

# Capitolo 2

## L'Interazione Atomo-Radiazione

### 2.1 Teoria classica di Lorentz

La teoria classica dell'interazione radiazione-atomo è basata sul modello atomico di Lorentz e permette di calcolare una "sezione d'urto".

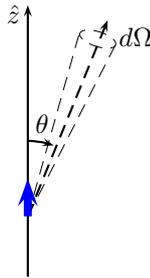
Per esporre questa teoria classica, si utilizzerà una descrizione dell'atomo che prevede gli elettroni come particelle cariche che effettuano piccole oscillazioni intorno a posizioni di equilibrio. Essendo piccole, le oscillazioni sono ben approssimate da moti armonici con una frequenza propria  $\omega_0$ .

Quando gli elettroni sono investiti da un'onda elettromagnetica compiono delle oscillazioni intorno alla posizione di equilibrio e dunque re-irraggiano la radiazione elettromagnetica.<sup>1</sup> Anche se su base classica, alcuni risultati di questo modello si mantengono nella meccanica quantistica.

Si consideri innanzitutto l'espressione della potenza irraggiata da un dipolo elettrico oscillante per unità di angolo solido:

$$\frac{dP}{d\Omega} = \frac{e^2}{4\pi c^2} v^2(t) \sin^2 \theta \quad (2.1)$$

dove  $v(t)$  è la velocità (lineare) istantanea con cui si muovono le cariche del dipolo (funzione del tempo) e  $\theta$  è l'angolo formato tra l'asse del dipolo e il vettore posizione attorno a cui si prende l'angolo unitario.



Il fatto che compaia solo l'angolo azimutale  $\theta$  è coerente col fatto che la distribuzione di carica (quindi l'onda) ha simmetria cilindrica intorno all'asse del dipolo, che si può considerare senza perdita di generalità lungo l'asse  $z$ . Si noti inoltre che questa quantità dipende dal tempo, in quanto  $v(t)$  è una funzione del tempo.

Integrando rispetto a  $\theta$  si ottiene la potenza totale irraggiata dal dipolo su tutto l'angolo solido:<sup>2</sup>

$$P(t) = \frac{2}{3} \frac{e^2}{c^3} \dot{v}^2(t) = \frac{2}{3} \frac{e^2}{c^3} \dot{z}^2(t) \quad \text{formula di Larmor} \quad (2.2)$$

<sup>1</sup>Qui appare una prima differenza con lo schema interpretativo della meccanica quantistica. Infatti in questo contesto non si parla di transizioni tra stati stazionari, l'unico stato stazionario dell'elettrone è quello di quiete.

<sup>2</sup>Tra l'altro, questa formula è importante perché mostra che se l'elettrone accelera, esso irraggia perdendo energia. E dunque il modello atomico di tipo planetario fallisce.

Per valutare questa espressione occorre ricavare esplicitamente la legge oraria del moto dell'elettrone  $z(t)$  e da questa la sua velocità e accelerazione in funzione del tempo, per poi sostituirla nella formula della potenza irradiata. Essendo in ambito classico, si utilizzerà il formalismo newtoniano partendo dalle forze agenti sul sistema. Esistono due tipi di forze che devono essere prese in considerazione.

### Forza ritardatrice

Si deve innanzitutto tenere conto del fatto che l'elettrone oscillante irraggia (emissione spontanea) e dunque perde energia. Lo si farà introducendo una forza fittizia detta *forza ritardatrice* che, agendo sul dipolo, ha lo stesso effetto di diminuirne l'energia ritardandone il moto (accelerazione negativa, quindi diminuzione di velocità). Se si integra su un periodo  $T$  la potenza irradiata si ottiene l'energia irradiata dal dipolo appunto in un periodo:

$$\int_0^T P(t)dt = \frac{2e^2}{3c^3} \int_0^T \ddot{z}^2(t)dt = \frac{2e^2}{3c^3} \int_0^T \ddot{z}(t)\dot{z}(t)dt$$

che può essere integrata per parti:

$$\frac{2e^2}{3c^3} \left[ \dot{z}(t)\ddot{z}(t) \Big|_0^T - \int_0^T \ddot{z}(t)\dot{z}(t)dt \right] = \frac{2e^2}{3c^3} \left[ \dot{z}(T)\ddot{z}(T) - \dot{z}(0)\ddot{z}(0) - \int_0^T \ddot{z}(t)\dot{z}(t)dt \right]$$

ovviamente, per definizione di periodo  $z(0) = z(T)$ ,  $\dot{z}(0) = \dot{z}(T)$  e  $\ddot{z}(0) = \ddot{z}(T)$  per cui:

$$\int_0^T P(t)dt = -\frac{2e^2}{3c^3} \int_0^T \ddot{z}(t)\dot{z}(t)dt$$

Questa è la potenza irradiata in un periodo, in altre parole l'energia dissipata per emissione spontanea in un periodo:<sup>3</sup> questa deve quindi essere uguagliata al lavoro compiuto dalla forza ritardatrice fittizia sul sistema nello stesso periodo. Effettuando un cambio di variabile per rendere il lavoro un integrale nel tempo:

$$\int_{\text{oscillazione}} F_r dz = \int_0^T F_r(t) \frac{dz}{dt} dt = \int_0^T F_r(t) \dot{z}(t) dt$$

e la forza ritardatrice si trova banalmente imponendo l'uguaglianza dei due integrali:

$$\int_0^T F_r(t) \dot{z}(t) dt = -\frac{2e^2}{3c^3} \int_0^T \ddot{z}(t)\dot{z}(t) dt$$

da cui:

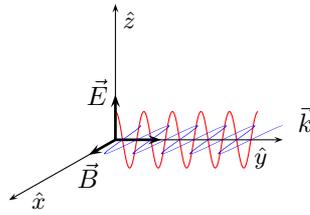
$$F_r(t) = -\frac{2e^2}{3c^3} \ddot{z}(t)$$

Spesso, considerato che  $z(t)$  deve essere una funzione oscillante (seno o coseno), si sostituisce la derivata terza con la derivata prima, che è uguale a meno di fattori costanti.

### Forza dovuta all'onda elettromagnetica incidente

Si consideri ora un'onda elettromagnetica incidente sul sistema con frequenza  $\omega$ , in linea di principio diversa dalla frequenza propria dell'oscillazione armonica dell'elettrone. Per descrivere l'onda, cioè i suoi campi, si userà la notazione complessa: le grandezze saranno pertanto dei numeri complessi con una certa ampiezza ed una certa fase, di cui però ha significato fisico solo la parte reale. Si consideri un'onda elettromagnetica polarizzata linearmente lungo  $z$  (cioè il cui campo elettrico oscilla lungo  $z$ ) e propagantesi lungo  $y$ :

<sup>3</sup>Si ricordi che una potenza integrata sul tempo ha le dimensioni di un'energia:  $P = \partial L / \partial t$ .



I campi d'onda sono allora espressi da:

$$\begin{aligned}\vec{E} &= E_0 e^{i(ky - \omega t)} \\ \vec{B} &= B_0 e^{i(ky - \omega t)}\end{aligned}$$

si noti che l'onda descritta con  $E_0 e^{i(ky - \omega t)}$  e  $B_0 e^{i(ky - \omega t)}$  è un'onda piana perché le superfici a fase costante sono dei piani, perpendicolari alla direzione di propagazione. La lunghezza d'onda è compresa nel vettore d'onda  $k = 2\pi/\lambda$ .

Si faranno ora alcune posizioni semplificative, che sono le stesse, per inciso, che si fanno nella teoria perturbativa semiclassica.

- *Campi quasi costanti nello spazio.* Si suppone che la lunghezza d'onda della radiazione sia molto maggiore delle dimensioni lineari del sistema. Questo è sicuramente vero per la radiazione visibile, dove  $\lambda \approx 1000\text{\AA}$ , mentre il raggio atomico è  $\approx 1\text{\AA}$ , dunque le dimensioni lineari del sistema sono in questo caso 1000 volte più piccole della lunghezza d'onda. L'approssimazione che si farà è quindi di considerare entrambi i campi come costanti nello spazio. Più formalmente si può dire che si prende solo il termine al primo ordine dello sviluppo in serie degli esponenziali  $e^{i(ky - \omega t)} \approx 1$ . Questo corrisponde all'*approssimazione di dipolo elettrico*, come si vedrà in §2.2.

- *Forza magnetica di Lorentz trascurabile.* La seconda approssimazione è quella di trascurare l'effetto del campo magnetico. Infatti, le forze che agiscono sull'elettrone oscillante sono  $-e\vec{E}$  (forza elettrica) e  $-e/c\vec{v} \times \vec{B}$  (forza di Lorentz). Nell'ipotesi che la velocità di oscillazione dell'elettrone sia molto minore di  $c$ , la forza di Lorentz si può trascurare. In definitiva, la forza (approssimata) che agisce sull'atomo ad opera dell'onda elettromagnetica incidente sarà:

$$F_{e.m.}(t) = -eE(t) = -eE_0 e^{i\omega t}$$

- *Forza elastica.* Infine, seguendo il modello di Lorentz, si considera la forza elastica di richiamo responsabile dell'oscillazione degli elettroni:

$$F_{el}(t) = -m\omega_0^2 z(t)$$

A questo punto, seguendo l'approccio newtoniano, è possibile scrivere l'equazione del moto  $\vec{F} = m\vec{a}$ , che nel caso in esame diventa:

$$-eE_0 e^{i\omega t} - m\omega_0^2 z(t) + \frac{2}{3} \frac{e^2}{c^3} \ddot{z}(t) = m\ddot{z}(t)$$

risulta quindi un'equazione differenziale in  $z(t)$  lineare ordinaria a coefficienti costanti non omogenea:

$$\frac{2}{3} \frac{e^2}{c^3} \ddot{z}(t) - m\ddot{z}(t) - m\omega_0^2 z(t) = eE_0 e^{i\omega t}$$

La soluzione delle equazioni differenziali di questo tipo è data dalla somma delle  $n$  soluzioni linearmente indipendenti dell'omogenea associata (integrale generale), più una soluzione della non omogenea (integrale particolare).

Si può dimostrare che è possibile non considerare le  $n$  soluzioni della omogenea associata in quanto le costanti della combinazione lineare delle  $n$  soluzioni dell'omogenea associata devono essere tutte nulle.

Infatti, qualunque sia l'espressione del termine noto, essa è comunque una funzione del tempo. D'altra parte i termini di quest'equazione rappresentano le forze agenti sul sistema ed il termine massa per accelerazione.

Il termine noto, che è l'unica forza non dipendente dalla posizione ma solo dal tempo, si può pensare come una perturbazione dipendente dal tempo che agisce sul sistema *a partire da un certo istante*  $t_0$ . Ciò significa che ad un istante precedente, quando questa perturbazione non c'è ancora, la dinamica del sistema è data da una equazione differenziale omogenea, la cui soluzione è una combinazione lineare di cui si devono stabilire i coefficienti. Per farlo si può osservare che quando non è presente l'onda, le altre forze agenti sul sistema, a parte un periodo transiente, si annullano: la forza di richiamo dell'oscillazione armonica riporta l'elettrone nella posizione centrale, fermo, e dunque questo non emette più: si annulla quindi anche la forza ritardatrice che dava conto dell'emissione. Dunque in assenza di forze esterne il sistema sarà in quiete. Questo significa che per  $t < t_0$  si ha la soluzione banale costantemente nulla. Poiché i coefficienti della soluzione sono costanti, saranno nulli anche ad ogni altro istante.

Con questo risulta dimostrato che i coefficienti della combinazione lineare delle soluzioni dell'omogenea associata sono tutti nulli.

Questo significa che – fortunatamente – non interessa calcolare la soluzione generale, ma solo l'integrale particolare, cioè una soluzione dell'equazione non omogenea. È facile ora vedere che una funzione del tipo:

$$z(t) = z_0 e^{i\omega t}$$

con  $z_0$  costante complessa da determinare, è soluzione dell'equazione non omogenea:<sup>4</sup>

$$\frac{2}{3} \frac{e^2}{c^3} z_0 \frac{\partial^3}{\partial t^3} e^{i\omega t} - m z_0 \frac{\partial^2}{\partial t^2} e^{i\omega t} - m \omega_0^2 z_0 e^{i\omega t} = e E_0 e^{i\omega t}$$

Con un po' di algebra si può determinare la costante complessa  $z_0$ :

$$\begin{aligned} \frac{2}{3} \frac{e^2}{c^3} z_0 i^3 \omega^3 e^{i\omega t} - m z_0 i^2 \omega^2 e^{i\omega t} - m \omega_0^2 z_0 e^{i\omega t} &= e E_0 e^{i\omega t} \rightarrow \\ \rightarrow -\frac{2}{3} \frac{e^2}{c^3} z_0 i \omega^3 + m z_0 \omega^2 - m \omega_0^2 z_0 &= e E_0 \rightarrow \\ \rightarrow z_0 &= \frac{e E_0}{m \omega^2 - \frac{2}{3} \frac{e^2}{c^3} i \omega^3 - m \omega_0^2} \end{aligned}$$

e in definitiva:

$$z_0 = \frac{e E_0}{m \sqrt{(\omega^2 - \omega_0^2)^2 + \gamma \frac{\omega^6}{\omega_0^4}}} e^{i\phi}$$

dove si è fatta la posizione:

$$\phi = \arctan \frac{\gamma \omega^3}{\omega_0^2 (\omega^2 - \omega_0^2)} \quad \gamma = \frac{2}{3} \frac{e^2 \omega_0^2}{m c^3}$$

La legge oraria dell'elettrone è quindi:

$$z(t) = \frac{e E_0}{m \sqrt{(\omega^2 - \omega_0^2)^2 + \gamma \frac{\omega^6}{\omega_0^4}}} e^{i(\omega t + \phi)}$$

Si può quindi sostituire la legge oraria appena trovata nell'espressione della potenza irradiata (2.1) (o alternativamente, direttamente nella (2.2)).

Utilizzando la (2.1), sostituendo la derivata prima della legge oraria e mediando su un periodo si ottiene:

$$\frac{dP}{d\Omega} = \frac{1}{8\pi c^3} \frac{e^4 \omega^4 E_0^2 / m^2}{(\omega^2 - \omega_0^2)^2 + (\gamma \omega^3 / \omega_0^2)^2} \sin^2 \theta$$

<sup>4</sup>La derivata di un esponenziale è infatti ancora un esponenziale.

mentre sostituendo la derivata seconda nella (2.2) si ricava direttamente la potenza totale media irraggiata:

$$P = \frac{2}{3} \frac{e^2}{c^3} \ddot{z}(t)^2$$

Si ricordi ora che l'intensità dell'onda incidente è per definizione *l'energia che passa nell'unità di tempo attraverso una superficie unitaria perpendicolare alla direzione di propagazione* (ed è legata al modulo del vettore di Poynting), ha quindi le dimensioni di una potenza per unità di superficie, mentre la quantità trovata è la potenza irraggiata dal dipolo oscillante (elettrone) per unità di angolo solido attorno ad una certa direzione individuata dall'angolo azimutale  $\theta$  (non compare invece l'angolo zenitale  $\phi$  perché c'è simmetria cilindrica).

L'espressione dell'intensità dell'onda in funzione dei campi è:

$$I = \frac{c}{4\pi} \vec{E} \times \vec{B}$$

e, visto che i due campi sono perpendicolari e il loro modulo medio in un periodo è uguale, mediando su un periodo si ha:

$$I = \frac{c}{8\pi} E_0^2$$

Si può dunque mettere in evidenza l'intensità dell'onda nell'espressione della potenza per unità di angolo solido, ottenendo il fattore di proporzionalità tra l'intensità dell'onda incidente e la potenza irraggiata dall'atomo per unità di angolo solido attorno ad una certa direzione:

$$\frac{dP}{d\Omega} = \left[ \frac{e^4}{m^2 c^4} \frac{\omega^4}{(\omega^2 - \omega_0^2)^2 + (\gamma \omega^3 / \omega_0^2)^2} \sin^2 \theta \right] I$$

che permette di scrivere:

$$\frac{dP}{d\Omega} = \frac{d\sigma}{d\Omega} I$$

dove si è definita la *sezione d'urto differenziale*:<sup>5</sup>

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = r_0 \frac{\omega^4}{(\omega^2 - \omega_0^2)^2 + (\gamma \omega^3 / \omega_0^2)^2} \sin^2 \theta \quad r_0 = \frac{e^4}{m^2 c^4}$$

Integrando quest'espressione su una sfera si ottiene la *sezione d'urto totale*:

$$\sigma = \frac{8}{3} \pi r_0^3 \frac{\omega^4}{(\omega^2 - \omega_0^2)^2 + (\gamma \omega^3 / \omega_0^2)^2}$$

*Questa quantità rappresenta dunque il fattore di proporzionalità tra l'intensità della radiazione incidente (energia per unità di area e per unità di tempo) e l'energia totale per unità di tempo irraggiata dall'atomo (emissione spontanea e indotta):*

$$P(t) = \sigma I(t)$$

Questa formula racchiude tutta la fisica dell'irraggiamento del modello classico di atomo (atomo di Lorentz).

Si tratta naturalmente ora di vedere come dipende questa sezione d'urto dalla frequenza della radiazione incidente. Questo sarà fatto per tre casi notevoli.

**Primo caso:**  $\omega \gg \omega_0$ .

<sup>5</sup>In questo caso, la definizione di sezione d'urto differenziale (che ha le dimensioni di un'area) è la seguente: la grandezza che moltiplicata per l'energia incidente per unità di area nell'unità di tempo (intensità della radiazione incidente) fornisce l'energia emessa (spontanea e indotta) per unità di angolo solido nell'unità di tempo (potenza per unità di angolo solido) in una certa direzione attorno all'atomo, direzione individuata dal solo angolo zenitale  $\theta$ , a causa della simmetria cilindrica intorno all'asse del dipolo.

In generale, poiché:

$$\lim_{\omega \rightarrow \infty} \frac{\omega^4}{(\omega^2 - \omega_0^2)^2 + (\gamma\omega^3/\omega_0^2)^2} = 0$$

si ha che per grandi frequenze la sezione d'urto va a zero, e questo è logico: se l'onda incidente ha frequenza molto alta, non c'è più interazione.<sup>6</sup>

D'altra parte, nell'espressione della sezione d'urto, la quantità  $\gamma$  rappresenta gli effetti di reazione di radiazione, cioè il fatto che la radiazione viene ridiffusa.<sup>7</sup> Dunque, mandando anche  $\gamma$  a zero e trascurando gli effetti di reazione di radiazione si ha:

$$\lim_{\substack{\omega \rightarrow \infty \\ \gamma \rightarrow 0}} \frac{\omega^4}{(\omega^2 - \omega_0^2)^2 + (\gamma\omega^3/\omega_0^2)^2} = \lim_{\omega \rightarrow \infty} \frac{\omega^4}{(\omega^2 - \omega_0^2)^2} = 1$$

e dunque in questo limite ( $\omega \rightarrow \infty$  e  $\gamma \rightarrow 0$ ) si ha:

$$\sigma = \frac{8}{3}\pi r_0^2 \equiv \sigma_T$$

questa è chiamata *sezione d'urto degli elettroni liberi o di Thomson*. È detta “degli elettroni liberi” perché si sta trascurando la frequenza di oscillazione propria  $\omega_0$  cioè il fatto che gli elettroni sono legati nell'oscillatore armonico. Dunque in questa approssimazione gli atomi ridiffondono la radiazione incidente in maniera proporzionale al quadrato del raggio classico dell'elettrone, tramite il fattore di proporzionalità  $8\pi/3$ . E dunque, a meno del fattore  $8/3$ , la sezione d'urto è proprio la sezione geometrica dell'elettrone visto come una sfera.

**Secondo caso:**  $\omega \approx \omega_0$ .

In questo caso si può fare la seguente approssimazione:

$$\omega^2 - \omega_0^2 = (\omega + \omega_0)(\omega - \omega_0) \approx 2\omega_0(\omega - \omega_0)$$

e quindi:

$$\begin{aligned} \frac{8}{3}\pi r_0^2 \frac{\omega^4}{(\omega^2 - \omega_0^2)^2 + (\gamma\omega^3/\omega_0^2)^2} &\approx \sigma_T \frac{\omega_0^4}{[2\omega_0(\omega - \omega_0)]^2 + (\gamma\omega_0^3/\omega_0^2)^2} = \\ \sigma_T \frac{\omega_0^4}{4\omega_0^2(\omega - \omega_0)^2 + \gamma^2\omega_0^2} &= \sigma_T \frac{\omega_0^4}{4} \frac{1}{(\omega - \omega_0)^2 + \frac{\gamma^2}{4}} = \\ \sigma_T \frac{\omega_0^4}{\gamma^2} \frac{\gamma^2/4}{(\omega - \omega_0)^2 + \frac{\gamma^2}{4}} & \end{aligned}$$

In definitiva, si ottiene un profilo lorentziano:

$$\sigma = \sigma_0 \frac{\gamma^2/4}{(\omega - \omega_0)^2 + \frac{\gamma^2}{4}}$$

che graficato in funzione di  $\omega$  fornisce la classica curva lorentziana di risonanza. Questa curva gode delle seguenti proprietà:

- l'integrale su  $\omega$  tra  $+\infty$  e  $-\infty$  di questa funzione è finito, si può dunque normalizzare,
- la  $\sigma$  ha un massimo in  $\omega = \omega_0$ , e per valori  $\omega = \omega_0 \pm (\gamma/2)$  vale la metà del valore massimo,
- la  $\sigma$  va a 0 per  $\omega \rightarrow \pm\infty$  come  $1/\omega^2$ .

<sup>6</sup>D'altronde, questa condizione implica il venire meno dell'ipotesi di campo quasi costante e l'approssimazione di dipolo non è più corretta.

<sup>7</sup>Qui si deve intendere *emissione spontanea* cioè la parte di radiazione emessa dall'elettrone in quanto dipolo oscillante, e non semplicemente “fatta rimbalzare”.

Si ricordi che il significato fisico di  $\sigma$  è di fattore di proporzionalità tra l'intensità (potenza per unità di superficie) della radiazione incidente e la potenza della radiazione emergente. Dunque, a parità di radiazione incidente, la  $\sigma$  descrive lo spettro di emissione dell'atomo: il fatto che la  $\sigma$  abbia un profilo lorentziano significa dunque che lo spettro di emissione ha dei massimi sulle frequenze proprie dell'atomo. Inoltre la larghezza del profilo fornisce la larghezza delle bande di emissione e si è visto che la larghezza del profilo a metà altezza è pari a  $\gamma$ .

Ora, a temperatura ambiente ( $T=300\text{ }^\circ\text{K}$ ) gli atomi hanno un'energia di circa  $10\text{ eV}$ , che corrisponde ad una frequenza  $\omega_0 \approx 10^{16}\text{ s}^{-1}$ . Poiché il raggio classico dell'elettrone è  $r_0 = 2.8 \times 10^{-13}\text{ cm}$ , ricordando l'espressione di  $\gamma$  e del raggio classico dell'elettrone:

$$\gamma = \frac{2}{3} \frac{e^2 \omega_0^2}{mc^3} \quad r_0 = \frac{e^4}{m^2 c^4}$$

si ha:

$$\gamma = \frac{2}{3} \frac{r_0}{c^3} \omega_0^2 \approx \frac{10^{-13}\text{ cm}}{10^{10}\text{ cm/s}} (10^{16})^2\text{ s}^{-1} = 10^9\text{ s}^{-1}$$

e dunque la larghezza del profilo di emissione è di molti ordini di grandezza minore della frequenza di emissione. Questo significa che *l'emissione avviene per righe piuttosto che per bande* ovvero che l'emissione è quasi monocromatica. Questo risultato è in accordo con i dati sperimentali e costituisce un successo del modello atomico di Lorentz, che è pur sempre – si ricordi – un modello classico.<sup>8</sup>

**Terzo caso:**  $\omega \ll \omega_0$ .

Si può trascurare in questo caso sia l' $\omega$  che compare nel primo termine al denominatore di  $\sigma$ , sia tutto il secondo termine, lasciando dunque:

$$\sigma = \sigma_T \frac{\omega^4}{(\omega^2 - \omega_0^2)^2 + (\gamma \omega_0^3 / \omega_0^2)^2} \simeq \sigma_T \frac{\omega^4}{\omega_0^4}$$

e dunque a basse frequenze la sezione d'urto va come  $\omega^4$ . Questo fatto venne usato da Rayleigh per spiegare il colore blu del cielo: poiché le frequenze di risonanza delle molecole che compongono l'atmosfera sono molto più alte delle frequenze del visibile e poiché la diffusione in questa approssimazione decresce come la quarta potenza della frequenza della radiazione incidente, la frequenza del blu è molto più diffusa della frequenza del rosso (*diffusione di Rayleigh*).

## 2.2 Teoria perturbativa semiclassica dell'interazione radiazione-

### materia.

#### Parte I: regole di selezione

L'approccio quantistico all'interazione radiazione-materia consiste nell'usare la teoria delle perturbazioni dipendenti dal tempo. Il modello è quello dell'elettrone la cui interazione col nucleo e con gli altri elettroni è descritta dal potenziale medio (metodo di Hartree-Fock o Thomas-Fermi) mentre l'onda incidente sull'elettrone è vista come una perturbazione dipendente dal tempo.

Si comincerà con l'esplicitare le caratteristiche dell'onda elettromagnetica, in particolare utilizzando particolari ipotesi semplificative sulla polarizzazione dell'onda. In queste ipotesi si potranno calcolare le espressioni dei campi e del potenziale vettore in funzione del tempo: si vedrà che si tratta di funzioni armoniche.

Dopo si passerà allo studio dell'Hamiltoniana di un elettrone di un atomo immerso in una radiazione elettromagnetica. Nell'espressione di questa Hamiltoniana è possibile individuare l'Hamiltoniana dell'atomo senza radiazione, più un termine che dipende dai campi oscillanti dell'onda e che può essere considerato come una perturbazione dipendente dal tempo. Successivamente si applicheranno delle approssimazioni a questo termine e si troverà la probabilità di transizione utilizzando la teoria delle perturbazioni indipendenti dal tempo.

Per semplicità, si considererà un'onda con le seguenti caratteristiche:

<sup>8</sup>Si vedrà che la teoria quantistica arriva (per altre vie) allo stesso risultato: la teoria quantistica "sussume" quindi la teoria classica.

- onda piana e monocromatica
- vettore d'onda (e quindi la direzione di propagazione) parallelo all'asse  $y$ . Dal fatto che l'onda è piana, se si propaga lungo  $y$  vuol dire che i campi dipendono solo da  $y$
- polarizzata linearmente lungo  $z$ : il campo elettrico oscilla pertanto lungo  $z$  e il campo magnetico lungo  $x$ . Nel seguito sarà trattato anche il caso di polarizzazione circolare.

Si supponga inoltre che le sorgenti dell'onda siano molto lontane, in modo che i campi presenti siano solo quelli dell'onda. Dall'elettromagnetismo classico si sa che nell'ipotesi di sorgenti lontane l'onda può essere descritta con il solo potenziale vettore, prendendo il potenziale scalare uguale a zero (scelta di Gauge). D'altra parte, si vuole qui sviluppare una teoria secondo il formalismo quantistico, e in questo formalismo occorre l'Hamiltoniana del sistema, che è espressa in termini dei potenziali e non dei campi (i campi forniscono le forze, che vanno bene per il formalismo classico). Si troverà quindi l'espressione del potenziale e dei campi che deriva dalle proprietà imposte all'onda.

### Potenziale Vettore

In elettromagnetismo classico il potenziale vettore, nella Gauge scelta,<sup>9</sup> soddisfa anche lui un'equazione delle onde:

$$\nabla^2 \vec{A} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{A}(\vec{r}, t)}{\partial t^2} = 0$$

e risolvendo l'equazione con le caratteristiche imposte sopra si ottiene:

$$\vec{A}(\vec{r}, t) = \vec{A}_0 e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)} + \vec{A}_0^* e^{-i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)}$$

per comodità di calcolo si utilizza la notazione complessa, cioè si suppone che l'ampiezza massima dell'oscillazione per ogni componente del potenziale vettore,  $A_{0_i}$  (con  $i = x, y, z$ ), sia una quantità complessa con un suo modulo ed una sua fase, la quale risulta fissata dalle condizioni iniziali (fase iniziale). L'unica quantità che riveste un significato fisico è la parte reale di queste e delle altre quantità complesse (i campi).

Si può sempre scegliere l'istante iniziale in modo che le tre componenti  $A_{0_i}$  siano numeri immaginari puri (scelta della fase iniziale).

Utilizzando le condizioni imposte sull'onda, si può semplificare le forma del potenziale vettore. La forma che lega campo elettrico e potenziale è:

$$\vec{E} = -\frac{1}{c} \frac{\partial \vec{A}(\vec{r}, t)}{\partial t} - \vec{\nabla}[U(\vec{r}, t) + \text{cost.}]$$

che con la scelta di Gauge opportuna si semplifica:

$$\vec{E} = -\frac{1}{c} \frac{\partial \vec{A}(\vec{r}, t)}{\partial t}$$

Poiché si è scelta l'onda polarizzata linearmente lungo  $z$  e poiché la derivata rispetto al tempo non influisce sulla direzione,<sup>10</sup> si può concludere che anche il *potenziale vettore ha componente solo lungo  $z$* .

Inoltre, siccome si è supposto che l'onda sia piana, il campo elettrico dipende solo da  $y$  ed essendo il potenziale vettore la derivata temporale del campo elettrico, anche il *potenziale vettore dipende spazialmente solo da  $y$* :

$$\vec{A} = A(y, t)$$

Il potenziale vettore può pertanto essere riscritto come:

$$A(y, t) = A_0 \hat{r}_z e^{i(ky - \omega t)} + A_0^* \hat{r}_z e^{-i(ky - \omega t)} \quad (k_y \equiv k) \quad (2.3)$$

<sup>9</sup>Quella in cui il potenziale scalare  $\phi$  è nullo.

