

Linienverbreiterung

Inhalt

<i>homogene Linienverbreiterung</i>	1
<i>inhomogene Linienverbreiterung</i>	1
<i>1. natürliche Linienbreite (Lorentz-Profil)</i>	1
<i>2. Dopplerverbreiterung</i>	1
<i>3. Stoßverbreiterung (=Druckverbreiterung)</i>	2
<i>4. Sättigungsverbreiterung (LASER)</i>	3
<i>5. Flugzeit-Linienverbreiterung (LASER)</i>	8
<i>6. Linienbreiten in Flüssigkeiten und Festkörpern</i>	9

homogene Linienverbreiterung

tritt auf, wenn die Wahrscheinlichkeit für Emission für alle Moleküle im Zustand E_i gleich groß ist.

Beispiele für homogen verbreitertes Linienprofil:

- natürliche Linienbreite
- Stoßverbreiterung

inhomogene Linienverbreiterung

Die Wahrscheinlichkeit für die Emission einer Frequenz ω ist nicht für alle Moleküle gleich.

Beispiel: *Dopplerverbreiterung*

Die Wahrscheinlichkeit ist für eine bestimmte Frequenz ist abhängig von der Geschwindigkeit der Moleküle.

Nicht alle haben eine Geschwindigkeit, die eine Emission bei dieser speziellen Frequenz zuläßt.

1. natürliche Linienbreite (Lorentz-Profil)

Ist bestimmt von der mittleren Lebensdauer τ der angeregten Atome.

Modell: gedämpfter harmonischer Oszillator (für Atomelektron)

abklingende Schwingungsamplitude \Rightarrow abgestrahlte Welle ist nicht mehr monochromatisch (Fourier-Trafo)

Energie der Eigenfrequenz ω_0 (des harmonischen Oszillators) entspricht einem Übergang $E_i \rightarrow E_k$

$$\text{Energieunschärfe bei Übergang in Grundzustand: } \Delta E_i = \frac{\hbar}{t_i}, \quad \Delta n = \frac{\Delta E_i}{h} = \frac{1}{2pt_i}$$

Bei Übergang zwischen zwei *angeregten* Niveaus tragen die Lebensdauern beider Niveaus zur natürlichen Linienbreite bei. Die entsprechenden Energieunschärfen addieren sich.

2. Dopplerverbreiterung

Hat ein Gauß-Profil; zusammen mit der natürlicher Linienbreite(Lorentz-Profil) ergibt dies ein Voigt-Profil

Ist bei Gasen unter niedrigem Druck die dominierende Ursache der beobachteten Linienbreite.

Moleküle: Maxwell-Geschwindigkeitsverteilung; Allgemein spiegelt sich im Linienprofil die Geschwindigkeitsverteilung in Richtung einer Komponente wieder.

Dopplerbreite ~ Frequenz

Ist für Moleküle mit kleiner Masse größer (höhere Geschwindigkeiten)

$$\Delta n_D = \frac{2n_0}{c} = \frac{\sqrt{2R \ln 2}}{M} = 7,16 \cdot 10^{-7} n_0 \sqrt{\frac{T}{M}} \quad [s^{-1}]$$

$M = N_A \cdot m$: Molmasse

R : allgemeine Gaskonstante

Da nicht nur ν_0 ausgestrahlt (und dann dopplerverbreitert) wird, sondern die natürliche Linienbreite, werden auch alle diese Frequenzen darin dopplerverbreitert, daher erhält man eigentlich kein Gaußprofil, sondern eine Faltung zwischen Lorentz und Gaußprofil, genannt Voigt-Profil (Einhüllende aller dopplerverbreiteter Lorentzprofile).

Für das einzelne Atom handelt es sich nur um eine Verschiebung, nicht um eine Verbreiterung. Erst die Überlagerung der Beträge verschiedener Atome mit verschiedenen Geschwindigkeiten ergeben die Verbreiterung.

3. Stoßverbreiterung (=Druckverbreiterung)

Infolge der Wechselwirkung zwischen zwei sich annähernden Atomen werden die Energieniveaus verschoben in Abhängigkeit vom Abstand der stoßenden Atome. Die Energieverschiebung kann positiv (bei abstoßendem Potential zwischen den Atomen) oder negativ (bei anziehendem Potential zwischen den Atomen) sein.

Die Abstände sind statistisch verteilt um einen Mittelwert \bar{R} , der von Druck und Temperatur des Gases abhängt. Entsprechend sind die Frequenzen n_{ik} statistisch verteilt um einen Mittelwert \bar{n} , der im allgemeinen gegenüber der Frequenz ν_0 des ungestörten Atoms verschoben ist.

Die Verschiebung $\Delta n = n_0 - \bar{n}$ ist ein Maß für die Differenz der Energieverschiebung der beiden Niveaus.

Inelastische Stöße führen zu einer Linienverbreiterung, während elastische Stöße (Phasenstörungenstöße) sowohl zu einer Verbreiterung als auch zu einer Linienverschiebung beitragen. Die Stoßverbreiterung bewirkt eine homogene Linienbreite.

