

2 Absorption und Emission von Strahlung

2.1 Elektromagnetische Strahlung

Im Jahre 1886 hat Heinrich Hertz die Existenz der elektromagnetischen Wellen und ihre Wesensgleichheit mit den Lichtwellen experimentell nachgewiesen. Damit wurde die in den Jahren 1861 bis 1864 von James Clerk Maxwell aufgestellte elektromagnetische Theorie des Lichtes eine wesentliche Grundlage der Spektroskopie. Wie der Name sagt, bestehen die Wellen aus zwei Komponenten. Abbildung 2.1 erläutert das am Beispiel einer linear polarisierten Welle, die sich in einem homogenen isotropen Medium in x -Richtung ausbreitet. Die elektrische Feldstärke \mathbf{E} oszilliert in der x - y -Ebene, die magnetische Feldstärke \mathbf{H} senkrecht dazu in der x - z -Ebene. Beide Schwingungen haben die gleiche Frequenz ν bzw. den gleichen Wellenzahlvektor \mathbf{k} , der in diesem Fall nur die x -Komponente $k_x = 2\pi/\lambda$ hat. Ebenfalls nur jeweils eine Komponente haben die Amplitudenvektoren \mathbf{A}^E und \mathbf{A}^H . Folgende Gleichungen beschreiben die Ausbreitung der linear polarisierten Welle:

$$\begin{aligned} E_y &= A_y^E \cos(k_x x - 2\pi \nu t), \\ H_z &= A_z^H \cos(k_x x - 2\pi \nu t). \end{aligned} \quad (2.01)$$

Ausbreitungsrichtung und Richtung der elektrischen Feldstärke bestimmen definitionsgemäß die Polarisationsebene des Lichtes, in diesem Fall ist es die x - y -Ebene.

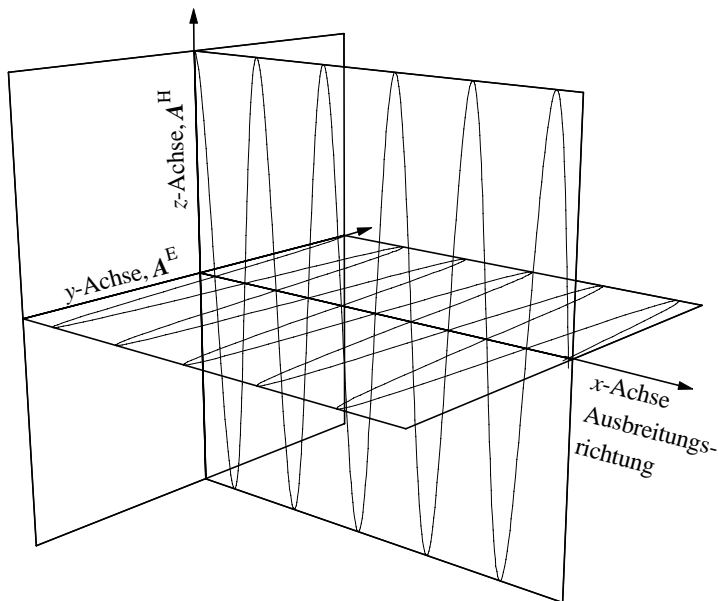


Abb. 2.1 Darstellung einer linear polarisierten elektromagnetischen Welle, die sich in x -Richtung ausbreitet.

Die isotropen homogenen Medien werden durch die Materialgleichungen der Maxwell-Theorie beschrieben. Für die dielektrische Verschiebung \mathbf{D} bzw. die induzierte elektrische Polarisation \mathbf{P} gilt

$$\mathbf{D} = \varepsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P} = \varepsilon_r \varepsilon_0 \mathbf{E} = \varepsilon_0 (1 + \chi_e) \mathbf{E}. \quad (2.02)$$

ε_0 bezeichnet die Dielektrizitätskonstante (*permittivity of vacuum*, Influenzkonstante), ε_r ist die relative Dielektrizitätskonstante und χ_e die elektrische Suszeptibilität.

Die zu Gleichung (2.02) analoge Materialgleichung für die magnetische Induktion \mathbf{B} lautet

$$\mathbf{B} = \mu_0 (\mathbf{H} + \mathbf{M}) = \mu_r \mu_0 \mathbf{H} = \mu_0 (1 + \chi) \mathbf{H} . \quad (2.03)$$

μ_0 bezeichnet die Permeabilitätskonstante (*permeability of vacuum*, Induktionskonstante), μ_r ist die relative Permeabilitätskonstante. Im Unterschied zur Polarisation \mathbf{P} in Gleichung (2.02) hat die Magnetisierung \mathbf{M} in Gleichung (2.03) die Dimension einer Feldstärke, die sich zur magnetischen Feldstärke \mathbf{H} addiert.

Während bei den meisten spektroskopischen Verfahren die elektrische Komponente der Strahlung mit den Teilchen in Wechselwirkung tritt, sind für die magnetische Resonanz die magnetischen Größen aus G (2.03) bedeutsam.

Für die Ausbreitungsgeschwindigkeit c der Welle gilt

$$c = \lambda \nu = \frac{1}{\sqrt{\epsilon_0 \epsilon_r \mu_0 \mu_r}} = \frac{c_0}{\sqrt{\epsilon_r \mu_r}} . \quad (2.04)$$

Damit ergibt sich die Lichtgeschwindigkeit c_0 als Ausbreitungsgeschwindigkeit einer elektromagnetischen Welle im Vakuum, in dem $\epsilon_r = \mu_r = 1$ ist.

Aus den Maxwell-Gleichungen folgt weiterhin, dass die Energiedichte w (Energie pro Volumen) einer linear polarisierten elektromagnetischen Welle gleichgewichtig aus einem elektrischen und einem magnetischen Anteil besteht:

$$w = \frac{1}{2} \epsilon_r \epsilon_0 E_y^2 + \frac{1}{2} \mu_r \mu_0 H_z^2 . \quad (2.05)$$

Der Poynting-Vektor \mathbf{S} , der die auf die Einheitsfläche bezogene Energiestromdichte bezeichnet, zeigt in x -Richtung und ergibt sich als Produkt aus Energiedichte und Lichtgeschwindigkeit:

$$S_x = wc . \quad (2.06)$$

Daraus folgt die wichtige Aussage, dass der Energiefluss der Strahlung in Ausbreitungsrichtung von den Quadraten der Amplituden der Feldstärken abhängt.

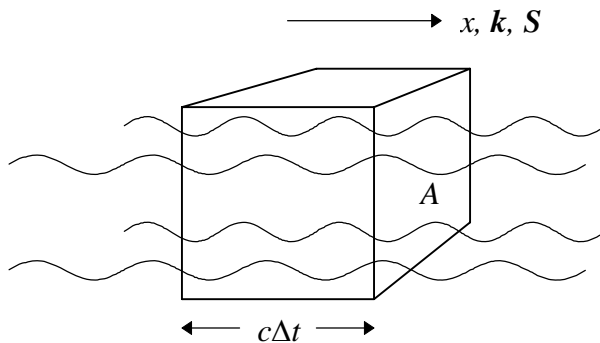
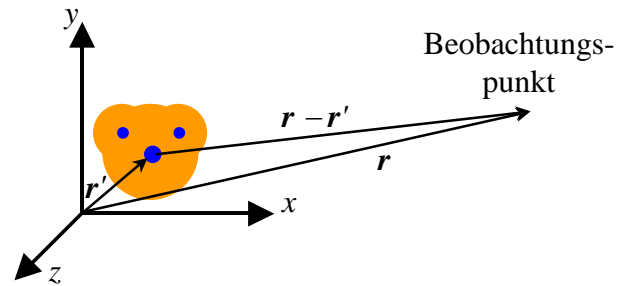


Abb. 2.2 Energiefluss einer elektromagnetischen Welle, die sich in x -Richtung ausbreitet. Wellenvektor \mathbf{k} und Poynting-Vektor \mathbf{S} zeigen ebenfalls in x -Richtung. In der Zeit Δt fließt die im Quader eingeschlossene Energie durch die Fläche A . Wählt man für Δt eine Sekunde und für A die Einheitsfläche, ergibt sich aus einer Energiedichte eine Leistungsdichte gleichen Zahlenwerts.

2.2 Das Dipolmoment und andere Größen aus der Elektrodynamik

Zur Erläuterung einiger Begriffe, wie Dipolmoment und Polarisierbarkeit, verwenden wir die sogenannte Multipolentwicklung, die das Potential $V(\mathbf{r})$ einer Ladungsverteilung beschreibt. Wir betrachten N Ladungen q_n mit $\sum_{n=1}^N q_n = 0$. Das ist z. B. für ein elektrisch neutrales Molekül gegeben, bei dem sich die positive Kernladung und die negative Elektronenladung kompensieren. Bei Entwicklung des Potentials bis zur zweiten Ordnung ergeben sich Multipole erster und zweiter Ordnung:



$$\begin{aligned}
 V(\mathbf{r}) 4\pi \epsilon_0 &= \sum_{n=1}^N \frac{q_n}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'_n|} \\
 &= \sum_{n=1}^N q_n \left[1 - (x_n)_i \frac{\partial}{\partial x_i} + \frac{1}{2!} (x_n)_i (x_n)_j \frac{\partial^2}{\partial x_i \partial x_j} - \dots + \dots \right] \frac{1}{r} \\
 &\approx \phi^{(0)} + \phi^{(1)} + \phi^{(2)} = \frac{1}{r} \sum_n q_n + \frac{1}{r^3} \boldsymbol{\mu} \mathbf{r} + \frac{1}{r^5} \sum_{i,j} \theta_{ij} x_i x_j .
 \end{aligned} \tag{2.07}$$

