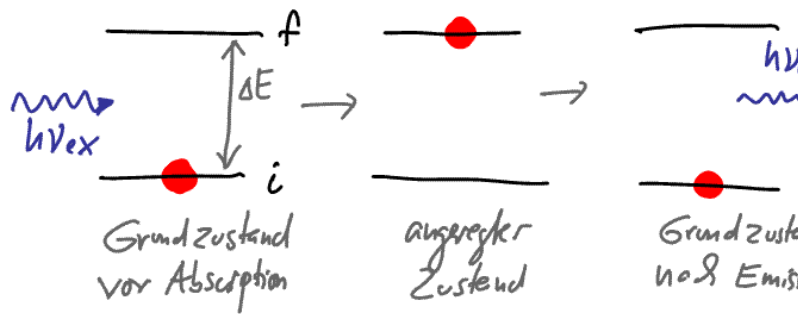


Absorption & Emission am 2-Niveau System

In vielen Fällen kann der qm Absorption & Emissionsprozess näherungsweise durch ein 2-Niveau E-Schema approximiert werden



Beschreibung des Absorption & Emissionsprozesse erfordert die zeitabhängige Schrödinger-Gl.

$$\hat{\mathcal{L}} \psi = i\hbar \frac{d}{dt} \psi$$

Zuast ohne em-Anregung (d.h. $\hat{\mathcal{L}} \neq f(t)$)

Ansatz für $\psi(\vec{r}, t)$:

$$\psi_n(\vec{r}, t) = \psi_n(\vec{r}) \cdot e^{-i\omega_n t}$$

wobei:

$\psi_n(\vec{r})$ Lösung der stationären SG

$$\hat{\mathcal{L}} \psi_n = E_n \psi_n$$

$$n \in (i, f)$$

$$\psi_n \in \psi_i, \psi_f$$

$$E_i = 0, E_f = \Delta E$$

$$\hbar \omega_n = E_n$$

Zeige daß Ansatz richtig ist durch einsetzen:

$$\begin{aligned} \text{linke Seite: } \hat{\mathcal{L}} \cdot \psi_n(\vec{r}, t) &= \hat{\mathcal{L}} \cdot \psi_n(\vec{r}) \cdot e^{-i\omega_n t} \\ &= E_n \cdot \psi_n(\vec{r}) \cdot e^{-i\omega_n t} = E_n \cdot \psi_n(\vec{r}, t) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{rechte Seite: } i\hbar \frac{d}{dt} \psi_n(\vec{r}, t) &= i\hbar \psi_n(\vec{r}) \frac{d}{dt} e^{-i\omega_n t} \\ &= i\hbar \psi_n(\vec{r}) \cdot (-i\omega_n \cdot e^{-i\omega_n t}) \\ &= \hbar \omega_n \psi_n(\vec{r}) \cdot e^{-i\omega_n t} = E_n \cdot \psi_n(\vec{r}, t) \end{aligned}$$



Falls $\psi_n(r, 0) = \psi_i$

$$\psi_n(r, t) = \psi_i \cdot e^{-i \cdot 0 \cdot t} = \psi_i$$

Molekül bleibt im Grundzustand

Falls $\psi_n(r, 0) = \psi_f$

$$\psi_n(r, t) = \psi_f \cdot e^{-i \omega_f t}$$

$$\psi_n^*(r, t) \psi_n(r, t) = \psi_f^* e^{+i \omega_f t} \cdot \psi_f \cdot e^{-i \omega_f t} = \psi_f^* \psi_f$$

Molekül bleibt im angeregten Zustand

Falls $\psi(r, 0) = \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_i + \psi_f)$ Nichteigenzustand

