

COMITATO NAZIONALE PER L'ENERGIA NUCLEARE
Laboratori Nazionali di Frascati

LNF-73/65
7 Novembre 1973

V. Montelatici: LA TECNICA STRUMENTALE NELLA
SPETTROSCOPIA "OTTICA" DI MODULAZIONE MAGNETICA.

V. Montelatici : LA TECNICA STRUMENTALE NELLA SPETTROSCOPIA "OTTICA" DI
MODULAZIONE MAGNETICA. -

1. - LA MODULAZIONE DI CAMPO MAGNETICO. -

Nello studio degli spettri ottici delle sostanze non si hanno, generalmente, delle risonanze ben definite come il più delle volte accade nella spettroscopia a radio onde. Ciò è dovuto all'aspetto molto più complesso dei livelli energetici che involgono le transizioni ottiche. Molto spesso nella spettroscopia ottica si ha a che fare con due picchi di assorbimento che si sovrappongono, ambedue con densità ottiche dello stesso ordine di grandezza. Così, per es., l'assorbimento al bordo della banda di conduzione di un semiconduttore maschera l'assorbimento dell'eccitone. Cioè si presenta una situazione in cui lo spettro diretto da poca informazione proprio a causa della sovrapposizione delle due curve; I flessi, i massimi, i minimi non sono facilmente distinguibili, ma in questi punti si hanno forti variazioni nella derivata.

Come esempio si consideri la funzione :

$$y(x) = \exp(x) + a \exp(-b^2 x^2)$$

composta da un esponenziale ed una Gaussiana, che può rappresentare l'andamento di un assorbimento ottico (v. fig. 1).

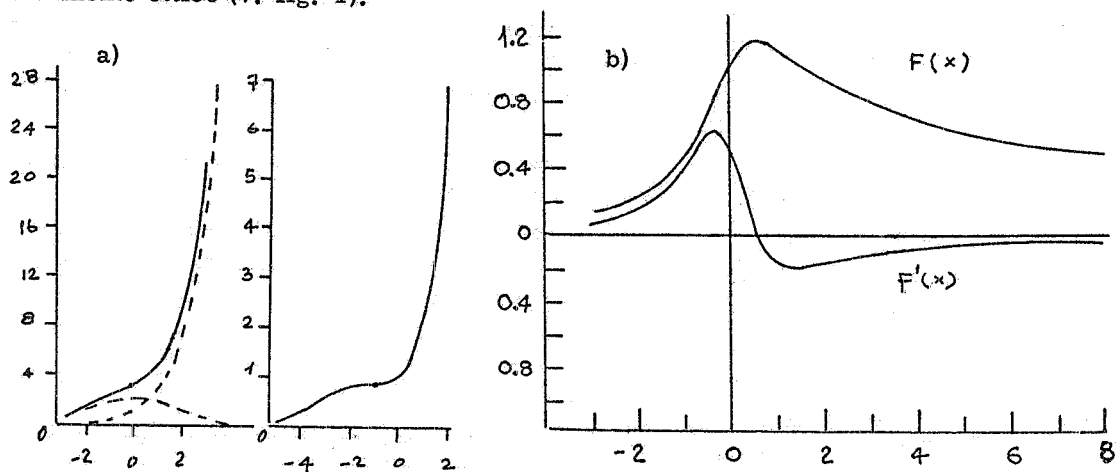


FIG. 1 - a) La funzione $y(x)$ ed $\frac{dy(x)}{dx}$, con $a = 22$, $b^2 = 0,13$. b) La funzione $F(x)$ ed $\frac{dF(x)}{dx}$.

Mentre essa non da apprezzabili variazioni nel suo andamento, la sua derivata permette di localizzare il flesso ed il massimo della Gaussiana con più facilità.

Infine si deve ricordare che le curve spettrali di assorbimento o riflessione, nella spettroscopia ottica, sono riconducibili, nell'intorno della risonanza, ad una funzione universale di tipo Lorentziano, per cui la derivata intensifica la struttura rendendola più piccata. La funzione universale :

$$F(x) = \left[\frac{x + \sqrt{x^2 + 1}}{x^2 + 1} \right]^{1/2}$$

ha una derivata più acuta rispetto alla funzione originale (v. fig. 1).

In generale l'operazione di derivazione intensifica i dettagli che altrimenti, in uno spettro diretto, non sarebbero osservabili. Questo modo di operare non è nato con la spettroscopia ottica, ma è stato ed è dominio della spettroscopia a radiofrequenza sin da prima degli anni '50. In questa tecnica si può dire che, non tanto è la risoluzione che aumenta, quanto la capacità di rivelare le strutture nascoste mediante derivazione, che pur ad alte risoluzioni non sarebbero rivelate. Possiamo dire che una opportuna strumentazione possiede, oltre alla risoluzione e sensibilità, la rivelabilità.

Nello studio degli spettri di risonanza paramagnetica di spin è usuale, da molti anni, rivelare la derivata dello spettro di assorbimento. Il punto fondamentale, in queste tecniche, è di fare in modo che sia il sistema stesso ad operare la derivata dello spettro diretto. In questo modo si avrà una vera derivata e non sarà un artificio strumentale come, per esempio, quello di rivelare lo spettro diretto e dopo derivarlo.

Il sistema in studio può operare la derivata quando si riesca a modulare la distanza tra i livelli energetici, cosicchè l'assorbimento risulta modulato alla frequenza di modulazione. Cioè l'onda portante risulta, all'uscita dal sistema, modulata in ampiezza. La profondità di modulazione è chiaramente proporzionale alla derivata dello spettro di assorbimento, perciò dopo rettificazione della frequenza di modulazione si ha la derivata dello spettro diretto che il sistema esibisce.

Questo modo di operare implica una strumentazione che va sotto il nome di rivelazione sincrona, che tra l'altro ha due pregi importanti: l'uno di avere alta sensibilità, l'altro di ridurre il rumore a livelli estremamente bassi. E' chiaro che la risoluzione, ovvero la capacità di separare due punti vicini dell'assorbimento dipende dall'ampiezza di modulazione e che va fissata di conseguenza (insieme con il tempo preso a tracciare lo spettro derivato, o come si dice il tempo di attraversamento). Questa capacità di rivelazione del rumore non l'hanno quei sistemi che tracciano lo spettro diretto, oltre a non dare la derivata dello stesso.

Modulare i livelli di energia è quindi lo scopo iniziale che lo sperimentatore deve darsi, ora i livelli di energia dipendono dalla frequenza, dalla temperatura, da campi elettrici e magnetici. Più comunemente e semplicemente diremo che: livelli di energia dipendono da un campo magnetico esterno, cio limita il campo di sperimentazione, ma per cio a cui siamo interessati non importano altri tipi di dipendenze oltre questo. E' chiaro che una dipendenza del campo implica pure la dipendenza della frequenza, poichè il legame frequenza-campo magnetico è lineare.

Nella spettroscopia ottica si hanno due soli tipi di misura delle grandezze osservabili, che si eseguono in trasmissione od in riflessione (v. fig. 2).

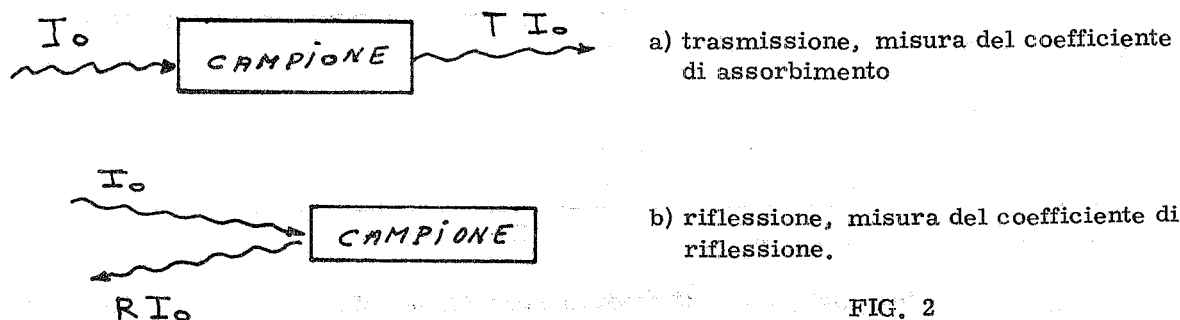


FIG. 2

In questa relazione si danno i criteri necessari ad ottenere la derivata prima di uno spettro magnetico, precisamente si vogliono determinare l'ampiezza di modulazione del campo magnetico (ΔH) e la banda di frequenza della sorgente elettromagnetica ($\delta \omega$). Queste due grandezze non possono essere comunque grandi, esse potranno avere certi valori massimi oltre i quali la derivata dello spettro magnetico diverrebbe sensibile alle derivate di ordine superiore e quindi non più interpretabile.

Il fatto di scrivere una relazione su questi criteri, non deve far pensare che si vuole scoprire una nuova tecnica, bensì di avere a portata di mano un certo numero di relazioni che generalmente non si trovano esplicitate nella letteratura corrente, ma che sono applicate "tout court" per eseguire una esperienza.

Poichè le considerazioni che verranno fatte sono applicate in esperienze che coprono gli anni dal 1949 al 1973 non si daranno riferimenti bibliografici, mentre per ciò che riguarda le relazioni di spettroscopia ottica si rimanda ai lavori seguenti:

- B. Lax, Intern. School of Physics, Varenna, Course XXII (Accademic Press, 1963);
- M. Cardona, Solid State Physics (Accademic Press, 1969);
- S.O. Sari, Phys. Rev. B6, 2304 (1972).

2. - LE RELAZIONI DIFFERENZIALI DELL'ASSORBIMENTO E DELLA RIFLESSIONE. -

Il coefficiente di assorbimento α (cm^{-1}) è relato alla parte immaginaria della costante dielettrica ϵ_i dalla relazione:

$$\alpha = \frac{\omega}{nc} \epsilon_i$$

ove n è l'indice di rifrazione del mezzo, ed indicando con k l'indice di estinzione si hanno le relazioni:

$$n^2 - k^2 = \epsilon_r, \quad 2nk = \epsilon_i$$

da queste relazioni si ha:

$$n = \left[\frac{\epsilon_r + (\epsilon_r^2 + \epsilon_i^2)^{1/2}}{2} \right]^{1/2}, \quad k = \left[\frac{-\epsilon_r + (\epsilon_r^2 + \epsilon_i^2)^{1/2}}{2} \right]^{1/2}$$

da cui:

$$\alpha = \frac{\omega}{c} \left[\frac{2}{\epsilon_r + (\epsilon_r^2 + \epsilon_i^2)^{1/2}} \right]^{1/2} \epsilon_i$$

Differenziando otteniamo:

$$\Delta \alpha = \frac{\partial \alpha}{\partial \epsilon_r} \Delta \epsilon_r + \frac{\partial \alpha}{\partial \epsilon_i} \Delta \epsilon_i$$

con:

$$\frac{\partial \alpha}{\partial \epsilon_r} = -\frac{\omega}{c} \frac{\epsilon_i}{2^{1/2} (\epsilon_r^2 + \epsilon_i^2)^{1/2} \left[\epsilon_r + (\epsilon_r^2 + \epsilon_i^2)^{1/2} \right]^{1/2}}$$

$$\frac{\partial \alpha}{\partial \epsilon_i} = \frac{\omega}{c} \frac{2(\epsilon_r^2 + \epsilon_i^2) + 2\epsilon_r(\epsilon_r^2 + \epsilon_i^2)^{1/2}}{2^{1/2} (\epsilon_r^2 + \epsilon_i^2)^{1/2} \left[\epsilon_r + (\epsilon_r^2 + \epsilon_i^2)^{1/2} \right]^{3/2}}$$

il rapporto delle derivate è:

$$\frac{\partial \alpha}{\partial \epsilon_r} / \frac{\partial \alpha}{\partial \epsilon_i} = -\frac{\epsilon_i \left[\epsilon_r + (\epsilon_r^2 + \epsilon_i^2)^{1/2} \right]}{(2\epsilon_r^2 + \epsilon_i^2) + 2\epsilon_r(\epsilon_r^2 + \epsilon_i^2)^{1/2}}$$

4.

