

Spettro di fotoluminescenza del Rubino

Alberto Mazzarotto, Sofia D'Ambrosio

Novembre 2024 - Marzo 2025

Indice

1 Obiettivo	3
2 Luminescenza	3
2.1 Tempo di vita medio	4
2.1.1 <i>Broadening</i> spettrale	4
2.1.2 Rubino	6
3 Strumentazione	7
3.1 Monocromatore	7
3.2 Fotomoltiplicatore	9
3.3 Amplificatore lock-in	10
3.3.1 Chopper	12
4 Caratterizzazione del monocromatore	13
4.1 Acquisizione dati	13
4.2 Lampada al Sodio	15
4.2.1 Alcune considerazioni sperimentali	15
4.2.2 Picco nel visibile	16
4.2.3 Picco nell'infrarosso	18
4.3 Laser elio-neon	18
4.4 Calibrazione	20
4.5 Corpo nero e funzione risposta	21
5 Lo spettro del Rubino	23
5.1 Apparato strumentale e presa dati	23
5.2 Spettro ampio del rubino	24
5.3 Spettro a diverse temperature	25
5.4 Tempo di vita media	28
6 Conclusioni	31
A Interazione radiazione materia	32
A.1 Modello di Einstein	32
A.2 Spettro del Corpo Nero	33
B Grafici e Tabelle	35
B.1 Fotomoltiplicatore	35
B.2 Lampada sodio	35
B.3 Laser	36
B.4 Tempo di integrazione	37
B.5 Elementi di statistica	38
B.6 Funzione di Voigt	38
B.7 Fit rubino	39
B.8 Parametri e tempo di vita media del rubino	41

1 Obiettivo

L'obiettivo dell'esperienza è quello di misurare lo spettro di fotoluminescenza del rubino ($Al_2O_3 : Cr^{3+}$), dopo aver caratterizzato l'apparato sperimentale. Gli elementi principali del set-up sono: il monocromatore, il fotomoltiplicatore e l'amplificatore *lock-in*. Si vuole inoltre valutare l'andamento degli spettri di rubino in funzione della temperatura e calcolare il tempo di vita medio.

2 Luminescenza

Una vasta gamma di materiali decadono da stati eccitati a stati meno eccitati producendo delle eccitazioni del campo elettromagnetico, ovvero emettendo luce. Questo fenomeno è chiamato in generale luminescenza e dunque avviene per la ricombinazione, accompagnata da emissioni radiative, di un elettrone.

Il **principio fisico** su cui si basa questo fenomeno, nel caso molecolare, è schematizzabile con il diagramma di Jablonski (è mostrato in Fig.1).

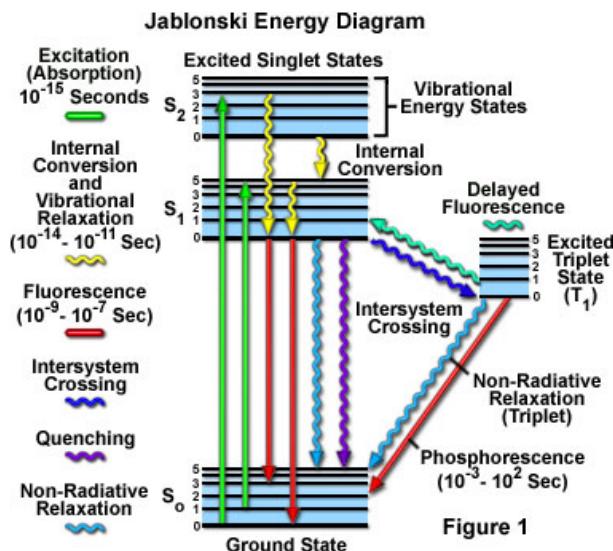


Figura 1: Diagramma di Jablonski: l'elettrone viene eccitato tramite assorbimento; la conseguente diseccitazione può avvenire tramite emissione di fotoni o senza.

Dunque quando il campione viene stimolato con un'energia maggiore del *gap* di energia tra due stati elettronici, allora un elettrone viene promosso in uno stato eccitato, di singoletto, in un tempo dell'ordine dei femtosecondi (fs). Quest'ultimo si rilassa tramite processi non radiativi (ordine dei fs-ps) fino a raggiungere il livello di energia inferiore. Da qui l'elettrone può: continuare a rilassare senza emissione di fotoni, tornare allo stato fondamentale emettendo un fotone (caso della fluorescenza), oppure passare ad uno stato eccitato di tripletto per *inter-system crossing* (ISC) e in un secondo momento tornare allo stato fondamentale (in questo caso si parla di fosforescenza).

La frequenza a cui viene emessa la luce per effetti di luminescenza dipende dalla struttura atomica del campione. Dunque è possibile determinare lo spettro di lumiscenza tipico di ogni materiale eccitando i campioni con luce laser e misurando l'intensità della luce emessa a diversi valori di lunghezze d'onda λ .

2.1 Tempo di vita medio

Il rate di diseccitazione in assenza di radiazione si ottiene integrando l'equazione 27:

$$N_g(t) = N_g(0)e^{-\frac{t}{\tau_R}} \quad (1)$$

dove $\tau_R = \frac{1}{A_{fg}}$ è la vita media radiativa, anche chiamata vita media naturale o intrinseca ed A_{fg} è il coefficiente di Einstein. Se sono presenti anche effetti di ricombinazione non radiativa (che avvengono ad un rate pari a k_{nr}) allora la vita media sarà data da $\tau = \frac{1}{\tau_R + k_{nr}}$.

La frazione di stati eccitati che vengono disecditati dal processo di luminescenza è detta: resa quantica di luminescenza (in inglese: *luminescence quantum yield*) [Cas23].

Quindi la vita media dello stato eccitato è definita dal tempo che gli stati elettronici del cristallo spendono in media nello stato eccitato prima di ritornare al *ground state*.

La luminescenza viene formalmente suddivisa in due categorie: fluorescenza e fosforescenza, in base alla natura dello stato eccitato.

Fluorescenza: il tempo di vita medio è compreso tra 10^{-10} e 10^{-7} s, proveniente da stati singoletti.

Fosforescenza: il tempo di vita medio è compreso tra 10^{-5} e 10^3 s, proveniente da stati eccitati tripletti (si veda sempre il diagramma in Fig.1). Considerando dunque un decadimento a singolo esponenziale, l'intensità dell'emissione di fluorescenza è proporzionale al numero di elettroni disecditati, dunque:

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

2.1.1 Broadening spettrale

Una conseguenza importante della luminescenza è che le linee spettrali si allargano, in accordo con l'indeterminazione $\Delta E \Delta t \geq \hbar$, e assumono un profilo lorentziano. Questo allargamento delle righe è comunemente detto *normal broadening* o *homogeneous broadening* poiché è lo stesso per tutti gli atomi del campione.

Sebbene la trattazione rigorosa del problema richieda la quantizzazione del campo EM un modello semiclassico è sufficiente per descrivere il fenomeno, a patto che si aggiunga "a mano" il termine legato all'emissione spontanea.

Il fatto che l'emissione spontanea si distingua dagli altri processi di interazione radiazione materia è già intuibile nel modello di Einstein, in cui si vede che l'assorbimento e l'emissione stimolata siano legati al numero di fotoni ad ogni energia mentre l'emissione spontanea è una caratteristica legata unicamente al numero di atomi e dipende in alcun modo dall'accoppiamento (classico) con il campo.

Per spiegare l'*homogeneous broadening* sfruttiamo il modello di Einstein, unito al modello di Lorentz per l'atomo secondo la trattazione di [Dem16, chapter 7.4.1].

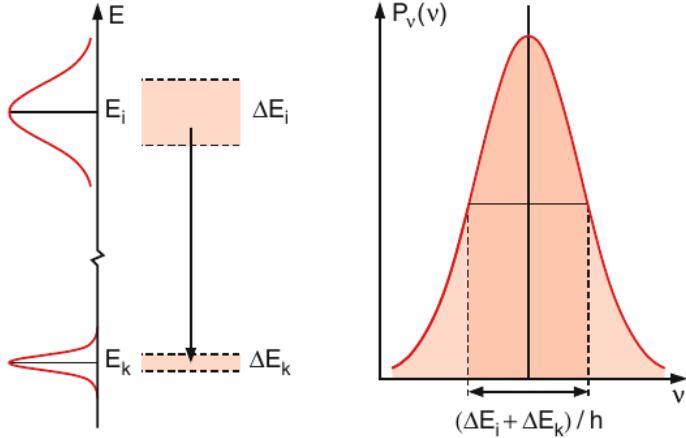


Figura 2: Homogeneous broadening delle linee spettrali associata all'incertezza ΔE [Dem16, p.257]. In realtà se E_k è il ground state si avrà $\Delta E_k = 0$ poiché lo stato non decade.

Supponiamo di disporre di un ensemble di N atomi tutti nello stato eccitato E_f . Questa volta essi sono nel vuoto e, contrariamente al modello del corpo nero, possono solo emettere radiazione e non assorbirla. Questo significa che, dopo un certo tempo, tutti gli atomi saranno nello stato fondamentale E_g e tutta l'energia sarà stata trasmessa al campo EM sotto forma di fotoni.

Per accoppiare l'atomo al campo serve un modello più preciso di come funzioni l'interazione. Immaginiamo che l'elettrone, di massa m , sia legato al nucleo con una molla con una costante elastica D . La pulsazione naturale di risonanza di questo sistema è $\omega_0 = \sqrt{D/m}$. Il campo EM agisce da "melassa" in cui l'elettrone si deve muovere, poiché si verifica la *bremmstrahlung*. Intuitivamente l'elettrone per potersi muovere nello spazio deve trascinare con sé anche la melassa del campo provocando delle onde (EM) che dissipano energia portandola lontana dall'atomo. Sarà quindi presente una forza dissipativa proporzionale alla velocità dell'elettrone e modellata da una costante γ . L'equazione differenziale che descrive questo modello è quella del moto armonico smorzato

$$\ddot{x} + \gamma \dot{x} + \omega_0^2 x = 0, \quad (3)$$

che ha soluzione formale

$$x(t) = x_0 e^{-(\gamma/2)t} [\cos \omega t + (\gamma/2\omega) \sin \omega t] \quad (4)$$

con $\omega = \sqrt{\omega_0^2 - (\gamma/2)^2}$. È importante notare che la frequenza di oscillazione del sistema è inferiore a quella naturale ω_0 , tuttavia nella maggior parte dei casi $\gamma \ll \omega_0$ e ai fini pratici si avrà

$$x(t) \approx e^{-(\gamma/2)t} \cos \omega_0 t. \quad (5)$$

Dal momento che il campo ha un decadimento esponenziale non sarà più possibile rappresentarla come una frequenza pura, come nel caso dell'oscillatore armonico ideale, ma sarà la sovrapposizione di infiniti oscillatori armonici ottenibili con la trasformata di Fourier:

$$\begin{aligned} A(\omega) &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_0^\infty e^{-(\gamma/2)t} \cos \omega_0 t e^{-i\omega t} d\omega \\ &= \frac{x_0}{\sqrt{8\pi}} \left[\frac{1}{i(\omega - \omega_0) + \gamma/2} + \frac{1}{i(\omega + \omega_0) + \gamma/2} \right], \end{aligned} \quad (6)$$

la cui potenza sarà proporzionale ai quadrati delle oscillazioni $P(\omega) \propto |A(\omega)|^2$

$$P(\omega) = P_0 \frac{\gamma/2\pi}{(\omega - \omega_0)^2 + (\gamma/2)^2}, \quad (7)$$

che è il profilo lorentziano tipico del normal broadening. L'andamento esponenziale dell'energia degli atomi è dovuto, nel modello di Einstein, all'emissione spontanea e pertanto la costante di decadimento sarà pari al coefficiente di Einstein $\gamma = A_{gf} \equiv 1/\tau$ dove è stata introdotta la vita media dello stato eccitato. La *Full Width at Half Maximum FWHM* è semplicemente

$$\Delta\omega = \frac{1}{\tau}, \quad (8)$$

come d'altronde ci aspettiamo per il principio di indeterminazione $\Delta(\hbar\omega)\Delta t = \hbar$ ponendo $\Delta t = \tau$.

2.1.2 Rubino

Il rubino è un cristallo di Al_2O_3 contenente ioni Cr^{3+} : lo ione cromo è un'impurità sostituzionale, dunque prende il posto dello ione alluminio Al^{3+} .

In genere la concentrazione di Cr^{3+} è circa lo 0,05% del composto, ma nonostante la sua bassa concentrazione esso domina la risposta del rubino alla luce nella regione visibile. Dunque, quando eccitati, i cristalli di rubino presentano delle transizioni elettroniche a precise lunghezze d'onda, schematizzate in Figura 3.

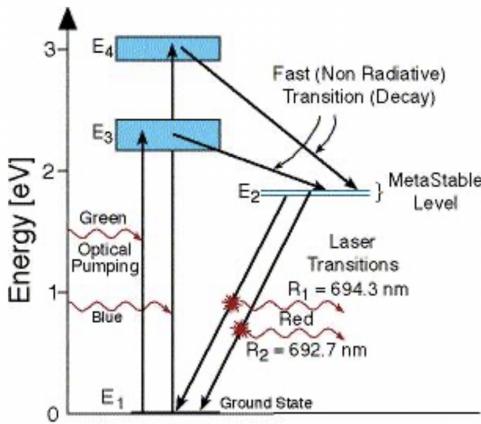


Figura 3: Schema delle transizioni elettroniche del rubino.

In particolare gli elettroni del rubino, se eccitati con una radiazione nel range del verde (500-565 nm), vanno in uno stato eccitato, per poi decadere in uno stato metastabile, attraverso transizioni non radiative. A questo punto gli elettroni in questo stato sono destinati a decadere nello stato fondamentale emettendo fotoni. A rigore lo stato metastabile è un doppietto, dunque ci sono due livelli energetici ad energia molto simile e per questo motivo ci sono due canali di luminescenza possibili: uno che emette fotoni a lunghezza d'onda di 694.3 nm, uno a 692.7 nm, quindi con una distanza in lunghezza d'onda pari a $\Delta\lambda = 1.6$ nm.

Bisogna notare che i campioni di rubino possono variare in struttura e composizione chimica e questo influenza le energie delle transizioni elettroniche del materiale, ma in generale lo schema dei livelli è uguale.

3 Strumentazione

In questo capitolo si descrive l'apparato strumentale utilizzato. Dal riferimento [TM07] sono stati presi i principi di funzionamento delle lenti, reticolari di diffrazione e monocromatore.

3.1 Monocromatore

Il monocromatore, o spettrometro, è uno strumento in grado di misurare la potenza spettrale $f(\lambda)$ attorno alla lunghezza d'onda λ nell'intervallo $\Delta\lambda$. In questa esperienza è stato utilizzato lo spettrometro Jobin Yvon HR 250, che è del tipo Czerny-Turner.

Lo schema di funzionamento dello spettrometro di tipo Czerny-Turner è mostrato in Fig.4.

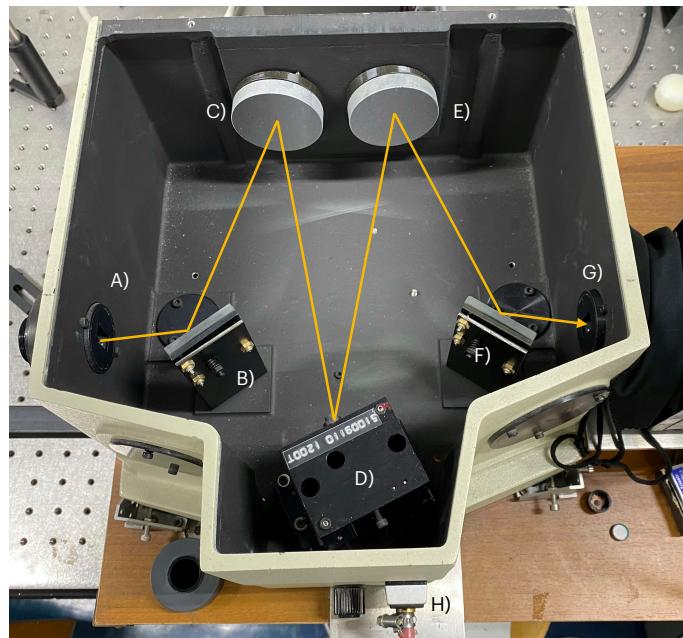


Figura 4: Foto dello schema di funzionamento dello spettrometro di tipo Czerny-Turner.

