



CAPITOLO 2

LARGHEZZA E PROFILI DI RIGA SPETTRALE

2.1 LARGHEZZA DI RIGA NATURALE

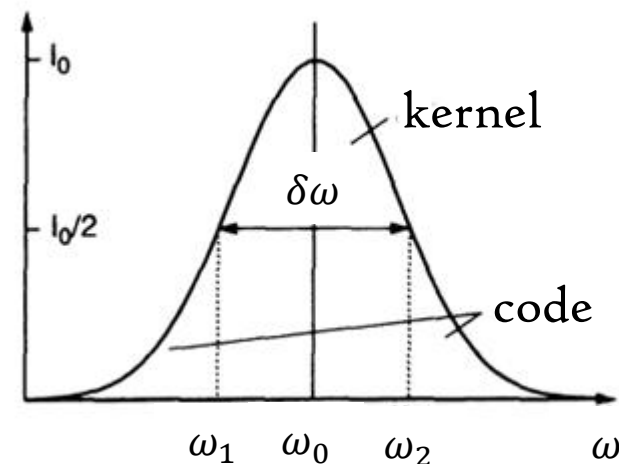
Le righe spettrali in spettri discreti di assorbimento o emissione non possono essere mai considerate strettamente monocromatiche.

Anche se utilizziamo un interferometro ad altissima risoluzione, osserveremo una distribuzione spettrale $I(\nu)$ dell'intensità luminosa assorbita od emessa attorno alla frequenza centrale $\omega_0 = \frac{(E_b - E_a)}{\hbar}$ corrispondente alla transizione molecolare della differenza di energia $\Delta E = E_b - E_a$ tra il livello superiore e quello inferiore.

La funzione $I(\omega)$ in prossimità di ω_0 è detta **profilo di riga**.

L'intervallo di frequenza $\delta\omega = |\omega_2 - \omega_1|$ tra le due frequenze ω_2 e ω_1 per le quali $I(\omega_1) = I(\omega_2) = I(\omega_0)/2$ è nota come **Full-Width Half-Maximum (FWHM)** della riga spettrale. A volte questa è chiamata anche **larghezza di riga**.

La regione spettrale all'interno della larghezza di riga è chiamata **kernel della riga**, mentre la regione al di fuori costituiscono le due **code della riga**.



2.1 LARGHEZZA DI RIGA NATURALE

2.1.1 Profilo di riga lorentziano della radiazione emessa

Il profilo di riga di una transizione radiativa può essere determinato con un modello interamente classico.

Supponiamo di irradiare un campione di molecole con radiazione monocromatica risonante con la transizione $E_a \rightarrow E_b$, o anche di eccitare la transizione non radiativamente.

Consideriamo l'emissione spontanea sulla transizione $E_b \rightarrow E_a$ e descriviamo un elettrone atomico eccitato come un modello classico di un oscillatore smorzato di frequenza fondamentale ω_0 , massa m e costante di forza k .

La perdita di energia via emissione spontanea risulterà in un fattore di smorzamento descritto dalla costante di smorzamento γ .

Supporremo che lo smorzamento sia estremamente piccolo, tale da poter usare l'approssimazione $\gamma \ll \omega_0$.

L'ampiezza $x(t)$ dell'oscillazione può essere ricavata risolvendo l'equazione differenziale del moto:

$$\ddot{x}(t) + \gamma \dot{x}(t) + \omega_0^2 x(t) = 0$$

$$\text{con } \omega_0^2 = \frac{k}{m}$$

2.1 LARGHEZZA DI RIGA NATURALE

2.1.1 Profilo di riga lorentziano della radiazione emessa

Imponendo le condizioni iniziali $x(0) = x_0$ e $\dot{x}(0) = 0$, si può dimostrare che la soluzione è pari a:

$$x(t) = x_0 e^{-\frac{\gamma}{2}t} \left[\cos(\omega t) + \frac{\gamma}{2\omega} \sin(\omega t) \right]$$

$$\ddot{x}(t) + \gamma \dot{x}(t) + \omega_0^2 x(t) = 0$$

Dove la frequenza $\omega = \sqrt{\left(\omega_0^2 - \frac{\gamma^2}{4}\right)}$ propria dell'oscillatore smorzato è più piccola della frequenza ω_0 dell'oscillatore non smorzato.

Tuttavia, nell'ipotesi di **piccoli smorzamenti**, $\omega \simeq \omega_0$ e si può trascurare il secondo termine di $x(t)$, e la soluzione diventa:

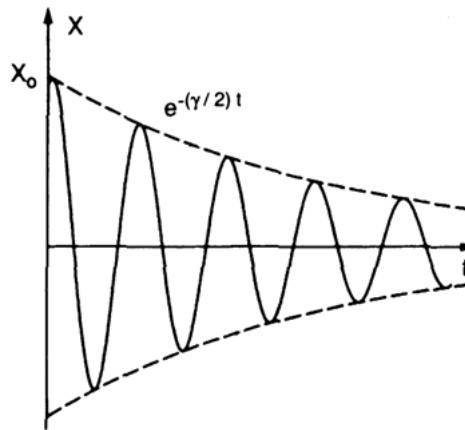
$$x(t) = x_0 e^{-\frac{\gamma}{2}t} \cos(\omega_0 t)$$

La frequenza $\omega_0 = 2\pi\nu_0$ dell'oscillatore corrisponde alla frequenza centrale $\omega_{ab} = \frac{E_b - E_a}{\hbar}$ della transizione atomica $E_b \rightarrow E_a$.

2.1 LARGHEZZA DI RIGA NATURALE

2.1.1 Profilo di riga lorentziano della radiazione emessa

Poiché l'ampiezza $x(t)$ dell'oscillazione decresce gradualmente, la frequenza della radiazione emessa non sarà monocromatica (come sarebbe per un'oscillazione ad ampiezza costante) ma mostra una distribuzione in frequenza della funzione $x(t)$ mediante trasformata di Fourier.



L'oscillazione $x(t)$ può essere descritta come sovrapposizione di oscillazioni monocromatiche $e^{i\omega t}$ con ampiezze $A(\omega)$:

$$x(t) = \frac{1}{2\sqrt{2\pi}} \int_0^\infty A(\omega) e^{i\omega t} d\omega$$

2.1 LARGHEZZA DI RIGA NATURALE

2.1.1 Profilo di riga lorentziano della radiazione emessa

$$x(t) = x_0 e^{-\frac{\gamma}{2}t} \cos(\omega_0 t)$$

Le ampiezze $A(\omega)$ possono essere calcolate mediante la trasformata di Fourier:

$$A(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} x(t) e^{-i\omega t} dt = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_0^{\infty} x_0 e^{-\frac{\gamma}{2}t} \cos(\omega_0 t) e^{-i\omega t} dt$$

L'estremo inferiore di integrazione è stato preso uguale a zero perché $x(t) = 0 \forall t < 0$.

L'integrale può essere facilmente risolto per ottenere le ampiezze complesse:

$$A(\omega) = \frac{x_0}{\sqrt{8\pi}} \left[\frac{1}{i(\omega - \omega_0) + \frac{\gamma}{2}} + \frac{1}{i(\omega + \omega_0) + \frac{\gamma}{2}} \right]$$

L'intensità $I(\omega)$ è un numero reale e quindi:

$$I(\omega) \propto A(\omega)A^*(\omega)$$

e contiene entrambi i termini $(\omega - \omega_0)$ e $(\omega + \omega_0)$ al denominatore

2.1 LARGHEZZA DI RIGA NATURALE

2.1.1 Profilo di riga lorentziano della radiazione emessa

In prossimità di ω_0 , si ha che $(\omega - \omega_0)^2 \ll \omega_0^2$ e quindi il termine $(\omega + \omega_0)$ può essere trascurato.

$$A(\omega) = \frac{x_0}{\sqrt{8\pi}} \left[\frac{1}{i(\omega - \omega_0) + \frac{\gamma}{2}} + \frac{1}{i(\omega + \omega_0) + \frac{\gamma}{2}} \right]$$

Ne segue che il profilo di intensità di una riga spettrale sarà:

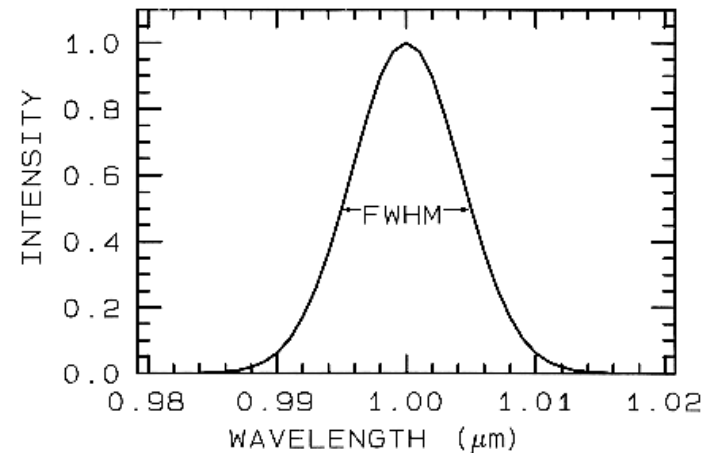
$$I(\omega - \omega_0) = \frac{C}{(\omega - \omega_0)^2 + \left(\frac{\gamma}{2}\right)^2}$$

La costante C può essere definita introducendo un profilo di intensità normalizzato $L(\omega - \omega_0) = I(\omega - \omega_0)/I_0$, con $I_0 = \int I(\omega) d\omega$:

$$\int_{-\infty}^{\infty} L(\omega - \omega_0) d\omega = \int_{-\infty}^{\infty} L(\omega - \omega_0) d(\omega - \omega_0) = 1$$

Inserendo l'espressione $I(\omega - \omega_0)$ si ricava:

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{\infty} L(\omega - \omega_0) d(\omega - \omega_0) &= \int_{-\infty}^{\infty} \frac{I(\omega - \omega_0)}{I_0} d(\omega - \omega_0) \\ &= \frac{1}{I_0} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{C}{(\omega - \omega_0)^2 + \left(\frac{\gamma}{2}\right)^2} d(\omega - \omega_0) = \frac{C}{I_0} \frac{2\pi}{\gamma} = 1 \end{aligned}$$



$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{1+x^2} dx \\ = \arctan x \Big|_{-\infty}^{\infty} = \pi \end{aligned}$$

2.1 LARGHEZZA DI RIGA NATURALE

2.1.1 Profilo di riga lorentziano della radiazione emessa

$$\int_{-\infty}^{\infty} L(\omega - \omega_0) d(\omega - \omega_0) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{I(\omega - \omega_0)}{I_0} d(\omega - \omega_0) = \frac{1}{I_0} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{C}{(\omega - \omega_0)^2 + \left(\frac{\gamma}{2}\right)^2} d(\omega - \omega_0) = \frac{C}{I_0} \frac{2\pi}{\gamma} = 1$$

da cui:

$$C = \frac{I_0 \gamma}{2\pi}$$

Per cui in definitiva:

$$L(\omega - \omega_0) = \frac{1}{2\pi} \frac{\gamma}{(\omega - \omega_0)^2 + \left(\frac{\gamma}{2}\right)^2}$$

$$L(\omega - \omega_0) = \frac{I(\omega - \omega_0)}{I_0}$$

$$I(\omega - \omega_0) = \frac{C}{(\omega - \omega_0)^2 + \left(\frac{\gamma}{2}\right)^2}$$

che è chiamato **profilo Lorentziano normalizzato**.

