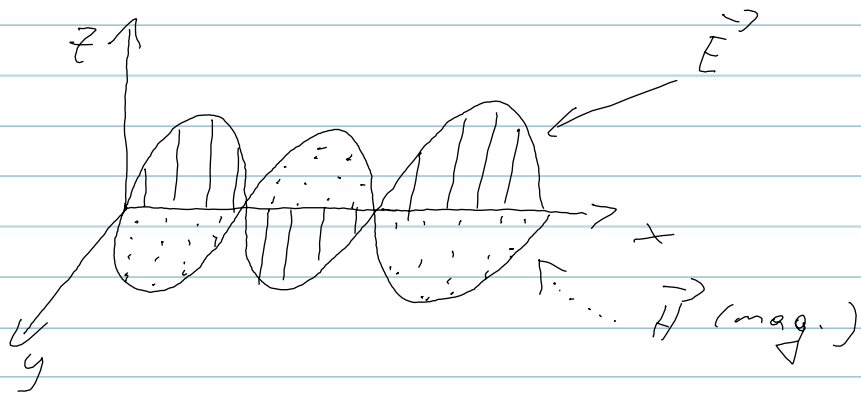


Vorlesung PC 2 - 76. 7. 74

7. Wechselwirkung Licht-Materie

7.1 E.M. Strahlung:

Wellenbild



⇒ linear polarisiert

⇒ transversale harmonische Schwingung
der gekoppelten elektr. u. magg. Felder
 $\vec{E} \perp \vec{H}$

• Frequenz: $\vec{E} = \vec{E}_0 \cdot \sin(2\pi \vec{v} t) = E_0 \cdot \sin(\omega t)$
Frequenz \vec{v}
 $[\vec{v}] = 1/s = 7 \text{ Hz}$

• Wellenlänge $\lambda = \frac{c}{\vec{v}}$ (= Lichtgeschw.)

$$[\lambda] = 7 \text{ m}$$

↳ Länge bis Zyklus durchlaufen ist

• Wellenzahl: $\vec{E} = \vec{E}_0 \cdot \sin(2\pi \vec{v} x) = E_0 \cdot \sin(kx)$
 $\vec{v} = \frac{1}{\lambda}$ $[\vec{v}] = \text{m}^{-1}$

$\bar{\nu}$ beschreibt Zyklen pro cm

7.2 Spektralbereiche:

• Radiofrequenz: $\nu \approx [3 \cdot 10^6 - 3 \cdot 10^{10}] \text{ Hz}$

$$\lambda \approx 100 \text{ m} - 1 \text{ cm}$$

⇒ „Kernspinresonanz“ (NMR)
„Elektronenspinres.“ (ESR)

• Mikrowellen: $\nu \approx [3 \cdot 10^{10} - 3 \cdot 10^{12}] \text{ Hz}$

$$\lambda \approx 1 \text{ cm} - 100 \mu\text{m}$$

⇒ „Rotationen“

• Infrarot: $\nu \approx [3 \cdot 10^{12} - 3 \cdot 10^{14}] \text{ Hz}$

$$\lambda \approx 100 \mu\text{m} - 1 \mu\text{m}$$

⇒ „Schwingungen“

• UV-Vis: $\nu \approx [3 \cdot 10^{14} - 3 \cdot 10^{16}] \text{ Hz}$

$$\lambda \approx 1 \mu\text{m} - 20 \text{ nm}$$

⇒ „äußere Elektronen“

• Röntgenstrahlung: $\nu \approx [3 \cdot 10^{16} - 3 \cdot 10^{18}] \text{ Hz}$

$$\lambda \approx 10 \text{ nm} - 100 \text{ pm}$$

⇒ „innere Elektronen“

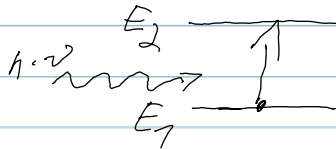
• γ -Strahlung: $\nu \approx [3 \cdot 10^{18} - 3 \cdot 10^{20}] \text{ Hz}$

$$\lambda \approx 100 \text{ pm} - 1 \text{ pm}$$

⇒ „Kernzustände“

7.3 Elementare Absorptions- u. Emissionsprozesse

◦ Induzierte Absorption



↳ „Lichtabschwächung“

$$P_{12} = \rho(\nu) \cdot B_{12}$$

- P_{12} : Absorptionswahrscheinlichkeit eines Moleküls pro Sekunde pro Photon
- B_{12} : Einsteinkoeffizient der induzierten Absorption
- $\rho(\nu)$: spektrale Energiedichte am Ort des Moleküls

Deutung von B_{12} :

- Moleküleigenschaft

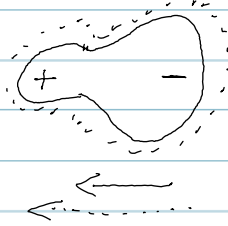
- $B_{12} = \frac{8\pi^3}{3h^2} |R_{12}|^2$

↓
 elekt. Moment des
 Übergangs $1 \rightarrow 2$
 („Übergangsmoment“)

$$R_{12} = \int \psi_2^* \vec{\mu} \psi_1 d\tau$$

\swarrow \downarrow \searrow
 ψ_2 ψ_1
 Endzustand elekt. Dipoloperator Anfangszustand

