

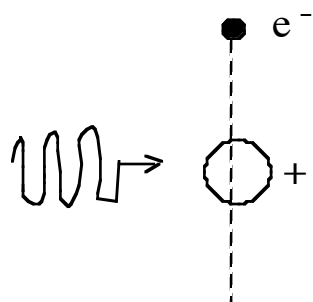
Richiami di interazione radiazione - materia

- **Polarizzazione**

Usiamo il modello semiclassico di Lorentz.

Il sistema elettrone-atomo è modellizzato con un oscillatore armonico.

Con questo modello si può descrivere il fenomeno della polarizzazione



l'equazione dinamica è :

$$\ddot{x} + \gamma \dot{x} + \omega_0^2 x = \frac{e}{m} E_0 e^{i\omega t}$$

(nell'ordine : accelerazione, termine viscoso, forza di richiamo elettrone-nucleo, e al secondo membro perturbazione della radiazione)

la cui soluzione è

$$\bar{x} = x_0 e^{i\omega t} = \bar{x}_0 e^{i\omega t}$$

Da questa soluzione dell'elongazione x , moltiplicando per la carica, otteniamo la polarizzazione :

$$\bar{p} = e x_0 e^{i\omega t} = \bar{p}_0 e^{i\omega t} \quad (\text{polarizzazione istantanea})$$

dove

$$\tan \phi = \frac{\gamma}{(\omega_0^2 - \omega^2)} \quad \text{e} \quad p_0 = \frac{\frac{e^2}{m} E_0}{[(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \gamma^2 \omega^2]^{1/2}}$$

Ricordiamo che il parametro γ è quello che descrive la 'resistenza viscosa' che smorza l'oscillatore armonico.

- **Assorbimento, legge di Lambert - Beer**

Un primo modo per studiare l'interazione radiazione - materia è quello di studiare

l'assorbimento della radiazione che si ha mentre questa si propaga dentro un mezzo materiale.

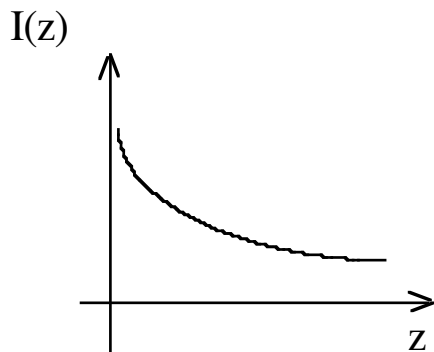
'Si vede che' l'intensità della radiazione (che è proporzionale al campo) dipende dalla "distanza percorsa all'interno del mezzo" z secondo la legge :

$$I = I_0 e^{-2k_0 n_I z}$$

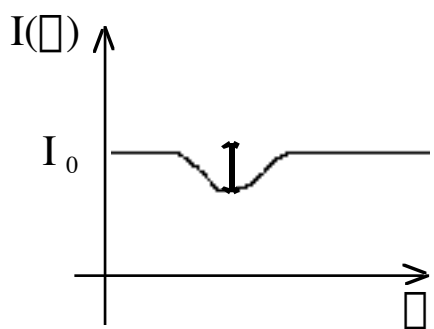
$$I = I_0 e^{-\alpha z}$$

dove abbiamo posto $\alpha = 2 k_0 n_I$ che è un coefficiente di assorbimento, che ha le dimensioni dell'inverso di una lunghezza.

Graficamente tale legge è :



Se grafichiamo l'intensità in funzione della frequenza, all'uscita dal materiale, avremo una 'buca' in corrispondenza delle frequenze assorbite :



Per piccoli assorbimenti si ha :

$$\alpha z \ll 1$$

e dunque nell'espressione di $I(z)$ possiamo sviluppare in serie l'esponenziale :

$$I \approx I_0 (1 - \alpha z)$$

da cui, riordinando opportunamente (per 'isolare' μ)

$$\frac{I_0 - I}{I_0} = \frac{\mu I}{I} = \mu z.$$

Misurando $\mu I = I_0 - I$ e z si può risalire ad μ .

Consideriamo, invece di uno strato di materiale solido, della radiazione che attraversa un gas o un fascio di particelle.

Il coefficiente di assorbimento μ è direttamente proporzionale al numero di particelle per unità di volume N e alla sezione d'urto σ :

$$\mu = \sigma N \quad (\text{coeff. di assorb. e \# partic.})$$

Questa relazione si può utilizzare o misurando sperimentalmente μ e, noto il numero di particelle per unità di volume, risalire alla sezione d'urto, o viceversa, conoscendo la sezione d'urto, e ricavando il numero di particelle.

Per finire, l'assorbimento si può vedere 'statisticamente', sul piano microscopico-quantistico, parlando di probabilità che un fotone sia assorbito.

- **Dispersione e assorbimento**

(lez 13; 1' 10")

L'interazione tra radiazione e materia si manifesta in due fenomeni che sono legati rispettivamente alla parte reale e alla parte immaginaria dell'indice di rifrazione ([vedi](#)).

In particolare la parte reale dell'indice di rifrazione è legata alla dispersione, mentre la parte immaginaria è legata all'assorbimento.

In realtà ricordiamo che questo non è del tutto esatto, ma è una buona approssimazione nel caso di materiali con piccolo assorbimento.

Questo significa che l'interazione radiazione materia la possiamo studiare o tramite fenomeni di assorbimento, o tramite fenomeni di dispersione.

L'assorbimento si può studiare ad esempio mandando della radiazione attraverso un campione (ad es. un fascio di particelle), e vedendo quanta ne viene assorbita (differenza di intensità).

Un altro modo di investigare l'assorbimento è [...]

La dispersione si può studiare confrontando la propagazione attraverso il vuoto con

la propagazione attraverso un mezzo.

Un metodo per investigare la dispersione (metodo Hook, vedi figura a pag 230) è quello di usare un interferometro tipo Mach - Zender.

Su ognuno dei rami si mette una cella, con finestre uguali, una contenente il materiale (gas) di cui si vuole studiare la dispersione, e una vuota (per rendere uguali i due cammini ottici).

Si confronta poi la figura di interferenza nel caso in cui entrambe le celle sono vuote, con la figura d'interferenza nel caso in cui in una delle celle c'è il mezzo.

La rifrazione è descritta dalla parte reale dell'indice di rifrazione complesso. Se il materiale ha un indice di rifrazione con una parte reale non nulla, questo 'compare' nella fase del campo dell'onda elettromagnetica che emerge dal campione.

Infatti il campo elettrico è in generale ([vedi](#))

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = \vec{E}_0 e^{i(\omega t + k z)},$$

e se consideriamo la relazione di dispersione ([vedi](#))

$$k(\omega) = \frac{\omega}{c} \tilde{n}(\omega)$$

vediamo che la fase del campo cambia se cambia (la parte reale del)l'indice di rifrazione del mezzo.

Dunque la radiazione del ramo col campione ha una fase diversa, in particolare un vettore d'onda diverso.

Nel vuoto (e con buona approssimazione in aria) (la parte reale del)l'indice di rifrazione vale 1.

Questo fatto che (la parte reale del)l'indice di rifrazione cambia, provoca dunque una differenza della fase.

Questo cambiamento della fase di uno dei due rami comporta un cambiamento nel modo di interferire, e dunque un cambiamento nel sistema di frange.

Studiando il cambiamento del sistema di frange si può studiare la variazione dell'indice di rifrazione.

- dipendenza della dispersione dalla frequenza

L'indice di rifrazione dipende dalla frequenza, e dunque anche il fenomeno della dispersione dipende dalla frequenza.

Anzi, l'effetto più 'vistoso' della dispersione è proprio il fatto che le diverse componenti monocromatiche viaggiano diversamente nel mezzo, e si ha

“l'arcobaleno”.

Lo studio della dispersione può portare a informazioni sul mezzo in cui si propaga la radiazione.

Quello che si utilizza è il fenomeno della dispersione anomala.

Consideriamo un gas di particelle (ad esempio di atomi di sodio), e consideriamo le lunghezze d'onda di risonanza delle transizioni energetiche (elettroniche) delle particelle (per il sodio, pensiamo al famoso doppietto).

L'indice di rifrazione (e in particolare la sua parte reale) è una funzione crescente della lunghezza d'onda, tranne che attorno a queste lunghezze d'onda di risonanza, in cui c'è un andamento inverso, e questo comportamento si definisce dispersione anomala.

Dunque studiando la dispersione, se si individuano le frequenze in cui si ha questa dispersione anomala (cioè questa inversione della dipendenza dell'indice di rifrazione dalla frequenza) abbiamo le frequenze di risonanza delle transizioni tipiche delle particelle in oggetto.

Ricapitolando, studiando l'assorbimento abbiamo dei picchi di assorbimento in corrispondenza delle transizioni, mentre studiando la dispersione abbiamo la dispersione anomala in corrispondenza delle transizioni (vedi figura a pag 231). Ricordiamo che la dispersione è legata alla parte reale dell'indice di rifrazione, mentre l'assorbimento è legato alla parte immaginaria dell'indice di rifrazione.

- Forza dell'oscillatore
(7' 00”)

Fino ad ora abbiamo supposto per l'atomo il modello di oscillatore armonico visto all'inizio.

Tuttavia questo modello non tiene conto del fatto che i livelli energetici dell'elettrone sono discreti.

Quanto all'inizio del secolo si sono sviluppati i primi studi sull'interazione tra radiazione e materia, non si avevano nozioni di meccanica quantistica, e si introdusse il concetto di 'forza dell'oscillatore'.

Un modo per poter usare grosso modo lo stesso tipo di formule viste prima, ma tenendo conto del fatto che i livelli energetici dell'elettrone sono discreti è il seguente.

Si continua a scrivere l'indice di rifrazione in funzione della polarizzazione, dove la polarizzazione a sua volta è scritta come soluzione dell'elongazione dell'oscillatore armonico.

(**!! (?) vedere bene com'è questa formula, perché mi manca il collegamento tra la polarizzazione e l'indice di rifrazione.

Spunto : l'indice di rifrazione è la radice quadrata della costante dielettrica. D'altra parte la costante dielettrica “contiene l'informazione” della polarizzazione)

Ora, la questione è che la polarizzazione dipende dalla frequenza, ma adesso la frequenza è quantizzata. Allora, anziché un integrale, avremo una somma sulle frequenze permesse, e i coefficienti sono le 'forze di oscillatore' legate alle varie frequenze di Bohr delle varie transizioni atomiche.

Questi coefficienti sono una sorta di 'pesi' per le diverse transizioni.

Tutta questa è una trattazione fenomenologica.

Il prof fa degli esempi numerici con le transizioni del sodio.

Le forze di oscillatore delle prime transizioni sono quelle che dominano (ad esempio per il sodio i due coefficienti (forze di oscillatore) delle due transizioni del doppietto fanno come somma 0.97, laddove la somma di tutte le forze di oscillatore è normalizzata all'unità.

Questo è il motivo per cui la luce di una lampada al sodio è essenzialmente gialla : le altre transizioni ci sono , ma pesano poco!

- Coefficienti di Einstein

(11' 15")

Einstein introdusse dei coefficienti per descrivere, in un sistema all'equilibrio termodinamico, lo scambio di energia (bagno termico) tra fotoni e atomi, partendo da assunzioni elementari.

Consideriamo un sistema a due livelli di energia (atomo).

Supponiamo che questo sistema scambi energia con dei fotoni provenienti da un corpo nero.

È dunque nota la distribuzione in energia e in frequenza di questi fotoni : la distribuzione di corpo nero, appunto.

Sia $\rho(\nu)$ la densità dei fotoni rispetto alla frequenza.

All'equilibrio termodinamico le popolazioni degli atomi nei due livelli energetici sono costanti (per definizione di equilibrio), e sono il risultato di 'processi competitivi'.

I processi di passaggio tra i due livelli sono tre :

- l'emissione spontanea,
- l'assorbimento,
- l'emissione stimolata.

L'emissione spontanea è un processo indipendente dai fotoni, la sua probabilità è descritta solo da un coefficiente

$$P_{21 \text{ sp}} = A_{21}.$$

L'assorbimento e l'emissione stimolata, invece sono processi legati all'interazione con un fotone, e dunque le loro probabilità sono date da un coefficiente fenomenologico moltiplicato per la densità di fotoni alla frequenza di Bohr della transizione :

$$P_{21 \text{ st}} = B_{21} \rho(\nu)$$

e

$$P_{12 \text{ ass}} = B_{12} \rho(\nu).$$

L'emissione stimolata è un fenomeno che avviene solo in presenza di un fotone della stessa energia (frequenza) della transizione in questione.

La particolarità è che il fotone emesso ha le stesse caratteristiche del fotone 'stimolante', in particolare la stessa energia e la stessa fase. Fotoni che hanno la stessa fase sono fotoni che hanno lo stesso vettore d'onda, e dunque la stessa direzione!

Questo principio vedremo che è alla base del **laser**.

A questo punto si possono mettere in piedi delle equazioni di bilancio, scrivendo la variazione istantanea delle popolazioni dei livelli in funzione delle probabilità delle transizioni :

$$\frac{d}{dt}N_1 = N_2 A_{21} \rho + N_1 B_{12} \rho + N_2 B_{21} \rho$$

$$\frac{d}{dt}N_1 = \rho N_2 A_{21} + N_1 B_{12} \rho - N_2 B_{21} \rho = \rho \frac{d}{dt}N_2$$

Notiamo che queste relazioni valgono nell'ipotesi che il sistema atomico abbia solo due livelli energetici.

A priori non possiamo dire nulla sui coefficienti B_{12} e B_{21} .

Vedremo che un sistema laser può esistere solo se si hanno tre livelli.

Per convincersene il prof fa un discorso su una cavità con dei vapori di sodio.

Se aumentiamo la temperatura, la densità di energia della cavità aumenta (legge di Stefan-Boltzmann : $E \propto T^4$).

All'aumentare dell'energia si cominciano a popolare i livelli più alti, a causa dei fotoni che cedono energia agli atomi.

Ma se ci sono solo due livelli energetici, se proprio l'energia ceduta dai fotoni è molta (grandi valori di ρ), tutt'al più si può arrivare ad una popolazione del livello 2 che eguaglia quella del livello 1. Ma non si può avere mai il livello più energetico più popolato del livello meno energetico!

D'altra parte, questa *inversione di popolazione* è cruciale per il funzionamento del laser.

Infatti, solo se il livello più energetico è più popolato, può diventare predominante il fenomeno dell'emissione stimolata, e quindi, come abbiamo detto prima, abbiamo (prevalentemente) fotoni emessi nella stessa direzione.

Torniamo adesso alle equazioni di bilancio.