Nei semiconduttori come il Ge e quelli del III-V gruppo $\alpha \simeq 10^{14} \text{ cm}^{-1}$, $n = 3 \div 4$, cosic-
chè:

$$\frac{\partial \alpha}{\partial \varepsilon_r} / \frac{\partial \alpha}{\partial \varepsilon_i} \simeq \frac{\varepsilon_i}{2 \varepsilon_r} = \frac{5}{100}$$

si ha perciò al bordo fondamentale :

$$\Delta \alpha \simeq \frac{\partial \alpha}{\partial \varepsilon_i} \Delta \varepsilon_i = \frac{\omega}{cn} \Delta \varepsilon_i .$$

Usando le equazioni di Maxwell la riflettività ad incidenza normale è espressa dalla se-
guente relazione in funzione dell'indice di rifrazione e di estinzione :

$$R = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2} ,$$

sostituendo ad n e k le espressioni ε_r ed ε_i si ha :

$$R = \frac{1 + (\varepsilon_r^2 + \varepsilon_i^2)^{1/2} - 2^{1/2} [\varepsilon_r + (\varepsilon_r^2 + \varepsilon_i^2)^{1/2}]^{1/2}}{1 + (\varepsilon_r^2 + \varepsilon_i^2)^{1/2} + 2^{1/2} [\varepsilon_r + (\varepsilon_r^2 + \varepsilon_i^2)^{1/2}]^{1/2}} ,$$

e differenziando e dividendo per R si ha :

$$\frac{\Delta R}{R} = \frac{1}{R} \frac{\partial R}{\partial \varepsilon_r} \Delta \varepsilon_r + \frac{1}{R} \frac{\partial R}{\partial \varepsilon_i} \Delta \varepsilon_i ,$$

con :

$$\frac{1}{R} \frac{\partial R}{\partial \varepsilon_r} = \frac{2^{1/2} [2\varepsilon_r - 1 - (\varepsilon_r^2 + \varepsilon_i^2)^{1/2}] [\varepsilon_r + (\varepsilon_r^2 + \varepsilon_i^2)^{1/2}]^{1/2}}{(\varepsilon_r^2 + \varepsilon_i^2)^{1/2} [(\varepsilon_r - 1)^2 + \varepsilon_i^2]} ,$$

$$\frac{1}{R} \frac{\partial R}{\partial \varepsilon_i} = \frac{2^{1/2} \varepsilon_i [2\varepsilon_r - 1 + (\varepsilon_r^2 + \varepsilon_i^2)^{1/2}]}{(\varepsilon_r^2 + \varepsilon_i^2)^{1/2} [\varepsilon_r + (\varepsilon_r^2 + \varepsilon_i^2)^{1/2}]^{1/2} [(\varepsilon_r - 1)^2 + \varepsilon_i^2]} ,$$

perciò :

$$\frac{\partial R}{\partial \varepsilon_i} / \frac{\partial R}{\partial \varepsilon_r} = \frac{\varepsilon_i}{\varepsilon_r + (\varepsilon_r^2 + \varepsilon_i^2)^{1/2}} ,$$

e per $\varepsilon_i \simeq 10^{-1} \varepsilon_r$ il rapporto è uguale a $\varepsilon_i / 2 \varepsilon_r = 5/100$; perciò :

$$\frac{\Delta R}{R} = \frac{2}{n(n^2 - 1)} \Delta \varepsilon_r .$$

Le relazioni del coefficiente di assorbimento a riflessione differenziali mostrano che lo spet-
tro magnetico differenziale è lo stesso delle variazioni in ε_i e ε_r , almeno nell'approssima-
zione $\varepsilon_i / \varepsilon_r < 10^{-1}$.

Poichè ci interesseremo solo della magneto riflessione avremo da rivelare la grandez-
za :

$$\frac{\Delta R}{R} = \beta \Delta \varepsilon_r = \beta \left(\frac{d \varepsilon_r}{dH} \right)_{H=H_0} \Delta H \quad \text{ove } \Delta H \text{ è l'ampiezza di modu-}$$

lazione di campo magnetico.

3. - CRITERIO SULLA AMPIEZZA DELLA MODULAZIONE DI CAMPO MAGNETICO. -

Il criterio, di quanto grande deve essere l'ampiezza della modulazione ΔH di campo magnetico, affinché non si abbiano distorsioni nei segnali ricevuti dopo riflessione del sistema, è di primaria importanza nella progettazione di una esperienza in modulazione.

La intensità del segnale riflesso è espressa dalla relazione:

$$I(\omega_0, H) = R(\omega_0, H) I(\omega_0)$$

ove

$$H = H_0 + \Delta H \cos \Omega t,$$

e H_0 è il valore del campo magnetico ad un generico istante, che rispetto alla frequenza di modulazione Ω è praticamente costante. Cioè si impone la condizione che la variazione lineare di campo sia molto minore della sua variazione alternata, a parità di intervallo temporale. Perciò al generico istante la riflettività $R(H)$ risulta:

$$R(H) = R(H_0 + \Delta H \cos \Omega t)$$

che sviluppata in serie di Taylor da:

$$R(H) = R(H_0) + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(\Delta H \cos \Omega t)^n}{n!} \left(\frac{d^n R}{dH^n} \right)_{H=H_0}.$$

Limitandoci alle prime derivate si ha:

$$\begin{aligned} R &= R(H_0) + \left(\frac{dR}{dH} \right)_{H=H_0} \Delta H \cos \Omega t + \frac{1}{2} \left(\frac{d^2 R}{dH^2} \right)_{H=H_0} (\Delta H)^2 \cos^2 \Omega t + \frac{1}{6} \left(\frac{d^3 R}{dH^3} \right)_{H=H_0} (\Delta H)^3 \cos^3 \Omega t + \\ &+ \dots = R(H_0) + \left[\left(\frac{dR}{dH} \right)_{H=H_0} + \frac{1}{8} \left(\frac{d^3 R}{dH^3} \right)_{H=H_0} (\Delta H)^2 \right] \Delta H \cos \Omega t + \\ &+ \frac{1}{4} \left(\frac{d^2 R}{dH^2} \right)_{H=H_0} (\Delta H)^2 + \frac{1}{4} \left(\frac{d^2 R}{dH^2} \right)_{H=H_0} \Delta H \cos 2 \Omega t + \frac{1}{24} \left(\frac{d^3 R}{dH^3} \right)_{H=H_0} (\Delta H)^3 \cos \Omega t + \dots \end{aligned}$$

Donde si nota che la riflettività è costituita di due parti: l'una formata da termini della frequenza fondamentale ed armonici, l'altra da termini continui all'istante generico.

Cio che interessa rilevare è la variazione percentuale di $R(H)$ rispetto a $R(H_0)$ ovvero la grandezza:

$$\begin{aligned} \frac{R(H) - R(H_0)}{R(H_0)} &= \frac{R'_H}{R(H_0)} \left[1 + \frac{1}{8} \frac{R''_H}{R'_H} (\Delta H)^2 \right] \Delta H \cos \Omega t + \frac{1}{4R(H_0)} R''_H (\Delta H)^2 + \\ &+ \frac{R''_H}{4R(H_0)} \Delta H \cos 2 \Omega t + \dots \end{aligned}$$

Ora la teoria insegna che $\frac{\Delta R}{R(H_0)} = \beta_r(H_0) \frac{d\epsilon_r}{dH} \Delta H$ perciò, pur di rendere trascurabili i termini armonici si può scrivere:

$$\beta_r(H_0) \frac{d\epsilon_r}{dH} \Delta H = \frac{R'_H}{R(H_0)} \Delta H \cos \Omega t.$$

E inoltre sarà:

$$R'_H \propto \frac{d\epsilon_r}{dH}$$

6.

poichè il sistema di rivelazione darà $\cos \Omega t \approx 1$, non solo, ma dovrà eliminare la variazione lenta di $R(H_0)$ (ovvero di $\beta_r(H_0)$) che è molto grande rispetto a R'_H .

In effetti ciò che si misura non è la variazione percentuale di $R(H)$, bensì il rapporto tra la componente di modulazione di $R(H)$ e le sue componenti continue, o meglio lentamente variabili.

Tenendo presente che il sistema di rivelazione è tale da rivelare la sola componente alla frequenza fondamentale e che $R(H_0) \gg R''(H)$ si ottiene:

$$\begin{aligned} \frac{R(A.C.)}{R(D.C.)} &= \frac{R'_H + \frac{1}{8} R'''_H (\Delta H)^2}{R(H_0) + \frac{1}{4} R''(\Delta H)^2} \Delta H \cos \Omega t = \\ &= \frac{R'_H}{R(H_0)} \Delta H \cos \Omega t \left[1 + \frac{1}{8} \left(\frac{R'''_H}{R'_H} - 2 \frac{R''}{R} \right) (\Delta H)^2 \right] \end{aligned}$$

Nel caso in cui il termine correttivo sia trascurabile rispetto all'unità si ha:

$$\frac{R(A.C.)}{R(D.C.)} = \frac{R'_H}{R(H_0)} \Delta H \cos \Omega t.$$

Infine poichè $\frac{R'''_H}{R'_H} - 2 \frac{R''}{R} < \frac{R'''_H}{R'_H}$ è sufficiente introdurre come criterio di approssimazione la condizione maggioratoria:

$$\frac{1}{8} \frac{R'''_H}{R'_H} (\Delta H)^2 \ll 1.$$

È questo il criterio richiesto nella ampiezza ΔH , chiaramente è necessario conoscere la forma della riga spettrale da rivelare. Poichè la forma della funzione $\varepsilon_r(\omega_0, H)$ è nota, almeno in via di principio dalla teoria, deve aversi come criterio:

$$\frac{1}{8} \frac{r'''_H}{r'_H} (\Delta H)^2 \ll 1.$$

4. - CRITERIO SULLA LARGHEZZA SPETTRALE DELLA SORGENTE ELETTROMAGNETICA.

Il criterio di scelta dell'ampiezza di modulazione del campo magnetico è indispensabile nella progettazione di una esperienza di spettroscopia magnetica, ma non è l'unico. Infatti in una tale esperienza, qualunque essa sia, oltre al campo magnetico si ha una sorgente di radiazione elettromagnetica. Attraverso lo studio delle caratteristiche di quest'ultima (per es. intensità, polarizzazione), dopo aver interagito con il campione, si risale alle proprietà fisiche del campione stesso. Ora una sorgente di radiazione e. m. non è, in generale, monocromatica, ma si ha una certa gamma di intensità di radiazione a diverse frequenze centrate su di un valore ω_0 . Per esempio una radiazione e. m. ottica proveniente da uno strumento dispersivo ha una sua larghezza spettrale $\delta \omega$ all'uscita della fenditura, essa è la dispersione lineare dello strumento espressa in lunghezza d'onda per millimetro. Un buon monocromatore con lunghezza focale del metro ha una dispersione lineare di qualche Å/mm .

Un fascio di radiazione di frequenza ω_0 e banda spettrale $\delta \omega$ investe il campione in studio e dopo riflessione (od assorbimento) è raccolto su di uno strumento che converte i fotoni in corrente, ovvero il fotomoltiplicatore assume il ruolo di primo rivelatore.

