

Seria 2: SZEROKOŚĆ LINII WIDMOWYCH

Grzegorz Jaczewski

Niniejsza notatka może zawierać błędy i nieścisłości. Zachęcam do dzielenia się wszelkimi uwagami.

Zadanie 1

Współczynnik absorpcji materiału zależy od długości fali światła w następujący sposób:

$$\alpha(\lambda) = \alpha_0 \exp \left[-\ln 2 \cdot \left(2 \cdot \frac{\lambda - \lambda_0}{\Delta\lambda} \right)^2 \right], \quad (1)$$

gdzie $\alpha_0 = 1 \text{ cm}^{-1}$, $\Delta\lambda$ ma sens pełnej szerokości połówkowej funkcji Gaussa. Jaka jest szerokość połówkowa linii absorpcyjnej zarejestrowanej dla płytki wykonanej z tego materiału o grubościach: a) 0,01 cm, b) 1 cm, c) 10 cm?

Do rozwiązania tego zadania posłużymy się prawem Lamberta-Beera

$$I(\lambda, z) = I_0 e^{-\alpha(\lambda)z}, \quad (2)$$

które opisuje zanik promieniowania o długości fali λ po przebyciu drogi z w materiale o współczynniku absorpcji $\alpha(\lambda)$. Zależność współczynnika absorpcji od długości fali przedstawiono na Obrazku 1. Spodziewamy się, że widmo absorpcyjne (a więc natężenie mierzone po przejściu przez całą grubość próbki d) również zadane będzie profilem gaussowskim (patrz Obrazek 2). Wartość I_{min} odpowiada maksymalnemu współczynnikowi absorpcji $\alpha(\lambda_0) = \alpha_0$. Mamy zatem

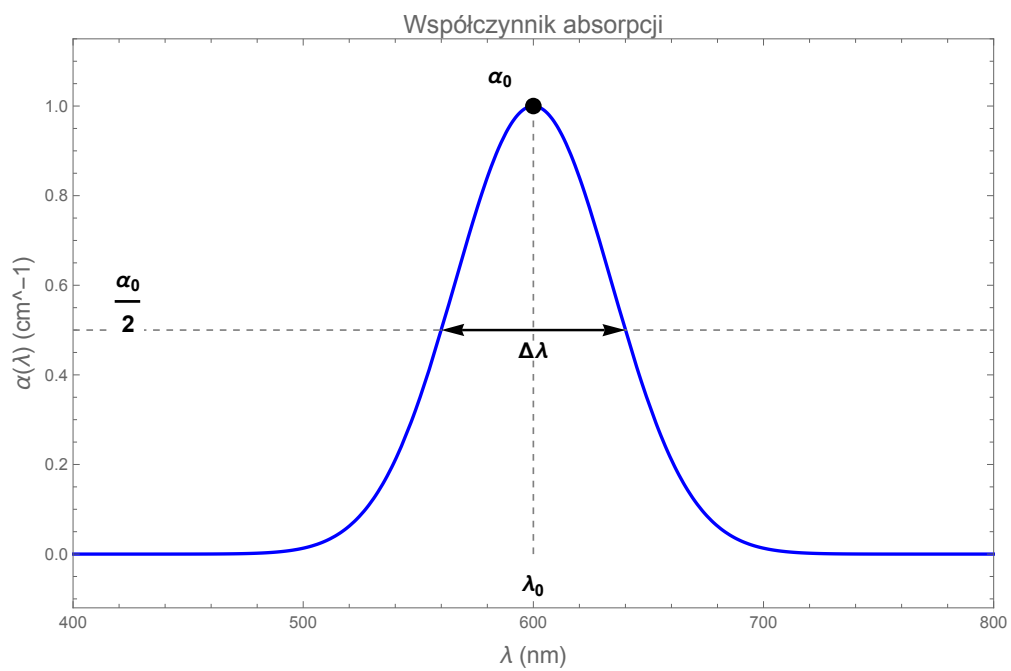
$$\frac{I_0 + I_{min}}{2} = I(\lambda_0 \pm \frac{\delta\lambda}{2}, d). \quad (3)$$

