

Prof. **PIETRO PATIMISCO**

Dipartimento INTERATENEO di Fisica

II PIANO – Stanza 233

**pietro.patimisco@uniba.it**

Dr. **ANDREA ZIFARELLI**

Dipartimento INTERATENEO di Fisica

II PIANO – Stanza 234

**andrea.zifarelli@uniba.it**

**ORARIO DI RICEVIMENTO:**

**LUNEDI 09:00 – 11:00**

**GIOVEDI 10:30 – 12:30**

<http://polysense.poliba.it/index.php/physics-of-sensors-and-laboratory-of-spectroscopy/>

### **TESTI CONSIGLIATI**

W. Demtroder- **Laser Spectroscopy** – Basic Concepts and Instrumentation, Springer.

J. Fraden – **Handbook of Modern Sensors** -Physics Designs and Applications, Springer.

# SYLLABUS

## 1. Absorption and Emission of Light

**1.1** Discrete and Continuous Absorption and Emission Spectra. **1.2** Transition Probabilities. 1.2.1 Lifetimes. Spontaneous and Radiationless Transitions. 1.2.2 Semiclassical Description. Basic Equations. 1.2.3 Weak-Field Approximation. 1.2.4 Transition Probabilities with Broad-band Excitation. 1.2.5 Phenomenological Inclusion of Decay Phenomena. **1.3** Problems.

## 2. Widths and Profiles of Spectral Lines

**2.1** Natural Linewidth. 2.1.1 Lorentzian Line Profile of the Emitted Radiation. 2.1.2 Relation between Linewidth and Lifetime. 2.1.3 Natural Linewidth of Absorbing Transitions. **2.2** Doppler Width. **2.3** Collision Broadening of Spectral Lines. 2.3.1 Phenomenological Description. 2.3.2 Theoretical Treatment of Anelastic Collisions. **2.4** Saturation Broadening. **2.5** Problems.

## 3. Roto-Vibrational Spectroscopy

**3.1** The Born-Oppenheimer Approximation. **3.2** Rotational Spectroscopy. 3.2.1. The rigid rotor. 3.2.2. Linear Rotor. Transition Frequencies. Selection Rules. Intensity. Centrifugal Distortion. 3.2.3. Symmetric Rotor Molecules. Prolate. Oblate. 3.2.4. Spherical Rotor Molecules. 3.2.5. Asymmetric Rotor Molecules. **3.3** Vibrational Spectroscopy. 3.3.1. The Harmonic Oscillator. 3.3.2. Infrared Spectra. 3.3.3. Electrical and Mechanical Anharmonicity. **3.4** Roto-Vibrational Spectroscopy. 3.4.1. P- R- and Q-branch. 3.4.2. Branches Asymmetry. **3.5** Polyatomic Molecules. 3.5.1. Normal modes of vibrations. 3.5.2. Group Vibrations. **3.6** Basics on HITRAN Database. **3.7** Example: Fundamental Band of Carbon Monoxide Molecule.

## 4. Spectroscopic Instrumentations

**4.1** Spectrographs and Monochromators. Figures of Merit. 4.1.1. Speed of Spectrometer. 4.1.2. Spectral Transmission. 4.1.3. Spectral Resolving Power. 4.1.4. Free Spectral Range. **4.2** Grating Spectrometer. **4.3** Interferometers. 4.3.1 Basic Concepts. 4.3.2 Michelson Interferometer. 4.3.3 Mach-Zehnder Interferometer. 4.3.4 Multiple-Beam Interference. 4.3.5 Fabry-Perot Interferometer. 4.3.6 Multilayer Dielectric Coatings.

# SYLLABUS

## 5. Doppler-Limited Absorption Laser Spectroscopic Techniques

**5.1** Advantages of Laser Spectroscopy. **5.2** Direct Absorption Spectroscopy. **5.3** Modulation Techniques. 5.3.1 Amplitude Modulation. 5.3.2 Wavelength Modulation. 5.3.3 Lock-in detection. **5.4** Multipass Cell Absorption Spectroscopy. 5.4.1 White Multipass Cell. 5.4.2 Herriott Multipass Cell. **5.5** Cavity Enhanced Absorption Spectroscopy. 5.5.1 Longitudinal TEM<sub>00</sub> cavity modes. 5.5.2 Finesse and spectral bandwidth. 5.5.3 Mode matching of the laser beam to the cavity. 5.5.4 Cavity Ring-Down Absorption spectroscopy. **5.6** Photoacoustic and Photothermal Spectroscopy. 5.6.1 Light absorption and heat generation. 5.6.2 Sound wave generation. 5.6.3. Thermal diffusion mode. 5.6.4. Detection of acoustic waves. **5.7** Quartz-enhanced photoacoustic spectroscopy. 5.7.1 Quartz tuning forks: flexural modes. 5.7.2 Pressure influence on damping and natural frequencies. **5.8** Comparison of different gas detection techniques. 5.8.1 Minimum absorption coefficient. 5.8.2 Normalized noise equivalent absorption. **5.9** Problem.

## 6. How to Prepare a Scientific Paper

**6.1** Overview. **6.2** Structure and organization of a scientific paper. 6.2.1 Introduction. 6.2.2 Method. 6.2.3 Results and discussion. 6.2.4 Conclusions. 6.2.5 Abstract. **6.3** Scientific Style. **6.4** Basics on Data Analysis with OriginLab.

## 7. Laboratory Activities

- 7.1** Light-Current-Voltage Characterization of a Diode Laser
- 7.2** Direct Absorption Spectroscopy
- 7.3** Wavelength Modulation Spectroscopy
- 7.4** Quartz-Enhanced Photoacoustic Spectroscopy

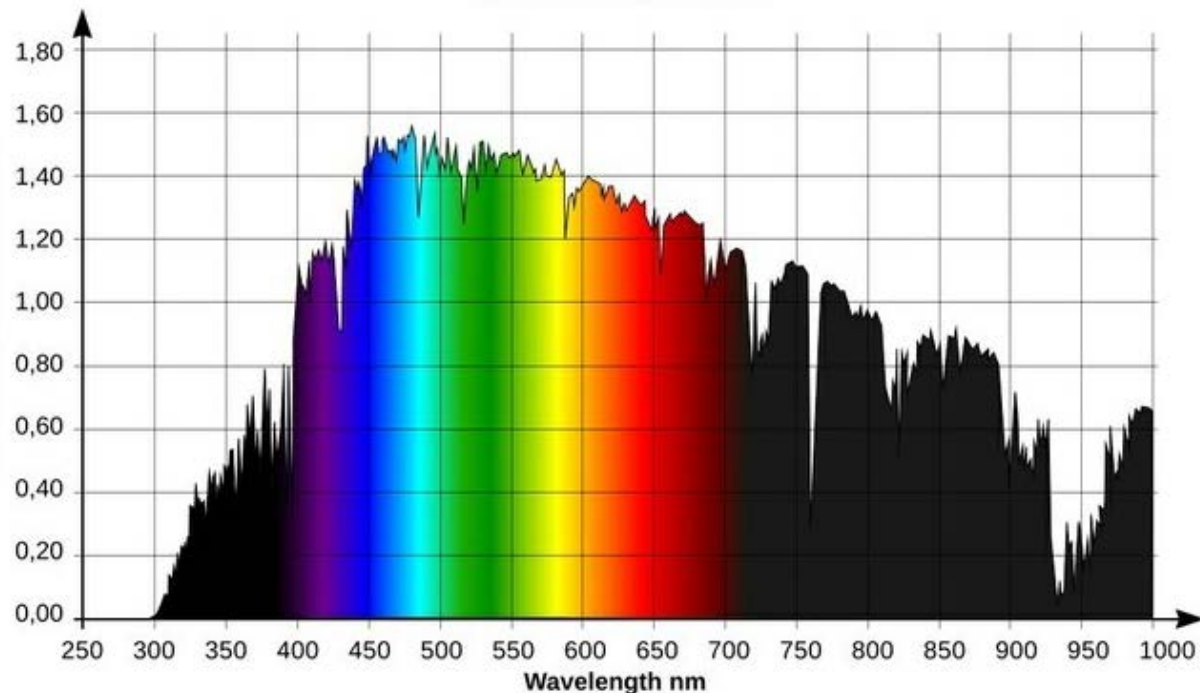


# **CAPITOLO 1**

## **ASSORBIMENTO ED EMISSIONE DI LUCE**

# 1.1 SPETTRI DI EMISSIONE E SPETTRI DI ASSORBIMENTO

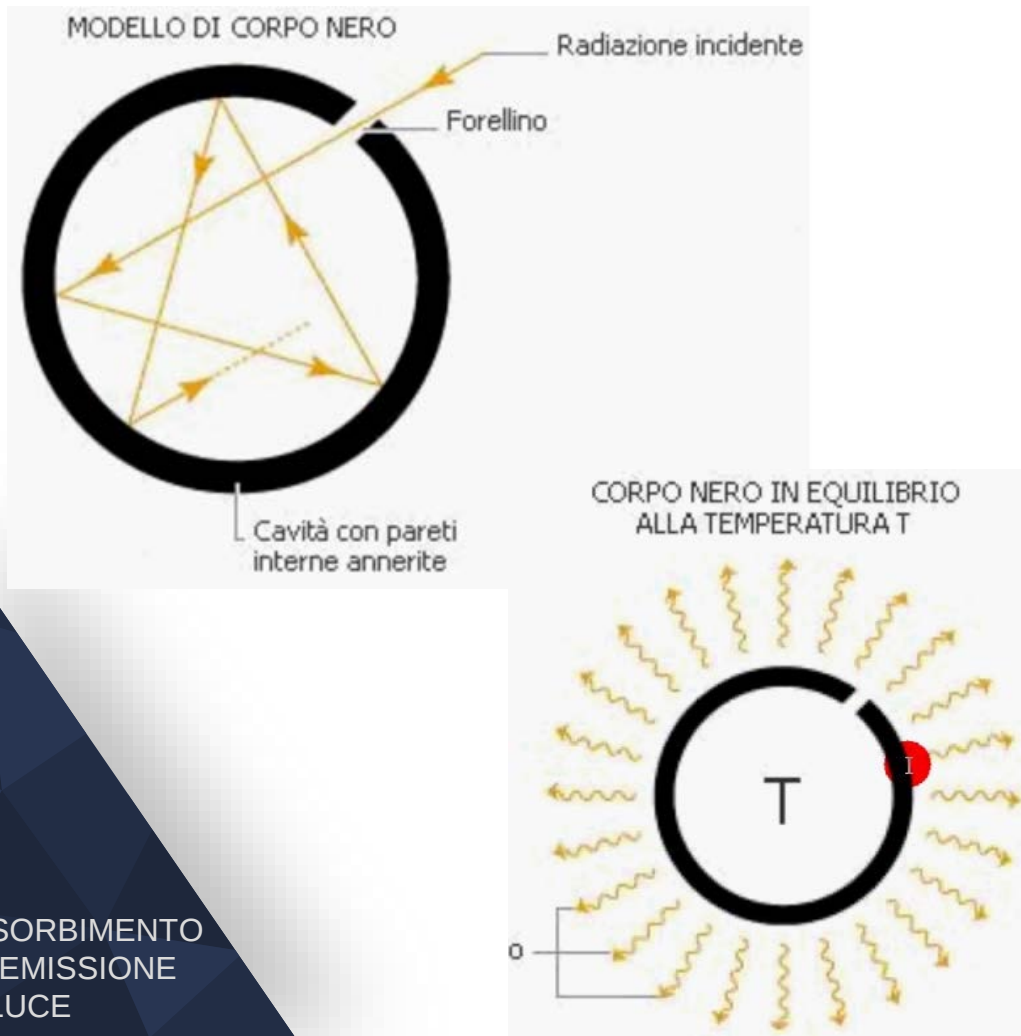
La **distribuzione spettrale del flusso** (o potenza) **radiante** (l'energia emessa per unità di tempo) da una sorgente è detta **spettro di emissione**.



