

3. A spektrumvonalak alakja

Az egyszerű klasszikus modellünk alkalmazásával az 1.1 fejezetben láttuk, hogy egy atom sugárzása nem lehet szigorúan monokromatikus. Azt is megmutattuk, hogy a sugárzás frekvencia eloszlása a spektrum természetes alakját, a Lorenz alakot eredményezi.

A klasszikus modellhez képest most jóval általánosabban szeretnénk leírni az adott rendszert. Olyan leírást és ahhoz tartozó fizikai mennyiséget szeretnénk találni, amely nem csak folytonos feketetest-sugárzást és Boltzmann-eloszlást feltételez, hanem az 1 és 2 állapotok más, nem-termikus betöltöttsége mellett diszkrét sugárzási spektrumot is megenged, sőt, az állapotok időbeli megváltozásáról is számot tud adni.

3.1 A vonalak függvény

Kvantummechanikai alapokon sejthetjük, hogy egy atom $|1\rangle \rightarrow |2\rangle$ ténylegesen megvalósult átmenetéhez tartozó ω_{21} frekvencia többé-kevésbé monokromatikus. Ugyanakkor azt is tudjuk, hogy az atom csak valamilyen valószínűséggel tartózkodik az $|1\rangle$ illetve $|2\rangle$ állapotokban. A Heisenberg-féle határozatlansági reláció idő-energiára vonatkozó alakja ($\tau\Delta E \geq \hbar$) szerint¹ egy állapot energiáját szigorúan véve nem határozhatjuk meg. Ez azt jelenti, hogy az állapotok energiaszintjeinek egy keskeny de véges eloszlása van, azaz az energiaállapotok „elkentek”. Következésképpen, ha az atom csak bizonyos valószínűséggel van egy állapotban, akkor létezik annak az állapotnak valószínűségi függvénye, két ilyen állapot közti átmenetnek pedig egy valószínűségi eloszlása frekvenciában. Ezt a relatív eloszlást az un. $g(\nu)$ *vonalak függvény* segítségével a

$$g(\nu)d\nu \quad (3.1)$$

alakban adhatjuk meg. A $g(\nu)$ dimenziója Hz^{-1} .

Mivel kísérleteinkben mindig részecskék sokaságát vizsgáljuk, ezért a (3.1) eloszlást gyakorlatilag egyetlen mérésből meg tudjuk állapítani. Ellenkező esetben, azaz, ha csak egyetlen atomi rendszert vizsgálhatnánk, akkor több százszor vagy több ezerszer kellene ugyanazon atom ugyanazon állapotai közti átmenetet mérnünk, míg megkapnánk az eloszlás függvényt.

„Spontán emissziós” értelmezés

A fentiek alapján tehát $g(\nu')d\nu'$ annak a valószínűsége, hogy egy spontán emittált foton frekvenciája $\nu' + d\nu'$ közé esik. Minthogy az adott folyamatban kibocsátott összes foton valamilyen frekvenciával bír, így

$$\int_0^\infty g(\nu')d\nu' = 1 \quad (3.2)$$

fennáll. A vonalak függvény maximuma közelítően $g(\nu_{21}) \sim 1/\Delta\nu$.

Mivel általában a központi frekvenciához (ν_{21}) képest az egyes állapotok frekvenciában mért (energia)kiszéledése kicsi, ezért feltételezhetjük, hogy a spontán emisszió valószínűségi változása (sebessége) az átmenet minden frekvenciájára ugyanaz lesz, tehát az A_{21} ezen a keskeny frekvenciatartományon belül konstans. Egy felület által körbevett térfogatrészben található atomok teljes térbe kisugárzott spontán emissziós teljesítményt tehát

¹ Egy sugárzó atomi rendszer τ ideig tartó megfigyelése (mérése) alatt a rendszer állapotának energiáját legfeljebb $\Delta E (\geq \hbar/\tau)$ pontossággal mérhetjük meg. Vagy, ami ezzel egyenértékű, egy ΔE energia-szélességű állapotból való (sugárzásos) átmenet legalább $\tau (\geq \hbar/\Delta E)$ ideig tart.