Z prawa Lamberta-Beera wnioskujemy, że $I_{min} = I_0 e^{-\alpha_0 d}$, a więc

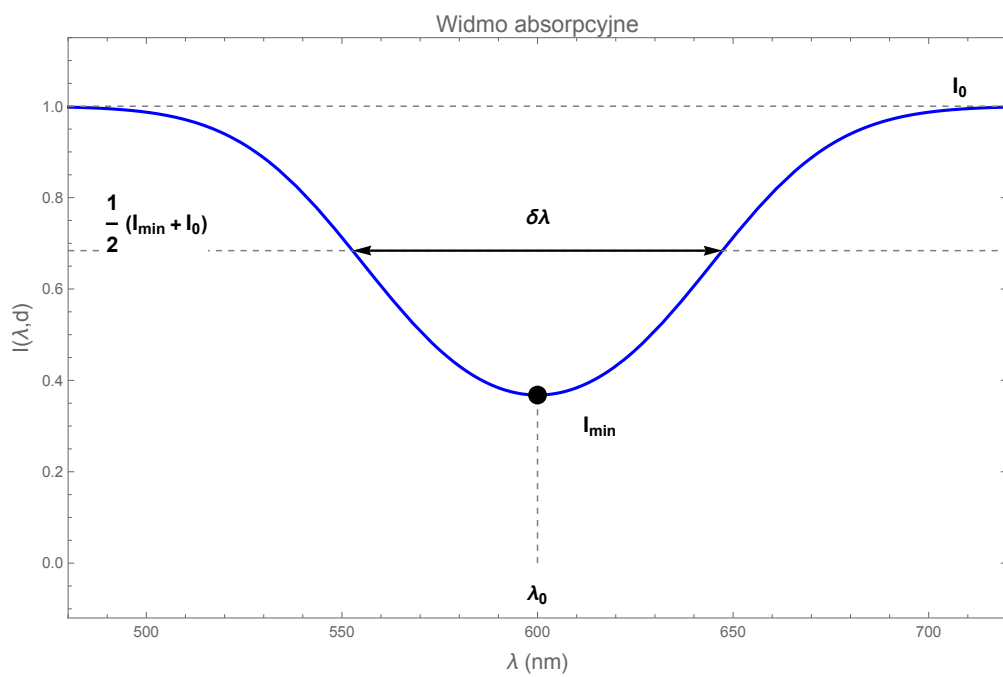
$$\frac{I_0 + I_0 e^{-\alpha_0 d}}{2} = I(\lambda_0 \pm \frac{\delta\lambda}{2}, d), \quad (4)$$

$$\frac{I_0 + I_0 e^{-\alpha_0 d}}{2} = I_0 \exp \left[-\alpha_0 \exp \left(-\ln 2 \cdot \left(2 \cdot \frac{\lambda_0 \pm \delta\lambda/2 - \lambda_0}{\Delta\lambda} \right)^2 \right) d \right], \quad (5)$$

$$\frac{1 + e^{-\alpha_0 d}}{2} = \exp \left[-\alpha_0 \exp \left(-\ln 2 \cdot \left(\frac{\delta\lambda}{\Delta\lambda} \right)^2 \right) d \right] \quad (6)$$



Obrazek 1: Zależność współczynnika absorpcji od długości fali dla przykładowych wartości $\alpha_0 = 1 \text{ cm}^{-1}$, $\lambda_0 = 600 \text{ nm}$, $\Delta\lambda = 80 \text{ nm}$.



Obrazek 2: Przewidywany kształt widma absorpcyjnego.

