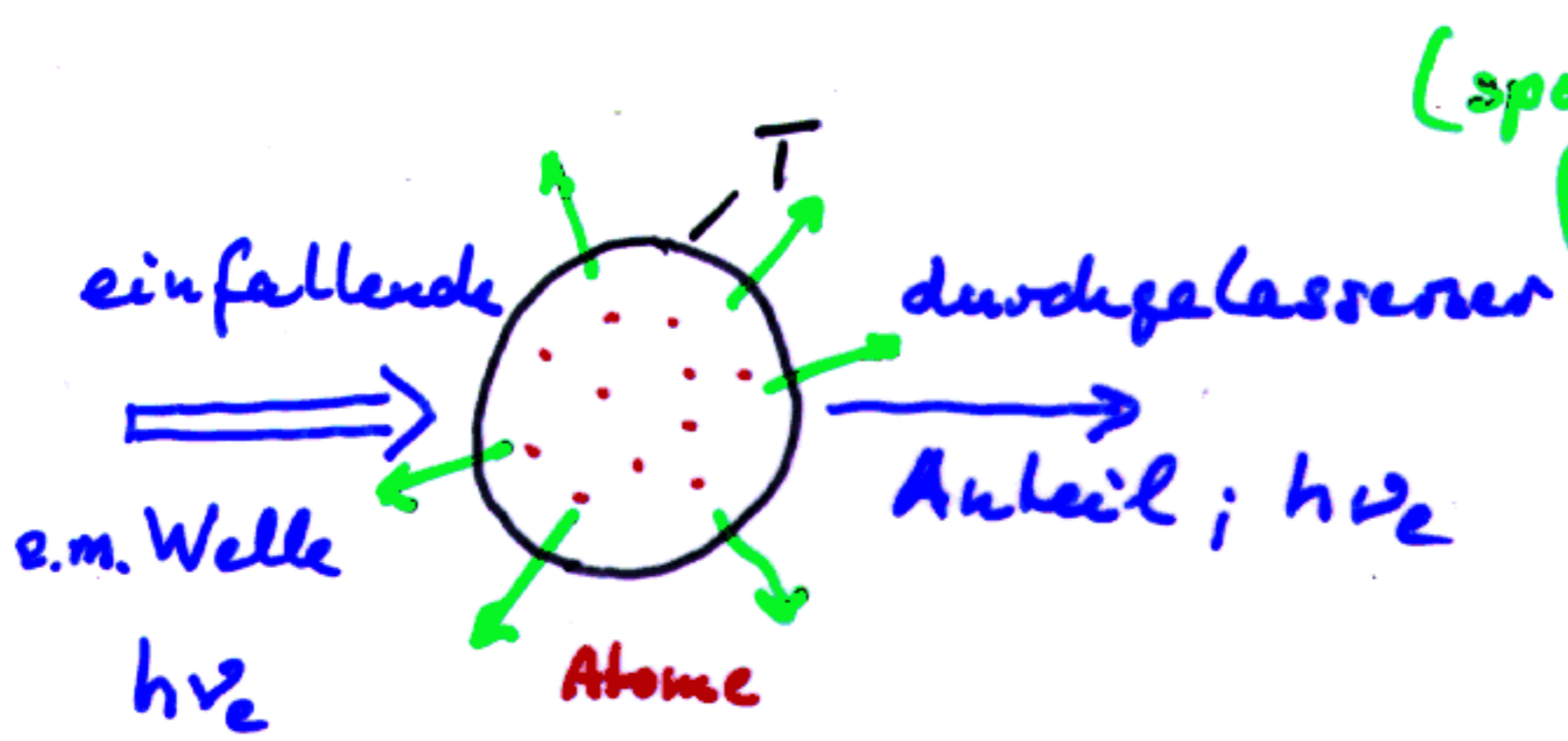


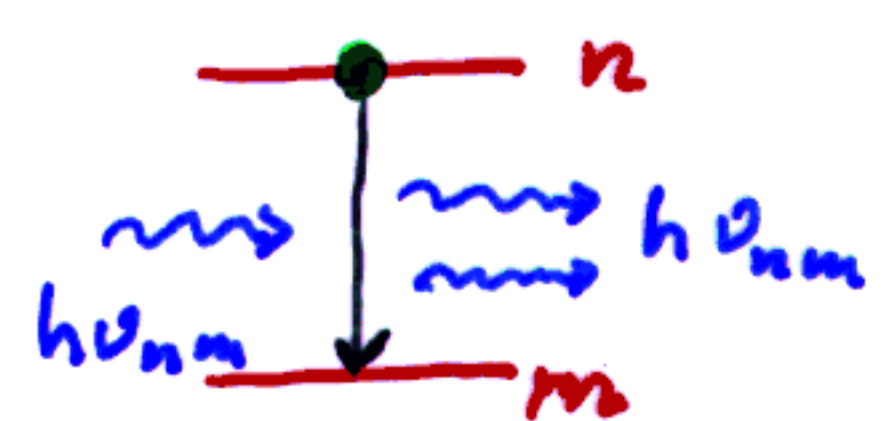
Gleichgewicht



(spontane) Emission
(Resonanz-Fluoreszenz)



Absorption

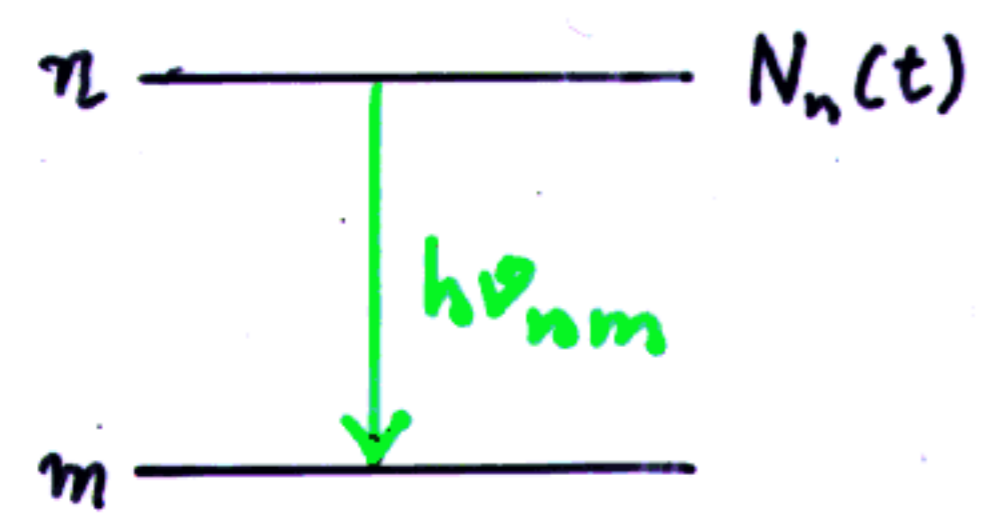


erzwungene Emission
(induzierte / stimulierte)