Elastische Stöße:

Energieniveaus kehren nach dem Stoß auf ihr ursprüngliches zurück.

Führt zur Linienverschiebung. Ändert die Phase der Eigenfunktion (effektive Verkürzung der Lebensdauer).

Elastische Stöße können auch die Geschwindigkeit des angeregten Partners A^* ändern. Solche geschwindigkeitsändernden Stöße bringen ein Molekül aus einer Untergruppe $\nu_z \pm \Delta\nu_z$ des Dopplerprofils in eine andere Untergruppe $\nu_z + \Delta\nu_{\text{Stoß}} \pm \Delta\nu_z$ und bewirken damit eine Verschiebung ihrer Absorptions- bzw. Emissionsfrequenz. Ist die Zeit zwischen zwei Stößen größer als die Wechselwirkungszeit der Moleküle mit dem Licht, so führt diese Umverteilung der Untergruppen nicht zu einer Vergrößerung homogenen Linienbreite, sondern zu einer Umverteilung der Besetzungszahlen in den einzelnen Untergruppen. (Dies hat eine Konsequenz für die hochauflösende Sättigungsspektroskopie.) Ist die Stoßzeit klein gegen die Wechselwirkungszeit, so werden die einzelnen Untergruppen gleichmäßig vermischt. Dies führt zu einer homogenen Verbreiterung und unter Umständen auch zu einer Einengung der inhomogenen Doppler-Breite (Dicke narrowing).

Inelastische Stöße:

Anregungsenergie E_i wird oder teilweise innere Energie des Stoßpartners oder Translationsenergie beider Partner umgewandelt. Diese Stöße nennt man auch "löschende Stöße", da sie die Besetzungszahl E_i und damit die Fluoreszenz von E_i vermindern.

Die effektive Lebensdauer wird durch die Stöße verkürzt, wodurch die Linienbreite von E_i ebenfalls größer wird.

Die Linienbreite ist proportional zum Druck p bzw. der Dichte N

Hinweis: Stöße können auch zur Linieneinengung führen
bei langwelligem Licht, wenn:
 $\tau \gg$ Zeit zwischen elast. Stößen
 $\lambda >$ mittlere freie Weglänge

Druckverbreiterung im Plasma (Stark-Effekt-Verbreiterung)

Im Plasma wird die Lebensdauer atomarer Energieniveaus nicht durch die Strahlungsdämpfung (natürliche Linienbreite), sondern durch die Stoßwechselwirkung mit anderen Teilchen begrenzt. Die Hauptrolle spielen dabei nicht Stöße mit deutlicher Anregungsänderung oder Ionisation des emittierenden Atoms, die jeweils zum Abbruch der Emission in der betrachteten Spektrallinie führen, sondern elastische Stöße, bei denen während des Stoßes eine geringe Verschiebung der atomaren Energieniveaus zu einer verübergewandenen "Verstimmung" $\Delta\omega_0$, der ungestörten Emissionskreisfrequenz ω_0 führt. Nach dem Stoß erfolgt die Emission zwar wieder mit ω_0 aber mit einer gewissen Phasenverschiebung gegen die Emission vor dem Stoß.

Für die verschiedenen im Plasma vorkommenden Wechselwirkungen kann die **Frequenzverstimmung**, die ein Störteilchen im Abstand r hervorruft, näherungsweise durch ein Potenzgesetz beschrieben werden:

$$\Delta\omega_0(r) = C_k r^{-k} \quad C_k : \text{(Stark-)Effekt-Konstanten}$$

k	Benennung	
2	linearer Stark-Effekt	Wasserstoffatom und geladenes Störteilchen
3	Resonanzwechselwirkung	zwei Atome derselben Art, Eigendruckverbreiterung
4	quadratischer Stark-Effekt	Atom (nicht Wasserstoff) und geladenes Störteilchen
6	Van der Waals-Wechselwirkung	zwei verschiedene Atome, Fremddruckverbreiterung

Stark-Effekt nennt man die Aufspaltung der Spektrallinien unter dem Einfluß eines elektrischen Feldes. Die Verbreiterung von Wasserstofflinien durch den *linearen Stark-Effekt* läßt sich nicht mit der einfachen Stoßdämpfungstheorie beschreiben.

Resonanz- und *Van der Waals-Verbreiterung* sind typisch für Neutralgase unter hohem Druck, müssen aber auch im Plasma mit hoher Neutralteilchendichte (geringem Ionisationsgrad) berücksichtigt werden.

Bei höherem Ionisationsgrad überwiegt die Stark-Verbreiterung, die für isolierte Linien durch den *quadratischen Stark-Effekt* im mikroskopischen Feld der Plasmaionen und -elektronen hervorgerufen wird und ein **typischer Plasmaeffekt** ist.

Für den quadratischen Stark-Effekt (k=4) gilt:

Die doppelte Stoßfrequenz der "starken Stöße", bei denen der Stoßparameter unter den **Weißkopf-Radius** b_w fällt

$$b \leq b_w \approx \left(\frac{C_4}{v_{th}} \right)^{1/3}$$

ergibt näherungsweise die volle Halbwertsbreite $\Delta\omega_{1/2}$:

$$\Delta\omega_{1/2} \sim n_e \left(\frac{T}{m} \right)^{1/6}$$

mit μ : reduzierte Masse des Emitter-Störteilchenpaares.

