



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO

FACULTAD DE CIENCIAS

Efecto de colisiones sobre ensanchamiento Doppler de líneas espectrales:
efeccto Dicke



T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:
FISICA

P R E S E N T A:

Eloisa Zepeda Alarcón

DIRECTOR DE TESIS:
Dr. Enrique López Moreno

2011





Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

Índice general

1. Experimento y Resultados	5
1.1. Experimento	6
1.1.1. Los Instrumentos	7
1.1.2. Ruido y Detección	11
1.2. Resultados	13
1.2.1. Sodio	13
1.2.2. Cadmio	14
1.2.3. Mercurio	14
2. Teoría	15
2.1. Forma de Línea Natural	15
2.1.1. Descripción del Modelo	15
2.1.2. Una Aproximación a la Solución	18
2.1.3. Decaimiento Exponencial	21
2.1.4. Distribución de Estados Finales	21
2.2. Ensanchamiento por Colisiones	24
2.2.1. Fluctuaciones de Fase	24
2.2.2. Tiempo de Colisión	26
2.3. Ensanchamiento Doppler	29
2.3.1. Efecto Doppler Relativista	29
2.3.2. Forma de Línea Gaussiana	31
2.4. Formas de Voigt y PseudoVoigt	33
2.5. Efecto Dicke	35
3. El Modelo	39
3.1. Sodio	39
3.2. Cadmio	40
3.3. Mercurio	41
3.4. Nota	43

2

ÍNDICE GENERAL

A. Datos

51

Introducción

Presentamos resultados de la medición experimental de la forma de línea de emisión del doblete de sodio a 588.995nm y 589.592nm, la línea roja del cadmio a 643.847nm y la línea verde del mercurio a 546.075nm. Utilizamos lámparas de descarga con estos gases, un monocromador para resolver el espectro y un tubofotomultiplicador para medir intensidad de luz. Desarrollamos brevemente aspectos teóricos básicos que nos permiten entender qué fenómenos físicos determinan la forma de línea y así encontrar un modelo que ajuste nuestro experimento.

Una lámpara de descarga es un tubo de vidrio que contiene un gas y un par de electrodos. Por medio de descargas eléctricas los átomos se excitan y emiten fotones. Debido a que hay más de una transición electrónica permitida en el átomo se emiten fotones de distintas frecuencias, conformando lo que se llama el espectro. Debido a la naturaleza cuántica de las transiciones radiativas las componentes del espectro no son monocromáticas [1]. Adicionalmente, el movimiento térmico de los átomos y las colisiones entre ellos contribuyen a que el fotón tenga una distribución continua de estados posibles [2].

Las transiciones radiativas de un átomo son el decaimiento espontáneo de un electrón excitado a un estado de menor energía. Éste decaimiento espontáneo es el origen del ancho espectral de una línea de emisión de un átomo aislado y quieto. La forma de línea de emisión de un átomo en estas condiciones se llama forma de línea natural. En principio, todas las interacciones físicas y estados energéticos que tiene el átomo cambian la forma de la línea natural. Dependiendo de las condiciones específicas del medio en el que se encuentra el átomo algunos fenómenos resultan ser más importantes que otros en la determinación de la forma de línea.

Dentro de la gran cantidad de elementos que modifican la forma de línea natural, encontramos que en nuestras lámparas de emisión los predominantes son las colisiones entre átomos y el efecto Doppler por temperatura. En el caso del sodio medimos una forma de línea Lorentziana, ensanchada por

colisiones, con una pequeña asimetría que podría estar relacionada al efecto Stark o a la óptica del sistema[3]. Consideramos que el efecto Dicke [4] está presente en el tubo de descarga de sodio por la forma puramente Lorentziana que encontramos. En cambio, el cadmio y el mercurio muestran una forma de línea cercana a una curva de Voigt, indicando una contribución importante tanto de las colisiones atómicas como del corrimiento Doppler por temperatura.

El problema de ajustar líneas espectrales ha sido difícil de abordar. El hecho de que la función de Voigt no es analítica hace que el proceso de ajustar esta a una serie de datos implique cálculos numéricos que no necesariamente convergen. En la literatura se ve una larga historia de numerosos y diversos intentos de tener una función que sea fácil de manejar y que describa formas de línea de emisión [5, 6, 7]. Una aproximación que ha tenido mucho éxito es la combinación lineal de la función Lorentziana con la Gaussiana, denominada comúnmente como pseudoVoigt [5]. Normalmente se hacen modelos numéricos específicos para este problema, cosa que está fuera del alcance de este trabajo. Es por esto que se presenta un ajuste manual a los datos de cadmio y mercurio con una función pseudoVoigt. Logramos graficar una función Voigt con los parámetros adecuados para los datos y consideramos que la pseudoVoigt ajusta mejor; la razón que explica esto puede ser interesante y la proponemos como una pregunta que podría ser interesante abordar en futuras investigaciones.

Capítulo 1

Experimento y Resultados

Encontramos la forma de línea de ciertas componentes del espectro de gases atómicos de Na, Hg y Cd en tubos de descarga. Medimos la variación de la intensidad con respecto a la longitud de onda con un monocromador y un tubo fotomultiplicador como detector. Obtuvimos el perfil de intensidad del doblete de sodio a 588.995nm y 589.592nm, la línea roja del cadmio a 643.847nm y la línea verde del mercurio a 546.075nm. En el siguiente capítulo describimos brevemente los aparatos que usamos para medir la forma de línea espectral y presentamos los resultados obtenidos. Mostramos el diseño experimental en la figura 1.1.

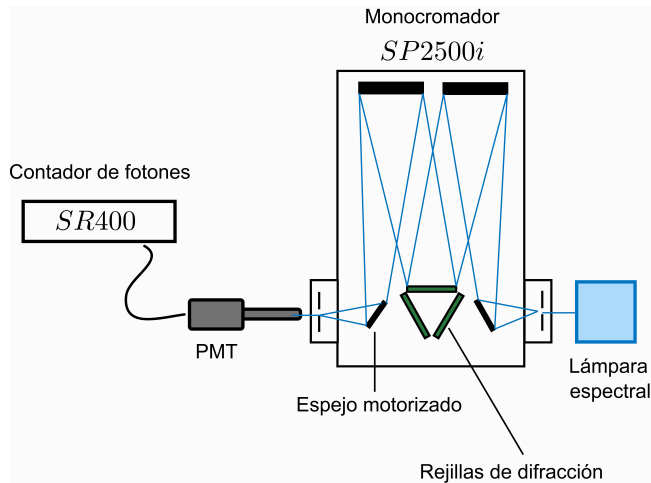


Figura 1.1: Diseño experimental.

1.1. Experimento

Los principios fundamentales de la teoría cuántica implican que una línea espectral nunca es monocromática, que tiene un ancho en frecuencia $\Delta\nu$ cuando menos del orden de:

$$\Delta\nu = \frac{\Delta E}{\hbar} \sim \frac{1}{2\pi\tau}, \quad (1.1)$$

donde τ es la vida media del estado que decae y emite un fotón. Este tiempo de vida es muy pequeño, usualmente de $\tau \geq 10^{-8}$ s. La distribución de frecuencias debido a la naturaleza cuántica de la emisión se le llama forma de línea natural. En términos de la longitud de onda, el ancho espectral es:

$$\Delta\lambda = \frac{\lambda^2}{c\tau}. \quad (1.2)$$

Este es un un valor extremadamente fino, sin embargo, para un gas en una lámpara de descarga existen otras interacciones que lo hacen mas grande, *i.e.* la forma de línea más ancha. Entre ellas están el efecto Doppler que cambia la frecuencia del fotón debido al movimiento térmico del átomo en el momento de emitir, este efecto produce un ancho de banda del orden de:

$$\frac{\Delta\nu}{\nu} = \frac{10^{-6}}{3} \sqrt{\frac{T}{m}}, \quad (1.3)$$

donde T es la temperatura y m la masa del emisor. Este efecto hace que la distribución de frecuencias sea una función Gaussiana mucho mas ancha que la Lorentziana natural.

Las colisiones atómicas también tienen un efecto en la forma de línea. Dependiendo del tipo de colisión es el efecto que tiene sobre ella: las colisiones que cambian la fase de la radiación electromagnética de forma aleatoria generan una distribución Lorentziana, las inelásticas que inducen una transición no radiativa disminuyen la vida media promedio de los electrones excitados de los átomos del gas y ensanchan la Lorentziana natural, y las que solo cambian el estado de movimiento del centro de masa del átomo pueden producir una disminución e incluso eliminación de la contribución Doppler a la forma de línea.

Por los efectos de ensanchamiento mencionados anteriormente nos enfrentamos a una línea espectral que tiene un ancho de alrededor de 10^{-2} nm. El principal problema de medir una forma de línea esta relacionado con esta pequeña cantidad. Debemos tener una forma de dispersar y resolver el

espectro en escalas de al menos 10^{-3}nm . Esto lo logramos con el monocromador ACTON que tiene resolución de 0.0045nm y puede hacer pasos de hasta 0.0025nm . La rendija de entrada del monocromador debe estar lo más cerrada posible para optimizar la resolución del aparato. Esto hace que la intensidad de la luz no sea muy alta y se necesite un contador de fotones para detectar fluctuaciones de esta. Otra razón por la cual usamos el tubo fotomultiplicador es porque al utilizar un fotodiodo como detector, obtuvimos mucho ruido en el osciloscopio comparado con la magnitud de la medición.

El tubo fotomultiplicador convierte la energía del campo electromagnético en una señal eléctrica que se puede medir con métodos convencionales. Lo colocamos en una posición fija en la rendija de salida del monocromador ACTON. Recibe los fotones del espectro; con un contador de fotones marca Stanford modelo SR400 abrimos una ventana de conteo de un segundo, este te dice el número de fotones incidentes en ese tiempo.

1.1.1. Los Instrumentos

Tubos de Descarga

Un tubo de descarga es, en general, un tubo de vidrio lleno de gas y un par de electrodos en los extremos que crean una diferencia de potencial. Utilizamos tubos de descarga con gas de sodio, cadmio y mercurio marca OSRAM. En su operación, la lámpara arranca a temperatura ambiente con un sistema que dispara un pulso de alto voltaje. Este pulso proporciona una población importante de electrones que crean una corriente en el tubo. El fabricante agrega un gas de argón que produce el efecto de disminuir este voltaje de arranque y aumentar la eficiencia luminosa del gas, a esta componente se le llama gas de amortiguamiento (buffer). Los electrodos son de alambre de tungsteno cubiertos de dióxido de torio como estabilizador e impregnados de un carbonato como emisor de electrones para crear la corriente de descarga. Estos electrodos deben funcionar a temperaturas elevadas, y durante su vida útil desprenden el carbonato hasta agotarlo.

El tubo de descarga de sodio está hecho de dos capas de vidrio, la capa interior es de vidrio de borato sin silicio para soportar la naturaleza altamente corrosiva de la familia de metales alcalinos a la que pertenece el sodio. La lámpara de sodio tiene un diseño particular para obtener luz más intensa; agregan un gas de neón y argón, y los electrodos tienen un diseño especial para obtener mayor emisión de electrones. El hecho de que esta lámpara tenga más gas de amortiguamiento hace que los átomos de sodio tengan más colisiones, observamos una consecuencia de esto en la forma de línea: la

componente Doppler se elimina por el efecto Dicke. Para más información acerca de la lámpara de sodio consultar la hoja de datos del fabricante[8].

Los tubos de descarga de cadmio y mercurio están hechos de cuarzo para soportar la alta temperatura de operación de estas lámparas. Deben tener temperaturas altas por la baja presión de vapor de estos metales. Si se operan a presiones altas la proporción de radiación ultravioleta disminuye y la intensidad relativa de las líneas visibles aumenta. Para más información consultar[9, 10].

El tubo de descarga se inserta en un socket que esta conectado a una fuente de corriente variable. Cada elemento tiene una corriente específica de operación:

- Sodio a 1.3 Amperes
- Cadmio a 1.5 Amperes
- Mercurio a 1.2 Amperes

Monocromador

Utilizamos un monocromador ACTON SpectraPro2500i fabricado por Princeton Instruments. Tiene una resolución reportada por el fabricante de 0.0333nm o mejor; utilizando una rejilla de difracción de 1800g/mm (rendijas/mm), y con la rendija de salida abierta a $10\mu\text{m}$. La distancia focal es de 500mm y el número de apertura $f/6.5$. Utiliza el fenómeno de difracción para separar las componentes espectrales de un rayo de luz. El ángulo de difracción depende de la longitud de onda de la luz; si se conocen los parámetros de la rejilla, se puede saber a que ángulo se va a difractar la longitud de onda deseada y colocar el espejo motorizado en tal posición que refleje la luz a la rendija de salida. Este es el principio básico del monocromador SpectraPro2500i, ver figura 1.1.

En el caso de nuestro experimento, utilizamos una rejilla de difracción de 1800g/mm (rendijas/mm) con un *blaze angle* de 500nm. *Blaze angle* se refiere a que la rejilla esta construida con un ángulo con respecto a la normal, tal que la intensidad transmitida tiene un máximo si se usa luz de 500nm. En el experimento usamos un intervalo de longitudes de onda de aproximadamente 546nm a 643nm, por lo que trabajamos muy cerca del óptimo para la rejilla. Desde una computadora, a través de un puerto RS232, controlamos el espejo motorizado y seleccionamos una longitud de onda. Si se requiere, debe ser calibrado con alguna línea atómica conocida o con una cuenta oscura. En el caso de nuestro experimento no requerimos una calibración precisa

porque solo nos interesa la forma y el ancho de la línea espectral. El monocromador tiene; una rendija de entrada que asegura que el haz de entrada este colimado y reduce la intensidad de la fuente, y una rendija de salida que se cierra lo mas que se pueda para optimizar la resolución. Abrimos estas rendijas de entrada y salida a $10\mu\text{m}$. Se puede encontrar una descripción detallada de la teoría de difracción e instrumentos ópticos que usan este principio en [11, Cap.8]. Especificaciones técnicas del monocromador ACTON SpectraPro2500i se encuentran en el manual del proveedor[12].

