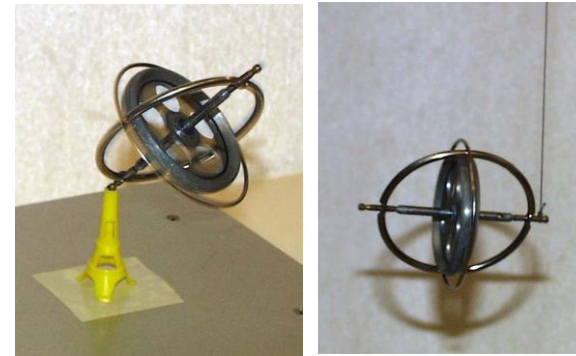
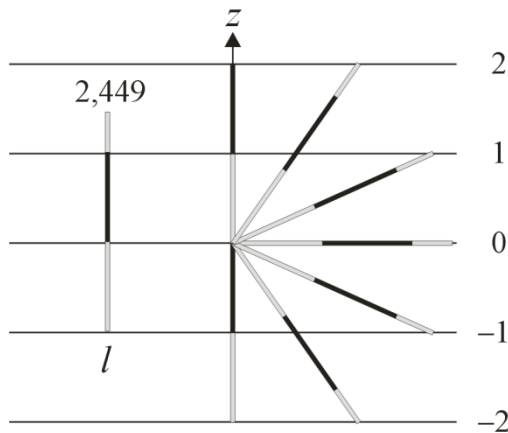


Beispiele für die Addition von Drehimpulsen

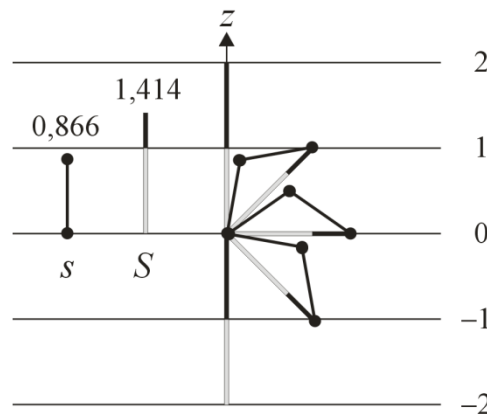
Aufgrund der Quantisierung der z -Komponente von quantenmechanischen Drehimpulsen und Spins zeigen diese nie direkt in z -Richtung, sondern würden in einem äußeren Magnetfeld präzedieren, ähnlich einem Kreisel unter dem Einfluss eines Drehmoments, das nicht mit der Rotationsachse zusammenfällt (s. rechts).



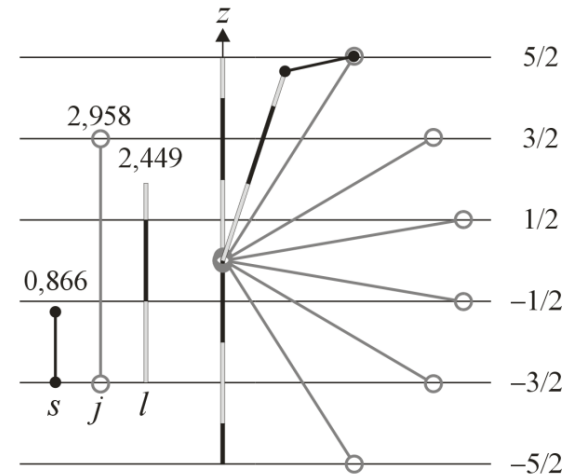
Ebenfalls aufgrund der Quantisierung der z -Achse weicht Addition von Drehimpulsen von der üblichen Vektoraddition ab, weil auch "gleich- oder entgegengerichtete" Drehimpulse i.d.R. nicht (anti)parallel zueinander stehen. Beispiele:



Der Vektor eines Bahndrehimpuls $l = 2$ besitzt eine Länge von $2,449 \hbar$. Seine z -Komponenten sind $-2, -1, 0, 1, 2 \hbar$.



Addition von zwei Spins $s = 1/2$ mit Länge $0,866 \hbar$ zu einem Gesamtspin $S = 1$ mit Länge $1,414 \hbar$.