Als Störteilchen wirken im Plasma Ionen und Elektronen, die jeweiligen Halbwertsbreiten addieren sich. Wegen der höheren thermischen Geschwindigkeit verursachen die Elektronen den größeren Anteil der Verbreiterung, während die Ionen (je nach ihrer Masse) etwa 10-20% beitragen.

4. Sättigungsverbreiterung (LASER)

homogene Verbreiterung

Aufgrund der bei Lasern erreichbaren hohen Intensitäten bewirkt die Pumpwelle eine teilweise oder vollständige Sättigung der Besetzungsdichten und führt dadurch zu einer zusätzlichen Verbreiterung des Linienprofils des Lasers. Bei einem homogen verbreiterten Übergang ist bei Anregung durch die monochromatische Pumpwelle die Pumprate $P(\omega)$ und damit auch der Sättigungsparameter $S_0 = S(\omega) = P(\omega)/R$ durch ein Lorentz-Profil gegeben. Das Linienprofil des Übergangs wird infolge einer Besetzungszahländerung durch die induzierte Emission bzw. Absorption verändert.

$$\Delta\omega_s = \Delta\omega_0 \sqrt{1 + S_0}$$

mit S_0 : Sättigungsparameter in der Linienmitte

mit $S = \frac{2P}{R_1 + R_2} = \frac{P}{R} = \frac{\text{Pumprate}}{\text{mittlere Relaxation rate}}$: Sättigungsparameter/-wert

Absorptionskoeffizient: $\alpha = \frac{\alpha_0}{1 + S}$

Die Sättigungsverbreiterung ist also vom Sättigungswert S_0 in der Linienmitte $\omega = \omega_0$ abhängig. Ist $S_0 = P_0/R = 1$, d.h. die Absorptionsrate in der Linienmitte gleich der gesamten Relaxationsrate R , so wird die Linienbreite um den Faktor $\sqrt{2}$ größer.

Der homogene Übergang wird verbreitert, weil die Übergangswahrscheinlichkeit und damit der Sättigungsparameter $S(\omega)$ selbst ein Lorentz-Profil hat und deshalb die Sättigung in der Linienmitte stärker als in den Linienflügeln ist. Dies führt zu einer "Stauchung" des Absorptionsprofils und damit zu einer Linienverbreiterung (siehe Grafik 3.12a).

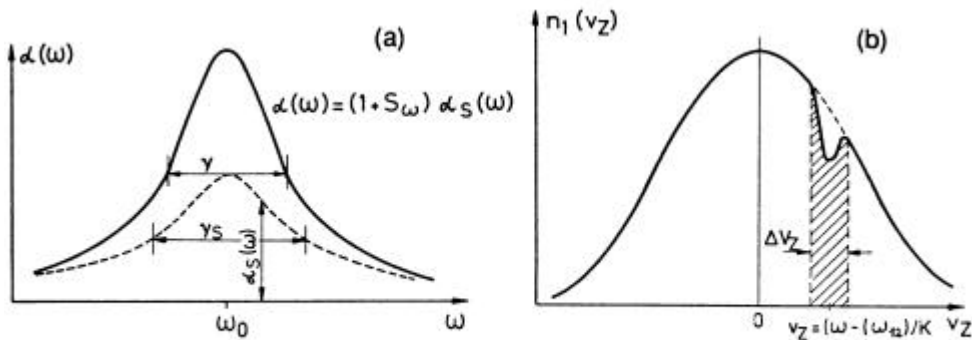


Abb.3.12. Sättigung eines homogen verbreiterten Übergangs (a) und „Lochbrennen“ bei einem inhomogen verbreiterten Übergang (b)

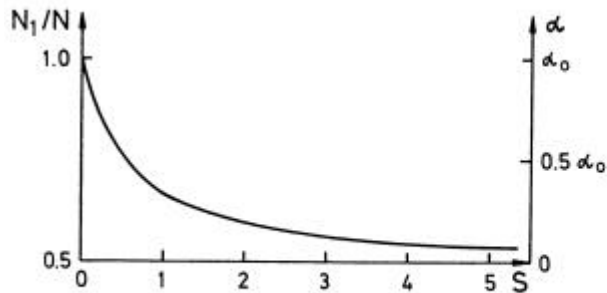


Abb.3.10. Besetzungsverhältnis N_1/N und Absorptionskoeffizient α als Funktion des Sättigungsparameters S

Anmerkungen:

Sättigungsparameter eines Niveaus i :

$$S_i = \frac{B_{ik} I / c}{\gamma_i} = \frac{\text{Wahrscheinlichkeit für induzierte Absorption}}{\text{Wahrscheinlichkeit für Relaxation}}$$

$$= \frac{B_{ik} I / c N_i}{\gamma_i N_i} = \frac{\text{induzierte Absorption rate}}{\text{Relaxation rate}}$$