Calcoliamo la FWHM. Il massimo del profilo di intensità normalizzato si ha in corrispondenza di $\omega = \omega_0$ e vale:

$$L_{MAX} = \frac{1}{2\pi} \frac{\gamma}{\left(\frac{\gamma}{2}\right)^2} = \frac{2}{\pi\gamma}$$

2.1 LARGHEZZA DI RIGA NATURALE

2.1.1 Profilo di riga lorentziano della radiazione emessa

Il valore di $\omega_F - \omega_0$ rispetto al quale L si riduce di $L_{MAX} / 2$ sarà:

$$\frac{L_{MAX}}{2} = \frac{1}{\pi\gamma} = \frac{1}{2\pi} \frac{\gamma}{(\omega_F - \omega_0)^2 + \left(\frac{\gamma}{2}\right)^2}$$

$$L_{MAX} = \frac{2}{\pi\gamma}$$

$$L(\omega - \omega_0) = \frac{1}{2\pi} \frac{\gamma}{(\omega - \omega_0)^2 + \left(\frac{\gamma}{2}\right)^2}$$

da cui:

$$(\omega_F - \omega_0)^2 + \left(\frac{\gamma}{2}\right)^2 = \frac{\gamma^2}{2}$$

e quindi:

$$\omega_F - \omega_0 = \frac{\gamma}{2}$$

La FWHM sarà: $2(\omega_F - \omega_0) = \delta\omega = \gamma$ oppure $\delta\nu = \frac{\gamma}{2\pi}$

e quindi ogni distribuzione spettrale d'intensità con un profilo di riga Lorentziano può essere espresso come:

$$I(\omega - \omega_0) = \frac{I_0}{2\pi} \frac{\gamma}{(\omega - \omega_0)^2 + \left(\frac{\gamma}{2}\right)^2}$$

$$I(\omega - \omega_0) = \frac{C}{(\omega - \omega_0)^2 + \left(\frac{\gamma}{2}\right)^2}$$

$$C = \frac{I_0\gamma}{2\pi}$$

con picco di intensità pari a $I(\omega_0) = \frac{2I_0}{\pi\gamma}$ e con $I_0 = \int I(\omega) d\omega$

2.1 LARGHEZZA DI RIGA NATURALE

2.1.2 Larghezza di riga e tempo di vita medio

La potenza radiante di un oscillatore smorzato può essere ottenuta a partire dall'equazione differenziale moltiplicando per $m\dot{x}(t)$ entrambi i membri:

$$m\ddot{x}(t)\dot{x}(t) + m\omega_0^2 x(t)\dot{x}(t) = -\gamma m\dot{x}(t)^2$$

$$\ddot{x}(t) + \gamma\dot{x}(t) + \omega_0^2 x(t) = 0$$

Ricordando che l'energia cinetica per un oscillatore è pari a $m\dot{x}(t)^2/2$ mentre l'energia potenziale è pari a $m\omega_0^2 x^2/2$, quindi l'espressione può essere riscritta:

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{m}{2} \dot{x}(t)^2 + \frac{m}{2} \omega_0^2 x^2 \right) = \frac{dW}{dt} = -\gamma m\dot{x}(t)^2$$

Inserendo l'espressione trovata $x(t) = x_0 e^{-\frac{\gamma}{2}t} \cos(\omega_0 t)$ e trascurando i termini proporzionali a γ^2 :

$$\frac{dW}{dt} = -\gamma m x_0^2 \omega_0^2 e^{-\gamma t} \sin^2(\omega_0 t)$$

2.1 LARGHEZZA DI RIGA NATURALE

2.1.2 Larghezza di riga e tempo di vita medio

Sapendo che il valor medio del seno è pari a: $\overline{\sin^2(\omega_0 t)} = \frac{1}{2}$, abbiamo che il valor medio della potenza radiante sarà:

$$\frac{dW}{dt} = -\frac{\gamma}{2} m x_0^2 \omega_0^2 e^{-\gamma t}$$

$$\frac{dW}{dt} = -\gamma m x_0^2 \omega_0^2 e^{-\gamma t} \sin^2(\omega_0 t)$$

e decresce come $1/e$ dal suo valore iniziale dopo un tempo di decadimento $\tau = 1/\gamma$.

Precedentemente abbiamo visto che il tempo di vita media τ_i di un livello molecolare E_i che si spopola esponenzialmente per emissione spontanea, è legato al coefficiente di Einstein A_i dalla relazione $\tau_i = 1/A_i$.

Rimpiazzando la costante di smorzamento classica γ con la probabilità di emissione spontanea A_i , possiamo usare la formula classica

$$L(\omega - \omega_0) = \frac{1}{2\pi} \frac{A_i}{(\omega - \omega_0)^2 + \left(\frac{A_i}{2}\right)^2}$$

$$L(\omega - \omega_0) = \frac{1}{2\pi} \frac{\gamma}{(\omega - \omega_0)^2 + \left(\frac{\gamma}{2}\right)^2}$$

come una descrizione corretta della distribuzione spettrale dell'emissione spontanea e della sua larghezza di riga, data da:

$$\delta\omega = A_i$$

oppure

$$\delta\nu = \frac{A_i}{2\pi}$$

2.1 LARGHEZZA DI RIGA NATURALE

2.1.3 Larghezza di riga naturale per transizioni di assorbimento

In maniera simile, il profilo spettrale di una riga di assorbimento può essere ricavato per un atomo «a riposo».

L'intensità I di un'onda piana che si propaga lungo l'asse z attraverso un campione assorbente decresce lungo un tratto dz secondo la relazione (esplicitando il segno meno, perché sappiamo che la radiazione decrescerà mentre attraversa il campione):

$$dI = -\alpha I dz$$

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

Il coefficiente di assorbimento $\alpha_{ik} [cm^{-1}]$ per una transizione $|i\rangle \rightarrow |k\rangle$ dipende dalle densità di popolazione N_i e N_k del livello inferiore e superiore, rispettivamente, e dalla sezione d'urto $\sigma_{ik} [cm^2]$ di ogni atomo assorbente, secondo la relazione:

$$\alpha_{ik}(\omega) = \sigma_{ik}(\omega) \left(N_i - \frac{g_i}{g_k} N_k \right)$$

che si riduce a $\alpha_{ik}(\omega) = \sigma_{ik} N_i$ se $N_k \ll N_i$. Per basse intensità, la rate di assorbimento indotto è piccola rispetto al ripopolamento del livello $|i\rangle$ e la densità di popolazione N_i non dipende dall'intensità I .

2.1 LARGHEZZA DI RIGA NATURALE

2.1.3 Larghezza di riga naturale per transizioni di assorbimento

Quindi integrando, si ottiene la **legge di Lambert-Beer**

$$I = I_0 e^{-\alpha(\omega)z}$$

$$dI = -\alpha I dz$$

Il profilo di assorbimento $\alpha(\omega)$ può essere ottenuto dal modello classico dell'oscillatore smorzato con una carica q sotto l'influenza di una forzante esterna qE generata da un'onda incidente con ampiezza $E = E_0 e^{i\omega t}$. L'equazione differenziale sarà:

$$m\ddot{x}(t) + b\dot{x}(t) + kx(t) = qE_0 e^{i\omega t}$$

la cui soluzione è:

$$x(t) = \frac{qE_0 e^{i\omega t}}{m(\omega_0^2 - \omega^2 + i\gamma\omega)}$$

dove $\gamma = b/m$ e $\omega_0^2 = k/m$.

L'oscillazione forzata di una carica q genera un momento di dipolo indotto pari a:

$$p(t) = qx(t) = \frac{q^2 E_0 e^{i\omega t}}{m(\omega_0^2 - \omega^2 + i\gamma\omega)}$$

2.1 LARGHEZZA DI RIGA NATURALE

2.1.3 Larghezza di riga naturale per transizioni di assorbimento

In un campione contenente N oscillatori per unità di volume, la polarizzazione macroscopica P sarà la somma di tutti i momenti di dipolo per unità di volume:

$$P = Nqx(t)$$

D'altro canto, la polarizzazione può essere derivata dall'elettrodinamica classica usando le equazioni di Maxwell e introducendo la costante dielettrica ε_0 :

$$\mathbf{P} = \varepsilon_0(\varepsilon - 1)\mathbf{E}$$

E tramite le equazioni di Maxwell è possibile derivare la relazione tra indice di rifrazione n e costante dielettrica relativa ε :

$$v = \frac{1}{\sqrt{\varepsilon\varepsilon_0\mu\mu_0}} = \frac{c}{n}$$

Poiché $c = \frac{1}{\sqrt{\varepsilon_0\mu_0}}$, allora $n = \sqrt{\varepsilon\mu}$

Eccetto per i materiali ferromagnetici la permeabilità relativa è $\mu \simeq 1$, e quindi:

$$n = \sqrt{\varepsilon}$$

2.1 LARGHEZZA DI RIGA NATURALE

2.1.3 Larghezza di riga naturale per transizioni di assorbimento

Combiniamo le ultime espressioni trovate:

$$\frac{P}{E} = \frac{Nqx(t)}{E} = \frac{Nq^2}{m(\omega_0^2 - \omega^2 + i\gamma\omega)} \quad \text{Oscillatore armonico}$$

$$x(t) = \frac{qE_0 e^{i\omega t}}{m(\omega_0^2 - \omega^2 + i\gamma\omega)}$$

$$\frac{P}{E} = \varepsilon_0(\varepsilon - 1) = \varepsilon_0(n^2 - 1) \quad \text{Equazioni di Maxwell}$$

$$P = \varepsilon_0(\varepsilon - 1)E$$

$$n = \sqrt{\varepsilon}$$

si ottiene:

$$n^2 = 1 + \frac{Nq^2}{\varepsilon_0 m(\omega_0^2 - \omega^2 + i\gamma\omega)}$$

Nei gas a basse pressioni, l'indice di rifrazione è prossimo all'unità. Pertanto vale l'approssimazione:

$$n^2 - 1 = (n + 1)(n - 1) \simeq 2(n - 1)$$

e quindi l'espressione precedente diventa:

$$n = 1 + \frac{Nq^2}{2\varepsilon_0 m(\omega_0^2 - \omega^2 + i\gamma\omega)}$$

2.1 LARGHEZZA DI RIGA NATURALE

2.1.3 Larghezza di riga naturale per transizioni di assorbimento

Possiamo introdurre una parte reale e una immaginaria dell'indice di rifrazione:

$$n = n' - i\kappa$$

Occorre quindi separare la parte reale e la parte immaginaria.