Si calculamos la resolución de la rejilla de difracción por si sola encontramos que aproximadamente un orden de magnitud menor que la reportada por el fabricante. Esto es porque la rendija y los elementos ópticos dentro del monocromador también afectan la resolución. Por la estructura que encontramos en nuestros datos vemos que hemos utilizado el monocromador en su máxima resolución. Esto es, hicimos pasos de en promedio 0.005nm y encontramos variaciones de intensidad que corresponden a la forma de línea de emisión. Con la rejilla utilizada de 1800 líneas/mm en una superficie de $68\times 68\text{mm}^2$ tenemos un total de $N = 122400\text{ líneas}$. Sabemos que la resolución es $R = \frac{\lambda}{\Delta\lambda}$, para una rejilla de difracción reflectora tenemos que $R = \frac{\lambda}{mN}$ donde m es el orden de difracción[11]. Por lo tanto, para el primer orden de difracción y una longitud de onda de $\lambda = 590\text{nm}$ tenemos que la resolución es $R = 0.0045$, lo cual corresponde al tamaño de paso que hicimos y muestra que hemos utilizado el monocromador en una situación de óptima resolución.

Tubo Fotomultiplicador

Un tubo fotomultiplicador convierte energía radiante en una corriente electrónica detectable. Es un tubo al vacío con un fotocátodo donde incide el fotón o fotones, una serie de electrodos llamados dínodos y un ánodo que recibe la corriente de electrones que se genera, por emisión secundaria, en los dínodos. Cuando un fotón incide en el fotocátodo arranca un electrón por el efecto fotoeléctrico. El fotoelectrón es acelerado hacia los diferentes dínodos mediante una diferencia de potencial. En cada dínodo se producen más electrones por el efecto fotoeléctrico en el proceso llamado emisión secundaria. Es por este proceso que se puede observar una corriente considerable y medible en el ánodo, por más pequeña que sea la corriente fotoeléctrica del fotocátodo . Esta amplificación por emisión secundaria hace que los tubos fotomultiplicadores tenga alta sensibilidad y muy poco ruido. Si en cada uno de los N dínodos hay una multiplicación de electrones de δ , en el ánodo habrá idealmente una ganancia total de[13]:

$$G = \delta^N, \quad (1.4)$$

con valores típicos: $\delta = 5$ y $N = 9$, se logra una ganancia de $G = 2 \times 10^6$.

Utilizamos un tubo fotomultiplicador Hamamatsu R4220, le aplicamos un potencial de 1000 Volts al fotocátodo y el ánodo esta aterrizado. Adicional a este tenemos un contador de fotones marca Stanford modelo SR400 que lee la señal de corriente proveniente del tubo y la traduce al número de fotones incidentes.

El fotocátodo es una superficie fotoemisora con baja función de trabajo, normalmente esta compuesto de metales alcalinos. La eficiencia cuántica del fotocátodo también es un parámetro importante. Se define como el número de electrones liberados por cada fotón incidente en el fotocátodo. En este trabajo supondremos que tenemos una eficiencia cuántica constante. El tiempo de respuesta del tubo depende del circuito eléctrico asociado, no hay retraso medible entre la incidencia de la radiación y la emisión del electrón. Los tubos fotomultiplicadores tienen una elevada amplificación y bajo nivel de ruido, por lo que se han medido potencias del orden de 10^{-19} Watt [14].

Existen tres cantidades importantes que determinan la sensibilidad de un tubo fotomultiplicador: la sensibilidad radiante, sensibilidad luminosa del cátodo y la sensibilidad luminosa del ánodo. La sensibilidad radiante es la corriente fotoeléctrica del fotocátodo dividida entre la potencia radiante incidente a una cierta longitud de onda. La sensibilidad luminosa del cátodo es la corriente fotoeléctrica del fotocátodo por flujo incidente de luz de una lámpara de filamento de tungsteno operado a una temperatura de 2856K. Por ultimo, la sensibilidad luminosa del ánodo es la corriente final del tubo (corriente anódica) por flujo de luz en el fotocátodo.

Incluso operando en completa oscuridad, existe una pequeña corriente en un tubo fotomultiplicador. A esta se le llama corriente oscura anódica, el ruido asociado a ella es un factor importante en la determinación del mínimo de luz detectable con el tubo. La corriente oscura depende del voltaje de alimentación. Las causas principales de esta corriente son: la emisión termoiónica de electrones en el fotocátodo, ionización de gases residuales por colisiones, scintilaciones provocadas por colisiones con la pared de vidrio, fuga de corriente por alguna imperfección en el aislamiento del tubo y emisión de los electrodos por el campo generado por el voltaje de alimentación.

Algunas de las características generales del tubo fotomultiplicador Hamamatsu R4220 son[15]:

- Eficiencia cuántica: $\sim 15\%$

- Respuesta espectral: 185 – 710nm
- Sensibilidad del cátodo:
Luminosa de $1200\mu A/lm$
Radiante de $70mA/W$ a 410nm
- Sensibilidad del ánodo:
Luminosa de $1200\mu A/lm$
Radiante de $8.4 \times 10^5 A/W$ a 410nm
- Corriente oscura: 0.2nA
- Cuenta oscura: 10cps

1.1.2. Ruido y Detección

Ruido

El experimento se realizó en el laboratorio de láseres del Edificio Tlahuizcalpan de la Facultad de Ciencias. Fue montado en una mesa óptica que pesa aproximadamente cuatro toneladas para atenuar el efecto de las vibraciones del suelo, eliminando este como un factor de ruido. Las condiciones de luz en el laboratorio se mantuvieron prácticamente constantes. La principal fuente de ruido en nuestro experimento son las fluctuaciones aleatorias que tiene el tubo fotomultiplicador. Estas fluctuaciones son debidas a fenómenos físicos que suceden dentro del tubo. Tenemos tres importantes fuentes de ruido [13]:

- Ruido de disparo del cátodo
Es debido a la excitación térmica de electrones de la superficie de cátodo, a la excitación por rayos cósmicos y bombardeo radioactivo. La expresión general para la corriente que genera el ruido de disparo es:

$$\overline{(i_{N_1}^2)} = G^2 2 e (\bar{i}_c + i_d) \Delta\nu, \quad (1.5)$$

donde \bar{i}_c es la corriente del fotocátodo debida a la señal incidente y i_d es la corriente oscura del cátodo.

- Ruido de disparo de los dínodos
Es debido a la naturaleza aleatoria del proceso de emisión secundaria en los dínodos. Esta corriente que se origina en los dínodos no sufre la ganancia completa del tubo, la contribución de todos los dínodos al ruido del tubo es más pequeña por un factor de $\sim \delta^{-1}$ que la del cátodo. Como $\delta \simeq 5$ es una corrección muy pequeña se desprecia.

- Ruido Johnson

Es el ruido asociado con la resistencia conectada al ánodo. Su magnitud esta dada por la siguiente ecuación:

$$\overline{(i_{N_2}^2)} = \frac{4kT\Delta\nu}{R} \quad (1.6)$$

Dado que todos estos procesos son aleatorios, consideraremos el error de nuestras mediciones como la desviación estándar del número de fotones alrededor del promedio para cada longitud de onda.

DetECCIÓN

En este experimento medimos la intensidad de luz como función de la longitud de onda. Colocamos el monocromador en la longitud de onda deseada y en un periodo de aproximadamente 5 minutos hicimos un promedio de cuentas de fotones que detecta el tubo fotomultiplicador. Para cada longitud de onda hicimos en promedio 40 cuentas, cada cuenta es el número de fotones que incide en el tubo en un tiempo de medio segundo (ventana de conteo). A este método se le llama conteo de fotones. En un caso de baja intensidad este método tiene una mejor relación señal a ruido que el caso en que los pulsos de corriente debidos a fotones incidentes en el fotocátodo se entrelapan [15]. En este experimento obtuvimos una buena relación señal a ruido por la utilización de este método, combinada con el hecho de que las rendijas del monocromador se colocaron a una abertura de $10\mu m$ lo cual da una baja intensidad y optimiza la resolución del aparato, ver sección 1.1.1.

1.2. Resultados

Colocamos la lámpara espectral en la entrada del monocromador, desde una computadora controlamos la longitud de onda de salida. Tomamos datos en promedio cada 0.005nm, cada punto representa un promedio de aproximadamente 40 cuentas de fotón, las barras de error representan la desviación estándar. Cada cuenta representa el número de fotones incidentes en el tubo fotomultiplicador en un intervalo de tiempo de medio segundo. El número de fotones depende de la abertura de la rendija del monocromador y los parámetros del contador de fotones, por esta razón lo que hemos medido es la intensidad relativa. Tomamos la longitud de onda central como la reportada por el NIST Atomic Spectra Database Lines Data para cada transición medida. En el apéndice A mostramos la tabla de datos obtenida en el laboratorio.

1.2.1. Sodio

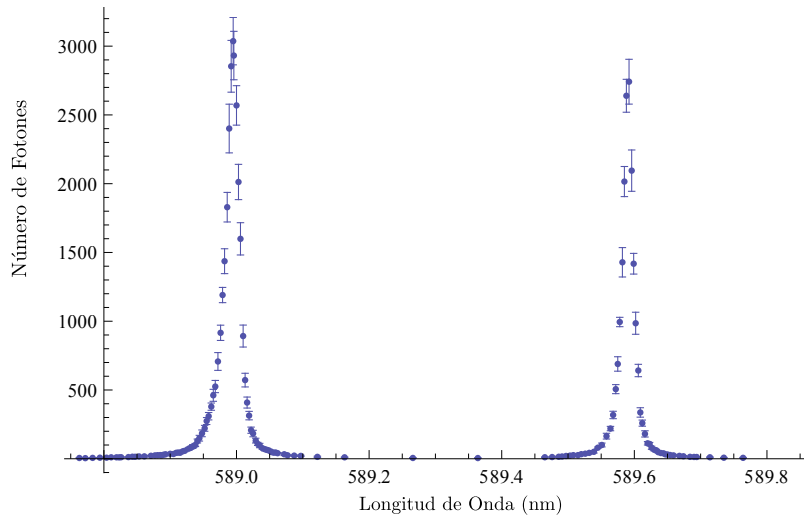


Figura 1.2: Doblete de sodio. 588.9950nm (NIST) con anchura a la mitad de la altura (FWHM) de $\Gamma_A = 0.024\text{nm}$ y 589.5924nm con FWHM de $\Gamma_B = 0.017\text{nm}$.

1.2.2. Cadmio

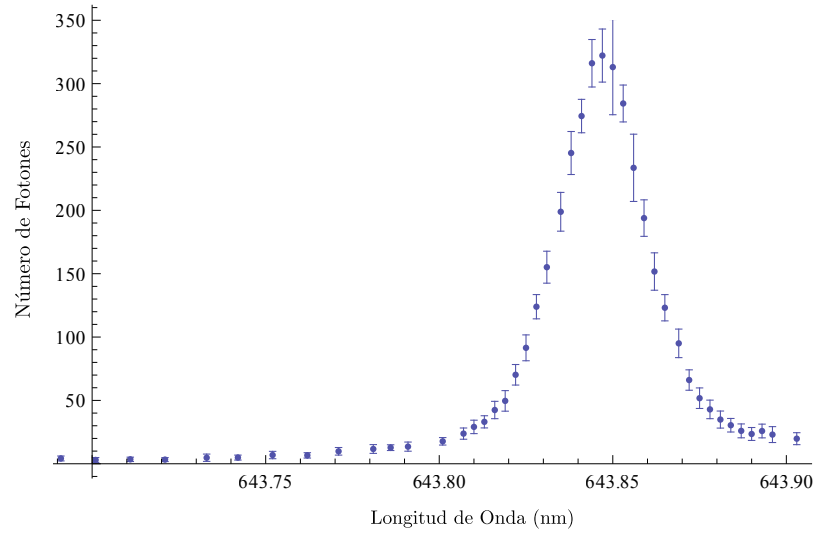


Figura 1.3: Línea roja de cadmio. 643.8470 nm (NIST) con FWHM de 0.031nm.

1.2.3. Mercurio

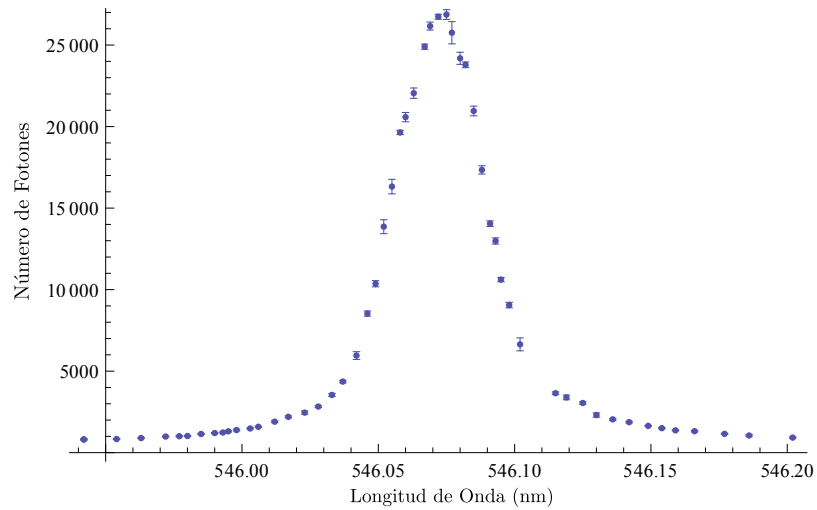


Figura 1.4: Línea verde de mercurio. 546.0750 nm (NIST) con FWHM 0.04nm.

Capítulo 2

Teoría

En el siguiente capítulo, desarrollamos brevemente algunos aspectos teóricos que nos permiten encontrar una función que modela la distribución de intensidad de una línea espectral; y así, entender la relación de esta distribución con las propiedades físicas de los átomos emisores.

2.1. Forma de Línea Natural

La emisión espontánea de un fotón por un átomo frío no es monocromática. El fotón tiene probabilidad de ser emitido en una distribución continua de estados energéticos. Si midiéramos la distribución espectral de fotones emitidos por una transición atómica, encontraríamos que tiene una distribución Lorentziana, a la cual se denomina forma de línea natural. Esta forma natural se encuentra calculando la distribución de estados finales del sistema acoplado átomo-radiación. En esta sección se describe brevemente este proceso utilizando el formalismo cuántico[1]. La teoría fue originalmente desarrollada en el artículo de V. F. Weisskopf y E. Wigner en 1930 [16].

