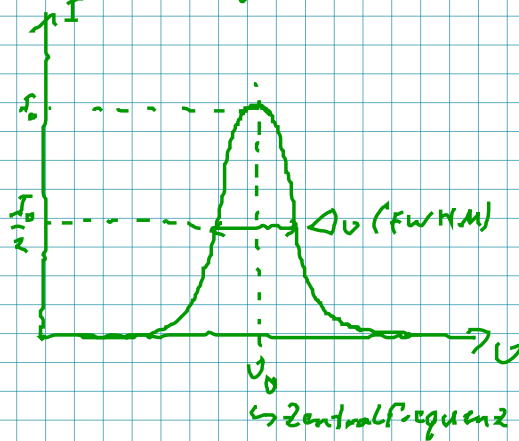


31.01.19

PC II

Spektrallinien

Grundlagen

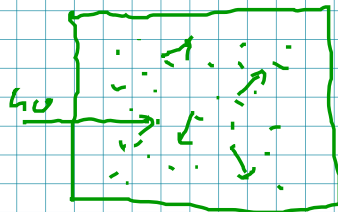


analog:

$\omega = \omega_0, \Delta\omega_0$

$\tilde{\nu} = \tilde{\nu}_0, \Delta\tilde{\nu}_0$

↳ Wellenzahl



Probe z.B. Gas (wenig intermit $\omega\omega$)

↳ wie Einfluss auf Spektrum

Bewegung (T)

Druck (p) \Rightarrow konz.

homogene Linienverbreiterung

Wkb. der Abs. o. Em. von Licht d. Frequenz ν

ist für alle Moleküle gleich z.B. natürliche

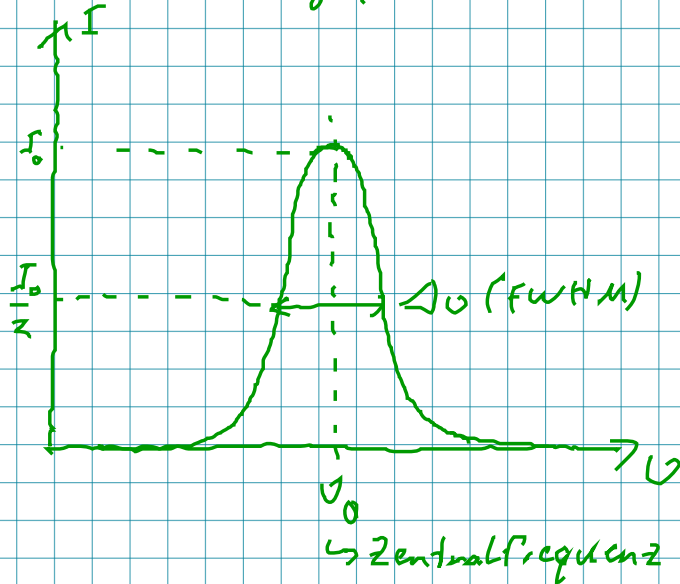
Linienbreite

31.01.19

PC II

8 Spektrallinien

8.7 Grundlagen

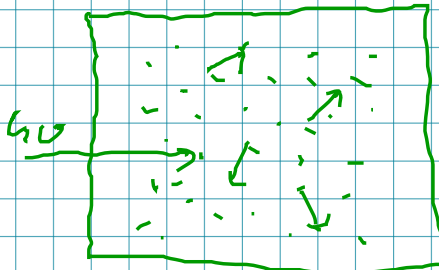


analog:

$\omega: \omega_0, \Delta \omega$

$\tilde{\nu}: \tilde{\nu}_0, \Delta \tilde{\nu}$

↳ Wellenzahl



Probe: z.B. Gas (wenig intermit WW)
↳ wie Einfluss auf Spektrum
Bewegung (T)

Druck (p) = > Konz.

