

**TEIL 14**

Nachdenken/Nachlesen:

Was können die Astrophysiker aus Spektren (aus astrophysikalischen Quellen) lernen ?

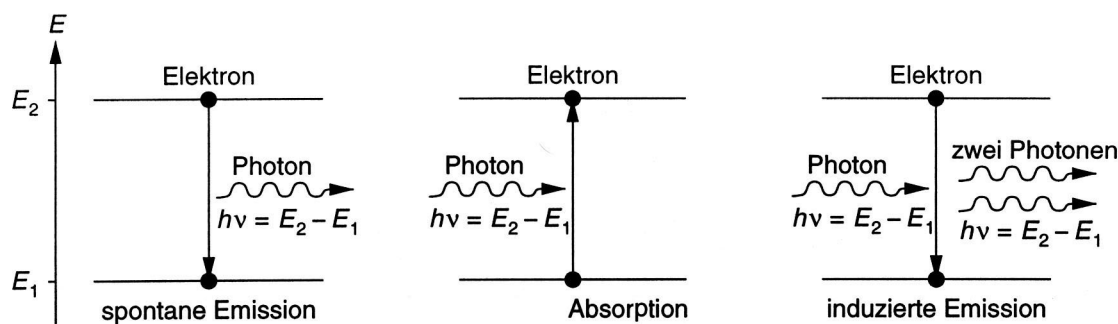
**16. Strahlungsübergänge in Atomen**

Bisher haben wir stationäre Atomzustände betrachtet und die Emission und Absorption von Photonen nur in Bezug auf die prinzipielle Möglichkeit (Auswahlregeln) hin untersucht.

In dieser Vorlesung geht es um Strahlungsübergänge zwischen Atomniveaus, insbesondere die Wahrscheinlichkeiten, Lebensdauern und die induzierte Emission.

**16.1. Absorption, spontane und induzierte Emission**

Es gibt die in der Skizze illustrierten drei Mechanismen für Strahlungsübergänge.

**a) Absorption**

Wir betrachten einen Atomzustand mit der Energie  $E_k$ , der in ein ‘Photonenbad’ getaucht wird und durch Photoneinfang in einen Zustand mit der höheren Energie  $E_i = E_k + h\nu$  übergeht. Der höhere Energiezustand sei noch nicht vollständig besetzt und alle Auswahlregeln (etwa  $\Delta l = 1$ ) erfüllt. Typischerweise sitzt das zugehörige Elektron vor dem ‘Stoß’ in der äußeren Schale (‘Leuchtelektron’).

Die Wahrscheinlichkeit für eine Absorption ist proportional zur Zeit und der spektralen Energiedichte  $\rho_\nu$  des umgebenden Strahlungsfeldes:

$$W_{ki} = B_{ki} \cdot \rho_\nu \cdot \Delta t \quad (1)$$

Dabei ist der noch zu bestimmende Proportionalitätsfaktor  $B_{ki}$  der Einstein-Koeffizient für die Absorption. Er ist eine charakteristische Größe für den betrachteten Übergang und hängt nicht von weiteren Parametern wie etwa der Temperatur<sup>1</sup> ab.

<sup>1</sup>für ein einzelnes Atom gar nicht definiert!

Die spektrale Strahlungsdichte können wir so umschreiben:

$$\rho_\nu = m_\nu h \nu = n_\nu h \nu \frac{m_\nu}{n_\nu} \quad (2)$$

$m_\nu$  ist die spektrale Photondichte, also die Zahl der Photonen pro Frequenzintervall und pro Volumen.  $n_\nu$  bezeichnet die Zahl der Moden des Strahlungsfeldes pro Volumen und Frequenzintervall, die spektrale Modendichte. Das ist die Zahl der möglichen Quantenzustände (pro Volumen und Frequenzintervall), die von Photonen besetzt werden können. Dabei gilt, s. Vorlesung 3:

$$n_\nu = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} \quad (3)$$

Aus

$$\rho_\nu(T, \nu) = \frac{8\pi h \nu^3}{c^3} \cdot \frac{1}{e^{h\nu/kT} - 1} \quad (4)$$

folgt im thermischen Gleichgewicht:

$$x \equiv \frac{m_\nu}{n_\nu} = \frac{1}{e^{h\nu/kT} - 1} \quad (5)$$

Das ist die (mittlere!) Zahl der Photonen pro Mode. Auf diese Zusammenhänge werden wir später zurückkommen. Offenbar kann  $x$  Werte kleiner und größer als 1 annehmen, d.h. mehrere Photonen (=Bosonen!) können im gleichen Quantenzustand sitzen.