Der Faktor $4\pi\epsilon_0$ muss auf der linken Seite hinzugefügt werden, damit das Potential die SI-Einheit Volt hat. Die Ladungen q_n befinden sich an der Stelle \mathbf{r}'_n , wobei der Ursprung des Koordinatensystems zweckmäßigerweise innerhalb der Ladungsanordnung liegt. Das Potential wurde in Gleichung (2.07) für große Entfernungen zwischen Beobachtungspunkt und Ladungsort, d.h. $r = |\mathbf{r}| \gg |\mathbf{r}'_n|$, nach Potenzen von $1/r$ entwickelt, indem nach den sogenannten Aufpunktskoordinaten \mathbf{r} differenziert worden ist. $\phi^{(0)}$ ergibt null, da sich die Ladungen kompensieren. $\phi^{(1)}$ kann als $\boldsymbol{\mu} \mathbf{r} / r^3$ oder $\boldsymbol{\mu} \mathbf{e}_r / r^2$ geschrieben werden, wobei \mathbf{e}_r den Einheitsvektor in \mathbf{r} -Richtung darstellt. Der Vektor

$$\boldsymbol{\mu} = \sum_n q_n \mathbf{r}_n \tag{2.08}$$

ist als das Dipolmoment einer Ladungsverteilung definiert. Er hängt bei der oben vorausgesetzten Neutralität der Ladungswolke nicht von der Wahl des Ursprungs des Koordinatensystems ab. Die Dimension des Dipolmoments ergibt sich als Asm. Die alte nach Peter Debye benannte cgs-Einheit mit $1 \text{ D} = 3,33564 \times 10^{-30} \text{ Asm}$ ist ebenso noch im Gebrauch wie die atomare Einheit ea_0 , die sich auf den Betrag der Elementarladung $e = 1,0602 \times 10^{-19} \text{ As}$ und den Bohr'schen Radius $a_0 = 5,292 \times 10^{-11} \text{ m}$ bezieht. $\phi^{(2)}$ ist das Potential eines im Ursprung befindlichen Quadrupols mit dem Quadrupolmoment

$$\theta_{ij} = \frac{1}{2} \sum_{n=1}^N q_n \left[3(x_n)_i (x_n)_j - r_n^2 \delta_{ij} \right], \tag{2.09}$$

wobei δ_{ij} das Kronecker-Symbol bezeichnet. Aus der Definition G (2.07) folgt $\theta_{ij} = \theta_{ji}$ und aus G (2.09) folgt, dass der Tensor spurlos ist. Er hat also nur 5 Elemente, bzw. nur 2 bei Transformation auf Hauptachsen.

Obwohl magnetische Einzelladungen nicht existieren, kann man eine zu G (2.07) analoge Beziehung für das magnetische Potential aufschreiben. Wichtig ist das ebenfalls mit μ bezeichnete magnetische Moment, das gemeinsam mit dem elektrischen Dipolmoment einen Bestandteil der elektromagnetischen Dipolstrahlung darstellt.

Hat ein molekularer Baustein eines Dielektrikums kein permanentes Dipolmoment, kann durch die elektrische Polarisierbarkeit α (Dimension: Asm^2/V) unter dem Einfluss einer äußeren elektrischen Feldstärke E ein Dipolmoment μ_{ind} induziert werden. Der entsprechende Polarisierbarkeitstensor α wird durch

$$\mu_{\text{ind}} = \alpha E \quad (2.10)$$

definiert. Dieser linear vom Feld abhängende Effekt ist ausreichend für die Betrachtung geringer Feldstärken. Für hohe Feldstärken beschreibt $\mu_{\text{ind}} = \alpha E + \beta E^2 + \gamma E^3 + \dots$ Effekte der nichtlinearen Optik (NLO). Für geringe Feldstärke ist die induzierte elektrische Polarisation das auf das Volumen bezogene induzierte Dipolmoment, vgl. G (2.02),

$$P = \chi_e \varepsilon_0 E . \quad (2.11)$$

Die elektrische Suszeptibilität χ_e ist für isotrope Medien eine skalare Größe. Eine Elektronenpolarisation, bei der auch kugelsymmetrische Atome durch Verschieben des positiv geladenen Kerns gegen die negative Elektronenhülle polarisiert werden können, stellt sich in weniger als 10^{-14} s ein. Mit ca. 10^{-11} s ist die Einstellzeit der Atompolarisation (Ionenpolarisation, Gitterpolarisation) durch Verschiebung geladener Atome im Gitter etwas langsamer. Wesentlich langsamer und ohne Einfluss auf den Brechungsindex im optischen Bereich stellt sich die Orientierungspolarisation (paraelektrische Polarisation) ein. Sie entsteht durch das Ausrichten von permanenten molekularen Dipolen, die auch ohne Anlegen eines äußeren Feldes vorhanden sind. Die dielektrische Relaxation der Orientierungspolarisation kann im Hochfrequenzbereich experimentell untersucht werden. Die Untersuchung der Frequenzabhängigkeit der Dielektrizitätskonstante wird DK-Spektroskopie genannt.

2.3 Absorption und Dispersion

Beim Durchgang durch ein Medium mit dem Brechungsindex $n > 1$ verringert sich die als Produkt von Wellenlänge und Geschwindigkeit definierte Phasengeschwindigkeit $c = \lambda \nu$ gegenüber der Lichtgeschwindigkeit im Vakuum c_0 auf $c = c_0/n$. Die Frequenzabhängigkeit von n ergibt die Dispersion, die durch ein klassisches Modell erläutert werden kann. Der Imaginärteil eines komplexen Brechungsindex beschreibt die Dämpfung der elektromagnetischen Welle. Wir betrachten ein elektrisches Feld mit dem Amplitudenvektor $A^E = (0, E_0, 0)$ und führen mit $\exp(i\omega t)$ anstelle $\cos \omega t$ in G (2.01) eine komplexe Zeitabhängigkeit ein. Die Differentialgleichung für die durch das äußere Feld erzwungene Schwingung eines gedämpften Oszillators mit der Masse m , der Dämpfungskonstante γ , der Ladung q und der Eigenfrequenz ω_0 ist

$$m \frac{d^2 y}{dt^2} + m\gamma \frac{dy}{dt} + m\omega_0^2 y = q E_0 \exp(i\omega t). \quad (2.12)$$

Ein exponentieller Lösungsansatz $y = y_0 \exp(i\omega t)$ ergibt

$$y_0 = \frac{qE_0}{m(\omega_0^2 - \omega^2 + i\gamma\omega)} \quad (2.13)$$

als komplexe Schwingungsamplitude. Es entsteht ein induziertes elektrisches Dipolmoment μ_{ind} in y -Richtung

$$\mu_y = q y = \frac{q^2 E_0}{m(\omega_0^2 - \omega^2 + i\gamma\omega)} \exp(i\omega t). \quad (2.14)$$

Mit N Oszillatoren pro Einheitsvolumen ergibt sich für die induzierte elektrische Polarisation, siehe G (2.11),

$$\mathbf{P}_{\text{ind}} = \chi_e \varepsilon_0 \mathbf{E} = N \boldsymbol{\mu} \quad (2.15)$$

und damit eine komplexe Suszeptibilität

$$\chi_e = \frac{q^2 N}{\varepsilon_0 m (\omega_0^2 - \omega^2 + i\gamma\omega)}. \quad (2.16)$$

Aus der Definition $n = c_0/c$ und G (2.04) folgt

$$n = \frac{c_0}{c} = \sqrt{\mu_r \varepsilon_r}. \quad (2.17)$$

Da wir keine ferromagnetischen Stoffe in Betracht ziehen, kann mit ausreichender Genauigkeit $\mu_r = 1$ gesetzt werden, und es ergibt sich die Maxwell-Beziehung

$$n = \sqrt{\varepsilon_r} = \sqrt{1 + \chi_e}. \quad (2.18)$$

Zu beachten ist, dass diese Größen frequenzabhängig sind. Zum Beispiel liefert die oben schon erwähnte Orientierungspolarisation keinen Beitrag zur Suszeptibilität im optischen Frequenzbereich. Aus den Gleichungen (2.16) und (2.18) folgt, dass auch der Brechungsindex eine komplexe Größe darstellt:

$$n^2 = 1 + \frac{q^2 N}{\varepsilon_0 m (\omega_0^2 - \omega^2 + i\gamma\omega)}. \quad (2.19)$$

Zur Aufteilung in Real- und Imaginärteil werden in der Literatur sowohl $n = n' - i n''$ als auch $n = n' + i n''$ benutzt. Wir benutzen die häufigere Konvention

$$n = n' - i n''. \quad (2.20)$$

Für $n \approx 1$, was in gasförmigen Medien gut erfüllt ist, kann $n^2 - 1 = (n + 1)(n - 1) \approx 2(n - 1)$ gesetzt werden. In Resonanznähe gilt $|\omega - \omega_0| \ll \omega_0$ bzw. $\omega + \omega_0 \approx 2\omega_0 \approx 2\omega$. Damit wird

$$n' = 1 + \frac{Nq^2}{4\varepsilon_0 m \omega_0} \frac{\omega_0 - \omega}{(\omega_0 - \omega)^2 + (\gamma/2)^2} \quad (2.21)$$

und

$$n'' = \frac{Nq^2}{8\varepsilon_0 m \omega_0} \frac{\gamma}{(\omega_0 - \omega)^2 + (\gamma/2)^2} \quad (2.22)$$

Im Kapitel 2.6 wird gezeigt werden, dass der frequenzabhängige Quotient in G (2.22) durch eine Lorentz-Kurve beschrieben wird und γ die volle Halbwertsbreite dieser Kurve ist. Die Bedeutung von Real- und Imaginärteil kann man durch folgende Überlegung veranschaulichen: Analog zu G (2.01) gilt für eine sich in x -Richtung ausbreitende Welle

$$E_y = A_y^E \exp[i(\omega t - k_x x)]. \quad (2.23)$$

Der Wellenvektor \mathbf{k} kann durch $n\mathbf{k}_0$ ersetzt werden, wobei \mathbf{k}_0 mit $|\mathbf{k}_0| = \omega/c_0$ der Wellenvektor im Vakuum ist. Aus den Gleichungen (2.20) und (2.23) folgt dann

$$E_y = A_y^E \exp[i(\omega t - k_{0y} \{n' - in''\} x)] = A_y^E \exp[-n''x\omega/c_0] \exp[ik_{0y}(c_0 t - n'x)]. \quad (2.24)$$

Der erste Exponent auf der rechten Seite der G (2.24) beschreibt eine Dämpfung der Welle. Im Kapitel 2.8 wird gezeigt werden, wie die hier durch den Imaginärteil des Brechungsindex n'' beschriebene Absorption mit dem experimentell bestimmbaren Extinktionskoeffizienten zusammenhängt. Der zweite Exponent beschreibt die Dispersion. Im Zusammenhang mit G (2.21) ergibt sich daraus die Abhängigkeit der Phasengeschwindigkeit von der Frequenz.

