

Wiederholung: Übergang von einem Zustand in einen anderen Zustand (Störungsrechnung)

Schrödinger-Gleichung mit zeitabhängigen Potential, Linearkombination zweier Zustände mit zeitabhängigen Koeffizienten

$$H(t)\Psi = i\hbar \cdot \frac{\partial \Psi}{\partial t} \quad \Psi = c_a(t) \cdot \psi_a \cdot e^{-i \cdot E_a \cdot t / \hbar} + c_b(t) \cdot \psi_b \cdot e^{-i \cdot E_b \cdot t / \hbar} \quad H(t) = H^0 + H'(t)$$

Die zeitliche Änderung des Koeffizienten ist mit dem Übergangintegral verknüpft, das vom zeitabhängigen Teil des Hamilton-Operators H' abhängt. Hier wird ein Kosinus-förmiger zeitlicher Verlauf angenommen:

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

Integrieren von 0 bis t ergibt den Koeffizienten als Funktion der Zeit, durch quadrieren erhält man die Wahrscheinlichkeit für den Übergang vom einen in den anderen Zustand:

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

Statt des allgemeinen Vorfaktors V_{ba} wird nun das Potential eines Dipolmoments im elektrischen Feld angenommen:

$$V_{ba} = -\vec{p}_{el} \cdot \vec{E}_0$$

Übergangsdipolmoment

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

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

Für Dipolübergänge ist also der Ortsoperator des Elektrons sowie die Wellenfunktionen der beiden beteiligten Zustände maßgeblich. Integrieren über eine breite Verteilung von Frequenzen ω mit gleichmäßiger Energiedichte $\rho(\omega)$ ergibt

$$P_{a \rightarrow b}(t) \approx \frac{\pi}{\varepsilon_0 \cdot \hbar^2} |M_{ab}|^2 \cdot \rho(\omega) \cdot t \quad R_{a \rightarrow b}(t) = \frac{dP_{a \rightarrow b}}{dt} \approx \frac{\pi}{\varepsilon_0 \cdot \hbar^2} |M_{ab}|^2 \cdot \rho(\omega)$$

Die Übergangsrate R ist die Ableitung der Wahrscheinlichkeit nach der Zeit

Mittlung über alle Einfallrichtungen ergibt nochmal einen Faktor 1/3
(in geeignet gewählten Kugelkoordinaten)

Übergangsrates dP/dt

$$R_{a \rightarrow b}(t) \approx \frac{\pi}{3\varepsilon_0 \cdot \hbar^2} |M_{ab}|^2 \cdot \rho(\omega)$$

Gleichungen dieser Form werden auch als **Fermi's Goldene Regel** bezeichnet

entspricht Einstein-Koeffizient
für induzierte Emission

Damit ist der Einstein-Koeffizient für die spontane Emission:

$$A_{ab} = \frac{8\pi \cdot h \cdot \nu^3}{c^3} B_{ab} = \frac{8\pi \cdot h \cdot \nu^3}{c^3} \cdot \frac{\pi}{3\varepsilon_0 \cdot \hbar^2} |M_{ab}|^2 = \frac{\omega_0^3}{3\pi \cdot \varepsilon_0 \cdot \hbar \cdot c^3} |M_{ab}|^2$$

$$A_{ab} = \frac{2}{3} \frac{e^2 \cdot \omega_0^3}{\varepsilon_0 \cdot h \cdot c^3} |\langle \psi_b | \vec{r} | \psi_a \rangle|^2$$

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.

Lebensdauern angeregter Zustände und Linienbreite

Die Rate der Übergänge von einem angeregten Zustand in untere Zustände 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 aufhörte, ergab sich die Fourier-Transformierte einer Kastenverteilung, nämlich eine spektrale $\sin^2(\omega)/\omega^2$ -Verteilung. Meist wird für die spontane Emission das Bild eines gedämpften harmonischen Oszillators verwendet.