Poniamo uguale a zero una delle due equazioni (tanto per due soli livelli le due equazioni sono equivalenti), nell'ipotesi di aver raggiunto l'equilibrio termodinamico (quindi la popolazione del livello è costante) :

$$\frac{d}{dt}N_1 = 0$$

$$N_2 A_{21} - N_1 B_{12} - N_2 B_{21} = 0$$

$$N_2 A_{21} = N_1 B_{12} + N_2 B_{21}$$

$$-(N_1 B_{12} + N_2 B_{21}) = -N_2 A_{21}$$

$$-() = \frac{N_2 A_{21}}{N_1 B_{12} + N_2 B_{21}}$$

$$-() = \frac{A_{21}}{\frac{N_1}{N_2} B_{12} + B_{21}}$$

Ora, siccome siamo all'equilibrio termodinamico, il numero di particelle nei due livelli (popolazione dei livelli) è descritto dalla distribuzione di Maxwell Boltzmann (sono atomi, quindi 'particelle classiche') :

$$\frac{N_1}{N_2} = \frac{g_1}{g_2} e^{\frac{E_2 - E_1}{kT}}$$

$$\frac{N_1}{N_2} = \frac{g_1}{g_2} e^{\frac{\hbar \omega}{kT}}$$

e dunque sostituendo :

$$\rho(\nu) = \frac{A_{21}}{\frac{g_1}{g_2} B_{12} e^{\frac{h\nu}{KT}} + B_{21}}$$

Adesso la strategia è di utilizzare l'espressione della distribuzione di fotoni nella cavità di corpo nero $\rho(\nu)$ che si può calcolare 'direttamente' partendo dalle equazioni delle onde, come fatto ad esempio a struttura ([vedi](#)) :

$$\rho(\nu) = \frac{\hbar \nu^3}{\nu^2 c^3} \frac{1}{e^{h\nu / KT} + 1}$$

che, passando da pulsazione a frequenza, diventa :

$$\rho(\nu) = \frac{8 \nu^2}{c^3} \frac{1}{e^{\frac{h\nu}{KT}} + 1} h \nu.$$

Confrontando le due espressioni si possono ricavare delle espressioni per i coefficienti di Einstein :

$$\frac{A_{21}}{\frac{g_1}{g_2} B_{12} e^{\frac{h\nu}{KT}} + B_{21}} = \frac{\hbar \nu^3}{\nu^2 c^3} \frac{1}{e^{\frac{h\nu}{KT}} + 1}.$$

Da questo confronto si ricava che deve essere :

$$B_{12} = B_{21} \frac{g_2}{g_1}$$

e

$$A_{21} = \frac{\hbar \nu^3}{\nu^2 c^3} B_{21}.$$

Sottolineiamo che il coefficiente di Einstein dell'emissione spontanea A_{21} è proporzionale al cubo della frequenza.

Cerchiamo di stimare adesso in che relazione stanno il coefficiente di emissione spontanea e il coefficiente di emissione stimolata, e cioè i due fenomeni corrispondenti.

Per fare questo partiamo da :

$$\rho(\omega) = \frac{A_{21}}{\frac{g_1}{g_2} B_{12} e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} + B_{21}};$$

sostituendo

$$B_{12} = B_{21} \frac{g_2}{g_1}$$

otteniamo

$$\rho(\omega) = \frac{A_{21}}{\frac{g_1}{g_2} \frac{g_2}{g_1} B_{21} e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} + B_{21}}$$

$$\rho(\omega) = \frac{A_{21}}{B_{21} e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} + B_{21}}$$

$$B_{21} \rho(\omega) = A_{21} \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} + 1}$$

$$\frac{B_{21} \rho}{A_{21}} = \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} + 1}$$

$$\frac{B_{21} \rho}{A_{21}} = \bar{n}$$

dove abbiamo posto

$$\bar{n} \equiv \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} + 1} \quad (\text{numero medio di particelle})$$

Questa relazione ci fornisce l'informazione che volevamo. Infatti si tratta del rapporto tra la probabilità che avvenga un'emissione stimolata e la probabilità che avvenga un'emissione spontanea.

Vediamo che, a temperatura ambiente ($T \approx 300\text{K}$), per lunghezze d'onda dell'ordine del micron (lontano infrarosso) si ha $\hbar \omega \ll kT$ e dunque l'esponenziale è minore di 1, e dunque il numero medio di particelle è alto. Dunque in tal caso l'emissione indotta è dominante :

$$\hbar \omega \ll kT \quad \Rightarrow \quad A_{21} \ll B_{21}$$

Viceversa, se consideriamo frequenze ottiche, per cui $\hbar \omega \gg kT$ si ha la situazione opposta :

$$\hbar \omega \gg kT \quad \Rightarrow \quad A_{21} \gg B_{21}$$

- Relazione tra il modello fenomenologico di Einstein e il modello di Lorentz (24'≈)
(nb: di tutta 'sta storia non ho capito granché)

Consideriamo il coefficiente che abbiamo chiamato 'forza dell'oscillatore', nel modello di Lorentz. Questo coefficiente 'regola' l'assorbimento della radiazione da parte della materia.

Allo stesso modo il coefficiente di Einstein B_{12} 'regola' anch'esso l'assorbimento.

Vediamo in che modo si possono mettere in relazione queste due cose.

Partiamo dalla legge di Lambert Beer per l'assorbimento :

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

che scritta in termini differenziali è

$$dI = -\alpha I dz.$$

Se la scriviamo in termini di potenza (energia per unità di tempo) otteniamo

$$\frac{dW}{dt} = -\alpha(\omega) I(\omega) d\omega$$

((?)e come ci arriva?).

Se siamo nell'ipotesi di sistema a due livelli, la potenza relativa alle transizioni tra questi due livelli è la potenza totale scambiata dal sistema, a patto di integrare su tutte le frequenze :

$$\frac{dW_{12}}{dt} = \int \rho_{12}(\omega) I(\omega) d\omega \quad (\text{potenza totale assorbita})$$

A suo tempo (quando?) abbiamo visto che $\rho_{12}(\omega)$ è una lorentziana centrata in ω_0 .

Supponiamo che la $I(\omega)$ è quella di una 'radiazione bianca', cioè una funzione abbastanza costante (ad esempio la radiazione emessa da una lampada ad incandescenza).

In concreto basta che la larghezza in frequenza della sorgente sia molto più grande della banda di assorbimento della transizione in questione (risonanza).

In questa ipotesi possiamo portare la $I(\omega)$ fuori dall'integrale :

$$\frac{dW_{12}}{dt} = I(\omega_0) \int \rho_{12}(\omega) d\omega.$$

Adesso, esprimiamo la stessa potenza emessa usando il modello di Einstein : la potenza assorbita è data dalla probabilità di assorbimento, per il numero di fotoni nel livello 1, per l'energia del singolo fotone :

$$\frac{dW_{12}}{dt} = B_{12} \rho N_1 \hbar \omega$$

Uguagliando le due espressioni della potenza emessa :

$$I(\omega) \int \rho_{12}(\omega) d\omega = B_{12} \rho N_1 \hbar \omega$$

e, scrivendo I come ρc (potenza = densità di fotoni per velocità degli stessi (?)) si ha :

$$\rho c \int \rho_{12}(\omega) d\omega = B_{12} \rho N_1 \hbar \omega$$

$$\int \rho_{12}(\omega) d\omega = B_{12} N_1 \frac{\hbar \omega}{c}$$

Ma in precedenza (vedi pag 232, quando abbiamo introdotto la "forza dell'oscillatore") abbiamo visto un'espressione esplicita di $\rho_{12}(\omega)$.

Se sostituiamo questa espressione :

$$\rho N_1 \frac{e^2}{c \epsilon_0 m} \frac{\rho_{12} f_{12} \rho}{\left(\rho_{12}^2 \rho \omega^2\right)^2 + \rho_{21} \rho^2} d\omega = B_{12} N_1 \frac{\hbar \omega}{c}$$

e integriamo, otteniamo la relazione tra forza dell'oscillatore e coefficiente di Einstein cercato :

$$f_{12} = B_{12} \frac{2 m \omega_0 \hbar \omega_{12}}{\omega e^2}.$$

- assorbimento in termini di sezione d'urto
(29' 45")

La funzione $\sigma_{12}(\omega)$ la si può scrivere come $N_1 \sigma_{12}(\omega)$, dove appunto $\sigma_{12}(\omega)$ è la sezione d'urto (probabilità), e quindi sostituendo :

$$\sigma_{12}(\omega) d\omega = B_{12} N_1 \frac{\hbar \omega_{12}}{c}$$

$$N_1 \sigma_{12}(\omega) d\omega = B_{12} N_1 \frac{\hbar \omega_{12}}{c}$$

$$\sigma_{12}(\omega) d\omega = B_{12} \frac{\hbar \omega_{12}}{c}$$

Ma il coefficiente B_{12} lo si può scrivere in termini del coefficiente di emissione spontanea A_{21} :

$$\sigma_{12}(\omega) d\omega = \frac{\hbar \omega_{12}}{c} \frac{\omega^2 c^3}{\hbar \omega_{12}^3} A_{21}.$$

Infine, esiste una relazione molto semplice che esprime la sezione d'urto totale :

$$\sigma_{\text{tot}} = \frac{\omega^2}{8 \omega} A_{12}.$$

Osservazioni :

Le ipotesi su cui sono basati questi conti sono due

a) radiazione 'bianca' (in pratica larghezza in frequenza della sorgente molto maggiore della larghezza in frequenza (larghezza di risonanza) dell'assorbimento

b) piccoli assorbimenti

Abbiamo discusso a suo tempo della prima ipotesi.

Riguardo alla seconda, non è stata detta esplicitamente quando è stata introdotta, e quindi ne parliamo qui.

In realtà, quando abbiamo scritto la potenza assorbita in termini del modello di Einstein :

$$\frac{dW_{12}}{dt} = B_{12} \rho N_1 \hbar \rho$$

abbiamo trascurato il fatto che se dei fotoni vengono assorbiti, ce n'è una parte che viene riemessa per emissione stimolata!

(inoltre ci sarebbe l'emissione spontanea, che anche trascuriamo)

Ora, questo fenomeno dell'emissione stimolata diventa rilevante quando diventa rilevante la popolazione del livello 2.

Allora, quando la radiazione incidente è debole, possiamo supporre che la popolazione del livello 2 sia trascurabile, e quindi altrettanto trascurabile l'emissione stimolata.

Se invece la popolazione del livello 2 fosse paragonabile a quella del livello 1, il sistema non assorbirebbe più : si parla di sbiancamento del sistema, cioè il sistema diventa trasparente.

Per intenderci, se usiamo una lampada a incandescenza (tungsteno), anche se quella emette 100 watt, questa potenza è distribuita su tutto lo spettro.

Se abbiamo a che fare con del sodio, per fare un esempio, quello che conta è la potenza della componente 'monocromatica' con frequenza pari alla transizione del doppietto (che è quella dominante).

La potenza di questa componente monocromatica è dell'ordine dei microwatt.

Se invece la sorgente è un laser, ad esempio un He-Ne tira fuori 10 milliwatt, e quindi siamo ordini di grandezza al di sopra.

Per un laser l'ipotesi di piccolo assorbimento non si può fare più!

Se la sorgente è un laser, il comportamento dei mezzi diventa 'intrinsecamente non lineare'.

Quello che succede è che le popolazioni dei livelli dipendono dall'intensità del campo, ma l'intensità del campo dipende a sua volta dalle popolazioni dei livelli.

In altre parole si hanno delle equazioni accoppiate.

Osserviamo che anche la prima ipotesi (radiazione 'bianca'), nel caso del laser, viene a mancare.

Infatti il laser è molto monocromatico, e dunque non possiamo fare l'ipotesi che l'intensità della radiazione sia costante, e non la possiamo portare fuori dall'integrale.

Il prof illustra questa cosa più diffusamente.
(36' 20")

Supponiamo di avere del sodio.

In condizioni normali quasi tutti gli atomi stanno nel livello fondamentale.

Avremo una certa distribuzione delle velocità degli atomi, che è la distribuzione di Maxwell-Boltzmann.

Se la radiazione incidente ha uno spettro molto largo, tutti gli atomi, indipendentemente dalla loro velocità, vedranno dei fotoni in risonanza, e quindi il livello eccitato (consideriamolo unico) si comincerà a popolare.

Se invece la radiazione incidente è molto monocromatica (laser), le velocità degli atomi diventano rilevanti.

Infatti, se supponiamo che il laser incidente ha la frequenza uguale alla frequenza di Bohr della transizione, questo è vero solo per gli atomi a riposo.

Per gli atomi che si avvicinano alla sorgente bisogna tenere conto dell'effetto Doppler : c'è uno shift verso il blu, mentre per quelli che si allontanano c'è lo shift verso il rosso!

In definitiva, solo una piccola parte degli atomi, quelli che hanno componente nulla della velocità nella direzione della sorgente.

La cosa importante che succede è che nel primo caso, di radiazione con spettro largo, sia la popolazione del livello 1 che quella del livello 2 aveva una distribuzione in velocità (energia, che è solo cinetica) data dalla distribuzione di Maxwell - Boltzmann.

Invece, in questo caso di radiazione molto monocromatica, solo gli atomi con una certa velocità vengono eccitati al livello 2.

Dunque se plottiamo la distribuzione in velocità delle popolazioni del livello 1 e del livello 2, il primo è un grafico della distribuzione di Maxwell-Boltzmann con una 'buca' in corrispondenza di quella certa velocità (il laser potrebbe essere accordato per eccitare non gli atomi a riposo, ma quelli con una certa velocità non nulla). Viceversa nel livello eccitato il plot delle velocità ha solo un picco.

Possiamo dire che entrambe le popolazioni non stanno all'equilibrio termodinamico, in quanto la loro distribuzione in energia (cinetica) non è quella di Maxwell-Boltzmann!

In definitiva le ipotesi fatte, semplificano i conti ma non sono sempre valide.

- Modello semiclassico, modello microscopico
(43' 15')

Fin qui abbiamo studiato l'assorbimento della radiazione da parte della materia, sia con un modello classico (modello di Lorentz) sia con il modello fenomenologico di

Einstein.

Quello che ci manca è il 'raccordo' con la teoria quantistica.

In particolare vogliamo mettere in collegamento il coefficiente di assorbimento B_{12} con il 'termine di dipolo elettrico' della teoria perturbativa della meccanica quantistica.

Come abbiamo fatto a istituzioni (teoria delle perturbazioni), svilupperemo un discorso semiclassico, con la radiazione (i campi) descritta classicamente e l'atomo descritto quantisticamente.

Il campo elettrico della radiazione è dunque descritto da :

$$\vec{E} = \frac{\vec{A}_0}{2} \left(e^{i\omega t} + e^{-i\omega t} \right)$$

mentre l'atomo è descritto da un'hamiltoniana.

Per studiare l'interazione consideriamo l'hamiltoniana del sistema imperturbato più un potenziale perturbativo costituito dal 'termine di dipolo' :

$$H = H_0 + V$$

dove

$$\begin{aligned} V &= \vec{p} \cdot \vec{E} \\ &= \vec{p} \cdot \vec{A}_0 \cos \omega t \end{aligned}$$

dove \vec{p} è il momento di dipolo dell'atomo.

riguardo all'hamiltoniana imperturbata, questa avrà delle autofunzioni :

$$H_0 u_n(\vec{r}) = E_n u_n(\vec{r})$$

ortonormali

$$\langle u_i | u_j \rangle = \delta_{ij}$$

e l'evoluzione nel tempo degli autostati sarà descritta da :

$$u_n(\vec{r}, t) = u_n(\vec{r}) e^{i \frac{E_n t}{\hbar}}$$

Vogliamo risolvere l'equazione di Schrödinger di evoluzione nel tempo del sistema

perturbato, cioè considerando l'hamiltoniana con il termine perturbativo :

$$i \hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi = H \psi.$$

Come è 'standard' questa equazione si risolve sviluppando gli stati ψ sugli autostati dell'hamiltoniana imperturbata.

