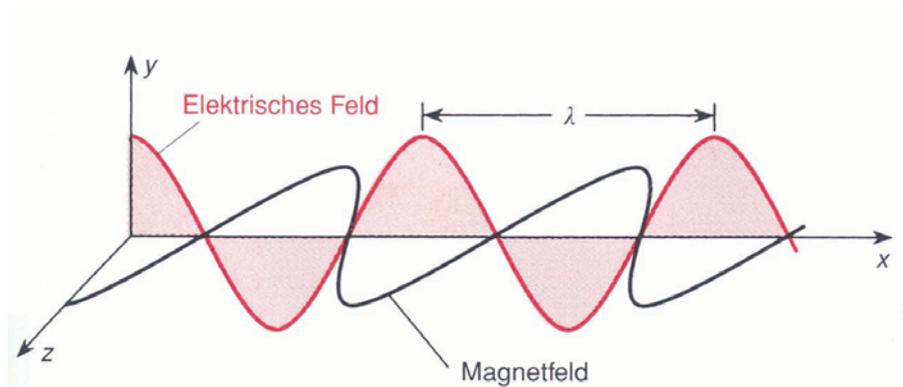


2. Optische Analyseverfahren (optische Spektroskopie)

2.1 Begriffe, Definitionen

Alle optischen Analyseverfahren basieren auf der Wechselwirkung von "Licht" mit Materie. Licht tritt dabei je nach Versuchsbedingungen als **Teilchen** (z.B. Absorption) oder als **Welle** (z.B. Beugung) in Erscheinung. Als Welle ist es eine Kombination aus elektrischem (E) und magnetischem (B) Wechselfeld. Licht ist eine **transversale elektromagnetische Welle**.



Charakteristika: **Lichtgeschwindigkeit** c

Frequenz f

Wellenlänge λ

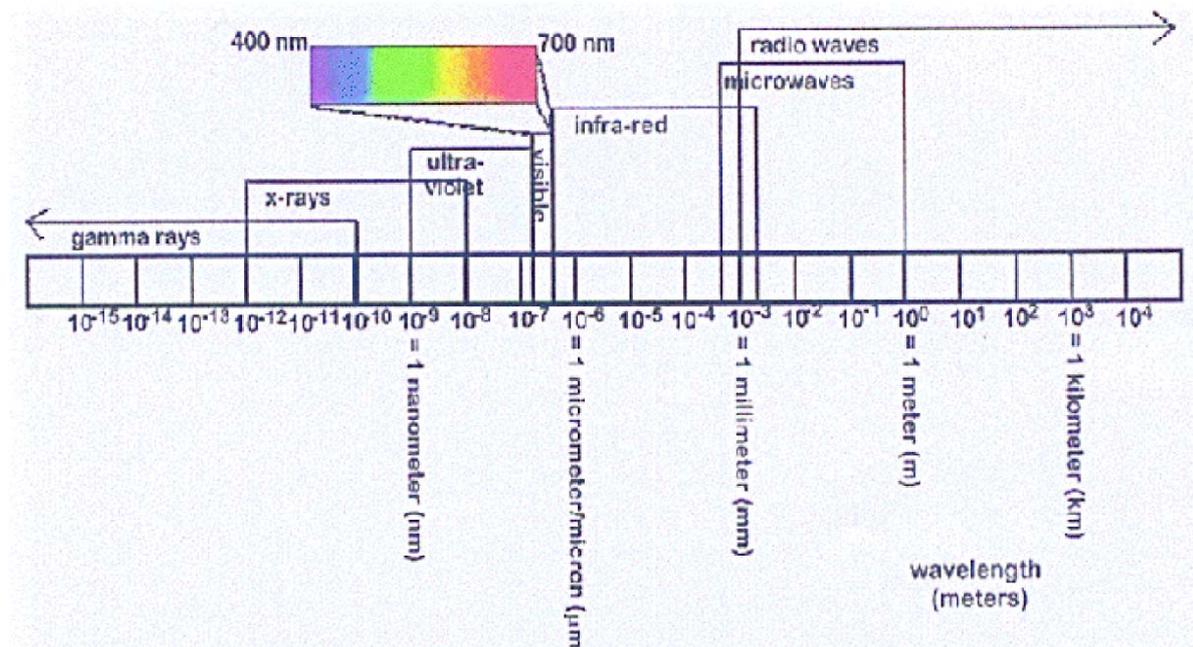
Wellenzahl $\tilde{\nu}$ (Anzahl der Schwingungen pro Einheitslänge - meist in cm^{-1})

Energie E

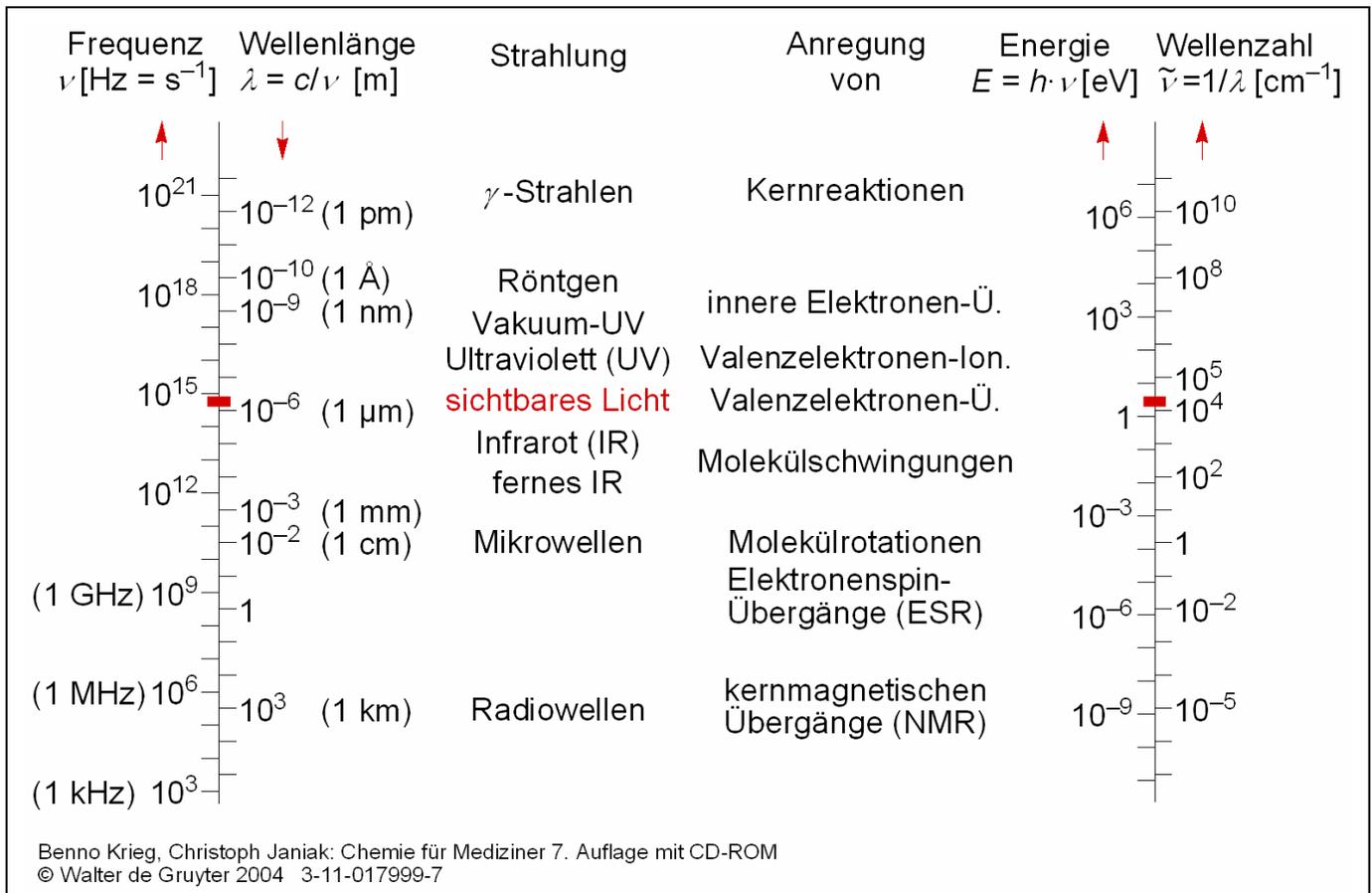
$$c = \lambda \cdot f; \quad \tilde{\nu} = \frac{f}{c} = \frac{1}{\lambda}$$

$$E = h \cdot f = \frac{hc}{\lambda} = hc\tilde{\nu}$$

Das elektromagnetische Spektrum (1)