2.1.1. Descripción del Modelo

Consideramos un átomo con Hamiltoniano H_0 que no depende explícitamente del tiempo. El espectro del Hamiltoniano H_0 está conformado por un estado discreto, que corresponde a los estados excitados inicial y final del átomo, y por un conjunto continuo de estados del fotón, debidos a la distribución continua de sus frecuencias posibles y a que puede ser emitido en cualquier dirección:

- (i) estado discreto $|\varphi_i\rangle$ con energía no degenerada E_i :

$$H_0 |\varphi_i\rangle = E_i |\varphi_i\rangle . \quad (2.1)$$

(ii) conjunto estados continuos $|\alpha\rangle$ con energías $E \geq 0$ en el continuo:

$$H_0 |\alpha\rangle = E |\alpha\rangle . \quad (2.2)$$

Supongamos que los eigenestados de H_0 cumplen con las siguientes relaciones de ortonormalidad y cerradura:

$$\langle \varphi_i | \varphi_i \rangle = 1 , \quad (2.3)$$

$$\langle \varphi_i | \alpha \rangle = 0 , \quad (2.4)$$

$$\langle \alpha' | \alpha \rangle = \delta(\alpha - \alpha') . \quad (2.5)$$

El sistema esta inicialmente en el estado estacionario $|\varphi_i\rangle$, eigenestado del Hamiltoniano H_0 . Si se aplica en el tiempo $t = 0$ una perturbación W :

$$\hat{H}(t) = H_0 + W , \quad (2.6)$$

el sistema evoluciona de acuerdo a la ecuación de Schrödinger:

$$i\hbar \frac{d}{dt} |\Psi(t)\rangle = (H_0 + W) |\Psi(t)\rangle . \quad (2.7)$$

Supongamos que la perturbación sólo acopla el estado discreto $|\varphi_i\rangle$ con los estados del continuo $|\alpha\rangle$, que no depende explícitamente del tiempo, no tiene elementos diagonales y no acopla dos estados del continuo:

$$\langle \varphi_i | W | \varphi_i \rangle = \langle \alpha | W | \alpha \rangle = 0 , \quad (2.8)$$

$$\langle \alpha | W | \alpha' \rangle = 0 . \quad (2.9)$$

La solución $|\Psi(t)\rangle$ a la ecuación de Schrödinger puede ser escrita en términos de la base $\{|\varphi_i\rangle, |\alpha\rangle\}$:

$$|\Psi(t)\rangle = b_i(t) e^{-iE_i t/\hbar} |\varphi_i\rangle + \int d\alpha b(\alpha, t) e^{-iEt/\hbar} |\alpha\rangle . \quad (2.10)$$

Es importante notar que las funciones $b_i(t)e^{-iE_i t/\hbar}$ y $b(\alpha, t)e^{-iEt/\hbar}$ son la amplitud de probabilidad de que el sistema se encuentre en el estado $|\varphi_i\rangle$ o en alguno de los estados $|\alpha\rangle$. Por lo tanto, para conocer la fenomenología del sistema, nos interesa encontrar la forma de estas funciones $b_i(t)$ y $b(\alpha, t)$.

Es por esto que nos motivamos para encontrar una ecuación, equivalente a la de Schrödinger, que describa la evolución del sistema y que permita encontrar las funciones $b_i(t)$ y $b(\alpha, t)$. Para esto, sustituimos la expresión anterior (2.10) de la función de onda en la ecuación de Schrödinger (2.7):

$$\begin{aligned} & i\hbar \frac{d}{dt} \left(b_i(t) e^{-iE_i t/\hbar} |\varphi_i\rangle + \int d\alpha b(\alpha, t) e^{-iEt/\hbar} |\alpha\rangle \right) \\ &= (H_0 + W) \left(b_i(t) e^{-iE_i t/\hbar} |\varphi_i\rangle + \int d\alpha b(\alpha, t) e^{-iEt/\hbar} |\alpha\rangle \right). \end{aligned} \quad (2.11)$$

Si proyectamos la ecuación (2.11) en el estado $|\varphi_i\rangle$ obtenemos la siguiente ecuación de movimiento:

$$i\hbar \frac{d}{dt} b_i(t) = \int d\alpha b(\alpha, t) e^{i(E_i - E)t/\hbar} \langle \varphi_i | W | \alpha \rangle, \quad (2.12)$$

donde usamos las condiciones de ortonormalidad (2.3) y (2.4), la condición de acoplamiento (2.8) y que el Hamiltoniano no perturbado H_0 no acopla el estado discreto con el continuo $\langle \varphi_i | H_0 | \alpha \rangle = 0$.

Análogamente proyectamos la ecuación (2.11) en el estado $|\alpha\rangle$ y obtenemos una segunda ecuación de movimiento:

$$i\hbar \frac{d}{dt} b(\alpha, t) = b_i(t) e^{i(E - E_i)t/\hbar} \langle \alpha | W | \varphi_i \rangle, \quad (2.13)$$

donde de nuevo utilizamos relaciones de ortonormalidad y los supuestos correspondientes del acoplamiento.

Tenemos un sistema de dos ecuaciones de movimiento, (2.12) y (2.13), cuya solución queremos encontrar para conocer el comportamiento del sistema después de cierto tiempo. Dada la formulación del problema sabemos que tiene las condiciones iniciales:

$$b_i(0) = 1, \quad (2.14)$$

$$b(\alpha, 0) = 0. \quad (2.15)$$

Podemos integrar con respecto al tiempo la ecuación de movimiento (2.13), tomando en cuenta la condición inicial (2.15), y sustituir la expresión para $b(\alpha, t)$ en la ecuación (2.12). Haciendo esto, encontramos una ecuación que nos describe la evolución de la amplitud $b_i(t)$:

$$\frac{d}{dt} b_i(t) = -\frac{1}{\hbar^2} \int d\alpha \int_0^t dt' b_i(t') e^{i(E_i - E)(t - t')/\hbar} |\langle \alpha | W | \varphi_i \rangle|^2, \quad (2.16)$$

utilizando $\langle \alpha | W | \varphi_i \rangle = \langle \varphi_i | W | \alpha \rangle$.

Cada estado $|\alpha\rangle$ está caracterizado por su energía E y un conjunto de otros parámetros β que son necesarios si H_0 no es un conjunto completo de observables que conmutan. Entonces, $|\alpha\rangle$ puede ser escrito como $|\beta, E\rangle$ y la diferencial de α como:

$$d\alpha = \rho(\beta, E) d\beta dE, \quad (2.17)$$

donde $\rho(\beta, E)$ es la densidad de estados finales.

Si hacemos el cambio de variable (2.17) en la ecuación (2.16) para $b_i(t)$ tenemos:

$$\frac{d}{dt} b_i(t) = -\frac{1}{\hbar^2} \int_0^\infty dE \int_0^t dt' b_i(t') e^{i(E_i - E)(t - t')/\hbar} K(E), \quad (2.18)$$

$$K(E) = \int |\langle \beta, E | W | \varphi_i \rangle|^2 \rho(\beta, E) d\beta. \quad (2.19)$$

Esta ecuación integro-diferencial es equivalente a la ecuación de Schrödinger. Encontrar la solución $b_i(t)$ nos permite calcular la probabilidad correspondiente al estado $|\varphi_i\rangle$ y por el acoplamiento entre las dos ecuaciones de movimiento también tendremos la probabilidad asociada a los estados del continuo $|\beta, E\rangle$.

2.1.2. Una Aproximación a la Solución

A continuación, vamos a incluir en el modelo una serie de hipótesis que nos permitirán aproximar una solución, sin mucho cálculo pesado, a la ecuación (2.18) que describe la evolución de la amplitud de probabilidad asociada al estado $|\varphi_i\rangle$. Es importante notar que aunque estas hipótesis puedan parecer demasiado restrictivas, rescatan la fenomenología fundamental del problema.

Si primero integramos la ecuación (2.18) con respecto a la energía obtenemos la siguiente función de E_i y de $t - t'$:

$$g(E_i, t - t') = -\frac{1}{\hbar^2} \int_0^\infty dE e^{i(E_i - E)(t - t')/\hbar} K(E). \quad (2.20)$$

Supongamos que la función $K(E)$ varía lentamente con E , y sea $\hbar\Delta$ el ancho de la función: $\hbar\Delta$ representa el orden de magnitud de la variación de E que se necesita para que la función $K(E)$ presente un cambio significativo. Como estamos integrando el producto de la función $K(E)$ con la exponencial con

periodo $2\pi\hbar/(t-t')$, podemos encontrar un valor de $(t-t')$ tal que el periodo sea mucho mas pequeño que el ancho $\hbar\Delta$ de $K(E)$. Así, el producto de las dos funciones tiene numerosas oscilaciones al cambiar E y la integral (2.20) es despreciable. Por otro lado si $t-t'$ es muy pequeño la integral es distinta de cero.

Resumiendo, tenemos que la función $g(E_i, t-t')$ es grande para $t-t' \simeq 0$ y despreciable cuando $t-t' \gg 1/\Delta$. Esto nos permite conocer el comportamiento general de la derivada de $b_i(t)$:

$$\frac{d}{dt}b_i(t) = \int_0^t dt' b_i(t') g(E_i, t-t'). \quad (2.21)$$

La presencia de $g(E_i, t-t')$ prácticamente elimina la contribución de $b_i(t')$ cuando $t-t' \gg 1/\Delta$. Por lo tanto, dentro de los límites de las hipótesis descritas, son solo los valores de $t-t' \lesssim 1/\Delta$ los que contribuyen a la integral. Esto implica que la derivada $\frac{d}{dt}b_i(t)$ solo depende de los valores del integrando correspondientes a tiempos muy cercanos a t , lo cual nos permite cambiar la ecuación integro-diferencial (2.21) a una ecuación diferencial. Si $b_i(t)$ varía muy poco en un intervalo de tiempo del orden de $1/\Delta$ podemos sustituir $b_i(t')$ por $b_i(t)$ en (2.21):

$$\frac{d}{dt}b_i(t) = b_i(t) \int_0^t dt' g(E_i, t-t'). \quad (2.22)$$

Se puede aproximar la integral de lado derecho de (2.22) suponiendo, otra vez, que $t \gg 1/\Delta$. Queremos calcular:

$$\int_0^t dt' g(E_i, t-t') = -\frac{1}{\hbar^2} \int_0^t dt' \int_0^\infty dE e^{i(E_i-E)(t-t')/\hbar} K(E). \quad (2.23)$$

En primer lugar integramos con respecto al tiempo. Como t es muy grande, podemos hacer el limite $t \rightarrow \infty$. La integral que resulta es la transformada de Fourier de la función escalón de Heaviside:

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \int_0^t e^{i(E_i-E)\tau} d\tau = \hbar \left[\pi\delta(E_i - E) + i\mathcal{P} \left(\frac{1}{E_i - E} \right) \right], \quad (2.24)$$

donde $\tau = t-t'$ y \mathcal{P} es una parte principal de Cauchy [1, p. 1470 y 1475].

Ahora hagamos la integral con respecto a la energía:

$$\hbar \int_0^\infty dE \left[\pi\delta(E_i - E) + i\mathcal{P} \left(\frac{1}{E_i - E} \right) \right] K(E). \quad (2.25)$$

Entonces tenemos que:

$$\int_0^t dt' g(E_i, t - t') = -\frac{\pi}{\hbar} K(E = E_i) - \frac{i}{\hbar} \mathcal{P} \int_0^\infty \frac{K(E)}{E_i - E} . \quad (2.26)$$

Si definimos las variables:

$$\delta E = \mathcal{P} \int_0^\infty \frac{K(E)}{E_i - E} , \quad (2.27)$$

$$\Gamma = \frac{2\pi}{\hbar} \int d\beta |\langle \beta, E = E_i | W | \varphi_i \rangle|^2 \rho(\beta, E = E_i) , \quad (2.28)$$

sustituimos:

$$\int_0^t dt' g(E_i, t - t') = -\frac{\Gamma}{2} - i\frac{\delta E}{\hbar} . \quad (2.29)$$

Finalmente tenemos una ecuación diferencial simple para $b_i(t)$:

$$\frac{d}{dt} b_i(t) = -\left(\frac{\Gamma}{2} + i\frac{\delta E}{\hbar} \right) b_i(t) , \quad (2.30)$$

considerando la condición inicial (2.14) la solución es:

$$b_i(t) = e^{-\Gamma t/2} e^{-i\delta E t/\hbar} . \quad (2.31)$$

De la ecuación (2.30) vemos que la escala de variación de $b_i(t)$ es del orden de $1/\Gamma$ o $\hbar/\delta E$, por lo tanto, la validez de (2.31) depende de que se cumpla:

$$\Gamma, \frac{\delta E}{\hbar} \ll \Delta . \quad (2.32)$$

Podemos sustituir la expresión (2.31) para $b_i(t)$ en la ecuación de movimiento (2.13) y determinar la amplitud de probabilidad $b(\alpha, t)$ asociada al estado $|\alpha\rangle$:

$$b(\alpha, t) = \frac{1}{i\hbar} \langle \alpha | W | \varphi_i \rangle \int_0^t e^{-\Gamma t'/2} e^{i(E - E_i - \delta E)t'/\hbar} dt' . \quad (2.33)$$

Integrando:

$$b(\alpha, t) = \frac{\langle \alpha | W | \varphi_i \rangle}{\hbar} \frac{1 - e^{-\Gamma t/2} e^{i(E - E_i - \delta E)t/\hbar}}{\frac{1}{\hbar}(E - E_i - \delta E) + i\frac{\Gamma}{2}} . \quad (2.34)$$

Las expresiones (2.31) y (2.34) nos describen el decaimiento del estado discreto excitado $|\varphi_i\rangle$ y la distribución de los estado finales $|\alpha\rangle$ como describimos a continuación.