<sup>10</sup>L'ampiezza massima  $A_0$  non dipende dal tempo e si può portare fuori della derivata.

che in forma trigonometrica assume l'aspetto:

$$\begin{aligned} A(y, t) &= i|A_0|e^{i(ky-\omega t)} - i|A_0|e^{-i(ky-\omega t)} = \\ &= i|A_0| \left[ e^{i(ky-\omega t)} - ie^{-i(ky-\omega t)} \right] = i|A_0| \sin(ky - \omega t) \end{aligned}$$

In questa forma trigonometrica il potenziale vettore è chiaramente un vettore diretto lungo  $z$ , reale, come deve essere per avere significato fisico.<sup>11</sup>

Si può quindi ricavare la forma esplicita dei campi in funzione del potenziale scalare. Poiché hanno entrambi una sola componente, si possono scrivere come dei scalari pur essendo effettivamente dei vettori. Dalle equazioni di Maxwell:

$$\begin{aligned} \vec{E} &= -\frac{1}{c} \frac{\partial \vec{A}(\vec{r}, t)}{\partial t} \\ \vec{B} &= \vec{\nabla} \times \vec{A}(\vec{r}, t) = \left( \frac{\partial A_z}{\partial y} - \frac{\partial A_y}{\partial z}, \frac{\partial A_x}{\partial z} - \frac{\partial A_z}{\partial x}, \frac{\partial A_x}{\partial x} - \frac{\partial A_x}{\partial y} \right) \end{aligned}$$

che esprimono la relazione tra il potenziale vettore e il campo elettrico e magnetico rispettivamente, si possono ricavare i campi in funzione del potenziale vettore, sia in forma esponenziale che in forma trigonometrica :

$$\begin{aligned} \vec{E}(\vec{r}, t) &= -\frac{1}{c} \frac{\partial \vec{A}(\vec{r}, t)}{\partial t} = 2\frac{1}{c}|A_0|\hat{r}_z \frac{\partial}{\partial t} \sin(ky - \omega t) = \\ &= -2\frac{\omega}{c}|A_0|\hat{r}_z \frac{\partial}{\partial t} \cos(ky - \omega t) \end{aligned}$$

per il campo magnetico si sa invece che l'unica componente diversa da zero è diretta lungo  $x$  e dipendendo il potenziale vettore solo da  $y$ , tutto si riduce a:

$$B(\vec{r}, t) = \vec{\nabla} \times \vec{A}(\vec{r}, t) = -2|A_0|\hat{r}_x \frac{\partial}{\partial t} \sin(ky - \omega t) = -2k|A_0|\hat{r}_x \cos(ky - \omega t)$$

denotando quindi con  $E_0$  e  $B_0$  le ampiezza massime dei campi:

$$E_0 = 2\frac{|A_0|\omega}{c} \quad B_0 = 2k|A_0|$$

si ricava per la forma oscillante trigonometrica dei campi:

$$\vec{E} = E_0\hat{r}_z \cos(ky - \omega t) \quad \vec{B} = B_0\hat{r}_x \cos(ky - \omega t)$$

### Hamiltoniana

Per descrivere il moto dell'elettrone nell'atomo si userà il potenziale centrale medio, ovvero l'Hamiltoniana:

$$H_0 = \frac{p^2}{2m} + V(r)$$

dove  $V(r)$  è appunto il potenziale centrale medio che descrive complessivamente l'interazione con gli altri elettroni ed il nucleo. Al tempo  $t = 0$ , quando l'onda incidente arriva sull'atomo, l'Hamiltoniana diventa:<sup>12</sup>

$$H = \frac{\left[ p - \frac{q}{c}\vec{A}(\vec{r}, t) \right]^2}{2m} + V(r) - \frac{q}{mc}\vec{S} \cdot \vec{B}$$

questa forma deve ora essere separata in una Hamiltoniana imperturbata, indipendente dal tempo, ed in una parte perturbativa (dipendente dal tempo).

<sup>11</sup> $A_0$  è un numero immaginario puro.

<sup>12</sup>Questa Hamiltoniana si ricava nel formalismo lagrangiano considerando la forza di Lorentz cui è soggetto l'elettrone e passando successivamente al formalismo Hamiltoniano.

Si noti innanzitutto che non ci sono problemi di ordinamento fra i due operatori che compaiono nel doppio prodotto del quadrato al primo termine. Infatti il potenziale vettore ha componente solo lungo  $z$  e dipende solo da  $y$ . Rimarrà quindi nel doppio prodotto solo la componente  $z$  della quantità di moto e la componente  $z$  del potenziale vettore nell'espressione in cui compare però solo l'operatore di posizione  $\hat{y}$ , il quale commuta con  $P_z$ . In pratica:

$$H = \frac{p^2}{2m} - \frac{q}{mc} \vec{p} \cdot \vec{A} + \frac{q^2}{2c^2 m} \vec{A}^2 + V(\vec{r}) - \frac{q}{mc} \vec{S} \cdot \vec{B} \equiv H_0 + W(t)$$

$$H_0 = \frac{p^2}{2m} + V(r) \quad W(t) = -\frac{q}{mc} \vec{p} \cdot \vec{A} - \frac{q}{mc} \vec{S} \cdot \vec{B} + \frac{q^2}{2c^2 m} \vec{A}^2$$

Si discuteranno ora le diverse approssimazioni che si possono fare relativamente al termine perturbativo. Si denotino con  $W_I(t)$ ,  $W_{II}(t)$  e  $W_{III}(t)$  rispettivamente i tre termini della perturbazione.

#### - Ipotesi di bassa intensità.

L'intensità dell'onda elettromagnetica è data dal modulo del vettore di Poynting (l'energia trasportata per unità di superficie è data dal flusso di questo vettore). Il valor medio su un periodo del modulo del vettore di Poynting (intensità) è:

$$I_0 = \frac{c}{8\pi} E_0^2$$

che è dunque proporzionale al quadrato dell'ampiezza del campo elettrico oscillante. A sua volta l'ampiezza massima del campo elettrico è proporzionale all'ampiezza del potenziale vettore oscillante  $A_0$  in quanto il campo elettrico è uguale alla derivata temporale del potenziale vettore.

Dunque nell'ipotesi che l'onda sia di debole intensità si potranno trascurare i termini proporzionali a  $A_0^2$  o di ordine superiore. Poiché in tale approssimazione la perturbazione dipende linearmente dall'intensità, si parla di *regime di perturbazione lineare*.<sup>13</sup> Il termine  $W_{III}(t)$ , quadratico in  $\vec{A}$ , sarà dunque trascurato in quanto segue.

#### - $W_{II}(t)$ trascurabile rispetto a $W_I(t)$ .

Se la lunghezza dell'onda incidente è dell'ordine di grandezza del visibile, allora il termine  $\vec{S} \cdot \vec{B}$  è trascurabile rispetto a  $\vec{p} \cdot \vec{A}$ .

Nel primo termine infatti è presente lo Spin, il cui ordine di grandezza è  $S$  – infatti gli autovalori sono  $m_s \hbar$  per  $S_z$  e  $s(s+1)\hbar$  per  $S^2$  – ed il campo magnetico, il cui ordine di grandezza è  $kA_0$ , con  $k$  numero d'onda. L'ordine di grandezza del primo termine è quindi  $q\hbar k A_0 / mc$ .

L'ordine di grandezza del secondo termine è  $pA_0 q / mc$  (dovuto al momento cinetico ed al potenziale vettore).

L'ordine di grandezza del rapporto è quindi:

$$\frac{q\hbar k A_0}{mc} \cdot \frac{mc}{pA_0 q} = \frac{\hbar k}{p}$$

poiché per il principio di indeterminazione  $\hbar/p$  è dell'ordine del raggio atomico di Bohr,  $a_0$ <sup>14</sup> mentre  $k = 2\pi/\lambda$ , ovvero dell'ordine di grandezza di  $1/\lambda$ , si ha infine che il rapporto dei due termini è  $a_0/\lambda$ .

Se la radiazione incidente è nel visibile  $\lambda \approx 1000 \text{ \AA}$ , siccome il raggio di Bohr  $a_0 \approx 1 \text{ \AA}$ , si ha:

$$\frac{W_{II}(t)}{W_I(t)} \simeq \frac{1}{1000}$$

ovvero che in definitiva nel visibile il termine  $\vec{S} \cdot \vec{B}$  è 1000 volte più piccolo del termine  $\vec{p} \cdot \vec{A}$ , dunque trascurabile in prima istanza.

<sup>13</sup>Vale la pena di notare che non si può certamente utilizzare questa approssimazione nel caso di un fascio LASER.

<sup>14</sup>Deriva direttamente dalla relazione di indeterminazione:

$$\Delta x \Delta p \approx \hbar$$

In queste ipotesi, la perturbazione si riduce al solo termine  $W_I(t)$ :

$$W_I(t) = -\frac{q}{mc} \vec{p} \cdot \vec{A}$$

Utilizzando l'espressione (2.3) del potenziale vettore ottenuta in precedenza imponendo le semplificazioni sulla forma dell'onda, si ricava la seguente espressione per la perturbazione:<sup>15</sup>

$$W(t) = -\frac{q}{mc} \hat{p}_z \left[ A_0 e^{i(ky - \omega t)} + A_0^* e^{-i(ky - \omega t)} \right] = -\frac{q}{mc} \hat{p}_z A_0 \left[ e^{iky} e^{-i\omega t} - e^{-iky} e^{i\omega t} \right]$$

L'esponenziale in  $y$  può essere sviluppato in serie di potenze intorno allo 0:

$$e^{\pm(iky)} = \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n \frac{(iky)^n}{n!} = 1 \pm iky - \frac{1}{2} k^2 y^2 + \dots$$

e a seconda di dove si intende arrestare la serie si otterranno diverse espressioni della perturbazione (diversi termini *aggiuntivi*) che saranno esaminati in seguito. **Questo sviluppo della perturbazione è estremamente importante e prende il nome di *sviluppo in serie di multipoli*.**

L'approssimazione più semplice consiste nel considerare solo il primo termine, si parla in questo caso di *approssimazione di dipolo elettrico*. La perturbazione assume quindi la forma:

$$W(t) = -\frac{qA_0}{mc} \hat{p}_z \left[ e^{-i\omega t} - e^{i\omega t} \right] = \frac{qA_0}{mc} \hat{p}_z \left[ e^{i\omega t} - e^{-i\omega t} \right] = \frac{qA_0}{mc} \hat{p}_z (2i \sin \omega t)$$

ricordando che tra l'ampiezza massima del potenziale vettore e l'ampiezza massima del campo sussiste la relazione:

$$E_0 = 2i \frac{A_0 \omega}{c}$$

la perturbazione in approssimazione di dipolo elettrico assume la forma:

$$W_{DE}(t) = \frac{qE_0}{\omega m} \hat{p}_z \sin \omega t$$

Tramite il teorema di Ehrenfest è possibile dimostrare che se sul sistema agisce la sola perturbazione di dipolo elettrico, l'elettrone si muove come se su di lui agisse solo un campo elettrico spazialmente uniforme oscillante nel tempo con frequenza  $\omega$  e con ampiezza pari a quella del campo elettrico dell'onda piana nell'origine.

Per ottenere la probabilità di transizione, secondo la teoria delle perturbazioni dipendenti dal tempo occorre calcolare l'elemento di matrice della perturbazione tra gli stati iniziale e finale. Si troverà dunque l'elemento di matrice del termine di perturbazione nell'approssimazione di dipolo elettrico tra lo stato iniziale e lo stato finale:

$$\langle \varphi_f | W_{DE}(t) | \varphi_i \rangle = \frac{qE_0}{\omega m} \sin \omega t \langle \varphi_f | \hat{p}_z | \varphi_i \rangle \quad (2.4)$$

È possibile semplificare questa espressione passando dall'elemento di matrice dell'operatore  $\hat{p}_z$  all'elemento dell'operatore  $\hat{z}$ . Per far ciò si calcolerà preliminarmente il commutatore di  $\hat{z}$  con  $H_0$ :

$$[\hat{z}, H_0] = \left[ \hat{z}, \frac{p^2}{2m} + V(r) \right] = \left[ \hat{z}, \frac{p^2}{2m} \right] + [\hat{z}, V(r)]$$

<sup>15</sup>Si ricordi che il potenziale vettore è diretto lungo  $z$  e che l'ampiezza massima è un numero immaginario puro.

ora, siccome  $[\hat{x}_i, \hat{x}_j] = 0$  e  $[\hat{x}_i, \hat{p}_j] = i\hbar\delta_{ij}$  si ha che il secondo commutatore è nullo, mentre per il primo vale:<sup>16</sup>

$$\begin{aligned} [\hat{z}, \frac{p^2}{2m}] &= [\hat{z}, \frac{\hat{p}_x^2 + \hat{p}_y^2 + \hat{p}_z^2}{2m}] = [\hat{z}, \frac{\hat{p}_z^2}{2m}] = \\ &= \frac{1}{2m} [\hat{z}, \hat{p}_z \hat{p}_z] = \frac{1}{2m} ([\hat{z}, \hat{p}_z] \hat{p}_z + \hat{p}_z [\hat{z}, \hat{p}_z]) = \frac{1}{2m} (i\hbar \hat{p}_z + \hat{p}_z i\hbar) = i\hbar \frac{\hat{p}_z}{m} \end{aligned}$$

si ha pertanto:

$$\begin{aligned} \langle \varphi_f | \hat{p}_z | \varphi_i \rangle &= \frac{m}{i\hbar} \langle \varphi_f | [\hat{z}, H_0] | \varphi_i \rangle = \\ &= \frac{m}{i\hbar} \langle \varphi_f | zH_0 - H_0z | \varphi_i \rangle = \\ &= \frac{m}{i\hbar} [\langle \varphi_f | zH_0 | \varphi_i \rangle - \langle \varphi_f | H_0z | \varphi_i \rangle] = \\ &= \frac{m}{i\hbar} [\langle \varphi_f | \hat{z} | \varphi_i \rangle E_i - E_f \langle \varphi_f | \hat{z} | \varphi_i \rangle] = \\ &= \frac{m}{i\hbar} [E_i - E_f] \langle \varphi_f | \hat{z} | \varphi_i \rangle = i \frac{m}{\hbar} [E_f - E_i] \langle \varphi_f | \hat{z} | \varphi_i \rangle \end{aligned}$$

e ricordando la definizione di *frequenza di Bohr*  $\omega_{fi} \equiv (E_f - E_i)/\hbar$ :

$$\langle \varphi_f | \hat{p}_z | \varphi_i \rangle = i\omega_{fi} m \langle \varphi_f | \hat{z} | \varphi_i \rangle$$

la (2.4) diventa:

$$\langle \varphi_f | W_{DE}(t) | \varphi_i \rangle = iqE_0 \frac{\omega_{fi}}{\omega} \langle \varphi_f | \hat{z} | \varphi_i \rangle \sin \omega t \quad (2.5)$$

Questo risultato sarà utilizzato spesso nel seguito, in particolare per sviluppare la teoria della perturbazione armonica in §2.3 e in §2.4.

## 2.3 Perturbazione armonica

In questo capitolo si tratta dapprima la transizione tra due stati dello spettro discreto di un non meglio specificato sistema (la cui Hamiltoniana sia però nota) soggetto ad una perturbazione armonica. Come casi particolari si studieranno il caso di una perturbazione costante e il caso in cui la perturbazione è costituita da un'onda elettromagnetica, ottenendo così delle espressioni approssimate delle probabilità di transizione.

In particolare, nel caso di un'onda elettromagnetica si utilizzeranno certi risultati sull'interazione tra la radiazione elettromagnetica e la materia ottenuti a parte (§2.2). Dapprima si vedrà il caso di un'onda monocromatica, passando in seguito al caso più realistico di un pacchetto d'onda, ottenendo così un'espressione della probabilità di transizione in funzione dell'intensità dell'onda che sarà utile in seguito per giustificare la teoria fenomenologica di Einstein (§2.6).

In seguito si studierà il caso di transizione da uno stato dello spettro discreto ad uno stato dello spettro continuo. Nell'ambito di questo secondo caso si studia dapprima il caso di perturbazione costante, ottenendo poi, con un piccolo "ritocco", il caso di perturbazione armonica.

### Transizione discreto $\rightarrow$ discreto

Si studierà prima in generale il caso di una perturbazione dipendente sinusoidalmente (o cosinusoidalmente) dal tempo che perturba un sistema con Hamiltoniana  $H_0$  il cui spettro discreto sia noto.

<sup>16</sup>Alternativamente, si può utilizzare direttamente la regola generale per i commutatori:

$$[\hat{q}_i, \mathcal{F}(\hat{q}, \hat{p})] = i\hbar \frac{\partial \mathcal{F}(\hat{q}, \hat{p})}{\partial \hat{p}_i}$$

dove  $\mathcal{F}(\hat{q}, \hat{p})$  è una funzione polinomiale di  $\hat{p}$  e  $\hat{q}$ .

Si considerino due certi autostati (dello spettro discreto) di  $H_0$ , che saranno definiti “iniziale” e “finale”:

$$\begin{aligned} H_0\varphi_i &= E_i\varphi_i \\ H_0\varphi_f &= E_f\varphi_f \end{aligned}$$

La teoria delle perturbazioni dipendenti dal tempo fornisce la probabilità di transizione dal primo al secondo stato qualora sul sistema agisca la perturbazione, cioè quando l'Hamiltoniana del sistema è:

$$H(t) = H_0 + W(t)$$

dove nel caso in esame la perturbazione risulta data da:

$$W(t) = W_0 \cos \omega t$$

La *probabilità di transizione* (approssimata al prim'ordine) è data in generale da:

$$P_{fi}(t) = \frac{1}{\hbar^2} \left| \int_0^t e^{i\omega_{fi}t'} W_{fi}(t') dt' \right|^2$$

dove

$$\omega_{fi} \equiv \frac{E_f - E_i}{\hbar} \quad W_{fi}(t') = \langle \varphi_f | W(t) | \varphi_i \rangle$$

Esplicitando la forma della perturbazione:

$$W(t) = W_0 \cos \omega t = \frac{W_0}{2} (e^{i\omega t} + e^{-i\omega t})$$

si ottiene:

$$P_{fi}(t) = \frac{|W_{0fi}|^2}{4\hbar^2} \left| \int_0^t [e^{i(\omega_{fi}+\omega)t'} + e^{i(\omega_{fi}-\omega)t'}] dt' \right|^2$$

dove evidentemente  $W_{0fi} = \langle \varphi_f | W_0 | \varphi_i \rangle$  è una costante che non dipende esplicitamente dal tempo e rappresenta l'elemento di matrice dell'ampiezza massima della perturbazione oscillante. Calcolando gli integrali si ottiene (per quello con il segno meno si segue evidentemente la stessa strada):

$$\int_0^t e^{i(\omega_{fi}+\omega)t'} dt' = \frac{e^{i(\omega_{fi}+\omega)t'}}{i(\omega_{fi}+\omega)} \Big|_0^t = -i \frac{e^{i(\omega_{fi}+\omega)t} - 1}{\omega_{fi} + \omega}$$

e dunque:<sup>17</sup>

$$P_{fi}(t) = \frac{|W_{0fi}|^2}{4\hbar^2} \left| \frac{e^{i(\omega_{fi}+\omega)t} - 1}{\omega_{fi} + \omega} + \frac{e^{i(\omega_{fi}-\omega)t} - 1}{\omega_{fi} - \omega} \right|^2 \quad (2.6)$$

Il primo termine nel modulo quadro viene detto *termine antirisonante*, il secondo *termine risonante*.

Si procederà ora a sviluppare ulteriormente il termine risonante per giungere ad una forma più sintetica. Il trattamento per quello antirisonante è simile.

$$\begin{aligned} \left| \frac{e^{i(\omega_{fi}+\omega)t} - 1}{\omega_{fi} + \omega} \right|^2 &= \left| e^{i(\omega_{fi}+\omega)t/2} \frac{e^{i(\omega_{fi}+\omega)t/2} - e^{-i(\omega_{fi}+\omega)t/2}}{\omega_{fi} + \omega} \right|^2 = \\ &= \left| e^{i(\omega_{fi}+\omega)t/2} \right|^2 \left| \frac{e^{i(\omega_{fi}+\omega)t/2} - e^{-i(\omega_{fi}+\omega)t/2}}{\omega_{fi} + \omega} \right|^2 \end{aligned}$$

Ora ricordando le formule di Eulero  $e^{ix} = \cos x + i \sin x$  e che il modulo di un esponenziale immaginario è 1<sup>(18)</sup>, il termine risonante assume la forma:

$$\left| \frac{2i \sin(\omega_{fi} - \omega)t/2}{\omega_{fi} - \omega} \right|^2 = \left| \frac{i \sin(\omega_{fi} - \omega)t/2}{(\omega_{fi} - \omega)/2} \right|^2$$

<sup>17</sup>Si noti che a causa del modulo il fattore immaginario  $i$  può essere eliminato.

<sup>18</sup>Infatti  $|e^{ix}| = |\cos x + i \sin x| = \cos^2 x + \sin^2 x = 1$ .

evidentemente, per l'unità immaginaria  $|i|^2 = 1$ , per cui il termine risonante diventa infine:

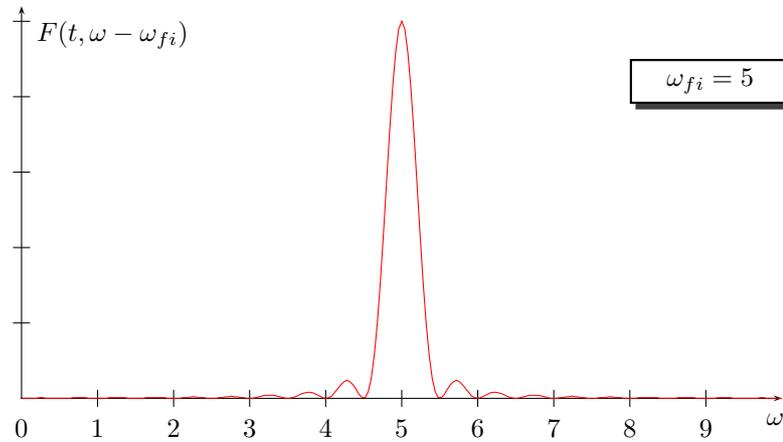
$$\left| \frac{\sin(\omega_{fi} - \omega)t/2}{(\omega_{fi} - \omega)/2} \right|^2$$

essendo questa ormai una quantità reale ed essendoci una elevazione al quadrato, il modulo diventa superfluo.

Si vedrà che in determinate circostanze è possibile trascurare il termine antirisonante ed il doppio prodotto, per cui in queste condizioni la probabilità di transizione diventa:

$$P_{fi}(t) = \frac{|W_{0fi}|^2}{4\hbar^2} F(t, \omega - \omega_{fi}) \quad F(t, \omega - \omega_{fi}) = \left[ \frac{\sin(\omega_{fi} - \omega)t/2}{(\omega_{fi} - \omega)/2} \right]^2$$

Dunque, fissato il tempo, la dipendenza della probabilità di transizione dalla frequenza  $\omega$  è contenuta nella funzione  $F(t, \omega - \omega_{fi})$ , che ha la tipica forma della diffrazione (unità arbitrarie):<sup>19</sup>



ovvero la probabilità di transizione ha una natura *risonante*. La probabilità è massima per  $\omega_{fi} = \omega$  dove risulta:<sup>20</sup>

$$\lim_{\omega \rightarrow \omega_{fi}} \frac{|W_{0fi}|^2}{4\hbar^2} \left[ \frac{\sin(\omega_{fi} - \omega)t/2}{(\omega_{fi} - \omega)/2} \right]^2 = \frac{|W_{0fi}|^2}{4\hbar^2} t^2$$

Si consideri ora la larghezza della regione compresa attorno al massimo e tra i primi due minimi. La condizione per i minimi è data evidentemente da:

$$\frac{(\omega_{fi} - \omega)t}{2} = k\pi$$

ed i primi due sono:

$$\frac{(\omega_{fi} - \omega)t}{2} = \pm\pi \quad \Rightarrow \quad \omega = \omega_{fi} \pm 2\frac{\pi}{t}$$

la larghezza del picco alla base è pertanto data da  $\Delta\omega = 4\pi/t$ . Si noti, per inciso, che il seno si annulla anche nell'origine, ma ovviamente qui per  $\omega = \omega_{fi}$  si ha il massimo assoluto.

Il primo massimo secondario si ha quando l'argomento del seno è pari a  $3\pi/2$ , e la probabilità vale:

$$\left[ \frac{\sin(\omega_{fi} - \omega)t/2}{(\omega_{fi} - \omega)/2} \right]^2 = \left[ \frac{\sin 3\pi/2}{3\pi/2} \right]^2 = \left( -\frac{2}{3\pi} \right)^2 \simeq 0.045$$

<sup>19</sup>Per il termine antirisonante si avrà un grafico perfettamente analogo, centrato però su  $-\omega_{fi}$ , in quanto in questo caso  $\omega_{fi} = -\omega$ . In altre parole, il simmetrico rispetto all'asse delle  $y$  di quello rappresentato qui.

<sup>20</sup>Si moltiplica e si divide per  $t^2$  e si utilizza il limite notevole

$$\lim_{x \rightarrow 0} \frac{\sin x}{x} = 1$$

dove in questo caso  $x = (\omega_{fi} - \omega)t/2$ .

Si vede quindi che la probabilità nel secondo massimo è circa il 4.5% della probabilità nel massimo centrale.

Si vedrà ora in che circostanze la probabilità è semplicemente proporzionale ad uno solo dei due termini (risonante o antirisonante) potendosi trascurare l'altro e il doppio prodotto (*termine di interferenza*). Queste circostanze riguardano la frequenza della perturbazione e il tempo. Si vedrà poi che c'è un preciso significato fisico dietro il fatto di poter trascurare un termine o l'altro.<sup>21</sup>

Si tenga bene a mente che la frequenza della radiazione  $\omega$  è una grandezza sempre positiva.

Si considerino i seguenti due valori notevoli della frequenza della perturbazione:

- $\omega \approx \omega_{fi}$ . In questo caso la frequenza di Bohr  $\omega_{fi} = (E_f - E_i)/\hbar$  è positiva. Dalla (2.6) si vede che è il termine antirisonante che resta. Siccome in questo caso l'energia finale è maggiore di quella iniziale, il termine risonante descrive un processo di assorbimento.
- $\omega \approx -\omega_{fi}$ . In questo caso invece la frequenza di Bohr  $\omega_{fi} = (E_f - E_i)/\hbar$  è negativa. Dalla (2.6) si vede che è il termine risonante che resta. Siccome in questo caso l'energia finale è minore di quella iniziale, il termine antirisonante descrive un processo di emissione.

La frequenza  $\omega$  può naturalmente assumere solo uno dei due valori  $\pm\omega_{fi}$  – quello positivo – mentre l'altro risulta inaccessibile. In pratica, stabiliti i due stati iniziale e finale tra cui si vuole la calcolare la probabilità di transizione, si può dire se il processo in questione è di emissione o di assorbimento: se lo stato finale ha meno energia, allora questa è stata emessa, e viceversa. Come conseguenza di questa scelta, dal punto di vista matematico, si ha il solo termine risonante oppure antirisonante, essendo trascurabile l'altro.

Ora che si è analizzato il comportamento dei termini risonante e antirisonante, si possono trarre le conclusioni su come e quando sia possibile considerare la probabilità di transizione come costituita solo da uno dei due termini, trascurando l'altro e il doppio prodotto (termine di interferenza).

*Ciò che permette di stabilire se sia possibile o meno approssimare la probabilità di transizione con un solo termine è il tempo.*

**Prima condizione sul tempo.** Si è visto che le zone in cui i termini risonante e antirisonante sono apprezzabilmente non nulli sono centrate attorno a  $|\omega_{fi}|$  e  $-|\omega_{fi}|$  rispettivamente e che l'ampiezza di queste zone è inversamente proporzionale a  $t$ .<sup>22</sup> Dunque affinché le due curve non si sovrappongano – e dunque non esistano zone di frequenza in cui il contributo di entrambe le curve sia comparabile – si deve imporre che le ampiezze siano minori di  $2\omega_{fi}$  e dunque:

$$t \gg \frac{2\pi}{\omega_{fi}} \quad (\text{prima condizione sul tempo})$$

In tali condizioni si ha che dove uno dei due termini è non nullo, l'altro è (quasi) nullo e dunque si può trascurare sia il termine (quasi) nullo sia il doppio prodotto, anch'esso evidentemente (quasi) nullo.

Indipendentemente dal poter o meno trascurare uno dei due termini, occorre un'altra condizione sul tempo:

**Seconda condizione sul tempo.** Se il tempo cresce indefinitamente, la probabilità di transizione diventa maggiore dell'unità, perdendo di significato. Si ricordi infatti che l'espressione ottenuta è la forma approssimata al primo ordine della teoria delle perturbazioni dipendenti dal tempo, la quale evidentemente perde di validità per  $t$  troppo grandi.

Si deve dunque imporre che  $t$  sia tale che almeno il massimo della probabilità sia minore di 1. Poiché tale probabilità massima vale  $|W_{0fi}|^2 t^2 / 4\hbar^2$ , la condizione da imporre è:

$$t \ll \frac{|W_{0fi}|}{2\hbar} \quad (\text{seconda condizione sul tempo})$$

Riassumendo, la condizione da richiedere sul tempo è:

$$\frac{|W_{0fi}|}{2\hbar} \gg t \gg \frac{2\pi}{\omega_{fi}}$$

<sup>21</sup>Si tratta, in effetti, dell'emissione o dell'assorbimento, come di vedrà fra breve.

<sup>22</sup>Infatti l'intervallo tra i primi due minimi è  $\Delta\omega = 4\pi/t$ .

