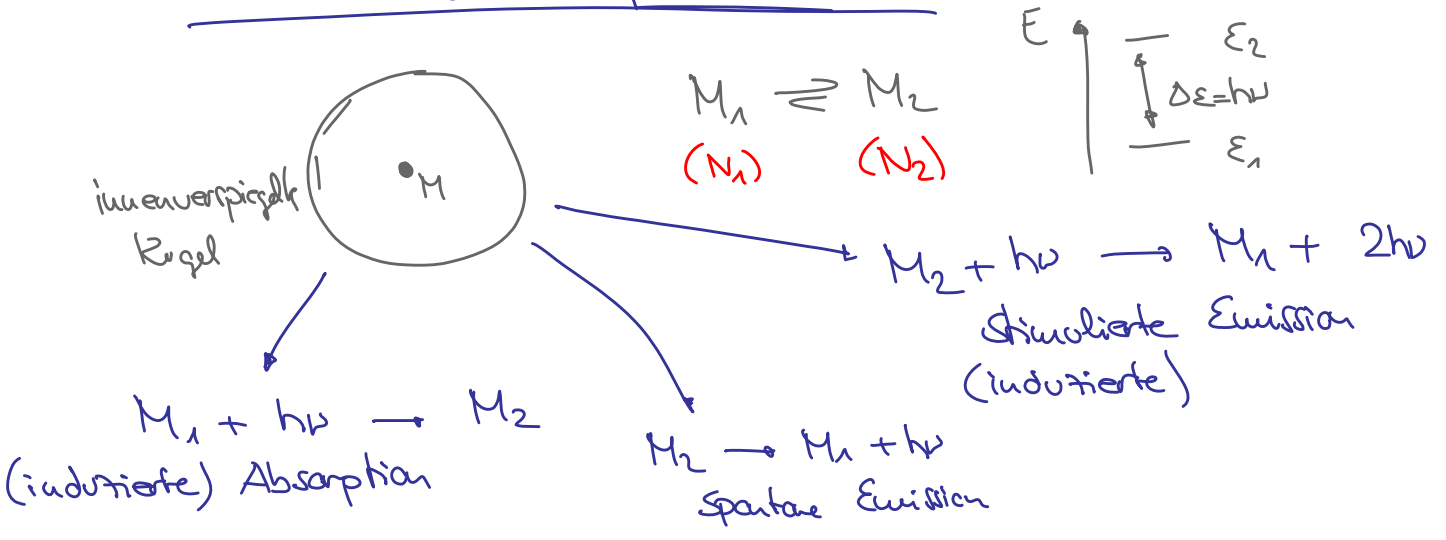


E. Theorie der Absorption und Emission



Absorption: $\frac{dN_2}{dt} = B_{12} \rho(\nu) \cdot N_1$
 ↳ Einsteins-Koeffizient der Absorption (Abs.: B, Hufen.: W)

Induzierte Emission: $\frac{dN_2}{dt} = -B_{21} \rho(\nu) \cdot N_2$

Spontane Emission: $\frac{dN_2}{dt} = -A_{21} \cdot N_2$ (← 1. Ordnung, $[A_{21}] = 1/s$, $1/A_{21} = \tau_{M2}$)

im therm. GG: $\frac{dN_2}{dt} \stackrel{Q.S.}{\approx} 0$

↳ $B_{12} \rho(\nu) \cdot N_1 - B_{21} \rho(\nu) \cdot N_2 - A_{21} \cdot N_2 = 0$

⇒ $\frac{N_2}{N_1} = \frac{B_{12} \rho(\nu)}{A_{21} + B_{21} \rho(\nu)} = \frac{e^{-E_2/RT}}{e^{-E_1/RT}} = e^{-h\nu/RT}$

↳ $\rho(\nu) = \frac{A_{21}}{B_{12} \left(\frac{N_1}{N_2}\right) - B_{21}} = \frac{A_{21}}{B_{12} e^{h\nu/RT} - B_{21}} = \frac{(A_{21}/B_{12})}{e^{h\nu/RT} - (B_{21}/B_{12})}$