Uno spettro di emissione può avere una distribuzione spettrale **continua** oppure **discreta**.

# 1.1 SPETTRI DI EMISSIONE E SPETTRI DI ASSORBIMENTO

Un esempio di **distribuzione spettrale continua** è data dalla **radiazione termica**, intesa come la radiazione emessa da un corpo, come effetto della sua temperatura.



- Un corpo non isolato emette ed assorbe radiazione dall'ambiente circostante.
- In condizioni di equilibrio termico la quantità di radiazione emessa è uguale a quella assorbita e **la temperatura rimane costante.**
- Lo spettro della radiazione termica dipende fortemente dalla temperatura e, in modo minore, dalla natura del corpo.

# 1.1 SPETTRI DI EMISSIONE E SPETTRI DI ASSORBIMENTO

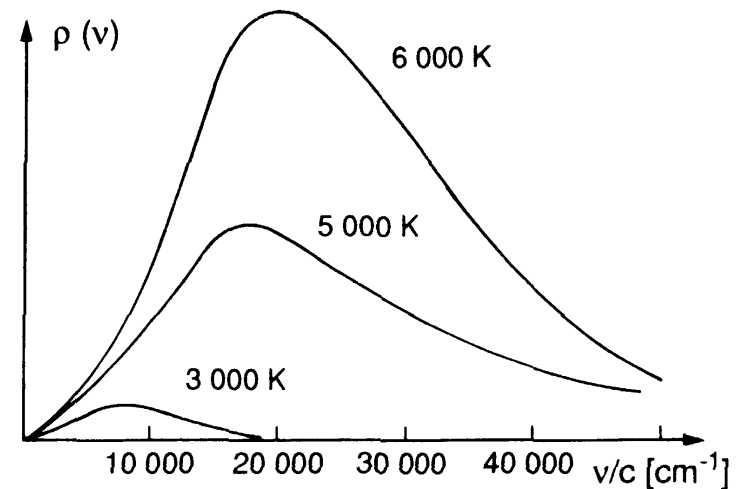
Con l'**ipotesi di Planck** secondo il quale ogni modo del campo di radiazione può emettere o assorbire energia in quantità discrete di energia pari a multipli interi del quanto di energia  $h\nu$ , il campo di radiazione termica ha densità di energia  $\rho(\nu)d\nu$  all'interno dell'intervallo di frequenze  $[\nu, \nu + d\nu]$  pari a:

$$\rho(\nu)d\nu = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{KT}} - 1} d\nu$$

dove  $c$  è la velocità della luce,  $h$  la costante di Planck e  $K$  la costante di Boltzmann.

La distribuzione spettrale della densità di energia  $\rho(\nu)$  per diverse temperature risulta:

**La radiazione termica ha una distribuzione spettrale continua per ogni temperatura.**



# 1.1 SPETTRI DI EMISSIONE E SPETTRI DI ASSORBIMENTO

Si parla di **distribuzioni spettrali discrete** quando il flusso radiante di una sorgente ha massimi distinti a certi valori di frequenze  $\nu_{ik}$ , e sono generati da transizioni di atomi e molecole tra due stati legati di energia  $E_k$  e  $E_i$  (con  $E_k > E_i$ ) mediante la relazione:

$$h\nu_{ik} = E_k - E_i$$

## Spettro di assorbimento

Se la radiazione a spettro continuo attraversa un campione di gas, le molecole nello stato energeticamente più basso  $E_i$  possono assorbire la potenza radiante alle autofrequenze:

$$\nu_{ik} = \frac{E_k - E_i}{h}$$

che causerà delle “buche” spettrali sulla distribuzione della potenza trasmessa.

Spettro continuo



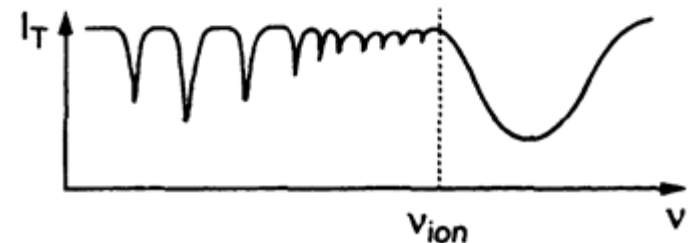
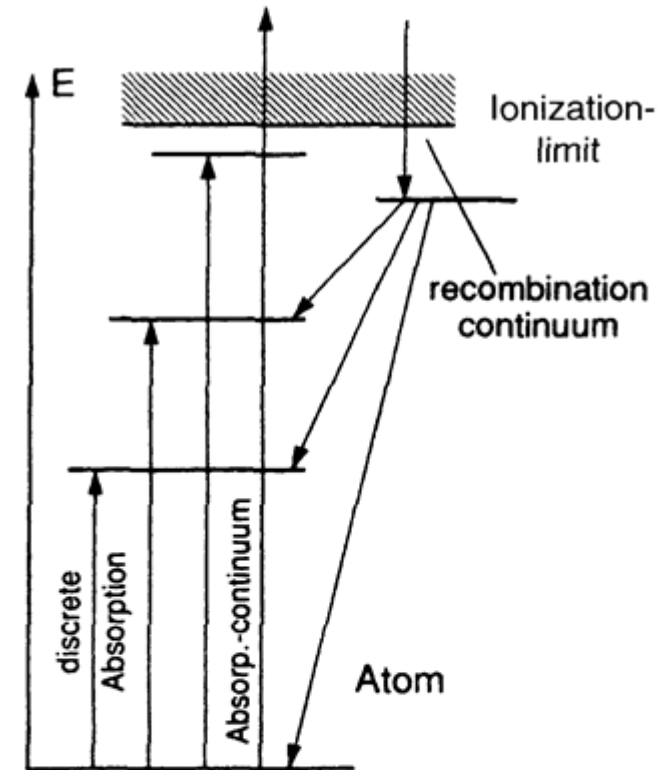
Spettro potenza trasmessa



# 1.1 SPETTRI DI EMISSIONE E SPETTRI DI ASSORBIMENTO

La differenza tra la distribuzione spettrale incidente sul campione e quella trasmessa prende il nome di **spettro di assorbimento** del campione gassoso in esame.

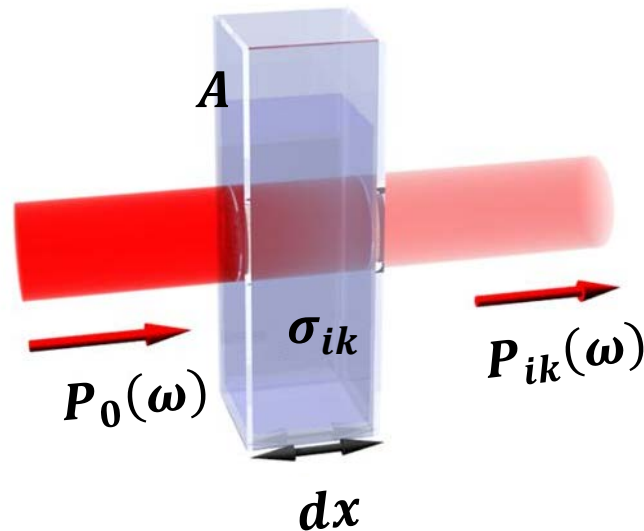
- L'energia assorbita porterà le molecole allo stato eccitato  $E_k$ .
- Se questi stati sono livelli energetici, lo spettro risultante sarà uno spettro di assorbimento **discreto**.
- Se  $E_k$  è al di sopra dell'energia di ionizzazione, lo spettro di assorbimento sarà **continuo**.



# 1.1 SPETTRI DI EMISSIONE E SPETTRI DI ASSORBIMENTO

La potenza assorbita all'interno dell'intervallo spettrale  $d\omega$  alla frequenza angolare  $\omega$  a seguito della transizione  $|i\rangle \rightarrow |k\rangle$  all'interno del volume  $\Delta V = A dx$  è proporzionale alla potenza incidente  $P_0(\omega)$ , alla sezione d'urto di assorbimento  $\sigma_{ik}$ , alla differenza  $N_i - \frac{g_i}{g_k} N_k$  della densità di popolazione delle molecole assorbenti nei due livelli energetici ( $g_i$  e  $g_k$  sono il numero di stati degeneri per i livelli energetici  $E_i$  e  $E_k$ , rispettivamente):

$$dP_{ik}(\omega)d\omega = P_0(\omega) \left( N_i - \frac{g_i}{g_k} N_k \right) \sigma_{ik}(\omega) A dx d\omega$$



# 1.1 SPETTRI DI EMISSIONE E SPETTRI DI ASSORBIMENTO

All'equilibrio termico, la popolazione dei livelli segue la **distribuzione di Boltzmann**, ovvero:

$$N_i = N \frac{g_i}{Z} e^{-\frac{E_i}{KT}}$$

$$N_k = N \frac{g_k}{Z} e^{-\frac{E_k}{KT}}$$

$$dP_{ik}(\omega)d\omega = P_0(\omega) \left( N_i - \frac{g_i}{g_k} N_k \right) \sigma_{ik}(\omega) A dx d\omega$$

dove  $N$  è la densità totale di molecole e  $Z$  è la funzione di partizione sommata su tutti i modi:

$$Z = \sum_q e^{-\frac{q h \nu}{KT}}$$

Integrando in tutto il campo di frequenze di emesse dalla sorgente:

$$P_{ik} = \frac{N}{Z} g_i \left( e^{-\frac{E_i}{KT}} - e^{-\frac{E_k}{KT}} \right) A dx \int P_0(\omega) \sigma_{ik}(\omega) d\omega$$

# 1.1 SPETTRI DI EMISSIONE E SPETTRI DI ASSORBIMENTO

Nel caso di una sorgente monocromatica (laser):

$$P_0(\omega) = P_0 \delta(\omega - \omega_0)$$

$$P_{ik} = \frac{N}{Z} g_i \left( e^{-\frac{E_i}{KT}} - e^{-\frac{E_k}{KT}} \right) A dx \int P_0(\omega) \sigma_{ik} d\omega$$

la potenza sarà pari a:

$$P_{ik} = \frac{N}{Z} g_i \left( e^{-\frac{E_i}{KT}} - e^{-\frac{E_k}{KT}} \right) P_0 \sigma_{ik}(\omega_0) A dx$$

Le righe di assorbimento possono essere misurate solo se la potenza assorbita è sufficientemente alta, ovvero se la densità di molecole  $N$  o la lunghezza del cammino ottico  $dx$  sono sufficientemente grandi.

