

Wechselwirkung zwischen Strahlung und Materie

Elektromagnetische Strahlung (Licht) zeigt phänomenologisch im wesentlichen die folgenden Wechselwirkungen mit der Materie:

Absorption: Die Energie des Strahls wird zur Wärmeproduktion oder zur Tiefenionisation der Atome in der Materie verwendet. Das Nachrücken anderer Elektronen verursacht dann z.B. auch Fluoreszenzstrahlung (elektronische Anregung: Fluoreszenz-Spektroskopie).

Streuung: Der Strahl wird teilweise in andere Richtungen umgelenkt (gestreut). Die eingestrahlte Intensität wird gesenkt, entsprechend der Größe des **Streuquerschnittes** (Streukraft).

➤ **elastische Streuung** (Rayleigh-Streuung): die Wellenlänge der gestreuten Strahlung ändert sich nicht.

➤ **inelastische Streuung:** die Wellenlänge der gestreuten Strahlung ändert sich. Schwingungsanregung (Raman- und IR-Spektroskopie); Doppler-Effekte (Quasielastische Streuung, QELS, DLS)

Die Summe beider Effekte, Absorption und Streuung, wird **Extinktion** genannt.

Wechselwirkung zwischen Strahlung und Materie

Atome sind schwingungsfähige System. In einem elektromagnetischen Wechselfeld kann die Elektronenhülle deformiert (polarisiert) werden. Die Konsequenz einer solchen Anregung ist eine **induzierte Dipolschwingung**, die ebenfalls ein Welle aussendet. Streuung und Absorption können mathematisch mit dem Ansatz eines **angeregten harmonischen Oszillators** beschrieben werden.

Hierbei betrachtet man nur die Bewegung der Elektronen (Kernmassen sind um den Faktor $10^3 - 10^5$ größer):

$$\mathbf{F} = e\mathbf{E} = m\mathbf{a} \quad \Rightarrow \quad \mathbf{a} = \frac{\mathbf{F}}{m}$$

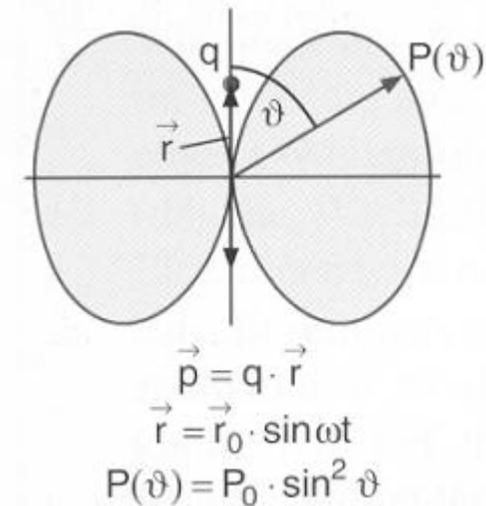
Die Beschleunigung \mathbf{a} der Ladung e mit der Masse m ist für das abgestrahlte Licht verantwortlich. Dementsprechend gering ist daher der Beitrag der Kerne (Born'sche Näherung)

Ansatz: gedämpfter harmonischer Oszillator

$$m\ddot{x} + f\dot{x} + k_f x = F_0 e^{i\omega t}$$

m : Molekülmasse f : Reibung
 x : Auslenkung k_f : Federkonstante
 e : Ladung ω : Kreisfrequenz

Abstrahlung eines oszillierenden Dipols



Wechselwirkung zwischen Strahlung und Materie

gedämpfter harmonischer Oszillator

Die Eigenfrequenz des Oszillators ist bei kleiner Dämpfung f näherungsweise:

$$\omega^* = \sqrt{\frac{k_f}{m} - \left(\frac{f}{2m}\right)^2} \approx \sqrt{\frac{k_f}{m}} = \omega_0$$

Die Lösung dieser Differentialgleichung ist dann:

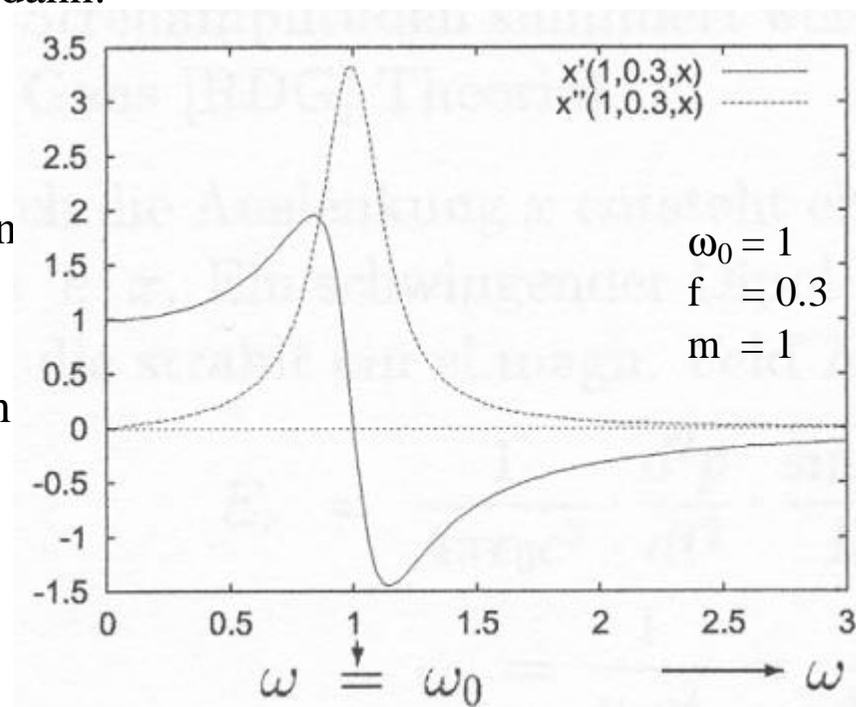
$$x(t) = x' \cos(\omega t) + x'' \sin(\omega t) = x_c e^{i\omega t}$$

$$x' = F_0 \frac{m(\omega_0^2 - \omega^2)}{m^2(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + f^2 \omega^2} \Rightarrow \text{Dispersion}$$

$$x'' = F_0 \frac{f\omega}{m^2(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + f^2 \omega^2} \Rightarrow \text{Absorption}$$

In komplexer Schreibweise:

$$x_c = F_0 \frac{1}{m(\omega_0^2 - \omega^2) + if\omega} = x' - ix''$$



Wechselwirkung zwischen Strahlung und Materie

Man kann jetzt drei Fälle unterscheiden:

$$\omega \ll \omega_0 : x(t) = x' \cos(\omega t) + 0 \sin(\omega t)$$

Der Oszillator folgt der Bewegung der Welle (in Phase, $\phi = 0$). Die Welle wird von den Elektronen stark gebremst (Brechungsindex $n = c/v > 1$) => **Rayleigh-Limit**; Bereich der Lichtstreuung

$$\omega \approx \omega_0 : x(t) = 0 \cos(\omega t) + x'' \sin(\omega t)$$

Der Oszillator schwingt mit großer Amplitude, aber nicht in Phase ($\phi = \pi/2$; $x' = 0$: keine Streuung). Es kommt zu einem effektiven Energieaustausch (Resonanzkatastrophe). Die einfallende Welle verliert Energie an den Oszillator (Absorption) => **Lorentz-Limit**; Bereich der Absorptionsspektroskopie (UV,IR)

$$\omega \gg \omega_0 : x(t) = -x' \cos(\omega t) + 0 \sin(\omega t)$$

Der Oszillator kann der schnellern Bewegung der anregenden Welle nur schwach und in Gegenphase folgen (in Phase, $\phi = \pi$; $x' < 0$). Kein Energieaustausch (Absorption = 0) und ein zu vernachlässigender Brechungsindex ($n \gg 1$). => **Thomson-Limit**; Bereich der Röntgenstreuung

Wechselwirkung zwischen Strahlung und Materie

Dipolstrahlung

Das elektromagnetische Feld des Dipols ist gegeben durch: $E_s = \frac{1}{4\pi\epsilon_0 c^2} \frac{d^2 p \sin \mathbf{j}}{dt^2} \frac{1}{R}$

mit $p = e \cdot x$ $F_0 = e \cdot E_0$ $x = x_c e^{i\omega t}$ $x_c = e \cdot E_0 \frac{1}{m(\omega_0^2 - \omega^2) + i\gamma\omega}$

erhalten wir $E_s = E_0 \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 c^2} \frac{\sin \mathbf{j}}{R} \frac{-\omega^2}{m(\omega_0^2 - \omega^2) + i\gamma\omega} e^{i\omega t}$

Abseits der Resonanz oder bei schwacher Dämpfung gilt $\gamma\omega \ll m|\omega_0^2 - \omega^2|$

Daher gilt für die Dipolstrahlung im sogenannten Streulimit:

$$E_s = E_0 \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 mc^2} \frac{\sin \mathbf{j}}{R} \frac{-\omega^2}{\omega_0^2 - \omega^2} e^{i\omega t}$$