Das elektromagnetische Spektrum (2)



2.2 Wechselwirkung von Licht mit Materie (Physikalische Grundlagen der Atom- und Molekülspektren)

Die Wechselwirkung erfolgt mit der Elektronenhülle der Atome, Moleküle, Ionen oder Festkörper. Das elektrische Feld des Lichtes wirkt auf die geladenen Teilchen der Materie ein und versetzt diese in gedämpfte, erzwungene Schwingungen. Die Folge ist eine periodische Polarisation und die Abstrahlung eines sekundären elektromagnetischen Feldes (**klass. Dispersionstheorie**). Effekte:

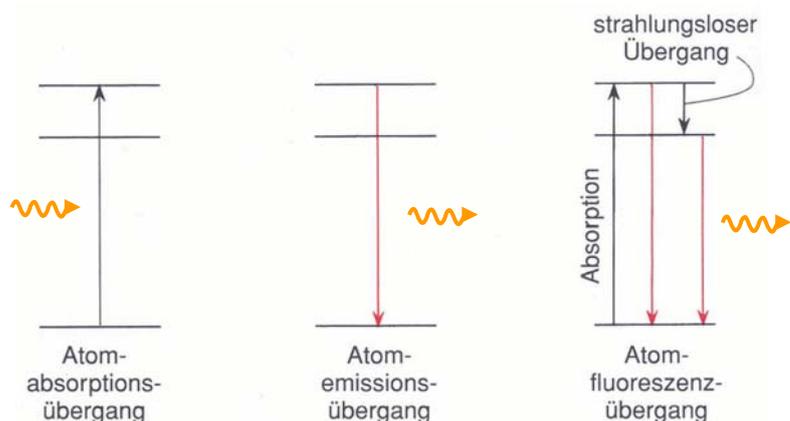
- a) - Dispersion $c = c(\lambda_0) = c_0/n(\lambda_0)$ (Brechzahl n und Vakuumlichtgeschwindigkeit c_0)
- Lichtbrechung, Refraktion (\rightarrow Refraktometrie)
 - Reflexion (\rightarrow Ellipsometrie)
 - Lichtstreuung (Rayleigh-Streuung, Mie-Streuung, Raman-Streuung \rightarrow Raman-Spektrometrie)

- b) Absorption
(resonante Wechselwirkung)

\Rightarrow **Absorptionsverfahren**

- c) Emission
Die absorbierte Licht-
energie wird wieder ausgesandt:
Fluoreszenz, Phosphoreszenz

\Rightarrow **Emissionsverfahren**

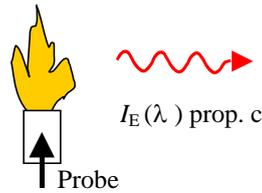


Emissionsverfahren: Absolutmessung:

$$\frac{\Delta I}{I} = \frac{\Delta c}{c}$$

λ qualitativ

I_E quantitativ

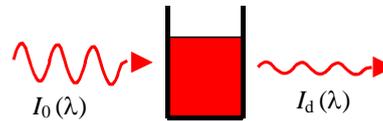


Absorptionsverfahren: Differenzmessung

$$\log I_0 - \log I_d \propto c$$

λ qualitativ

$\Delta(\log I) \propto \Delta c$



2.2.1 Atome und Atomspektren

Alle Elektronen eines Atoms befinden sich räumlich auf bestimmten Bahnen oder Zuständen (räumlich bzw. energetisch), die durch Quantenzahlen charakterisiert werden. Jedes Elektron besitzt eine Hauptquantenzahl n (entspricht im Bohrschen Modell der Umlaufbahn n oder im Schalenmodell den Schalen K($n = 1$), L($n = 2$), M($n = 3$) usw.), eine Bahndrehimpulsquantenzahl l , eine magnetische Quantenzahl m_l und eine Spinquantenzahl s bzw. m_s .

Diesen Satz von Quantenzahlen für ein Elektron bezeichnet man als **Zustand**.

Für diese Quantenzahlen gibt es Beschränkungen:

Hauptquantenzahl n ($n = 1, 2, 3, \dots$),

Bahndrehimpulsquantenzahl l ($l = 0, 1, 2, \dots, n-1$),

magnetische Quantenzahl m_l ($m_l = -l, -l+1, \dots, 0, \dots, l-1, l$),

Spinquantenzahl s ($s = \frac{1}{2}$; $m_s = \pm \frac{1}{2}$).

Zustand:

$$\Psi_{n,l,m_l,m_s}(r, \vartheta, \varphi)$$

Bedeutung:

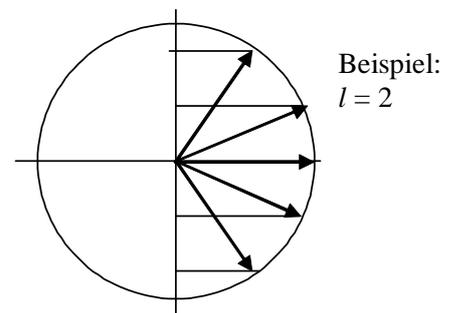
1) Die Hauptquantenzahl n bestimmt wesentlich die Energie des Zustandes und die Zuordnung der Schale. Energiezustände von Atomen sind quantisiert.

2) Die Bahndrehimpulsquantenzahl l gibt den Betrag des Drehimpulses \vec{l} an, wobei gilt:

$$|\vec{l}| = \hbar \sqrt{l(l+1)}$$

3) Die magnetische Quantenzahl m_l gibt die Orientierung eines Drehimpulses l in einem äußeren Magnetfeld B_z an.

$$l_z = m_l \hbar \quad z\text{-Komponente des Bahndrehimpulses}$$



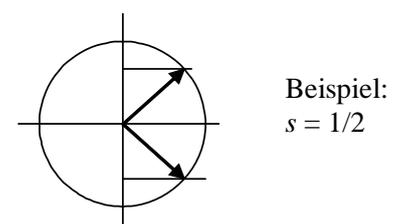
Beispiel:
 $l = 2$

4) Die Spinquantenzahl s gibt den Spin (Eigendrehimpuls) des Elektrons an. Für s gibt es nur den Wert $s = \frac{1}{2}$.

$$\text{Für den Betrag des Spins gilt immer } |\vec{s}| = \hbar \sqrt{1/2(1/2+1)}$$

Für die Orientierung des Spins in einem äußeren Magnetfeld gibt es nur zwei Möglichkeiten.

$$s_z = m_s \hbar \quad z\text{-Komponente des Spins}$$



Beispiel:
 $s = 1/2$

Elektronenkonfiguration:

In Atomen mit mehreren Elektronen erfolgt die Verteilung der Elektronen auf diese Quantenzustände nach dem **Pauli-Prinzip**:

- jeder Zustand darf nur von einem Elektron besetzt werden,
- die Besetzung erfolgt so, dass die Gesamtenergie des Atoms minimiert wird.

