

Šířka a tvar spektrální čáry

Martin Šubr, 2013

Úvod

Ukazuje se, že žádná spektrální čára není dokonale úzká (dokonalá delta funkce). Pomocí spektrálních přístrojů s dostatečně vysokým rozlišením bychom zjistili, že každá čára má ve skutečnosti nějakou nenulovou šířku $d\omega$ – ukazuje se, že každá spektrální čára má jistou **přirozenou šířku**, která může být dále dalšími mechanismy rozšířena, buďto **homogenně** nebo **nehomogenně**. Necht' střed spektrální čáry leží na frekvenci ω_0 . Pak obvykle $d\omega/\omega_0 \ll 1$ (mluvíme o kvasimonochromatickém světle). Pokud je spektrální čára širší, mluvíme obvykle o pásu (např. elektronové přechody mají často strukturu spíše pásů, zatímco u vibračních a rotačních přechodů mluvíme spíše o čarách). Jako míru šířky takovéto čáry zavádíme obvykle veličinu FWHM (full width at half of maximum). Platí:

$$\frac{d\omega}{\omega_0} = \frac{dE}{E_0} = \frac{df}{f_0} = \frac{dv}{v_0} = \frac{d\lambda}{\lambda_0}.$$

První čtyři rovnosti jsou jasné, protože úhlová frekvence, energie, frekvence a vlnočet jsou si veličiny vzájemně úměrné. Poslední rovnost je taky jasná, pokud diferencujeme vztah mezi frekvencí a vlnovou délkou a dosadíme do příslušných vztahů. Příklad: Pokud čára zabírá oblast řekněme od 499 do 501 nm, má pološířku 2 nm a její FWHM je $2/500 = 0,004$. Totéž číslo ale dostaneme, pokud převedeme vlnové délky 499nm a 501 nm na frekvence a dělíme rozdíl těchto frekvencí frekvencí příslušející vlnové délce 500 nm.

Přirozená šířka spektrální čáry

Přirozenou šířku spektrální čáry můžeme objasnit na základě klasického modelu, poloklasického i zcela kvantového.

Klasický model, který vysvětluje přirozený tvar spektrální čáry, je **Lorentzův model**. Je to sice možná až příliš hrubá aproximace, ale i tak to vyjde ☺. V Lorentzově modelu předpokládáme, že elektron je vázaný k jádru na pružince, tj. vratná síla je přímo úměrná vzdálenosti elektronu od jádra. Napíšeme-li si Newtonovu rovnici pro tlumený harmonický oscilátor

$$m\ddot{x} + m\gamma\dot{x} + kx = qE$$

a dosadíme-li do něj závislost elektrického pole E ve tvaru komplexní exponenciály ($E = E_0 e^{-i\omega t}$), můžeme hledat tvar výchylky x rovněž ve tvaru komplexní exponenciály $x = x_0 e^{-i\omega t}$. Z matematického hlediska je totiž řešení výše uvedené obyčejné diferenciální rovnice součtem řešení homogenní rovnice a partikulárního řešení rovnice s pravou stranou. V dostatečně dlouhém čase však bude řešení homogenní části rovnice utlumené (díky nenulové konstantě tlumení γ), proto stačí uvažovat jen partikulární řešení. Řešení pro x má tedy tvar komplexní exponenciály, které má reálnou a imaginární část (x_0 vyjde obecně komplexní, ale komu by se to nelíbilo, může si celý výpočet provést jen se siny a kosiny, je to užitečný, i když o něco delší postup ☺). Reálná i imaginární část x vyjdou ve tvaru Lorentzových křivek. Imaginární část přitom udává energii záření absorbovanou

v látce. Jelikož imaginární část x je absorpční Lorentzova křivka, má i profil spektrální čáry tvar Lorentzovy křivky (tedy nedochází pouze k absorpci přesně frekvence ω_0 , ale s menší mírou dochází i k absorpci okolních frekvencí). Konstanta γ pak přímo souvisí s pološířkou Lorentzovy křivky (pološířka křivky je buďto γ nebo 2γ , to se mi teď přesně nechce počítat ☺).