Dla małych wartości d (np. 0,01 cm) stosujemy przybliżenie $e^{-\alpha_0 d} \approx 1 - \alpha_0 d$. Równanie (6) przyjmuje wówczas postać

$$1 - \frac{\alpha_0 d}{2} = 1 - \alpha_0 d \exp \left[-\ln 2 \cdot \left(\frac{\delta \lambda}{\Delta \lambda} \right)^2 \right], \quad (7)$$

$$\frac{1}{2} = \exp \left[-\ln 2 \cdot \left(\frac{\delta \lambda}{\Delta \lambda} \right)^2 \right], \quad (8)$$

$$-\ln 2 = -\ln 2 \cdot \left(\frac{\delta \lambda}{\Delta \lambda} \right)^2, \quad (9)$$

$$\frac{\delta \lambda}{\Delta \lambda} = 1, \quad (10)$$

$$\delta \lambda = \Delta \lambda. \quad (11)$$

Widzimy zatem, że jeśli absorpcja jest mała to kształt linii absorpcyjnej odzwierciedla kształt współczynnika absorpcji.

Jeśli nie zrobimy żadnych przybliżeń (np. dla $d = 1$ cm), to bezpośrednio atakujemy równanie (6)

$$\frac{1 + e^{-\alpha_0 d}}{2} = \exp \left[-\alpha_0 \exp \left(-\ln 2 \cdot \left(\frac{\delta \lambda}{\Delta \lambda} \right)^2 \right) d \right], \quad (12)$$

$$\ln \left[\frac{1}{2} (1 + e^{-\alpha_0 d}) \right] = -\alpha_0 d \exp \left[-\ln 2 \cdot \left(\frac{\delta \lambda}{\Delta \lambda} \right)^2 \right], \quad (13)$$

$$\ln \left\{ -\frac{1}{\alpha_0 d} \ln \left[\frac{1}{2} (1 + e^{-\alpha_0 d}) \right] \right\} = -\ln 2 \cdot \left(\frac{\delta \lambda}{\Delta \lambda} \right)^2, \quad (14)$$

$$\left(\frac{\delta \lambda}{\Delta \lambda} \right)^2 = -\frac{\ln \left\{ -\frac{1}{\alpha_0 d} \ln \left[\frac{1}{2} (1 + e^{-\alpha_0 d}) \right] \right\}}{\ln 2}. \quad (15)$$

Po podstawieniu danych otrzymujemy wynik

$$\delta \lambda = 1,18 \Delta \lambda. \quad (16)$$

Widzimy zatem, że większa absorpcja poszerzyła obserwowaną linię widmową.

Dla dużych wartości d (np. 10 cm) przybliżamy $e^{-\alpha_0 d} \approx 0$. Równanie (6) przybiera postać

$$\frac{1}{2} = \exp \left[-\alpha_0 \exp \left(-\ln 2 \cdot \left(\frac{\delta \lambda}{\Delta \lambda} \right)^2 \right) d \right], \quad (17)$$

$$-\ln 2 = -\alpha_0 d \exp \left[-\ln 2 \cdot \left(\frac{\delta \lambda}{\Delta \lambda} \right)^2 \right], \quad (18)$$