Un fascio divergente entra nello spettrometro attraverso una fenditura (A) la cui apertura trasversale è regolabile manualmente. Il fascio viene deviato da uno specchio piano (B) che lo riflette verso uno specchio sferico (C) che ha il ruolo di rendere a divergenza nulla il fascio, rendendo paralleli i suoi raggi. Il fascio parallelo arriva ad un reticolo di diffrazione (D), passo reticolare $d = \frac{1}{1200}$ mm, che riflette ogni lunghezza d'onda ad un angolo leggermente diverso, aprendo il fascio di luce bianca in un ventaglio cromatico. Arrivato nello specchio sferico in (E) il ventaglio di fasci paralleli con i vari colori viene fatto convergere, tuttavia è importante notare che ogni colore convergerà in un punto leggermente diverso. Il ventaglio, ora convergente, è indirizzato da uno specchio piano (F) verso la fenditura di uscita (G). Essendo lunghezze d'onda diverse convergenti in punti diversi solo alcuni valori di λ riusciranno effettivamente ad uscire dalla fenditura. Immediatamente dopo la fenditura d'uscita è posizionato un fotomoltiplicatore che amplifica il segnale.

La risoluzione di lettura della lunghezza d'onda del monocromatore è pari a 0.001nm.

Il monocromatore permette di selezionare la lunghezza d'onda λ che si vuole misurare variando l'angolo di rotazione del reticolo Φ rispetto all'asse ottico del monocromatore. Solo un valore specifico di λ (e le sue armoniche) contribuiscono alla potenza spettrale misurata all'uscita del monocromatore, questo per gli effetti di interferenza costruttiva imposti dalla legge di Bragg:

$$d \cdot [\sin(\Theta + \Phi) - \sin(\Theta - \Phi)] s = m \cdot \lambda, \quad (9)$$

con m intero; per gli angoli si veda la Fig.5.

La prima armonica $m = 1$ è data dalla formula:

$$\lambda = 2d \sin \Phi \cos \Theta. \quad (10)$$

In linea di principio tutte le armoniche di una data frequenza contribuiscono al segnale in uscita del monocromatore. Per essere sicuri di misurare solo la lunghezza d'onda di interesse bisognerebbe aggiungere un filtro, tuttavia questo non è stato implementato poiché non era atteso avere contributi importanti da parte dei picchi armonici.

La relazione è esatta solo nel caso in cui le fenditure siano puntiformi, tuttavia, dal momento che le fenditure hanno apertura finita longitudinalmente e verticalmente, non viene selezionata una sola lunghezza d'onda ma un intervallo di lunghezze d'onda compreso tra λ e $\lambda + \Delta\lambda$. Il valore di $\Delta\lambda$ si può ricavare con la legge di propagazione degli errori. Trascurando l'effetto di apertura finita in verticale:

$$\Delta\lambda = \lambda \frac{\Delta\Phi}{\tan \Phi}. \quad (11)$$

Approssimando $\Delta\Phi \approx \frac{w_i}{2f}$, w_i larghezza della fenditura di ingresso e f distanza focale dello specchio, l'espressione diventa:

$$\Delta\lambda \approx \frac{\lambda w_i}{2f \tan \Phi} \quad (12)$$

L'angolo Φ del reticolo è variabile in modo automatizzato grazie ad un motore meccanico (H in Figura4).

Le aperture laterali delle fenditure sono regolabili manualmente da un sistema di tacche. La conversione tra ampiezza in μm e una taccia non è nota con precisione, ma si è misurata l'ampiezza corrispondente a tre tacche ed è pari a $\sim 50\mu\text{m}$. Rimangono ignoti i valori al di sotto della taccia zero.

La legenda con i simboli usati è mostrata nella seguente tabella e la rappresentazione schematica dei parametri del reticolo di diffrazione e degli angoli in gioco sono mostrati in Fig. 5.

Simbolo Definizione

λ	lunghezza d'onda radiazione;
$w_{i,u}$	apertura fenditura di ingresso (uscita);
Φ	angolo del <i>grating</i> rispetto all'asse ottico del monocromatore;
Θ	angolo di incidenza della luce sul monocromatore rispetto alla normale dell'asse ottico;
f	distanza focale degli specchi sferici (<i>coincide con la distanza tra gli specchi e le fenditure</i>);
d	passo griglia di diffrazione, corrisponde alla distanza tra due linee consecutive.

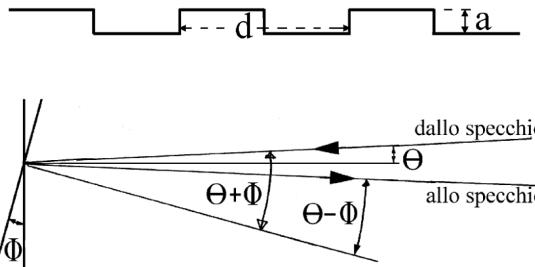


Figura 5: In alto il disegno schematico del *grating* con passo d e altezza a ; in basso lo schema riassuntivo degli angoli in gioco, Φ l'angolo di rotazione del reticolo, Θ angolo di incidenza e riflessione del fascio in arrivo sul *grating*.

3.2 Fotomoltiplicatore

Il segnale di uscita dal monocromatore, ovvero un flusso di fotoni, viene convertito in corrente elettrica misurabile, grazie ad un fotomoltiplicatore (o fototubo). Esso è caratterizzato da un photocatodo, tipicamente seguito da una serie di dinodi con potenziali crescenti e un anodo su cui si estrae il segnale finale ponendo una resistenza. Tipicamente il photocatodo è di un materiale con una funzione lavoro molto bassa, ad esempio per il Germanio $W \approx 5\text{eV}$. Nell'esperimento è stato usato un fotomoltiplicatore della Hamamatsu, modello R636-10. In Figura 6 è mostrato lo schema di funzionamento del fototubo.

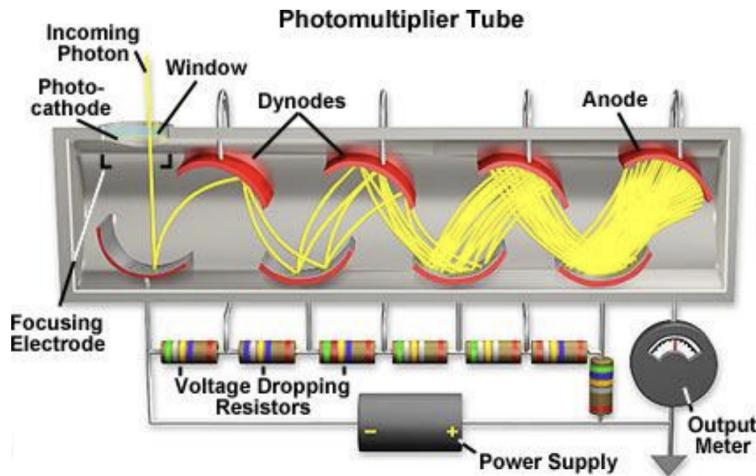


Figura 6: Schema di funzionamento del fotomoltiplicatore.

Quando i fotoni incidono sul photocatodo, vengono emessi elettroni per effetto fotoelettrico;

questi ultimi vengono accelerati e focalizzati sul primo dinodo, da cui vengono estratti elettroni secondari. Il processo si ripete su ciascuno dinodo, moltiplicando a cascata gli elettroni, fino a quando l'ultimo fascio di elettroni viene direzionato sull'anodo, che riceve una corrente misurabile. Il guadagno dei fotomoltiplicatori ha dunque un andamento a potenza del tipo:

$$G \propto V^n, \quad (13)$$

dove n è il numero di dinodi; nel modello utilizzato $n = 9$. Il guadagno, o *gain*, è definito come il numero totale di elettroni raccolti all'anodo per ogni elettrone emesso dal photocatodo a seguito dell'assorbimento di un fotone e il grafico della curva di guadagno è mostrato in scala logaritmica in Appendice 6.

La corrente che esce dal fototubo viene convertita in tensione attraverso una resistenza e il segnale modulato viene reso leggibile da un amplificatore lock-in.

In regime di tensioni intermedie, il fotomoltiplicatore opera in regime lineare, in cui la corrente è proporzionale all'intensità luminosa, quindi $I \propto \Phi$, Φ flusso di fotoni incidente.

Limiti dello strumento.

Per estrarre un elettrone dal photocatodo, l'energia del fotone incidente deve essere almeno pari alla funzione lavoro del materiale. Dunque, se l'energia del fotone è inferiore a questa soglia, l'emissione fotoelettrica non avviene. Questo fenomeno spiega il drastico calo di sensibilità del photocatodo a lunghezze d'onda superiori a 900 nm (come si vede nel grafico riportato in Appendice 21).

Un altro limite di funzionamento del fototubo è quello che riguarda la tensione applicata. Se questa è elevata, le misure possono essere rumorose a causa della modalità di misura di singolo conteggio; in altre parole a tensioni elevate il fototubo è in grado di rilevare singoli impulsi, riportando un segnale discontinuo. Aumentando ancora di più la tensione lo strumento può saturare e danneggiarsi a causa di un eccessivo flusso di elettroni.

Bisogna quindi prestare attenzione a non raggiungere tensioni troppo elevate.

3.3 Amplificatore lock-in



Figura 7: Lock in Amplifier LIA, modello Stanford Research System SR510.

La sfida principale nella raccolta dei dati è la presenza di rumori, intrinseci ed estrinseci, nelle misure. Per ottenere dei risultati rilevanti diventa imperativo individuare le principali fonti di errori, stimare la loro importanza ed eliminarle [Sca24].

L'amplificatore lock-in è un apparato che permette di rilevare segnali di piccola intensità, distinguendoli con precisione dal rumore di fondo.

Il principio di funzionamento di questo strumento è semplice. L'amplificatore lock-in permette di isolare un segnale in corrente alternata dal fondo confrontandolo con un segnale di riferimento, sempre in corrente alternata. Se il segnale di interesse fosse in corrente continua esso verrebbe convertito in un segnale in corrente alternata in maniera opportuna; nel presente caso è stato usato un chopper per modulare il segnale.

Quantitativamente il *confronto* è implementato mediante l'ortogonalità e completezza delle funzioni $\cos(kx)$, $\sin(kx)$, per cui valgono le seguenti relazioni:

$$\int_0^{2\pi} \sin(kx) \sin(mx) dx = \begin{cases} 0 & \text{se } k \neq m \\ \pi & \text{se } k = m \neq 0 \end{cases} \quad (14)$$

$$\int_0^{2\pi} \cos(kx) \cos(mx) dx = \begin{cases} 0 & \text{se } k \neq m \\ \pi & \text{se } k = m \neq 0 \end{cases} \quad (15)$$

$$\sum_{n=1}^{\infty} \sin(nx) \sin(nx') + \cos(nx) \cos(nx') = \delta(x - x'). \quad (16)$$

L'ortogonalità delle funzioni è la proprietà che permette al lock in di funzionare: quello che ci dicono le prime due equazioni è che se abbiamo un piccolo segnale a frequenza m e rumore a tante frequenze k_1, \dots, k_n siamo in grado di recuperare il segnale moltiplicandolo per un segnale di riferimento a frequenza m ed integrando nel tempo. Questo è proprio quello che fa il lock-in: c'è un mixer che moltiplica il segnale in ingresso con uno di riferimento e poi il risultato viene integrato nel tempo e tutti i contributi da k_1, \dots, k_n vanno a zero ma non quello di m .

Affinché il rumore venga correttamente filtrato è imperativo che la frequenza del segnale e di quello di riferimento rimanga ben allineata durante tutto il processo di presa dati.

La tensione V_{out} in uscita dal fototubo è data dal prodotto di due segnali armonici.

$$\begin{aligned} V_{out} &= V_{sig} V_L \sin(\omega_r t + \theta_{sig}) \sin(\omega_L t + \theta_{ref}) \\ &= \frac{1}{2} V_{sig} V_L \cos((\omega_r - \omega_L)t + \theta_{sig} - \theta_{ref}) - \frac{1}{2} V_{sig} V_L \cos((\omega_r + \omega_L)t + \theta_{sig} + \theta_{ref}) \end{aligned} \quad (17)$$

Si vede che quando la frequenza del segnale è uguale a quella di riferimento alla tensione in uscita si hanno due contributi: un segnale in corrente continua ed uno in alternata con frequenza pari al doppio di quella di riferimento $2\omega_L$. Per rimuovere il segnale ad alta frequenza viene usato un filtro passa-basso. Il segnale in uscita dal lock-in è un segnale in corrente continua che è proporzionale al segnale originario

$$V_{out} = \frac{1}{2} V_{sig} V_L \cos(\theta_{sig} - \theta_{ref}). \quad (18)$$

In quest'ultima formula risulta chiaro che, per ottenere una buona rimozione del rumore, **la differenza di fase tra segnale e riferimento deve rimanere costante**, in altre parole bisogna avere una *phase-lock* tra segnale e riferimento.

L'amplificatore lock-in è sensibile anche a piccolissime differenze di frequenza, ammesso che si integri per un tempo sufficientemente lungo.

3.3.1 Chopper



Sperimentalmente la modulazione in frequenza avviene grazie al *chopper* (Fig. 8), un disco metallico con delle fessure equispaziate che ruota a frequenza regolabile da un motore; in questo modo metà delle volte il fascio passa e l'altra metà viene bloccata dando un segnale di onda quadra.

Figura 8: Fotografia del chopper usato in laboratorio.

4 Caratterizzazione del monocromatore

Per caratterizzare il monocromatore si è misurato lo spettro di sorgenti note, in particolare la lampada al sodio, un corpo nero e un laser rosso. In questo modo si può determinare la funzione risposta di trasmissione dell'intero apparato e calibrare il monocromatore. La funzione che meglio approssima la forma degli spettri della lampada e del laser è la funzione di voigt (espressione esplicita in Appendice B.6).

La configurazione sperimentale per queste misure è mostrata in Fig.9.

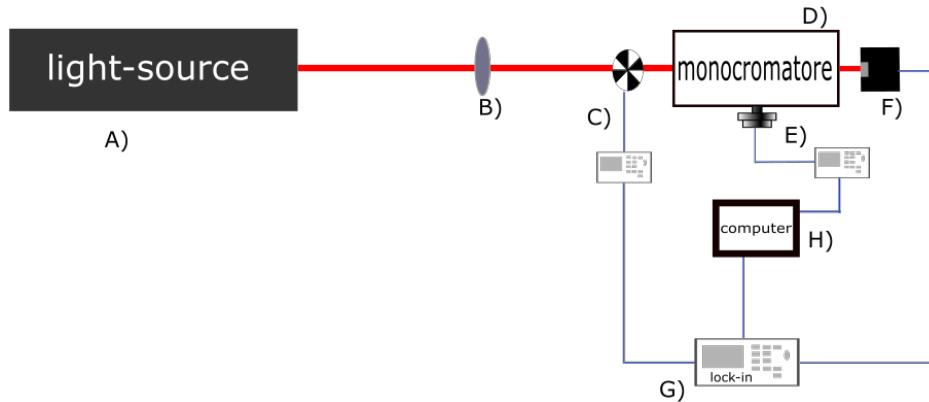


Figura 9: Schematizzazione dell'apparato sperimentale per le misure di calibrazione.

Si ha a disposizione una sorgente luminosa (A), una lente per eventualmente focalizzare il fascio (B) e un modulatore di frequenza, il *chopper* (C). Il fascio arriva dunque nel monocromatore (D) e il segnale in uscita viene convertito in corrente dal fototubo (F); la rotazione del reticolo di diffrazione del monocromatore, dunque della lunghezza d'onda desirata, è automatizzata ad un motore (E). Il segnale di riferimento del *chopper* e quello risultato dall'amplificazione del fototubo sono collegati all'amplificatore lock-in (G). Quest'ultimo è collegato al software LABVIEW che permette di acquisire i dati sul computer (H).

4.1 Acquisizione dati

Nella selezione dei parametri sperimentali si è tenuto conto di diversi fattori per garantire misure affidabili ed evitare effetti indesiderati.

– Tensione del fotubo.

La tensione applicata al fototubo non è stata impostata su valori troppo elevati per evitare effetti di conteggio di singolo fotone¹ o di saturazione (si veda 6). Da questo si è scelto di non usare tensioni superiori ai 700 V.

– Aperture delle fenditure.

Per quanto riguarda l'apertura delle fenditure del monocromatore, è stato verificato sperimentalmente che fenditure più ampie lateralmente portano a spettri più larghi.

¹Durante le misure di corpo nero si è presa una misura a 1270 V, che si è rilevata essere molto rumorosa e si presume che questo sia il motivo.

