

Kapitel 1.

Theoretische Grundlagen der partiell gesättigten Fluoreszenz

1.1. Verzweigungsverhältnisse und Lebensdauern

Der Begriff der atomaren Übergangswahrscheinlichkeit ist mit dem diskreten Anteil atomarer Spektren und damit mit der quantenmechanischen Natur des Atoms verknüpft. Er beschreibt die Wahrscheinlichkeit pro Zeitintervall eines Übergangs zwischen zwei diskreten Zuständen. Da diese Zustände stationäre Lösungen der zeitunabhängigen Schrödinger-Gleichung sind, ist eine nichtverschwindende Zeitentwicklung zunächst überraschend. Durch eine Störung des atomaren Potentials, etwa durch Stöße oder äußere Felder, werden die Besetzungswahrscheinlichkeiten der Zustände zeitabhängig. In analoger Weise lässt sich die natürliche Lebensdauer als Folge der Störung stationärer Zustände durch das Vakuumfeld verstehen [Milloni 1984].

Die Übergangsraten lassen sich in strahlungsinduzierte, stoßinduzierte und spontane Prozesse aufteilen. Im Sinne einer Lebensdauerermessung ungestörte Atome wechselwirken weder untereinander, noch mit einem

Kapitel 1. Grundlagen der partiell gesättigten Fluoreszenz

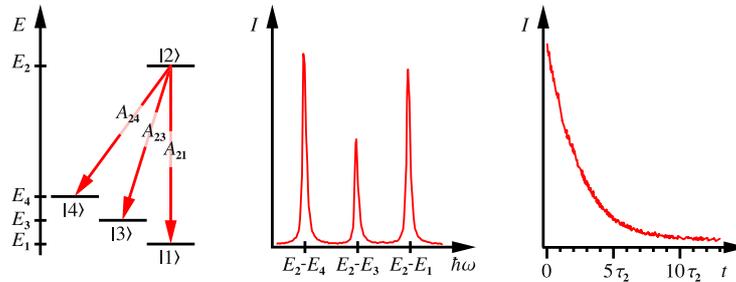


Abbildung 1.1.: Zusammenhang zwischen Übergangswahrscheinlichkeiten, Linienintensitäten und der Strahlungslebensdauer

von außen einwirkenden Störfeld, vom Feld des anregenden Lasers abgesehen. Daher erfolgen nach der Laseranregung ausschließlich spontane Zerfälle in verschiedene untere Zustände (vgl. Abb. 1.1). Die relativen Wahrscheinlichkeiten für einen Zerfall auf einem der möglichen Kanäle äußern sich in Spektrallinien unterschiedlicher Intensität. Wird die Summe aller Zerfallswahrscheinlichkeiten eines Niveaus $|i\rangle$ in andere Niveaus $|k\rangle$ auf 1 normiert, spricht man von Verzweungsverhältnissen R_{ik} . Die absolute Wahrscheinlichkeit eines Zerfalls des Zustandes $|i\rangle$ ist durch seine natürliche Lebensdauer τ_i , auch Strahlungslebensdauer genannt, gegeben. Eine Normierung der Summe der relativen Übergangswahrscheinlichkeiten auf die inverse Lebensdauer führt zu absoluten Übergangswahrscheinlichkeiten A_{ik} (Einstein-A-Wert der spontanen Emission):

$$\sum_{k \neq i} A_{ik} = \frac{1}{\tau_i}, \quad R_{ik} = \frac{A_{ik}}{\sum_k A_{ik}} = A_{ik} \tau_i. \quad (1.1)$$

Die Kenntnis absoluter Übergangswahrscheinlichkeiten ist für die Dia-

1.2. Laser-Atom-Wechselwirkung

agnostik an Laborplasmen und stellaren Plasmen von großem Interesse, da in vielen Fällen mit ihrer Hilfe aus spektroskopischen Daten absolute Teilchendichten gewonnen werden können.

1.2. Laser-Atom-Wechselwirkung

Ausgangspunkt der Berechnung zeitabhängiger, partiell gesättigter Fluoreszenzsignale als Folge einer Breitbandanregung durch Multimoden-Laserstrahlung ist die störungstheoretische Beschreibung eines Atoms in Wechselwirkung mit einer ebenen elektromagnetischen Welle. Als semiklassische Näherung bezeichnet man dabei die Vernachlässigung der Quantennatur des Lichtes. Sie ist gültig, wenn sich in einer Mode des Feldes viele Photonen befinden, was bei einer Laseranregung immer der Fall ist. Die Welle hat dann die Form

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 \cos(\omega t - kz). \quad (1.2)$$

Da die Wellenlänge für Beobachtungen im optischen Bereich wesentlich größer als die Abmessungen des Atoms ist, können Gradienten vernachlässigt werden (Dipolnäherung). Der *Hamiltonian* setzt sich dann aus dem ungestörten Hamilton-Operator und dem Skalarprodukt von Dipoloperator und elektrischem Feld zusammen:

$$\hat{H} = \hat{H}_0 - e\mathbf{r} \cdot \mathbf{E}_0 \cos(\omega t). \quad (1.3)$$