Jiný (semikvantový nebo kvantový) pohled na věc je tento: Když se odvozuje Fermiho zlaté pravidlo (viz jiná otázka), tak se tam dojde k tomu, že pravděpodobnost přechodu mezi dvěma stacionárními stavy atomu nebo molekuly za jednotku času je součinem nějaké prostorové části (integrál, jehož nulovost nebo nenulovost souvisí s výběrovými pravidly, objeví se tam v prvním přiblížení elektrický dipólový moment přechodu atd...) a delta funkce s argumentem $(\omega - \omega_0)$, což říká, že absorpce (nebo emise) má rezonanční charakter. Ve skutečnosti však musíme uvážit konečnou dobu života vyšších excitovaných stavů, tedy relaxační mechanismy, které omezují dobu setrvání molekuly ve vyšších excitovaných stavech. Každá molekula totiž za čas ztratí část své energie a ať už zářivým, nebo nezářivým přechodem, a dostane se zpátky do základního stavu (obsazovací čísla jednotlivých hladin v rovnováze určuje Boltzmannovo rozdělení). Skutečně, když se v jednom kroku odvozování Fermiho zlatého pravidla doba života vyšších excitovaných stavů zahrne fenomenologicky tak, že klesá exponenciálně s nějakou časovou konstantou Γ , tak výsledný tvar Fermiho pravidla již nebude obsahovat delta funkci, ale bude to absorpční Lorentzova křivka s pološířkou Γ (navíc ale musíme ještě provést tu aproximaci, že se díváme na tu molekulu v časech delších, než je ta samotná doba života (což většinou děláme) jinak by se ten vzorec totiž ještě trochu zkomplikoval...)

Připomenutí: Výpočet se provádí tak, že v době působení poruchy se vlnová funkce rozvine do řady vlastních funkcí neporušeného hamiltoniánu (semiklasický přístup), popř. do direktního součtu vlastních funkcí neporušeného hamiltoniánu a stavů pole (úplně kvantový přístup – zde by vyšla navíc i spontánní emise). Pak se řeší rovnice pro ty vývojové koeficienty semikonzervativním postupem s takovou počáteční podmínkou, že na počátku byl celkový stav molekuly nějaký čistý stav. Aby vyšel Lorentzovský profil spektrální čáry, tak musíme právě tuto počáteční podmínku vynásobit klesající exponenciálou $\exp(-\Gamma t)$ – zkrátka tam tu konečnou dobu vyšších kvantových stavů musíme dodat fenomenologicky.

K odhadu pološířky spektrální čáry můžou dobře posloužit i **relace neurčitosti** mezi energií a časem:

$$\Delta E \cdot \Delta t \geq \hbar.$$

Říká to zhruba to, že čím kratší je doba setrvání molekuly v excitovaném stavu, tím delší musí být neurčitost ve vyzařené energii, a tím je vlastně spektrální čára rozmazanější. Např. u vysokotlakých výbojek dochází ke srážkám elektronů s molekulami častěji, než u nízkotlakých výbojek, tudíž excitované stavy molekul u výbojek s vyšším tlakem žijí kratší dobu a jejich spektrální čára je oproti čarám nízkotlakých výbojek značně rozšířená (může být rozšířená dokonce až to spojitého spektra). V jaderné fyzice lze zase měřit velice krátké poločasy rozpadu některých jader tak, že se namísto přímo této doby, která může být i velmi krátká, měří pološířky rozpadových křivek, a z relací neurčitosti se dopočítá právě poločas rozpadu.

Analogie: Velice krátký laserový puls může mít dobu trvání pouze několik period světelných vln. Z relací neurčitosti dostáváme, že spektrum takového pulsu je velice široké („bílé“ světlo – obsahuje všechny možné vlnové délky, a to i tehdy, pokud je laser naladěn na jednu konkrétní vlnovou délku!) Je to vlastně i obecná vlastnost Fourierovy transformace (FT), že FT převádí „koncentrovanější“ funkci na „zředěnější“ a naopak (FT funkce $\sin x$ na celém intervalu je rovna delta

funkci, FT „oseknuté“ sinové funkce je funkce typu $\sin y / y$, FT Gaussiánu s velkou pološífkou je Gaussián s malou pološífkou a naopak, totéž pro Lorentzovu křivku...). Jinak ty relace neurčitosti můžeme chápat čistě formální analogii k relacím neurčitosti mezi hybností a souřadnicí (pro operátor energie máme v kvantové mechanice výraz $i\hbar\partial_t$, ačkoliv pro čas jako takový přesně vzato v kvantové mechanice žádný operátor nemáme).

Mechanismy rozšíření spektrální čáry

Přirozená šířka čáry může být dále rozšířena buďto homogenně nebo nehomogenně.