Non si è potuto fare uno studio quantitativo a causa dell'elevata incertezza sull'apertura delle stesse.

Nonostante questo, si è rivelato opportuno avere le fenditure con piccola apertura (1 o 2 tacche) laterale. Tuttavia, bisogna prestare attenzione a non chiuderle troppo. Nel caso di fenditure di ampiezza diversa tra ingresso e uscita si è verificato che l'effetto dominante fosse quello della fenditura più aperta.

– **Tempo di integrazione e acquisizione.**

Il tempo di integrazione, $\tau_{lock-in}$, è stato fissato a 300 ms per tutte le misure. Questa scelta rappresenta un compromesso tra la necessità di ottenere un buon rapporto segnale/rumore e il mantenimento di un tempo di acquisizione ragionevole, si veda in Appendice B.4. Un valore troppo basso di $\tau_{lock-in}$ riduce infatti la sensibilità del sistema, mentre un valore troppo alto rende difficile acquisire dati in tempo ragionevole.

Il tempo di acquisizione è il tempo che il monocromatore è fisso ad una lunghezza d'onda ed acquisisce un dato. Dal momento che il monocromatore e il lock in non comunicano direttamente è importante che il tempo di acquisizione sia $\geq \tau_{lockin}$ e per questo è stato posto a 350 ms per tutte le misure.

– **Frequenza chopper.**

Per la frequenza del chopper, tutte le misure sono state effettuate a 307 Hz, ad eccezione di quelle relative alla radiazione di corpo nero che sono state condotte a 303 Hz.

– **Sensibilità del lock-in.**

L'amplificatore dispone anche di un parametro di sensibilità che determina le tensioni a cui è sensibile (mV , μV , nV). Bisogna assicurarsi di impostare la sensibilità corretta quando si prendono le misure poiché se essa è troppo elevata si va in *overload* e lo strumento si danneggia, mentre a basse sensibilità si osservano effetti di quantizzazione dei punti della misura.

– **Fase del lock-in.**

Per rimuovere al meglio il rumore di fondo e amplificare il segnale attraverso il lock-in è fondamentale assicurarsi di aver massimizzato la differenza di fase tra il segnale ignoto e quello di riferimento (si veda 3.3). Sperimentalmente quello che si fa è porsi in un punto dove il segnale è non nullo e ruotare la fase fino ad azzerarlo. A questo punto si aziona il tasto che in automatico ruota la fase di $\frac{\pi}{2}$, portando il segnale d'interesse al suo valore massimo. Infine ci si assicura che la fase del lock-in rimanga costante durante tutta la misura.

– **Samples.**

Per ogni punto, ovvero λ , di ogni spettro si decide di acquisire 3 campioni, *samples*, e di riportare i grafici dei valori medi, stimati direttamente dal software LABVIEW. Alla media si può quindi associare la deviazione standard, calcolata come scarto quadratico medio (dettagli in appendice B.5).

I parametri sperimentali discussi sono riassunti in Tabella 1.

Parametro	Valore	Note
Tensione fototubo	min 400 V, max 700 V	Evita effetti indesiderati (es. conteggio di singolo fotone);
Tempo di integrazione	300 ms	Compromesso tra segnale/rumore e tempo di acquisizione;
Tempo di acquisizione	350 ms	deve essere $> \tau_{lock.in.}$;
Frequenza chopper	307 Hz	303Hz per le misure di corpo nero;
Apertura fenditure	1 o 2 (in base alla misura)	fenditure più ampie → spettri più larghi, ma attenzione al limite inferiore.
Samples	3	gli spettri riportati in relazione sono la media del numero di samples;

Tabella 1: Riepilogo dei parametri sperimentalii considerati.

4.2 Lampada al Sodio

La misura degli spettri di una lampada al sodio (Na) alle lunghezze d'onda del visibile (590 nm) e dell'infrarosso (820 nm) rende possibile tarare il monocromatore.

In questa sezione vengono dunque discussi gli spettri misurati del sodio nelle due regioni e vengono esposte alcune considerazioni sperimentalii che si reputano importanti ai fini della comprensione dei risultati. Vengono presentati i fit realizzati e i parametri principali degli spettri di emissione dei doppietti del sodio.

4.2.1 Alcune considerazioni sperimentalii

L'assetto sperimentaliale delle misure è quello mostrato in Fig. 9; la lampada al sodio è sorretta da due supporti in legno posizionati alla base.

Per prima cosa si sono eseguiti dei test qualitativi per stabilire i criteri di scelta di alcuni parametri sperimentalii, come descritto nel paragrafo di acquisizione dati 4.1 e prendere confidenza con la strumentazione. Quindi sono stati acquisiti i picchi del sodio a 590 nm (grafici e parametri delle misure dalla 001 alla 009 mostrate in appendice B.2). In un'altra giornata, sono state riprese le misure del picco, sia a 590 che a 820 nm, riposizionando l'assetto sperimentaliale da zero (grafici e parametri delle misure dalle 005 alla 009 in appendice B.2).

A questo punto sono emerse delle variazioni inattese nella forma degli spettri. In particolare i picchi presi non erano simmetrici rispetto all'asse verticale passante per punto massimale delle distribuzioni e presentavano delle deformazioni nelle code presenti solo da un lato (misura 008 in Fig. 10 la curva azzurra). Pensando fosse un problema di risoluzione si è provato ad aumentare l'apertura delle fenditure, ma questa strada non è stata efficace. Si sono quindi cambiati i vari parametri come la tensione sul fototubo, l'orientamento e posizione della lampada al sodio, continuando a non risolvere il problema. A questo punto si è ipotizzato che l'anomalia di questi spettri fosse dovuta alla presenza di una seconda sorgente luminosa.

Per verificare questa ipotesi si è posto un'iride per cercare di isolare la luce proveniente

da una delle due sorgenti e così si è rimosso l'asimmetria (misura 009, curva gialla in Fig. 10).

Si è dunque verificato che la sorgente non è uniforme ma consiste di due tubi con vapori di sodio accostati uno accanto all'altro e che gli effetti anomali osservati negli spettri siano legati alla natura doppia della sorgente, che crea spettri sovrapposti.

In una fase successiva, sono stati effettuate test con configurazioni più accurate: si è osservato all'interno del monocromatore ed è stata verificata anche visivamente la presenza di un doppio fascio di luce, separato e distinguibile. Si è tentato di isolare una delle due sorgenti, servendosi di strumenti come iridi e lenti e oscurando un lato del foro di uscita della lampada con schotch nero, ma i tentativi non hanno affatto avuto successo ai fini della qualità degli spettri e per questo non si riportano le misure prese durante questi tentativi.

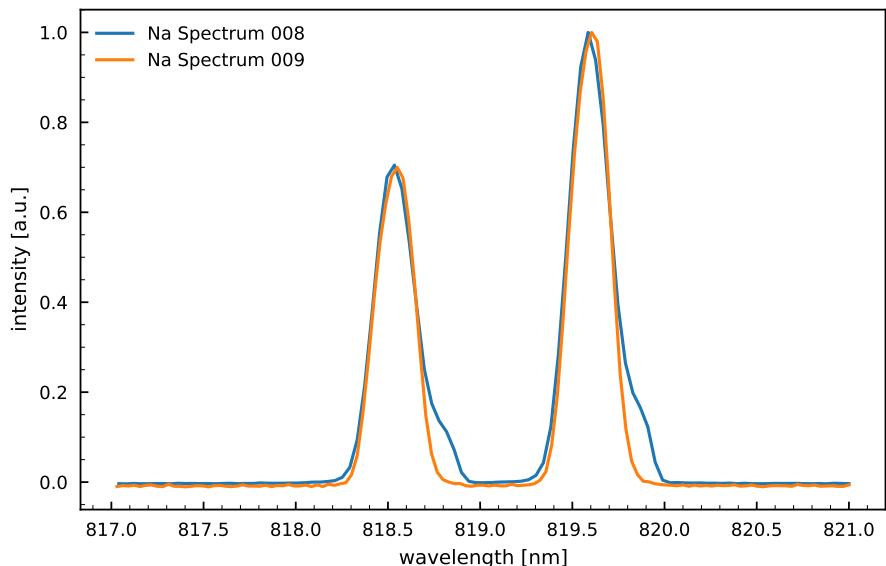


Figura 10: Confronto tra lo spettro a 590 nm con (curva blu) e senza iride (curva gialla). La curva gialla è meno intensa perché l'iride blocca parte della luce ed è quindi stata riscalata in modo da essere confrontabile con la curva blu.

In generale ad ogni sessione di misure sono emersi aspetti nuovi del set up e la stessa configurazione geometrica di posizionamento degli elementi dell'apparato può dare risultati distinti. In definitiva, sebbene non si è risolto completamente il problema, è stato possibile identificare la causa della distorsione, evidenziando la presenza delle due sorgenti. A fronte di queste considerazioni si deve tenere conto dell'elevata sensibilità dell'apparato rispetto alla geometria sperimentale.

4.2.2 Picco nel visibile

Il doppietto a 589 nm è un esempio di separazione fine della struttura spettrale. Questo fenomeno si verifica quando i livelli energetici di un atomo o una molecola sono suddivisi in due o più livelli energetici ravvicinati a causa di interazioni interne, come l'interazione tra il momento orbitale e spin dell'elettrone, noto come *fine splitting*. Nel caso specifico del sodio (Na), la transizione spettrale che produce i due picchi a circa 589 nm è associata alla transizione elettronica da $3s \rightarrow 3p$ nella struttura atomica del sodio. Questa transizione,

che coinvolge un singolo elettrone, produce un doppietto di linee spettrali, noto come doppietto D.

Lo spettro acquisito, insieme al fit e al residuo, è mostrato in Fig. 11; i parametri sperimentali sono riassunti in Appendice B.2 (misura 005) .

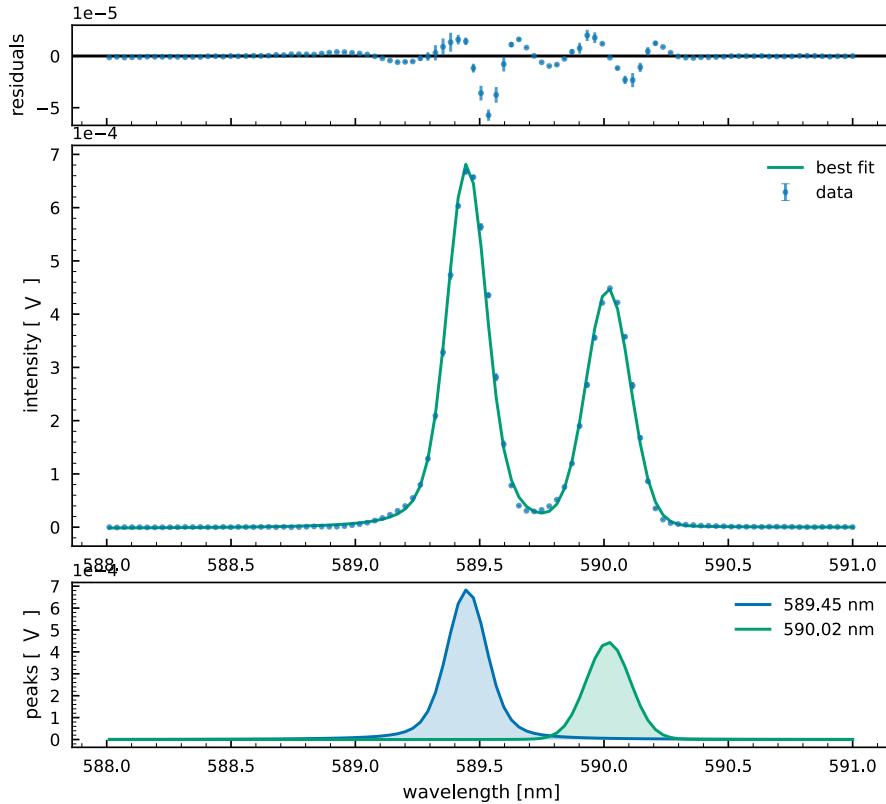


Figura 11: In alto è graficato il residuo tra i dati e il fit; al centro è mostrato il risultato del fit con una funzione voigtiana realizzato in Python[Zar25]. In basso invece sono evidenziati i due picchi principali di Na, uno a 589.448 nm e l'altro a 590.016 nm.

Il risultato del fit con i dati sperimentali ha portato ai seguenti risultati confrontabili coi valori tabulati ²:

- Posizione picco principale: 589.448 ± 0.002 nm , teorico: 588.995 nm; $\Delta = 0.453$ nm;
- posizione picco secondario: 590.016 ± 0.002 nm, teorico: 589.592 nm; $\Delta = 0.424$ nm.
- Distanza tra i due picchi: calcolata 0.568 ± 0.003 nm, attesa 0.597 nm. L'errore sulla distanza pari a 0.003 è stato stimato con la propagazione della varianza. Questi due valori non sono compatibili.
- Rapporto intensità: 2:1 atteso, mentre rapporto misurato è di 1.5:1 ;
- allargamento spettrale: voigtiano, con $\sigma_{gauss} > \gamma_{lorentz}$, mentre l'allargamento intrinseco dovrebbe essere di tipo Lorentziano.

²NIST, National Institute of Standards and Technology.

4.2.3 Picco nell'infrarosso

Lo splitting fine della transizione $3d_{3/2}$ e $3d_{5/2}$ del sodio genera invece un doppietto spettrale nel vicino infrarosso, attorno agli 819 nm. In realtà, come riportato dal NIST, oltre alle due linee principali, è presente una riga a 819.479 nm con intensità molto più bassa, 0.09, rispetto a quella a 819.482 nm. In Fig. 12 sono mostrati i dati e i risultati del fit; i parametri di acquisizione sono riportati in Appendice.

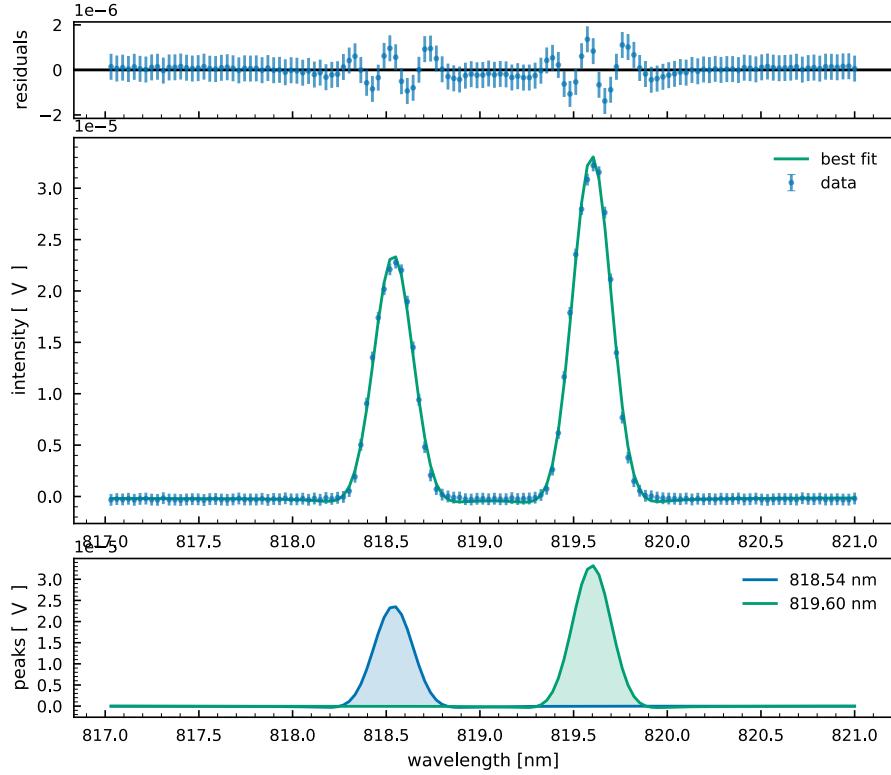


Figura 12: In alto è graficato il residuo tra i dati e il fit; al centro è mostrato il risultato del fit con una funzione voigtiana realizzato in Python[Zar25]. In basso invece sono evidenziati i due picchi principali di Na, uno a 818.540 nm e l’altro a 819.600 nm

- Posizione picco principale: 818.540 ± 0.001 nm , teorico: 818.326 nm; $\Delta = 0.214$ nm;
- posizione picco secondario: 819.600 ± 0.001 nm, teorico: 819.482 nm; $\Delta = 0.118$ nm.
- Distanza tra i due picchi: calcolata 1.060 ± 0.001 nm, attesa 1.156 nm. L’errore è calcolato come per l’altro picco. Questi due valori non sono compatibili.
- Rapporto intensità: 1:1.8 atteso, mentre rapporto misurato è di 1:1.4 ;
- allargamento spettrale: voigtiano, con $\sigma_{gauss} > \gamma_{lorentz}$, mentre l’allargamento intrinseco dovrebbe essere anche in questo caso lorentziano.