Se facciamo l'ipotesi che i livelli energetici dell'atomo sono solo due, dobbiamo sviluppare solo su due autostati :

$$\psi = \sum_n c_n \psi_n$$

$$\psi = c_1 \psi_1 + c_2 \psi_2$$

$$\psi = a(t) u_1(\vec{r}) e^{i \frac{E_1 t}{\hbar}} + b(t) u_2(\vec{r}) e^{i \frac{E_2 t}{\hbar}}$$

dove a e b sono le due ampiezze di probabilità che l'atomo si trovi nel livello 1 o 2 rispettivamente :

$$|a|^2 + |b|^2 = 1.$$

Sostituendo questo sviluppo nell'equazione di Schrödinger si ha :

$$i \hbar \frac{\partial}{\partial t} \left[a u_1 e^{i \frac{E_1 t}{\hbar}} + b u_2 e^{i \frac{E_2 t}{\hbar}} \right] = H \left[a u_1 e^{i \frac{E_1 t}{\hbar}} + b u_2 e^{i \frac{E_2 t}{\hbar}} \right]$$

$$i \hbar \frac{\partial}{\partial t} \left[a u_1 e^{i \frac{E_1 t}{\hbar}} + b u_2 e^{i \frac{E_2 t}{\hbar}} \right] = (H_0 + V) \left[a u_1 e^{i \frac{E_1 t}{\hbar}} + b u_2 e^{i \frac{E_2 t}{\hbar}} \right]$$

$$i \hbar \frac{\partial}{\partial t} \left[a u_1 e^{i \frac{E_1 t}{\hbar}} + b u_2 e^{i \frac{E_2 t}{\hbar}} \right] =$$

$$= a H_0 u_1 e^{i \frac{E_1 t}{\hbar}} + b H_0 u_2 e^{i \frac{E_2 t}{\hbar}} + a V u_1 e^{i \frac{E_1 t}{\hbar}} + b V u_2 e^{i \frac{E_2 t}{\hbar}}$$

ora sfruttiamo la definizione di autostati dell'hamiltoniana imperturbata

$$i \hbar \frac{\partial}{\partial t} \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix} u_1 e^{i \frac{E_1 t}{\hbar}} + b u_2 e^{i \frac{E_2 t}{\hbar}} =$$

$$= a E_1 u_1 e^{i \frac{E_1 t}{\hbar}} + b E_2 u_2 e^{i \frac{E_2 t}{\hbar}} + a V u_1 e^{i \frac{E_1 t}{\hbar}} + b V u_2 e^{i \frac{E_2 t}{\hbar}}$$

adesso moltiplichiamo scalarmente a sinistra per i due autostati dell'hamiltoniana imperturbata :

$$i \hbar \frac{\partial}{\partial t} \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix} \langle u_1 | u_1 \rangle e^{i \frac{E_1 t}{\hbar}} + b \langle u_1 | u_2 \rangle e^{i \frac{E_2 t}{\hbar}} =$$

$$= a E_1 \langle u_1 | u_1 \rangle e^{i \frac{E_1 t}{\hbar}} + b E_2 \langle u_1 | u_2 \rangle e^{i \frac{E_2 t}{\hbar}} + a \langle u_1 | V | u_1 \rangle e^{i \frac{E_1 t}{\hbar}} + b \langle u_1 | V | u_2 \rangle e^{i \frac{E_2 t}{\hbar}}$$

e, sfruttando l'ortonormalità :

$$i \hbar \frac{\partial}{\partial t} a e^{i \frac{E_1 t}{\hbar}} = a E_1 e^{i \frac{E_1 t}{\hbar}} + a V_{11} e^{i \frac{E_1 t}{\hbar}} + b V_{12} e^{i \frac{E_2 t}{\hbar}}$$

e, dividendo tutto per $e^{i \frac{E_1 t}{\hbar}}$

$$i \hbar \frac{\partial}{\partial t} a = a E_1 + a V_{11} + b V_{12} e^{i \frac{(E_1 - E_2) t}{\hbar}}$$

(il prof non si trova il termine in E_1 ,avrò sbagliato io...)

Analogamente, moltiplicando scalarmente a sinistra per u_2 , si avrà un'equazione differenziale per $b(t)$:

$$i \hbar \frac{\partial a(t)}{\partial t} = a(t) V_{11} + b(t) V_{12} e^{i \frac{(E_1 - E_2) t}{\hbar}}$$

$$i \hbar \frac{\partial b(t)}{\partial t} = a(t) V_{21} e^{i \frac{(E_1 - E_2) t}{\hbar}} + b(t) V_{22}$$

Gli elementi di matrice della perturbazione sono, nell'approssimazione di dipolo elettrico

$$V_{ij} = -e E \langle u_i | \vec{r} | u_j \rangle.$$

Poiché \vec{r} ha parità dispari, si ha :

$$V_{11} = V_{22} = 0.$$

Dunque si ha :

$$\begin{aligned} \frac{\partial a(t)}{\partial t} &= \frac{i}{\hbar} b(t) V_{12} e^{i(E_1 - E_2)t/\hbar} \\ \frac{\partial b(t)}{\partial t} &= \frac{i}{\hbar} a(t) V_{21} e^{i(E_1 - E_2)t/\hbar}. \end{aligned}$$

Esplicitiamo il campo elettrico (che compare negli elementi di matrice della perturbazione) e poniamo

$$V_{12} = -\frac{e \langle u_a | r | u_b \rangle A_0}{\hbar} \quad (\text{frequenza di Rabi})$$

ma la carica dell'elettrone per la sua posizione è il momento di dipolo dell'atomo :

$$V_{12} = \frac{d_{12} A_0}{\hbar}.$$

Ciò posto si ha :

$$\begin{aligned} \dot{a} &= \frac{i}{2} V_{12} \left[e^{i(\omega_{12} - \omega)t} + e^{i(\omega_{12} + \omega)t} \right] b \\ \dot{b} &= \frac{i}{2} V_{12} \left[e^{i(\omega_{12} - \omega)t} + e^{i(\omega_{12} + \omega)t} \right] a \end{aligned}$$

Dove ω è la frequenza della radiazione (che compare nell'espressione del campo)

Queste equazioni (accoppiate) ci forniscono l'espressione delle ampiezze di probabilità dei due stati $a(t)$ e $b(t)$.

Per risolverle occorrono delle approssimazioni.

- approssimazione di campo debole

La prima possibile approssimazione è supporre che la radiazione incidente è debole. In questa ipotesi possiamo dire che la maggior parte degli atomi si trova nel livello basso (livello fondamentale), e quindi la probabilità relativa allo stato eccitato $|b|^2$ è molto minore di 1, e può essere trascurato.

Almeno, possiamo dire che all'istante iniziale $b(t=0) = 0$ e $a(t=0) = 1$.

[...]

Si fa l'*approssimazione di onda rotante* (RWA rotating wave approx)

si definisce il *detuning* cioè la differenza tra la frequenza della radiazione incidente e la frequenza di Bohr della transizione :

$$\Delta \omega \equiv \omega_{ba} - \omega$$

L'andamento del modulo quadro di b (probabilità dello stato eccitato) in funzione del detuning, nell'approssimazione di onda rotante, è il tipico andamento di risonanza : il massimo principale per $\Delta \omega = 0$, e massimi secondari molto più piccoli e simmetrici ai due lati.

Con la regola aurea di Fermi si trova anche che l'ampiezza (del picco centrale) della risonanza è inversamente proporzionale al tempo, e che l'altezza è proporzionale al quadrato del tempo.

Invece l'andamento nel tempo di $|b(t)|^2$ è oscillante, con periodo che dipende dal detuning.

[...]

Facendo un pò di conti si scopre la relazione tra il coefficiente di Einstein dell'assorbimento e la probabilità di transizione.

Si trova che il coefficiente di Einstein è proporzionale all'elemento di matrice del momento di dipolo :

$$B_{12} = \frac{\omega_{12}^2}{3 \omega_0 \hbar^2}$$

$$B_{12} = \frac{\omega_{12} |\langle \psi_1 | \vec{r} | \psi_2 \rangle|^2}{3 \omega_0 \hbar^2}$$

- **approssimazione di campo forte**

Si prende una soluzione di prova per $a(t)$

[...]

le popolazioni oscillano nel tempo.

Se si conosce la frequenza di Rabi si può mandare un impulso di durata opportuna, tale da portare tutti gli atomi nel livello 2. Infatti se l'andamento è periodico, scegliendo opportunamente la durata si può lasciare la popolazione come si vuole. Questi si chiamano impulsi π .

Questo è uno strumento utile per 'preparare uno stato'.

- interazione tra i livelli
(1h 10' 20")

Fin'ora abbiamo ipotizzato che il passaggio da un livello all'altro avvenisse solo per emissione o assorbimento di radiazione.

Adesso teniamo in conto anche la possibilità che un atomo passi da un livello all'altro per cause slegate dalla radiazione, ad esempio a causa di urti.

In un certo senso possiamo dire che permettiamo ai livelli di 'mescolarsi', cioè agli atomi di passare da un livello all'altro.

Altro modo di vederlo : è ancora un sistema a due livelli 'chiuso', cioè con solo due livelli, ma teniamo conto di possibili 'perdite' : un livello può 'perdere' popolazione.

Ci saranno dei 'rates' di 'perdita' Γ_1 e Γ_2 , e dunque nelle equazioni di bilancio dobbiamo aggiungere dei termini 'di perdita' :

$$\begin{aligned} \dot{a}(t) &= -\frac{1}{2}\Gamma_1 a(t) + \frac{1}{2}\Gamma_2 b(t) + \frac{i}{2}\Omega_{12} e^{i(\omega_{21} - \omega) t} b(t) \\ \dot{b}(t) &= \frac{1}{2}\Gamma_1 a(t) - \frac{1}{2}\Gamma_2 b(t) + \frac{i}{2}\Omega_{12} e^{i(\omega_{21} - \omega) t} a(t) \end{aligned}$$

Tuttavia queste non sono vere e proprie perdite, perché per ora stiamo comunque ipotizzando il sistema chiuso, e dunque queste 'perdite' sono in realtà perdite dal punto di vista di un livello, ma che vanno nell'altro livello, e quindi non sono vere e proprie perdite per il sistema.

Più avanti vedremo il vero e proprio 'damping' in cui degli atomi vanno proprio 'via'.

Con dei conti analoghi a quelli fatti prima (fare!) si trova un'espressione per $|b(t)|^2$. Per tempi lunghi, dopo un certo transiente, si ha :

$$|b(t)|^2 = \frac{1}{2} \frac{\Omega_{12}^2 + \Omega_2^2}{\Omega_{12}^2 + \frac{\Omega_2^2}{2}}$$

dove $\Omega_{12} = \Omega_1 + \Omega_2$.

Se inoltre facciamo l'ipotesi di campo intenso, la frequenza di Rabi va all'infinito, e $|b(t)|^2$ tende a $1/2$:

$$|b(t)|^2 \rightarrow \frac{1}{2}$$

(vedi figura a pag 245 dei lucidi)

Questo descrive la saturazione del sistema, in corrispondenza di campi intensi. Ma per ora è una descrizione 'embrionale' della saturazione, su cui troneremo in seguito.

- damping
(1h 13' 50")

Consideriamo adesso il vero e proprio caso della presenza di perdite. In altre parole rilasciamo l'ipotesi di sistema chiuso : teniamo conto di transizioni che portano gli atomi via dai due livelli, in un'altro stato.

Per le equazioni questo si traduce nel fatto che adesso la perdita di un livello non si traduce in un 'guadagno' per l'altro livello :

$$\begin{aligned} \dot{a}(t) &= \frac{i}{2} \Omega_{12} e^{i(\Omega_{21} - \omega) t} b(t) - \frac{1}{2} \Omega_1 a(t) \\ \dot{b}(t) &= \frac{i}{2} \Omega_{12} e^{i(\Omega_{21} - \omega) t} a(t) - \frac{1}{2} \Omega_2 b(t) \end{aligned}$$

Affrontando come al solito, con le tecniche algebriche viste prima (?) si ha :

$$|b(t)|^2 = \Omega_{12}^2 e^{\frac{\Omega_2}{2} t} \frac{\sin^2 \frac{\Omega_1 t}{2}}{(\Omega_{12} - \Omega_1)^2 + \frac{\Omega_2^2}{2} + \Omega_{12}^2}$$

dove

$$\Omega_{\pm} = \frac{1}{2} \Omega_{12} \pm \frac{1}{2} \sqrt{\Omega_{12}^2 + \Omega^2}$$

$$\Omega_2 = \Omega_1 + \Omega_2 ; \quad \Omega = \Omega_1 \Omega_2$$

$$\Omega = \Omega_+ \Omega_- = \sqrt{\Omega_{12}^2 + \Omega^2}$$

Osservando l'espressione di $|b(t)|^2$ vediamo che anche questa volta oscilla nel tempo, ma c'è anche un termine di smorzamento (termine di damping, cioè di perdita).

Se grafichiamo $|b(t)|^2$ in funzione della frequenza (risposta in frequenza) abbiamo una lorentziana, la cui larghezza è proporzionale alle perdite Γ ma anche all'intensità del campo (infatti nella frequenza di Rabi c'è l'intensità del campo) (studiare le caratteristiche della funzione lorentziana; in particolare credo che la larghezza sia data dal denominatore sotto al coseno, ma controllare!).

Quest'ultima dipendenza, della larghezza della lorentziana dalla potenza, dà luogo al fenomeno del power broadening : l'allargamento delle righe in seguito all'aumento della potenza incidente.

Dunque se il campo è molto intenso ci sono due possibili effetti.

Se il sistema è chiuso, abbiamo visto il fenomeno della saturazione : metà degli atomi vanno nel livello più alto e l'altra metà nel livello più basso.

Se invece il sistema è aperto abbiamo questo fenomeno del power broadening : allargamento della larghezza naturale delle righe in dipendenza dell'aumento di intensità incidente.

- assorbimento lineare

(lez 13; 1h 16' 50")

Torniamo al modello iniziale dell'assorbimento, dato dalla relazione (è un'equazione differenziale, che integrata fornisce la legge di Lambert - Beer) :

$$dI = -\alpha I dz$$

dove il coefficiente di assorbimento α si può scrivere in termini della sezione d'urto della transizione σ_{ik} e delle popolazioni dei livelli :

$$dI = \sum_{i,k} N_i \frac{g_i}{g_k} N_k dz.$$

Aggiunta mia : in precedenza è già stata introdotto questo tipo di formula ([vedi](#)). Diciamo due parole per giustificarla, o commentarla (cosa che il prof non fa...). La variazione di intensità della radiazione, in questo quadro che stiamo considerando, è causata da emissioni o assorbimenti. In particolare un aumento di intensità (segno positivo) lo esprimiamo come prodotto della sezione d'urto (probabilità) dell'emissione (stimolata) per il numero di atomi 'che possono essere stimolati ad emettere' (cioè atomi nel livello alto). Analogamente per l'assorbimento, che compare con segno negativo.

Vogliamo integrare questa equazione.

La questione è che le popolazioni dei livelli N_i e N_k non sono dei coefficienti costanti, ma dipendono in linea di principio dall'intensità stessa I .

Se facciamo l'ipotesi che invece le popolazioni non sono troppo dipendenti dall'intensità, possiamo considerarle delle costanti, e integrare l'equazione 'semplicemente', ottenendo la legge di Lambert Beer :

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

$$I(z) = I_0 e^{-\sum_{i,k} N_i \frac{g_i}{g_k} N_k z}.$$

La cosa cruciale è che, fin tanto che la quantità $\sum_{i,k} N_i \frac{g_i}{g_k} N_k$ è positiva, a causa del segno '-' che c'è davanti, questa legge è una legge di attenuazione. Se si ha l'inversione di popolazione e quella quantità diventa negativa, il passaggio della radiazione nel mezzo non provoca più un'attenuazione ma un'amplificazione! (laser).