La corrente così ottenuta porta la informazione fisica scritta come modulazione di ampiezza dell'onda e. m., modulazione che ha una frequenza uguale a quella della modulazione del campo magnetico.

Dopo conversione del segnale di corrente in segnale di tensione la seconda rivelazione,

o rivelazione della modulazione, è immediata. La seconda rivelazione è eseguita con uno strumento che dà un livello continuo proporzionale all'ampiezza della modulazione dell'onda portante.

Poichè all'uscita del secondo rivelatore si vuole un segnale proporzionale ad una grandezza riconducibile alla teoria fisica delle proprietà del campione, in particolare si vuole la derivata prima rispetto al campo della riflettività, dobbiamo indagare come influisce la larghezza spettrale della sorgente su tale segnale. Il segnale che giunge al primo rivelatore è espresso dalla intensità della radiazione:

$$I(\omega_0, H) = R(\omega_0, H) I_0(\omega_0)$$

ove ω_0 è la frequenza fissa della sorgente e, m.

La riflettività del campione è espressa da:

$$R(\omega_0, H) = R(H_0) + R'_H \Delta H \cos \Omega t + \varphi$$

pur di avere un'ampiezza di modulazione del campo ΔH tale da ridurre i contributi di ordine superiore nelle derivate rispetto ad H e φ è una serie i cui termini contengono funzioni sinusoidali di argomento armonico del fondamentale, oltre a componenti continue nelle derivate successive.

Sia $\sigma(\omega)$ il fattore di conversione fotoni-corrente del primo rivelatore, allora nell'intervallo $\omega_2 < \omega < \omega_1$ la corrente in uscita da esso è espressa dalla relazione:

$$\begin{aligned} i &= \int_{\omega_1}^{\omega_2} I(\omega, H) \sigma(\omega) d\omega = \int_{\omega_1}^{\omega_2} \sigma(\omega) \left[R(H_0) + R'_H \Delta H \cos \Omega t + \varphi \right] I_0(\omega) d\omega \equiv \\ &\equiv \int_{\omega_1}^{\omega_2} F(\omega) d\omega + \int_{\omega_1}^{\omega_2} \sigma(\omega) I_0(\omega) \varphi d\omega, \end{aligned}$$

ove l'integrale è esteso all'intervallo di frequenza $\omega_2 - \omega_1 = \delta\omega =$ larghezza spettrale corrispondente alla larghezza della fenditura dello strumento, e trascureremo il secondo integrale.

Ora si deve tener presente che la larghezza spettrale dello strumento è piuttosto piccola, per cui l'integrale può essere scritto in serie di Taylor dell'integrando, cioè:

$$\begin{aligned} i &= \int_{\omega_1}^{\omega_2} F(\omega) d\omega = \int_{\omega_1}^{\omega_2} \left[F(\omega_0) + \frac{dF(\omega_0)}{d\omega} (\omega - \omega_0) + \frac{1}{2} \frac{d^2F(\omega_0)}{d\omega^2} (\omega - \omega_0)^2 + \dots \right] d\omega = \\ &= F(\omega_0) (\omega_2 - \omega_1) + F'_\omega(\omega_0) \frac{(\omega_2 - \omega_1)^2}{2} + \dots \end{aligned}$$

avendo posto $\omega_0 = \frac{\omega_2 + \omega_1}{2}$.

In definitiva si ha:

$$i = F(\omega_0) \delta\omega \left[1 + \frac{F''_\omega(\omega_0)}{F(\omega_0)} \frac{(\delta\omega)^2}{24} + \dots \right].$$

Si vede che una larghezza spettrale finita ($\delta\omega$) introduce correzioni dell'ordine quadratico in ($\delta\omega$) e superiori, dando rilievo alle derivate superiori della funzione $F(\omega_0)$. Supponiamo che il termine correttivo sia stato reso trascurabile rispetto all'unità, si ha:

$$i = F(\omega_0) \delta\omega = I_0(\omega_0) \sigma(\omega_0) \left[R(H_0) + R'_H \Delta H \cos \Omega t \right] =$$

$$= I_0(\omega_0) \sigma(\omega_0) R(H_0) \left[1 + \frac{R'_H}{R(H_0)} \Delta H \cos \Omega t \right]$$

od anche, indicando con $i_0 = I_0(\omega_0) \sigma(\omega_0) R(H_0)$:

$$\frac{i - i_0}{i_0} = \frac{R'_H}{R(H_0)} \Delta H \cos \Omega t$$

che rappresenta la variazione percentuale di $R(H)$ rispetto ad $R(H_0)$.

Ma la grandezza misurabile è piuttosto il rapporto tra la componente a frequenza Ω e la componente continua, cioè:

$$\frac{i(A.C.)}{i(D.C.)} = \frac{R'_H \left[1 + \frac{d^2 R'_H}{d\omega^2} \frac{(\delta\omega)^2}{R'_H 24} \right]}{R(H_0) \left[1 + \frac{R''_{\omega}}{R(H_0)} \left(\frac{\delta\omega}{24} \right)^2 \right]} \Delta H \cos \Omega t$$

e poichè $R(H_0) \gg R''_{\omega}$ si ottiene:

$$\frac{i(A.C.)}{i(D.C.)} = \frac{R'_H}{R(H_0)} \left[1 + \left(\frac{d^2 R'_H}{d\omega^2} \frac{1}{R'_H} - \frac{R''_{\omega}}{R(H_0)} \right) \frac{(\delta\omega)^2}{24} \right] \Delta H \cos \Omega t$$

e poichè $\frac{d^2 R'_H}{d\omega^2} \frac{1}{R'_H} - \frac{R''_{\omega}}{R(H_0)} < \frac{d^2 R'_H}{d\omega^2} \frac{1}{R'_H}$ si ha ancora:

$$\frac{i(A.C.)}{i(D.C.)} = \frac{R'_H}{R(H_0)} \Delta H \cos \Omega t$$

pur di fare $\frac{d^2 R'_H}{d\omega^2} \frac{1}{R'_H} \frac{(\delta\omega)^2}{24} \ll 1$.

Riassumendo: i due criteri per ottenere segnali che diano una buona rivelabilità e risoluzione sono quelli che rendono molto minori dell'unità le grandezze:

$$\frac{1}{8} \frac{R''_{\omega}}{R'_H} (\Delta H)^2 \quad \text{per la modulazione del campo,}$$

$$\frac{1}{24} \frac{1}{R'_H} \frac{d^2 R'_H}{d\omega^2} (\delta\omega)^2 \quad \text{per la larghezza spettrale della sorgente.}$$

Chiaramente queste due grandezze dipendono dalla forma della riga spettrale che si vuole rivelare, in particolare dal tempo di rilassamento.

5. - LA BANDA SPETTRALE E L'AMPIEZZA DI CAMPO IN FUNZIONE DELLA LARGHEZZA DI RIGA. -

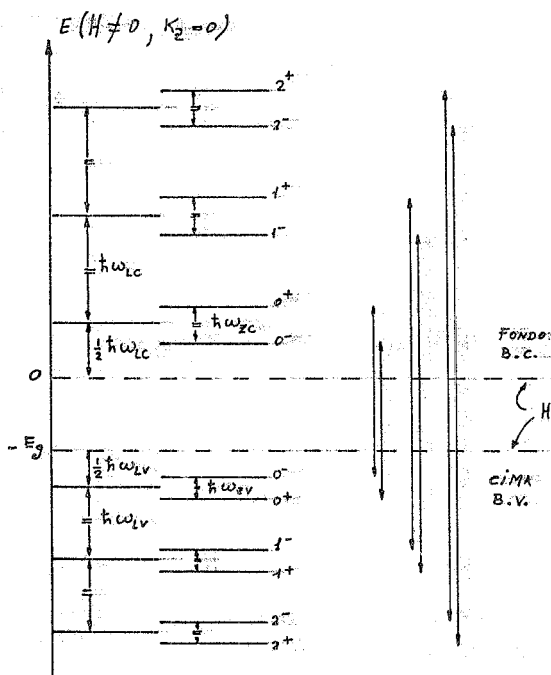
Da ciò che è stato detto si ricava che le due grandezze di interesse nella messa a punto di uno spettrometro da usare nella rivelazione di uno spettro, sono la larghezza spettrale della sorgente elettromagnetica ($\delta\omega$) e l'ampiezza di modulazione di campo magnetico (ΔH). La linea logica di impostazione del problema è indipendente dal valore della frequenza portante, così in uno spettrometro a radio frequenza avremo la stessa impostazione del problema. Chiaramente si avrà la diversificazione quando interverrà la larghezza di riga da rivelare. Questa grandezza, legata direttamente alla frequenza di collisione, permette di ricavare un limite superiore per l'ampiezza di modulazione di campo e per la banda spettrale della sorgente e. m., sotto la condizione che i termini correttivi siano molto piccoli.

Per determinare questo limite superiore di ΔH e $\delta\omega$ è necessario scendere nel dettaglio dello spettro da rivelare; spettro dovuto a transizioni tra coppie di livelli magnetici.

E' chiaro che maggiore è il numero di livelli magnetici tanto più complesso è lo spettro ottenuto, non solo, ma non è sempre che le singole righe siano tra loro ben separate, da cio ulteriori complicazioni.

Generalmente è questa una situazione che non si presenta nella spettroscopia a radio frequenza, mentre è quasi sempre presente nella spettroscopia ottica. In questo ultimo intervallo di frequenza, ed il termine "ottica" è un eufemismo nel senso che l'intervallo di frequenza è ben più ampio dello spettro visibile, le transizioni avvengono tra livelli propri di elettroni liberi da cui la complessità dello spettro. Comunque, al fine di determinare il limite superiore di $\delta\omega$ e ΔH , considereremo il caso molto semplice di due bande: una superiore di conduzione (B.C.) ed una inferiore di valenza (B.V.) nell'intorno dei cui minimo e massimo non si abbia degenerazione, per cui il campo magnetico quantizza le bande nei livelli di Landau e ciascuno è quantizzato nei livelli Zeeman. Le transizioni interbanda, in questo caso, sono quelle per cui il numero quantico magnetico Zeeman varia di più o meno uno tra livelli di Landau di stesso numero quantico. In pratica è questo un caso non sempre ritrovabile poiché le bande sono degeneri, cio implica il problema dello studio dei livelli magnetici che divengono serie di livelli. Le transizioni interbanda hanno, allora, certe regole di selezione che dipendono dallo stato di polarizzazione dell'onda e. m. Perciò lo studio sperimentale dello spettro delle transizioni sarebbe complicato quando non fossero selezionati lo stato di polarizzazione e la direzione del vettore elettrico rispetto alla direzione del campo magnetico, per selezionare alcune transizioni rispetto ad altre.

Lo schema di fig. 3 da la situazione dei livelli con $H=0$ e $H \neq 0$. Poichè immaginiamo di operare transizioni interbanda tra il minimo ed il massimo soltanto, la presenza del campo magnetico da luogo alla serie di livelli di energia:



$$E_C = (n + \frac{1}{2})\hbar\omega_{LC} + \frac{1}{2}\hbar\omega_{ZC}$$

$$E_V = - \left[E_g + (n' + \frac{1}{2})\hbar\omega_{LV} + \frac{1}{2}\hbar\omega_{ZV} \right]$$

FIG. 3 - Schema livelli energetici delle bande di conduzione (B.C.) e di valenza (B.V.) non degeneri a $k_z = 0$. Le transizioni seguono le regole di selezione $\Delta n = 0$, $\Delta m = \pm 1$; $\hbar\omega_L$ è l'energia di separazione di Landau, $\hbar\omega_Z$ è l'energia di separazione di Zeeman. Le frecce rappresentano i doppietti di Zeeman tra livelli di Landau, ciascuna transizione in un doppietto è eccitata da radiazioni polarizzate circolarmente di senso opposto.

