

Lebensdauern angeregter Zustände und Linienbreite

Die Rate der Übergänge von einem angeregten Zustand a in untere Zustände b hängt von der Besetzungszahl des angeregten Zustands und den Wahrscheinlichkeiten der Übergänge ab:

$$dN_a = -A_a \cdot N_a \cdot dt \quad \text{mit} \quad A_a = \sum_b A_{ab} \quad \rightarrow \quad N_a(t) = N_a(0) \cdot e^{-A_a \cdot t}$$

Mittlere Lebensdauer: ursprüngliche Anzahl auf 1/e abgefallen $\tau_a = \frac{1}{A_a}$

Spektrallinien haben eine "natürliche" Linienbreite, eine minimale Linienbreite ohne zusätzliche Prozesse, die die Linie verbreitern (z.B. Doppler-Verschiebung) oder die begrenzte Auflösung eines Spektrografen. Das Intervall zwischen zwei Frequenzen ν_1 und ν_2 , bei denen die Intensität auf die Hälfte des Maximum abgefallen ist, nennt man Halbwertsbreite:

$$\delta\nu = |\nu_1 - \nu_2| = \delta\omega / 2\pi \quad \lambda = \frac{c}{\nu} \quad \rightarrow \quad \delta\lambda = -\frac{c}{\nu^2} \delta\nu = -\frac{\lambda}{\nu} \delta\nu = -\frac{\lambda^2}{c} \delta\nu$$

$$|\delta\nu / \nu| = |\delta\omega / \omega| = |\delta\lambda / \lambda|$$

Die begrenzte Dauer der Lichtemission führt zwangsläufig zu einer spektralen Verbreiterung, da nur ein unendlich langer Wellenzug eine beliebig scharfe Frequenz hat. Zeitlicher Verlauf und Spektrum sind über die Fourier-Transformation miteinander verknüpft. Bei der kosinus-förmigen Störung, die bei t abrupt aufhört, ergibt sich die Fourier-Transformierte einer Kastenverteilung, nämlich eine spektrale $\sin^2(\omega)/\omega^2$ -Verteilung. Meist wird für die spontane Emission das Bild eines (schwach) gedämpften harmonischen Oszillators verwendet.

$$\ddot{x} + \gamma \cdot \dot{x} + \omega_0^2 \cdot x = 0 \quad \text{mit} \quad x(0) = x_0 \quad \text{und} \quad \dot{x}(0) = 0$$

$$x(t) = x_0 \cdot e^{-(\gamma/2)t} \cdot \{\cos(\omega \cdot t) + (\gamma/2\omega) \cdot \sin(\omega \cdot t)\} \approx x_0 \cdot e^{-(\gamma/2)t} \cdot \cos(\omega_0 \cdot t) \quad \text{mit} \quad \omega = \sqrt{\omega_0^2 - (\gamma/2)^2}$$

$$P(\omega) \propto a(\omega) \cdot a^*(\omega) \propto \frac{\gamma/2\pi}{(\omega - \omega_0)^2 + (\gamma/2)^2}$$

Die spektrale Leistung ist durch das Betragsquadrat der (komplexen) Fourier-Transformierten gegeben. In diesem Fall ergibt sich eine **Lorentzkurve** mit der Halbwertsbreite

$$\delta\omega = \gamma = 1/\tau_a \quad \delta\nu = \gamma/2\pi$$

Auswahlregeln, 1. Methode

Damit ein elektrischer Dipolübergang stattfinden kann, darf das Übergangsdipolmoment nicht null sein. Es gibt noch andere Arten des Übergangs (elektrischer Quadrupol, magnetischer Dipol ...), aber deren Wahrscheinlichkeit ist geringer. Es ist sinnvoll, die kartesischen Komponenten des Übergangsmoments einzeln zu betrachten:

$$M_{ba} = -e \langle \psi_b^* | \vec{r} | \psi_a \rangle$$

$$(M_{ba})_{x,y,z} = -e \langle \psi_b^* | x, y, z | \psi_a \rangle \quad \text{mit} \quad \psi_{nlm} = R_{nl}(r) \cdot \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \Theta_m^l \cdot e^{im\varphi} \quad \text{und} \quad \begin{aligned} x &= r \cdot \sin \theta \cdot \cos \varphi \\ y &= r \cdot \sin \theta \cdot \sin \varphi \\ z &= r \cdot \cos \theta \end{aligned}$$