Se possiamo fare l'ipotesi di piccoli spessori possiamo sviluppare in serie l'esponenziale rispetto a z ($e^{-x} \approx 1-x$) ottenendo un andamento lineare :

$$I(z) = I_0 (1 - \mu z)$$

$$I(z) - I_0 = -\mu I_0 z$$

$$I_0 - I(z) = \mu I_0 z$$

$$\mu I = \mu I_0 z.$$

Se andiamo a graficare ΔI in funzione di I_0 dovremmo vedere un andamento lineare, passante per l'origine.

Stimando la pendenza di questa retta possiamo stimare il coefficiente di assorbimento.

Qui il prof apre un'apertesi sul fatto che per stimare questa pendenza è del tutto scorretto prendere solo una coppia di valori 'ascissa e ordinata'.

Ad esempio, in questo caso, se ci sono errori sistematici, la retta potrebbe non passare per l'origine. Se prendiamo un solo punto non ce ne rendiamo conto, e facciamo anche un grande errore nella stima della pendenza.

Bisogna sempre 'far scorrere ampiamente la variabile indipendente', e usare il metodo dei minimi quadrati (massima verosimiglianza).

Vedi grafico a pag 247, con anche lo schizzo della retta spostata.

Ma sperimentalmente si ha che per intensità incidenti I_0 al di sopra di un certo valore i punti sperimentali si discostano dall'andamento lineare : si ha il fenomeno della saturazione .

Osserviamo che lo sviluppo in serie lo facciamo rispetto a z , e quindi questo discostarsi dall'andamento lineare per grandi intensità non si spiega semplicemente col fatto che infrangiamo l'ipotesi alla base dello sviluppo in serie.

(il prof sul lucido 247 dice che lo sviluppo si fa 'per piccoli assorbimenti', ma credo che sia un errore...)

- amplificazione laser

(questo pezzo è all'inizio della lezione 14, e quindi parte con un riassunto delle ultime cose viste)

Torniamo alla legge dell'assorbimento.

Si parte da

$$dI = -\mu I dz$$

$$dI = -\sum_{ik} N_i \frac{g_i}{g_k} N_k dz.$$

Poi si fa l'ipotesi che la radiazione non influenza troppo le popolazioni dei livelli N_1 e N_2 , e quindi si integra semplicemente, ottenendo la legge di Lambert-Beer :

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

$$I(z) = I_0 e^{-\sum_{ik} N_i \frac{g_i}{g_k} N_k z}.$$

Se poi stiamo in regime di piccoli spessori possiamo sviluppare in serie rispetto a z ,

ottenendo l'andamento lineare :

$$\Delta I = \mu I_0 \Delta z.$$

Per poter misurare il coefficiente di assorbimento μ , ovvero la sezione d'urto dell'interazione (rad-mat) possiamo prendere più punti di questo andamento lineare di ΔI (differenza tra intensità entrante e uscente) in funzione di I_0 (intensità entrante) e stimarne la pendenza.

Sperimentalmente si scopre che se le intensità aumentano troppo la legge lineare si perde : il ΔI si assesta su un asintoto, e si ha il fenomeno della saturazione.

Quello che sta alla base del discostamento dalla linearità è il fatto che in realtà le popolazioni dei livelli sono dipendenti dall'intensità della radiazione, e dunque non si possono considerare costanti nell'integrare l'equazione differenziale che descrive l'assorbimento.

Dunque riprendiamo in mano le equazioni di bilancio.

Il prof dice che le equazioni di bilancio si usano per descrivere in maniera elementare il funzionamento di un laser. Un formalismo più corretto è tuttavia quello delle matrici densità. Le equazioni di bilancio non tengono conto degli elementi fuori diagonale delle matrici densità (decoerenze).

Torniamo a considerare un sistema a due livelli chiuso (solo due livelli) ma teniamo conto sia delle transizioni spontanee, sia di quelle stimulate dalla radiazione, sia delle transizioni dovute a collisioni.

In queste ipotesi le equazioni di bilancio sono :

$$\frac{d N_1}{d t} = B_{12} \mu N_2 - B_{21} \mu N_1 + A_{21} N_2 + C_{21} N_2 - C_{12} N_1$$

dove il significato dei termini al secondo membro, nell'ordine, è come segue :

- 1) emissione stimolata
- 2) assorbimento stimolato
- 3) emissione spontanea
- 4) collisione che fa perdere energia all'atomo
- 5) collisione che fa acquistare energia all'atomo.

Mettendo in evidenza, e utilizzando il fatto che i coefficienti di emissione e assorbimento stimolato sono uguali si ha :

$$\frac{d N_1}{d t} = B_{12} (N_2 - N_1) + (A_{21} + C_{21}) N_2 - C_{12} N_1$$

(il prof accenna al fatto che se i livelli sono 'atomici', la separazione è di diversi elettronvolt, e dunque la transizione per collisione dal livello basso a quello alto è molto rara, e dunque C_{12} è in genere trascurabile. Diverso invece è il caso di livelli rotazionali di una molecola. Comunque per completezza ce lo portiamo appresso).

Analogamente, per il livello 2 si ha, per il fatto che il sistema è chiuso, la stessa equazione ma cambiata di segno :

$$\frac{d N_2}{d t} = - \frac{d N_1}{d t}$$

Per semplicità poniamo :

$$A_{21} + C_{21} = R_2$$

$$C_{12} = R_1.$$

La soluzione stazionaria (steady state) si ha ponendo la derivata nulla :

$$B_{12} (N_2 - N_1) + (A_{21} + C_{21}) N_2 - C_{12} N_1 = 0$$

$$B_{12} (N_2 - N_1) + R_2 N_2 - R_1 N_1 = 0$$

Facciamo adesso delle altre posizioni :

$$\Delta N = N_1 - N_2$$

$$N = N_1 + N_2 \quad (\text{numero totale di atomi})$$

da cui

$$\begin{aligned} \Delta N_1 &= \frac{N + \Delta N}{2} \\ \Delta N_2 &= \frac{N - \Delta N}{2} \end{aligned}$$

quindi, risolvendo rispetto a ΔN :

$$B_{12} N + R_2 \frac{N}{2} - R_1 \frac{N + \Delta N}{2} = 0$$

$$B_{12} N + R_2 \frac{N}{2} - R_2 \frac{\Delta N}{2} - R_1 \frac{N}{2} - R_1 \frac{\Delta N}{2} = 0$$

$$B_{12} N - \frac{\Delta N}{2} (R_2 + R_1) + \frac{N}{2} (R_2 - R_1) = 0$$

$$N \left[B_{12} + \frac{R_2 + R_1}{2} \right] = \frac{N}{2} (R_2 - R_1)$$

$$N \left[B_{12} + \frac{R_2 + R_1}{2} \right] = N \frac{R_2 - R_1}{2}$$

$$N = \frac{N \frac{R_2 - R_1}{2}}{B_{12} + \frac{R_2 + R_1}{2}}$$

Ora facciamo delle posizioni semplificatrici.

Ricordando le definizioni di R_1 e R_2 , possiamo dire che

$$N_0 = R_2 - R_1$$

è la differenza di popolazione in assenza di campi.

Inoltre poniamo

$$S = \frac{2 B_{12}}{R_1 + R_2}$$

$$\text{e, posto } \bar{R} = \frac{R_1 + R_2}{2}$$

$$S = \frac{B_{12}}{\bar{R}}$$

In definitiva

$$\bar{N} = \frac{\bar{N}_0}{1 + S}$$

Notiamo che se $\bar{\rho}$ fosse nullo avremmo $\bar{N} = \bar{N}_0$.

Inoltre notiamo che se R_1 fosse nullo (ricordiamo che si tratta del rate di transizioni dal livello basso a quello alto a causa di collisioni) sarebbe $\bar{N}_0 = N$.

Questo è coerente, perché significa che in assenza di radiazione ($\bar{\rho}=0$) e nel caso in cui il rate di eccitazioni per collisione è trascurabile (livelli molto distanti) tutti gli atomi stanno nel livello basso.

Concludendo, anche se abbiamo utilizzato il formalismo 'semplice' delle popolazioni dei livelli, abbiamo trovato la dipendenza dei livelli dall'intensità della radiazione.

- saturazione

Adesso siamo anche in grado di stabilire a cosa si deve paragonare l'intensità della radiazione affinché ci sia saturazione.

Infatti il parametro S si chiama 'parametro di saturazione'.

Vediamo per l'appunto qual'è il suo significato fisico :

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

Vediamo che il numeratore è la probabilità di 'eccitazione indotta'.

Invece il denominatore è la probabilità media di rilassamento, spontaneo e/o collisionale. Infatti ricordiamo che $R_1 = C_{12}$ e $R_2 = A_{21} + C_{21}$.

Allora l'intensità della radiazione è saturante se rende (tramite $\bar{\rho}$, densità di fotoni) maggiore di 1 il parametro di saturazione.

Tra l'altro, nel caso particolare in cui sono trascurabili i rate 'collisionali' ($R_1 = 0$ e $R_2 = A_{21}$) si ha che il parametro di saturazione è

$$S = 2 \frac{B_{12} \bar{\rho}}{A_{21}}$$

il che significa che l'intensità è saturante se è tale che la probabilità di emissione indotta è maggiore di quella spontanea.

Un grafico di \bar{N} in funzione di S chiarisce le idee (vedi figura pag 249).

Per $S=1$ si ha $\bar{N}=\bar{N}_0/2$.

Poi per S crescente ρN va a zero.

D'altra parte, se ricordiamo che il coefficiente di assorbimento (legge di Lambert - Beer) è proporzionale a ρN (con fattore la sezione d'urto e il rapporto dei pesi statistici, e quest'ultimo può essere approssimato all'unità) :

$$\rho = \rho \rho N$$

questo ci riconferma che per alte intensità incidenti il mezzo diventa trasparente (assorbimento che va a zero).

Vediamo ancora altre cose sul parametro di saturazione.

Osserviamo che l'intensità di fotoni moltiplicata per la velocità della luce è l'intensità luminosa : $\rho c = I$.

Alla luce di ciò possiamo scrivere il parametro di saturazione come il rapporto tra due intensità :

$$S = \frac{B_{12} \rho}{R}$$

$$S = \frac{B_{12} I}{c R}$$

e dunque, posto

$$I_s \equiv \frac{c R}{B_{12}} \quad (\text{intensità di saturazione})$$

possiamo scrivere :

$$S = \frac{I}{I_s}$$

In assenza di collisioni è

$$I_s = \frac{c A_{21}}{2 B_{12}}$$

questo in termini di coefficienti di Einstein. Se invece dei coefficienti di Einstein vogliamo utilizzare i 'parametri microscopici', cioè quelli legati alla descrizione atomica, e quindi quantistica, dobbiamo utilizzare la relazione che abbiamo trovato in precedenza tra il coefficiente di Einstein B_{12} e l'elemento di matrice del momento di dipolo dell'atomo :

$$B_{12} = \frac{\rho_0 e^2}{3 \rho_0 \hbar^2} \left| \langle \mathbf{u}_1 | \vec{r} | \mathbf{u}_2 \rangle \right|^2$$

$$B_{12} = \frac{\rho_0 e}{3 \rho_0 \hbar} |\rho_{12}|^2$$

mentre il coefficiente di emissione spontanea si può mettere in relazione alla vita media del livello eccitato :

$$A_{21} = \frac{1}{\tau}$$

$$A_{21} = 2 \rho_0 \rho_{12}$$

Come si è fatto nel modello di Einstein, riguardo al livello basso facciamo l'ipotesi che sia il livello fondamentale, e che la sua vita media sia infinita. Dunque non ha 'emissione spontanea'.

Allora, l'intensità di saturazione in funzione dei parametri 'microscopici' è :

$$I_s = \frac{c 3 \rho_0 \hbar}{2 \rho_0 \rho_{12} e |\rho_{12}|^2}$$

In definitiva, noti il momento di dipolo della transizione e la vita media del livello eccitato, è possibile conoscere l'intensità di saturazione, e cioè sapere qual'è l'intensità in grado saturare la transizione.

Già quando l'intensità incidente è paragonabile all'intensità di saturazione, le popolazioni dei livelli non possono essere più considerate costanti, ma dipendono dall'intensità stessa.

Per dare degli ordini di grandezza, notiamo che molto dipende dal tipo di transizione. Se consideriamo una transizione tra due livelli atomici, con una 'forza di oscillatore' alta, tipo la transizione nel sodio tra il livello fondamentale e il livello p (doppietto), facendo i conti l'intensità di saturazione viene di alcuni milliwatt per cm².

Ricordiamo che, come visto per il sodio, la transizione 'più forte' è in genere la 'prima risonanza', come appunto per il sodio, che le forze di oscillatore della transizione tra il 'doppietto' e lo stato fondamentale è 0.9, cioè quasi tutta la 'forza di oscillatore complessiva', che è normalizzata a 1.

Dunque non si tratta di intensità 'enormi' : un laser a He-Ne, che emette 1 mW, su una superficie di 1 cm², è già in grado di saturare una transizione atomica.

Se invece vogliamo saturare una transizione *debole*, ad esempio tra livelli

rotazionali di una molecola, ci vogliono intensità molto più elevate.

Dunque la saturazione di un livello atomico è un fenomeno abbastanza facile da ottenere, a patto di usare un laser.

Quello che conta è l'intensità, non la potenza : possiamo avere potenze modeste, ma riuscendo a focalizzarle possiamo ottenere comunque la saturazione. Con una certa facilità si può concentrare su 50 μm uno spot laser.

(lez 14; 30'≈) Il prof divaga sul fatto che le lenti introducono sempre delle perdite, soprattutto per la riflessione sulle interfacce (legge di Snell). Oltre ad essere dannosa la perdita in se, è anche dannosa l'onda riflessa che torna indietro, e può interferire con l'esperimento (ad es tornando nella cavità laser). Si usano 'diodi ottici' per evitare ciò. altro accorgimento : coating antiriflesso : film sottili dello spessore di $\lambda/4$. Il prof dice che è analogo all'adattamento di impedenza che si fa in elettronica, o per accordare un'antenna. altra analogia : con la meccanica delle particelle : il potenziale per una particella è come l'indice di rifrazione per un fotone. Dunque il coating è come una buca di potenziale.

- sistema a due livelli 'aperto'

Se il sistema a due livelli è aperto, cioè se i due livelli che consideriamo non sono gli unici, e dunque gli atomi possono passare da uno dei due livelli che consideriamo ad un altro, o arrivare in uno dei due livelli provenendo da altri livelli (vedi figura a pag 251).

Per descrivere un tale sistema, nelle equazioni di bilancio bisogna inserire dei termini di spopolamento e di popolamento :

$$\dot{N}_1 = B_{12} (N_2 - N_1) - R_1 N_1 + \sum_k R_{k1} N_k$$

$$\dot{N}_2 = B_{12} (N_1 - N_2) - R_2 N_2 + \sum_{k'} R_{k'1} N_{k'}$$

dove R_2 è il rate di spopolamento del livello 2 'verso un altro livello' (ci mettiamo dentro anche l'emissione spontanea), R_{k1} è il rate di popolamento del livello 1, con atomi provenienti da 'un altro livello k ', e analogamente per il livello 2.

Ponendo :

$$C_1 = \sum_k R_{k1} N_k$$

$$C_2 = \sum_{k'} R_{k'2} N_{k'}$$

Facendo dei conti analoghi al caso 'chiuso' si ha :

$$\Delta N = \frac{\Delta N_0}{1 + \frac{B_{12} \Delta}{\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}}}$$

$$\Delta N = \frac{\Delta N_0}{1 + S}$$

dove la ‘differenza di popolazione in assenza di radiazione’ vale :

$$\Delta N_0 = \frac{R_1 C_2 - R_2 C_1}{R_1 R_2}.$$

Anche il parametro di saturazione è sempre il rapporto tra il rate di emissione stimolata fratto il rate di ‘perdita’ :

$$S = \frac{B_{12} \Delta}{R^*}$$

dove questa volta il rate di perdita R^* è :

$$R^* = \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}$$

(credo che sul lucido ci sia un errore al riguardo, vedi pag 251).