Moltiplichiamo per il complesso coniugato:

$$\begin{aligned} n &= 1 + \frac{Nq^2}{2\varepsilon_0 m} \left[\left(\frac{1}{\omega_0^2 - \omega^2 + i\gamma\omega} \right) \frac{(\omega_0^2 - \omega^2) - i\gamma\omega}{(\omega_0^2 - \omega^2) - i\gamma\omega} \right] \\ &= 1 + \frac{Nq^2}{2\varepsilon_0 m} \left[\frac{\omega_0^2 - \omega^2}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \gamma^2\omega^2} - i \frac{\gamma\omega}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \gamma^2\omega^2} \right] \end{aligned}$$

$$n = 1 + \frac{Nq^2}{2\varepsilon_0 m(\omega_0^2 - \omega^2 + i\gamma\omega)}$$

E quindi:

$$n' = 1 + \frac{Nq^2}{2\varepsilon_0 m} \frac{\omega_0^2 - \omega^2}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \gamma^2\omega^2} \quad k = \frac{Nq^2}{2\varepsilon_0 m} \frac{\gamma\omega}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \gamma^2\omega^2}$$

Queste sono note come **Relazioni di dispersione di Kramers-Kronig**

2.1 LARGHEZZA DI RIGA NATURALE

2.1.3 Larghezza di riga naturale per transizioni di assorbimento

Ricordando che un'onda elettromagnetica $E = E_0 e^{i(\omega t - kz)}$ che si propaga lungo la direzione z attraverso un mezzo materiale di indice di rifrazione n ha la stessa frequenza ω ma diverso vettore d'onda $k = k_0 n$ rispetto al vuoto, si avrà:

$$\begin{aligned} E &= E_0 e^{i(\omega t - n k_0 z)} = E_0 e^{i(\omega t - n' k_0 z + i k_0 \kappa z)} \\ &= E_0 e^{-k_0 \kappa z} e^{i(\omega t - n' k_0 z)} = E_0 e^{-\frac{2\pi \kappa z}{\lambda}} e^{i k_0 (c t - n' z)} \end{aligned}$$

$$n = n' - i\kappa$$

L'equazione mostra come **la parte immaginaria $\kappa(\omega)$ dell'indice di rifrazione descriva l'assorbimento dell'onda elettromagnetica.**

$$\kappa = \frac{Nq^2}{2\varepsilon_0 m} \frac{\gamma \omega}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \gamma^2 \omega^2}$$

Ad una profondità di penetrazione $\Delta z = \frac{\lambda}{2\pi\kappa}$, l'ampiezza $E_0 e^{-\frac{2\pi\kappa z}{\lambda}}$ si è ridotta di $1/e$ dal suo valore iniziale.

La parte reale $n'(\omega)$ rappresenta la dispersione dell'onda, ovvero la dipendenza della velocità di fase $v(\omega) = c/n'(\omega)$ dalla frequenza.

$$n' = 1 + \frac{Nq^2}{2\varepsilon_0 m} \frac{\omega_0^2 - \omega^2}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \gamma^2 \omega^2}$$

2.1 LARGHEZZA DI RIGA NATURALE

2.1.3 Larghezza di riga naturale per transizioni di assorbimento

L'intensità dell'onda sarà quindi pari a:

$$I = EE^* = I_0 e^{-2k_0 \kappa z}$$

Confrontandola con la legge di Lambert-Beer, si ottiene:

$$\alpha = 2k_0 \kappa = \frac{4\pi \kappa}{\lambda_0}$$

Il coefficiente di assorbimento α è proporzionale alla parte immaginaria κ dell'indice di rifrazione. Utilizzando le relazioni di Kramers-Kronig, si ottiene ($q = e$)

$$\alpha = \frac{4\pi N e^2}{2\lambda_0 \varepsilon_0 m} \frac{\gamma \omega}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \gamma^2 \omega^2}$$

Ricordando che: $\lambda_0 = \frac{2\pi c}{\omega_0}$

$$\alpha = \frac{N e^2 \omega_0}{c \varepsilon_0 m} \frac{\gamma \omega}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \gamma^2 \omega^2}$$

$$E = E_0 e^{-\frac{2\pi \kappa z}{\lambda}} e^{ik_0(ct - n'z)}$$

$$k_0 = \frac{2\pi}{\lambda}$$

$$I = I_0 e^{-\alpha(\omega)z}$$

$$\kappa = \frac{N q^2}{2\varepsilon_0 m} \frac{\gamma \omega}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \gamma^2 \omega^2}$$

2.1 LARGHEZZA DI RIGA NATURALE

2.1.3 Larghezza di riga naturale per transizioni di assorbimento

In prossimità di una frequenza ω_0 relativa ad una transizione molecolare, dove $|\omega_0 - \omega| \ll \omega_0$, le relazioni di dispersione diventano:

$$\alpha = \frac{Ne^2\omega_0}{c\varepsilon_0m} \frac{\gamma\omega}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \gamma^2\omega^2} = \frac{Ne^2\omega_0}{c\varepsilon_0m} \frac{\gamma\omega}{[(\omega_0 - \omega)(\omega_0 + \omega)]^2 + \gamma^2\omega^2}$$

$\sim \omega_0$
 $\sim \omega_0^2$
 $\sim 2\omega_0$

$$\approx \frac{Ne^2\omega_0}{4c\varepsilon_0m} \frac{\gamma\omega_0}{\omega_0^2(\omega_0 - \omega)^2 + \left(\frac{\gamma}{2}\right)^2 \omega_0^2} = \frac{Ne^2}{4\varepsilon_0mc} \frac{\gamma}{(\omega_0 - \omega)^2 + \left(\frac{\gamma}{2}\right)^2}$$

Allo stesso modo per la parte reale n' :

$$n' = 1 + \frac{Nq^2}{2\varepsilon_0m} \frac{\omega_0^2 - \omega^2}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \gamma^2\omega^2}$$

$$= 1 + \frac{Nq^2}{2\varepsilon_0m} \frac{(\omega_0 - \omega)(\omega_0 + \omega)}{[(\omega_0 - \omega)(\omega_0 + \omega)]^2 + \gamma^2\omega^2}$$

$$\approx 1 + \frac{Nq^2}{2\varepsilon_0m} \frac{(\omega_0 - \omega)\omega_0}{[(\omega_0 - \omega)\omega_0]^2 + \gamma^2\omega_0^2} = 1 + \frac{Nq^2}{2\varepsilon_0m\omega_0} \frac{(\omega_0 - \omega)}{(\omega_0 - \omega)^2 + \gamma^2}$$

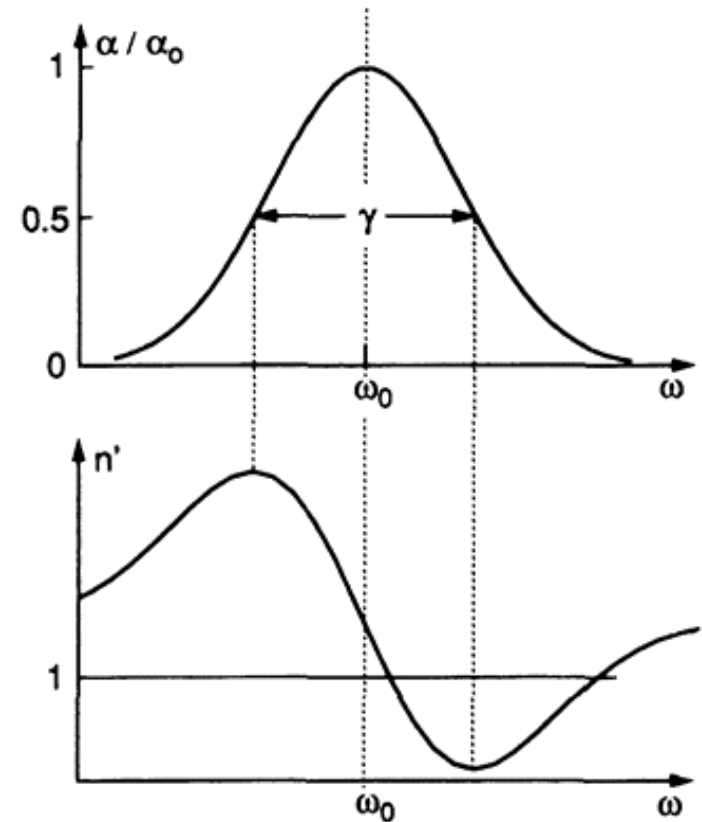
2.1 LARGHEZZA DI RIGA NATURALE

2.1.3 Larghezza di riga naturale per transizioni di assorbimento

Le Relazioni di dispersione di Kramers-Kronig diventano:

$$\alpha = \frac{Ne^2}{4\epsilon_0 mc} \frac{\left(\frac{\gamma}{2}\right)}{(\omega_0 - \omega)^2 + \left(\frac{\gamma}{2}\right)^2}$$

$$n' = 1 + \frac{Ne^2}{4\epsilon_0 m \omega_0} \frac{\omega_0 - \omega}{(\omega_0 - \omega)^2 + \left(\frac{\gamma}{2}\right)^2}$$

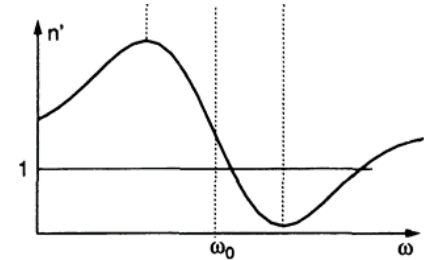


Il profilo spettrale di assorbimento $\alpha(\omega)$ è Lorentziano con FWHM pari a $\Delta\omega = \gamma$, che è pari alla larghezza di riga naturale.

