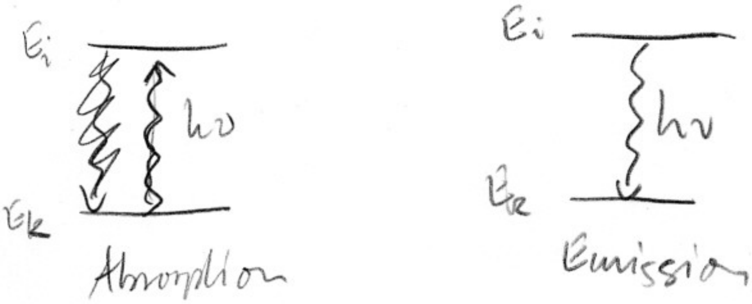
# 7. Emission und Absorption elektromagnetischer Strahlung durch Atome

Bohr'sches Atommodell: stationäre Zustände $E_i$, $E_k$




falls $E_i - E_k = h\nu$ (1)
(Energieerhaltung)

Experimentell: – nicht jede gemäss (1) mögliche Emissions- oder Absorptionslinie sichtbar. → <u>Auswahlregeln</u> (zusätzlich zu (1))

– sehr unterschiedliche Intensitäten für verschiedene Übergänge
→ Berechnung der <u>Übergangswahrscheinlichkeiten</u> aus den Wellenfunktionen

sichtbar

– Übergänge zwischen äusseren, schwach gebundenen Elektronen → $\Delta E \sim eV$ → infrarot bis ultraviolett (UV)
angeregtes Elektron „Leuchtelektron"

– innere, stark gebundene Elektronen → grössere Energien, Emission bis ins <u>Röntgengebiet</u> → Strukturaufklärung

– atomare Übergänge: keine streng monochromatische Strahlung, Spektrallinien mit <u>Frequenzverteilung</u> um eine Mittenfrequenz

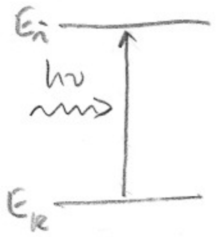
# (7.1.) Übergangswahrscheinlichkeiten

Atom: Zustand bei Energie $E_i$, $E_k$

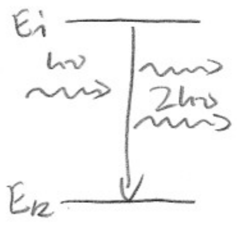
Strahlungsfeld: spektrale Energiedichte $w(\nu)$

Photon: $h\nu$, $E_i = E_k + h\nu$

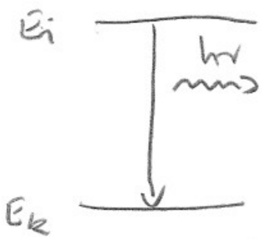
Absorption




stimulierte Emission
induzierte Emission




spontane Emission




$W_{ki} = B_{ki}\, w(\nu)$ (2)

$W_{ik}^{\text{stimuliert}} = B_{ik}\, w(\nu)$ (3)

emittiertes photon ist in derselben Eigenschwingung / Mode wie das induzierende photon → fliegen in selbe Richtung, in phase

$W_{ik}^{\text{spontan}} = A_{ik}$ (3a)

- spontan, i.e. ohne äusseres Feld / Anregung
- beliebige Richtung
- hängt nur von Wellenfunktionen $E_i$, $E_k$ ab, nicht aber vom Strahlungsfeld

$W_{ki}$, $W_{ik}$: Übergangswahr. pro Zeiteinheit / Übergänge pro Sekunde

$w(\nu)$: spektrale Energiedichte $w(\nu) = n(\nu)\cdot h\nu$

$n(\nu)$ = # photonen pro Spektralintervall $\Delta\nu = 1\,s^{-1}$

$B_{ki}$, $B_{ik}$, $A_{ik}$: Einstein-Koeffizienten für Absorption ($B_{ki}$), stimulierte Emission ($B_{ik}$) und spontane Emission ($A_{ik}$)

wie gross sind diese Koeffizienten für gegebene Zustände $i$, $k$?