Ricapitolando, le differenze tra il sistema a due livelli chiuso e quello aperto è come segue.

Nel sistema chiuso, per intensità abbastanza forti da ‘rendere infinito’ il parametro di saturazione, la popolazione del livello 1 diventa :

$$N_1 = N \frac{1+S}{1+2S} \approx \frac{N}{2}$$

dove, essendo il sistema chiuso, N è il numero totale di particelle.

Dunque in saturazione le particelle si dispongono metà in un livello e metà nell’altro.

Nel caso di sistema aperto invece, si ha :

$$N_1 = \frac{(C_1 + C_2) B_{12} \Delta + C_1 R_2}{(R_1 + R_2) B_{12} \Delta + R_1 R_2}$$

(che sia un errore la R_2 nel secondo termine del numeratore?).

Vediamo che l'andamento di questa popolazione all'aumentare dell'intensità (e quindi di \square) dipende dai coefficienti di popolamento e di perdita.

Ricordiamo che le C_i sono coefficienti di 'popolamento da altri livelli', mentre le R_i sono coefficienti di 'perdita verso altri livelli'.

Se i 'coefficienti di popolamento' sono minori di quelli di perdita :

$$C_i < R_i$$

si ha che all'aumentare dell'intensità la popolazione del livello basso tende a zero :

$$N_1 = \frac{(C_1 + C_2) B_{12} \square + C_1 R_2}{(R_1 + R_2) B_{12} \square + R_1 R_2} \square \square \square \square \square 0$$

e quindi si ha un'inversione di popolazione.

Osserviamo che il 'popolamento proveniente da altri livelli' avviene tipicamente a causa delle collisioni.

Quindi una situazione fisica in cui si ha effettivamente la condizione $C_i < R_i$ quella che si ha in un fascio di particelle, dove abbiamo visto appunto che le collisioni sono trascurabili.

Diciamo anche per inciso che in questo caso di *sistema aperto* il livello più basso non è necessariamente il livello fondamentale, e dunque anche da esso ci può essere decadimento e emissione spontanea.

In assenza di collisioni si ha :

$$C_2 = 0$$

$$C_1 = A_{21} N_2$$

$$R_1 = 0$$

$$R_2 = A_2 = \sum_i A_{2i}$$

(non capisco perché anche R_1 è zero..)

e quindi si ha :

$$N_1 = N_2 A_{21} \frac{B_{12} \rho + A_2}{A_2 B_{12} \rho} \quad \text{con } B_{12} \rho > A_2 \quad N_2 \frac{A_{21}}{A_2}$$

ora, considerando che A_{21} è il coefficiente di emissione spontanea solo della transizione $2 \rightarrow 1$, mentre A_2 è la somma dei coefficienti di emissione spontanea di tutte le altre transizioni, è quasi sempre $A_{21} \ll A_2$.

Quindi per forti intensità si ha $N_1 \ll N_2$: si ha un'inversione di popolazione.

Commento : il fatto che il sistema sia aperto, cioè che comprenda più di due livelli, ha portato alla possibilità di realizzare l'inversione di popolazione.

- formalismo delle matrici densità
(lez 14; 44' ≈)
(pag 255)

Il formalismo delle matrici densità serve per descrivere un sistema quantistico, facendoci entrare in qualche modo la meccanica statistica.

Si usa distinguere tra due casi, il *caso puro* e il *caso misto*.

Il caso puro lo abbiamo già visto (senza saperlo) quando abbiamo studiato il sistema a due livelli.

In questo caso infatti la matrice densità è costruita con le ampiezze di probabilità dei due stati.

Più esplicitamente, dato un sistema a due 'stati puri' u_1 e u_2 , un suo stato 'generico' è combinazione lineare dei due stati puri :

$$\rho = a u_1 + b u_2$$

I coefficienti a e b si chiamano 'ampiezze di probabilità', e i loro moduli quadri hanno il significato di *probabilità* che il sistema sia nello stato corrispondente.

normalizzando, le probabilità di occupazione degli stati coincidono con le popolazioni dei livelli N_i che abbiamo usato noi prima (si tratta del numero di particelle nel livello fratto il numero totale di particelle) .

la matrice densità è definita come :

$$\rho \equiv \begin{bmatrix} \rho_{aa} & \rho_{ab} \\ \rho_{ba} & \rho_{bb} \end{bmatrix}$$

$$\rho = \begin{bmatrix} a a^* & a b^* \\ b a^* & b b^* \end{bmatrix}$$

dunque, sulla diagonale principale ci sono le probabilità dei due stati puri, mentre fuori diagonale ci sono i prodotti misti delle ampiezze di probabilità, e sono delle quantità che portano un altro tipo di informazione.

Considerando il fatto che gli autostati sono ortonormali, possiamo vedere la matrice densità come il 'prodotto riga per colonna' di ket e bra dello stato ρ (proiettore) :

$$\rho = \rho \rho^*$$

$$\rho = |\rho\rangle\langle\rho|.$$

Gli elementi della matrice densità fuori diagonale ci danno informazione sulle 'coerenze' degli stati.

Vediamo che vuol dire.

Consideriamo i due stati del sistema. Le corrispondenti funzioni d'onda (evoluzione nel tempo) avranno una loro fase (ϕ_a e ϕ_b) :

$$\rho_a(\vec{r}, t) = u_a(\vec{r}) e^{i \frac{E_a}{\hbar} t + \phi_a}$$

$$\rho_b(\vec{r}, t) = u_b(\vec{r}) e^{i \frac{E_b}{\hbar} t + \phi_b}.$$

In generale le due fasi non hanno nessun legame : lo stato fondamentale e lo stato eccitato non hanno in linea di principio nessuna relazione di fase.

Se invece viene mandata della radiazione laser sul sistema, la radiazione, che è coerente, trasferisce coerenza anche al sistema (e che vuol dire?).

Questa informazione è contenuta appunto negli elementi fuori diagonale della matrice densità.

In un caso puro non c'è bisogno della matrice densità, perché possiamo tranquillamente risolvere le rate equations per i numeri di occupazione, come abbiamo effettivamente fatto in precedenza.

Vediamo invece quando il formalismo delle matrici densità è necessario.

Consideriamo il caso in cui gli stati sono 'preparati statisticamente'.

Consideriamo cioè degli atomi allo stato gassoso, e studiamone l'interazione con la radiazione.

È importante poter rappresentare lo stato dei diversi atomi con diverse funzioni d'onda.

Infatti, ad esempio, le velocità di due atomi diversi possono essere diverse.

Abbiamo visto che la velocità diversa è importante ai fini dell'effetto Doppler. Ma lo stesso fatto si ha per esempio in un reticolo cristallino, dove può esserci un'impurezza, e dunque atomi diversi, in diverse posizioni, risentono di un diverso potenziale dovuto all'impurezza.

In definitiva la funzione d'onda del sistema è la somma di funzioni d'onda diverse delle diverse componenti del sistema (i diversi atomi), ognuna con un suo 'peso' p_n . Questo è un po' un combinare il formalismo della meccanica quantistica con il formalismo della meccanica statistica :

$$|\square\rangle = \sum_n p_n |\square_n\rangle$$

dove a sua volta la funzione d'onda del singolo atomo è :

$$|\square_n\rangle = \sum_i \langle u_i | \square_n \rangle |u_i\rangle$$

$$|\square_n\rangle = \sum_i c_{ni} |u_i\rangle$$

Osserviamo che gli autostati u_i sono sempre gli stessi, sono gli autostati della stessa hamiltoniana, uguale per tutti.

Consideriamo adesso un certo operatore, e consideriamone il valore medio su questo stato complessivo del sistema :

$$\langle \hat{O} \rangle = \langle \square | \hat{O} | \square \rangle$$

$$\langle \hat{O} \rangle = \sum_n p_n \langle \square_n | \hat{O} | \square_n \rangle$$

$$\langle \hat{O} \rangle = \sum_n \sum_i \sum_j p_n c_{ni} c_{nj}^* \langle u_i | \hat{O} | u_j \rangle$$

$$\langle \hat{O} \rangle = \sum_n \sum_i \sum_j p_n c_{ni} c_{nj}^* O_{ji}$$

(la somma su n , con i coefficienti p_n (probabilità) è il valore medio)

$$\langle \hat{O} \rangle = \sum_{i,j} \overline{c_i c_j^*} O_{ji}$$

$$\langle \hat{O} \rangle = \langle \bar{O} \rangle$$

dunque il valor medio dell'operatore è uguale alla media dei valori medi.

Vediamo adesso la matrice densità di questo stato :

$$\rho = |\psi\rangle\langle\psi|$$

$$\rho = \sum_n p_n |\psi_n\rangle\langle\psi_n|$$

(ma non dovrebbe essere $\rho = \sum_n p_n |\psi_n\rangle\langle\psi_n| + \sum_m p_m |\psi_m\rangle\langle\psi_m|$?)

esplicitando gli autostati u_n :

$$\rho = \sum_n \sum_i \sum_j p_n c_{ni} c_{nj}^* |u_i\rangle\langle u_j|$$

se proiettiamo a destra e a sinistra su uno stesso stato k otteniamo l'elemento di matrice diagonale :

$$\rho_{kk} = \sum_n \sum_i \sum_j \sum_l \sum_m p_n c_{nk} c_{ni} c_{nj}^* c_{ml}^* \langle u_k | u_i \rangle \langle u_j | u_k \rangle$$

e, per l'ortonormalità

$$\rho_{kk} = \sum_n p_n |c_{nk}|^2$$

$$\rho_{kk} = |c_k|^2$$

analogamente, gli elementi fuori diagonale si ottengono moltiplicando a destra e sinistra per due autostati diversi :

$$\rho_{kl} = \sum_n p_n c_{nk} c_{nl}^*$$

$$\rho_{kl} = c_k c_l^*$$

in definitiva, il valore medio di un operatore O , sullo stato ρ è :

$$\langle \hat{O} \rangle = \sum_{i,j} \overline{c_i c_j^*} O_{ji}$$

$$\langle \hat{O} \rangle = \sum_{i,j} \rho_{ij} O_{ji}$$

(io questo passaggio non l'ho capito)

$$\langle \hat{O} \rangle = \sum_i (\rho O)_i$$

$$\langle \hat{O} \rangle = \text{Tr}(\rho O)$$

- dinamica nel formalismo delle matrici densità

Se si parte dall'equazione di Schrödinger, e si sostituiscono le varie definizioni del formalismo delle matrici densità, si trova (vedi i passaggi a pag 257) :

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho = \frac{i}{\hbar} [H, \rho] \quad (\text{equazione di Liouville})$$

Se ci sono perdite (damping), fenomenologicamente si trova che l'equazione si modifica così :

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho = \frac{i}{\hbar} [H, \rho] - \frac{1}{2} (\Gamma \rho + \rho \Gamma)$$

dove Γ è una matrice che contiene i coefficienti di perdita :

$$\Gamma = \begin{bmatrix} \Gamma_1 & 0 \\ 0 & \Gamma_2 \end{bmatrix}$$

Ricordiamo che il nostro approccio è semiclassico, e il campo è descritto classicamente; questo è il motivo perché le perdite sono descritte fenomenologicamente.

In altre parole l'emissione spontanea è descritta correttamente solo quantizzando il campo, e scoprendo il fenomeno delle fluttuazioni dello stato di vuoto.

Dunque per descrivere le perdite nell'equazione dell'evoluzione temporale possiamo solo aggiungere dei termini 'ad hoc'.

Adesso usiamo il formalismo delle matrici densità per descrivere il sistema a due livelli (vedi pag 260).

L'hamiltoniana è fatta dall'hamiltoniana atomica più una perturbazione, che è il momento di dipolo (nell'approssimazione di dipolo).

Allora ci serve il valore medio dell'operatore 'momento di dipolo', che nel formalismo delle matrici densità si ottiene calcolando la traccia del prodotto della matrice densità per l'operatore momento di dipolo :

$$\langle \mu \rangle = \text{Tr}(\rho \mu)$$

$$\langle \mu \rangle = \text{Tr}(\rho \mu)$$

io qui tralascio, perché il prof dice di 'non preoccuparsi troppo' di questa parte, che ha fatto in maniera troppo superficiale, solo come un 'flash'.

- **Allargamento di riga**

(lezione 15, inizio)

(nota (presa dagli appunti scritti da Sasso) : l'allargamento omogeneo è dovuto a fenomeni che sono uguali per tutti gli atomi del mezzo attivo (vita media finita del livello eccitato), mentre l'allargamento inhomogeneo è dovuto a fenomeni che variano da atomo a atomo (ad es. l'effetto Doppler). Questo fa capire come in questo secondo caso avere una frequenza o un'altra è un fatto statistico, e infatti la distribuzione è gaussiana! (vedi oltre).

Le righe di emissione dello spettro emesso da un atomo presentano un andamento dell'intensità in funzione della frequenza che non è 'una delta di Dirac' (emissione monocromatica), ma piuttosto una 'campana', con una certa larghezza.

In genere si tiene conto della *larghezza a metà altezza*.

- legame tra vita media & emissione spontanea

Preliminarmente cominciamo a studiare la relazione tra la vita media di un certo livello e la probabilità di emissione spontanea.

Consideriamo un certo livello i , e consideriamo la transizione tra questo livello ed un altro livello k .

Il significato del coefficiente di emissione *spontanea* A_{ik} è quello di «'rate' di emissione», cioè probabilità di emissione per unità di tempo :

$$A_{ik} = \left. \frac{d P_{ik}}{d t} \right|_{\text{spont}}$$

(il pedice è perché potrebbero esserci anche transizioni non legate all'emissione spontanea).

Questo per quanto riguarda la singola transizione $i \rightarrow k$.

Se vogliamo considerare tutte le possibili transizioni, dal livello i a tutti gli altri livelli, dobbiamo sommare su k .

Posto

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

si ha :

$$\left. \frac{d P_i}{d t} \right|_{\text{spont}} = A_i = \sum_k A_{ik}.$$

Consideriamo adesso la popolazione del livello i , cioè N_i , che è la frazione del numero totale di atomi che si trovano nel livello i .

Se consideriamo che esistono solo le transizioni per emissione spontanea si ha :

$$\frac{d N_i}{d t} = - \sum_k A_{ik} N_i$$

$$\frac{d N_i}{d t} = - A_i N_i$$

da cui, integrando l'equazione differenziale :

$$N_i(t) = N_i(0) e^{-A_i t}.$$

Per mettere in evidenza il tempo caratteristico del decadimento (vita media) poniamo

$$\tau = \frac{1}{A_i} = \int_0^{\infty} t P_i(t) dt = \int_0^{\infty} t A_i e^{-A_i t} dt \quad (\text{vita media del livello})$$

da cui :

$$N_i(t) = N_i(0) e^{-\frac{t}{\tau}}$$

Questo è un primo modello semplice, in cui abbiamo tenuto conto solo dell'emissione spontanea.

Se vogliamo tenere conto anche delle transizioni dovute all'emissione stimolata e alle collisioni dobbiamo aggiungere altri termini all'equazione :

$$\frac{d P_i}{d t} = \sum_k \left[A_{ik} + \bar{v} N_B \sigma_{ik}^{\text{coll}} + \rho(\sigma_{ik}) B_{ik} \right]$$

dove nel termine collisionale compare la 'velocità relativa media

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{8 K T}{\pi M}}$$

la densità di particelle N_B del 'gas' che provoca gli urti (possono essere gli atomi stessi) e la sezione d'urto σ_{ik} .