Für die Intensität gilt: $I_s = E_s E_s^* = E_0^2 \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 mc^2} \right)^2 \frac{\sin^2 \mathbf{j}}{R^2} \left(\frac{1}{1 - \left(\frac{\omega_0}{\omega} \right)^2} \right)^2$

Wechselwirkung zwischen Strahlung und Materie

Für **Röntgenlicht** ($\omega \gg \omega_0$) gilt:

$$I_s = E_s E_s^* = E_0^2 \left(\frac{e^2}{4\pi \epsilon_0 m c^2} \right)^2 \frac{\sin^2 \mathbf{j}}{R^2}$$

- Streuintensität ist unabhängig von der Wellenlänge.
- keine Röntgenlinsen !

Für **sichtbares Licht** ($\omega \ll \omega_0$) gilt:

$$I_s = E_s E_s^* = E_0^2 \left(\frac{e^2}{4\pi \epsilon_0 m c^2} \right)^2 \frac{\sin^2 \mathbf{j}}{R^2} \left(\frac{\omega}{\omega_0} \right)^4$$

=> Streuintensität ist größer für blaues als für rotes Licht (blauer Himmel, Abendrot, etc.)

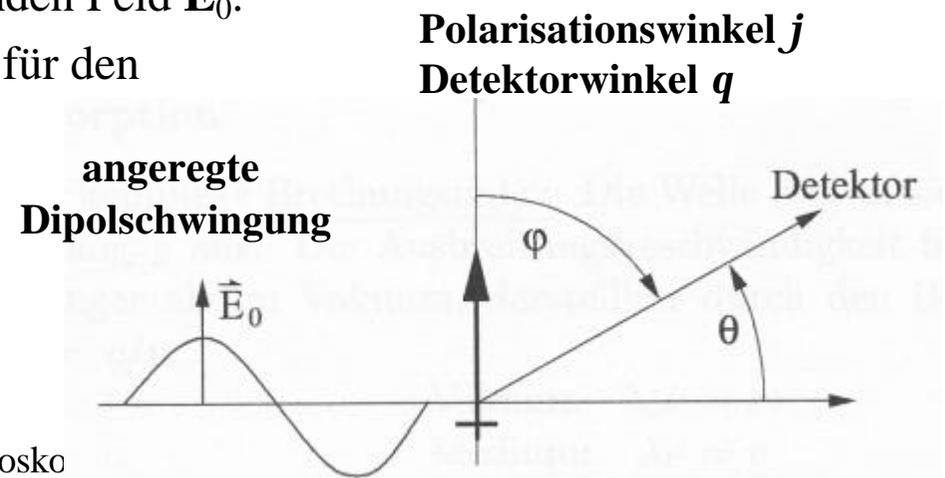
Der Dipol schwingt immer parallel zum anregenden Feld \mathbf{E}_0 .

Relativ zur Ausbreitungsrichtung der Welle gilt für den

Polarisationsterm

$$\sin^2 \mathbf{j} = \begin{cases} 1 & \text{vertikal polarisiert} \\ \cos^2 \mathbf{q} & \text{horizontal polarisiert} \\ \frac{(1 + \cos^2 \mathbf{q})}{2} & \text{unpolarisiert} \end{cases}$$

Biospektrosko



Elektronenkonfiguration, Drehimpulskopplung und das Termschema

Zur vollständigen Beschreibung eines Atomzustandes (n, l, m, s) durch seine Quantenzahlen wird abkürzend das folgende Symbol verwendet:

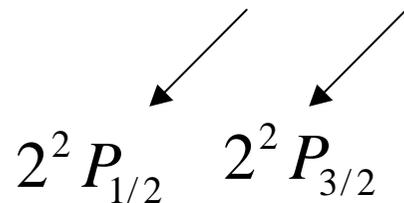
$$n^{2s+1} X_j$$

- n gibt die Hauptquantenzahl an.
- Das Symbol X steht hierbei für die **Drehimpulsquantenzahl** mit $S(l=0)$; $P(l=1)$, $D(l=2)$, $F(l=3)$, ...
- Der linke obere Index steht für die **Multiziplicität**. Diese Zahl gibt die für $l \neq 0$ auftretenden **Feinstrukturkomponenten** an.
- Der **Gesamtdrehimpuls** ist gegeben durch $j = l + s$

