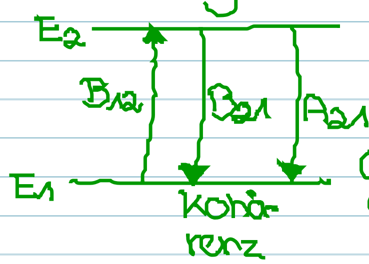
Spektroskopie 27-10-2016

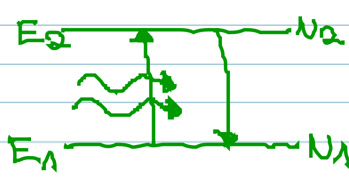
Wiederholung



Quantenmechanik gekoppelt
Quantisierung des Feld
=> Quantenfeldtheorie
E_2 kein Eigenzustand mehr
Keine Stabilität mehr
→ führt zur spontanen Emission

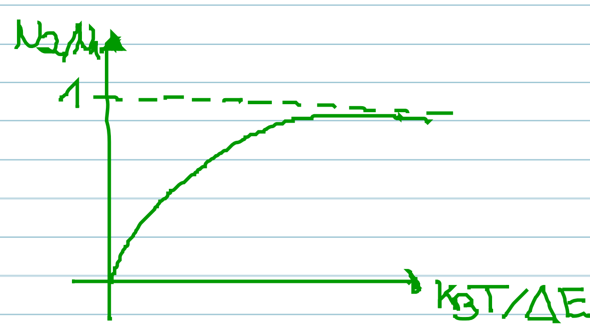
bisher isolierte Moleküle → Ensemble N_1, N_2

Thermische Besetzung



Boltzmann

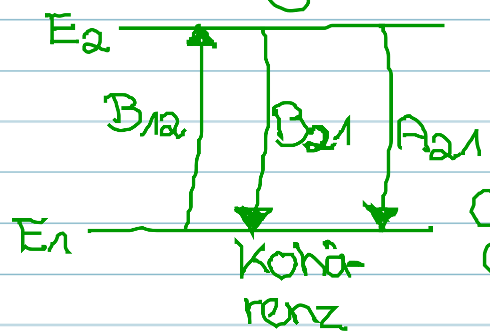
$$\frac{N_2}{N_1} = \frac{g_2}{g_1} e^{-\Delta E/k_BT}$$



Spektroskopie

27-10-2016

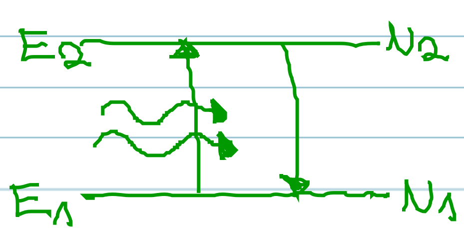
Wiederholung



Quantenmechanik gekoppelt
Quantisierung des Feld
⇒ Quantenfeldtheorie
E_2 kein Eigenzustand mehr
Keine Stabilität mehr
→ führt zur spontanen Emission

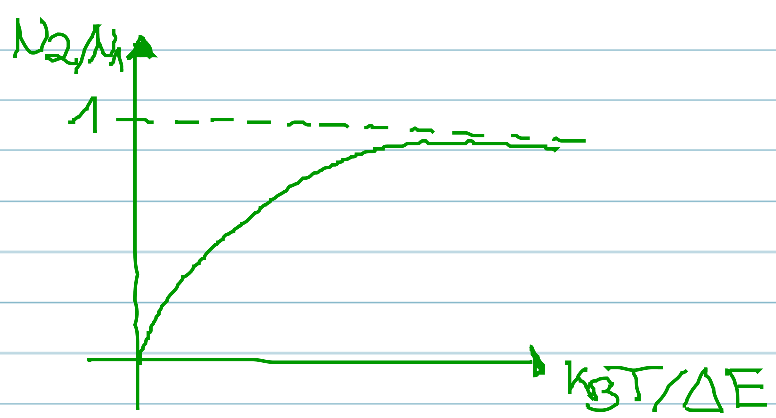
bisher isolierte Moleküle → Ensemble N_1, N_2

Thermische Besetzung



Boltzmann

$$\frac{N_2}{N_1} = \frac{g_2}{g_1} e^{-\Delta E/k_BT}$$



Diskussion Boltzmann

$B_{21} \gg A_{21}$ → spontane Emission vernachlässigbar

$$\frac{B_{21}}{A_{21}} = \frac{c^3}{8\pi h \nu^3} = 1 \qquad \frac{c^3}{8\pi h} \approx 10^{57} \frac{m^3}{s^3 J s}$$

→ $\nu \approx 10^{19}$ Hz (γ-Strahlung)

$\frac{B_{21}}{A_{21}} \gg 1$ → $\nu \leq 10^{18}$ Hz (Röntgen-Strahlung etc.)