2.1 LARGHEZZA DI RIGA NATURALE

2.1.3 Larghezza di riga naturale per transizioni di assorbimento

$$n' = 1 + \frac{Ne^2}{4\epsilon_0 m \omega_0} \frac{\omega_0 - \omega}{(\omega_0 - \omega)^2 + \left(\frac{\gamma}{2}\right)^2}$$



Nelle vicinanze del picco di risonanza si osserva il fenomeno della *dispersione anomala*. In questa regione, $n' < 1$. Apparentemente quindi, le creste dell'onda si propagano più velocemente della luce nel vuoto, essendo la velocità di fase definita come:

$$v(\omega) = \frac{c}{n'(\omega)}$$

Questo però non vuol dire che l'energia associata all'onda elettromagnetica viaggi a velocità superluminari. Infatti l'informazione si muove alla **velocità di gruppo**

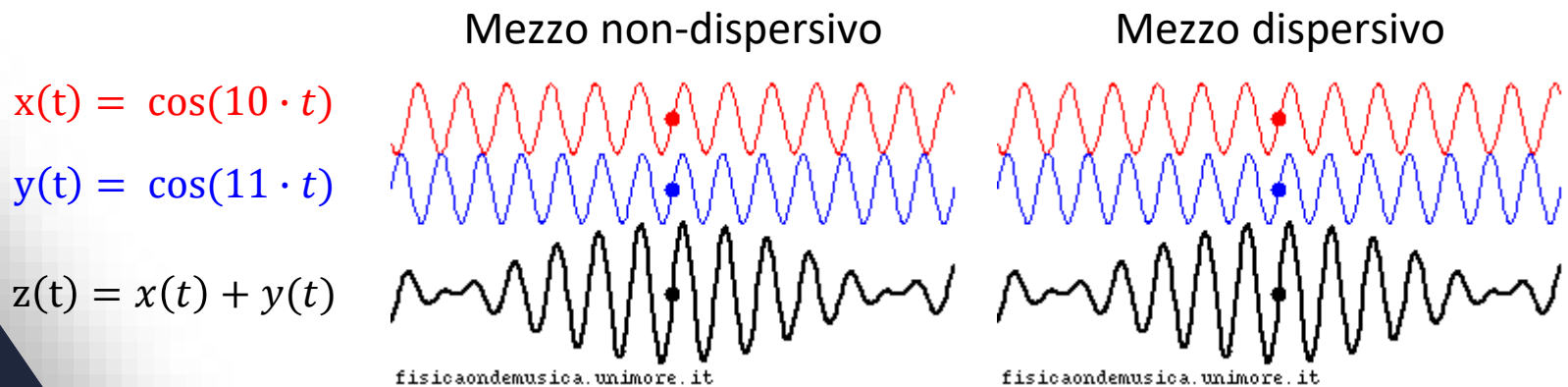
$$v_g = \frac{d\omega}{dk}$$

2.1 LARGHEZZA DI RIGA NATURALE

2.1.3 Larghezza di riga naturale per transizioni di assorbimento

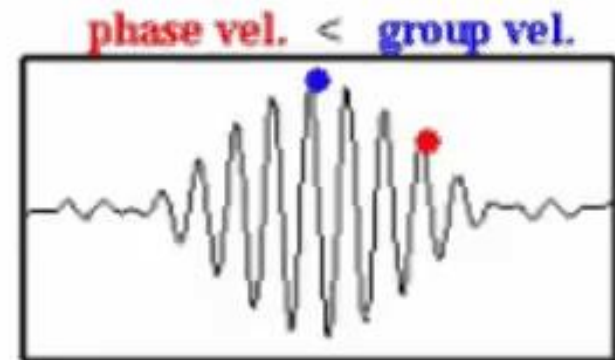
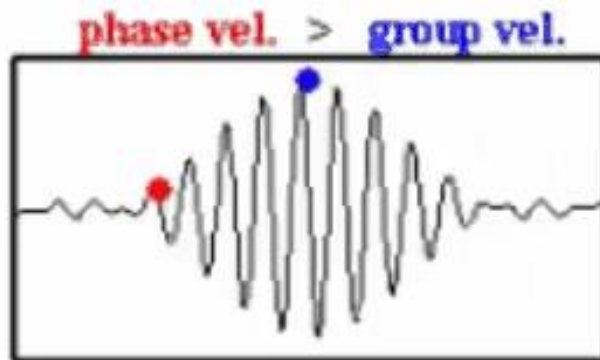
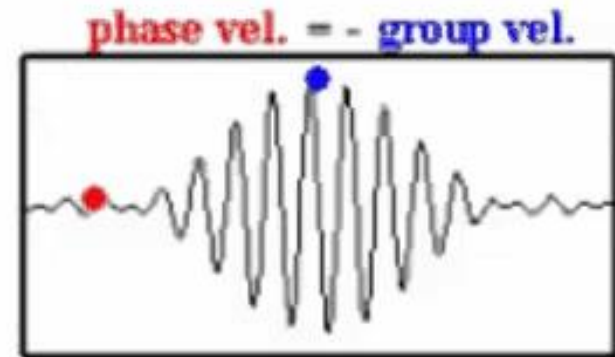
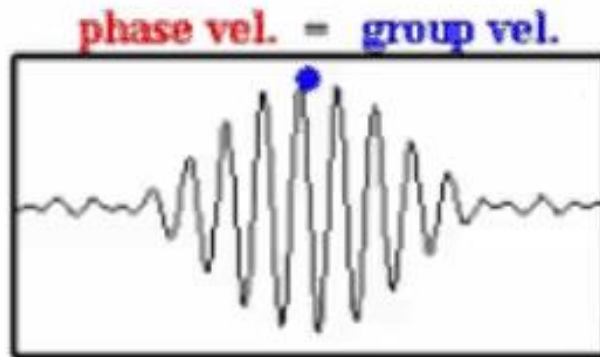
Questa relazione deriva dallo sviluppo del pacchetto d'onda come sovrapposizione di componenti monocromatiche vicine in frequenza.

- In un mezzo **non dispersivo**: $v_g = v = \frac{\omega}{k} = \frac{c}{n}$
- In un mezzo **dispersivo**: $v_g = \frac{d\omega}{dk} = \frac{c}{n + \omega \cdot \frac{dn}{d\omega}}$



2.1 LARGHEZZA DI RIGA NATURALE

2.1.3 Larghezza di riga naturale per transizioni di assorbimento



2.2 ALLARGAMENTO DOPPLER

Tipicamente, il profilo Lorentziano dovuto all'allargamento naturale non può essere osservato senza l'uso di tecniche speciali, perché risulta completamente soverchiato da altri effetti di allargamento.

Uno dei maggiori contributi all'allargamento spettrale nei gas a basse pressioni è l'**allargamento Doppler**, dovuto al moto termico delle molecole assorbenti o emettitori.

Consideriamo una molecola eccitata con una velocità $\mathbf{v} = \{v_x, v_y, v_z\}$ rispetto al sistema di riferimento di un osservatore. La frequenza centrale della riga di emissione di una molecola, che è ω_0 nel sistema di coordinate della molecola, subisce uno **shift Doppler** pari a:

$$\omega_e = \omega_0 + \mathbf{k} \cdot \mathbf{v}$$

per un osservatore che guarda nella direzione della molecola emettitore, ovvero nella direzione del vettore d'onda $\mathbf{k}$ della radiazione emessa.

La frequenza apparente ω_e risulterà più grande se la molecola si muove verso l'osservatore ($\mathbf{k} \cdot \mathbf{v} > 0$), mentre sarà più piccola se si allontana dall'osservatore ($\mathbf{k} \cdot \mathbf{v} < 0$).

2.2 ALLARGAMENTO DOPPLER

Stesso discorso vale per una molecola che assorbe radiazione.

Similarmente, possiamo immaginare che la frequenza di assorbimento ω_0 di una molecola che si muove con velocità $\mathbf{v}$ nella direzione di un'onda elettromagnetica piana $\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 e^{i\omega t - \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}$ subisca uno shift.

La frequenza ω nel sistema di riferimento a riposo appare nel sistema di riferimento della molecola che si muove:

$$\omega' = \omega - \mathbf{k} \cdot \mathbf{v}$$

La molecola potrà assorbire solo se ω' coincide con ω_0 . Quindi, la frequenza di assorbimento $\omega = \omega_a$ sarà data da:

$$\omega_a = \omega_0 + \mathbf{k} \cdot \mathbf{v}$$

Come nel caso dell'emissione, ω_a sarà più grande di $\mathbf{k} \cdot \mathbf{v} > 0$, che equivale al caso in cui la molecola si muove nella stessa direzione e verso della propagazione dell'onda; sarà più piccola se $\mathbf{k} \cdot \mathbf{v} < 0$, ovvero se la molecola si muove nel verso opposto alla propagazione della luce.

Se prendiamo l'asse z coincidente con la direzione di propagazione della luce, allora $\mathbf{k} = \{0, 0, k_z\}$ e $|k| = \frac{\omega_0}{c}$, e quindi:

$$\omega_a = \omega_0 \left(1 + \frac{v_z}{c} \right)$$

2.2 ALLARGAMENTO DOPPLER

All'equilibrio termico, le molecole di un gas seguono la distribuzione di velocità del modello di Maxwell. Alla temperatura T , il numero di molecole $n_i(z)dv_z$ per unità di volume che nel livello energetico E_i hanno una componente della velocità compresa tra v_z e $v_z + dv_z$ è pari a:

$$n_i(z)dv_z = \frac{N_i}{v_p\sqrt{\pi}} e^{-\left(\frac{v_z}{v_p}\right)^2} dv_z$$

dove $N_i = \int n_i(z)dv_z$ è la densità di tutte le molecole nel livello E_i , $v_p = \sqrt{\frac{2KT}{m}}$ è la velocità più probabile, m è la massa della molecola e K è la costante di Boltzmann.

Utilizzando la relazione $\omega_a = \omega_0 \left(1 + \frac{v_z}{c}\right)$, il differenziale dv_z può essere espresso come $dv_z = \frac{c}{\omega_0} d\omega$.

Sostituendo nell'espressione di sopra, otteniamo il numero di molecole con frequenze di assorbimento traslate rispetto a ω_0 nell'intervallo $[\omega, \omega + d\omega]$:

$$n_i(\omega)d\omega = N_i \frac{c}{\omega_0 v_p \sqrt{\pi}} e^{-\left[\frac{c(\omega - \omega_0)}{\omega_0 v_p}\right]^2} d\omega$$

2.2 ALLARGAMENTO DOPPLER

Dal momento che la potenza radiante emessa o assorbita $P(\omega)d\omega$ è proporzionale alla densità $n_i(\omega)d\omega$ delle molecole emettitori o assorbenti nell'intervallo $d\omega$, il profilo di intensità di riga spettrale allargata per effetto Doppler sarà:

$$I(\omega) = I_0 e^{-\left[\frac{c(\omega - \omega_0)}{\omega_0 v_p}\right]^2}$$

$$n_i(\omega)d\omega = N_i \frac{c}{\omega_0 v_p \sqrt{\pi}} e^{-\left[\frac{c(\omega - \omega_0)}{\omega_0 v_p}\right]^2} d\omega$$

che rappresenta un profilo Gaussiano.

Calcoliamo la FWHM.

Essendo I_0 il valore massimo di potenza a $\omega = \omega_0$, la frequenza ω^* a cui corrisponde un'intensità pari a $I_0/2$ sarà:

$$\frac{I_0}{2} = I_0 e^{-\left[\frac{c(\omega^* - \omega_0)}{\omega_0 v_p}\right]^2}$$

da cui dopo pochi passaggi matematici si ottiene:

$$\omega^* = \omega_0 + \frac{\omega_0 v_p}{c} \sqrt{\ln 2}$$

2.2 ALLARGAMENTO DOPPLER

Quindi la FWHM del profilo sarà:

$$\delta\omega_D = 2\sqrt{\ln 2} \frac{\omega_0 v_p}{c}$$

$$\omega^* = \omega_0 + \frac{\omega_0 v_p}{c} \sqrt{\ln 2}$$

Ricordando che per una distribuzione di Maxwell, la velocità più probabile è data da:

$$v_p = \sqrt{\frac{2KT}{m}}$$

la FWHM del profilo diventa:

$$\delta\omega_D = \left(\frac{\omega_0}{c}\right) \sqrt{\frac{8KT \ln 2}{m}}$$

nota come **allargamento Doppler**.