#### b) spontane Emission

Ein isoliertes Atom im angeregten Zustand  $i$  kann durch spontane Emission (also ohne äußere Einwirkung) in den tieferen Zustand  $k$  zurückfallen:

$$W_{ik}^{spont} = A_{ik} \cdot \Delta t \quad (6)$$

Natürlich gelten alle diese a priori Wahrscheinlichkeitsformeln nur so lange, bis der Übergang tatsächlich stattfindet!  $A_{ik}$  ist der Einstein-Koeffizient für die spontane Emission.  $A_{ik}$  hat die Bedeutung einer Zerfallsrate, siehe unten.

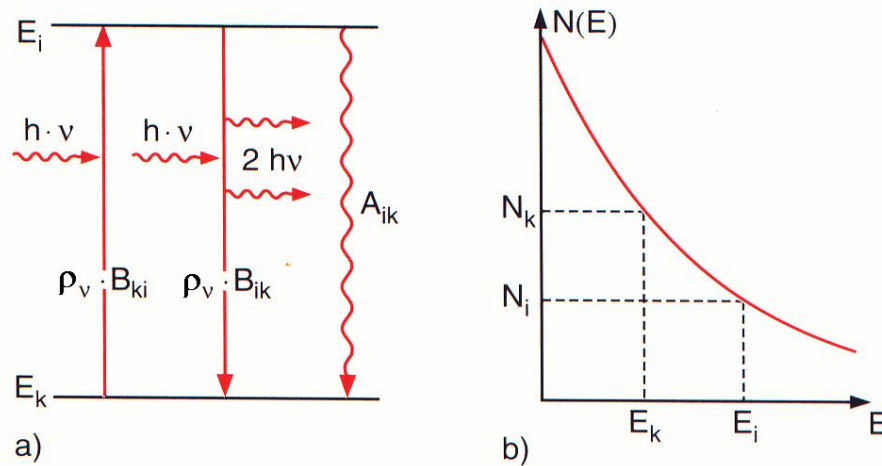
#### c) induzierte Emission

Ein Strahlungsfeld kann auch die *Emission* beeinflussen, nämlich einen Übergang induzieren: induzierte Emission oder 'stimulierte' Emission:

$$W_{ik}^{ind} = B_{ik} \cdot \rho_\nu \cdot \Delta t \quad (7)$$

Der zugehörige Einsteinkoeffizient der induzierten Emission  $B_{ik}$  ist i.a. nicht gleich  $B_{ki}$ , s.u. Wichtig: Das primäre Photon und die von ihm ausgelösten sekundären Photonen fliegen in die gleiche Richtung und 'schwingen' in Phase. Man beachte: Die Einsteinkoeffizienten sind nicht dimensionslos und  $A_{ik}$  einerseits und  $B_{ik}, B_{ki}$  andererseits haben unterschiedliche Dimensionen.

Schematische Darstellung und thermische Besetzungsverteilung: siehe Diagramme.



Jetzt betrachten wir nicht mehr nur ein einzelnes Atom, sondern ein Ensemble von vielen Teilchen (Gas). Im thermischen Gleichgewicht sind die **Besetzungszahlen**, also die Zahl der Atome in den entsprechenden Zuständen, gegeben durch die Boltzmannverteilung

$$\frac{N_i}{N_k} = \frac{g_i}{g_k} \cdot e^{-(E_i - E_k)/(kT)} = \frac{g_i}{g_k} \cdot e^{-h\nu/(kT)} \quad (8)$$

Die Zahlen  $g$  sind **statistische Gewichte**, die die Entartung der Niveaus berücksichtigen.