Emission
(Fluoreszenz)
i.d.R. isotrop

Beiträge gibt es Einzelnen:

a) Übergangswahrscheinlichkeit
und mittlere Lebensdauer



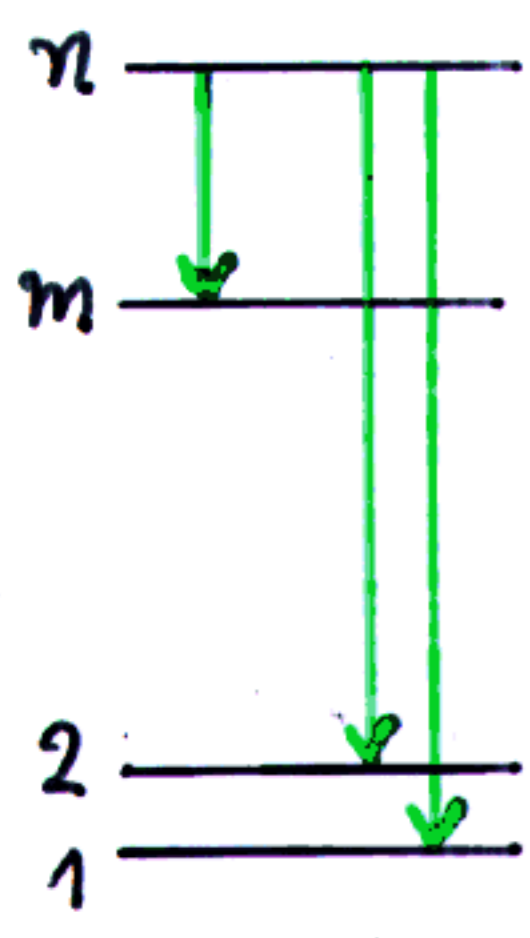
nur statistische Aussage!

Übergangsrate: (viele Atome)

$$\frac{dN_n^{(m)}(t)}{dt} = -A_{nm} N_n(t)$$

Übergangswahrscheinlichkeit: $A_{nm} = -\frac{1}{N_n} \frac{dN_n^{(m)}}{dt}$

A_{nm}	nach Auswahlregeln (E1)	
	scharf	unscharf
groß	erlaubt	
klein		verboten
null	verboten	



$$\frac{dN_n(t)}{dt} = \sum_{m=1}^{n-1} \frac{dN_n^{(m)}}{dt} = -N_n(t) \sum_{m=1}^{n-1} A_{nm}$$

$$= -A_n \cdot N_n(t)$$

$$N_n(t) = N_n(0) e^{-t/\tau}$$

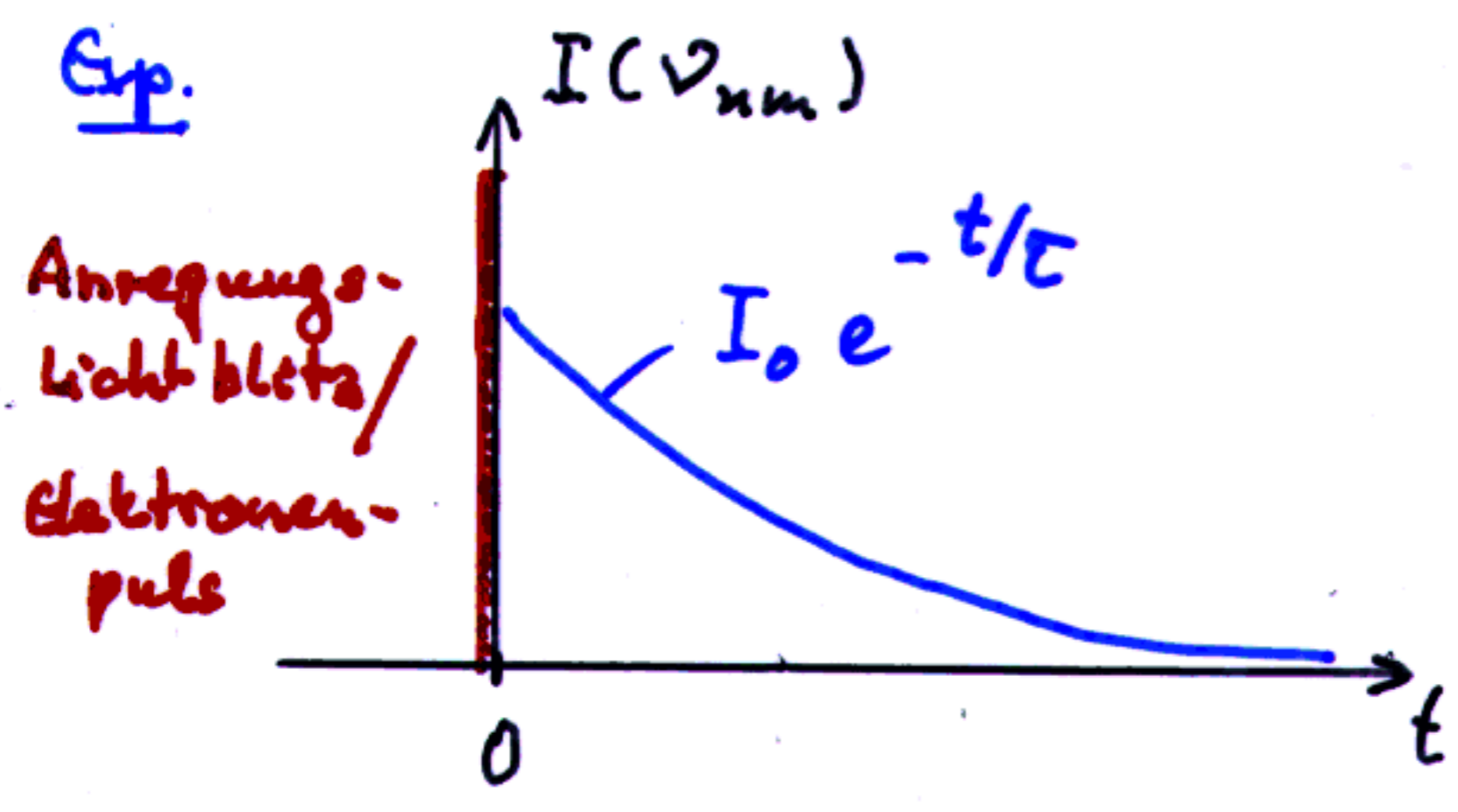
$$1/\tau = A_n = \sum_{m=1}^{n-1} A_{nm}$$

τ : Abklingzeit
mittlere Lebensdauer des Atoms im n-ten Zustand

$\tau \approx 10^{-9} - 10^{-8} s$ für erlaubte Übergänge
 τ bis 1s für verbotene Übergänge (metastabil)