Setzen wir für die Ladung des Oszillators q die Elementarladung $-e$, müsste G (2.22) die Gesamtabsorption von Atomen mit einem Leuchtelektron beschreiben. Die im Zustand i befindlichen Elektronen N_i können jedoch durch die Absorption auf verschiedene Zustände k (einschließlich nichtdiskreter Zustände im Kontinuum) übergehen. Deshalb entfällt auf jeden Übergang nur ein Anteil f_{ik} der Gesamtabsorption. Für diese sogenannten Oszillatorenstärken der Übergänge vom Zustand i in die Zustände k gilt

$$\sum_k f_{ik} = 1. \quad (2.25)$$

Mit den Oszillatorenstärken f_{ik} können die diskreten Übergänge in die klassisch hergeleiteten Beziehungen eingeführt werden. Für den Imaginärteil des Brechungsindex gilt dann

$$n'' = \frac{N_i e^2}{2\varepsilon_0 m} \sum_k \frac{\omega f_{ik} \gamma_{ik}}{(\omega_{ik}^2 - \omega^2)^2 + (\gamma_{ik} \omega)^2}. \quad (2.26)$$

Dabei ist γ_{ik} die Halbwertsbreite der Absorptionslinie für den Übergang $i \rightarrow k$ und es ist über alle möglichen angeregten Niveaus k zu summieren. Da sich die Frequenzen ω_{ik} über einen großen Bereich erstrecken, ist es nicht möglich, eine Frequenz einzustrahlen, die für alle k die Bedingung $|\omega - \omega_{ik}| \ll \omega_{ik}$ erfüllt. Deshalb haben wir bei der Ableitung von G (2.26), im Gegensatz zum Vorgehen bei der Ableitung der Gleichungen (2.21) und (2.22), nicht von der Näherung $|\omega - \omega_{ik}| \ll \omega_{ik}$ bzw. $\omega + \omega_0 \approx 2\omega_0 \approx 2\omega$ Gebrauch gemacht und können G (2.26) nicht direkt mit G (2.24) vergleichen. Im Zusammenhang mit der Erläuterung des Extinktionskoeffizienten werden wir im Kapitel 2.8 auf G (2.26) zurückkommen.

2.4 Spontane und induzierte Übergänge, Strahlungsgleichungen

Ein spontanes Ereignis bedarf keines Anstoßes von außen, um ausgelöst zu werden. Das Licht thermischer Strahler, das wir visuell wahrnehmen, entsteht dadurch, dass eine Substanz bei hohen Temperaturen spontan Lichtquanten aussendet. Ein induziertes oder stimuliertes Ereignis erfolgt nur nach einem Anstoß von außen. Demnach ist ein Absorptionsvorgang immer induziert (stimuliert). Aber auch ein Emissionsvorgang kann induziert werden, wenn von außen eine Frequenz eingestrahlt wird, die der des emittierenden Übergangs entspricht.

Wir betrachten zwei Energieniveaus eines isolierten Teilchens. Da die folgenden Betrachtungen für zwei beliebige Zustände gelten, kann man sie allgemein mit i und k bezeichnen. Hier und in den nächsten beiden Abschnitten setzen wir $i = 1$ und $j = 2$. Es sei $E_2 > E_1$ und $E_2 - E_1 = h\nu$, wobei $h = 6,626 \cdot 10^{-34}$ Js die Planck-Konstante ist. Die Besetzungszahlen der Zustände sind N_2 und N_1 .

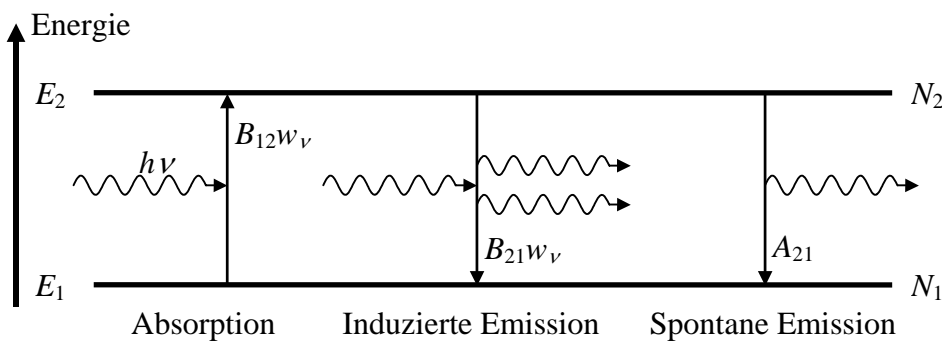


Abb. 2.3 Absorption, induzierte und spontane Emission.

Die Zahl der Teilchen, die vom Zustand 1 in den Zustand 2 übergehen, ist

$$-dN_1 = B_{12} w_\nu N_1 dt, \quad (2.27)$$

wobei $B_{12} w_\nu$ die Absorptionswahrscheinlichkeit mit der spektralen Energiedichte w_ν bezeichnet. Die von den Teilchen beim Übergang absorbierte Energie wird durch

$$dW_{\text{abs}} = h\nu dN_1 \quad (2.28)$$

und die als Strahlung beim Übergang von 2 nach 1 emittierte Energie durch

$$dW_{\text{em}} = h\nu dN_2 \quad (2.29)$$

beschrieben. Für die Bilanz der Teilchen, die von 2 nach 1 gehen, muss zusätzlich zur induzierten Übergangswahrscheinlichkeit $B_{21} w_\nu$ eine spontane Übergangswahrscheinlichkeit A_{21} berücksichtigt werden:

$$-dN_2 = (B_{21}w_\nu + A_{21}) N_2 dt. \quad (2.30)$$

Die Wahrscheinlichkeit A_{21} hängt nicht von äußeren Feldern ab. Die Wahrscheinlichkeit eines induzierten Übergangs ist dagegen das Produkt des B -Koeffizienten mit der spektralen Energiedichte der äußeren Felder im Frequenzbereich zwischen ν und $\nu + d\nu$. Die spektrale Energiedichte w_ν hat die Dimension Energie pro Volumen und Frequenz.

Oft wird anstelle dieser Größe die spektrale Strahldichte (Strahlungsdichte) L_ν verwendet. L_ν entspricht der Leistung, die im Frequenzbereich zwischen ν und $\nu + d\nu$ pro Flächeneinheit in einen Kegel mit dem Raumwinkel $\Omega=1$ ausgestrahlt wird. Der Raumwinkel $\Omega=1$ ist dadurch definiert, dass er auf der Oberfläche einer Kugel mit dem Radius 1 m eine Fläche von 1 m^2 aus der Gesamtoberfläche von $4\pi \text{ m}^2$ ausschneidet. Der Öffnungswinkel des entsprechenden Kegels ist etwa 66° . Im Vakuum gilt mit der Lichtgeschwindigkeit c_0 :

$$L_\nu = w_\nu c_0 / 4\pi. \quad (2.31)$$

B_{12} und B_{21} sind die Einstein-Koeffizienten für Absorption und induzierte Emission. Mit Hilfe dieser Koeffizienten konnte Albert Einstein 1917 einen einfachen und gut gesicherten Beweis der Strahlungsformel erbringen, die bereits Ende 1900 von Max Planck durch eine Interpolation (des Verhaltens der zweiten Ableitung der Entropie nach der Energie) zwischen dem Wien-Strahlungsgesetz und dem Rayleigh-Jeans-Strahlungsgesetz abgeleitet worden war.

Die Einstein-Ableitung geht von der Strahlung in einem abgeschlossenen Hohlraum im Wärmebad mit der Temperatur T aus. Wegen des Gleichgewichts sind für beliebige zwei Zustände, zwischen denen Übergänge stattfinden, die Zahlen der absorbierten und emittierten Energiequanten gleich. w_ν entspricht in diesem Fall der spektralen Energiedichte eines schwarzen Körpers, die mit ρ_ν bezeichnet wird. Aus $(A_{21} + B_{21} \rho_\nu) N_2 = B_{12} \rho_\nu N_1$ folgt

$$\frac{N_2}{N_1} = \frac{B_{12} \rho_\nu}{A_{21} + B_{21} \rho_\nu} \quad (2.32)$$

Andererseits gilt für das System die Boltzmann-Statistik:

$$\frac{N_2}{N_1} = \frac{g_2}{g_1} \exp\left[-\frac{E_2 - E_1}{kT}\right] = \frac{g_2}{g_1} \exp\left[-\frac{h\nu}{kT}\right]. \quad (2.33)$$

k bezeichnet die Boltzmann-Konstante und h ist das Planck-Wirkungsquantum. Die statistischen Gewichte $g_{1,2}$ sind im weiteren $g_1 = g_2 = 1$ gesetzt, d. h. eine Entartung der Energieniveaus wird nicht berücksichtigt. Aus Gleichungen (2.32) und (2.33) ergibt sich

$$\rho_\nu = \frac{A_{21}}{B_{12} e^{\frac{h\nu}{kT}} - B_{21}}. \quad (2.34)$$

In Gleichung (2.34) ist über das Verhältnis zwischen B_{12} und B_{21} noch keine Festlegung getroffen. Macht man aber die plausible Annahme, dass für $T \rightarrow \infty$ auch $\rho_\nu \rightarrow \infty$ gelten muss, ergibt sich aus G (2.34) die Relation $B_{12} = B_{21}$. Für die Bestimmung des Verhältnisses zwischen A_{21} und B_{21} wird das im Juni 1900 von Lord Rayleigh und James Hopwood Jeans aufgestellte Strahlungsgesetz herangezogen. Im niederfrequenten Bereich ($h\nu \ll kT$) muss G (2.34) mit dem Rayleigh-Jeans-Gesetz

$$\rho_\nu = \frac{8\pi \nu^2 kT}{c_0^3} \quad (2.35)$$

übereinstimmen, das wir weiter hinten mit klassischer Physik bzw. mit klassischer Statistik herleiten werden.