FRAGE: Müsste man nicht die Bose-Einstein-Verteilung einsetzen in (8)?

*Beispiel:*

*Wasserstoffatom (ohne Elektronspin, ohne Hyperfeinstruktur!): 1S-Zustand:  $g_k = 1$ , 2P-Niveau:  $g_i = 3$ .*

*FRAGE: Muss man die Hyperfeinstrukturaufspaltung oder z.B. winzige Linienaufspaltungen aufgrund kleiner äußerer B- oder E-Felder berücksichtigen?*

Im thermischen Gleichgewicht ist die Zahl der Absorptionen im Mittel gleich der der Emissionen (Summe beider Typen):

$$B_{ki} \rho_\nu \cdot N_k = (A_{ik} + B_{ik} \rho_\nu) \cdot N_i \quad (9)$$

Jetzt können wir die drei verschiedenen Einsteinkoeffizienten miteinander in Beziehung setzen. Obige Relation (9) muss auch gelten, wenn die spontane Emission ( $A_{ik}$ ) vernachlässigbar ist (wenn  $\rho_\nu$  sehr groß ist) und wenn  $(E_i - E_k)/(kT) \rightarrow 0$ , denn die Einstein-Koeffizienten hängen nicht von der Temperatur ab, sondern sind Eigenschaften der betrachteten Atome. Dann folgt mit (8):

$$\boxed{B_{ik} = \frac{g_k}{g_i} B_{ki}} \quad (10)$$

Aus den obigen Relationen (8) und (9) ergibt sich:

$$\rho_\nu = \frac{A_{ik}}{B_{ik}} \cdot \frac{1}{e^{h\nu/kT} - 1} \quad (11)$$

Vergleich dieses Ausdrucks mit der Formel für die spektrale Energiedichte (4) führt schließlich auf:

$$A_{ik} = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} B_{ik} = n_\nu B_{ik} h\nu \quad (12)$$

Interpretation und Konsequenzen:

- Bis auf statistische Faktoren sind die Einstein-Koeffizienten für induzierte Absorption und induzierte Emission gleich.
- Das Verhältnis von spontaner zu induzierter Emission steigt stark mit der Frequenz.

Das Verhältnis der Wahrscheinlichkeiten für induzierte und spontane Emission lässt sich so umschreiben:

$$\frac{W_{ik}^{ind}}{W_{ik}^{spont}} = \frac{B_{ik} \rho_\nu}{A_{ik}} = \frac{B_{ik} x h\nu n_\nu}{A_{ik}} \quad (13)$$

Hier wurde (2) und (5) benutzt. Mit (3) und (12) folgt weiter:

$$\frac{W_{ik}^{ind}}{W_{ik}^{spont}} = x \quad (14)$$

Das Verhältnis von induzierter zu spontaner Emission ist also gleich der (mittleren) Zahl  $x$  der Photonen pro Mode im Strahlungsfeld! Für typische Strahlungsfelder des täglichen Lebens gilt im sichtbaren Frequenzbereich  $x \ll 1$ ; somit spielt die induzierte Emission praktisch keine Rolle.

*Beispiele:*

a) *Thermisches Gleichgewicht: Zimmertemperatur,  $\lambda = 500$  nm:  $x \sim e^{-100} \approx 10^{-45}$*

b) *Glühlampe, 100 W, Abstand 10 cm:  $x \sim 10^{-9}$  bei  $\lambda = 500$  nm.*

*Verifizierung dieser Ergebnisse: Übung!*

## 16.2. Übergangswahrscheinlichkeiten

Wir betrachten das Atom als einen klassischen Oszillator bei dem das Elektron zwischen den Zuständen  $i$  und  $k$  schwingt. Dem entspricht ein elektrisches Übergangsdipolmoment oder Dipolmatrixelement

$$\vec{M}_{ik} = e \int \psi_i^* \vec{r} \psi_k d^3\vec{r} \quad (15)$$

Der Ortsvektor  $\vec{r}$  weist vom positiven Kern zum negativen Elektron. Das ist eine Art verallgemeinerter Erwartungswert, da hier zwei unterschiedliche Wellenfunktionen einzusetzen sind! Es gilt offenbar  $|\vec{M}_{ik}| = |\vec{M}_{ki}| \equiv M_{ik}$ .