4.3 Laser elio-neon

Il laser ad elio-neon (He-Ne) è un tipo di laser a gas, con una transizione usata per ottenere la radiazione coerente a 632.816 nm. L’emissione di questo laser è servita ad eccitare il

campione di rubino (si veda 5.1) e tarare il monocromatore.

Si riporta in Fig. 13 uno degli spettri di emissione misurati. Gli altri spettri e i parametri sperimentali sono riassunti in Appendice B.3.

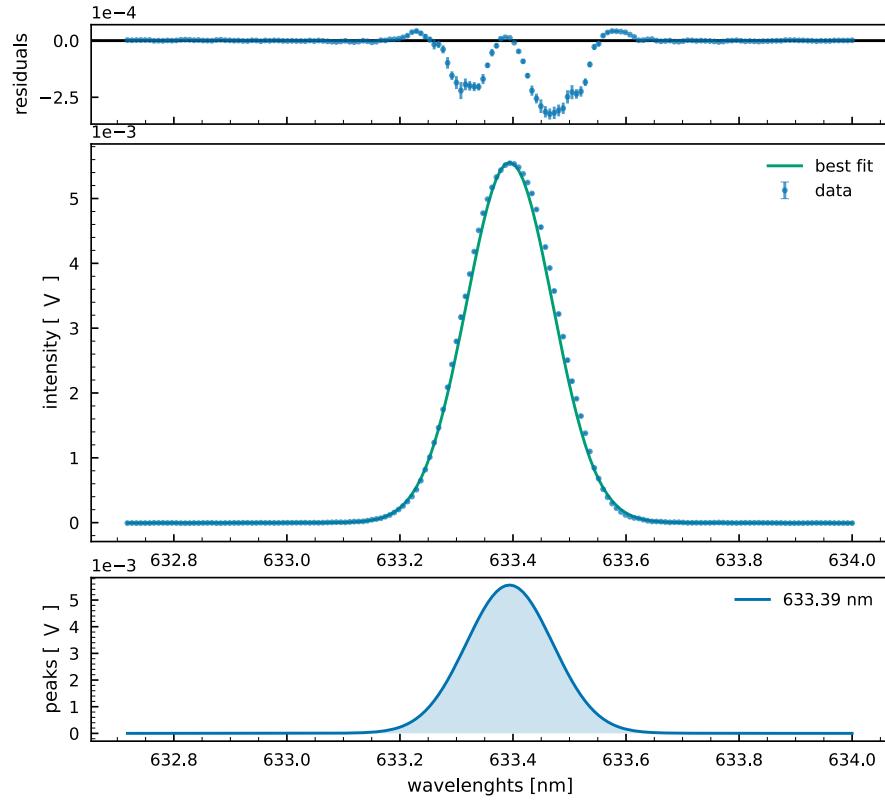


Figura 13: Spettro di emissione del laser He-Ne, con relativo fit e residuo, in Python[Zar25]. Il picco teorico è a 632.816 nm, quello stimato dal fit è a 633.39 nm. FWHM = 0.180 nm.

Il risultato del fit ha confermato la staratura del monocromatore in quanto il picco è stato misurato a 633.394 nm. Inoltre la larghezza dello spettro calcolata, FWHM = 0.180 nm ($\sim 2\text{\AA}$), è ordini di grandezza maggiore della previsione teorica (frazioni di \AA).

4.4 Calibrazione

Per calibrare il monocromatore, si sono utilizzati i picchi stimati dai fit delle curve di riferimento del doppietto del sodio e della sorgente laser a He-Ne.

Le misure sperimentali considerate per i fit e i parametri sperimentali sono esposti in Appendice.

Dunque, sono state estrapolate le posizioni dei picchi, sono state confrontate con i valori tabulati e si è valutata la loro differenza. In Tabella 2 sono riassunti i valori.

Si è quindi preso il valore medio di queste differenze come valore di staratura ed ad esso è stato associato un errore pari alla deviazione standard.

Peak of	fitted [nm]	Δ	expected [nm]	Peak of	fitted [nm]	Δ	expected [nm]
Laser	633.394	-0.594	632.816	Na ₅₉₀ , n. 2	589.967	-0.375	589.592
Laser	633.361	-0.561		Na ₅₉₀ , n. 2	589.970	-0.378	
Laser	633.310	-0.510		Na ₅₉₀ , n. 2	590.015	-0.423	
Laser	633.348	-0.548		Na ₅₉₀ , n. 2	589.998	-0.406	
Laser	633.346	-0.546		Na ₅₉₀ , n. 2	590.016	-0.424	
Na ₅₈₉ , n. 1	589.414	-0.419	588.995	Na ₅₉₀ , n. 2	590.026	-0.434	
Na ₅₈₉ , n. 1	589.410	-0.415		Na ₅₉₀ , n. 2	589.973	-0.381	
Na ₅₈₉ , n. 1	589.378	-0.383		Na ₅₉₀ , n. 2	589.924	-0.332	
Na ₅₈₉ , n. 1	589.420	-0.425		Na ₅₉₀ , n. 2	589.920	-0.328	
Na ₅₈₉ , n. 1	589.448	-0.453		Na ₈₁₈ , n. 1	818.540	-0.214	818.326
Na ₅₈₉ , n. 1	589.453	-0.458		Na ₈₁₉ , n. 2	819.600	-0.118	819.482
Na ₅₈₉ , n. 1	589.367	-0.372					
Na ₅₈₉ , n. 1	589.360	-0.365					
Na ₅₈₉ , n. 1	589.353	-0.358					

Tabella 2: Valori dei picchi stimati dal fit, quelli attesi e la loro differenza per l'emissione del laser, dei doppietti principali della lampada al sodio.

Alla luce delle stime ottenute, per calibrare gli spettri, in particolare la posizione dei picchi, bisogna traslare le lunghezze d'onda di -0.4 ± 0.1 nm.

4.5 Corpo nero e funzione risposta

I fattori strumentali che occorre considerare per correggere gli spettri sono: la diversa risposta del fotomoltiplicatore e la diversa trasmissione del monocromatore al variare della lunghezza d'onda. In assenza di opportune correzioni, si possono avere errori nella posizione dei massimi della banda, nei rapporti massimo-massimo e massimo-minimo, e, in generale, nella forma stessa della banda. Attraverso uno spettro noto con un intervallo di lunghezze d'onda ampio è possibile dunque ricavare la funzione di risposta del sistema, monocromatore + detector, alle diverse lunghezze d'onda.

Lo spettro ideale è quello di un corpo nero. La legge di Planck, scritta come nella forma dell'eq. 38), è una legge differenziale e va integrata per ottenere la quantità misurata (ovvero la *spectral energy density*). Se però la funzione varia di poco nell'intervallo considerato, si può semplificare il $d\lambda$ e utilizzare direttamente $u(\lambda)$. In aggiunta a questo quello che sperimentalmente viene misurato è il flusso di fotoni incidenti sul photocathode e per questo motivo bisogna confrontare la curva misurata con la seguente espressione:

$$\frac{u(\lambda)}{E_{ph}}; \quad (19)$$

ovvero dividere $u(\lambda)$ per l'energia del singolo fotone che vale $E_{ph} = \frac{hc}{\lambda}$. Quindi la curva teorica di riferimento è la seguente:

$$f(\lambda, T) = \frac{8\pi}{\lambda^4} \cdot \frac{1}{e^{hc/(\lambda k_B T)} - 1}. \quad (20)$$

Lo strumento utilizzato per produrre la radiazione di corpo nero è *SR-2-SA Cavity Blackbody* prodotto dalla *CI Systems*³. Lo spettro è stato misurato ad una temperatura $T = 1233.15 \pm 2.5$ K ($960 \pm 2.5^\circ\text{C}$).

Le misure sono state prese con il sistema lock-in, ad una frequenza di 303 Hz del chopper, tempo di integrazione 300 ms. La tensione del photocathode è stata posta a 700 V e le fenditure aperte di 10.5 tacche, per garantire un segnale misurabile. La curva misurata con il monocromatore ha portato al risultato mostrato in Fig.14, i cui valori sono espressi in tensione:

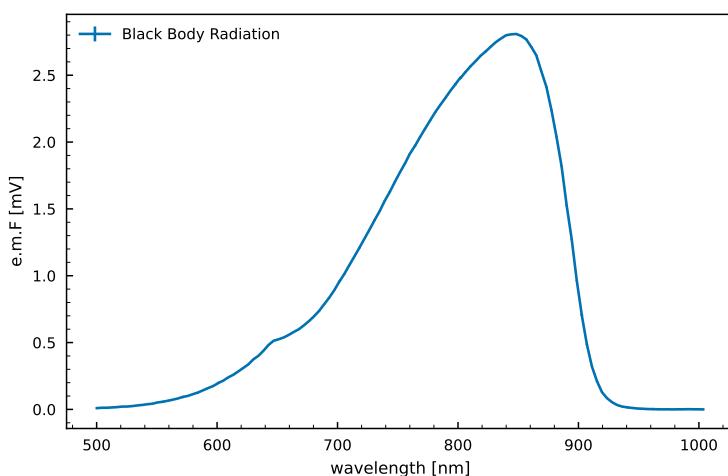


Figura 14: Spettro del corpo nero misurato alla temperatura di $960 \pm 2.5^\circ\text{C}$.

³<https://www.ci-systems.com/sr-2-compact-lightweight-blackbody>

La funzione risposta dello spettrometro si ottiene dividendo la curva sperimentale per quella teorica e il risultato, normalizzato, è mostrato in Fig. 15.

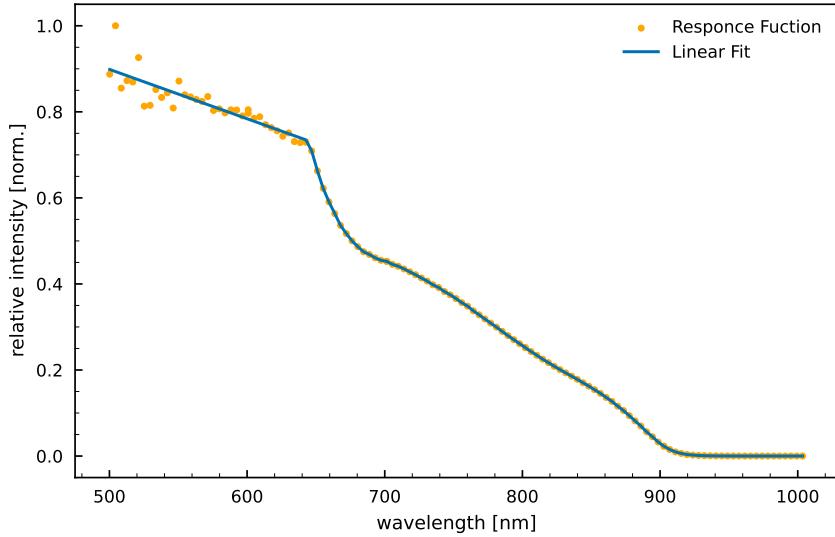


Figura 15: Funzione risposta del monocromatore. Il fit lineare riguarda i primi punti, fino a 642.717 nm.

Dal momento che i valori iniziali della funzione sono molto bassi, come si può notare dalla curva sperimentale di corpo nero in Fig. 14, ci sono fluttuazioni importanti nei primi punti e quindi si è deciso di fare un fit lineare per i primi punti, in modo da avere una funzione risposta più accurata. Si osserva inoltre l'azzeramento della risposta oltre i 900 nm dovuto al limite di sensibilità del fototubo (si veda 6).

Una volta ottenuta la risposta dell'apparato strumentale bisogna correggere gli spettri sperimentali, moltiplicando i dati per questa funzione risposta. Questa correzione è tanto più accentuata quanto più cambia la risposta del fotomoltiplicatore al variare della lunghezza d'onda e ha un effetto non tanto sulla posizione dei picchi, ma sulla forma dello spettro.

Per i dati acquisiti in questa esperienza si è verificato che l'intervallo di lunghezze d'onda campionato ad ogni misura è tale da rendere impercettibile questa correzione. Per questo motivo si è scelto di non moltiplicare la funzione risposta per i dati sperimentali.

Si rimarca però l'importanza di tenere a mente questo aspetto quando si analizzano spettri risolti da apparati analoghi.

5 Lo spettro del Rubino

Questo capitolo è dedicato al processo di misura e a presentare i dati ottenuti sullo spettro di luminescenza di un campione di rubino e il suo andamento in funzione della temperatura. Viene inoltre stimato il tempo di vita media in funzione della temperatura.

5.1 Apparato strumentale e presa dati

Per le misure dello spettro del campione di rubino, di fabbricazione ignota, si è usata la seguente configurazione sperimentale (schematizzata in Figura 16).

Il sistema impiega un laser di He-Ne, centrato a una lunghezza d'onda specifica teorica di 632.816 nm^4 , il cui fascio è direzionato tramite uno specchio verso il percorso ottico desiderato. La radiazione laser eccita quindi il campione, che è posizionato all'interno di un criostato per consentire misure anche a basse temperature. Dopo l'interazione, la componente indesiderata della luce laser viene filtrata da un filtro interferenziale, che elimina la radiazione rossa del laser e lascia passare solo l'emissione del rubino. La luce filtrata viene poi focalizzata e inviata al monocromatore, che risolve lo spettro variando la lunghezza d'onda in forma automatizzata. Poco prima del monocromatore è posizionato un modulatore di frequenza, il *chopper*. Il segnale ottico è convertito in corrente dal fototubo e inviato ad un amplificatore lock-in, il quale riceve anche il segnale di riferimento dal motore che aziona il *chopper* (per maggiori dettagli sul lock-in, vedi Sezione 3.3). Infine, il segnale elaborato dal lock-in viene acquisito da un computer tramite il software LAB-VIEW, consentendo l'analisi e la registrazione dei dati.

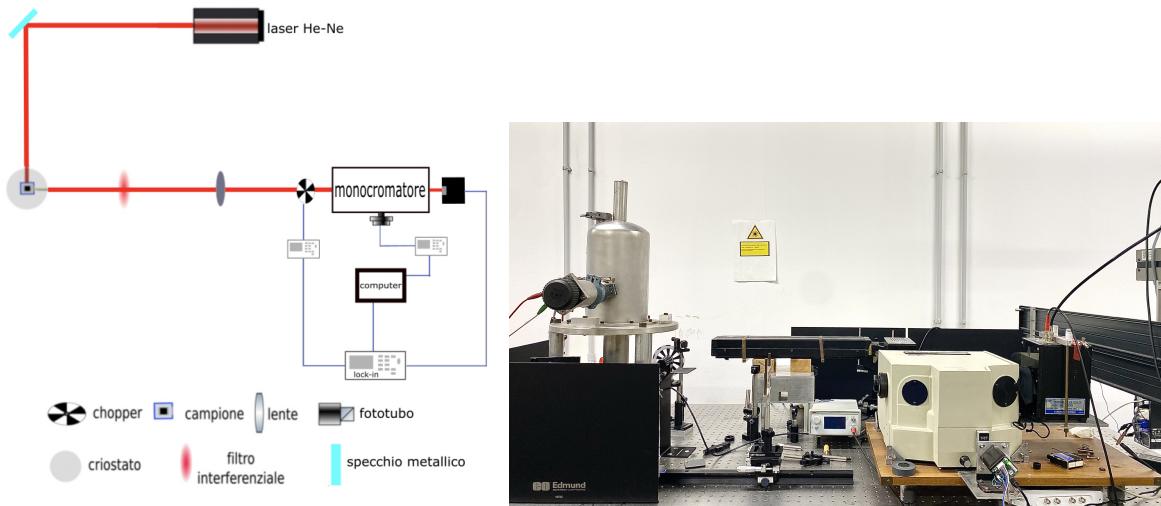


Figura 16: Schematizzazione dell'apparato sperimentale per le misure di fluorescenza e corrispondente legenda (a sinistra). Una foto frontale della configurazione sperimentale (a destra); nella foto il chopper è stato posizionato prima del campione per generare fascio impulsato e prendere le misure del tempo di vita media.

Nonostante la precisa composizione chimica del rubino analizzato non sia nota, dalle misure di fotoluminescenza sono attesi due picchi di intensità alle lunghezze d'onda di circa 692.7 nm e 694.3 nm e che questi siano distanti circa 1.6 nm tra di loro.