In aggiunta, il primo fattore di Boltzmann tra parentesi deve essere più grande del secondo. Questo vuol dire che  $E_i < KT$  ma  $E_k > KT$ .

Quindi ne segue che le linee di assorbimento dei gas all'equilibrio termico sono intense solo per transizioni da livelli energetici  $E_i$  che sono termicamente popolati verso stati poco popolati termicamente.

# 1.2 PROBABILITA' DI TRANSIZIONE

L'intensità delle righe spettrali dipende non solo dalla densità di popolazione delle molecole nei livelli coinvolti ma anche dalla probabilità di transizione delle corrispondenti transizioni molecolari.

$$dP_{ik}(\omega)d\omega = P_0(\omega) \left( N_i - \frac{g_i}{g_k} N_k \right) \sigma_{ik} A dx d\omega$$

Se queste probabilità sono note, **la densità di popolazione può essere misurata dalla misura delle intensità delle linee di assorbimento**. Questo può essere molto interessante, specialmente in astrofisica dove le linee spettrali rappresentano la sorgente principale di informazione dal mondo extraterrestre.

1. La misura dell'intensità delle righe di assorbimento o di emissione permette di determinare **la concentrazione degli elementi** nelle atmosfere stellari o nello spazio interstellare.
2. Confrontando le intensità di diverse linee della stessa specie gassosa (ad esempio, le transizioni  $E_i \rightarrow E_k$  e  $E_e \rightarrow E_k$ , ovvero da diversi livelli superiori  $E_i$  e  $E_e$  verso lo stesso livello inferiore  $E_k$ ) è possibile determinare **la temperatura della sorgente luminosa** a partire dalle densità di popolazione  $N_i$  e  $N_e$  dei livelli  $E_i$  e  $E_e$ , all'equilibrio termico.

# 1.2 PROBABILITA' DI TRANSIZIONE

## 1.2.1 Tempi di vita. Transizioni spontanee e transizioni non radiative

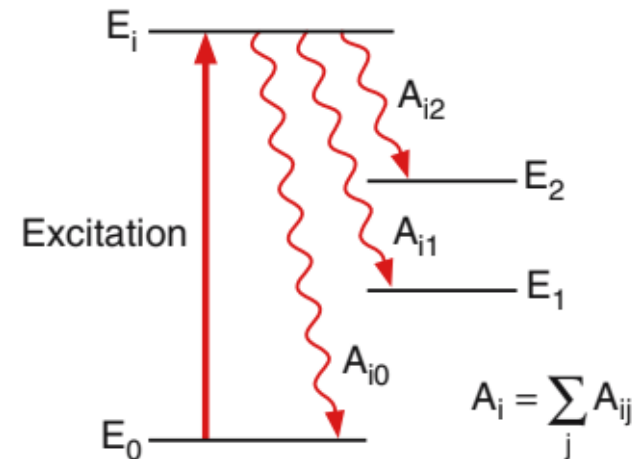
Tutti questi esperimenti richiedono però che siano note le corrispondenti **probabilità di transizione**. Vediamo come è possibile stimarle sperimentalmente

La probabilità di transizione  $\wp_{ik}$  che una molecola eccitata nel livello  $E_i$  compia una transizione verso il livello più basso  $E_k$  mediante emissione spontanea di un quanto di fluorescenza  $h\nu_{ik} = E_i - E_k$  è determinata dal coefficiente di Einstein dell'emissione spontanea  $A_{ik}$  dalla relazione

$$\frac{d \wp_{ik}}{dt} = A_{ik}$$

Quando ci sono diverse transizioni possibili da  $E_i$  verso diversi livelli energeticamente più bassi  $E_k$ , la probabilità di transizione è data da:

$$A_i = \sum_k A_{ik}$$



# 1.2 PROBABILITA' DI TRANSIZIONE

## 1.2.1 Tempi di vita. Transizioni spontanee e transizioni non radiative

La diminuzione  $dN_i$  della densità di popolazione  $N_i$  nell'intervallo di tempo  $dt$  sarà:

$$dN_i = -A_i N_i dt$$

che integrando porta a:

$$N_i(t) = N_0 e^{-A_i t}$$

dove  $N_0$  è la densità di popolazione all'istante  $t = 0$ .

Dopo un tempo  $\tau_i = 1/A_i$ , la densità di popolazione  $N_i$  è diminuita del valore  $1/e$  dal suo valore iniziale a  $t = 0$ . Quindi  $\tau_i$  può essere definito come **il tempo di vita media spontaneo** del livello  $E_i$ , come discende automaticamente dalla definizione di valor medio a partire dalla funzione di probabilità  $\left(\frac{1}{N_0}\right) dN_i(t)$ , che rappresenta la probabilità che un atomo nel livello  $E_i$  compia una transizione spontanea nell'intervallo  $[t, t + dt]$ :

$$\bar{\tau}_i := \frac{1}{N_0} \int_0^\infty t dN_i(t) = -\frac{1}{N_0} \int_0^\infty t A_i N_i dt = -\int_0^\infty t A_i e^{-A_i t} dt = \frac{1}{A_i} = \tau_i$$

# 1.2 PROBABILITA' DI TRANSIZIONE

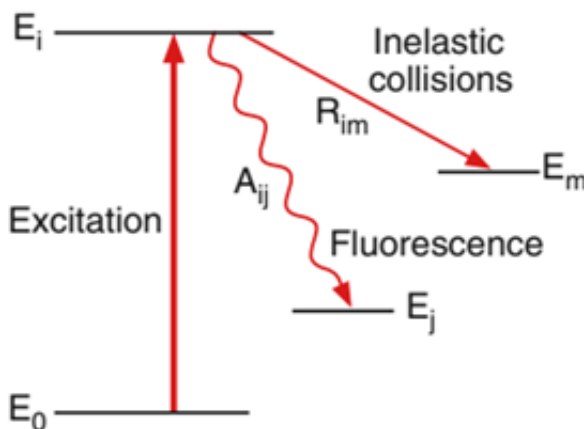
## 1.2.1 Tempi di vita. Transizioni spontanee e transizioni non radiative

La potenza radiante emessa da  $N_i$  molecole a seguito della transizione  $E_i \rightarrow E_k$  sarà:

$$P_{ik} = N_i h\nu_{ik} A_{ik}$$

Se diverse transizioni  $E_i \rightarrow E_k$  sono possibili dal livello superiore  $E_i$  a diversi livelli inferiori  $E_k$ , le potenze radiante in corrispondenza delle rispettive linee spettrali sarà proporzionale al prodotto tra i coefficienti di Einstein  $A_{ik}$  e le energie dei fotoni  $h\nu_{ik}$ .

Il livello energetico  $E_i$  di una molecola A può essere spopolato non solo mediante emissione spontanea, ma anche attraverso **transizioni non-radiative indotte da collisioni**.



# 1.2 PROBABILITA' DI TRANSIZIONE

## 1.2.1 Tempi di vita. Transizioni spontanee e transizioni non radiative

La probabilità  $\wp^{coll}_{ik}$  di questa transizione dipende dalla densità  $N_B$  delle molecole B con cui può collidere, dalla velocità media  $\overline{v_{AB}}$  relativa tra le molecole A e B e dalla sezione d'urto  $\sigma^{coll}_{ik}$  per una collisione anelastica che induce la transizione  $E_i \rightarrow E_k$  nella molecola, mediante la relazione:

$$\frac{d\wp^{coll}_{ik}}{dt} = \overline{v_{AB}} N_B \sigma^{coll}_{ik}$$

Assumendo una distribuzione Maxwell-Boltzmann delle velocità per un gas all'equilibrio termico alla temperatura T in un volume V, si ottiene:

$$\overline{v_{AB}} = \sqrt{\frac{8KT}{\pi\mu}}$$

dove  $\mu$  è la massa ridotta:

$$\mu = \frac{M_A M_B}{M_A + M_B}$$

essendo  $M_A$  la massa della molecola A e  $M_B$  la massa della molecola B.

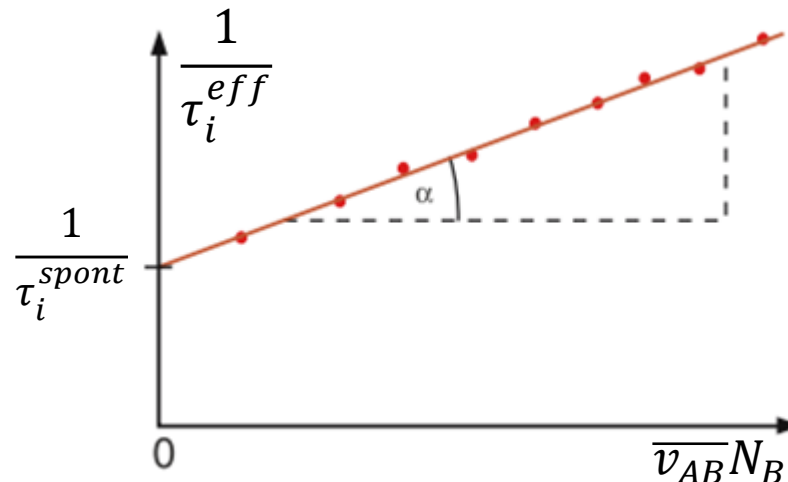
# 1.2 PROBABILITA' DI TRANSIZIONE

## 1.2.1 Tempi di vita. Transizioni spontanee e transizioni non radiative

Inglobando i processi di emissione spontanea e quelli di collisione anelastica, è possibile definire un **tempo di vita media effettivo**  $\tau_i^{eff}$  come:

$$\frac{1}{\tau_i^{eff}} = \frac{1}{\tau_i^{spont}} + \sum_k \overline{v_{AB}} N_B \sigma^{coll}_{ik}$$

nota come **Equazione di Stern-Vollmer**, che plottata in funzione del prodotto  $\overline{v_{AB}} N_B$  restituisce una retta la cui pendenza consente di ricavare la sezione d'urto del processo di collisione  $\sigma^{coll}_{ik}$  mentre l'intercetta restituisce il tempo di vita media spontaneo.



