Tobias Triffterer
1. Februar 2009

EP III - Seminar

Kap. 6.5 Linienbreiten

Breite von Spektrallinien Die Wellenlänge einer Spektrallinie ergibt sich aus den Energieniveaus in einem Atom. Durch das Aussehen und die Breite der Spektrallinie lassen sich zusätzlich noch Informationen über die Lebensdauer der angeregten Zustände sowie die Umgebung des Atoms ableiten.

Lebensdauer-Verbreiterung Die Lebensdauer eines angeregten Zustandes lässt sich aus dem Einstein-Koeffizieten für spontane Emission herleiten. Gegeben seien N_i Atome im (angeregten) Zustand i, der in mehrere mögliche Zustände $j_1, j_2, ...$ zerfallen kann. Für den Zerfall der Atome gilt dann:

$$dN_i = -\sum_j A_{ij} \cdot N_i \cdot dt$$

Man kann nun analog zur Radioaktivität ein „Zerfallsgesetz“ angeben:

$$N_i(t) = N_i(0) \cdot \exp\left(-\sum_j A_{ij} \cdot t\right)$$

Nun kann man die Lebensdauer τ eines Zustandes definieren als:

$$\tau := \left(\sum_j A_{ij}\right)^{-1}$$
$$\Longrightarrow\ N_i(t) = N_i(0) \cdot \exp\left(\frac{t}{\tau}\right)$$

Um den Zusammehang zwischen der Lebensdauer und der Linienbreite herzustellen betrachtet man einen klassischen harmonischen Oszillator mit Dämpfung:

$$\begin{aligned} 0 &= \ddot{x} + \gamma \cdot \dot{x} + \omega_0^2 \cdot x \\ \Longrightarrow\ x(t) &= x_0 \cdot \exp\left(-\frac{\gamma}{2} \cdot t\right) \cdot \left[\cos(\omega_0 \cdot t) + \frac{\gamma}{2 \cdot \omega_0} \cdot \sin(\omega_0 \cdot t)\right] \qquad \gamma \ll \omega_0 \\ \Longrightarrow\ x(t) &= x_0 \cdot \exp\left(-\frac{\gamma}{2} \cdot t\right) \cdot \cos(\omega_0 \cdot t) \end{aligned}$$

Nun wird ein Ausdruck für die Gesamtenergie des Oszillators und deren zeitliche Entwicklung benötigt. Dazu multipliziert man die DGL des Oszillators mit $m \cdot \dot{x}$:

$$\begin{aligned} 0 &= m \cdot \dot{x} \cdot \ddot{x} + m \cdot \gamma \cdot \dot{x}^2 + m \cdot \dot{x} \cdot \omega_0^2 \cdot x \\ \Longleftrightarrow\ -m \cdot \gamma \cdot \dot{x}^2 &= m \cdot \dot{x} \cdot \ddot{x} + m \cdot \dot{x} \cdot \omega_0^2 \cdot x \\ \Longrightarrow\ -m \cdot \gamma \cdot \dot{x}^2 &= \frac{d}{dt}\left(\underbrace{\frac{m}{2} \cdot \dot{x}^2 + \frac{m}{2} \cdot \omega_0^2 \cdot x^2}_{E_{\text{ges}}}\right) \end{aligned}$$

Für die zeitliche Entwicklung der Abstrahlungsleistung eines Oszillators mit Anfangsamplitude x_0 gilt also:

$$\langle P \rangle = \left\langle \frac{dE_{\text{ges}}}{dt} \right\rangle = -\gamma \cdot m \cdot \langle \dot{x}^2 \rangle = -\frac{1}{2} \cdot \gamma \cdot x_0^2 \cdot \omega_0^2 \cdot e^{-\gamma \cdot t}$$

Mit der oben gefundenen Beziehung für den „Zerfall“ angeregter Zustände gilt:

$$\langle P \rangle = \underbrace{N_i(t)}_{\text{Anzahl}} \cdot \underbrace{A_{ik}}_{\text{Rate}} \cdot \underbrace{h \cdot \nu_{ik}}_{\text{Energie}}$$

Durch schlaues Hingucken errät man aus diesen beiden Gleichungen für $\langle P \rangle$ den Zusammenhang:

$$\gamma = A_{ik} \qquad \text{bzw.} \qquad \gamma = \sum_k A_{ik}$$

Wenn man sich nun das Quadrat der fourier-transformierten Amplitude der Schwingung im Frequenzraum, also $|c(\omega)|^2 := \left|\int_{-\infty}^{\infty} x(t) \cdot e^{i \cdot \omega \cdot t} \cdot dt\right|^2$ auf, so erkennt man, dass die Halbwertsbreite $\Delta\omega$ gerade gleich γ ist. Die Intensität einer Spektrallinie ist:

$$I_{ik} = N_i \cdot A_{ik} \cdot h \cdot \nu_{ik}$$

Aus der Halbwertsbreite einer Linie erhält man jedoch nur Informationen über die Summe aller Einstein-Koeffizienten. Misst man jedoch die Intensität aller Linien (d. h. für alle möglichen Werte von k), so kann man die einzelnen Einstein-Koeffizienten folgendermaßen berechnen:

$$A_{ik} = \underbrace{\sum_k A_{ik}}_{\text{Messwert } \Delta\omega} \cdot \left(\frac{\frac{I_{ik}}{\nu_{ik}}}{\sum_k \frac{I_{ik}}{\nu_{ik}}} \right)$$

Also kann aus der Kombination von Linienbreiten und -intensitäten die Lebensdauer jedes einzelnen Zustandes berechnet werden.

