Dr. **ANDREA ZIFARELLI**

Dipartimento INTERATENEO di Fisica
II PIANO – Stanza 234
andrea.zifarelli@uniba.it

ORARIO DI RICEVIMENTO:
MARTEDÌ 11:00 – 13:00
GIOVEDI 11:00 – 13:00

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

TESTI CONSIGLIATI

W. Demtroder- **Laser Spectroscopy** – Basic Concepts and Instrumentation, 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 TEM00 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

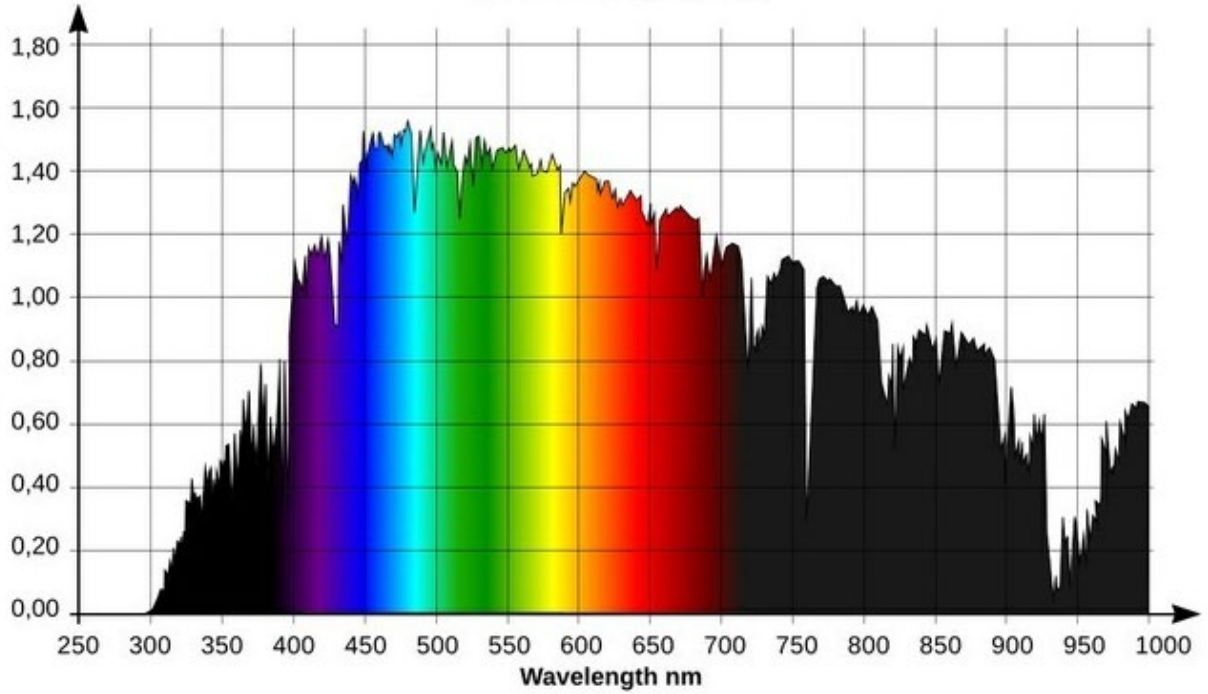
7.1 Light-Current-Voltage Characterization of a Diode Laser
7.2 Direct Absorption Spectroscopy
7.3 Wavelength Modulation Spectroscopy
7.4 Quartz-Enhanced Photoacoustic Spectroscopy

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**.

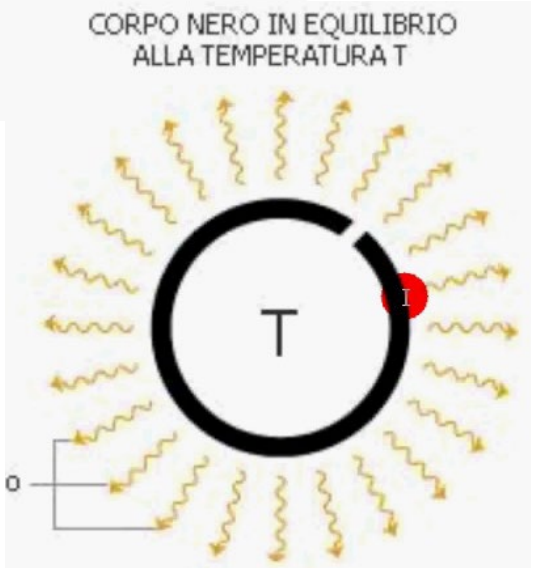


Uno spettro di emissione può avere una distribuzione spettrale **continua** oppure **discreta**.