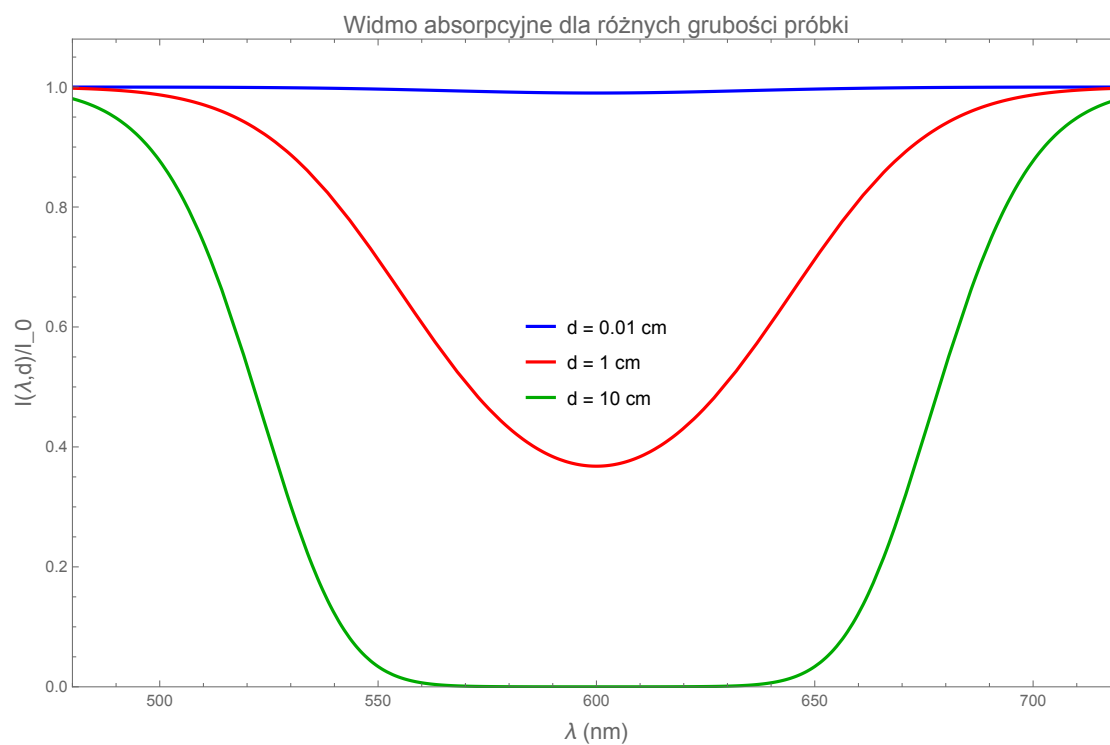
$$\ln \left(\frac{\ln 2}{\alpha_0 d} \right) = -\ln 2 \cdot \left(\frac{\delta \lambda}{\Delta \lambda} \right)^2, \quad (19)$$

$$\left(\frac{\delta \lambda}{\Delta \lambda} \right)^2 = -\frac{\ln \left(\frac{\ln 2}{\alpha_0 d} \right)}{\ln 2}. \quad (20)$$

Po podstawieniu danych liczbowych otrzymujemy

$$\delta \lambda = 1,96 \Delta \lambda, \quad (21)$$

a więc mamy jeszcze większe poszerzenie obserwowanej linii.



Obrazek 3: Widma absorpcyjne dla różnych grubości próbki.

Zadanie 2

Znajdź kształt i szerokość widma gaussowskiego impulsu światła, w którym zależność natężenia pola elektrycznego od czasu dana jest wzorem:

$$E(t) = E_0 e^{i\omega_0 t} e^{-t^2/\tau^2}. \quad (22)$$

Podobnie jak w poprzednim zadaniu interesować nas będzie natężenie promieniowania elektromagnetycznego. Natężenie jest zdefiniowane jako uśredniony po czasie moduł wektora Poyntinga

$$I = \langle |\vec{S}| \rangle = \langle |\frac{1}{\mu_0} \vec{E}(t) \times \vec{B}(t)| \rangle. \quad (23)$$

Jako, że dla fali elektromagnetycznej zachodzi

$$|\vec{B}| = \frac{|\vec{E}|}{c} \quad (24)$$

oraz pola $\vec{E}$ i $\vec{B}$ są do siebie prostopadłe to zachodzi

$$I = \frac{1}{\mu_0 c} \langle |\vec{E}(t)|^2 \rangle = \varepsilon_0 c \langle |\vec{E}(t)|^2 \rangle. \quad (25)$$

Alternatywnie, zamiast z definicji wektora $\vec{S}$ możemy skorzystać z zależności

$$|\vec{S}| = cu = c \left(\frac{1}{2} \varepsilon_0 |\vec{E}(t)|^2 + \frac{1}{2\mu_0} |\vec{B}(t)|^2 \right), \quad (26)$$

wiążącej gęstość energii pola elektromagnetycznego u z modułem wektora Poyntinga. Zakładamy, że pole elektryczne możemy zapisać w postaci

$$E(t) = E_0(t) e^{i\omega_0 t}, \quad (27)$$

gdzie $E_0(t)$ zmienia się powoli w stosunku do szybko oscylującego $e^{i\omega_0 t}$. Mamy zatem

$$I(t) = \varepsilon_0 c |E_0(t)|^2 \langle |e^{i\omega_0 t}|^2 \rangle. \quad (28)$$