*Beispiele:*

a) *Wasserstoff,  $k = 1 S$ ,  $i = 2 S$ .*

$$\vec{M}_{ik} = \vec{0}$$

*wie man explizit nachrechnen kann. Dies bestätigt die Auswahlregel  $\Delta l \neq 0$ !*

b) Wasserstoff,  $k = 1 S$ ,  $i = 2 P$ ,  $m = 0$ .

$$\psi_k = \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}} \cdot e^{-r/a_0} \quad \psi_i = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{1}{2\pi a_0^3}} \cdot \cos \theta \cdot \frac{r}{a_0} \cdot e^{-r/(2a_0)}$$

Abschätzen der Größenordnung:

$$|\vec{M}_{ik}| \sim e \cdot a_0 \sim 10^{-29} \text{ C m}$$

Einsetzen und ausrechnen:

$$M_{ik}^x = 0 \quad M_{ik}^y = 0 \quad M_{ik}^z = 0.74 e a_0$$

Übung!

Die mittlere von einem Atom abgestrahlte Leistung ist in diesem Dipolbild (siehe 2. Semester, Dipolnäherung)

$$P = \frac{\omega^4}{3\pi \epsilon_0 c^3} \cdot |\vec{M}_{ik}|^2 \quad \omega = 2\pi\nu \quad (16)$$

Andererseits haben wir  $A_{ik}$  so definiert dass

$$P = A_{ik} h\nu \quad (17)$$

gilt, also

$$A_{ik} = \frac{2}{3} \frac{\omega^3}{\epsilon_0 c^3 h} \cdot |\vec{M}_{ik}|^2 \quad (18)$$

bzw.

$$A_{ik} = \frac{4}{3} \frac{\omega^3 \hbar^2}{\alpha m_e^2 c^4} \cdot \frac{|\vec{M}_{ik}|^2}{e^2 a_0^2} \quad (19)$$

Wir sind also jetzt in der Lage - im Prinzip - alle Einsteinkoeffizienten zu berechnen!

Beispiel:

Übergang im sichtbaren Bereich,  $\omega = 4 \cdot 10^{15} \text{ Hz}$ .  $M_{ik} \sim 10^{-29} \text{ C m}$ , s.o. Dann:

$$A_{ik} \sim 10^7 / \text{s}$$

### 16.3. Lebensdauern und Linienbreiten

Wenn die spontane Zerfallswahrscheinlichkeit  $A_{ik}$  ist, folgt für die Zahl der Zerfälle pro Zeit bei  $N$  Atomen im Anregungszustand  $i$ :

$$\frac{dN}{dt} = -A_{ik} \cdot N \quad (20)$$

Somit bekommt man ein Exponentialgesetz mit der Lebensdauer  $\tau$ :

$$N(t) = N_0 \cdot e^{-t/\tau} \quad \tau = \frac{1}{A_{ik}} \quad (21)$$

*Beispiel:*

Die Lebensdauer  $\tau$  ist für sichtbare Spektralübergänge von der Größenordnung  $10^{-7}$  s, siehe oben!