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.

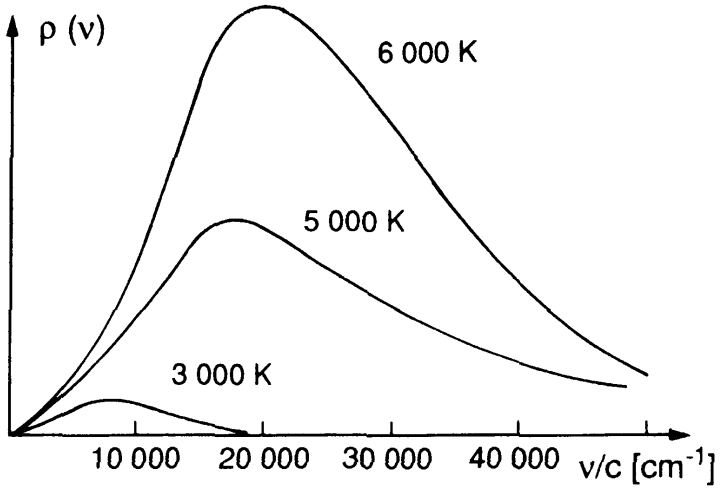
1.1 SPETTRI DI EMISSIONE E SPETTRI DI ASSORBIMENTO

Con l'i**potesi 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:

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

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 $\rho(\upsilon)$ 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 ν_{ik}, e sono generati da transizioni di atomi e molecole tra due stati legati di energia E_k e E_i (con $E_k > Ei$) mediante la relazione:

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

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:

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

che causerà delle "buche" spettrali sulla distribuzione della potenza trasmessa.

Spettro continuo



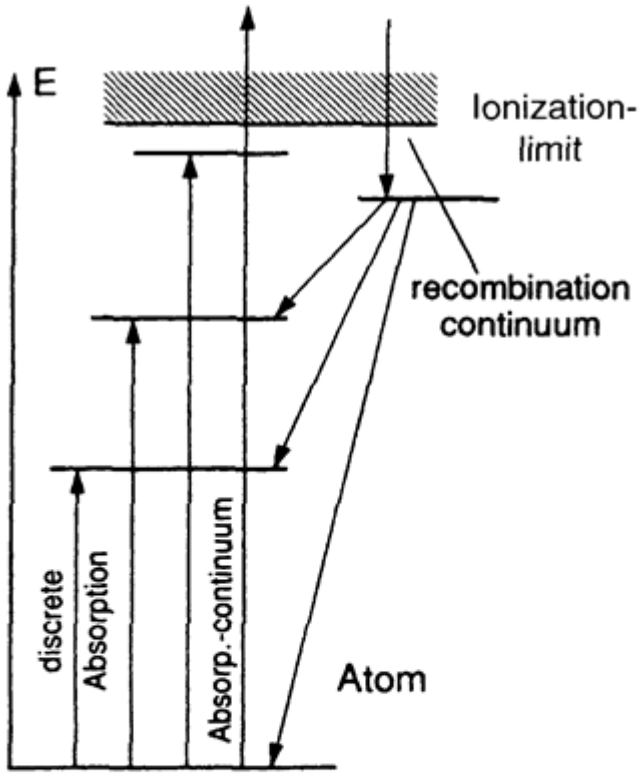
Spettro potenza trasmessa

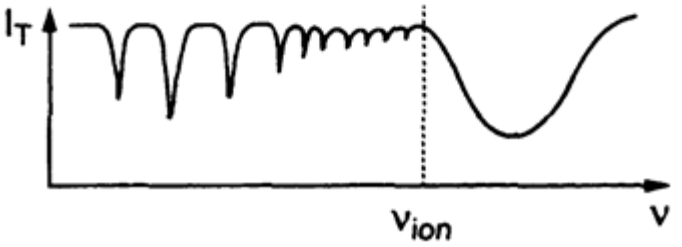


1.1 SPETTRI DI EMISSIONE E SPETTRI DI ASSORBIMENTO

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**.