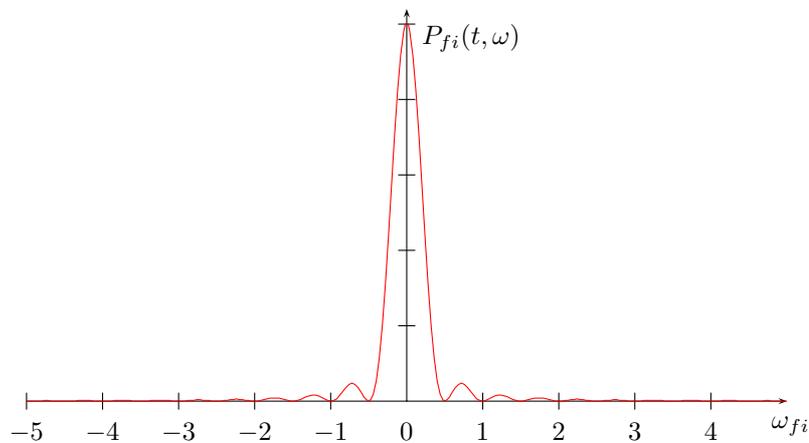
Se si mette in grafico la probabilità di transizione in funzione della frequenza di Bohr si ottiene pertanto una curva di risonanza e questo dice che la probabilità massima si ha tra stati che hanno la stessa energia. *Ma è scorretto qui enunciare un principio di conservazione dell'energia, in quanto esiste una probabilità di transizione non nulla anche se l'energia finale è leggermente diversa.*

### Caso particolare: perturbazione costante

Come caso particolare della perturbazione armonica si considererà il caso di una perturbazione costante, semplicemente ponendo  $\omega = 0$  nella (2.6). In questo caso il termine risonante e antirisonante sono uguali. Sviluppando i calcoli in maniera analoga a quanto fatto per la perturbazione oscillante si trova:

$$P_{fi}(t, \omega) = \frac{|W_{0fi}|^2 t^2}{4\hbar^2} \left[ \frac{\sin \omega_{fi} t/2}{\omega_{fi} t/2} \right]^2$$

il cui grafico è (unità arbitrarie):



Questo andamento mostra che nel caso di perturbazione costante le uniche transizioni che possono avvenire (o, più correttamente, quelle che hanno una probabilità di gran lunga maggiore delle altre) sono quelle tra stati con la stessa energia, ovvero stati degeneri in energia.

### Transizione discreto $\rightarrow$ continuo

Anche in questo caso si vuole ricavare un'espressione per la probabilità di transizione da un certo stato iniziale ad uno finale, dove però quest'ultimo appartiene allo spettro continuo.

Si parta dalla definizione generale e precisa della probabilità che un sistema nello stato  $|\varphi_i\rangle$  al tempo  $t = 0$  si trovi nello stato  $|\varphi_f\rangle$  al tempo  $t$ .

Al tempo  $t$  il sistema si troverà in uno stato  $|\psi(t)\rangle$  e se lo stato  $|\varphi_f\rangle$  fa parte dello spettro discreto i postulati della meccanica quantistica dicono che la probabilità è data da:

$$P_{fi}(t) = |\langle \varphi_f | \psi(t) \rangle|^2$$

se invece lo stato finale appartiene allo spettro continuo, la formula fornisce la *densità* di probabilità.

Si supponga che gli elementi dello spettro continuo di cui  $|\varphi_f\rangle$  fa parte siano identificabili per mezzo di un insieme di indici continui, tra cui l'energia, che saranno indicati con  $\alpha$ . Si può allora scrivere  $|\varphi_f\rangle = |\alpha\rangle$ . La formula riportata sopra è in questo caso la probabilità che il sistema, nello stato  $|\varphi_i\rangle$  al tempo  $t = 0$ , si trovi in uno stato appartenente all'intervallo  $\Delta\alpha$ . Questa probabilità si trova tramite un'integrazione sul parametro  $\alpha$ :

$$P_{\Delta\alpha} = \int_{\Delta\alpha} |\langle \alpha | \psi(t) \rangle|^2 d\alpha$$

È comodo a questo punto fare un cambio di coordinate evidenziando l'energia:  $|\alpha\rangle = |\beta, E\rangle$ , dove  $\beta$  racchiude gli eventuali parametri diversi dall'energia e  $E$  è – appunto – l'energia. Lo jacobiano

$\varrho(\beta, E)$  della trasformazione di coordinate è definito da  $d\alpha = \varrho(\beta, E)d\beta dE$  ed è chiamato *densità degli stati finali*. La probabilità di transizione è data pertanto da:

$$P_{\Delta\beta, \Delta E} = \int_{\Delta\beta, \Delta E} \varrho(\beta, E) |\langle \beta, E | \psi(t) \rangle|^2 d\beta dE$$

Si noti che fin qui non è stata fatta ancora alcuna approssimazione. Si è infatti utilizzata la sola definizione di probabilità data dai postulati della meccanica quantistica, e quindi si tratta, fra l'altro, ancora del sistema imperturbato di cui è noto lo spettro. Non è quindi ancora stata presa in considerazione alcuna perturbazione.

Si supponga dunque che sul sistema agisca una perturbazione o che comunque l'Hamiltoniana del sistema si possa dividere in una Hamiltoniana imperturbata di cui è noto lo spettro e una perturbazione, e si utilizzino i risultati della teoria perturbativa approssimata al primo ordine appena discussa per la transizione discreto  $\rightarrow$  discreto. Infatti, sebbene il significato delle quantità  $\langle \varphi_f | \psi(t) \rangle$  e  $\langle \alpha | \psi(t) \rangle$  cambi, si possono sviluppare gli stessi conti della teoria delle perturbazioni al primo ordine utilizzata nel primo caso.

Si supponga dapprima che sul sistema agisca una perturbazione costante, si può scrivere la seguente espressione approssimata della probabilità di transizione per una singola componente dell'intervallo di stati finali in considerazione:

$$|\langle \beta, E | \psi(t) \rangle|^2 \simeq \frac{1}{\hbar^2} |\langle \beta, E | \hat{W} | \varphi_i(t) \rangle|^2 \left[ \frac{\sin \omega_{fi} t / 2}{\omega_{fi} t / 2} \right]^2 \quad \omega_{fi} = \frac{E - E_i}{\hbar}$$

e dove  $E_i$  è l'energia dello stato finale, che è adesso un parametro continuo;  $\hat{W}$  è la perturbazione costante;  $\varphi_i$  lo stato iniziale. Per ottenere la probabilità di transizione si deve dunque ancora integrare sull'energia  $E$  e su  $\beta$ :

$$P_{\Delta\beta, \Delta E} = \frac{1}{\hbar^2} \int_{\Delta\beta, \Delta E} \varrho(\beta, E) |\langle \beta, E | \hat{W} | \varphi_i(t) \rangle|^2 \left[ \frac{\sin \omega_{fi} t / 2}{\omega_{fi} t / 2} \right]^2 d\beta dE$$

Si può ovviamente utilizzare lo stesso limite utilizzato nel caso precedente:

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \left[ \frac{\sin \omega_{fi} t / 2}{\omega_{fi} t / 2} \right]^2 = 2\hbar\pi t \delta(E - E_i)$$

Supponendo inoltre l'intervallo  $\Delta\beta \approx d\beta$  abbastanza piccolo da poter trascurare l'integrazione su  $\beta$ , e sia  $\beta_f$  il suo valore centrale. Nell'approssimazione di tempi abbastanza lunghi (in modo che valga il limite di sopra) si ha:

$$P_{\Delta\beta, \Delta E} = \frac{2\pi}{\hbar} \varrho(\beta_f, E_i) |\langle \beta_f, E_i | \hat{W} | \varphi_i(t) \rangle|^2 t d\beta$$

Questo, per le proprietà della funzione delta di Dirac, è vero solo se  $E_i \in \Delta E$ , altrimenti la probabilità risulta nulla. Questo è coerente con quanto visto nel caso discreto  $\rightarrow$  discreto: in caso di perturbazione costante le uniche transizioni possibili (o con probabilità apprezzabile) sono quelle tra stati degeneri in energia.

Infine, poiché questa probabilità dipende dal tempo in maniera lineare e dall'intervallo  $d\beta$ , per ottenere un'espressione per la probabilità di transizione per unità di tempo e per unità del parametro  $\beta$  si deriva rispetto al tempo  $t$  e rispetto a  $\beta$ :

$$\boxed{\mathcal{P}_{i \rightarrow f} = \frac{2\pi}{\hbar} \varrho(\beta_f, E_i) |\langle \beta_f, E_i | \hat{W} | \varphi_i(t) \rangle|^2} \quad (2.7)$$

questa, nota come **Regola Aurea di Fermi**, prevede che la probabilità di transizione sia una quantità che dipende solo dagli stati iniziale e finale. Si noti come l'informazione sullo stato finale sia contenuta solo in  $\beta_f$ .

### Caso Particolare: Perturbazione Armonica

Se la perturbazione non è costante, ma armonica:

$$\hat{W}(t) = W_0 \cos \omega t$$

si possono comunque utilizzare i risultati appena trovati. Infatti nel caso di perturbazione armonica si ha la seguente espressione approssimata per la probabilità di transizione della singola componente dell'intervallo di stati finali:

$$|\langle \beta, E | \psi(t) \rangle|^2 \simeq \frac{1}{\hbar^2} |\langle \beta, E | \hat{W} | \varphi_i(t) \rangle|^2 \left[ \frac{\sin(\omega_{fi} - \omega)t/2}{(\omega_{fi} - \omega)t/2} \right]^2$$

e per la probabilità totale occorre integrare su  $E$  e  $\beta$ :

$$P_{\Delta\beta, \Delta E} = \frac{1}{\hbar^2} \int_{\Delta\beta, \Delta E} \varrho(\beta, E) |\langle \beta, E | \hat{W} | \varphi_i(t) \rangle|^2 \left[ \frac{\sin(\omega_{fi} - \omega)t/2}{(\omega_{fi} - \omega)t/2} \right]^2 d\beta dE$$

ed utilizzando ancora il limite della funzione delta di Dirac, si ritrova:

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \left[ \frac{\sin(\omega_{fi} - \omega)t/2}{(\omega_{fi} - \omega)t/2} \right]^2 = 2\hbar\pi t \delta(\omega_{fi} - \omega) = 2\hbar\pi t \delta\left(\frac{E_f - E_i}{\hbar} - \omega\right)$$

e nell'ipotesi  $E_f \approx E_i + \hbar\omega$  si ricava:

$$\omega_{fi} \equiv \frac{E_f - E_i}{\hbar} = \frac{E_i + \hbar\omega - E_i}{\hbar} = \omega$$

ritrovandosi quindi nelle stesse condizioni precedenti.

## 2.4 Teoria perturbativa semiclassica dell'interazione radiazione-materia.

### Parte II: probabilità di transizione

Si utilizzeranno qui i risultati della prima parte dello studio dell'interazione della radiazione elettromagnetica con la materia, secondo l'approccio perturbativo semiclassico, per calcolare le probabilità di transizione. In particolare si utilizzerà l'approssimazione di risposta lineare, l'approssimazione di bassa intensità e l'approssimazione di dipolo elettrico. Inoltre si supporrà per iniziare che l'onda incidente sia monocromatica.

In tali approssimazioni si è visto che l'elemento di matrice della perturbazione è:

$$\langle \varphi_f | W_{DE}(t) | \varphi_i \rangle = iqE_0 \frac{\omega_{fi}}{\omega} \langle \varphi_f | \hat{z} | \varphi_i \rangle \sin \omega t$$

con  $E_0$  ampiezza massima del campo elettrico dell'onda e  $\hat{z}$  è la componente lungo l'asse  $z$  dell'operatore di posizione.

Si è visto (§2.3) che nel caso si possa considerare il solo termine risonante la probabilità di transizione è data in generale da:

$$\mathcal{P}_{i \rightarrow f}(t, \omega) = \frac{|\hat{W}_{0fi}|^2}{4\hbar^2} F(t, \omega - \omega_{fi})$$

Se si usa in questo contesto la formula (2.5) trovata nell'approssimazione di dipolo elettrico, si nota come nella probabilità di transizione compaia il modulo quadro dell'ampiezza massima del campo elettrico:

$$\begin{aligned} \mathcal{P}_{i \rightarrow f}(t, \omega) &= \frac{|qE_0 \frac{\omega_{fi}}{\omega} \langle \varphi_f | \hat{z} | \varphi_i \rangle|^2}{4\hbar^2} F(t, \omega - \omega_{fi}) = \\ &= \frac{q^2}{4\hbar^2} \left(\frac{\omega_{fi}}{\omega}\right)^2 |\langle \varphi_i | \hat{z} | \varphi_f \rangle|^2 E_0^2(\omega) F(t, \omega - \omega_{fi}) \end{aligned}$$

dove si è anche tenuto conto del fatto che in generale l'ampiezza massima del campo elettrico può dipendere dalla frequenza dell'onda.

Per quanto segue è preferibile esprimere la probabilità di transizione in funzione dell'intensità della componente monocromatica del pacchetto, invece del suo campo elettrico. Le due quantità sono legate dall'espressione:

$$\mathcal{I} = \frac{c}{\pi} E_0^2$$

dove  $\mathcal{I}$  denota l'intensità media in un periodo e  $E_0^2$  è il modulo dell'ampiezza massima del campo elettrico oscillante dell'onda. Con questa posizione si ricava la *probabilità di transizione dovuta ad un'onda monocromatica in funzione dell'intensità dell'onda*:

$$\mathcal{P}_{i \rightarrow f}(t, \omega) = \frac{q^2}{4\hbar^2} \left( \frac{\omega_{fi}}{\omega} \right)^2 |\langle \varphi_i | \hat{z} | \varphi_f \rangle|^2 \frac{8\pi}{c} \mathcal{I}(\omega) F(t, \omega - \omega_{fi}) \quad (2.8)$$

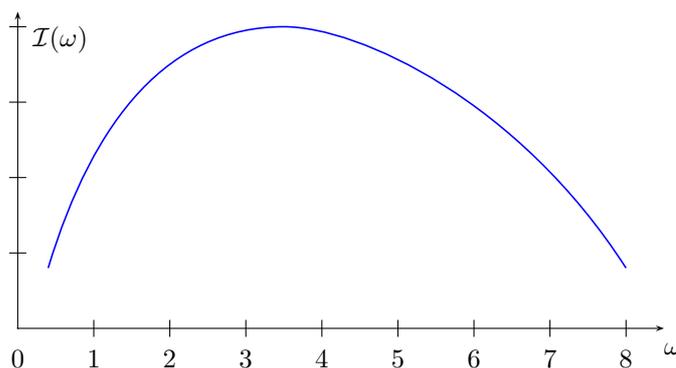
Come si vede, la probabilità di transizione dipende dalla frequenza dell'onda oltre che dal tempo.

Nella realtà, non esistono onde perfettamente monocromatiche, si avrà quindi a che fare – dal punto di vista matematico – con *pacchetti d'onda* costituiti dalla sovrapposizione di più onde monocromatiche con frequenza compresa fra  $\omega$  e  $\omega + \delta\omega$ . In questo caso, nell'applicare la teoria delle perturbazioni bisogna prima integrare sulla frequenza  $\omega$ <sup>(23)</sup> per ottenere l'elemento di matrice della perturbazione  $W_{fi}(t)$  e successivamente integrare sul tempo  $t$ .

In molti casi è possibile ipotizzare che non ci sia interazione fra le componenti monocromatiche del pacchetto d'onda: questa ipotesi permette di invertire l'ordine di integrazione e quindi di integrare prima sul tempo le singole componenti, ottenendo una densità di probabilità per intervallo di frequenza, e successivamente integrare sulla frequenza per ottenere la probabilità di transizione. Questa ipotesi prende il nome di *ipotesi di radiazione incoerente*.

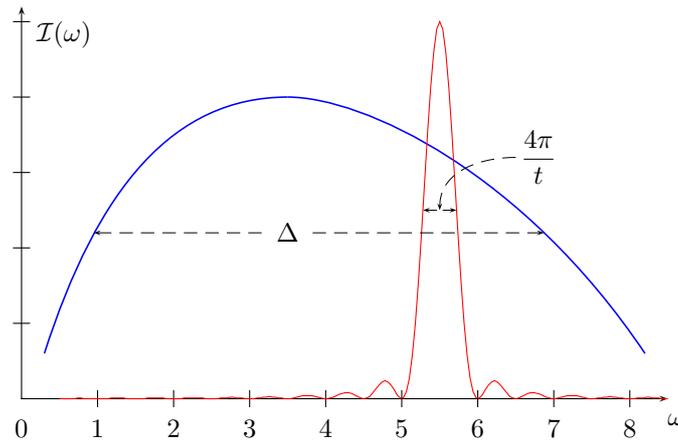
Nel caso di onda monocromatica, la probabilità di transizione dipende dalla frequenza sia direttamente sia tramite il termine risonante sia tramite l'intensità dell'onda che in generale dipende dalla frequenza. Nell'ipotesi di un pacchetto d'onda di radiazione incoerente, si deve prendere bene in considerazione la cosiddetta *densità spettrale*, cioè la funzione  $\mathcal{I}(\omega)$  che descrive la dipendenza dell'intensità dell'onda dalla frequenza. Per un pacchetto d'onda quindi la quantità  $\mathcal{I}(\omega)d\omega$  rappresenta l'intensità della radiazione con frequenza compresa fra  $\omega$  e  $\omega + d\omega$ .

Si supponga giusto per fissare le idee che questa distribuzione sia simile a quella di corpo nero:



Occorre ora integrare su  $\omega$ . Questo calcolo può essere grandemente semplificato grazie al seguente ragionamento. Si riconsideri la dipendenza da  $\omega$  della probabilità di transizione espressa in (2.8). È evidente la dipendenza esplicita dalla frequenza, c'è poi la dipendenza compresa nella distribuzione spettrale della radiazione  $\mathcal{I}(\omega)$ . Infine c'è la dipendenza nella funzione  $F(t, \omega - \omega_{fi})$  che rappresenta il termine risonante, e che ha quindi il tipico andamento della diffrazione centrata intorno a  $\omega_{fi}$  con ampiezza di picco pari a  $4\pi/t$ .

<sup>23</sup>Questo, in parole comuni, per "creare" prima il pacchetto d'onda a partire dalle singole componenti e poi integrare sul tempo.



Detta  $\Delta$  l'ampiezza dello spettro della radiazione incidente, ovvero l'intervallo in cui l'intensità è apprezzabilmente diversa da zero, se  $t$  è tale da soddisfare  $4\pi/t \ll \Delta$ , allora la funzione  $F(t, \omega - \omega_{fi})$  può essere approssimata da una delta di Dirac, cioè:

$$F(t, \omega - \omega_{fi}) \simeq 2\pi t \delta(\omega - \omega_{fi})$$

Si noti la dipendenza dal tempo  $t$ , che è importante. Il passaggio precedente ha una rigorosa giustificazione matematica, in quanto:

$$\lim_{t \rightarrow \infty} F(t, \omega - \omega_{fi}) = \lim_{t \rightarrow \infty} \left[ \frac{\sin(\omega_{fi} - \omega)t/2}{(\omega_{fi} - \omega)/2} \right]^2 = 2\pi t \delta(\omega - \omega_{fi})$$

per tempi sufficientemente lunghi quindi:

$$\mathcal{P}_{i \rightarrow f}(t, \omega) = \frac{q^2}{4\hbar^2} \left( \frac{\omega_{fi}}{\omega} \right) |\langle \varphi_i | \hat{z} | \varphi_f \rangle|^2 \frac{8\pi}{c} \mathcal{I} 2\pi t \delta(\omega - \omega_{fi}) d\omega$$

che in seguito all'integrazione su  $\omega$  dà la probabilità di transizione totale dovuta all'interazione con l'intero pacchetto d'onda:

$$\begin{aligned} \mathcal{P}_{i \rightarrow f}^{\text{tot.}}(t) &= \int_0^\infty \mathcal{P}_{i \rightarrow f}(t, \omega) d\omega = \\ &= \frac{q^2}{4\hbar^2} \left( \frac{\omega_{fi}}{\omega} \right) |\langle \varphi_i | \hat{z} | \varphi_f \rangle|^2 \frac{8\pi}{c} \mathcal{I} 2\pi t \delta(\omega - \omega_{fi}) d\omega \end{aligned}$$

ovvero (*probabilità di transizione nel caso di onda elettromagnetica*):

$$\boxed{\mathcal{P}_{i \rightarrow f}^{\text{tot.}}(t) = \frac{4\pi^2 q^2}{\hbar^2 c} |\langle \varphi_i | \hat{z} | \varphi_f \rangle|^2 \mathcal{I}(\omega_{fi}) t}$$

**Nota:** In maniera impropria si può dire che questa formula è valida per  $t \rightarrow \infty$ ; ma questo non è corretto. Prima di tutto non è possibile aspettare un tempo infinito, inoltre si deve tenere presente che poiché si è adoperata la teoria delle perturbazioni dipendenti dal tempo troncata al prim'ordine, si è in realtà imposto un limite superiore al tempo (seconda condizione sul tempo in §2.3).

Chiarito in quali condizioni è valida questa espressione della probabilità di transizione, si può apportare qualche modifica per ottenere una forma più semplice e che dipenda dalla densità di

energia trasportata dall'onda invece che dall'intensità. Questa relazione sarà utile per sviluppare la teoria fenomenologica di Einstein (§2.6).

La prima semplificazione consiste nel sostituire  $z$  con il vettore posizione  $\vec{r}$  e dividere tutto per 3. Per semplicità si ometterà in quanto segue l'apice "tot.":

$$\mathcal{P}_{i \rightarrow f}(t) = \frac{4\pi^2 q^2}{\hbar^2 c} |\langle \varphi_i | \vec{r} | \varphi_f \rangle|^2 \mathcal{I}(\omega_{fi}) t$$

In pratica, questo significa aver generalizzato al caso di onda polarizzata (linearmente) lungo una qualunque direzione  $\vec{r}$ . Facendo apparire la costante di struttura fine  $\alpha = q^2/\hbar c$  (si faccia caso che qui  $q$  indica la carica dell'elettrone):

$$\mathcal{P}_{i \rightarrow f}(t) = \frac{4\pi^2}{3\hbar} \alpha |\langle \varphi_i | \vec{r} | \varphi_f \rangle|^2 \mathcal{I}(\omega_{fi}) t$$

Si può infine esprimere la probabilità in termini della densità di energia per unità di volume associata all'onda elettromagnetica, invece che in termini dell'intensità, che sarà denotata con  $\rho$ .

Il legame fra intensità e densità di energia è  $n\mathcal{I} = \rho v_p$ , dove  $n$  denota l'indice di rifrazione del mezzo e  $v_p$  è la velocità di propagazione nel mezzo. Nel caso in esame il mezzo è costituito dal vuoto, quindi  $n = 1$  e  $v_p = c$ , dunque:

$$\boxed{\mathcal{P}_{i \rightarrow f}(t) = \frac{4\pi^2}{3\hbar} \alpha |\langle \varphi_i | \vec{r} | \varphi_f \rangle|^2 c \rho(\omega_{fi}) t} \quad (2.9)$$

Come anticipato, Einstein ha sviluppato una teoria fenomenologica partendo da questa formula e dopo aver trovato un'opportuna espressione per la densità di energia  $\rho$  trasportata da un'onda elettromagnetica.

## 2.5 Regole di selezione

Fin qui è stata impostata l'applicazione della teoria delle perturbazioni applicata allo studio dell'interazione tra onda elettromagnetica e atomo.

Si vuole ora calcolare gli elementi di matrice dei primi termini dello sviluppo in serie di multipoli della perturbazione. Si ricordi che per ottenere la probabilità di transizione una volta calcolati gli elementi di matrice, occorre effettuare l'integrazione sul tempo. In questo contesto non verrà portato fino in fondo il calcolo esplicito di queste probabilità di transizione. Piuttosto, in base alla forma di questi elementi di matrice e utilizzando l'ortogonalità delle armoniche sferiche, per ogni termine dello sviluppo in multipoli (ovvero per ogni ordine di approssimazione) si ricaveranno delle regole che stabiliscono tra quali coppie di stati esiste una probabilità non nulla di transizione.

### 2.5.1 Approssimazione di *Dipolo Elettrico*

Questa approssimazione consiste nel considerare solo il termine di ordine zero dello sviluppo in multipoli. Si è visto come sia possibile semplificare quest'espressione passando dall'elemento di matrice dell'operatore  $p_z$  all'elemento di matrice dell'operatore  $z$  (2.5):

$$\langle \varphi_f | W_{DE}(t) | \varphi_i \rangle = iqE_0 \frac{\omega_{fi}}{\omega} \langle \varphi_f | \hat{z} | \varphi_i \rangle \sin \omega t$$

A questo punto si deve calcolare la probabilità di transizione dallo stato  $\varphi_i$  allo stato  $\varphi_f$  (usando per la perturbazione l'approssimazione di dipolo elettrico). Tuttavia esplicitando le formule e sfruttando la proprietà di ortogonalità delle armoniche sferiche, si vedrà che per molte delle possibili scelte degli stati  $\varphi_i$  e  $\varphi_f$  questo elemento di matrice è nullo. Di conseguenza, integrando sul tempo che compare nell'espressione della probabilità di transizione, per questa particolare scelta degli stati iniziale e finale la probabilità di transizione è nulla.

Ci si limita qui a trovare delle regole che determinano se la probabilità di transizione è nulla o meno (in altri termini, se la transizione è permessa o no), senza calcolare esplicitamente con quale probabilità avvenga nel caso sia permessa.

Si consideri innanzitutto che si tratta di un integrale, e che l'operatore  $\hat{z}$  (operatore di moltiplicazione) viene sostituito dalla variabile  $z$ . Effettuando l'integrazione in coordinate sferiche si ha:

$$z = r \cos \theta$$

D'altra parte, per quanto riguarda gli stati iniziale e finale, si sa che sono autostati dell'Hamiltoniana imperturbata, che è un'Hamiltoniana di particella in campo centrale. È noto che le autofunzioni di tale Hamiltoniana hanno la forma di prodotto di una parte radiale moltiplicata per un'armonica sferica.

L'elemento di matrice che compare nell'espressione della probabilità di transizione in forma esplicita e limitandosi però alla sola integrazione sugli angoli (tralasciando quindi la parte radiale) è dato da:<sup>24</sup>

$$\int_{\mathcal{O}} Y_{l_f}^{*m_f}(\theta, \phi) \cos \theta Y_{l_i}^{m_i}(\theta, \phi) d\Omega$$

ed utilizzando la proprietà delle armoniche sferiche:

$$\cos \theta Y_l^m(\theta, \phi) = A_{l,m} Y_{l+1}^m(\theta, \phi) + B_{l,m} Y_{l-1}^m(\theta, \phi)$$

si ricava:

$$\begin{aligned} & \int_{\mathcal{O}} Y_{l_f}^{*m_f}(\theta, \phi) [A_{l_i, m_i} Y_{l_i+1}^{m_i}(\theta, \phi) + B_{l_i, m_i} Y_{l_i-1}^{m_i}(\theta, \phi)] d\Omega = \\ & = A_{l_i, m_i} \int_{\mathcal{O}} Y_{l_f}^{*m_f}(\theta, \phi) Y_{l_i+1}^{m_i}(\theta, \phi) d\Omega + B_{l_i, m_i} \int_{\mathcal{O}} Y_{l_f}^{*m_f}(\theta, \phi) Y_{l_i-1}^{m_i}(\theta, \phi) d\Omega \end{aligned}$$

poiché le armoniche sferiche sono ortonormali, la probabilità di transizione è non nulla solo se risulta (*regole di selezione di dipolo elettrico*):

$$\begin{cases} l_f - l_i \equiv \Delta l = \pm 1 \\ m_f - m_i \equiv \Delta m = 0 \end{cases}$$

*Polarizzazione Circolare.* Se la radiazione incidente è polarizzata in maniera diversa, si otterranno altre regole di selezione. In particolare, si consideri un'onda polarizzata circolarmente. Una tale onda si può sempre ottenere come sovrapposizione di due onde polarizzate linearmente, ad esempio di una con il campo elettrico lungo l'asse  $x$  e l'altra con il campo lungo l'asse  $z$ , entrambe propagantesi lungo l'asse  $y$ .

Per sgombrare il campo dai dubbi si noti subito che naturalmente la fisica non dipende dal sistema di riferimento. Le regole di selezione trovate sono basate sul fatto che l'onda fosse polarizzata linearmente lungo l'asse  $z$  (e questo per convenzione significa che il campo elettrico dell'onda oscilla lungo la direzione  $z$ ), che è sì arbitraria ma è quella della componente del momento angolare  $L_z$ , al cui numero quantico  $m_l$  si riferisce una delle regole.

Le formule sono analoghe a quelle per l'onda polarizzata linearmente, sostituendo a  $z$  la somma  $x + iy$ . In definitiva le regole di selezione nell'approssimazione di dipolo elettrico, se l'onda incidente è polarizzata circolarmente invece che linearmente sono:

$$\begin{cases} \Delta l = \pm 1 \\ \Delta m = \pm 1 \end{cases}$$

La differenza con il caso di onda polarizzata linearmente è quindi che ora anche  $m$  deve differire  $\pm 1$ . Se si tiene in conto anche dell'interazione spin-orbita, le regole di selezione nell'approssimazione di dipolo elettrico diventano:

$$\begin{cases} \Delta j = 0, \pm 1 \\ \Delta l = \pm 1 \\ \Delta m_j = 0, \pm 1 \end{cases}$$

<sup>24</sup>Con la notazione  $\int_{\mathcal{O}}$  si intende sempre un integrale esteso ad una sfera.