Addition eines Bahndrehimpuls $l = 2$ (Länge $2,449 \hbar$) und eines Spins $s = 1/2$ (Länge $0,866 \hbar$) zu einem Gesamtdrehimpuls $j = 5/2$ (Länge $2,958 \hbar$).

In beiden Fällen sieht man, dass die z -Komponente des resultierenden Spins oder Drehimpulses quantisiert ist, während die z -Komponenten der ursprünglichen Vektoren ihre Bedeutung verloren haben.

2.18 Angeregte Atome, Emission und Absorption von Strahlung

Ein Atom kann vom Grundzustand durch Stöße mit Elektronen oder durch Absorption eines Photons in einen angeregten Zustand übergehen. In einem sehr intensiven Strahlungsfeld (z.B. TW-Kurzpuls-Laser, Freielektronen-Laser) ist auch Zwei-Photon-Absorption möglich. Angeregte Zustände gehen durch Aussendung eines Photons spontan in einen niedrigeren Zustand zurück. $h \cdot \nu = \hbar \cdot \omega = E_i - E_k$

Für ein Elektron in der äußersten Schale eines Atoms (Valenzelektron, Leuchtelektron) liegt der nächste angeregte Zustand meist nur wenige eV über dem Grundzustand und kann mit sichtbarem oder UV-Licht erreicht werden (sichtbares Licht: ca. 1,6 bis 3,2 eV). Ein Elektron aus einer inneren Schale zu entfernen, erfordert eine Photonenenergie im keV-Bereich (Röntgenstrahlung).

Die mittlere Lebensdauer eines angeregten atomaren Zustands ist typischerweise im ns-Bereich, kann aber auch mehrere Sekunden betragen (sog. metastabile Zustände).

Durch die Anregung eines Atoms entsteht in einer ursprünglich besetzten Schale ein "Loch", das durch ein anderes Elektron spontan unter Aussendung eines Photons gefüllt wird (Fluoreszenz). Alternativ kann die frei werdende Energie auch auf ein anderes Elektron übertragen werden. Ist diese Energie höher als die Bindungsenergie, wird das Elektron emittiert (Auger-Effekt).

Für leichte Atome ($Z < 30$) überwiegt der Auger-Effekt.

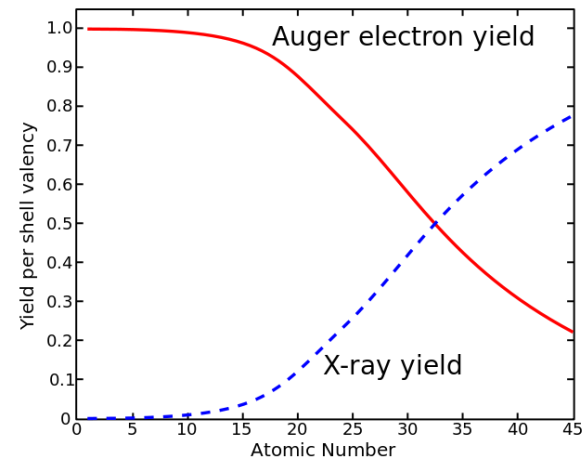
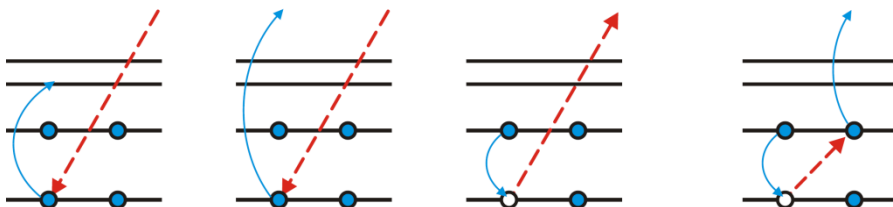
Für schwere Atome ($Z > 60$) dominiert Fluoreszenz.