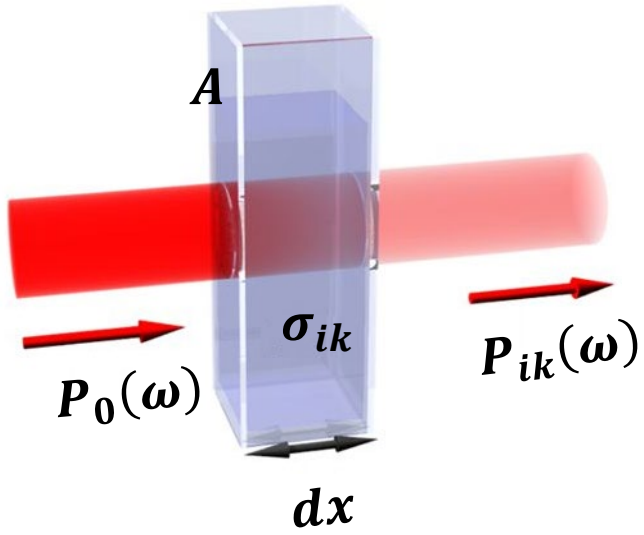




1.1 SPETTRI DI EMISSIONE E SPETTRI DI ASSORBIMENTO

La potenza assorbita all'interno dell'intervallo spettrale $d\omega$ alla frequenza angolare ω a seguito della transizione $|i\rangle \rightarrow |k\rangle$ all'interno del volume $\Delta V = Adx$ è proporzionale alla potenza incidente $P_0(\omega)$, alle sezione d'urto di assorbimento σ_{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):

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



1.1 SPETTRI DI EMISSIONE E SPETTRI DI ASSORBIMENTO

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

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

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

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

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

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

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

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

1.1 SPETTRI DI EMISSIONE E SPETTRI DI ASSORBIMENTO

Nel caso di una sorgente monocromatica (laser):

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

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

la potenza sarà pari a:

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

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 $\boldsymbol{E_i < KT}$ ma $\boldsymbol{E_k > KT}$.

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.

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

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.

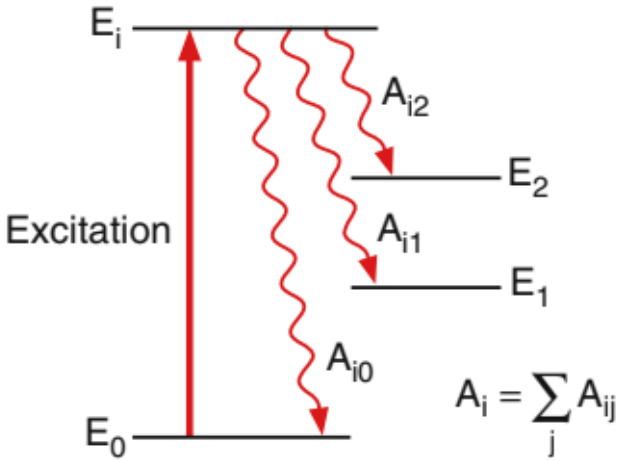
2. Confrontando le intensità di diverse linee della stessa specie gassosa (ad esempio, le transizioni $E_i \rightarrow E_k$ e $E_e \rightarrow E_k$, ovvero da diversi livelli superiori E_i e E_e verso lo stesso livello inferiore E_k) è possibile determinare **la temperatura della sorgente luminosa** 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 τ_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 $[t, t + dt]$:

$$\overline{\tau_i} := \frac{1}{N_0}\int_{N_0}^{0} t\, dN_i(t) = -\frac{1}{N_0}\int_0^{\infty} t\, A_i N_i dt = -\int_0^{\infty} t\, A_i e^{-A_i t} dt = \frac{1}{A_i} = \tau_i$$