Sättigungsparameter eines Übergangs $i \rightarrow k$:

$$S_{ik} = \frac{2B_{ik} I / c}{\gamma_i + \gamma_k}$$

Sättigungsintensität I_S Intensität bei der $S_{ik}=1$ wird

$$S_{ik} = \frac{2B_{ik} I_S / c}{\gamma_i + \gamma_k} = 1 \Leftrightarrow I_S = \frac{(\gamma_i + \gamma_k)c}{2B_{ik}}$$

d.h. bei hohem Absorptionskoeffizient ist die Sättigung früher erreicht und bei hohen Relaxationswahrscheinlichkeiten wird die Sättigung später erreicht.

inhomogene Verbreiterung

Wenn eine monochromatische Lichtwelle in z-Richtung eine gasförmige Probe durchläuft, deren Moleküle eine Maxwell-Boltzmann-Geschwindigkeitsverteilung haben, so hängt die Wahrscheinlichkeit, daß ein Molekül ein Photon absorbiert, von seiner Geschwindigkeitskomponente v_z ab. Im System des bewegten Moleküls erscheint die Lichtfrequenz ω Doppler-verschoben zu:

$$\omega' = \omega - \vec{v} \cdot \vec{k} = \omega - v_z k$$

Eine signifikante Absorptionswahrscheinlichkeit tritt nur auf, wenn

$$\omega' - \omega_0 < \Delta\omega_{\text{homogen}}$$

d.h. wenn ω' innerhalb der homogenen Linienbreite $\Delta\omega_{\text{homogen}}$ (bedingt durch natürliche Linienbreite und Stoßverbreiterung) mit der Resonanzfrequenz ω_0 übereinstimmt.

Nur Moleküle in einem schmalen Geschwindigkeitintervall $\Delta v_z = \pm \gamma/k$ um den Wert $v_z = (\omega - \omega_0)/k$ tragen merklich zur Absorption bei.

Durch die Absorption wird die Besetzungsdichte $N_i(v_z)$ des absorbierenden Niveaus in diesem Intervall Δv_z verringert und die des oberen Niveaus $N_k(v_z)$ entsprechend vergrößert (Abb. 7.3)

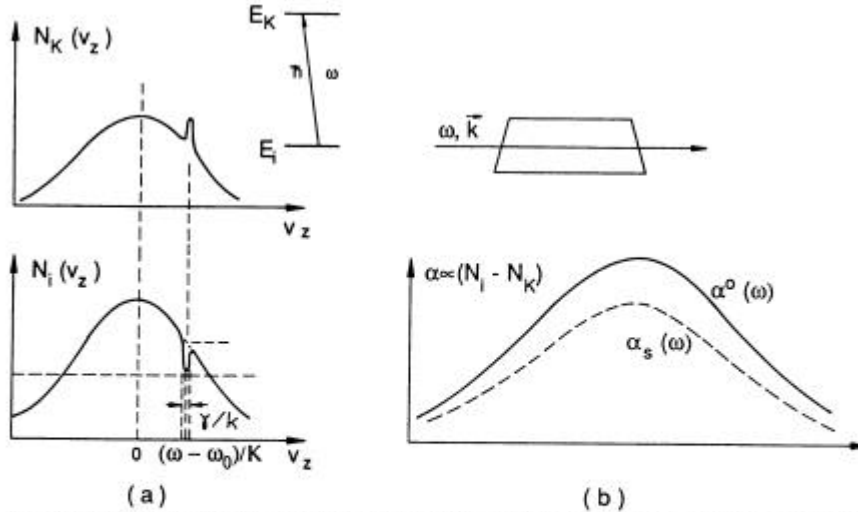


Abb.7.3. Selektive Verringerung der Besetzungsdichte $N_i(v_z)dv_z$ und entsprechende Vergrößerung von $N_k(v_z)dv_z$ bei Absorption von Licht der Frequenz $\omega = \omega_0 - kv_z$ (a). Man beachte, daß für $\gamma_i \neq \gamma_k$ die Lochtiefe in $N_i(v_z)$ und die Spitzenhöhe in $N_k(v_z)$ nicht gleich sind. (b) Sättigung eines inhomogenen verbreiterten Absorptionsprofils $\alpha(\omega)$ beim Durchstimmen eines monochromatischen Lasers über das Doppler-Profil eines molekularen Überganges (gestrichelte Kurve)

Das lokale Minimum in der Besetzungsverteilung bei $v_z = (\omega - \omega_0)/k$, das auch *Bennet-Loch* genannt wird hat eine homogene Breite $\gamma_s = \gamma\sqrt{1 + S_0}$ und eine Tiefe $\Delta N^0(v_z)S_0 / (1 + S_0)$.

Für den Absorptionskoeffizienten $\alpha(\omega) = \pm \int \Delta N(v_z) \sigma(\omega, v_z) dv_z$ (σ : optischer Absorptionsquerschnitt eines Moleküls) erhält man trotz Sättigung wieder ein Voigt-Profil.

Im allgemeinen ist die Doppler-Breite sehr groß gegen die homogene Breite.