Energie des Auger-Elektrons

$$E_{kin} = E_i - E_k - E_B$$

$E_i - E_k$: freiwerdende Energie

E_B : Bindungsenergie des Elektrons



Die Übergänge von einem Zustand in einen anderen sind nicht gleich wahrscheinlich

- nicht jede energetisch mögliche Spektrallinie erscheint im Spektrum
- die Intensität von Spektrallinien kann sehr unterschiedlich sein
- Spektrallinien haben unterschiedliche Breiten
- die Lebensdauer angeregter Zustände ist unterschiedlich

Übergangswahrscheinlichkeiten

Wahrscheinlichkeit pro Zeiteinheit für Absorption $W_{ab} = B_{ab} \cdot w(\nu)$

Wahrscheinlichkeit pro Zeiteinheit für stimulierte Emission $W_{ba} = B_{ba} \cdot w(\nu)$

Wahrscheinlichkeit pro Zeiteinheit für spontane Emission $W_{ba}^{sp.} = A_{ba}$

$w(\nu)$ ist die spektrale Energiedichte = spektrale Photonendichte $\cdot h \cdot \nu$

A_{ba}, B_{ba}, B_{ab} heißen Einstein-Koeffizienten

N_a Elektronen im Zustand a , N_b Elektronen im Zustand b (Besetzungszahlen)

Im Gleichgewicht ist die Emissionsrate gleich der Absorptionsrate und das Verhältnis der Besetzungszahlen ist durch einen Boltzmann-Faktor sowie Gewichtungsfaktoren $(2j + 1)$ gegeben:

$$N_b \cdot A_{ba} + N_b \cdot B_{ba} \cdot w(\nu) = N_a \cdot B_{ab} \cdot w(\nu)$$

$$\frac{N_b}{N_a} = \frac{g_b}{g_a} \exp\left\{-\frac{E_b - E_a}{k \cdot T}\right\} = \frac{g_b}{g_a} \exp\left\{-\frac{h \cdot \nu}{k \cdot T}\right\} \quad \text{mit} \quad g_{a,b} = 2 \cdot j_{a,b} + 1$$

Auflösen nach $w(\nu)$ ergibt

$$w(\nu) = \frac{N_b \cdot A_{ba}}{N_a \cdot B_{ab} - N_b B_{ba}} = \frac{A_{ba}}{(N_a / N_b) \cdot B_{ab} - B_{ba}} = \frac{A_{ba}}{(g_a / g_b) \cdot \exp(h\nu / k \cdot T) \cdot B_{ab} - B_{ba}}$$

vgl. Planck-Formel $w(\nu) = \frac{8\pi \cdot h \cdot \nu^3}{c^3} \frac{1}{\exp(h\nu / k \cdot T) - 1} \rightarrow$

$B_{ba} = \frac{g_a}{g_b} B_{ab} \quad A_{ba} = \frac{8\pi \cdot h \cdot \nu^3}{c^3} B_{ba}$

Resultate:

- bis auf das statistische Gewicht $(2j + 1)$ sind die Einstein-Faktoren für die Absorption und stimulierte Emission gleich.
- die spontane Emissionsrate lässt sich durch die stimulierte Emissionsrate ausdrücken

Zeitabhängige Störungsrechnung

Die Beschreibung eines Übergangs zwischen zwei Energieniveaus hängt von den beteiligten Wellenfunktionen ab und erfordert einen zeitabhängigen Hamilton-Operator. Wellenfunktion als Linearkombination:

bisher: Betragsquadrat der Koeffizienten = Wahrscheinlichkeit für Zustand a und b

$$H\Psi = i\hbar \cdot \frac{\partial \Psi}{\partial t} \quad \Psi = c_a \cdot \psi_a \cdot e^{-i \cdot E_a \cdot t / \hbar} + c_b \cdot \psi_b \cdot e^{-i \cdot E_b \cdot t / \hbar}$$

jetzt: zeitabhängige Koeffizienten und zeitabhängige Wahrscheinlichkeiten

$$H(t)\Psi = i\hbar \cdot \frac{\partial \Psi}{\partial t} \quad \Psi = c_a(t) \cdot \psi_a \cdot e^{-i \cdot E_a \cdot t / \hbar} + c_b(t) \cdot \psi_b \cdot e^{-i \cdot E_b \cdot t / \hbar}$$