Mit $\exp(h\nu/kT) \approx 1 + h\nu/kT$ für $h\nu \ll kT$ ergibt sich unter Beachtung von $B_{12} = B_{21}$ aus G (2.34)

$$\rho_\nu = \frac{A_{21} kT}{B_{21} h\nu}. \quad (2.36)$$

Aus den Gleichungen (2.35) und (2.36) folgt damit das für beliebige Relationen von $h\nu$ zu kT gültige Verhältnis des spontanen zum induzierten Übergangskoeffizienten

$$\frac{A_{21}}{B_{21}} = \frac{8\pi h \nu^3}{c_0^3}. \quad (2.37)$$

G (2.37) in (2.34) eingesetzt ergibt die berühmte Planck-Strahlungsformel:

$$\rho_\nu = \frac{8\pi h \nu^3}{c_0^3} \frac{1}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}. \quad (2.38)$$

Verwendet man anstelle der frequenzabhängigen Energiedichte $\rho_\nu d\nu$ die Wellenlängenabhängige Energiedichte $\rho_\lambda d\lambda$, ergibt sich im Vakuum unter Beachtung von $\nu = c_0/\lambda$ und $d\nu = -c_0/\lambda^2 d\lambda$

$$\rho_\lambda = \frac{8\pi h c_0}{\lambda^5} \frac{1}{e^{\frac{hc_0}{\lambda kT}} - 1}. \quad (2.39)$$

Das für $h\nu \ll kT$ gültige Rayleigh-Jeans-Gesetz ist bei Einsteins Ableitung der Planck-Strahlungsgleichung verwendet worden. Andere Strahlungsgesetze sind aber nicht verwendet worden und können im Rahmen der Einstein-Ableitung als Schlussfolgerung aus der Planck-Strahlungsgleichung präsentiert werden:

Für $h\nu \gg kT$ gilt $\exp(h\nu/kT) \gg 1$, und es ergibt sich aus G (2.38) als Spezialfall das bereits 1896 von Wilhelm Wien in dieser Form (bis auf die später bestimmten Faktoren $8\pi h/c_0^3$ und h/k) abgeleitete und nach ihm benannte Wien-Strahlungsgesetz

$$\rho_\nu = \frac{8\pi h \nu^3}{c_0^3} e^{-\frac{h\nu}{kT}}. \quad (2.40)$$

Bildet man von Gleichung (2.39) die erste Ableitung nach der Wellenlänge und setzt sie null, erhält man ein Maximum der spektralen Energiedichte des schwarzen Körpers bei λ_{\max} . Die Wellenlänge folgt der Beziehung

$$\lambda_{\max} T = \text{const.} = \frac{h c_0}{k 4,9651} = 2,8978 \text{ mm K} \quad (2.41)$$

und beschreibt eine Verschiebung des Maximums der Intensitätsverteilung mit wachsender Temperatur zu kürzeren Wellenlängen hin. (Die Zahl 4,9651 ist die in der letzten Dezimale gerundete Nullstelle der Ableitung; entsprechend ist die Zahl 2,8978 gerundet.) Dieses von Wien 1893 abgeleitete *Verschiebungs-Gesetz* war die Grundlage für seine Überlegungen zur Aufstellung der ersten Form des *Strahlungs-Gesetzes*. Bei 300 K liegt das Maximum der Strahlung des schwarzen Körpers bei ca. 10 μm im Infrarot. Erst bei etwa 4000 K rückt es ins sichtbare Spektrum.

Aus den Gleichungen (2.39) und (2.41) ergibt sich das Gesetz

$$\rho_{\lambda}^{\max} = \text{const.} \cdot T^5 \quad (2.42)$$

für die Energiedichte im Bereich des Maximums. Der Vollständigkeit halber wird noch das von Josef Stephan 1878 experimentell gefundene und von Ludwig Eduard Boltzmann thermodynamisch begründete Stefan-Boltzmann-Gesetz genannt, das sich aus der Integration von G (2.39) ergibt:

$$\int_0^{\infty} \rho_{\lambda} d\lambda = T^4 \frac{8\pi^6 k^4}{15 c_0^3 h^3} = \sigma T^4. \quad (2.43)$$

Die Gesamtstrahlung des schwarzen Körpers ist der vierten Potenz der Temperatur proportional. Es soll nochmals darauf hingewiesen werden, dass bei obigen Gleichungen Energiedichten verwendet worden sind. Zur Umrechnung in die häufig in der Literatur anzutreffenden Strahldichten ist G (2.31) zu verwenden. Zum Beispiel wandelt sich in G (2.43) bei Verwendung von L_{λ} anstelle von ρ_{λ} der Faktor σ in $2\pi^5 k^4 / (15c_0^2 h^3) \approx 5,67 \cdot 10^{-8} \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-4}$ um.

Bei Verwendung der Einstein-Koeffizienten ergibt sich aus einer Umstellung von G (2.36) das Verhältnis von spontaner zu induzierter Emissionswahrscheinlichkeit

$$\frac{A_{21}}{B_{21} \rho_{\nu}} = \frac{h\nu}{kT}. \quad (2.44)$$

Für eine Temperatur von 300 K liegt das Gleichgewicht zwischen beiden Wahrscheinlichkeiten bei

$\nu = k \cdot 300 \text{ K} / h \approx 6,25 \cdot 10^{12} \text{ Hz}$, bzw. $\tilde{\nu} = 208 \text{ cm}^{-1}$ oder $\lambda = 48 \text{ }\mu\text{m}$, also im fernen Infrarot. Das gilt für den schwarzen Strahler, der am besten durch einen temperierten Hohlraum realisiert wird, dessen Strahlung durch eine kleine Öffnung nach außen tritt. Beim Laser treten wesentlich höhere Strahlungsdichten als im schwarzen Körper auf. Durch Konzentration der Strahlungsdichte auf ein extrem schmales Frequenzspektrum überwiegt für die Laser auch im höherfrequenten Bereich die induzierte Emission.

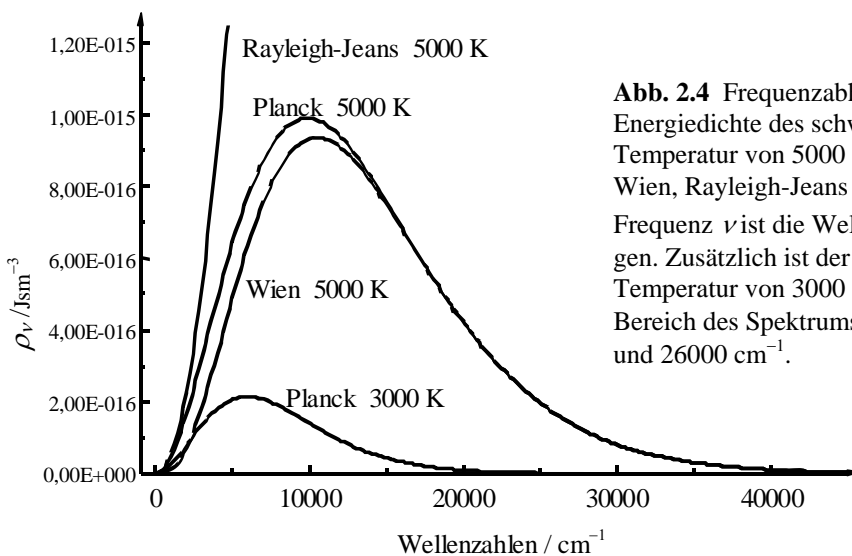


Abb. 2.4 Frequenzabhängigkeit der spektralen Energiedichte des schwarzen Körpers bei einer Temperatur von 5000 K nach den Gesetzen von Wien, Rayleigh-Jeans und Planck. Anstelle der Frequenz ν ist die Wellenzahl $\tilde{\nu} = \nu/c_0$ aufgetragen. Zusätzlich ist der Verlauf nach Planck für die Temperatur von 3000 K angegeben. Der sichtbare Bereich des Spektrums liegt zwischen 13000 cm^{-1} und 26000 cm^{-1} .

Zur weiteren Erläuterung des Verhältnisses von spontaner zu induzierter Emission führen wir die Eigenschwingungen ein, für die sich auch im deutschen Sprachgebrauch das englische Wort „Mode“ (engl. *mode* = Art und Weise) eingebürgert hat. Dabei kann man das Photonenbild oder das Wellenbild in einem mit parallelen Spiegeln abgeschlossenen kubischen Raum verwenden: Im *Photonenbild* wird ein Photon zwischen den Spiegeln „hin“ und „her“ reflektiert. Im *Wellenbild* verschwindet die Feldstärke einer stehenden Welle am Rand des Raumes. Deshalb muss ein ganzzahliges Vielfaches von $\lambda/2$ dem Spiegelabstand L entsprechen. Es gibt in der Literatur ein weiteres Wellenbild, das anstelle einer stehenden Welle eine hin- oder zurücklaufende Welle verwendet. Dann muss der Spiegelabstand einem Vielfachen von λ entsprechen, und der Wellenvektor \mathbf{k} ergibt sich wegen der unterscheidbaren positiven und negativen Ausbreitungsrichtung als $\mathbf{k} = (2\pi/L) (n_x, n_y, n_z)$ für positive und negative ganze Werte von n_i . Wir betrachten jedoch im Weiteren das Bild einer stehenden Welle im Vakuum. Der Wellenvektor für eine beliebige stehende Welle im Würfel mit der Kantenlänge L ist

$$\mathbf{k} = \frac{\pi}{L} (n_x, n_y, n_z) \quad (2.45)$$

mit n_i als positiven ganzen Zahlen. Es gilt mit $|\mathbf{k}| = 2\pi/\lambda$

$$v = \frac{\omega}{2\pi} = \frac{c_0}{\lambda} = |\mathbf{k}| \frac{c_0}{2\pi} = \frac{c_0}{2L} \sqrt{n_x^2 + n_y^2 + n_z^2}. \quad (2.46)$$

Der Vektor \mathbf{A} ergibt sich aus der Summe aller Moden mit

$$\mathbf{A} = \sum_j \mathbf{a}_j \sin(\mathbf{k}_j \mathbf{r} - \omega_j t), \quad (2.47)$$

wobei die \mathbf{a}_j zeitabhängige Vektoren darstellen und jeder Index j ebenso wie jeder Wellenvektor \mathbf{k}_j für eine bestimmte Kombination von (n_x, n_y, n_z) stehen. Wir nehmen an, dass \mathbf{A} das Vektorpotential des elektromagnetischen Feldes ist und setzen $\text{div}\mathbf{A} = 0$. Damit gilt für jeden Wert von j das Skalarprodukt $\mathbf{k}_j \mathbf{a}_j = 0$. Der Wellenvektor steht also senkrecht auf dem Amplitudenvektor. Die Welle ist transversal und kann als Linearkombination zweier linear polarisierter Wellen dargestellt werden. Deshalb hat jeder Vektor \mathbf{k}_j zwei Eigenschwingungen (zwei Zustände, zwei Moden).