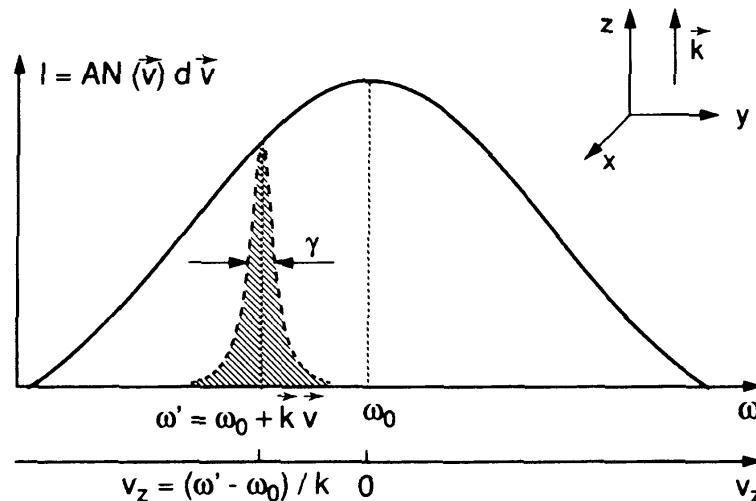
L'allargamento Doppler può essere anche due ordini di grandezza più grande dell'allargamento naturale (range UV).

2.2 ALLARGAMENTO DOPPLER

Una considerazione più accurata mostra che una riga spettrale allargata per effetto Doppler non è rappresentata da un profilo di riga puramente gaussiano. Il motivo risiede nel fatto che non tutte le molecole con una componente di velocità v_z emettono o assorbono alla stessa frequenza $\omega_a = \omega' \left(1 + \frac{v_z}{c}\right)$.

A causa dei tempi di vita media finiti dei livelli energetici (allargamento naturale), la risposta in frequenza di queste molecole sarà rappresentata da un profilo Lorentziano con frequenza centrale ω' .

$$L(\omega - \omega') = \frac{1}{2\pi} \frac{\gamma}{(\omega - \omega')^2 + \left(\frac{\gamma}{2}\right)^2}$$



2.2 ALLARGAMENTO DOPPLER

Sia $n(\omega')d\omega' = n(v_z)dv_z$ il numero di molecole per unità di volume con componenti di velocità nell'intervallo $[v_z, v_z + dv_z]$.

La distribuzione spettrale dell'intensità $I(\omega)$ dell'assorbimento o emissione totale di tutte le molecole alla transizione $E_i \rightarrow E_k$ sarà:

$$I(\omega) = I_0 \int n(\omega') L(\omega - \omega') d\omega'$$

Sostituendo le espressioni per $n(\omega')d\omega'$ e $L(\omega - \omega')$, si ottiene:

$$I(\omega) = C \int_0^\infty \frac{e^{-\left[\frac{c(\omega' - \omega_0)}{\omega_0 v_p}\right]^2}}{(\omega - \omega')^2 + \left(\frac{\gamma}{2}\right)^2} d\omega'$$

con:

$$C = \frac{\gamma N_i c}{2 v_p \pi^{3/2} \omega_0}$$

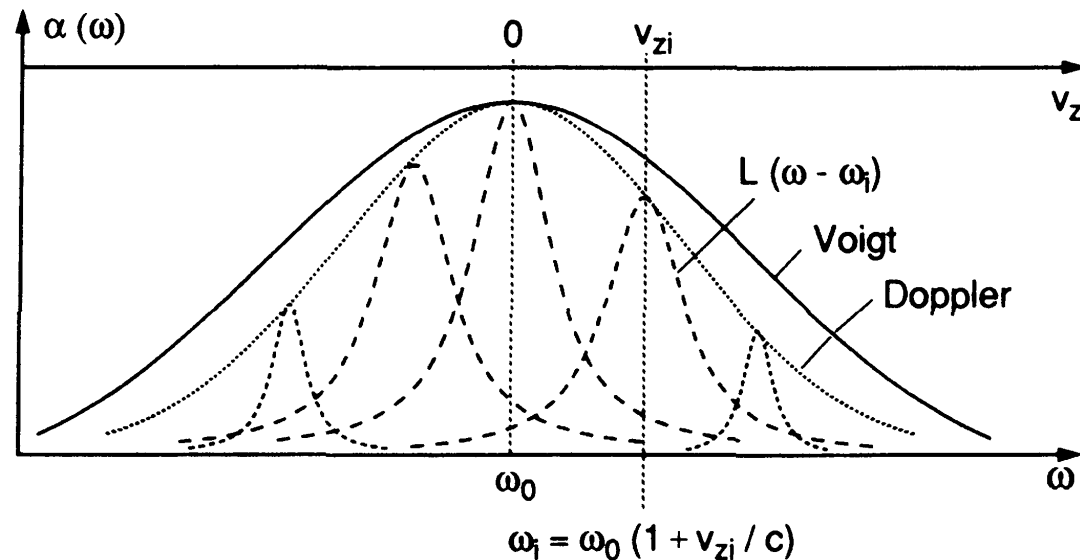
$$n_i(\omega)d\omega = N_i \frac{c}{\omega_0 v_p \sqrt{\pi}} e^{-\left[\frac{c(\omega - \omega_0)}{\omega_0 v_p}\right]^2} d\omega$$

$$L(\omega - \omega') = \frac{1}{2\pi} \frac{\gamma}{(\omega - \omega')^2 + \left(\frac{\gamma}{2}\right)^2}$$

2.2 ALLARGAMENTO DOPPLER

Il profilo di intensità risultante, che è una convoluzione del profilo Lorentziano e Gaussiano è chiamato **Profilo di Voigt**. I profili di Voigt giocano un ruolo importante nella spettroscopia delle atmosfere stellari dove un'accurata misura delle code di un profilo di riga permette di separare il contributo dovuto all'allargamento Doppler a quello naturale. Da questa misura, la temperatura e la pressione degli assorbitori o emettitori nelle atmosfere stellari possono essere entrambe dedotte.

$$I(\omega) = C \int_0^\infty \frac{e^{-\left[\frac{c(\omega' - \omega_0)}{\omega_0 v_p}\right]^2}}{(\omega - \omega')^2 + \left(\frac{\gamma}{2}\right)^2} d\omega'$$



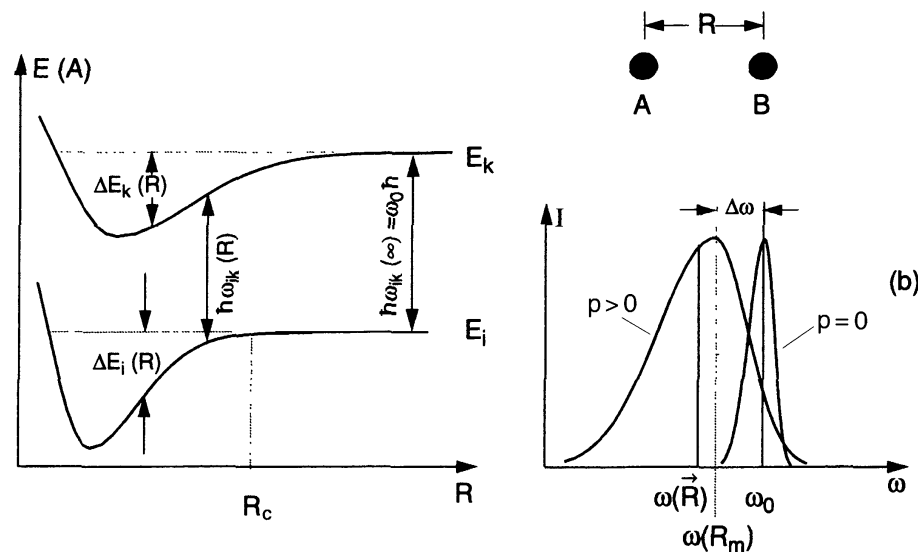
2.3 ALLARGAMENTO PER COLLISIONI

Quando un atomo A con livelli energetici E_i e E_k si avvicina ad un altro atomo o molecola B, i livelli energetici di A variano a causa dell'interazione tra A e B.

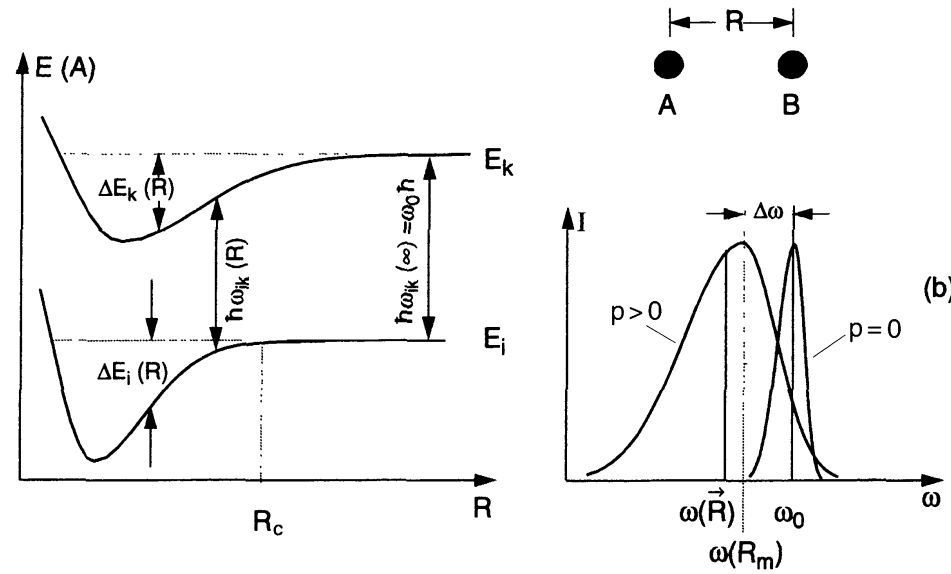
Questo spostamento dipende dalle configurazioni energetiche di A e B e dalla loro distanza $R(A, B)$, che può essere definita come la distanza tra i loro centri di massa.

La variazione ΔE è in generale diversa per ogni livello energetico e può essere sia positiva che negativa. ΔE è positivo se l'interazione tra A e B è repulsiva; negativo se l'interazione è attrattiva.

Se si plotta l'energia $E(R)$ per i due livelli energetici E_i e E_k in funzione della distanza interatomica R , si ottiene quindi l'andamento in Figura.



2.3 ALLARGAMENTO PER COLLISIONI



La mutua interazione tra A e B a distanze $R < R_c$ è nota come **collisione** e R_c è il raggio di collisione.

Se A e B non trasferiscono energia interna durante la collisione attraverso transizioni non radiative, la collisione è detta **elastica**.

Se non ci sono altri meccanismi di stabilizzazione in gioco, A e B si separeranno di nuovo dopo un tempo di collisione $\tau_c \simeq \frac{R_c}{v}$ che dipende dalla velocità relativa v .

2.3 ALLARGAMENTO PER COLLISIONI

2.3.1 Descrizione fenomenologica

Se un atomo A effettua una transizione radiativa tra i livelli E_i e E_k durante il tempo di collisione, la frequenza:

$$\omega_{ik} = \frac{E_i(R) - E_k(R)}{\hbar}$$

della radiazione assorbita o emessa dipende dalla distanza $R(t)$ all'istante della collisione.