Ansatz: $\psi(r, t) = c_i(t) \cdot \psi_i + c_f(t) \cdot \psi_f$

Zeige durch Einsetzen in zeitabhängige SG:

$$\hat{\Delta} \psi(r, t) = i \hbar \frac{d}{dt} \psi(r, t)$$

Multipliziere von links mit ψ_i^* und $\int dv$

linke Seite:

$$\int \psi_i^* \hat{\Delta} \psi dv = \int \psi_i^* \hat{\Delta} (c_i(t) \psi_i + c_f(t) \psi_f) dv$$

$$\begin{aligned} &= \int \psi_i^* \{ c_i(t) \hat{\Delta} \psi_i + c_f(t) \cdot \hat{\Delta} \psi_f \} dv \\ &= \int \psi_i^* \{ c_i(t) E_i \psi_i + c_f(t) E_f \cdot \psi_f \} dv \\ &= c_i(t) E_i \underbrace{\int \psi_i^* \psi_i dv}_{=1} + c_f(t) E_f \cdot \underbrace{\int \psi_i^* \psi_f dv}_{=0} \\ &= c_i(t) \cdot E_i \end{aligned}$$

rechte Seite:

$$\begin{aligned} \int \psi_i^* i \hbar \frac{d}{dt} \psi dv &= i \hbar \int \psi_i^* \frac{d}{dt} (c_i(t) \psi_i + c_f(t) \psi_f) dv \\ &= i \hbar \int \psi_i^* \frac{dc_i(t)}{dt} \psi_i dv + i \hbar \int \psi_i^* \frac{dc_f(t)}{dt} \psi_f dv \\ &= i \hbar \frac{dc_i(t)}{dt} \underbrace{\int \psi_i^* \psi_i dv}_{=1} + i \hbar \frac{dc_f(t)}{dt} \underbrace{\int \psi_i^* \psi_f dv}_{=0} \\ &= i \hbar \frac{dc_i(t)}{dt} \end{aligned}$$

$$\Rightarrow c_i(t) E_i = i \hbar \frac{dc_i(t)}{dt}$$


$$\text{oder } \frac{dc_i(t)}{dt} = -i \frac{E_i}{\hbar} c_i(t) = -i \omega_i c_i(t)$$


$$\begin{aligned} \text{Lösung: } c_i(t) &= c_i(0) \cdot e^{-i \omega_i t} \\ \text{ebenso für } c_f(t) \quad c_f(t) &= c_f(0) \cdot e^{-i \omega_f t} \end{aligned}$$

Unser Beispiel: $C_i(0) = \frac{1}{\sqrt{2}}$, $C_f(0) = \frac{1}{\sqrt{2}}$
 $W_i = 0$ $W_f = \frac{\Delta E}{\hbar} = \Delta \omega$

$$\psi(t) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left\{ \psi_i + e^{-i\omega t} \cdot \psi_f \right\}$$

Beispiel Vibration (harm. Oszillator)

$$\psi_i = C \cdot e^{-\frac{x^2}{4a^2}} \quad (\nu=0)$$


$$\psi_f = C \cdot \frac{x}{a} \cdot e^{-\frac{x^2}{4a^2}} \quad (\nu=1)$$


$$\Delta \omega = \omega_{\text{vib}} = \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

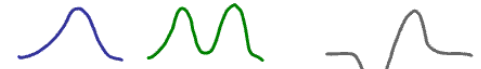
$$\psi(t) = \frac{1}{\sqrt{2}} C \cdot e^{-\frac{x^2}{4a^2}} \left\{ 1 + e^{-i\omega_{\text{vib}} t} \cdot \frac{x}{a} \right\}$$

$$= \frac{C}{\sqrt{2}} e^{-\frac{x^2}{4a^2}} \left\{ \underbrace{1 + \cos(\omega_{\text{vib}} t) \cdot \frac{x}{a}}_{\text{Re}} - \underbrace{i \sin(\omega_{\text{vib}} t) \cdot \frac{x}{a}}_{\text{Im}} \right\}$$

ψ explizit zeitabhängig!