Erinnerung (Optik):

"Kohärenzlänge"
 "Kohärenzzeit"



$$I(v_{nm}) = h\nu_{nm} \cdot L \cdot \left(-\frac{dN_n^{(m)}(t)}{dt} \right)$$

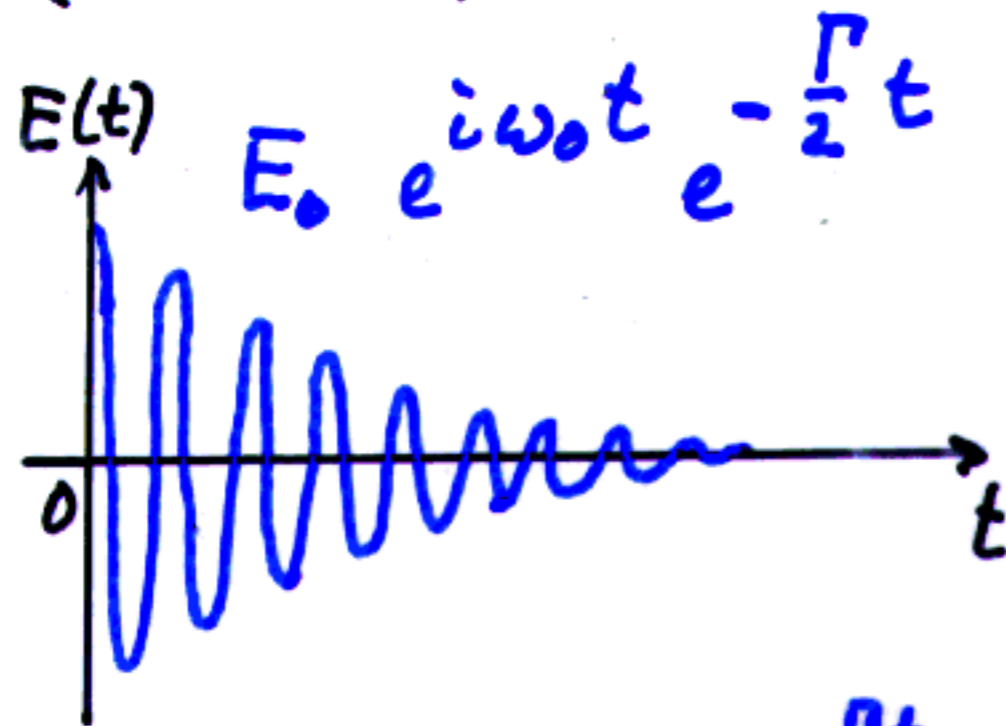
$$= h\nu_{nm} \cdot L \cdot A_{nm} \cdot N_n(0) e^{-t/\tau}$$

$$L = A_e \cdot \Omega_e \quad (\text{Eigenschaften des Spektrometers})$$

Eintrittsfläche genutzter Raumwinkel

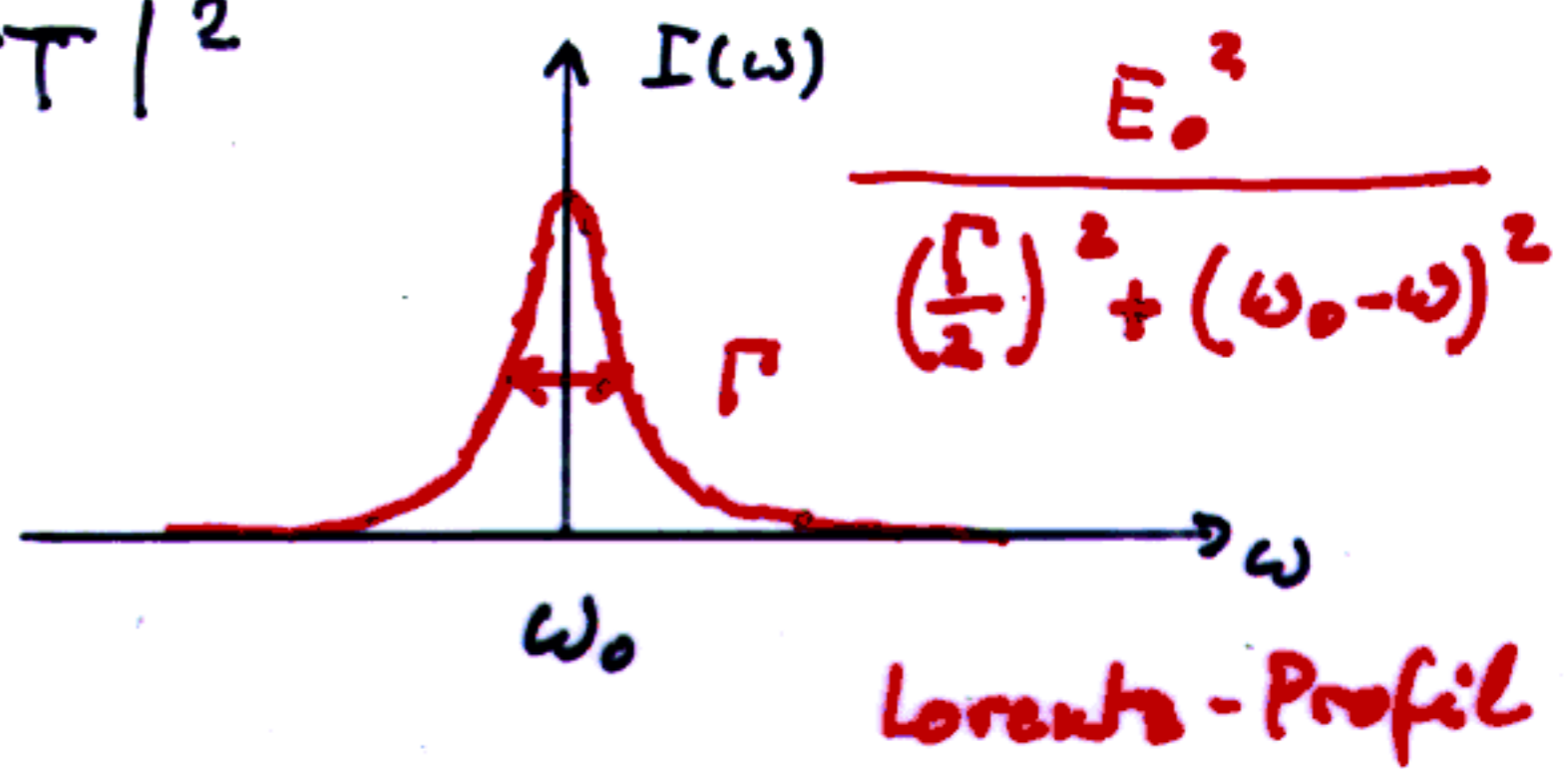
b) Natürliche Linienbreite

(klassisch)



