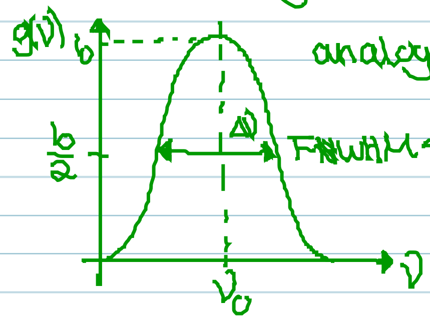
Download this PDF to your computer and go to
www.livescribe.com/player
On iOS, open the PDF in Livescribe+.

Spektroskopie 3 03.11.2016

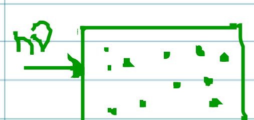
2. Spektrallinien

2.1 Grundlagen



analog $\tilde{\nu}, \omega$

FWHM = full width at half maximum



Probe (Gas)

T↑ Bewegung

<u>Homogene Linienverbreiterung</u>
= Wahrscheinlichkeit der Absorption/Emission für alle Moleküle gleich
z.B. natürliche Linienbreite

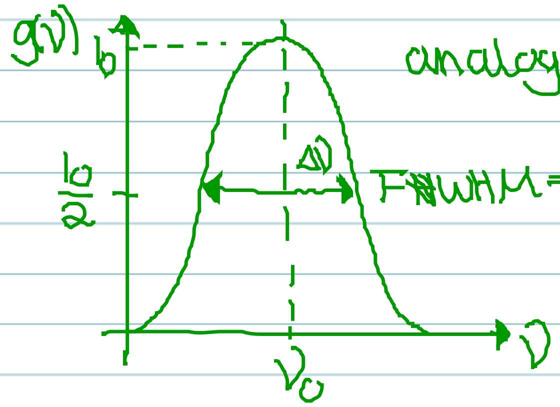
<u>Inhomogene Linienverbreiterung</u>
= Wahrscheinlichkeit der Absorption/Emission für alle Moleküle <u>nicht</u> gleich
z.B. Dopplerverbreiterung

livescribe

Spektroskopie 3 03.11.2016

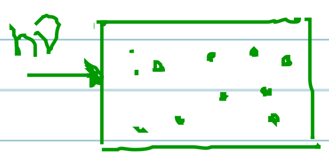
2. Spektrallinien

2.1 Grundlagen



analog $\tilde{\nu}$, ω

FWHM = full width at half maximum

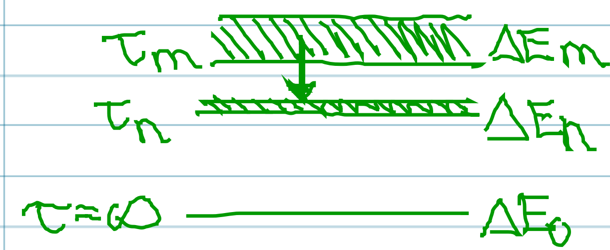


T ↑ Bewegung

Homogene Linienverbreiterung
= Wahrscheinlichkeit der Absorption/Emission für alle Moleküle gleich
z.B. natürliche Linienbreite

Inhomogene Linienverbreiterung
= Wahrscheinlichkeit der Absorption/Emission für alle Moleküle nicht gleich
z.B. Dopplerverbreiterung