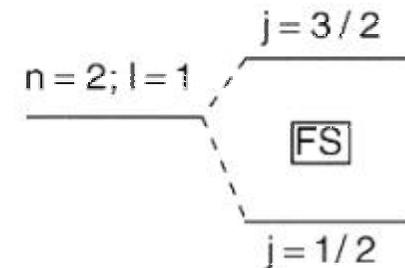
Beispiel

Die ersten anregbaren Zustände des H-Atoms:

$$n = 2; s = 1/2; l = 1, j = 1/2 \text{ oder } 3/2$$



Termschema (ohne Hyperfeinstruktur d.h. Kernwechselwirkung)



Schrödinger | Spin

Elektronenkonfiguration, Drehimpulskopplung und das Termschema

Berücksichtigung des Elektronenspins im Mehrelektronensystem

Der Betrag des Elektronenspins ist gegeben durch: $|s| = \sqrt{s(s+1)\hbar}$. Hierbei ist $s = 1/2$ und dessen Projektion auf die z -Richtung ergibt $\langle s_z \rangle = m_s \hbar$ mit $m_s = \pm 1/2$. Die Spineinstellungen können mit sogenannten Spinfunktionen beschrieben werden: $\chi^+(m_s = + 1/2)$ und $\chi^-(m_s = - 1/2)$. Für ein System mit zwei Elektronen sind die folgenden drei Linearkombinationen möglich die zu unterscheidbaren Gesamtzuständen führen:

$$\chi_1 = c_1 \chi^+(1) \cdot \chi^+(2) \quad \Rightarrow \quad \mathbf{M}_s = +1$$

$$\chi_2 = c_2 \chi^-(1) \cdot \chi^-(2) \quad \Rightarrow \quad \mathbf{M}_s = -1$$

$$\chi_3 = c_3 [\chi^+(1) \cdot \chi^-(2) + \chi^+(2) \cdot \chi^-(1)] \quad \Rightarrow \quad \mathbf{M}_s = 0$$

Für die gegen Vertauschung der Spins ($1 \leftrightarrow 2$) symmetrischen Linearkombinationen hat der Gesamtspin $S = s_1 + s_2$ drei Einstellmöglichkeiten $M_s = 0, \pm 1$ (**Triplett-Zustand**).

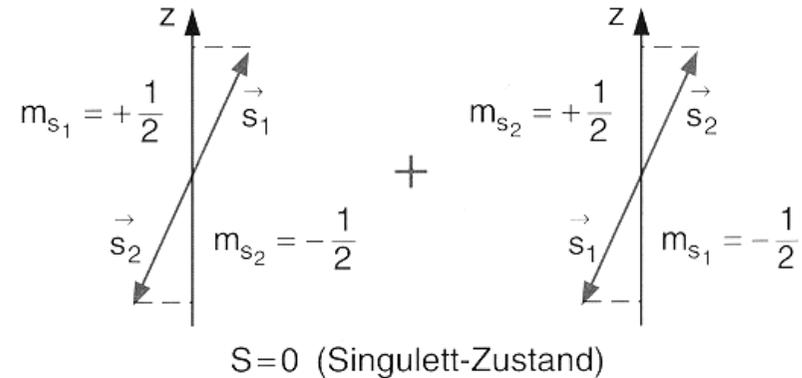
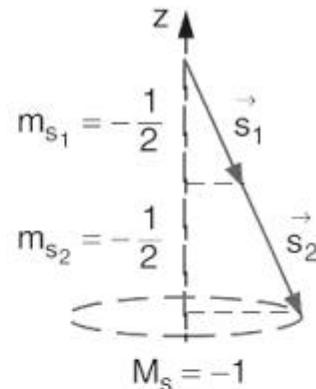
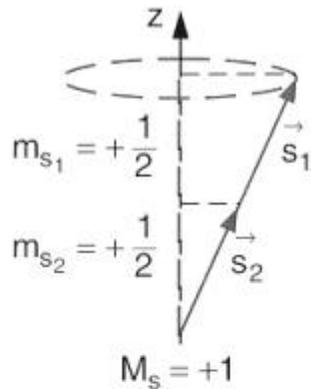
Für die antisymmetrische Spinfunktion gilt:

$$\chi^a = [\chi^+(1) \cdot \chi^-(2) - \chi^+(2) \cdot \chi^-(1)] \quad \Rightarrow \quad \mathbf{M}_s = 0$$