$(I(t) = E_0^2 e^{-\Gamma t})$

$|FT|^2$



$\Gamma = \frac{1}{\tau}$ Abklingkonstante
mittlere Lebensdauer

Γ : Linienbreite bei halber Intensität

Natürliche Linienbreite

$\Delta\omega_{1/2} = 2\pi \Delta\nu_{1/2} = \Gamma = \frac{1}{\tau}$

Unschärfe-Relation

$\Delta E \cdot \Delta t \geq \hbar$

$\hbar \Gamma \cdot \tau = \hbar$ (minimal)

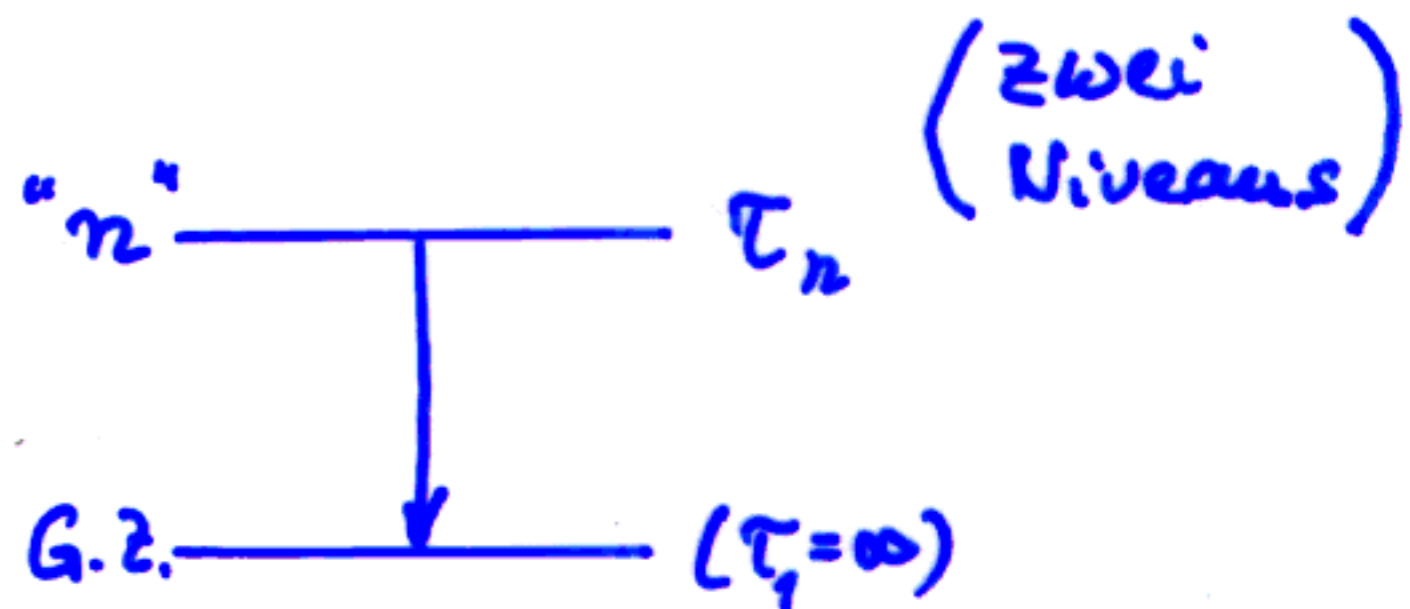
$\hbar \Delta\nu_{1/2} \cdot \tau = \hbar$

$\Delta\omega_{1/2} \geq 1/\tau$

$\Delta\nu_{1/2} \geq \frac{1}{2\pi} \cdot 1/\tau$

$\Delta\bar{\nu}_{1/2} \geq \frac{1}{2\pi c} \cdot 1/\tau$

$|\Delta\lambda_{1/2}| = \frac{\lambda^2}{c} |\Delta\nu| \geq \frac{\lambda^2}{2\pi c} \cdot 1/\tau$



z.B.: $\lambda = 500 \text{ nm}$

$\tau_n = 10^{-8} \text{ s}$

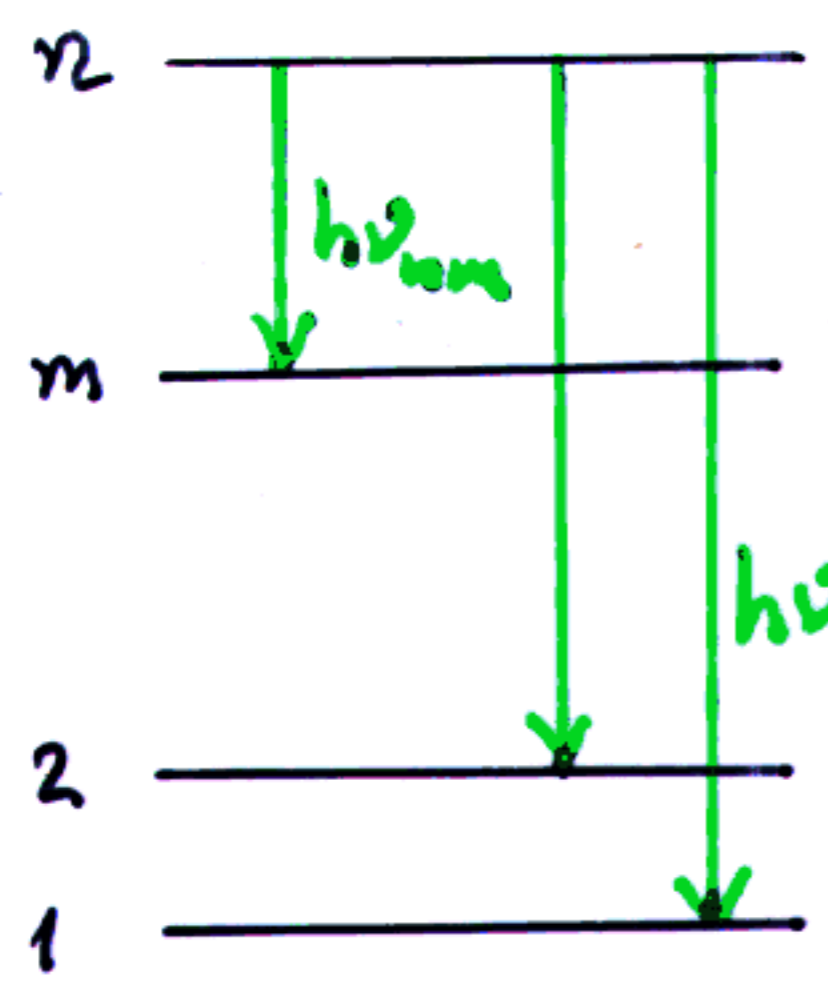
$\tau_m = \tau_i = \infty$

$\Gamma = \Delta\omega_{1/2} = 10^8 \text{ s}^{-1} = 100 \text{ MHz (rad)}$

$\Delta\bar{\nu}_{1/2} = 5,3 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$