úgy számíthatjuk ki, hogy tudjuk, hogy a felületet elhagyó sugárzás egyenlő a felület által körbevett térfogat-egységben végbement elemi foton-kibocsátások összegével, azaz

$$\{I(v)dv\}[a \text{ felület területe}] = \{hv \cdot N_2 g(v)dv\}[a \text{ felület által körbevett térfogat}]. \quad (3.3)$$

Ennek alapján megállapíthatjuk, hogy $g(v)dv$ mérése lehetséges nagy felbontású (pl. Fabry-Perot) spektrométerrel.

„Abszorpció” és „indukált emisszió” értelmezés

$g(v')dv'$: a külső sugárzás abszorpciójának relatív erőssége, melyet az $|1\rangle$ állapotban lévő atomok a $v', v'+dv'$ tartományban mutatnak.

$g(v')dv'$: a $v', v'+dv'$ intervallumba eső (külső) sugárzás által keltett stimulációs hatás relatív erőssége, mely során az $|2\rangle$ állapotban lévő atomok (belső) energiájuk leadására kényszerülnek.

Mindkét esetben a “külső sugárzás” nem más, mint a $v', v'+dv'$ intervallumba eső elektromágneses energiasűrűség, azaz az (1.43)-ban megismert $\rho(v')dv'$ spektrális energiasűrűség.

“Rate”-egyenletek

Fontos felismernünk, hogy az Einstein-féle koefficiensek közti (2.22) és (2.23) összefüggések egyenes következménye, hogy a mindhárom elemi folyamat esetén *ugyanazon* $g(v)$ vonalalakfüggvény lép fel. Mindezek alapján a (2.15)-(2.18) formulákat teljesen általánossá tudjuk tenni, azaz megkapjuk az un. “rate”-egyenleteket¹, melyek az adott folyamat idő- és spektrális leírását teljesen leírják. Feltéve, hogy a gerjesztett állapot csak sugárzásos átmenetekkel rendelkezik, kapjuk

$$\left. \frac{dN_2}{dt} \right|_{\text{sug}} = -A_{21}N_2 \int_0^\infty g(v')dv' + B_{21}N_1 \int_0^\infty \rho(v')g(v')dv' - B_{21}N_2 \int_0^\infty \rho(v')g(v')dv'. \quad (3.4)$$

A (3.4) egyenlet jelentésével kapcsolatos további vizsgálódásainkat a gyakorlati életben leggyakrabban előforduló két esetre korlátozzuk. Ha a külső sugárzás spektrális kiterjedése jóval nagyobb, mint a vizsgált átmenet vonalalak függvényéé², akkor (3.2) felhasználásával

$$\int_0^\infty \rho(v')g(v')dv' = \rho(v_{12}) \int_0^\infty g(v')dv' = \rho(v_{12}) \quad (3.5)$$

adódik. Ezt az eredményt visszahelyettesítve a (3.4) egyenletbe közvetlenül az Einstein-formulát kapjuk vissza.

Ha a vonalalak függvény spektrális szélességéhez képest a külső sugárzás közel monokromatikusnak tekinthető³, akkor

$$\rho(v') \approx \rho_v \cdot \delta(v'-v). \quad (3.6)$$

Eképpen

$$\left. \frac{dN_2}{dt} \right|_{\text{sug}} = -A_{21}N_2 - B_{21}N_2\rho_v g(v) + B_{21}N_1\rho_v g(v),$$

¹ Az irodalomban sokszor az általános (3.4) alak megfelelő feltételek mellett egyszerűsített, (3.14) változatát nevezik “rate” egyenleteknek.

² Ekkor a külső sugárzás úgy tekinthető, mintha azt egy “fekete test” hozná létre.