2.1.3. Decaimiento Exponencial

Encontramos una expresión aproximada para la amplitud de probabilidad $b_i(t)$ relacionada al estado $|\varphi_i\rangle$. Podemos entonces calcular la probabilidad de que después de un tiempo t el átomo siga en el estado excitado $|\varphi_i\rangle$:

$$\mathcal{P}_{ii}(t) = |\langle \varphi_i | \Psi(t) \rangle|^2, \quad (2.35)$$

$$\mathcal{P}_{ii}(t) = |b_i(t)|^2, \quad (2.36)$$

$$\mathcal{P}_{ii}(t) = e^{-\Gamma t}. \quad (2.37)$$

Esta última expresión nos dice que la probabilidad de que el sistema permanezca en el estado $|\varphi_i\rangle$ decae exponencialmente. Esto significa que el estado discreto inicial tiene un tiempo de vida finito τ . Donde τ es el tiempo en el cual el valor de la exponencial (2.37) decae a $\frac{1}{e}$:

$$\tau = \frac{1}{\Gamma}. \quad (2.38)$$

2.1.4. Distribución de Estados Finales

De la expresión (2.34) podemos calcular la distribución de energía de los estados finales $|\alpha\rangle$ del sistema, a un tiempo $t \gg 1/\Gamma$ una vez decaído el estado excitado. Si $t \gg 1/\Gamma$, la parte exponencial del numerador de la expresión (2.34) es despreciable, por lo que tenemos que la distribución de estados finales es:

$$|b(\alpha, t)|^2 \sim |\langle \alpha | W | \varphi_i \rangle|^2 \frac{1}{(E - E_i - \delta E)^2 + \hbar^2 \Gamma^2 / 4}. \quad (2.39)$$

De la ecuación anterior podemos calcular la probabilidad de que, después del decaimiento del estado excitado, el sistema se encuentre en un conjunto de estados finales del fotón caracterizados por los intervalos $d\beta_f$ y dE_f alrededor de β_f y E_f respectivamente:

$$d\mathcal{P}(\beta_f, E_f, t) = \frac{|\langle \beta_f, E_f | W | \varphi_i \rangle|^2}{(E_f - E_i - \delta E)^2 + \hbar^2 \Gamma^2 / 4} \rho(\beta_f, E_f) d\beta_f dE_f. \quad (2.40)$$

Examinemos la dependencia de la densidad de probabilidad con E_f :

$$\frac{d\mathcal{P}(\beta_f, E_f, t)}{d\beta_f dE_f} = |\langle \beta_f, E_f | W | \varphi_i \rangle|^2 \frac{\rho(\beta_f, E_f)}{(E_f - E_i - \delta E)^2 + \hbar^2 \Gamma^2 / 4}. \quad (2.41)$$

Dadas las consideraciones del modelo $\rho(\beta_f, E_f) |\langle \beta_f, E_f | W | \varphi_i \rangle|^2$ permanecerá prácticamente constante cuando E_f varía en un intervalo del orden de $\hbar\Gamma$, ver (2.19), (2.85) y Sección 2.1.2. Por lo tanto, la variación de la densidad de probabilidad con respecto a E_f esta esencialmente determinada por la función:

$$\frac{1}{(E_f - E_i - \delta E)^2 + \hbar^2 \Gamma^2 / 4}. \quad (2.42)$$

Esta forma se conoce como función Lorentziana con ancho $\hbar\Gamma$, a la cual se le denomina forma de línea natural.

Encontramos que la emisión espontánea de un fotón no es monocromática. A causa de la vida media finita del estado excitado, el fotón tiene una distribución continua de estados energéticos posibles. La distribución de intensidad de la línea natural de emisión es proporcional a (2.42). Debe estar normalizada para que represente la densidad de probabilidad del estado del fotón:

$$L(\lambda; \Gamma) = \frac{1}{\pi} \frac{(\frac{\Gamma}{2})^2}{(\lambda - \lambda_0)^2 + (\frac{\Gamma}{2})^2}, \quad (2.43)$$

utilizando las relaciones de De Broglie se ve que la diferencia $E - E_0$ es proporcional a $\lambda - \lambda_0$, lo cual nos permite escribir (2.43) en términos de la longitud de onda.

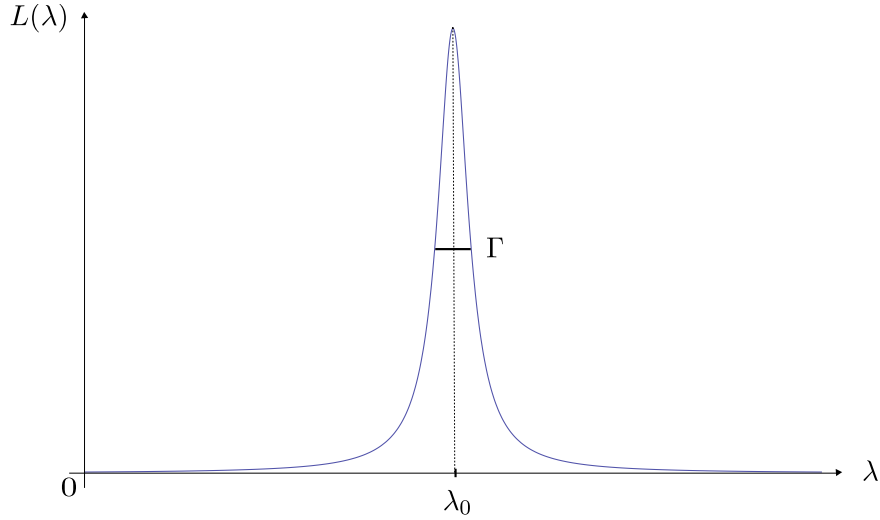


Figura 2.1: Distribución de longitudes de onda de un fotón emitido en un proceso de emisión espontánea. Forma de línea natural.

El ancho natural es muy angosto. Para medirlo se necesita que el átomo esté quieto y una alta resolución en los detectores. Estos anchos se miden haciendo espectroscopía de alta precisión, por ejemplo, la referencia [17] reporta la medición del ancho natural del doblete de sodio con espectroscopía láser. Los valores reportados de tiempos de vida de estados excitados son:

Línea D_1 $3^2S_{1/2} \rightarrow 3^2P_{1/2}$

$$\tau = 16.299(21)ns , \quad (2.44)$$

$$(2.45)$$

Línea D_2 $3^2S_{1/2} \rightarrow 3^2P_{3/2}$

$$\tau = 16.249(19)ns , \quad (2.46)$$

$$(2.47)$$

2.2. Ensanchamiento por Colisiones

Si un átomo que emite un tren de ondas electromagnéticas tiene una colisión con otro átomo pueden suceder dos cosas: la fase de la onda se interrumpe de manera abrupta y cambia a un valor con ninguna correlación con el anterior o el proceso radiativo se para por completo [18]. La interrupción al azar de la fase implica una distribución espectral Lorentziana, con ancho proporcional al inverso del tiempo promedio entre cada colisión. También, las colisiones tienen una amplitud de probabilidad de producir una desexcitación no-radiativa. En este caso la población de átomos que contribuye al espectro tendrá un tiempo de vida no mayor al lapso entre dos colisiones sucesivas, manteniendo la forma natural de la distribución. En general, el ancho de la Lorentziana debida a cualquiera de estos dos efectos es mayor que el ancho de la Lorentziana natural. En las siguientes secciones vemos por qué el proceso de interrupción de fase produce una distribución espectral Lorentziana[2], y hacemos un cálculo del tiempo promedio de colisión de acuerdo a la teórica cinética de gases[19].

2.2.1. Fluctuaciones de Fase

Las colisiones atómicas pueden producir fluctuaciones estocásticas en la fase de una onda electromagnética. La distribución de frecuencias que resulta de este proceso es una Lorentziana con ancho igual al inverso del tiempo promedio entre cada colisión[2].

Consideremos un tren de ondas caracterizado, en un punto fijo en el espacio, por la señal analítica de frecuencias positivas:

$$E^{(+)} = \frac{1}{2} \mathcal{E} e^{-i[\omega_0 t - \phi(t)]} . \quad (2.48)$$

Supongamos que la frecuencia ω_0 esta fija y que la fase $\phi(t)$ fluctúa de forma errática e impredecible en el tiempo, es decir, $\phi(t)$ es un proceso aleatorio. Adicionalmente supondremos que los promedios de las fases son independientes del tiempo, por lo que $\phi(t)$ resulta ser un proceso aleatorio estacionario. La función de autocorrelación de un campo eléctrico es:

$$g(\tau) = \frac{E^*(t + \tau)E(t)}{E^*(t)E(t)} , \quad (2.49)$$

por lo que la función de autocorrelación del campo en cuestión es:

$$g(\tau) = e^{-i\omega_0 \tau} e^{-i[\phi(t) - \phi(t + \tau)]} . \quad (2.50)$$

Ahora vamos a construir un modelo más específico para $\phi(t)$. Supongamos que la fase $\phi(t)$ permanece constante hasta que un evento que sucede en cualquier momento la interrumpe y le asigna un valor nuevo aleatorio. Así, durante el intervalo entre interrupciones el factor exponencial de la fase es $e^0 = 1$. Después de la interrupción el valor nuevo de la fase no tiene correlación alguna con el valor anterior, por lo que la función de autocorrelación se hace cero. Si las interrupciones de fase son aleatorias pero parte de un proceso estacionario, la probabilidad de que pase un intervalo de tiempo τ sin interrupción es proporcional a:

$$\mathcal{P}(\tau) = e^{-\Gamma_c \tau}, \quad (2.51)$$

donde $\frac{1}{\Gamma_c}$ es el tiempo promedio entre colisiones. Considerando este modelo, tenemos que el factor exponencial de la fase es la unidad con función de peso $\mathcal{P}(\tau)$, y la función de autocorrelación normalizada se escribe:

$$g(\tau) = e^{-(i\omega_0 + \Gamma_c)\tau}. \quad (2.52)$$

Utilizando este modelo de autocorrelación del campo podemos encontrar, con el teorema de *Wiener - Khinchine*, el espectro del campo de radiación en cuestión. Este teorema nos dice que el espectro es la transformada de Fourier de la función de autocorrelación del campo eléctrico:

$$S(\omega) = \frac{1}{\pi} \text{Re} \int_0^\infty d\tau e^{i\omega\tau} g(\tau), \quad (2.53)$$

considerando que el campo eléctrico $E(t)$ es real, la función de autocorrelación es real y simétrica alrededor del máximo.

Con este teorema, podemos calcular la transformada de Fourier de la función de autocorrelación normalizada $g(\tau)$ y encontrar la distribución espectral del campo de radiación con fase interrumpida al azar por colisiones:

$$g_L(\omega - \omega_0) = \frac{1}{\pi} \text{Re} \frac{1}{i(\omega_0 - \omega) + \Gamma_c} = \frac{1}{\pi} \frac{\Gamma_c}{(\omega - \omega_0)^2 + \Gamma_c^2}. \quad (2.54)$$

Utilizando $\lambda\omega = 2\pi c$ encontramos que la diferencia de frecuencias $\omega - \omega_0$ es proporcional a $\lambda - \lambda_0$, por lo que se puede escribir la expresión anterior en términos de la longitud de onda:

$$g_L(\lambda) = \frac{1}{\pi} \frac{\Gamma_c}{(\lambda_0 - \lambda)^2 + \Gamma^2} \quad (2.55)$$

Encontramos que al igual que la forma de línea natural, esta distribución es una Lorentziana con ancho a la mitad de la altura de $4\Gamma_c$. Es por esto que las colisiones no cambian la forma de línea natural, solo la ensanchan de acuerdo al tiempo promedio entre colisiones. En la siguiente sección haremos un cálculo de esta cantidad, en función de variables macroscópicas del gas.

2.2.2. Tiempo de Colisión

Sea un gas diluido de N átomos encerrados en un volumen V . Supongamos que tiene temperatura suficientemente alta y densidad suficientemente baja para que la longitud de onda promedio de De Broglie sea mucho más pequeña que la distancia promedio entre los átomos. Esto nos permite considerarlos como partículas clásicas con posición y momento definidos[19]:

$$\frac{\hbar}{\sqrt{2mkT}} \left(\frac{N}{V} \right)^{1/3} \ll 1. \quad (2.56)$$

Como es un gas diluido, vamos a considerar que solo hay colisiones binarias. Sea $\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2$ los momentos iniciales de un par de átomos y $\mathbf{p}'_1, \mathbf{p}'_2$ los momentos después de la colisión. Se puede considerar una colisión como una transición en el espacio de momento, ya que cuando un átomo colisiona con otro cambia de una región del espacio de momento a otra. Podemos entonces, calcular el número de colisiones contando cuantos átomos entran al elemento de volumen $d^3p'_1 d^3p'_2$:

$$dP_{12 \rightarrow 1'2'} = d^3p'_1 d^3p'_2 \delta^4(P_f - P_i) |T_{fi}|^2, \quad (2.57)$$

donde T_{fi} es la matriz de transición. El término $\delta^4(P_f - P_i)$ nos indica la conservación de momento y energía en la colisión:

$$\delta^4(P_f - P_i) \equiv \delta^3(\mathbf{P} - \mathbf{P}') \delta(E - E'). \quad (2.58)$$

Ahora, el número de colisiones por segundo por unidad de volumen en un punto \mathbf{r} del gas puede ser calculado sumando sobre todos los estados finales \mathbf{p}' y sobre todos los posibles estados iniciales \mathbf{p} que tienen una distribución $f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)$:

$$Z = \int d^3p_1 d^3p_2 d^3p'_1 d^3p'_2 \delta^4(P_f - P_i) |T_{fi}|^2 f(\mathbf{r}, \mathbf{p}_1, t) f(\mathbf{r}, \mathbf{p}_2, t). \quad (2.59)$$

Para integrar con respecto a los momentos finales $\mathbf{p}'_1, \mathbf{p}'_2$ podemos escribir la taza de llenado de volumen en el espacio de momento $dP_{12 \rightarrow 1'2'}$

en términos de la sección transversal diferencial de colisión $d\sigma$ y el flujo incidente de partículas I :

$$dP_{12 \rightarrow 1'2'} = I d\sigma , \quad (2.60)$$

$$I = n|\mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_2| , \quad (2.61)$$

con $n = \frac{N}{V}$. La sección transversal total σ_t es:

$$\sigma_t = \int d\Omega \frac{d\sigma}{d\Omega} . \quad (2.62)$$

Integrando (2.59) con respecto a \mathbf{p}'_1 y \mathbf{p}'_2 tenemos:

$$Z = \int d^3p_1 \int d^3p_2 \sigma_t |\mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_2| f(\mathbf{r}, \mathbf{p}_1, t) f(\mathbf{r}, \mathbf{p}_2, t) . \quad (2.63)$$