⁴In origine si è usato un puntatore laser verde come pompa, più adatto per eccitare la transizione principale del Rubino, ma per problemi tecnici si è dovuto sostituirlo con il laser He-Ne, che ha comunque potuto garantire il fenomeno di fotoluminescenza. Per lo spettro del laser si veda il paragrafo dedicato.

Acquisizione dati.

Per ogni misura effettuata, è stato minimizzato l'effetto di backlash per garantire un corretto posizionamento del monocromatore al momento della presa di misura. Al fine di migliorare l'accuratezza del segnale, sono stati acquisiti tre samples per ogni punto dello spettro e la loro media è stata considerata come segnale finale. L'errore sulle tensioni è stato stimato attraverso la deviazione standard dei valori acquisiti. Il tempo di integrazione per ciascuna misura è stato fissato a 300 ms e quello di acquisizione a 350 ms. Il chopper è stato impostato a una frequenza di 307 Hz. Le fenditure del monocromatore sono state regolate a 1 o 2 tacche, a seconda del tipo di misura eseguita.

L'acquisizione dello spettro del rubino è avvenuta in due giornate di laboratorio distinte, ovvero il 7 e il 14 novembre 2024. In queste due giornate sono state effettuate analisi diverse per lo spettro del rubino. Nella prima si è preso uno spettro molto largo per individuare possibili picchi in una regione compresa tra i 690 nm e i 750 nm, mentre nella seconda sono stati analizzati i picchi principali al variare della temperatura.

5.2 Spettro ampio del rubino

Durante la prima giornata è stato acquisito lo spettro del rubino a temperatura ambiente a circa 293 K. L'obiettivo era quello di prendere uno spettro ampio e si è scelto l'intervallo [690, 750] nm. La principale sfida in questa misura riguarda l'imprecisione della lettura delle lunghezze d'onda a motivo dell'errore accumulato dallo stepper motor. La soluzione è quella di dividere lo spettro in sezioni e unirle in analisi dati. Per unire i vari segmenti dello spettro sono stati usati i picchi nello spettro a 700 nm e 702 nm visibili nell'ingrandimento in alto della Figura (17). La coda dopo i 730 nm non è sovrapposta a nessuna delle misure precedenti, quindi è stata ricostruita in maniera arbitraria cercando di preservare, per quanto possibile, il caratteristico decadimento esponenziale visibile nella parte bassa della figura in scala semilogaritmica come decrescenza lineare. In totale sono state prese 5 misure, i cui parametri sono riportati in Tabella (3).

type	id	date	$\tau_{lock-in}$ [ms]	photo tub. tension [V]	mono slits (in, out)	chopper [Hz]	T [K]	start [nm]	stop [nm]	step [nm]	points
Rb	001	07-11	300	450	2, 2	307	293	690.106	700.000	0.100	99
Rb	002	07-11	300	450	1, 1	307	293	688.060	700.000	0.060	199
Rb	003	07-11	300	450	1, 1	307	293	700.210	730.000	0.150	199
Rb	004	07-11	300	450	1, 1	307	293	730.304	750.000	0.124	159
Rb	005	07-11	300	450	1, 1	307	293	689.074	705.000	0.064	249

Tabella 3: Parametri dei dati dello spettro del rubino, raccolti durante la prima giornata.

Queste misure sono state poi sovrapposte, nella modalità spiegata in precedenza, e sono state mediate le parti sovrapposte per ottenere lo spettro finale riportato in figura (17).

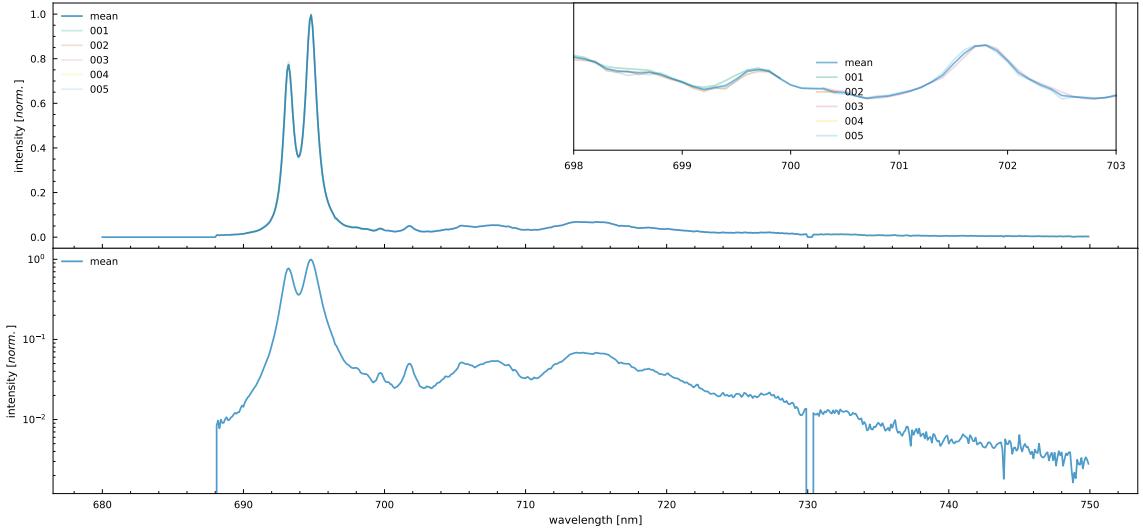


Figura 17: Spettro del rubino a circa 293 K . Nel grafico inferiore è stata usata una scala semilogaritmica per mostrare più chiaramente le code dopo i 700 nm . Nell’ingrandimento in alto a destra sono visibili le varie misure e lo spettro ricostruito facendone la media nelle parti sovrapposte. Ci siamo accorti che, per errore, i dati a 730 nm erano mancanti (l’interruzione delle misure è evidente nel grafico in basso). Per questo motivo non possiamo essere certi dell’altezza relativa della coda dopo i 730 nm , tuttavia abbiamo provato a ricostruirla in modo plausibile.

5.3 Spettro a diverse temperature

Nella seconda giornata di misure sono state presi gli spettri del rubino a tre diverse temperature: a temperatura ambiente 293 K , a 77 K versando l’azoto liquido nel criostato e scaldando il campione a 395 K (122° C) con un filamento. Si è assunto $\pm 2.5\text{ K}$ come errore assoluto su queste temperature. La scelta è motivata dal fatto che la termocoppia, di tipo K, ha una risoluzione di 0.01 mV che corrisponde a circa due/tre gradi. I parametri delle varie misure sono riportati in tabella (4).

type	id	date	$\tau_{lock-in}$ [ms]	photo tub. tension [V]	mono slits (in, out)	tac	chopper [Hz]	T [K]	start [nm]	stop [nm]	step [nm]	points
Rb	001	14-11	300	700	2, 2		307	300	689.064	705.000	0.064	249
Rb	002	14-11	300	700	2, 2		307	77	689.041	701.500	0.041	299
Rb	003	14-11	300	700	2, 2		307	77	700.060	718.000	0.060	299
Rb	004	14-11	300	700	2, 2		307	388	689.071	701.500	0.041	299
Rb	005	14-11	300	700	2, 2		307	395	695.149	710.000	0.049	299

Tabella 4: Parametri dei dati acquisiti durante la seconda giornata del rubino a diverse temperature.

Dalle misure, mostrate in Fig. 18, è chiaro che i picchi nelle strutture spettrali diventano più evidenti all’abbassarsi della temperatura.

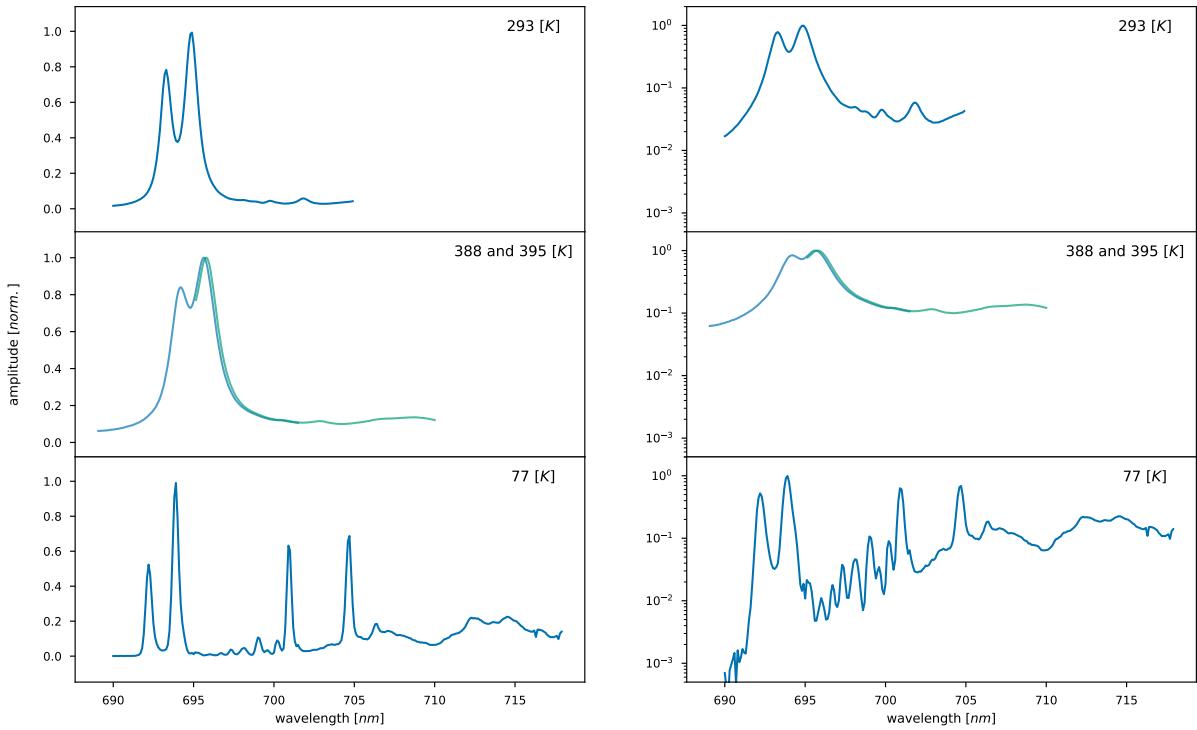


Figura 18: Spettri del campione di Rubino a tre temperature. A sinistra i dati sperimentali, a destra i dati in scala semilogartimica. Nella misura tra 388 e 395 K si è deciso di non mediare le misure poiché è visibile uno shift dei picchi verso destra all'aumentare della temperatura. Le misure sono perciò graficate una vicino all'altra. La curva verde è dunque a 395 K, la curva azzurra a 388 K

Osservando la dipendenza dello spettro dalla temperatura si riportano le osservazioni qualitative che si cercherà poi di giustificare usando la teoria:

1. Posizione dei picchi: al diminuire della temperatura si spostano verso lunghezze d'onda minore, *blue shift*, dunque energie maggiori.
2. Rapporto di intensità e comparsa dei picchi: al diminuire della temperatura il rapporto di intensità dei picchi aumenta e compaiono picchi ad energie inferiori.
3. Larghezza dei picchi: all'aumentare della temperatura la larghezza dei picchi aumenta.

Per quanto riguarda lo spostamento della posizione dei picchi bisogna tenere in considerazione la peculiarità chimica del rubino. Infatti quest'ultimo è di colore rosso e si è visto anche nel range di spettro di emissione misurato. Esso differisce da altri corindoni⁵, come lo zaffiro⁶ che tipicamente è blu, per la presenza di ioni Cr^{3+} . Quindi senza dubbio le variazioni negli spettri in temperatura sono legate alle transizioni elettroniche degli ioni Cr^{3+} . A temperature inferiori l'interazione tra elettroni e vibrazioni del reticolo è meno intensa. Un'ipotesi, che bisognerebbe verificare, è quella che a causa di questa minore interazione elettrone-fonone, le energie di transizione degli stati del rubino aumentino. In

⁵I corindoni sono i minerali derivanti dall'ossido di alluminio Al_2O_3 in cui si possono verificare varie impurezze come magnesio, titanio, vanadio, cromo, ferro, ecc.

⁶<https://it.wikipedia.org/wiki/Zaffiro>.

questo caso aumenterebbe anche l'energia dei fotoni emessi, quindi a lunghezze d'onda inferiori, per l'effetto Stokes [Cas23].

L'area dello spettro di emissione rappresenta inoltre, in prima approssimazione, il numero totale di fotoni emessi. Se l'area non si conserva quando varia la temperatura, significa che il numero di fotoni emessi non rimane costante. L'argomento principale è che a bassa temperatura ci sono meno ricombinazioni non radiative, il che porta a un aumento netto dell'efficienza di emissione luminosa.

Su questi aspetti bisogna tenere presente che una bassa risoluzione del monocromatore può essere determinante riguardo all'allargamento spettrale, alla staratura dello spettro e in taluni casi anche all'altezza dei picchi e alla loro forma. Quindi si considerano le osservazioni precedenti basati su casi teorici e ideali come mere ipotesi.

Vengono riassunti i parametri ottenuti dai fit e corrispettivi grafici per le tre temperature, ambiente, 77 K e 395 K , in Appendice B.7.

In definitiva, le posizioni effettive⁷ dei picchi del Rubino alle tre temperature sono:

- A 77 K : $691.8 \pm 0.1\text{ nm}$ e $693.5 \pm 0.1\text{ nm}$.
- A 293 K : $692.9 \pm 0.1\text{ nm}$ e $694.5 \pm 0.1\text{ nm}$.
- A 388 K : $693.7 \pm 0.1\text{ nm}$ e $695.3 \pm 0.1\text{ nm}$.

I valori a temperatura ambiente sono in perfetto accordo con i valori attesi per un campione generico di rubino.

⁷Ovvero alla luce della calibrazione discussa in 4.4.

5.4 Tempo di vita media

Per le misure dello spettro del rubino è stato usato un laser per eccitare gli atomi nel campione, permettendo loro di decadere emettendo radiazione. Tutte le misure fatte fino ad adesso erano all'equilibrio, nel senso che il numero di decadimenti al secondo ed eccitazioni indotte si equivalgono.

È altresì interessante anche studiare il caso dinamico in cui si studia l'intensità $\tilde{I}(t)$ della radiazione emessa al variare del tempo. Si osservano allora quegli andamenti tipici dei fenomeni a decadimento esponenziale con crescita a saturazione comuni a molti fenomeni fisici come carica di un condensatore, decadimenti radioattivi e altri.

Anzitutto si vuole descrivere il fenomeno che ci si aspetta di vedere.

Nel caso più semplice si ha equilibrio tra eccitazioni del laser e decadimenti. Si suppone allora di spegnere il laser e osservare il decadimento del campione. In questo caso la legge che descrive come varia col tempo l'intensità \tilde{I} di luminescenza (a fissata λ) è data dalla 2, nell'ipotesi di decadimento a singolo esponenziale.

Il secondo caso è invece quello in cui la popolazione è tutta nello stato fondamentale e il laser viene acceso. Si suppone che il numero di atomi che si eccitano al secondo sia proporzionale all'intensità del laser e al numero di atomi nello stato fondamentale, dunque si ha:

$$I(t) = \int_0^t \frac{I_0}{\tau} \cdot e^{-t''/\tau} dt'' = I_0 (1 - e^{-t/\tau}). \quad (21)$$

Sperimentalmente si costruisce una sorgente laser impulsata con periodo T interponendo il chopper tra il campione la sorgente laser continua. In questo modo capita che, per un tempo pari a metà del periodo T , il campione riceva un apporto continuo di luce e che per l'altra metà esso decada esponenzialmente.

Possiamo riassumere la situazione in questo modo:

$$t \leq \frac{T}{2} : \quad I(t) = \int_0^t \frac{I_0}{\tau} \cdot e^{-t''/\tau} dt'' = I_0 (1 - e^{-(t+t')/\tau}) \quad (22)$$

$$\frac{T}{2} < t \leq T : \quad I(t) = I(T/2) \cdot e^{-(t-T/2)/\tau}, \quad (23)$$

dove t' è dato dalla condizione di equilibrio per cui il numero di decadimenti in $T/2$, quando il laser è spento, è uguale al numero netto di atomi eccitati in $T/2$ quando il laser è acceso. In altre parole che dopo un periodo di T l'intensità torni a quella di partenza:

$$I(t+T; t') = I(t; t'). \quad (24)$$

Due esempi di questo modello sono riportati in Figura 19. I dati sperimentali sono stati raccolti utilizzando un oscilloscopio digitale ed è stato possibile studiare l'emissione del campione nel tempo nel modo appena descritto. Dal fit del decadimento esponenziale dallo stato eccitato è possibile stimare la vita media della luminescenza. I risultati dei fit e i parametri dei dati sono esplicitati in Appendice B.8. I fit delle curve hanno portato ai risultati di τ , rappresentanti in funzione della temperatura in Figura 20.