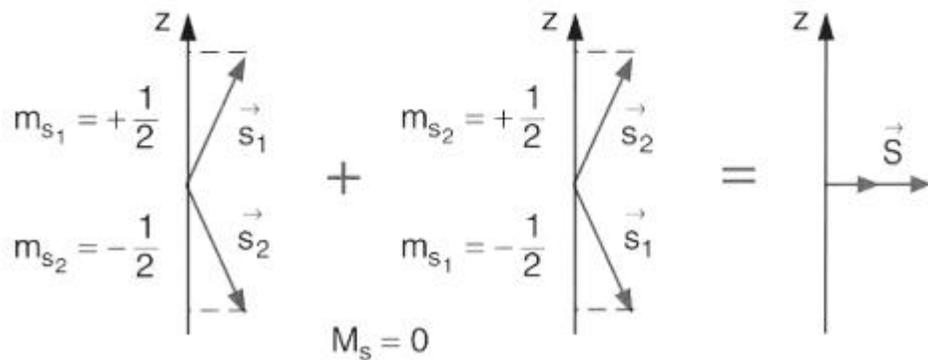
Dieser Zustand wird **Singulett-Zustand** genannt.

Elektronenkonfiguration, Drehimpulskopplung und das Termschema

Vektormodell der drei Triplet- Zustände und des einen Singulett-Zustands



S=1 (Triplett-Zustand)



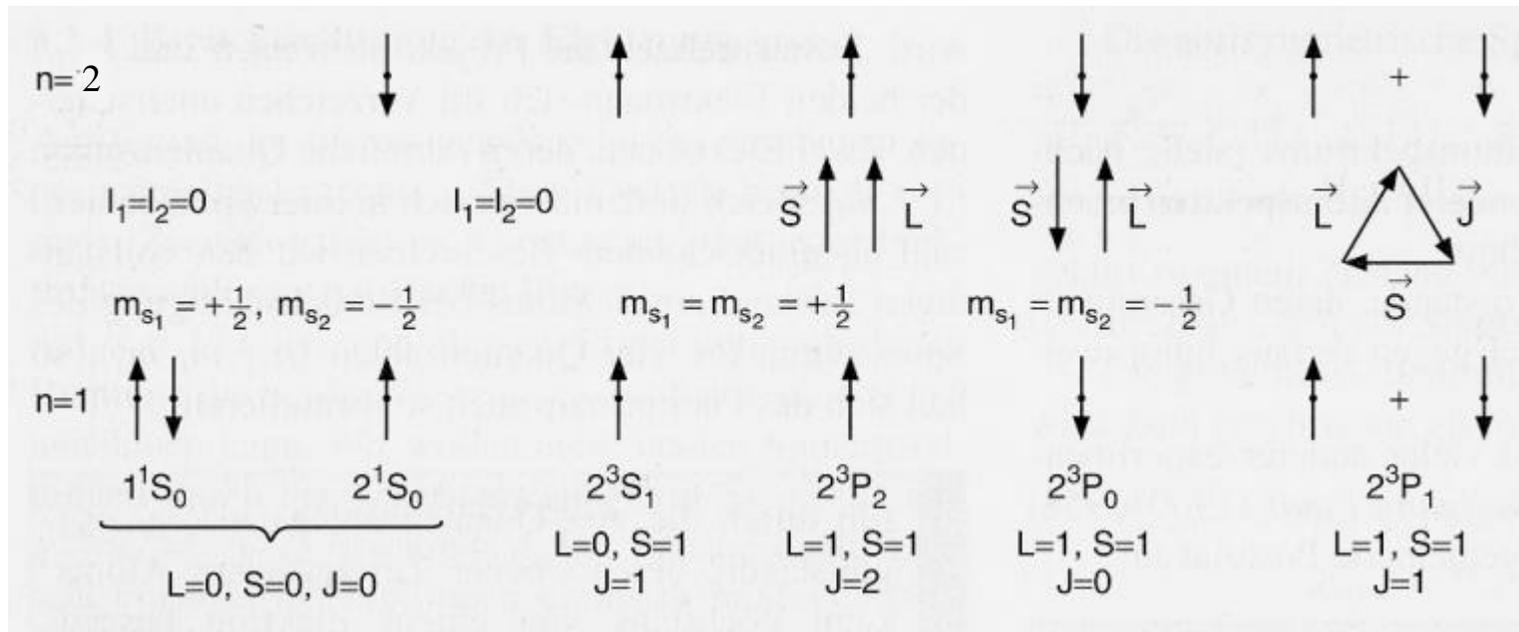
Die Gesamtwellenfunktion (Ortswellenfunktion mal die Spinwellenfunktion $\Psi \cdot \chi$) eines Systems mit mehreren Elektronen ist immer **antisymmetrisch** gegen Vertauschung zweier Elektronen (Pauli-Prinzip).