$\Delta\lambda_{1/2} = 1,3 \cdot 10^{-5} \text{ nm}; \quad \frac{\lambda}{\Delta\lambda} = 4 \cdot 10^4$

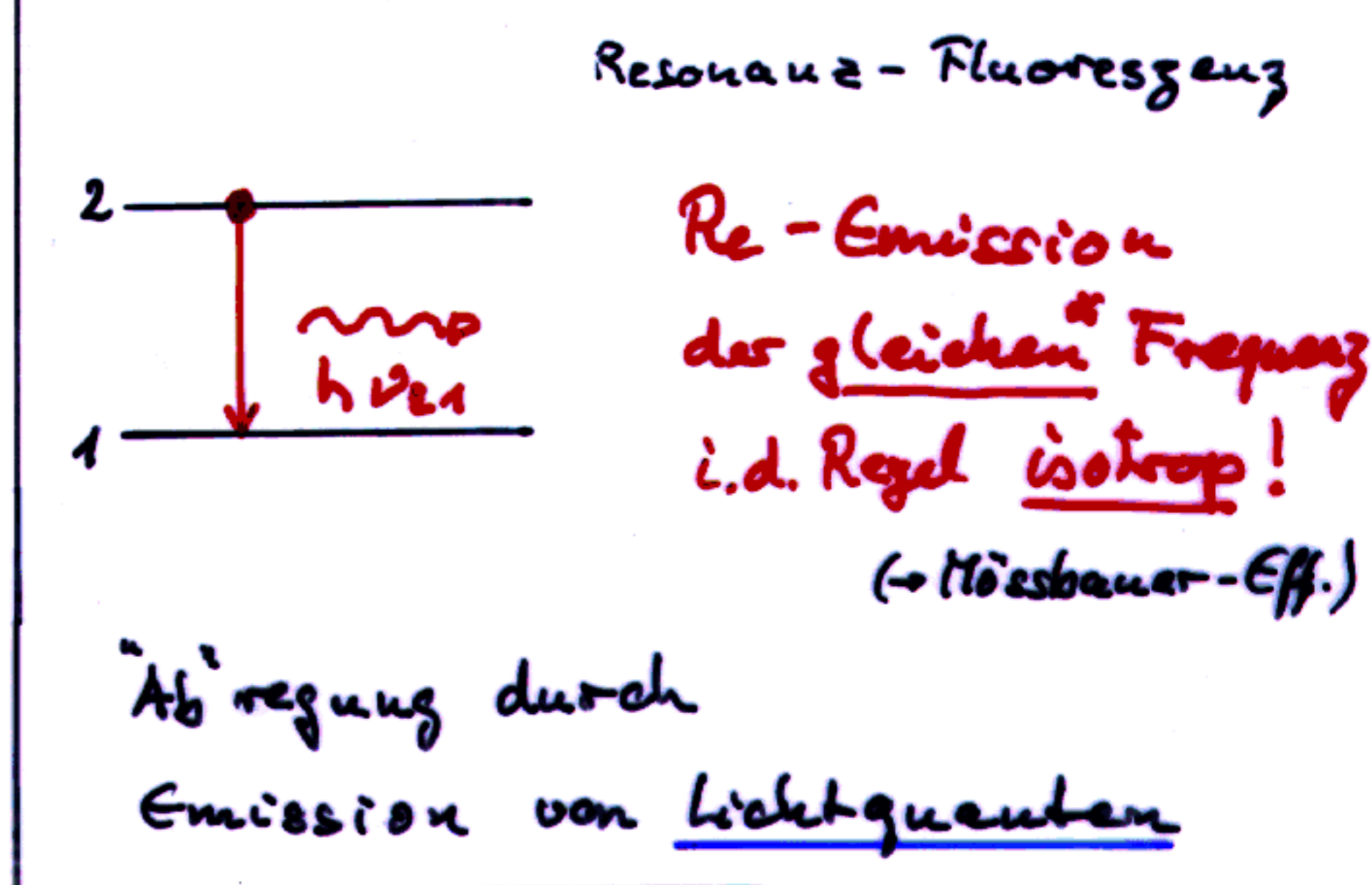