10.

ove:

$$\hbar\omega_L = \frac{e\hbar}{m_L C} H ; \quad \hbar\omega_Z = \frac{e\hbar}{2m_Z C} H ;$$

m_L = massa efficace della banda ;

$m_Z = m_0/g$ = massa efficace del sottolivello Zeeman ;

ovvero m_0 = massa elettrone, g = fattore spettroscopico Zeeman.

Le frequenze di risonanza ω_L e ω_Z sono esprimibili in forma numerica, utile dalle espressioni:

$$\hbar\omega_L = 1.16 \times 10^{-8} \frac{m_0}{m_L} H(\text{G.}) \text{ eV} ,$$

$$\hbar\omega_Z = 1.16 \times 10^{-8} \frac{g}{2} H(\text{G.}) \text{ eV} .$$

La figura mostra le due bande in presenza del campo magnetico a $k_Z = 0$ e con le regole di selezione $\Delta n = n - n' = 0$ e $\Delta m = m - m' = \pm 1$ ($|m| = |m'| = 1/2$), le sole permesse nel caso non degenerare.

Tralasciando la separazione Zeeman occupiamoci delle transizioni di assorbimento dalla (B.V.) alla (B.C.), cioè transizioni interbanda tra livelli di Landau la cui separazione energetica è:

$$E_C - E_V = E_g + \hbar(n + \frac{1}{2})(\omega_{LC} + \omega_{LV}) \equiv \hbar\omega_n$$

con $n = 0, 1, 2, 3, \dots$

Ora la teoria da l'indice di rifrazione complesso a cui sono legate l'espressioni del coefficiente di riflessione e assorbimento. L'indice di rifrazione complesso è:

$$(n - ik)^2 = \epsilon(0) - D \frac{\omega_n}{2\omega^2} \sum_n \left[+2\omega_n^{-1/2} - (\omega_n + \omega)^{-1/2} + (\omega_n - \omega + i\nu)^{-1/2} \right]$$

ove:

$$D = \frac{2e^2}{m_0} \frac{(2\mu)^{3/2}}{h^{5/2}} M_0^2, \quad \omega_\mu = \frac{eH}{\mu C}, \quad \frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_c} + \frac{1}{m_v}$$

M_0 è l'elemento di matrice che lega lo stato iniziale allo stato finale e ν è la frequenza di collisione che determina l'allargamento Lorentziano della riga spettroscopica.

Ora il coefficiente di propagazione dell'onda e. m. che il campione riflette od assorbe è legato all'indice di rifrazione complesso che compare nelle eq. di Maxwell. Si ha $n^2 - k^2 = \epsilon_{\text{reale}}$; $2nk = \epsilon_{\text{immaginario}}$.

Si ha infine:

$$\epsilon_r = \epsilon_r(0) - D \frac{\omega_n}{2\omega^2} \sum_n \left[2\omega_n^{-1/2} - (\omega_n + \omega)^{-1/2} - \frac{2\sqrt{2}}{2\sqrt{\nu}} F(-x) \right] \propto F(-x)$$

$$\epsilon_{\text{im}} = -D \frac{\omega_n}{2\omega^2} \sum_n \left[\frac{2\sqrt{2}}{2\sqrt{\nu}} F(-x) \right] \propto F(x)$$

ove $F(-x)$ è una funzione universale:

$$F(\pm x) = \left[\frac{-x + \sqrt{x^2 + 1}}{x^2 + 1} \right]^{1/2} \quad x = \frac{\omega - \omega_n}{\nu}$$

e la proporzionalità si ha nell'intorno della risonanza e per un indice di Landau fissato, e per $\nu/\omega \ll 1$. Questa funzione e la sua derivata prima hanno l'andamento del grafico di figura 4,

si nota una asimmetria nel suo andamento. Precisamente per $x > 0$ ha una semilarghezza a metà ampiezza $[\Delta x]_{1/2} \approx 1.39$, mentre per $x < 0$, $[\Delta x]_{1/2} \approx 5.53$. Inoltre ha un massimo per $x = 3^{-1/2}$ eguale a $F(x = 1/\sqrt{3}) \approx 1.185$.

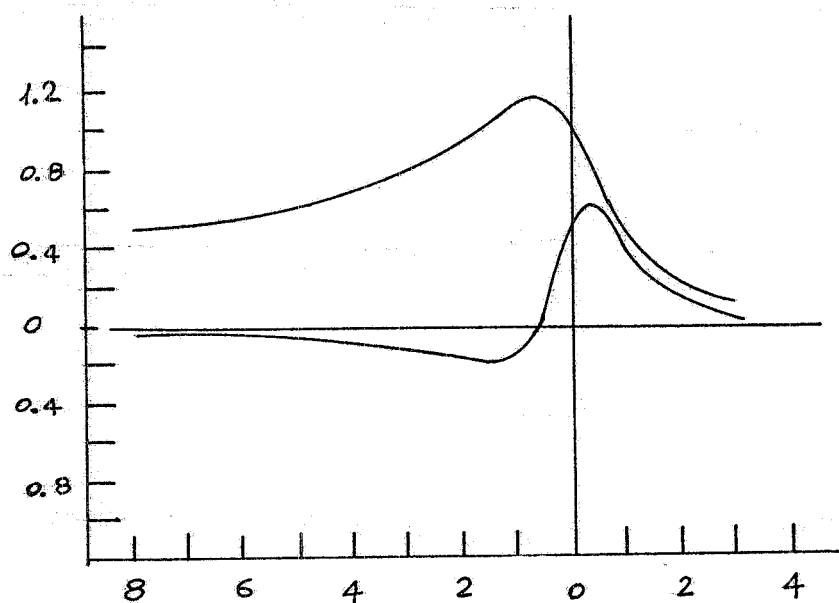


FIG. 4 - La funzione $F(-x)$ ed $F'(-x)$, le semilarghezze a metà ampiezza sono $[\Delta x]_{1/2} = 1.39$; $[\Delta x]_{1/2} = 5.53$. Il valore massimo della $F(x)$ è $F(x = 3^{-1/2}) = 1.185$.

Senza altro, una volta fissata l'ampiezza della modulazione di campo utile per tracciare dinamicamente la derivata per $x > 0$ è tracciata la parte per $x < 0$; al contrario un'ampiezza di campo utile per tracciare la derivata per $x < 0$ può non essere sufficiente a tracciare la curva per $x > 0$; Cioè l'ampiezza della modulazione di campo è determinata in funzione della semilarghezza $[\Delta x]_{1/2} = \Delta\omega/\nu \approx 1.39$ od anche:

$$\Gamma(\text{ev.}) = \hbar \Delta\omega = 1.39 \hbar \nu = 1.39 \hbar \tau^{-1} = \frac{1.38 \times 10^{-27}}{1.6 \times 10^{-12}} \frac{\text{ev.}}{\tau(\text{sec})} \approx \tau^{-1}(\text{sec}) 8.6 \times 10^{-16} \text{ev.}$$

essendo $\Gamma(\text{ev.})$ la semilarghezza a metà ampiezza espressa in (ev.) ed in funzione della frequenza di collisione $\nu = \tau^{-1}$, un valore tipico è $\tau \approx 10^{-14}$ sec per i semiconduttori.

Introducendo il campo magnetico come variabile corrente al posto della frequenza si ha:

$$\omega_n = \omega_g + (n + \frac{1}{2}) \frac{e}{\mu C} H_n \equiv \omega_g + \gamma_n H_n, \quad \omega = \omega_g + \gamma_n H, \quad x = \frac{\omega - \omega_n}{\nu} = \frac{\gamma_n}{\nu} (H - H_n).$$

Perciò le derivate di ϵ_r rispetto al campo sono:

$$\frac{d \epsilon_r}{dH} \propto F'_x \frac{\gamma_n}{\nu}; \quad (x=0) = \frac{1}{2} \frac{\gamma_n}{\nu},$$

$$\frac{d^2 \epsilon_r}{dH^2} \propto F''_x \left(\frac{\gamma_n}{\nu}\right)^2; \quad (x=0) = -\frac{3}{8} \left(\frac{\gamma_n}{\nu}\right)^2,$$

$$\frac{d^3 \epsilon_r}{dH^3} \propto -F'''_x \left(\frac{\gamma_n}{\nu}\right)^3; \quad (x=0) = \frac{1}{8} \left(\frac{\gamma_n}{\nu}\right)^3.$$

Perciò il termine correttivo, alla risonanza, assume il valore :

$$\frac{1}{8} \frac{R_H^{\text{III}}}{R_H^{\text{I}}} (\Delta H)^2 = \frac{1}{8} \frac{F_x^{\text{III}}}{F_x^{\text{I}}} \left(\frac{\gamma_n}{\nu} \Delta H \right)^2 = \frac{1}{4 \times 8} \left(\frac{1.38 \hbar \gamma_n}{1.38 \hbar \nu} \right)^2 (\Delta H)^2 = \frac{1.9}{32} \left[\frac{\hbar \gamma_n}{\Gamma(\text{ev})} \Delta H \right]^2 =$$

$$= 5.75 \times 10^{-2} \left[\frac{\Delta H}{\Gamma(\text{G.})} \right]^2$$

ove

$$\left[\Gamma(\text{G.}) \right]_{1/2} = \frac{1.38 \hbar \nu}{\hbar \gamma_n} = \frac{\left[\Gamma(\text{ev}) \right]_{1/2}}{\frac{2n+1}{2} \frac{e \hbar}{\mu c}} = \left[\Gamma(\text{ev}) \right]_{1/2} \frac{2}{2n+1} \frac{1}{1.16 \times 10^{-8} \left(\frac{m_0}{m_c} + \frac{m_0}{m_v} \right)}$$

$$\frac{(\Gamma_H)_{1/2}}{(\Gamma_\omega)_{1/2}} = 172 \frac{1}{(2n+1) \frac{m}{\mu}} \frac{\text{kG.}}{\text{mev}}$$

ove l'indice 1/2 significa semilarghezza a metà ampiezza, la formula inversa è :

$$\frac{(\Gamma_\omega)_{1/2}}{(\Gamma_H)_{1/2}} = 5.8 \times 10^{-3} (2n+1) \frac{m}{\mu} \frac{\text{mev}}{\text{kG.}}$$

In maniera analoga si ottiene per l'altro termine correttivo :

$$\frac{d}{d\omega} \left[\chi F_x^{\text{I}} \frac{\gamma_n}{\nu} \right] = F_x^{\text{II}} \frac{dx}{d\omega} \frac{\gamma_n}{\nu} = F_x^{\text{II}} \frac{\gamma_n}{\nu^2},$$

$$\frac{d^2}{d\omega^2} \left[\chi F_x^{\text{II}} \frac{\gamma_n}{\nu^2} \right] = F_x^{\text{III}} \frac{dx}{d\omega} \frac{\gamma_n}{\nu^2} = F_x^{\text{III}} \frac{\gamma_n}{\nu^3},$$

cioè alla risonanza :

$$\frac{1}{24} \frac{\frac{d^2}{d\omega^2} \left[\frac{d \epsilon_r}{dH} \right]}{\frac{d \epsilon_r}{dH}} (\Delta \omega)^2 = \frac{1}{24} \frac{F_x^{\text{III}}}{F_x^{\text{I}}} \left(\frac{\Delta \omega}{\nu} \right)^2 = \frac{1}{24} \frac{1}{4} \left(\frac{\Delta \omega}{\nu} \right)^2 =$$

$$= \frac{(1.38)^2}{3 \times 32} \left[\frac{\delta(\text{ev})}{\Gamma(\text{ev})} \right]^2 = \frac{1}{3} 5.75 \times 10^{-2} \left[\frac{\delta(\text{ev})}{\Gamma(\text{ev})} \right]^2.$$

Indicando il termine correttivo con C si ha :

$$C(\delta \omega) = \frac{1}{3} C(\Delta H).$$

Prendendo $\frac{\Delta H}{\Gamma(\text{G.})} = 10^{-1}$ risulta :

$$C(\Delta H) = 5.75 \times 10^{-4}$$

che permette una buona approssimazione.