Die Bezeichnung und Darstellung der Zustände ist historisch begründet.

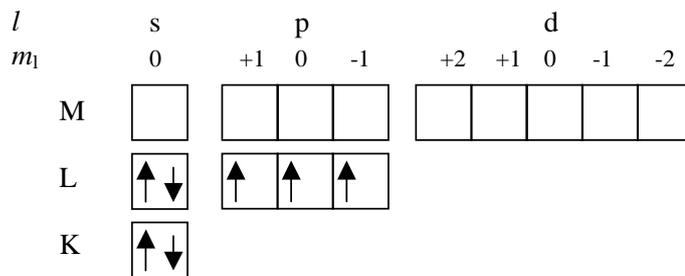
Für die Bahndrehimpulsquantenzahl l und m_l werden dabei folgende Symbole verwendet.

$l = 0$ (s)	$m_l = 0$ (σ)
$l = 1$ (p)	$ m_l = 1$ (π)
$l = 2$ (d)	$ m_l = 2$ (δ)
$l = 3$ (f)	$ m_l = 4$ (φ)

Beispiel:

H-Atom	1 Elektron	1s
Li-Atom	3 Elektronen:	1s ² , 2s ¹
B-Atom	5 Elektronen:	1s ² , 2s ² , 2p ¹
Na-Atom	11 Elektronen	1s ² , 2s ² , 2p ⁶ , 3s ¹

Darstellung der Zustände mit Kästchen, die mit jeweils zwei Elektronen unterschiedlichen Spins besetzt werden können.



dargestelltes Element ?

Auffüllung der Schalen für den Grundzustand nach den Hundschen Regeln.
(Gesamtdrehimpuls L und Gesamtspin S maximal)

Energieniveaus

Jeder Zustand besitzt eine bestimmte Energie → **diskrete Energieniveaus**.

Nach dem einfachen Bohrschen Modell hängen die Energien der Zustände nur von der Hauptquantenzahl n ab und nicht vom Drehimpuls l .

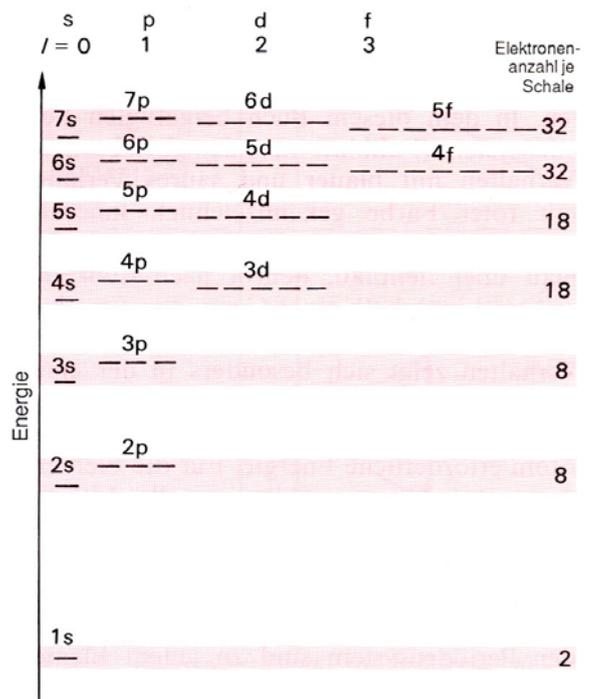
- Bei Atomen mit mehreren Elektronen gibt es auch Wechselwirkung zwischen den Elektronen. Die Elektronen stoßen sich ab und sind dadurch weniger stark gebunden.
- Elektronen mit großem l sind vom Kern weiter entfernt und deshalb weniger stark gebunden.

Dies wird als **Coulombwechselwirkung** bezeichnet.

Insgesamt werden so die Energieniveaus mit zunehmendem Drehimpuls l angehoben.

Energieniveaus mit ähnlicher Energie werden dann zu einer Schale zusammengefasst.

→ **Periodensystem der Elemente**



Energieniveaus der besetzten Zustände

Spin-Bahn-Kopplung

Die Spin-Bahn-Kopplung bedeutet eine Energieaufspaltung (Feinstruktur) von Zuständen mit $l \neq 0$ aufgrund der magnetischen Wechselwirkung des Spins des Elektrons mit seinem Drehimpuls.

Klassisches Modell:



Im Laborsystem kreist das Elektron um den Kern und erzeugt ein magn. Dipolmoment bzw. ein Magnetfeld.

Im Bezugssystem des Elektrons bedeutet der umlaufende Kern einen Kreisstrom. Dieser erzeugt ein Magnetfeld, das am Ort des Elektrons mit dessen magn. Spinmoment wechselwirkt.

Für die mag. Energie gilt:

$$\left. \begin{array}{l} \Delta W \propto \vec{B} \cdot \vec{\mu} \\ \text{wegen: } \vec{B} \propto \vec{l} \\ \vec{\mu}_s \propto \vec{s} \end{array} \right\} \Delta W \propto \vec{l} \cdot \vec{s} \quad \text{LS-Kopplung}$$

Diese Wechselwirkungsenergie führt zu einer Aufspaltung und Verschiebung der Bohrschen Terme W_n mit dem Bahndrehimpuls l , die vorher ohne Berücksichtigung des Spins berechnet wurden.

Feinstrukturaufspaltung.

Wechselwirkung des magnetischen Spinmomentes mit dem Magnetfeld, das durch die Bahnbewegung des Elektrons erzeugt wird.

Beispiel:

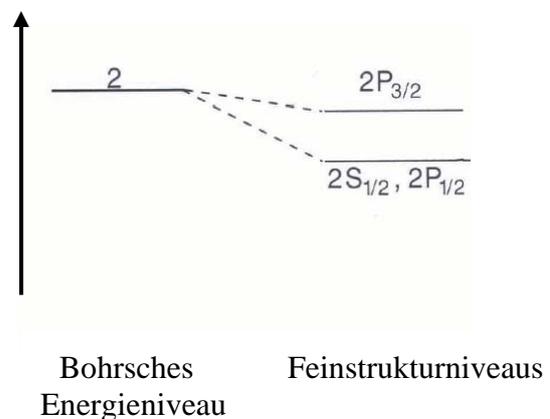
Termschema des Wasserstoffatoms (Ausschnitt)

Die Kopplung (Wechselwirkung) von l und s führt zu einer Verschiebung der Energieniveaus.

Der Zustand $n = 2; l = 1; s = 1/2$ spaltet in ein sog. Duplett auf.

$$\begin{array}{l} 2^2P_{3/2} \\ 2^2P_{1/2} \end{array}$$

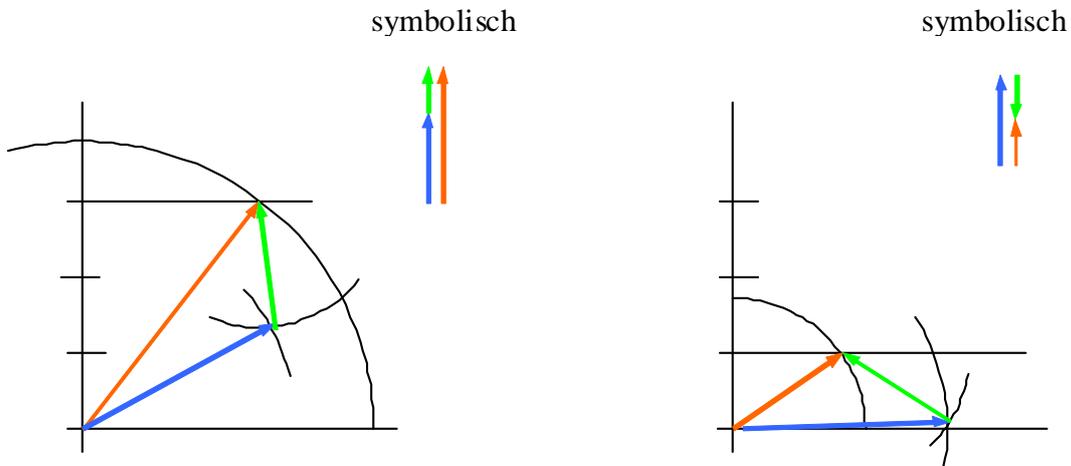
Der Zustand $n = 2; l = 0; s = 1/2$ ergibt den Duplettzustand $2^2S_{1/2}$.