Doppler-Verbreiterung Da man Spektrallinen in der Regel von Gasen misst, haben die einzelnen, emittierenden Atome alle unterschiedliche Pelikulargeschwindigkeiten, welche im ruhenden Spektrometer eine Doppler-Verschiebung hervorrufen, welche bei genauen Messungen die Lebensdauer-Verbreiterung überlagert. Das von einem betrachteten Atom mit der Geschwindigkeit $\overrightarrow{v}$ emittierte Photon habe die intrinsische (Kreis-) Frequenz ω_0 und den Wellenvektor $\overrightarrow{k}$ mit $\omega_0 = c \cdot |\overrightarrow{k}|$. In einem ruhenden Empfänger hat das Photon dann eine Frequenz von $\omega_e = \omega_0 + \overrightarrow{k} \cdot \overrightarrow{v}$. Für die Absorption eines Photons gilt analog $\omega_e = \omega_0 + \overrightarrow{k} \cdot \overrightarrow{v}$.
Nun reduziert man das Problem auf eine eindimensionale Bewegung entlang der z-Achse (Betrachtung entlang der Sichtlinie). Dann gilt:

$$\omega_e = \omega_0 + k_z \cdot v_z = \omega_0 + \left(1 + \frac{v_z}{c}\right)$$

Für die Geschwindigkeitsverteilung setzt man nun eine Maxwell-Verteilung an. Diese ergibt bei insgesamt N_i Teilchen die Anzahl n_i der Teilchen mit der Geschwindigkeit v_z

$$n_i(v_z) \cdot dv_z = N_i \cdot \sqrt{\frac{m}{2 \cdot \pi \cdot k_B \cdot T}} \cdot \exp\left(-\frac{m \cdot v^2}{2 \cdot k_B \cdot T}\right) \cdot dv_z$$

Durch Substitution $v_z \longrightarrow \omega$ folgt:

$$n_i(\omega) \cdot d\omega = N_i \cdot \frac{c}{\omega_0} \cdot \sqrt{\frac{m}{2 \cdot \pi \cdot k_B \cdot T}} \cdot \exp\left(-\frac{c^2 \cdot m \cdot (\omega - \omega_0)^2}{2 \cdot \omega_0^2 \cdot k_B \cdot T}\right) \cdot d\omega$$

Die Intensität der Linie ist (analog zu oben):

$$I_{ik} = N_i(\omega) \cdot A_{ik} \cdot \hbar \cdot \omega_0$$

$$\Longrightarrow \Delta\omega_D = \frac{\omega_0}{c} \cdot \sqrt{\frac{8 \cdot k_B \cdot T \cdot ln(2)}{m}}$$

Da die Doppler-Verbreiterung i. d. R. sehr viel stärker als die Lebensdauer-Verbreiterung ist, muss man das betrachtete Gas entweder sehr stark kühlen oder doppler-freie Messverfahren benutzen (siehe unten).

homogene und inhomogene Verbreiterung Eine homogene Verbreiterung liegt vor, wenn die Breite einer Emissionslinie bei allen Atomen einer Stoffprobe die gleiche Breite aufweist, wie es z. B. bei der Lebensdauer-Verbreiterung der Fall ist. Für das Amplituden-Quadrat $c(\omega)$ (siehe oben) gilt das so gennante Lorentz-Profil:

$$|c(\omega)|^2 = x_0^2 \cdot \left((\omega - \omega_0)^2 + \gamma^2\right)^{-1}$$

Variiert die Frequenz der abgestrahlten Photonen, so spricht man dagegen von einer inhomogenen Verbreiterung. Sie entsteht, wenn sich die doppler-verschobenen Emissionen vieler Atome mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten überlagern. Die Überlagerung ergibt ein Gauss-Profil mit Breite $\Delta\omega$:

$$I(\omega) \propto \exp\left(-\frac{\omega - \omega_0}{0,6 \cdot \Delta\omega}\right)$$

Eine Variante zur dopplerfreien Beobachtung funktioniert folgendermaßen:
Ein starker Laserstrahl, dessen Frequenz ω_0 auf den Übergang $i \to k$ gemäß $\Delta E_{ik} = 2 \cdot \hbar \cdot \omega_0$ eingestellt wurde, wird aufgespalten und in entgegengesetzter Richtung durch das Gas geschickt. Treffen nun je ein Photon aus beiden Laserstrahlen auf ein Atom mit Pelikulargeschwindigkeit v, so gilt für die Frequenzen aus Sicht des Atoms $\omega_1 = \omega_0 \cdot \left(1 + \frac{v}{c}\right)$ und $\omega_2 = \omega_0 \cdot \left(1 - \frac{v}{c}\right)$. Insgesamt wird also folgende Energiemenge auf das Atom übertragen:

$$\Delta E = \hbar \cdot (\omega_1 + \omega_2) = \hbar \cdot \left[\omega_0 \cdot \left(1 + \frac{v}{c}\right) + \omega_0 \cdot \left(1 - \frac{v}{c}\right)\right] = 2 \cdot \hbar \cdot \omega_0 = \Delta E_{ik}$$

Also hebt sich die Dopplerverschiebung der beiden Photonen auf, so dass jedes Atom im Gas die beiden Photonen (zusammen) absorbieren kann. Daher ist die entsprechende Absorptionslinie (fast) nur durch die Lebensdauer verbreitert. Eine kleine Ungenauigkeit entsteht noch durch Atome, die aufgrund ihrer Geschwindigkeit in der Lage sind, zwei Photonen aus einem der Laserstrahlen zu absorbieren, aber dieser Anteil ist i. d. R. sehr gering.