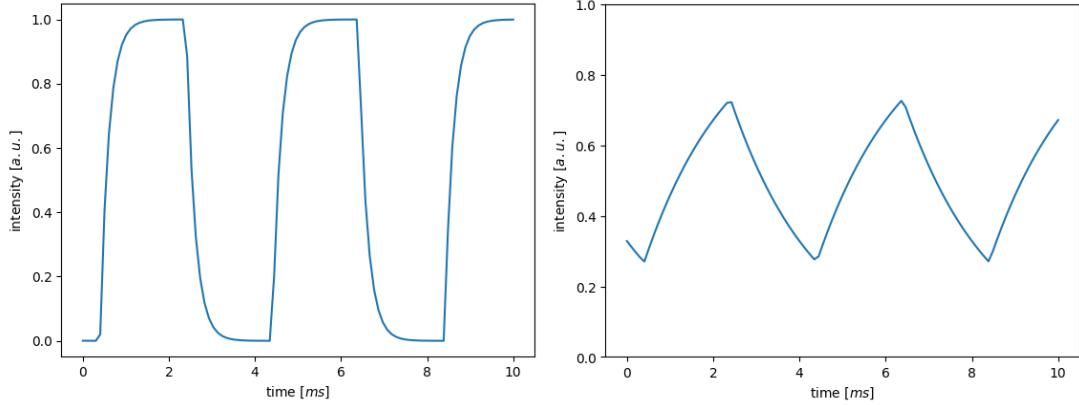


Figura 19: Due esempi per il modello matematico della funzione usata per fissare l'intensità del rubino. Queste due curve hanno stesso periodo T del chopper ma due diversi tempi di vita medi τ , in particolare il grafico sulla destra ha una vita media più lunga. È importante notare che nel caso di un tempo di vita lungo l'intensità della radiazione emessa potrebbe non avere il tempo di andare a zero. Questo corrisponde al fatto di eccitare il rubino prima che esso abbia avuto il tempo di decadere completamente.

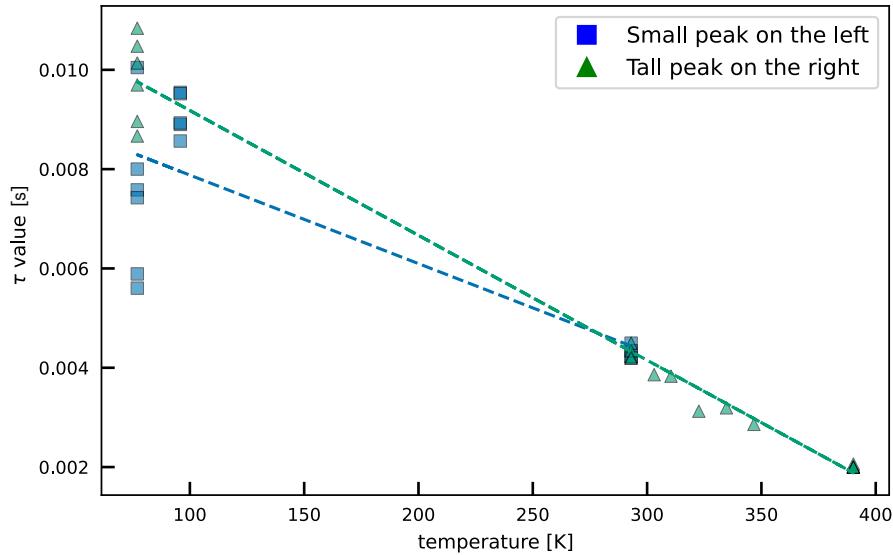


Figura 20: Grafico dei tempi di vita medi a diverse temperature per i due picchi principali dello spettro del rubino e corrispettivo fit lineare. Legenda grafico: i quadrati si riferiscono al picco atteso a 692.7 nm (temperatura ambiente), mentre i triangoli al picco che a temperatura ambiente è atteso a 694.3 nm . Gli errori non sono riportati poiché ampiamente sottostimati dall'analisi. Critici i valori a 77 K per cui si hanno anche 10σ tra una misura e l'altra. In Tabella 11 sono riportati i valori stimati con le relative incertezze.

Facendo una regressione lineare dei dati abbiamo trovato i seguenti risultati:

- Picco alto: pendenza $-2.52 \cdot 10^{-5} \pm 8 \cdot 10^{-7}\text{ s/K}$, intercetta $0.0116 \pm 2 \cdot 10^{-4}\text{ s}$.
- Picco basso: pendenza $-1.8 \cdot 10^{-5} \pm 4 \cdot 10^{-6}\text{ s/K}$, intercetta $0.0096 \pm 6 \cdot 10^{-4}\text{ s}$.

Per poter associare un errore ai tempi di vita si è deciso di dividere le misure in base al picco di appartenenza e alla temperatura. Si è poi calcolato la media e l'incertezza sui vari campioni di misure ottenendo i seguenti risultati:

Type	Temperature $\pm 2.5[K]$	τ [s]	σ_τ [s]
Rb First Peak	77	0.007	0.002
Rb First Peak	96	0.0091	0.0004
Rb First Peak	293	0.0043	0.0001
Rb Second Peak	77	0.0098	0.0008
Rb Second Peak	293	0.0043	0.0001
Rb Second Peak	390	0.00201	0.00002

Tabella 5: Tabella con i dati dei tempi di vita medi del rubino per i due picchi principali. Il valore è preso come la vedia dei τ stimati e l'errore standard come incertezza.

Discutere di questi parametri va al di là degli scopi del presente lavoro. Quello che è importante notare è l'ordine di grandezza e l'andamento complessivo del tempo di vita medio in funzione della temperatura.

L'ordine di grandezza del tempo di vita media è dei ms o $10\;ms$ e da questo si comprende che il fenomeno osservato è emissione di fosforescenza.

Invece si osserva un andamento decrescente del tempo di vita medio con l'aumento della temperatura, che corrisponde ad un aumento della larghezza degli spettri. Questo risultato è in accordo con alcune considerazioni fatte nel paragrafo precedente (5.3).

6 Conclusioni

In questa esperienza di laboratorio è stato principalmente caratterizzato l'apparato strumentale.

Successivamente, il monocromatore è stato utilizzato per misurare lo spettro di emissione del rubino a diverse temperature, e sono stati analizzati i picchi di emissione in funzione della temperatura. I principali risultati ottenuti sono i seguenti:

- **Caratterizzazione dell'apparato strumentale:** È stata calcolata la funzione di risposta e sono state effettuate stime per la calibrazione dello strumento. In particolare, sono stati evidenziati alcuni aspetti sulla risoluzione del monocromatore e del funzionamento del fototubo e amplificatore lock-in.
- **Studio dello spettro del rubino:** Sono stati acquisiti spettri a diverse temperature e sono stati stimati i picchi principali a 692.7 nm e 694.3 nm, nel caso di temperatura ambiente. Il risultato è in accordo con quanto atteso. La variazione della temperatura ha influenzato: la larghezza, lo spostamento e l'intensità relativa dei picchi.
- **Stima del tempo di vita media:** È stato analizzato il decadimento esponenziale dell'emissione del campione, ottenendo tempi di vita media dell'ordine dei ms (valore massimo $10ms$ a $77 K$), tipici della fosforescenza. I risultati sono qualitativamente in accordo con quanto atteso, ma non sono confrontabili a livello quantitativo, non conoscendo esattamente la composizione chimica del campione.
Si è osservato che i tempi di vita media diminuiscono all'aumentare della temperatura, un fenomeno che può essere spiegato in termini di aumento della probabilità di rilassamento termico dei livelli eccitati del rubino.

Prospettive future e miglioramenti. Alcuni miglioramenti per ulteriori studi potrebbero includere quello di avanzare la caratterizzazione del monocromatore, studiando quantitativamente l'effetto dell'apertura delle fenditure e della tensione del fototubo, per ottenere una stima più accurata della risoluzione del sistema. Inoltre bisognerebbe tenere conto dell'effettivo potere risolvente dell'apparato, contemplando il fattore di usura causata dal tempo.

Si potrebbe poi approfondire l'analisi degli spettri di emissione del rubino a diverse temperature e dei parametri associati, *come questo e quest'altro*.

A Interazione radiazione materia

In questo laboratorio abbiamo estensivamente usato le proprietà dell'interazione radiazione materia per ottenere effettuare le misure. In particolare abbiamo usato i fotoni sia come pump, ovvero come mezzo di eccitazione, che come probe per trasportare l'informazione. Descrivere correttamente da un punto di vista teorico l'interazione tra gli atomi e il campo elettrico diventa fondamentale per capire quello che abbiamo misurato e per capire le fonti di incertezza e rumore delle misure.

A.1 Modello di Einstein

⁸ Un primo modello semiclassico che permette di intuire tutti i principali meccanismi di interazione radiazione materia è quello di Einstein. Si parla di modello semiclassico poiché la teoria è essenzialmente *probabilistica*, anche se non utilizza il formalismo degli spazi di Hilbert e funzioni d'onda $\psi(x)$, e perché lo scambio energetico tra campi e atomi avviene in maniera *discreta* in pacchetti $E = \hbar\nu$ chiamati fotoni.

Il modello proposto da Einstein è il seguente: immaginiamo un ensemble di atomi interagenti con un bagno di radiazione EM, ma non tra di loro. Indichiamo con $u(\nu)$ la densità di energia che hanno i fotoni nell'intervallo di frequenze unitario $(\nu, \nu + \Delta\nu)$, ovvero con $\Delta\nu = 1Hz$. Ovviamente i fotoni presenti ad ogni energia sono semplicemente $n(\nu)\hbar\nu = u(\nu)$.

Gli atomi hanno solo due stati di energia consentiti, uno ad energia minore E_g (*ground*) ed uno ad energia maggiore E_f (*first exc.*). Possiamo immaginare che il numero di atomi eccitati al tempo t sia $N_f(t)$ e quello di atomi a riposo sia $N_g(t)$. Il numero totale di atomi $N = N_f(t) + N_g(t)$ è una quantità conservata. Gli atomi possono cambiare stato interagendo con il bagno attraverso tre processi: *assorbimento*, *emissione stimolata*, *emissione spontanea*, ad ognuno dei quali viene assegnato un coefficiente, associato alla sua probabilità. Si definiscono tre equazioni che governano la dinamica del sistema:

1. **assorbimento:** il numero di atomi nello stato fondamentale che assorbono un fotone eccitandosi è proporzionale al numero di fotoni alla risonanza e al numero di atomi nello stato fondamentale per un coefficiente B_{fg} che regola il processo⁹

$$\frac{dN_g(t)}{dt} = -B_{fg}N_g(t)u(\nu); \quad (25)$$

2. **emissione stimolata:** il tasso con cui gli atomi eccitati decadono per emissione stimolata è proporzionale sia al numero di fotoni risonanti che al numero di atomi eccitati. La probabilità di questo processo è B_{gf}

$$\frac{dN_f(t)}{dt} = -B_{gf}N_f(t)u(\nu); \quad (26)$$

3. **emissione spontanea:** esiste un ultimo processo, simmetrico all'assorbimento, che consiste nell'emettere spontaneamente un fotone. Questo processo è quello più interessante poiché rompe la simmetria del sistema in due modi: introduce un bias nel decadimento di tutti gli atomi e non impone *nessuna* condizione sul fotone emesso.

⁸Questa sezione teorica è stata ripresa da [Dem16, chapter 7]

⁹La notazione è da intendere con lo stato finale a sinistra $B_{fg} \equiv B(f \leftarrow g)$. Questa notazione è in accordo con quella quantistica $\langle f | \hat{V} | g \rangle$.

Questa è una differenza importante rispetto agli altri due processi in cui abbiamo supposto che il fotone dovesse essere risonante con la transizione. La probabilità di decadere spontaneamente nell'unità di tempo è definita come il coefficiente A_{gf} e il numero di decadimenti spontanei è proporzionale al numero di atomi eccitati

$$\frac{dN_f(t)}{dt} = -A_{gf}N_f(t). \quad (27)$$

Da queste semplici regole si ottengono due applicazioni estremamente importanti.

A.2 Spettro del Corpo Nero

Lo spettro di Plank del corpo nero è ottenibile dal modello di Einstein imponendo la *condizione di equilibrio termico* agli atomi. Il risultato importante è che si ottengono direttamente delle espressioni che legano i coefficienti di Einstein A_{gf}, B_{gf}, B_{fg} . In particolare il coefficiente A_{gf} è ricavabile sperimentalmente dalle misure di decadimento del campione. Il che permette di stimare anche gli altri coefficienti.

Un corpo nero è un sistema chiuso che possiamo immaginare come un contenitore in cui gli atomi delle pareti hanno una temperatura T e sono in equilibrio con la radiazione. La condizione di equilibrio si verifica quando il tasso di decadimento e di eccitazione atomica si equivalgono

$$B_{fg}N_g(t)u(\nu) = B_{gf}N_f(t)u(\nu) + A_{gf}N_f(t) \quad (28)$$

Equilibrio popolazioni atomiche .

La conoscenza della temperatura fissa la distribuzione in energia degli atomi della cavità. Essendo uno stato termico la statistica in energia sarà quella di Boltzmann

$$\frac{N_f}{N_g} = e^{(E_f - E_g)/k_B T} = e^{-h\nu/k_B T}, \quad (29)$$

mettendo insieme le equazioni [28] e [29] si arriva alla relazione tra distribuzione energetica dei fotoni e i coefficienti di Einstein:

$$u(\nu, T) = \frac{A_{gf}}{B_{fg}e^{(E_f - E_g)/k_B T} - B_{gf}} = \frac{A_{gf}}{B_{fg}e^{h\nu/k_B T} - B_{gf}}, \quad (30)$$

dove nell'ultimo passaggio si è usato il fatto che $\Delta E = h\nu$ energia del fotone emesso. La relazione [30] è valida a qualsiasi temperatura e frequenza. Imponendo condizioni fisiche al sistema nei limiti di basse e alte frequenze si trova una relazione tra i coefficienti e si ricava così la legge di Planck del corpo nero ¹⁰:

$$u(\nu, T) = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} \frac{1}{e^{h\nu/k_B T} - 1}, \quad (31)$$

utile anche scritta in termini delle lunghezze d'onda:

$$u_\lambda(\lambda, T) = \frac{8\pi hc}{\lambda^5} \cdot \frac{1}{e^{hc/(\lambda k_B T)} - 1}. \quad (32)$$

¹⁰Per maggiori dettagli si veda [Par21].

In questa parte la legge di Planck è ricavata seguendo la trattazione di [Par21]. La relazione [30] è valida a qualsiasi temperatura e frequenza. Possiamo sfruttare due limiti interessanti per imporre delle condizioni fisiche al sistema trovando delle relazioni tra i coefficienti, in particolare:

- 1. limite alte temperature:** immaginiamo di fornire energia al sistema, innalzando la temperatura sempre di più $T \rightarrow \infty$. Dal momento che la popolazione atomica è finita l'energia massima contenuta negli atomi sarà $N\Delta E$ quando tutti gli atomi sono eccitati. L'unico modo in cui l'energia può essere ulteriormente aumentata (e quindi la temperatura) è che sia il campo ad assorbire le eccitazioni e quindi nel limite avrà energia infinita. Essendo l'energia infinita ci aspettiamo che anche la densità energetica debba divergere, ovvero $u(\nu) \rightarrow \infty$ per $T \rightarrow \infty$. Questo è possibile solo se vale l'equivalenza per i coefficienti B_{fg} e B_{gf} :

$$B_{fg} = B_{gf} \equiv B. \quad (33)$$

Questa relazione ci suggerisce un concetto importante: **un forte assorbitore è anche un forte emettitore.**

- 2. basse frequenze:** il modello elettrodinamico classico è compatibile con lo spettro del corpo nero a basse frequenze, in particolare il limite del modello di Einstein

$$u(\nu, T)_{Ein} = \frac{A_{gf}}{B} \frac{k_B T}{h\nu} \quad [\nu \rightarrow 0] \quad (34)$$

deve essere compatibile con quello di Rayleigh-Jeans

$$u(\nu, T)_{RJ} \approx \frac{8\pi k_B T \nu^2}{c^3} \quad [\nu \rightarrow 0]. \quad (35)$$

Dalle ultime due equazioni si ricava la seguente relazione tra i coefficienti A_{gf} e B

$$\frac{A_{gf}}{B} = \frac{8\pi h \nu^3}{c^3}, \quad (36)$$

che ha un importanza fondamentale poiché lega la quantità *sperimentalmente misurabile* A_{gf} con una caratteristica intrinseca dell'atomo B .