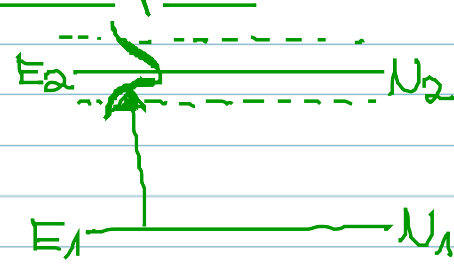
$N_1 > N_2$ Absorption überwiegt

$N_1 = N_2$ Absorption = Emission (Transparenz)

$N_1 < N_2$ Emission überwiegt (thermisch nicht möglich, nur durch externe Hilfsmittel)

Ratengleichungen

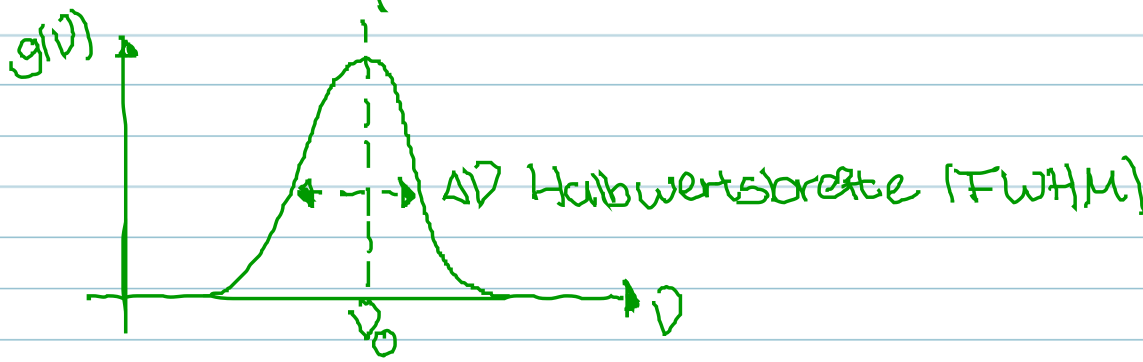
Induzierte Absorption



Heisenberg
$\Delta E \, \Delta t \geq \hbar$
$\boxed{\Delta E \, \tau \geq \hbar}$
$\Downarrow$
$\Delta \nu \, \tau \geq \frac{1}{2\pi}$
Frequenzunschärfe - Linienbreite (Profil)

$Z_A = B_{12} \, \varrho(\nu) \, N_1 \, g(\nu)$ „Kinetische Ratengleichung"

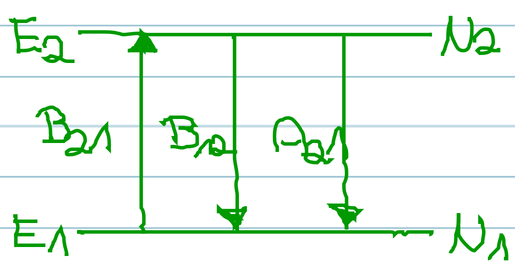
Z_A = Zahl der Moleküle pro Sekunde, die ein Lichtquant absorbieren



<u>Induzierte Emission</u> $Z_E = B_{21}\,\rho(\nu)\,N_2\,g(\nu)$

<u>Spontane Emission</u> $Z_S = A_{21}\,N_2\,g(\nu)$

<u>Strahlungs-GGW</u>



<u>Annahmen:</u> $g(\nu) = 1$

$B_{21} = B_{12}$ keine Entartung

$$Z_A = Z_E + Z_S$$

$$B_{21}\,\rho(\nu)\,N_1 = B_{21}\,\rho(\nu)\,N_2 + A_{21}\,N_2$$

$$B_{21}\,\rho(\nu)\,(N_1 - N_2) = A_{21}\,N_2$$

$$\left(\frac{B_{21}}{A_{21}}\right)^{-1} = \frac{8\pi h \nu^3}{c^3} \; \frac{1}{e^{h\nu/k_B T}-1} \; \left(\frac{N_1}{N_2}-1\right)$$

$$\Rightarrow \boxed{\left(\frac{B_{21}}{A_{21}}\right)^{-1} = \frac{A_{21}}{B_{21}} = \frac{8\pi h \nu^3}{c^3}}$$