³ Folytonos lézerek alkalmazásával könnyen megvalósítható, gyakori vizsgálati körülmény.

amit (2.22), (2.23) és (1.43) felhasználásával

$$\left. \frac{dN_2}{dt} \right|_{\text{sug}} = -A_{21}N_2 - \left\{ A_{21} \frac{\lambda^2}{8\pi n^2} g(\nu) \right\} \frac{I_\nu}{h_\nu} \left[N_2 - \frac{g_2}{g_1} N_1 \right] \quad (3.7)$$

alakban írhatunk le.

Mivel a külső mező spektrális energiasűrűségének időegységre eső csökkenését egyedül az abszorpció okozza, így (2.16) felhasználásával

$$\frac{d(\rho_\nu d\nu)}{dt} = h\nu g(\nu) B_{12} N_1 \rho_\nu d\nu \quad (3.8)$$

adódik. A külső sugárzás intenzitásának dx úton való gyengülésére (1.43) figyelembevételével írhatjuk

$$-\frac{dI_\nu}{dx} = \frac{h\nu}{c/n} g(\nu) B_{12} N_1 I_\nu \quad (3.9)$$

Az 1.2 fejezetben követett gondolatmenethez hasonlóan az abszorpciós együttható most is egyszerűen számítható

$$\alpha(\nu) = \frac{h\nu}{c/n} g(\nu) B_{12} N_1 = \sigma_a(\nu) N_1, \quad (3.10)$$

ahol egyúttal az abszorpciós hatáskeresztmetszetet

$$\sigma_a(\nu) = \frac{h\nu}{c/n} g(\nu) B_{12} \quad (3.11)$$

is definiáltuk. Ismét látható, hogy az abszorpciós együttható görbe alatti területe a vonalaktól független, azaz

$$\int_0^\infty \alpha(\nu') d\nu' = \frac{h\nu}{c/n} B_{12} N_1 \underbrace{\int_0^\infty g(\nu') d\nu'}_{=1} = \frac{h\nu}{c/n} B_{12} N_1. \quad (3.12)$$

Az abszorpciós hatáskeresztmetszethez hasonlóan, (3.7) és (3.11) alapján célszerű definiálnunk¹ a

$$\sigma_e(\nu) = \frac{\lambda^2}{8\pi n^2} g(\nu) A_{21} \left(= \frac{h\nu}{c/n} g(\nu) B_{21} \right) \quad (3.13)$$

(indukált)emissziós hatáskeresztmetszetet is.

A abszorpció következtében gyengülő beeső sugárzás, valamint az emisszió miatt erősödő teljes mező intenzitásának helyfüggésére (3.7)-(3.11) alapján a

$$\frac{dI(\nu_{12})}{dx} = -\sigma_a(\nu_{12}) I(\nu_{12}) \cdot N_1 + \sigma_e(\nu_{12}) I(\nu_{12}) N_2 + \frac{h\nu_{12}}{\tau} N_2 \quad (3.14)$$

formulát nyerjük, ahol τ - (2.12)-hez hasonlóan - a spontán emisszió² élettartama

$$\frac{1}{\tau} = \int_0^\infty g(\nu') A_{21} d\nu = A_{21} \quad (3.15)$$

ahogyan azt vártuk is.

¹ Az emissziós ill. abszorpciós hatáskeresztmetszetek szemléletes jelentése: a $I_\nu/h\nu$ fotonfluxussal szemben mutatott hatásos atomi felület.

² Általánosabban: lumineszcencia.

3.2 Természetes vonalszélesség

A 3.1 fejezet elején írtak szerint az atom véges valószínűséggel tartózkodik valamely konkrét energiaállapotban, az egyes nívók elkentek. Legyen $P_2(E)dE$ az E_2 energiához közeli, az E_2, E_2+dE sávban fekvő állapot valószínűsége. Ekkor $N_2 P_2(E) dE$ adja meg azon atomok számát, melyek energiája E_2, E_2+dE közé esik. Hasonló mennyiségeket vezethetünk be az 1 állapotra is.

