

Spektroskopie

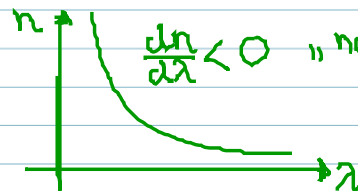
20-10-2016

Folgen Geschichte der Spektroskopie

Snellius  $\frac{\sin \alpha}{\sin \beta} = \frac{n_2}{n_1}$

0. Einführung

Brechungsindex  $n$   $n = \frac{c_0}{c_{\text{Medium}}}$



anomale Dispersion tritt in Richtung Absorption auf

Fraunhofer's quantitative Spektroskopie

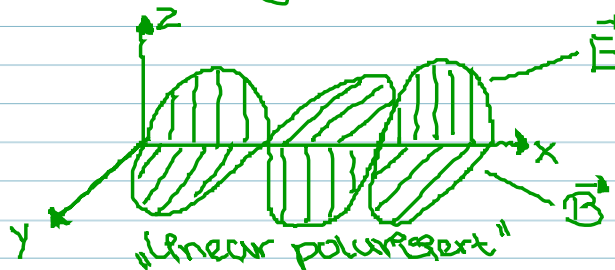
- Absorptionsspektrum der Sonne  
charakteristische Linien  
mit einem Gitter

- Transmissionsgitter  
Unabhängig vom Brechungs-  
index  $n$

Gittergleichung  
 $d \sin \alpha = n \lambda = g \sin(\alpha)$

1. Wechselwirkung Licht-Materie

1.1 Elektromagnetische Strahlung



transversal  
harmonische  
Schwingungen der  
gekoppelten elektro-  
magnetischen Feld  
 $\rightarrow E \perp B$

# Spektroskopie

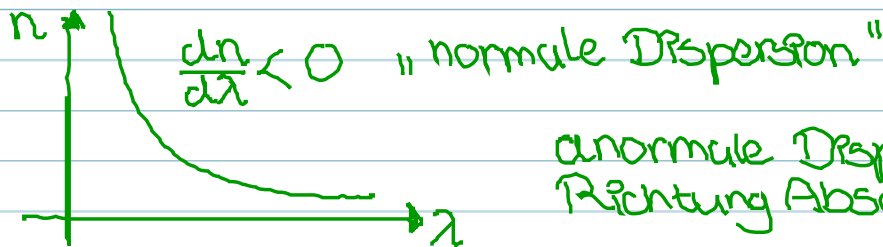
20-10-2016

## Folgen Geschichte der Spektroskopie

Snellius  $\frac{\sin \alpha}{\sin \beta} = \frac{n_2}{n_1}$

### 0. Einführung

Brechungsindex  $n$   $n = \frac{c_0}{c_{\text{Medium}}}$



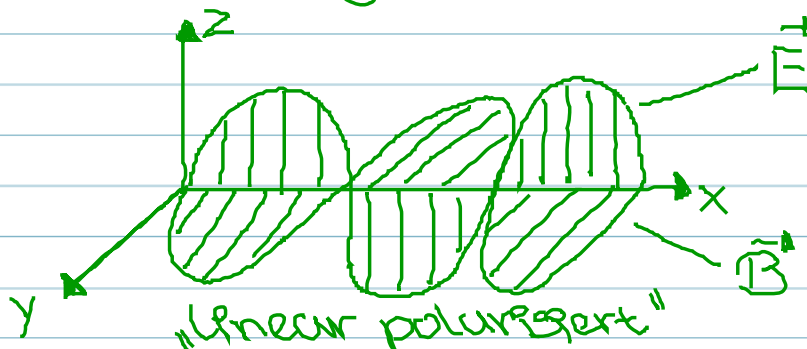
anormale Dispersion tritt in Richtung Absorption auf