(Erklärung der Termsymbole später)

Vektormodell der LS-Kopplung

Frage: Wie groß ist der Gesamtdrehimpuls, wenn Spin und Bahndrehimpuls koppeln?
 Für welche Größe gilt dann die Drehimpulserhaltung?



Die beiden Drehimpulse $l = 1$ ($|\vec{l}| = \hbar\sqrt{l(l+1)}$) und $s = 1/2$ ($|\vec{s}| = \hbar\sqrt{s(s+1)}$) koppeln vektoriell zu einem Gesamtdrehimpuls $\vec{j} = \vec{l} + \vec{s}$, so dass gilt $|\vec{j}| = \hbar\sqrt{j(j+1)}$ mit $j = (l + s), \dots, |l - s|$, d.h. $j = 3/2, 1/2$.
 In einem äußeren Magnetfeld stellt sich \vec{j} so ein, dass gilt $j_z = m_j \hbar$ mit $m_j = -j \dots +j$.

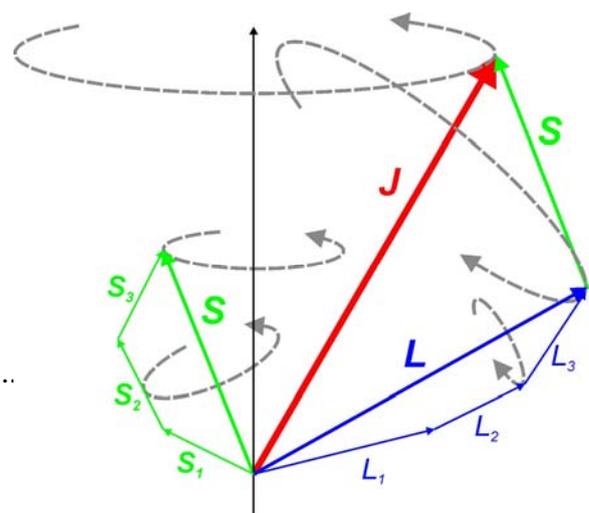
LS-Kopplung bei mehreren Elektronen

Wenn mehrere Elektronen im Atom vorhanden sind, addieren sich die einzelnen Drehimpulse zu Gesamtdrehimpulsen. In leichten Atomen addiert sich z.B. der gesamte Bahndrehimpuls \vec{L} mit dem gesamten Spindrehimpuls \vec{S} additiv zum Gesamtdrehimpuls \vec{J} (LS-Kopplung oder Russel-Saunders-Kopplung).

$$\begin{aligned} \vec{L} &= \sum \vec{l}_i & \text{wobei gilt: } |\vec{L}| &= \hbar\sqrt{L(L+1)} \\ \vec{S} &= \sum \vec{s}_i & |\vec{S}| &= \hbar\sqrt{S(S+1)} \\ \vec{J} &= \vec{L} + \vec{S} & |\vec{J}| &= \hbar\sqrt{J(J+1)} \end{aligned}$$

für die Quantenzahlen L, S, J gilt:

$$\begin{aligned} L &= \sum l_i, \sum l_i - 1, \dots, \sum |\pm l_i|_{\min} & \text{z.B. } L &= 0, 1, 2, \dots \\ S &= \sum s_i, \sum s_i - 1, \dots, \sum |\pm s_i|_{\min} & \text{z.B. } S &= 0, 1/2, 1, \dots \\ J &= |L - S| \dots |L + S| \\ J_z &= m_j \hbar & \text{mit } m_j &= -J, \dots, 0, \dots, +J^1 \end{aligned}$$



Vektormodell der LS-Kopplung

- L** heißt **Gesamtbahndrehimpulsquantenzahl**,
- S** heißt **Gesamtspinquantenzahl**
- J** nennt man die **Gesamtdrehimpulsquantenzahl**.

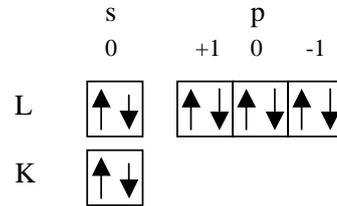
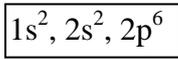
¹ Man sagt hier J bzw. m_j sind gute Quantenzahlen, während L_z und S_z keine guten Quantenzahlen sind.

In einer abgeschlossenen Schale (alle Zustände zu einer Hauptquantenzahl sind besetzt) addieren sich alle Bahndrehimpulse und alle Spins zu Null (keine LS-Kopplung).

Es gilt damit z.B. für Edelgase: $L = 0$; $S = 0$ damit auch $J = 0 \Rightarrow$ Grundzustand 1S_0

Beispiel: Neon

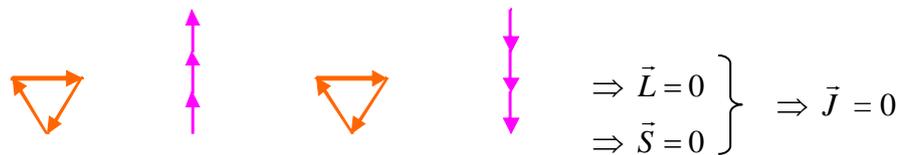
Elektronenkonfiguration



K-Schale: s-Elektronen: $s_1\uparrow; s_2\downarrow \Rightarrow \vec{s}_1 + \vec{s}_2 = 0 \Rightarrow \vec{S} = 0$
 $\vec{l}_1 + \vec{l}_2 = 0 \Rightarrow \vec{L} = 0$ } $\Rightarrow \vec{J} = 0$

L Schale: s-Elektronen: $\vec{J} = 0$

p-Elektronen:



Für die Bildung von \vec{L} , \vec{S} und \vec{J} sind also nur die äußeren Valenzelektronen relevant.

Frage: Wie koppeln die Spins von zwei (drei, vier) Valenzelektronen ?

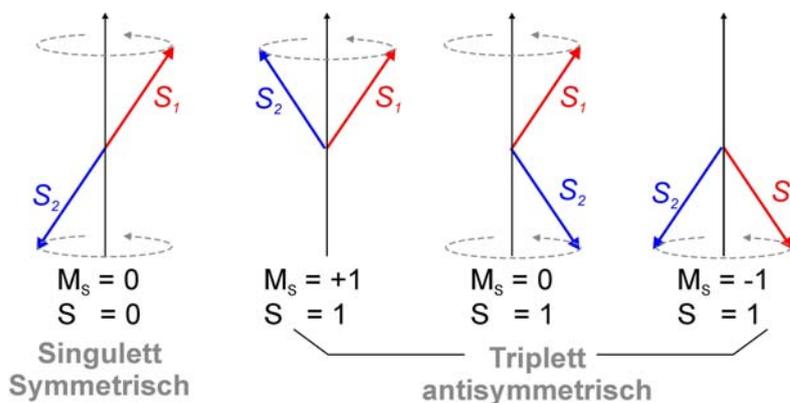
Die Spins der Elektronen können entweder parallel oder antiparallel stehen.

Zwei Valenzelektronen können damit zu $S = 0$ oder $S = 1$ koppeln.