A klasszikus úton levezetett vonalak Lorentz-eloszlást mutatott. Tételezzük tehát fel, hogy $P(E)$ is Lorentz-eloszlású¹

$$P_j(E) = P_j(E) = \frac{1}{2\pi} \frac{\Delta E_j}{(E - E_j)^2 + (\Delta E_j/2)^2}, \quad j=1,2, \quad (3.16)$$

ahol ΔE_j az E_j állapot félértékszélessége, melyre teljesül, hogy

$$\Delta E_j \ll E_2 - E_1. \quad (3.17)$$

Egy $h\nu$ energiájú foton spontán emissziója feltételez egy betöltött dE állapotot E_2 közelében és egy betöltetlen dE állapotot E_1 közelében, mely pontosan $h\nu$ -vel van alatta az E_2 körülnek. A teljes átmeneti valószínűség kiszámításához ezért összegezni kell az összes olyan átmenetre, melyek között pontosan az adott $h\nu$ -nyi az energiakülönbség²

$$g(h\nu) = \int_{-\infty}^{\infty} P_1(E') P_2(E' + h\nu) dE' \quad (3.18)$$

Azaz az 1. illetve a 2. sávra³

$$E = E_1 + E', \quad E = E_2 + E' = E_1 + h\nu + E',$$

valamint $\delta = h\nu - (E_2 - E_1)$. Ekkor

$$P_1(E') = \frac{\Delta E_1}{2\pi((E')^2 + (\Delta E_1/2)^2)} = \frac{\Delta E_1}{2\pi((E - E_1)^2 + (\Delta E_1/2)^2)}$$

és

$$P_2(E') = \frac{\Delta E_2}{2\pi((E' + \delta)^2 + (\Delta E_2/2)^2)} = \frac{\Delta E_2}{2\pi((E + h\nu - E_1)^2 + (\Delta E_2/2)^2)},$$

aminek segítségével a (3.18) integrált kiszámítva a

$$g(h\nu) = \frac{1}{2\pi} \frac{\Delta E_1 + \Delta E_2}{(h\nu - (E_2 - E_1))^2 + ((\Delta E_1 + \Delta E_2)/2)^2},$$

vagyis a

$$g(\nu) = \frac{1}{2\pi} \frac{\Delta \nu}{(\nu_{21} - \nu)^2 + (\Delta \nu/2)^2} \quad (3.19)$$

vonalalak függvényt kapjuk. A vonal félértékszélessége

$$\Delta \nu = \frac{1}{2\pi} \left(\frac{1}{\tau_1} + \frac{1}{\tau_2} \right), \quad (3.20)$$

mely felírásánál felhasználtuk az állapotok energiaszélességére és élettartamára vonatkozó határozatlansági összefüggést (lásd 3.1 fejezet első bekezdése).

¹ Hangsúlyozandó a klasszikus és a jelen tárgyalás közti különbség: itt csak azt tételezzük fel, hogy az egyes állapotok energia-eloszlása Lorentz-alakú!

² A vonalak a két energiasávból adódó valamiféle „egyesített valószínűséget” mutatnak.

³ E' : az energia-változó.

Általános esetben egy állapotból való átmenet nem csak sugárzásos lehet, így az állapot élettartama, mint olyan, nincs kizárólagos összefüggésben a sugárzással. Ugyanakkor az általunk - a spektroszkópiában - vizsgált átmenetek mindig legalább részben sugárzásosak, ezért a fentiek alapján létezik egy minimális sávszélesség (vonalszélesség), melyet csakis a sugárzásos átmenethez tartozó élettartam – vagy (3.15) felhasználásával – az A koefficiensek adnak meg

$$\Delta\nu_t = \frac{1}{2\pi}(A_1 + A_2) . \quad (3.21)$$

Sugárzás nélküli átmenet jelenlétében¹ az állapot élettartama csökken. Az eddigi gondolatmenetünk alapján az általánosan félértékszélesség a

$$\Delta\nu = \frac{1}{2\pi}(A_2 + k_2 + A_1 + k_1) \quad (3.22)$$

formában írható fel, ahol k_1 és k_2 a sugárzás nélküli átmenetek valószínűségi változása.