Die Zeitentwicklung des gestörten Systems wird berechnet, indem der Zustand als Superposition der Eigenzustände des ungestörten Systems beschrieben wird. Diese Eigenzustände haben die Ortswellenfunktion u_i und die zeitabhängigen Amplituden $a_i(t)$. Für ein Zwei-Niveau-

Kapitel 1. Grundlagen der partiell gesättigten Fluoreszenz

System mit den Zuständen $|1\rangle, |2\rangle$ lautet diese Superposition

$$\psi(\mathbf{r}, t) = a_1(t) u_1(\mathbf{r}) e^{-iE_1 t/\hbar} + a_2(t) u_2(\mathbf{r}) e^{-iE_2 t/\hbar}. \quad (1.4)$$

Durch Einsetzen in die zeitabhängige Schrödinger-Gleichung erhält man:

$$\begin{aligned} \dot{a}_1(t) &= -\frac{1}{\hbar} \left[a_1(t) \mathbf{E} \mathcal{D}_{11} + a_2(t) \mathbf{E} \mathcal{D}_{12} e^{i(E_1 - E_2)t/\hbar} \right], \\ \dot{a}_2(t) &= -\frac{1}{\hbar} \left[a_2(t) \mathbf{E} \mathcal{D}_{22} + a_1(t) \mathbf{E} \mathcal{D}_{21} e^{i(E_1 - E_2)t/\hbar} \right], \end{aligned} \quad (1.5)$$

mit dem Dipol-Matrix-Element \mathcal{D}_{ik} :

$$\mathcal{D}_{ik} = -e \int u_i^* \mathbf{r} u_k dV. \quad (1.6)$$

Aufgrund der ungeraden Parität von \mathbf{r} verschwinden die Diagonalelemente der Dipol-Matrix. Ist das Atom ursprünglich im unteren Zustand $|1\rangle$, also $a_1(0) = 1, a_2(0) = 0$, erhält man für die Zeitentwicklung des oberen Zustandes

$$a_2(t) = \frac{R_{12}}{2} \left[\frac{e^{i(\omega_{21} - \omega)t} - 1}{\omega_{21} - \omega} + \frac{e^{i(\omega_{21} + \omega)t} - 1}{\omega_{21} + \omega} \right], \quad (1.7)$$

wobei $R_{12} = \mathcal{D}_{12} E_0 / \hbar$ die Rabi-Frequenz des Übergangs bei gegebener Feldamplitude E_0 ist. Eine nennenswerte Besetzungsänderung findet nur statt, wenn die eingestrahlte elektromagnetische Welle nahresonant zum atomaren Übergang ist. Dann gilt $|\omega_{21} - \omega| \ll \omega_{21}$ und der zweite Term kann vernachlässigt werden (*rotating wave approximation*). Für das Betragsquadrat der Zustandsamplitude ergibt sich somit

$$|a_2(t)|^2 = \frac{R_{12}^2}{4} \frac{\sin((\omega_{21} - \omega)t/2)}{(\omega_{21} - \omega)/2}. \quad (1.8)$$

1.2. Laser-Atom-Wechselwirkung

Diese Gleichung beschreibt die Besetzungszillation des Zweizustandssystems bei Einstrahlen einer ebenen, monochromatischen Welle. Wird, wie bei Fluoreszenzmessungen üblich, gepulste Multimoden-Laserstrahlung verwendet, muss die Wirkung der einzelnen Moden summiert werden. Die Gesamtwahrscheinlichkeit eines Übergangs ergibt sich dann als

$$P_{12}(t) = \int |a_2(t)|^2 d\omega = \frac{\mathcal{D}_{12}^2}{2\epsilon_0 \hbar^2} \int \rho(\omega) \frac{\sin((\omega_{21} - \omega)t/2)}{(\omega_{21} - \omega)/2} d\omega. \quad (1.9)$$

Im Falle der Breitbandanregung wird das Linienprofil des atomaren Übergangs vollständig vom Spektrum des Störfeldes überdeckt. Die Lösung des Integrals 1.9 führt mit einer konstanten spektralen Strahldichte $\rho_{\omega_{21}}$ zu einer zeitunabhängigen Übergangswahrscheinlichkeit:

$$\frac{d}{dt} P_{12}(t) = \frac{\pi}{\epsilon_0 \hbar^2} \mathcal{D}_{12}^2 \rho_{\omega_{21}} = \rho_{\omega_{21}} B_{12}^\omega. \quad (1.10)$$

Besetzungszillationen und zeitlich konstante Übergangswahrscheinlichkeiten sind Grenzfälle von vollständiger und vollständig verschwindender Kohärenz. Im allgemeinen Fall muss das System durch einen Kohärenzterm mit einer endlichen Relaxationszeit beschrieben werden, die durch die Ankopplung der kohärent angeregten Atome mit dem umgebenden inkohärenten „Wärmebad“ gegeben ist.

Die Existenz von kohärenten Effekten äußert sich meist in einer periodischen Modulation des Fluoreszenzsignals. Während der Wechselwirkung des Atoms mit dem Laserpuls sind dies die bereits erwähnten Rabi-Oszillationen. Doch auch nach Abklingen des Lasers sind kohärente Effekte zu beobachten. Reicht die spektrale Breite des Laserpulses aus, um zwei Übergänge gleichzeitig zu pumpen, ist eine Modulation des exponentiellen Zerfalls durch sogenannte *Quantumbeats* zu