$$H(t) = H^0 + H'(t)$$

$$= i \cdot \hbar \left\{ -c_a \cdot i \frac{E_a}{\hbar} \psi_a \cdot e^{-i \cdot E_a \cdot t / \hbar} - c_b \cdot i \frac{E_b}{\hbar} \psi_b \cdot e^{-i \cdot E_b \cdot t / \hbar} \right.$$

zeitunabhängiger Anteil = 0

$$\left. + c_a \cdot H' \psi_a \cdot e^{-i \cdot E_a \cdot t / \hbar} + c_b \cdot H' \psi_b \cdot e^{-i \cdot E_b \cdot t / \hbar} + \dot{c}_a \cdot \psi_a \cdot e^{-i \cdot E_a \cdot t / \hbar} + \dot{c}_b \cdot \psi_b \cdot e^{-i \cdot E_b \cdot t / \hbar} \right\}$$

H' beschreibt Änderung der Koeffizienten

Produkt mit ψ_a unter Ausnutzung der Orthogonalität der Zustände (nur rechte Box):

$$c_a \cdot \langle \psi_a | H' | \psi_a \rangle \cdot e^{-i \cdot E_a \cdot t / \hbar} + c_b \cdot \langle \psi_a | H' | \psi_b \rangle \cdot e^{-i \cdot E_b \cdot t / \hbar} = i \cdot \hbar \cdot \dot{c}_a \cdot e^{-i \cdot E_a \cdot t / \hbar}$$

Typischerweise verschwinden die "Diagonalmatrixelemente" (erster Term). Nach der Änderung von c_a aufgelöst:

$$\dot{c}_a = -\frac{i}{\hbar} c_b \cdot \langle \psi_a | H' | \psi_b \rangle \cdot e^{-i \cdot (E_b - E_a) \cdot t / \hbar}$$

und analog für die Änderung von c_b

Nun kommt die störungstheoretische Näherung 1. Ordnung: Anfangszustand $c_a(0)=1$ und $c_b(0)=0$.
In erster Ordnung ändert sich c_a nicht:

$$\dot{c}_a = 0 \quad \text{und} \quad \dot{c}_b = -\frac{i}{\hbar} \langle \psi_b | H' | \psi_a \rangle \cdot e^{-i \cdot (E_b - E_a) \cdot t / \hbar}$$

Nun sei eine kosinus-förmige Störung angenommen:

$$\langle \psi_b | H' | \psi_a \rangle = V_{ba} \cdot \cos(\omega \cdot t) \quad \text{mit} \quad \omega = E / \hbar \quad \text{und} \quad \omega_0 = E_b - E_a$$

$$\dot{c}_b = -\frac{i}{\hbar} V_{ba} \cdot \cos(\omega \cdot t) \cdot e^{-i \cdot (E_b - E_a) \cdot t / \hbar} \quad \rightarrow \quad c_b = -\frac{i}{\hbar} V_{ba} \cdot \int_0^t \cos(\omega \cdot \hat{t}) \cdot e^{-i \cdot \omega_0 \cdot \hat{t}} d\hat{t}$$

Ergebnis der Integration für $\omega \approx \omega_0$:

$$c_b = -\frac{i}{\hbar} V_{ba} \cdot \frac{\sin((\omega_0 - \omega) \cdot t / 2)}{\omega_0 - \omega} \cdot e^{-i(\omega_0 - \omega)t/2}$$

Wahrscheinlichkeit für das Elektron im Zustand b , wenn es vorher in Zustand a war:

$$P_{a \rightarrow b}(t) = |c_b|^2 = \frac{|V_{ba}|^2}{\hbar^2} \cdot \frac{\sin^2((\omega_0 - \omega) \cdot t / 2)}{(\omega_0 - \omega)^2}$$

Die Wahrscheinlichkeit oszilliert sinusförmig von 0 bis zum Maximalwert. Aufgrund der Integration bis zu einem endlichen Wert t gibt es eine $\sin(x)/x$ -förmige Frequenzverteilung, innerhalb der eine äußere "Antriebsfrequenz" (z.B. einer elektromagnetischen Welle) den Übergang herbeiführen kann. Diese Verteilung ist umso schmaler, je größer t ist.