E' chiaro che la larghezza della riga spettroscopica dipende fortemente dal tempo di rilassamento $\tau = \nu^{-1}$. Da uno studio comparato tra la riga osservata e quella teorica si ha im

mediatamente un valore approssimato di τ . Così per dare una idea di come si presentano le righe al variare di τ si danno le funzioni adimensionali:

$$f(\omega - \omega_n) = \omega^{1/2} \left\{ \frac{1}{\omega} \frac{-\left(\frac{\omega - \omega_n}{\omega}\right) + \left[\left(\frac{\omega - \omega_n}{\omega}\right)^2 + \frac{1}{\omega^2 \tau^2}\right]^{1/2}}{2 \left[\left(\frac{\omega - \omega_n}{\omega}\right)^2 + \frac{1}{\omega^2 \tau^2}\right]} \right\} - 2 \left(\frac{\omega}{\omega_n}\right)^{1/2} + \left(\frac{\omega}{\omega - \omega_n}\right)^{1/2}$$

$$\frac{df(\omega - \omega_n)}{d\omega_n} = \omega^{3/2} \left\{ - \frac{\left[\left(\frac{\omega - \omega_n}{\omega}\right)^2 - \frac{1}{\omega^2 \tau^2}\right] - \frac{\omega - \omega_n}{\omega} \left[\left(\frac{\omega - \omega_n}{\omega}\right)^2 + \frac{1}{\omega^2 \tau^2}\right]^{1/2}}{\left[\left(\frac{\omega - \omega_n}{\omega}\right)^2 + \frac{1}{\omega^2 \tau^2}\right]^{3/2}} \left\{ - \frac{\omega - \omega_n}{\omega} + \left[\left(\frac{\omega - \omega_n}{\omega}\right)^2 + \frac{1}{\omega^2 \tau^2}\right]^{1/2} \right\}^{1/2} \frac{1}{2^{3/2} \omega^{3/2}} \right\} + \left(\frac{\omega}{\omega_n}\right)^{3/2} - \frac{1}{2} \left(\frac{\omega}{\omega - \omega_n}\right)^{3/2}$$

per cui le ascisse rappresentano la percentuale di scostamento della risonanza; per $\omega\tau < 100$ è sempre più difficile determinare la forma della riga.

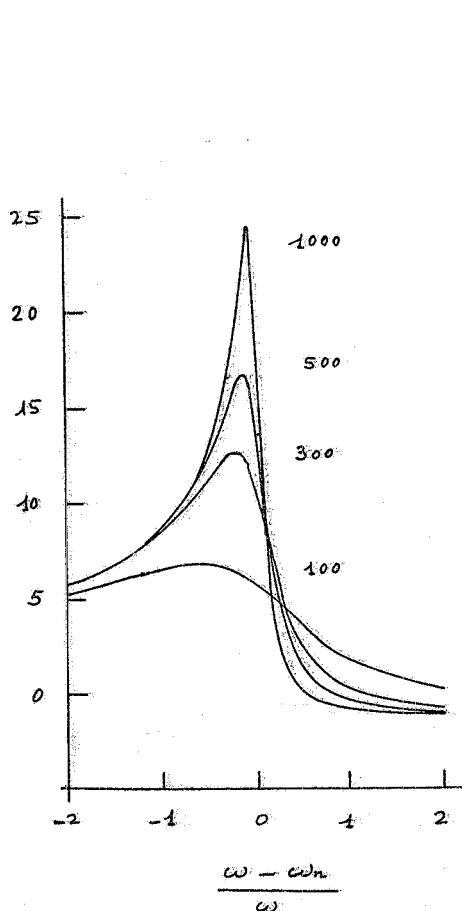


FIG. 5 - La funzione adimensionale $f\left(\frac{\omega - \omega_n}{\omega}\right)$ per alcuni valori di $\omega\tau$.

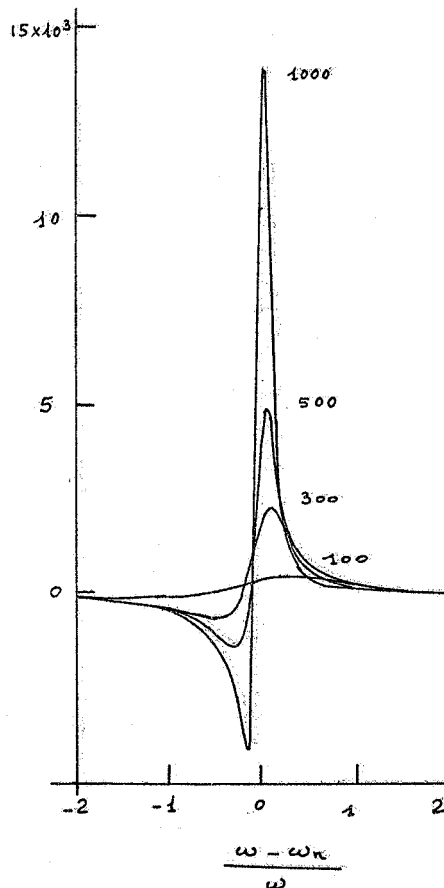


FIG. 6 - La densità delle funzioni di fig. 5 per gli stessi valori di $\omega\tau$.

Sin qui si è detto di eseguire un esperimento in riflessione con un attraversamento della riga spettroscopica mediante una rampa di campo magnetico su cui è sovrapposta una modulazione sinusoidale dello stesso. Data la costanza del rapporto $H/\omega = \text{cost.}$, chiaramente la costante dipende dalle grandezze fisiche del campione, si può alternativamente usare uno degli schemi che si hanno dalla combinazione rampa-modulazione:

rampa di		modulazione di
H	-	ΔH
H	-	$\Delta \omega$
ω	-	$\Delta \omega$
ω	-	ΔH

La scelta della coppia è fatta in base alla possibilità tecnica di realizzare il attraversamento e la modulazione delle grandezze campo magnetico e frequenza.

Un esempio, preso dall'esperimento di Sari (1972), che mostra la quantizzazione di Landau nel InSb al bordo E_1 , esemplifica il problema. La rivelazione di $\Delta R/R$ alla sella $E_1 \approx 2 \text{ eV} \approx 6200 \text{ \AA}$ nel semiconduttore InSb, mostra l'andamento tipico della densità dello spettro nella fig. 7 ad alcuni valori del campo magnetico.

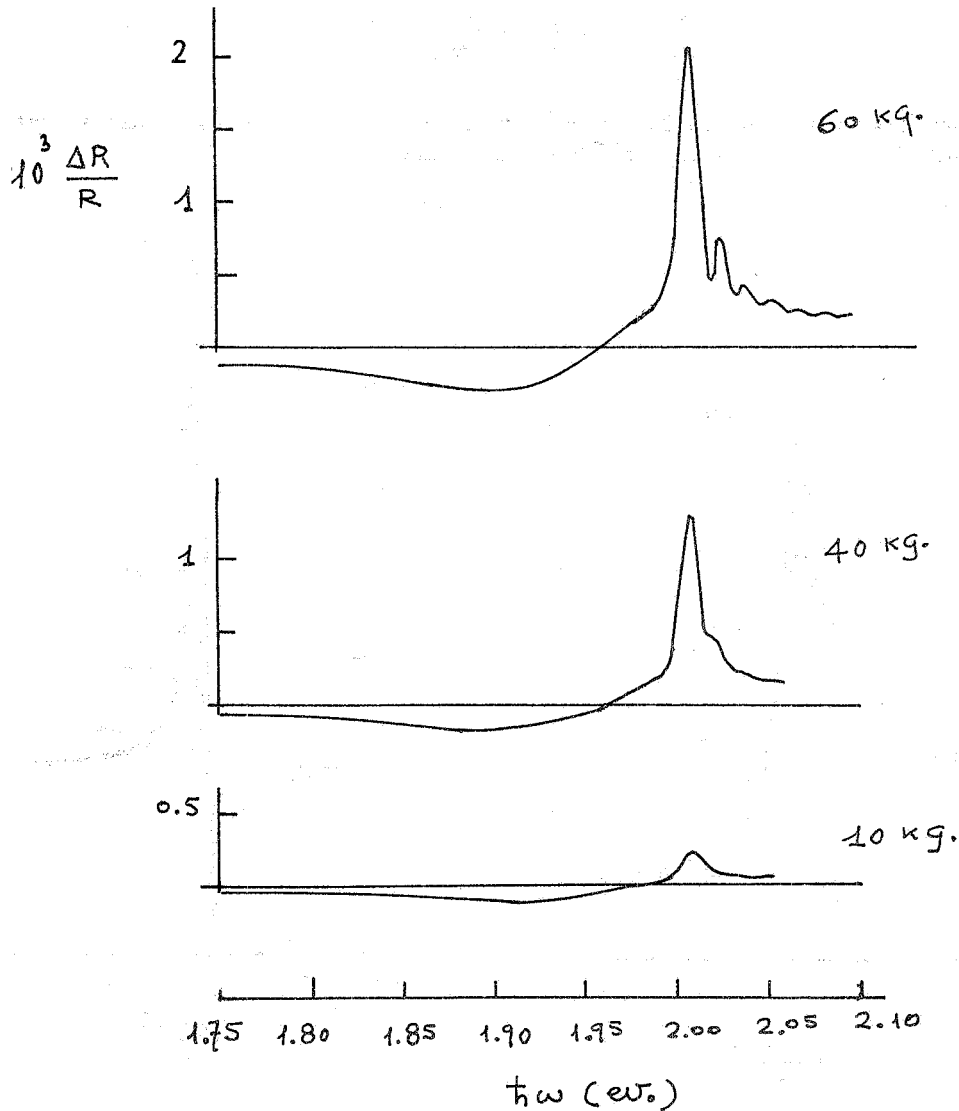


FIG. 7 - Curve sperimentali tipiche che rappresentano la derivata della funzione $F(-x)$ nell'esperienza di Sari.

Sari determina il tempo di rilassamento della condizione $\omega_c \tau = 1$ essendo $\frac{m_o}{m_{LC}} + \frac{m_o}{m_{LV}} \cong 20$ ed $\hbar \omega_c (60.000 \text{ G.}) \cong 14 \times 10^{-3} \text{ ev}$, cioè:

$$\tau = \frac{\hbar}{\hbar \omega_c} = \frac{6.25 \times 10^{-16}}{14 \times 10^{-3}} = 4.45 \times 10^{-14} \text{ sec.}$$

La curva di risonanza ottenuta era confrontabile con quella teorica per cui $\omega \tau = 300$, allora:

$$\tau = \frac{\hbar}{\hbar \omega} 300 = \frac{6.25 \times 10^{-16} \cdot 300}{2} = 3.4 \times 10^{-14} \text{ sec.}$$

valori dello stesso ordine di grandezza, $\tau \cong 4 \times 10^{-14} \text{ sec.}$

Ne viene che la semilarghezza di riga è:

$$\Gamma_{\omega, 1/2} = 1.38 \hbar \nu = 1.38 \times 6.25 \times 10^{-16} \frac{10^{14}}{4} = 2.16 \times 10^{-2} \text{ ev.}$$

$$\Gamma_{H, 1/2} = \frac{2.16 \times 10^{-2}}{\frac{2n+1}{2} \cdot 1.16 \times 10^{-8} \times 20}; (n=0) = \frac{4.32}{2.32} 10^5 \text{ G.} = 1.85 \times 10^5 \text{ G.}$$

Poichè la larghezza totale è $\cong 10 \Gamma_{H, 1/2}$ si ha una estensione della curva di risonanza $\cong 180 \text{ kG.}$

Volendo realizzare una modulazione di campo ed un attraversamento di campo opportuni si incontrano difficoltà tecniche insormontabili.