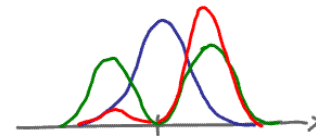
Wie sieht die Aufenthaltswahrscheinlichkeit als Fkt. von x für unterschiedl. t aus?

$$\psi^*(t) \psi(t) = \frac{1}{2} \left\{ \psi_1^* \psi_1 + \psi_2^* \psi_2 + 2 \cos(\omega_{\text{vib}} t) \psi_1 \psi_2 \right\}$$

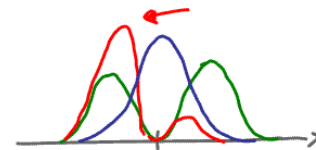


$f(x)$

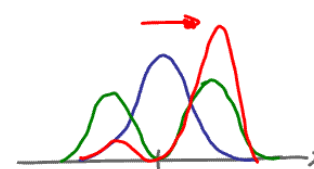
$\omega_{\text{vib}} t = 0$



$\omega_{\text{vib}} t = \pi$



$\omega_{\text{vib}} t = 2\pi$



Verteilung von Abständen der Moleküle ändert sich periodisch!!

Grund: ψ ist nicht Eigenzustand für \hat{H} !

Elektromagnetische Anregung von Moleköl

$$\vec{E} = \vec{E}_0 \cdot \cos(\omega_{\text{ext}} t)$$

Polarisierte Strahlung (|| z-Achse) $E = E_z \cdot \cos(\omega_{\text{ext}} t)$

$$\hat{\mathcal{L}}_n(t) = -\vec{\mu}_e \cdot \vec{E} \quad \vec{\mu}_e: \text{el. Dipolmom. d. Moleköl}$$
$$= -\mu_z \cdot E_z \cdot \cos(\omega_{\text{ext}} t) \quad \hat{\mathcal{L}}_n: \text{WV von Mol. mit Strahlung}$$

$$\hat{\mathcal{L}}_e = \hat{\mathcal{L}}_0 + \hat{\mathcal{L}}_n(t)$$

Löse nun $\hat{\mathcal{L}}_e \psi = i\hbar \frac{d\psi}{dt}$

Lösung für $\hat{\mathcal{L}}_0$: $\psi_n \cdot e^{-i\omega_n t}$

Ansatz: $\psi(t) = c_i(t) \cdot \psi_i + c_f(t) \cdot \psi_f$

Anfangsbedingungen: $c_i(0) = 1, c_f(0) = 0$

Einsetzen in SG:

linke Seite:

$$\hat{\mathcal{L}}_e \psi = (\hat{\mathcal{L}}_0 + \hat{\mathcal{L}}_n(t)) \cdot \{c_i(t) \psi_i + c_f(t) \psi_f\}$$

$$= c_i(t) \hat{\mathcal{L}}_0 \psi_i + c_f(t) \hat{\mathcal{L}}_0 \psi_f + c_i(t) \hat{\mathcal{L}}_n \psi_i + c_f(t) \hat{\mathcal{L}}_n \psi_f$$

rechte Seite:

$$i\hbar \frac{d\psi}{dt} = i\hbar \frac{d}{dt} (c_i(t) \psi_i + c_f(t) \psi_f)$$
$$= i\hbar \psi_i \frac{dc_i(t)}{dt} + i\hbar \psi_f \frac{dc_f(t)}{dt} + i\hbar c_i(t) \frac{d\psi_i}{dt} + i\hbar c_f(t) \frac{d\psi_f}{dt}$$

da gilt $\hat{\mathcal{L}}_0 \psi_i = i\hbar \frac{d}{dt} \psi_i$

und $\hat{\mathcal{L}}_0 \psi_f = i\hbar \frac{d}{dt} \psi_f$

folgt:

$$c_i(t) \hat{\mathcal{L}}_n \psi_i + c_f(t) \hat{\mathcal{L}}_n \psi_f = i\hbar \psi_i \frac{dc_i(t)}{dt} + i\hbar \psi_f \frac{dc_f(t)}{dt}$$

