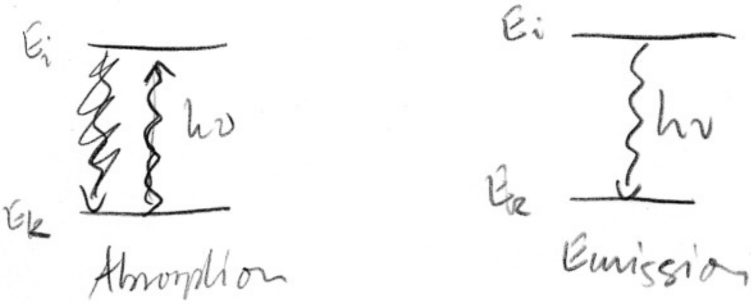
7. Emission und Absorption elektromagnetischer Strahlung durch Atome

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

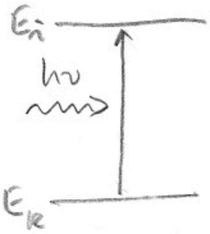
(7.1.) Übergangswahrscheinlichkeiten

Atom: Zustand bei Energie E_i, E_k

Strahlungsfeld: spektrale Energiedichte $w(\nu)$

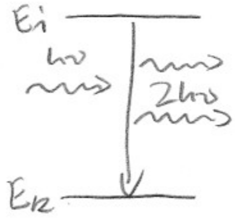
Photon: $h\nu$, $E_i = E_k + h\nu$

Absorption



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

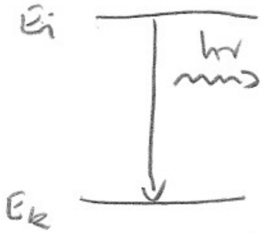
stimulierte Emission / induzierte Emission



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

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

spontane Emission



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

- 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:

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

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)

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

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

4

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

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

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

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

(((*) 

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

$n > 0$ aktuell $E \parallel x, y$

\# Moden zwischen k und $k + dk$ $= 4\pi k^2 dk \cdot \frac{1}{\pi^3 L^2} \cdot \frac{1}{8} \cdot 2$ Dispersion: $\nu \cdot \lambda = \nu \frac{2\pi}{k} = c \rightarrow k = \frac{2\pi\nu}{c}$

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

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

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

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

in einer gegebenen Mode: mit n-Photonen

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

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

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

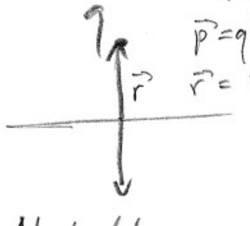
für $h\nu \ll kT$: stimulierte Emission dominiert $\propto \frac{kT}{h\nu}$

<u>Bemerkung Spontane Emission</u>

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

Dipolstrahlung

klassische Erzeugung Strahlung: Dipol

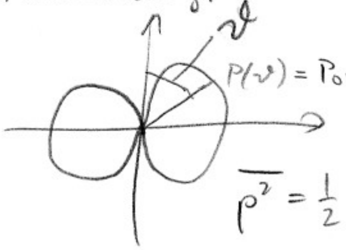


Dipol Moment
$\vec{p} = q\vec{r}$
$\vec{r} = \vec{r}_0 \sin(\omega t)$ (10)

Abstrahlung über alle Winkel ϑ gemittelt: $\overline{P} = \frac{2}{3} \frac{\overline{p^2}\,\omega^4}{4\pi\varepsilon_0 c^3}$ (11)

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

Abstrahlung:

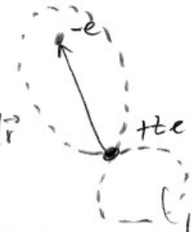


$\overline{p^2} = \frac{1}{2} p_0^2$ (11b)

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

klassischer Mittelwert — qm Erwartungswert des el. Dipolmomentes

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



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

$\psi_\alpha(\vec{r})$ 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 $d\vec{r} = r^2 dr \sin\vartheta\, d\vartheta\, d\varphi$

(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)

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

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

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

Einstein-Koeffizient Spontane Emission

Übergangswahrscheinlichkeit pro Sekunde

unabhängig von Strahlungsfeld $w(\nu)$

quantenmechanische Motivation Dipol übergangsmatrixelemente

(18) $\hat{H}\psi = \cancel{\left(\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V\right)}\psi = E\psi$ stationäre Schrödinger Gl. / Eigenwert problem

(19) $\hat{H}\psi = -\frac{\hbar}{i}\frac{\partial \psi}{\partial t}$ zeitabhängige Schrödinger Gl.