W tym miejscu musimy zachować szczególną ostrożność. Naiwnie chciałoby się policzyć średnią jako

$$\langle |e^{i\omega_0 t}|^2 \rangle = \frac{1}{T} \int_0^T e^{i\omega_0 t} e^{-i\omega_0 t} dt = 1, \quad (29)$$

gdzie

$$\omega_0 = \frac{2\pi}{T}. \quad (30)$$

Musimy jednak pamiętać, że polem które jest obserwowane w rzeczywistości jest

$$E(t) = E_0(t) \operatorname{Re}\{e^{i\omega_0 t}\} = E_0(t) \cos(\omega_0 t). \quad (31)$$

Jeśli chcemy poprawnie uśrednić po czasie, musimy porzucić wygodną postać $e^{i\omega_0 t}$ i przyjąć, że

$$I(t) = \varepsilon_0 c |E_0(t)|^2 \langle \cos^2(\omega_0 t) \rangle = \varepsilon_0 c |E_0(t)|^2 \frac{1}{T} \int_0^T \cos^2(\omega_0 t) dt = \frac{1}{2} \varepsilon_0 c |E_0(t)|^2. \quad (32)$$

Od tej pory dla wygody będziemy pisać

$$I(t) = I_0 e^{-2t^2/\tau^2}. \quad (33)$$

Podobnie jak w poprzednim zadaniu i tym razem wyznaczmy sobie szerokość połówkową Δt tego rozkładu. Jako, że maksimum $I(t)$ przypada na $t = 0$ i jest to funkcja parzysta to musi zachodzić

$$I\left(\pm \frac{\Delta t}{2}\right) = \frac{1}{2} I_0, \quad (34)$$

$$I_0 e^{-2(\Delta t/2)^2/\tau^2} = \frac{1}{2} I_0, \quad (35)$$

$$-2(\Delta t/2)^2/\tau^2 = -\ln 2, \quad (36)$$

$$\Delta t = \tau \sqrt{2 \ln 2}. \quad (37)$$

Aby otrzymać widmo promieniowania musimy obliczyć transformatę Fouriera pola elektrycznego

$$\begin{aligned} \tilde{E}(\omega) &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} E(t) e^{-i\omega t} dt = \frac{E_0}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-t^2/\tau^2} e^{i(\omega_0 - \omega)t} dt = \\ &= \left| x = \frac{t}{\tau} + i(\omega_0 - \omega) \frac{\tau}{2} \right| = \frac{E_0 \tau}{\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{\tau^2(\omega - \omega_0)^2}{4}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-x^2} dx = \frac{E_0 \tau}{\sqrt{2}} e^{-\frac{\tau^2(\omega - \omega_0)^2}{4}}, \end{aligned} \quad (38)$$

co daje nam widmo

$$\tilde{I}(\omega) = \tilde{I}_0 e^{-\frac{\tau^2(\omega - \omega_0)^2}{2}} \propto |\tilde{E}(\omega)|^2. \quad (39)$$

Obliczamy szerokość połówkową $\Delta\omega$ według znanej już procedury

$$\tilde{I}\left(\omega_0 \pm \frac{\Delta\omega}{2}\right) = \frac{\tilde{I}_0}{2}, \quad (40)$$

$$\frac{1}{2} = e^{-\frac{\Delta\omega^2}{4} \cdot \frac{\tau^2}{2}}, \quad (41)$$

$$\ln 2 = \frac{\Delta\omega^2 \tau^2}{8}, \quad (42)$$

$$\Delta\omega = \frac{1}{\tau} \sqrt{8 \ln 2}. \quad (43)$$

Zachodzi zatem

$$\Delta\omega \cdot \Delta t = 4 \ln 2 = \text{const.} \quad (44)$$

Wynika z tego, że im krótszy impuls tym szersze widmo zaobserwujemy. Jest to zależność typowa dla zmiennych powiązanych ze sobą przez transformatę Fouriera. Jednym z jej przejawów jest znana z mechaniki kwantowej zasada nieoznaczoności.