Assumiamo che la transizione radiativa avvenga in un intervallo molto più stretto rispetto al tempo di collisione, così da assumere che R non cambi durante la transizione radiativa. Con questa assunzione, la transizione radiativa può essere supposta verticale nello schema della figura precedente.

In una miscela di gas contenente sia atomi A che atomi B, la mutua distanza $R(A,B)$ presenta fluttuazioni casuali con una distribuzione attorno al valore medio $\mathbf{R}$ che dipende dalla pressione e dalla temperatura.

Quindi, lo spettro di fluorescenza presenterà una distribuzione in frequenza attorno al valore più probabile $\omega_{ik}(R_m)$ che sarà diverso dalla frequenza ω_0 dell'atomo A imperturbato.

2.3 ALLARGAMENTO PER COLLISIONI

2.3.1 Descrizione fenomenologica

Lo shift $\Delta\omega = \omega_0 - \omega_{ik}$ dipenderà dalla variazione dei due livelli energetici E_i e E_k rispetto alla distanza $R_m(A, B)$ dove la probabilità di emissione ha un massimo.

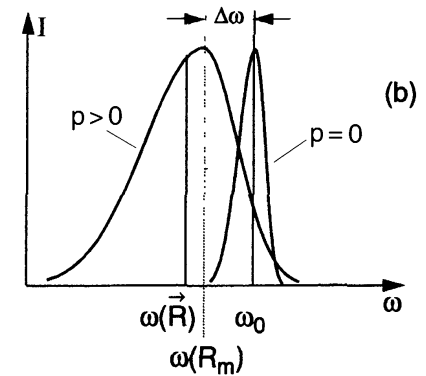
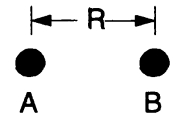
Il profilo di intensità $I(\omega)$ dell'emissione radiativa che sarà sia traslato che allargato può essere espresso come:

$$I(\omega) \propto \int A_{ik}(R) P_{col}(R) [E_i(R) - E_k(R)] dR$$

dove $A_{ik}(R)$ è la probabilità di transizione spontanea che dipende da R perché le funzioni d'onda elettroniche della coppia (A, B) dipendono da R , e $P_{col}(R)$ è la probabilità per unità di tempo che la distanza tra A e B sia compresa tra R e $R + dR$.

Ne segue che il profilo di intensità di una riga allargata per effetto delle collisioni ricalca la differenza delle curve di potenziale di interazione:

$$E_i(R) - E_k(R) = V[A(E_i), B] - V[A(E_k), B]$$



2.3 ALLARGAMENTO PER COLLISIONI

2.3.1 Descrizione fenomenologica

Indichiamo con $V(R)$ il potenziale di interazione tra l'atomo A al livello energetico più basso e l'atomo B.

La probabilità che B sia ad una distanza da A tra R e $R + dR$ sarà proporzionale a $4\pi R^2 dR$ e all'equilibrio termico al fattore di Boltzmann $e^{-\frac{V(R)}{KT}}$.

Il numero $N(R)$ di atomi B a distanza R da A sarà:

$$N(R)dR = N_0 4\pi R^2 e^{-\frac{V(R)}{KT}} dR$$

dove N_0 è la densità media di atomi B.

Poiché l'intensità di una riga di assorbimento è proporzionale alla densità di atomi assorbitori mentre fanno una collisione, il profilo di intensità può essere riscritto come:

$$I(\omega)d\omega \propto R^2 e^{-\frac{V(R)}{KT}} d\omega$$

$$I(\omega) \propto \int A_{ik}(R) P_{col}(R) [E_i(R) - E_k(R)] dR$$

2.3 ALLARGAMENTO PER COLLISIONI

2.3.1 Descrizione fenomenologica

Riscriviamo il differenziale di $d\omega$ a partire da:

$$I(\omega)d\omega \propto R^2 e^{-\frac{V(R)}{KT}} d\omega$$

$$\hbar\omega_{ik}(R) = E_i(R) - E_k(R) = V_i(R) - V_k(R)$$

Differenziando rispetto a R :

$$\hbar \frac{d\omega_{ik}}{dR} dR = \frac{d(V_i(R) - V_k(R))}{dR} dR$$

da cui sostituendo nella relazione precedente:

$$I(\omega)d\omega \propto \left(R^2 e^{-\frac{V(R)}{KT}} \frac{d}{dR} [V_i(R) - V_k(R)] \right) dR$$

Come per il caso dell'effetto Doppler, le collisioni elastiche causano un allargamento dovuto alla distribuzione delle particelle.

Tipicamente, diversi modelli di potenziale sferico sono stati sostituiti al posto di $V(R)$, tra i quali il **potenziale di Lennard-Jones**:

$$V(R) = \frac{a}{R^{12}} - \frac{b}{R^6}$$

con i coefficienti a e b da ricavare come parametri di fit di dati sperimentali.

2.3 ALLARGAMENTO PER COLLISIONI

2.3.2 Collisioni anelastiche

A parte le collisioni elastiche, collisioni anelastiche possono verificarsi: l'energia di eccitazione E_i dell'atomo A è parzialmente oppure completamente trasferita in energia interna all'atomo B o in energia traslazionale di entrambi gli atomi.

Le collisioni anelastiche sono anche note come **quenching collisions** perché contribuiscono a diminuire il numero di atomi eccitati nel livello E_i e quindi a smorzare l'intensità di fluorescenza.

Quindi, la probabilità totale di transizione A_i per lo spopolamento del livello E_i sarà la somma della probabilità di transizione radiativa e quella indotta da collisioni:

$$A_i = A_i^{rad} + A_i^{coll}$$

con

$$A_i^{coll} = N_B \sigma_B \bar{v}$$

così come ricavato nel **CAPITOLO 1**

2.3 ALLARGAMENTO PER COLLISIONI

2.3.2 Collisioni anelastiche

Usando le relazioni all'equilibrio termico:

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{8KT}{\pi\mu}}$$

$$A_i^{coll} = N_B \sigma_B \bar{v}$$

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

$$\text{e } p_B = N_B K T$$

tra la velocità media relativa v , la pressione p_B e la temperatura del gas T , abbiamo che la probabilità totale di transizione diventa:

$$A_i = \frac{1}{\tau_{sp}} + a p_B$$

$$A_i = A_i^{rad} + A_i^{coll}$$

$$\text{con } a = 2\sigma_B \sqrt{\frac{2}{\pi\mu K T}}$$

E' evidente che la probabilità di transizione è dipendente dalla pressione.

Nella paragrafo **2.1.2 Larghezza di riga e tempo di vita medio** abbiamo dimostrato che la larghezza di riga naturale $\delta\omega_n$ coincide con la probabilità di transizione A_i .

2.3 ALLARGAMENTO PER COLLISIONI

2.3.2 Collisioni anelastiche

Ne consegue che l'allargamento naturale conterà di un contributo dovuto alle collisioni anelastiche $\delta\omega_{coll}$ e la larghezza di riga risultante sarà:

$$\delta\omega = \delta\omega_n + \delta\omega_{coll} = \gamma_n + \gamma_{coll} = \gamma_n + ap_B$$

$\delta\omega$ è dipendente dalla pressione, e può essere espressa come somma di due contributi.

L'allargamento addizionale ap_B indotto da collisioni è chiamato **pressure broadening**.

Riprendendo l'espressione del profilo di riga ricavato precedentemente, ne segue che il le collisioni anelastiche contribuiscono ad allargare il profilo di riga con una FWHM $\gamma = \gamma_n + \gamma_{coll}$:

$$I(\omega - \omega_0) = \frac{C}{(\omega - \omega_0)^2 + \left(\frac{\gamma_n + \gamma_{coll}}{2}\right)^2}$$

2.3 ALLARGAMENTO PER COLLISIONI

2.3.2 Collisioni anelastiche

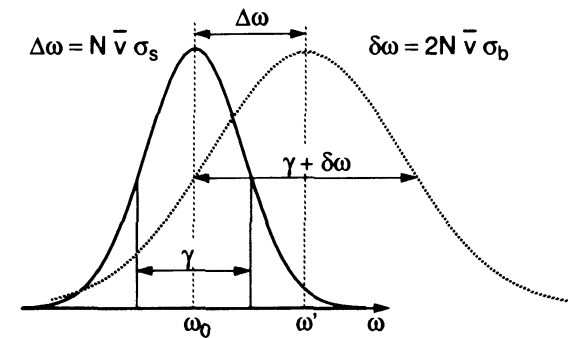
La discussione fatta ha mostrato come sia le collisioni elastiche che quelle anelastiche causano un allargamento spettrale della riga.

Le collisioni elastiche producono anche uno spostamento del picco che dipende dalle curve di potenziale $E_i(R)$ e $E_k(R)$.

In definitiva possiamo scrivere il profilo di riga come:

$$I(\omega - \omega_0) = \frac{I_0}{2\pi} \frac{\frac{\gamma}{2} + N_B \sigma_B \bar{v}}{(\omega - \omega_0 - N_B \sigma_S \bar{v})^2 + \left(\frac{\gamma}{2} + N_B \sigma_B \bar{v}\right)^2}$$

dove lo shift di riga $N_B \sigma_S \bar{v}$ e il suo allargamento $N_B \sigma_B \bar{v}$ sono determinate dalla densità N_B delle molecole B e dalle sezioni d'urto σ_S per lo shift e σ_B per l'allargamento



Questo profilo Lorentziano che tiene conto dei fenomeni di collisione deve essere utilizzato per la convoluzione con il profilo gaussiano dovuto all'allargamento Doppler e ricavare quindi il profilo Voigt della riga.

2.3 ALLARGAMENTO PER COLLISIONI

2.3.2 Collisioni anelastiche

In generale possiamo distinguere due tipologie di fenomeni di allargamento.

- **Allargamento omogeneo:** se la probabilità $P_{ik}(\omega)$ di assorbimento o di emissione di radiazione alla frequenza ω , che induce la transizione $E_i \rightarrow E_k$, è uguale per tutte le molecole del campione che si trovano nello stesso livello E_i , allora il profilo spettrale associato a tale transizione si dice omogeneamente allargato. Un esempio tipico di allargamento omogeneo è l'allargamento naturale.
- **Allargamento inomogeneo:** se la probabilità $P_{ik}(\omega)$ di assorbimento o di emissione di radiazione alla frequenza ω , non è uguale per tutte le molecole del campione ma dipende da un parametro caratteristico (es. velocità). Un esempio tipico di allargamento inomogeneo è l'allargamento Doppler

Nel caso delle collisioni, abbiamo assunto che le collisioni elastiche e anelastiche che non modifichino la velocità relativa, provocando pertanto un allargamento omogeneo della linea spettrale.

