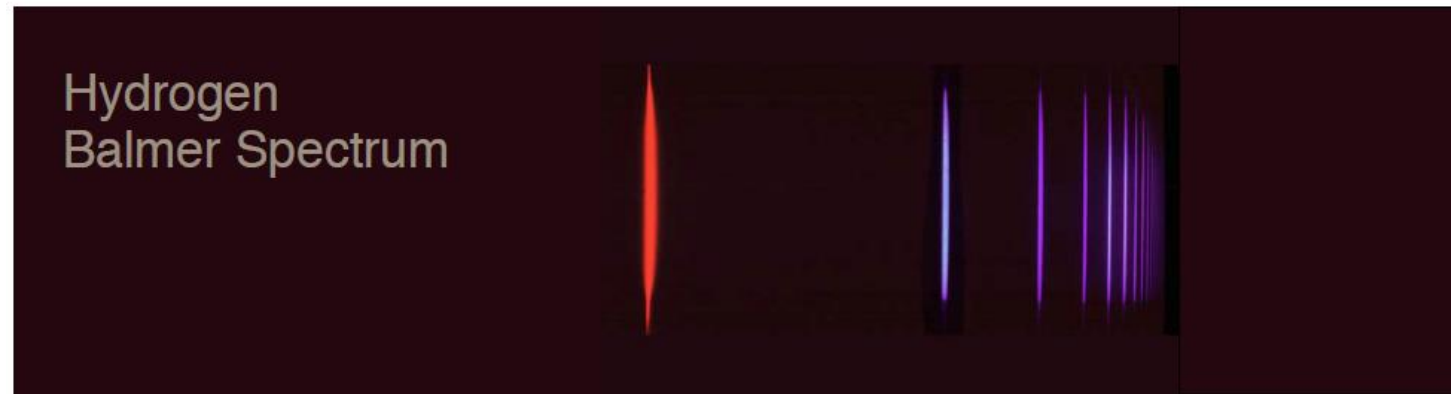


Leistung

Laserwellenlänge

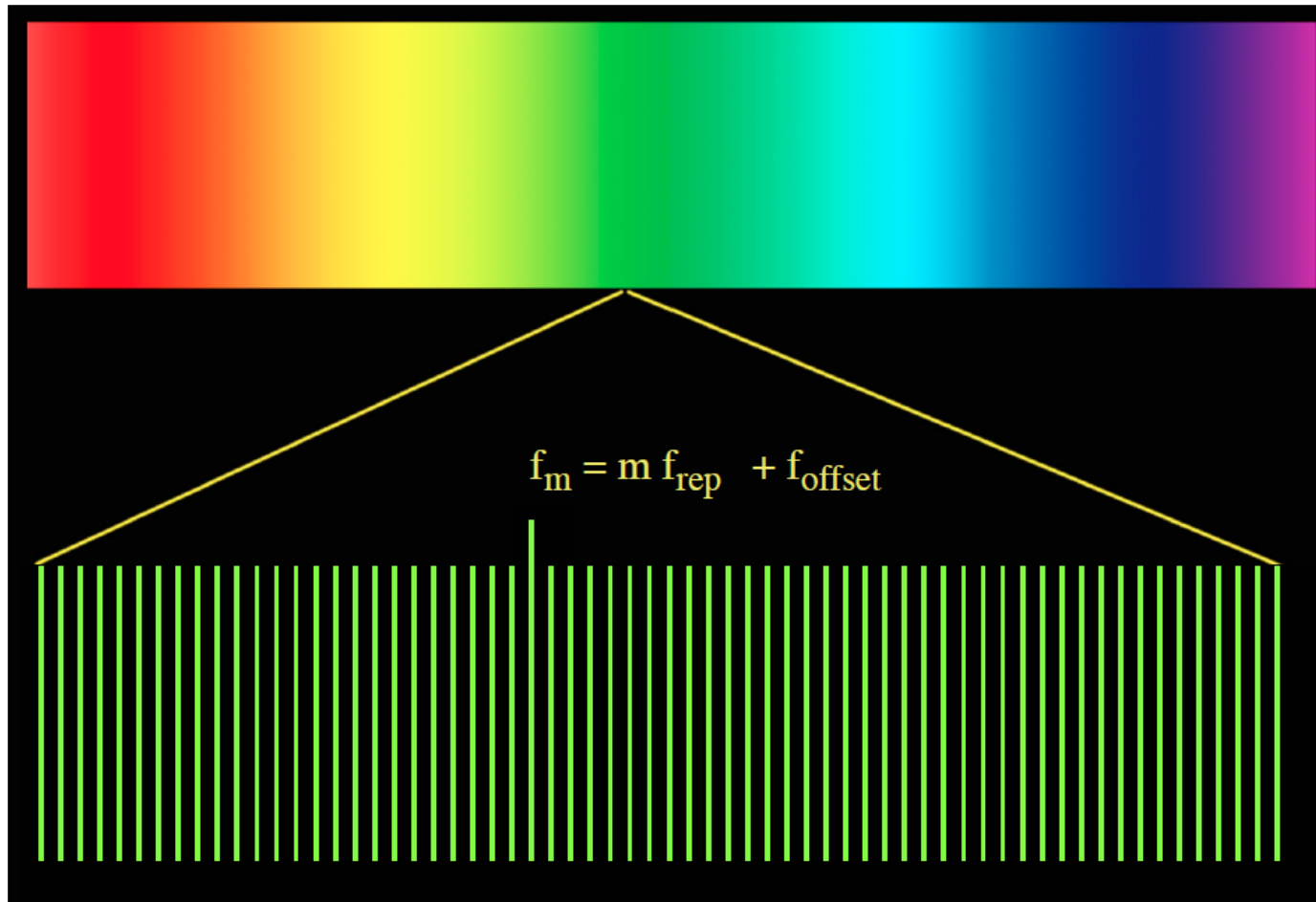


Präzisionsspektroskopie von Wasserstoff