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

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

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

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

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:

$$M_{ik} = -e \langle \psi^* | \vec{r} | \psi \rangle$$

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

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:

$$(M_{ik})_z = -e \int_{r=0}^{\infty} R_k \cdot R_i \cdot r \cdot r^2 dr \cdot \int_{\theta=0}^{\pi} \Theta_{m_k}^{l_k} \cdot \Theta_{m_i}^{l_i} \cdot \cos \theta \cdot \sin \theta d\theta \cdot \int_{\varphi=0}^{2\pi} \exp(i\{m_k - m_i\}\varphi) \cdot d\varphi$$

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

Für eine zirkular-polarisierte Welle, die sich diesmal in z -Richtung bewegt, wird das Übergangsmoment in der x - y -Ebene betrachtet:

$$\begin{aligned} (M_{ik})_x \pm i \cdot (M_{ik})_y & \qquad \qquad \qquad \cos \varphi \pm i \cdot \sin \varphi = e^{\pm i\varphi} \\ &= -e \int_{r=0}^{\infty} R_k \cdot R_i \cdot r \cdot r^2 dr \cdot \int_{\theta=0}^{\pi} \Theta_{m_k}^{l_k} \cdot \Theta_{m_i}^{l_i} \cdot \sin \theta \cdot \sin \theta d\theta \cdot \int_{\varphi=0}^{2\pi} \exp(i\{m_k - m_i\}\varphi) \cdot (\cos \varphi \pm i \cdot \sin \varphi) \cdot d\varphi \\ &= -e \int_{r=0}^{\infty} R_k \cdot R_i \cdot r \cdot r^2 dr \cdot \int_{\theta=0}^{\pi} \Theta_{m_k}^{l_k} \cdot \Theta_{m_i}^{l_i} \cdot \sin \theta \cdot \sin \theta d\theta \cdot \int_{\varphi=0}^{2\pi} \exp(i\{m_k - m_i \pm 1\}\varphi) \cdot d\varphi \end{aligned}$$

Wegen des dritten Faktors gilt für **zirkulare Polarisation**:

$$\Delta m = \pm 1$$

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 für L - S -Kopplung, weil sonst L nicht definiert ist
$\Delta S = 0$	(mehrere Elektronen) gilt streng für für 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:

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

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):

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

für alle Richtungen:

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

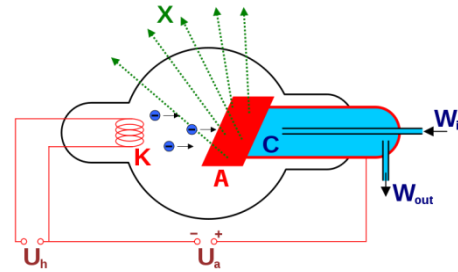
Die Atome eines Gases haben eine Maxwellsche Geschwindigkeitsverteilung.

Für die Verbreiterung der Spektrallinie ergibt sich (ohne Herleitung) eine Gaußverteilung mit Halbwertsbreite

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

2.19 Emission, Absorption und Streuung von Röntgenstrahlung

- 1895 Entdeckung der "X-Strahlen"
- 1901 Physik-Nobelpreis
- 1913 Röntgenröhre (W. Coolidge)
- 1912 Röntgenbeugung an Kristallen (M.v. Laue, W.H. Bragg, W.L. Bragg)



Wilhelm Conrad Röntgen (1845-1923)

Ein Elektronenstrahl wird elektrostatisch auf einige 10 keV beschleunigt und trifft auf eine Anode aus einem schweren Material (Kupfer, Wolfram). dadurch entstehen zwei Arten von kurzwelliger Strahlung:

- **Bremsstrahlung** aufgrund der Abbremsung (jede Beschleunigung einer Ladung bewirkt elektromagnetische Strahlung, vgl. Elektrodynamik).
- **charakteristische Röntgenstrahlung** aufgrund von Übergängen zwischen inneren Schalen der Anodenatome.

Kurzwelliges Ende der **Bremsstrahlung**: Elektronenenergie = Photonenenergie

$$e \cdot U = h \cdot \nu = h \frac{c}{\lambda_{\min}} \quad \rightarrow \quad \lambda_{\min} = \frac{h \cdot c}{e \cdot U}$$

Form des Bremsstrahlspektrums

$$I \propto \frac{1}{\lambda^2} \left(\frac{\lambda}{\lambda_{\min}} - 1 \right)$$