1.2 PROBABILITA' DI TRANSIZIONE

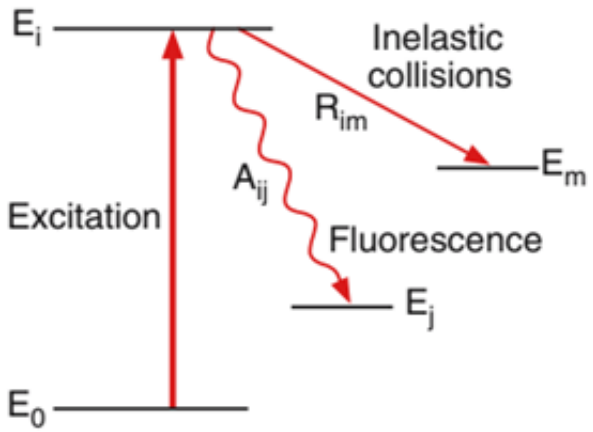
1.2.1 Tempi di vita. Transizioni spontanee e transizioni non radiative

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

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

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 $h\upsilon_{ik}$.

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:

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

$$f(v) = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{v^2 \cdot e^{-\frac{v^2}{2a^2}}}{a^3}$$

dove μ 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.

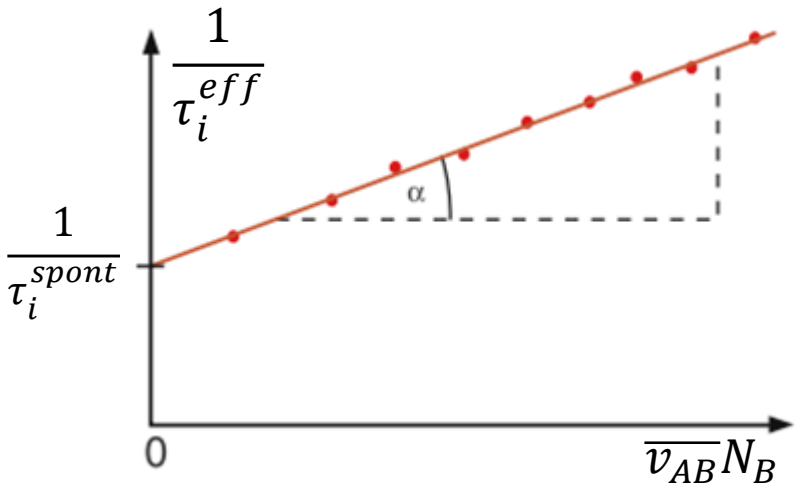
1.2 PROBABILITA' DI TRANSIZIONE

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** τ_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:

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

essendo $\rho(\upsilon_{ik})$ la densità di energia del campo di radiazione alla frequenza υ_{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:

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

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

Determinando τ_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.

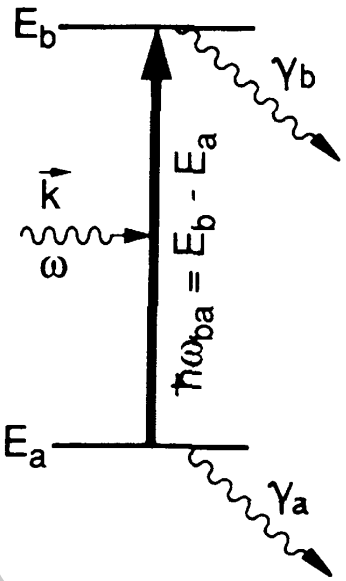
1.2 PROBABILITA' DI TRANSIZIONE

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:

$$\boldsymbol{E} = \boldsymbol{E_0}\cos(\omega t - kz)$$

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 λ è molto più grande del diametro di un atomo d (ad esempio, nel visibile, $\lambda = 500\,nm$ mentre $d < 1\,nm$). 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:

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

con $|\boldsymbol{A_0}| = \frac{1}{2}|\boldsymbol{E_0}|$

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 $\boldsymbol{p} = -e\boldsymbol{r}$ e il campo elettrico **E**:

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

1.2 PROBABILITA' DI TRANSIZIONE

1.2.2 Descrizione semiclassica

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

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

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

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

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

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

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:

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

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

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:

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

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

1.2 PROBABILITA' DI TRANSIZIONE

1.2.2 Descrizione semiclassica

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

Esplicitiamo i passaggi:

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

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:

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

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

e quindi l'espressione precedente diventa:

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

1.2 PROBABILITA' DI TRANSIZIONE

1.2.2 Descrizione semiclassica

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

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

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

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

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

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

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 $\dot{a}(t)$:

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

1.2 PROBABILITA' DI TRANSIZIONE

1.2.2 Descrizione semiclassica

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

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

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

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 $\dot{b}(t)$:

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

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

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

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

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

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

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

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

1.2 PROBABILITA' DI TRANSIZIONE

1.2.2 Descrizione semiclassica

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

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

E quindi:

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

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

Stesso ragionamento per V_{ba}

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

Poiché l'operatore posizione è hermitiano:

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

E quindi:

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

1.2 PROBABILITA' DI TRANSIZIONE

1.2.2 Descrizione semiclassica

Quindi le espressioni:

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

con le nuove assunzioni: $V_{aa} = V_{bb} = 0$

$$V_{ba} = V_{ab} = \boldsymbol{ED_{ab}}$$

diventano:

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

1.2 PROBABILITA' DI TRANSIZIONE

1.2.2 Descrizione semiclassica

Ricordando che:

$$\boldsymbol{E} = \boldsymbol{E}_0 \cos(\omega t) = \boldsymbol{A}_0\left(e^{i\omega t} + e^{-i\omega t}\right) \qquad \text{con} \quad \boldsymbol{E}_0 = 2\boldsymbol{A}_0$$

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

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

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

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

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

1.2 PROBABILITA' DI TRANSIZIONE

1.2.2 Descrizione semiclassica

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

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

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

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

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

$$= -e\int \left[a^*(t)u_a^* e^{\frac{iE_a t}{\hbar}} + b^*(t)u_b^* e^{\frac{iE_b t}{\hbar}}\right]\boldsymbol{r}\left[a(t)u_a e^{-\frac{iE_a t}{\hbar}} + b(t)u_b e^{-\frac{iE_b t}{\hbar}}\right]d\tau$$

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

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

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

1.2 PROBABILITA' DI TRANSIZIONE

1.2.2 Descrizione semiclassica

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

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

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

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

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 $\boldsymbol{D}$ per $|a^*(t)b(t)|$

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

1.2 PROBABILITA' DI TRANSIZIONE

1.2.2 Descrizione semiclassica

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

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:

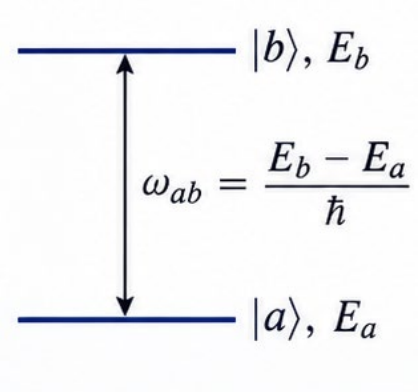
$$\boldsymbol{D} = \boldsymbol{D_{ab}}|a^*(t)b(t)|\left[e^{-i(\omega_{ab}t+\varphi)} + e^{i(\omega_{ab}t+\varphi)}\right]$$

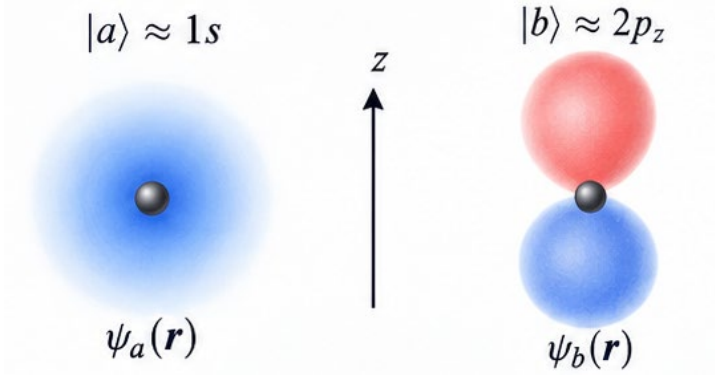
ovvero: $\boldsymbol{D} = \boldsymbol{D_0}cos(\omega_{ab}t + \varphi)$ e $\boldsymbol{D_0} = 2\boldsymbol{D_{ab}}|a^*(t)b(t)|$

Il valore atteso del momento di dipolo atomico oscilla all'autofrequenza ω_{ab} **anche in assenza di campo elettromagnetico esterno.** La media temporale di questa oscillazione è zero.