Wegen der in Gleichung (2.45) dargestellten Form des Wellenvektors lässt sich jeder Vektor \mathbf{k} durch einen Punkt in einem dreidimensionalen k -Raum darstellen. Dieser Raum unterscheidet sich von dem gewöhnlichen Raum dadurch, dass er nur Punkte für die ganzzahligen Werte von n_x, n_y und n_z enthält. Die Zahl Δn der möglichen Werte von \mathbf{k} in den Intervallen $\Delta k_x, \Delta k_y$ und Δk_z ist gleich dem Produkt $\Delta n_x \Delta n_y \Delta n_z$, d. h., es gilt wegen $k_i = (\pi/L) n_i$

$$\Delta n = \frac{L^3}{\pi^3} \Delta k_x \Delta k_y \Delta k_z. \quad (2.48)$$

Die Zahl der Punkte im Bereich $|\mathbf{k}|$ bis $|\mathbf{k}| + \Delta|\mathbf{k}|$ entspricht dem Volumen einer Kugelschale. Da jedoch nur positive n_i betrachtet werden, ist nur der entsprechende Oktant (1/8 des gesamten Kugelschalenvolumens) zu betrachten:

$$\Delta n = \frac{L^3}{\pi^3} \frac{4\pi}{8} |\mathbf{k}|^2 \Delta|\mathbf{k}|. \quad (2.49)$$

Berücksichtigt man nun außerdem, dass für jeden Vektor die beiden Polarisationsmöglichkeiten der Welle zwei Moden ergeben, gilt für die Zahl der unterschiedlichen Moden pro Einheitsvolumen

$$\frac{\Delta n}{L^3} = \frac{1}{\pi^2} |\mathbf{k}|^2 \Delta|\mathbf{k}|. \quad (2.50)$$

Der Übergang von Differenzen (Δ) zu differentiellen Größen (d) ergibt sich, wenn man $\Delta n/L^3$ durch $n(\nu) d\nu$ (Zahl der Moden pro Volumen im differentiell kleinen Frequenzbereich) und $\Delta|\mathbf{k}|$ durch $d|\mathbf{k}|$ unter Beachtung von $|\mathbf{k}| = 2\pi \nu/c_0$ ersetzt. Damit wird

$$n(\nu) d\nu = \frac{8\pi\nu^2 d\nu}{c_0^3}. \quad (2.51)$$

An dieser Stelle machen wir einen kleinen Einschub, um die Herleitung der Strahlungsformel nach Rayleigh nachzuholen. Klassische potentielle plus kinetische Energie eines schwingenden Oszillators ergeben pro Teilchen die Energie kT . Damit wird $\rho_\nu = n(\nu) kT$ und wir erhalten das schon erwähnte Rayleigh-Jeans-Gesetz

$$\rho_\nu = \frac{8\pi \nu^2 kT}{c_0^3}. \quad (2.35)$$

Nach Beendigung dieses Rückblicks setzen wir G (2.37) in (2.51) ein und erhalten als Verhältnis der Emissionskoeffizienten

$$\frac{A_{21}}{B_{21}} = n(\nu) h\nu. \quad (2.52)$$

Durch Erweiterung dieser Beziehung mit der spektralen Energiedichte w_ν ergibt sich das Verhältnis der induzierten zur spontanen Emissionswahrscheinlichkeit als

$$\begin{aligned} \frac{B_{21}w_\nu}{A_{21}} &= w_\nu \frac{1}{n(\nu)} \frac{1}{h\nu} = \\ &= \frac{\text{Energie von } N \text{ Photonen}}{\text{Volumen} \times \text{Frequenz}} \frac{\text{Volumen} \times \text{Frequenz}}{\text{Zahl der Moden}} \frac{1}{\text{Energie eines Photons}} = \\ &= \frac{\text{Zahl } N \text{ der Photonen}}{\text{Zahl der Moden}}. \end{aligned} \quad (2.53)$$

Auf eine Mode bezogen heißt das: Das Verhältnis der induzierten zur spontanen Emissionswahrscheinlichkeit ist für eine beliebige Mode gleich der Zahl der Photonen in dieser Mode. Damit erhält die Darstellung der induzierten Emission in Abbildung 2.3 folgende Erklärung: *Induzierte Emission tritt auf, wenn ein Photon mit der entsprechenden Energie auf eine Mode trifft, die viele Photonen enthält.*

2.5 Berechnung der Übergangswahrscheinlichkeiten

Die exakte Betrachtung der Wechselwirkung elektromagnetischer Strahlung mit Atomen, Molekülen oder Festkörpern erfordert eine quantentheoretische Behandlung. Eine quantentheoretische Behandlung der Wechselwirkung von Molekülen mit Licht ist zum Beispiel im Buch von Haken und Wolf durchgeführt worden. An dieser Stelle werden wir jedoch auf eine exakte quantentheoretische Betrachtung verzichten und sie durch eine halbklassische Ableitung ersetzen.

Wir betrachten einen Dipol, z. B. einen Antennenstab, dessen Ladungsverteilung sich mit der Kreisfrequenz ω ändert. Das zeitabhängige elektrische Dipolmoment sei

$$\boldsymbol{\mu}(t) = \boldsymbol{\mu} \cos \omega t. \quad (2.54)$$

Die Strahlungsleistung eines klassisch (spontan) strahlenden Dipols ergibt sich aus der Elektrodynamik als die mittlere abgestrahlte Leistung (siehe z. B. Landau/Lifschitz II, S. 205). Den zeitlichen Mittelwert einer periodischen Funktion f bezeichnen wir mit $\langle f \rangle$. Es gilt $\langle \cos^2 \omega t \rangle = 1/2$ und

$$\langle P_{\text{em}} \rangle = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{2}{3c_0^3} \left\langle \left[\frac{d^2 \boldsymbol{\mu}(t)}{dt^2} \right]^2 \right\rangle = \frac{\omega^4 \boldsymbol{\mu}^2}{12\pi\epsilon_0 c_0^3}. \quad (2.55)$$

Das Korrespondenzprinzip beruht auf dem Sachverhalt, dass quantenmechanische Systeme für hohe Quantenzahlen den Gesetzen der klassischen Physik gehorchen. Dadurch konnten Auswahlregeln aufgestellt und Aussagen über Intensität und Polarisation von Spektrallinien gemacht werden. Unter Ausnutzung dieses Prinzips kann man nun folgenden Weg gehen: Wir setzen in G (2.55) für das Dipolmoment $\boldsymbol{\mu} = q\mathbf{r}$ den entsprechenden Operator ein, wobei q den Betrag der um den Abstand r gegeneinander Verschiebenen Ladungen darstellt. Der Vektor $\boldsymbol{\mu}$ wird durch den mit 2 multiplizierten Vektoroperator $\hat{\boldsymbol{\mu}}$ bzw. $q\hat{\mathbf{r}}$ ersetzt. Der Faktor 2 ist wegen der beiden Einstellmöglichkeiten des Elektronenspins hinzugefügt. Mit diesem Operator ergibt sich das Dipolmoment eines Übergangs vom Zustand 2 in den Zustand 1 als

$$\boldsymbol{\mu}_{21} = \mathbf{M}_{21} = q \int \psi_2^* \hat{\mathbf{r}} \psi_1 d\tau, \quad (2.56)$$

wobei ψ_1 die Wellenfunktion des Zustands 1 und ψ_2^* die entsprechende konjugiert komplexe Größe des Zustands 2 sind. Die Bezeichnung \mathbf{M} für das Übergangsdipolmoment folgt der Konvention (IUPAC). Es wird über alle Variablen der Funktionen (hier also über den Raum) integriert. Damit folgt für den Erwartungswert der Leistung aus G (2.55)

$$\langle P_{21} \rangle = \frac{\omega^4}{3\pi\epsilon_0 c_0^3} |\mathbf{M}_{21}|^2. \quad (2.57)$$

Da $\hat{\mathbf{r}}$ ein Vektoroperator ist, stellt auch \mathbf{M}_{21} einen Vektor dar: $|\mathbf{M}_{21}|^2 = M_{21x}^2 + M_{21y}^2 + M_{21z}^2$.

Für einen spontan strahlenden Dipol ergibt sich die Übergangswahrscheinlichkeit

$$A_{21} = \frac{\langle P_{21} \rangle}{h\nu} = \frac{\omega^3}{3\pi\epsilon_0 c_0^3 \hbar} |\mathbf{M}_{21}|^2 = \frac{16\pi^3 \nu^3}{3\epsilon_0 c_0^3 \hbar} |\mathbf{M}_{21}|^2. \quad (2.58)$$

Da die Beziehung $A_{21}/B_{21} = 8 h\nu^3/c_0^3$ als G (2.37) unter allgemeinen Voraussetzungen hergeleitet worden ist, kann Durch Kombination von G (2.58) mit G (2.37) der Einstein-Koeffizient der induzierten Emission berechnet werden:

$$B_{21} = \frac{2\pi^3}{3\epsilon_0 h^2} |\mathbf{M}_{21}|^2. \quad (2.59)$$

Die Gleichungen (2.58) und (2.59) beschreiben den Zusammenhang der Emissionskoeffizienten B_{21} und A_{21} und des Absorptionskoeffizienten B_{12} ($= B_{21}$) mit dem Dipolmoment des Übergangs \mathbf{M}_{21} , das durch G (2.56) mit den Wellenfunktionen der betrachteten Zustände verbunden ist. Da die zu untersuchenden Teilchen durch diese Wellenfunktionen charakterisiert werden, stellen obige Gleichungen eine wesentliche Grundlage der Wechselwirkung von Teilchen mit elektromagnetischer Strahlung dar.

2.6 Lebensdauer und natürliche Linienbreite

Wir betrachten den Zustand 2 in Abbildung 2.3 als angeregtes Niveau und nehmen an, dass er im thermischen Gleichgewicht nicht besetzt sei. Durch eine Anregung habe sich zur Zeit $t = 0$ die Besetzung $N_2 = N_0$ ergeben. Der Übergang vom Zustand 2 nach 1 kann durch spontane und induzierte Vorgänge erfolgen. Wenn man von Lebensdauer spricht, meint man im Allgemeinen die Lebensdauer eines angeregten Zustands, die durch die spontane Emission des Photons beendet wird. Für die Teilchen, die den Zustand 2 verlassen, gilt analog zu G (2.30)

$$-dN_2 = A_{21}N_2 dt. \quad (2.60)$$

Die Integration von G (2.60) bei Berücksichtigung der Anfangsbedingung $N_2(t = 0) = N_0$ ergibt

$$N_2 = N_0 \exp(-A_{21}t). \quad (2.61)$$

Der zeitliche Mittelwert über die Funktion $N_2(t)$ ergibt die mittlere Lebensdauer τ (engl. *mean life time*) der Teilchen im angeregten Zustand

$$\langle t \rangle = \tau = \frac{\int_0^{\infty} t N_2(t) dt}{\int_0^{\infty} N_2(t) dt} = \frac{\int_0^{\infty} t N_0 \exp(-A_{21}t) dt}{\int_0^{\infty} N_0 \exp(-A_{21}t) dt} = \frac{1}{A_{21}}. \quad (2.62)$$

Daraus ersieht man, dass die Zeit $1/A_{21}$, nach der $N_2(t)$ auf $1/e$ des Anfangswertes N_0 abgesunken ist, gleich der mittleren Lebensdauer τ der Teilchen ist. Aus Messungen der Lebensdauer angeregter Zustände kann man damit direkt die spontane Emissionswahrscheinlichkeit bestimmen und über G (2.37) den Einstein-Koeffizienten B_{21} berechnen.