### Fraunhofer's quantitative Spektroskopie

- Absorptionsspektrum der Sonne charakteristische Linien mit einem Prisma
- Transmissionsgitter  
Unabhängig vom Brechungsindex  $n$   
Gittergleichung  
 $d \cdot \sin \alpha = n \cdot \lambda = g \cdot \sin(\alpha \cdot n)$

## 1. Wechselwirkung Licht-Materie

### 1.1 Elektromagnetische Strahlung



transversal harmonische Schwingungen der gekoppelten elektrischen und magnetischen Feld  
 $\vec{E} \perp \vec{B}$

Wellenbild  $\vec{E} = \vec{E}_0 \sin(2\pi \nu t)$   
 $= \vec{E}_0 \sin(\omega t)$

Frequenz  $[\nu] = \text{Hz} = \frac{1}{\text{s}} \rightarrow \text{Zyklen/s}$

Wellenlänge  $\lambda = \frac{c}{\nu}$

$[\lambda] = \text{m} \rightarrow \text{Länge/s}$

Wellenzahl  $\vec{E} = \vec{E}_0 \sin(2\pi \tilde{\nu} x)$

$\tilde{\nu} = \frac{\nu}{c} = \frac{1}{\lambda}$

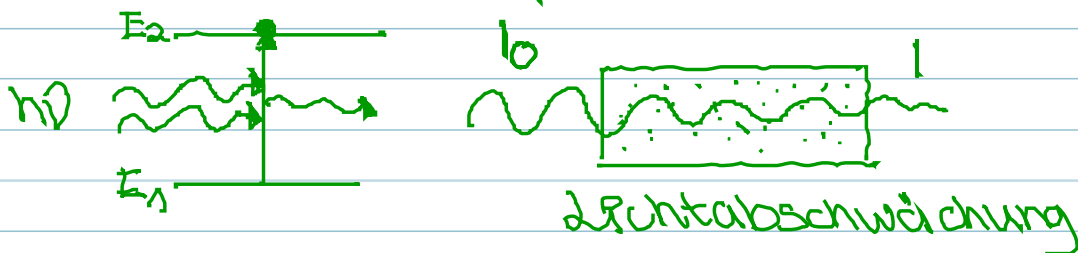
$[\tilde{\nu}] = \text{cm}^{-1} \rightarrow \text{Zyklen/cm}$

$\vec{E} = \vec{E}_0 \sin(2\pi \tilde{\nu} x)$   
 $= \vec{E}_0 \sin(kx)$

$k = \frac{2\pi}{\lambda}$  Betrag des Wellenvektors

## 1.2 Elementare Absorptions- und Emissionsprozesse

### Induzierte Absorption (2-Niveau-System)



$$P_{12} = B_{12} S(\nu)$$

$S(\nu)$  - spektrale Energiedichte

$B_{12}$  - Einsteinkoeff.  $E_1, E_2$

$$g(\nu) = \frac{8\pi h \nu^3}{c^3} \frac{1}{(e^{h\nu/kT} - 1)} P_{12} = \text{Wahrscheinlichkeit der induzierten Absorption eines Moleküls für 1 Photon pro Sekunde}$$

Einheit von  $B_{12}$ ?

$$[B_{12}] = \frac{[P_{12}]}{[g(\nu)]} = \frac{\frac{1}{s}}{\frac{J \cdot s^{-3}}{m^3}} = 1 \frac{m^3}{J \cdot s^2} = 1 \frac{m^3}{\frac{kg \cdot m^2}{s^2} \cdot s^2} = \frac{m}{kg}$$

Deutung von  $B_{12}$ ?

$$B_{12} \propto |\vec{R}_{12}|^2$$

$\vec{R}_{12} = \int \psi_2^* \hat{p} \psi_1 dt$   
 elektrisches Moment des Übergangs  $1 \rightarrow 2$   
 "Übergangsdipolmoment"