multipliziere mit ψ_f^* von links $\int dv$:

$$c_i(t) \int \psi_f^* \hat{\mathcal{L}}_n \psi_i dv + c_f(t) \int \psi_f^* \hat{\mathcal{L}}_n \psi_f dv =$$

$$i\hbar \frac{dc_i(t)}{dt} \underbrace{\int \psi_f^* \psi_i dv}_0 + i\hbar \frac{dc_f(t)}{dt} \underbrace{\int \psi_f^* \psi_f dv}_1$$

Für kurze Zeiten gilt $C_f(t) \approx 0$, $C_i(t) \approx 1 \Rightarrow$

$$\int \psi_f^* \hat{\mathcal{H}}_n \psi_i dv \approx i\hbar \frac{dC_f(t)}{dt}$$

$$i\hbar \frac{dC_f(t)}{dt} = e^{i\omega_f t} \cdot e^{-i\omega_i t} \int \psi_f(r) \hat{\mathcal{H}}_n \psi_i(r) dr$$

$$= e^{-i\Delta\omega t} \underbrace{\cos(\omega_{ex} t) E_z \int \psi_f(r) \mu_z \psi_i(r) dr}_{\text{Dipolübergangsmoment } \mu_{fi}}$$

$$\cos \omega_{ex} t = \frac{1}{2} (e^{i\omega_{ex} t} + e^{-i\omega_{ex} t})$$

$$\frac{dC_f(t)}{dt} = \frac{\mu_{fi} \cdot E_z}{2i\hbar} \left\{ e^{i(\omega_{ex}-\Delta\omega)t} + e^{-i(\omega_{ex}+\Delta\omega)t} \right\}$$

falls $\mu_{fi} = 0 \rightarrow \frac{dC_f(t)}{dt} = 0 \rightarrow$ kein Übergang möglich (Auswahlregeln)

$$C_f(t) = \int_0^t \frac{dC_f(t)}{dt} dt = \frac{\mu_{fi} E_z}{2i\hbar} \left\{ \frac{e^{i(\omega_{ex}-\Delta\omega)t}}{i(\omega_{ex}-\Delta\omega)} + \frac{e^{-i(\omega_{ex}+\Delta\omega)t}}{-i(\omega_{ex}+\Delta\omega)} \right\}$$

$$C_f(t) = -\frac{\mu_{fi} E_z}{2\hbar} \left\{ \frac{e^{i(\omega_{ex}-\Delta\omega)t}}{(\omega_{ex}-\Delta\omega)} - \frac{e^{-i(\omega_{ex}+\Delta\omega)t}}{(\omega_{ex}+\Delta\omega)} - \frac{1}{(\omega_{ex}-\Delta\omega)} + \frac{1}{(\omega_{ex}+\Delta\omega)} \right\}$$

$$C_f(t) = \frac{\mu_{fi} E_z}{2\hbar} \left\{ \frac{1 - e^{i(\omega_{ex}-\Delta\omega)t}}{\omega_{ex}-\Delta\omega} + \frac{1 - e^{-i(\omega_{ex}+\Delta\omega)t}}{\omega_{ex}+\Delta\omega} \right\}$$

falls $\omega_{ex} \approx \Delta\omega$ (1. Term wird sehr groß)

$$C_f(t) = \frac{\mu_{fi} \cdot E_z}{2\hbar} \left\{ \frac{1 - e^{i(\omega_{ex}-\Delta\omega)t}}{\omega_{ex}-\Delta\omega} \right\}$$

Wie viele angeregte Moleküle haben wir nach Zeit t ?