Obwohl durch die Absorption des Laserlichtes bei jeder Frequenz ω ein "Loch" in die Besetzungsverteilung gebrannt wird, läßt sich dies nur durch die Absorption des sättigenden Lasers, dessen Frequenz ω über das Doppler-verbreiterte Absorptionsspektrum durchgestimmt wird, *nicht* nachweisen. Der Absorptionskoeffizient

$$\alpha(\omega) = \frac{\alpha^0(\omega)}{\sqrt{1 + S_0}}$$

sinkt im Fall des inhomogenen Absorptionsprofils bei jeder Frequenz ω um denselben Faktor $(1 + S_0)^{1/2}$ (Abb. 7.3b), während er bei einem homogenen Absorptionsprofil um den frequenzabhängigen Faktor $[1 + S(\omega)]$ abnimmt.

Das Bennet-Loch läßt sich jedoch nachweisen, wenn man zwei Laser verwendet:

- Einen Pumplaser, der auf der Frequenz ω_1 festgehalten wird und dort ein Bennet-Loch erzeugt.
- Einen schwachen Abfragelaser mit k_2 , dessen Frequenz ω über das Doppler-Profil durchgestimmt wird und dessen Absorptionsprofil ein Voigt-Profil ist mit einem Loch bei $\omega = \omega_1$.

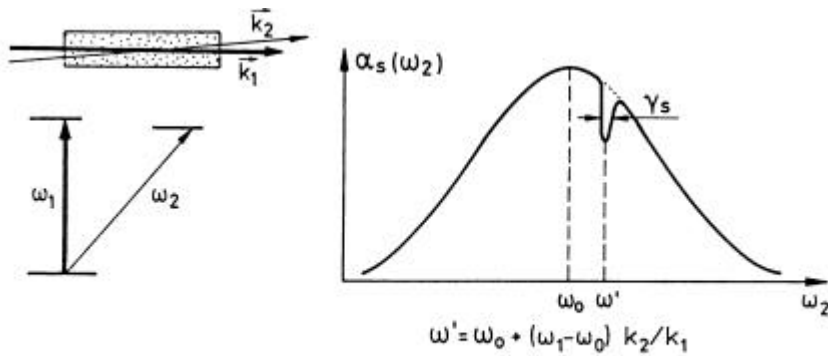


Abb.7.4. Nachweis der durch einen Pumplaser mit $\omega = \omega_1$ erzeugten selektiven Sättigung mit Hilfe eines kollinearen durchstimmbaren Abfragelasers bei $\omega_2 = \omega'$

Pump- und Abfragestrahl können auch dadurch realisiert werden, daß man den einfallenden Laserstrahl in sich reflektiert. Diese Situation ist z.B. verwirklicht, wenn die absorbierende Substanz in den Laser-Resonator gestellt wird. Für den Absorptionskoeffizienten $\alpha(\omega)$ ergibt sich ein Doppler-Profil mit einer Einbuchtung in der Linienmitte bei $\omega = \omega_0$ (Siehe Abb. 7.5c), die nach W. Lamb, der dieses Phänomen zuerst theoretisch gedeutet hat, *Lamb-Dip* genannt wird.

Anschaulich kann man diesen Lamb-Dip folgendermaßen verstehen:

Für $\omega \neq \omega_0$ trägt die Geschwindigkeitsklasse

$$v_z = +(\omega - \omega_0 \pm \gamma/2)/k$$

zur Absorption der einfallenden Welle und die Klasse

$$v_z = -(\omega - \omega_0 \pm \gamma/2)/k$$

zur Absorption der reflektierten Welle bei. Für $\omega = \omega_0$ werden beide Wellen von der selben Klasse im Intervall $2kv_z = 0 \pm \gamma/2$ absorbiert. Die absorbierende Intensität ist für diese Klasse dann doppelt so hoch und die Sättigung entsprechend größer.

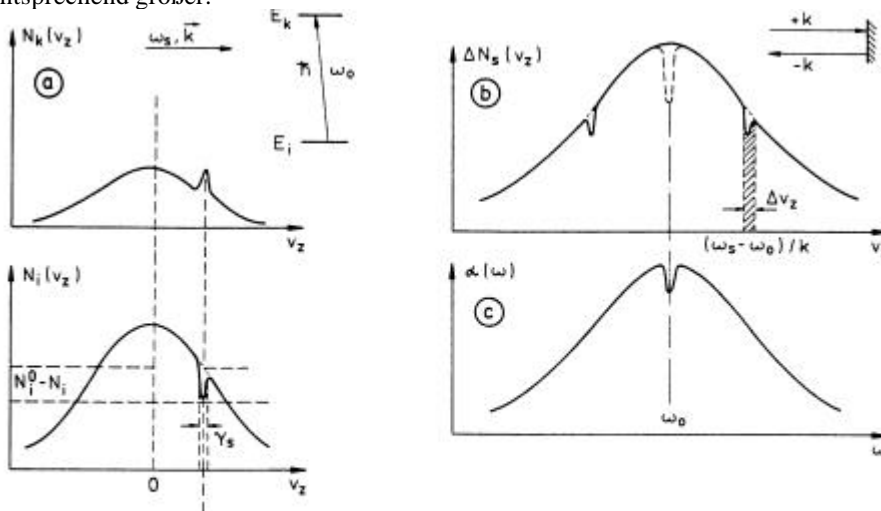


Abb.7.5. Bennett-Löcher in der Besetzungsverteilung $N(v_z)$, erzeugt durch eine Welle (a) und durch die einfallende und die reflektierende Welle für $\omega \neq \omega_0$, (b) und für $\omega = \omega_0$, (gestrichelt), (c) Lamb-Dip im Absorptionsprofil $\alpha(\omega)$