Příkladem **homogenního rozšíření** je **rozšíření sycením**. Jedná se o to, když budeme zvyšovat intenzitu dopadajícího světla (prostorovou hustotu spektrální hustoty energie s frekvencí odpovídající energetickému rozdílu dvou uvažovaných hladin), bude se v rovnovážném stavu zvyšovat populace vyšší hladiny a snižovat populace základního stavu. **Pozor:** Toto neříká nic o tom, když se na ty dva uvažované stavy koukneme třeba po 100 ps od excitace, že ten vyšší stav ještě nestačil během takto krátké doby deexcitovat! Ve skutečnosti se jedná o to, jak se změní rozdíl populací základní a vyšší excitované hladiny **v rovnovážném stavu** v důsledku intenzivního záření – musí se napsat rovnice vyjadřující, že počet přechodů zdola nahoru je v rovnovážném stavu stejný, jako počet přechodů shora dolů (zahrnout musíme všechny zářivé i nezářivé přechody), popř. složitější soustavu rovnic, která může zahrnovat i další vyšší excitované stavy, a pak to vyjde. Ukáže se, že čára si v tomto případě zanechává Lorentzův tvar, ale její pološířka se rozšiřuje a výška snižuje (protože je méně molekul v základním stavu), integrální intenzita přitom zůstává zachována. Toto rozšíření se projevuje u všech molekul stejně, proto mluvíme o homogenním rozšíření.

Příkladem **nehomogenního rozšíření** spektrální čáry je **teplotní rozšíření** neboli rozšíření **Dopplerovým jevem**. Jak známo, Dopplerův jev je jev, kdy pozorovatel pohybující se vůči zdroji záření vnímá posunutou frekvenci oproti frekvenci, kterou emituje zdroj záření ve své klidové soustavě. Pokud bychom tedy uvažovali jednu molekulu plynu, která se pohybuje vůči laboratorní soustavě, a zkoumali např. její emisní spektrum (analogicky bychom mohli zkoumat její absorpční spektrum, ale to je velmi podobné, a na emisním spektru se to líp vysvětluje ☺), tak tato molekula emituje trochu jinou frekvenci, než jakou vnímá detektor spojený s laboratorní soustavou. Rozdíl těchto frekvencí je dán skalárním součinem rychlosti molekuly a vlnového vektoru emitované vlny. Vzhledem k tomu, že celková emise (nebo absorpce) je daná souborem velkého počtu molekul, z nichž každá má jinou rychlost (velikost i směr) a každá z těchto molekul emituje (absorbuje) na trochu jinou frekvenci, je výsledný profil spektrální čáry daný superpozicí profilů jednotlivých čar – také bychom mohli říct, že výsledná rozšířená čára je obálkovou křivkou jednotlivých Lorentzových křivek příslušejících jednotlivým molekulám, které jsou ovšem díky Dopplerovu jevu centrovány na trochu jiných frekvencích, a také vždy jiný počet molekul emituje nebo absorbuje na té a té frekvenci... Rozložení velikostí rychlostí molekul v plynu se řídí Maxwell-Boltzmannovým rozdělením:

$$\frac{dN(v)}{N} = K v^2 e^{-\frac{mv^2}{2kT}} dv$$

Nám ale nejde až tolik o rozdělení **velikosti rychlostí** molekul v plynu, ale zajímá nás i jejich **směr!** Pokud zvolíme směr osy z ve směru vlnového vektoru, pak podíl molekul se složkou velikosti rychlosti v_z je

$$\frac{dN(v_z)}{N} = C e^{-\frac{mv_z^2}{2kT}} dv_z$$

Dosadíme-li za diferenciál z-ové složky rychlosti diferenciál frekvence (ze vztahu mezi rychlostí molekuly a změny frekvence dané Dopplerovým jevem), dostaneme vztah, ze kterého vyčteme relativní podíl molekul, které emitují na intervalu frekvencí $(\omega, \omega + d\omega)$. Tedy: Protože rozložení rychlostí molekul plynu je Gaussovské, bude i výsledný tvar spektrální čáry Gaussovský. Pološířka čáry bude

$$d\omega = \frac{\omega}{c} \sqrt{\frac{8kT \ln 2}{m}}$$

Šířka čáry tedy roste s teplotou a klesá s hmotností pohybujících se částic. Pro většinu spekter ve viditelné i IR oblasti je teplotní mechanismus rozšíření obvykle dominantní, takováto pološířka je zhruba 10× až 100× větší, než pološířka daná přirozeným profilem spektrální čáry. Dopplerovské rozšíření je dominantním mechanismem rozšíření zejména u plynů.