El *camino libre medio* es la distancia promedio recorrida por un átomo entre dos colisiones sucesivas. Cada colisión termina con dos caminos libres, por lo que el número total de caminos libres por segundo, por unidad de volumen es $2Z$. Dado que hay n átomos por unidad de volumen, el número promedio de caminos libres que recorre un átomo por segundo es $2Z/n$. De ahí que el camino libre medio es:

$$D = \frac{n}{2Z} \bar{v} , \quad (2.64)$$

donde $\bar{v} = \sqrt{3kT/m}$ es la rapidez mas probable de un átomo por equipartición de energía[20]. El tiempo de colisión es:

$$\tau_c = \frac{\lambda}{\bar{v}} . \quad (2.65)$$

Supongamos que el gas es ideal y está en equilibrio termodinámico. Para un gas en equilibrio la función de distribución $f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)$ es la distribución de Maxwell-Boltzmann, ecuación (4.23) de [19]:

$$f(\mathbf{p}) = \frac{n}{(2\pi mkT)^{3/2}} e^{-\mathbf{p}^2/2mkT} . \quad (2.66)$$

Si tomamos la sección transversal como una constante, la expresión (2.63) se simplifica y podemos calcular la integral:

$$Z = \frac{\sigma_t n^2}{m(2\pi mkT)^3} \int d^3p_1 \int d^3p_2 |\mathbf{p}_1 - \mathbf{p}_2| e^{-p_1^2/2mkT} e^{-p_2^2/2mkT} . \quad (2.67)$$

Hagamos un cambio de variable de $\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2 \rightarrow \mathbf{P}, \mathbf{p}$ donde $\mathbf{P} = \mathbf{p}_1 + \mathbf{p}_2$ y $\mathbf{p} = \frac{1}{2}(\mathbf{p}_2 - \mathbf{p}_1)$:

$$Z = \frac{\sigma_t n^2}{m(2\pi m k T)^3} \int d^3 P \int d^3 p |\mathbf{p}| e^{-\frac{1}{kT} \left(\frac{P^2}{4m} + \frac{p^2}{m} \right)}. \quad (2.68)$$

Integrando sobre todo el espacio de momento $(-\infty, \infty)$ tenemos que el número de colisiones por segundo, por unidad de volumen es:

$$Z = 2n^2 \sigma_t \sqrt{\frac{kT}{\pi m}} = \sqrt{\frac{2}{\pi}} n^2 \bar{v} \sigma_t. \quad (2.69)$$

Ahora podemos escribir una expresión para el camino libre medio (2.64) y el tiempo de colisión (2.65):

$$D = \frac{\sqrt{\pi/8}}{n \sigma_t}, \quad (2.70)$$

$$\tau_c = \frac{\sqrt{\pi/8}}{n \bar{v} \sigma_t}. \quad (2.71)$$

Utilizando la velocidad promedio $\bar{v} = \sqrt{3kT/m}$ y la ecuación del gas ideal $n = \frac{P}{kT}$ reescribimos el tiempo de colisión:

$$\tau_c = \frac{kT}{\sqrt{8} P \sigma_t} \sqrt{\frac{m\pi}{3kT}}. \quad (2.72)$$

De acuerdo con la sección 2.2.1, la distribución de estados finales del fotón en un sistema donde el átomo colisiona con tiempo de colisión τ_c es proporcional a:

$$L(\lambda; \Gamma_c) = \frac{1}{\pi} \frac{(\frac{\Gamma_c}{2})^2}{(\lambda - \lambda_0)^2 + (\frac{\Gamma_c}{2})^2}, \quad (2.73)$$

$$\Gamma_c = \frac{1}{\tau_c}. \quad (2.74)$$

En general, en un gas hay suficientes partículas como para que $\tau_c < \tau$ y en consecuencia la forma de línea es mas ancha que la natural.

Se puede dar un estimado de D y τ_c para un gas de H_2 en el punto crítico [19, p. 94]:

$$D \approx 10^{-7} \text{ cm},$$

$$\tau_c \approx 10^{-11} \text{ s}.$$

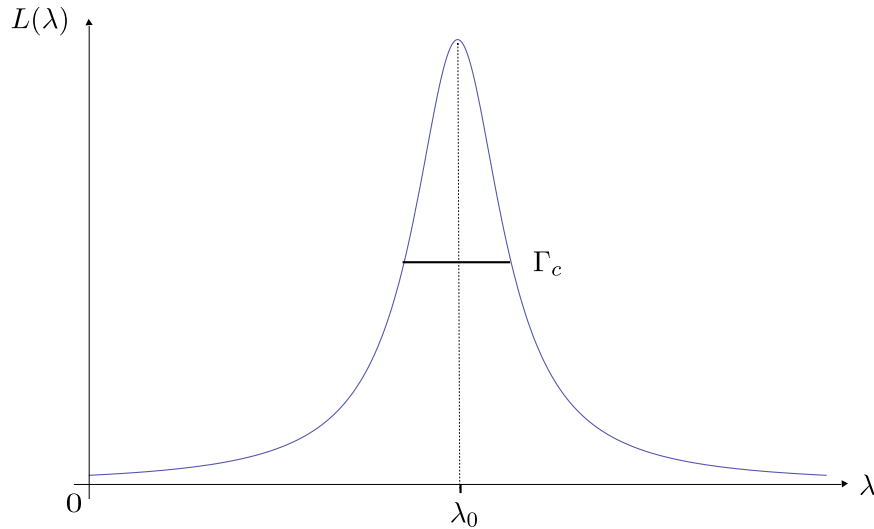


Figura 2.2: Distribución de longitudes de onda de un fotón emitido por emisión espontánea con vida media acortada por colisiones.

2.3. Ensanchamiento Doppler

El movimiento térmico de los átomos es un factor de ensanchamiento y cambio de forma de línea. Cuando un átomo en movimiento emite un fotón, la longitud de onda observada es distinta que la emitida (efecto Doppler). Un gas en equilibrio tiene una distribución continua de velocidades descrita por la distribución de Maxwell-Boltzmann. El formalismo que describe el efecto Doppler nos da una ecuación que relaciona linealmente la velocidad con la longitud de onda observada[21]. Esto implica que la distribución final de longitudes de onda hereda la forma de Maxwell-Boltzmann[22]. A esta distribución espectral se le llama forma de línea Gaussiana.

2.3.1. Efecto Doppler Relativista

El efecto Doppler surge por el movimiento relativo entre la fuente emisora y el observador. Uno de los postulados de la teoría de la relatividad es que la velocidad de la luz siempre es la misma, independientemente del estado de movimiento del cuerpo emisor. Esto lleva a que el efecto Doppler para la luz debe ser formulado utilizando el formalismo de la relatividad especial [23]. A continuación desarrollamos brevemente un ejemplo que nos permite deducir el efecto Doppler longitudinal [21].

Supongamos que tenemos una fuente de luz que se está moviendo a una velocidad \mathbf{v} con respecto a un observador. Sea S el sistema de referencia del observador y S' el de la fuente emisora. Vamos a considerar que el observador se mueve sobre el eje x , la fuente sobre el x' y que $x' \parallel x$. La fuente emite un tren de N frentes de onda, comenzando cuando el origen de S coincide con el de S' .

Analicemos primero el caso en que la fuente y observador se están acercando. En el intervalo de tiempo Δt , durante el cual la fuente emite N frentes de onda; el primer frente de onda habrá viajado en S una distancia $c\Delta t$ y la fuente $v\Delta t$. Por consiguiente, el observador en S va a medir que el tren de N ondas tiene una longitud de $c\Delta t - v\Delta t$ y una longitud de onda:

$$\lambda = \frac{c\Delta t - v\Delta t}{N}. \quad (2.75)$$

Podemos escribir la longitud de onda λ_0 de la fuente como:

$$\lambda_0 = \frac{c\Delta t'}{N}. \quad (2.76)$$

En S' , el primer y último frente de onda fueron emitidos en la misma posición $\Delta x' = 0$, por lo que el tiempo $\Delta t'$ es el tiempo propio y está relacionado con Δt a través de la ecuación de dilatación de tiempo $\Delta t = \gamma\Delta t'$. Ahora, podemos escribir la longitud de onda λ , que ve el observador en S , como función de la longitud de onda propia λ_0 :

$$\lambda = \lambda_0 \frac{(c-v)\Delta t}{c\Delta t'} = \lambda_0 \frac{(c-v)\gamma\Delta t'}{c\Delta t'} = \lambda_0(1-\beta)\gamma, \quad (2.77)$$

con $\beta = \frac{v}{c}$. Sustituyendo $\gamma = \frac{1}{\sqrt{1-\beta^2}}$, reescribimos:

$$\lambda = \lambda_0 \sqrt{\frac{1-\beta}{1+\beta}}. \quad (2.78)$$

Si la fuente y el observador se están alejando en línea recta se debe simplemente cambiar el signo de β .

En el caso de nuestro experimento, tenemos que los átomos del gas son las fuentes y el detector es el observador. Para las condiciones de la lámpara la velocidad del átomo \mathbf{v} siempre es mucho menor que la velocidad de la luz que emite:

$$v \ll c, \beta \ll 1. \quad (2.79)$$

Dentro del límite (2.79) podemos hacer una expansión binomial de (2.78):

$$\lambda = \lambda_0(1 - \beta)^{1/2}(1 + \beta)^{-1/2} , \quad (2.80)$$

$$\lambda = \lambda_0 \left(1 - \frac{1}{2}\beta + \frac{1}{8}\beta^2 + \dots \right) \left(1 - \frac{1}{2}\beta + \frac{3}{8}\beta^2 + \dots \right) . \quad (2.81)$$

Multiplicando y aproximando a primer orden en β tenemos que:

$$\lambda = \lambda_0(1 - \beta) , \quad (2.82)$$

y si la fuente y el observador se alejan:

$$\lambda = \lambda_0(1 + \beta) . \quad (2.83)$$

Hemos encontrado las ecuaciones para el corrimiento de la longitud de onda de la radiación emitida por un átomo moviéndose a una velocidad \mathbf{v} con respecto a un observador. En la siguiente sección abordaremos la pregunta de cómo el efecto Doppler modifica las líneas espectrales de un gas.

2.3.2. Forma de Línea Gaussiana

En el gas hay una colección de átomos que se mueven en todas direcciones. Si suponemos que el gas es ideal y que está en equilibrio, la distribución de velocidades es de Maxwell-Boltzmann [19]:

$$f(v) = \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-mv^2/2kT} . \quad (2.84)$$

Para cada velocidad hay un corrimiento Doppler de la longitud de onda de la luz emitida:

$$v = c \frac{\lambda - \lambda_0}{\lambda_0} . \quad (2.85)$$

La distribución de longitudes de onda hereda la forma de la distribución de velocidades de Maxwell-Boltzmann por (2.85) [22, p. 1135]:

$$I(\lambda) = \left(\frac{c^2 m}{2\pi kT \lambda_0^2} \right)^{3/2} e^{-mc^2 \left(\frac{\lambda - \lambda_0}{\lambda_0} \right)^2 / 2kT} . \quad (2.86)$$

Hemos encontrado la distribución de longitudes de onda debida al efecto Doppler. La intensidad de la línea espectral es proporcional a (2.86). Reconocemos que (2.86) es una función Gaussiana, con ancho $\Delta\lambda$ cuando cae a un valor de $\frac{1}{e}$:

$$\Delta\lambda = 2 \frac{\lambda_0}{c} \sqrt{\frac{2kT}{m}} , \quad (2.87)$$

a esta distribución espectral se le llama forma de línea Gaussiana, ver figura 2.3. Podemos hacer:

$$\frac{\delta}{2} = \frac{\lambda_0}{c} \sqrt{\frac{2kT}{m}}, \quad (2.88)$$

y escribir la forma de línea Gaussiana de una forma más conveniente[24]:

$$G(\lambda) = \frac{2}{\sqrt{\pi}\delta} e^{-\left(\frac{\lambda-\lambda_0}{\delta/2}\right)^2}. \quad (2.89)$$

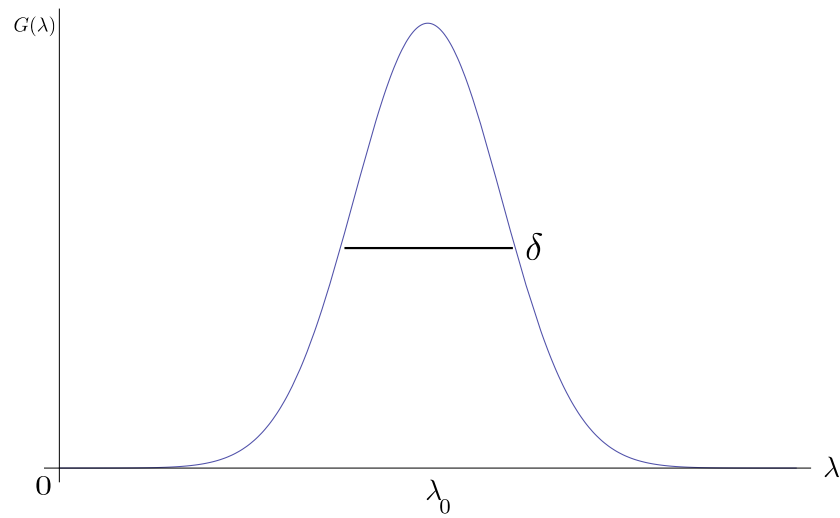


Figura 2.3: Distribución de longitudes de onda de un fotón emitido por un átomo en movimiento. Forma de línea Gaussiana.