2.2 Natürliche Linienbreite

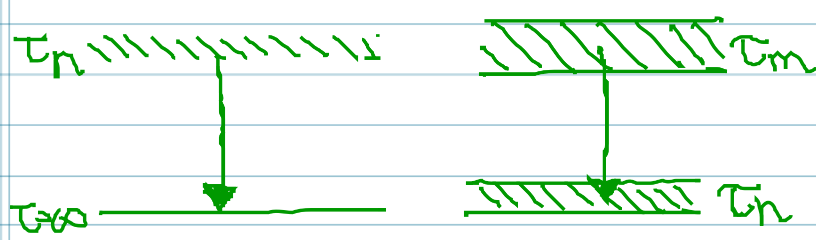


$\Delta E \tau \geq \hbar$

Energieunschärfe der Spektrallinie

$\Delta E = \Delta E_n + \Delta E_m$

Grundzustand $\tau = \infty \rightarrow \Delta E_0 = 0$



$$\Delta \omega = 2\pi \Delta \nu = \frac{\Delta E}{\hbar}$$

$\boxed{A = \frac{1}{\tau_n} = A_n}$ natürliche Linienbreite

$$\boxed{\Delta \omega = 2\pi \Delta \nu = \frac{1}{\tau_n} + \frac{1}{\tau_m}}$$

$\Rightarrow$ homogene Linienverbreiterung

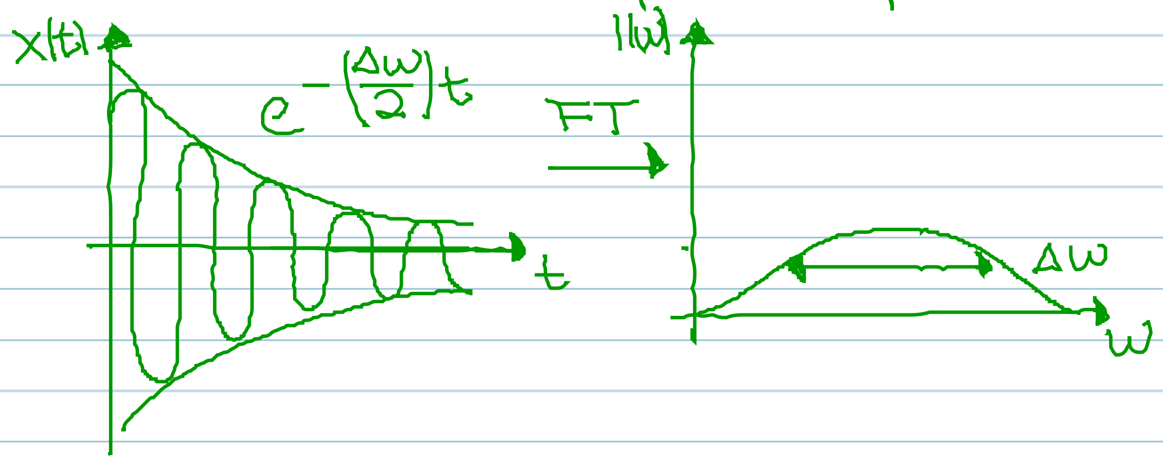
Linienprofil: Lorentz-Verteilung

$$g(\omega) = \frac{\Delta \omega / 2\pi}{(\omega - \omega_0)^2 + \left(\frac{\Delta \omega}{2}\right)^2}$$ $\rightarrow$ gedämpften harmonischer Oszillator

$$\ddot{x} + \dot{x}\gamma + \omega_0^2 x = 0$$

γ = Dämpfung   hier: $\gamma = \Delta\omega$

Demtröder: Laserspektroskopie



Anwendungsbeispiel: Na-D-Linie

$^2P_{1/2} \to {}^2S_{1/2}$ $\tau = 16\,ns$

$\to \Delta\nu\,\tau \approx \frac{1}{2\pi}$

$\to \Delta\nu = \frac{1}{2\pi\tau} = 10\,MHz$

$\Delta\tilde{\nu} = \frac{\Delta\nu}{c} = \cancel{0{,}033\,cm^{-1}}$

$0{,}033\,m^{-1}$

$= 3{,}3\cdot 10^{-4}\,cm^{-1}$

$\to \Delta\lambda$? $\lambda = \frac{c}{\nu}$

$\Delta\lambda = -\frac{c}{\nu^2}$

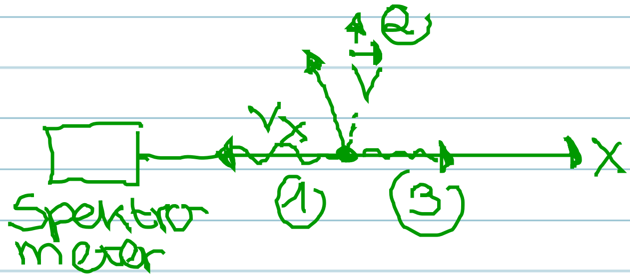
Fehlerfortpflanzung nach Gauß $|\Delta\lambda| = \frac{c}{\nu^2}|\Delta\nu|$