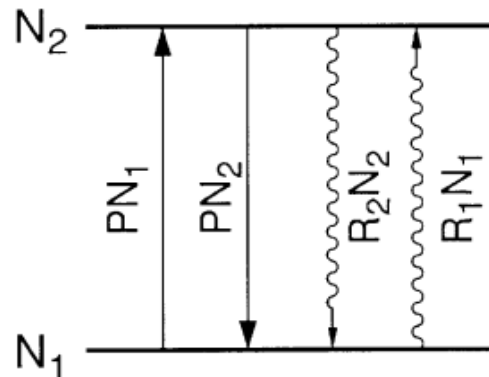
2.3 ALLARGAMENTO PER SATURAZIONE

Quando l'intensità della luce incidente è sufficientemente elevata, la rapidità del pompaggio ottico su una transizione di assorbimento può diventare più grande della rapidità di rilassamento.

Questo porta ad una diminuzione considerevole della popolazione dei livelli assorbitori. Questa saturazione delle densità di popolazioni è causa di un ulteriore contributo all'allargamento della riga di assorbimento.

L'effetto del pompaggio ottico sulla saturazione delle densità di popolazione può essere rappresentato da un sistema a due livelli con densità di popolazione N_1 e N_2 .

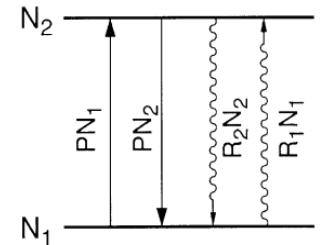
I due livelli sono accoppiati tra di loro da assorbimento o emissione e dai processi di rilassamento, ma non ci sono transizioni verso altri livelli.



2.3 ALLARGAMENTO PER SATURAZIONE

Detta $P = \mathcal{B}_{12}\rho(\omega)$ la probabilità di transizione $|1\rangle \rightarrow |2\rangle$ via assorbimento di fotoni di energia $\hbar\omega$ e detta R_i la probabilità di rilassamento per il livello $|i\rangle$, la *rate equation* per la popolazione dei livelli sarà:

$$\frac{dN_1}{dt} = -\frac{dN_2}{dt} = -PN_1 - R_1N_1 + PN_2 + R_2N_2$$



dove abbiamo assunto livelli non degeneri con peso statistico $g_1 = g_2 = 1$.

In condizioni stazionarie $\frac{dN_i}{dt} = 0$, usando $N_1 + N_2 = N$:

$$(P + R_1)N_1 = (P + R_2)(N - N_1)$$

$$(P + R_2)N_2 = (P + R_1)(N - N_2)$$

da cui:

$$N_1 = N \frac{P + R_2}{2P + R_1 + R_2}$$

$$N_2 = N \frac{P + R_1}{2P + R_1 + R_2}$$

2.3 ALLARGAMENTO PER SATURAZIONE

Quando la rapidità di pompaggio diviene molto più grande delle rapidità di rilassamento R_i ($P \gg R_1, R_2$),

la popolazione $N_1 = N_2 \approx \frac{N}{2}$ e quindi $N_1 = N_2$.

$$N_1 = N \frac{P + R_2}{2P + R_1 + R_2}$$

$$N_2 = N \frac{P + R_1}{2P + R_1 + R_2}$$

Questo vuol dire che il coefficiente di assorbimento $\alpha = \sigma(N_1 - N_2) = 0$.

Ne consegue che il mezzo materiale diviene trasparente.

In assenza del campo di radiazione ($P = 0$), le densità di popolazione all'equilibrio diventano (usando le relazioni precedenti):

$$N_{10} = N \frac{R_2}{R_1 + R_2} \quad N_{20} = N \frac{R_1}{R_1 + R_2}$$

Introduciamo le abbreviazioni

$$\Delta N = N_1 - N_2 = N \frac{R_2 - R_1}{2P + R_1 + R_2}$$

$$\Delta N_0 = N_{10} - N_{20} = N \frac{R_2 - R_1}{R_1 + R_2}$$

2.3 ALLARGAMENTO PER SATURAZIONE

Dividendo ambo i membri di ΔN per $R_1 + R_2$ si può riscrivere:

$$\Delta N = \frac{\Delta N_0}{1 + \frac{2P}{R_1 + R_2}}$$

$$\Delta N = N_1 - N_2 = N \frac{R_2 - R_1}{2P + R_1 + R_2}$$

$$\Delta N_0 = N_{10} - N_{20} = N \frac{R_2 - R_1}{R_1 + R_2}$$

Introduciamo il **parametro di saturazione**:

$$S = \frac{2P}{R_1 + R_2} = \frac{P}{\bar{R}} = \frac{B_{12}\rho(\omega)}{\bar{R}}$$

$$P = B_{12}\rho(\omega)$$

dove $\bar{R} = \frac{R_1 + R_2}{2}$ rappresenta il valor medio delle due rapidità di rilassamento.

Quindi il parametro di saturazione diventa espresso come il rapporto tra rapidità di pompaggio e la media delle rapidità di rilassamento dei due livelli.

Quindi ΔN si può riscrivere come: $\Delta N = \frac{\Delta N_0}{1 + S}$

e il coefficiente di assorbimento saturato $\alpha(\omega) = \sigma_{12}\Delta N$ diventa, usando l'ultima

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

dove α_0 è il coefficiente di assorbimento non saturato, senza pompaggio.

2.3 ALLARGAMENTO PER SATURAZIONE

La potenza assorbita per unità di volume nella transizione $|1\rangle \rightarrow |2\rangle$ da atomi con densità di popolazione N_1 e N_2 immersi in un campo di radiazione con un profilo spettrale largo e densità spettrale di energia $\rho(\omega)$ sarà:

$$\frac{dW_{12}}{dt} = B_{12}\rho(\omega)\Delta N$$

Sostituendo $\Delta N = \frac{\Delta N_0}{1+S}$, si ha:

$$\frac{dW_{12}}{dt} = B_{12}\rho(\omega) \frac{\Delta N_0}{1+S}$$

Usando l'espressione trovata per $S = \frac{B_{12}\rho(\omega)}{\bar{R}}$, da cui $B_{12}\rho(\omega) = S\bar{R}$, si ottiene:

$$\frac{dW_{12}}{dt} = \bar{R} \frac{\Delta N_0}{1 + \frac{1}{S}}$$

Poiché il profilo di assorbimento omogeneo $\alpha(\omega)$ è Lorentziano, la probabilità di assorbimento indotto da un'onda monocromatica con frequenza ω segue un profilo di riga Lorentziano $B_{12}\rho(\omega)L(\omega - \omega_0)$.

2.3 ALLARGAMENTO PER SATURAZIONE

Possiamo allora introdurre un parametro di saturazione spettrale dipendente dalla frequenza S_ω per la transizione $E_1 \rightarrow E_2$:

$$S_\omega = \frac{B_{12}\rho(\omega)}{\bar{R}} L(\omega - \omega_0)$$

$$S = \frac{B_{12}\rho(\omega)}{\bar{R}}$$

Possiamo assumere che $\bar{R}$ sia indipendente da ω nell'intervallo spettrale del profilo della riga. Se utilizziamo il profilo Lorentziano $L(\omega - \omega_0)$, possiamo scrivere S_ω come:

$$S_\omega = S_0 \frac{\left(\frac{\gamma}{2}\right)^2}{(\omega - \omega_0)^2 + \left(\frac{\gamma}{2}\right)^2} \quad \text{con } S_0 = S_\omega(\omega_0)$$

Sostituendo questa espressione in $\frac{dW_{12}}{dt} = \bar{R} \frac{\Delta N_0}{1 + \frac{1}{S}}$, si ottiene:

$$\frac{dW_{12}}{dt} = \frac{\bar{R}\Delta N_0 S_0 \left(\frac{\gamma}{2}\right)^2}{(\omega - \omega_0)^2 + \left(\frac{\gamma}{2}\right)^2 (1 + S_0)} = \frac{C}{(\omega - \omega_0)^2 + \left(\frac{\gamma_s}{2}\right)^2}$$

che rappresenta di un profilo Lorentziano con mezza larghezza a mezza altezza (HWHM) aumentata di: $\gamma_s = \gamma\sqrt{1 + S_0}$

2.3 ALLARGAMENTO PER SATURAZIONE

Quindi la FWHM γ_s della linea allargata per saturazione aumenta con il parametro di saturazione S_0 al centro della linea a ω_0 .

$$\gamma_s = \gamma \sqrt{1 + S_0}$$

Se la rapidità della transizione indotta a ω_0 eguaglia la rate di rilassamento $\bar{R}$, il parametro di saturazione $S_0 = \frac{B_{12}\rho(\omega_0)}{\bar{R}}$ diviene pari a 1, e la FWHM aumenta di un fattore $\sqrt{2}$ rispetto alla FWHM in caso di non saturazione dell'assorbimento.

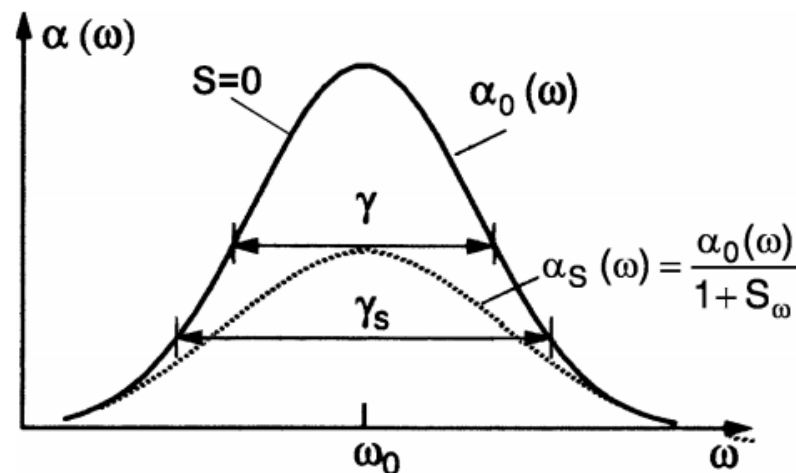
Inoltre, la saturazione fa diminuire il coefficiente di assorbimento $\alpha(\omega)$ di un fattore $1 + S_\omega$.

$$S_\omega = S_0 \frac{\left(\frac{\gamma}{2}\right)^2}{(\omega - \omega_0)^2 + \left(\frac{\gamma}{2}\right)^2}$$

$$\alpha_s(\omega) = \frac{\alpha_0(\omega)}{1 + S_\omega}$$

Questo fattore ha il suo massimo valore $1 + S_0$ al centro della linea, mentre decresce all'aumentare di $(\omega - \omega_0)$: quindi la saturazione è più forte al centro e approccia a zero per $(\omega - \omega_0) \rightarrow \infty$.

Questo spiega il motivo per cui la riga si allarga.



ESERCIZIO 1

ESERCIZIO 1

Determinare la larghezza di riga naturale, l'allargamento Doppler, l'allargamento per pressione per la transizione del neon $3s_2 \rightarrow 2p_4$ a $\lambda = 632.8 \text{ nm}$ in scarica del laser a HeNe a $p_{He} = 2 \text{ mbar}$, $p_{Ne} = 0.2 \text{ mbar}$ e alla temperatura del gas di 400 K . Dati da utilizzare: $\tau(3s_2) = 58 \text{ ns}$, $\tau(2p_4) = 18 \text{ ns}$, $\sigma_B(Ne - He) = 6 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^2$ e $\sigma_B(Ne - Ne) = 1 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^2$.