# 1.2 PROBABILITA' DI TRANSIZIONE

## 1.2.1 Tempi di vita. Transizioni spontanee e transizioni non radiative

Nell'ipotesi di gas ideale, vale l'equazione di stato:

$$PV = NKT$$

e la densità di molecole può essere esplicitata in funzione della pressione  $P$  e della temperatura  $T$ :

$$N_B = \frac{N}{V} = \frac{P}{KT}$$

che possono essere determinate sperimentalmente in maniera più semplice rispetto a  $N_B$  e quindi **il tempo di vita media effettivo dello stato eccitato può essere espresso in funzione della pressione del gas:**

$$\frac{1}{\tau_i^{eff}} = \frac{1}{\tau_i^{spont}} + \sum_k \sigma^{coll}_{ik} \sqrt{\frac{8}{\pi\mu KT}} P$$

$$\frac{1}{\tau_i^{eff}} = \frac{1}{\tau_i^{spont}} + \sum_k \overline{v_{AB}} N_B \sigma^{coll}_{ik}$$

$$\overline{v_{AB}} = \sqrt{\frac{8KT}{\pi\mu}}$$

# 1.2 PROBABILITA' DI TRANSIZIONE

## 1.2.1 Tempi di vita. Transizioni spontanee e transizioni non radiative

Se la molecola A eccitata è esposta ad un campo di radiazione intenso, l'emissione stimolata diventa non più trascurabile, contribuendo allo spopolamento del livello  $E_i$  mediante la transizione  $|i\rangle \rightarrow |k\rangle$  con la probabilità:

$$\frac{d\phi^{stim}_{ik}}{dt} = \rho(\nu_{ik})B_{ik}$$

essendo  $\rho(\nu_{ik})$  la densità di energia del campo di radiazione alla frequenza  $\nu_{ik}$  e  $B_{ik}$  il coefficiente di Einstein dell'emissione stimolata.

In questo caso, **la probabilità totale di transizione che determina il tempo di vita media effettivo del livello  $E_i$**  sarà dato dalla somma dei tre contributi, emissione spontanea, emissione stimolata e collisioni anelastiche:

$$\frac{1}{\tau_i^{eff}} = \sum_k \left[ \frac{1}{\tau_i^{spont}} + \sigma^{coll}_{ik} \sqrt{\frac{8}{\pi\mu KT}} P + \rho(\nu_{ik})B_{ik} \right]$$

$$\frac{1}{\tau_i^{eff}} = \frac{1}{\tau_i^{spont}} + \sigma^{coll}_{ik} \sqrt{\frac{8}{\pi\mu KT}} P$$

Determinando  $\tau_i^{spont}$  e  $\sigma^{coll}_{ik}$  con il plot di **Stern-Vollmer** nell'ipotesi che l'emissione stimolata sia trascurabile, determinati il tempo di vita media dell'emissione spontanea e del processo di collisione, il tempo di vita media dell'emissione stimolata può essere poi ricavata.

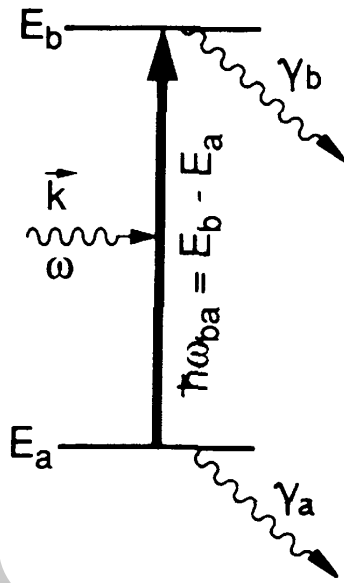
# 1.2 PROBABILITA' DI TRANSIZIONE

## 1.2.2 Descrizione semiclassica

Nella descrizione semiclassica, il campo elettrico associato alla radiazione incidente su un atomo è descritto da un'onda piana soluzione delle equazioni di Maxwell:

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 \cos(\omega t - kz)$$

mentre l'atomo è trattato quantisticamente come un sistema a due stati energetici  $E_a$  e  $E_b$



La spettroscopia laser viene utilizzata in intervalli spettrali dove la lunghezza d'onda della luce  $\lambda$  è molto più grande del diametro di un atomo  $d$  (ad esempio, nel visibile,  $\lambda = 500 \text{ nm}$  mentre  $d < 1 \text{ nm}$ ). Nell'approssimazione in cui  $\lambda \gg d$ , la fase dell'onda elettromagnetica non cambia molto all'interno del volume di un atomo, poiché:

$$kz = \frac{2\pi}{\lambda} z \ll 1$$

se  $z \leq d$ . Possiamo quindi trascurare nei calcoli le derivate spaziali dell'ampiezza del campo (**approssimazione di dipolo**).

# 1.2 PROBABILITA' DI TRANSIZIONE

## 1.2.2 Descrizione semiclassica

Prendendo il sistema di coordinate con l'origine nel centro dell'atomo, possiamo assumere  $kz \simeq 0$  all'interno del volume atomico e quindi l'onda piana diventa:

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 \cos(\omega t) = \mathbf{A}_0 (e^{i\omega t} + e^{-i\omega t})$$

$$\text{con } |\mathbf{A}_0| = \frac{1}{2} |\mathbf{E}_0|$$

L'operatore Hamiltoniano  $H$  dell'atomo interagente con un campo debole può essere espresso come somma dell'hamiltoniano imperturbato  $H_0$  dell'atomo libero più l'operatore di perturbazione  $V$ :

$$H = H_0 + V$$

Nell'approssimazione di dipolo,  $V$  si riduce al prodotto scalare tra l'operatore di dipolo  $\mathbf{p} = -e\mathbf{r}$  e il campo elettrico  $\mathbf{E}$ :

$$V = \mathbf{p} \cdot \mathbf{E} = \mathbf{p} \cdot \mathbf{E}_0 \cos(\omega t)$$

# 1.2 PROBABILITA' DI TRANSIZIONE

## 1.2.2 Descrizione semiclassica

Indichiamo con  $\psi(\mathbf{r}, t)$  la soluzione generale dell'equazione di Schrodinger dipendente dal tempo:

$$H\psi(\mathbf{r}, t) = i\hbar \frac{\partial \psi(\mathbf{r}, t)}{\partial t}$$

Dette  $\phi_n(\mathbf{r}, t)$  le autofunzioni dell'atomo imperturbato:

$$\phi_n(\mathbf{r}, t) = u_n(\mathbf{r}) e^{-\frac{iE_n t}{\hbar}}$$

la soluzione generale  $\psi(\mathbf{r}, t)$  può essere espressa come combinazione lineare delle autofunzioni dell'atomo imperturbato:

$$\psi(\mathbf{r}, t) = \sum_n c_n(t) \phi_n(\mathbf{r}, t) = \sum_n c_n(t) u_n(\mathbf{r}) e^{-\frac{iE_n t}{\hbar}}$$

# 1.2 PROBABILITA' DI TRANSIZIONE

## 1.2.2 Descrizione semiclassica

Per un sistema a due livelli con autostati  $|a\rangle$  e  $|b\rangle$  aventi energia  $E_a$  e  $E_b$ , la sommatoria si riduce a due termini:

$$\psi(\mathbf{r}, t) = a(t)u_a e^{-\frac{iE_a t}{\hbar}} + b(t)u_b e^{-\frac{iE_b t}{\hbar}}$$

$$\psi(\mathbf{r}, t) = \sum_n c_n(t)u_n(\mathbf{r})e^{-\frac{iE_n t}{\hbar}}$$

I coefficienti  $a(t)$  e  $b(t)$  sono le ampiezze di probabilità degli stati atomici  $|a\rangle$  e  $|b\rangle$ , il che vuol dire che  $|a(t)|^2$  rappresenta la probabilità di trovare il sistema nello stato  $|a\rangle$  al tempo  $t$ .

Ovviamente, sussisterà la relazione  $|a(t)|^2 + |b(t)|^2 = 1$  per ogni valore di  $t$ .

Imponendola come soluzione dell'equazione di Schrodinger:

$$(H_0 + V) \left[ a(t)u_a e^{-\frac{iE_a t}{\hbar}} + b(t)u_b e^{-\frac{iE_b t}{\hbar}} \right] = i\hbar \frac{\partial \left[ a(t)u_a e^{-\frac{iE_a t}{\hbar}} \right]}{\partial t} + i\hbar \frac{\partial \left[ b(t)u_b e^{-\frac{iE_b t}{\hbar}} \right]}{\partial t}$$

$$(H_0 + V)\psi(\mathbf{r}, t) = i\hbar \frac{\partial \psi(\mathbf{r}, t)}{\partial t}$$

# 1.2 PROBABILITA' DI TRANSIZIONE

## 1.2.2 Descrizione semiclassica

$$(H_0 + V) \left[ a(t)u_a e^{-\frac{iE_a t}{\hbar}} + b(t)u_b e^{-\frac{iE_b t}{\hbar}} \right] = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \left[ a(t)u_a e^{-\frac{iE_a t}{\hbar}} \right] + i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \left[ b(t)u_b e^{-\frac{iE_b t}{\hbar}} \right]$$

Esplicitiamo i passaggi:

$$\begin{aligned} & H_0 \left[ a(t)u_a e^{-\frac{iE_a t}{\hbar}} \right] + H_0 \left[ b(t)u_b e^{-\frac{iE_b t}{\hbar}} \right] + V \left[ a(t)u_a e^{-\frac{iE_a t}{\hbar}} \right] + V \left[ b(t)u_b e^{-\frac{iE_b t}{\hbar}} \right] \\ &= i\hbar a(\dot{t})u_a e^{-\frac{iE_a t}{\hbar}} + E_a a(t)u_a e^{-\frac{iE_a t}{\hbar}} + i\hbar b(\dot{t})u_b e^{-\frac{iE_b t}{\hbar}} + E_b b(t)u_b e^{-\frac{iE_b t}{\hbar}} \end{aligned}$$