Da questa equazione otteniamo una 'vita media efficace' :

$$\tau_{\text{eff}} = \frac{1}{\sum_k \left[A_{ik} + \bar{v} N_B \sigma_{ik}^{\text{coll}} + \rho(\sigma_{ik}) B_{ik} \right]}$$

È dunque importante capire che se andiamo a misurare sperimentalmente la vita media di un livello, questa è una 'vita media efficace' che non dipende solo da fenomeni 'radiativi', ma anche ad altri meccanismi di diseccitazione, come le collisioni, o le emissioni stimolate.

Vediamo come potremmo fare per misurare la sola vita media 'radiativa', cioè l'inverso del coefficiente di Einstein di emissione spontanea.

Cominciamo a considerare il termine collisionale.

Tramite la legge dei gas perfetti possiamo passare dalla densità di particelle (che in realtà è un numero relativo) alla pressione.

Se teniamo conto solo del termine collisionale (e non del termine di emissione stimolata) abbiamo :

$$\tau_{\text{eff}} = \frac{1}{A_i + c P_B}$$

$$\frac{1}{\tau_{\text{eff}}} = A_i + c P_B.$$

Abbiamo dunque un andamento lineare dell'inverso della vita media in funzione della pressione (vedi figura pag 267).

Facendo diverse misure sperimentali si può stimare l'intercetta di questa retta, che è proprio il coefficiente di Einstein di emissione spontanea, e anche la pendenza, che è il coefficiente c , che contiene la velocità relativa media e la sezione d'urto.

Si suppone che la velocità relativa media sia nota, (perché è legata alla temperatura, vedi distribuzione di Boltzmann) e quindi dalla pendenza possiamo avere informazioni sulla sezione d'urto delle collisioni.

In definitiva, la vita media 'efficace', che tiene conto anche dei processi collisionali, è più piccola della vita media 'solo radiativa'.

Ciò è intuitivo : se ci sono altri processi che possono diseccitare l'atomo, in media questi permane di meno in uno stato eccitato.

- allungamento della vita media a causa delle collisioni (fatto secondario)

Può capitare che la vita media sia allungata dalle collisioni.

Per studiare questo fenomeno di allungamento della vita media a causa delle collisioni, consideriamo il seguente esperimento.

Consideriamo un'ampolla piena di un certo gas, con una certa intensità, e immaginiamo di mandare una radiazione laser, che si focalizza in una piccola regione al centro dell'ampolla, eccitando una (piccola) porzione di atomi.

Supponiamo inoltre che la durata dell'impulso sia molto minore della vita media del livello che andiamo ad eccitare.

Gli atomi eccitati, quando appunto è trascorsa la vita media, cominciano a diseccitarsi e ad emettere fotoni.

Questi fotoni cominciano a viaggiare dal punto centrale dell'ampolla verso l'esterno, e in linea di principio possono essere rilevati, mettendo una lente che li raccolga.

Tuttavia, mentre questi fotoni viaggiano verso l'esterno dell'ampolla, possono incontrare altre particelle di gas.

Essendo le particelle che incontrano dello stesso tipo di quelle che li hanno emessi, è del tutto possibile che vengano riassorbiti da un altro atomo, che si eccita. Poi questo si disecciterà, e riemetterà un altro fotone, in linea di principio in un'altra direzione!

Questo fenomeno si può ripetere diverse volte, in una successione di assorbimenti e riemissioni, oltretutto in direzioni casuali (come un random walk).

Dunque l'effetto netto è quello di allungare di molto il tempo che lo sperimentatore osserva tra l'emissione dell'impulso laser responsabile del primo eccitamento e l'effettiva rilevazione.

Ecco spiegato il fenomeno di 'allungamento della vita media', in dipendenza della densità del gas di particelle.

Questo meccanismo si chiama 'radiation trapping'.

- allargamento naturale di riga

Possiamo studiare la larghezza naturale di riga con il modello 'semplice' dell'oscillatore armonico.

Essendoci una vita media, l'oscillatore che consideriamo è un oscillatore armonico smorzato, in cui cioè compare un termine di damping (perdita) che dipende dalla velocità (una viscosità) :

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

risolvendo

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

dove

$$\omega = \sqrt{\omega_0^2 - \frac{\gamma^2}{4}}$$

Nel caso in cui lo smorzamento è piccolo rispetto alla frequenza propria dell'oscillatore :

$$\gamma \ll \omega_0 \quad \omega \approx \omega_0$$

si ha

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

che dà un andamento oscillante e smorzato, il cui 'involuppo' (smorzamento) è dato dall'esponenziale.

Adesso siamo pronti per trovare la 'larghezza di riga'.

L'intensità della radiazione emessa da questo oscillatore è proporzionale al modulo quadro della $x(t)$.

(nota mia : nel modello di oscillatore armonico (modello di Lorentz : carica che

oscilla armonicamente, emettendo), si può dimostrare che la potenza emessa (intensità) è proporzionale al modulo quadro dell'accelerazione (della carica). Tuttavia, essendo la posizione in funzione del tempo $x(t)$ una funzione trigonometrica (diciamo un coseno), l'accelerazione, che è la derivata seconda, è proporzionale alla $x(t)$ (a meno di un fattore ω^2). Dunque, in definitiva, l'intensità è proporzionale a $|x(t)|^2$ (detto da Enzo, riportando un fatto di Nicodemi)

Ma questo è per ora l'andamento nel tempo (spazio dei tempi).

A noi interessa l'intensità in funzione della frequenza.

Per questo allora calcoliamo la trasformata di Fourier di questa funzione :

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

$$A(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int x(t) e^{-i\omega t} dt$$

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

da cui l'intensità :

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

$$I(\omega) \propto I_0 \frac{1}{(\omega - \omega_0)^2 + \frac{\gamma^2}{4}}$$

che è il 'famoso' andamento lorentziano.

Questo è un risultato 'particolare', a ben rifletterci : se si ha un andamento oscillante, con una frequenza sempre uguale, ma che si smorza, facendo la trasformata non si trovano tutte le frequenze ma solo una campana, con una certa larghezza, e centrata su una certa frequenza.

Si tratta di una lorentziana centrata in ω_0 , e con larghezza che è legata a γ (vedremo poi nel dettaglio dopo).

Sottolineiamo che questo è vero solo per valori $\gamma \approx \omega_0$.

Storicamente il profilo di riga si indica con g , e si normalizza :

$$g(\omega \omega \omega_0) = C I(\omega \omega \omega_0)$$

dove C è una costante di normalizzazione.

Se si impone

$$\int g(\omega \omega \omega_0) d\omega = 1$$

si trova facilmente :

$$C = \frac{\omega}{2 \omega I_0}$$

per cui, la **larghezza naturale di riga** (ricordiamo : solo per valori $\omega \approx \omega_0$) è :

$$g_{nat}(\omega \omega \omega_0) = \frac{1}{2 \omega} \frac{\omega}{(\omega \omega \omega_0)^2 + \frac{\omega \omega \omega^2}{2 \omega}}$$

$$\mathcal{L}(\omega \omega \omega_0) = \frac{1}{2 \omega} \frac{\omega}{(\omega \omega \omega_0)^2 + \frac{\omega \omega \omega^2}{2 \omega}} \quad (\text{lorentziana normalizzata})$$

- larghezza a metà altezza (FWHM, Full Wave Half Maximum)

Questo è il parametro con cui si fornisce la 'larghezza di riga'.

Il valore del massimo della Lorentziana si ha per $\omega = \omega_0$:

$$g_{nat}(\omega = \omega_0) = \frac{1}{2 \omega} \frac{\omega}{\frac{\omega \omega \omega^2}{2 \omega}}$$

$$g_{nat}(\omega = \omega_0) = \frac{2}{\omega \omega}$$

poi dobbiamo trovare quel valore della frequenza ω^* per cui la lorentziana vale metà di questo valore massimo :

$$g_{nat}(\omega^* \omega \omega_0) = \frac{g_{nat}(\omega = \omega_0)}{2}$$

$$\frac{1}{\Gamma \Gamma} = \frac{1}{2 \Gamma} \frac{\Gamma}{(\Gamma^* \Gamma \Gamma_0)^2 + \frac{\Gamma \Gamma \Gamma^2}{2 \Gamma}}$$

[...]

$$\Gamma^* \Gamma \Gamma_0 = \frac{\Gamma}{2}$$

questa è la semilarghezza, e quindi la larghezza FWHM è :

$$\Gamma \Gamma = \Gamma \quad (\text{larghezza a metà altezza})$$

- potenza irradiata

L'energia totale immagazzinata dall'oscillatore è data da energia potenziale più energia cinetica :

$$E_{\text{tot}} = m \frac{\dot{x}^2}{2} + m \Gamma_0 \frac{x^2}{2}.$$

L'energia persa per dissipazione è data invece dal termine di dissipazione :

$$\frac{dE_{\text{tot}}}{dt} = \Gamma \Gamma m \dot{x}^2.$$

Se si sostituisce nel termine di dissipazione l'espressione esplicita di x(t) e poi facciamo una media nel tempo, abbiamo l'energia irradiata :

$$\frac{dE_{\text{tot}}}{dt} = \Gamma \Gamma m \frac{d}{dt} x_0 e^{-\frac{\Gamma}{2} t} \cos \Gamma_0 t \frac{d}{dt}$$

mediando su un periodo :

$$\int_0^T \frac{d}{dt} E_{\text{tot}} = \Gamma \Gamma m \Gamma_0^2 x_0^2 e^{-\Gamma t}$$

[...]

$$I = I_0 e^{-\Gamma t}$$

e quindi si può definire un tempo caratteristico di questo smorzamento :

$$I = I_0 e^{-\frac{t}{\tau}}$$

$$\tau = \frac{1}{\gamma}$$

D'altra parte, dire che l'intensità luminosa diminuisce, in termini del nostro modello di oscillatori, significa dire che sta diminuendo il numero di oscillatori. Questo si riallaccia allo studio della vita media dei livelli eccitati nel modello semiclassico ([vedi](#)), dove abbiamo trovato che l'andamento della popolazione di un livello eccitato è :

$$N_i(t) = N_i(0) e^{-A_i t}$$

confrontando i due andamenti :

$$\tau = \frac{1}{A_i} = \frac{1}{\gamma}$$

e quindi abbiamo trovato il legame tra il termine di smorzamento e il coefficiente di Einstein : essi coincidono. D'altra parte questo è intuitivo, perché si tratta sempre di 'perdite'.

Allora, la stessa lorentziana la possiamo scrivere in termini del coefficiente di Einstein anziché in termini dello 'smorzamento' γ :

$$\mathcal{L}(\omega - \omega_{ik}) = \frac{1}{2\gamma} \frac{A_{ik}}{(\omega - \omega_{ik})^2 + \frac{\gamma^2 A_{ik}}{2}}$$

- vita media in termini di indeterminazione quantistica

Sappiamo che l'energia e il tempo sono due variabili coniugate. Dunque per esse vale il principio di indeterminazione : se la vita media del livello eccitato è finita, questo è in un certo senso un'indeterminazione sul tempo.

Infatti si tratta di una vita media, ma l'emissione può avvenire in un qualunque istante nell'arco di questa vita media. Quindi questo comporta una certa indeterminazione sull'energia :

$$\Delta E_i \Delta t \approx \hbar$$

$$\Delta E_i \approx \frac{\hbar}{\Delta t}$$

Poiché l'energia è legata alla frequenza, si ha :

$$\Delta \omega = \frac{\Delta E_i}{\hbar} = \frac{1}{\Delta t} = \frac{1}{\Delta} = \Delta$$

attenzione che tra frequenza e pulsazione c'è un 2Δ per lo mezzo :

$$\Delta \omega = \frac{\Delta E_i}{h}$$

Se osserviamo una transizione tra due livelli eccitati, bisogna tenere conto che entrambi i livelli hanno una vita media, e quindi una indeterminazione sul tempo. Allora la larghezza di riga osservata è legata a entrambi i coefficienti di smorzamento :

$$g(\omega \approx \omega_{ik}) = \frac{1}{2\Delta} \frac{\Delta_i + \Delta_k}{(\omega \approx \omega_{ik})^2 + \left(\frac{\Delta_i + \Delta_k}{2}\right)^2}$$

analogamente, se si vuole tenere conto anche delle 'perdite non radiative' (collisioni) si useranno dei coefficienti di vita media che tengono conto anche di questi fenomeni :

$$g(\omega \approx \omega_{ik}) = \frac{2}{\Delta_i \Delta_k} \frac{\Delta^2}{(\omega \approx \omega_{ik})^2 + \Delta^2}$$

con

$$\Delta = \frac{\Delta_i + \Delta_k}{2}$$

$$\Delta_i = \Delta_{i,rad} + \Delta_{i,non\ rad} \quad \Delta_k = \Delta_{k,rad} + \Delta_{k,non\ rad}$$

- Esempio concreto n° 1 : il sodio (29' 19")

Consideriamo nell'atomo di sodio la transizione tra il 'doppietto' e lo stato fondamentale.

In realtà il doppietto è fatto (appunto) di due livelli, sebbene molto vicini tra loro. La lunghezza d'onda associata alle due transizioni tra ognuno dei due livelli e il livello fondamentale è

$$5890 \text{ \AA}$$

$$5896 \text{ \AA}$$

(vedi figura pag 273)

La vita media dei due livelli è molto simile, anche se un pò diversa, e questo è ragionevole.

Infatti, ricordiamo che la vita media è uguale all'inverso del coefficiente di Einstein; a sua volta il coefficiente di Einstein, facendo una trattazione quantistica (semiclassica) viene dall'elemento di matrice del momento di dipolo, calcolato con le funzioni d'onda degli stati iniziale e finale. Ora, le due funzioni d'onda dei due livelli del doppietto, sebbene molto simili, sono pur sempre due funzioni diverse, e quindi ci aspettiamo che gli elementi di matrice, e dunque le vite medie, vengano leggermente diverse.

La vita media (misurata sperimentalmente) è comunque dell'ordine di 16 ns, e dunque :

$$\Gamma_N = \Gamma = \frac{1}{\tau} = A$$

$$\Gamma_N = \frac{\Gamma_N}{2}$$

$$\Gamma_N = \frac{1}{2 \cdot 16 \cdot 10^9} \text{ Hz} \approx 10 \text{ MHz}$$

Dunque la larghezza naturale della riga è di qualche megahertz, che è veramente poco!

È poi possibile definire anche un 'fattore di merito' (o fattore di qualità) della riga. Infatti, in ogni sistema oscillante il fattore di merito è il rapporto tra la frequenza a centro banda fratto la larghezza della banda :

$$Q = \frac{\nu}{\Delta\nu}$$

Per queste righe di emissione il fattore di merito è di circa

$$Q = \frac{\lambda}{\Delta\lambda} = \frac{c}{\Delta\nu \lambda} = \frac{3 \cdot 10^8}{5890 \cdot 10^{-10} \cdot 10^7} = 5 \cdot 10^7$$

che è un ottimo fattore di merito.

È infatti intuitivo che sia il fattore di merito, e non solo la larghezza di riga, il parametro per capire la 'affidabilità' dell'oscillazione. Un'oscillazione lenta pretendiamo che sia con un piccolissimo errore, mentre se abbiamo un'alta frequenza, anche se 'salta' un'oscillazione, in un periodo ce ne sono tantissime, e dunque non ha molta rilevanza. Infatti per orologi per i quali è richiesta un'alta precisione si usano come riferimento proprio le transizioni atomiche, proprio per il loro ottimo fattore di merito (Q), cioè frequenze molto elevate (verso le frequenze ottiche), e larghezza di riga piccola.

