

Die Absorption ist also abhängig von der Konzentration c und dem Durchmesser der Küvette \mathcal{I} . Je größer c und \mathcal{I} , desto stärker die Absorption. Dies heißt nichts anderes, als dass das Licht stärker absorbiert wird, je mehr Moleküle es auf dem Weg durch die Probe trifft.

30.1.2 Ratengleichungen

Kann man auch etwas zu dem zeitlichen Verlauf der Absorption und Emission sagen? Zeitverläufe chemischer Reaktionen kennen wir aus der Kinetik, wir werden nun etwas Analoges für die Wechselwirkung mit Licht einführen. Zentrale Parameter der Kinetik sind die Konzentrationen der Stoffe, und die Ratenkonstanten. Diese werden wir nun ebenfalls für Absorption und Emission einführen, man benötigt aber zuerst ein Maß für die ‚Konzentration des Lichts‘.

Energiedichte des eingestrahlten Lichts Eine wichtige Größe bei der Beschreibung dieser Prozesse ist die **spektrale Energiedichte** $u(\nu)$, wie in Abschn. 2.3.3 eingeführt. Diese gibt die Energiedichte (Energie pro Volumen) bei einer bestimmten Frequenz (Wellenlänge) an. In Abschn. 2.3.3 haben wir gesehen, dass diese proportional zur elektrischen Feldstärke ist. In Abschn. 3.1 haben wir die Energiedichte Gl. 3.3

$$u(\nu, T) = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} \frac{h\nu}{e^{h\nu/kT} - 1} \quad (30.3)$$

des **schwarzen Strahlers** diskutiert, siehe auch Abb. 3.2. Wir können uns leicht vorstellen, dass die Anzahl der induzierten Prozesse vor allem auch davon abhängt, ‚wie viel‘ Licht der dem Übergang entsprechenden Wellenlänge eingestrahlt wird. Die Energiedichte als Energie pro Volumen ist sozusagen die ‚Menge des Lichts‘ pro Volumen. Je größer die Energiedichte, desto wahrscheinlicher, dass eine Anregung stattfindet. Damit haben wir hier mit $u(\nu)$ eine Größe, welche die Wahrscheinlichkeit angibt, dass Licht auf ein Molekül in einem bestimmten Volumenelement trifft und dieses dann anregt.

Kinetisches Modell Einstein hat die obigen Prozesse zunächst mit Ratengleichungen beschrieben, wie wir sie aus der chemischen Kinetik (Bd. I) kennen. Dabei hat er einen Ansatz wie folgt gemacht: Seien N_1 und N_2 jeweils die Anzahlen der Quantensysteme in Zustand ‚1‘ und Zustand ‚2‘, siehe Abb. 30.1. Die Wahrscheinlichkeit einer Anregung hängt zum einen davon ab, wie viele Quantensysteme in Zustand ‚1‘ sind, und zum anderen, wie viel Licht auf die Probe trifft. Daher ist die Wahrscheinlichkeit, dass eine

- **stimulierte Absorption** stattfindet, proportional zu $N_1 u(\nu)$.
- **stimulierte Emission** stattfindet proportional zu $N_2 u(\nu)$.

- **spontane Emission** stattfindet proportional zu N_2 . Diese hängt nicht von der Lichtintensität ab, sondern als spontaner Prozess nur von der Anzahl der angeeregten Systeme.¹

Die Wahrscheinlichkeit der stimulierten Prozesse ist also proportional zur Energiedichte des Lichts und der Population des Zustands. Einstein hat nun, wie in der Kinetik für die chemischen Reaktionen durchgeführt, Ratenkonstanten (Geschwindigkeitskonstanten) für die einzelnen Prozesse eingeführt: B_{12} für die Absorption, B_{21} für die gestimulierte und A für die spontane Emission. Damit kann man, wie in der chemischen Kinetik, **Zeitgesetze** für die zeitlichen Änderungen der Populationen N_1 und N_2 der beiden Zustände formulieren,

$$\frac{dN_1}{dt} = -\frac{dN_2}{dt} = -B_{12}N_1u(\nu) + B_{21}N_2u(\nu) + AN_2. \quad (30.4)$$