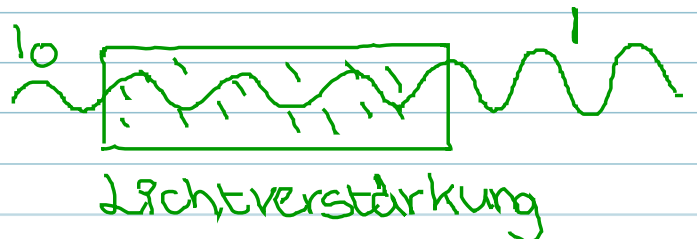
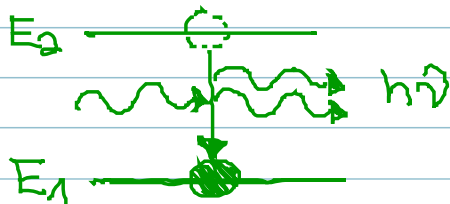
$$\text{Intensität} \propto |\vec{R}_{12}|^2$$

$$|\vec{R}_{12}|^2 \neq 0$$

$$|\vec{R}_{12}|^2 \Rightarrow \text{Vorlesung 2}$$

+  
 $\Delta E = h \nu$   
 Resonanzbedingung

Induzierte Emission (Stimulierte Emission)



$$P_{21} = B_{21} \cdot g(\nu)$$

$P_{21}$  = Wahrscheinlichkeit der induzierten Emission eines Moleküls für 1 Photon pro Sekunde

$B_{21}$  = Einsteinkoeffizient der induzierten Emission

Beziehung  $B_{21}/B_{12}$ ?

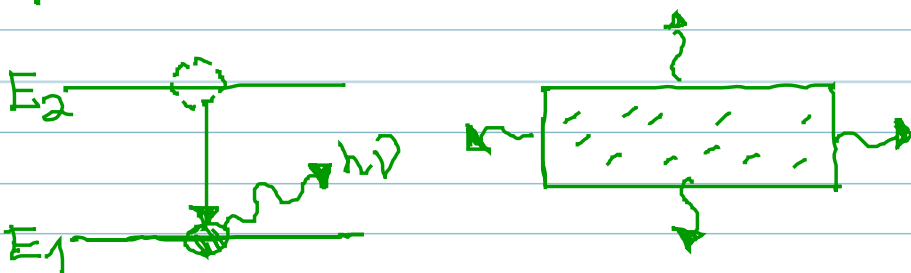
$$B_{12} = \frac{g_2}{g_1} B_{21} \quad g - \text{Entartungsfaktoren}$$

Wichtige Eigenschaft: Kohärenz

Teilchenbild: Stimuliertes und emittiertes Quant haben gleiche Frequenz und Richtung

Wellenbild: stimulierte und emittierte Welle in Phase (Polarisation + Frequenz gleich)

Spontane Emission



Fluoreszenz

$$P_{21}^{sp} = A_{21}$$

$P_{21}$  = Wahrscheinlichkeit für spontane Emission eines Moleküls für 1 Photon pro Sekunde

$A_{21}$  = Einsteinkoeffizient der spontanen Emission (Rate  $[A_{21}] = 1/s$ )

$$\tau_{sp} = \frac{1}{A_{21}} \quad \text{mittlere Lebensdauer}$$

typische Lebensdauer:

$|\vec{R}_{21}| \neq 0$  angeregte elektronische Zustände  $\sim 10^{-8} s$   
" Schwingungszustände  $\sim 10^{-2} s$

$|\vec{R}_{21}| = 0$  verbotene Übergänge: sehr große Lebensdauern möglich

Beziehung zwischen  $A_{21}$  und  $B_{21}$ ?

$$\boxed{A_{21} = \frac{8\pi h \nu^3}{c^3} B_{21}} \Rightarrow \text{Herleitung Vorlesung 2}$$

$$\hookrightarrow \tau_{sp} \propto \frac{1}{\nu^3}$$

folgt aus dem Strahlungsgleichgewicht