Se si utilizza un'approssimazione più accurata per la perturbazione, cioè si considerano i cosiddetti termini di *dipolo magnetico* e *quadrupolo elettrico*,<sup>25</sup> si ottengono altre regole di selezione. Si badi bene al fatto che questo non significa che le regole precedenti non sono valide, ma che *con un modello più accurato si vede che alcune transizioni proibite in prima approssimazione sono in realtà possibili*. Tuttavia la loro probabilità, seppure non nulla, è molto più bassa di quella delle transizioni permesse dalle regole di selezione di dipolo elettrico, che dunque in questo senso sono “più importanti”.

### 2.5.2 Approssimazione di *Dipolo Magnetico* e *Quadrupolo Elettrico*

Si ritorni al cosiddetto sviluppo in multipoli, cioè allo sviluppo rispetto alla variabile  $ky$  della parte spaziale dell'esponenziale che compare nell'espressione del potenziale vettore (§2.2):

$$e^{\pm(iky)} = \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n \frac{(iky)^n}{n!} = 1 \pm iky - \frac{1}{2}k^2y^2 + \dots$$

L'approssimazione di dipolo elettrico è consistita nell'arrestare questo sviluppo all'ordine zero, sostituendo l'esponenziale con 1. Si è visto che il potenziale vettore ha la forma (2.3), si cercherà ora la forma che assume il primo termine dello sviluppo. Si faccia attenzione: si intende qui proprio il termine al primo ordine dello sviluppo e non lo sviluppo *arrestato* al primo ordine.<sup>26</sup> Tale termine sarà indicato con  $W_I(t) - W_{DE}(t)$ .

$$\begin{aligned} A(y, t) &= i\hat{r}_z A_0 k y e^{-i\omega t} - i\hat{r}_z A_0^* k y e^{i\omega t} = \\ &= iA_0 k [e^{-i\omega t} + e^{i\omega t}] \hat{r}_z y = 2iA_0 k y \hat{r}_z \cos \omega t \end{aligned}$$

Si ricordi che  $A_0$  è un numero immaginario puro, quindi  $A_0^* = -A_0$ .

Il termine cercato della perturbazione, che era  $W_I(t) = -\frac{q}{mc} \vec{p} \cdot \vec{A}$ , è dunque:

$$[W_I(t) - W_{DE}(t)] = -2i \frac{q}{mc} A_0 k p_z y \cos \omega t$$

che ricordando la posizione fatta in precedenza  $B_0 = 2ikA_0$  diventa:

$$[W_I(t) - W_{DE}(t)] = -\frac{q}{mc} B_0 k p_z y \cos \omega t$$

Il termine  $p_z y$  può ora essere messo in una forma più utile:

$$\begin{aligned} p_z y &= p_z y - \frac{1}{2} z p_y + \frac{1}{2} z p_y = \frac{1}{2} z p_y + \frac{1}{2} z p_y - \frac{1}{2} z p_y + \frac{1}{2} z p_y = \\ &= \frac{1}{2} (p_z y - z p_y) + \frac{1}{2} (p_z y + z p_y) = \frac{1}{2} L_x + \frac{1}{2} (p_z y + z p_y) \end{aligned}$$

il primo termine è infatti la componente  $x$  del momento angolare. Il primo termine nello sviluppo della perturbazione è quindi:

$$[W_I(t) - W_{DE}(t)] = -\frac{q}{2mc} B_0 L_x \cos \omega t - \frac{q}{2mc} B_0 (p_z y + z p_y) \cos \omega t \quad (2.10)$$

Si ritorni ora a quando sono stati confrontati i due termini della perturbazione  $W_I(t)$  e  $W_{II}(t)$ :

$$\begin{aligned} W_I(t) &= \frac{q}{mc} \vec{p} \cdot \vec{A} \\ W_{II}(t) &= \frac{q}{mc} \vec{S} \cdot \vec{B} \end{aligned}$$

si era concluso in quel caso che nell'approssimazione di dipolo elettrico il termine  $W_{II}(t)$  era trascurabile rispetto al primo.

<sup>25</sup>Si ricordi lo sviluppo in multipoli in §2.2.

<sup>26</sup>L'ordine zero fornisce l'approssimazione di dipolo elettrico, come visto.

Ora si sta considerando invece il termine del primo ordine dello sviluppo in multipoli.<sup>27</sup> Il potenziale vettore che vi compare è pertanto dell'ordine di  $A_0ky$ , mentre l'ordine di grandezza di tutto il primo termine è  $pkA_0yq/mc$ .

Nel secondo termine compare lo spin, il cui ordine di grandezza è  $S$  e il campo magnetico, che è dell'ordine di  $kA_0$ , dunque l'ordine di grandezza del secondo termine è  $SkA_0q/mc$ .

L'ordine di grandezza del rapporto del primo sul secondo è quindi:

$$\frac{pkA_0yq}{mc} \cdot \frac{mc}{SkA_0q} = \frac{py}{S}$$

e poiché per il principio di indeterminazione  $S/p$  è dell'ordine di grandezza del raggio atomico di Bohr  $a_0$ , si ottiene infine che il rapporto dei due termini è  $y/a_0$ , e pertanto i due termini sono dello stesso ordine di grandezza. Il termine  $W_{II}(t)$  non può quindi essere trascurato al primo ordine.

Il primo termine della correzione (2.10) insieme al termine  $W_{II}(t)$ , che si è appena visto essere non trascurabile, costituiscono il cosiddetto *termine di dipolo magnetico* della perturbazione:

$$W_{DM}(t) = -\frac{q}{2mc}B_0L_x \cos \omega t - \frac{q}{mc}\vec{S} \cdot \vec{B}$$

se si prende in considerazione il fatto che il campo magnetico  $\vec{B}$  ha componente<sup>28</sup> solo lungo  $x$  e sviluppando anche l'esponenziale presente in questo termine arrestandosi però stavolta all'ordine zero (ovvero ponendo brutalmente  $e^{\pm ikx} = 1$ ) si ha che  $\vec{B}(\vec{r}, t) = B_0\hat{r}_x \cos \omega t$  e quindi mettendo banalmente in evidenza (elemento di matrice di dipolo magnetico semplificato):

$$W_{DM}(t) = -\frac{q}{2mc}B_0(L_x + 2S_x) \cos \omega t \quad (2.11)$$

L'altro termine della perturbazione (2.10):

$$W_{QE}(t) = -\frac{q}{2mc}B_0(p_z y + z p_y) \cos \omega t$$

prende invece il nome di *termine di quadrupolo elettrico*.

In questo termine, vale  $\hat{p}_z \hat{y} + \hat{z} \hat{p}_y = \hat{y} \hat{p}_z + \hat{z} \hat{p}_y$ , infatti  $\hat{y}$  e  $\hat{p}_z$  commutano, così come  $\hat{z}$  e  $\hat{p}_y$ .

Si è inoltre già visto trattando il termine di dipolo elettrico<sup>29</sup> che vale:

$$p_i = \frac{m}{i\hbar}[q_i, H_0]$$

con  $q_i$  variabile posizione coniugata di  $p_i$ . In particolare quindi:

$$p_y = \frac{m}{i\hbar}[y, H_0] = -i\frac{m}{\hbar}[y, H_0]$$

quindi facendo comparire i commutatori nel termine di quadrupolo elettrico:

$$\begin{aligned} yp_z + zp_y &= -i\frac{m}{\hbar}(y[z, H_0] + [y, H_0]z) = \\ &= -i\frac{m}{\hbar}[y(zH_0 - H_0z) + (yH_0 - H_0y)] = \\ &= -i\frac{m}{\hbar}[yzH_0 - yH_0z + yH_0z - H_0yz] = \\ &= -i\frac{m}{\hbar}[yzH_0 - H_0yz] \end{aligned}$$

per l'elemento di matrice si ha quindi:

$$\begin{aligned} \langle \varphi_f | yp_z + zp_y | \varphi_i \rangle &= -i\frac{m}{\hbar}\langle \varphi_f | yzH_0 - H_0yz | \varphi_i \rangle = \\ &= -i\frac{m}{\hbar}\langle \varphi_f | yzH_0 | \varphi_i \rangle - \langle \varphi_f | H_0yz | \varphi_i \rangle = \\ &= -i\frac{m}{\hbar}\langle \varphi_f | yz | \varphi_i \rangle [E_i - E_f] = \\ &= -im\omega_{fi}\langle \varphi_f | yz | \varphi_i \rangle \end{aligned}$$

<sup>27</sup>Si sta cioè sostituendo l'esponenziale  $e^{\pm iky}$  non con 1, ma con  $\pm ky$ .

<sup>28</sup>Sempre nelle ipotesi semplificative fatte in §2.2.

<sup>29</sup>Si riveda il calcolo per passare dalla (2.4) alla (2.5).

e per la correzione di quadrupolo elettrico infine:

$$\begin{aligned}\langle \varphi_f | W_{QE}(t) | \varphi_i \rangle &= -\frac{q}{2mc} B_0 \langle \varphi_f | yp_z + p_y z | \varphi_i \rangle \cos \omega t = \\ &= -i \frac{q}{2c} \omega_{fi} B_0 \langle \varphi_f | yz | \varphi_i \rangle \cos \omega t\end{aligned}$$

per scrivere infine il termine di quadrupolo elettrico in termini del campo elettrico basta ricordare le posizioni fatte in precedenza:

$$E_0 = 2i \frac{\omega}{c} A_0 \quad B_0 = 2ikA_0$$

da cui si ricava immediatamente:

$$B_0 = \frac{ck}{\omega} E_0$$

ovvero per la forma semplificata dell'elemento di matrice di quadrupolo elettrico:

$$\langle \varphi_f | W_{QE}(t) | \varphi_i \rangle = -i \frac{qk}{2} \frac{\omega_{fi}}{\omega} E_0 \cos \omega t \langle \varphi_f | yz | \varphi_i \rangle \quad (2.12)$$

*Se si fosse presa in considerazione una polarizzazione diversa si sarebbero ottenute altre combinazioni lineari e quindi altre componenti di quello che in realtà è un tensore: il **tensore di quadrupolo elettrico**.*

Si noti che la probabilità di transizione di quadrupolo elettrico è di gran lunga inferiore alle precedenti, sia di dipolo elettrico che di dipolo magnetico. Infatti, a parte gli elementi di matrice, i fattori sono uguali tranne che in quest'ultima compare un  $k$ . Ora,  $k = 2\pi/\lambda$  e  $\lambda$  nel visibile è circa 1000 Å. Inoltre, la probabilità è data dal quadrato di questa espressione: dunque questa risulta un milione di volte più piccola delle precedenti.

Avendo finalmente ricavato la forma degli elementi di matrice del primo termine perturbativo, occorre ora calcolare in quali casi la probabilità di transizione risulta diversa da zero. Dalla forma dell'elemento di matrice (2.11) risulta chiaramente:

$$\langle \varphi_f | W_{DM}(t) | \varphi_i \rangle \propto \langle \varphi_f | L_x + 2S_x | \varphi_i \rangle = \langle l_f, m_{l_f}, m_{s_f} | L_x + 2S_x | l_i, m_{l_i}, m_{s_i} \rangle$$

si noti che  $L_x$  e  $S_x$  commutano con  $L^2$  e  $S^2$ , ovvero che questi quattro operatori ammettono una base di autostati in comune. Ora,  $L_x$  e  $S_x$  non cambiano il valore di  $l$  e  $s$ , per cui dall'ortonormalità delle funzione discende che l'unico elemento di matrice non nullo si ha quando  $l_f = l_i$ . Scrivendo invece gli operatori  $l_i$  e  $s_i$  in termini degli operatori gradino:

$$\frac{1}{2} \langle l_f, m_{l_f}, m_{s_f} | L_+ + L_- | l_i, m_{l_i}, m_{s_i} \rangle = \langle l_f, m_{l_f}, m_{s_f} | S_+ + S_- | l_i, m_{l_i}, m_{s_i} \rangle$$

si evince che gli unici elementi di matrice diversi da zero sono quando i numeri quantici  $m_l$  e  $m_s$  variano di un'unità

Le regole di selezione di dipolo magnetico sono pertanto:

$$\begin{cases} \Delta l &= 0 \\ \Delta m_l &= \pm 1 \\ \Delta m_s &= \pm 1 \end{cases}$$

Il calcolo per il termine di quadrupolo elettrico segue la stessa strada di quello del termine di dipolo elettrico. Si possono ancora utilizzare le solite considerazioni sulla parità delle funzioni. Infatti, dalla forma dell'elemento trovata in (2.12) si vede che bisogna calcolare l'operatore  $yz$  tra due armoniche sferiche. L'operatore  $zy$  è pari (sia  $z$  che  $y$  sono infatti dispari) quindi anche le armoniche sferiche devono avere una parità in modo che il loro prodotto sia pari, e quindi tutto l'integrando sia pari a sua volta e risulti non nullo. Poiché la parità delle armoniche sferiche è regolata da  $l$ , affinché la parità delle due armoniche sferiche sia la stessa deve risultare  $\Delta l = 0, \pm 2, \dots$

In particolare, il prodotto  $zy$  può essere riscritto in termini di armoniche sferiche in quanto:<sup>30</sup>

$$zy = (r \cos \theta)(r \sin \theta \sin \phi) = r^2 \cos \theta \sin \theta \sin \phi \propto Y_2^1(\theta, \phi) + Y_2^{-1}(\theta, \phi)$$

che permette di vedere che nella parte angolare dell'elemento di matrice esistono dei termini:

$$\int_{\mathcal{O}} Y_{l_f}^{*m_f}(\theta, \phi) Y_2^{\pm 1}(\theta, \phi) Y_{l_i}^{m_i}(\theta, \phi) d\Omega$$

e dalle proprietà di ortonormalità delle armoniche sferiche si ricava che gli unici termini non zero sono quando si verifica  $m_f + 2 + m_i = 0$  e  $l_f \pm 1 - l_i$  è pari (regole di selezione di quadrupolo elettrico):

$$\begin{cases} \Delta l & = 0, \pm 2 \\ \Delta m_s & = 0, \pm 1, \pm 2 \end{cases}$$

Per i casi di polarizzazione circolare saranno presenti altri prodotti di due coordinate (esprimibile a loro volta tramite anche il termine  $Y_2^0(\theta, \phi)$ , che dà origine alla regola  $\Delta m_s = 0$  di sopra). Questo risulta legato al fatto che il tensore di quadrupolo elettrico è un tensore simmetrico che contiene tutti i possibili prodotti di due delle tre coordinate  $x$ ,  $y$ , e  $z$ .

Si noti che le transizioni di dipolo elettrico e di quadrupolo elettrico non sono mutuamente esclusive, mentre entrambe lo sono rispetto alle transizioni di dipolo magnetico.

## 2.6 Teoria fenomenologica di Einstein

Si tratterà ora la teoria fenomenologica sviluppata da Einstein per descrivere le velocità di transizione (altrove dette probabilità di transizione, o "transition rates") relative ai fenomeni di

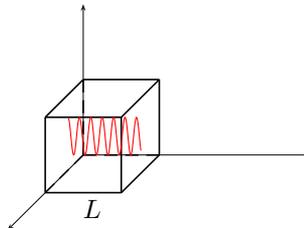
- emissione spontanea
- emissione indotta
- assorbimento indotto

che si hanno tra un sistema a due livelli e la radiazione elettromagnetica all'equilibrio termodinamico in una cavità.

Prima di introdurre la teoria fenomenologica di Einstein, bisogna però trattare un argomento ad essa propedeutico.

### 2.6.1 Densità di energia della radiazione in una cavità

Si supponga di avere un campo elettromagnetico libero<sup>31</sup> che si propaga in una cavità cubica di spigolo  $L$  e che ha raggiunto l'equilibrio termodinamico.



<sup>30</sup>Si tenga presente che

$$Y_2^{\pm 1}(\theta, \phi) = -\sqrt{\frac{15}{8\pi}} \sin \theta \cos \theta e^{\pm i\phi}$$

<sup>31</sup>Cioè in assenza di sorgenti.

Si vuole calcolare quante sono le possibili componenti monocromatiche della radiazione presenti nella cavità.

Innanzitutto si ipotizzi che il volume della cavità sia abbastanza grande da rendere questa densità indipendente dalle condizioni al contorno. Nell'ipotesi di campo elettromagnetico libero, i campi soddisfano l'equazione delle onde:

$$\begin{aligned}\nabla^2 \vec{E} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} &= 0 \\ \nabla^2 \vec{B} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{B}}{\partial t^2} &= 0\end{aligned}$$

In seguito si svilupperanno i calcoli solo per il campo elettrico.

Passando alle trasformate di Fourier, si ottengono le cosiddette equazioni di Helmholtz:

$$\nabla^2 \vec{\mathcal{E}}(\vec{r}, \omega) = \frac{\omega^2}{c^2} \vec{\mathcal{E}}(\vec{r}, \omega)$$

ovvero, esplicitamente (e ponendo  $k \equiv \omega/c$ ):

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2} \vec{\mathcal{E}}(\vec{r}, \omega) + \frac{\partial^2}{\partial y^2} \vec{\mathcal{E}}(\vec{r}, \omega) + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \vec{\mathcal{E}}(\vec{r}, \omega) = -k^2 \vec{\mathcal{E}}(\vec{r}, \omega)$$

$\omega$  è la pulsazione dell'onda e  $c$  è la sua velocità di propagazione, quindi  $k$  è il numero d'onda. L'equazione di Helmholtz è risolvibile per separazione di variabili, ponendo quindi:

$$\vec{\mathcal{E}}(\vec{r}, \omega) = \vec{\mathcal{E}}(\omega) \vec{X}(x) \vec{Y}(y) \vec{Z}(z)$$

l'equazione si disaccoppia nelle tre:

$$\begin{cases} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \vec{X}(x) + k_x^2 \vec{X}(x) = 0 \\ \frac{\partial^2}{\partial y^2} \vec{Y}(y) + k_y^2 \vec{Y}(y) = 0 \\ \frac{\partial^2}{\partial z^2} \vec{Z}(z) + k_z^2 \vec{Z}(z) = 0 \end{cases}$$

con la condizione  $k_x^2 + k_y^2 + k_z^2 = k^2$  (costanti di separazione) e che ammette soluzioni del tipo:

$$\begin{cases} \vec{X}(x) = \vec{A}_x \sin k_x x + \vec{B}_x \cos k_x x \\ \vec{Y}(y) = \vec{A}_y \sin k_y y + \vec{B}_y \cos k_y y \\ \vec{Z}(z) = \vec{A}_z \sin k_z z + \vec{B}_z \cos k_z z \end{cases}$$

il che implica evidentemente che la trasformata dei campi deve avere la forma:

$$\vec{\mathcal{E}}(\vec{r}, \omega) = \vec{\mathcal{E}}(\omega) \left[ \vec{A}_x \sin k_x x + \vec{B}_x \cos k_x x \right] \left[ \vec{A}_y \sin k_y y + \vec{B}_y \cos k_y y \right] \left[ \vec{A}_z \sin k_z z + \vec{B}_z \cos k_z z \right]$$

Occorre ora determinare le costanti imponendo le condizioni al contorno, le condizioni imposte non saranno però sufficienti a determinare tutte le costanti. In particolare, si imporrà che le pareti siano conduttrici e quindi che i campi sulle pareti siano perpendicolari alle stesse. Questo si traduce nelle condizioni:

condiz. su $\mathcal{E}_x$	condiz. su $\mathcal{E}_y$	condiz. su $\mathcal{E}_z$	
$\mathcal{E}_x _{x=0} \neq 0$	$\mathcal{E}_y _{x=0} = 0$	$\mathcal{E}_z _{x=0} = 0$	condiz. sul piano $yz$
$\mathcal{E}_x _{y=0} = 0$	$\mathcal{E}_y _{y=0} \neq 0$	$\mathcal{E}_z _{y=0} = 0$	condiz. sul piano $xz$
$\mathcal{E}_x _{z=0} = 0$	$\mathcal{E}_y _{z=0} = 0$	$\mathcal{E}_z _{z=0} \neq 0$	condiz. sul piano $xy$

Imponendo queste condizioni si ottiene:

$$\begin{cases} \mathcal{E}_x = \mathcal{E}_{0_x} \cos k_x x \cdot \sin k_y y \cdot \sin k_z z \\ \mathcal{E}_y = \mathcal{E}_{0_y} \sin k_x x \cdot \cos k_y y \cdot \sin k_z z \\ \mathcal{E}_z = \mathcal{E}_{0_z} \sin k_x x \cdot \sin k_y y \cdot \cos k_z z \end{cases}$$

Con queste condizioni il campo è perpendicolare alle pareti complanari ai piani coordinati come richiesto, ma non nullo in modo da evitare la soluzione banale ovunque nulla. Occorre poi imporre l'annullamento delle soluzioni sulle altre tre superfici a distanza  $L$  dai tre piani coordinati e parallele ad essi, e quindi imporre ulteriori condizioni sulle tre funzioni:

condiz. su $\mathcal{E}_x$	condiz. su $\mathcal{E}_y$	condiz. su $\mathcal{E}_z$	
$\mathcal{E}_x _{x=L} \neq 0$	$\mathcal{E}_y _{x=L} = 0$	$\mathcal{E}_z _{x=L} = 0$	condiz. sul piano $yz$
$\mathcal{E}_x _{y=L} = 0$	$\mathcal{E}_y _{y=L} \neq 0$	$\mathcal{E}_z _{y=L} = 0$	condiz. sul piano $xz$
$\mathcal{E}_x _{z=L} = 0$	$\mathcal{E}_y _{z=L} = 0$	$\mathcal{E}_z _{z=L} \neq 0$	condiz. sul piano $xy$

che esplicitate permettono di ottenere le seguenti condizioni:

$$\begin{cases} \mathcal{E}_x(L, y, z) = \mathcal{E}_{0_x} \cos k_x L \cdot \sin k_y y \cdot \sin k_z z \neq 0 \\ \mathcal{E}_x(x, L, z) = \mathcal{E}_{0_x} \cos k_x x \cdot \sin k_y L \cdot \sin k_z z = 0 \\ \mathcal{E}_x(x, y, L) = \mathcal{E}_{0_x} \cos k_x x \cdot \sin k_y y \cdot \sin k_z L = 0 \\ \\ \mathcal{E}_y(L, y, z) = \mathcal{E}_{0_y} \sin k_x L \cdot \cos k_y y \cdot \sin k_z z = 0 \\ \mathcal{E}_y(x, L, z) = \mathcal{E}_{0_y} \sin k_x x \cdot \cos k_y L \cdot \sin k_z z \neq 0 \\ \mathcal{E}_y(x, y, L) = \mathcal{E}_{0_y} \sin k_x x \cdot \cos k_y y \cdot \sin k_z L = 0 \\ \\ \mathcal{E}_z(L, y, z) = \mathcal{E}_{0_z} \sin k_x L \cdot \sin k_y y \cdot \cos k_z z = 0 \\ \mathcal{E}_z(x, L, z) = \mathcal{E}_{0_z} \sin k_x x \cdot \sin k_y L \cdot \cos k_z z = 0 \\ \mathcal{E}_z(x, y, L) = \mathcal{E}_{0_z} \sin k_x x \cdot \sin k_y y \cdot \cos k_z L \neq 0 \end{cases}$$

Questo sistema di equazioni e disequazioni equivale ad imporre che siano nulli i seni calcolati in  $L$ :

$$\sin k_x L = 0 \quad \sin k_y L = 0 \quad \sin k_z L = 0$$

e quindi:

$$\begin{cases} k_x L = n_x \pi & \Rightarrow & k_x = n_x \frac{\pi}{L} \\ k_y L = n_y \pi & \Rightarrow & k_y = n_y \frac{\pi}{L} \\ k_z L = n_z \pi & \Rightarrow & k_z = n_z \frac{\pi}{L} \end{cases}$$

Ricordando che  $k = \omega/c$  è il numero d'onda, da queste condizioni discende che non tutte le possibili componenti monocromatiche della radiazione possono essere presenti all'equilibrio nella cavità (si dice che ci sono solo alcune *frequenze permesse*). Per ottenere il numero di *modi* elettromagnetici, cioè il numero di frequenze permesse, si utilizzerà l'approccio geometrico già seguito in occasione del metodo di Thomas–Fermi (§1.5):

1. Le terne di valori permessi per  $k_x$ ,  $k_y$  e  $k_z$  sono rappresentabili come punti di un reticolo tridimensionale di passo  $\pi/L$ ,
2. Se lo spigolo della scatola è molto grande rispetto alle lunghezze d'onda in gioco, si può trattare il reticolo come continuo,
3. Poiché valori di  $k$ , e quindi di  $\omega$ , che differiscono per il segno “originano” la stessa onda (la frequenza negativa non ha senso), ci si può limitare all'ottante positivo,

4. Poiché si vuole ottenere la densità dei modi di oscillazione, qui interessa sapere quante sono le componenti monocromatiche con  $k$  compreso tra  $|k|$  e  $|k + dk|$ . Si calcola quindi il volume di una corona sferica compresa nel primo ottante e di raggi  $|k|$  e  $|k + dk|$ . Il volume di una corona sferica di raggi  $|k|$  e  $|k + dk|$  è  $4\pi|k|2dk$ , e dividendo per 8 si ottiene l'ottante :  $\frac{4\pi}{8}|k|^2 dk$ .
5. Per sapere quanti punti del reticolo cadono in questo volume, si divide questo volume per il cubetto che ha lo spigolo pari al passo del reticolo :  $\frac{4\pi}{8}|k|^2 \left(\frac{L}{\pi}\right)^3 dk$ .
6. Infine, per ottenere il numero di modi, si deve moltiplicare per due, perché per ogni fissata terna di valori  $k_x$ ,  $k_y$  e  $k_z$  si possono avere due diverse polarizzazioni dell'onda.<sup>32</sup>

In definitiva il numero di modi con numero d'onda compreso fra  $k$  e  $k + dk$  contenuto in una scatola di volume  $L^3$  (si noti che in realtà si tratta di una densità rispetto al numero d'onda) è dato da:

$$2 \frac{1}{8} 4\pi k^2 \left(\frac{L}{\pi}\right)^3 dk = \frac{k^2}{\pi^2} L^3 dk$$

la densità rispetto al volume di modi (ovvero il numero di modi per unità di volume) si ottiene dividendo appunto per il volume:  $\frac{k^2}{\pi^2} dk$ . Passando poi dal numero d'onda  $k$  alla frequenza  $\omega$  (essendo  $k = \omega/c$ , quindi  $dk = d\omega/c$ ):

$$\boxed{\frac{\omega^2}{\pi^2 c^3} d\omega}$$

Questa è la densità di modi elettromagnetici rispetto al volume ed alla frequenza in una cavità con pareti conduttrici, una volta raggiunto l'equilibrio ed in assenza di sorgenti.

Una volta ricavata la densità di modi elettromagnetici nella cavità (rispetto al volume e alla frequenza), si può ricavare un'espressione della densità di energia trasportata dalla radiazione. Le considerazioni fatte finora si basavano sulla descrizione della radiazione elettromagnetica come onda o pacchetto di onde sovrapposte.

Si passerà ora a descrivere la radiazione elettromagnetica come un fascio di particelle (fotoni). In quest'ottica, la quantità che prima rappresentava la densità di modi di oscillazione con frequenza compresa fra  $\omega$  e  $\omega + d\omega$  deve essere sostituita dalla quantità:

$$\frac{\omega^2}{\pi^2 c^3}$$

che deve essere interpretata come la densità (rispetto al volume) di fotoni che hanno frequenza  $\omega$ . In altre parole non c'è una radiazione con un continuo di frequenze, ma un insieme di fotoni ognuno con una frequenza ben precisa.<sup>33</sup> Se si considera poi che ogni fotone con frequenza  $\omega$  trasporta un quanto di energia pari ad  $\hbar\omega$ , la densità di energia per unità di volume si ottiene moltiplicando la densità di fotoni per l'energia trasportata da un singolo fotone e per il numero di fotoni che possiede frequenza  $\omega$ :

$$\rho(\omega) = \frac{\omega^2}{\pi^2 c^3} n(\omega) \hbar\omega = \frac{\omega^3}{\pi^2 c^3} \hbar n(\omega) \quad (2.13)$$

dove la quantità  $n(\omega)$  è il numero di fotoni con frequenza compresa fra  $\omega$  e  $\omega + d\omega$ .

Si consideri che la frequenza  $\omega$ , che varia con continuità, determina l'energia dei fotoni il cui spettro di energia è dunque uno spettro continuo. Se si descrive la radiazione come un sistema statistico di particelle (i fotoni, appunto) possiamo concludere che  $n(\omega)$  è il "numero di occupazione" del livello energetico individuato da  $\hbar\omega$  (spettro continuo). Essendo i fotoni delle particelle senza spin, il teorema di spin-statistica dice che questo numero di occupazione (distribuzione statistica) è

<sup>32</sup>Fissata la direzione di propagazione, ci sono due onde piane indipendenti, con il campo elettrico che oscilla lungo ognuna delle altre due direzioni perpendicolari a quella di propagazione.

<sup>33</sup>Si noti che qui la trattazione è a cavallo tra la teoria classica e la teoria quantistica: un calcolo corretto richiederebbe di impiegare la teoria quantistica dei campi, che è molto complessa e ben al di là di questo corso. Qui invece si tratta la radiazione un po' come onda elettromagnetica, un po' come fascio di fotoni.

retto dalla distribuzione di Bose–Einstein (§5.1). Si ottiene così la seguente espressione per la densità di energia della radiazione in equilibrio nella cavità a pareti riflettenti (*radiazione di corpo nero*):

$$\varrho(\omega) = \frac{\hbar\omega^3}{\pi^2 c^3} \frac{1}{e^{\hbar\omega/kT} - 1} \quad (2.14)$$

Riassumendo: tutto ciò si può reinterpretare alla luce di quanto detto nella nota a inizio del §5.1. Infatti, occorre trovare la densità di energia rispetto al volume della radiazione nella scatola. Per fare questo si è deciso di utilizzare la meccanica statistica e di descrivere quindi la radiazione come un insieme di fotoni. I fotoni sono bosoni, dunque è la distribuzione di Bose–Einstein che descrive la distribuzione in energia dei fotoni, bisogna tuttavia tenere conto del fatto che ogni livello energetico (frequenza) ha una certa degenerazione. Più propriamente, poiché lo spettro dell'energia è un continuo, si dice che la densità dei fotoni rispetto all'energia (cioè alla frequenza) non è uniforme, ma varia con la frequenza. Dunque la distribuzione dei fotoni è data dalla distribuzione di Bose–Einstein moltiplicata per questa densità dei fotoni rispetto alla frequenza. Per ottenere questa distribuzione si è utilizzato però l'elettromagnetismo classico, parlando infatti di “densità dei modi elettromagnetici”. Infine, per ottenere la densità di energia, si è moltiplicato il tutto per l'energia di un singolo fotone.