# ~~Alternative~~ Betrachtung der Einstein Koeffizienten

Spontane Emission; $W_{ik}^{spon} = A_{ik}$

Stimulierte Emission: $W_{ik}^{stim} = B_{ik}\, w(\nu)$

Absorption: $W_{ki} = B_{ki}\, w(\nu)$

$N_i$ Atome im Zustand $E_i$

$N_k$ Atome im Zustand $E_k$

Strahlungsfeld: $w(\nu)$

Stationäres Gleichgewicht: Zustandsbesetzungen konstant, $\dot{N}_i = \dot{N}_k = 0$

$\rightarrow$ Emissionsrate = Absorptionsrate

$$A_{ik} N_i + B_{ik}\, w(\nu)\, N_i = B_{ki}\, w(\nu)\, N_k \qquad (4)$$

thermisches Gleichgewicht:
$$\frac{N_i}{N_k} = \frac{g_i}{g_k}\, e^{-\underbrace{(E_i - E_k)}_{h\nu}/kT} \qquad (5)$$

$g$: Entartung des Zustandes, z.B. $2J+1$ für Zustand mit Gesamtdrehimpuls $J$

aus (4) folgt
$$A_{ik} = w(\nu)\left(-B_{ik} + B_{ki}\frac{N_k}{N_i}\right)$$

$$\Rightarrow \quad w(\nu) = \frac{A_{ik}/B_{ik}}{\frac{B_{ki}}{B_{ik}}\frac{g_k}{g_i}\, e^{h\nu/kT} - 1} \qquad (6)$$

vergleiche mit der spektralen Energiedichte des thermischen Strahlungsfeldes (Planck-Formel)

$$w(\nu) = \frac{8\pi h\nu^3/c^3}{e^{h\nu/kT} - 1} \qquad (7)$$

$\Rightarrow$
$$\boxed{\begin{aligned} B_{ik} &= \frac{g_k}{g_i} B_{ki} \qquad (8a)\\ A_{ik} &= \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} B_{ik} \qquad (8b)\end{aligned}}$$

$\to\ = 1 \cdot h\nu = w_1(\nu)$ = Energiedichte mit 1 Photon in Mode

i) $$\frac{A_{ik}}{B_{ik}} = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} = \underbrace{\frac{8\pi\nu^2}{c^3}}_{\text{Moden Dichte } (*)} \underbrace{h\nu}_{\text{photon energie}}$$

$$\frac{A_{ik}}{B_{ik}\, w_1(\nu)} = \frac{8\pi\nu^2}{c^3}$$

$\boxed{\text{spontane Emission = stimulierte Emission in alle Moden hinein bei einem Photon in der stimulierenden Mode.}}$

(( (*) 

$E \propto \sin\left(\frac{\pi n}{L} x\right) \to$ k-Raum Dichte: $\frac{L^3}{\pi^3}$ $\quad k = \frac{2\pi}{\lambda}$

\# Moden zwischen k und k+dk $= \cancel{4}\cancel{\pi} k^2 dk \cdot \frac{1}{\pi^{\cancel{3}2}} \cdot \overset{n>0 \text{ oktant}}{\frac{1}{8}} \cdot \overset{E \parallel x,y}{\cancel{2}}$ Dispersion: $\nu \cdot \lambda = \nu \frac{2\pi}{k} = c \to k = \frac{2\pi\nu}{c}$

$$= \frac{k^2 dk}{\pi^2}$$

$$= \frac{8\pi\nu^2}{c^3} d\nu \qquad ))$$

ii) für Strahlungsfeld mit n Photonen in <u>einer</u> Mode:

$$\frac{W_{ik}^{ind, Mode}}{W_{ik}^{spont, Mode}} = \frac{B_{ik}\, n h\nu}{A_{ik} : \frac{8\pi\nu^2}{c^3}} = n$$

in einer gegebenen Mode: mit n-Photonen $\boxed{\text{induzierte Emission = spontane Em. in dieselbe Mode} \times n \text{ (\# Photonen)}}$

iii) $$\frac{W_{ik}^{ind}}{W_{ik}^{spont}} \overset{TDG}{=} \frac{B_{ik}\, w(\nu)_{Planck}}{A_{ik}} = \frac{1}{e^{h\nu/kT} - 1}$$

im <u>thermodyn. Gleichgewicht</u>, für $h\nu \gg kT$: Spontane Emission dominiert <u>exponentiell</u> (z.B. für x-Rays bei ZT)