T.W. Hänsch, I.S. Shahin,
and A.L. Schawlow,
Nature **235**, 63 (1972)

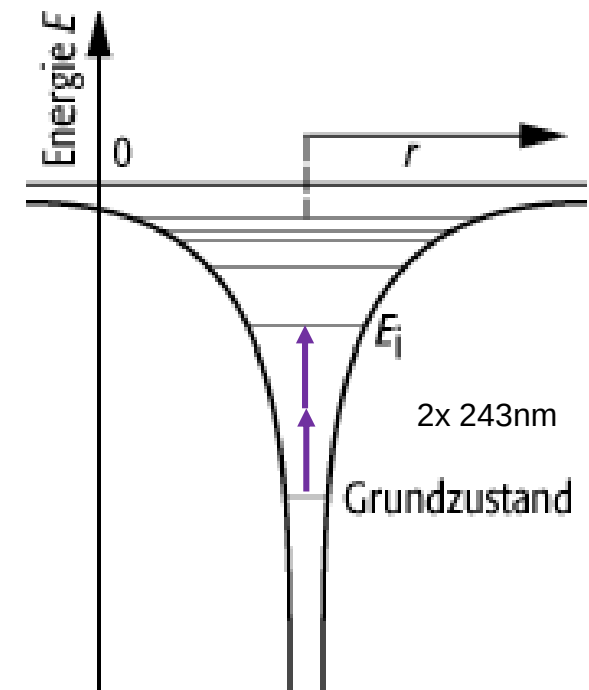
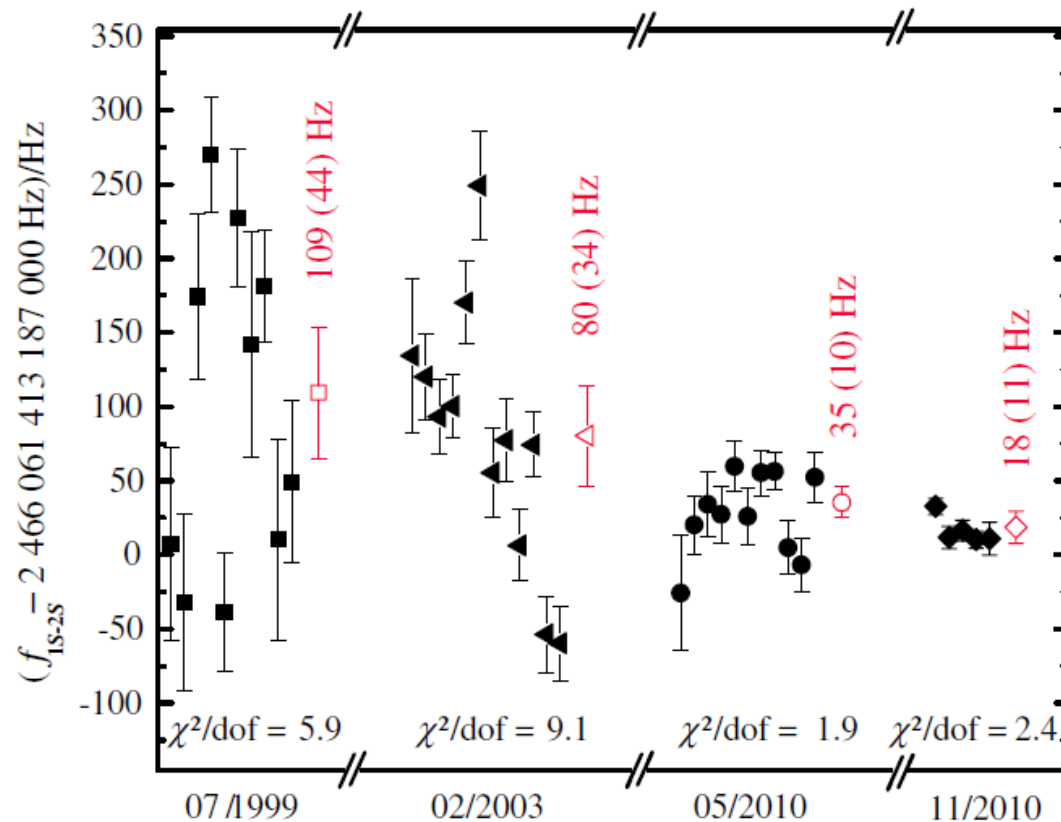
Frequenzkamm