Die Standardabweichung Δt (engl. *variance*) bezeichnet die mittlere quadratische Abweichung von der mittleren Lebensdauer τ . Wegen

$$(\Delta t)^2 = \frac{\int_0^{\infty} (t - \tau)^2 N_2(t) dt}{\int_0^{\infty} N_2(t) dt} = \frac{\int_0^{\infty} (t - \tau)^2 N_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) dt}{\int_0^{\infty} N_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) dt} = \tau^2 \quad (2.63)$$

ist die Standardabweichung der Lebensdauer Δt im vorliegenden Fall ebenfalls τ .

Ein von Werner Heisenberg 1927 formuliertes Prinzip der Quantenmechanik sagt aus, dass das Produkt der Unbestimmtheiten zweier (im Sinne der klassischen Mechanik) zueinander kanonisch konjugierter Größen wie Ort und Impuls oder Energie und Zeit niemals kleiner als das durch 4π dividierte Planck-Wirkungsquantum h gemacht werden kann:

$$\Delta E \Delta t \geq \frac{h}{4\pi} = \frac{\hbar}{2}. \quad (2.64)$$

Mit $\Delta E = h \Delta \nu$ und dem Resultat aus G (2.63) ergibt sich daraus

$$\Delta \nu \geq \frac{1}{4\pi \Delta t} = \frac{1}{4\pi \tau} \quad (2.65)$$

als nicht unterschreitbare Grenze für die Unbestimmtheit der Frequenz, die mathematisch eine Standardabweichung darstellt.

Zur Ableitung einer klassischen Beziehung, die eine ähnliche Aussage wie Gleichung (2.65) ergibt, machen wir von der nach Jean Baptiste Joseph Fourier benannten Transformation Gebrauch. Sie stellt die Grundlage der Fourier-Spektroskopie dar, die uns in den folgenden Abschnitten mehrfach begegnen wird. Fourier hat die Transformation in ihrer ursprünglichen Form 1822 zur Beschreibung der räumlichen Verteilung der Temperatur vorgestellt. In der Spektroskopie wird sie vorwiegend zur Transformation von Signalen aus dem Zeitbereich in den Frequenzbereich und umgekehrt verwendet. Als die symmetrische Form der Fourier-Transformation bezeichnet man

$$g(t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} f(\omega) \exp(i\omega t) d\omega \quad (2.66)$$

und

$$f(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} g(t) \exp(-i\omega t) dt. \quad (2.67)$$

Wir betrachten nun die Funktion

$$g(t) = \exp(-t/T_d) \cos \omega_0 t, \quad (2.68)$$

die für $t > 0$ mit $0 < 1/T_d \ll \omega_0$ eine Schwingung mit der Frequenz ω_0 und der Zeitkonstanten der exponentiellen Dämpfung T_d beschreibt. Für $t < 0$ wird $g(t) = 0$ gesetzt. Die reelle Funktion $g(t)$ kann für die weitere Betrachtung [mit $\exp(i\omega_0 t) = \cos \omega_0 t + i \sin \omega_0 t$] durch die komplexe Funktion

$$g(t) = \exp(-t/T_d + i \omega_0 t) \quad (2.69)$$

ersetzt werden. Die Fourier-Transformierte dieser Funktion nach G (2.67) ist in einschlägigen Tabellenwerken zu finden:

$$f(\omega) = \frac{i}{\sqrt{2\pi} \left(\omega_0 - \omega + \frac{i}{T_d} \right)} = \frac{T_d}{\sqrt{2\pi}} \frac{1}{1 + (\omega_0 - \omega)^2 T_d^2} + i \frac{T_d}{\sqrt{2\pi}} \frac{(\omega_0 - \omega) T_d}{1 + (\omega_0 - \omega)^2 T_d^2}. \quad (2.70)$$

Die komplexe Funktion $f(\omega)$ ist auf der rechten Seite von G (2.70) in Realteil und Imaginärteil zerlegt worden. Der frequenzabhängige Realteil ist

$$f'(\omega) \frac{\sqrt{2\pi}}{T_d} = \frac{1}{1 + (\omega_0 - \omega)^2 T_d^2} = f_{\text{Lorentz}}. \quad (2.71)$$

Das ist die nach Hendrik Antoon Lorentz benannte Lorentz-Kurve, wobei $1/T_d = \Delta\omega_{1/2}$ die einfache Halbwertsbreite und $2/T_d = \delta\omega_{1/2}$ die volle Halbwertsbreite (engl. *full width at half maximum* = *fwhm*) darstellen. Letztere Größe wird in der Spektroskopie oft nur „Halbwertsbreite“ genannt.

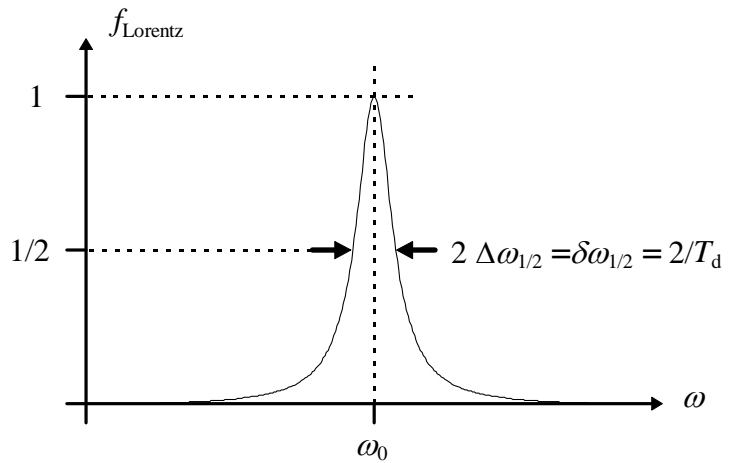


Abb. 2.5 Lorentz-Kurve und Halbwertsbreiten.

Die weiteren Betrachtungen erfolgen analog zum Vorgehen in Kapitel 2.3. Die in G (2.71) erhaltene Lorentz-Kurve $f'(\omega)$ zeigt die gleiche Frequenzabhängigkeit wie der Imaginärteil des Brechungsindex in G (2.22), während der Imaginärteil $f''(\omega)$ dem Realteil des Brechungsindex in G (2.21) ähnelt. Bei Ableitung der Gleichungen für den Brechungsindex waren wir von der Differentialgleichung (2.12) eines gedämpften Oszillators unter dem Einfluss eines äußeren elektrischen Feldes ausgegangen. Der freie Oszillator wird durch die entsprechende homogene Differentialgleichung beschrieben, mit anderen Worten: das äußere Feld hat die Amplitude null:

$$m \frac{d^2 y}{dt^2} + m\gamma \frac{dy}{dt} + m\omega_0^2 y = 0 \quad (2.72)$$

Mit den Anfangsbedingungen $y = 1$ und $dy/dt = 0$ für $t = 0$ ist die reelle Lösung der Differentialgleichung (2.72)

$$y(t) = \exp(-t\gamma/2) [\cos\omega t + (\gamma/2\omega)\sin\omega t] \quad \text{mit} \quad \omega = \sqrt{\omega_0^2 - \frac{\gamma^2}{4}}. \quad (2.73)$$

Für eine schwache Dämpfung ist $0 < \gamma \ll \omega_0$, es gilt $\omega = \omega_0$, und man erhält

$$y(t) = \exp(-t\gamma/2) \cos\omega_0 t \quad (2.74)$$

als eine mit der Amplitude $\exp(-t\gamma/2)$ gedämpfte und der Frequenz ω_0 oszillierende Schwingung. Die Ansätze (2.68) und (2.69) stellen ebenfalls eine reelle bzw. komplexe Lösung dar, wenn wir $T_d = 2/\gamma$ setzen. Multipliziert man die Gleichung (2.72) mit dy/dt , ergibt sich

$$\frac{d}{dt} \left[\frac{m}{2} \left(\frac{dy}{dt} \right)^2 + \frac{m}{2} \omega_0^2 y^2 \right] + m\gamma \left(\frac{dy}{dt} \right)^2 = 0. \quad (2.75)$$

Die beiden Terme in der eckigen Klammer entsprechen der kinetischen bzw. potentiellen Energie und damit der Gesamtenergie W der Schwingung. Demnach folgt aus den Gleichungen (2.74) und (2.75) für die Strahlungsintensität (Strahlungsleistung)

$$\frac{dW}{dt} = -m\gamma\omega_0^2 \exp(-\gamma t) \sin^2 \omega_0 t. \quad (2.76)$$

Der zeitliche Mittelwert der \sin^2 -Funktion über volle Rotationsperioden ist $1/2$. Damit ergibt sich, dass die mittlere Leistung

$$\left\langle \frac{dW}{dt} \right\rangle = -1/2 m\gamma\omega_0^2 \exp(-\gamma t) \quad (2.77)$$

dem Quadrat der Amplitudenfunktion $\exp(-\gamma t/2)$ proportional ist. Die Leistung ist nach der Zeit $t = 1/\gamma$ auf $1/e$ des Anfangswertes abgesunken. Die Zeitkonstante $1/\gamma$ kann nun als mittlere Lebensdauer einer großen Zahl ungedämpfter aber zeitlich begrenzt schwingender Oszillatoren aufgefasst werden. In Analogie zur Lebensdauer eines Zustands τ setzen wir deshalb $1/\gamma = \tau$.

Aus dem Vergleich der Zeitfunktion (2.68) mit der entsprechenden Frequenzfunktion (2.71) ergibt sich unter Berücksichtigung von $T_d = 2/\gamma$, dass ein Oszillator mit der mittleren Lebensdauer τ eine Lorentzlinie mit der Halbwertsbreite $\delta\omega_{1/2} = 1/\tau$ erzeugt. In Frequenzen ausgedrückt gilt

$$\delta\nu_{1/2} = \frac{1}{2\pi\tau}. \quad (2.78)$$

Diese klassisch abgeleitete Gleichung hat Ähnlichkeit mit der quantenmechanischen Unbestimmtheit in Gleichung (2.65). Beide Beziehungen können aber nicht ineinander überführt werden. Zum Beispiel zeigt der Vergleich von G (2.63) mit (2.71), dass die Standardabweichung einer Lorentz-Kurve divergiert. Es gilt trotzdem allgemein, dass das „natürliche“ Profil einer Spektrallinie eine Lorentz-Kurve ist, deren Halbwertsbreite nach G (2.78) durch die endliche Lebensdauer τ des Zustands bestimmt wird.