Fontos eredményünk tehát, hogy a természetes vonalak függvény szintén Lorentz alakú, a vonalszélességet pedig az energianívók sugárzásos élettartama - vagy másképpen a spontán emisszió átmeneti valószínűségváltozása - határozza meg. Mivel (2.23) alapján $A_j \sim \nu^3$, így mind az élettartam, mind pedig a sávszélesség erősen függ az átmenet frekvenciájától azaz energiájától.

Példa.

Atomi elektromos átmenetek:

$$\tau \sim 10\text{ns} \Rightarrow \Delta\nu \approx 16 \text{ MHz}$$

Molekuláris rotációs átmenet: $\Delta\nu \sim 10^4\text{-}10^5 \text{ Hz}$

$$\text{vibrációs : } \Delta\nu \sim 20 \text{ kHz}$$

$$\text{elektromos: } \Delta\nu \sim 30\text{MHz}$$

3.3 Vonalkiszélesedési mechanizmusok

A "nulladik" közelítésben két állapot közti sugárzásos átmenetnek monokromatikus spektrumot kellene eredményeznie. Minden olyan hatást, ami ezt a monokromatikusságot elrontja, kiszélesedési mechanizmusnak nevezzük. Ha a vizsgált anyagalmaz részecskéire az adott fizikai mechanizmus azonosan hat, azaz a részecskéket egymástól a hatás nem különbözteti meg, akkor *homogén kiszélesedésről* beszélünk. Ugyanakkor *inhomogén a kiszélesedés*, ha a részecskéket a kiszélesedést okozó hatás valamilyen tulajdonságuk alapján meg tudja különböztetni.

Ütközési kiszélesedés (gázokban: nyomás-kiszélesedés)

A „reakció-egyenlet”



alján úgy tűnik, semmi sem történt, de! Ez egy rugalmas ütközést ír le az $|1\rangle$ és $|2\rangle$ atomi állapotokban lévő atomok és „valami” között. Valami: $[M]$ a sűrűsége / koncentrációja. Az ütközés ideje általában jóval rövidebb, mint az állapot élettartama². Ezért a folyamatot úgy

¹ Lehetséges például, hogy egy, a $|2\rangle$ állapotban lévő atom egy más típusú atommal ütközik, és így veszti el gerjesztettségét.

² Az ütközés ideje közelítően = (atomi átmérő)/(atomok termikus sebessége) $\approx 0.1\text{nm}/300\text{m/s} \approx 0.3\text{ps}$.

tekinthetjük, hogy az ütközés alatt az $E_{2,1}$ energiafüggvények „időfüggő”-ként viselkednek, de az ütközés rugalmas jellege miatt a végén az értékük nem változik. Vagyis klasszikus képben a kisugárzott energia időfüggésében jelentkezik egy ugrás, ami a megfelelő frekvenciaképben ez kiszélesedést okoz¹.

Ugyanez a kvantummechanikai modellben: a mozgó részek (atomok) hullámfüggvényének fázisát megszakítják az ütközések, így a kisugárzott energia, mint a hullámfüggvényhez tartozó sajátérték, is „lökötést” mutat.

Legyen az ütközések átlagos gyakorisága $v_{\bar{u}}$. Kétszintes átmenet esetén mindkét szinten lévő atomokat érinti az ütközés, tehát intuitíve írhatjuk:

$$\Delta v = \frac{1}{2\pi} ((A_2 + k_2) + (A_1 + k_1) + 2v_{\bar{u}}) \quad (3.24)$$

Az ütközések gyakorisága (termodinamikai egyensúlyban Maxwell-Boltzmann eloszlás), így

$$v_{\bar{u}} = N_L \sigma_{\bar{u}} \sqrt{\frac{8kT}{\pi} \left(\frac{1}{M_l} + \frac{1}{M_c} \right)} \quad (3.25)$$

ahol N_L a „lövedék” atomok sűrűsége, $\sigma_{\bar{u}}$ az ütközési határkeresztmetszet (a „meglőtt” atom hatásos „cél”-felülete), $M_{C,L}$ a lövedék és cél-atomok tömege és a gyök alatti rész a lövedék és cél-atomok legnagyobb relatív átlagos sebessége. A vonal tehát a már megismert (3.19) Lorentz-alakot ölti a (3.24)-(3.25) által megadott félértékszélességgel.

