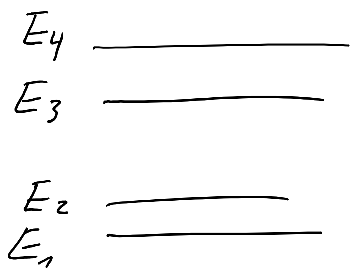
Boltzmann-Statistik



Die Besetzung dieser Zustände im thermodynamischen Gleichgewicht wird durch Boltzmann-Gesetz beschrieben

$$n_i = k \cdot g_i \cdot e^{-E_i/kT}$$

$k = N / \sum_i n_i$

N: Anzahl d. qm-Teilchen insgesamt

n_i: Anzahl d. qm-Teilchen in E-Zustand E_i

g_i: Entartungsgrad f. Energie E_i

E_i: Eigenenergie f. $\psi = \psi_i$

k: Boltzmann-Konstante $= 1.38 \cdot 10^{-23}$ J/K

T: Temperatur [K]

Beispiel:

E_2 ——— LUMO

E_1 ——— HOMO

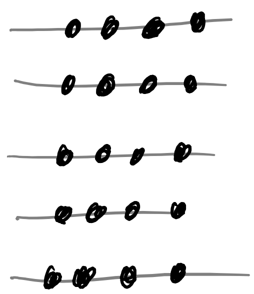
$\Delta E = h \cdot \nu_{em}$ mit $\lambda_{em} = 500\,nm$

$\hookrightarrow h \cdot \nu_{em} = h \cdot \frac{c}{\lambda_{em}} = 3.96 \cdot 10^{-19}$ J

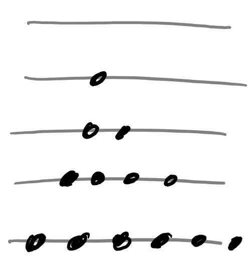
Entartungsgrad = 2 (Spin-Zustände)

$$\frac{n_2}{n_1} = \frac{2}{2} \frac{e^{-E_2/kT}}{e^{-E_1/kT}} = e^{-\Delta E/kT} = 2.8 \cdot 10^{-42}$$

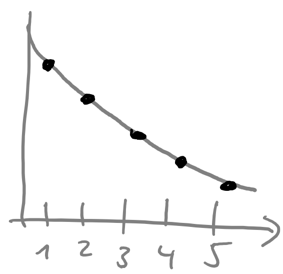
alle Moleküle im Grundzustand!



falls $\Delta E \ll kT$

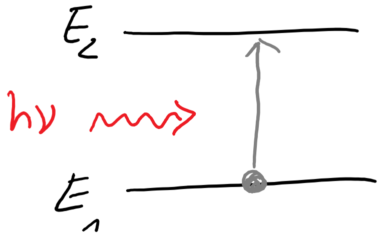


falls $\Delta E \approx kT$

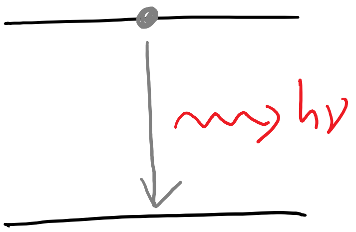


Zwei-Niveau System

Einsteins Überlegung zur Absorption & Emission

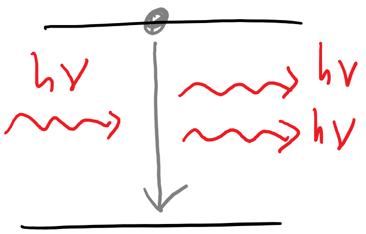


Absorptionsrate $B_{21} \cdot n_1 \cdot \underbrace{\rho(\Delta E)}_{\text{Strahlungsdichte d. em-Strahlung bei Energie } \Delta E}$



Emissionsrate $A_{12} \cdot n_2$

ein dritter Prozess wird benötigt um ein Gleichgewicht unter em-Einstrahlung zu ermöglichen:



stim. Emissionsrate $B_{12} \cdot n_2 \cdot \rho(\Delta E)$

im Gleichgewicht muß gelten: Emissionsrate = Absorptionsrate

$$n_2 \left(A_{12} + B_{12}\,\rho(\Delta E)\right) = B_{21} \cdot n_1$$

<u>Boltzmann-Gesetz</u>: $\frac{n_2}{n_1} = e^{-\Delta E/kT}$

$$\hookrightarrow \boxed{\rho(\Delta E) = \frac{A_{12}}{B_{21} \cdot e^{-\Delta E/kT} - B_{12}}}$$

Einstein-Koeffizienten

Vergleich mit Planck'schem Strahlungsgesetz:

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

$\hookrightarrow$ $\boxed{B_{21} = B_{12}}$ Koeffizient für stim. Emission und Absorption ist gleich

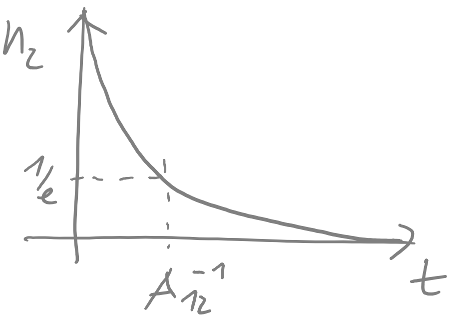
$$\boxed{\frac{A_{12}}{B_{12}} = 8\pi h \left(\frac{\nu}{c}\right)^3}$$

Spontane Emissions-Rate steigt mit ν^3 an!

Nach Ausschalten der em-Anregung:

$$\frac{dn_2}{dt} = -A_{12}\, n_2$$

$$n_2(t) = n_2(0) \cdot e^{-A_{12} t}$$



$$\left\{ B_{21} = \frac{\mu_{21}^2}{6\varepsilon_0 \hbar^2} \quad \text{mit Übergangsdipolmoment } \mu_{21} = \int \psi_2^* \hat{\mu}_{em} \psi_1 \, dV \right\}$$