In effetti l'esperienza fu compiuta da Sari compiendo un attraversamento di frequenza, o meglio di lunghezza d'onda e trasferendo le risposte in frequenza in un secondo passo, da 7100 a 5900 Å pari a 0.35 ev., leggermente maggiore della larghezza totale di riga, mentre la modulazione di frequenza era ottenuta modulando la polarizzazione sull'onda portante. Precisamente, ad una frequenza di 50 kHz, si passava alternativamente da polarizzazione circolare destra a quella sinistra, eccitando così i sottolivelli Zeeman, per cui si aveva una modulazione di frequenza pari a:

$$\Delta(\hbar \omega) = (\mu_C^* - \mu_V^*) H = \frac{e \hbar}{2 m_o C} H \left(\frac{m_o}{m_{ZC}} - \frac{m_o}{m_{ZV}} \right)$$

ove $\frac{m_o}{m_{ZC}} - \frac{m_o}{m_{ZV}} \cong 6$ è la differenza dei fattori di Landè tra la banda di conduzione e quella di valenza, otteneva quindi a 60 kG. :

$$\Delta(\hbar \omega) = 5.8 \times 10^{-9} \times 6 \times 10^4 \times 6 = 2.1 \times 10^{-3} \text{ ev.}$$

Infine la banda spettrale dello strumento dispersivo era $\delta \omega = 3 \times 10^{-3} \text{ ev}$, pari a $\Delta \cong \cong 9 \text{ Å}$, il che implica uno strumento dispersivo di lunghezza focale $\cong 1 \text{ m}$ per avere una dispersione lineare dell'ordine di 10 Å/mm .

Operando in questo modo i termini correttivi divengono:

$$5.75 \times 10^{-2} \left(\frac{\Delta(\hbar \omega)}{\Gamma_{\omega, 1/2}} \right)^2 = 6 \times 10^{-2} \left(\frac{2.1 \times 10^{-3}}{2.16 \times 10^{-2}} \right)^2 \cong 6 \times 10^{-4},$$

$$\frac{5.75 \times 10^{-2}}{3} \left(\frac{\delta \omega}{\Gamma_{\omega, 1/2}} \right)^2 = 2 \times 10^{-2} \left(\frac{3 \times 10^{-3}}{2.16 \times 10^{-2}} \right)^2 \cong 4.8 \times 10^{-4},$$

dando così una fedele riproduzione della derivata prima dello spettro magnetico in riflessione.

In conclusione si può dire che la scelta delle grandezze esterne variabili lentamente e rapidamente è fatta in base alla conoscenza, almeno come ordine di grandezza, delle grandezze interne, ovvero masse efficaci e frequenza di collisione.

6. - LA RISPOSTA DELLA RIVELAZIONE SINCRONA. -

Una volta presi i termini correttivi di valore trascurabile rispetto all'unità uno strumento capace di rivelare la derivata prima risolve il problema di ottenere una derivata fedele dello spettro. Ciò è possibile eseguendo una rivelazione in fase, alla frequenza Ω del segnale, mediante un segnale di riferimento. Lo strumento che esegue tale operazione è chiamato rivelatore di fase. In definitiva esso dà in uscita due semionde complete di stesso segno nel periodo $T = 2\pi/\Omega$. Dopo integrazione di queste semionde si otterrà un segnale continuo proporzionale all'ampiezza della semionda. L'insieme del rivelatore di fase e del circuito integratore è il secondo rivelatore, il cui segnale è inviato ad uno strumento di registrazione. Il segnale di tensione accettato dall'amplificatore a banda larga posto prima del secondo rivelatore è:

$$V_{in} = A \sum_{n=1}^{\infty} \left[\frac{(\Delta H) \cos \Omega t}{n!} \right]^n \frac{d^n R(H)}{dH^n},$$

ove la costante A congloba il fattore di efficienza del fotomoltiplicatore (fotoni \rightarrow corrente) ed il fattore di conversione del segnale di corrente in segnale di tensione alla frequenza Ω .

Dopo l'amplificazione al rivelatore di fase giunge il segnale:

$$V = A' \sum \left[\frac{(\Delta H) \cos \Omega t}{n!} \right]^n \frac{d^n R(H)}{dH^n} = A' \sum B_n (\cos \Omega t)^n; \quad B_n = \frac{(\Delta H)^n}{n!} \frac{d^n R(H)}{dH^n}$$

in cui compaiono le componenti di Fourier di $(\cos \Omega t)^n$ e dove A' è legato ad A via il coefficiente di amplificazione. Allora è:

$$(\cos \Omega t)^n = \sum_{r=0}^{\infty} (a_{r,n} \cos r \Omega t + b_{r,n} \sin r \Omega t)$$

con:

$$a_{0,n} = \frac{1}{2\pi} \int_{-\pi}^{\pi} (\cos \Omega t)^n d(\Omega t), \quad b_{0,n} = 0,$$

$$a_{r,n} = \frac{1}{\pi} \int_{-\pi}^{\pi} (\cos \Omega t)^n \cos r \Omega t d(\Omega t), \quad b_{r,n} = \frac{1}{\pi} \int_{-\pi}^{\pi} (\cos \Omega t)^n \sin r \Omega t d(\Omega t).$$

Poiché il rivelatore di fase accetta solo le componenti a frequenza Ω , cioè $r = 1$, ed in fase con il segnale di riferimento $\propto \cos \Omega t$, cioè $b_{1,n} = 0$, si ha:

$$(\cos \Omega t)^n = a_{1,n} \cos \Omega t = \frac{1}{\pi} \int_{-\pi}^{\pi} (\cos \Omega t)^n \cos \Omega t d(\Omega t) \cos \Omega t =$$

$$\begin{aligned}
&= \frac{\cos \Omega t}{\pi} \int_{-\pi}^{\pi} (\cos \Omega t)^{n+1} d(\Omega t) = \cos \Omega t \frac{4}{\pi} \int_0^{2/\pi} (\cos \Omega t)^{n+1} d(\Omega t) = \\
&= \cos \Omega t \frac{4}{\pi} \frac{\sqrt{\pi}}{2} \frac{\Gamma(\frac{2k+2}{2} + \frac{1}{2})}{\Gamma(\frac{2k+2}{2} + 1)} = \cos \Omega t \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{\Gamma(k + \frac{3}{2})}{\Gamma(k + \frac{1}{2})} \quad (\text{con } n \text{ dispari})
\end{aligned}$$

con $k = 0, 1, 2, \dots$ poichè l'integrale nell'intervallo $(-\pi, \pi)$ è diverso da zero solo quando $n+1$ è pari ovvero n è dispari che viene posto uguale a $2k+1$.

In definitiva otteniamo :

$$V_{*} = A_{*} \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(\Delta H)^{2k+1}}{(2k+1)!} \frac{d^{2k+1} R(H)}{dH^{2k+1}} \cos \Omega t$$

ove A_{*} tiene conto dell'efficienza del rivelatore di fase e della costante nell'integrale di Fourier.

All'uscita dell'integratore avremo :

$$\bar{V} = \bar{A} \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(\Delta H)^{2k+1}}{(2k+1)!} \frac{d^{2k+1} R(H)}{dH^{2k+1}}$$

Se inoltre il segnale V_{in} è riferito istante per istante al valore $R(H_0)$ lentamente variabile nel tempo ed i termini correttivi sono trascurabili si ha :

$$V_{\text{finale}} = \frac{\bar{A}}{R(H_0)} \frac{dR(H)}{dH} \Delta H$$

Perciò lo schema di principio del sistema di rivelazione è quello di figura 8.

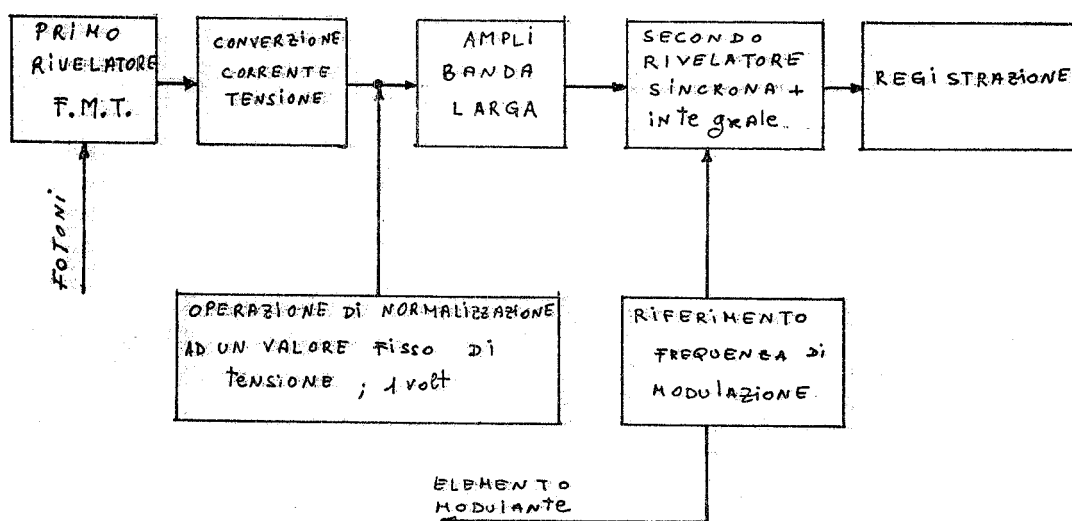


FIG. 8 - Schema di principio della rivelazione sincrona in una esperienza in riflessione.

Supponiamo di avere scelto un attraversamento di frequenza ed una modulazione di campo, in genere gli strumenti dispersivi possono eseguire una rampa di lunghezza d'onda pari a circa 30 Å/sec. Allora, per esempio, l'esperimento di Sari poteva avere un tempo di attraversamento $\theta = 30$ sec, con una costante integrativa $\tau_c = \theta/60 = 1/2$ sec, è questo un buon valore della costante integrativa rispetto al tempo di attraversamento, $\theta = 60 \tau_c$.

In una esperienza la grandezza che esprime il rapporto tra il segnale di interesse ed il rumore è di primaria importanza. E' immediato mostrare che tale rapporto cresce al crescere del tempo di attraversamento, ma è altresì vero che non si possono avere tempi di attraversamento relativamente lunghi sia a causa degli effetti di deriva che a causa della rapida crescita del rumore alle frequenze $f < 1/\tau_c$ (il rumore cresce come l'inverso della frequenza nei componenti elettronici semiconduttori).

In una rivelazione con semplice amplificatore di banda passante Δf , il rapporto $R = \text{segnale/rumore}$ è legato alla banda dalla relazione :

$$R = \frac{S_o}{[\overline{v^2}]^{1/2}} = \frac{S_o}{(4kTR)^{1/2}} (\Delta f)^{-1/2}$$

E' evidente la povertà di un tale sistema di rivelazione dovendo essere $\Delta f \gg 1$ al fine di riprodurre il segnale completamente.