Poiché  $u_a e^{-\frac{iE_a t}{\hbar}}$  e  $u_b e^{-\frac{iE_b t}{\hbar}}$  sono autofunzioni dell'atomo imperturbato, sono autofunzioni dell'Hamiltoniano  $H_0$  e quindi:

$$\begin{aligned} H_0 \left[ a(t)u_a e^{-\frac{iE_a t}{\hbar}} \right] &= E_a a(t)u_a e^{-\frac{iE_a t}{\hbar}} \\ H_0 \left[ b(t)u_b e^{-\frac{iE_b t}{\hbar}} \right] &= E_b b(t)u_b e^{-\frac{iE_b t}{\hbar}} \end{aligned}$$

$$\phi_n(\mathbf{r}, t) = u_n(\mathbf{r}) e^{-\frac{iE_n t}{\hbar}}$$

e quindi l'espressione precedente diventa:

$$i\hbar a(\dot{t})u_a e^{-\frac{iE_a t}{\hbar}} + i\hbar b(\dot{t})u_b e^{-\frac{iE_b t}{\hbar}} = a(t)V \left[ u_a e^{-\frac{iE_a t}{\hbar}} \right] + b(t)V \left[ u_b e^{-\frac{iE_b t}{\hbar}} \right]$$

# 1.2 PROBABILITA' DI TRANSIZIONE

## 1.2.2 Descrizione semiclassica

$$i\hbar a(\dot{t})u_a e^{-\frac{iE_a t}{\hbar}} + i\hbar b(\dot{t})u_b e^{-\frac{iE_b t}{\hbar}} = a(t)V \left[ u_a e^{-\frac{iE_a t}{\hbar}} \right] + b(t)V \left[ u_b e^{-\frac{iE_b t}{\hbar}} \right]$$

Utilizziamo le relazioni di ortogonalità per le autofunzioni dell'atomo imperturbato:

$$\int u_i^* u_j d\tau = \delta_{ij}$$

$$\phi_n(r, t) = u_n(r) e^{-\frac{iE_n t}{\hbar}}$$

Quindi se moltiplichiamo per  $u_a^*$  la relazione precedente e si procede con l'integrazione spaziale:

$$i\hbar a(\dot{t}) e^{-\frac{iE_a t}{\hbar}} = a(t) e^{-\frac{iE_a t}{\hbar}} \int u_a^* V u_a d\tau + b(t) e^{-\frac{iE_b t}{\hbar}} \int u_a^* V u_b d\tau$$

Definiamo:

$$V_{aa} = \int u_a^* V u_a d\tau$$

$$V_{ab} = \int u_a^* V u_b d\tau$$

e ricaviamo un'espressione per  $a(\dot{t})$ :

$$a(\dot{t}) = -\frac{i}{\hbar} \left[ a(t) V_{aa} + b(t) V_{ab} e^{\frac{i(E_a - E_b)t}{\hbar}} \right]$$

# 1.2 PROBABILITA' DI TRANSIZIONE

## 1.2.2 Descrizione semiclassica

$$i\hbar a(\dot{t})u_a e^{-\frac{iE_a t}{\hbar}} + i\hbar b(\dot{t})u_b e^{-\frac{iE_b t}{\hbar}} = a(t)V \left[ u_a e^{-\frac{iE_a t}{\hbar}} \right] + b(t)V \left[ u_b e^{-\frac{iE_b t}{\hbar}} \right]$$

Se adesso moltiplichiamo per  $u_b^*$  e procediamo come prima integrando spazialmente:

$$i\hbar b(\dot{t})e^{-\frac{iE_b t}{\hbar}} = a(t)e^{-\frac{iE_a t}{\hbar}} \int u_b^* V u_a d\tau + b(t)e^{-\frac{iE_b t}{\hbar}} \int u_b^* V u_b d\tau$$

e definendo:

$$V_{ba} = \int u_b^* V u_a d\tau$$

$$V_{bb} = \int u_b^* V u_b d\tau$$

ricaviamo un'espressione per  $b(\dot{t})$ :

$$b(\dot{t}) = -\frac{i}{\hbar} \left[ b(t)V_{bb} + a(t)V_{ba}e^{-\frac{i(E_a-E_b)t}{\hbar}} \right]$$

# 1.2 PROBABILITA' DI TRANSIZIONE

## 1.2.2 Descrizione semiclassica

Riassumendo, abbiamo le due relazioni per  $a(t)$  e  $b(t)$ :

$$\begin{cases} \dot{a}(t) = -\frac{i}{\hbar} \left[ a(t)V_{aa} + b(t)V_{ab}e^{\frac{i(E_a-E_b)t}{\hbar}} \right] \\ \dot{b}(t) = -\frac{i}{\hbar} \left[ b(t)V_{bb} + a(t)V_{ba}e^{-\frac{i(E_a-E_b)t}{\hbar}} \right] \end{cases}$$

Ricordiamo l'espressione di  $V$

$$V = \mathbf{p} \cdot \mathbf{E} = -e\mathbf{r} \cdot \mathbf{E}$$

$$V_{aa} = \int u_a^* V u_a d\tau$$

$$V_{bb} = \int u_b^* V u_b d\tau$$

Poiché  $\mathbf{r}$  è dispari, gli integrali  $V_{aa} = V_{bb} = 0$  se l'integrale è inteso tra  $-\infty$  a  $+\infty$ .

Per quanto riguarda gli altri due integrali, ricordando l'assunzione che  $\mathbf{E}$  non varia all'interno del volume di integrazione:

$$V_{ab} = \int u_a^* V u_b d\tau = -e\mathbf{E} \int u_a^* \mathbf{r} u_b d\tau$$

# 1.2 PROBABILITA' DI TRANSIZIONE

## 1.2.2 Descrizione semiclassica

Definiamo l'**elemento di matrice di dipolo**:

$$D_{ab} = -e \int u_a^* \mathbf{r} u_b d\tau$$

E quindi:

$$V_{ab} = -eE \int u_a^* \mathbf{r} u_b d\tau$$

$$V_{ab} = E D_{ab}$$

Stesso ragionamento per  $V_{ba}$

$$V_{ba} = \int u_b^* V u_a d\tau = -eE \int u_b^* \mathbf{r} u_a d\tau$$

Poiché l'operatore posizione è hermitiano:

$$\int u_b^* \mathbf{r} u_a d\tau = \int u_a^* \mathbf{r} u_b d\tau = D_{ab}$$

E quindi:

$$V_{ba} = V_{ab} = E D_{ab}$$

# 1.2 PROBABILITA' DI TRANSIZIONE

## 1.2.2 Descrizione semiclassica

Quindi le espressioni:

$$\begin{cases} a(\dot{t}) = -\frac{i}{\hbar} \left[ a(t)V_{aa} + b(t)V_{ab}e^{\frac{i(E_a-E_b)t}{\hbar}} \right] \\ b(\dot{t}) = -\frac{i}{\hbar} \left[ b(t)V_{bb} + a(t)V_{ba}e^{-\frac{i(E_a-E_b)t}{\hbar}} \right] \end{cases}$$

con le nuove assunzioni:

$$V_{aa} = V_{bb} = 0$$

$$V_{ba} = V_{ab} = \mathbf{E}\mathbf{D}_{ab}$$

diventano:

$$\begin{cases} a(\dot{t}) = -\frac{i}{\hbar} \left[ b(t)\mathbf{E}\mathbf{D}_{ab}e^{\frac{i(E_a-E_b)t}{\hbar}} \right] \\ b(\dot{t}) = -\frac{i}{\hbar} \left[ a(t)\mathbf{E}\mathbf{D}_{ab}e^{-\frac{i(E_a-E_b)t}{\hbar}} \right] \end{cases}$$

# 1.2 PROBABILITA' DI TRANSIZIONE

## 1.2.2 Descrizione semiclassica

Ricordando che:

$$E = E_0 \cos(\omega t) = A_0 (e^{i\omega t} + e^{-i\omega t}) \quad \text{con } E_0 = 2A_0$$

possiamo introdurre la **frequenza di Rabi**, definita come:

$$R_{ab} = \frac{D_{ab}E_0}{\hbar} = 2 \frac{D_{ab}A_0}{\hbar}$$

$$\begin{cases} \dot{a}(t) = -\frac{i}{\hbar} [b(t)ED_{ab}e^{\frac{i(E_a-E_b)t}{\hbar}}] \\ \dot{b}(t) = -\frac{i}{\hbar} [a(t)ED_{ab}e^{-\frac{i(E_a-E_b)t}{\hbar}}] \end{cases}$$

Indicando con  $\omega_{ab} = \frac{(E_a-E_b)}{\hbar}$ , otteniamo le equazioni da risolvere per ottenere le ampiezze di probabilità  $a(t)$  e  $b(t)$

$$\begin{cases} \dot{a}(t) = \frac{i}{2} R_{ab} [e^{i(\omega_{ab}-\omega)t} + e^{i(\omega_{ab}+\omega)t}] b(t) \\ \dot{b}(t) = \frac{i}{2} R_{ab} [e^{-i(\omega_{ab}-\omega)t} + e^{-i(\omega_{ab}+\omega)t}] a(t) \end{cases}$$

# 1.2 PROBABILITA' DI TRANSIZIONE

## 1.2.2 Descrizione semiclassica

$D_{ab}$  va distinto dal valore atteso del momento di dipolo elettrico, che è definito come:

$$\mathbf{D} = -e \int \psi^* \mathbf{r} \psi d\tau$$

$$D_{ab} = -e \int u_a^* \mathbf{r} u_b d\tau$$

Utilizzando l'espressione  $\psi(\mathbf{r}, t) = a(t)u_a e^{-\frac{iE_a t}{\hbar}} + b(t)u_b e^{-\frac{iE_b t}{\hbar}}$ , si ottiene:

$$\begin{aligned} \mathbf{D} &= -e \int \psi^* \mathbf{r} \psi d\tau \\ &= -e \int \left[ a^*(t)u_a^* e^{\frac{iE_a t}{\hbar}} + b^*(t)u_b^* e^{\frac{iE_b t}{\hbar}} \right] \mathbf{r} \left[ a(t)u_a e^{-\frac{iE_a t}{\hbar}} + b(t)u_b e^{-\frac{iE_b t}{\hbar}} \right] d\tau \end{aligned}$$

Ricordando che  $\mathbf{r}$  è dispari:

$$\int u_a^* \mathbf{r} u_a d\tau = \int u_b^* \mathbf{r} u_b d\tau = 0$$

$$\mathbf{D} = -e \int a^*(t)b(t) e^{\frac{iE_a t}{\hbar}} e^{-\frac{iE_b t}{\hbar}} u_a^* \mathbf{r} u_b d\tau - e \int b^*(t)a(t) e^{\frac{iE_b t}{\hbar}} e^{-\frac{iE_a t}{\hbar}} u_b^* \mathbf{r} u_a d\tau$$