homogen Linienverbreiterung

Wkb. den Abs o. Em. von Licht d. Frequenz ν
ist für alle Moleküle gleich z.B. natürliche
Linienbreite

inhomogene Linienverbreiterung

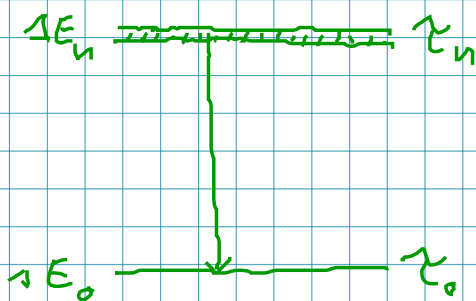
wobei der Abs. Em von Licht (ν) nicht

für alle Moleküle gleich: ~~Doppler Verbreiterung~~
Dopplerverbreiterung

8.2 Natürliche Linienbreite

Q.M.: Lebensdauer eines Zustands \propto Energieschärfe

$$\Delta E \cdot \tau \geq \hbar$$



Unschärfe des Grundzustands

$\tau_0 = \infty$ (wenn System ungestört)

$$\hookrightarrow \Delta E_0 = 0$$

Unschärfe des angeregten Zustands

$\tau_n = \text{endlich}$ (spontane Emission)

$$\Delta E = \Delta E_n$$

\Rightarrow Linienbreite

$$\Delta \omega = 2\pi \Delta \nu = \frac{\Delta E_n}{\hbar} = \frac{1}{\tau_n}$$

$$\Delta \omega = \frac{1}{\tau_n} = A_n \Rightarrow \text{natürliche Linienbreite}$$

\hookrightarrow Einsteinkoeff.

\hookrightarrow nicht vermeidbar, i.d.R. aber geringer Beitrag zur Linienbreite

Linienprofil: Lorentz-Fkt.

$$g(\omega - \omega_0) = \frac{1}{\pi} \frac{(\Delta \omega / 2)}{(\omega - \omega_0)^2 + (\Delta \omega / 2)^2}$$

$\omega_0 \omega_0^2$

\downarrow

Elektronische Anregung:

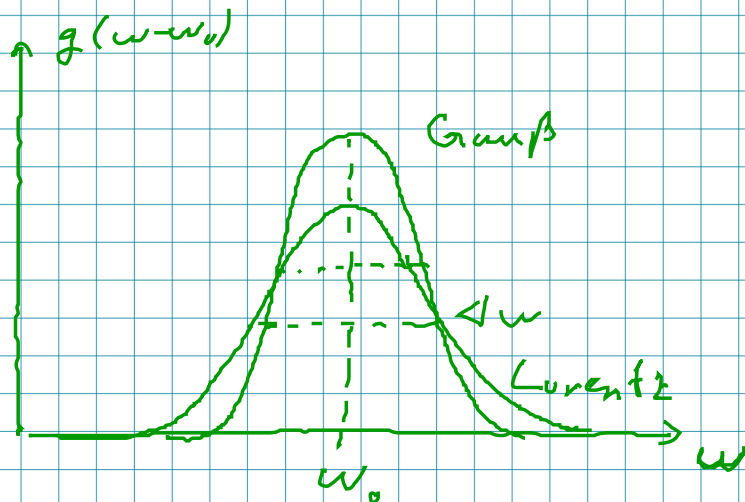
e^- als gedämpfter harmon.

oszi.:

$$x''(t) + \gamma x'(t) + \omega_0^2 x(t) = 0$$

\hookrightarrow Dämpfungskoeff.

Lösen nach $x(t) \rightarrow A(\omega) \rightarrow$ Intensität



Anwendungsbsp.: Na-D-Linien

$$3p \rightarrow 3s$$

$\tau = 76 \text{ ns}$ gemessen

$$\Rightarrow \Delta\omega \tau \approx \frac{1}{2\pi}$$

$$\Delta\nu \approx \frac{1}{2\pi\tau} = 70 \text{ MHz}$$

$$\Delta\tilde{\nu} : \Delta\tilde{\nu} = \frac{\Delta\nu}{c} = 33 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$$

$\Delta\lambda$

$$\Delta\lambda = 7,2 \cdot 10^{-14} \text{ m}$$

typische Lebensdauern

$\vec{R} \neq 0$ elektr. angeregter Zustand $\tau = 10^{-8} \text{ s}$

\hookrightarrow Übergangsdipolmoment

$\vec{R} = 0$ elektr. angeregte Zustände $\tau \approx 10^{-7} \text{ s}$ bis μs
und länger

