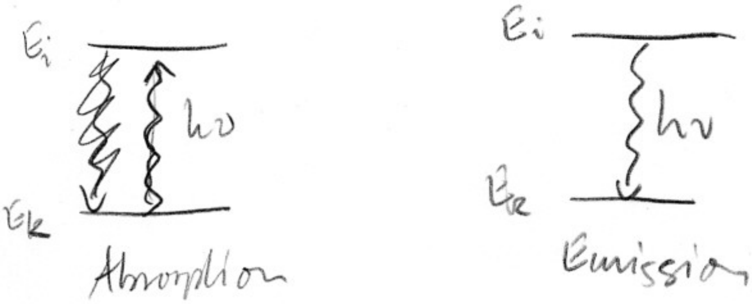
7. Emission und Absorption elektromagnetischer Strahlung durch Atome

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. → Auswahlregeln (zusätzlich zu (1))
- sehr unterschiedliche Intensitäten für verschiedene Übergänge → Berechnung der Übergangswahrscheinlichkeiten aus den Wellenfunktionen
- Übergänge zwischen äusseren, schwach gebundenen Elektronen → $\Delta E \sim eV$ → infrarot bis ultraviolett (UV) sichtbar
  angeregtes Elektron „Leuchtelektron"
- innere, stark gebundene Elektronen → grössere Energien, Emission bis ins Röntgengebiet → Strukturaufklärung
- atomare Übergänge: keine streng monochromatische Strahlung, Spektrallinien mit Frequenzverteilung um eine Mittenfrequenz

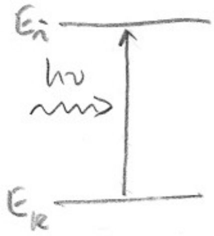
(7.1.) Übergangswahrscheinlichkeiten

Atom: Zustand bei Energie E_i, E_k

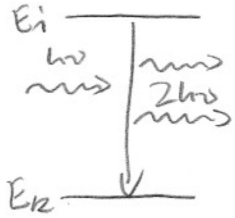
Strahlungsfeld: spektrale Energiedichte $w(\nu)$

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

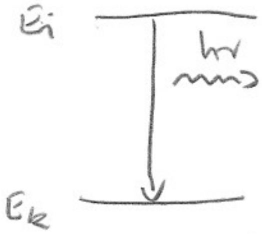
Absorption



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 in Zustand E_i
N_k Atome in 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)

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

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

$\longrightarrow = 1 \cdot h\nu = w_1(\nu)$ = Energiedichte mit 1 photon in Mode

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

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

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

(((*) 

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

n>0 oktant $\quad E \parallel x, y$

\# Moden zwischen k und k+dk $= \cancel{4}\pi k^2 dk \cdot \frac{1}{\pi^{\cancel{3}2}} \cdot \frac{1}{8} \cdot \cancel{2}$ $\quad$ 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 $\quad$ $\boxed{\text{induzierte Emission = spontane Em. in dieselbe Mode} \times n \text{ (\# Photonen)}}$

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 $\to$ quantisierung EM Felder $\to$ Vakuum hat Nullpunktschwankungen z.B. für E-Feld $\to$ kann Emission stimulieren