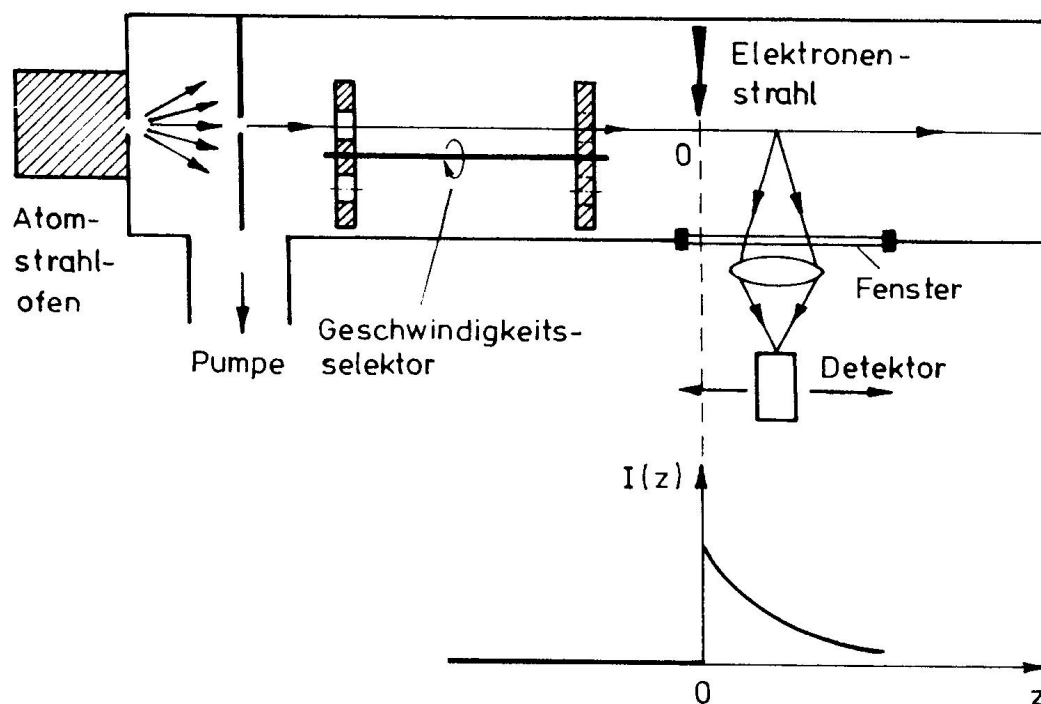
Die meisten gemessenen Lebensdauern liegen tatsächlich in diesem Bereich, als typischer Wert wird meist

$$\tau \sim 10^{-8} \text{ s} \quad (22)$$

angegeben.

Es gibt aber auch metastabile Anregungszustände (etwa solche, die nicht per elektrischer Dipolstrahlung abgeregt werden können) mit sehr langen Lebensdauern von mehr als 1 Sekunde.

Gemessen werden kann die Lebensdauer u.a. direkt an einem Atomstrahl, siehe Schemazeichnung. Neutrale Atome bestimmter Geschwindigkeit werden mit einem Elektronenstrahl angeregt und das

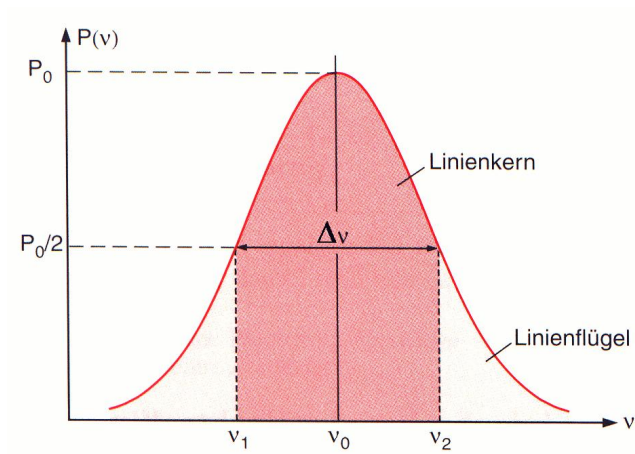


Abklingen der emittierten Strahlung als Funktion des Abstandes gemessen.