La rivelazione sincrona ha un rapporto :

$$R_s = \frac{S_o}{(4kTR)^{1/2}} \left(\frac{\theta}{2}\right)^{1/2}$$

cioè essa è equivalente ad un amplificatore di banda $\Delta f = 2/\theta$ centrata alla frequenza di modulazione, per es. 10 kHz; ritornando all'esempio avremmo $\Delta f = 2/30 = 6 \times 10^{-2}$ Hz. Infine supponiamo di ripetere N volte il attraversamento e mediare gli N segnali identici, il rapporto è ora :

$$R_M = \frac{S_o}{(4kTR)^{1/2}} (\Delta f)^{-1/2} N^{1/2}$$

cosichè la media di N segnali equivale ad un amplificatore di banda :

$$\Delta F = \frac{\Delta f}{N} = \frac{2}{\theta N}$$

cioè la media, eseguita con un opportuno strumento, riduce la banda secondo il numero delle medie compiute.

La media continua riduce il rumore a quello di una banda estremamente piccola, eliminando pure il rumore delle frequenze $f < 1/\tau_c$. La impossibilità nella rivelazione sincrona di eliminare il rumore di bassa frequenza è dovuto al fatto che il circuito di integrazione è in definitiva un filtro passa basso. Al contrario eseguendo N medie di altrettanti segnali in cui la risposta di interesse è di fase temporale costante, mentre il rumore ha una fase temporale casuale, riduce quest'ultimo al valore finale $NV(\text{rumore})/\sqrt{N}$, mentre la risposta di interesse sarà $NV(\text{segnale})$. Si nota che la media su N attraversamenti è equivalente ad usare un tempo di attraversamento $\theta' = \theta N$. Cio significa che la rivelazione sincrona e la media sono equivalenti riguardo al tempo speso nel fare la misura, mentre la media è di gran lunga più efficiente nel ridurre il rumore. Ne viene che conviene operare in rivelazione sincrona con tempi di attraversamento sufficientemente rapidi ed eseguire un numero di attraversamenti per cui $\theta' = N\theta$, essendo θ' il tempo di attraversamento necessario ad ottenere un rapporto segnale/rumore voluto.

7. - LA MODULAZIONE DELLA POLARIZZAZIONE. -

Questo metodo equivale ad eseguire una modulazione di frequenza. Le transizioni tra due livelli Zeeman, appartenenti ciascuno a due bande diverse, avvengono quando la radiazione elettromagnetica è polarizzata circolarmente sinistra (onda σ^+) per $\Delta m = +1$ oppure per radiazione polarizzata circolarmente destra (onda σ^-) per $\Delta m = -1$. Perciò fissato il campo magnetico esterno avremo due frequenze di risonanza per le transizioni tra due coppie di livelli Zeeman data da :

$$\hbar \omega_{\star}^+ = \hbar \omega_L + \frac{1}{2} \hbar (\omega_C^S - \omega_V^S) , \quad \hbar \omega_{\star}^- = \hbar \omega_L - \frac{1}{2} \hbar (\omega_C^S - \omega_V^S)$$

ove $\hbar \omega_L$ è la differenza di energia tra due livelli di Landau opposti rispetto alla energia di gap E_g , e $\hbar \omega^S = \frac{e \hbar}{2m^S C} H = g \frac{e \hbar}{2m_0 C} H$ è la separazione Zeeman del livello di Landau.

Dovremo, quindi, aspettarci due curve di risposta, $R^-(\omega_{\star}^-)$ ed $R^+(\omega_{\star}^+)$, quando il campione sia eccitato da onde σ^- e σ^+ . Esse daranno due curve di risonanza separate da un intervallo di energia $\hbar \Delta \omega = \hbar (\omega_{\star}^+ - \omega_{\star}^-) = \frac{e \hbar}{2m_0 C} (g_C - g_V)$, centrato rispetto alla energia $\hbar \omega$.

D'altra parte in assenza di livelli Zeeman avremmo la curva di risonanza $R(\omega_L)$; cioè l'effetto Zeeman opera uno sdoppiamento della riga centrale che si ottiene spostando la riga centrale delle quantità $\pm \frac{1}{2} \hbar (\omega_{\star}^+ - \omega_{\star}^-)$ rispetto ad $\hbar \omega_L$, e ciò è possibile poichè nella scala delle frequenze lo spostamento è indipendente dalla frequenza. Perciò il valore $R^{\mp}(\omega_{\star}^{\mp})$ altro non è che il valore della R alla frequenza $\omega_L \mp \frac{1}{2} (\omega_{\star}^+ - \omega_{\star}^-)$, cioè :

$$R^{\mp} = R \left[\omega_L \mp \frac{1}{2} (\omega_{\star}^+ - \omega_{\star}^-) \right].$$

Per cui si ha :

$$\begin{aligned} R^- - R^+ &= R \left[\omega_L - \frac{1}{2} (\omega_{\star}^+ - \omega_{\star}^-) \right] - R \left[\omega_L + \frac{1}{2} (\omega_{\star}^+ - \omega_{\star}^-) \right] = R(\omega_0) - R(\omega_0 - \Delta \omega) = \\ &= \frac{dR(\omega_0)}{d\omega} \Delta \omega + \frac{d^2 R(\omega_0)}{d\omega^2} \frac{(\Delta \omega)^2}{2} + \frac{d^3 R(\omega_0)}{d\omega^3} \frac{(\Delta \omega)^3}{3} + \dots \end{aligned}$$

$$R^- + R^+ = R(\omega_0) + R(\omega_0 + \Delta \omega) = 2R(\omega_0) + \frac{dR(\omega_0)}{d\omega} \Delta \omega + \dots$$

e per $\frac{\Delta \omega}{\omega_0} \ll 1$ si ha :

$$R^- - R^+ = \frac{dR(\omega_0)}{d\omega} \Delta \omega , \quad R^- + R^+ = 2R(\omega_0) .$$

Avendo relato i valori della riflettività R^- ed R^+ al valore R rimane da legare questa grandezza alla intensità della radiazione riflessa dal campione quando si operi la modulazione della polarizzazione per esempio a 50 kHz. E' noto che una radiazione e.m. polarizzata rettilineamente lungo la direzione \vec{OP} (v. fig. 9) facente l'angolo α con la direzione \vec{OX} è scomponibile in due vibrazioni a_x e b_y ortogonali tra loro e di ampiezza $a = a_0 \cos \alpha$, $b = a_0 \sin \alpha$. Una lamina cristallina, con le faccie piane e parallele ortogonali alla direzione di propagazione dell'onda, le trasmette introducendo tempi diversi per attraversarla. La vibrazione \vec{OY} presenta un ritardo rispetto alla vibrazione \vec{OX} , che corrisponde ad un ritardo nel cammino ottico percorso dalle due vibrazioni. Se d è lo spessore della lamina la differenza di cammino ottico è :

$$\delta = (n'' - n') d$$

ove n'' ed n' sono gli indici di rifrazione presentati dalla lamina alle due onde e quindi si ha una differenza di fase tra le due onde all'uscita della lamina espressa da :

$$\varphi = \frac{2\pi d}{\lambda} = \frac{n'' - n'}{\lambda} 2\pi d.$$

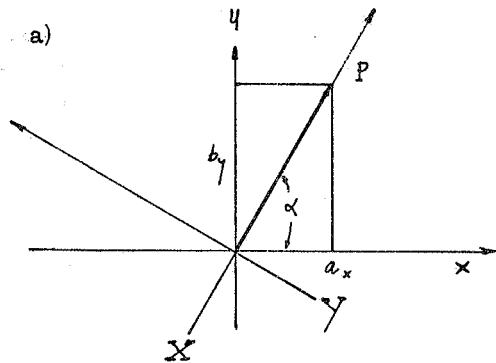
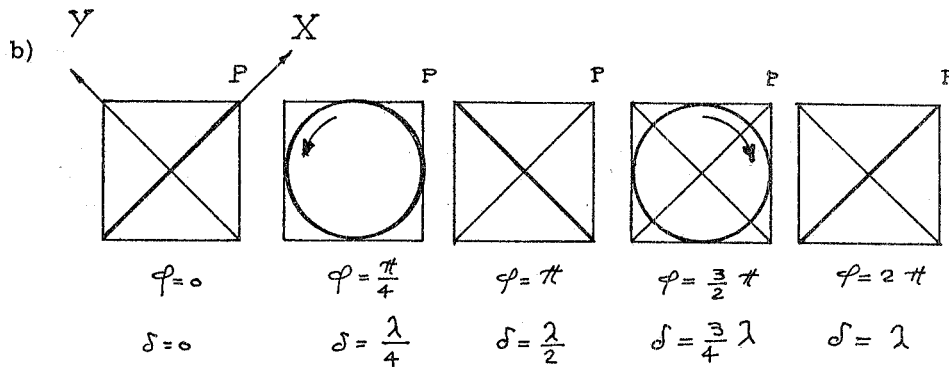


FIG. 9 - a) La propagazione dell'onda è lungo l'asse z nella terna levogira xyz, la lamina ha le faccie piane e parallele giacenti nel piano xy; b) Variazione della polarizzazione al variare del cammino ottico attraverso la lamina.



In forma analitica le onde saranno espresse da :

$$x = a \cos \omega t, \quad y = b \cos(\omega t - \varphi),$$

con direzione di propagazione lungo l'asse \vec{OZ} della terna $Oxyz$. Le due onde rettilinee lungo Ox e Oy , quando sia $\alpha = \pi/4$, divengono :

$$x = a_0 \frac{\sqrt{2}}{2} \cos \omega t, \quad y = a_0 \frac{\sqrt{2}}{2} \sin(\omega t - \varphi).$$

Il luogo geometrico dei punti, dato da queste equazioni parametriche, descrive la vibrazione. Conviene scrivere l'equazione della conica rispetto agli assi OX ed OY , OX essendo diretto secondo OP :

$$X = x \frac{\sqrt{2}}{2} + y \frac{\sqrt{2}}{2} = a_0 \cos \frac{\varphi}{2} \cos(\omega t - \frac{\varphi}{2}),$$

$$Y = -x \frac{\sqrt{2}}{2} + y \frac{\sqrt{2}}{2} = a_0 \sin \frac{\varphi}{2} \sin(\omega t - \frac{\varphi}{2}),$$

ovvero :

$$\frac{X^2}{a_0^2 \cos^2 \frac{\varphi}{2}} + \frac{Y^2}{a_0^2 \sin^2 \frac{\varphi}{2}} = 1.$$

Essa rappresenta una vibrazione ellittica di semiassi $A = a_0^2 \cos^2 \frac{\varphi}{2}$, $B = a_0^2 \sin^2 \frac{\varphi}{2}$ e quindi di ellitticità $\frac{B}{A} = \tan^2 \frac{\varphi}{2}$. La figura 9 mostra come varia la polarizzazione al variare del ritardo di fase ovvero al variare del cammino ottico .