T.W. Hänsch, private communication

Präzisionsspektroskopie

1s-2s Übergang



Relative Unsicherheit: 4×10^{-15}

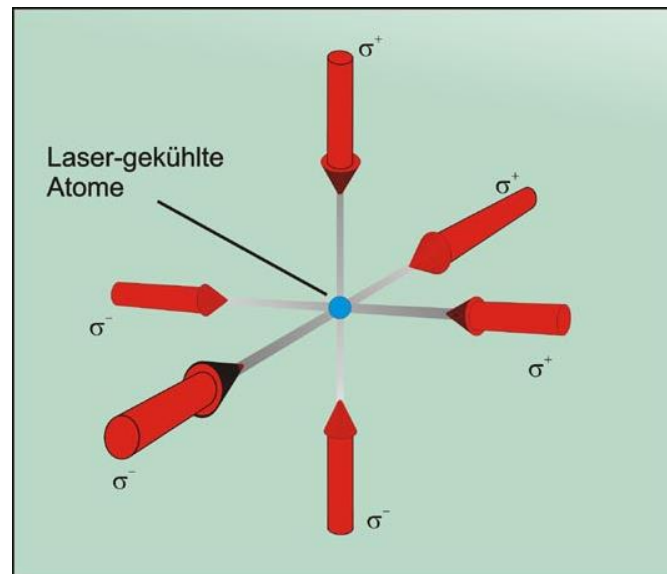
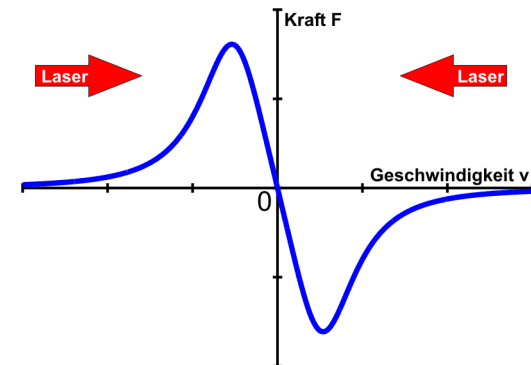
Matveev, Hänsch et al., PRL 110, 230801 (2013)

Nobelpreis 2005



Anwendungsbeispiel Laserkühlung

- Geschwindigkeitsabhängige Kraft
- 6 gegenläufige Strahlen für Kühlung von allen Seiten
- Kühlung auf bis ca. 100 μ K, begrenzt durch „Schrotrauschen“ – zufällige Emissionsrichtung