2.4. Formas de Voigt y PseudoVoigt

En el escenario de un gas en un laboratorio, a una cierta presión y temperatura, hay movimiento térmico de los átomos y colisiones entre ellos. Esto implica que la forma de línea natural está ensanchada por colisiones y tiene una componente Gaussiana por el corrimiento Doppler de la longitud de onda. Por principio, estos dos fenómenos son independientes. Esto implica que la probabilidad de encontrar al campo electromagnético en la distribución Lorentziana y en la Gaussiana es la multiplicación de las dos. Así, la función de correlación del campo electromagnético es la multiplicación de la función de correlación de las interrupciones de fase por colisiones multiplicada por la Gaussiana del efecto Doppler; y por el teorema de *Wiener-Kinchine* el espectro es la convolución de las dos funciones. A la convolución se le llama función de Voigt[25]. Si llamamos ω' a la frecuencia del átomo emisor en el sistema de movimiento; por el efecto Doppler, la probabilidad de observar esta frecuencia en el valor recorrido ω en el sistema del observador en reposo es:

$$d\omega = \frac{2}{\sqrt{\pi}\delta} e^{-\left(\frac{\omega-\omega'}{\delta/2}\right)^2} d\omega' . \quad (2.90)$$

Por otra parte, si tenemos una transición con frecuencia central ω_0 y forma de línea Lorentziana, la distribución de frecuencias ω' observadas tiene la forma:

$$L(\omega') = V_0 \frac{(\Gamma/2)^2}{(\omega - \omega')^2 + (\Gamma/2)^2} , \quad (2.91)$$

donde V_0 es la máxima intensidad. Así, la convolución de estas dos funciones es:

$$V(\omega) = V_0 \left(\frac{\Gamma}{2}\right)^2 \frac{2}{\sqrt{\pi}\delta} \int_0^\infty \frac{e^{-\left(\frac{\omega-\omega'}{\delta/2}\right)^2}}{(\omega_0 - \omega')^2 + (\Gamma/2)^2} d\omega' . \quad (2.92)$$

Esta función es ampliamente usada en la espectroscopía en general para ajustar formas de línea de transiciones atómicas. Se usa para fuentes en laboratorios de física atómica e incluso estrellas y otros entes cósmicos. No tiene solución analítica; se han hecho numerosas aproximaciones, tablas y modelos numéricos para su uso en el ajuste de líneas espectrales. Especialmente, se usa una aproximación al perfil de Voigt calculando la suma de la Lorentziana con la Gaussiana con un parámetro de peso η que depende de las variables

medidas en el laboratorio; a esta función se le ha denominado, comúnmente, función pseudoVoigt[5]:

$$P(\lambda; \eta) = (1 - \eta)G(\lambda) + \eta L(\lambda) . \quad (2.93)$$

Esta función se usa en modelos numéricos que ajustan líneas espectrales obtenidas experimentalmente. Es conveniente por sus propiedades analíticas que facilitan considerablemente los cálculos. Es ampliamente usada en la cristalografía [26, 27, 28, 29] para analizar picos de difracción de rayos X.

El corrimiento Doppler depende del movimiento del centro de masa del sistema núcleo-electrón. En un gas, el centro de masa de los átomos está confinado por colisiones. Si el confinamiento es mucho más pequeño que la longitud de onda de la radiación emitida, el corrimiento Doppler es totalmente eliminado; a este efecto se le conoce como efecto Dicke [4]. En la función de Voigt se puede usar una función Gaussiana infinitamente estrecha para ajustar este efecto Dicke. Asimismo en la pseudoVoigt se puede modificar el parámetro η para eliminar la componente Gaussiana por completo. Sería interesante analizar, en un trabajo futuro, cuál es el contenido físico de estas dos funciones y entender de qué manera incluyen el efecto Dicke.

2.5. Efecto Dicke

R.H. Dicke (1953) mostró el efecto que tiene el confinamiento del centro de masa de un átomo en el ensanchamiento Doppler de la línea espectral[4]. Las colisiones atómicas en un gas confinan al átomo a una extensión espacial igual al camino libre medio. Dicho efecto surge en el límite cuando el camino libre medio es mucho más pequeño que la longitud de onda de la radiación emitida. Este artículo dice que en presencia de colisiones el corrimiento Doppler puede desaparecer por completo. Si las colisiones son tan frecuentes que el átomo se desplaza por difusión en vez de movimiento libre; la forma de línea se vuelve Lorentziana en vez de la Gaussiana relacionada al efecto Doppler (movimiento libre). En esta sección desarrollamos un ejemplo que muestra cómo el confinamiento del centro de masa de un átomo, hace que la frecuencia central de la transición sea mucho más intensa que las demás frecuencias corridas por el efecto Doppler[30, Ej.2].

Sea la emisión espontánea de un fotón por un ion confinado, el estado del ion puede ser escrito en una base $|i\rangle \otimes |\chi\rangle$, donde:

- $|i\rangle$ son los grados de libertad internos. La excitación de electrones en el sistema de referencia del centro de masa, y
- $|\chi\rangle$ los grados de libertad externos. El movimiento del centro de masa.

Supongamos que tenemos un ion hidrogenoide con un electrón con carga $q_1 = q$ de masa m_1 y un núcleo con carga $q_2 = Zq$ de masa m_2 . Las variables del centro de masa \mathbf{R} y \mathbf{P} , y las variables internas \mathbf{r} y \mathbf{p} , se relacionan con las variables de las dos partículas mediante las siguientes ecuaciones:

$$\mathbf{R} = \frac{m_1 \mathbf{r}_1 + m_2 \mathbf{r}_2}{m_1 + m_2}, \quad (2.94)$$

$$\mathbf{P} = \mathbf{p}_1 + \mathbf{p}_2, \quad (2.95)$$

$$\mathbf{r} = \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2, \quad (2.96)$$

$$\frac{\mathbf{P}}{m} = \frac{\mathbf{p}_1}{m_1} - \frac{\mathbf{p}_2}{m_2}, \quad (2.97)$$

donde m es la masa reducida:

$$\frac{1}{m} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}. \quad (2.98)$$

Tomemos el Hamiltoniano H del ion libre, en la norma de Coulomb y con una aproximación de onda larga:

$$H = H_0 + \frac{\mathbf{P}^2}{2M} + V_{\text{int}} + V_{\text{ext}} + H_{\text{R}} , \quad (2.99)$$

donde $M = m_1 + m_2$, y H_{R} es el Hamiltoniano de la radiación.

El confinamiento se representa con un potencial externo $V(\mathbf{R})$, por lo que el Hamiltoniano tiene la forma $H + V(\mathbf{R})$. El potencial externo se supone atractivo con un mínimo en $\mathbf{R} = 0$ tal que los eigen estados del Hamiltoniano:

$$H_{\text{ext}} = \frac{\mathbf{P}^2}{2M} + V(\mathbf{R}) \quad (2.100)$$

son estados ligados discretos $|\chi_n\rangle$ con energía \mathcal{E}_n .

En el tiempo inicial $t = 0$ el átomo esta excitado en el estado $|b\rangle$ y el campo de radiación en ausencia de fotones. En este tiempo, el eigen estado del sistema es $|b, \chi_n; 0\rangle$, donde el $|\chi_n\rangle$ describe el estado vibracional del centro de masa. Después de un tiempo, el átomo emite espontáneamente un fotón $\mathbf{k}\epsilon$, así el sistema pasa al estado $|a, \chi_l; \mathbf{k}\epsilon\rangle$, con estado vibracional final $|\chi_l\rangle$. Se describe este sistema como vibracional porque el confinamiento del átomo cuantiza sus estados de movimiento. Este confinamiento se modela como un pozo de potencial armónico, que en el caso de este ejemplo tiene mínimo en $\mathbf{R} = 0$.

El potencial externo no depende de variables internas, por lo que no acopla los estados internos del sistema. El único término que acopla el estado inicial con el final, el responsable de la transición atómica, es el potencial interno V_{int} . Entonces la amplitud de transición asociada a la emisión espontánea de un fotón de energía $\hbar\omega = \hbar\omega_0 + \mathcal{E}_n - \mathcal{E}_l$ es:

$$\langle a, \chi_l; \mathbf{k}\epsilon | V_{\text{int}} | b, \chi_n; 0 \rangle . \quad (2.101)$$

En la norma de Coulomb el potencial interno se escribe:

$$V_{\text{int}} = \sum_{\alpha} \frac{q_{\alpha}}{m_{\alpha}} \mathbf{p}_{\alpha} \cdot \mathbf{A}(\mathbf{r}_{\alpha}) , \quad (2.102)$$

donde $\mathbf{A}(\mathbf{r}_{\alpha})$ es el potencial vectorial electromagnético. Dentro de la aproximación de onda larga se puede reemplazar $\mathbf{A}(\mathbf{r}_{\alpha})$ con $\mathbf{A}(\mathbf{R})$, por lo que el potencial interno se reescribe como:

$$V_{\text{int}} = -q \left(\frac{1}{m_1} + \frac{Z}{m_2} \right) \mathbf{p} \cdot \mathbf{A}(\mathbf{R}) . \quad (2.103)$$

Según la electrodinámica cuántica, el potencial vectorial $\mathbf{A}(\mathbf{R})$ puede ser escrito en términos de los operadores de creación y aniquilación \mathbf{a}_ϵ y $\mathbf{a}_\epsilon^\dagger$ [30, p.626]:

$$\mathbf{A}_\perp(\mathbf{R}) = \int d^3k \sum_\epsilon \mathcal{A} [\epsilon \mathbf{a}_\epsilon(\mathbf{k}) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} - \epsilon \mathbf{a}_\epsilon^\dagger(\mathbf{k}) e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}}], \quad (2.104)$$

en la norma de Coulomb $\mathbf{A}_\parallel(\mathbf{r}) = 0$. Con:

$$\mathcal{A} = \left(\frac{\hbar}{2\epsilon_0\omega(2\pi)^3} \right)^{1/2}, \quad (2.105)$$

por lo tanto, la expresión para el potencial interno asociado a la emisión de un fotón es:

$$V_{\text{int}} = - \left(\frac{1}{\mu} \right) \left(\frac{\hbar}{2\epsilon_0\omega(2\pi)^3} \right)^{1/2} \mathbf{p} \cdot \epsilon \mathbf{a}_\epsilon^\dagger e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}}, \quad (2.106)$$

donde $\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_1} + \frac{Z}{m_2}$.

Sustituyendo (2.106) en (2.101), la amplitud de probabilidad de transición del estado $|b, \chi_n; 0\rangle$ al $|a, \chi_l; \mathbf{k}\epsilon\rangle$ es:

$$\begin{aligned} & \langle a, \chi_l; \mathbf{k}\epsilon | V_{\text{int}} | b, \chi_n; 0 \rangle \\ &= - \left(\frac{1}{\mu} \right) \left(\frac{\hbar}{2\epsilon_0\omega(2\pi)^3} \right)^{1/2} \langle a, \chi_l; \mathbf{k}\epsilon | \mathbf{p} \cdot \epsilon e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} | b, \chi_n; 0 \rangle. \end{aligned} \quad (2.107)$$

Suponiendo que las variables internas y externas no se acoplan, obtenemos una expresión final para la amplitud de transición:

$$\begin{aligned} & \langle a, \chi_l; \mathbf{k}\epsilon | V_{\text{int}} | b, \chi_n; 0 \rangle \\ &= - \left(\frac{1}{\mu} \right) \left(\frac{\hbar}{2\epsilon_0\omega(2\pi)^3} \right)^{1/2} \langle a | \mathbf{p} \cdot \epsilon | b \rangle \langle \chi_l | e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} | \chi_n \rangle. \end{aligned} \quad (2.108)$$

En el límite cuando $|\mathcal{E}_n - \mathcal{E}_l| \ll \hbar\omega_0$, la densidad de estados del campo electromagnético varía muy poco de una línea de emisión a otra. Entonces, la probabilidad de que se emita un fotón en la línea $|b, \chi_n\rangle \rightarrow |a, \chi_l\rangle$ es proporcional al módulo cuadrado de (2.108). Sea el movimiento del centro

de masa la única fuente de ensanchamiento (efecto Doppler), lo cual implica que la intensidad de la línea de emisión sólo dependerá del segundo término de (2.108). En la dirección $\boldsymbol{\kappa}_0$, la intensidad asociada a la transición $|b, \chi_n\rangle \rightarrow |a, \chi_l\rangle$ es:

$$I(\boldsymbol{\kappa}_0) = |\langle \chi_l | e^{-i\mathbf{k}_0 \cdot \mathbf{R}} | \chi_n \rangle|^2, \quad (2.109)$$

con $\mathbf{k}_0 = (\omega_0/c)\boldsymbol{\kappa}_0$. Ahora podemos calcular, dado un estado inicial, la intensidad total en la dirección $\boldsymbol{\kappa}_0$:

$$\begin{aligned} \sum_l I(\boldsymbol{\kappa}_0) &= \sum_l \langle \chi_n | e^{i\mathbf{k}_0 \cdot \mathbf{R}} | \chi_l \rangle \langle \chi_l | e^{-i\mathbf{k}_0 \cdot \mathbf{R}} | \chi_n \rangle \\ &= \langle \chi_n | \chi_n \rangle = 1. \end{aligned} \quad (2.110)$$

Lo anterior muestra que $I(\boldsymbol{\kappa}_0)$ es la probabilidad de que un átomo vaya del estado $|b, \chi_n\rangle$ a $|a, \chi_l\rangle$, emitiendo un fotón de frecuencia $\omega = \omega_0 + (\mathcal{E}_n - \mathcal{E}_l)/\hbar$, en dirección $\boldsymbol{\kappa}_0$ y cualquier polarización.

Ahora veamos, qué le sucede a la intensidad de la línea en el límite del efecto Dicke. Cuando la extensión espacial del confinamiento D es muy pequeña comparada con la longitud de onda de la radiación emitida $|k_0 D| \ll 1$, a primera aproximación, $e^{i\mathbf{k}_0 \cdot \mathbf{R}}$ puede ser sustituido por 1. La intensidad $I(\boldsymbol{\kappa}_0)$ se aproxima entonces a:

$$I(\boldsymbol{\kappa}_0) = |\langle \chi_n | \chi_l \rangle|^2 = \delta_{nl}. \quad (2.111)$$

En este límite, la transición donde el estado vibracional no cambia ($n = l$) y la frecuencia del fotón es la central ω_0 , es mucho más intensa que las otras transiciones. Así, cuando el confinamiento del átomo es mucho más pequeño que la longitud de onda de la transición radiactiva, el efecto Doppler es totalmente reducido, quedando sólo la distribución de intensidades del fotón relacionadas a las variables internas.

Capítulo 3

El Modelo

A continuación presentamos los ajustes teóricos a las curvas medidas en el laboratorio. Dado que la forma de línea depende de todas las interacciones que suceden dentro de la lámpara de gas, el ajuste de líneas espectrales es una tarea difícil. En particular, la función de Voigt requiere de métodos numéricos sofisticados o aproximaciones ingeniosas. Es por esto que no hemos hecho un ajuste estadístico a los datos experimentales. Usamos la función Lorentziana para el sodio y la pseudo-Voigt para el cadmio y mercurio. A partir de los datos, calculamos la anchura a la mitad de la altura para la Lorentziana y a $\frac{1}{e}$ para la Gaussiana, y tomamos éstos como los parámetros de nuestras funciones. Graficamos la función teórica sobre los datos y cambiamos ligeramente los parámetros para encontrar un mejor ajuste. Este ajuste resulta ser superior al obtenido con los programas de ajuste integrados a Matemática y Matlab. Creemos que esto es porque, en el caso del sodio, los datos tienen una asimetría muy aparente y la función Lorentziana no la explica, tendríamos que incluir más interacciones como la del efecto Stark o efectos de la óptica del sistema[3]. Para el caso de la función Voigt, no es analítica y se requieren modelos numéricos especializados para ajustarla. En las siguientes secciones mostramos nuestros esfuerzos por ajustar las líneas espectrales que medimos en el laboratorio.