Drei Valenzelektronenspins können zu $S = 1/2$ oder $S = 3/2$ koppeln.

Vier Elektronenspins zu $S = 0, 1$ oder 2 .

Kopplung von zwei Spins

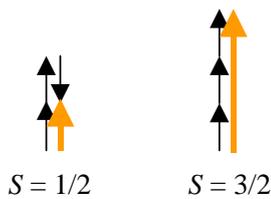


$$\vec{S} = \sum \vec{s}_i$$

$$S = |\frac{1}{2} + \frac{1}{2}| = 1$$

$$S = 1 - 1 = 0$$

$$S = |\frac{1}{2} - \frac{1}{2}| = 0$$

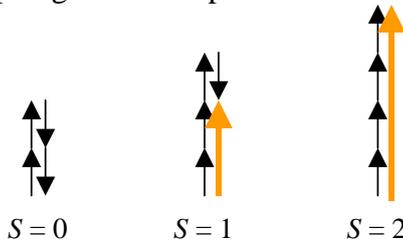
Kopplung von drei Spins²

$$\vec{S} = \sum \vec{s}_i$$

$$S = | \frac{1}{2} + \frac{1}{2} + \frac{1}{2} | = 3/2$$

$$S = 3/2 - 1 = 1/2$$

$$S = | \frac{1}{2} + \frac{1}{2} - \frac{1}{2} | = 1/2$$

Kopplung von vier Spins¹

$$\vec{S} = \sum \vec{s}_i$$

$$S = | \frac{1}{2} + \frac{1}{2} + \frac{1}{2} + \frac{1}{2} | = 2$$

$$S = 2 - 1 = 1$$

$$S = 2 - 2 = 0$$

$$S = | +\frac{1}{2} + \frac{1}{2} - \frac{1}{2} - \frac{1}{2} | = 0$$

Frage : Wie koppeln unter Berücksichtigung der Quantenbedingungen die Bahndrehimpulse von zwei p -(Valenz-)Elektronen ($l_1 = l_2 = 1$)¹ ?



$$\vec{L} = \sum \vec{l}_i$$

$$L = | +1 + 1 | = 2$$

$$L = 2 - 1 = 1$$

$$L = | +1 - 1 | = 0$$

Termsymbole

In Atomen mit vielen Elektronen werden die spektroskopisch relevanten Energiezustände (Zustände die von Valenzelektronen besetzt werden) mit Termsymbolen bezeichnet.

Notation $n^{2S+1}X_J$

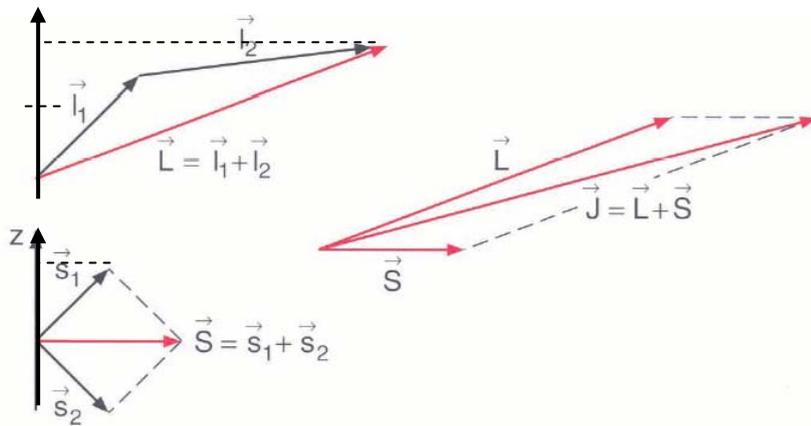
- n bedeutet die Hauptquantenzahl
- $2S + 1$ wird als **Multiplizität** bezeichnet.
 S ist die Quantenzahl des Gesamtspins. Die Multiplizität gibt die Zahl der Einstellmöglichkeiten für den Spin (z.B. in einem Magnetfeld) an.
 Bei der Spin-Bahn-Kopplung von L und S ergeben sich genau $2S + 1$ Kombinationsmöglichkeiten für die Bildung des Gesamtdrehimpulses (= Aufspaltung des Multipletts zu L und S)
- Der große Buchstabe X steht für den elektronischen Bahndrehimpuls.
 Für den Buchstaben X werden $S(L = 0)$, $P(L = 1)$; $D(L = 2)$ $F(L = 3)$ usw verwendet
- J gibt die Quantenzahl des Gesamtdrehimpulses an und kann die Werte $|L + S|$ bis $|L - S|$ annehmen, das sind genau $2S + 1$ Werte.
 \Rightarrow 2 Elektronen: $S = 0$ (**Singulett**) oder $S = 1$ (**Triplet**)
 \Rightarrow 3 Elektronen: $S = 1/2$ (**Dublett**) oder $S = 3/2$ (**Quartett**)
 \Rightarrow 4 Elektronen: $S = 0$ (**Singulett**) oder $S = 1$ (**Triplet**) oder $S = 2$ (**Quintett**)

² Bei der Darstellung handelt es sich nicht um die Drehimpulsvektoren, sondern um eine symbolische Addition der Quantenzahlen. ($s_1 + s_2 + s_3 = S$ oder $1/2 + 1/2 + 1/2 = 3/2$ heißt eigentlich $|s_1| = h(3/4)^{1/2}$ und $|S| = h(15/4)^{1/2}$)

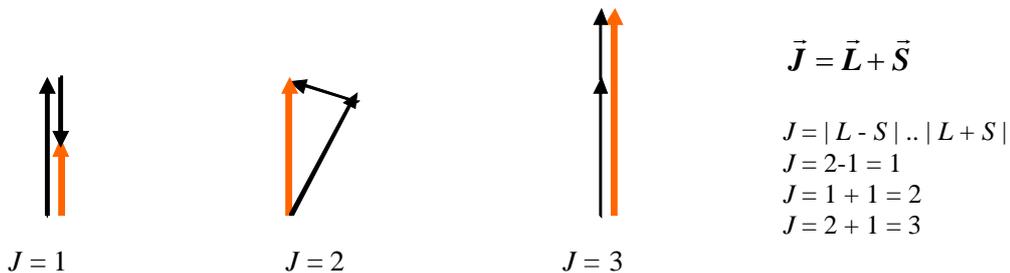
Beispiel: Vektormodell zur LS-Kopplung .

Zusammensetzung eines (Gesamt)bahndrehimpulses $L = 3$ ($m_L = 1$) und eines (Gesamt)spins $S = 1$ ($m_S = 0$) zu einem Gesamtdrehimpuls $J = 4$ ($m_J = 1$) ($J = (L + S) \dots |L - S|$).

Möglich wären auch $J = 3$ und $J = 2 \rightarrow$ **Triplettsystem**



Beispiel: Symbolische Zusammensetzung eines (Gesamt)bahndrehimpulses $L = 2$ und eines (Gesamt)spins $S = 1$ zu einem Gesamtdrehimpuls J unter Beachtung der Quantisierungsregeln. \rightarrow **Triplettsystem**



Auswahlregeln

Bei Übergängen zwischen den diversen, energetisch unterschiedlichen Niveaus gelten sog. **Auswahlregeln**. Eine dieser Auswahlregeln ist z. B. $\Delta S = 0$. Übergänge sind nur "erlaubt", wenn sich der Gesamtspin nicht ändert. Für $\Delta S \neq 0$ müsste ein Elektronenspin umklappen. Solche "verbotenen" Übergänge finden daher nur mit sehr geringer Wahrscheinlichkeit statt.