A gyakorlatban az ütközési kiszélesedés szignifikánsabb, mint a természetes vonalszélesség, így

$$\Delta v \approx \frac{v_{\bar{u}}}{\pi} \quad (3.26)$$

Példa.

Az ütközési kiszélesedést általában MHz / torr mértékben adják meg, ami tipikusan ~20 MHz / torr körüli érték.

Alacsony nyomású gázokban, ahol az ütközési kiszélesedés még nem szignifikáns, az abszorpciós együttható arányos a nyomással, azaz $\alpha \sim p$. Ez könnyen belátható, hiszen (3.10) alapján $\alpha \sim N$, és $\alpha \sim g(v_{21})$, ugyanakkor $N \sim p$ (nyomás) és a fentiek alapján

$$g(v_{21}) \sim \frac{1}{v_{\bar{u}}} \sim \frac{1}{N} \sim \frac{1}{p}.$$

Nagy nyomású gázoknál azonban α független lesz a nyomástól!

A természetes vonalszélesség és az ütközési tipikusan homogén kiszélesedés. De! Ez nem azt jelenti, hogy a spektrális vonal szimmetrikus! Belátható, hogy az abszorpciós együttható egy T hőmérsékleten (lásd(3.10)):

$$\alpha \propto \frac{v^2}{T} g(v) \propto \frac{v^2}{T} \frac{v_{\bar{u}}}{(v_{21} - v)^2 + (v_{\bar{u}}/2)^2}. \quad (3.27)$$

Azaz kis nyomásnál $v_{\bar{u}} \ll v_{21}$, azaz (közel) szimmetrikus. Nagy nyomásnál nagyobb frekvenciák felé azonban aszimmetrikus, sőt, a $v \rightarrow \infty$ határesetben konstans lesz!

¹ Azaz a megszakítások éles vágásokként jelentkeznek, ami szélesebb Fourier-spektrumot eredményez.

Telítődési kiszélesedés

Normál vizsgálati körülmények között a látható tartományban a vizsgálandó anyag halmaz (gáz) termikus eloszlást mutat az $|1\rangle$ és $|2\rangle$ állapotokban, amin a beeső tér intenzitása nem változtat lényegesen.

Ha azonban nagy a (látható tartományba eső) gerjesztő intenzitás, vagy kicsi a két állapot közti távolság ($E_2 - E_1$) (pl. milliméter illetve μm IR tartomány), akkor $N_1 \approx N_2$. Mindkét esetben a beeső fényt elnyelni képes alapállapotú atomok száma lecsökken, azaz a tényleges abszorpció kisebb; a $|2\rangle$ -ben lévő atomok főként ütközéssel térnek vissza $|1\rangle$ -be. Az alacsony intenzitásnál vett α elnyeléshez képest a megváltozott α^* abszorpció így

$$\alpha^* = \alpha \left(1 - \frac{\alpha^* kT}{N_1 h \nu} \frac{I}{\nu} \right) \quad (3.28)$$

lesz, ahol I a beeső intenzitás.

Szemléletesen a kiszélesedést úgy is felfoghatjuk, hogy az abszorpciós vonal erőssége a központi frekvencia környékén csökken, de a „szélső” frekvenciákon még nem, ami a vonal (látszólagos) kiszélesedését okozza.

Modulációs kiszélesedés

Elsősorban mm, μm spektroszkópiában:

A beeső fényre merőlegesen, időben változó (modulált) elektromágneses teret kapcsolnak. Ha a moduláció ν_m frekvenciája $\sim \nu_u$, akkor az energiaszintek közti átmenet a külső elektromágneses mező változását nem fogja követni $\Rightarrow$ a modulációs frekvenciával eltolt vonalak jelentkeznek a fő vonal mellett a színekben. Alacsonyabb modulációs frekvenciánál a kiszélesedett vonal FWHM szélessége:

$$\Delta \nu' = \Delta \nu \cdot \left[1 + \left(\frac{\nu_m}{\Delta \nu} \right)^2 \right] \quad (3.29)$$

ha $\nu_m \ll \Delta \nu$. A gyakorlatban ezért $\nu_m \leq 100 \text{ kHz}$.