# 1.2 PROBABILITA' DI TRANSIZIONE

## 1.2.2 Descrizione semiclassica

$$D = -e \int a^*(t)b(t)e^{\frac{iE_a t}{\hbar}} e^{-\frac{iE_b t}{\hbar}} u_a^* r u_b d\tau - e \int b^*(t)a(t)e^{\frac{iE_b t}{\hbar}} e^{-\frac{iE_a t}{\hbar}} u_b^* r u_a d\tau$$

Ricordando che  $D_{ab} = -e \int u_a^* r u_b d\tau$

e introducendo  $\omega_{ab} = \frac{(E_a - E_b)}{\hbar}$  si ottiene:

$$D = D_{ab} [a^*(t)b(t)e^{i\omega_{ab}t} + a(t)b^*(t)e^{-i\omega_{ab}t}]$$

Poiché  $a(t)$  e  $b(t)$  sono numeri complessi, possiamo esplicitarli come modulo e fase:

$$a(t) = |a(t)|e^{i\varphi_a}$$

$$b(t) = |b(t)|e^{i\varphi_b}$$

Moltiplicando e dividendo il secondo membro di  $D$  per  $|a^*(t)b(t)|$

$$D = D_{ab}|a^*(t)b(t)| \left[ \frac{a^*(t)b(t)}{|a^*(t)b(t)|} e^{i\omega_{ab}t} + \frac{a(t)b^*(t)}{|a^*(t)b(t)|} e^{-i\omega_{ab}t} \right]$$

# 1.2 PROBABILITA' DI TRANSIZIONE

## 1.2.2 Descrizione semiclassica

$$D = D_{ab}|a^*(t)b(t)| \left[ \frac{a^*(t)b(t)}{|a^*(t)b(t)|} e^{i\omega_{ab}t} + \frac{a(t)b^*(t)}{|a^*(t)b(t)|} e^{-i\omega_{ab}t} \right]$$

Determiniamo i rapporti:

$$\frac{a^*(t)b(t)}{|a^*(t)b(t)|} = e^{i(\varphi_b - \varphi_a)}$$

$$\frac{a(t)b^*(t)}{|a^*(t)b(t)|} = e^{i(\varphi_a - \varphi_b)}$$

Definendo:  $\varphi_b - \varphi_a = \varphi$  e sostituendo, si ottiene:

$$D = D_{ab}|a^*(t)b(t)| [e^{-i(\omega_{ab}t + \varphi)} + e^{i(\omega_{ab}t + \varphi)}]$$

ovvero:  $D = D_0 \cos(\omega_{ab}t + \varphi)$

dove  $D_0 = 2D_{ab}|a^*(t)b(t)|$

Il valore atteso del momento di dipolo atomico oscilla all'autofrequenza  $\omega_{ab}$  anche in assenza di campo elettromagnetico esterno

# 1.2 PROBABILITA' DI TRANSIZIONE

## 1.2.3 Approssimazione di campo debole

Supponiamo che al tempo  $t = 0$ , gli atomi sono nello stato energeticamente più basso  $E_a$ , il che implica che  $a(0) = 1$  e  $b(0) = 0$ .

Supponiamo che l'ampiezza del campo di radiazione  $A_0$  sia sufficientemente piccola per cui per ogni istante di tempo  $t < T$  la popolazione di  $E_b$  rimane piccola rispetto a quella di  $E_a$ , il che implica che  $|b(t < T)|^2 \ll 1$ .

Queste due condizioni prendono il nome di **approssimazione di campo debole**.

Cominciando la procedura iterativa partendo da  $a = 1$  e  $b = 0$  possiamo assumere che la prima iterazione è già sufficientemente accurata:

$$\begin{cases} \dot{a}(t) = 0 \\ \dot{b}(t) = \frac{i}{2} R_{ab} [e^{-i(\omega_{ab}-\omega)t} + e^{-i(\omega_{ab}+\omega)t}] \end{cases}$$

$$\begin{cases} \dot{a}(t) = \frac{i}{2} R_{ab} [e^{i(\omega_{ab}-\omega)t} + e^{i(\omega_{ab}+\omega)t}] b(t) \\ \dot{b}(t) = \frac{i}{2} R_{ab} [e^{-i(\omega_{ab}-\omega)t} + e^{-i(\omega_{ab}+\omega)t}] a(t) \end{cases}$$

Con la condizione iniziale:  $a(0) = 1$  e  $b(0) = 0$  si ottiene, integrando  $b(t)$ :

$$\begin{cases} a(t) = 1 \\ b(t) = \frac{R_{ab}}{2} \left[ \frac{e^{i(\omega_{ab}-\omega)t} - 1}{\omega_{ab} - \omega} + \frac{e^{i(\omega_{ab}+\omega)t} - 1}{\omega_{ab} + \omega} \right] \end{cases}$$

# 1.2 PROBABILITA' DI TRANSIZIONE

## 1.2.3 Approssimazione di campo debole

Quindi, nella transizione  $E_a \rightarrow E_b$  il sistema atomico assorbe energia dal campo di radiazione. L'assorbimento è intenso solo quando la frequenza del campo di radiazione  $\omega$  è vicina all'autofrequenza  $\omega_{ab}$ , che vuol dire che  $|\omega_{ab} - \omega| \ll \omega_{ab}$ .

$$\begin{cases} a(t) = 1 \\ b(t) = \frac{R_{ab}}{2} \left[ \frac{e^{i(\omega_{ab}-\omega)t} - 1}{\omega_{ab} - \omega} + \frac{e^{i(\omega_{ab}+\omega)t} - 1}{\omega_{ab} + \omega} \right] \end{cases}$$

Il secondo addendo di  $b(t)$  è più piccolo del primo e può essere trascurato.

Quest'approssimazione è nota come **rotating-wave approximation**, e ci permette di esprimere la probabilità  $|b(t)|^2$  che il sistema al tempo  $t$  si trovi nel livello eccitato  $E_b$ .

$$b(t) = \frac{R_{ab}}{2} \left[ \frac{e^{i(\omega_{ab}-\omega)t} - 1}{\omega_{ab} - \omega} \right]$$

Quindi il modulo quadro sarà pari a:

$$|b(t)|^2 = \left( \frac{R_{ab}}{2} \right)^2 \frac{1}{(\omega_{ab} - \omega)^2} |\cos[(\omega_{ab} - \omega)t] - 1 + i \sin[(\omega_{ab} - \omega)t]|^2$$

# 1.2 PROBABILITA' DI TRANSIZIONE

## 1.2.3 Approssimazione di campo debole

$$|b(t)|^2 = \left(\frac{R_{ab}}{2}\right)^2 \frac{1}{(\omega_{ab} - \omega)^2} |\cos[(\omega_{ab} - \omega)t] - 1 + i \sin[(\omega_{ab} - \omega)t]|^2$$

Sviluppiamo il modulo quadro:

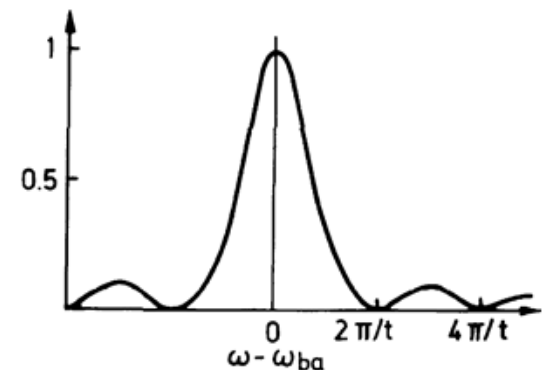
$$\begin{aligned} & |\cos[(\omega_{ab} - \omega)t] - 1 + i \sin[(\omega_{ab} - \omega)t]|^2 \\ &= \cos^2[(\omega_{ab} - \omega)t] - 2\cos[(\omega_{ab} - \omega)t] + 1 + \sin^2[(\omega_{ab} - \omega)t] \\ &= 2 - 2\cos[(\omega_{ab} - \omega)t] = 2\{1 - \cos[(\omega_{ab} - \omega)t]\} = 4\sin^2 \frac{(\omega_{ab} - \omega)t}{2} \end{aligned}$$

dove si è usata la relazione trigonometrica:  $\sin\left(\frac{x}{2}\right) = \pm \sqrt{\frac{1 - \cos x}{2}}$

Sostituendo:

$$|b(t)|^2 = \left(\frac{R_{ab}}{2}\right)^2 \left[ \frac{\sin \frac{(\omega_{ab} - \omega)t}{2}}{\frac{(\omega_{ab} - \omega)}{2}} \right]^2$$

Probabilità di transizione in funzione  
del detuning  $\Delta\omega = \omega - \omega_{ab}$



# 1.2 PROBABILITA' DI TRANSIZIONE

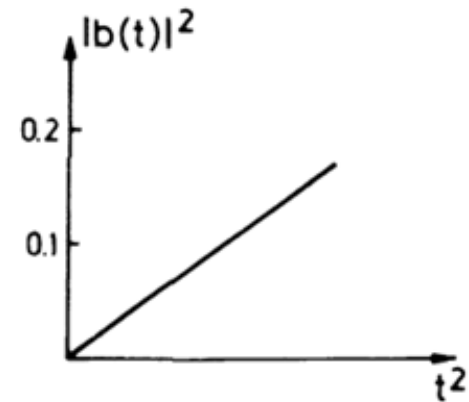
## 1.2.3 Approssimazione di campo debole

Quando la frequenza del campo di radiazione approssima la frequenza di transizione,  $\omega \rightarrow \omega_{ab}$ , utilizzando il limite notevole  $\lim_{x \rightarrow 0} \frac{\sin^2 xt}{x^2} = t^2$  si ottiene la probabilità di transizione alla risonanza:

$$|b(t)|^2 = \left( \frac{R_{ab}}{2} \right)^2 t^2$$

che cresce proporzionalmente con il quadrato del tempo.

$$|b(t)|^2 = \left( \frac{R_{ab}}{2} \right)^2 \left[ \frac{\sin \frac{(\omega_{ab} - \omega)t}{2}}{\frac{(\omega_{ab} - \omega)}{2}} \right]^2$$



Poiché abbiamo supposto che il tempo di interazione del campo di radiazione con il sistema atomico avviene in un tempo  $T$  finito, l'analisi di Fourier consente di stimare la larghezza spettrale dell'interazione come  $\Delta\omega \simeq \frac{1}{T}$ , che non consente quindi di parlare di monocromaticità, ma ci obbliga a tenere conto della distribuzione spettrale del termine di interazione.