Sei $H = H_0 + V'(x,t)$ mit $V'(x,t)$: Störpotential

$H_0 = \frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V(x)$, ungestörter Hamiltonian ~~2 Niveaus Situation~~

Sei $H\psi_\alpha = E_\alpha \psi_\alpha$ und $H\psi_\beta = E_\beta \psi_\beta$

$\psi_\alpha = u_\alpha(x,y,z)\, e^{-\frac{i}{\hbar}E_\alpha t}$ $\quad \psi_\beta = u_\beta(x,y,z)\, e^{-\frac{i}{\hbar}E_\beta t}$

$\Psi = c_\alpha \psi_\alpha + c_\beta \psi_\beta$ ist auch Lsg von $H_0\psi = -\frac{\hbar}{i}\frac{\partial \psi}{\partial t}$ mit $c_{\alpha,\beta}$ zeitunabhängig, aber nicht mehr von $H\psi = -\frac{\hbar}{i}\frac{\partial \psi}{\partial t}$

finde Lsg., bzw Näherungslösung (→ Übergänge) $\overset{*}{\Rightarrow}$

mit Randbed. $c_\alpha = 1$, $c_\beta = 0$ @ $t=0$, ⇒ finde $c_\beta(t)$ ⇒ Dipolmatrix el.

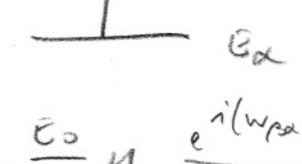
$$\frac{dc_\beta}{dt} \approx +\frac{i}{\hbar}\, e^{\frac{i}{\hbar}(E_\beta - E_\alpha)t}\, E_0 \cos(\omega t)\, M_{\beta\alpha} \qquad \omega_{\beta\alpha} = \frac{E_\beta - E_\alpha}{\hbar}$$

* unter Annahme:
- ebene EM Welle
- nur $\vec{E}$-Feld betrachten (nicht $\vec{B}$)
- $\vec{E}$ Feld homogen ($\lambda \gg a_0$)
- ~~Strahlung~~ Übergang von $\psi_\alpha \to \psi_\beta$ (stationärer Anfangszustand → stationärer Endzustand)

$$\frac{dc_\beta}{dt} = \frac{i}{2\hbar} E_0 M_{\beta\alpha}\left(e^{i(\omega_{\beta\alpha}+\omega)t} + e^{i(\omega_{\beta\alpha}-\omega)t}\right)$$

$$c_\beta(t) = \int_0^t \frac{dc_\beta}{dt}\,dt = \frac{E_0}{2\hbar} M_{\beta\alpha}\left\{\frac{e^{i(\omega_{\beta\alpha}+\omega)t}-1}{(\omega_{\beta\alpha}+\omega)} + \frac{e^{i(\omega_{\beta\alpha}-\omega)t}-1}{\omega_{\beta\alpha}-\omega}\right\}$$

Absorption



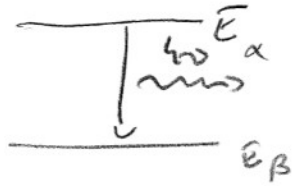
$$\omega_{\beta\alpha} = \frac{E_\beta - E_\alpha}{\hbar} > 0$$

$\rightarrow |\omega_{\beta\alpha} + \omega| \gg |\omega_{\beta\alpha} - \omega| = \Delta\omega$

$$c_\beta(t) \sim \frac{E_0}{2\hbar} M_{\beta\alpha} \frac{e^{i(\omega_{\beta\alpha}-\omega)t}-1}{\omega_{\beta\alpha}-\omega}$$, calculate $c^* c$, use $(e^{ix}-1)(e^{-ix}-1) = 2(1-\cos x) = 4\sin^2(\frac{x}{2})$

$$|c_\beta(t)|^2 \sim \frac{E_0^2}{\hbar^2} |M_{\beta\alpha}|^2 \frac{\sin^2(\frac{1}{2}\Delta\omega\, t)}{(\Delta\omega)^2}$$

Emission

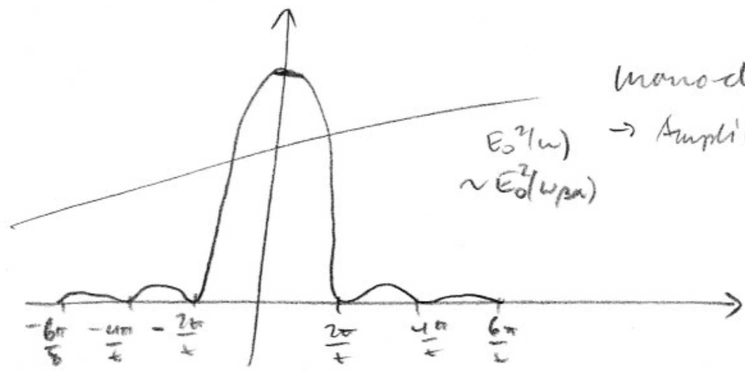


$\omega_{\beta\alpha} = \frac{E_\beta - E_\alpha}{\hbar} < 0$,

$|\omega_{\beta\alpha} - \omega| \gg |\omega_{\beta\alpha} + \omega| = |\Delta\omega|$

dito Absorption, i.a. same $|c_\beta(t)|^2$

→ $\boxed{\text{Absorption} = \text{Emissionswahrscheinlichkeit}}$



monochrom → Störung so lang eingeschaltet
→ Amplitude gegen Null → Zeit $t \to \infty$