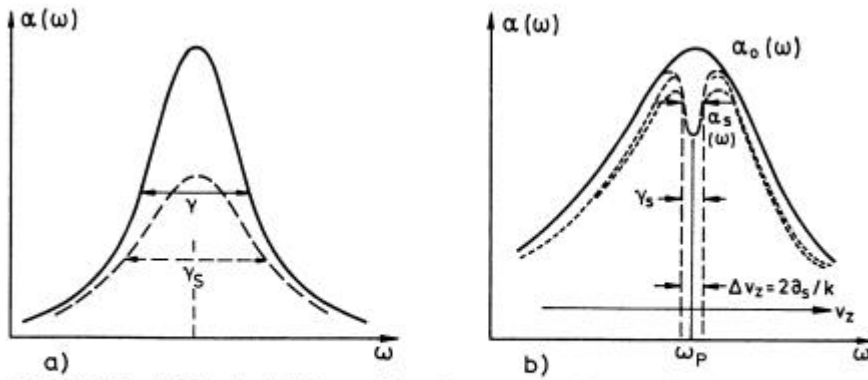


Abb.7.6. Vergleich der Sättigung eines homogenen (a) und eines inhomogenen (b) Absorptionsprofils durch einen monochromatischen Pumplaser der Frequenz ω_p , die nachgewiesen wird mit einem durchstimmbaren Probenlaser der Frequenz ω . (Gestrichelt Kurve: Stehende Welle, durchgezogene: Schwache Abfragewelle)

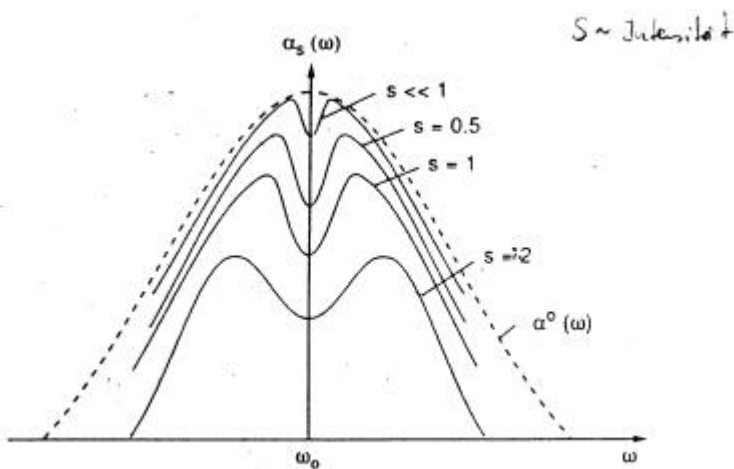


Fig.7.7. Lamb dips for several values of the saturation parameter S_0

Sättigungsspektroskopie

Die Sättigungsspektroskopie beruht auf der selektiven Sättigung Doppler-verbreiteter Molekülübergänge, bei der die spektrale Auflösung nicht mehr durch die Doppler-Breite, sondern durch die viel schmalere Breite der erzeugten Lamb-Dips bestimmt wird. Der Vorteil dieser Technik gegenüber der Doppler-begrenzten Spektroskopie soll an einem Beispiel zweier Übergänge von einem gemeinsamen Niveau a zu zwei energetisch dicht liegenden Niveaus b und c illustriert werden (Abb. 7.7). Auch wenn sich die Doppler-Profile der beiden Linien völlig überlappen, sind die Lamb-Dips deutlich zu trennen, solange ihr Abstand $\Delta\omega > 2\gamma_s$ (das Doppelte der homogenen Linienbreite (???) ist.

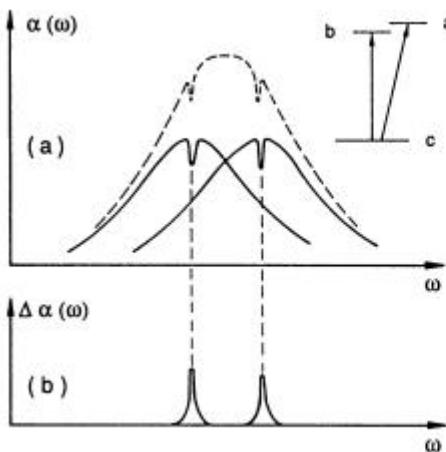


Abb.7.7. Spektral getrennte Lamb-Dips zweier sich überlappender Doppler-Profile (a) und (b) mit Amplitudenmodulation des Pumplasers und Lock-in Nachweis