# 1.2 PROBABILITA' DI TRANSIZIONE

## 1.2.4 Probabilità di transizione con sorgenti a banda larga

Una sorgente di radiazione termica ha una larghezza di banda  $\delta\omega$  che è molto più grande del limite della trasformata di Fourier  $\Delta\omega \simeq \frac{1}{T}$ . Questa considerazione è diversa se si considera un laser come sorgente di radiazione.

Se indichiamo come  $\rho(\omega)$  la densità di energia spettrale di una sorgente di radiazione, è noto che l'ampiezza campo elettrico  $E_0$  sarà:

$$\int \rho(\omega) d\omega = \varepsilon_0 \frac{E_0^2}{2} = 2\varepsilon_0 A_0^2$$

Possiamo quindi generalizzare l'espressione trovata per  $|b(t)|^2$  includendo l'interazione della sorgente a banda larga con il sistema atomico a due livelli mediante l'integrazione in tutto il campo delle frequenze. Questo porta a definire la probabilità di transizione  $\wp_{ab}(t)$  in funzione del tempo  $t$ :

$$\begin{aligned}\wp_{ab}(t) &= \int |b(t)|^2 d\omega = \left(\frac{R_{ab}}{2}\right)^2 \int \left[ \frac{\sin \frac{(\omega_{ab} - \omega)t}{2}}{\frac{(\omega_{ab} - \omega)}{2}} \right]^2 d\omega \\ &= \frac{D_{ab}^2}{4\hbar^2} E_0^2 \int \left[ \frac{\sin \frac{(\omega_{ab} - \omega)t}{2}}{\frac{(\omega_{ab} - \omega)}{2}} \right]^2 d\omega\end{aligned}$$

$$|b(t)|^2 = \left(\frac{R_{ab}}{2}\right)^2 \left[ \frac{\sin \frac{(\omega_{ab} - \omega)t}{2}}{\frac{(\omega_{ab} - \omega)}{2}} \right]^2$$

$$R_{ab} = \frac{D_{ab} E_0}{\hbar} = 2 \frac{D_{ab} A_0}{\hbar}$$

# 1.2 PROBABILITA' DI TRANSIZIONE

## 1.2.4 Probabilità di transizione con sorgenti a banda larga

Dalla relazione precedente discende che:

$$E_0^2 = \frac{2 \int \rho(\omega) d\omega}{\varepsilon_0}$$

$$\int \rho(\omega) d\omega = \varepsilon_0 \frac{E_0^2}{2}$$

Sostituendo:

$$\wp_{ab}(t) = \frac{D_{ab}^2}{2\varepsilon_0 \hbar^2} \left( \int \rho(\omega) d\omega \right) \cdot \int \left[ \frac{\sin \frac{(\omega_{ab} - \omega)t}{2}}{\frac{(\omega_{ab} - \omega)}{2}} \right]^2 d\omega$$

$$\wp_{ab}(t) = \frac{D_{ab}^2}{4\hbar^2} E_0^2 \int \left[ \frac{\sin \frac{(\omega_{ab} - \omega)t}{2}}{\frac{(\omega_{ab} - \omega)}{2}} \right]^2 d\omega$$

Per le sorgenti di radiazione a banda larga, tipicamente  $\rho(\omega)$  varia debolmente nell'intervallo di frequenze della riga di assorbimento, al punto che lo si può assumere costante nell'intervallo di frequenze dove il fattore tra parentesi quadre è grande.

Quindi è possibile sostituire la funzione  $\rho(\omega)$  con il suo valore alla risonanza  $\rho(\omega_{ab})$ .

# 1.2 PROBABILITA' DI TRANSIZIONE

## 1.2.4 Probabilità di transizione con sorgenti a banda larga

$$\wp_{ab}(t) = \frac{D_{ab}^2}{2\varepsilon_0\hbar^2} \left( \int \rho(\omega) d\omega \right) \int \left[ \frac{\sin \frac{(\omega_{ab} - \omega)t}{2}}{\frac{(\omega_{ab} - \omega)}{2}} \right]^2 d\omega$$

$$\left( \int \rho(\omega) d\omega \right) \cdot \int \left[ \frac{\sin \frac{(\omega_{ab} - \omega)t}{2}}{\frac{(\omega_{ab} - \omega)}{2}} \right]^2 d\omega = \rho(\omega_{ab}) \int \left[ \frac{\sin \frac{(\omega_{ab} - \omega)t}{2}}{\frac{(\omega_{ab} - \omega)}{2}} \right]^2 d\omega = \rho(\omega_{ab}) 2\pi t$$

e quindi:

$$\wp_{ab}(t) = \frac{\pi}{\varepsilon_0\hbar^2} D_{ab}^2 \rho(\omega_{ab}) t$$

La probabilità di transizione per unità di tempo sarà:

$$\frac{d\wp_{ab}}{dt} = \frac{\pi}{\varepsilon_0\hbar^2} D_{ab}^2 \rho(\omega_{ab})$$

che è indipendente dal tempo.

# 1.2 PROBABILITA' DI TRANSIZIONE

## 1.2.4 Probabilità di transizione con sorgenti a banda larga

Per ricavare da questo risultato l'espressione del coefficiente di Einstein per l'assorbimento, dobbiamo considerare il fatto che la radiazione termica è isotropica mentre l'onda elettromagnetica considerata sinora si propaga solo in una direzione. Per atomi con dipolo  $\mathbf{p}$  orientati nello spazio in maniera casuale, il valore medio della componente  $z$  di  $\mathbf{p}^2$  è pari a  $\langle p_z^2 \rangle = p^2 \cos^2 \theta = p^2/3$ . Quindi, nel caso di radiazione isotropica, il termine di interazione deve essere diviso per un fattore 3:

$$\frac{d \rho_{ab}}{dt} = \frac{\pi}{3\varepsilon_0 \hbar^2} D_{ab}^2 \rho(\omega_{ab}) = \rho(\omega_{ab}) B_{ab}$$

$$\frac{d \rho_{ab}}{dt} = \frac{\pi}{\varepsilon_0 \hbar^2} D_{ab}^2 \rho(\omega_{ab})$$

Ricordando che:

$$D_{ab} = -e \int u_a^* \mathbf{r} u_b d\tau$$

si ottiene:

$$B_{ab} = \frac{\pi e^2}{3\varepsilon_0 \hbar^2} \left| \int u_a^* \mathbf{r} u_b d\tau \right|^2$$

$u_a$  e  $u_b$  sono la parte spaziale dell'autofunzione dell'atomo imperturbato

$$\psi(\mathbf{r}, t) = a(t) u_a e^{-\frac{iE_a t}{\hbar}} + b(t) u_b e^{-\frac{iE_b t}{\hbar}}$$

# 1.2 PROBABILITA' DI TRANSIZIONE

## 1.2.4 Probabilità di transizione con sorgenti a banda larga

Questo è valido nel caso i livelli non sono degeneri.

Nel caso in cui il livello  $|b\rangle$  è  $n$ -volte degeneri, la probabilità di transizione deve tener conto della sommatoria su tutti gli  $n$  livelli degeneri, ovvero:

$$\rho(\omega_{ab})B_{ab} = \rho \sum_n B_{ab_n}$$

$$\frac{d \wp_{ab}}{dt} = \rho(\omega_{ab})B_{ab}$$

Se il livello  $|a\rangle$  è a sua volta  $m$ -volte degeneri, occorre sommare su tutti gli  $m$  livelli degeneri, tenendo anche in considerazione che la popolazione di ogni sottolivello  $|a_k\rangle$  è dato dalla frazione  $N_a/g_a$ .

Quindi il coefficiente di Einstein  $B_{ab}$  della transizione  $|a\rangle \rightarrow |b\rangle$  è dato da:

$$B_{ab} = \frac{\pi}{3\varepsilon_0 \hbar^2} \frac{1}{g_a} \sum_{m=1}^{g_a} \sum_{n=1}^{g_b} |D_{a_m b_n}|^2 = \frac{\pi}{3\varepsilon_0 \hbar^2 g_a} S_{ab}$$

$$B_{ab} = \frac{\pi e^2}{3\varepsilon_0 \hbar^2} \left| \int u_a^* r u_b d\tau \right|^2$$

dove  $S_{ab}$  è chiamata **linestrength** della transizione atomica  $|a\rangle \rightarrow |b\rangle$ .

# 1.2 PROBABILITA' DI TRANSIZIONE

## 1.2.5 Inclusione fenomenologica dei processi di decadimento

Sinora abbiamo trascurato il fatto che i livelli  $|a\rangle$  e  $|b\rangle$  non sono solo accoppiati con la transizione indotta dal campo elettrico, ma possono anche perdere popolazione attraverso emissione spontanea (trascuriamo l'emissione stimolata perché siamo in condizioni di campo debole) o collisioni.

Possiamo includere i fenomeni di decadimento aggiungendo fenomenologicamente termini di decadimento nelle espressioni trovate per  $\dot{a}(t)$  e  $\dot{b}(t)$ , che possono essere espressi dalle costanti di decadimento  $\gamma_a$  e  $\gamma_b$  rispettivamente per i livelli  $|a\rangle$  e  $|b\rangle$ .

Nelle medesime ipotesi fatte sinora (**rotating wave approximation**), le espressioni  $\dot{a}(t)$  e  $\dot{b}(t)$  diventano:

$$\begin{cases} \dot{a}(t) = -\frac{1}{2}\gamma_a a(t) + \frac{i}{2}R_{ab}[e^{i(\omega_{ab}-\omega)t}]b(t) \\ \dot{b}(t) = -\frac{1}{2}\gamma_b b(t) + \frac{i}{2}R_{ab}[e^{-i(\omega_{ab}-\omega)t}]a(t) \end{cases}$$

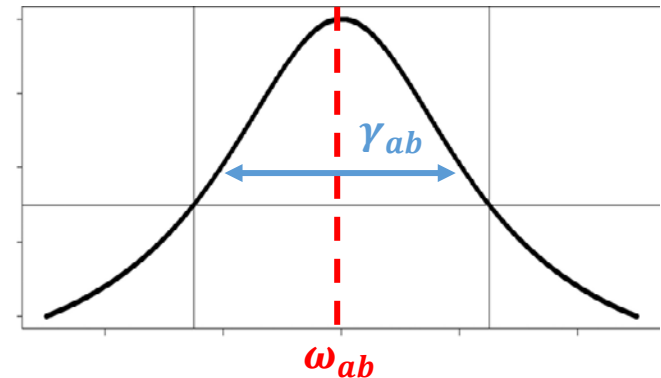
$$\begin{cases} \dot{a}(t) = \frac{i}{2}R_{ab}[e^{i(\omega_{ab}-\omega)t}]b(t) \\ \dot{b}(t) = \frac{i}{2}R_{ab}[e^{-i(\omega_{ab}-\omega)t}]a(t) \end{cases}$$

# 1.2 PROBABILITA' DI TRANSIZIONE

## 1.2.5 Inclusione fenomenologica dei processi di decadimento

Con la medesima procedura iterativa utilizzata, si può dimostrare che la probabilità di transizione per unità di tempo è pari a:

$$\wp_{ab} = |b(t, \omega)|^2 = \frac{1}{2} \frac{R_{ab}^2}{(\omega_{ab} - \omega)^2 + \left(\frac{1}{2}\gamma_{ab}\right)^2}$$



che rappresenta un profilo di riga lorentziano con larghezza a mezza altezza pari a  $\gamma_{ab} = \gamma_a + \gamma_b$ .