### 2.6.2 Transizioni spontanee e indotte

Si ricordi ora l'espressione della probabilità di transizione in funzione della densità di energia (2.9) ottenuta studiando l'interazione tra radiazione e materia:

$$\mathcal{P}_{i \rightarrow f}(t) = \frac{4\pi^2}{3\hbar} \alpha |\langle \varphi_i | \vec{r} | \varphi_f \rangle|^2 c \varrho(\omega_{fi}) t$$

Si noti che questa è la probabilità che avvenga una transizione in seguito all'effetto che ha la radiazione elettromagnetica<sup>34</sup> sull'atomo. Si sta dunque descrivendo una transizione *indotta* dalla radiazione.

Questa probabilità di transizione dipende dalla frequenza di Bohr  $\omega_{fi}$ . Questo significa che, dati due stati, la probabilità di transizione dal primo al secondo dipende solo dall'intensità  $\mathcal{I}(\omega_{fi})$ , ovvero dalla densità di energia  $\varrho(\omega_{fi})$ , relativa alla porzione di radiazione incidente che ha frequenza pari alla frequenza di Bohr associata a quella coppia di stati. A sua volta la frequenza di Bohr dipende dalla differenza in energia dei due stati.

Si vuole ora, derivando rispetto al tempo  $t$  la probabilità di transizione appena ottenuta, passare alla probabilità di transizione per unità di tempo, che sarà denotata impropriamente “velocità di transizione”:

$$\mathcal{V}_{i \rightarrow f}(t) \equiv \frac{d\mathcal{P}_{i \rightarrow f}(t)}{dt} = \frac{4\pi^2}{3\hbar} \alpha |\langle \varphi_i | \vec{r} | \varphi_f \rangle|^2 c \varrho(\omega_{fi})$$

e dove per la densità di energia si può utilizzare l'espressione della densità di energia della radiazione di corpo nero (2.14) trovata precedentemente.

Si noti che la velocità di transizione ha la forma di un coefficiente costante che dipende solo dalla coppia di stati iniziale e finale, moltiplicato per la densità di energia:

$$\mathcal{V}_{i \rightarrow f}(t) = B_{fi} \varrho(\omega_{fi})$$

Questo coefficiente prende il nome di *Coefficiente di transizione indotta* ed ha pertanto la forma:

$$B_{fi} = \frac{4\pi^2}{3\hbar} \alpha c |\langle \varphi_i | \vec{r} | \varphi_f \rangle|^2 \quad (2.15)$$

ricordando la (2.13) si può esprimere la velocità di transizione in funzione della distribuzione dei fotoni rispetto alla frequenza (distribuzione di Bose-Einstein):

$$\mathcal{V}_{i \rightarrow f}(t) = \frac{4\omega_{fi}}{3c^2} \alpha |\langle \varphi_i | \vec{r} | \varphi_f \rangle|^2 n(\omega_{fi})$$

<sup>34</sup>Vista come perturbazione.

Come già evidenziato, una trattazione rigorosa dell'argomento richiederebbe l'applicazione della teoria quantistica dei campi, i cui risultati sono tuttavia gli stessi di quelli ottenuti qui.

### Emissione Spontanea

La trattazione che utilizza la teoria quantistica dei campi è tuttavia indispensabile per descrivere un fenomeno di cui fin qui non si è tenuto conto: l'emissione spontanea. Infatti fin qui i campi sono stati trattati classicamente e questo impedisce di descrivere una transizione tra uno stato in cui il campo è assente e uno stato in cui è presente. La teoria quantistica prevede che lo stato del sistema totale fatto di un elettrone eccitato e dei campi in uno stato di vuoto (cioè campi assenti) sia degenere (in energia) con uno stato in cui l'elettrone è diseccitato e i campi sono non nulli. In altre parole un atomo eccitato può emettere spontaneamente della radiazione elettromagnetica, diseccitandosi.

Comunque, pur dovendo rimandare ad uno studio dettagliato della teoria quantistica dei campi, se ne può qui anticipare il risultato, che è il seguente: la velocità di transizione per il processo di emissione spontanea ha la stessa forma di quella trovata in precedenza con la teoria perturbativa semiclassica per il processo indotto, salvo per il numero di fotoni  $n(\omega)$ , che in questo caso deve essere posto uguale a 1:

$$\mathcal{V}_{i \rightarrow f}^{\text{spont.}}(t) = \frac{4\omega_{fi}}{3c^2} \alpha |\langle \varphi_i | \vec{r} | \varphi_f \rangle|^2 n(\omega_{fi})$$

che descrive il numero di emissioni spontanee che avvengono nell'unità di tempo.<sup>35</sup>

Si vedrà che la teoria fenomenologica di Einstein che ci si appresta a esporre porterà allo stesso risultato.

La profonda differenza tra il processo spontaneo e quello indotto è che nel processo indotto la frequenza, il vettore d'onda e la polarizzazione della radiazione emessa sono le stesse di quella incidente, mentre nel processo spontaneo questi parametri dell'onda emessa non sono assegnati.

Nelle applicazioni è preferibile poter determinare i parametri dell'onda emessa e dunque è preferibile l'emissione indotta. Ma a temperatura ambiente il processo dominante è quello spontaneo, cioè a temperatura ambiente  $n(\omega)$  è molto minore di 1.

### 2.6.3 Il Modello di Einstein

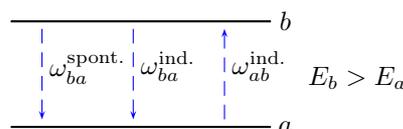
Einstein riscrive in maniera semplificata e qualitativa i risultati fin qui ottenuti ed in più riesce a tenere conto del processo di emissione spontanea.

Sulla base di quanto appena visto sulle velocità di transizione, Einstein formulò un modello che descrive i meccanismi con cui avvengono le transizioni tra gli stati stazionari di un atomo, considerando queste transizioni come il processo elementare alla base dell'interazione tra radiazione e materia. In particolare, considerò transizioni solamente tra una coppia di stati, usando un modello in cui il sistema degli oggetti che fanno queste transizioni è in equilibrio termodinamico con la radiazione presente in una cavità.

D'altra parte la radiazione in equilibrio termodinamico in una cavità è la radiazione di corpo nero, la cui distribuzione spettrale è stata calcolata proprio all'inizio di questo paragrafo con argomenti di meccanica statistica.

Dunque dalla conoscenza della distribuzione spettrale della radiazione di corpo nero si possono ricavare delle informazioni riguardo ai processi elementari che avvengono tra i livelli. In particolare si riesce a dire qualcosa sul processo di emissione spontanea, che la teoria delle perturbazioni non è in grado di descrivere.

Si supponga che all'interno della cavità ci siano tanti "oggetti" (gli atomi) che posseggono due stati stazionari.



<sup>35</sup>Si ricordi che in realtà si tratta di una probabilità di emissione per unità di tempo.

Si vogliono ora avere delle previsioni sui meccanismi con i quali questi atomi passano dallo stato  $a$  allo stato  $b$  e viceversa, quando si trovino in equilibrio termodinamico con una radiazione che abbia frequenza pari alla frequenza di Bohr  $\omega_{ba}$  caratteristica dei due livelli.

Si sta qui facendo implicitamente l'ipotesi che ogni radiazione di una certa frequenza interagisce solo con i sistemi che hanno una pari frequenza di Bohr caratteristica dei due livelli. In altre parole si fa un'ipotesi di bilancio dettagliato, frequenza per frequenza.<sup>36</sup>

*Nota sullo spettro di corpo nero.* Nella realtà è impossibile realizzare un oggetto che emetta o assorba lo spettro di corpo nero, che dunque è solo un modello: se si considera un metallo, questo spettro andrà bene nella regione del visibile, ma non molto al di fuori di questa. Anche la cavità con un buco è un modo di rappresentare il corpo nero che ha problemi per lunghezze d'onda molto grandi. Si pensi ad una lunghezza d'onda pari a tutta la cavità, come si comporta all'equilibrio?

Si vuole quindi trovare un'espressione per il numero di atomi che nell'unità di tempo passa dallo stato  $a$  allo stato  $b$  (assorbimento), un'espressione per il numero di atomi che nell'unità di tempo passano dallo stato  $b$  allo stato  $a$  (emissione), per poi imporre che queste due espressioni siano uguali all'equilibrio.

Sviluppando la teoria perturbativa (§2.4), si è trovata un'espressione della velocità di transizione in funzione della densità di energia della radiazione, e questa aveva la forma di un coefficiente costante moltiplicato per la densità di energia della singola componente monocromatica.

Tenendo presente questi risultati, si scriverà dunque le velocità di transizione come un coefficiente (per ora incognito) moltiplicato per la densità di energia.

La velocità di transizione indotta da  $a$  a  $b$  (assorbimento) ha la forma:

$$\mathcal{V}_{a \rightarrow b}^{\text{ind.}} = B_{ab} \rho(\omega_{ba}) \quad \omega_{ba} = \frac{E_b - E_a}{\hbar}$$

A partire da questa si può scrivere il numero di atomi che passano dallo stato  $a$  allo stato  $b$  nell'unità di tempo (variazione del numero di atomi in  $a$ ). Questo è dato da questa velocità di transizione moltiplicata per il numero di atomi che si trovano nello stato  $a$ . Infatti queste sono probabilità di transizione per unità di tempo e la probabilità che si verifichi un evento oppure un altro (che un atomo oppure un altro passino da  $a$  a  $b$ ) è la somma delle probabilità dei singoli eventi. Si ha dunque:

$$\dot{N}_a = \mathcal{V}_{a \rightarrow b}^{\text{ind.}} N_a = B_{ab} \rho(\omega_{ba}) N_a$$

In maniera analoga si arriva ad una espressione del numero di atomi che passano dallo stato  $b$  allo stato  $a$  (emissione), per poi imporre che all'equilibrio queste due quantità siano uguali.

Gli atomi che passano dallo stato  $b$  allo stato  $a$  possono farlo per transizione indotta o spontanea.

Per la velocità di transizione indotta da  $b$  ad  $a$ , analogamente a quanto visto prima, si pone:

$$\mathcal{V}_{b \rightarrow a}^{\text{ind.}} = B_{ba} \rho(\omega_{ab})$$

Associata all'emissione spontanea c'è una velocità di transizione spontanea da  $b$  ad  $a$  (emissione), la quale non dipende dalla densità di energia (infatti ci può essere emissione spontanea, ad esempio, anche in assenza di radiazione esterna, cioè quando la densità di energia è nulla):

$$\mathcal{V}_{b \rightarrow a}^{\text{spont.}} = A_{ba}$$

Dunque il numero di atomi che passano dallo stato  $b$  allo stato  $a$  è dato da:

$$N_{ba} = [B_{ba} \rho(\omega_{ba}) + A_{ba}] N_b$$

<sup>36</sup>Si noti che questa ipotesi è coerente con quanto trovato nello studio della seconda parte della teoria perturbativa in §2.4, dove si considerava il caso di radiazione non monocromatica. Infatti in quel caso si era fatta l'ipotesi di radiazione incoerente, si è quindi prima considerata la probabilità di transizione dovuta alla singola componente monocromatica, e poi si è integrato sulle frequenze questo risultato. In questa integrazione si è approssimato il termine risonante con una delta di Dirac. Ed in effetti, questo consiste proprio nel dire che ad una certa transizione, caratterizzata da una certa frequenza di Bohr, contribuisce (quasi) solo la componente monocromatica con pari frequenza.

Si può ora calcolare il coefficiente di transizione spontanea. Per calcolarlo, in quanto segue, partendo dalla condizione che esprime l'equilibrio si otterrà la relazione tra la densità di energia e il rapporto tra i coefficienti di Einstein. Imponendo che questa espressione della densità di energia sia uguale alla densità di energia della radiazione di corpo nero trovata prima si riesce a ricavare il rapporto tra i coefficienti spontaneo e indotto. Poiché il coefficiente di transizione indotta è noto (cfr. equazione (2.15)), si ottiene il coefficiente di transizione spontanea.

Dunque, all'equilibrio il numero di atomi che passano da  $a$  a  $b$  deve essere uguale al numero di atomi che passano da  $b$  ad  $a$ :

$$B_{ab}\varrho(\omega_{ba})N_a = [B_{ba}\varrho(\omega_{ab}) + A_{ba}]N_b$$

A questo punto tramite la meccanica statistica si esprime  $N_a$  ed  $N_b$ , cioè i numeri di popolazione dei livelli  $a$  o  $b$  rispettivamente, in funzione della temperatura assoluta e delle energie dei livelli. Poiché si descrivono gli atomi come oggetti classici, la loro distribuzione statistica all'equilibrio, cioè il numero di atomi che all'equilibrio si trovano nello stato energetico  $a$  o  $b$  sarà dato dalla distribuzione di Maxwell– Boltzmann (§5.1):

$$N_a \propto e^{-E_a/KT} \quad N_b \propto e^{-E_b/KT}$$

dove  $E_a$  e  $E_b$  sono le energie degli stati  $a$  e  $b$ ,  $K$  è la costante di Boltzmann e  $T$  è la temperatura assoluta. Dunque il loro rapporto è:

$$\frac{N_a}{N_b} = e^{-(E_a-E_b)/KT} = e^{(E_b-E_a)/KT} = e^{\hbar\omega_{ba}/KT}$$

L'equazione che descrive l'equilibrio diventa quindi:

$$\begin{aligned} B_{ab}\varrho(\omega_{ba})\frac{N_a}{N_b} &= [B_{ba}\varrho(\omega_{ab}) + A_{ba}] \rightarrow \\ B_{ab}\varrho(\omega_{ba})e^{\hbar\omega_{ba}/KT} &= B_{ba}\varrho(\omega_{ab}) + A_{ba} \rightarrow \\ [B_{ab}e^{\hbar\omega_{ab}/KT} - B_{ba}] \varrho(\omega_{ab}) &= A_{ba} \rightarrow \\ \varrho(\omega_{ab}) &= \frac{A_{ba}}{B_{ab}e^{\hbar\omega_{ab}/KT} - B_{ba}} \end{aligned}$$

Si noti che è plausibile che i due coefficienti  $B_{ab}$  e  $B_{ba}$  siano uguali: infatti la teoria perturbativa semiclassica sviluppata in precedenza è invariante per scambio dei due livelli. Alla base di tutto ciò c'è in effetti la simmetria per *time reversal* della Hamiltoniana di partenza  $H_0$  e quindi l'invarianza per inversione temporale dell'evoluzione del sistema.

Dividendo tutto per  $B_{ab} = B_{ba}$  si ottiene la *densità di energia della radiazione in funzione dei coefficienti di Einstein*:

$$\varrho(\omega_{ab}) = \frac{A_{ba}}{B_{ba}} \frac{1}{e^{\hbar\omega_{ab}/KT} - 1}$$

D'altra parte, il sistema in studio è formato da atomi in equilibrio con una radiazione elettromagnetica in una cavità, e questa distribuzione spettrale (di corpo nero) è già stata ricavata in (2.14):<sup>37</sup>

$$\varrho(\omega) = \frac{\hbar\omega^3}{\pi^2c^3} \frac{1}{e^{\hbar\omega/kT} - 1}$$

Dunque, si può scrivere un'equazione imponendo l'uguaglianza tra le due diverse espressioni trovate per la densità di energia della radiazione:

$$\frac{\hbar\omega_{ab}^3}{\pi^2c^3} \frac{1}{e^{\hbar\omega_{ab}/kT} - 1} = \frac{A_{ba}}{B_{ba}} \frac{1}{e^{\hbar\omega_{ab}/KT} - 1}$$

<sup>37</sup>Si ricordi che questa densità è stata ricavata moltiplicando la densità di fotoni rispetto all'energia (ricavata come densità di modi di oscillazione, quindi in un quadro di elettromagnetismo classico) per il numero di occupazione di fotoni per ogni frequenza (e quindi per ogni livello energetico), ricavato dalla distribuzione di Bose–Einstein. Moltiplicando tutto per  $\hbar\omega$  (energia di un fotone) si ottiene la densità di energia.

da cui uguagliando i coefficienti:

$$\frac{\hbar\omega_{ab}^3}{\pi^2 c^3} = \frac{A_{ba}}{B_{ba}} \Rightarrow A_{ba} = B_{ba} \frac{\hbar\omega_{ab}^3}{\pi^2 c^3}$$

Ma il coefficiente di transizione indotta è noto dalla (2.15):

$$B_{ba} = \frac{4\pi^2}{3\hbar} \alpha c |\langle \varphi_a | \vec{r} | \varphi_b \rangle|^2$$

quindi dal rapporto tra i due coefficienti si ricava facilmente il coefficiente  $A_{ba}$  della velocità di emissione spontanea:

$$A_{ba} = \frac{4\pi^2}{3\hbar} \alpha c |\langle \varphi_a | \vec{r} | \varphi_b \rangle|^2 \frac{\hbar\omega_{ab}^3}{\pi^2 c^3} = \frac{4\omega_{ab}^3}{3c^2} \alpha |\langle \varphi_a | \vec{r} | \varphi_b \rangle|^2$$

Si noti che le dimensioni dei due coefficienti  $A_{ba}$  e  $B_{ba}$  sono diverse, in quanto  $A_{ba}$  è una velocità di transizione, mentre  $B_{ba}$  deve essere moltiplicato per la densità di energia per avere una velocità di transizione.

Si noti inoltre che si è verificata la previsione iniziale che la velocità di transizione spontanea (cioè proprio  $A_{ba}$ ) è uguale alla velocità di transizione indotta dove sia posto uguale a 1 il numero di fotoni  $n(\omega)$  (fotoni con frequenza  $\omega$ ).

Al fine di paragonare la velocità di transizione spontanea con quella indotta, si calcola il rapporto:

$$\frac{A_{ba}}{B_{ba}} = \frac{\frac{4\omega_{ab}^3}{3c^2} \alpha |\langle \varphi_a | \vec{r} | \varphi_b \rangle|^2}{\frac{4\omega_{ab}^3}{3c^2} \alpha |\langle \varphi_a | \vec{r} | \varphi_b \rangle|^2 n(\omega_{ab})} = \frac{1}{n(\omega_{ab})}$$

utilizzando poi il fatto che la distribuzione statistica dei fotoni è, come detto in precedenza, la distribuzione di Bose-Einstein, si ha:

$$\frac{A_{ba}}{B_{ba}} = e^{\hbar\omega_{ba}/KT} - 1$$

dunque la predominanza della transizione spontanea o di quella indotta dipende dalla temperatura e dalla frequenza di Bohr della transizione in questione.

A titolo di esempio, si vedrà qual è la frequenza per cui il rapporto vale 1 a temperatura ambiente ( $T = 300 \text{ }^\circ\text{K}$ ), e cioè quando i due processi avvengono con eguale velocità (probabilità per unità di tempo):

$$e^{\hbar\omega_{ba}/KT} - 1 = 1 \rightarrow e^{\hbar\omega_{ba}/KT} = 2 \rightarrow \frac{\hbar\omega_{ba}}{KT} = \ln 2 \rightarrow \omega_{ba} = \ln 2 \frac{KT}{\hbar}$$

ed inserendo i numeri:

$$\omega_{ba} = 0.69315 \cdot \frac{1.38066 \times 10^{-23} \text{ JK}^{-1} \cdot 300 \text{ }^\circ\text{K}}{1.05459 \times 10^{-34} \text{ Js}} = 2.72240 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$$

che corrisponde ad una frequenza  $\nu = 4.33283 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$  e ad una lunghezza d'onda  $\lambda = c/\nu = 6.91909 \times 10^{-5} \text{ m}$ , ovvero al lontano infrarosso. Questo significa che per la luce visibile, che ha frequenza più alta, l'esponentiale è più grande e dunque il processo spontaneo è dominante rispetto a quello indotto. In generale, tanto più è alta la frequenza tanto più è dominante il processo spontaneo: per questo motivo, il primo dispositivo che produceva luce coerente (M.A.S.E.R.), cioè emessa per emissione indotta, non emetteva nel visibile ma nelle microonde, che hanno frequenza molto minore.

## 2.7 Il L.A.S.E.R.

L.A.S.E.R. è in realtà un acronimo che significa *Light Amplifier of Stimulated Electromagnetic Radiation*: si tratta quindi di studiare il fenomeno della radiazione elettromagnetica che attraversa la materia. Lo scopo ultimo è di mostrare una situazione in cui la radiazione emergente risulta amplificata rispetto a quella entrante.

Si adotterà al principio il seguente modello: la radiazione attraversa una cavità in cui è presente un gas di atomi che saranno schematizzati come insieme di sistemi a due livelli energetici (due stati stazionari) denotati 1 il più basso e 2 il più alto in energia.<sup>38</sup> In altre parole si suppone che la radiazione interagisca solo con due dei livelli energetici di ogni atomo.

Per descrivere questo sistema si userà il modello di Einstein appena trattato. Si dovrà però prima applicare il modello di Einstein al caso non stazionario per ricavare l'evoluzione temporale della popolazione dei livelli. Tuttavia questa è l'unica fase in cui si studia l'evoluzione fuori dall'equilibrio e in effetti l'esito sarà "solo" scoprire che l'evoluzione tende esponenzialmente ad un'andamento stazionario (saturazione). Si ricaverà quindi l'importante valore della popolazione all'equilibrio del livello eccitato.

A questo punto si farà un'importante osservazione sul significato di *bilancio energetico della condizione di equilibrio*.

In questo modo si può impostare un'equazione che in principio è sull'evoluzione temporale della densità di energia, ma che si trasforma facilmente in un'equazione differenziale per la variazione dell'intensità della radiazione in funzione dello spostamento nella cavità. In questo modo si può studiare l'amplificazione o l'attenuazione della radiazione durante la propagazione nella cavità stessa.

Si vedrà che se si suppone che la radiazione interagisca solo con due livelli, in nessun caso la radiazione viene amplificata, cosa che sarà invece possibile facendo interagire con la radiazione tre livelli energetici, anziché due.

In un secondo tempo, tutte queste ipotesi saranno rimosse.

### 2.7.1 Popolazione dei livelli

Si supponga quindi che il numero totale di atomi sia  $N$  e che ci siano  $N_1$  atomi nel livello 1 e  $N_2$  nel livello 2, quest'ultimo supposto di energia superiore al livello 1. Si indichi con  $\varrho$  la *densità di energia del campo elettromagnetico*: si ricordi che vale la  $c\varrho = n\mathcal{I}$  con  $c$  velocità della luce,  $n$  indice di rifrazione del mezzo e  $\mathcal{I}$  l'intensità dell'onda. Inoltre, quando si parlerà di equilibrio si intenderà che tra la radiazione e il gas di atomi si è raggiunto un equilibrio termodinamico (cioè energetico).

Quello che si vuole ricavare qui è l'andamento nel tempo del numero di atomi nel livello eccitato. Dal il modello di Einstein si ha:<sup>39</sup>

$$\frac{dN_2(t)}{dt} = -A_{21}N_2(t) - B_{21}\varrho(\omega_{12})N_2(t) + B_{21}\varrho(\omega_{21})N_1(t)$$

per semplificare l'equazione si noti che:

$$B_{21} = B_{12} = B \quad \varrho(\omega_{12}) = \varrho(\omega_{21}) = \varrho$$

quindi:

$$\frac{dN_2(t)}{dt} = [N_1(t) - N_2(t)] B\varrho - AN_2(t)$$

siccome i livello sono solo due,  $N_1(t) + N_2(t) = N$  è una costante. Sostituendo si ottiene quindi l'equazione differenziale:

$$\frac{dN_2(t)}{dt} = [N - N_2(t) - N_2(t)] B\varrho - AN_2(t) = -(A + 2B\varrho)N_2(t) + B\varrho N$$

che è un'equazione differenziale del primo ordine non omogenea. La soluzione (a meno di una costante moltiplicativa) dell'omogenea associata è:

$$N_2(t) = Ce^{-(A+2B\varrho)t}$$

<sup>38</sup>Si può pensare come caso concreto che il primo sia lo stato fondamentale e il secondo sia il primo stato eccitato degli atomi del gas.

<sup>39</sup>Si noti che questo è un bilancio della popolazione in 2. Infatti c'è il numero di atomi uscenti da 2, col segno "−" (che vanno in 1), e il numero di quelli entranti (provenienti da 1), col segno "+".

a cui deve essere sommata una soluzione particolare dell'inomogenea. Per semplificare il compito si può cercare una soluzione dell'inomogenea che sia costante. Supponendo dunque che la soluzione sia una costante, l'equazione diventa:

$$\frac{dN_2(t)}{dt} = 0 = -(A + 2B\rho)N_2(t) + NB\rho$$

che effettivamente ammette la soluzione costante:

$$N_2(t) = \frac{NB\rho}{A + 2B\rho}$$

che sommata a quella trovata per l'omogenea associata fornisce la soluzione generale dell'inomogenea:

$$N_2(t) = Ce^{-(A+2B\rho)t} + \frac{NB\rho}{A + 2B\rho}$$

Per determinare la costante  $C$  si impone come condizione iniziale che all'istante iniziale gli atomi stiano tutti nello stato 1 (stato fondamentale) ovvero  $N_2(0) = 0$  e poiché per  $t = 0$  l'esponenziale vale 1, deve risultare:

$$C + \frac{NB\rho}{A + 2B\rho} = 0$$

che permette di ricavare:

$$N_2(t) = -\frac{NB\rho}{A + 2B\rho}e^{-(A+2B\rho)t} + \frac{NB\rho}{A + 2B\rho}$$

ovvero (*popolazione del livello eccitato*):

$$N_2(t) = \frac{NB\rho}{A + 2B\rho} \left[ 1 - e^{-(A+2B\rho)t} \right]$$

È interessante studiare il comportamento di questa funzione agli estremi.

**Tempi Brevi:**  $t \ll 1/(A + 2B\rho) \Rightarrow (A + 2B\rho)t \ll 1$ .

In questo caso, l'esponenziale può essere sviluppato in serie, infatti in tali ipotesi si è in un intorno dell'origine (l'argomento è piccolo), e si può approssimarlo al primo ordine:<sup>40</sup>

$$N_2(t) \approx \frac{NB\rho}{A + 2B\rho} [1 - 1 + (A + 2B\rho)t] = NB\rho t$$

quello che ha più interesse fisico è naturalmente la frazione di atomi eccitati rispetto al numero totale, ossia la popolazione relativa che è espressa da:

$$\frac{N_2(t)}{N} \approx B\rho t$$

si noti che questa quantità *dipende linearmente dal tempo*.

**Tempi Lunghi:**  $t \rightarrow \infty$ .

In questo caso l'esponenziale, il cui argomento è negativo, va a zero e dunque  $N_2(t)$  tende ad un valore costante:

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \frac{N_2(t)}{N} = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{B\rho}{A + 2B\rho} \left[ 1 - e^{-(A+2B\rho)t} \right] = \frac{B\rho}{A + 2B\rho} \quad (2.16)$$

Il fatto che questa frazione tenda ad un valore costante è detto *fenomeno della saturazione*. Il valore asintotico a cui tende la frazione, una volta raggiunto l'equilibrio (*valore di saturazione*) dipende dall'intensità della radiazione.

Si può ottenere il valore di saturazione della frazione della popolazione anche per altra via, cioè partendo dal fatto che all'equilibrio il numero di atomi nel livello 2 è costante. Utilizzando l'equazione

<sup>40</sup>Si faccia attenzione: non è possibile prendere arrestare lo sviluppo all'ordine zero, perché in tal caso la funzione diverrebbe nulla.

differenziale trovata all'inizio, e supponendo di trovarsi all'equilibrio ovvero che la popolazione del livello non vari, si trova:<sup>41</sup>

$$\frac{dN_2(t)}{dt} = 0 = -(A + 2B\rho)N_2(t) + NB\rho \Rightarrow \frac{N_2(t)}{N} = \frac{B\rho}{A + 2B\rho}$$

L'intensità della radiazione elettromagnetica è direttamente proporzionale alla densità di energia trasportata:

$$\mathcal{I} = \rho \frac{c}{n}$$

Si vuole ora studiare il comportamento della popolazione all'equilibrio nei due casi estremi di alta e bassa intensità.

**Bassa Intensità:**  $A \gg 2B\rho$ .

Si può trascurare in questo caso il termine  $2B\rho$  al denominatore. Questo è vero, per esempio, per la radiazione di corpo nero anche se per il momento si è nell'ipotesi di radiazione monocromatica. In tal caso si ha:

$$\frac{N_2(t)}{N} \approx \frac{B\rho}{A}$$

all'equilibrio, quindi, la frazione di atomi eccitati diventa proporzionale all'intensità della radiazione.

**Alta Intensità:**  $A \ll 2B\rho$ .

In questo caso, trascurando banalmente il termine  $A$  al denominatore, si ottiene:

$$\frac{N_2(t)}{N} \approx \frac{1}{2}$$

ovvero all'equilibrio, per radiazioni molto intense, gli atomi si distribuiscono metà nel livello fondamentale e metà nel livello eccitato.