Bisher sind wir davon ausgegangen, dass nur im Zustand 2 die Teilchen eine endliche Lebensdauer haben. Ist der Zustand 1 jedoch nicht der Grundzustand, haben die Teilchen in beiden Zuständen eine endliche Lebensdauer und man ersetzt den Wert τ in G (2.78) durch

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_1} + \frac{1}{\tau_2}. \quad (2.79)$$

Lebensdauern angeregter optischer Zustände reichen vom Pikosekundenbereich bis zu Sekunden für verbotene Übergänge. Entsprechend ändert sich nach G (2.78) die Linienbreite.

Quotienten aus Frequenz und Linienbreite bzw. aus Lebensdauer und Schwingungsdauer ergeben jedoch stets sehr große Werte. Zum Beispiel sind am Zustandekommen der Fraunhofer-Linie D₁ der Grundzustand des Natriums $3s \ ^2S_{1/2}$ und der angeregte Zustand $3p \ ^2P_{1/2}$ mit einer mittleren Lebensdauer $\tau = 16$ ns beteiligt. Die Wellenlänge der Linie liegt bei $\lambda = c_0/\nu = 589,1$ nm. Daraus ergibt sich eine Frequenz von ca. $5 \cdot 10^{14}$ Hz, aus G (2.78) folgt $\delta\nu_{1/2} \approx 10^7$ Hz; damit folgt für den Quotienten aus Frequenz und Linienbreite ein Wert von 50 Millionen. Andererseits ergibt sich aus $\pi T = \tau\nu \approx 8 \cdot 10^6$, dass sich die Amplitude der emittierten Strahlung erst nach einigen Millionen Schwingungen merklich verringert.

2.7 Doppler-Verbreiterung, homogene/inhomogene Verbreiterung, Sättigung

Die im Kapitel 2.6 erläuterte natürliche Linienbreite stellt eine untere Grenze dar. Beobachtete Linienprofile können z.B. durch die Messapparatur oder durch Sättigung bei starker Einstrahlung verbreitert sein. Außerdem treten Linienverbreiterungen infolge atomarer bzw. molekularer Bewegungen innerhalb der untersuchten Substanz auf. Elastische und unelastische Stöße zwischen den Teilchen verursachen die sogenannte Stoßverbreiterung oder Druckverbreiterung. Finden stoßinduzierte Übergänge statt, verkürzt sich dadurch die Lebensdauer eines Zustands, und die Linienverbreiterung kann mit Hilfe von Gleichung (2.78) berechnet werden. Verbreiterungseffekte treten in verschiedenen Formen auf. Wir behandeln hier die Doppler-Verbreiterung, die bei niedrigen Drücken in Gasen dominiert.

Das von Christian Doppler 1842 ausgesprochene, einige Jahre darauf in der Akustik und danach in der Optik bewiesene Prinzip sagt aus, dass eine Frequenzänderung auftritt, wenn sich Ton- bzw. Strahlungs-Quelle und Beobachter (bzw. Empfänger) relativ zueinander mit der Geschwindigkeit v bewegen. Ist k der Wellenvektor, gilt in der Optik bei Vernachlässigung relativistischer Effekte für die Differenz zwischen der beobachteten Frequenz ω und der ausgestrahlten Frequenz ω_0 die Beziehung $\omega - \omega_0 = k v$. Betrachten wir wiederum eine Welle, die sich in x -Richtung ausbreitet, gilt am Beobachtungsort $k = (k_x, 0, 0)$. Wegen $|k| = \omega_0/c_0$ ist $\omega = \omega_0 (1 + v_x/c_0)$. Eine Umstellung auf v_x ergibt

$$v_x = c_0 \frac{\omega - \omega_0}{\omega_0}. \quad (2.80)$$

Die Maxwell-Boltzmann-Geschwindigkeitsverteilung gibt für N Teilchen mit der Masse m und der wahrscheinlichsten Geschwindigkeit v_p

$$v_p = |v_p| = \sqrt{\frac{2kT}{m}} \quad (2.81)$$

bei der Temperatur T die Zahl der Teilchen $n(v) dv$ an, deren Geschwindigkeit zwischen v und $v + dv$ liegt: $n(v)/N = \text{const.} \cdot (v/v_p)^2 \exp(-[v/v_p]^2)$. Betrachten wir nun anstelle des Betrags der Geschwindigkeit v nur die x -Komponente v_x , ergibt sich eine entsprechende eindimensionale Gleichung:

$$\frac{n(v_x)}{N} = \text{const.} \cdot \exp\left(-\left[\frac{v_x}{v_p}\right]^2\right). \quad (2.82)$$

Die Intensität $I(\omega)$ einer absorbierten oder emittierten Strahlung ist abhängig von der Zahl der Teilchen, die eine bestimmte Frequenz absorbieren bzw. emittieren und deshalb wegen des Doppler-Effekts abhängig von v_x . Durch Einsetzen von G (2.80) in (2.82) ergibt sich

$$\frac{n(v_x)}{N} = \text{const.} \cdot \exp\left(-c_0^2 \left[\frac{\omega - \omega_0}{\omega_0 v_p}\right]^2\right). \quad (2.83)$$

Damit ist

$$I(\omega) = I(\omega_0) \exp\left(-c_0^2 \left[\frac{\omega - \omega_0}{\omega_0 v_p}\right]^2\right). \quad (2.84)$$

Die Intensitätsverteilung entspricht der Gauß-Glockenkurve $\phi(z) = \exp(-z^2/2) / \sqrt{2\pi}$, die von Karl Friedrich Gauß als Wahrscheinlichkeitsdichte der Normalverteilung eingeführt worden war. Die Halbwertsbreite $\delta\omega_{1/2}$ ergibt sich mit v_p aus G (2.81) zu

$$\delta\omega_{1/2}^{\text{Doppler}} = \frac{\omega_0}{c_0} \sqrt{\frac{8kT \ln 2}{m}}. \quad (2.85)$$

Unter Verwendung der Avogadro-Zahl N_A , der molaren Masse $M = N_A m$, der Gaskonstante $R = N_A k$ und der Vakuum-Lichtgeschwindigkeit c_0 folgt

$$\frac{\delta\omega_{1/2}^{\text{Doppler}}}{\omega_0} = \sqrt{\frac{T/\text{Kelvin}}{M/\text{Gramm}}} \times 7,16 \times 10^{-7}. \quad (2.86)$$

Zum Beispiel ergibt sich für die Na-D₁-Linie bei 589,1 nm bei 500 K der Wert $\delta\omega_{1/2}^{\text{Doppler}}/2\pi = 1,7 \times 10^9$ Hz und damit eine Verbreiterung um den Faktor 170 gegenüber der natürlichen Linienbreite.

Homogene (inhomogene) Linienverbreiterung liegt definitionsgemäß vor, wenn für alle betrachteten Teilchen mit dem Übergang $E_i \leftrightarrow E_k$ die gleiche (eine unterschiedliche) Wahrscheinlichkeit des Übergangs vorhanden ist. Ein typisches Beispiel für homogene Verbreiterung ist die natürliche Linienbreite, ein typisches Beispiel für inhomogene Verbreiterung ergibt der Doppler-Effekt.

Man kann bei einer Doppler-verbreiterten Linie eine Frequenz einstrahlen, die nur den Übergang in einem bestimmten Intervall der Relativgeschwindigkeit v_x beeinflusst, während im anderen Bereich der Linie keine Absorption stattfindet. Ein solcher Vorgang lässt sich am Sättigungsverhalten der Linie beobachten. Sättigung tritt bei Absorptionsspektren auf, wenn durch eingestrahlte Energie der Unterschied in den Besetzungszahlen der beiden betrachteten Niveaus deutlich verändert, im Extremfall ausgeglichen wird. Wenn der Ausgangszustand der Besetzungszahlen durch hinreichend häufige spontane oder induzierte Emissionsvorgänge erhalten bleibt, spricht man von linearer Absorption. In diesem Fall ist die absorbierte Leistung proportional der eingestrahlten Leistung.

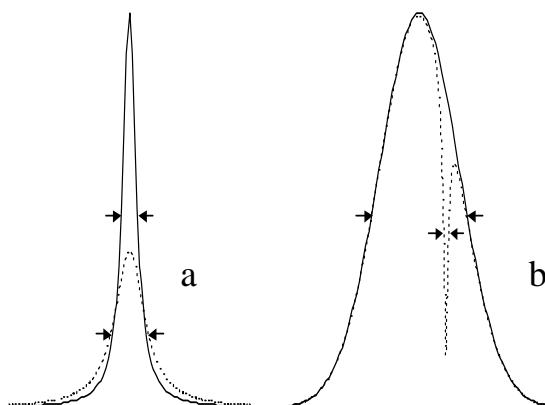


Abb. 2.6 (a) Das Sättigungsverhalten einer homogen verbreiterten Linie. Die durchgezogene Linie hat das Lorentz-Profil einer ungesättigten Linie, während die punktierte Absorptionslinie durch Verdopplung der eingestrahlten Leistung in der Randbereichen verstärkt, in der Mitte aber abgeschwächt ist. (b) Sättigungsverhalten einer inhomogen verbreiterten Linie. Die ungesättigte Absorptionslinie hat hier ein Gauß-Profil. Der durch Sättigung (punktierte Linie) entstehende Einschnitt hat ein Lorentz-Profil mit der natürlichen Linienbreite.

Sättigung verändert die Linienform. Eine homogen verbreiterte Linie wird im Zentrum stärker gesättigt, da dort die Energieübertragung maximal ist. Dadurch tritt eine Linienverbreiterung auf. In Abb. 2.6 a stellt die ausgezogene Kurve das ohne Sättigung gemessene Absorptionsprofil dar. Für die punktierte Kurve wurde die eingestrahlte Leistung verdoppelt und der Sättigungseffekt berücksichtigt. Die Halbwertsbreite der Linie ist sichtbar vergrößert.