Bei Übergängen (Absorption oder Emission) zwischen zwei Zuständen gelten die Auswahlregeln:

$\Delta L = \pm 1$ $\Delta J = 0$ (außer $J = 0 \rightarrow J = 0$) $\Delta J = \pm 1$ $\Delta S = 0$

Die spektroskopisch relevanten Zustände sind die Zustände der äußeren Valenzelektronen. Bei Übergängen zwischen diesen Zuständen und höheren unbesetzten Zuständen ändert immer nur das äußere Elektron (Valenzelektron) seinen Zustand. Diese Übergänge führen zu den Linienspektren in Absorption (Aufnahme eines Photons) und Emission (Abgabe eines Photons). Abgeschlossene innere Schalen spielen bei der UV/VIS-Spektroskopie keine Rolle.

Zusammenfassung: Verschiebung und Aufspaltung von Energieniveaus

Das Bohrsche Atommodell berücksichtigt nur die Wechselwirkung des Elektrons mit dem Z -fach geladenen Kern. Die übrigen Elektronen und die Wechselwirkung der Elektronen untereinander werden nicht berücksichtigt. Die Energieniveaus hängen nur von der Hauptquantenzahl n ab.

Durch verschiedenartige Wechselwirkungen wird diese "Entartung" aufgehoben, d.h. die Energie eines bestimmten n -Zustandes wird bezüglich der anderen Quantenzahlen (L, S, J, M_J) aufgespalten.

Am Beispiel für $n = 2$ und 2 Elektronen (Helium) werden die Wechselwirkungen nun erläutert.

a) Coulombwechselwirkung

P-Terme ($L = 1$) liegen durchweg höher als S-Terme ($L = 0$) zu derselben Hauptquantenzahl n , weil sich s-Elektronen im Mittel näher am Kern befinden als p-Elektronen. Die elektrostatische Anziehung ist damit für s-Elektronen größer.

b) Austauschwechselwirkung

Die sog. Austauschwechselwirkung ist ein rein quantenmechanischer Effekt und führt zu einer weiteren Aufspaltung. Qualitativ lässt er sich wie folgt erklären.

Im Triplettzustand haben die beiden Elektronen denselben Spin. Sie sind damit in verschiedenen Orbitalen und das Pauliprinzip verhindert eine zu starke Annäherung. Im Singulettzustand sind die Elektronen gepaart ($S = 0$) und können sich damit im selben Orbital befinden. Die elektrostatische Abstoßung ist größer, womit die Singulett-Terme höher liegen als die zugehörigen Triplett-Terme.

c) Spin-Bahn-Wechselwirkung

Die Spin-Bahn-Wechselwirkung führt nach Vektoraddition zu den Gesamtdrehimpulsquantenzahlen J . Die mag. Wechselwirkung von Gesamtspin S und Gesamtdrehimpuls L führt zu einer Aufspaltung bezüglich J , wobei Zustände mit höherem J hier tiefer liegen (verkehrtes Multipllett).

d) Zeeman-Aufspaltung Spin-Bahn-Wechselwirkung

Die noch verbleibende Entartung bezüglich M_J lässt sich durch ein äußeres Magnetfeld aufheben. Diese mag. Wechselwirkung des Gesamtdrehimpulses J mit dem äußeren Magnetfeld führt zu den sog. Zeeman-Niveaus (\rightarrow Zeemaneffekt - siehe Graphitrohrtechnik bei der AAS).

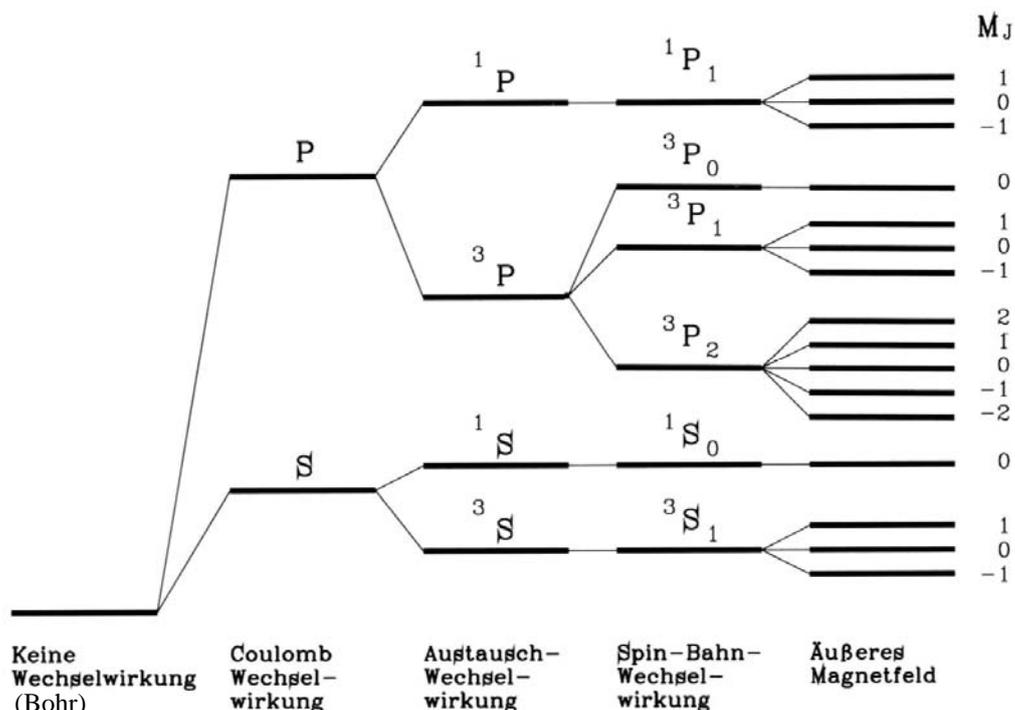


Abb.: Komplette Aufspaltung eines völlig entarteten Zustandes ($n = 2$)

Beispiel: Das Element Cadmium emittiert eine rote Spektrallinie bei $\lambda = 643,8 \text{ nm}$, die vom Elektronenübergang

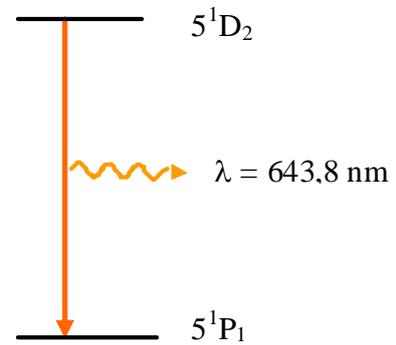


Im oberen Zustand liegt ein Singulettzustand ($S = 0$) vor mit dem Gesamtbahndrehimpuls $L = 2$.

Diese beiden Drehimpulse addieren sich zu einem Gesamtdrehimpuls $J = 2$.

Im unteren Zustand liegt ebenfalls ein Singulettzustand vor mit $S = 0$ und $L = 1$.

Diese beiden Drehimpulse koppeln zu einem Gesamtdrehimpuls $J = 1$.