1. Fall: Bei einer in z -Richtung **linear polarisierten Welle**, die sich senkrecht zu z bewegt, ist nur die z -Komponente des Übergangsmoments von Interesse, weil die anderen Komponenten des Skalarprodukts von E -Feld und Dipolmoment null sind (die Indizes n, m, l wurden hier weggelassen, sie charakterisieren die Zustände a, b):

$$(M_{ba})_z = -e \int_{r=0}^{\infty} R_b \cdot R_a \cdot r \cdot r^2 dr \cdot \int_{\theta=0}^{\pi} \Theta_b \cdot \Theta_a \cdot \cos \theta \cdot \sin \theta \cdot d\theta \cdot \int_{\varphi=0}^{2\pi} \exp(i\{m_b - m_a\}\varphi) \cdot d\varphi$$

Der dritte Faktor ist nur dann ungleich null, wenn $m_b = m_a$ ist. Damit gilt für **lineare Polarisation**: $\Delta m = 0$

2. Fall: Für eine **zirkular polarisierte Welle** in z -Richtung bewegt, ist das elektrische Feld $E = E_x + i \cdot E_y$ (s. Ex.physik II). Hier wird das Übergangsmoment in der x - y -Ebene betrachtet:

$$\begin{aligned} (M_{ba})_x \pm i \cdot (M_{ba})_y & \qquad \qquad \qquad \cos \varphi \pm i \cdot \sin \varphi = e^{\pm i\varphi} \\ &= -e \int_{r=0}^{\infty} R_b \cdot R_a \cdot r \cdot r^2 dr \cdot \int_{\theta=0}^{\pi} \Theta_b \cdot \Theta_a \cdot \sin \theta \cdot \sin \theta \cdot d\theta \cdot \int_{\varphi=0}^{2\pi} \exp(i\{m_b - m_a\}\varphi) \cdot (\cos \varphi \pm i \cdot \sin \varphi) \cdot d\varphi \\ &= -e \int_{r=0}^{\infty} R_b \cdot R_a \cdot r \cdot r^2 dr \cdot \int_{\theta=0}^{\pi} \Theta_b \cdot \Theta_a \cdot \sin \theta \cdot \sin \theta \cdot d\theta \cdot \int_{\varphi=0}^{2\pi} \exp(i\{m_b - m_a \pm 1\}\varphi) \cdot d\varphi \end{aligned}$$

Wegen des dritten Faktors gilt für **zirkuläre Polarisation**: $\Delta m = \pm 1$

Auswahlregeln, 2. Methode (etwas formaler)

Damit ein elektrischer Dipolübergang stattfinden kann, darf das Übergangsdipolmoment nicht null sein. Hier werden nun die Kommutatoren der Drehimpulskomponente L_z mit den Koordinaten x, y, z , betrachtet (Herleitung mit den Kommutatoren für Impuls und Koordinate und $\vec{L} = \vec{r} \times \vec{p}$)

$$[L_z, x] = i\hbar y \quad [L_z, y] = -i\hbar x \quad [L_z, z] = 0$$

1. Fall: Bei einer in z -Richtung **linear polarisierten Welle**, die sich senkrecht zu z bewegt, ist nur die z -Komponente des Übergangsmatrixelements von Interesse:

$$\langle b | [L_z, z] | a \rangle = \langle b | L_z z - z L_z | a \rangle = \langle b | (m_b \hbar) z - z (m_a \hbar) | a \rangle = (m_b - m_a) \cdot \hbar \cdot \langle b | z | a \rangle = 0$$

der Operator L_z kann auch auf b wirken (hermitisch)

$$m_b - m_a = 0 \rightarrow \Delta m = 0$$

damit das Matrixelement $\neq 0$ sein kann

2. Fall: Für eine **zirkular polarisierte Welle** in z -Richtung werden die Übergangsmatrixelemente in der x - y -Ebene betrachtet:

$$\langle b | [L_z, x] | a \rangle = \langle b | L_z x - x L_z | a \rangle = \langle b | (m_b \hbar) x - x (m_a \hbar) | a \rangle = (m_b - m_a) \cdot \hbar \cdot \langle b | x | a \rangle = i\hbar \langle b | y | a \rangle$$

$$\langle b | [L_z, y] | a \rangle = \langle b | L_z y - y L_z | a \rangle = \langle b | (m_b \hbar) y - y (m_a \hbar) | a \rangle = (m_b - m_a) \cdot \hbar \cdot \langle b | y | a \rangle = -i\hbar \langle b | x | a \rangle$$

einsetzen

$$(m_b - m_a)^2 \langle b | x | a \rangle = \langle b | x | a \rangle$$

$$(m_b - m_a)^2 = 1 \rightarrow \Delta m = \pm 1$$

damit das Matrixelement $\neq 0$ sein kann (und analog für y)

Die Darstellung der weiteren Auswahlregeln ist umständlicher. Daher sei hier erst mal das Ergebnis mitgeteilt:

Auswahlregeln für Dipolübergänge

| | |
|-----------------------|--|
| $\Delta m = 0$ | für lineare Polarisation |
| $\Delta m = \pm 1$ | für zirkulare Polarisation |
| $\Delta l = \pm 1$ | (ein Elektron) |
| $\Delta L = \pm 1$ | (mehrere Elektronen) gilt streng für die L - S -Kopplung, weil sonst L nicht definiert ist |
| $\Delta S = 0$ | (mehrere Elektronen) gilt streng für die L - S -Kopplung, weil sonst S nicht definiert ist |
| $\Delta J = 0, \pm 1$ | außer $J = 0 \rightarrow J = 0$ |

Symmetrieüberlegung für die Änderung der Drehimpulsquantenzahl beim Übergang:

$$M_{ik} = \iiint \psi_i^*(x, y, z) \cdot \vec{r} \psi_k(x, y, z) \cdot dx \cdot dy \cdot dz$$

ist null, wenn der Integrand insgesamt eine ungerade Funktion ist ("ungerade Parität"). Da r eine ungerade Funktion ist, muss das Produkt der Wellenfunktionen ebenfalls eine ungerade Funktion sein, damit der Übergang möglich ist. Dies ist bei zwei Wellenfunktionen des Wasserstoffatoms der Fall, wenn sich der Bahndrehimpuls um 1 unterscheidet.

Der Drehimpuls des am Übergang beteiligten Photons ist $1 \hbar$. Daher kann sich der Drehimpuls des Atoms höchstens um 1 Einheit ändern ($\Delta l = \pm 1$). Bei zirkularer Polarisation ist die z -Komponente des Photons ± 1 ($\Delta m = \pm 1$), während lineare Polarisation als Überlagerung beider Helizitäten beschrieben werden kann, d.h. der Erwartungswert der z -Komponente ist null ($\Delta m = 0$).

Die "Parität", die auch in der Teilchenphysik eine Rolle spielt, besagt, ob eine Funktion unter Spiegelung aller Koordinaten das Vorzeichen ändert (gerade oder ungerade Parität):

$$F(\vec{r}) = \pm F(-\vec{r})$$

Verbreiterung der Spektrallinien

Die gemessene Linienbreite kann aus verschiedenen Gründen größer sein als die natürliche Linienbreite

- mangelnde Auflösung des Spektrografen
- Doppler-Verbreiterung aufgrund der Geschwindigkeit der Atome
- Stoßverbreiterung aufgrund der Wechselwirkung zwischen den Atomhüllen

Doppler-Verbreiterung

Relativistischer Doppler-Effekt für kleine Geschwindigkeiten (Quelle entfernt sich vom Beobachter):

$$\omega = \omega_0 \cdot \sqrt{\frac{1-\beta}{1+\beta}} = \omega_0 \cdot \sqrt{\frac{(1-\beta)(1-\beta)}{(1+\beta)(1-\beta)}} = \omega_0 \cdot \sqrt{\frac{(1-\beta)^2}{1-\beta^2}} \approx \omega_0 \cdot (1-\beta) = \omega_0 - \frac{\omega_0}{c} v$$

in drei Dimensionen:

$$\omega \approx \omega_0 + \vec{k} \cdot \vec{v}$$

Die Geschwindigkeit ergibt sich aus der Maxwell'schen Geschwindigkeitsverteilung bei gegebener Temperatur T . Für die Verbreiterung der Spektrallinie ergibt sich (ohne Herleitung) eine Gaußverteilung mit Halbwertsbreite

$$\delta\omega = \frac{\omega_0}{c} \sqrt{\frac{8 \cdot \ln 2 \cdot k_B T}{m}}$$

$$\text{oder } \delta\nu = \frac{\nu_0}{c} \sqrt{\frac{8 \cdot \ln 2 \cdot k_B T}{m}} = \frac{\nu_0}{c} \sqrt{\frac{8 \cdot \ln 2 \cdot k_B T}{m} \cdot \frac{N_A}{N_A}} = \frac{\nu_0}{c} \sqrt{\frac{8 \cdot \ln 2 \cdot R \cdot T}{M}} = 7.16 \cdot 10^{-7} \cdot \nu_0 \cdot \sqrt{\frac{T}{M}}$$

$$\text{mit } R = N_A \cdot k_B = 8,314 \frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \quad (\text{Gaskonstante} = \text{Avogadro-Zahl} \cdot \text{Boltzmann-Konstante})$$

$$M = N_A \cdot m \quad (\text{Molmasse in g/mol} = \text{Avogadro-Zahl} \cdot \text{Masse des Atoms})$$