Dalle relazioni [30], [33] e [34] si ottiene la *legge di Planck* del corpo nero:

$$u(\nu, T) = \frac{8\pi h \nu^3}{c^3} \frac{1}{e^{h\nu/k_B T} - 1}, \quad (37)$$

utile anche scritta in termini delle lunghezze d'onda e considerando un intervallo di lunghezze d'onda $(\lambda, \lambda + d\lambda)$:

$$u_\lambda(\lambda, T) = \frac{8\pi hc}{\lambda^5} \cdot \frac{1}{e^{hc/(\lambda k_B T)} - 1}. \quad (38)$$

Se si considera invece un intervallo di lunghezze d'onda $(\lambda, \lambda + d\lambda)$, si ottiene la quantità di energia emessa nell'unità di tempo e nell'unità di volume:

$$u_\lambda \cdot d\lambda. \quad (39)$$

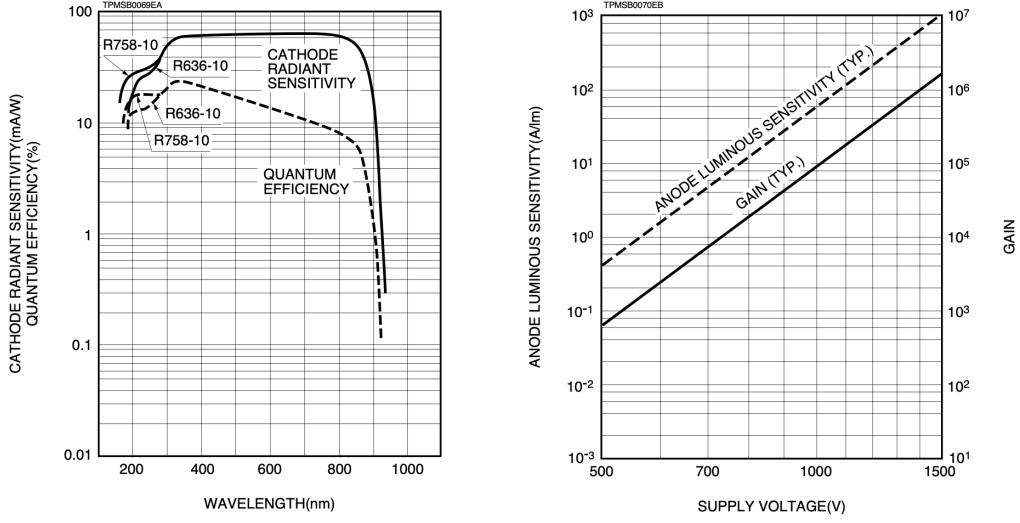


Figura 21: A sinistra la tipica risposta spettrale di fotomoltiplicatori Hamamatsu, modello R636–10 e R758–10. A destra la tipica sensibilità dell'anodo e la tipica curva di guadagno, in funzione del voltaggio.

B Grafici e Tabelle

B.1 Fotomoltiplicatore

B.2 Lampada sodio

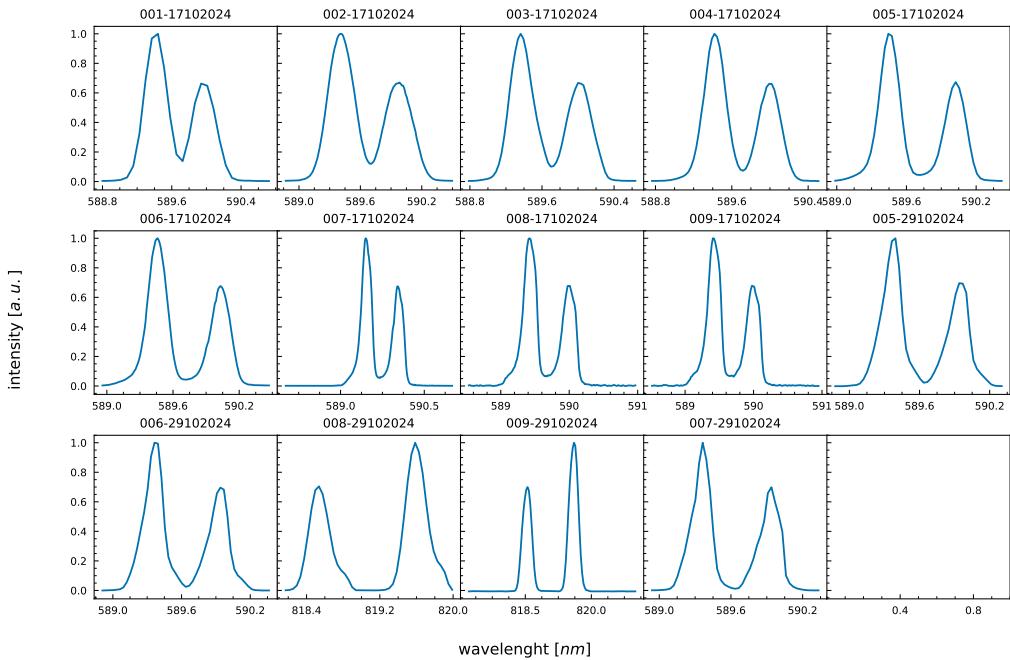


Figura 22: Spettri di emissione della lampada al sodio, acquisiti in due giornate distinte. Sono state eseguite delle prove per migliorare la qualità degli spettri.

type	id	date	$\tau_{lock-in}$ [ms]	photo tub.	mono slits (in, out) [tac]	chopper	start [nm]	stop [nm]	step [nm]	points
		2024		tension [V]						
Na	010	29-10	1000	780	1, 1	307	817.520	820.500	0.020	149
Na	004	29-10	300	400	1, 2	307	588.030	591.000	0.030	99
Na	001	17-10	300	410	None, None	307	585.096	593.500	0.071	119
Na	002	17-10	300	410	None, None	307	588.032	591.000	0.012	249
Na	003	17-10	300	410	None, None	307	588.030	591.000	0.030	99
Na	004	17-10	300	410	None, None	307	588.327	591.000	0.027	99
Na	005	17-10	300	410	None, None	307	588.010	591.000	0.031	99
Na	006	17-10	300	410	None, None	307	588.520	591.000	0.010	249
Na	007	17-10	300	410	None, None	307	587.992	591.000	0.012	249
Na	008	17-10	300	410	None, None	307	588.517	591.000	0.017	149
Na	009	17-10	300	410	None, None	307	588.517	591.000	0.017	149
Na	005	29-10	300	470	0, 1	307	588.030	591.000	0.030	99
Na	006	29-10	300	473	0, 1	307	588.030	591.000	0.030	99
Na	001	29-10	300	510	1, None	307	581.117	591.050	0.067	149
Na	002	29-10	300	510	1, None	307	588.030	591.000	0.030	99
Na	003	29-10	300	510	0, 5	307	588.030	591.000	0.030	99
Na	008	29-10	300	548	1, 1	307	817.040	821.000	0.040	99
Na	009	29-10	300	600	1, 1	307	817.031	821.000	0.031	129
Na	011	29-10	300	600	1, 1	307	588.515	590.700	0.015	149
Na	007	29-10	300	630	0, 1	307	588.030	591.000	0.030	99

Tabella 6: Tabella riassuntiva dei parametri della lampada al sodio, raccolti in due giornate distinte.

B.3 Laser

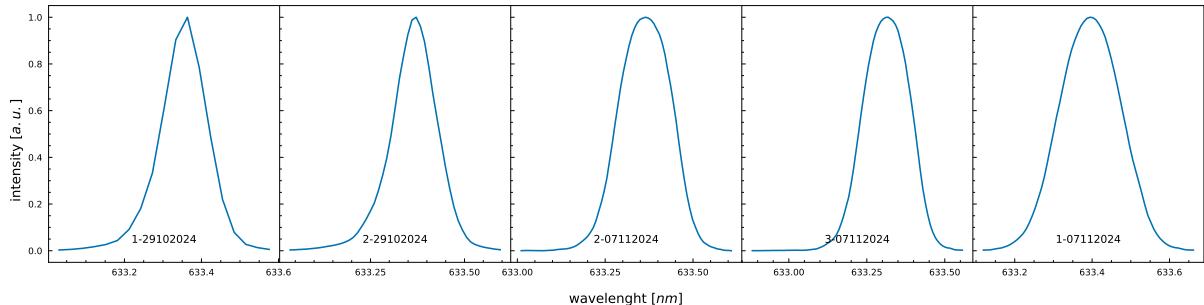


Figura 23: Spettri di emissione del laser He-Ne, usati per calibrare il monocromatore. Sono stati acquisiti in due giornate distinte. Le intensità sono state normalizzate.

type	id	date	$\tau_{lock-in}$ [ms]	photo tub.	mono slits (in, out) [tac]	chopper	start [nm]	stop [nm]	step [nm]	points
		2024		tension [V]						
LSR	001	29-10	300	400	1, 1	307	631.030	634.000	0.030	99
LSR	002	29-10	300	400	1, 1	307	632.511	634.500	0.011	179
LSR	002	07-11	300	500	1, 2	307	632.728	634.010	0.008	164
LSR	003	07-11	300	500	1, 2	307	632.748	634.040	0.008	164
LSR	001	07-11	300	500	2, 2	307	632.718	634.000	0.008	164

Tabella 7: Tabella riassuntiva dei parametri per lo spettro del laser.

B.4 Tempo di integrazione

Per studiare la dipendenza dell'errore dal tempo di integrazione del lock-in si è fissato il monocromatore alla lunghezza d'onda di $\lambda = 633.2$ nm (riferito allo spettro del laser), dove il segnale è sufficientemente intenso, sono state prese 7 misure in funzione del tempo di integrazione $\tau_{lock-in}$ e si è ripetuta la misura per 50 volte. Si è dunque calcolata la deviazione standard dei diversi dati e l'errore standard associato ($n = 50$) e si è rappresentato l'andamento insieme alle fluttuazioni misurate del segnale. In aggiunta si è eseguito il fit del logaritmo dei dati, associando opportunamente l'errore tramite la legge di propagazione della varianza, per verificare che la relazione tra deviazione standard e tempo di integrazione fosse quella tipica del rumore bianco ($\sigma \propto \frac{1}{\sqrt{t}}$). Il risultato del fit riporta una pendenza compatibile con il valore atteso di $m_{th} = -0.5$. Il tutto è riportato qui sotto; i grafici e il fit sono stati realizzati in ambiente IGOR.

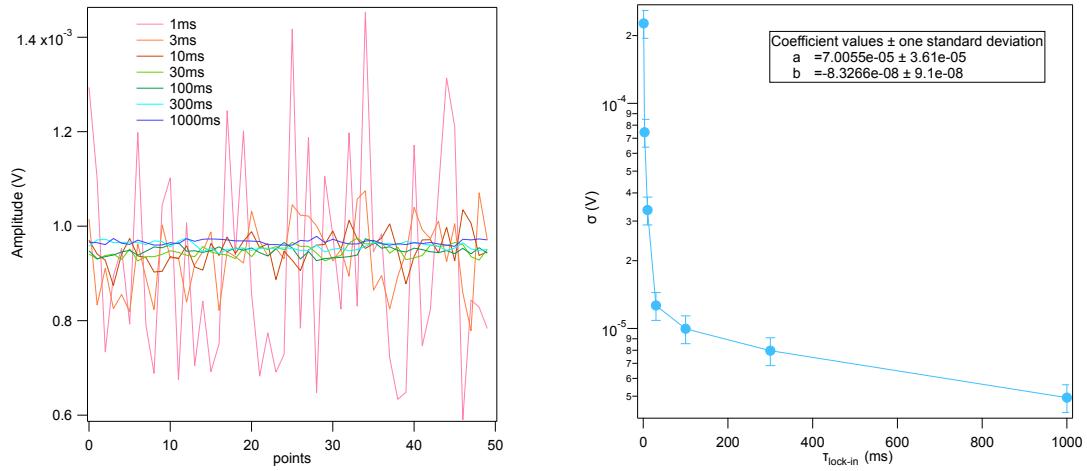


Figura 24: Fluttuazioni del segnale delle 50 misure acquisite per diversi valori di τ del lock-in a 633.2 nm (a sinistra). Andamento delle deviazioni standard dei dati in scala semilogaritmica (a destra).

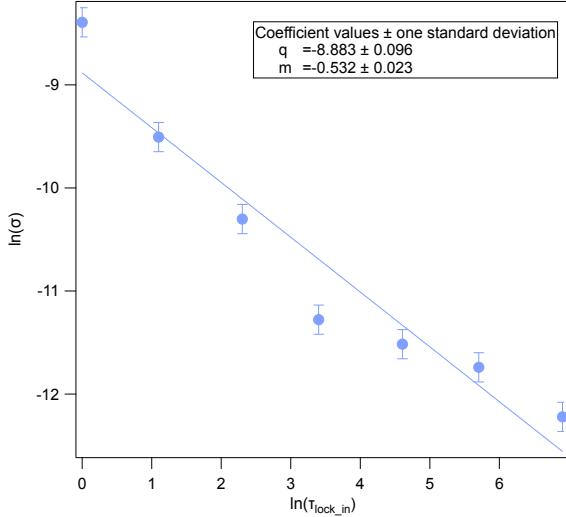


Figura 25: Fit lineare del logaritmo naturale della deviazione standard e del tempo di integrazione del lock-in; il risultato è compatibile con l’ipotesi di rumore bianco.

B.5 Elementi di statistica

La deviazione standard campionaria, la formula diventa:

$$\sigma = \sqrt{\frac{1}{N-1} \sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2}, \quad (40)$$

dove \bar{x} rappresenta la media campionaria e N il numero di misure.

L’errore standard invece è:

$$\sigma_\sigma = \frac{\sigma}{\sqrt{N}}. \quad (41)$$

La propagazione della varianza per una funzione $f(x, y)$ di due variabili indipendenti x e y , con varianze σ_x^2 e σ_y^2 , è data da:

$$\sigma_f^2 = \left(\frac{\partial f}{\partial x} \right)^2 \sigma_x^2 + \left(\frac{\partial f}{\partial y} \right)^2 \sigma_y^2; \quad (42)$$

da cui si ricava la deviazione standard.

B.6 Funzione di Voigt

La funzione di Voigt centrata in x_0 è definita come:

$$V(x; x_0, \sigma, \gamma) = \int_{-\infty}^{+\infty} G(x'; x_0, \sigma) L(x - x'; \gamma) dx', \quad (43)$$

ovvero come la convoluzione di una funzione gaussiana e una lorentziana.