3.1. Sodio

Encontramos que en nuestra lámpara espectral marca Osram el doblete sodio tiene una forma de línea muy cercana a una Lorentziana. Esto nos apunta a que el efecto Dicke está presente en el gas de la lámpara espectral, eliminando por completo la componente Gaussiana de la línea de emisión.

Medimos la forma de línea del doblete del sodio con longitud de onda central 588.995nm y 589.592nm. Ajustamos una función Lorentziana con ancho a la mitad de la altura $\Gamma_1 = 0.024\text{nm}$ y $\Gamma_2 = 0.017\text{nm}$ respectivamente:

- 588.995nm

$$L_1(\lambda) = 3036.44 \frac{\left(\frac{0.024\text{nm}}{2}\right)^2}{(\lambda - 588.9325\text{nm})^2 + \left(\frac{0.024\text{nm}}{2}\right)^2}, \quad (3.1)$$

- 588.995nm

$$L_2(\lambda) = 2741.5 \frac{\left(\frac{0.017\text{nm}}{2}\right)^2}{(\lambda - 588.5265\text{nm})^2 + \left(\frac{0.017\text{nm}}{2}\right)^2}. \quad (3.2)$$

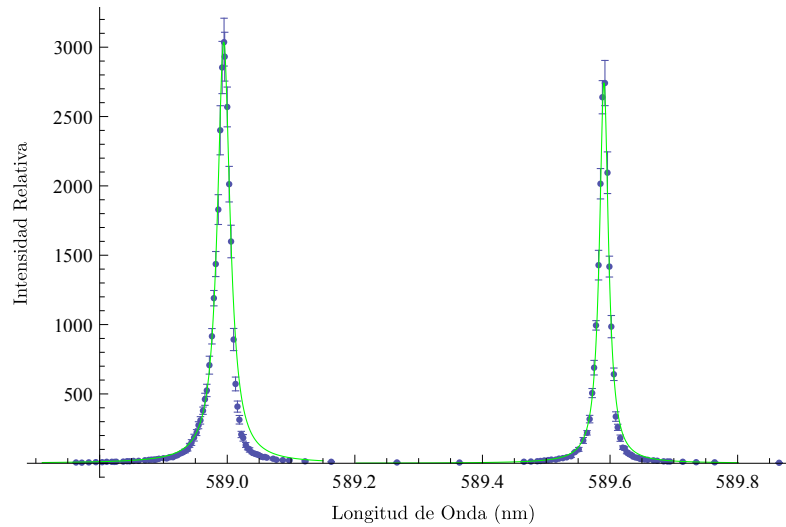


Figura 3.1: Ajuste del doblete de sodio con función Lorentziana.

3.2. Cadmio

Ajustamos la línea roja 643.8470 del cadmio con una función pseudo-Voigt. El ancho de la Gaussiana y la Lorentziana son, salvo una pequeña

corrección, el ancho de la curva experimental $\Gamma = 0.031\text{nm}$. Tomamos el parámetro η de la pseudo-Voigt como $\frac{1}{2}$:

$$P(\lambda) = 158.58 \left\{ \frac{\left(\frac{0.036\text{nm}}{2}\right)^2}{(\lambda - 643.847\text{nm})^2 + \left(\frac{0.036\text{nm}}{2}\right)^2} + e^{-\left(\frac{\lambda - 643.847\text{nm}}{0.016\text{nm}}\right)^2} \right\}. \quad (3.3)$$

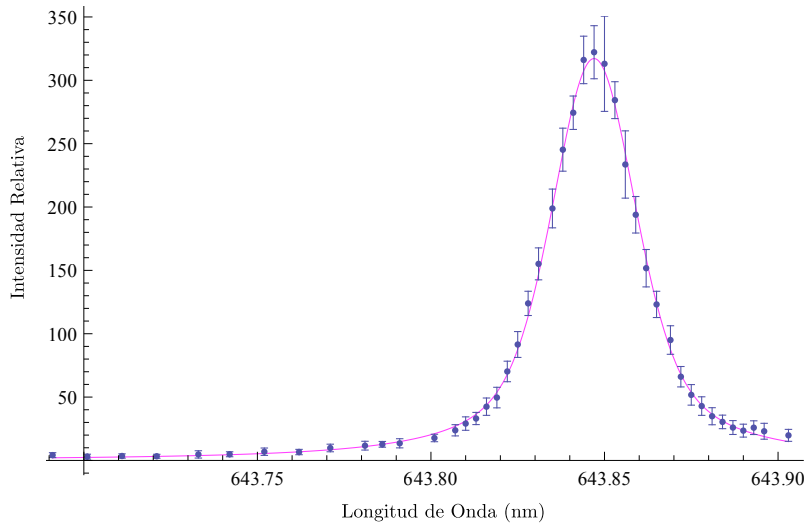


Figura 3.2: Ajuste de línea roja del cadmio con función pseudoVoigt.

3.3. Mercurio

Ajustamos la línea verde 546.075nm del mercurio con una función pseudo-Voigt. El ancho de la Gaussiana y la Lorentziana son, salvo una pequeña corrección, el ancho de la curva experimental $\Gamma = 0.04\text{nm}$. Tomamos el parámetro η de la pseudoVoigt como $\frac{1}{2}$:

$$P(\lambda) = 26870.5 \left\{ \frac{\left(\frac{0.045\text{nm}}{2}\right)^2}{(\lambda - 546.078\text{nm})^2 + \left(\frac{0.045\text{nm}}{2}\right)^2} + e^{-\left(\frac{\lambda - 546.078\text{nm}}{0.0205\text{nm}}\right)^2} \right\}. \quad (3.4)$$

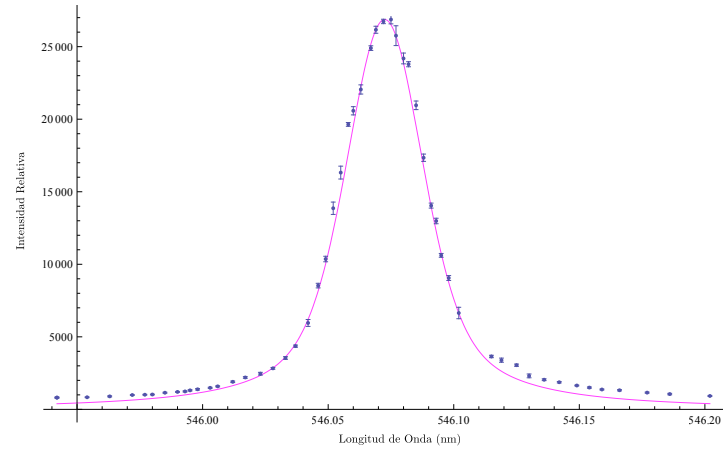


Figura 3.3: Ajuste de línea verde del mercurio con función pseudoVoigt.

Con fines comparativos mostramos los datos del mercurio ajustados con una función Voigt. Para asegurar la convergencia de la Voigt normalizamos la intensidad y corrimos la longitud de onda central a cero. Encontramos que la pseudoVoigt hace un mejor ajuste que la Voigt, especialmente para los puntos con intensidad menor que la mitad del máximo 0.5. Por esta razón decidimos utilizar como modelo la función pseudoVoigt.

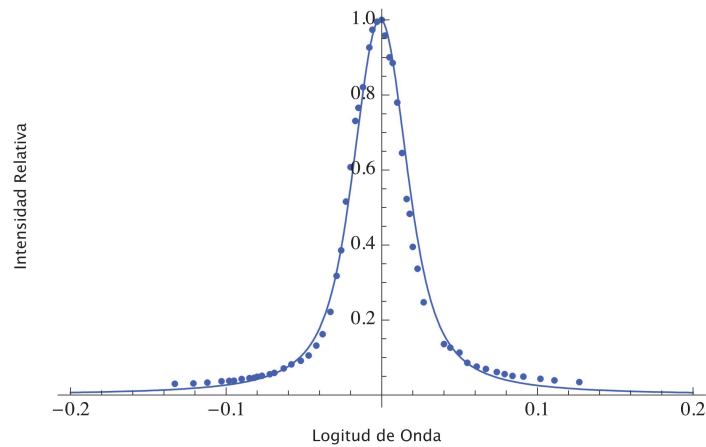


Figura 3.4: Ajuste de línea verde del mercurio con función Voigt. Note que no ajusta bien al experimento comenzando la mitad del máximo hacia abajo en comparación a la pseudoVoigt en figura 3.3.

3.4. Nota

También hemos intentado graficar una función Voigt sobre los datos. Los ajusta bien pero la pseudo Voigt hace un mejor trabajo en ajustar las colas de la distribución. Proponemos como trabajo futuro discernir la razón por la cual esto sucede. Puede ser debido a que nuestro ajuste no logra encontrar los parámetros adecuados o porque la función pseudoVoigt tiene algo de fenomenología y no es sólo una aproximación analítica a la Voigt.

Conclusiones

Medimos las formas de línea del doblete de sodio a 588.995 nm y 589.592 nm, la línea roja del cadmio a 643.847 nm y la línea verde del mercurio a 546.075 nm.

Encontramos que las líneas del doblete de sodio tienen una forma Lorentziana excepto por una asimetría en el lado rojo de las curvas que podría ser debido a la presencia de un campo eléctrico externo (efecto Stark). El fabricante, OSRAM, del tubo de descarga de sodio reporta que tiene una temperatura de cuerpo negro igual a 1800K, esto apunta a que el efecto Doppler debe estar presente y la forma de línea debe tener una contribución Gaussiana. Sin embargo, encontramos que es Lorentziana por lo que consideramos que el efecto Dicke está presente en la lámpara de sodio. Los tubos de descarga de sodio tienen una construcción especial para obtener mayor intensidad de emisión; agregan un gas de neón y argón, a diferencia de los tubos de los otros elementos que solo tienen argón[8, 9, 10]. Esto podría implicar que la densidad del gas dentro del tubo es suficiente para que el camino libre medio de los átomos de sodio sea mucho más pequeño que la longitud de onda de la radiación emitida y que las colisiones del sodio con el gas de amortiguamiento sean tales que solo cambien la velocidad del centro de masa del átomo; estas condiciones hacen que mediante el efecto Dicke se elimine por completo la componente Gaussiana de la forma de línea [31, 32]. Se ha encontrado el efecto Dicke en sistemas parecidos como se reporta en [35].

En el caso de la línea roja del cadmio y la línea verde del mercurio ajustamos de una manera satisfactoria una función pseudoVoigt. En los dos ajustes les dimos el mismo peso de $\frac{1}{2}$ a las dos distribuciones de probabilidad; Lorentziana y Gaussiana. Esto indica que los fenómenos de ensanchamiento colisional de la forma de línea natural y el efecto Doppler son igual de importantes en el resultado de la forma de línea. Los tubos de descarga llenos de estos metales operan a temperaturas altas por la baja presión de vapor que tienen y solo tienen neón como gas de amortiguamiento, lo cual apunta

a que el efecto Doppler es importante en el tubo. En los ajustes que hemos hecho, los anchos a la mitad de la altura en la Lorentziana y cuando cae a $\frac{1}{e}$ en la Gaussiana son el ancho de la curva experimental, salvo pequeñas correcciones.

Se han hecho extensivos estudios en el tema de líneas espectrales y la influencia que tienen numerosos fenómenos en su forma [34]. Encontramos que se hacen modelos numéricos específicos[35] para ajustar líneas espectrales que presentan el efecto Dicke como las medidas del sodio en este experimento. Específicamente en lámparas de descarga de sodio no hay muchos trabajos que mencionen el efecto Dicke. Este trabajo nos ayuda a notar que aún en una lámpara de descarga que por lo general se espera que tenga una forma de línea Gaussiana por la alta temperatura de operación, se puede observar fenómenos interesantes como el efecto Dicke. También, es interesante que se haya encontrado un mejor ajuste con la función pseudoVoigt que con la Voigt, la razón que explica esto es una posible línea de investigación que se nos presenta como una posible extensión de este trabajo.

Bibliografía

- [1] C. COHEN-TANNOUDJI, B. DIU & F. LALOË. *Quantum Mechanics Vol. II*. John Wiley & Sons and Hermann, Paris (1977).
- [2] B. W. SHORES. *The Theory of Coherent Atomic Excitation. Volume 1: Simple Atoms and Fields*. Jhon Wiley & Sons 1990. Secciones 1.7 y 1.8
- [3] L.W. Finger, D.E. Cox & A.P. Jephcoat. "A correction for powder diffraction peak asymmetry due to axial divergence". *J. Appl. Cryst.* (1994). 27, 892-900
- [4] R.H. DICKE. "The Effect of Collisions upon the Doppler Width of Spectral Lines". *Phys. Rev.* **89**, 472 (1953).
- [5] J.F. KIELKOPF. "New approximation to the Voigt function with applications to spectral-line profile analysis". *J. Opt. Soc. Am.* **63** (1973) 987.
- [6] A.D. MAY. "Molecular dynamics and a simplified master equation for spectral line shapes". *Phys. Rev. A* **5** (1998) 3495.
- [7] D.A. SAPHIRO, R. CIURYLO, J.R. DRUMOND y A.D. MAY. "Solving the line-shape problem with speed-dependent broadening and shifting and with Dicke . I. Formalism". *Phys. Rev. A* **65** (2001) 012501.
- [8] <http://www.lamptech.co.uk/Spec%20Sheets/Osram%20Spectral%20Na.htm>
- [9] <http://www.lamptech.co.uk/Spec%20Sheets/Osram%20Spectral%20Cd.htm>
- [10] <http://www.lamptech.co.uk/Spec%20Sheets/Osram%20Spectral%20Hg.htm>
- [11] MAX BORN & EMIL WOLF. *Principles of Optics*. 7th (expanded) Edition Cambridge University Press 1999. ISBN 0 521 642221.