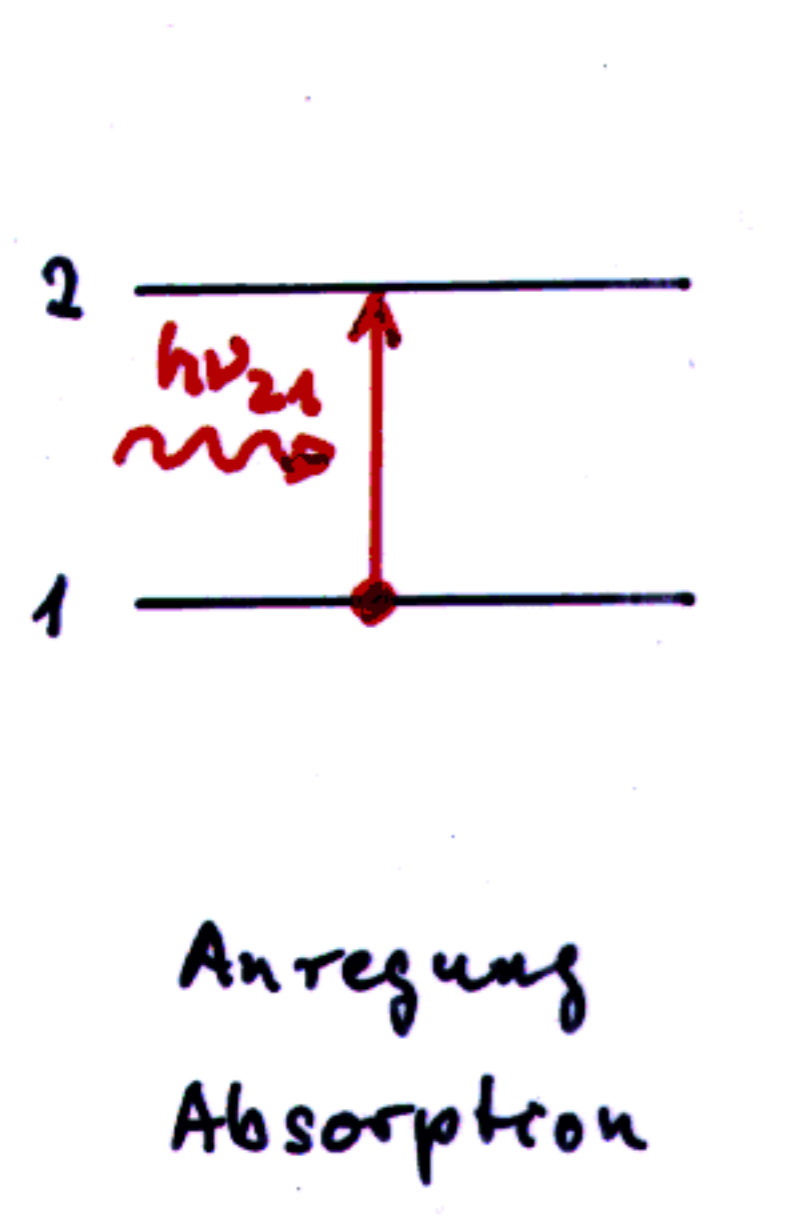
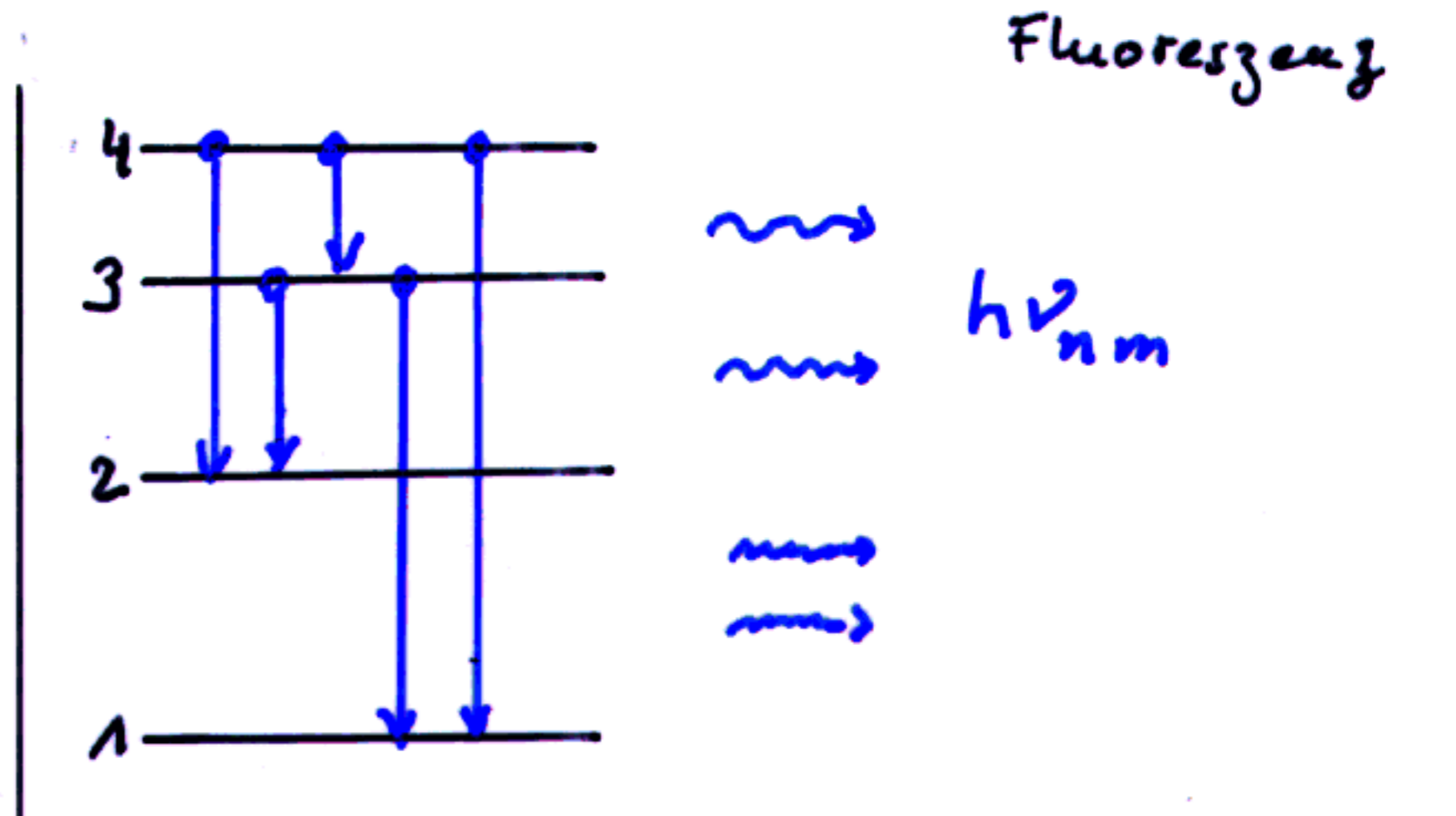
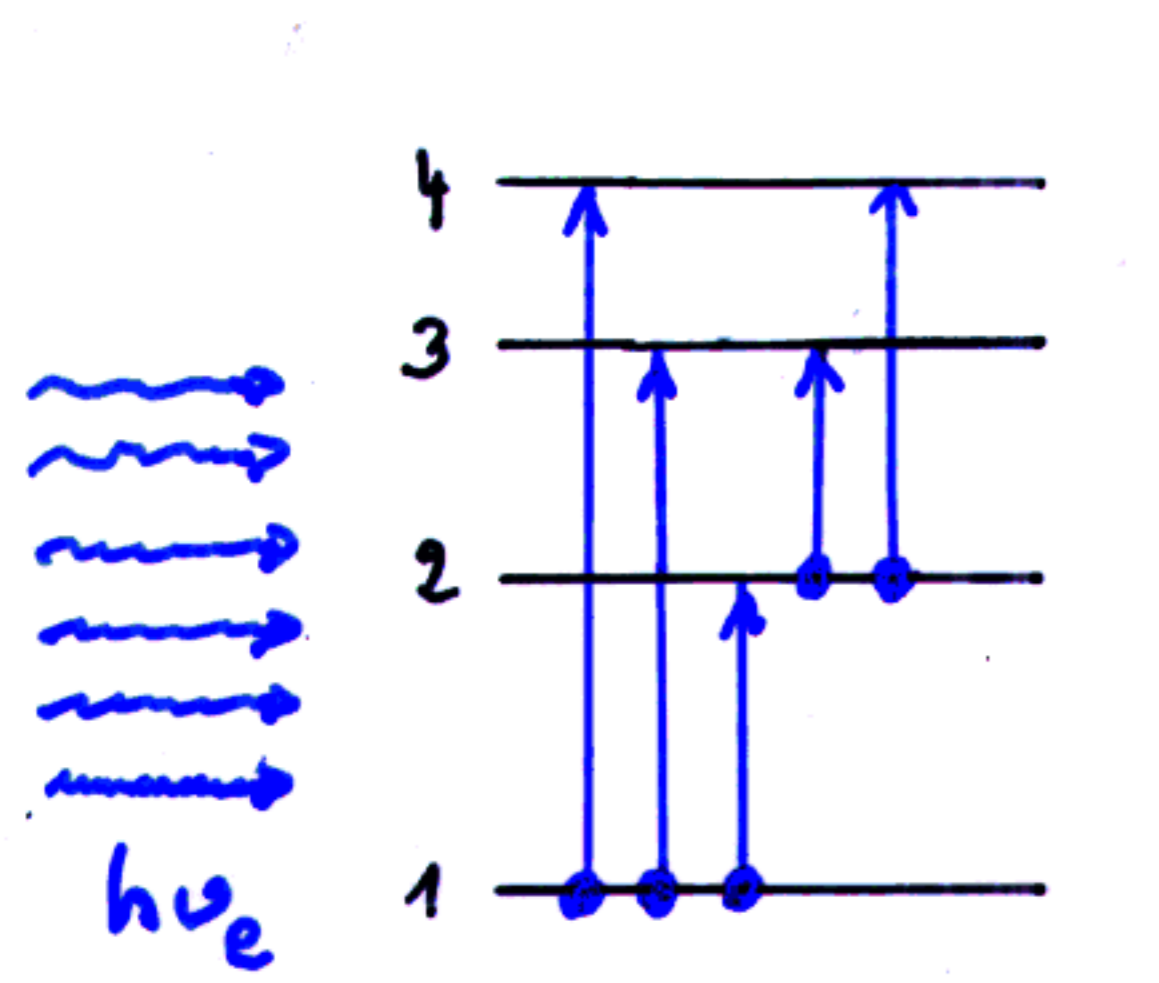
mehrere Niveaus