8.3 Dopplerverbreiterung vgl. Dopplereffekt

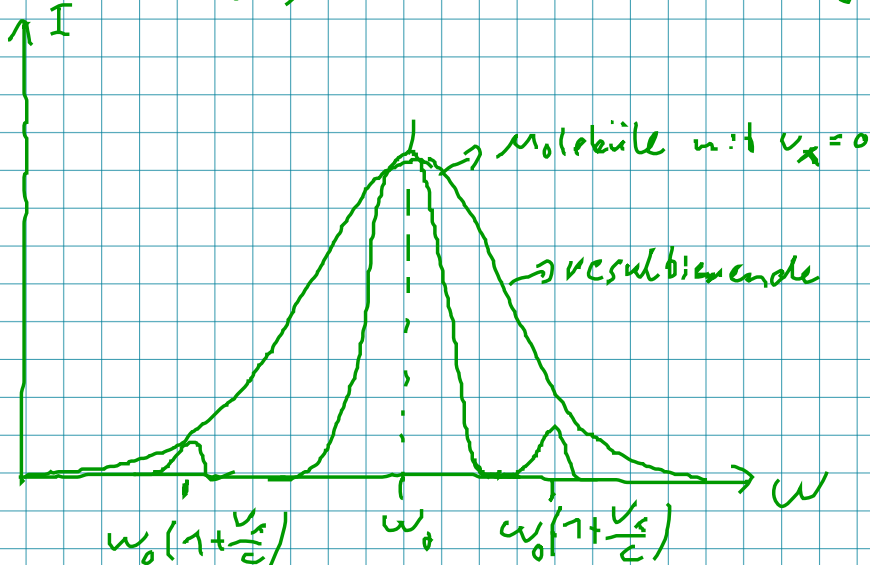


↳ Spektrometer

Moleküle bewegen sich → Spektrometer registriert Dopplereffekt

$$\nu = \nu_0 \left(1 + \frac{v_x}{c}\right) \quad \omega = \omega_0 \left(1 + \frac{v_x}{c}\right)$$

⇒ inhomogen, da Moleküle nicht alle gleich (schnell)



$v_x < 0$ ↓ vom Spektrometer weg $v_x > 0$ ⇒ zum Spektrometer hin

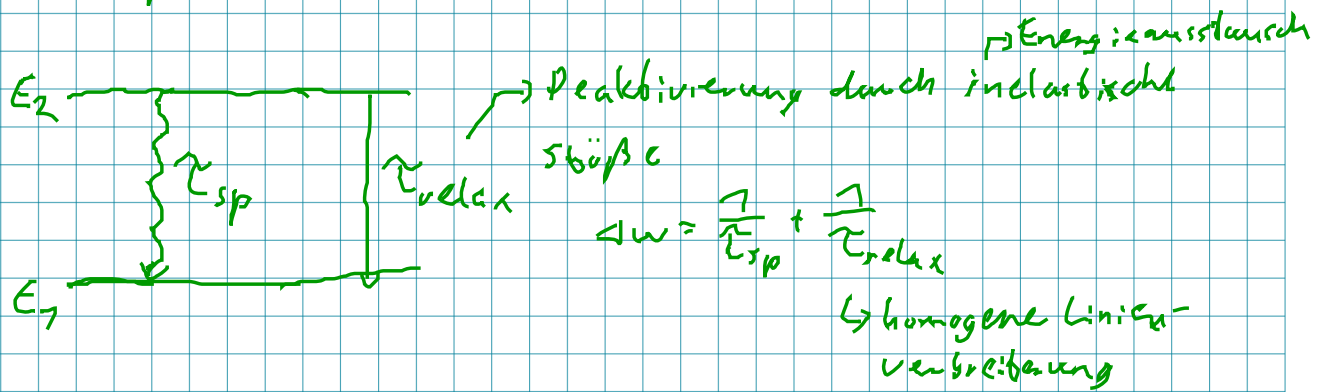
Linienprofil: Gauß-Fkt.

$$g(\omega - \omega_0) = \frac{c}{\omega_0} \left(\frac{M}{2\pi RT} \right)^{1/2} \exp\left(-\frac{Mc^2(\omega - \omega_0)^2}{2RT \omega_0^2} \right)$$

↳ starke Abhängigkeit von T ↳ kleine T
 ⇒ Maxwell-Boltzmann-Verteilung

Geschwindigkeitsverteilung bestimmt Linienbreite

8.4 Stoßverbreiterung



Druckabh.:

$$\frac{1}{\tau_{relax}} = A_{relax} = N_V \cdot \sigma \cdot v$$

Stoßquerschnitt der Moleküle
 ↳ Anzahl Moleküle pro Vol.
 ↳ Mittlere Relativgeschw. der Moleküle zueinander

$$v = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi M}} \quad N_V = \frac{p}{k_B T}$$