Elektrisches Dipolmoment

klassischer Dipol $\vec{p}_{el} = -e \cdot \vec{r}$

quantenmechanisch $\langle \vec{p}_{el} \rangle = -e \cdot \langle \vec{r} \rangle = -e \cdot \langle \psi_a | \vec{r} | \psi_a \rangle$ analog dazu:

Übergangsdipolmoment

$$M_{ab} = -e \cdot \langle \psi_b | \vec{r} | \psi_a \rangle$$

Mit einer elektromagnetische Welle, deren E -Feld-Amplitude E_0 ist:

$$V_{ab} = V_{ba} = -p_{el} \cdot E_0$$

Die potentielle Energie des Elektrons im oszillierenden elektrischen Feld ändert sich periodisch:

Energiedichte $w = \frac{\epsilon_0}{2} \cdot E_0^2$ (vgl. Poynting-Vektor etc)

monochromatische Welle $P_{a \rightarrow b}(t) = \frac{2w}{\epsilon_0 \cdot \hbar^2} |M_{ab}|^2 \cdot \frac{\sin^2((\omega_0 - \omega) \cdot t / 2)}{(\omega_0 - \omega)^2}$

Kontinuum der Frequenzen $P_{a \rightarrow b}(t) = \frac{2}{\epsilon_0 \cdot \hbar^2} |M_{ab}|^2 \cdot \int_0^\infty \rho(\omega) \cdot \frac{\sin^2((\omega_0 - \omega) \cdot t / 2)}{(\omega_0 - \omega)^2} \cdot d\omega$
 $w \rightarrow \rho(\omega)$
 $\approx \frac{2}{\epsilon_0 \cdot \hbar^2} |M_{ab}|^2 \cdot \rho(\omega) \cdot \int_0^\infty \frac{\sin^2((\omega_0 - \omega) \cdot t / 2)}{(\omega_0 - \omega)^2} \cdot d\omega$ (das Integral ergibt $\pi \cdot t / 2$)

$P_{a \rightarrow b}(t) \approx \frac{\pi}{\epsilon_0 \cdot \hbar^2} |M_{ab}|^2 \cdot \rho(\omega) \cdot t \rightarrow R_{a \rightarrow b}(t) \approx \frac{\pi}{\epsilon_0 \cdot \hbar^2} |M_{ab}|^2 \cdot \rho(\omega)$

Übergangsrate dP/dt

$$R_{a \rightarrow b}(t) \approx \frac{\pi}{3\epsilon_0 \cdot \hbar^2} |M_{ab}|^2 \cdot \rho(\omega)$$

Faktor 1/3 nach Mittelung über alle Einfallsrichtungen (mit geeignet gewählten Kugelkoordinaten)

entspricht Einstein-Koeffizient $B/2\pi$ für induzierte Emission

Damit ist der Einstein-Koeffizient für die spontane Emission:

$$A_{ab} = \frac{8\pi \cdot h \cdot \nu^3}{c^3} B_{ab} = \frac{8\pi \cdot h \cdot \nu^3}{c^3} \cdot \frac{\pi}{3\epsilon_0 \cdot \hbar^2} |M_{ab}|^2 = \frac{2 \cdot \omega_0^3}{3 \cdot \epsilon_0 \cdot \hbar \cdot c^3} |M_{ab}|^2$$

$$A_{ab} = \frac{2}{3} \frac{e^2 \cdot \omega_0^3}{\epsilon_0 \cdot h \cdot c^3} |\langle \psi_b | \vec{r} | \psi_a \rangle|^2$$

Wenn man die Wellenfunktionen kennt, kann man (im Prinzip) die Übergangswahrscheinlichkeit zwischen zwei Zuständen ausrechnen. Daraus ergibt sich die Lebensdauer des Ausgangszustands und die Intensität der Spektrallinie.

"Fermi's Goldene Regel"