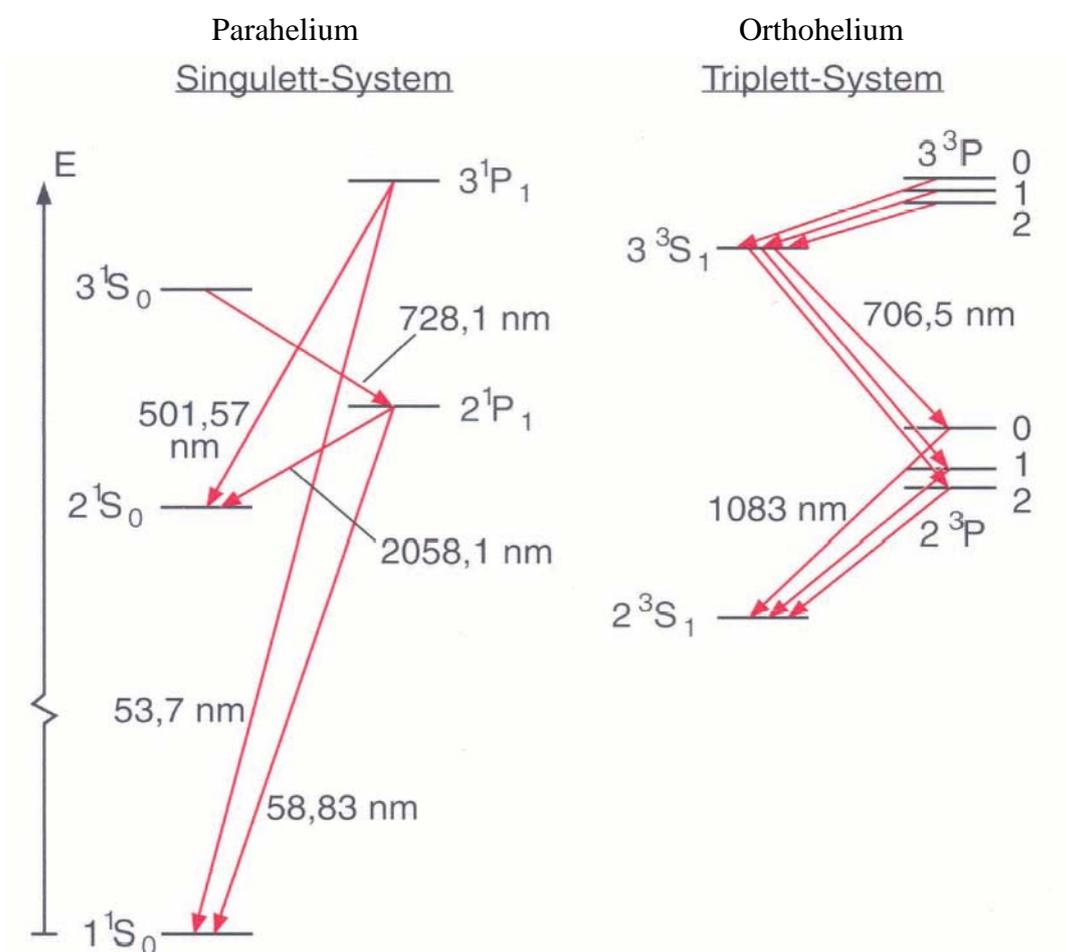


Beispiel: Singulett- und Triplettübergänge im Emissionsspektrum des He-Atoms

Wegen der Auswahlregel $\Delta S = 0$ erfolgen die Übergänge innerhalb des jeweiligen Multiplettsystems.

Senkrechte Übergänge sind verboten wegen $\Delta L = \pm 1$

Beim Triplettssystem ($L = 2, S = 1$) ist die Aufspaltung in die drei verschiedenen J -Zustände zu erkennen.

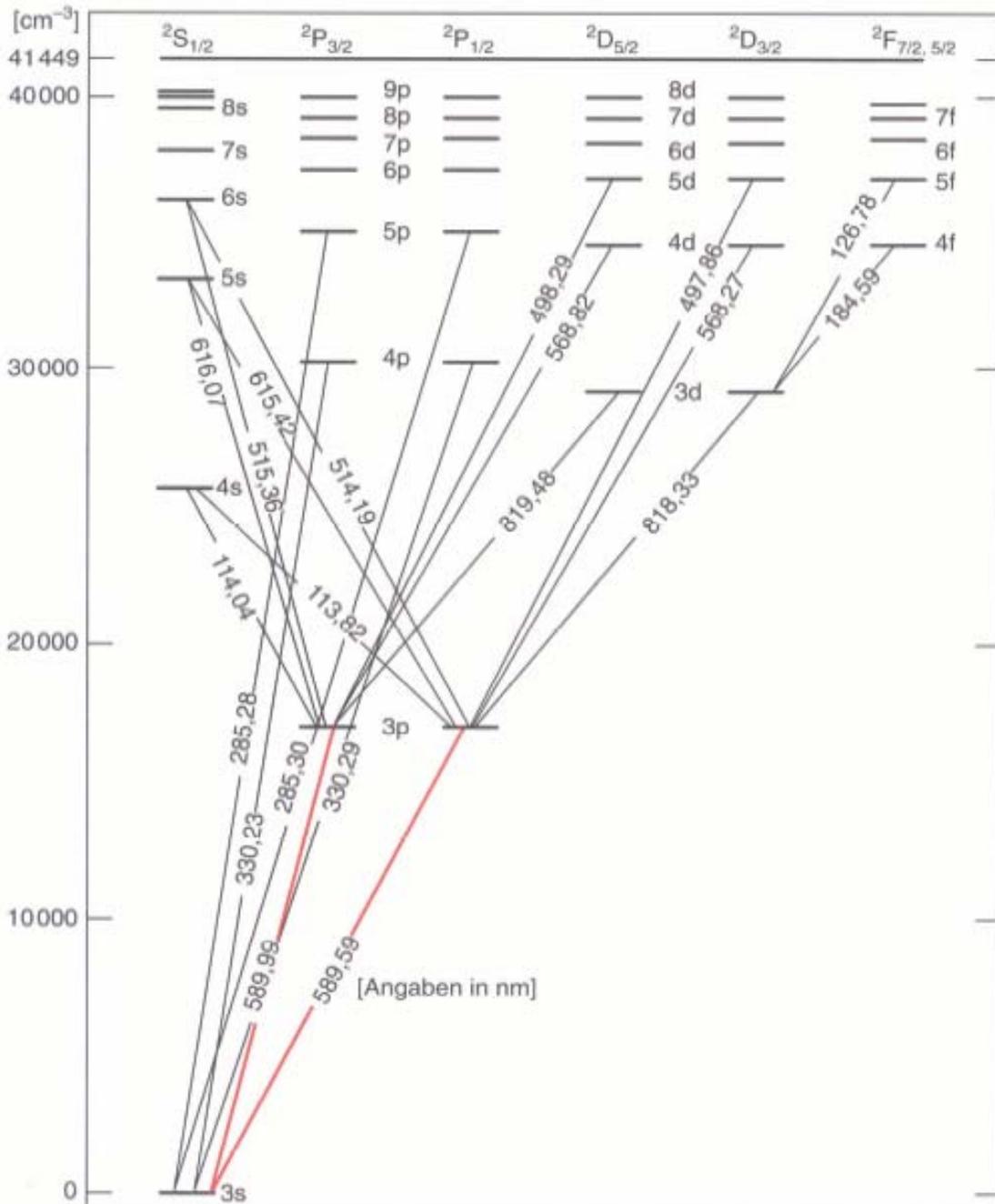


Beispiel: Termschema des Natriums

Das gelbe Natriumduplett entspricht Übergängen zwischen den Duplett-Niveaus:

$$3^2S_{1/2} - 3^2P_{3/2} \quad (D_2 - \text{Linie: } \lambda = 589,0 \text{ nm})$$

$$3^2S_{1/2} - 3^2P_{1/2} \quad (D_1 - \text{Linie: } \lambda = 589,6 \text{ nm})$$



Wichtigstes Ergebnis:

Ein Atom kann Energie in Form von elektromagnetischer Strahlung nur in diskreten Portionen (Quanten), also genau definierter Wellenlänge aufnehmen (Absorption) oder abgeben (Emission). Besonders wichtig für die Analytik: die Wellenlänge ist charakteristisch für das jeweilige Atom.

Linienbreiten

Die Frequenz der Absorption oder Emission ist nicht streng monochromatisch, vielmehr beobachtet man z. B. bei der Emission eine spektrale Verteilung $P(f)$ bzw. $P(\lambda)$, die spektrale Leistungsdichte. Das Linienprofil ist charakteristisch für die Art der Entstehung, ein wichtiger Parameter ist die **Halbwertsbreite** Δf (FWHM).