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

$$\Leftrightarrow B_{12} = B_{21}$$

$$\Leftrightarrow A_{21} = \frac{8\pi h \nu^3}{c^3} \cdot B_{12}$$

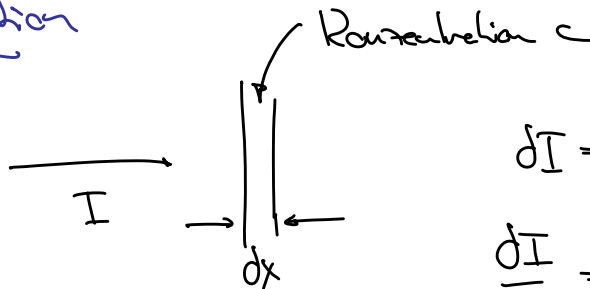
$$\boxed{! \quad A_{21} \sim \nu^3}$$

Nettoabsorption

$$\underbrace{N_1 B_{12} \rho(\nu)}_{\text{Abs.}} - \underbrace{N_2 B_{21} \rho(\nu)}_{\text{stim. Emission}} \stackrel{B_{12}=B_{21}}{=} \rho(\nu) \cdot \underbrace{(N_1 - N_2)}_{> 0}$$

F. Messung der Absorption

Lambert-Beer:



$$dI = -k \cdot c \cdot I \cdot dx$$

$$\frac{dI}{I} = -k c dx$$

$$\Rightarrow \int_{I_0}^I d \ln I = \int_0^d -k c dx \Rightarrow \ln \frac{I}{I_0} = -k c d$$

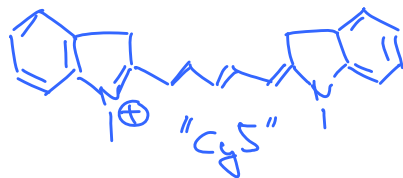
$$\ln \frac{I}{I_0} = -k c d$$

$$\left| \epsilon = \frac{k \cdot 10}{k} \right.$$

$$\boxed{\lg \frac{I_0}{I} =: A = \epsilon c d} \quad \rightarrow \text{optische Weglänge}$$

$\epsilon(\lambda) \hat{=}$ molar Ext. Koeffizient, $[\epsilon] = \frac{L}{\text{mol} \cdot \text{cm}}$

"starke" Übergänge: $\epsilon_{\text{max}} \sim 10^4 - 10^5 \frac{L}{\text{mol} \cdot \text{cm}}$
 $\epsilon \sim 15 \cdot 000$



Carbocyanin

$\epsilon_{\text{max}} \sim 250 \cdot 000$

"Schwache Übergänge": $\epsilon_{\text{max}} \sim 1 - 100$

(Transmission: $T = \frac{I}{I_0}$ $\Rightarrow A = -\lg T$)

\Rightarrow Praxis: Absorptionslinien

sind "breit" \rightarrow integrale Absorptionskoeffizient



$$\alpha = \int_{\nu_1}^{\nu_2} \epsilon(\nu) d\nu$$

$$[\alpha] = \frac{\text{L}}{\text{mol} \cdot \text{cm} \cdot \text{s}}$$

Oszillatortärke: $f = \frac{4 m_e c \epsilon_0}{N_A e^2 n} \cdot \left(\frac{\rho_{10}}{10}\right) \cdot \alpha = \frac{1.44 \cdot 10^{-19}}{n} \cdot \alpha$

$$0 < f < 1$$

$f \sim 1$ für starke Übergänge

Bsp.: c1ccccc1 $\lambda = 256 \text{ nm}$, $\epsilon(256 \text{ nm}) = 160 \frac{\text{L}}{\text{mol} \cdot \text{cm}}$, $\Delta\nu = (4000 \text{ cm}^{-1}) \cdot c$

$$\hookrightarrow \alpha = 1.9 \cdot 10^{16} \frac{\text{L}}{\text{mol} \cdot \text{cm} \cdot \text{s}} \Rightarrow f = 3 \cdot 10^{-3}$$