$= 1{,}2\cdot 10^{-14}\,m$

$|\Delta\lambda| = \frac{c}{\frac{c}{\lambda}\nu}|\Delta\nu| = \frac{\lambda}{\nu}|\Delta\nu|$

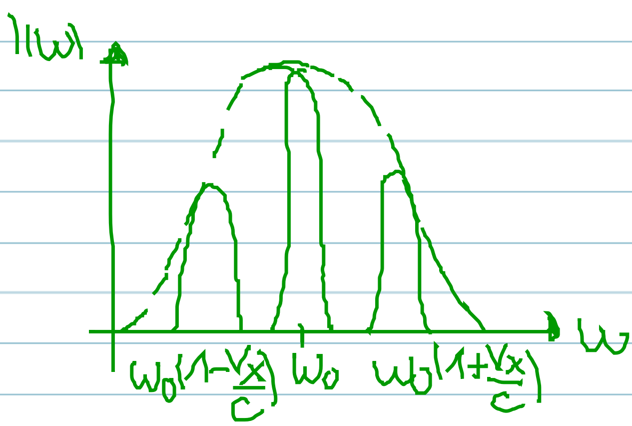
$$\left|\frac{\Delta\lambda}{\lambda}\right| = \left|\frac{\Delta\nu}{\nu}\right| = \left|\frac{\Delta\tilde{\nu}}{\tilde{\nu}}\right|$$

2.3 Dopplerverbreiterung



$$\omega = \omega_0\left(1 \pm \frac{v_x}{c}\right)$$

Moleküle in Bewegung → Spektrometer registriert Dopplereffekt

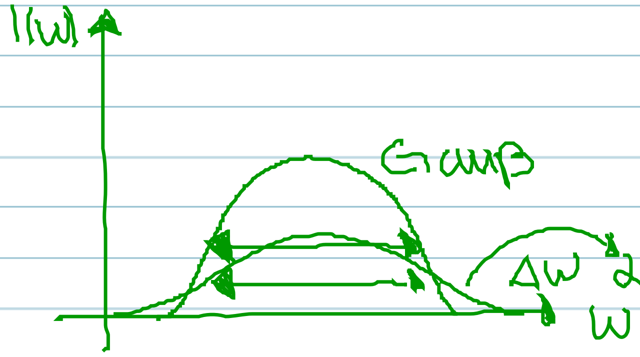


⇒ inhomogene Linienverbreiterung

Linienprofil: Gauß-Verteilung

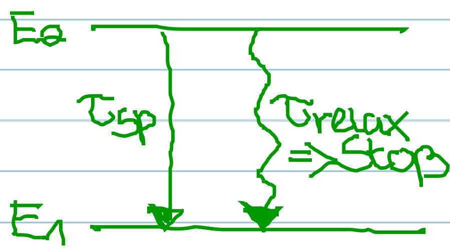
$$g(\omega) \propto \left(\frac{M}{2\pi RT}\right)^{1/2} \exp\left(-\frac{M}{2RT}\underbrace{c^2\,\frac{(\omega-\omega_0)^2}{\omega_0^2}}_{v_x^2}\right)$$

Analogie: Maxwell-Boltzmann in (1)



