

2.17 Drehimpulskopplung

Der Gesamtzustand eines Atoms hängt von den Quantenzahlen der einzelnen Elektronen sowie von der Kopplung ihrer Drehimpulse ab. Hierbei gibt es zwei Grenzfälle, die *L-S-Kopplung* bei leichten Atomen und die *j-j-Kopplung* bei schweren Atomen.

Die Kopplung zweier Bahndrehimpulse oder Spins ändert die Energie eines Zustands um einen Wert, den man als **Kopplungsenergie** bezeichnen kann. Für die Bahndrehimpulse und Spins zweier Elektronen *i, j* gilt

$$W_{l_i l_j} = a_{ij} \cdot \vec{l}_i \cdot \vec{l}_j \quad \text{und} \quad W_{s_i s_j} = b_{ij} \cdot \vec{s}_i \cdot \vec{s}_j$$

Wenn diese Energien viel größer sind als die Kopplungsenergie von Bahndrehimpuls und Spin eines Elektrons *i*

$$W_{l_i s_j} = c_{ij} \cdot \vec{l}_i \cdot \vec{s}_i$$

dann koppeln die Bahndrehimpulse zu einem Gesamtbahndrehimpuls *L* und die Spins zu einem Gesamtspin *S*:

$$\vec{L} = \sum_i \vec{l}_i \quad \vec{S} = \sum_i \vec{s}_i \quad \vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$$

Gesamtbahndrehimpuls und Gesamtspin bilden schließlich den Gesamtdrehimpuls *J* (**sog. *L-S-Kopplung***).

Wenn aber die Kopplung von Bahndrehimpuls und Spin eines Elektrons wesentlich stärker ist als die Kopplung der Bahndrehimpulse und Spins untereinander, wird der Gesamtdrehimpuls des Atoms von den Gesamtdrehimpulsen der Elektronen gebildet (**sog. *j-j-Kopplung***)

$$\vec{j}_i = \vec{l}_i + \vec{s}_i \quad \vec{J} = \sum_i \vec{j}_i$$

Die meisten Atome liegen zwischen diesen Grenzwerten, zwischen denen es einen kontinuierlichen Übergang gibt.

Bei reiner *L-S-Kopplung* gibt es eine Feinstruktur, die sich nur in *J* unterscheidet, wobei die Zahl der Komponenten gleich $\min[(2L+1), (2S+1)]$ ist, z.B. für *L* = 2 und *S* = 1 gibt es 3 Möglichkeiten: *J* = 1, 2 und 3.

Bei reiner *j-j-Kopplung* sind die Quantenzahlen *L* und *S* nicht definiert. Die Energieverschiebungen sind viel größer als bei der *L-S-Kopplung*, die Gesamtzahl der Komponenten ist aber gleich.

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.

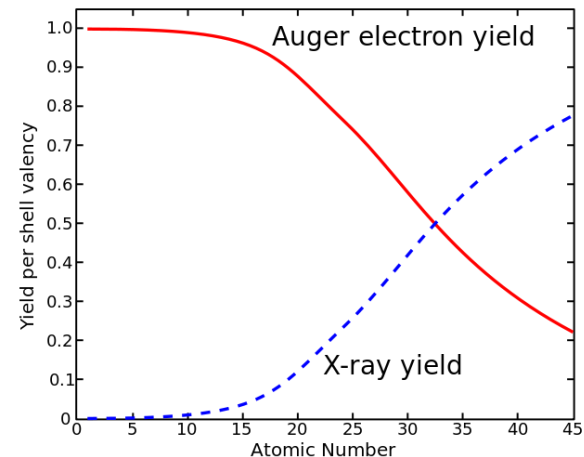
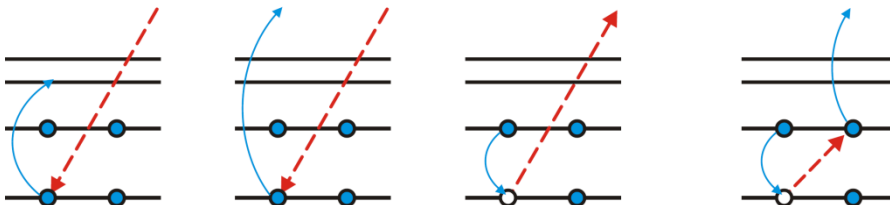
Für schwere Atome ($Z > 60$) dominiert Fluoreszenz.

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 $W_{ki} = B_{ki} \cdot w(\nu)$

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

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

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

A_{ik}, B_{ik}, B_{ki} heißen Einstein-Koeffizienten

N_i Elektronen im Zustand i , N_k Elektronen im Zustand k (Besetzungszahlen)

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

$$N_i \cdot A_{ik} + N_i \cdot B_{ik} \cdot w(\nu) = N_k \cdot B_{ki} \cdot w(\nu)$$

$$\frac{N_i}{N_k} = \frac{g_i}{g_k} \exp\left\{-\frac{E_i - E_k}{k \cdot T}\right\} = \frac{g_i}{g_k} \exp\left\{-\frac{h \cdot \nu}{k \cdot T}\right\} \quad \text{mit} \quad g_{i,k} = 2 \cdot J_{i,k} + 1$$

Auflösen nach $w(\nu)$ ergibt

$$w(\nu) = \frac{N_i \cdot A_{ik}}{N_k \cdot B_{ki} - N_i B_{ik}} = \frac{A_{ik}}{(N_k / N_i) \cdot B_{ki} - B_{ik}} = \frac{A_{ik}}{(g_k / g_i) \cdot \exp(h\nu / k \cdot T) \cdot B_{ki} - B_{ik}}$$

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

$B_{ik} = \frac{g_k}{g_i} B_{ki} \quad A_{ik} = \frac{8\pi \cdot h \cdot \nu^3}{c^3} B_{ik}$

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

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

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

$$= i \cdot \hbar \left\{ -c_a \cdot i \cdot \frac{E_a}{\hbar} \psi_a \cdot e^{-i \cdot E_a \cdot t / \hbar} - c_b \cdot i \cdot \frac{E_b}{\hbar} \psi_b \cdot e^{-i \cdot E_b \cdot t / \hbar} + c_a \cdot H^0 \psi_a \cdot e^{-i \cdot E_a \cdot t / \hbar} + c_b \cdot H^0 \psi_b \cdot e^{-i \cdot E_b \cdot t / \hbar} \right\}$$

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:

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

Typischerweise verschwinden die "Diagonalelemente" (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:

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

Nun sei eine kosinus-förmige Störung angenommen:

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

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

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

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 $w = \frac{\epsilon_0}{2} \cdot E_0^2$

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 $P_{a \rightarrow b}(t) = \frac{2}{\epsilon_0 \cdot \hbar^2} |M_{ab}|^2 \cdot \int_0^\infty \rho(\omega) \cdot \frac{\sin^2((\omega_0 - \omega) \cdot t / 2)}{(\omega_0 - \omega)^2} \cdot d\omega$
 $\approx \frac{2}{\epsilon_0 \cdot \hbar^2} |M_{ab}|^2 \cdot \rho(\omega) \cdot \int_0^\infty \frac{\sin^2((\omega_0 - \omega) \cdot t / 2)}{(\omega_0 - \omega)^2} \cdot d\omega$

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

Übergangsrate dP/dt

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

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

entspricht Einstein-Koeffizient für induzierte Emission

Damit ist der Einstein-Koeffizient für die spontane Emission:

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

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

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.