→ δ-peak

→ $\omega_{\beta\alpha} = \omega$

$\boxed{\hbar\omega = |E_\beta - E_\alpha|}$

falls Licht kontinuierliches Spektrum: $E^2(\omega) \propto I(\omega)$

Integriere über ω, benutze $E_0^2(\omega) \sim E_0^2(\omega_{\beta\alpha})$, $d\omega = d\Delta\omega$

$$\int_{-\infty}^{\infty} d\Delta\omega \, \frac{E_0^2(\omega_{\beta\alpha})|M_{\beta\alpha}|^2}{\hbar^2} \, \frac{\sin^2(\frac{1}{2}\Delta\omega t)}{\Delta\omega^2}$$

$$= \frac{E_0^2(\omega_{\beta\alpha})\,|M_{\beta\alpha}|^2}{\hbar^2} \, \frac{t^2}{4} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\sin^2(\frac{1}{2}\Delta\omega t)}{\frac{1}{2}\Delta\omega t} \, d(\Delta\omega) \qquad \tfrac{1}{2}\Delta\omega t = \xi, \; d\Delta\omega = \tfrac{2}{t} d\xi$$

$$= \frac{E_0^2(\omega_{\beta\alpha})\,|M_{\beta\alpha}|^2}{\hbar^2} \, 2t \underbrace{\int_{-\infty}^{\infty} \frac{\sin^2\xi}{\xi^2} \, d\xi}_{\pi} = \frac{\pi E_0^2(\omega_{\beta\alpha})\,|M_{\beta\alpha}|^2}{2\hbar^2} \, t \qquad \to \text{lin. in } t$$

Wahrscheinlichkeit, Atom in ψ_β zu finden wächst linear mit Zeit

→ Übergangswahrscheinlichkeit pro sec. $W_{\alpha\beta} = |c_\beta(t)|^2 / t$

$$\boxed{W_{\alpha\beta} = \frac{\pi E_0^2(\omega_{\beta\alpha})\,|M_{\beta\alpha}|^2}{2\hbar^2}}$$

Herleitung Einstein Koeffizienten

thermisches Strahlungsfeld: inkohärent → addiere Intensitäten / Übergangsraten für einzelne x, y, z Komponenten von $\vec{E}$.

polarisiert $\parallel x$, fortschreitend $\parallel z$, $E_x = B_y$, E-dichte:

$$\frac{1}{8\pi}\left(E_x^2 + B_y^2\right) = \frac{1}{4\pi} E_x^2$$

$$E_x = E_0 \cos(\omega t)$$
$$\overline{E_x^2} = \frac{1}{2} E_{0x}^2 \quad \text{Zeitmittel}$$

$$w_x(\omega)\, d\omega = \frac{1}{4\pi} \overline{E_x^2}(\omega)\, d\omega = \frac{1}{8\pi} E_{0x}^2\, d\omega$$

aber im isotropen Feld: $w_x = w_y = w_z = \frac{1}{3} w \rightarrow E_{0x}^2 = E_{0y}^2 = E_{0z}^2 = \frac{8\pi}{3} w(\omega)$

$$\rightarrow W_{\alpha\beta} = W_{\alpha\beta}^x + W_{\alpha\beta}^y + W_{\alpha\beta}^z = \overbrace{\frac{4\pi^2}{3\hbar^2} \underbrace{|M_{\beta\alpha}|^2}_{= |M_{\beta\alpha}^x|^2 + |M_{\beta\alpha}^y|^2 + |M_{\beta\alpha}^z|^2}}^{B_{\beta\alpha}} w(\omega_{\beta\alpha}) \xrightarrow[SI]{} \frac{\pi}{3\varepsilon_0\hbar^2} |M_{\beta\alpha}|^2\, w(\omega_{\beta\alpha})$$

$$\boxed{B_{\beta\alpha} = \frac{\pi}{3\varepsilon_0\hbar^2} |M_{\beta\alpha}|^2}$$

benutze A_{ik} (17)

$$\frac{A_{ik}}{B_{ik}} = \frac{\cancel{8}}{\cancel{3}} \frac{\omega^3}{\cancel{4} c^3 \cancel{\hbar}} \cdot \frac{\cancel{3}\hbar}{\cancel{8}\pi^2}$$

$$= \frac{\hbar\omega^3}{\pi^2 c^3} = w(\omega) \rightarrow \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} \quad \text{dito vorher}$$

$$w(\omega)d\omega = \frac{\hbar\omega^3}{\pi^2 c^3}\, d\omega = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3}\, d\nu = w(\nu)\, d\nu$$