Ein Sättigungseffekt, der bei inhomogen verbreiterten Linien auftritt, wird auch als grundlegende Eigenschaft zur Definition einer inhomogenen Verbreiterung verwendet: Wenn man mit einer zweiten variablen Frequenz kleiner Amplitude und gleichzeitiger starker (sättigender) Einstrahlung bei ω_s das Absorptionsprofil abtastet, wird durch Sättigung ein Loch in das Linienprofil *gebrannt*. Die Breite des Lochs entspricht der homogenen Linienbreite. In Abb. 2.6 b kann der gesättigten Absorptionslinie sowohl die homogene als auch die inhomogene Linienbreite entnommen werden.

2.8 Linien und Bandenintensitäten

Pierre Bouguer stellte 1726 fest, dass die Schwächung eines Lichtstrahls im absorbierenden Medium proportional der Intensität dieses Strahles und der Länge des Mediums ist. Johann Heinrich Lambert beschrieb 1760 diesen Sachverhalt durch eine Gleichung und August Beer fand 1852 schließlich bei Absorptionsmessungen an verdünnten Lösungen, dass die Durchlässigkeit eines Stoffes bei unverändertem Querschnitt nur von der durchstrahlten Stoffmenge abhängt. Die Erkenntnisse führten zu dem für die quantitative optische Spektroskopie fundamentalen Gesetz, das in der Literatur in unterschiedlicher Weise nach dem letzten, den letzten beiden oder allen drei Entdeckern benannt worden ist. Bezeichnet man mit $I = D I_0$ den von einer absorbierenden Schicht durchgelassenen Teil der Strahlungsintensität, dann gilt für den dekadischen Logarithmus der Durchlässigkeit bzw. die Durchlässigkeit

$$\log_{10} \frac{I}{I_0} = -\varepsilon_\nu c_M d \quad \text{bzw.} \quad D = \exp(-\varepsilon_\nu c_M d \ln 10) \quad (2.87)$$

Im Beer-Gesetz bezeichnet ε_ν den frequenzabhängigen molaren Extinktionskoeffizienten und d die Schichtdicke der Substanz (gewöhnlich in cm). c_M ist die Konzentration der absorbierenden Substanz, die gewöhnlich in Mol/Liter angegeben und oft Molarität genannt wird. Die Dimension von ε_ν ist $\text{Volumen} \times \text{Mol}^{-1} \times \text{Schichtdicke}^{-1}$, mit den gewöhnlichen Angaben in Mol pro Liter und cm Schichtdicke also $1000 \text{ cm}^2 \text{ Mol}^{-1}$. Die um den Faktor 10 größere SI-Einheit m^2 pro Mol wird kaum verwendet. Leider wird der molare Extinktionskoeffizient in der Literatur oft ganz ohne Dimension angegeben, obwohl er im Gegensatz zur Extinktion $\varepsilon_\nu c_M d$ eine dimensionsbehaftete Größe ist. Zusätzliche Verwechslungsmöglichkeiten treten durch Verwendung des natürlichen Extinktionskoeffizienten ε_ν^n auf, wobei in G (2.87) anstelle des dekadischen den natürlichen Logarithmus verwendet wird. Es gilt $\varepsilon_\nu^n = \varepsilon_\nu \ln 10 \approx \varepsilon_\nu 2,30$.

Der hier empirisch eingeführte Extinktionskoeffizient hängt mit dem Imaginärteil des Brechungsindex zusammen, der in G (2.24) die Dämpfung der elektrischen Feldstärke beim Durchgang durch ein Medium beschreibt. Da die Strahlungsenergie proportional dem Quadrat der Amplituden der Feldstärke ist, vgl. Kapitel 2.1, ergibt sich aus dem Vergleich der Gleichungen (2.24) und (2.87) die Beziehung

$$2n''\omega/c_0 = \varepsilon_\nu^n c_M = m_\nu, \quad (2.88)$$

in der $\varepsilon_\nu^n c_M$ der natürliche Extinktionsmodul m_ν (Extinktion pro Längeneinheit) ist. G (2.22) in (2.88) eingesetzt ergibt, dass die Extinktion in Nähe der Resonanz durch eine Lorentz-Kurve dargestellt wird.

Für praktische Anwendungen ist es jedoch vorteilhaft, die integrale Extinktion einer Linie oder Bande zu messen. Zur Ableitung der entsprechenden Beziehung beschränken wir uns auf lineare Absorption. Dann gilt bei senkrecht auf die Fläche F gerichteten Strahl, dass die einfallende spektrale Strahlungsintensität $I = c_0 w_\nu F$ ist. Die absorbierte spektrale Intensität ergibt sich aus der Beziehung $I = I_0 \exp(-m_\nu x)$, vgl. Gleichungen (2.87) und (2.88),

$$dI = c_0 w_\nu F m_\nu dx. \quad (2.89)$$

Mit F als Einheitsfläche erhält man durch Integration der x -Koordinate über die Einheitslänge die spektrale absorbierte Intensität I_{abs} pro Einheitsvolumen

$$I_{\text{abs}} = c_0 w_\nu m_\nu, \quad (2.90)$$

die eine Funktion der Frequenz ist. Über den Frequenzbereich einer Linie (oder Bande) kann die spektrale Energiedichte w_ν der eingestrahnten elektromagnetischen Welle als konstant angenommen werden. Dadurch ergibt sich bei Integration über den Frequenzbereich einer Linie für die integrale absorbierte Intensität, die eine Leistungsdichte darstellt:

$$\frac{dw_{\text{abs}}}{dt} = \int_{\text{Linienanfang}}^{\text{Linienende}} c_0 w_\nu m_\nu d\nu = c_0 w_\nu \int_{\text{Linienanfang}}^{\text{Linienende}} m_\nu d\nu = c_0 w_\nu s. \quad (2.91)$$

Der hiermit eingeführte integrale Absorptionskoeffizient bzw. integrale Extinktionsmodul s kann auch nach Division durch die Konzentration der Substanz als integraler Extinktionskoeffizient aufgefasst werden. Er ist für eine praktische Messung geeigneter als der frequenzabhängige Wert. Man darf natürlich nicht über das gesamte Spektrum sondern nur über die betrachtete Linie (Bande) integrieren.

Bei einem Übergang zwischen nicht entarteten Energieniveaus mit $E_k > E_i$ und $N_k \ll N_i$ ist die Nettorate der Übergänge $i \rightarrow k$ entsprechend G (2.27) $B_{ik} w_\nu N_i$. Bei jedem Übergang wird die Energie $h\nu_{ik}$ absorbiert. N_i sei die Zahl der Zustände pro Einheitsvolumen. Dann gilt für die im Einheitsvolumen absorbierte Leistung

$$\frac{dw_{\text{abs}}}{dt} = h\nu_{ik} B_{ik} w_\nu N_i. \quad (2.92)$$

Mit den Gleichungen (2.91), (2.92) und (2.59) ergibt sich

$$s = \frac{h\nu_{ik} B_{ik} N_i}{c_0} = \frac{2\pi^3 \nu_{ik} N_i}{3\varepsilon_0 c_0 h} |\mathbf{M}_{ik}|^2. \quad (2.93)$$

Diese Gleichung verbindet den integralen Absorptionskoeffizienten mit dem Dipolmoment des Überganges, d. h. einen aus dem experimentell gemessenen Spektrum bestimmten Parameter mit dem quantenmechanischen Erwartungswert. Letzterer ist nicht leicht berechenbar und hängt von der Symmetrie des Moleküls oder Festkörperbausteins bzw. Störungen dieser Symmetrie ab. Deshalb sind quantitative Aussagen aus optischen Spektren problematisch.

Mit obigen Gleichungen lässt sich auch der Zusammenhang zwischen den Einstein-Koeffizienten und den Oszillatorenstärken herleiten: Aus der Kombination der Gleichungen (2.88), (2.91) und (2.92) ergibt sich

$$s = \frac{h\nu_{ik} B_{ik} N_i}{c_0} = \int_{\text{Linienanfang}}^{\text{Linienende}} m_\nu d\nu = \frac{4\pi\nu_{ik}}{c_0} \int_{\text{Linienanfang}}^{\text{Linienende}} n'' d\nu. \quad (2.94)$$

Wir greifen nun auf Gleichung (2.26) zurück und betrachten für eine Kombination ik nur Frequenzen nahe der Resonanzfrequenz. Damit ergibt sich eine Beziehung, die der Gleichung (2.22) ähnlich ist. Aus praktischen Erwägungen ersetzen wir die Kreisfrequenzen durch Frequenzen und erhalten

$$n'' = \frac{N_i e^2}{16\pi^2 \varepsilon_0 m \nu_{ik}} \frac{f_{ik} \gamma_{ik}}{(\nu_{ik} - \nu)^2 + (\gamma_{ik} / 2)^2}. \quad (2.95)$$

(Die hier verwendeten Halbwertsbreiten γ unterscheiden sich nun aber um den Faktor 2π von denen in G (2.11) bis (2.26)). Am Ende setzen wir G (2.95) in G (2.94) ein und berechnen das Integral. Es ergibt sich

$$B_{ik} = \frac{e^2}{4\varepsilon_0 m h \nu_{ik}} f_{ik}. \quad (2.96)$$

Damit ist der Zusammenhang zwischen dem messbaren integralen Absorptionskoeffizienten, den Oszillatorenstärken aus klassischen Betrachtungen, den Einsteinkoeffizienten und dem Dipolmoment des Übergangs hergestellt worden. Beim Vergleich dieser Beziehungen mit ähnlichen Gleichungen in der Literatur muss man beachten, dass die Verwendung einer anderen Basis zu unterschiedlichen Formen der Gleichungen führt. Das gilt für die Verwendung von Strahlungsdichten anstelle spektraler Energiedichten, für die Verwendung von Wellenlängen oder Wellenzahlen anstelle Frequenzen und sogar beim Ersatz von Frequenzen durch Kreisfrequenzen.

Literatur

- H. Haken und H.C. Wolf: Atom- und Quantenphysik, 8. Aufl. Springer 2004, ISDN3-540-02621-5
 H. Haken, H.C. Wolf: Molekülphysik und Quantenchemie, 4. Aufl. 2003, ISDN 3-540-43551-4
 W. Demtröder: Experimentalphysik 3, Atome Moleküle und Festkörper, 2. Aufl., Springer 2000, ISBN 3-540-66790-3
 P.W. Atkins: Physical Chemistry, 6th edition including a CD version, Oxford 1999
 P.W. Atkins: Physikalische Chemie, 3. Aufl., Wiley-VCH 2001, ISBN 3-527-30236-0
 Meschede, D. (Ed.) Gerthsen Physik, 21. Aufl., Springer, 2002
 Landau/Lifschitz: Theoretische Physik, Band II Elektrodynamik