E_n $h\nu_{nm} = E_n - E_m$
 E_m $\hbar \Gamma_{nm} = \hbar (\Gamma_n + \Gamma_m)$
 $\hbar \Delta\nu_{nm} = \hbar (\frac{1}{\tau_n} + \frac{1}{\tau_m})$

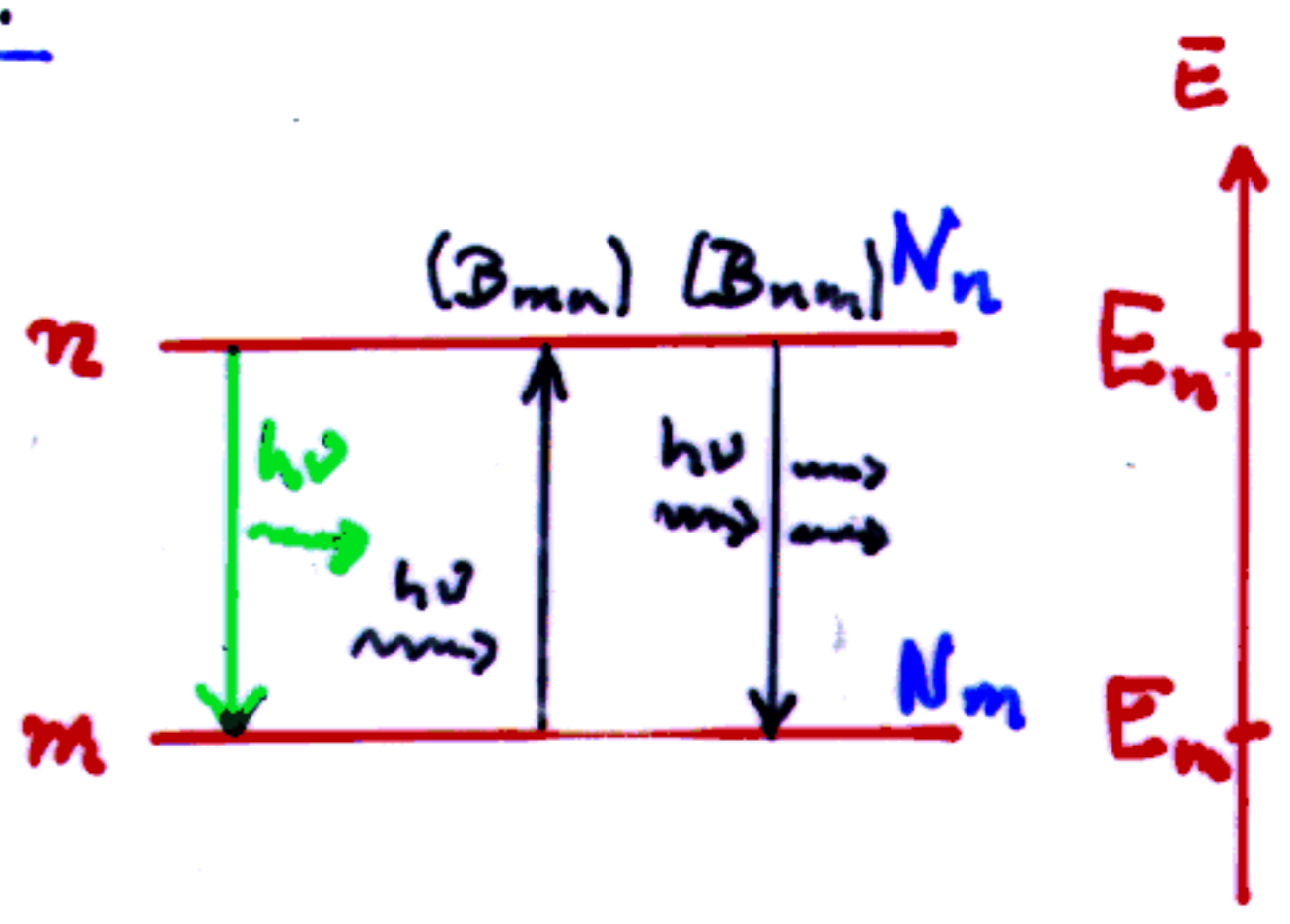
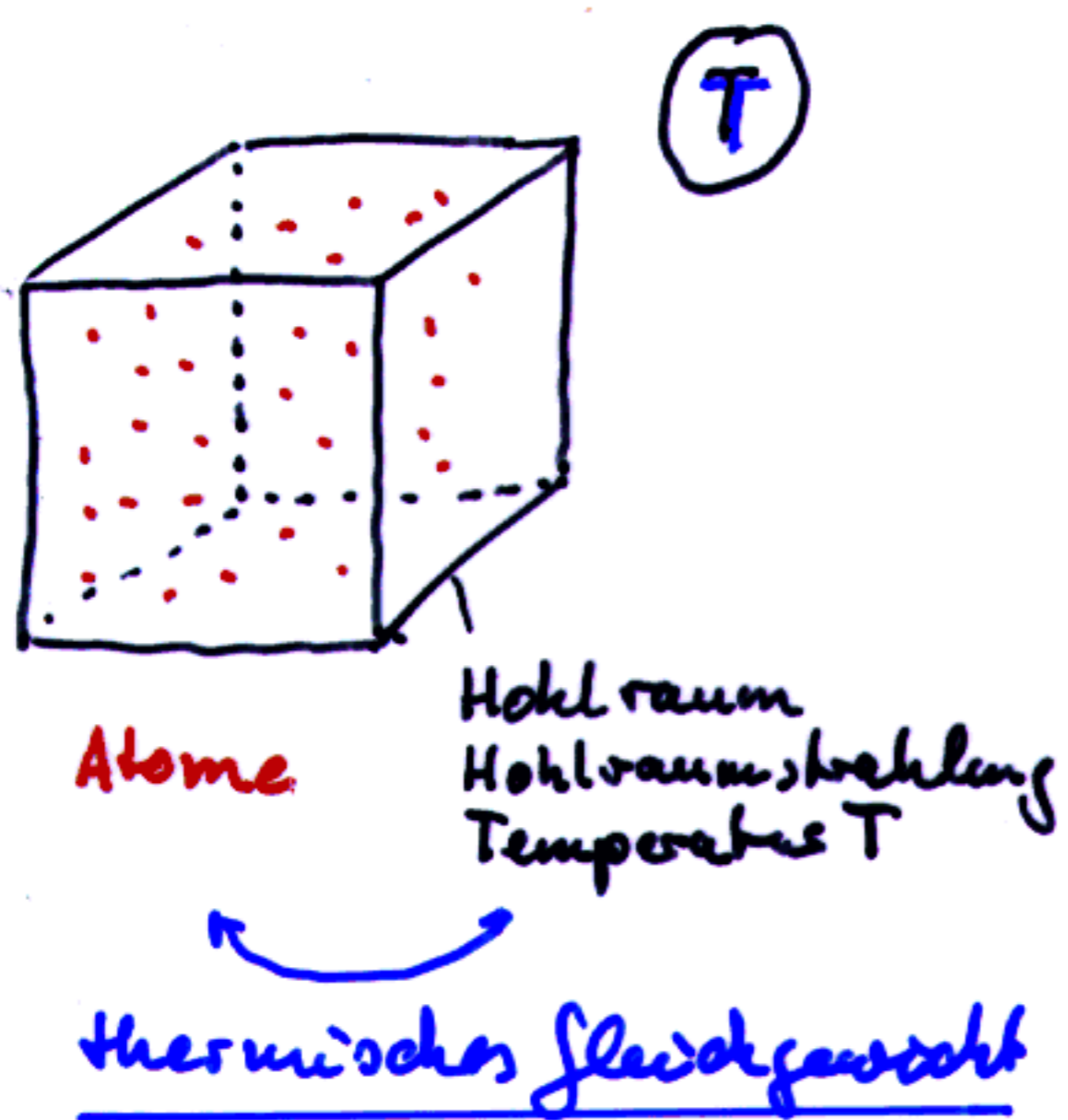
↑
 nur für Grundzustand vernachlässigbar.