LASER

= Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation

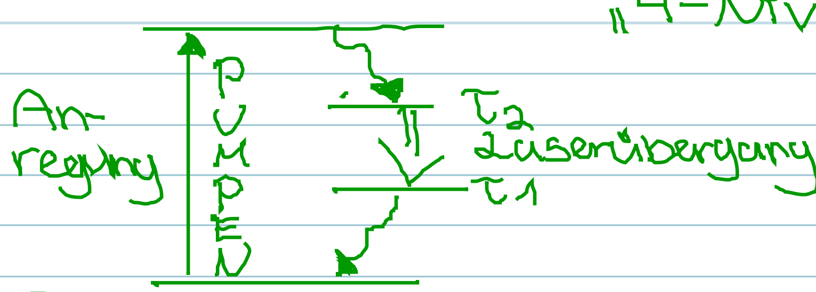
Besetzungsinversion $N_2 > N_1$

$\rho(\nu) N_2 B_{21} > \rho(\nu) N_1 B_{12}$

→ thermisch nicht erreichbar (spontane Emission vernachlässigbar)

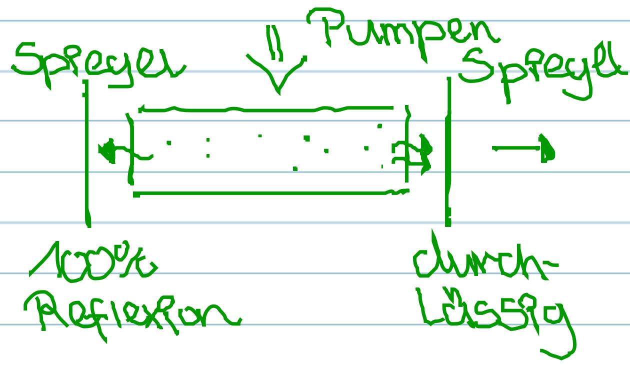
Herstellung Besetzungsinversion

„4-Niveau-Laser"



Bsp Blitz-lampe, anderer Laser, Entladung

Resonator für Lichtverstärkung



Initiierung: spontan emittiertes Photon
(Richtung)

Verstärkung: vielfacher Durchgang

Bsp. HeNe (Gaslaser) Entladung +
632,8 nm (rot) Stöße

Nd:YVO$_x$ (Festkörperlaser)
Pumpen mit Diodenlaser
1064 nm
→ 532 nm (grün)

Exp. rot wird stärker gebeugt
(Brechung ↔ Beugung)

1.3 QM-Behandlung von Absorption und Emission

Übergänge zeitabhängig

$$\hat{H}\Psi = i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t}$$

für $\hat{H} \neq f(t)$: $\Psi_n(t) = \Psi_n f(t)$

$$\hat{H}\Psi_n = E_n \Psi_n$$

Ψ_n: Eigenfunktion

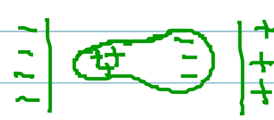
E_n: Energieeigenwert

↳ $\Psi_n(t) = \Psi_n \cdot e^{-iE_n t/\hbar}$

$\Psi_n^*(t)\,\Psi_n(t) = \Psi_n^*\,\Psi_n$ „stationärer Zustand" isoliertes Molekül

Wechselwirkung von Molekül mit Licht: $\hat{H}$?