Zadanie 3

Gaz atomów emitujących promieniowanie elektromagnetyczne o częstotliwości ω_0 znajduje się pod ciśnieniem. Zakładając, że średni czas między zderzeniami τ_z jest dużo mniejszy od czasu życia atomów w stanie wzbudzonym τ_0 , znaleźć poszerzenie linii emisyjnej wskutek zderzeń między atomami.

Zakładamy, że atomy emitują promieniowanie pomiędzy zderzeniami

$$E(t) = \begin{cases} E_0 e^{i\omega_0 t}, & 0 < t < T, \\ 0, & t \geq T, t \leq 0, \end{cases} \quad (45)$$

gdzie T czas po którym nastąpiło zderzenie. W dziedzinie częstotliwości możemy zapisać tranformatę Fouriera pola elektrycznego

$$\tilde{E}_T(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_0^T E_0 e^{i\omega_0 t} e^{-i\omega t} dt = \frac{E_0}{\sqrt{2\pi}i(\omega_0 - \omega)} \left[e^{i(\omega_0 - \omega)T} - 1 \right], \quad (46)$$

i analogicznie widmo

$$\tilde{I}_T(\omega) \propto |\tilde{E}_T(\omega)|^2 = \frac{E_0^2}{2\pi(\omega_0 - \omega)^2} \left[2 - e^{i(\omega_0 - \omega)T} - e^{-i(\omega_0 - \omega)T} \right]. \quad (47)$$

Prawdopodobieństwo zajścia zderzenia w czasie $t \in [T, T + dT]$ wynosi

$$P_{\text{zderzenie}}(t \in [T, T + dT]) = \frac{dT}{\tau_z}, \quad (48)$$

z kolei prawdopodobieństwo braku zderzenia w tym czasie to

$$P_{\text{brakzderzenia}}(t \in [T, T + dT]) = 1 - \frac{dT}{\tau_z}. \quad (49)$$

Żeby $\tilde{I}_T(\omega)$ miało wkład do całkowitego widma muszą być spełnione dwa warunki

1. zderzenie w czasie $t = T$
2. brak zderzenia w czasie $0 < t < T$

Jakie jest prawdopodobieństwo braku zderzenia w czasie $0 < t < T$? Podzielmy sobie odcinek czasu T na N małych kawałków o długości δt

$$T = N\delta t. \quad (50)$$

W takim wypadku prawdopodobieństwo braku zderzenia w każdym z tych małych przedziałów czasu wynosi

$$P_{\text{brakzderzenia}}(T) = \left(1 - \frac{\delta t}{\tau_z} \right)^N. \quad (51)$$

Jako, że musimy traktować czas jako zmienną ciągłą musimy wziąć granicę $N \rightarrow \infty$, $\delta t \rightarrow 0$, $N\delta t = T$

$$P_{brakzderzenia}(T) = \lim_{N \rightarrow \infty} \left(1 - \frac{\delta t}{\tau_z}\right)^N = \lim_{N \rightarrow \infty} \left(1 - \frac{T}{N\tau_z}\right)^N = e^{-T/\tau_z}. \quad (52)$$

Możemy zatem wycałkować całkowite widmo

$$\tilde{I}(\omega) = \int_0^\infty \tilde{I}_T(\omega) e^{-T/\tau_z} \frac{dT}{\tau_z}. \quad (53)$$

Jest to prosta całka z funkcji eksponencjalnej, która po uporządkowaniu daje nam wynik

$$\tilde{I}(\omega) = \frac{\tilde{I}_0}{1/\tau_z^2 + (\omega_0 - \omega)^2}. \quad (54)$$

Otrzymaliśmy zatem profil Lorentza, gdzie $\Delta\omega = 1/\tau_z = A_{21}$.