- [12] <http://ridl.cis.rit.edu/products/manuals/Acton/new/SP-2500i.pdf>
- [13] Amnon Yariv and Pochi Yeh. *Photonics*. Oxford University Press 2007. Sección 11.2.
- [14] R.W. ENGSTROM. *Multiplier phototube characteristics: applications to low light levels*. J. Opt. Soc. Am. **37** (1947) 420.
- [15] Photomultiplier tubes: Photomultiplier tubes and related products. Hamamatsu. Copyright 2003 Hamamatsu Photonics K.K. Japón.
- [16] V. F. WEISSKOPF & E. WIGNER. “Berechnung der Natürlichen Linienbreite auf Grund der Diracschen Lichttheorie”, *Z. Physik*, **63**, 54 (1930)
- [17] U. VOLZ, M. MAJERUS, H. LIEBEL, A. SCHMITT, and H. SCHMORANZER. “Precision Lifetime Measurements on NaI $3p^2P_{1/2}$ and $3p^2P_{3/2}$ by Beam-Gas-Laser Spectroscopy”. *Phys. Rev. Lett.* **76**, 2862 (1996).
- [18] H.M. FOLEY. “The Pressure Broadening of Spectral Lines”. *Phys. Rev.* **69** (1946) 616.
- [19] K. HUANG. *Statistical Mechanics*. John Wiley & Sons 1963.
- [20] K. HUANG. *Introduction to Statistical Physics*. Taylor & Francis, New York 2001. Pág.61
- [21] P. A. TIPLER & R. A. LLEWELLYN. *Modern Physics*. Fourth Edition, W.H Freeman and Company, New York. Págs. 46-48.
- [22] G.B. ARFKEN & H.J. WEBER. *Mathematical Methods for Physicists*. Sixth Edition, Elsevier, 2005.
- [23] A. EINSTEIN. “On the Electrodynamics of Moving Bodies”. 30 de Junio, 1905.
- [24] MAX BORN. *Optik: Ein Lehrbuch Der Elektromagnetischen Lichttheorie*. Página 434.
- [25] W. VOIGT, SITZUNGSBER. Bayerische Akademie Wissenschaften **42** (1912) 603.
- [26] S. Enzo, G. Fagherazzi, A. Benedetti & S. Polizzi. “A profile-fitting procedure for analysis of broadened X-ray diffraction peaks. I. Methodology”. *J. Appl. Cryst.* (1988). 21, 536-542

- [27] A. Benedetti, G. Fagherazzi, S. Enzo & M. Battagliarin. “A profile-fitting procedure for analysis of broadened X-ray diffraction peaks. II. Application and discussion of the methodology”. *J. Appl. Cryst.* (1988). 21, 543-549
- [28] F. Sánchez-Bajo & F.L. Cumbreira. “The use of the pseudo-Voigt function in the variance method of X-ray line broadening analysis”. *J. Appl. Cryst.* (1997). 30, 427-430
- [29] R.A. Young & D.B. Wiles. “Profile shape functions in Ritveld refinements”. *J. Appl. Cryst.* (1982). 15, 430-438
- [30] C. COHEN-TANNOUJDI, J. DUPONT ROC, G. CRYNBERG. *Atom-Photon Interactions, Basic Processes and Applications*. Wiley-VCH.
- [31] J.P. WITTKKE y R.H. DICKE. “Redetermination of the Hyperfine Splitting in the Ground State of the Atomic Hydrogen”. *Phys. Rev.* **103** (1956) 620.
- [32] M. SHUKER, O. FIRSTENBERG, R. PUGATCH, A. BEN-KISH, A. RON y N. DAVIDSON. “Angular dependence of Dicke-narrowed electromagnetically induced transparency resonances”. *Phys. Rev. A* **76** (2007) 023813.
- [33] Y. SAGI, R. PUGATCH, I. ALMOG y N. DAVIDSON. “Spectrum of Two-Level Systems with Discrete Frequency Fluctuations”. *Phys. Rev. Lett.* **104** (2010) 253003.
- [34] Nicole Allard, John Kielkopf. “The effect of neutral nonresonant collisions on atomic spectral lines”. *Rev. Mod. Phys.* 54 (1982) 1103-1182
- [35] R. Wehr, R. Ciurylo, A. Vitcu, J.R. Drummond, A.D. May. “Dicke-narrowed spectral line shapes of CO in Ar: Experimental results and a revised interpretation”. *J. Mol. Spectroscopy* 235 (2006) 54-68.

Índice alfabético

- Camino libre medio, 27, 28
- Corrimiento Doppler, 31
- Decaimiento exponencial, 21
- Detección, 12
- Dicke, efecto, 35, 38
- Diseño experimental, 5
- Doppler, efecto, 29
- Ensanchamiento Doppler, 29, 31
- Ensanchamiento por colisiones, 24, 28
- Experimento, 6
- Fluctuaciones de fase, 24
- Forma de línea colisional, 28
- Forma de línea Gaussiana, 31
- Forma de línea natural, 15, 22
 - Lorentziana, 22
- Ganancia, 9
- Hamiltoniano perturbado, 16
- Maxwell-Boltzmann,
 - distribución de, 27, 31
- Monocromador, 8
- PseudoVoigt, 33
- Resolución, 9
- Resultados, 13
- Ruido, 11
- Schrödinger, ecuación de, 16
- Tiempo de colisión, 27, 28
- Tubo de descarga, 7
- Tubo fotomultiplicador, 9
- Wiener - Khinchine, 25

Apéndice A

Datos

A continuación presentamos los datos obtenidos en las mejores corridas de cada lámpara. Estos son los promedios de las cuentas de fotones, donde cada cuenta es el número de fotones que incidio en el fotocátodo en un intervalo de tiempo de medio segundo. Hicimos un promedio de aproximadamente 40 cuentas por cada longitud de onda, con pasos de alrededor de 0.004nm. Estos son los valores utilizados para la intensidad relativa de cada punto de las curvas experimentales, donde la desviación estándar σ_ν es el error.

Cuadro A.1: Na $\lambda = 588.995095 \text{ nm}$

λ_ν	$\bar{\nu}$	σ_ν
588.763	5.6666	1.87487
588.772	4.5000	1.50756
588.783	6.4166	1.97523
588.794	7.8750	1.55265
588.804	7.83333	2.91807
588.811	10.5833	2.87492
588.819	10.5000	3.26134
588.823	10.0000	2.55841
588.826	11.1667	3.5887
588.837	12.1667	2.28963
588.843	14.8462	4.81051
588.847	14.3333	4.2873
588.853	17.0000	4.59814
588.861	17.5625	6.13154
588.871	21.6875	4.68642
588.877	24.4375	4.85755
588.881	25.9375	5.66238
588.885	26.5625	4.64713
588.887	25.3750	5.46352
588.890	29.1875	5.11493
588.893	32.5625	5.03281
588.900	36.125	7.57078
588.905	34.6875	5.72385
588.909	43.0000	4.50185
588.912	45.2500	8.59069
588.915	43.7500	3.64234
588.919	54.1875	8.23989
588.922	58.1250	7.02258
588.928	73.5625	9.15036
588.931	79.9375	7.83555
588.934	88.8125	13.5952
588.938	100.1250	11.5232
588.941	129.1180	14.3217
588.944	149.5290	20.818
588.948	184.8240	24.5185
588.952	221.4120	21.4653
588.955	274.2780	25.3164
588.958	309.3890	26.8944

Cuadro A.2: Na $\lambda = 588.995095 \text{ nm}$ (*Continuación*)

λ_ν	$\bar{\nu}$	σ_ν
588.962	379.000	26.3327
588.965	461.333	43.5552
588.968	525.111	44.4825
588.972	707.316	64.5971
588.976	915.789	55.5093
588.979	1190.410	55.3761
588.982	1436.410	90.4344
588.986	1829.120	107.460
588.989	2401.000	176.992
588.992	2853.590	188.274
588.995	3036.440	172.412
588.996	2931.670	176.031
589.000	2561.940	142.437
589.003	2012.390	128.233
589.006	1599.000	117.297
589.010	892.190	79.8171
589.013	571.905	49.7070
589.016	408.714	40.0089
589.019	313.810	30.8506
589.022	207.619	22.5621
589.025	183.381	23.6378
589.029	132.048	17.2959
589.032	108.095	11.2734
589.035	96.304	15.9272
589.039	77.231	8.26708
589.043	69.000	11.6413
589.046	64.385	9.40245
589.049	60.154	9.1273
589.053	48.833	6.97832
589.056	44.308	12.2501
589.059	45.385	7.2634
589.062	40.462	4.6479
589.072	32.769	9.3377
589.077	25.154	3.0780
589.087	22.769	4.5672
589.097	20.846	4.5432
589.122	13.929	4.6154
589.163	10.571	2.6228

Cuadro A.3: Na $\lambda = 589.5924237 \text{ nm}$

λ_ν	$\bar{\nu}$	σ_ν
589.266	5.8333	2.4058
589.364	5.1539	1.62512
589.465	11.0000	2.66288
589.476	12.5000	4.03395
589.486	14.6667	4.14144
589.491	16.5833	2.74552
589.497	20.3333	2.96444
589.503	22.9167	5.14266
589.508	26.2500	3.79294
589.515	26.4167	5.35059
589.520	33.4167	7.62124
589.526	37.0000	8.0227
589.532	42.8333	7.43252
589.539	50.6667	9.12871
589.545	80.5833	4.98102
589.551	100.167	14.0314
589.558	164.417	21.0258
589.564	219.583	15.8886
589.568	318.417	27.0133
589.572	506.167	32.8601
589.575	689.250	52.4926
589.578	994.333	34.0276
589.582	1428.500	106.787
589.585	2015.500	109.474
589.588	2639.250	119.652
589.592	2741.500	162.953
589.596	2094.920	150.189

Cuadro A.4: Na $\lambda = 589.5924237 \text{ nm}$ (*Continuación*)

λ_ν	$\bar{\nu}$	σ_ν
589.596	2094.92	150.189
589.599	1418.08	75.213
589.602	985.25	80.1182
589.606	641.667	45.0138
589.609	336.750	34.2507
589.612	259.083	22.2892
589.616	180.833	22.7589
589.620	112.500	12.6023
589.623	107.417	11.3974
589.626	80.000	11.3378
589.630	65.2308	8.37808
589.633	62.000	6.9544
589.636	48.000	6.07529
589.640	41.750	6.94295
589.644	39.6667	4.51932
589.647	31.8333	8.58999
589.650	31.0833	5.03548
589.654	27.1667	6.58971
589.659	24.5833	7.63316
589.668	21.0833	4.60155
589.674	18.1667	5.42441
589.684	14.000	2.44949
589.690	13.1667	5.00606
589.694	12.8333	3.4859
589.714	10.750	2.86436
589.735	7.666	2.18812
589.764	6.750	3.01888
589.865	3.500	2.0226

Cuadro A.5: Cd $\lambda = 643.8470 \text{ nm}$

λ_ν	$\bar{\nu}$	σ_ν
643.691	4.1875	1.93972
643.701	3.0000	1.92725
643.711	3.5000	1.7127
643.721	3.29412	1.57181
643.733	4.76471	2.88378
643.742	4.88235	1.96476
643.752	6.88889	2.90818
643.762	6.63158	2.11373
643.771	9.83333	2.99509
643.781	11.6667	3.4641
643.786	12.7222	2.27015
643.791	13.5263	3.61122
643.801	17.7222	2.94669
643.807	23.8000	4.43194
643.81	29.0952	5.30004
643.813	33.0952	4.80526
643.816	42.4286	6.84523
643.819	49.6190	8.11465
643.822	70.2273	8.10603
643.825	91.500	10.2062
643.828	123.950	9.5723
643.831	155.143	12.6027

Cuadro A.6: Cd $\lambda = 643.8470 \text{ nm}$ (*Continuación*)

λ_ν	$\bar{\nu}$	σ_ν
643.835	198.864	15.2949
643.838	245.25	16.9712
643.841	274.417	13.1873
643.844	316.083	18.7383
643.847	322.16	20.9398
643.850	313.038	37.5686
643.853	284.333	14.5523
643.856	233.556	26.5465
643.859	193.889	14.4071
643.862	151.714	14.7494
643.865	123.138	10.3638
643.869	95.0294	11.2613
643.872	66.0789	8.0518
643.875	51.7500	8.10814
643.878	42.9063	7.32367
643.881	34.8889	6.72729
643.884	30.4138	5.342
643.887	25.9655	5.47385
643.890	23.5172	5.09636
643.893	25.8621	5.4164
643.896	23.0333	6.26695
643.903	19.8000	4.71535

Cuadro A.7: Hg. $\lambda = 546.0750 \text{ nm}$

λ_ν	$\bar{\nu}$	σ_ν
545.947	809.882	30.056
545.947	809.882	30.056
545.959	834.588	27.1295
545.968	896.294	35.4696
545.977	989.667	28.4853
545.982	1009.39	27.8359
545.985	1023.67	23.2683
545.99	1147.11	35.1851
545.995	1203.37	34.0069
545.998	1236.47	37.7703
546.000	1310.79	41.0455
546.003	1384.26	50.6259
546.008	1484.8	37.3569
546.011	1586.55	34.075
546.017	1899.9	51.52
546.022	2198.7	56.55
546.028	2456.6	95.7373
546.033	2827.95	59.9425
546.038	3541.2	93.9858
546.042	4359.05	74.6708
546.047	5956.15	237.896
546.051	8531.05	157.925
546.054	10363.1	189.389
546.057	13861.9	425.608
546.06	16320.4	442.714
546.063	19640.4	131.164
546.065	20580.6	283.648
546.068	22050.1	316.417

Cuadro A.8: Hg. $\lambda = 546.0750 \text{ nm}$ (Continuación).

546.072	24900.2	160.457
546.074	26164.7	241.528
546.077	26737.9	151.484
546.080	26870.5	299.826
546.082	25757.7	682.471
546.085	24187.5	371.861
546.087	23789.3	175.035
546.090	20957.6	295.383
546.093	17344.0	251.56
546.096	14045.0	172.215
546.098	12984.3	189.215
546.100	10614.8	131.481
546.103	9053.19	168.371
546.107	6642.62	393.575
546.120	3646.11	82.3591
546.124	3390.33	143.285
546.130	3045.81	77.1677
546.135	2308.3	130.886
546.141	2043.78	61.0172
546.147	1871.04	48.366
546.154	1644.14	28.1011
546.159	1502.14	43.1863
546.164	1370.0	33.2612
546.171	1317.8	43.8116
546.182	1154.27	37.3028
546.191	1054.75	49.2903