- $G(x'; x_0, \sigma)$ è la componente gaussiana:

$$G(x; x_0, \sigma) = \frac{1}{\sigma \sqrt{2\pi}} \exp \left(-\frac{(x - x_0)^2}{2\sigma^2} \right) \quad (44)$$

- $L(x - x'; \gamma)$ è la componente lorentziana:

$$L(x; x_0, \gamma) = \frac{\gamma}{\pi} \frac{1}{(x - x_0)^2 + \gamma^2} \quad (45)$$

Una rappresentazione alternativa utilizza la funzione di Faddeeva $w(z)$:

$$V(x; x_0, \sigma, \gamma) = \frac{A \operatorname{Re}[w(z)]}{\sigma \sqrt{2\pi}}, \quad (46)$$

dove:

$$z = \frac{x - x_0 + i\gamma}{\sigma \sqrt{2}}. \quad (47)$$

B.7 Fit rubino

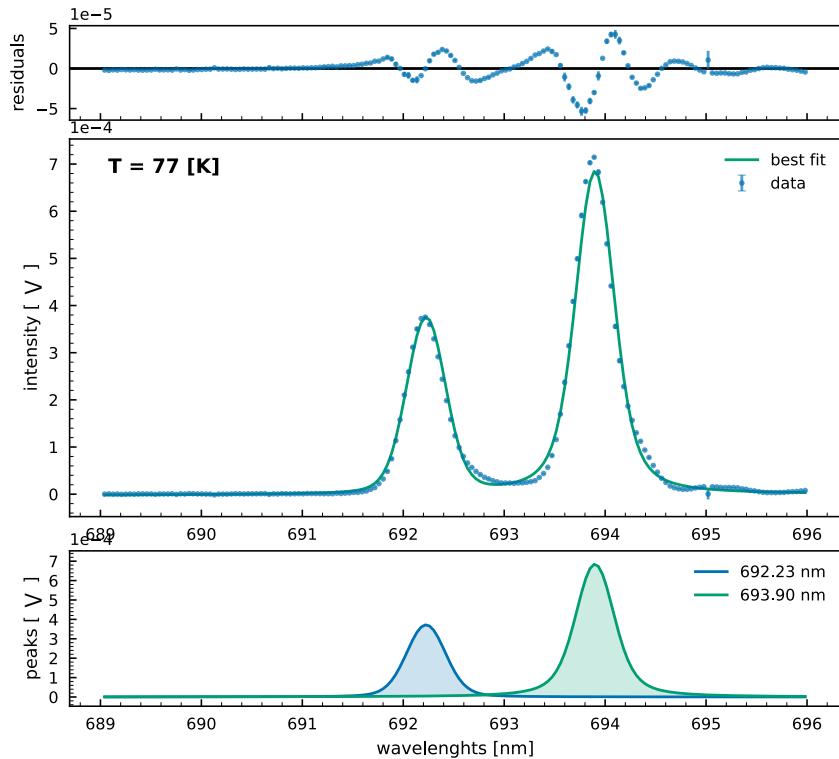


Figura 26: In alto è graficato il residuo tra i dati del rubino a $\sim 77 \text{ K}$ e il corrispettivo fit; al centro è mostrato il risultato del fit con una funzione che è somma di due voigtiane e di una regressione lineare per il fondo, realizzato in Python[Zar25]. In basso invece sono evidenziate le due componenti. I picchi **tarati** sono a $(692.2 - 0.4) = 691.8 \pm 0.1 \text{ nm}$ e a $(693.9 - 0.4) = 693.5 \pm 0.1 \text{ nm}$.

Parameter	Value \pm Error
one_area	$1.96 \pm 0.03 \times 10^{-4} \text{ nm} \cdot V$
one_center	$692.22 \pm 0.004 \text{ nm}$
one_sigma	$0.168 \pm 0.008 \text{ nm}$
one_gamma	$0.05 \pm 0.01 \text{ nm}$
two_area	$3.78 \pm 0.05 \times 10^{-4} \text{ nm} \cdot V$
two_center	$693.902 \pm 0.003 \text{ nm}$
two_sigma	$0.153 \pm 0.007 \text{ nm}$
two_gamma	$0.083 \pm 0.008 \text{ nm}$
one_fwhm	$0.453 \pm 0.009 \text{ nm}$
one_height	$3.73 \pm 0.05 \times 10^{-4} V$
two_fwhm	$0.458 \pm 0.008 \text{ nm}$
two_height	$6.70 \pm 0.07 \times 10^{-4} V$
bkg_slope	$0.9 \pm 0.3 \times 10^{-6} V/\text{nm}$
bkg_intercept	$-0.6 \pm 0.2 \times 10^{-3} V$

Tabella 8: I parametri stimati del rubino a $77 \pm 2.5 \text{ K}$ e relativo errore. Gli spettri non sono stati calibrati in questa fase, quindi bisogna ricordare che alle λ vanno sottratti $0.4 \pm 0.1 \text{ nm}$.

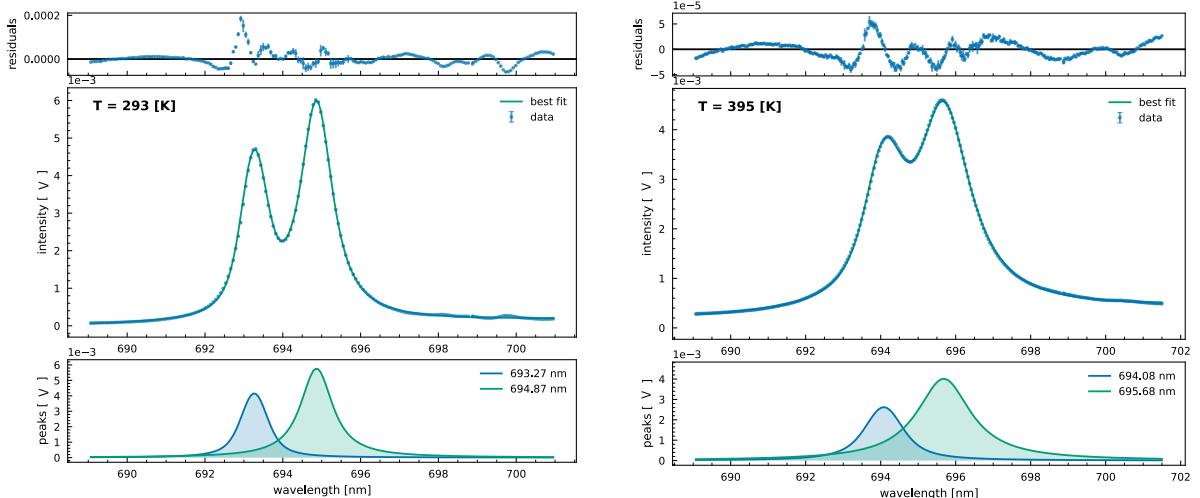


Figura 27: A sinistra è graficato il residuo tra i dati del rubino a temperatura ambiente e il fit, il risultato del fit con una funzione che è somma di due voigtiane e di una regressione lineare per il fondo, realizzato in Python[Zar25] e le singole componenti dei due picchi. I due picchi tarati sono a $(693.3 - 0.4) = 692.9 \pm 0.1 \text{ nm}$ e a $(694.9 - 0.4) = 694.5 \pm 0.1 \text{ nm}$. A destra residuo, fit e picchi del rubino ad alta temperatura. In questo caso i picchi tarati sono a $(694.1 - 0.4) = 693.7 \pm 0.1 \text{ nm}$ e a $(695.7 - 0.4) = 695.3 \pm 0.1 \text{ nm}$.

Parameter	Value \pm Error
one_area	$0.00462 \pm 0.00004 \text{ nm} \cdot V$
one_center	$694.083 \pm 0.003 \text{ nm}$
one_sigma	$0.264 \pm 0.009 \text{ nm}$
one_gamma	$0.454 \pm 0.008 \text{ nm}$
two_area	$0.01098 \pm 0.00005 \text{ nm} \cdot V$
two_center	$695.683 \pm 0.003 \text{ nm}$
two_sigma	$0.011 \pm 0.06 \text{ nm}$
two_gamma	$0.872 \pm 0.004 \text{ nm}$
one_fwhm	$1.24 \pm 0.01 \text{ nm}$
one_height	$0.00262 \pm 0.00001 \text{ V}$
two_fwhm	$1.744 \pm 0.007 \text{ nm}$
two_height	$0.00401 \pm 0.00002 \text{ V}$
bkg_slope	$(1.94 \pm 0.02) \times 10^{-5} \text{ V/nm}$
bkg_intercept	$-0.0132 \pm 0.0001 \text{ V}$

Tabella 9: I parametri stimati del rubino a $388 \pm 2.5 \text{ K}$ e relativo errore. Gli spettri non sono stati calibrati in questa fase, quindi bisogna ricordare che alle λ vanno sottratti $0.4 \pm 0.1 \text{ nm}$.

Parameter	Value \pm Error
one_area	$0.00474 \pm 0.00007 \text{ nm} \cdot V$
one_center	$693.265 \pm 0.007 \text{ nm}$
one_sigma	$0.22 \pm 0.01 \text{ nm}$
one_gamma	$0.25 \pm 0.01 \text{ nm}$
two_area	$0.00882 \pm 0.00001 \text{ nm} \cdot V$
two_center	$694.867 \pm 0.008 \text{ nm}$
two_sigma	$0.10 \pm 0.04 \text{ nm}$
two_gamma	$0.47 \pm 0.01 \text{ nm}$
one_fwhm	$0.838 \pm 0.016 \text{ nm}$
one_height	$0.00416 \pm 0.00004 \text{ V}$
two_fwhm	$0.99 \pm 0.03 \text{ nm}$
two_height	$0.0058 \pm 0.0001 \text{ V}$
bkg_slope	$(1.39 \pm 0.04) \times 10^{-5} \text{ V/nm}$
bkg_intercept	$-0.0096 \pm 0.0003 \text{ V}$

Tabella 10: I parametri stimati del rubino a $293 \pm 2.5 \text{ K}$ e relativo errore. Gli spettri non sono stati calibrati in questa fase, quindi bisogna ricordare che alle λ vanno sottratti $0.4 \pm 0.1 \text{ nm}$.

B.8 Parametri e tempo di vita media del rubino

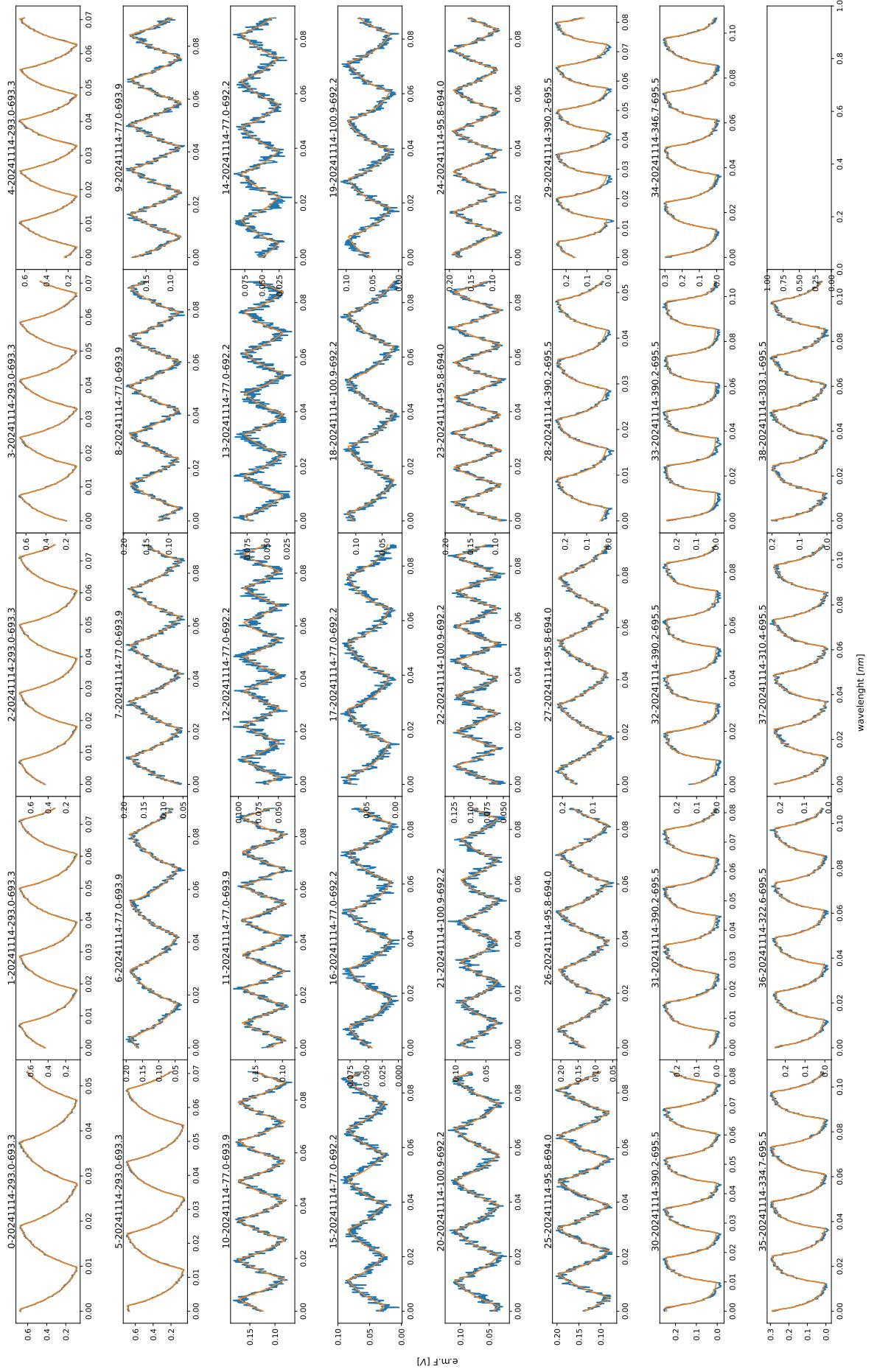


Figura 28: Fit dei tempi di vita a diverse temperature e posizioni. Alcune misure sono state scartate poiché eravamo a lunghezze d'onda in cui a quella temperatura si aveva una coda e non un picco.

type	date	id	T [K]	chopper [Hz]	pos [nm]	τ_{val} [s]	σ_τ [s]
Rb First Peak	14-11	2	293	47	693	0.004496	0.000009
Rb First Peak	14-11	3	293	59	693	0.004228	0.000008
Rb First Peak	14-11	4	293	54	693	0.004341	0.000009
Rb First Peak	14-11	5	293	47	693	0.004196	0.000009
Rb First Peak	14-11	12	77	76	692	0.0101	0.0002
Rb First Peak	14-11	13	77	67	692	0.0076	0.0001
Rb First Peak	14-11	14	77	59	692	0.0074	0.0001
Rb First Peak	14-11	15	77	54	692	0.0080	0.0001
Rb First Peak	14-11	16	77	47	692	0.00560	0.00008
Rb First Peak	14-11	17	77	41	692	0.00589	0.00008
Rb First Peak	14-11	23	95	77	694	0.00890	0.00007
Rb First Peak	14-11	24	95	67	694	0.00955	0.00007
Rb First Peak	14-11	25	95	59	694	0.00952	0.00007
Rb First Peak	14-11	26	95	47	694	0.00893	0.00005
Rb First Peak	14-11	27	95	41	694	0.00857	0.00005
Rb Second Peak	14-11	2	293	47	693	0.004496	0.000009
Rb Second Peak	14-11	3	293	59	693	0.004228	0.000008
Rb Second Peak	14-11	4	293	67	693	0.004341	0.000009
Rb Second Peak	14-11	5	293	47	693	0.004196	0.000009
Rb Second Peak	14-11	6	77	41	693	0.00867	0.00005
Rb Second Peak	14-11	7	77	47	693	0.00896	0.00006
Rb Second Peak	14-11	8	77	54	693	0.01048	0.00008
Rb Second Peak	14-11	9	77	59	693	0.01014	0.00007
Rb Second Peak	14-11	10	77	67	693	0.00970	0.00008
Rb Second Peak	14-11	11	77	77	693	0.0108	0.0001
Rb Second Peak	14-11	28	390	77	695	0.002000	0.000003
Rb Second Peak	14-11	29	390	67	695	0.002000	0.000005
Rb Second Peak	14-11	30	390	59	695	0.00200	0.00003
Rb Second Peak	14-11	31	390	51	695	0.00206	0.00002
Rb Second Peak	14-11	32	390	47	695	0.002000	0.000001
Rb Second Peak	14-11	33	390	41	695	0.00200	0.00001
Rb Second Peak	14-11	34	346	41	695	0.00286	0.00002
Rb Second Peak	14-11	35	334	41	695	0.00319	0.00002
Rb Second Peak	14-11	36	322	41	695	0.00313	0.00002
Rb Second Peak	14-11	37	310	41	695	0.00383	0.00002
Rb Second Peak	14-11	38	303	41	695	0.00386	0.00002

Tabella 11: Risultati dei fit dei tempi di vita medi del rubino e parametri di acquisizione.

Riferimenti bibliografici

- [Cas23] Loredana Casalis. *Fluorescence spectroscopy and imaging.* Biofisica Sperimentale, 2023. a.a. 2023/24, Dicembre 2023.
- [Dem16] Wolfgang Demtröder. *Atoms, Molecules and Photons: An Introduction to Atomic, Molecular and Quantum Physics.* Internet Archive, 2016.
- [Par21] Fulvio Parmigiani. Lecture notes on advanced experimental physics: Lecture 2c, 2021. Accessed: 2024-12-07.
- [Sca24] Francesco Scazza. *Recovering signals out of noise: the lock-in amplifier.* Laboratorio di Fisica della Materia Condensata, October 2024. Academic Year 2024/25.
- [TM07] Fernando Tommasini and Alberto Morgante. *Correnti, Radiazione e Quanti: Introduzione all'Elettromagnetismo, alla Relatività Ristretta e all'Ottica moderna.* Università degli Studi di Trieste, Trieste, terza edizione edition, 2007. Corso di Laurea in Fisica.
- [Zar25] Zarhub. *LabMateriaCondensata*, 2025. GitHub.