Adesso lo standard è una transizione della struttura iperfina del cesio (accoppiamento del momento angolare orbitale con lo spin del nucleo).

Essendo molto piccoli i due livelli della transizione, la frequenza capita nelle microonde.

- osservazione finale

(41'≈)

La riga è tanto più stretta quanto più è lunga la vita media.

Dunque la riga è tanto più stretta quanto più è piccola la probabilità di transizione (coefficiente di Einstein di emissione spontanea).

Al limite, per transizioni che sono vietate per l'approssimazione di dipolo, posso avere righe col larghezza di qualche hertz!

Per contro, righe così strette, essendo 'vietate', emettono molto poco (sono poco intense).

- esempio 2 transizione vibrazionale di una molecola

(44' 36")

Qui con le frequenze stiamo nell'infrarosso, 10^{12} Hz, e non nel visibile (dove le frequenze sono dell'ordine di 10^{14} Hz).

Qual'è la vita media?

Ci viene utile ricordare che il coefficiente di Einstein scala con il cubo della frequenza, come abbiamo visto a suo tempo (vedi).

Dunque, facciamo dei conti senza andare nel dettaglio delle funzioni d'onda, ma guardando solo la dipendenza dalla frequenza.

Se nel visibile le frequenze sono dell'ordine di 10^{14} Hz, nell'infrarosso siamo a frequenze dell'ordine di 10^{13} Hz. Se la frequenza è scalata di un ordine di grandezza, il coefficiente di Einstein è scalato di tre ordini di grandezza!

Dunque se per transizioni atomiche abbiamo trovato vite medie di 10 ns, per transizioni di livelli rotazionali molecolari abbiamo vite medie dell'ordine di 10^{-8} s.

Questo significa che la larghezza di riga di una transizione vibrazionale di una molecola è dell'ordine di 10 KHz.

(il prof dice che è importante avere in mente questi ordini di grandezza).

Il prof fa una divagazione : come si fa a misurare una frequenza molto alta?

La si fa 'battere' con una frequenza più bassa e nota.

Misurando i battimenti si può risalire alla frequenza alta.

Si possono realizzare anche 'catene' di questi agganciamenti di radiazioni diverse.

Con questa misura di frequenza, e poi di lunghezza d'onda, si può misurare la velocità della luce c , in base alla sua definizione (lunghezza d'onda fratto frequenza).

- esempio 3 : livelli metastabili

(55' 40")

Abbiamo detto più volte che il livello 2s dell'idrogeno è metastabile, cioè la probabilità di decadimento è molto bassa (è una transizione vietata nell'approssimazione di dipolo), e infatti la sua vita media è molto lunga, dell'ordine di $\tau = 1$ s.

Dunque, la larghezza di riga è molto piccola : 0.15 Hz !

(digressione sull'aurora boreale : l'origine sono le tempeste solari, che emettono particelle, che vengono convogliate dal campo magnetico terrestre verso i poli. Queste particelle molto energetiche riescono ad eccitare gli atomi di idrogeno, e di ossigeno liberi.

L'emissione di un elettrone da parte di un atomo libero è una transizione 'proibita', ma essendo il numero altissimo, si possono comunque osservare.

Un esempio di transizione metastabile è quella tra i livelli $2s \rightarrow 1s$ nell'atomo di idrogeno.

La frequenza di questa transizione è di 214 nm, quindi nell'ultravioletto.

Poiché è necessaria un'alta potenza, quindi un laser, e poiché non ci sono laser a questa frequenza, quello che si può fare è una transizione a due fotoni (transizione al second'ordine).

(da 1h a 1h 28' il prof divaga sulla situazione della ricerca in italia)

- Allargamento Doppler

(lez 15; 1h 28')

Fin'ora abbiamo visto dei fenomeni che causano un allargamento omogeneo rispetto alla larghezza naturale di riga.

Vediamo adesso un fenomeno che causa un allargamento inhomogeneo.

L'effetto Doppler è un effetto a noi già noto : lo riassumiamo brevemente.

Consideriamo un atomo che si muove con una certa velocità, e mandiamogli dei fotoni contro.

Se questo fotone è risonante con una transizione tra due certi livelli E_a ed E_b dell'atomo, allora può essere assorbito, a patto che siano verificate delle condizioni.

In particolare bisogna imporre che si conservi l'energia e l'impulso del sistema atomo - fotone prima e dopo l'assorbimento, trattando il tutto relativisticamente :

$$\vec{P}_{At} + \hbar \vec{k} = \vec{P}'_{At} \quad (\text{conservazione dell'impulso})$$

$$\hbar \omega = \sqrt{P'^2_{At} c^2 + (M c^2 + E_b)^2} - \sqrt{P^2_{At} c^2 + (M c^2 + E_a)^2} \quad (\text{cons. energia})$$

(bisogna a questo punto fare uno sviluppo in serie).

Se si impongono queste condizioni si trova che la frequenza a cui assorbe l'atomo è shiftata rispetto alla frequenza 'di risonanza' :

$$\omega_{ab} = \omega_0 + \vec{k} \cdot \vec{v}_{At} + \omega_0 \frac{v_{At}^2}{2 c^2} + \frac{\hbar \omega_0^2}{2 M c^2} + \dots$$

Se ci fermiamo al prim'ordine si ha :

$$\omega' = \omega_0 + \vec{k} \cdot \vec{v}_{At}$$

dove in secondo termine al secondo membro è il prodotto scalare del vettore d'onda del fotone incidente per la velocità della particella (atomo).

Questo lo abbiamo visto quando abbiamo studiato i fasci di particelle, e in quell'occasione abbiamo osservato che per un fascio di particelle, se si mandano i fotoni perpendicolarmente alla direzione del fascio, il prodotto scalare è nullo e si può dunque eliminare l'effetto Doppler al prim'ordine.

Osserviamo che riguardo ai termini di ordine superiore, quello al second'ordine, che è in funzione del quadrato della velocità delle particelle, non si può eliminare neanche in un fascio, ma solo diminuire diminuendo la velocità.

Comunque rimaniamo all'effetto Doppler al prim'ordine.

Se l'atomo si *avvicina* alla sorgente dei fotoni, si avrà uno spostamento verso il blu (aumento della frequenza) :

$$\omega' = \omega_0 + |\vec{k} \cdot \vec{v}|$$

mentre se l'atomo si *allontana* dalla sorgente dei fotoni, si avrà uno spostamento verso il rosso (diminuzione della frequenza) :

$$\omega' = \omega_0 - |\vec{k} \cdot \vec{v}|.$$

Questo effetto è del tutto uguale se è l'atomo che fa da sorgente di fotoni avendo una certa velocità rispetto al rivelatore.

Vediamo come questo effetto si ripercuote sulla larghezza della riga di emissione.

Prima di cominciare i conti osserviamo che il termine al prim'ordine dell'effetto Doppler (che è l'unico che consideriamo) è il prodotto scalare della velocità dell'atomo per il vettore d'onda del fotone.

Per semplicità scegliamo l'asse z lungo la direzione di propagazione dei fotoni. Questo significa che il contributo alla frequenza di assorbimento o emissione dell'effetto Doppler, al prim'ordine, è semplicemente la componente z della velocità degli atomi.

Ora, se supponiamo che gli atomi stanno all'equilibrio termodinamico, le loro velocità avranno una certa distribuzione : la distribuzione di Maxwell :

$$n_a(v_z) dv_z = \frac{N_a}{v^* \sqrt{\pi}} e^{-\frac{v_z^2}{v^{*2}}} dv_z$$

(numero di particelle che hanno velocità lungo z compresa tra v_z e $v_z + dv_z$)

dove N_a è il numero totale di particelle nel livello a :

$$N_a = \int n_a(v_z) dv_z$$

e v^* è la velocità più probabile :

$$v^* = \sqrt{\frac{2 K T}{M}}$$

(vedi figura a pag 279).

Vogliamo esprimere il numero di atomi con velocità lungo z compresa tra v_z e $v_z + dv_z$ anziché in funzione della velocità, in funzione della frequenza effettiva di emissione o assorbimento.

Infatti l'effetto Doppler mette in relazione la velocità lungo z con la frequenza 'effettiva' di emissione o assorbimento, e quindi possiamo fare un 'cambio di variabile' :

$$\begin{aligned} \omega &= \omega_0 + k v_z & \omega &= \omega_0 + k v_z \\ d\omega &= k dv_z & \omega &= \omega_0 + k v_z \end{aligned}$$

ma anche, considerando che $k = \frac{2\pi}{\lambda}$, e considerando che il fotone incidente è in risonanza con la frequenza propria della transizione ω_0 , $k = \frac{\omega_0}{c}$ e dunque :

$$\begin{aligned} v_z &= \frac{(\omega - \omega_0) c}{\omega_0} \\ dv_z &= \frac{c d\omega}{\omega_0} \end{aligned}$$

e dunque il numero di particelle con frequenza effettiva di emissione o assorbimento compresa tra ω e $\omega + d\omega$ è

$$n_a(\omega) d\omega = \frac{c N_a}{\omega_0 v^* \sqrt{\omega}} e^{-\frac{c(\omega - \omega_0)^2}{\omega_0 v^{*2}}} d\omega.$$

Adesso è facile dal numero di particelle che emettono arrivare all'intensità di radiazione emessa, semplicemente scrivendo che sono proporzionali, tramite un certo fattore di proporzionalità I_0 :

$$\begin{aligned} I(\omega) &= I_0 e^{-\frac{c(\omega - \omega_0)^2}{\omega_0 v^{*2}}} \\ I(\omega) &= I_0 g(\omega - \omega_0) \end{aligned}$$

e, se stabiliamo che la costante I_0 è una costante di normalizzazione, si ha :

$$\int I(\omega) d\omega = 1$$

$$I_0 = \frac{1}{\int g(\omega \omega_0) d\omega}$$

$$I_0 = \frac{1}{\int e^{-\frac{c(\omega \omega_0)^2}{v^* \omega_0}} d\omega}$$

[...]

$$I_0 = \frac{c}{\sqrt{\pi} \omega_0}$$

e quindi

$$I(\omega) = \frac{c}{\sqrt{\pi} \omega_0} e^{-\frac{(\omega \omega_0)^2 c}{v^* \omega_0}}$$

Ora, questa è una curva a campana, e in particolare è una gaussiana.

Facciamo la seguente posizione :

$$\Delta \omega_D = 2 \frac{\omega_0 v^*}{c} \sqrt{\ln 2}$$

$$\Delta \omega_D = \frac{2 \omega_0}{c} \sqrt{\frac{2 K T}{M}} \sqrt{\ln 2}.$$

Questa è la larghezza a metà altezza di questa 'campana', che è gaussiana. Infatti, il massimo della 'campana' si ha per $\omega = \omega_0$, quando l'esponenziale vale 1 :

$$I(\omega_0) = \frac{c}{\sqrt{\pi} \omega_0} e^{-\frac{(\omega_0 \omega_0)^2 c}{v^* \omega_0}}$$

$$I(\omega_0) = \frac{c}{\sqrt{\pi} \omega_0} e^0$$

$$I(\omega_0) = \frac{c}{\sqrt{\omega_0} \omega_0}.$$

Osserviamo che se definissi la quantità $\omega_0 D$ senza quel fattore numerico $\sqrt{\ln 2}$ non sarebbe la larghezza a metà altezza, ma la larghezza quando la funzione vale $1/e$ del valore nel massimo :

$$I(\omega_0) \pm \frac{\omega_0 v^*}{c} = \frac{c}{\sqrt{\omega_0} \omega_0} e^{\frac{\omega_0 v^*}{c \omega_0} \omega_0^2}$$

$$I(\omega_0) \pm \frac{\omega_0 v^*}{c} = \frac{c}{\sqrt{\omega_0} \omega_0} e^{\frac{\omega_0 v^*}{v^* \omega_0} \omega_0^2}$$

$$I(\omega_0) \pm \frac{\omega_0 v^*}{c} = \frac{c}{\sqrt{\omega_0} \omega_0} e^{\omega_0^2}.$$

Questo è il motivo per cui si mette quel fattore correttivo :

$$I(\omega_0) \pm \frac{\omega_0 v^*}{c} \sqrt{\ln 2} = \frac{c}{\sqrt{\omega_0} \omega_0} e^{\frac{\omega_0 v^* \sqrt{\ln 2}}{c \omega_0} \omega_0^2}$$

$$I(\omega_0) \pm \frac{\omega_0 v^*}{c} \sqrt{\ln 2} = \frac{c}{\sqrt{\omega_0} \omega_0} e^{\frac{\omega_0 v^* \sqrt{\ln 2}}{v^* \omega_0} \omega_0^2}$$

$$I(\omega_0) \pm \frac{\omega_0 v^*}{c} \sqrt{\ln 2} = \frac{c}{\sqrt{\omega_0} \omega_0} e^{\omega_0^2 \ln 2}$$

$$I(\omega_0) \pm \frac{\omega_0 v^*}{c} \sqrt{\ln 2} = \frac{c}{\sqrt{\omega_0} \omega_0} \frac{1}{2} \quad (\text{ricorda : } a \ln x = \ln x^a).$$

Esplicitando il valore di $\sqrt{\ln 2}$ si ha :

$$I(\lambda) = \frac{c}{\sqrt{\lambda} \lambda_0} e^{-\frac{(\lambda - \lambda_0)^2}{0.36 \lambda_D^2}}$$

Se passiamo dalla pulsazione alla frequenza abbiamo :

$$\lambda_D = 7.16 \cdot 10^{17} \lambda_0 \sqrt{\frac{T}{M}}$$

Riassumendo, le cose rilevanti sono :

- la distribuzione in frequenza dell'intensità, a causa dell'effetto Doppler (allargamento Doppler) è una campana gaussiana
- la larghezza di questa campana (larghezza di riga Doppler) :
 - * è proporzionale alla frequenza (più cresce la frequenza più è grande la larghezza di riga)
 - * è direttamente proporzionale alla radice della temperatura (dunque non è una buona idea diminuire la larghezza di riga diminuendo la temperatura).

Esempi numerici :

1) laser He-Ne

la lunghezza d'onda è $\lambda = 6328 \text{ \AA}$, supponiamo una temperatura di $T = 300\text{K}$, mettendo questi valori nella formula viene una larghezza di riga di :

$$\lambda_D = 1.2 \text{ GHz}$$

2) sodio ($3s \rightarrow 3p_{1/2}$)

la lunghezza d'onda della transizione è $\lambda = 5890 \text{ \AA}$, supponiamo una temperatura di $T = 500\text{K}$, mettendo questi valori nella formula viene una larghezza di riga di :

$$\lambda_D = 1.7 \text{ GHz}$$

che possiamo confrontare con la larghezza naturale di riga calcolata in precedenza, che era di

$$\lambda_{\text{nat}} = 10 \text{ MHz.}$$

3) transizione Lyman α ($2p \rightarrow 1s$)

$$T = 1000\text{K}; \quad \lambda = 1216 \text{ \AA}$$

$$\Delta\nu_D = 5.6 \text{ GHz} \quad \Delta\lambda_D \approx 0.02 \text{ \AA}.$$

4) laser a CO_2 (J_i, v_i)

se consideriamo una transizione molecolare, la lunghezza d'onda è più grande (differenza di energia più stretta) e dunque la frequenza è più bassa :

$$\lambda = 10 \text{ \mu m}, \quad T = 300\text{K}.$$

La larghezza naturale di riga è

$$\Delta\nu_{\text{nat}} = 10 \text{ KHz}$$

mentre l'allargamento Doppler è

$$\Delta\nu_D = 56 \text{ MHz}$$

Commenti : in generale l'allargamento Doppler è diversi ordini di grandezza più grande della larghezza naturale di riga (vedi figura pag 281).