Natürliche Linienbreite (homogene Verbreiterung - für jedes Atom identisch)

Die endliche Lebensdauer der Zustände τ (=Aufenthaltsdauer im angeregten Zustand) führt wegen der Heisenbergschen Unschärferelation zu einer Energie- bzw. Frequenzunschärfe der Übergänge. Typische Lebensdauern der angeregten Zustände freier Atome sind in der Größenordnung von 10^{-8} s.

$$\Delta E \cdot \Delta t \geq \hbar; E = hf$$

$$\text{mit } \Delta t \approx \tau$$

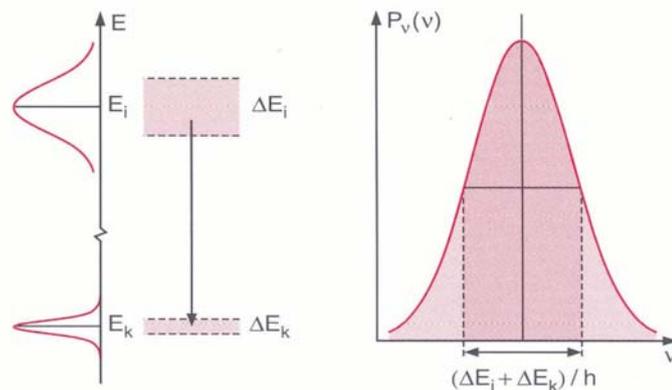
$$\tau \approx \hbar / \Delta E = \hbar / (h\Delta f) = 1 / 2\pi\Delta f$$

$$\boxed{\Delta f \approx 1 / 2\pi\tau}$$

$$\lambda = c / f$$

$$\Delta \lambda = (c / f^2) \Delta f = (\lambda^2 / c) \Delta f$$

$$\frac{\Delta \lambda}{\lambda} = \frac{\Delta f}{f}$$



Die natürliche Linienform bei homogenen Spektrallinien ist ein **Lorentz-Profil**.

$$P(f) \approx \frac{1}{(f - f_0)^2 + (\Delta f / 2)^2}$$

Spektrallinien mit natürlichen Linienbreiten werden nur unter optimalen Bedingungen beobachtet. Sie sind damit die Grenze für die Auflösung in der stationären Spektroskopie.

In der Regel sind Absorptions- und Emissionsprofile aufgrund zusätzlicher Verbreiterungsmechanismen deutlich breiter.

Dopplerverbreiterung (inhomogene Verbreiterung - nicht für jedes Atom identisch)

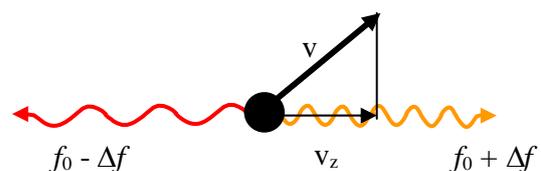
Die thermische Bewegung der Atome führt in Gasen bei geringen Gasdrücken zur Dopplerverbreiterung. In der Gasphase bewegen sich die Atome entsprechend der statistischen Geschwindigkeitsverteilung. Wegen dieser Bewegung beobachtet dann z. B. ein ruhender Beobachter (Detektor) eine verschobene Frequenz des emittierten Lichtes.

Für Licht in $\pm z$ -Richtung ergibt sich z.B.

$$f = f_0 \left(1 \pm \frac{v_z}{c}\right); \Delta f = f_0 \frac{v_z}{c}$$

Verteilungsfunktion der Geschwindigkeit in z-Richtung (Boltzmann)

$$f(v_z) \propto e^{-\frac{mv_z^2}{2kT}}$$



Die Geschwindigkeit auf halber Höhe der gaußförmigen Verteilungsfunktion ist:

$$v_{z,1/2} = \pm \sqrt{\frac{\ln 2 \cdot 2kT}{m}}$$

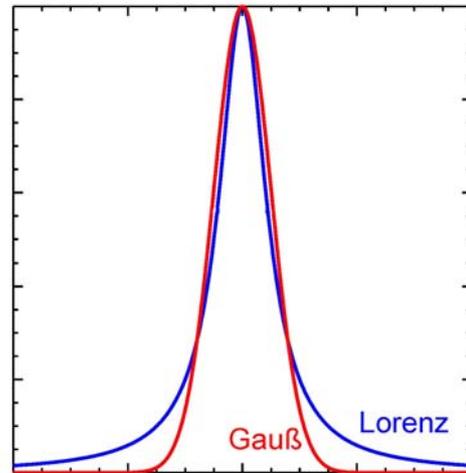
Für die entsprechende volle Breite, der zur Geschwindigkeitsverteilung gehörigen Frequenzverteilung erhält man dann

$$\Delta f_{FWHM} = 2f_0 \frac{v_{z,1/2}}{c} = \frac{2f_0}{c} \sqrt{\frac{(\ln 2) \cdot 2kT}{m}}$$

Einsetzen von v_z aus $f = f_0(1 + \frac{v_z}{c})$ ergibt:

$$P(f) \propto \exp\left\{-\ln 2 \frac{4(f - f_0)^2}{\Delta f_{FWHM}^2}\right\}$$

Die Dopplerverbreiterung erzeugt also ein **Gaußprofil**.



Dopplerbreiten sind typischerweise zwei Größenordnungen größer als die natürliche Linienbreite.

Stoßverbreiterung und Stoßverschiebung (homogen)

Bei einem Stoß werden wegen der Coulomb-Wechselwirkung die Energieniveaus der Stoßpartner kurzzeitig verschoben. Die statistisch erfolgenden Frequenzübergänge werden dabei ebenfalls verschoben. Wegen der zufälligen Energieverschiebung beim Übergang ergibt sich in der Summe eine Stoßverbreiterung und eine Stoßverschiebung zu längeren Wellenlängen.

Die Stoßverbreiterung nimmt proportional zu \sqrt{T} zu:

Stöße begünstigen strahlungslose Übergänge und führen so zu einer effektiven Verkürzung der Lebensdauer eines angeregten Zustandes und Verbreiterung des Linienprofils.

Ebenso führt eine Erhöhung des Druckes zu einer Erhöhung der Stoßfrequenz und damit auch zu einer Verkürzung der Lebensdauer → Druckverbreiterung

Zusammenfassung: homogene und inhomogene Linienverbreiterungen

Liegen mehrere Verbreiterungsmechanismen vor, addieren sich homogene Linien linear und inhomogene Linien quadratisch.

Verbreiterung	Typ	Gas	Flüssigkeit	Festkörper
Homogen	natürlich	1 kHz – 10 MHz	vernachlässigbar	vernachlässigbar
	Stöße	4...8 MHz/hPa	≈ 300 cm ⁻¹	–
	Phononen	–	–	10...1000 cm ⁻¹
Inhomogen	Doppler	50 MHz – 1 GHz	vernachlässigbar	–
	lokales Feld	–	≈ 500 cm ⁻¹	1...500 cm ⁻¹

Aufgabe: Bestimmen Sie die natürliche Linienbreite Δf bzw. $\Delta \lambda$ und die Dopplerverbreiterung Δf_D der Na-D₁-Linie $2P_{1/2} \rightarrow 3S_{1/2}$.

($\lambda = 589,6 \text{ nm}$, $f_0 = 5,1 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1}$, $\Delta t = 16 \text{ ns}$, $T = 500 \text{ K}$, $m_{\text{mol}} = 23 \text{ gr}$)

Lsg.: $\Delta f = 10 \text{ MHz}$, $\Delta \lambda = \dots\dots\dots$, $\Delta f_D = 1,7 \text{ GHz}$, $\Delta \lambda_D = 2 \cdot 10^{-3} \text{ nm}$