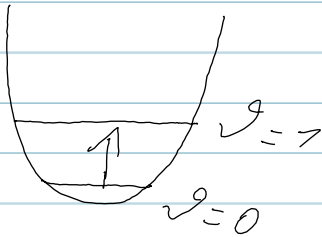
z. B. Schwingungsanregung H-Cl



- Bedingungen:
1. Besetzung des Grundzustands
 2. Änderung des Dipolmoments

↳ Auswahlregeln

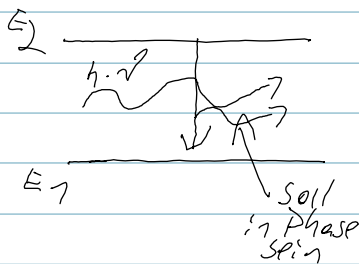
$$\Delta v = \pm 1$$



Hinweis:
Übergang als
Ausnahme nicht
als Regel!

37:03 (d. Teil)
jetzt ggf. besserer
Ton

Induzierte (stimulierte) Emission



↳ „Lichtverstärkung“

$$P_{21} = B_{21} \cdot \rho(\nu)$$

↓ Emissions-
wahrscheinlichkeit eines Moleküls pro Sek. u. pro Photon
↓ Einsteinkoeffizient
der induzierten Em.

Beziehung zwischen B_{21} und B_{12}

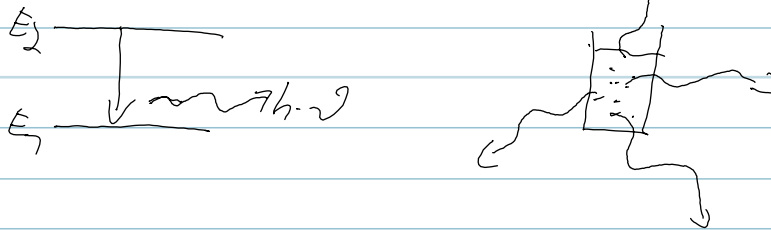
$$B_{12} = \frac{g_2}{g_1} \cdot B_{21} \quad g_2, g_1: \text{Entartung}$$

für $g_1 = g_2$
 $\hookrightarrow B_{12} = B_{21}$

Wichtige Eigenschaften: Kohärenz

- Teilchenbild: emitt. u. stim. Quant haben gleiche Frequenz / Richtung
- Wellenbild: Verstärkungsprozess sind Wellen in Phase u. haben gleiche Frequenz

Spontane Emission



\Rightarrow Fluoreszenz

$$P_{21}^{sp} = A_{21}$$

- $\hookrightarrow P_{21}$: Wahrscheinlichkeit für spontane Emission eines Photons pro Sekunde von einem Molekül ohne äußere Einwirkung
- $\hookrightarrow A_{21}$: Einsteinkoeffizient der spontanen Emission

Mittlere Lebensdauer $\tau_{sp} = \frac{1}{A_{21}}$

typische Lebensdauern

$\vec{R}_{21} \neq 0$ elektrische Übergänge $\sim 10^{-8} \text{ s}$
vib. Übergänge $\sim 10^{-2} \text{ s}$

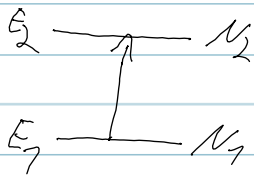
\rightarrow
 $R_{21} = 0$ verbotene Übergänge
 \hookrightarrow sehr lange Lebensdauern

Beziehung zwischen A_{21} u. B_{21}

$$A_{21} = \frac{8\pi h \nu^3}{c^3} B_{21} \rightarrow \tau_{sp} \sim \frac{1}{\nu^3}$$

\hookrightarrow Strahlungsgleichgewicht ($E_m = A_{br.}$)

Ratengleichungen von Ensembles:



induz. Absorption

$$Z_A = B_{21} \rho(\nu) N_1$$

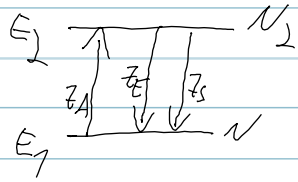
induz. Em.

$$Z_E = B_{21} \rho(\nu) N_2$$

spontane Em.

$$Z_S = A_{21} N_2$$

Strahlungsgleichgewicht ($E_n = Abs$)



$$Z_A = Z_E + Z_S$$

$$B_{21} \rho(\nu) N_1 = B_{21} \rho(\nu) N_2 + A_{21} N_2 \quad | : N_2$$

$$B_{21} \rho(\nu) \frac{N_1}{N_2} = B_{21} \rho(\nu) + A_{21}$$

$$B \rho(\nu) \frac{N_1}{N_2} = B \rho(\nu) + A_{21}$$

$$B_{12} = B_{21} \equiv B$$

$$B \rho(\nu) \cdot \left[\frac{N_1}{N_2} - 1 \right] = A_{21}$$

$$\Rightarrow \frac{A_{21}}{B} = \rho(\nu) \left[\frac{N_1}{N_2} - 1 \right]$$