1.2 PROBABILITA' DI TRANSIZIONE

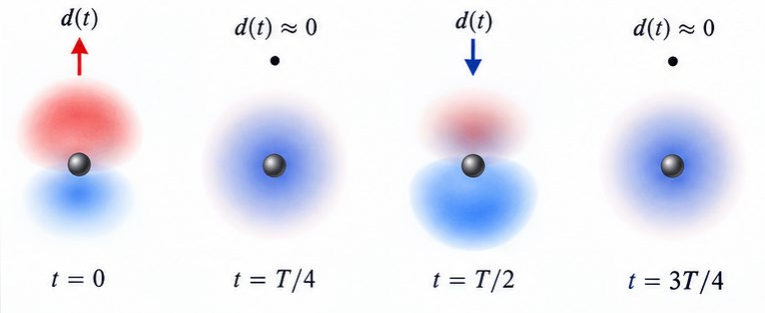
1.2.2 Descrizione semiclassica

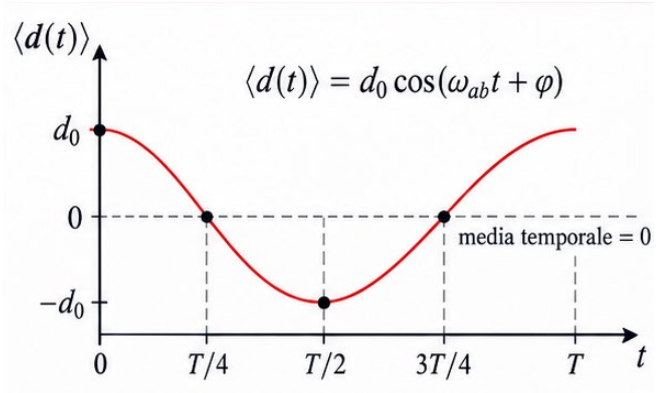




Lo stato $|\psi\rangle$ contiene le due componenti energetiche descritte da$|a\rangle$ e $|b\rangle$

Ogni autostato ha una propria distribuzione spaziale





L'interferenza fra i due stati sposta periodicamente il baricentro della carica

La media temporale delle oscillazione è nulla

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:

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

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

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

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

1.2 PROBABILITA' DI TRANSIZIONE

1.2.3 Approssimazione di campo debole

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

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

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:

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

1.2 PROBABILITA' DI TRANSIZIONE

1.2.3 Approssimazione di campo debole

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

Sviluppiamo il modulo quadro:

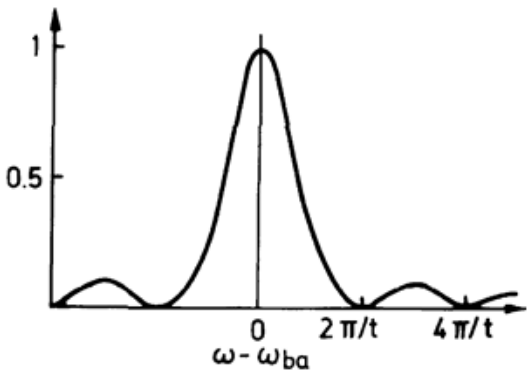
$$|cos[(\omega_{ab}-\omega)t] - 1 + isen[(\omega_{ab}-\omega)t]|^2$$
$$= cos^2[(\omega_{ab}-\omega)t] - 2cos[(\omega_{ab}-\omega)t] + 1 + sen^2[(\omega_{ab}-\omega)t]$$
$$= 2 - 2cos[(\omega_{ab}-\omega)t] = 2\{1 - cos[(\omega_{ab}-\omega)t]\} = 4sen^2\frac{(\omega_{ab}-\omega)t}{2}$$

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

Sostituendo:

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

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



1.2 PROBABILITA' DI TRANSIZIONE

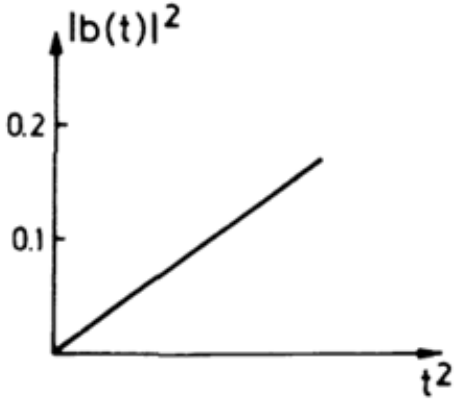
1.2.3 Approssimazione di campo debole

Quando la frequenza del campo di radiazione approssima la frequenza di transizione, $\omega \to \omega_{ab}$, utilizzando il limite notevole $\lim_{x\to 0} \frac{sen^2 xt}{x^2} = t^2$ 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.

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



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:

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

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:

$$\wp_{ab}(t) = \int |b(t)|^2 d\omega = \left(\frac{R_{ab}}{2}\right)^2 \int \left[\frac{sen\,\frac{(\omega_{ab}-\omega)t}{2}}{\frac{(\omega_{ab}-\omega)}{2}}\right]^2 d\omega$$

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

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

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

1.2 PROBABILITA' DI TRANSIZIONE

1.2.4 Probabilità di transizione con sorgenti a banda larga

Dalla relazione precedente discende che:

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

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

Sostituendo:

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

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

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

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

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

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 $\boldsymbol{p}$ orientati nello spazio in maniera casuale, il valore medio della componente z di $\boldsymbol{p}^2$ 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:

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

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

Ricordando che:

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

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

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

si ottiene:

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

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 degenere, 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 degenere, 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:

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

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

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 γ_a e γ_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:

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

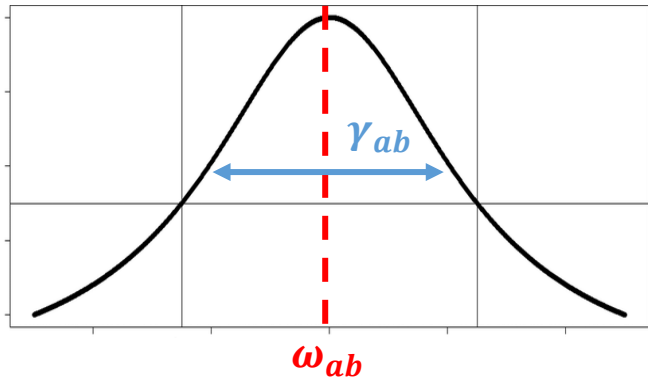
$$\begin{cases} \dot{a}(t) = \frac{i}{2}R_{ab}\left[e^{i(\omega_{ab}-\omega)t}\right]b(t) \\ \dot{b}(t) = \frac{i}{2}R_{ab}\left[e^{-i(\omega_{ab}-\omega)t}\right]a(t) \end{cases}$$

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 si smorzamento:

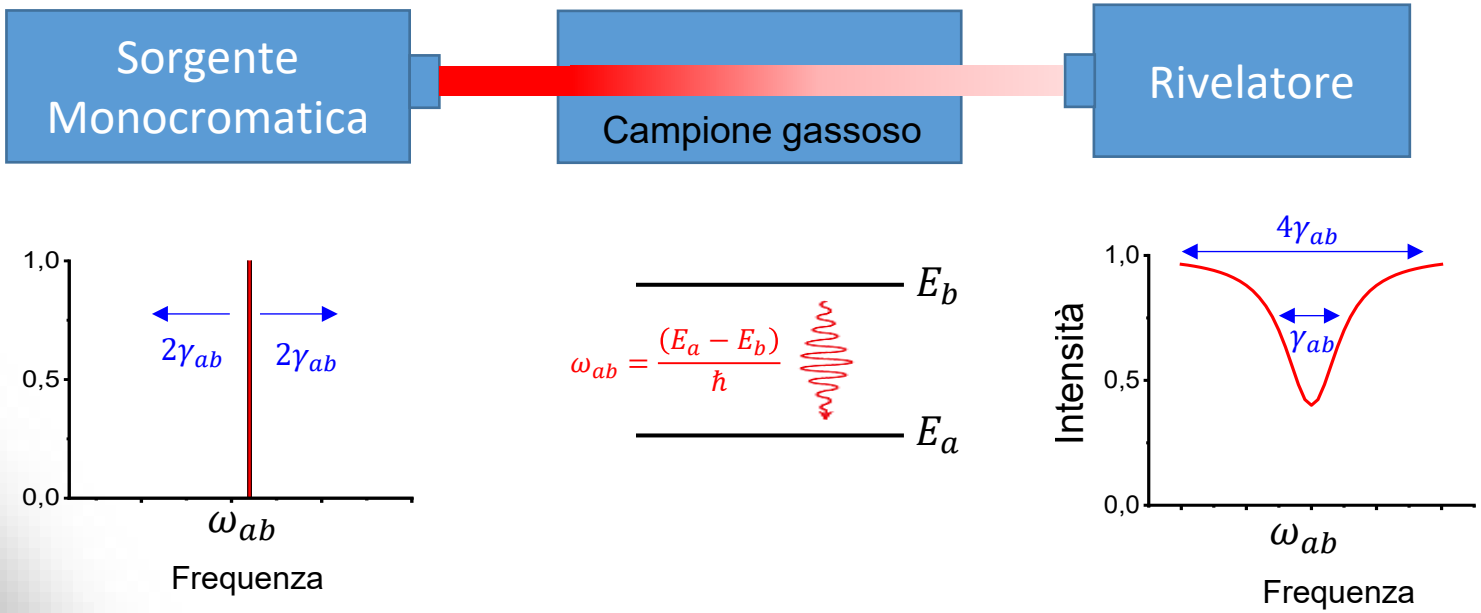
$$D = D_0 e^{-\frac{\gamma_{ab}}{2}t} cos(\omega_{ab}t + \varphi)$$

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 $L = 5\,cm$. 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 $\sigma_0 = 10^{-14}\,cm^2$, 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 ω 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 ω_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

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

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 $10\,mbar$ di azoto alla temperatura $T = 400\,K$. Calcolare il tempo di vita media effettiva $\tau_{eff}(3\text{P})$ se la sezione d'urto dei processi di collisione anelastica $Na(3P) - N_2$ è pari a $\sigma_q = 4 \cdot 10^{-15}\,cm^2$.

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

$$\frac{1}{\tau_{eff}(3P)} = \frac{1}{\tau_{sp}(3P)} + \overline{v_{Na-N2}} n_{N2} \sigma_q$$

dove n_{N2} è la densità di molecole di azoto e $\overline{v_{Na-N2}}$ 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:

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

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

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

dove μ è la massa ridotta:

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

1.3 PROBLEMI

Essendo:

$$M_{N2} = 14u + 14u = 28\,u$$

$$M_{Na} = 23\,u$$

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

$$\mu = \frac{M_{N2}M_{Na}}{M_{N2} + M_{Na}} = \frac{644\,u^2}{51u} = 12.6\,u$$

quindi:

$$\overline{v_{Na-N2}} = \sqrt{\frac{8KT}{\pi\mu}} = \sqrt{\frac{8 \cdot 1.38 \cdot 10^{-23}\,JK^{-1} \cdot 400\,K}{3.14 \cdot 12.6 \cdot 1.66 \cdot 10^{-27}kg}} = 820\frac{m}{s} = 8.2 \cdot 10^4\frac{cm}{s}$$

1.3 PROBLEMI

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

$$\frac{1}{\tau_{eff}(3P)} = \frac{1}{\tau_{sp}(3P)} + \overline{v_{Na-N2}} n_{N2} \sigma_q$$
$$= \frac{1}{16 \cdot 10^{-9} s} + 8.2 \cdot 10^4 \frac{cm}{s} \cdot 1.8 \cdot 10^{17} cm^{-3} \cdot 4 \cdot 10^{-15}\ cm^2$$
$$= 6.25 \cdot 10^7 s^{-1} + 5.9 \cdot 10^7 s^{-1} = 12.15 \cdot 10^7 s^{-1}$$

da cui si ricava:

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

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