Weitere Beziehung zu f :

$$f = \frac{8\pi^2}{3} \cdot \left(\frac{m_e}{h e^2}\right) \cdot \nu_{10} \cdot |\mu_{10}|^2$$

$$\Leftrightarrow |\mu_{10}| = 0.25249 \cdot \sqrt{\frac{f}{\nu_{10}}} \text{ [D]}$$

Bsp.: c1ccccc1, $\nu_{10} = 1.2 \cdot 10^{15} \text{ Hz}$ $\Rightarrow |\mu_{10}| = 1.3 \cdot 10^{-30} \text{ Cm} = 0.4 \text{ D}$

Wirkungsquerschnitt: $\sigma(\lambda) = \frac{A}{N_A} = \frac{\epsilon(\lambda)}{N_A}$ $[\epsilon] = \frac{\text{L}}{\text{mol} \cdot \text{cm}} = \frac{\text{cm}^2}{\text{mmol}}$

Beispiel: $\sigma(256 \text{ nm}) = \frac{160 \frac{\text{L}}{\text{mol} \cdot \text{cm}}}{N_A} = 2.7 \cdot 10^{-19} \text{ cm}^2 (= 27 \cdot 10^{-23} \text{ m}^2)$

F. Linienbreite

(i) Doppler-Verbreiterung (Gasphase)

$$\Rightarrow E_{\text{kin}} = \frac{1}{2} m s^2 \rightarrow P(E_{\text{kin}}) = \underline{\underline{e^{-\frac{m s^2}{2RT}}}}$$

↑
(Geschwindigkeit)

Doppler: $\nu_{\text{beob}} = \nu \left(1 \pm \frac{s}{c}\right) \Leftrightarrow \nu_{\text{beob}} = \nu \pm \nu \cdot \frac{s}{c}$

$$\Leftrightarrow s = \frac{(\nu_{\text{beob}} - \nu)}{\pm \nu} \cdot c$$

$$\hookrightarrow I(\nu_{\text{beob}}) \sim P(\nu_{\text{beob}}) \sim \exp\left[\frac{-m c^2 (\nu_{\text{beob}} - \nu)^2}{2RT \cdot \nu^2}\right]$$

Gauß-Verteilung: $I(x) = \exp\left[\frac{-(x-x_0)^2}{2\sigma_x^2}\right]$

$$\hookrightarrow \sigma^2 = \frac{v^2 RT}{mc^2}$$

$$\boxed{\Delta \nu_{\text{beob}} (\equiv \text{FWHM}) = 2\sqrt{2 \ln 2} \cdot \sigma = \frac{2v}{c} \sqrt{\frac{2 \ln 2 RT}{m}}}$$

Bsp.: $\text{N}_2, 300\text{K} : \frac{\Delta \nu}{\nu} \approx 2.3 \cdot 10^{-6}$

Rotationsübergang, $1 \text{cm}^{-1} = \tilde{\nu} (\equiv 3 \cdot 10^{10} \text{Hz})$, $\Delta \nu = 7 \cdot 10^4 \text{Hz}$

(ii) Lebensdauererweiterung

$$\hookrightarrow \text{Unschärfe, } \Delta E = \frac{h}{\tau} = hc \Delta \tilde{\nu} \Rightarrow \Delta \tilde{\nu} = \frac{1}{2\pi c \tau}$$

Stoßverbreiterung

$$\tau_{\text{Stoß}} = \frac{1}{z} = \frac{P}{\sqrt{2\pi m RT}}$$

thermische Linienbreite
 $\sim v^3$

$v \downarrow$ (IR, MW)

$v \uparrow$

Doppler, Stoßverbreiterung

thermische Linienbreite