c) Fluoreszenz und Resonanzfluoreszenz



✓ $V \cdot \Delta E$ * Energie- und Impulssatz müssen erfüllt werden!
 Photonenimpuls $p = \frac{h}{\lambda} = \frac{h\nu}{c}$ klein | thermische Atombewegung

d) Zwei niveaus - System und Hohlraum - Strahlung:
Absorption, spontane und erzwungene Emission
Einstein - Koeffizienten.



A_{nm} spontane Emission
 $\sim B_{mn}$ Absorption $[\frac{m^3}{W \cdot s^3}]$
 $\sim B_{nm}$ erzwungene Emission
 infolge Lichtwelle

$$u(\nu_{nm}) = \frac{d^2 W(\nu_{nm})}{d\nu dV}$$

stationär, Gleichgewicht

$$(A_{nm} + B_{mn} \cdot u(\nu_{nm})) \cdot N_n = B_{nm} \cdot u(\nu_{nm}) \cdot N_m$$

Boltzmann - Statistik für Besetzungszahlen des atomaren Niveaus

$$\frac{N_n}{N_m} = \frac{f_n e^{-E_n/k_B T}}{f_m e^{-E_m/k_B T}} = \frac{f_n}{f_m} e^{-(E_n - E_m)/k_B T}$$

$$\frac{N_n}{N_m} = \frac{f_n}{f_m} e^{-h\nu_{nm}/k_B T}$$

f_n : Entartung
 Vielfachheit
 z.B. $f_n = (2J+1)$

Plancksches Strahlungsgesetz (Eigenschwingungsdichte)

$$u(\nu_{nm}) = \frac{8\pi \nu_{nm}^2}{c^3} \cdot \frac{h\nu_{nm}}{e^{h\nu_{nm}/k_B T} - 1}$$

Anzahl Besetzungszahl des Eigenschwingung ← Energie des

$$\frac{N_n}{N_m} = \frac{B_{mn} u(\nu_{nm})}{A_{nm} + B_{nm} u(\nu_{nm})} = \frac{f_n}{f_m} e^{-h\nu_{nm}/k_B T}$$

$$u(\nu_{nm}) = \frac{A_{nm} / B_{nm}}{\frac{f_m}{f_n} \cdot \frac{B_{mn}}{B_{nm}} e^{+h\nu_{nm}/k_B T} - 1}$$

$$u(\nu_{nm}) = \frac{8\pi h \nu_{nm}^3}{c^3} \cdot \frac{1}{e^{h\nu_{nm}/k_B T} - 1}$$

↗ Vergleich

n_ν :
Besetzungszahl
(Bose-Einstein)

i) Wahrscheinlichkeit für Absorption und stimulierte Emission:

$$f_m \cdot B_{mn} = f_n B_{nm}$$

ii) Spontane Emission und Absorption oder stimulierte Emission

$$A_{nm} = \frac{8\pi h \nu_{nm}^3}{c^3} B_{nm} = \frac{8\pi h \nu_{nm}^3}{c^3} \frac{f_m}{f_n} B_{mn}$$

≙ Kirchhoffsches Gesetz:

Verhältnis von Absorptions- und Emissionsvermögen eines Körpers ist konstant.

iii) Wahrscheinlichkeit von induzierter und spontaner Emission:

$$\frac{B_{nm} \cdot u(\nu_{nm})}{A_{nm}} = \frac{c^3}{8\pi h \nu_{nm}^3} \cdot u(\nu_{nm}) = \frac{\lambda^3}{8\pi h} u(\nu_{nm})$$

spontane Übergänge gewinnen mit ν .

(gut für MASER, schlecht für Röntgen-LASER)

iv) Emissions- und Absorptionswahrscheinlichkeit insgesamt:

$$\frac{\text{Emissions-W.}}{\text{Absorptions-W.}} = \frac{A_{nm} + B_{nm} \cdot u(\nu_{nm})}{B_{nm} \cdot u(\nu_{nm})} = \frac{f_m}{f_n} \frac{n_\nu + 1}{n_\nu}$$