Pokud se projevuje zároveň víc mechanismů rozšíření, tj. zanedbáním jednoho z mechanismů by spektrální čára měla čistě Lorentzovský/čistě Gaussovský tvar, bude výsledný profil spektrální čáry dán **konvolucí** těchto dvou profilů. Tvar spektrální čáry daný konvolucí Lorentzova a Gaussova profilu se nazývá **Voigtův** profil. Nicméně, často je jeden z mechanismů rozšíření dominantní, tj. pokud je např. pološířka křivky daná Dopplerovským rozšířením mnohem větší, než pološířka Lorentzovy křivky u přirozené šířky čáry, tak je výsledná pološířka čáry daná převážně tou pološířkou Gaussovy křivky (také bychom mohli říct součtem pološířky Gaussovy křivky a Lorentzovy křivky, ale to obecně pro srovnatelné pološířky neplatí)!

Toto lze trochu víc zobecnit: Výsledný profil spektrální čáry je daný konvolucí tvaru přirozené šířky spektrální čáry a funkce, která popisuje distribuci rezonančních frekvencí (mluvíme o nehomogenním rozšíření). Distribuci rezonančních frekvencí je u tepelného rozšíření daná právě tím Dopplerovým jevem, ale obecně se může jednat např. o distribuci danou různými chemickými okolím molekul, pokud jsou tyto molekuly zabudovány např. do nějaké matrice. Pak je otázkou, jestli tuto distribuční funkci umíme vůbec nějak popsat... I v NMR něco podobného platí...

Rozšíření srážkami (tlakové) může být pružné nebo nepružné. U nepružných srážek vedou srážky molekul B s molekulami A k deexcitaci molekul A, tudíž snižování doby, po kterou je molekula A ve vyšším excitovaném stavu, tudíž ke zvýšení pološířky spektrální čáry. Rychlostní konstantu deexcitace lze napsat jako součet rychlostní konstanty (Einsteinova koeficientu) spontánní emise a rychlostní konstanty dané srážkami. Právě rychlostní konstanta daná srážkami je za dané teploty úměrná tlaku plynu, tj. při vyšším tlaku se molekuly častěji potkávají, a průměrná doba jejich života je kratší. V plynu ovšem souvisí tlak s teplotou a objemem, takže se vše dá dopočítat pomocí stavové rovnice. Např. zvýšení tlaku za stálé teploty způsobí rozšíření čáry, avšak zvýšení teploty za stálého tlaku

naopak zúžení čáry, protože se zvýší objem a tím klesne objemová hustota částic. Např. izochorické zvýšení teploty pak způsobí i zvýšení tlaku, tudíž se pak bude projevovat jak mechanismus tlakového rozšíření, tak mechanismus teplotního rozšíření. Pak záleží na tom, který z těchto dvou mechanismů je dominantní, obecně se ale projevují oba dva. Tlakové rozšíření je ovšem rozšíření homogenní, neboť za jednotku času (srovnatelnou s dobou, po kterou obvykle měříme) prodělá každá molekula velké množství srážek, přičemž pro opravdu velký počet molekul jsou počty srážek, které prodělá každá molekula, víceméně stejné.

U pružných srážek způsobí kolize molekuly B s molekulou A pouze změnu struktury elektronových hladin molekuly A, což vede obvykle ke snížení frekvence přechodu mezi 2 stavy molekuly A, než jaká byla tato frekvence při nekonečné vzdálenosti molekul A a B. Jelikož distribuce vzdáleností, na kterou se dostane molekula B k molekule A, můžeme opět vyjádřit statisticky, má i výsledná rozšířená spektrální čára příslušný tvar (který však nemusí být nutně symetrický – závisí právě na tvaru oné distribuční funkce). Pro odpudivé síly mezi A a B se střed čáry posune k nižším vlnovým a při přitažlivých silách k vyšším vlnovým, neboť při přitažlivých silách jsou elektronové oblaky obou molekul víc rozptýleny mezi obě tyto molekuly, čímž dochází k výraznému snížení energie u základní hladiny a výslednému zvýšení energetického rozdílu mezi oběma hladinami molekuly A (obě hladiny se posouvají energeticky dolů, ale ta spodní o něco víc ☺).