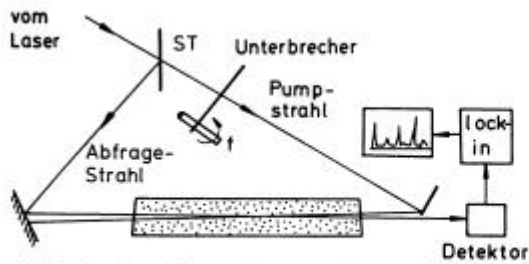


Abb.7.8. Experimentelle Anordnung für die Sättigungsspektroskopie, bei der die Absorption der Abfragewelle nachgewiesen wird

Abb. 7.8 zeigt eine mögliche Anordnung für die Sättigungsspektroskopie. Der Ausgangsstrahl eines durchstimmbaren Lasers wird durch den Strahlteiler St in einen schwachen Abfragestrahl und einen stärkeren Pumpstrahl aufgeteilt, die beide die Absorptionszelle fast antikollinear durchlaufen. Stimmt man die Laserfrequenz ω über die Absorptionslinien der Moleküle in der Zelle ab, so zeigt die transmittierte Abfragelaser-Leistung $I_t(\omega)$ die Doppler-verbreiterten Absorptionslinien mit ihren Lamb-Dips (Abb. 7.7a). Wird der Pumpstrahl periodisch unterbrochen, so wird abwechselnd die Abfragestrahl-Absorption mit bzw. ohne Pumplaser gemessen. Mit einem phasenempfindlichen Verstärker (Lock-in) läßt sich daher die Differenz $\Delta\alpha(\omega)$ messen und damit der Doppler-Untergrund eliminieren (Abb. 7.7b und 7.9).

Bei geringen Dichten der absorbierenden Moleküle wird die Absorption des Probenlasers sehr klein. In solchen Fällen ist der Nachweis der laserinduzierten Fluoreszenz oft günstiger. (Demtröder Seite 294ff.)

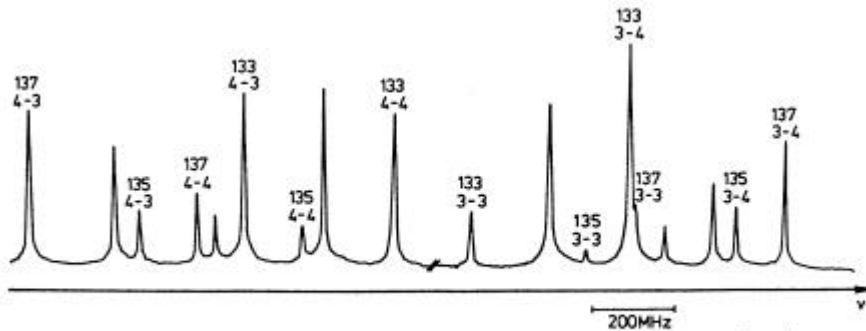


Abb.7.9. Sättigungsspektrum aller HFS-Komponenten des $6^2S_{1/2} \rightarrow 7^2P$ -Überganges bei $\lambda=459.3 \mu\text{m}$ in einem Gemisch von ^{133}Cs , ^{135}Cs und ^{137}Cs [7.9]

5. Flugzeit-Linienverbreiterung (LASER)

Tritt auf bei:

Molekülstrahl geht senkrecht oder schräg durch einen Laserstrahl

⇒ Es kann vorkommen, daß: Aufenthaltsdauer im Laserstrahl < Lebensdauer des Niveaus

Die Linienbreite ist in einem solchen Fall nicht durch die Lebensdauern der Niveaus, sondern durch die Flugzeit bestimmt.

$$\delta\omega_{\text{Flugzeit}} = 4\sqrt{2 \cdot \ln 2} \frac{\bar{v}}{d}$$

Eine genauere Berechnung des flugzeitbedingten Linienprofils für den Fall, daß ein Laserstrahl senkrecht mit einem Molekülstrahl gekreuzt wird, muß berücksichtigen, daß die Moleküle nicht alle die gleiche Geschwindigkeit haben, sondern im allgemeinen eine Maxwell'sche Geschwindigkeitsverteilung zeigen. Man muß daher für die einzelnen Moleküle verschiedene obere Grenzen $T_i=d/v_i$ einsetzen und erhält dann das Linienprofil durch die Überlagerung der Beträge der einzelnen Moleküle. Hinsichtlich der Halbwertsbreite unterscheidet sich das Ergebnis jedoch nicht wesentlich von obiger Formel, wenn man dort für \bar{v} die Wurzel aus

dem mittleren Geschwindigkeitsquadrat $\sqrt{\langle v^2 \rangle} = \sqrt{3k_B T / m}$ einsetzt.