Die Population N_1 nimmt also mit den Emissionsprozessen zu und mit der Absorption ab. Jetzt nehmen wir an, dass Licht mit konstanter Energiedichte $u(\nu)$ eingestrahlt wird. Nach einer gewissen Zeit wird sich ein Gleichgewicht einstellen, in dem sich die Populationen nicht mehr ändern, d. h., $\frac{dN_i}{dt} = 0$. Man erhält dann, wenn man nach $u(\nu)$ auflöst,

$$0 = -B_{12}N_1u(\nu) + B_{21}N_2u(\nu) + AN_2, \quad \rightarrow \quad u(\nu) = \frac{A/B_{12}}{N_1/N_2 - B_{21}/B_{12}}. \quad (30.5)$$

In Kap. 15 hatten wir gesehen, dass sich das Verhältnis der Populationen im **thermischen Gleichgewicht** durch Gl. 15.9 ausdrücken lässt. Wenn die Zustände nicht entartet sind, erhalten wir mit $E_2 - E_1 = h\nu$

$$\frac{N_2}{N_1} = e^{-(E_2 - E_1)/kT} = e^{-h\nu/kT}.$$

Setzt man dies in Gl. 30.5 ein und vergleicht mit der Energiedichte Gl. 30.3,² erhält man folgende Beziehungen zwischen den **Einstein-Koeffizienten**:

$$B_{12} = B_{21} = B \quad \rightarrow \quad A = \left(\frac{8\pi h\nu^3}{c^3} \right) B. \quad (30.6)$$

- Die Koeffizienten für gestimulierte Emission und Absorption sind somit gleich.

¹Die spontane Emission kann man analog zum spontanen radioaktiven Zerfall verstehen. Die Anzahl der pro Zeit zerfallenden Atome ist nur von der Anzahl der Atome abhängig (Bd. I, Abschn. 17.2).

²Wir nehmen also an, dass die Strahlungsquelle die Frequenzverteilung eines schwarzen Strahlers hat.

- Die Bedeutung der spontanen Emission wächst mit der Frequenz. Für große Frequenzen, wie sie bei optischen Übergängen auftreten, ist die spontane Emission daher ein wichtiger Faktor, bei Infrarot- und Mikrowellenübergängen ist sie aber wegen der kleinen Frequenzen vernachlässigbar (im Verhältnis zu den induzierten Prozessen).

Lebensdauer und Halbwertszeit Für die spontane Emission setzen wir $B_{12} = B_{21} = 0$ in Gl. 30.4 und erhalten das bekannte exponentielle Zerfallsgesetz für den angeregten Zustand,

$$-\dot{N}_2 = AN_2 \quad \rightarrow \quad N_2(t) = N_2^0 e^{-At}. \quad (30.7)$$

Dieses beschreibt, wie die Anfangspopulation N_2^0 mit der Zeit abnimmt. Die spontane Emission ist ein Zufallsprozess und kann analog den spontanen (radioaktiven) Zerfällen von Atomen verstanden werden. Für einen einzelnen Übergang ist keine deterministische Aussage möglich, sondern nur eine Wahrscheinlichkeitsaussage.³ Die **Halbwertszeit** $\tau_{1/2}$ charakterisiert die Zeit, nach der die **Hälfte eines Ensembles** angeregter Atome oder Moleküle in den Grundzustand übergegangen sind. Das Inverse der Ratenkonstanten entspricht in der Kinetik Reaktionszeiten, im Fall der spontanen Emission spricht man von der **Lebensdauer**

$$\tau = \frac{1}{A} \quad \rightarrow \quad \frac{N_2(t)}{N_2^0} = \frac{1}{e} \quad (30.8)$$

des angeregten Zustands.

Warnung:

Dies ist eine der prädestinierten Stellen, an denen Missverständnisse um die Aussagen der Quantenmechanik entstehen können. Die Ratengleichungen geben uns die Vorstellung, dass N_2 Quantenteilchen im angeregten Zustand und N_1 Quantenteilchen im Grundzustand **sind**. Und nichts wäre falscher als dies! Ratengleichungen sind eben klassische Gleichungen. Man hat hier die Vorstellung eines klassischen Ensembles, im Gegensatz zu dem vorliegenden quantenmechanischen Ensemble, siehe die Diskussion in Kap. 13.

Die *Wahrheit* ist: Das System befindet sich in einer **Superposition** von Grund- und angeregtem Zustand. Wir werden dies in Abschn. 30.3 ausführen. Mit all den in Kap. 21 aufgezeigten Konsequenzen für unsere sprachliche und visuelle Darstellung.

³Siehe hier die Diskussion in den Kap. 20 und 21.