$$C_f^*(t) \cdot C_f(t) = \frac{\mu_{fi}^2 E_z^2}{4\hbar^2} \frac{(1 - e^{-i(\omega_{ex}-\Delta\omega)t})(1 - e^{i(\omega_{ex}-\Delta\omega)t})}{(\omega_{ex}-\Delta\omega)^2}$$

$$|C_f(t)|^2 = \frac{2\mu_{fi}^2 E_z^2}{\hbar^2} \frac{\sin^2\left(\frac{\omega_{ex}-\Delta\omega}{2} \cdot t\right)}{(\omega_{ex}-\Delta\omega)^2}$$

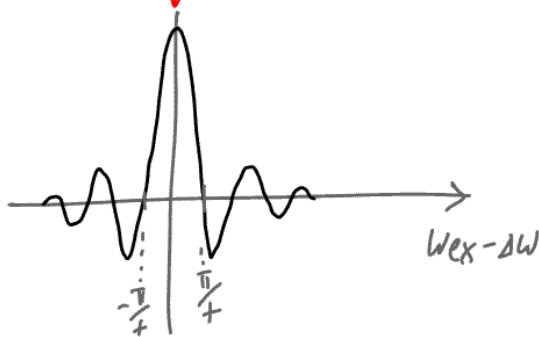
Zeitliche Änderung von $|C_2(t)|^2 \equiv$ Übergangswahrscheinlichkeit

$$\frac{d}{dt} |C_2(t)|^2 = W_{12} = \frac{E_z^2 \mu_{fi}^2}{\hbar^2} \frac{\sin(\omega_{ex} - \omega)t}{(\omega_{ex} - \omega)}$$

$$\sim \mu_{fi}^2$$

$$\sim E_z^2 \quad (\text{Leistung von Strahlung})$$

max falls $\omega_{ex} = \omega$ (Resonanz)



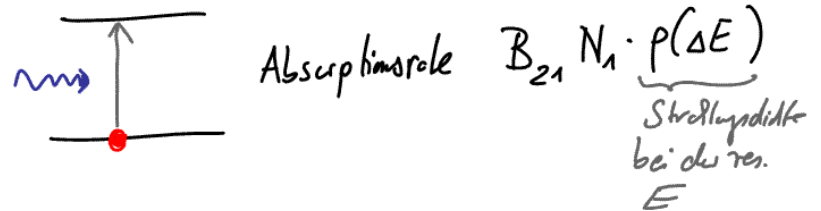
Bei vielen Endzuständen

$$W_{12} = \frac{E_z^2 \mu_{21}^2}{\hbar} \int p(E) \frac{\sin(\frac{E-E_i)t}{\hbar}}{(E-E_i)} dE$$

$$W_{12} = \frac{E_z^2 \pi \mu_{21}^2}{\hbar} p(E_i) \quad \text{Fermi's Golden Rule}$$

Einstein - Koeffizienten

Absorption, Emission und stimulierte Emission können mittels Rechengleichungen beschrieben werden



im Gleichgewicht (konst. Erwärmung)

Emission = Absorption

$$B_{21} N_1 p(\Delta E) = N_2 [A_{12} + B_{12} p(\Delta E)]$$

Boltzmann Gesetz gibt Besetzungszahlen:

$$\frac{N_2}{N_1} = e^{\frac{-\Delta E}{kT}}$$

$$\Rightarrow \rho(\Delta E) = \frac{A_{12}}{B_{21} e^{\frac{-\Delta E}{kT}} - B_{12}}$$

Vergleiche mit Planck'schem Strahlungsgesetz:

$$\rho(\nu, T) = \frac{8\pi h \left(\frac{\nu}{c}\right)^3}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}$$

$$\Rightarrow B_{21} = B_{12}, \quad A_{12} = 8\pi h c \nu^3 B_{21}$$

↓
bei kleineren Frequenzen
wenig spontane Emission

Vergleich mit Fermi's Goldener Regel:

$$A_{12} = \frac{16\pi^3 \nu^3 \mu_{12}^2}{3 h \epsilon_0}$$

Lebensdauer des angeregten Zustandes:

$$\tau = \frac{1}{A_{12}}$$