Si può inoltre dimostrare che il valore di attesa del momento di dipolo atomico di un atomo interagente con un campo di radiazione monocromatico si comporta come un oscillatore smorzato con  $\omega_{ab} = \frac{(E_a - E_b)}{\hbar}$  come frequenza e con  $\gamma_{ab} = \gamma_a + \gamma_b$  con fattore di smorzamento:

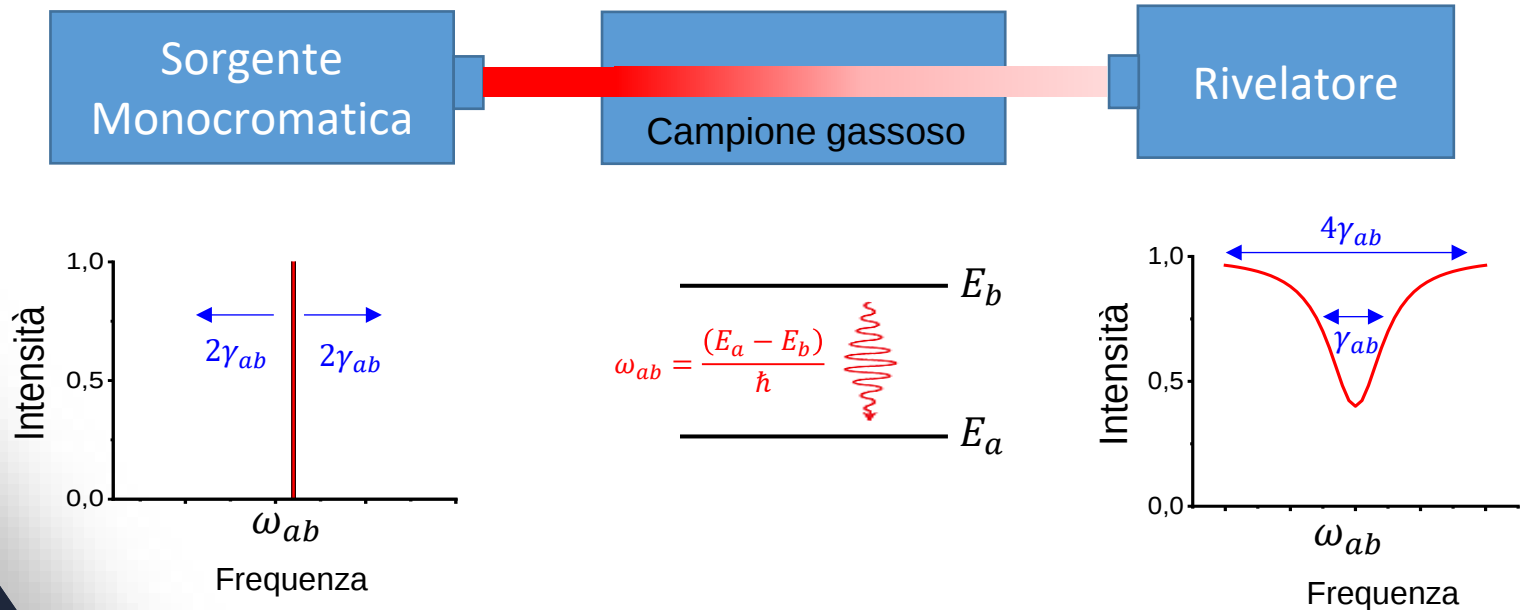
$$D = D_0 e^{-\frac{\gamma_{ab}}{2}t} \cos(\omega_{ab}t + \varphi)$$

# 1.2 PROBABILITA' DI TRANSIZIONE

## 1.2.5 Inclusione fenomenologica dei processi di decadimento

*Riassumendo...*

Se supponiamo di poter cambiare con continuità la frequenza di emissione della **sorgente monocromatica** (tuning in frequenza) in un intorno opportuno (ad esempio  $4\gamma_{ab}$  del profilo Lorentziano) centrato sull'autofrequenza del sistema a due livelli, si può ricostruire il profilo Lorentziano della riga di assorbimento andando a registrare la potenza trasmessa dal campione gassoso in funzione della frequenza.



# 1.3 PROBLEMI

## ESERCIZIO 1

Il fascio di un laser monocromatico passa attraverso vapori di gas assorbente per un tratto pari a  $L = 5 \text{ cm}$ . Se la frequenza del laser è accordata con il centro della transizione di assorbimento  $|i\rangle \rightarrow |k\rangle$  con sezione d'urto di assorbimento pari a  $\sigma_0 = 10^{-14} \text{ cm}^2$ , l'attenuazione dell'intensità trasmessa è del 10%. Calcolare la densità atomica  $N_i$  del livello assorbitore  $|i\rangle$ .

La potenza assorbita per unità di superficie all'interno dell'intervallo spettrale  $d\omega$  alla frequenza angolare  $\omega$  per un tratto  $L$

$$dP_{ik}(\omega)d\omega = P_0(\omega) \left( N_i - \frac{g_i}{g_k} N_k \right) \sigma_0 L d\omega$$

dove  $P_0(\omega)$  potenza incidente del fascio laser,  $N_i$  e  $N_k$  sono le densità di popolazione delle molecole assorbenti nei due livelli energetici  $E_i$  e  $E_k$  e  $g_i$  e  $g_k$  sono il numero di stati degeneri per i livelli energetici  $E_i$  e  $E_k$ .

# 1.3 PROBLEMI

Assumiamo che lo stato eccitato sia completamente spopolato,  $N_k = 0$ .

Poiché il laser è accordato sul centro  $\omega_0$  della transizione di assorbimento,

$$P_0(\omega) = P_0 \delta(\omega - \omega_0)$$

Integrando nell'intero spettro delle frequenze

$$P_{ik} = P_0 N_i \sigma_0 L$$

$$dP_{ik}(\omega)d\omega = P_0(\omega) \left( N_i - \frac{g_i}{g_k} N_k \right) \sigma_0 L d\omega$$

da cui estraiamo  $N_i$

$$N_i = \frac{P_{ik}}{P_0} \frac{1}{\sigma_0 L} = 0.1 \cdot \frac{1}{10^{-14} \text{ cm}^2 \cdot 5 \text{ cm}} = 2 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-3}$$

# 1.3 PROBLEMI

## ESERCIZIO 2

Un atomo di sodio otticamente eccitato  $Na(3P)$  con tempo di vita media spontaneo pari a  $\tau_{sp}(3P) = 16 \text{ ns}$  si trova all'interno di una cella con  $10 \text{ mbar}$  di azoto alla temperatura  $T = 400 \text{ K}$ . Calcolare il tempo di vita media effettiva  $\tau_{eff}(3P)$  se la sezione d'urto dei processi di collisione anelastica  $Na(3P) - N_2$  è pari a  $\sigma_q = 4 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^2$ .

Considerando sia i processi di emissione spontanea che quelli di collisione anelastica, il tempo di vita media effettivo  $\tau_{eff}(3P)$  è definito come:

$$\frac{1}{\tau_{eff}(3P)} = \frac{1}{\tau_{sp}(3P)} + \overline{v_{Na-N_2}} n_{N_2} \sigma_q$$

dove  $n_{N_2}$  è la densità di molecole di azoto e  $\overline{v_{Na-N_2}}$  è la velocità media relativa tra le molecole di azoto e l'atomo di sodio.

# 1.3 PROBLEMI

Nell'ipotesi di gas ideale, vale l'equazione di stato:

$$PV = N_{N2}KT$$

e la densità di molecole può essere esplicitata in funzione della pressione  $P$  e della temperatura  $T$ :

$$n_{N2} = \frac{N_{N2}}{V} = \frac{P}{KT} = \frac{1000 \text{ Pa}}{1.38 \cdot 10^{-23} \text{ JK}^{-1} \cdot 400 \text{ K}} = 1.8 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$$

Assumendo una distribuzione Maxwell-Boltzmann delle velocità, all'equilibrio termico si ottiene:

$$\overline{v_{Na-N2}} = \sqrt{\frac{8KT}{\pi\mu}}$$

dove  $\mu$  è la massa ridotta:

$$\mu = \frac{M_{N2}M_{Na}}{M_{N2} + M_{Na}}$$

# 1.3 PROBLEMI

Essendo:

$$M_{N_2} = 14u + 14u = 28 u$$

$$M_{Na} = 23 u$$

con  $u = 1,66 \cdot 10^{-27}$  kg unità di massa atomica unificata

$$\mu = \frac{M_{N_2} M_{Na}}{M_{N_2} + M_{Na}} = \frac{644 u^2}{51u} = 12.6 u$$

quindi:

$$\overline{v_{Na-N_2}} = \sqrt{\frac{8KT}{\pi\mu}} = \sqrt{\frac{8 \cdot 1.38 \cdot 10^{-23} JK^{-1} \cdot 400 K}{3.14 \cdot 12.6 \cdot 1.66 \cdot 10^{-27} kg}} = 820 \frac{m}{s} = 8.2 \cdot 10^4 \frac{cm}{s}$$

# 1.3 PROBLEMI

il tempo di vita media effettivo  $\tau_{eff}(3P)$  può essere ora calcolato

$$\begin{aligned}\frac{1}{\tau_{eff}(3P)} &= \frac{1}{\tau_{sp}(3P)} + \overline{v_{Na-N_2}} n_{N_2} \sigma_q \\ &= \frac{1}{16 \cdot 10^{-9} s} + 8.2 \cdot 10^4 \frac{cm}{s} \cdot 1.8 \cdot 10^{17} cm^{-3} \cdot 4 \cdot 10^{-15} cm^2 \\ &= 6.25 \cdot 10^7 s^{-1} + 5.9 \cdot 10^7 s^{-1} = 12.15 \cdot 10^7 s^{-1}\end{aligned}$$

da cui si ricava:

$$\tau_{eff}(3P) = \frac{1}{12.15 \cdot 10^7} s = 8.2 ns$$

$$\tau_{eff}(3P) = 0.513 \tau_{sp}(3P)$$