Další faktory ovlivňující tvar spektrální čáry

Nějaké další poznámky, které mě napadly, které mohou způsobovat, že spektrální čáry mohou mít další, těžko definovatelné patvary:

- V praxi jsme mohli pozorovat IR a Ramanova spektra sloučeniny CCl_4 . Chlor ovšem patří mezi prvky, u něhož se mohou vyskytovat dva různé izotopy, a to na rozdíl od většiny lehčích prvků prakticky ve stejném přirozeném izotopovém zastoupení. Jelikož frekvence vibrací závisí na hmotnostech kmitajících jader, jsou trochu odlišné i frekvence vibrací skupiny jader, jichž se zúčastní izotopy ^{35}Cl a ^{36}Cl . Ve spektru se to pak projeví jakýmsi „hrbem“ na té spektrální čáře, protože se jedná v podstatě o překryv dvou jednoduchých čar.
- Pokud je např. u vibračních spekter nezanedbatelná absorpce vyšších excitovaných stavů (typicky druhého excitovaného stavu), můžeme ve spektru pozorovat i čáru odpovídající absorpci např. z druhého do třetího excitovaného stavu (samozřejmě s mnohem menší intenzitou). Odpovídající frekvence je ale obvykle o něco menší než frekvence odpovídající absorpci ze základního do prvního excitovaného stavu, a to kvůli anharmonicitě. Ve spektru se toto projeví jako jakýsi malý „kopeček“ směrem k oblasti nižších frekvencí vůči původní čáře, případně může tento „kopeček“ s původní čarou splynout.
- U elektronových spekter mluvíme spíše o elektronových pásech, než o čarách. Mimo toho, že u elektronových spekter můžeme pozorovat 1 čistě elektronovou čáru (absorpci ze základního do základního vibračního stavu prvního excitovaného elektronového stavu – u pevných látek mluvíme o tzv. zero phonon line), tak můžeme pozorovat i elektronově-vibrační přechody, kde se obecně mění jak elektronový, tak vibrační stav. Dokonce se ukazuje, že za jistých podmínek (změna rovnovážné polohy jader při změně elektronového stavu) může být pravděpodobnější přechod do prvního vibračního excitovaného stavu

prvního elektronového stavu, než do jeho základního vibračního stavu. Stejně tak při nenulové teplotě bychom mohli pozorovat satelitní čáry na nižších frekvencích příslušející přechodům z vyšších vibračních stavů základního elektronového stavu. Molekula s N atomy má však $3N-6$ vibračních stupňů volnosti, proto je množství takovýchto přechodů, které můžeme pozorovat, velmi velké. Místo toho, že bychom pozorovali nějakou satelitní strukturu vibračních čar „ $3N-6$ krát přeloženou přes sebe“, tak se díky teplotě a interakci s rozpouštědlem všechny tyto vibrační satelity slíjí dohromady a vytvoří jeden velký elektronový pás.

- Takovou specialitou je rozšíření čáry průletem. Pokud měříme např. s úzkým laserovým svazkem plynný vzorek, jehož některé molekuly se pohybují velmi vysokou rychlostí, tak ve skutečnosti určitý počet molekul interaguje s laserovým svazkem jen velice krátkou dobu. To opět podle relací neurčitosti přináší určité rozšíření příslušné spektrální čáry.
- **Hole burning**: Pokud máme nehomogenně rozšířenou spektrální čáru (např. Dopplerovsky, tj. každá molekula absorbuje/emituje na trochu jinou frekvenci) a vzorek ozáříme silným (kvazi)monochromatickým světlem (s pološířkou menší, než pološířka Dopplerovsky rozšířené čáry), jehož frekvence ovšem spadá do intervalu frekvencí této Dopplerovsky rozšířené čáry, dojde k jevu, který se označuje jako Hole burning. Na této konkrétní frekvenci totiž dojde ke zvýšení obsazenosti vyšších hladin (viz odstavec o rozšíření sycením), tj. absorpce na této konkrétní frekvenci bude snížena; ve spektrální čáře se objeví tzv. Bennetův zářez. Pokud tato „vypálíme“ zářez přímo do střední frekvence uvažované Dopplerovsky rozšířené čáry, nazývá se tento zářez Lambův zářez.

Zdroje:

- V. Kapsa: Teoretické základy molekulární spektroskopie (přednáška)
- W. Demtroder – Atoms, Molecules and Photons

Tam najdete víc, než se podařilo vecpat sem do toho dokumentu, hlavně některé vzorce, které jsem tady okomentoval často jen slovně...