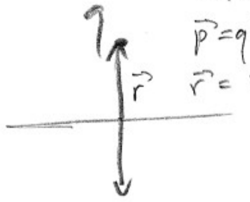
für $h\nu \ll kT$: stimulierte Emission dominiert $\propto \frac{kT}{h\nu}$

<u>Bemerkung Spontane Emission</u>

grundlegende Erklärung: QED → quantisierung EM Felder → Vakuum hat Nullpunktschwankungen z.B. für E-Feld → kann Emission stimulieren

# Dipolstrahlung

**klassische Erzeugung Strahlung: Dipol**




Dipol Moment

$\vec{p} = q\vec{r}$

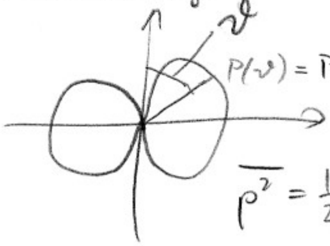
$\vec{r} = \vec{r}_0 \sin(\omega t)$ (10)

Abstrahlung über alle Winkel $\vartheta$ gemittelt:

$$\overline{P} = \frac{2}{3} \frac{\overline{p^2}\,\omega^4}{4\pi\varepsilon_0 c^3} \quad (11)$$

(Annahme $\lambda \gg |\vec{r}_0|$, Dipolnäherung)

Abstrahlung:

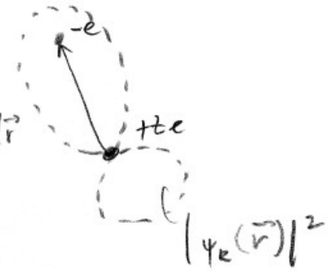



$\overline{p^2} = \frac{1}{2} p_0^2$ (11b)

**quantenmechanisch:** $\overline{p^2} \longrightarrow \langle p^2 \rangle$

klassischer Mittelwert — qm Erwartungswert des el. Dipolmomentes

$\langle k_k \rangle = \int \psi_k^* \vec{r} \psi_k d\vec{r}$




$$\langle p \rangle = e\langle r \rangle = e\int d\vec{r}\; \psi_i^*(\vec{r})\, \vec{r}\, \psi_k(\vec{r}) \quad (12)$$

$\psi_\alpha(\vec{r})$ Wellenfunktion zum Zustand mit Quantenzahlen $\alpha = (n_\alpha, l_\alpha, m_{l_\alpha}, m_{s_\alpha})$
($\alpha = i$ und $k$) (z.B. H-Atom)

$\int d\vec{r}$ Integration über Raumkoordinaten Elektron

$d\vec{r} = dx\,dy\,dz$ oder $dr = r^2 dr \sin\vartheta\, d\vartheta\, d\varphi$

(13) $\langle p \rangle =: \boxed{M_{ik} = e\int d\vec{r}\, \psi_i^*\, \vec{r}\, \psi_k}$ hängt von i,k ab: Matrixelement „Übergangsmatrixelement"

wobei $M_{ik} = M_{ki}^*$
$|M_{ik}| = |M_{ki}|$
$\Rightarrow B_{ik} = B_{ki}$

ersetze $\overline{p^2} = \frac{1}{2}(p_0)^2 \longrightarrow 2\,|M_{ik}|^2$ in (11)

$$\Rightarrow \quad \overline{P} = \frac{4}{3} \frac{\omega_{ik}^4}{4\pi\varepsilon_0 c^3} |M_{ik}|^2 = \text{mittlere Leistung / Atom} \quad (15)$$

gemäß Definition von $A_{ik}$ via mittlere emittierte Leistung $= A_{ik}\, h\nu_{ik}$ (16)

$$\boxed{A_{ik} = \frac{2}{3} \frac{\omega_{ik}^3}{\varepsilon_0 c^3 h} |M_{ik}|^2} \quad (17)$$

Einstein-Koeffizient Spontane Emission

Übergangswahrscheinlichkeit pro Sekunde

unabhängig von Strahlungsfeld $w(\nu)$