Dunque è abbastanza importante riuscire ad eliminare, o comunque ridurre l'allargamento Doppler.

Abbiamo visto un esempio di allargamento omogeneo (larghezza 'naturale' di riga), legato alla vita media del livello, che si definisce omogeneo perché è uguale per tutti gli atomi.

Abbiamo poi visto l'allargamento Doppler, che è non omogeneo, perché è peculiare per ogni atomo, o particella.

La forma dell'allargamento inhomogeneo è il risultato del contributo dei vari tipi di atomo (questa frase non l'ho capita, ma mi suggerisce qualcosa, perché la forma è gaussiana, e mi suggerisce un 'fatto statistico').

In generale tutti gli allargamenti omogenei presentano una forma lorentziana, e tutti gli allargamenti inhomogenei presentano una forma gaussiana.

Il prof commenta la figura a pag 281.

Sono una lorentziana e una gaussiana, con la stessa larghezza a metà altezza ed entrambe normalizzate.

La peculiarità è che la lorentziana 'ha delle code lunghe', cioè va più lentamente a zero della gaussiana.

- profilo di Voight

(lez 16, 6' 20")

Per come abbiamo portato avanti la trattazione fin qui, sembrerebbe che l'allargamento Doppler (allargamento inhomogeneo) è in qualche modo slegato dall'allargamento 'naturale' (allargamento omogeneo).

infatti abbiamo considerato il fatto che gli atomi hanno una certa distribuzione di velocità, ma abbiamo supposto che emettono una frequenza 'monocromatica'.

In realtà quando l'atomo assorbe e riemette, anche se teniamo conto dell'effetto Doppler, c'è comunque l'effetto della vita media finita ('risposta' dell'atomo).

Dunque la 'forma di riga' non è nè prettamente gaussiana nè prettamente lorentziana, ma è una convoluzione delle due!

(8' 17") consideriamo un atomo con una certa velocità. Questo atomo assorbirà o emetterà ad una certa frequenza ν , ma lo fanno con una loro risposta, che è lorentziana. Quindi se grafichiamo in un piano che in ascissa ha sia la velocità che la frequenza, è come se avessimo tante lorentziane, alle varie frequenze, che però sono pesate dal valore della gaussiana in quel punto. (vedi prima figura a pag 282). L'effettivo profilo di riga è la somma delle lorentziane pesate con il valore della gaussiana.

Ma questo matematicamente corrisponde alla convoluzione.

Questo profilo che otteniamo come convoluzione si chiama profilo di Voight.

Se la larghezza naturale è trascurabile rispetto alla larghezza Doppler, possiamo considerare le lorentziane come delle delta di Dirac, e dunque la convoluzione coincide con la Gaussiana.

Se la larghezza naturale non è più trascurabile dobbiamo cominciare a tenerne conto.

Questo profilo di Voight ha solo un'espressione integrale :

$$I(\nu) = C \int_0^{\infty} e^{-\frac{\nu_0 - \nu}{u}} \cdot \frac{1}{(\nu - \nu')^2 + \frac{\Gamma^2}{4}} d\nu'$$

che però non si sa risolvere. Quindi il profilo di Voight non ha un'espressione analitica, e quindi si può trattare solo numericamente.

Conclusioni

Allargamenti inhomogenei sono essenzialmente due :

- nei gas l'allargamento Doppler,
- nei solidi la presenza di impurezze, e in particolare il loro potenziale, provoca degli spostamenti dei livelli, con un effetto che essenzialmente è l'effetto Stark.

Adesso invece consideriamo gli allargamenti omogenei.

Ce ne sono almeno altri due o tre.

In alcuni casi si hanno degli allargamenti omogenei (profilo lorentziano) che sono anche 'dominanti' rispetto a quelli inhomogenei, e in presenza dei quali la riga 'effettiva' può risultare lorentziana.

- allargamento per collisioni

(11')

Vediamo un allargamento omogeneo dovuto alle collisioni.

Consideriamo due specie di particelle, A e B.

Fintanto che stanno lontani, i due atomi hanno i loro livelli.

Se si avvicinano (collisione) si ha un 'sistema complessivo'.

Si parla di molecola 'istantanea' (quasi-molecola) : si modificano i livelli : potenziale

Se in quell'istante l'atomo emette o assorbe, il fotone relativo non è più quello relativo alla transizione atomica.

La 'forma di riga' presenta delle differenze rispetto alla forma di riga naturale (lorentziana) della transizione atomica : il centro si sposta (shift) si ha un allargamento, e il profilo diventa anche asimmetrico.

C'è una branca della fisica che indaga su queste modifiche del profilo di riga per risalire ai 'potenziali quasimolecolari', della 'quasimolecola' istantanea che si forma durante l'urto.

Il potenziale che si crea è del tipo :

$$\square V_k(r) = \frac{C_n^k}{r^n}$$

dove i parametri n e k variano a seconda del tipo di particella :
 $n=2$ per particelle cariche, $n=3$ per collisioni 'dipolo dipolo', etc.

Questo cambia anche il 'range' del potenziale (corto range o lungo range).

Le collisioni possono essere

-di tipo elastico, in cui l'energia delle particelle non varia, ma quello che può cambiare è la fase della funzione d'onda

- di tipo anelastico, in cui c'è scambio di energia. Quando una delle due specie si diseccita, cedendo energia all'altra, si parla di 'quenching'.

In alcuni casi addirittura la specie che riceve energia si può ionizzare (effetto Penning).

Quando è che queste collisioni diventano importanti e quando invece si possono trascurare?

Essenzialmente ci sono due parametri da considerare.

Un primo parametro è la durata della collisione.

Questa durata è legata alla 'sezione d'urto della collisione', che in prima approssimazione può essere considerata come la somma dei raggi. Per avere un ordine di grandezza si pensi al picosecondo.

Un altro parametro cruciale è poi la 'frequenza di collisione', ossia il suo inverso : il tempo medio tra due collisioni successive.

Questo tempo dipende dalla velocità relativa delle particelle, dalla sezione d'urto della collisione, e dalla densità delle particelle, ossia dal libero cammino medio.

Una stima : supponendo di avere 10^{14} particelle/cm³, (pressione di 1 millitorr) la frequenza di 10^5 Hz. Dunque il tempo tra una collisione e l'altra è 10^{-5} sec.

Bisogna confrontare il tempo tra una collisione e l'altra con la vita media dei livelli eccitati.

Il tempo tra una collisione e l'altra dipende dalla densità di particelle, e dunque dalla pressione.

Se la pressione è tale che la densità di particelle è $N < 10^{16}$ particelle/cm³ si ha

$$T_c \gg \tau_N \gg \tau_e$$

dove [...]

e dunque le collisioni sono trascurabili.

Se invece la pressione è tale che la densità di particelle è $N < 10^{20}$ particelle/cm³ si ha

$$T_c \approx \tau_N \gg \tau_e$$

e dunque le collisioni non sono più trascurabili, e producono allargamento e shift delle righe.

[...]

lez 16, 28'≈

[...]

In definitiva una riga, oltre all'allargamento naturale, presenta un allargamento 'collisionale' (legato alla pressione).

Questo allargamento, facendo i conti, viene pari a (vedi pag 293) :

$$\Delta \nu_{\text{coll}} = N_R \bar{v} \sigma_B$$

dove N_R è il numero di particelle nel livello eccitato in questione, \bar{v} è la velocità media delle particelle, e σ_B è la 'sezione d'urto di broadening', il parametro che descrive il fenomeno.

Per maggiore semplicità dal prodotto della densità di particelle N per la velocità media \bar{v} possiamo passare alla pressione tramite la relazione $N \bar{v} = \frac{P}{K T}$, e

dunque l'allargamento collisionale diventa

$$\Delta \nu_{\text{coll}} = a P.$$

Oltre all'allargamento, le collisioni provocano anche uno shift del centro della riga, data dal prodotto sempre di $N \bar{v}$, moltiplicato questa volta per una 'sezione d'urto di shift' σ_s .

Quello che conta, per quantificare questo 'allargamento collisionale' o 'allargamento per pressione' è il valore del coefficiente a .

Come valore di riferimento si può dare

$$a \approx 5 \text{ MHz/torr}$$

Gli shift invece sono dell'ordine di 0.05 MHz/torr
(40')

- **allargamento per tempo di volo**
(41' pag 297)

Il tempo per cui la particella interagisce con la radiazione dipende dalla 'lunghezza'

(durata) del fascio di radiazione (laser), o dallo 'spot' (dimensioni trasversali) se il fascio è perpendicolare al passaggio di particelle.

Nel modello dell'oscillatore forzato, è come se la forzatura dura un tempo finito (oscillatore troncato).

Bisogna confrontare questi tempi con le vite medie dei livelli.

Può sembrare un effetto trascurabile, ma se il fascio viene focalizzato molto (per aumentare l'intensità) può diventare importante

[...]

altre collisioni che provocano allargamento :

- + collisioni atomo - ione
- + collisioni atomo - elettrone
- + collisioni atomo - parete
- + collisioni atomo fonone (nei reticoli dei solidi)

- cause di allargamento di riga nei solidi :

collisioni ioni fononi

(vedi pag 299, seconda metà)

Questo studio è importante ai fini dei laser

Gli allargamenti di riga che si hanno nel laser a rubino e nel laser a neodimio sono dovuti principalmente alle collisioni ioni - fononi

(vedi figura pag 299)

l'allargamento di riga è di 4 cm^{-1} . ricordiamo che 1 cm^{-1} equivale a 30 GHz , e quindi si ha una larghezza di riga di 120 GHz , a fronte dei 1 GHz dell'allargamento Doppler.

Tuttavia questa è la larghezza della riga di emissione della semplice transizione. Vedremo che la larghezza di riga della radiazione laser è molto minore.

Osserviamo anche che a temperatura assoluta nulla, quando i fononi non ci sono più, l'allargamento non va a zero, ma è presente un allargamento inhomogeneo (tipo effetto Doppler, forma di riga gaussiana).

La causa è l'inomogeneità del campo nei siti delle impurezze.

a pag 300 c'è una tabella riassuntiva.

Nei liquidi gli allargamenti per collisioni sono importanti : allargamenti dell'ordine di

300 cm⁻¹.

- tecniche di 'rimozione' dell'allargamento Doppler
(lez 16, 56' ≈)

Consideriamo un certo profilo di riga.

Questo profilo è un 'profilo di Voight', convoluzione di profili lorentziani (allargamento naturale) con un profilo gaussiano (allargamento Doppler).

Per riottenere il profilo lorentziano dobbiamo applicare un procedimento 'inverso alla convoluzione'.

Questo procedimento è il 'fit', cioè la stima fatta col metodo dei minimi quadrati (metodo del χ^2).

Per sommi capi : uno già deve sapere che tipo di curva vuole ottenere, nel nostro caso una gaussiana.

Il metodo del χ^2 consiste nel fare la sommatoria dei quadrati di tutti gli scarti tra il punto sperimentale e il punto teorico (cioè della curva teorica a cui stiamo fittando i dati sperimentali) e si cerca di minimizzare questa sommatoria.

In pratica la curva teorica è individuata da certi parametri.

Allora si parte da certe stime iniziali dei parametri, poi si fanno variare, e si vede se questo fa diminuire o aumentare la somma degli scarti quadratici. Con tentativi successivi si trova il valore del parametro che minimizza la sommatoria. Poi si passa al prapametro successivo.

Si itera più volte ricominciando ciclicamente con tutti i parametri.

Il grosso problema è che se la larghezza della lorentziana è piccola gli errori con cui si stima il fit sono molto grossi : ci sono molte curve che fittano bene i punti sperimentali.

Una stima possibile dell'errore è il raggio del cerchio osculatore del minimo.

(lez 16; 1h 04' 40")

(1h 8' 16")

Il prof prende uno spettro della 'sacrica in un gas di ossigeno e neon' (vedi pag 301).

Il prof accenna al motivo per il quale alcuni picchi sono positivi ed altri sono negativi.

È legato a come è realizzato questo spettro : non si tratta di uno spettro per fluorescenza. È uno spettro ottenuto per effetto opto-galvanico (effetto osservato per la prima volta da Penning, ad Hendoven).

Si manda della radiazione in una scarica che si produce in un gas.

La scarica ciene perturbata dalla radiazione che la percorre.

Addirittura la scarica può essere proprio spenta dalla perturbazione della radiazione.

Se si 'tuna' la radiazione, si avrà una perturbazione della scarica, e se si spanna su tutte le frequenze, con un amperometro si leggono le variazioni di corrente della scarica.

Così facendo si possono indagare delle righe, che possono essere positive o negative.

Andiamo a considerare adesso la struttura dei livelli dell'ossigeno.

Si hanno in tutto 9 possibili transizioni.

Tuttavia queste 9 transizioni sono raggruppate in 3 gruppi di 3 transizioni. Le righe di ogni gruppo sono poco risolte, e dunque quello che si osserva sono tre profili, ognuno dei quali è la convoluzione di tre transizioni molto vicine.

La causa della scarsa risoluzione è proprio l'allargamento Doppler.

Con un monocromatore, che in genere ha una risoluzione più bassa, si iniziano anche a confondere due dei tre picchi.

A metà tra i tre picchi c'è un 'picco tecnico' chiamato 'cross-over', che è dovuto solo alla tecnica di rimozione dell'allargamento.

- descrizione della tecnica di rimozione (tecniche di spettroscopia non lineare, proposte da Hensch)
(1h 19' 00")

Che succede se mandiamo della luce coerente su una riga allargata inhomogeneamente?.

Supponiamo di mandare una luce molto monocromatica in un campione di gas. Non tutto gli atomi assorbiranno questa radiazione, ma solo quelli che hanno una componente di velocità lungo la direzione della radiazione (diciamo l'asse z), tale da vedere la frequenza della radiazione pari alla frequenza di risonanza di una sua transizione.

Gli altri atomi non vedono la radiazione.

Allora, se andiamo a vedere la distribuzione in velocità degli atomi (Maxwell Boltzmann), per il livello 'basso' ci sarà un 'buco' in corrispondenza della velocità di cui sopra, mentre nel livello eccitato comparirà un picco di atomi in corrispondenza di quella velocità.

Se si fanno i conti, il coefficiente di assorbimento del campione di gas, in presenza di questa radiazione, ha anch'esso un profilo in frequenza con un buco, in corrispondenza della frequenza di risonanza della transizione degli atomi in questione, in quanto la radiazione ha un po' spopolato il livello.

Si dimostra inoltre che la larghezza del 'buco' coincide con la larghezza di riga

‘naturale’ (profilo omogeneo).

L’idea è dunque di utilizzare due laser : un primo laser ‘provoca’ lo spopolamento, arrivando alla saturazione (ma solo per gli atomi con la giusta velocità), e un secondo laser, molto debole, che fa un’analisi in assorbimento del campione, spazzando lo spettro di frequenza.

In questo modo abbiamo la curva di assorbimento che abbiamo descritto prima, e possiamo misurare sia le frequenze in corrispondenza delle quali si ha ‘il buco’ (frequenze di risonanza con le transizioni) sia in generale il profilo dei buchi, che è il profilo naturale di riga.

Una buona idea è quella di mandare i due fasci laser in maniera ‘contropropagante’

* apparato sperimentale *

(lez 1, 1h 27' 00")

[...]