Elektronenkonfiguration, Drehimpulskopplung und das Termschema

Termschema des Heliumatoms

Führt man dem Helium Atom genug Energie zu, z.B. durch Elektronenstöße oder durch Absorption von Photonen, so kann eines der beiden Elektronen in ein Energieniveau $n = 2$ gebracht werden. Für das Elektron mit $n_1 = 2$ kann jetzt $l_1 = 0$ oder $l_1 = 1$ werden. Da die Hauptquantenzahlen der Elektronen ungleich sind $n_1 \neq n_2$, dürfen andere Quantenzahlen beider Elektronen gleich sein.

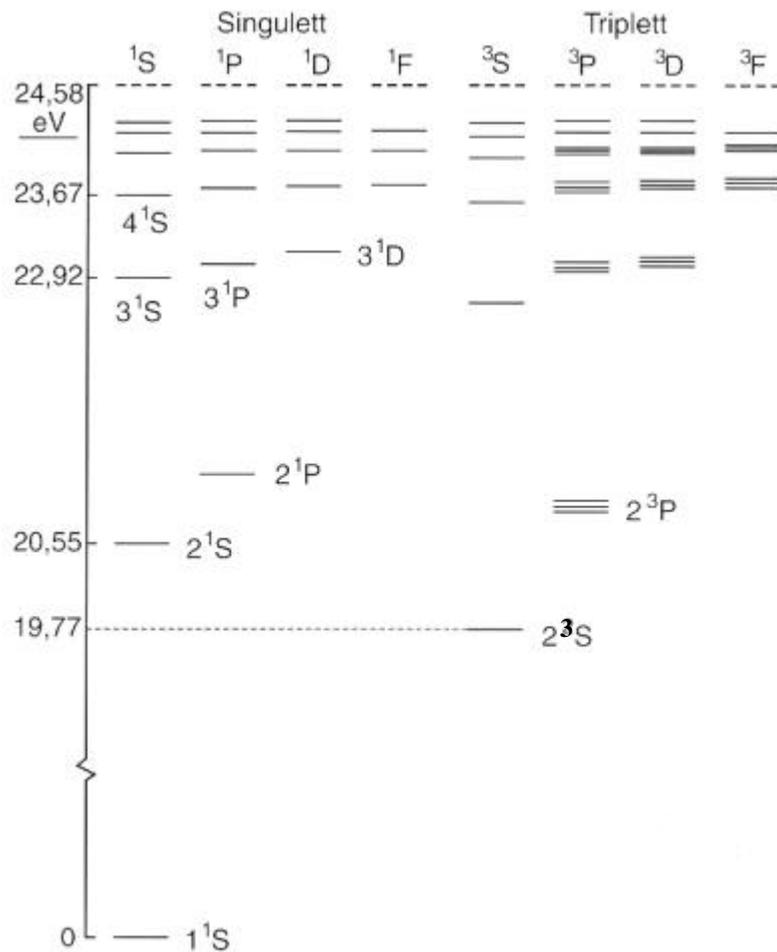
Die ersten angeregten Zustände des Heliumatoms im Vektormodell



Elektronenkonfiguration, Drehimpulskopplung und das Termschema

Der Grundzustand liegt wegen des Pauliprinzips nur als Singulett-Zustand vor.

Die angeregten können sowohl als Singulett- als auch als Triplet-Zustände vorkommen.



➤ Wegen der Spin-Bahn-Kopplung spalten alle Triplet-Zustände mit $S = 1$ und $L \geq 1$ in drei Feinstrukturkomponenten auf ($J = l_1 + l_2 + s_1 + s_2$).

➤ Die Größe der Aufspaltung und die energetische Reihenfolge der Linien hängt von der Art und der Stärke der Kopplung ab ($L-S$ – und $j-j$ –Kopplung).