$\Delta\omega_G = \Delta\omega_L$
$A_G = A_L$

2.4 Stoßverbreiterung



Deaktivierung durch inelastische Stöße
„Strahlungslos"

$$\boxed{\Delta\omega = \frac{1}{\tau_{sp}} + \frac{1}{\tau_{relax}}}$$

→ homogene Linienverbreiterung
Lorentz-Profil

Druckabhängigkeit

$$\frac{1}{\tau_{relax}} = A^{relax} = \bar{v} \cdot \underset{\pi r^2}{\sigma} \cdot N_V$$

Stöße pro Zeiteinheit

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{8k_BT}{m\pi}} \qquad N_V = \frac{p}{k_BT}$$

Teilchen pro Volumen

$$\frac{1}{\tau_{relax}} = \sigma\sqrt{\frac{8k_BT}{m\pi}}\,\frac{p}{k_BT} = 2\sigma\sqrt{\frac{2}{k_BT\pi m}}\,p$$

$T\downarrow$ $p\downarrow$ für schmale Linien
Problem: Spektrometer

Aspekt: Instrumentenfunktion
→ Folien
häufig: Gauß-Funktion
(nicht ganz exakt)

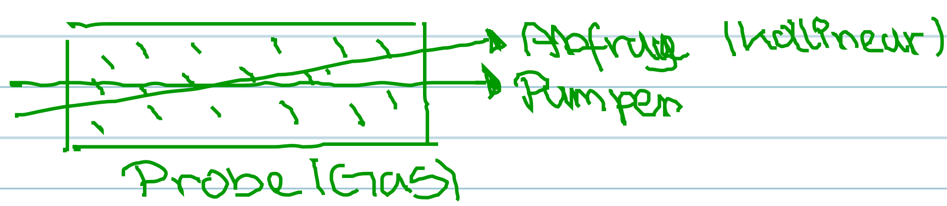
Gauß $*$ Lorentz = Voigt

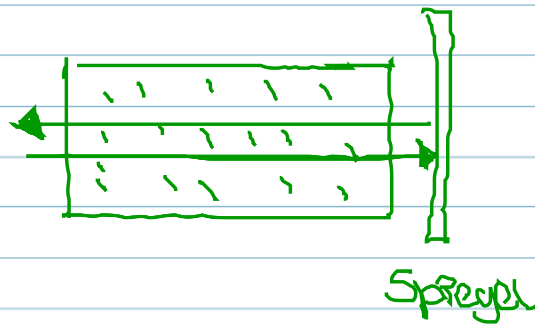
Auflösung = f(Instrumentenfunktion)

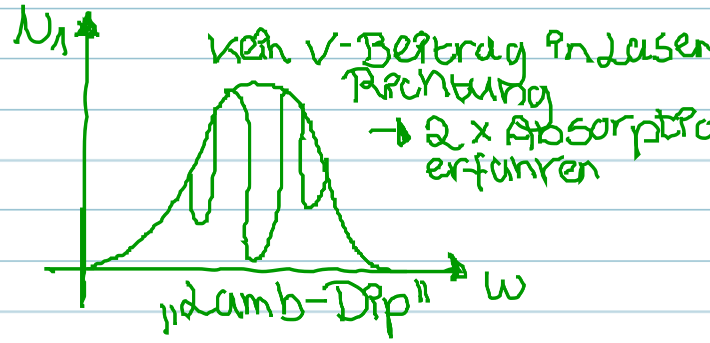
2.5 Dopplerfreie Spektroskopie

Dopplerverbreiterte Linie → schmalbandiger Laser

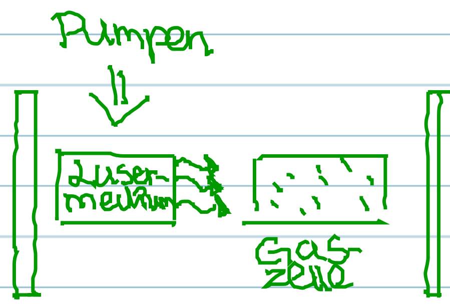
Laser 1: Lochbrenner, „hole burning"
Laser 2: fragt das Lochbrennen ab







in Laserresonator



Linienbreiten von Flüssigkeiten/Festkörpern
→ Fozen