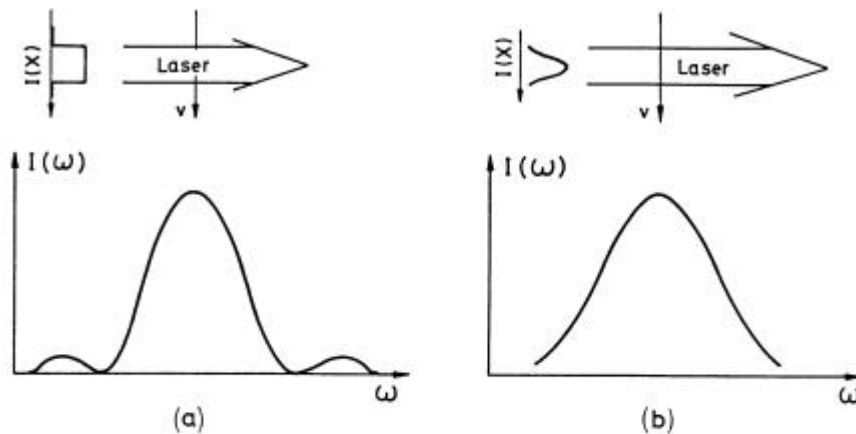


Abb.3.13a,b. Flugzeitlinienverbreiterung einer Absorptionslinie. Frequenzprofil der Absorptionswahrscheinlichkeit für ein Atom, das den Laserstrahl senkrecht durchquert: (a) Bei rechteckigem Intensitätsprofil des Laserstrahls (b) bei einem Gauß-Profil

Es gibt noch einen weiteren Effekt, der zur Linienbreite beiträgt und der von der Krümmung der Phasenflächen in einem Gaußstrahl herrührt. Wenn ein Molekül auf einer geraden Bahn in x-Richtung durch den Laserstrahl fliegt, der sich in z-Richtung ausbreitet, wechselwirkt es an verschiedenen Orten x mit einem Feld verschiedener Phase. Die genauere Berechnung ergibt, daß man hier wieder ein Gaußprofil für die Flugzeitverbreiterung erhält, jedoch mit einer größeren Halbwertsbreite:

$$\delta\omega_{\text{Flugzeit+Phase}} = \delta\omega_{\text{Flugzeit}} \cdot \left[1 + \left(\frac{\pi d^2}{R\lambda} \right)^2 \right]^{1/2}$$

wobei R der Krümmungsradius der Phasenflächen und λ die Wellenlänge des Lasers ist. Für ebene Wellenfronten ($R \rightarrow \infty$) geht dies wieder in die erste Form über.

6. Linienbreiten in Flüssigkeiten und Festkörpern

Flüssigkeiten

große Dichten \Rightarrow geringe Abstände zum Nachbarn \Rightarrow Wechselwirkungen
auch strahlungslose Übergänge durch intensive Wechselwirkung
 \Rightarrow Verkürzung der spontanen Lebensdauer eines angeregten Zustandes
 \Rightarrow starke Stoßverbreiterung (homogene Linienbreite)

Im Falle von angeregten Molekülen kann diese Linienbreite größer werden als der Abstand zwischen benachbarten Schwingungs-Rotationslinien, so daß ein breites, kontinuierliches Emissions bzw. Absorptionsspektrum entsteht. Beispiel: Farbstoffmoleküle in Flüssigkeiten

Festkörper

Schwingungen bei Temperatur T \Rightarrow zeitlich veränderliche Feldstärke \Rightarrow Verbreiterung der Energieniveaus
strenge Kristallstruktur: homogene Verbreiterung (läßt sich durch Abkühlen verringern)
amorphe Festkörper (Gläser): inhomogene Verbreiterung, da unterschiedlich starke Einflüsse auf verschieden gelagerte Atome \Rightarrow nicht für alle Atome gleiche Wahrscheinlichkeit für einen bestimmten Übergang
 \Rightarrow Überlagerung vieler homogener Anteile unter inhomogener Verbreiterung.

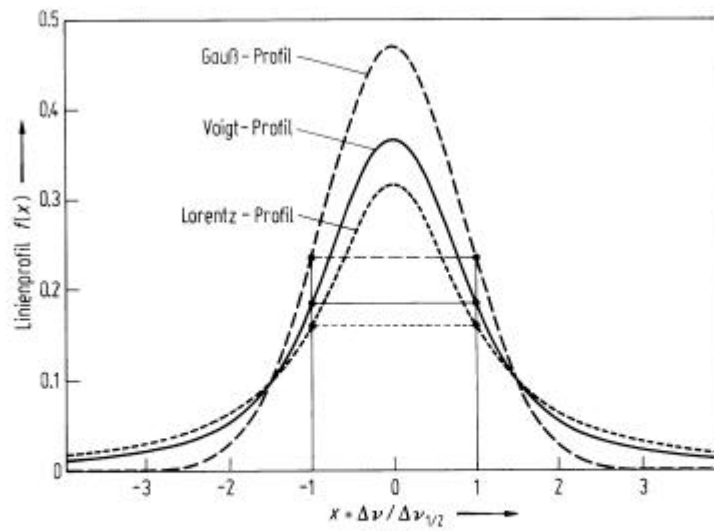


Abb. 2.40 Lorentz-, Gauß-(Doppler-) und Voigt-Profil derselben Halbwertbreite und „Gesamtintensität“ (Fläche unter den Kurven). Das dargestellte Voigt-Profil ergibt sich bei der Faltung eines Lorentz-Profiles mit einem Gauß-Profil derselben Halbwertbreite. $\Delta\nu_{1/2}$ ist hier die halbe Halbwertbreite (HWHM).