Doppler-kiszélesedés

Tipikusan inhomogén: az atomok közti különbséget a sebességük adja.

Az atomok egy csoportja mozogjon v_z sebességgel a megfigyelő felé. Ekkor a megfigyelhető frekvencia

$$\nu_{21}^* = \nu_{21} \left(1 + \frac{v_z}{c} \right)$$

Tehát a ν_{21} frekvenciájú $\Delta \nu_h$ homogén-kiszélesedett sávban sugárzó atomok vonalalakja:

$$g(v_z, \nu) = \frac{\Delta \nu_h}{2\pi \left[\left(\nu - \nu_{21}^*(v_z) \right)^2 + (\Delta \nu_h / 2)^2 \right]} \quad (3.30)$$

A v_z , $v_z + dv_z$ sebességtartományba eső, m tömegű atomok száma Maxwell-Boltzmann eloszlás szerint:

$$\frac{dN}{N} = \sqrt{\frac{m}{2\pi kT}} \exp \left[-\frac{mv_z^2}{2kT} \right] dv_z \quad (3.31)$$

A teljes atomi rendszer által kisugárzott illetve elnyelt intenzitás vonalalakja tehát

$$g(\nu) = \int_{-\infty}^{\infty} g(\nu_z, \nu) \frac{dN}{N}, \quad (3.32)$$

amit - a (3.30) és (3.31) behelyettesítések után csak numerikusan lehet kiszámítani.

Ha feltesszük azonban, hogy a Doppler-kiszélesedés jóval szignifikánsabb, mint a homogén kiszélesedés, akkor a $g(\nu_z, \nu)$ függvényt Dirac-deltával helyettesíthetjük és így a (3.32) integrál zárt alakban kiszámítható

$$g(\nu) = \sqrt{\frac{4 \ln 2}{\pi}} \frac{1}{\Delta \nu_D} \exp \left[-4 \ln 2 \cdot \left(\frac{\nu - \nu_{21}}{\Delta \nu_D} \right)^2 \right], \quad (3.33)$$

ahol

$$\Delta \nu_D = \nu_{21} \sqrt{\frac{8kT \ln 2}{mc^2}} \quad (3.34)$$

a „tisztá” Doppler-félértékszélesség.

Általában a kis nyomású gázok láthatóban történő átmeneteit az (inhomogén) Doppler-kiszélesedés dominálja. Ha azonban a nyomás nagy (vagy ν_{21} kicsi), akkor a (homogén) nyomás-kiszélesedés dominál. Látható ugyanakkor, hogy az inhomogén Doppler-kiszélesedett vonalak szimmetrikusak!

Izotóp-kiszélesedés

Az atomok közti különbséget a tömegük adja.

Ennek következtében az átmenet energiaszintjei is egy kicsit különbözőek, vagyis a ν_{21} átmeneti frekvenciák is különbözőek lesznek. Egy atomhalmazt vizsgálva így a megfigyelt vonalszélesség - Doppler-mentes esetben - a körülbelül azonos természetes félértékszélességű, de kicsit eltérő központi átmeneti frekvenciákhoz tartozó vonalak összessége lesz, ami így a természetes vonalszélességnél szélesebb megfigyelt vonalat eredményez.

Ha nem Doppler-mentes spektroszkópai módszerrel vizsgáljuk az atomhalmazt, akkor a fentiek felül (3.34)-ből adódóan - még a Doppler-kiszélesedés mértéke is különböző lesz az egyes izotópokra, azaz a megfigyelt vonal mértéke természetes összetételű atomhalmaz esetén az egyes izotópokra jellemző vonalszélesség akár többszörösét is elérheti.