Stoßzahl

$$\frac{1}{\tau_{relax}} = p \cdot \text{konst.} \quad \text{bei } T = \text{konst.}$$

$$\hookrightarrow = \frac{1}{k_B T} \sigma \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi M}} = \frac{1}{k_B T} \sigma \sqrt{\frac{p k_B T}{\pi M}}$$

→ Druckverbreiterung nicht so stark wie Dopplerverbreiterung

Folie: Spektrallinien: Spektrometer durch Instrumentenfkt. beschrieben

oben: p, T sehr klein \Rightarrow schmal

unten: p, T sehr groß \Rightarrow breit

⇒ Faltung von Instrumentenfkt und Linienbreite

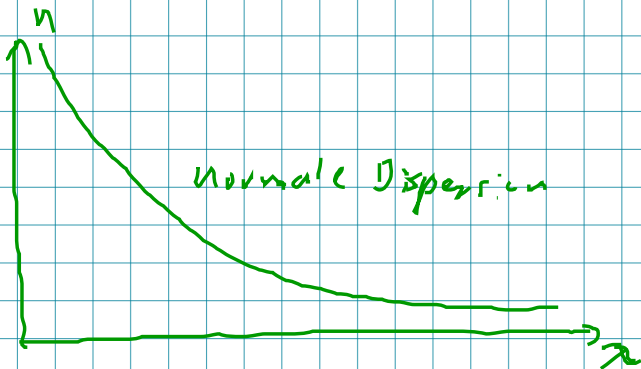
oben: Instrument bestimmt \rightarrow Auflösung zu klein

unten: " " Regel

In Festkörpern / Flüssigkeiten: Stoßverbreiterung liefert sehr großen Beitrag (wesentlich höhere Gitterdichte als bei Gasen)

Dispersierende Elemente:

Dispersion: $n \propto \frac{1}{\lambda}$
 ↳ Brechungsindex

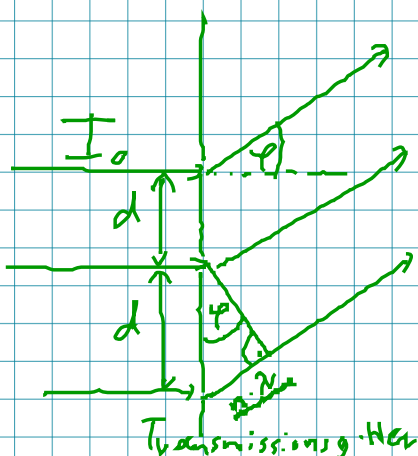


$n_1 \sin(\alpha_1) = n_2 \sin(\alpha_2)$ Snellius

Folie: Reflexionsgesetz: v . vollen λ Licht als Grenzfall
 R : rotes

Beugungsgesetz: Gittergleichung \rightarrow Ablenkwinkel

$d = m \cdot \lambda = g \cdot \sin(\varphi)$
 ↳ Ordnung ↳ Gitterkonst.



konstruktive Interferenz

Herstellen: Linien/mm

z.B. 7000 Linien/mm (mit)

$$\hookrightarrow g = 10^{-6} \text{ m}$$

C) als Beugungsgitter (Reflexionsgitter)

\hookrightarrow Spalten im Abstand von ca. 7 μm

Anwendungsbsp

Beugungsgitter: Bestimmung g

a) Analyse der Na-D-Linie 589,29 nm

1. Ordnung: $\theta_1 = 20,56^\circ \Rightarrow g = 1,68 \cdot 10^{-6} \text{ m}$ (≈ 600 Linien/mm)

b) Doublet der Na-D-Linie auflösbar

589,0 nm

589,6 nm

Auflösungsvermögen $R = \frac{\lambda}{\Delta\lambda} = \frac{589,3 \text{ nm}}{0,6 \text{ nm}} = 982,2$

min. Abstand zur Trennung

$$\frac{\lambda}{\Delta\lambda} = n \cdot N \quad \begin{array}{l} \rightarrow \text{Anzahl der Striche} \\ \hookrightarrow \text{Spalten des Gitters} \end{array}$$

1. Ordnung: $n=1$ $N=982 \rightarrow 1,64 \text{ mm}$ Strahlbreite

2. Ordnung: $n=2$ $N=491 \rightarrow 0,82 \text{ mm}$ //