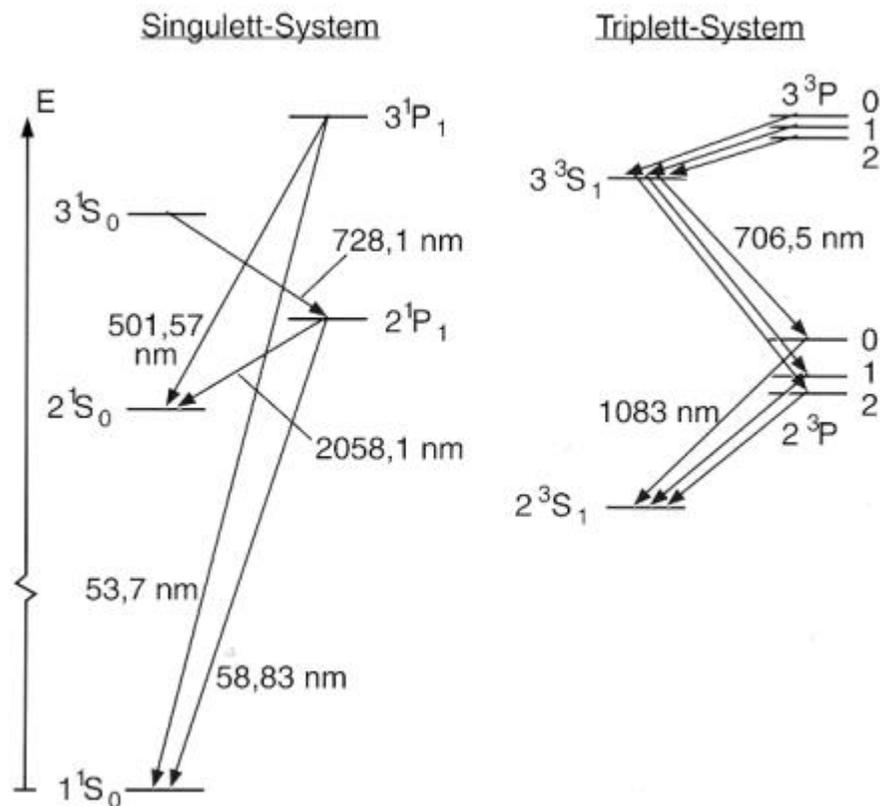
➤ Die Energie der Singulett-Terme unterscheidet sich von der der Triplet-Terme gleicher Quantenzahlen. (wegen symmetrischer bzw. antisymmetrischer Ortswellenfunktion)

Termschema der Singulett – und Triplet-Zustände des Heliums für $L=0, \dots, 3$

Elektronenkonfiguration, Drehimpulskopplung und das Termschema

Das Emissionsspektrum des He-Atoms besteht aus allen **erlaubten Übergängen** zwischen zwei beliebigen Energieniveaus E_i bzw. E_k , wobei für die Photonenenergie folgende Beziehung gilt:

$$h \cdot \nu_{ik} = E_i - E_k \Rightarrow \lambda_{ik} = \frac{h \cdot c}{E_i - E_k}$$



Auswahlregeln

$$\Delta L = \pm 1$$

$$\Delta M_L = 0; \pm 1$$

$$\Delta S = 0$$

Damit ist festgelegt, daß es keine Übergänge zwischen Singulett- Zuständen und Triplett- Zuständen geben kann.

**Singulett – und Triplett-Übergänge
im Emissionsspektrum des He-Atoms**

Wechselwirkung zwischen Licht und Materie

Experimentell stellt man fest, daß im Absorptions – bzw. im Emissionsspektrum eines Atoms nicht jede nach dem Energiesatz ($E_i - E_k = h\nu$) mögliche Frequenz im Spektrum erscheint (siehe z B. Auswahlregeln). Vielmehr erhalten wir i. a. ein Linienspektrum mit sehr unterschiedlichen Intensitäten der Linien. Dies liegt an den unterschiedlichen Übergangswahrscheinlichkeiten.

Übergangswahrscheinlichkeiten

Nach Absorption eines Photons wird die emittierte Strahlung durch einen schwingenden Dipol erzeugt. Bei der quantentheoretischen Beschreibung wird der Mittelwert des Dipolmoments eines Atoms mit einem Leuchtelektron im stationären Zustand durch den Erwartungswert beschrieben

$$\langle \mathbf{p} \rangle = e \cdot \langle \mathbf{r} \rangle = e \cdot \int \mathbf{y}^* \mathbf{r} y dt$$

Für den Übergang $E_i \rightarrow E_k$ müssen bei der Bildung des Erwartungswertes $\langle \mathbf{r} \rangle$ die Wellenfunktion beider Zustände berücksichtigt werden. Wir definieren deshalb als Erwartungswert $\mathbf{M}_{ik} = \langle \mathbf{p}_{ik} \rangle$ des sogenannten **Übergangsdipolmomentes** \mathbf{p}_{ik} die Größe

$$\mathbf{M}_{ik} = e \cdot \int \mathbf{y}_i^* \mathbf{r} y_k dt \quad \text{mit den Quantenzahlen: } i: n_i, l_i, m_{l_i}, m_{s_i}$$
$$k: n_k, l_k, m_{l_k}, m_{s_k}$$