Nach der Unschärferelation bedeutet dies eine Energieunschärfe des angeregten Niveaus:

$$\Delta E \sim \frac{\hbar}{\tau} = \hbar A_{ik} \quad (23)$$

Das ist die **natürliche Linienbreite**. Die Emissionswahrscheinlichkeit  $P$  als Funktion der Frequenz zeigt die Abbildung: Die eingezeichnete Halbwertsbreite beträgt

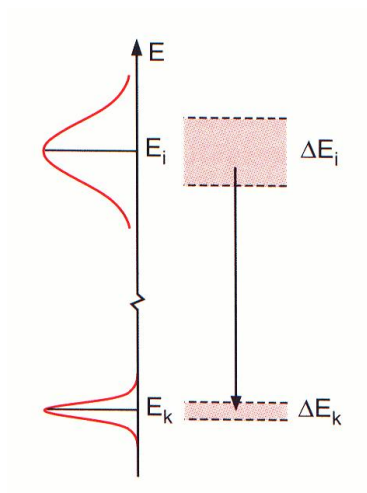


$$\Delta\nu = \frac{\Delta E}{h} \quad (24)$$

Das Linienprofil heißt Lorentzprofil oder Breit-Wigner-Verteilung :

$$P(\omega) \sim \frac{1}{(\omega - \omega_0)^2 + \Gamma^2/4} \quad \Gamma = 2\pi \cdot \Delta\nu \quad (25)$$

Vollzieht sich der Übergang zwischen zwei angeregten Niveaus, sind beide verschmiert, siehe Skizze.



*Beispiel:*

*Fortsetzung von oben:*

$$\Delta E \sim 10^{-8} \text{ eV} \quad \Delta\nu \sim \text{MHz}$$

*Die relative Verschmierung ist also etwa*

$$\frac{\Delta E}{E} = \frac{\Delta\nu}{\nu} \sim 10^{-8}$$

Diese natürliche Linienbreite wird aber unter normalen Umständen nicht beobachtet, es gibt zwei wichtige Effekte die zur Verschmierung beitragen:

a) Dopplerverbreiterung

Die Frequenz eines mit der Geschwindigkeit  $v$  bewegten Atoms verschiebt sich um

$$\Delta\nu \sim \nu \cdot \frac{v}{c} \quad (26)$$

(Vorzeichen und genauer Vorfaktor hängen von den Richtungen ab!)

Bei Zimmertemperatur betragen die thermischen Geschwindigkeiten etwa

$$v \sim \sqrt{\frac{kT}{m_{Atom}}} \sim 10^{-6} c \quad (27)$$

also ist  $\Delta\nu$  um zwei Zehnerpotenzen größer als die natürliche Linienbreite.

Abhilfe (bei genauen Messungen): gekühlte Gase, Atomstrahlen, 2-Photon-Spektroskopie ...

b) Stoßverbreiterung

Kommen sich zwei Atome oder Moleküle eines Gases sehr nah, ('stoßen' sie *elastisch* zusammen), ändern sich durch die Wechselwirkung die Energieniveaus, siehe Abbildung. Je nach minimalem Abstand  $R$  der Schwerpunkte der Stoßpartner ändert sich also die Frequenz der Spektrallinie(n). Das führt, über viele Stöße gemittelt, sowohl zu einer *Verschiebung* als auch zu einer *Verbreiterung* der ursprünglichen Linie.

Bei *inelastischen* Stößen kann auch Energie zwischen den Partnern so ausgetauscht werden, dass kein Licht emittiert wird beim 'Abregen'. Die Übergangsrate wird durch diesen zusätzlichen Mechanismus erhöht, entsprechend nimmt die Energieverschmierung zu. Oder die Lichtemission wird durch einen Stoß unterbrochen und strahlungslos fortgesetzt. Dem kürzeren Wellenzug entspricht ein breiteres Fourierspektrum, das bedeutet wieder Linienverbreiterung.

Da die Verschmierung mit dem Druck zunimmt, spricht man auch von Druckverbreiterung.

*Beispiel:*

*Natrium-Argon-Gemisch, bei Zimmertemperatur und Standarddruck,  $3S \leftrightarrow 3P$  in Natrium:*

*Verschiebung:  $\delta\nu = -5 \cdot 10^9$  Hz*

*Verbreiterung:  $\Delta\nu = 10^{10}$  Hz*

Auch diese Verbreiterung ist also groß gegenüber der natürlichen Linienbreite! Abhilfe: kleiner Druck!