La larghezza di riga naturale è, considerando i tempi di vita media dei due livelli $3s_2$ e $2p_4$, è:

$$\begin{aligned}\delta\nu_n &= \frac{\sum_i A_i}{2\pi} = \frac{1}{2\pi} \sum_i \frac{1}{\tau_i} = \frac{1}{2\pi} \left(\frac{1}{\tau(3s_2)} + \frac{1}{\tau(2p_4)} \right) \\ &= \frac{1}{2\pi} (1.72 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1} + 1.56 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}) = 1.16 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1} = 11.6 \text{ MHz}\end{aligned}$$

ESERCIZIO 1

L'allargamento Doppler è dato da:

$$\delta\omega_D = \left(\frac{\omega_0}{c}\right) \sqrt{\frac{8kT\ln 2}{m}}$$

Quest'espressione possiamo scriverla in maniera più conveniente in termini del numero di Avogadro N_A (numero di molecole per mole), da cui la massa di una mole $M = N_A m$, e usando la costante dei gas $R = N_A k$. Usando queste relazioni l'allargamento Doppler diventa:

$$\delta\omega_D = 2 \left(\frac{\omega_0}{c}\right) \sqrt{\frac{2RT\ln 2}{M}}$$

Usando: $R = 8.31 \frac{J}{mol \cdot K}$

si ottiene:

$$\delta\nu_D = 7.16 \cdot 10^{-7} \nu_0 \sqrt{\frac{T}{M}}$$

ESERCIZIO 1

$$\delta\nu_D = 7.16 \cdot 10^{-7} \nu_0 \sqrt{\frac{T}{M}}$$

Nel nostro caso:

$$\nu_0 = \frac{c}{\lambda} = 4.74 \cdot 10^{14} \text{ Hz}$$

$$M = M_{Ne} = 20u$$

con $u = 1.66 \cdot 10^{-27}$ kg unità di massa atomica unificata

Sostituendo i valori:

$$\delta\nu_D = 7.16 \cdot 10^{-7} \cdot 4.74 \cdot 10^{14} \text{ Hz} \sqrt{\frac{400 \text{ K}}{20}} = 1.52 \text{ GHz}$$

ESERCIZIO 1

Per l'allargamento dovuto alle collisioni, consideriamo due contributi:

1. Collisioni con gli atomi di He

$$\delta v_{P,He} = \frac{1}{2\pi} n_{He} \sigma_B (Ne - He) \bar{v}$$

Alla pressione di $p_{He} = 2 \text{ mbar}$ e alla temperatura $T = 400 \text{ K}$, utilizzando la legge di stato dei gas perfetti:

$$n_{He} = \frac{p}{kT} = \frac{200 \text{ Pa}}{1.38 \cdot 10^{-23} \frac{\text{J}}{\text{K}} \cdot 400 \text{ K}} = 3.6 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$$

Ci resta da determinare la velocità media. Sapendo che $\mu = \frac{M_{He} M_{Ne}}{M_{He} + M_{Ne}} = 3.3u$

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{8KT}{\pi\mu}} = \sqrt{\frac{8 \cdot 1.38 \cdot 10^{-23} \frac{\text{J}}{\text{K}} \cdot 400 \text{ K}}{3.14 \cdot 3.3 \cdot 1.66 \cdot 10^{-27} \text{ kg}}} = 1.59 \cdot 10^5 \text{ cm/s}$$

ESERCIZIO 1

Quindi l'allargamento dovuto alle collisioni con gli atomi di He:

$$\delta\nu_{P,He} = \frac{1}{2\pi} n_{He} \sigma_B (Ne - He) \bar{v} = \frac{3.6 \cdot 10^{16} cm^{-3} \cdot 6 \cdot 10^{-14} cm^2 \cdot 1.59 \cdot 10^5 cm/s}{2 \cdot 3.14} = 55 MHz$$

2. Collisioni con gli atomi di Ne

$$\delta\nu_{P,Ne} = \frac{1}{2\pi} n_{Ne} \sigma_B (Ne - Ne) \bar{v}$$

Alla pressione di $p_{Ne} = 0.2 mbar$ e alla temperatura $T = 400 K$, utilizzando la legge di stato dei gas perfetti:

$$n_{Ne} = \frac{p}{kT} = \frac{20 Pa}{1.38 \cdot 10^{-23} \frac{J}{K} \cdot 400 K} = 3.6 \cdot 10^{15} cm^{-3}$$

La velocità media sarà ($\mu = \frac{M_{Ne}M_{Ne}}{M_{Ne}+M_{Ne}} = \frac{1}{2}M_{Ne} = 10u$)

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{8KT}{\pi\mu}} = \sqrt{\frac{8 \cdot 1.38 \cdot 10^{-23} \frac{J}{K} \cdot 400 K}{3.14 \cdot 10 \cdot 1.66 \cdot 10^{-27} kg}} = 9.2 \cdot 10^4 cm/s$$

ESERCIZIO 1

Quindi l'allargamento dovuto alle collisioni con gli atomi di He:

$$\delta\nu_{P,Ne} = \frac{1}{2\pi} n_{Ne} \sigma_B (Ne - Ne) \bar{v} = \frac{3.6 \cdot 10^{15} cm^{-3} \cdot 1 \cdot 10^{-13} cm^2 \cdot 9.2 \cdot 10^4 cm/s}{2 \cdot 3.14} = 5 MHz$$

L'allargamento totale dovuto a collisioni sarà:

$$\delta\nu_P = \delta\nu_{P,He} + \delta\nu_{P,Ne} = 55 MHz + 5 MHz = 60 MHz$$

Riassumendo, i diversi contributi all'allargamento di riga della transizione saranno:

Allargamento di riga naturale	11.6 MHz
Allargamento Doppler	1.52 GHz
Allargamento per collisioni	60 MHz

Nonostante il gas si trovi a pressioni bassissime (< 0.2% di quella atmosferica), l'allargamento Doppler soverchia gli altri contributi!

ESERCIZIO 2

ESERCIZIO 2

Il fascio in uscita da un laser a CO_2 con potenza pari a 50 W alla lunghezza d'onda di $\lambda = 10 \mu\text{m}$ è focalizzato su un campione di SF_6 mantenuto alla pressione $p = 1 \text{ mbar}$ e alla temperatura di 300 K . Le dimensioni del fascio sul piano focale (*beam waist*) sono di 0.5 mm . Sapendo che la sezione d'urto per allargamento di pressione è pari a $\sigma_B = 5 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^2$ e che la sezione d'urto di assorbimento è pari a $\sigma_a = 10^{-14} \text{ cm}^2$, determinare qual è il meccanismo di allargamento di riga dominante nel processo di assorbimento.

Trascuriamo l'allargamento naturale e stimiamo l'allargamento di pressione:

$$\delta\nu_p = \frac{1}{2\pi} n_{\text{SF}_6} \sigma_B \bar{\nu}$$

Alla pressione di $p_{\text{SF}_6} = 1 \text{ mbar}$ e alla temperatura $T = 300 \text{ K}$:

$$n_{\text{SF}_6} = \frac{p}{kT} = \frac{100 \text{ Pa}}{1.38 \cdot 10^{-23} \frac{\text{J}}{\text{K}} \cdot 300 \text{ K}} = 2.4 \cdot 10^{22} \text{ m}^{-3}$$

ESERCIZIO 2

La velocità media sarà ($M_{SF6} = 146u$)

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{8KT}{\pi M_{SF6}}} = \sqrt{\frac{8 \cdot 1.38 \cdot 10^{-23} \frac{J}{K} \cdot 400 K}{3.14 \cdot 146 \cdot 1,66 \cdot 10^{-27} \text{ kg}}} = 209 \text{ m/s}$$

Quindi l'allargamento dovuto alle collisioni sarà:

$$\delta\nu_P = \frac{1}{2\pi} n_{SF6} \sigma_B \bar{v} = \frac{2.4 \cdot 10^{22} \text{ m}^{-3} \cdot 5 \cdot 10^{-18} \text{ m}^2 \cdot 209 \text{ m/s}}{2 \cdot 3.14} = 4 \text{ MHz}$$

L'allargamento per saturazione $\delta\nu_s$ dovuto all'assorbimento di luce laser, espresso in funzione del parametro di saturazione S , sarà:

$$\delta\nu_s = \delta\nu_p \sqrt{1 + S}$$

Il parametro di saturazione è definito come il rapporto tra la rapidità di pompaggio e la rapidità di rilassamento totale.

La rapidità di pompaggio P può essere espressa come:

$$P = \frac{I \sigma_a}{h\nu}$$

ESERCIZIO 2

dove l'intensità della luce è esprimibile come rapporto tra la potenza e la superficie irradiata S , che nel nostro caso coincide con l'area dello spot laser focalizzato $S = \pi r^2$:

$$I = \frac{P_L}{\pi r^2} = \frac{50 \text{ W}}{3.14 \cdot 0.5^2 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2} = 6.4 \cdot 10^3 \frac{\text{W}}{\text{cm}^2}$$

La rapidità di rilassamento totale supponendo di trascurare l'allargamento naturale sarà :

$$\gamma = 2\pi\delta\nu_p$$

e quindi il parametro di saturazione può essere espresso come:

$$\begin{aligned} S &= \frac{P}{\gamma} = \frac{I\sigma_a}{2\pi\delta\nu_p h\nu} = \frac{I\sigma_a\lambda}{2\pi\delta\nu_p hc} \\ &= \frac{6.4 \cdot 10^3 \frac{\text{W}}{\text{cm}^2} \cdot 10^{-14} \text{ cm}^2 \cdot 10 \cdot 10^{-4} \text{ cm}}{6.28 \cdot 4 \cdot 10^6 \text{ Hz} \cdot 6.63 \cdot 10^{-34} \text{ Js} \cdot 3 \cdot 10^{10} \text{ cm/s}} = 128 \end{aligned}$$

L'allargamento per saturazione sarà:

$$\delta\nu_s = \delta\nu_p \sqrt{1 + S} = 4 \text{ MHz} \sqrt{129} = 44 \text{ MHz}$$

ESERCIZIO 2

Resta da stimare l'allargamento Doppler:

$$\delta\nu_D = 7.16 \cdot 10^{-7} \frac{c}{\lambda} \sqrt{\frac{T}{M_{SF6}}} = 7.16 \cdot 10^{-7} \cdot \frac{3 \cdot 10^{10} \frac{cm}{s}}{10 \cdot 10^{-4} cm} \cdot \sqrt{\frac{300}{146}} = 30.8 MHz$$

Riassumendo, i diversi contributi all'allargamento di riga della transizione saranno:

Allargamento per collisioni	4 MHz
Allargamento Doppler	30.8 MHz
Allargamento per saturazione	44 MHz

L'allargamento per saturazione è il meccanismo dominante.