Esprimendo l'onda incidente ed emergente in termini dei versori degli assi si può scrivere:

$$\vec{E}_{in} = \frac{E_0}{\sqrt{2}} (\underline{i} + \underline{j}), \quad \vec{E}_u = \frac{E_0}{\sqrt{2}} (\underline{i} + \underline{j} e^{i\phi})$$

ove il termine immaginario rappresenta lo spostamento relativo tra le due componenti dirette lungo gli assi ortogonali di versori \underline{i} ed \underline{j} , ed il termine inessenziale dipendente dalla frequenza dell'onda è stato ommesso. Tenendo presente che lo stato di polarizzazione di un'onda e. m. è determinato dalle seguenti relazioni tra le ampiezze delle onde componenti:

$$\begin{aligned} \text{polarizzazione rettilinea} &: \quad \frac{E_x}{E_y} \quad \text{reale} \\ \text{polarizzazione circolare} &: \quad |E_x| = |E_y|, \quad \frac{E_x}{E_y} = \pm i \end{aligned}$$

basterà esprimere l'onda emergente in funzione delle quantità $(\underline{i} + \underline{j})$ e $(\underline{i} - \underline{j})$. Aggiungendo e togliendo le quantità $\frac{i}{2}\underline{j}$, $\frac{i}{2}\underline{i}e^{i\phi}$ si ha:

$$\vec{E}_u = \frac{E_0}{\sqrt{2}} (\underline{i} + \underline{j} e^{i\phi}) = \frac{E_0}{2\sqrt{2}} \left[(1 - ie^{i\phi})(\underline{i} + \underline{j}) + (1 + ie^{i\phi})(\underline{i} - \underline{j}) \right].$$

L'espressione finale rappresenta due onde polarizzate circolarmente in senso opposto l'uno all'altro e di ampiezza:

$$A_+ = \frac{E_0}{2\sqrt{2}} (1 + ie^{i\phi}), \quad A_- = \frac{E_0}{2\sqrt{2}} (1 - ie^{i\phi}).$$

L'intensità di questa onda sarà:

$$A_+^2 = \frac{E_0^2}{8} \left[(1 + \sin \varphi)^2 + \cos^2 \varphi \right] = \frac{E_0^2}{4} (1 + \sin \varphi), \quad A_-^2 = \frac{E_0^2}{4} (1 - \sin \varphi).$$

Ora notiamo, per ciò che è stato detto, che le sue onde sono riflesse in modo diverso dal campione, perciò avremo per le intensità riflesse:

$$I^+ = R^+ A_{\pm}^2.$$

L'intensità totale sarà:

$$I = I^+ + I^- = R^+ \frac{E_0^2}{4} (1 + \sin \varphi) + R^- \frac{E_0^2}{4} (1 - \sin \varphi) = \frac{E_0^2}{4} \left\{ (R^+ + R^-) \left[1 + \frac{R^+ - R^-}{R^+ + R^-} \sin \varphi \right] \right\}$$

e prendendo $\varphi = \varphi_0 \sin \Omega t$, ove Ω è la frequenza di modulazione della polarizzazione si ha:

$$\begin{aligned} R &= (R^+ + R^-) \left[1 + \frac{R^+ - R^-}{R^+ + R^-} \sin(\varphi_0 \sin \Omega t) \right] = \\ &= (R^+ + R^-) \left[1 + \frac{R^+ - R^-}{R^+ + R^-} 2 \sum_{k=1}^{\infty} J_{2k-1}(\varphi_0) \sin(2k-1) \Omega t \right] \end{aligned}$$

ove $J_{2k-1}(\varphi_0)$ sono le funzioni di Bessel di ordine intero dispari. Si ricorda che $J_1(\varphi_0)$ assume il massimo valore per

$$\varphi_0 = 1.83 \text{ rad}$$

ovvero $\phi_0 = 105^\circ$, cio equivale a dire che $\delta \approx \lambda/4$, in effetti l'esatto valore di ϕ_0 per cui $\delta = \lambda/4$ è $\phi_0 = 1.57 \text{ rad}$ ovvero $\phi_0 = \pi/2$.

Tenendo presenti le relazioni che intercorrono tra R^- , R^+ , R si ottengono i risultati già stabiliti precedentemente. L'elemento modulatore assume l'aspetto schematico della figura 10.

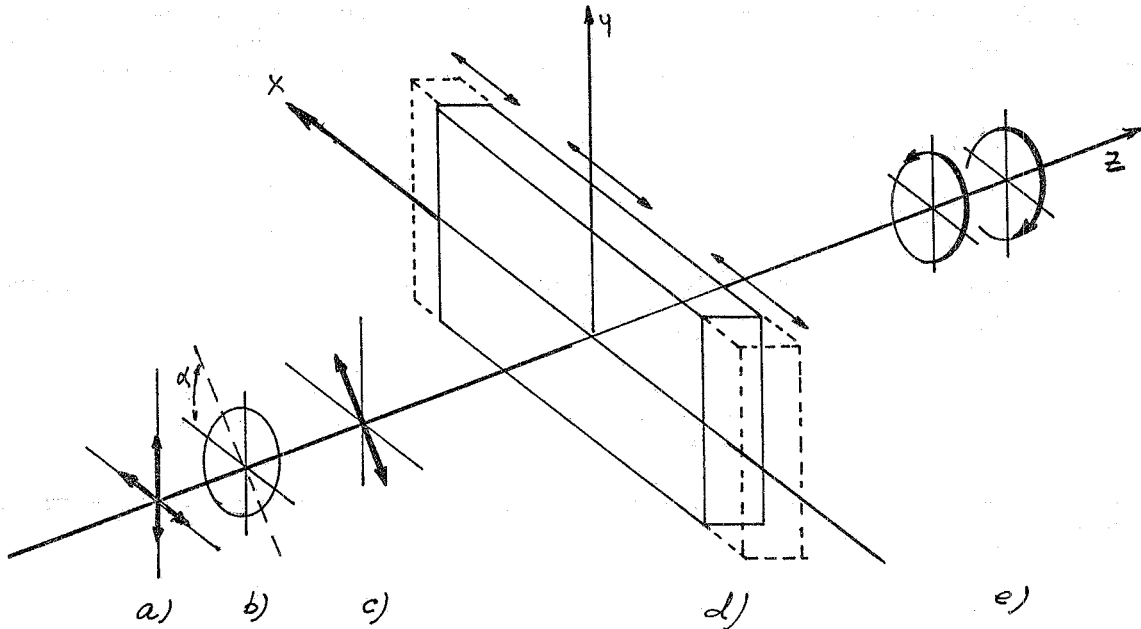


FIG. 10 - Schema di modulazione della polarizzazione :

- a) radiazione non polarizzata ;
- b) polarizzatore ;
- c) radiazione polarizzata ;
- d) lamina vibrante, le frecce indicano l'elongazione della lamina dovuta ad una tensione alternata ;
- e) radiazioni polarizzate circolarmente di sensi opposti alternati nel tempo.

8. - ALCUNE CONSIDERAZIONI. -

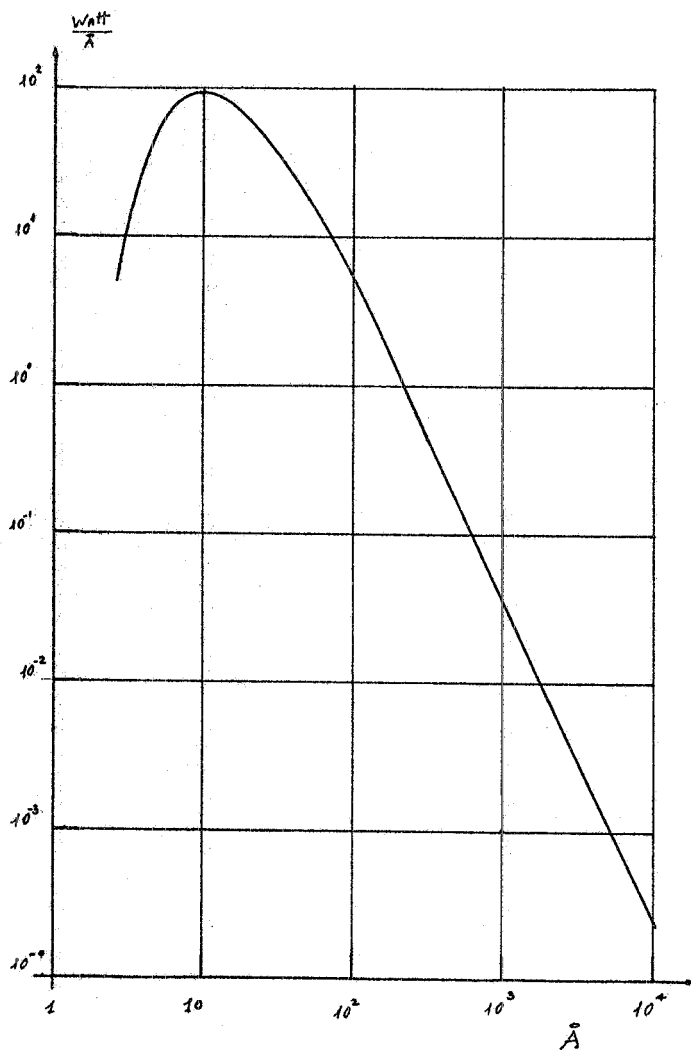
Le transizioni ai punti critici non sono facilmente rivelabili, poichè sono generalmente sovrapposte su di un largo segnale privo di struttura il quale è dovuto ad altre transizioni. Queste strutture ottiche associate ai punti critici possono essere rivelate solo mediante tecniche di modulazione, ovvero tecniche derivate. Esse implicano la misura della derivata delle "costanti" dielettriche rispetto ad un parametro esterno, che possa essere legato in qualche modo alle grandezze di interesse. I parametri più importanti sono: la temperatura, il campo elettrico, gli sforzi meccanici, il campo magnetico. Per ognuno di questi parametri è d'uopo ottenere le forme delle righe differenziali in maniera del tutto analoga al caso esposto per il campo magnetico, che si presenta formalmente il più semplice. Perciò lo schema di fig. 8, completato della sorgente di radiazione e dello strumento dispersivo, è uno schema comune a tutte le esperienze "ottiche" di modulazione, tenendo presente che l'elemento modulante è specifico di ciascun metodo corrispondente al parametro scelto. È chiaro che queste tecniche acquistano il più alto grado di "efficienza" quando siano eseguite in modo ripetitivo oltre che dinamico, cio al fine di usare tecniche di media continua dello spettro.

Cio implica la necessità di eseguire il traversamento della frequenza in un tempo ragionevolmente corto e sufficientemente ampio da coprire una zona apprezzabile dello spettro.

È chiaro che la sorgente di radiazione elettromagnetica deve soddisfare a certe richie

ste minime : deve essere continua, stabile in intensità, coprire un campo di frequenze il più ampio possibile e con una intensità ragionevole. L'unica sorgente che risponde a queste caratteristiche è la radiazione emessa da elettroni accelerati su di un'orbita di raggio costante, ovvero un "anello di accumulazione".

Una tale "lampada" può estendere il suo intervallo di frequenze emesse da qualche Angström sin'oltre l'infrarosso, l'unico "difetto" è la distribuzione, del resto ben nota, della intensità, in funzione della lunghezza d'onda, che non è costante. Come esempio si dà in fig. 11



la distribuzione di intensità emessa dall'anello di accumulazione Adone dei Laboratori di Frascati, avendo preso 10^{11} elettroni circolanti.

E' chiaro, perciò, l'interesse di alcuni laboratori stranieri nel costruire od usare le macchine acceleratrici non distruttive per intensi programmi di ricerca che involgono lunghezze d'onda superiori ad 1 A.

Infine si vuol ricordare che l'applicazione di quanto scritto nella relazione, anche se si riferisce al caso specifico delle transizioni interbanda, non implica la logica del tutto quando volessimo riferirce a transizioni di altro tipo, per esempio transizioni tra livelli interni e le bande esterne; Transizioni che nei semiconduttori del III-IV gruppo accadono tra circa 15 e 30 eV.

FIG. 11 - Andamento teorico della intensità di radiazione emessa da 10^{11} elettroni accelerati su di un'orbita fissa di 5 m con una energia di 1 GeV. Energia media su di una rivoluzione è su tutto l'angolo solido.