Si tenga a mente che la saturazione, cioè una condizione di equilibrio, si ottiene comunque a patto di aspettare un tempo sufficiente. L'intensità della radiazione determina il valore di equilibrio della frazione di atomi eccitati. Al posto dell'intensità si può considerare il numero di fotoni per modo, o la densità di energia, in quanto sono tre grandezze legate tra loro.

Si è quindi visto che la popolazione relativa all'equilibrio (in saturazione) è data dalla (2.16):

$$\frac{N_2}{N} = \frac{B\rho}{A + 2B\rho}$$

Questa equazione può essere riscritta come:

$$\begin{aligned} N_2(A + 2B\rho) &= NB\rho \rightarrow \\ N_2A + 2N_2B\rho &= (N_1 + N_2)B\rho \rightarrow \\ N_2A &= -2N_2B\rho + N_1B\rho + N_2B\rho \rightarrow \\ N_2A &= (N_1 - N_2)B\rho \end{aligned}$$

Esprimere la condizione di saturazione in questa forma è molto interessante in quanto i due membri di quest'uguaglianza hanno una importante interpretazione fisica.

Il *primo termine*,  $N_2A$ , è il numero di transizioni dal livello 2 al livello 1 per unità di tempo (emissione spontanea). A questa quantità si può dare il significato di numero di eventi che tolgono un fotone dal fascio di radiazione incidente (dunque se si moltiplicassero ambo i membri dell'equazione per  $\hbar\omega$ , che è l'energia trasportata da un fotone si potrebbe parlare di energia sottratta al fascio per unità di tempo). Infatti, un'emissione spontanea vuol dire che un atomo ha assorbito un fotone, portandosi dal livello fondamentale al livello eccitato, per poi dar luogo all'emissione spontanea. Ma l'emissione spontanea avviene in una direzione qualunque, e dunque c'è una probabilità bassissima che il fotone sia riemesso spontaneamente nella direzione del fascio incidente. Si può quindi concludere che il numero di emissioni spontanee rappresenta anche il numero di fotoni persi dal fascio.

<sup>41</sup>Si noti che questa è la soluzione particolare dell'inomogenea associata già trovata sopra, nell'ipotesi che la soluzione sia una costante.

Il *secondo termine*,  $(N_1 - N_2)B\rho$ , ha il significato di energia persa dal fascio a causa dei processi indotti, in quanto è la differenza tra il numero di assorbimenti indotti meno il numero di emissioni indotte (che avvengono nella stessa direzione del fascio incidente, e dunque sono "recuperate"). Il numero di emissioni indotte non è uguale al numero di assorbimenti indotti, perché il numero di atomi presenti nei due livelli è diverso. Dunque la condizione di saturazione, cioè la condizione di equilibrio, si può interpretare come la condizione in cui l'energia persa per i processi spontanei uguaglia l'energia persa per i processi indotti. In altre parole, all'equilibrio, i processi indotti restituiscono al fascio meno energia di quanta ne prelevano dal fascio, e questo "surplus" è smaltito dall'emissione spontanea, che anche se lo riemette l'allontana dal fascio.

Dunque all'equilibrio l'atomo non accumula più energia, ma semplicemente la sposta andando in pari col bilancio.

Se si spegne il fascio, i processi indotti vengono meno e dunque l'equazione differenziale diventa:

$$\frac{dN_2(t)}{dt} = -AN_2(t) \rightarrow N_2(t) = N_2(0)e^{-At}$$

questo andamento mostra come dopo aver spento il fascio incidente, c'è un effettivamente processo di decadimento spontaneo con emissione di fotoni (*fluorescenza*). Il tempo di decadimento è legato al coefficiente di emissione spontanea  $A$  e dunque misurare questo tempo è un metodo sperimentale per valutare tale coefficiente.

### 2.7.2 Attenuazione e amplificazione della radiazione

Si studierà ora come cambia l'intensità della radiazione mentre si propaga nella cavità, abbandonando cioè l'ipotesi che la cavità sia di dimensioni trascurabili, e quindi che l'intensità della radiazione sia la stessa in tutta la cavità. Si tralascia anche l'ipotesi di radiazione monocromatica con frequenza pari alla frequenza di Bohr della transizione, e si considererà invece una certa distribuzione in frequenza della radiazione incidente.

Per rappresentare la distribuzione in frequenza della radiazione si utilizza una funzione  $F(\omega)$ , tale che  $F(\omega)d\omega$  sia la frazione di radiazione con frequenza compresa tra  $\omega$  e  $\omega + d\omega$ . Questa funzione deve essere normalizzata. Infatti questa è una distribuzione e si vuole che integrando su tutte le frequenze si ottenga l'intensità totale della radiazione. La condizione di normalizzazione è dunque evidentemente:

$$\int_{-\infty}^{\infty} F(\omega)d\omega = 1$$

Tramite la funzione di distribuzione in frequenza della radiazione si può poi esprimere la distribuzione dell'intensità della radiazione, che dipende infatti dalla frequenza:

$$\mathcal{I}d\omega = \mathcal{I}_0F(\omega)d\omega$$

dove la costante  $\mathcal{I}_0$  rappresenta l'intensità totale della radiazione.<sup>42</sup>

In accordo con quanto studiato a proposito della perturbazione armonica di un sistema, i fenomeni di emissione ed assorbimento indotti saranno massimi quando il massimo di questa distribuzione coincide con la frequenza di Bohr della transizione.

Si cercherà ora di esprimere la variazione dell'intensità di una certa componente monocromatica della radiazione quando attraversa un tratto  $dz$  della cavità. Si supponga che la radiazione si propaghi nella cavità lungo l'asse  $z$ , e si indichi con  $a$  l'area della sezione della cavità perpendicolare alla direzione di propagazione.

L'intensità della componente monocromatica della radiazione che entra è  $\mathcal{I}(\omega)d\omega$  mentre uscente dal tratto di spessore  $dz$  è:

$$\left[ \mathcal{I}(\omega, \vec{r}) + \frac{\partial \mathcal{I}(\omega, \vec{r})}{\partial z} dz \right] d\omega$$

Si valuterà ora la variazione dell'energia della componente monocromatica rispetto a  $t$  e  $z$  in condizioni di saturazione (stazionarie).

<sup>42</sup>L'intensità della radiazione è stata definita come l'energia trasportata dalla radiazione nell'unità di tempo attraverso l'unità di superficie.

Da un punto di vista classico, questa quantità è per definizione data da:

$$\frac{\partial \varrho}{\partial t} a dz d\omega$$

infatti  $\varrho(\omega)d\omega$  è la densità di energia (energia per unità di volume) relativa alla singola componente monocromatica. Moltiplicando questa quantità per  $a dz$  si ottiene l'energia trasportata dalla componente monocromatica della radiazione e contenuta nella fetta di cavità di spessore  $dz$  e perpendicolare alla direzione di propagazione dell'onda. Essendo l'energia contenuta nella fetta, questa quantità rappresenta anche la variazione di energia trasportata dalla componente dell'onda, tra la posizione della prima faccia e la posizione della seconda faccia della fetta. In altre parole  $\varrho d\omega dz$  rappresenta la variazione di energia della componente dell'onda rispetto alla variabile spaziale  $z$  (propagazione). Derivando poi rispetto al tempo si ottiene la variazione desiderata (cioè rispetto a  $t$  e  $z$ ).

Questa stessa quantità può essere ricavata anche basandosi sulla condizione di equilibrio e su una descrizione della radiazione come fascio di fotoni. In questo caso, si utilizza la relazione che esiste all'equilibrio tra le popolazioni dei due livelli:

$$N_2 A \hbar \omega = (N_1 - N_2) B \varrho \hbar \omega$$

come osservato in precedenza, entrambe queste quantità rappresentano la variazione di energia del fascio incidente. In particolare si tratta di energia persa dal fascio. Infatti, guardando per esempio il secondo membro (processi indotti), si ha il numero di assorbimenti indotti  $N_1 B \varrho$ , che moltiplicato per  $\hbar \omega$  dà l'energia persa dal fascio, mentre  $N_2 B \varrho \hbar \omega$  è l'energia reimpressa nel fascio dalle emissioni indotte.

Queste quantità rappresentano la variazione di energia di tutto il fascio, quando abbia attraversato tutta la cavità. Per conoscere la variazione di energia di una sola componente monocromatica (radiazione con frequenza compresa tra  $\omega$  e  $\omega + d\omega$ ) si deve moltiplicare per  $F(\omega)d\omega$ , quantità questa che esprime la frazione di radiazione in questione. Inoltre, i valori  $N_1$  e  $N_2$  esprimono il numero di atomi di tutta la cavità che si trovano nel livello 1 e 2 rispettivamente, mentre la quantità ricercata riguarda solo la parte di cavità di volume  $a dz$ , e dunque, supponendo che la densità del gas sia uniforme, bisogna moltiplicare per  $adz/V$ , dove  $V$  è il volume di tutta la cavità.

Dunque, si può impostare un'equazione uguagliando l'espressione della variazione di energia basata sulla definizione data più sopra, con il secondo membro dell'ultima equazione scritta:

$$\frac{\partial \varrho}{\partial t} a dz d\omega = -(N_1 - N_2) B \varrho \hbar \omega F(\omega) d\omega \frac{a dz}{V}$$

Si noti che al secondo membro si è messo un segno negativo alla variazione di energia presa dalla condizione di equilibrio, perché si è visto che si trattava di energia persa, e dunque di una variazione negativa.

Dividendo ambo i membri per  $adz d\omega$  si ottiene un'equazione differenziale per la densità di energia in funzione del tempo:

$$\frac{\partial \varrho}{\partial t} = (N_2 - N_1) \hbar \omega F(\omega) \frac{B \varrho}{V}$$

si può quindi passare dalla variazione della densità di energia rispetto al tempo alla variazione dell'intensità rispetto a  $z$ . Si può infatti scrivere la relazione:

$$\frac{\partial \varrho}{\partial t} = \frac{dE}{dx dy dz dt} = \frac{dE}{dx dy dz} \frac{1}{dt} = \frac{d\mathcal{I}}{dz}$$

Questa uguaglianza si ottiene semplicemente pensando alle definizioni di densità di energia e di intensità:  $\varrho$  è l'energia contenuta nel volume unitario e  $\mathcal{I}$  è l'energia che passa nel tempo unitario per la superficie unitaria perpendicolare alla direzione di propagazione, che si è supposta essere  $z$ . Dunque:

$$\frac{\partial \varrho}{\partial t} = \frac{\partial \mathcal{I}}{\partial z}$$

Si noti che questa relazione è valida solo in condizioni stazionarie, è infatti basata sull'espressione dell'energia sottratta al fascio che vale appunto in condizioni stazionarie.

Ricordando infine che la relazione tra la densità di energia e l'intensità dell'onda è  $\rho = \mathcal{I}n/c$ , sostituendo questi risultati nell'equazione per la densità di energia ottenuta sopra si ottiene:

$$\frac{\partial \mathcal{I}(z)}{\partial z} = (N_2 - N_1)F(\omega) \frac{B\hbar\omega n}{Vc} \mathcal{I}(z) \quad (2.17)$$

si è ottenuta dunque un'equazione differenziale la cui soluzione è la funzione che esprime come varia l'intensità della radiazione man mano che si propaga nella cavità, interagendo col gas. Quest'equazione è valida solo in condizioni di saturazione, in quanto è basata su una condizione di equilibrio e dunque le quantità  $N_1$  e  $N_2$  che vi compaiono sono i valori delle popolazioni all'equilibrio.

Il segno della variazione di intensità, cioè il fatto che la radiazione venga amplificata o attenuata attraversando la cavità, dipende dai valori di saturazione di  $N_1$  e  $N_2$ . Se  $N_1 > N_2$  la derivata risulta negativa e dunque si ha un'attenuazione. Se si riesce invece ad ottenere la cosiddetta *inversione di popolazione*, cioè se all'equilibrio ci sono più atomi nel livello eccitato che nel livello fondamentale, si ottiene un'amplificazione della radiazione. Inoltre, se  $N_1 = N_2$ , condizione che si realizza all'equilibrio se l'intensità della radiazione è molto (infinitamente) grande, la variazione di intensità è nulla, cioè la radiazione attraversa la cavità senza cambiare intensità.

Si vuole ora risolvere l'equazione differenziale in  $\mathcal{I}(z)$  e trovare così l'espressione dell'intensità in funzione dello spostamento. La forma trovata per questa equazione differenziale è in realtà più complessa di quanto sembri a prima vista, perché  $N_1 - N_2$  è una quantità che dipende da  $\mathcal{I}(z)$  e si deve dunque esplicitare questa dipendenza.

Sicuramente vale:

$$N_2 - N_1 = N_2 - N + N_2 = 2N_2 - N$$

ed utilizzando il risultato dello studio sulla popolazione dei livelli in condizioni di saturazione, ed in particolare l'espressione di  $N_2$  si ottiene:

$$N_2 - N_1 = \frac{2NB\rho}{A + 2B\rho} - N = \frac{2NB\rho - NA - 2NB\rho}{A + 2B\rho} = -\frac{NA}{A + 2B\rho}$$

che, dividendo numeratore e denominatore per  $A$  e ricordando la relazione tra la densità  $\rho$  e l'intensità  $\mathcal{I}$ , permette di ricavare:

$$N_2 - N_1 = -\frac{N}{1 + \frac{2B\mathcal{I}n}{cA}}$$

che può essere sostituita nell'equazione differenziale:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \mathcal{I}(z)}{\partial z} &= -\frac{N}{1 + \frac{2B\mathcal{I}n}{cA}} F(\omega) \frac{B\hbar\omega n}{Vc} \mathcal{I} \rightarrow \\ \left(1 + \frac{2B\mathcal{I}n}{cA}\right) \frac{\partial \mathcal{I}(z)}{\partial z} &= -\frac{NF(\omega)B\hbar\omega n}{Vc} \mathcal{I} \end{aligned}$$

e posto  $\mathcal{I}_c = Ac/2Bn$ :

$$\frac{1}{\mathcal{I}(z)} \left(1 + \frac{\mathcal{I}(z)}{\mathcal{I}_c}\right) \frac{\partial \mathcal{I}(z)}{\partial z} = -\frac{NF(\omega)B\hbar\omega n}{Vc}$$

Con alcune manipolazioni è possibile avere una forma più leggibile. Si ponga per semplificare in quanto segue  $K = \frac{NF(\omega)B\hbar\omega n}{Vc}$

Occorre distinguere due casi a seconda che l'intensità (o la densità di energia) della radiazione sia grande (infinita) o piccola.

Si noti che poiché la transizione spontanea non dipende da tale intensità, mentre le transizioni indotte vi dipendono, si possono distinguere questi due casi:

1. caso in cui i fenomeni spontanei prevalgono su quelli indotti (come per la radiazione ottica o di corpo nero): bassa intensità,  $\mathcal{I} \ll \mathcal{I}_c$  e quindi  $A \gg B\rho$ ,

2. caso in cui i fenomeni indotti prevalgono su quelli spontanei: alta intensità,  $\mathcal{I} \gg \mathcal{I}_c$  e quindi  $A \ll B\varrho$

#### Bassa Intensità.

Se  $\mathcal{I} \ll \mathcal{I}_c$  si può trascurare il rapporto  $\frac{\mathcal{I}}{\mathcal{I}_c}$  che compare al primo membro e dunque l'equazione diventa:

$$\frac{\partial \mathcal{I}(z)}{\partial z} = -K\mathcal{I}$$

la cui soluzione è evidentemente del tipo  $\mathcal{I}(z) = \mathcal{I}_0 e^{-Kz}$  la quale dice che per radiazioni ordinarie, cioè non molto intense, la radiazione (all'equilibrio) si attenua esponenzialmente attraversando la cavità.

#### Alta Intensità.

Se  $\mathcal{I} \gg \mathcal{I}_c$  si può trascurare il termine 1 nella parentesi, ottenendo:

$$\frac{1}{\mathcal{I}(z)} \frac{\mathcal{I}(z)}{\mathcal{I}_c} \frac{\partial \mathcal{I}(z)}{\partial z} = -K \rightarrow \frac{\partial \mathcal{I}(z)}{\partial z} = -K\mathcal{I}_c$$

che, una volta integrati entrambi i membri rispetto a  $z$ , fornisce:

$$\mathcal{I}(z) = \mathcal{I}_0 - K\mathcal{I}_c z$$

ovvero, ricordando il valore di  $K$  e  $\mathcal{I}_c$ :

$$\mathcal{I}(z) = \mathcal{I}_0 - \frac{NF(\omega)B\hbar\omega n}{Vc} \frac{cA}{2Bn} z \rightarrow \mathcal{I}(z) - \mathcal{I}_0 = -\frac{NA\hbar\omega}{2} \frac{F(\omega)}{V} z$$

che è l'espressione della variazione di energia in funzione del tratto percorso. Poiché tutte le quantità che compaiono a destra sono positive, la variazione di intensità è sempre negativa. Dunque anche in questo caso di alta intensità, l'intensità della radiazione diminuisce man mano che la radiazione si propaga nella cavità.

Si noti che, poiché ci si trova in condizioni di saturazione e nell'ipotesi di radiazione molto intensa, la quantità  $N/2$  è uguale alla popolazione del livello 2, si può quindi scrivere:

$$\mathcal{I}(z) - \mathcal{I}_0 = -[N_2 A \hbar \omega] \frac{F(\omega)}{V} z$$

dove per considerazioni fatte in precedenza la quantità in parentesi rappresenta l'energia persa per unità di volume da tutta la radiazione.

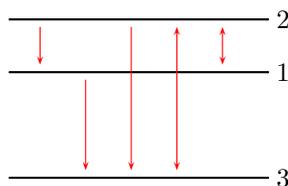
### 2.7.3 Introduzione al L.A.S.E.R.

La formula (2.17) trovata in precedenza:

$$\frac{\partial \mathcal{I}(z)}{\partial z} = (N_2 - N_1)F(\omega) \frac{B\hbar\omega n}{Vc} \mathcal{I}(z)$$

esprime la proprietà su cui si basa il funzionamento dei L.A.S.E.R. Essa mostra come il segno della variazione di intensità del fascio rispetto al cammino percorso dipenda dal fatto se la popolazione del livello più alto in energia è maggiore o minore di quella del livello più basso rispettivamente.

In generale, se non si interviene dall'esterno, si ha  $N_2 < N_1$ . Se in qualche modo si riesce ad ottenere il contrario, si parla di *inversione di popolazione*. Per realizzare questo, occorre lavorare con tre livelli energetici invece di due. In questa figura le frecce singole rappresentano le transizioni spontanee (che possono essere solo decadimenti) mentre la frecce doppie rappresentano le transizioni indotte, che possono invece avvenire nei due sensi.



La radiazione che si vuole amplificare è quella con frequenza prossima alla frequenza di Bohr dei livelli 1 e 2. La transizione indotta da 3 a 2, detta *pompa ottica*, serve a popolare il livello 2 e ottenere l'inversione di popolazione nella coppia 1-2.

Si scriveranno quindi le tre equazioni di bilancio di popolazione usando il modello di Einstein sviluppato fin qui. Se ci sono solo due livelli, 1 più basso e 2 più alto, si è visto che:

$$\frac{dN_2}{dt} = (N_1 - N_2)B_{12}\varrho - N_2A_{21}$$

quindi, nel caso presente a tre livelli:

$$\frac{dN_2}{dt} = -N_2A_{21} - N_2A_{23} + (N_1 - N_2)B_{12}\varrho + (N_3 - N_2)B_{23}\varrho_P \quad (2.18a)$$

$$\frac{dN_1}{dt} = -N_1A_{13} + N_2A_{21} + (N_2 - N_1)B_{12}\varrho \quad (2.18b)$$

$$\frac{dN_3}{dt} = N_1A_{13} + N_2A_{23} + (N_2 - N_3)B_{23}\varrho_P \quad (2.18c)$$

dove  $\varrho$  e  $\varrho_P$  sono rispettivamente la densità di energia della radiazione da amplificare e della pompa ottica, e i coefficienti di Einstein sono identificati dai pedici. Ci sono qui tre aspetti da sottolineare.

- *Molteplicità*. Se i livelli hanno molteplicità diverse non è più vero che i coefficienti per l'emissione e l'assorbimento indotti sono uguali (cioè ad esempio  $B_{12} \neq B_{21}$ ), occorrerà dunque utilizzare dei fattori che pesino in maniera diversa i due coefficienti,
- *Popolazioni*. Si noti che poiché deve essere  $N_1 + N_2 + N_3 = N$  sommando membro a membro le tre equazioni devo ottenere zero. Infatti la somma delle tre derivate è nulla: se alcuni atomi escono da un livello, significa che entrano in un altro. Questo vale sempre, anche lontano dall'equilibrio,
- *Componenti monocromatiche*. Si è parlato di due radiazioni, quella da amplificare e la pompa ottica. Queste si possono pensare sia come due componenti monocromatiche di un'unica radiazione che si propaga nella cavità, sia come se nella cavità venissero mandate due onde monocromatiche. In entrambi i casi le due onde/componenti hanno come frequenza le due frequenze di Bohr delle due coppie di livelli 1-2 e 3-2.

All'equilibrio (saturazione) i numeri di occupazione sono costanti, le derivate sono nulle e dunque le (2.18) costituiscono un sistema di tre equazioni in tre incognite che è facile risolvere. Tuttavia le soluzioni che si ottengono hanno una forma difficile da interpretare. Per ottenere una forma più espressiva si introdurrà una definizione e alcune approssimazioni.

**Velocità di pompaggio.** Si definisce *velocità di pompaggio* il rapporto tra il numero di atomi che per transizione indotta vengono eccitati dal livello 3 al livello 2 per unità di tempo ed il numero totale di atomi. In altre parole si tratta della frazione di atomi che nell'unità di tempo viene "pompati" da 3 a 2. In formule:

$$v_P \equiv \frac{B_{23}\varrho_P(N_3 - N_2)}{N}$$

Inoltre, poiché in generale  $N_1, N_2 \ll N_3$ , si farà l'approssimazione  $N_1 \approx N_2 \approx 0$  e  $N_3 \approx N$ .<sup>43</sup>

In queste approssimazioni, la velocità di pompaggio assume la forma  $v_P \approx B_{23}\varrho_P$  e quindi risulta indipendente dalle popolazioni dei livelli 2 e 3. Come conseguenza di queste approssimazioni si ha che  $(N_2 - N_3)B_{23}\varrho_P \approx (0 - N)v_P = -Nv_P$ , equazione che può essere sostituita nella (2.18c). In questo modo all'equilibrio la (2.18b) e la (2.18c) diventano un sistema di due equazioni in due incognite:

$$\begin{cases} 0 &= -N_1 + N_2A_{21} + (N_2 - N_1)B_{12}\varrho \\ 0 &= N_1A_{13} + N_2A_{23} - Nv_P \end{cases}$$

<sup>43</sup>Questo non è in contraddizione col fatto che si cerca di ottenere un'inversione di popolazione, infatti l'inversione di popolazione ricercata è tra i livelli 1 e 2, mentre l'approssimazione riguarda le differenze tra 1 e 3 e tra 2 e 3.

Dalla prima equazione può essere ricavato  $N_1$ :

$$\begin{aligned} -N_1 A_{13} - N_1 B_{12}\varrho + N_2 A_{21} + N_2 B_{12}\varrho &= 0 \rightarrow \\ N_1(A_{13} + B_{12}\varrho) &= N_2(A_{21} + B_{12}\varrho) \rightarrow \\ N_1 &= N_2 \frac{A_{21} + B_{12}\varrho}{A_{13} + B_{12}\varrho} \end{aligned}$$

che può essere sostituita nella seconda:

$$\begin{aligned} N_2 \frac{A_{21} + B_{12}\varrho A_{13}}{A_{13} + B_{12}\varrho} + N_2 A_{23} &= v_P N \rightarrow \\ N_2 \left[ \frac{A_{21} + B_{12}\varrho A_{13}}{A_{13} + B_{12}\varrho} + A_{23} \right] &= v_P N \rightarrow \\ N_2 \frac{(A_{21} + B_{12}\varrho)A_{13} + (A_{13} + B_{12}\varrho)A_{23}}{A_{13} + B_{12}\varrho} &= v_P N \rightarrow \\ N_2 &= \frac{(A_{13} + B_{12}\varrho)v_P N}{(A_{21} + B_{12}\varrho)A_{13} + (A_{13} + B_{12}\varrho)A_{23}} \end{aligned}$$

che può essere a sua volta sostituita nell'espressione di  $N_1$ :

$$\begin{aligned} N_1 &= \frac{(A_{13} + B_{12}\varrho)v_P N}{(A_{21} + B_{12}\varrho)A_{13} + (A_{13} + B_{12}\varrho)A_{23}} \cdot \frac{A_{21} + B_{12}\varrho}{A_{13} + B_{12}\varrho} = \\ &= \frac{(A_{21} + B_{12}\varrho)v_P N}{(A_{21} + B_{12}\varrho)A_{13} + (A_{13} + B_{12}\varrho)A_{23}} \end{aligned}$$

e quindi:

$$N_2 - N_1 = \frac{(A_{13} - A_{21})v_P N}{(A_{21} + B_{12}\varrho)A_{21} + (A_{13} + B_{12}\varrho)A_{23}}$$

che può essere riscritta in maniera più utile con qualche manipolazione:

$$\begin{aligned} N_2 - N_1 &= \frac{(A_{13} - A_{21})v_P N}{A_{21}A_{13} + A_{13}B_{12}\varrho + A_{13}A_{23} + A_{23}B_{12}\varrho} = \frac{(A_{13} - A_{21})v_P N}{(A_{21} + A_{23})A_{13} + (A_{13} + A_{23})B_{12}\varrho} = \\ &= \frac{(A_{13} - A_{21})v_P N}{(A_{21} + A_{23})A_{13}} \cdot \frac{1}{1 + \frac{(A_{13} + A_{23})B_{12}\varrho}{(A_{21} + A_{23})A_{13}}} \end{aligned}$$

ponendo ora (*Intensità critica*):

$$\mathcal{I}_c \equiv \frac{(A_{21} + A_{23})A_{13}}{(A_{13} + A_{23})B_{12}\varrho}$$

la differenza di popolazione è espressa da:

$$N_2 - N_1 = \frac{(A_{13} - A_{21})v_P N}{(A_{21} + A_{23})A_{13}} \frac{1}{1 + \frac{\mathcal{I}}{\mathcal{I}_c}}$$

Questa è l'equazione interessante perché fornisce indicazioni sull'inversione di popolazione. Come si vede, l'inversione di popolazione ( $N_2 > N_1$ ) avviene se  $A_{13} > A_{21}$ , e questa è dunque la condizione affinché la radiazione sia amplificata invece che attenuata quando si propaga nella cavità.

Si passerà ora a considerare la variazione dell'intensità rispetto a  $z$ . Per fare questo, si sostituisce l'espressione appena trovata per  $N_2 - N_1$  nell'equazione differenziale per l'intensità della radiazione in funzione dello spostamento nella cavità. Nel caso presente, poiché sono presenti più di due livelli, è bene sottolineare che si tratta dell'intensità della porzione di radiazione che ha frequenza circa uguale alla frequenza di Bohr relativa alla coppia di livelli 1-2.

L'equazione in questione è sempre la (2.17):

$$\frac{\partial \mathcal{I}(z)}{\partial z} = (N_2 - N_1)F(\omega) \frac{B_{12}\hbar\omega n}{Vc} \mathcal{I}(z)$$

che diventa dopo aver sostituito l'espressione precedente per  $N_2 - N_1$ :

$$\frac{\partial \mathcal{I}(z)}{\partial z} = \frac{(A_{13} - A_{21})v_P N}{(A_{21} + A_{23})A_{13}} \frac{1}{1 + \frac{\mathcal{I}(z)}{\mathcal{I}_c}} F(\omega) \frac{B_{12}\hbar\omega n}{Vc} \mathcal{I}(z) \rightarrow$$

$$\frac{1}{\mathcal{I}(z)} \left[ 1 + \frac{\mathcal{I}(z)}{\mathcal{I}_c} \right] \frac{\partial \mathcal{I}(z)}{\partial z} = \frac{(A_{13} - A_{21})v_P N}{(A_{21} + A_{23})A_{13}} F(\omega) \frac{B_{12}\hbar\omega n}{Vc}$$

e ponendo:

$$G \equiv \frac{(A_{13} - A_{21})v_P N}{(A_{21} + A_{23})A_{13}} F(\omega) \frac{B_{12}\hbar\omega n}{Vc}$$

l'equazione si riduce a:

$$\boxed{\frac{1}{\mathcal{I}(z)} \left[ 1 + \frac{\mathcal{I}(z)}{\mathcal{I}_c} \right] \frac{\partial \mathcal{I}(z)}{\partial z} = G} \quad (2.19)$$

A questo punto si deve integrare questa equazione tenendo presente che – pur essendo del primo ordine – non è lineare. Dopo averla integrata in questa forma (ottenendo una complessa soluzione in forma implicita), la si integrerà anche in approssimazioni di bassa e alta intensità, ottenendo delle forme più semplici.