Optische Pinzette

Stark Effekt

- äußeres Feld induziert elektrisches Dipolmoment

$$d^{ind} = \alpha E$$

- α Polarisierbarkeit

- Energieverschiebung

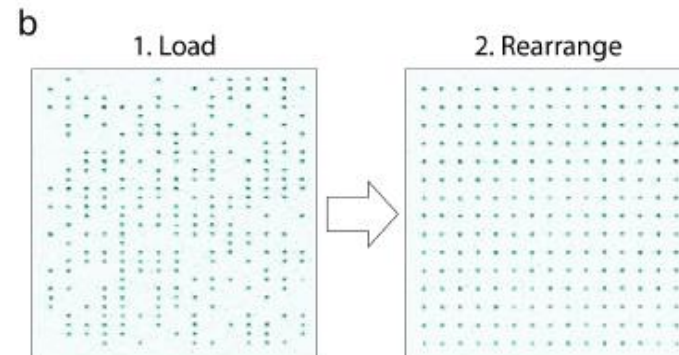
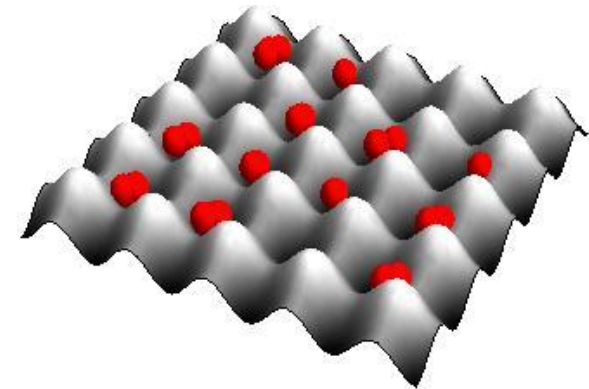
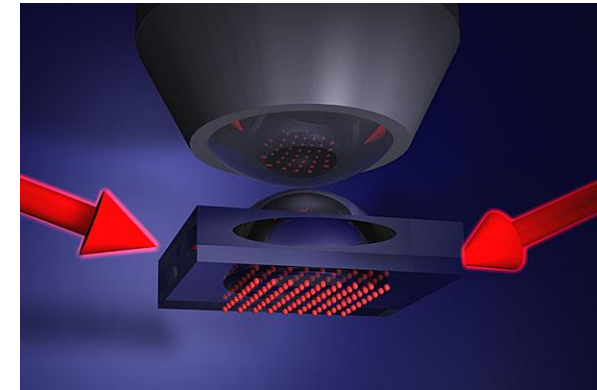
$$\Delta U = -d^{ind} E = -\alpha E^2$$

- Für räumlich variierende Intensität $I \propto E^2$

$$F = -\nabla U$$

- Z.B. Für 2D Stehwelle $I \propto \cos^2 kx \cos^2 ky$

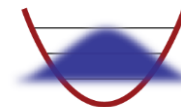
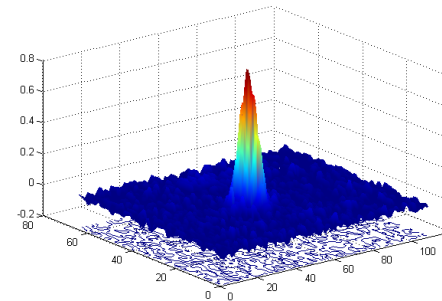
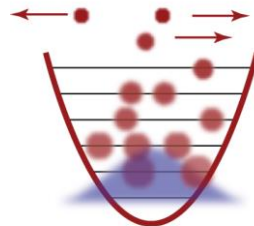
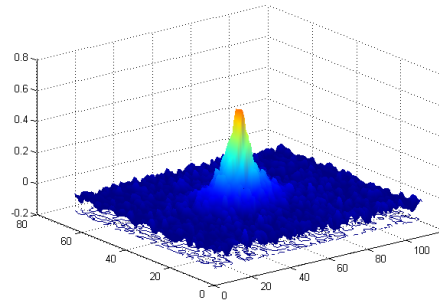
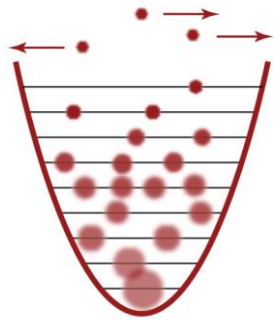
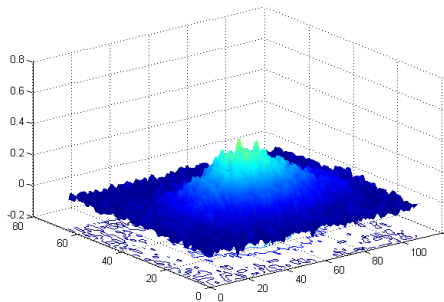
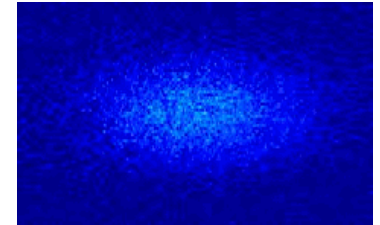
- „Eierkarton“ für Atome: Optisches Gitter



Bose Einstein Kondensat (BEC)

Viele Atome bilden eine
makroskopische Materiewelle

Schattenbilder der
atomaren Dichteverteilung



Interferenz zweier BECs