$\vec{\mu} = \sum_i q_i \vec{r}_i$ z.B. HCl



$\vec{E} = \vec{E}_0 \cos(2\pi\nu t)$

$E_{pot} = -\vec{\mu}\vec{E}$ Ort geht in Ort über → ∧ darf weggelassen werden

$\hat{H}^{(1)} = -\vec{\mu}\vec{E} = -\vec{\mu}\,\vec{E}_0 \cos(2\pi\nu t)$

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}^{(1)}$$

$\hat{H}_0$: isoliertes Molekül

$\hat{H}^{(1)}$: Störoperator induziert Übergänge

$$\boxed{\hat{H}\Psi = i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t}}$$

Annahme: 2-Niveau-System

$$E_2$$
$$\uparrow \Delta E = h\nu$$
$$E_1$$

$$\Psi_1(t) = \Psi_1 \, e^{-iE_1 t/\hbar}$$

$$\Psi_2(t) = \Psi_2 \, e^{-iE_2 t/\hbar}$$

zeitliche Entwicklung

$$\Psi(t) = \underbrace{\underbrace{a_1(t)}_{\text{Wahrscheinlichkeit in } \Psi_1 \text{ zu sein}} \Psi_1(t) + \underbrace{a_2(t)}_{\text{W. in } \Psi_2 \text{ zu sein}}}_{\text{zu bestimmen}} \Psi_2(t)$$

$t = 0$: $a_1(0) = 1$ $\quad a_2(0) = 0$

$t > 0$?

linke & rechte Seite SGl

$$a_1(t) \cancel{\hat{H}_0 \Psi_1(t)}^{*} + a_2(t) \cancel{\hat{H}_0} \Psi_2(t)^{*} + a_1(t) \hat{H}^{(1)} \Psi_1(t) + a_2(t) \Psi_2(t)$$

$$= i\hbar \cancel{a_1(t)} \frac{\partial \Psi_1(t)}{\partial t}^{*} + i\hbar \cancel{a_2(t)} \frac{\partial \Psi_2(t)}{\partial t}^{*} + i\hbar \Psi_1(t) \frac{da_1(t)}{dt}$$

$$+ i\hbar \Psi_2(t) \frac{da_2(t)}{dt}$$

$$a_1(t)\,\hat{H}^{(1)}\psi_1(t) + a_2(t)\,\hat{H}^{(1)}\psi_2(t) = i\hbar\,\psi_1 \frac{da_1(t)}{dt}$$
$$+\, i\hbar\,\psi_2(t)\,\frac{da_2(t)}{dt} \quad \Big| \cdot \psi_2^* \quad = \text{zeitabhängiger Term bleibt!}$$

$$i\hbar \frac{da_2(t)}{dt} = a_1(t)\exp[-i(E_2-E_1)t/\hbar] \cdot \int \psi_2^* \hat{H}^{(1)} \psi_1\, d\tau + a_2(t) \cdot \int \psi_2^* \hat{H}^{(1)} \psi_2\, d\tau$$

Kleine Störung → zeitabhängige Störungstheorie

d.h. $a_1(t) \simeq 1$, $a_2(t) \simeq 0$

$$i\hbar \frac{da_2(t)}{dt} = \exp[-i(E_1-E_2)t/\hbar] \cdot \int \psi_2^* \hat{H}^{(1)} \psi_1\, d\tau$$

z.B. E-Feld in z-Richtung $\quad \boxed{\vec{R}_{12} = \int \psi_2^* \vec{\mu}\, \psi_1\, d\tau}$ Übergangsdipolmoment

$$E_z = E_{z0}\cos(2\pi\nu t)$$

$$\hat{H}^{(1)} = -\mu_z E_{z0} \cos(2\pi\nu t)$$

Euler

$$= -\frac{\mu_z E_{z0}}{2}\left(e^{i2\pi\nu t} + e^{-i2\pi\nu t}\right)$$

$$\to \underbrace{\frac{da_2(t)}{dt}}_{\neq 0} \propto \underbrace{R_{12,z}}_{\neq 0}\, E_{z0} \left\{\exp[i(E_2-E_1+h\nu)t/\hbar] + \exp[i(E_2-E_1-h\nu)t/\hbar]\right\}$$

$$a_2(t) \propto R_{1,2,z} E_{0z} \left\{ \frac{1-\exp[i(E_2-E_1+h\nu)t/\hbar]}{E_2-E_1+h\nu} + \underbrace{\frac{1-\exp[i(E_2-E_1-h\nu)t/\hbar]}{E_2-E_1-h\nu}}_{\text{wird groß für Resonanz-Bedingung}} \right\}$$

$$\boxed{E_2-E_1=h\nu}$$