### Integrazione Diretta.

Integrando ambo i membri si ottiene facilmente:

$$\int_0^z \frac{1}{\mathcal{I}(z')} \left( 1 + \frac{\mathcal{I}(z')}{\mathcal{I}_c} \right) \frac{\partial \mathcal{I}(z')}{\partial z'} dz' = \int_0^z G dz' \rightarrow$$

$$\int_0^z \left( \frac{1}{\mathcal{I}(z')} + \frac{1}{\mathcal{I}_c} \right) \frac{\partial \mathcal{I}(z')}{\partial z'} dz' = Gz + C \rightarrow$$

$$\int_0^z \frac{1}{\mathcal{I}(z')} \frac{\partial \mathcal{I}(z')}{\partial z'} dz' + \frac{1}{\mathcal{I}_c} \int_0^z \frac{\partial \mathcal{I}(z')}{\partial z'} dz' = Gz + C \rightarrow$$

$$\int_0^z \frac{1}{\mathcal{I}(z')} d\mathcal{I}(z') + \frac{1}{\mathcal{I}_c} \int_0^z d\mathcal{I}(z') = Gz + C$$

si può quindi cambiare la variabile di integrazione da  $z$  a  $\mathcal{I}$ :

$$\int_0^{\mathcal{I}} \frac{1}{\mathcal{I}'(z)} d\mathcal{I}'(z) + \frac{1}{\mathcal{I}_c} \int_0^{\mathcal{I}} d\mathcal{I}'(z) = Gz + C \quad \ln \mathcal{I}(z) + \frac{\mathcal{I}}{\mathcal{I}_c} + C = Gz$$

La determinazione delle costanti arbitrarie è fatta imponendo  $\mathcal{I}(0) = \mathcal{I}_0$ , che permette di ricavare  $\ln \mathcal{I}_0 + \mathcal{I}_0/\mathcal{I}_c = -C$  da cui la forma implicita della soluzione generale per l'intensità in funzione della distanza  $z$  percorsa nella cavità:

$$\ln \frac{\mathcal{I}(z)}{\mathcal{I}_0} + \mathcal{I}(z) - \mathcal{I}_0 \mathcal{I}_c = Gz$$

Si passerà ora all'integrazione dell'equazione (2.19) nelle approssimazioni di intensità della radiazione incidente molto maggiore e molto minore del valore di intensità critica  $\mathcal{I}_c$ .

### Approssimazione in Bassa Intensità, $\mathcal{I} \ll \mathcal{I}_c$ .

In questo caso si può trascurare il termine  $\mathcal{I}(z)/\mathcal{I}_c$  e dunque l'equazione si può approssimare con:

$$\frac{1}{\mathcal{I}(z)} \frac{\partial \mathcal{I}(z)}{\partial z} = G \Rightarrow \frac{\partial \mathcal{I}(z)}{\partial z} = G\mathcal{I}(z)$$

che ha evidentemente per soluzione:

$$\mathcal{I}(z) = \mathcal{I}_0 e^{Gz}$$

dunque per bassi valori di  $\mathcal{I}(z)$  l'intensità varia esponenzialmente con l'avanzare nella cavità.

### Approssimazione in Alta Intensità, $\mathcal{I} \gg \mathcal{I}_c$ .

In questo caso invece nella parentesi dell'equazione si può trascurare il termine 1 e dunque l'equazione si può approssimare con:

$$\frac{1}{\mathcal{I}_c} \frac{\partial \mathcal{I}(z)}{\partial z} = G$$

la cui soluzione è evidentemente:

$$\mathcal{I}(z) = \mathcal{I}_0 + G\mathcal{I}_c z$$

dunque per alti valori di  $\mathcal{I}(z)$  l'intensità varia linearmente con l'avanzare nella cavità.

In conclusione, è per intensità minori dell'intensità critica che il principio di funzionamento del L.A.S.E.R. ha luogo. Infatti, supposto che si sia realizzata l'inversione di popolazione fra i due livelli<sup>44</sup>, anche se in entrambi i casi si ottiene un'amplificazione è per intensità minori dell'intensità critica che l'amplificazione è esponenziale, mentre risulta solo lineare rispetto a  $z$  per intensità maggiori di quella critica.

## 2.8 Distribuzione spettrale dei fotoni

Sarà sviluppato qui un modello attraverso cui si dimostrerà che il profilo delle righe di emissione è lorentziano, riottenendo dunque lo stesso risultato già ricavato tramite la teoria classica di Lorentz.

Si consideri un sistema la cui Hamiltoniana imperturbata ha un solo autovalore nello spettro discreto, e che descriva lo stato in cui si trova il sistema al tempo iniziale  $t = 0$ :

$$H_0|\varphi_i\rangle = E_i|\varphi_i\rangle$$

ed un insieme di autovalori dello spettro continuo:

$$H_0|\alpha\rangle = E|\alpha\rangle$$

dove l'energia  $E$  è ristretta ad un certo insieme di valori, sia ad esempio  $E > 0$ . Si supponga poi che questi autostati soddisfano le condizioni di ortonormalità:

$$\begin{aligned}\langle\varphi_i|\varphi_i\rangle &= 0 \\ \langle\alpha|\alpha'\rangle &= \delta_{\alpha-\alpha'} \\ \langle\varphi_i|\alpha\rangle &= 0\end{aligned}$$

e di completezza:

$$|\varphi_i\rangle\langle\varphi_i| + \int|\alpha\rangle\langle\alpha|d\alpha = 1$$

Si supponga poi che a partire dal tempo  $t = 0$  sul sistema agisca una perturbazione  $W$ <sup>45</sup> costante, che soddisfi le seguenti ipotesi:

$$\begin{aligned}\langle\varphi_i|W|\varphi_i\rangle &= \langle\alpha|W|\alpha\rangle = \langle\alpha|W|\alpha'\rangle = 0 \\ \langle\varphi_i|W|\alpha\rangle &\neq 0\end{aligned}$$

ovvero che gli unici elementi di matrice di  $W$  non nulli siano quelli che accoppiano lo stato discreto con gli stati del continuo.

Tra l'altro, imporre che gli elementi sulla diagonale siano nulli non è indispensabile in quanto se così non fosse, si potrebbe sempre inglobare la parte diagonale di  $W$  in  $H_0$ , il che si tradurrebbe semplicemente nel cambiare i livelli energetici del sistema imperturbato.

### Nota

Si stanno ripercorrendo gli stessi passi utilizzati nella teoria classica di Lorentz:

<sup>44</sup>Ovvero che  $G$  sia positivo, quindi in  $A_{13} > A_{21}$

<sup>45</sup>Sarà ommesso qui e in seguito il segno di operatore sulla perturbazione  $\hat{W}$  per non appesantire la notazione, essendo chiaro qui che si tratta di un operatore.

- innanzitutto si è ipotizzato che la dinamica che regola il moto dell'elettrone sia la dinamica newtoniana,
- quindi si è accoppiata la dinamica dell'elettrone col campo elettromagnetico per mezzo di una forza ritardatrice che tiene conto dell'emissione da parte dell'elettrone,
- con questo modello si è calcolato la potenza totale irraggiata.

Nella teoria che si svilupperà qui gli effetti dell'interazione col campo elettromagnetico saranno espressi da  $W$ . Non si procederà ad esplicitare questo termine, sebbene sia possibile specificarlo. Da questo punto di vista, questa teoria non è nemmeno una teoria fenomenologica come quella di Einstein, perché in quel caso esistevano dei parametri nella teoria che poi erano assegnati sulla base dell'esperienza fisica. D'altra parte nella teoria fenomenologica di Einstein, sebbene si arrivi a determinare i coefficienti di emissione, non si può ricavare la distribuzione della radiazione in funzione della frequenza. Tutto quello che si può ricavare in questo sono le velocità di transizione tra stati discreti descrivendo il campo elettromagnetico in maniera classica. Non viene descritto il *meccanismo di emissione* da parte dell'elettrone.

Nella teoria sviluppata qui di seguito si descrive il processo attraverso il termine di accoppiamento  $W$ , dimostrando poi che la distribuzione di probabilità di transizione verso stati in cui è presente un fotone con energia  $\hbar\omega$  è lorentziana, così come trovato nella teoria classica.

Dopo aver fissato queste ipotesi semplificatrici sul sistema, il passo successivo è quello di utilizzare la regola aurea di Fermi trovata nella teoria generale della perturbazione armonica (per transizioni discreto  $\rightarrow$  continuo).

La regola aurea di Fermi è basata tuttavia sulla teoria delle perturbazioni approssimata al primo ordine e dunque i risultati a cui perviene sono validi solo sotto ipotesi restrittive. In particolare il tempo non può essere troppo grande. Inoltre la regola di Fermi si basa anche sull'approssimare una certa funzione ad una delta di Dirac, cosa che è valida solo per tempi sufficientemente grandi. Dunque occorre che il tempo sia compreso in un certo intervallo.

Dunque nei due paragrafi seguenti si svilupperà questa linea basata sulla regola aurea di Fermi, ma successivamente si svilupperà una teoria più sofisticata valida sotto ipotesi meno restrittive. Questi risultati si otterranno grazie ad una rielaborazione della teoria delle perturbazioni dipendenti dal tempo.

**Limite superiore per il tempo.** Siccome si vuole utilizzare la regola aurea di Fermi e questa dà la probabilità di transizione per unità di tempo (e per unità del parametro  $\beta$ ), conviene in realtà utilizzare la formula ottenuta subito prima della regola di Fermi (2.7), cioè la probabilità di transizione che dipende linearmente dal tempo. Grazie ad essa, integrandola su  $\beta$ , si arriva ad una velocità di transizione tra lo stato discreto e uno qualunque degli stati del continuo:

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

La denominazione "velocità di transizione" viene dal fatto che la probabilità di transizione aumenta linearmente col tempo e questo è appunto il coefficiente di quest'andamento lineare. Dunque la probabilità di transizione è data da  $\Gamma t$ . Questa rappresenta la probabilità di trovare al tempo  $t$  il sistema in uno qualunque degli stati  $|\alpha\rangle$  posto che al tempo  $t = 0$  si trovasse nello stato  $|\varphi_i\rangle$ . Quindi la probabilità che il sistema al tempo  $t$  si trovi ancora nello stato  $|\varphi_i\rangle$  è:

$$P_{ii}(t) = 1 - \Gamma t$$

Col passare del tempo questa quantità diventa negativa e dunque non può rappresentare più una probabilità.<sup>46</sup> Si deve dunque imporre che questa quantità sia positiva:

$$t < \frac{1}{\Gamma}$$

*Questa ipotesi è necessaria in quanto la regola aurea di Fermi è basata sulla teoria delle perturbazioni dipendenti dal tempo approssimata al primo ordine ed è dunque valida solo per tempi piccoli.*

<sup>46</sup>Questo è dovuto niente altro che al fatto che si sta utilizzando la teoria delle perturbazioni approssimata al primo ordine.

**Limite inferiore per il tempo.** La regola di Fermi è basata anche su un'altra ipotesi. Nel passare dalla densità di probabilità alla probabilità si è scritto l'integrale della densità di probabilità. Se si ricerca la probabilità che avvenga una transizione dall'unico stato discreto ad uno qualunque degli stati del continuo si deve integrare su tutto lo spettro continuo. In questo calcolo si è sfruttato il fatto che :

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \left[ \frac{\sin \omega_{fi} t / 2}{\omega_{fi} t / 2} \right]^2 = 2\hbar\pi t \delta(E - E_i)$$

Dunque una delle ipotesi che sta alla base della regola di Fermi è che il tempo sia sufficientemente grande da poter approssimare la curva di diffrazione con una delta di Dirac. Dunque affinché questa funzione possa essere approssimata ad una delta questa quantità deve essere molto minore dell'intervallo in cui la funzione di distribuzione spettrale rimane pressoché costante.

Riassumendo, *il limite inferiore sul tempo trae origine dal voler calcolare in maniera semplice l'integrale della densità di probabilità ed arrivare così alla regola di Fermi, mentre il limite superiore sul tempo è dato dall'aver arrestato la teoria delle perturbazioni al primo ordine.*

Si vuole quindi ripercorrere la teoria delle perturbazioni dipendenti dal tempo per trovare un risultato che sia valido anche per tempi più grandi e quindi svincolarsi dalle restrizioni sul tempo evidenziate sopra. Questo sarà fatto migliorando l'approssimazione al primo ordine.

Si riconsideri quindi la densità di probabilità di transizione  $|\langle \alpha | \psi(t) \rangle|^2$ . La teoria delle perturbazioni in pratica fornisce una forma approssimata per  $\psi(t)$ . Questo stato si ottiene per postulato dall'equazione di Schrödinger dipendente dal tempo:

$$i\hbar \frac{d}{dt} |\psi(t)\rangle = (H_0 + W) |\psi(t)\rangle$$

Si comincia quindi con lo sviluppare formalmente lo stato  $|\psi(t)\rangle$  sulle autofunzioni di  $H_0$ :<sup>47</sup>

$$|\psi(t)\rangle = c_i(t) |\varphi_i(t)\rangle + \int_0^\infty c(\alpha, t) |\alpha\rangle d\alpha$$

Questo sviluppo può quindi essere sostituito nell'equazione di Schrödinger dipendente dal tempo:

$$i\hbar \frac{d}{dt} \left[ c_i(t) |\varphi_i(t)\rangle + \int_0^\infty c(\alpha, t) |\alpha\rangle d\alpha \right] = (H_0 + W) \left[ c_i(t) |\varphi_i(t)\rangle + \int_0^\infty c(\alpha, t) |\alpha\rangle d\alpha \right]$$

ovvero:

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{d}{dt} c_i(t) |\varphi_i(t)\rangle + i\hbar \int_0^\infty \frac{d}{dt} c(\alpha, t) |\alpha\rangle d\alpha &= \\ &= c_i(t) H_0 |\varphi_i(t)\rangle + H_0 \int_0^\infty c(\alpha, t) |\alpha\rangle d\alpha + c_i(t) W |\varphi_i(t)\rangle + W \int_0^\infty c(\alpha, t) |\alpha\rangle d\alpha \end{aligned}$$

si proietta quindi su un singolo vettore  $\langle \varphi_i(t) |$  o  $\langle \alpha' |$  della base di autofunzioni, il che permette di scrivere due equazioni distinte per la base nel discreto e la base nel continuo:

$$\begin{cases} i\hbar \frac{d}{dt} c_i(t) = E_i c_i(t) + \int_0^\infty c(\alpha, t) \langle \varphi_i(t) | W | \alpha \rangle d\alpha \\ i\hbar \int_0^\infty \frac{d}{dt} c(\alpha, t) \langle \alpha' | \alpha \rangle d\alpha = \int_0^\infty E c(\alpha, t) \langle \alpha' | \alpha \rangle d\alpha + c_i(t) \langle \alpha' | W | \alpha \rangle \end{cases}$$

e utilizzando l'ortonormalizzazione a delta degli autostati del continuo:

$$\begin{cases} i\hbar \frac{d}{dt} c_i(t) = E_i c_i(t) + \int_0^\infty c(\alpha, t) \langle \varphi_i(t) | W | \alpha \rangle d\alpha \\ i\hbar \frac{d}{dt} c(\alpha, t) = E c(\alpha, t) + c_i(t) \langle \alpha' | W | \alpha \rangle \end{cases}$$

<sup>47</sup>Queste autofunzioni costituiscono infatti una base. Si ricordi inoltre che si è supposto un solo autovalore nello spettro discreto, pertanto nello sviluppo compare un solo termine per gli stati discreti.

In effetti, si sta cercando qui di risolvere l'equazione di Schrödinger dipendente dal tempo con il metodo di separazione delle variabili usando la rappresentazione dell'autobase di  $H_0$ . Questo metodo non è efficace perché non si ottengono equazioni disaccoppiate, e questo proprio a causa della perturbazione. Se sul sistema non agisse la perturbazione, le equazioni sarebbero disaccoppiate e si otterrebbe il noto risultato:

$$|\psi(t)\rangle = \sum_{n=0}^N b_n e^{-i\frac{E_n}{\hbar}t} |\varphi_n(t)\rangle$$

dove le  $b_n$  sono costanti da determinare in base allo stato iniziale (infatti sono le componenti dello stato iniziale rispetto alla base di autofunzioni di  $H_0$ ).

Per risolvere questa equazione di Schrödinger dipendente dal tempo con perturbazione, l'idea di base è quella di sviluppare  $|\psi(t)\rangle$  sull'autobase di  $H_0$ , supponendo che la forma dello sviluppo sia la stessa che nel caso senza perturbazione, salvo considerare i coefficienti  $b_i$  e  $b(\alpha)$  dipendenti dal tempo:

$$|\psi(t)\rangle = b_i(t) e^{-i\frac{E_i}{\hbar}t} |\varphi_i(t)\rangle + \int_0^\infty b(\alpha, t) e^{-i\frac{E}{\hbar}t} |\alpha\rangle d\alpha \quad (2.20)$$

Con questa ipotesi, si applicherà di nuovo il procedimento appena visto. Si sostituisce quindi questa espressione nell'equazione di Schrödinger, ottenendo:

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{d}{dt} \left[ b_i(t) e^{-i\frac{E_i}{\hbar}t} |\varphi_i(t)\rangle + \int_0^\infty b(\alpha, t) e^{-i\frac{E}{\hbar}t} |\alpha\rangle d\alpha \right] = \\ = (H_0 + W) \left[ b_i(t) e^{-i\frac{E_i}{\hbar}t} |\varphi_i(t)\rangle + \int_0^\infty b(\alpha, t) e^{-i\frac{E}{\hbar}t} |\alpha\rangle d\alpha \right] \end{aligned}$$

ovvero ancora:

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{d}{dt} \left[ b_i(t) e^{-i\frac{E_i}{\hbar}t} |\varphi_i(t)\rangle + \int_0^\infty b(\alpha, t) e^{-i\frac{E}{\hbar}t} |\alpha\rangle d\alpha \right] = \\ = E b_i(t) e^{-i\frac{E_i}{\hbar}t} |\varphi_i(t)\rangle + \int_0^\infty E b(\alpha, t) e^{-i\frac{E}{\hbar}t} |\alpha\rangle d\alpha + \\ + b_i(t) e^{-i\frac{E_i}{\hbar}t} W |\varphi_i(t)\rangle + \int_0^\infty b(\alpha, t) e^{-i\frac{E}{\hbar}t} W |\alpha\rangle d\alpha \end{aligned}$$

che proiettato su  $|\varphi_i\rangle$  e  $\alpha'$  fornisce:

$$\begin{cases} i\hbar \frac{d}{dt} \left[ b_i(t) e^{-i\frac{E_i}{\hbar}t} \right] = E b_i(t) e^{-i\frac{E_i}{\hbar}t} + \int_0^\infty b(\alpha, t) e^{-i\frac{E}{\hbar}t} \langle \varphi_i(t) | W | \alpha \rangle d\alpha \\ i\hbar \int_0^\infty \frac{d}{dt} \left[ b(\alpha, t) e^{-i\frac{E}{\hbar}t} \right] \langle \alpha' | \alpha \rangle d\alpha = \int_0^\infty E b(\alpha, t) e^{-i\frac{E}{\hbar}t} \langle \alpha' | \alpha \rangle d\alpha + b_i(t) e^{-i\frac{E_i}{\hbar}t} \langle \alpha' | W | \varphi_i(t) \rangle \end{cases}$$

che utilizzando ancora la condizione di ortonormalizzazione a delta degli autostati del continuo:

$$\begin{cases} i\hbar \frac{d}{dt} \left[ b_i(t) e^{-i\frac{E_i}{\hbar}t} \right] = E b_i(t) e^{-i\frac{E_i}{\hbar}t} + \int_0^\infty b(\alpha, t) e^{-i\frac{E}{\hbar}t} \langle \varphi_i(t) | W | \alpha \rangle d\alpha \\ i\hbar \frac{d}{dt} \left[ b(\alpha, t) e^{-i\frac{E}{\hbar}t} \right] = E b(\alpha, t) e^{-i\frac{E}{\hbar}t} + b_i(t) e^{-i\frac{E_i}{\hbar}t} \langle \alpha | W | \varphi_i(t) \rangle \end{cases}$$

questa volta dunque, a differenza di quanto fatto prima, si deve applicare la regola di derivazione di un prodotto:

$$\begin{cases} i\hbar \frac{d}{dt} \left[ b_i(t) \right] e^{-i\frac{E_i}{\hbar}t} - i\hbar \frac{E_i}{\hbar} b_i(t) e^{-i\frac{E_i}{\hbar}t} = E b_i(t) e^{-i\frac{E_i}{\hbar}t} + \int_0^\infty b(\alpha, t) e^{-i\frac{E}{\hbar}t} \langle \varphi_i(t) | W | \alpha \rangle d\alpha \\ i\hbar \frac{d}{dt} \left[ b(\alpha, t) \right] e^{-i\frac{E}{\hbar}t} - i\hbar \frac{E}{\hbar} b(\alpha, t) e^{-i\frac{E}{\hbar}t} = E b(\alpha, t) e^{-i\frac{E}{\hbar}t} + b_i(t) e^{-i\frac{E_i}{\hbar}t} \langle \alpha | W | \varphi_i(t) \rangle \end{cases}$$

che, semplificando ed eliminando il fattore esponenziale in comune, conduce a:

$$\begin{cases} i\hbar \frac{d}{dt} b_i(t) = \int_0^\infty b(\alpha, t) e^{-i\frac{E}{\hbar}t} \langle \varphi_i(t) | W | \alpha \rangle d\alpha \\ i\hbar \frac{d}{dt} b(\alpha, t) = b_i(t) e^{-i\frac{E_i}{\hbar}t} \langle \alpha | W | \varphi_i(t) \rangle \end{cases}$$

Queste equazioni sono rigorose (con la ragionevole ipotesi sulla forma dello sviluppo di  $\psi(t)$ ). Per imporre le condizioni iniziali, si ricordi che l'ipotesi è che nell'istante iniziale il sistema sia nello stato  $\varphi_i$ . Ricordando lo sviluppo dato dalla (2.20), risulta evidente che le condizioni iniziali sono:

$$\begin{cases} b_i(0) = 1 \\ b(\alpha, 0) = 0 \end{cases}$$

Si può quindi risolvere direttamente la seconda equazione:

$$b(\alpha, t) = \frac{1}{i\hbar} \int_0^t b_i(t') e^{-i\frac{E_i}{\hbar}t'} \langle \alpha | W | \varphi_i(t) \rangle dt'$$

che soddisfa automaticamente la condizione iniziale  $b(\alpha, 0) = 0$  in quanto per  $t = 0$  gli estremi di integrazione coincidono e dunque l'integrale è nullo. Questa soluzione può ora essere sostituita nella prima, ottenendo:

$$i\hbar \frac{d}{dt} b_i(t) = \int_0^\infty \left[ \frac{1}{i\hbar} \int_0^t b_i(t') e^{-i\frac{E_i}{\hbar}t'} \langle \alpha | W | \varphi_i(t) \rangle dt' \right] e^{-i\frac{E}{\hbar}t} \langle \varphi_i(t) | W | \alpha \rangle d\alpha$$

si può quindi portare l'esponenziale in  $t$  nell'integrale interno, che è in  $t'$  e l'elemento di matrice della perturbazione, che non dipende dal tempo:

$$\frac{d}{dt} b_i(t) = -\frac{1}{\hbar^2} \int_0^\infty \left[ \int_0^t b_i(t') e^{-i\frac{E_i-E}{\hbar}(t-t')} |\langle \alpha | W | \varphi_i(t) \rangle|^2 dt' \right] d\alpha$$

e passando da  $\alpha$  a  $(\beta, E)$ :

$$\frac{d}{dt} b_i(t) = -\frac{1}{\hbar^2} \int_0^\infty \left[ \int_0^t b_i(t') e^{-i\frac{E_i-E}{\hbar}(t-t')} |\langle \beta, E | W | \varphi_i(t) \rangle|^2 \varrho(\beta, E) dt' \right] d\beta dE$$

definendo ora la quantità (si confronti §2.3):

$$K(E) = \int |\langle \beta, E | W | \varphi_i(t) \rangle|^2 \varrho(\beta, E) d\beta$$

si ottiene:

$$\frac{d}{dt} b_i(t) = -\frac{1}{\hbar^2} \int_0^\infty \left[ \int_0^t b_i(t') e^{-i\frac{E_i-E}{\hbar}(t-t')} K(E) dt' \right] dE$$

Questa equazione è del tutto equivalente all'equazione di Schrödinger, poiché non è stata fatta ancora alcuna ipotesi.<sup>48</sup> Questa ha però il vantaggio di avere come incognita solo il coefficiente  $b_i(t)$ , noto il quale si può ricavare l'evoluzione dello stato del sistema. In alte parole, risolvere l'evoluzione del solo stato discreto è sufficiente per trovare l'evoluzione dello stato del sistema.

Si faccia ora l'ipotesi che  $b_i(t)$  cambi lentamente col tempo e quindi lo si possa approssimare al suo valore iniziale  $b_i(t) = 1$ .<sup>49</sup>

<sup>48</sup>La forma dei coefficienti dello sviluppo di  $\psi(t)$  non è a rigore da considerarsi un'ipotesi in quanto sono imposte dal particolare sistema scelto per lo studio, ovvero una perturbazione che accoppia un unico stato discreto con la parte continua dello spettro. Quindi, una volta scelto il sistema, nessuna ipotesi è stata aggiunta.

<sup>49</sup>Questo è esattamente quello che si fa quando si usa la teoria delle perturbazioni dipendenti dal tempo e la si approssima al primo ordine. Infatti in tale teoria si seguono gli stessi passi che si ripercorrono qui (sono diversi solo per il fatto che nel caso in studio lo spettro è in parte discreto ed in parte continuo), ovvero:

- scrivere lo sviluppo di  $\psi(t)$ , utilizzando per i coefficienti la forma che avrebbero nel caso senza perturbazione, tranne che si suppongono i coefficienti  $b$  dipendenti dal tempo,
- sostituire questo sviluppo nell'equazione di Schrödinger dipendente dal tempo e proiettarla su un singolo autostato, ottenendo un'equazione in  $b(t)$  (che è quella ottenuta qui),
- sviluppare tale funzione  $b(t)$  in serie di potenze.

Arrestare questo sviluppo in serie di potenze al primo ordine significa proprio nel porre  $b(t) = 1$ .

Se si adotta questa ipotesi si dovrà riottenere lo stesso risultato ottenuto poco sopra utilizzando la regola di Fermi. Infatti, in questo caso l'equazione per  $b_i(t)$  diventa:

$$\frac{d}{dt}b_i(t) = -\frac{1}{\hbar^2} \int_0^\infty \left[ \int_0^t e^{-i\frac{E_i-E}{\hbar}(t-t')} K(E) dt' \right] dE$$

occorre ora integrare su  $t'$  il termine:

$$\int_0^t e^{-i\frac{E_i-E}{\hbar}(t-t')} dt'$$

Si intravede qui un problema, perché l'integrazione sul tempo porta fuori l'inverso della differenza  $E_i - E$  al denominatore e dunque l'integrazione sull'energia da 0 a infinito diverge.<sup>50</sup>

Per evitare il problema, si effettui intanto il cambio di variabile  $\tau \equiv t - t'$ . La funzione  $K(E)$  è diversa da zero su un intervallo  $\hbar\Delta$  intorno  $E_i$  e se  $t \gg 1/\Delta$  allora l'esponenziale compie molte oscillazioni per  $\tau$  che varia tra 0 e  $t$  e, ai fini dell'integrazione su  $\tau$ , si può approssimare questo integrale con il suo limite per  $t \rightarrow \infty$ :

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \int_0^t e^{-i\frac{E_i-E}{\hbar}\tau} d\tau = \hbar \left[ \pi\delta(E_i - E) + i\wp \left( \frac{1}{E_i - E} \right) \right] \quad (2.21)$$

dove con  $\wp$  si è indicata la *parte principale di Cauchy*.<sup>51</sup> In definitiva:

$$\frac{d}{dt}b_i(t) = -\frac{K(E_i)}{2} - \frac{i}{\hbar} \wp \int_0^\infty \frac{K(E)}{E_i - E} dE$$

essendo ora  $\Gamma = K(E_i)$  e ponendo:

$$\delta E = \wp \int_0^\infty \frac{K(E)}{E_i - E} dE$$

si ottiene:

$$\frac{d}{dt}b_i(t) = -\frac{\Gamma}{2} - i\hbar \frac{\delta E}{\hbar}$$

che risolta e tenuto conto delle condizioni iniziali fornisce:

$$b_i(t) = 1 - \left( \frac{\Gamma}{2} + i\hbar \frac{\delta E}{\hbar} \right)$$

Dunque si è ottenuto lo stesso risultato iniziale, basato sull'uso della formula di Fermi, e che richiede le stesse ipotesi restrittive sul tempo.

Per ottenere una forma meno approssimata della soluzione, si ritorni all'equazione non approssimata:

$$\frac{d}{dt}b_i(t) = -\frac{1}{\hbar^2} \int_0^\infty \left[ \int_0^t b_i(t') e^{-i\frac{E_i-E}{\hbar}(t-t')} K(E) dt' \right] dE$$

L'integrazione sull'energia fornisce:

$$\frac{d}{dt}b_i(t) = -\frac{1}{\hbar^2} \int_0^\infty \left[ \int_0^t b_i(t') e^{-i\frac{E_i-E}{\hbar}(t-t')} K(E) dt' \right] dE = -\frac{1}{\hbar^2} \int_0^t b_i(t') g(E_i, t - t') dt'$$

<sup>50</sup>Ci si ritrova infatti un una situazione del tipo:

$$\int_0^\infty \frac{K(E)}{E_i - E} dE$$

che evidentemente diverge a causa della singolarità di seconda specie in  $E = E_i$ .