Wechselwirkung zwischen Licht und Materie

Die Übergangsdipolmomente M_{ik} und M_{ki} sind im Betrag gleich. Damit wird aus dem klassischen Mittelwert \bar{p} des elektrischen Dipols, gegeben durch

$$\bar{p}^2 = \frac{1}{2} p_0^2$$

ein quantenmechanischer Ausdruck der Form $\frac{1}{2} (|M_{ik}| + |M_{ki}|)^2 = 2|M_{ki}|^2$

Für die mittlere Leistung, integriert über den Dipolwinkel, ergibt sich klassisch: $\bar{P} = \frac{2}{3} \frac{\bar{p}^2 \omega^4}{4\pi \epsilon_0 c^3}$

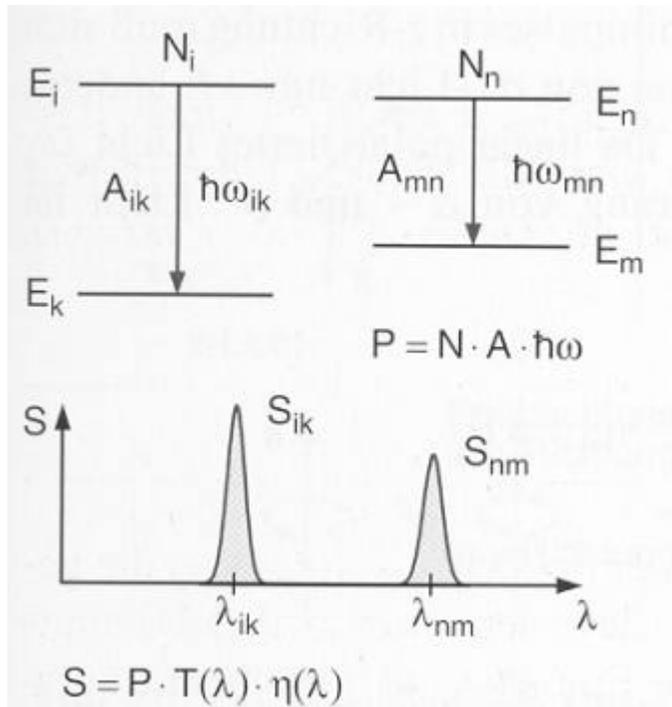
Im quantenmechanischen Bild erhalten wir für die Leistung: $\langle P_{ik} \rangle = \frac{4}{3} \frac{\omega_{ik}^4}{4\pi \epsilon_0 c^3} |M_{ik}|^2$

Für N_i Atome im Zustand E_i wird dann die Leistung $P = N_i \langle P_{ik} \rangle$ mit einer Frequenz ω_{ik} abgestrahlt. Bezeichnet man mit A_{ik} die Wahrscheinlichkeit pro Sekunde, daß ein Atom im Zustand E_i spontan in den Zustand E_k übergeht und dabei ein Photon $h \cdot \nu$ aussendet, so ist die von N_i Atomen der Energie E_i emittierte Leistung gegeben durch: $\langle P \rangle = N_i \cdot A_{ik} \cdot h \cdot \nu_{ik}$

Wechselwirkung zwischen Licht und Materie

Der Faktor A_{ik} heißt **Einstein-Koeffizient** der spontanen Übergangswahrscheinlichkeit.

$$A_{ik} = \frac{2}{3} \frac{e^2 \omega_{ik}^3}{\epsilon_0 c^3 \hbar} \left| \int \mathbf{y}_i^* \mathbf{r} \mathbf{y}_k dt \right|^2$$



Intensität des Signals einer Lichtquelle von N_i Atomen im Zustand E_i

$$S(\mathbf{w}) = N_i \langle P_{ik} \rangle d\Omega \cdot T(\mathbf{w}) \cdot \mathbf{h}(\mathbf{w})$$

$d\Omega$: Raumwinkel

$T(\omega)$: Transmission des Spektrometers

$\eta(\omega)$: spektrale Empfindlichkeit des Detektors

Für das Verhältnis zweier Intensitäten ergibt sich:

$$\frac{S_{ik}}{S_{nm}} = \frac{N_i A_{ik} \omega_{ik}}{N_n A_{nm} \omega_{nm}} \cdot \frac{T(\omega_{ik}) \mathbf{h}(\omega_{ik})}{T(\omega_{nm}) \mathbf{h}(\omega_{nm})}$$

Messung der relativen Intensitäten zweier Spektrallinien