<sup>51</sup>La *parte principale di Cauchy* è definita come:

$$\wp \int_{-A}^B \frac{f(x)}{x} dx = \lim_{\eta \rightarrow +\infty} \left[ \int_{-A}^{1/\eta} \frac{f(x)}{x} dx + \int_{1/\eta}^B \frac{f(x)}{x} dx \right] \quad A, B > 0$$

con  $f(x)$  funzione regolare in 0.

dove:

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

Nell'integrale che definisce  $g(E_i, t - t')$ , la funzione lentamente variabile  $K(E)$  è moltiplicata per un esponenziale che come funzione di  $E$  ha un periodo  $2\pi\hbar/(t - t')$ . Se  $(t - t') \gg 1/\Delta$  l'esponenziale compie numerose oscillazioni e questo integrale è zero a meno che  $t \simeq t'$ . Il nucleo della parte integrale dell'equazione ha un picco molto pronunciato in  $t \simeq t'$ . Nell'equazione di sopra si può dunque approssimare  $b(t')$  con  $b(t)$ :

$$\frac{d}{dt} b_i(t) \simeq -\frac{1}{\hbar^2} b_i(t) \int_0^\infty \left[ \int_0^t e^{-i\frac{E_i - E}{\hbar}(t - t')} K(E) dt' \right] dE$$

L'integrale che resta è lo stesso calcolato sopra in (2.21), quindi il risultato è già noto:

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

che risolta con la condizione iniziale  $b_i(0) = 1$  fornisce:

$$b_i(t) = e^{-\frac{\Gamma}{2}t} e^{-i\frac{\delta E}{\hbar}t}$$

La probabilità che lo stato discreto sia vuotato al tempo  $t$  risulta  $|c_i(t)|^2 = b_i(t)e^{-iE_i t/\hbar}$ . Infatti,  $c_i(t)$  è il coefficiente di  $|\varphi_i\rangle$  dello sviluppo di  $|\psi\rangle$  sull'autobase di  $H_0$ , cioè la proiezione di  $|\psi\rangle$  su  $|\varphi_i\rangle$ . Dunque  $|c_i(t)|^2 = |b_i(t)|^2 = e^{-\Gamma t}$  e quindi la probabilità di trovare il sistema nello stato discreto decresce esponenzialmente in modo irreversibile da 1 a zero per  $t \rightarrow \infty$ .

In questo caso non c'è alcun limite superiore al tempo. Questo fatto da una parte è emerso dai calcoli, dove non è stata necessaria un'ipotesi di tempi piccoli (il metodo di fase stazionaria è infatti valido ad ogni tempo), d'altra parte è evidente dalla forma stessa del risultato. Infatti nel caso precedente era stato necessario introdurre un limite superiore al tempo a causa del fatto che la probabilità diventava negativa, mentre con la forma esponenziale trovata ora questo non accade. Questo si può interpretare pensando al primo risultato come un primo termine, lineare, di uno sviluppo in serie del secondo risultato, più corretto. Invece, l'ipotesi di tempo sufficientemente grande è ancora necessaria, perché serve ad approssimare quella funzione a una delta e calcolare così l'integrale.

Nota ora l'espressione per  $b_i(t)$ , si può trovare  $b(\alpha, t)$ :

$$\begin{aligned} b(\alpha, t) &= \frac{1}{i\hbar} \int_0^t b(t') e^{-i\frac{E - E_i}{\hbar}t} \langle \alpha | W | \varphi_i(t) \rangle dt' = \frac{\langle \alpha | W | \varphi_i(t) \rangle}{i\hbar} \int_0^t e^{-\frac{\Gamma}{2}t'} e^{-i\frac{\delta E}{\hbar}t'} e^{-i\frac{E_i - E}{\hbar}t'} dt' = \\ &= \frac{\langle \alpha | W | \varphi_i(t) \rangle}{i\hbar} \left[ \frac{e^{-\frac{\Gamma}{2}t'} e^{-i\frac{E - E_i - \delta E}{\hbar}t'}}{-\frac{\Gamma}{2} - i\frac{E - E_i - \delta E}{\hbar}} \right]_0^t = \frac{\langle \alpha | W | \varphi_i(t) \rangle}{i\hbar} \frac{e^{-\frac{\Gamma}{2}t} e^{-i\frac{E - E_i - \delta E}{\hbar}t} - 1}{-\frac{\Gamma}{2} - i\frac{E - E_i - \delta E}{\hbar}} \end{aligned}$$

che cambiando di segno al numeratore e al denominatore della seconda frazione e spostando l'unità immaginaria e la  $\hbar$  dal primo al secondo denominatore, permette di scrivere:

$$b(\alpha, t) = \langle \alpha | W | \varphi_i(t) \rangle \frac{1 - e^{-\frac{\Gamma}{2}t} e^{-i\frac{E - E_i - \delta E}{\hbar}t}}{(E - E_i - \delta E) + i\frac{\Gamma\hbar}{2}} \quad (2.22)$$

L'espressione del coefficiente  $c_i(t)$  per  $t > 0$  è allora data da:

$$c_i(t) = b_i(t) e^{-i\frac{E_i}{\hbar}t} = e^{-\frac{\Gamma}{2}t} e^{-i\frac{E_i + \delta E}{\hbar}t}$$

Questa quantità esprime la proiezione dello stato del sistema  $|\psi(t)\rangle$  sullo stato  $|\varphi_i(t)\rangle$ , in altre parole questo è il coefficiente di evoluzione dello stato  $\varphi_i$ .

Se si confronta l'espressione di questo coefficiente (la cui ampiezza - modulo quadro - dà la probabilità di trovare il sistema nello stato  $\varphi_i$ ) con l'espressione che aveva prima che cominciasse

l'interazione col campo magnetico, si notano due differenze: è comparso un esponenziale reale e l'argomento dell'esponenziale immaginario è cambiato.

La prima differenza implica, come visto, che la probabilità che il sistema si trovi ancora nello stato iniziale decade esponenzialmente.

Il cambiamento dell'argomento dell'esponenziale complesso significa invece che *l'interazione col campo elettromagnetico comporta uno spostamento del livello di energia*. Questo spostamento viene detto *Lamb shift*.<sup>52</sup> Si ricordi che con questa trattazione della transizione da uno stato discreto ad uno stato continuo si vuole descrivere l'interazione radiazione-materia utilizzando un modello in cui l'elettrone nell'atomo non emette. Lo spostamento dell'energia è legato a quest'emissione, non è quindi un caso che questo spostamento dell'energia rientri nel modello tramite l'interazione col campo elettromagnetico.

L'esito di questi calcoli (che hanno fatto comparire il  $\delta E$ ) è equivalente ad aver applicato la teoria delle perturbazioni indipendenti dal tempo approssimata al secondo ordine.

Infatti, l'espressione del  $\delta E$  è:

$$\delta E \equiv \wp \int_0^\infty \frac{K(E)}{E_i - E} dE \equiv \wp \int_0^\infty \frac{1}{E_i - E} \left[ \int |\langle \beta, E | W | \varphi_i(t) \rangle|^2 \varrho(\beta, E) d\beta \right] dE$$

che passando ancora alla notazione  $\alpha$  diventa:

$$\delta E \equiv \wp \int_0^\infty \frac{|\langle \beta, E | W | \varphi_i(t) \rangle|^2}{E_i - E} dE$$

si noti la completa analogia con l'espressione della correzione al secondo ordine della teoria delle perturbazioni stazionarie:

$$\sum_{\substack{n=1 \\ n \neq i}}^\infty \frac{|\langle \varphi_n | W | \varphi_i \rangle|^2}{E_i - E_n}$$

infatti il calcolare l'integrale "parte principale" corrisponde a escludere dalla somma il termine per  $n = i$ , mentre l'argomento è perfettamente analogo.<sup>53</sup>

La distribuzione spettrale dei fotoni è data da:

$$|c(\alpha, t)|^2 = |b(\alpha, t)|^2$$

Infatti questa espressione, che vale per tempi comunque grandi, fornisce la probabilità di transizione dallo stato discreto ad uno degli stati del continuo, che in questo modello corrisponde all'emissione di un fotone da parte dell'elettrone. Il profilo di questa distribuzione di probabilità in funzione dell'energia è un profilo lorentziano. In questo modo si ottiene una grande analogia con i risultati della teoria classica dell'interazione radiazione-materia. La larghezza di questo profilo è data da  $\Gamma$ , mentre il profilo è centrato su  $E_i + \delta E$ , e non su  $E_i$  a causa del Lamb shift, che non ha un analogo classico.

Infatti, ricordando l'espressione di  $b(\alpha, t)$  data in (2.22), il modulo quadro quando  $t \gg 1/\Gamma$  fornisce:

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

che è proprio un profilo lorentziano.

<sup>52</sup>L'evoluzione di un autostato si ottiene moltiplicando quell'autostato per un esponenziale (immaginario) che ha nell'argomento l'energia dell'autostato stesso. Possono sorgere dei dubbi sul ragionamento inverso, se cioè nell'espressione di un autostato in funzione del tempo compare un esponenziale, il suo argomento ha il significato di un'energia. In effetti, siccome la forma di un autostato è esattamente la funzione moltiplicata per un esponenziale complesso che regola l'evoluzione temporale, il ragionamento inverso deve essere valido.

<sup>53</sup>Alcuni concludono da questa osservazione che il Lamb shift viene dal considerare la teoria delle perturbazioni al 2° ordine, ma questo è alquanto azzardato.

## 2.9 Forza dell'oscillatore

Viene ora introdotta una nuova grandezza denominata *forza dell'oscillatore*. Questa quantità è sostanzialmente proporzionale all'elemento di matrice del momento di dipolo tra lo stato iniziale e finale.

Nella descrizione classica questa quantità non compare. Nella teoria classica di Lorentz si parla infatti di sezione d'urto, in cui compare una frequenza propria del sistema e la frequenza della radiazione incidente (eccitante). In condizioni di risonanza si ottiene un profilo lorentziano, dovuto all'emissione dell'elettrone schematizzato come una carica oscillante armonicamente.

La descrizione quantistica è stata fatta invece attraverso la probabilità di transizione. Si è giunti al risultato che la probabilità di transizione è proporzionale all'elemento di matrice del modulo quadro del momento di dipolo (termine di dipolo elettrico). Il legame tra questo elemento di matrice ed una corrispondente grandezza classica si può trovare lontano dalle condizioni di risonanza, in particolare quando la frequenza dell'onda incidente è molto minore della frequenza di Bohr (frequenza propria).

Per l'atomo classico questo calcolo porta alla *suscettività*, una grandezza che descrive il momento di dipolo indotto in funzione del campo elettrico.

Si considererà prima l'approccio classico.

### Approccio Classico

Questo è un approccio classico, che però ricalca ciò che si è fatto nella teoria perturbativa semiclassica dove *non si permette all'elettrone di irraggiare*<sup>54</sup>. Il modello utilizzato qui per descrivere l'elettrone nell'atomo è quello di un oscillatore armonico di frequenza  $\omega_0$  sul quale agisce una forza (elettrica) oscillante con frequenza  $\omega$  (onda elettromagnetica incidente piana e polarizzata linearmente).

Secondo il formalismo newtoniano, il secondo principio (equazione del moto) si scrive:

$$m\ddot{z}(t) = -m\omega_0^2 z(t) + qE \cos \omega t \quad \rightarrow \quad m\ddot{z}(t) + m\omega_0^2 z(t) = qE \cos \omega t$$

Dunque, a differenza di quanto fatto nella teoria classica di Lorentz (§2.1), e secondo la teoria quantistica semiclassica perturbativa (§2.2 e §2.4), qui non si includerà la forza ritardatrice trascurando, di fatto, l'emissione spontanea dell'elettrone.

Tornando all'equazione del moto, si tratta di un'equazione differenziale lineare ordinaria a coefficienti costanti non omogenea. L'integrale generale deve essere nullo perché si vuole che in assenza di forza elettrica (termine noto) la soluzione sia la quiete, in termini matematici si vuole che la soluzione dell'omogenea associata sia la soluzione banale. È sufficiente quindi un integrale particolare, che è:

$$z(t) = z_0 \cos \omega t$$

in cui il valore di  $z_0$  può essere ricavato imponendo la condizione in  $t = 0$ :

$$-\omega^2 z_0 + \omega_0^2 z_0 = \frac{q\mathcal{E}}{m} \quad \rightarrow \quad (\omega_0^2 - \omega^2)z_0 = \frac{q\mathcal{E}}{m} \quad \rightarrow \quad z_0 = \frac{q\mathcal{E}}{m(\omega_0^2 - \omega^2)}$$

da cui la legge oraria:

$$z(t) = \frac{q\mathcal{E}}{m(\omega_0^2 - \omega^2)} \cos \omega t$$

Conoscendo ora la posizione in funzione del tempo, si ricava banalmente il momento di dipolo:

$$qz(t) = \frac{q^2}{m(\omega_0^2 - \omega^2)} E \cos \omega t$$

e dunque anche la suscettività (di "un singolo atomo"), che per definizione è il coefficiente di proporzionalità tra il momento di dipolo indotto e il campo elettrico inducente applicato:

$$\chi_{\text{atomo}} = \frac{q^2}{m(\omega_0^2 - \omega^2)}$$

<sup>54</sup>Il motivo per cui si trascura abitualmente l'irraggiamento dell'elettrone in teoria quantistica è che se si volesse tenere conto per bene dell'irraggiamento si dovrebbe quantizzare il campo elettromagnetico, che fra l'altro è al di là dello scopo di questo corso come già evidenziato altrove.

Se si considera un solido, in cui sono presenti  $N$  atomi,<sup>55</sup> ogni atomo ha una frequenza propria di oscillazione  $\omega_0$  in linea di principio diversa.

Si denotino ora con  $\omega_n$  le diverse frequenze proprie degli atomi e con  $f_n$  la frazione, cioè il numero di atomi che hanno una certa frequenza propria  $\omega_n$ . La suscettività globale del mezzo sarà dunque la somma pesata delle suscettività dei singoli atomi, somma che sarà pesata usando la forza dell'oscillatore alle varie frequenze:

$$\chi = \sum_{n=1}^N \frac{q^2 N f_n}{m(\omega_0^2 - \omega^2)} \quad (2.23)$$

Questa è essenzialmente la descrizione classica della suscettività che si ottiene col modello di Lorentz dell'atomo. Classicamente, il parametro  $f_n$  era chiamato *forza dell'oscillatore*.<sup>56</sup>

Si noti che in questo modello il valore degli  $f_n$  non è ricavato da nessuna parte, essi devono essere messi "a mano". Sia  $f_n$  che  $\omega_n$  sono quindi parametri fenomenologici.<sup>57</sup> In effetti, l'unica cosa ovvia è che la loro somma deve essere normalizzata:

$$\sum_{n=1}^N f_n = 1$$

### Approccio Quantistico

È interessante vedere che sviluppando un approccio quantistico della questione, si riuscirà a dare un significato alla forza dell'oscillatore  $f_n$ : essa risulterà proporzionale all'elemento di matrice del momento di dipolo tra lo stato iniziale e lo stato finale.<sup>58</sup> Ma la cosa importante è che nella teoria quantistica la forza dell'oscillatore potrà essere definita in termini delle proprietà degli atomi (l'elemento di matrice).

In quest'altro contesto verrà riottenuta la proprietà di normalizzazione di cui sopra. Infatti, la relazione di commutazione tra gli operatori  $z$  e  $P_z$ ,  $[z, P_z] = i\hbar$ , fa in modo che sia verificata la proprietà di normalizzazione di cui sopra.<sup>59</sup> In sostanza, si riesce a definire una quantità che classicamente era stata introdotta fenomenologicamente in termini dell'elemento di matrice del momento di dipolo e a inoltre verificare che questa grandezza verifica la regola della somma, basandosi proprio sulla regola di commutazione tra  $z$  e  $P_z$ .

La teoria quantistica giunge quindi, anche se per vie diverse, alla stessa espressione della suscettività. Riuscire a dare conto della suscettività è importante, perché tramite essa si descrivono proprietà della materia, come la costante dielettrica. Il fatto che la meccanica quantistica perviene alla stessa espressione dimostra ancora una volta che la teoria quantistica sussume quella classica.

Si utilizzerà qui la teoria delle perturbazioni dipendenti dal tempo. Infatti questa teoria, oltre a fornire la probabilità di transizione, è in grado di fornire la funzione d'onda del sistema al tempo  $t$ . In realtà, le probabilità di transizione fornite dalla teoria delle perturbazioni non sono altro che i moduli quadri delle componenti dello stato del sistema al tempo  $t$  proiettato sull'autobase dell'Hamiltoniana imperturbata. Infatti la probabilità di transizione da un certo stato iniziale  $\psi_i$  ad un certo stato finale  $\psi_f$  è il modulo quadro della proiezione dell'evoluto dello stato iniziale, proiettato sullo stato finale:

$$\mathcal{P}_{i \rightarrow f} = |\langle \psi_f | U(t) | \psi_i \rangle|^2 = |\langle \psi_f | \psi(t) \rangle|^2$$

dove  $U(t)$  è l'operatore di evoluzione temporale relativo all'Hamiltoniana perturbata. Con la teoria delle perturbazioni si può quindi "ricostruire" la funzione d'onda dello stato del sistema al tempo  $t$ . La teoria delle perturbazioni dipendenti dal tempo fornisce (mediante uno sviluppo dell'operatore

<sup>55</sup>Più semplicemente si può definire  $N$  come il numero di atomi per unità di volume.

<sup>56</sup>Si può migliorare questo modello introducendo un fattore di smorzamento *g frequenza per frequenza*, che però essenzialmente significa includere gli effetti dell'irraggiamento dell'elettrone.

<sup>57</sup>E sarebbe di conseguenza fenomenologico anche l'eventuale fattore di smorzamento inserito.

<sup>58</sup>Quello che si è ottenuto con la teoria perturbativa semiclassica.

<sup>59</sup>Se si vuole, questa è una sorta di riprova delle regole di commutazione, una loro conferma in una proprietà osservabile.

di evoluzione temporale dell'Hamiltoniana perturbata  $U(t)$  la seguente espressione approssimata al prim'ordine della probabilità di transizione:

$$\mathcal{P}_{i \rightarrow f} = \frac{1}{\hbar^2} \left| \delta_{if} + \int_0^t e^{i\omega_{fi}t'} W_{fi}(t') dt' \right|^2$$

dove si è indicato con  $W_{fi}(t')$  l'elemento di matrice della perturbazione  $\langle \psi_f | W(t) | \psi_i \rangle$ . Quello che occorre qui è la quantità di cui questo è il modulo quadro e la teoria delle perturbazioni afferma che questa quantità è l'ampiezza di probabilità:

$$\mathcal{A}_{i \rightarrow f} = e^{i\frac{E_f}{\hbar}t} \left[ \delta_{if} + \frac{1}{i\hbar} \int_0^t e^{i\omega_{fi}t'} V_{fi}(t') dt' + O(\epsilon^2) \right]$$

In questo caso si considererà come perturbazione il solo termine di dipolo elettrico:<sup>60</sup>

$$W_{DE}(t) = \frac{q\mathcal{E}}{2im\omega} p_z [e^{-i\omega t} - e^{i\omega t}]$$

con  $E$  e  $\omega$  rispettivamente campo elettrico e frequenza dell'onda incidente. In questo caso l'ampiezza di probabilità diviene dunque:

$$\mathcal{A}_{i \rightarrow f} = e^{i\frac{E_f}{\hbar}t} \left[ \delta_{if} + \frac{1}{i\hbar} \int_0^t e^{i\omega_{fi}t'} \langle \psi_f | W_{DE}(t') | \psi_i \rangle dt' + O(\epsilon^2) \right]$$

con  $\langle \psi_f | W(t) | \psi_i \rangle$  esattamente dato da:

$$\langle \psi_f | W_{DE}(t) | \psi_i \rangle = \frac{q\mathcal{E}}{2im\omega} \langle \psi_f | p_z | \psi_i \rangle [e^{-i\omega t} - e^{i\omega t}]$$

d'altra parte dalla regola di commutazione fra  $p_z$  e  $z$  (si guardi il calcolo riportato in §2.2):

$$\langle \varphi_i | p_z | \varphi_f \rangle = -i\omega_{fi}m \langle \varphi_i | z | \varphi_f \rangle$$

da cui:

$$\langle \psi_f | W_{DE}(t) | \psi_i \rangle = -\frac{q\mathcal{E}\omega_{fi}}{2\omega} \langle \psi_f | z | \psi_i \rangle [e^{-i\omega t} - e^{i\omega t}] = \frac{q\mathcal{E}\omega_{fi}}{2\omega} \langle \psi_f | z | \psi_i \rangle [e^{i\omega t} - e^{-i\omega t}]$$

e quindi, trascurando in termini in  $O(\epsilon^2)$ :

$$\mathcal{A}_{i \rightarrow f} = e^{i\frac{E_f}{\hbar}t} \left[ \delta_{if} + \frac{q\mathcal{E}\omega_{fi}}{2\omega} \frac{1}{i\hbar} \langle \varphi_i | z | \varphi_f \rangle \int_0^t e^{i\omega_{fi}t'} (e^{i\omega t} - e^{-i\omega t}) dt' \right]$$

A questo punto, come detto prima, si scrive lo stato del sistema al tempo  $t$ . Questo stato si può sviluppare nella base di autovettori dell'Hamiltoniana imperturbata, supponendo che lo stato iniziale  $\psi_i(t)$  sia lo stato fondamentale e utilizzando quindi il fatto che le ampiezze di probabilità sono proprio i coefficienti di questo sviluppo:

$$|\psi_i(t)\rangle = \sum_{n=0}^{\infty} |\varphi_n(t)\rangle A_{0,n}(t) = e^{i\frac{E_0}{\hbar}t} |\varphi_0(t)\rangle + \sum_{n=1}^{\infty} e^{i\frac{E_n}{\hbar}t} b_n^{(1)}(t) |\varphi_n(t)\rangle$$

dove si è posto:

$$b_n^{(1)}(t) = -\frac{q\mathcal{E}}{2} \frac{\omega_{fi}}{\omega} \langle \varphi_i | z | \varphi_f \rangle \int_0^t \left[ e^{i\omega_{fi}t'} \left( e^{i(\omega_{fi}-\omega)t} - e^{i(\omega_{fi}+\omega)t} \right) dt' \right]$$

<sup>60</sup>Si userà qui la lettera  $\mathcal{E}$  per indicare il campo elettrico e si conserva l'uso della  $E$  per l'energia ed evitare confusione.

e dove l'apice ricorda che si tratta della teoria delle perturbazioni arrestata al primo ordine. Portando ora al primo membro l'esponenziale che compare nel primo termine dell'espressione di  $\psi_i(t)$  si ha:

$$\begin{aligned} e^{-i\frac{E_0}{\hbar}t}|\psi_i(t)\rangle &= \varphi_0(t) + \sum_{n=1}^{\infty} e^{i\frac{(E_n-E_0)}{\hbar}t} b_n^{(1)}(t) |\varphi_n(t)\rangle = \\ &= \varphi_0(t) - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{q\mathcal{E}\omega_{n0}}{2i\hbar\omega} \langle \varphi_0 | z | \varphi_n \rangle \left( \int_0^t \left[ e^{i(\omega_{n0}-\omega)t'} - e^{i(\omega_{n0}+\omega)t'} \right] dt' \right) |\varphi_n(t)\rangle \end{aligned}$$

Questo integrale è stato già calcolato (si veda §2.3):

$$\int_0^t e^{i(\omega_{n0}+\omega)t'} dt' = \left[ \frac{1}{i(\omega_{n0}+\omega)} e^{i(\omega_{n0}+\omega)t'} \right]_0^t = -i \left[ \frac{e^{i(\omega_{n0}+\omega)t} - 1}{\omega_{n0}+\omega} \right]$$

e quindi:

$$\begin{aligned} e^{-i\frac{E_0}{\hbar}t}|\psi_i(t)\rangle &= \varphi_0(t) - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{q\mathcal{E}\omega_{n0}}{2i\hbar\omega} e^{i\omega_{n0}t} \langle \varphi_0 | z | \varphi_n \rangle \times \\ &\quad \times i \left( -\frac{e^{i(\omega_{n0}-\omega)t} - 1}{\omega_{n0} - \omega} + \frac{e^{i(\omega_{n0}+\omega)t} - 1}{\omega_{n0} + \omega} \right) |\varphi_n(t)\rangle \end{aligned}$$

Occorre ora calcolare il valore di aspettazione dell'osservabile momento di dipolo  $\mathcal{D} = qz$  su questo stato. *Affinché questo modo di calcolarlo abbia senso, si deve supporre di trovarsi lontano dalle condizioni di risonanza, infatti si è trascurata l'emissione spontanea che diventa dominante proprio in condizioni di risonanza.*<sup>61</sup>

$$\langle \psi(t) | qz | \psi(t) \rangle = \langle \psi(t) | \left( e^{i\frac{E_0}{\hbar}t} \right)^* qz \left( e^{i\frac{E_0}{\hbar}t} \right) | \psi(t) \rangle$$

sostituendo l'espressione trovata sopra per  $|\psi(t)\rangle$ :

$$\begin{aligned} &= \left[ \langle \varphi_0 | + \sum_{n=1}^{\infty} \langle \varphi_n | C_n^* \right] qz \left[ |\varphi_0\rangle + \sum_{n=1}^{\infty} |\varphi_n\rangle C_n \right] = \\ &= q \left[ \langle \varphi_0 | z | \varphi_0 \rangle + \sum_{n=1}^{\infty} C_n \langle \varphi_0 | z | \varphi_n \rangle + \sum_{n=1}^{\infty} C_n^* \langle \varphi_n | z | \varphi_0 \rangle + \sum_{n=1}^{\infty} |C_n|^2 \langle \varphi_n | z | \varphi_n \rangle \right] = \\ &= q \sum_{n=1}^{\infty} [C_n \langle \varphi_0 | z | \varphi_n \rangle + C_n^* \langle \varphi_n | z | \varphi_0 \rangle] \end{aligned}$$

l'ultimo passaggio segue dal fatto che  $\langle \varphi_0 | z | \varphi_0 \rangle$  e  $\langle \varphi_n | z | \varphi_n \rangle$  sono nulli.<sup>62</sup>

Esplicitando i coefficienti e conservando solo i termini lineari nel campo elettrico:

$$\langle \mathcal{D} \rangle(t) = \langle \psi(t) | qz | \psi(t) \rangle = \frac{2q^2}{\hbar} \mathcal{E} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\omega_{n0} |\langle \varphi_n | z | \varphi_0 \rangle|^2}{\omega_{n0}^2 - \omega^2} (\cos \omega_{n0}t + \cos \omega t)$$

il termine in  $\cos \omega_{n0}t$  è espressione del "moto proprio" del sistema e dopo un certo transiente (che si suppone trascurabile o già trascorso) viene smorzato dal fenomeno di emissione spontanea, di cui non si è dato conto ma che pure esiste. Dunque:

$$\langle \mathcal{D} \rangle(t) = \frac{2q^2}{\hbar} \mathcal{E} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\omega_{n0} |\langle \varphi_n | z | \varphi_0 \rangle|^2}{\omega_{n0}^2 - \omega^2} \cos \omega t$$

<sup>61</sup>Al solito, per fare un calcolo corretto che valga anche in condizioni di risonanza, si deve ricorrere alla teoria dei campi quantistici.

<sup>62</sup>Infatti, esplicitando il prodotto scalare:

$$\langle \varphi_n | z | \varphi_n \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \varphi_n^* z \varphi_n dz = \int_{-\infty}^{\infty} z |\varphi_n|^2 dz$$

ma la funzione  $|\varphi_n|^2$  è pari mentre  $z$  è dispari, l'integrando è dunque dispari e l'integrale nullo.

e quindi l'espressione della suscettività di singolo atomo, cioè si ricordi il fattore di proporzionalità con il campo elettrico dell'onda incidente dato da  $\mathcal{E} \cos \omega t$ , è:

$$\chi_{\text{atomo}} = \frac{2q^2}{\hbar} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\omega_{n0} |\langle \varphi_n | z | \varphi_0 \rangle|^2}{\omega_{n0}^2 - \omega^2}$$

si noti che a differenza del caso classico, anche nell'espressione della suscettività per un singolo atomo compare una somma sulle frequenze.

Nella descrizione quantistica ogni atomo ha una serie di stati stazionari, che sono gli stessi per tutti gli atomi. L'effetto della perturbazione è quello di indurre transizioni tra questi stati, e dunque le modalità con cui gli atomi interagiscono col campo elettrico (onda) dipendono da questo spettro di stati stazionari. Quelle che compaiono nella suscettività non sono le frequenze dei moti propri dell'atomo, ma sono le frequenze di Bohr delle transizioni. La somma che compare nell'espressione della suscettività è dunque una somma sulle frequenze di Bohr relative a tutte le possibili transizioni tra lo stato fondamentale tutti gli altri stati stazionari.

Per ottenere la suscettività globale del mezzo basta moltiplicare per il numero di atomi  $N$ :

$$\chi = \frac{2q^2}{\hbar} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{N\omega_{n0} |\langle \varphi_n | z | \varphi_0 \rangle|^2}{\omega_{n0}^2 - \omega^2}$$

è possibile ora confrontare questo risultato con quello in (2.23) ottenuto seguendo l'approccio classico:

$$\chi = \sum_{n=1}^N \frac{q^2 N f_n}{m(\omega_0^2 - \omega^2)}$$

ottenendo una espressione per la quantità chiamata *forza dell'oscillatore*, questa volta direttamente dalla teoria e non per via fenomenologica.<sup>63</sup>

$$f_{n0} = \frac{2m\omega_{n0}}{\hbar} |\langle \varphi_n | z | \varphi_0 \rangle|^2$$

La forza dell'oscillatore nello schema classico rappresentava il peso in una somma pesata delle suscettività di singolo atomo e quindi era naturale richiedere che questi pesi fossero normalizzati all'unità. Ma in quel caso si aveva a che fare con un parametro fenomenologico e quindi questa era una proprietà da imporre. Si vedrà ora invece come l'espressione della forza dell'oscillatore ricavata con la teoria quantistica gode della proprietà di normalizzazione  $\sum_n f_{n0} = 1$  (*regola di Thomas-Reiche-Kuhn*):

$$\begin{aligned} f_{n0} &= \frac{2m\omega_{n0}}{\hbar} |\langle \varphi_n | z | \varphi_0 \rangle|^2 = \frac{m\omega_{n0}}{\hbar} (2\langle \varphi_n | z | \varphi_0 \rangle \langle \varphi_0 | z | \varphi_n \rangle) = \\ &= \frac{m\omega_{n0}}{\hbar} [(\langle \varphi_n | z | \varphi_0 \rangle \langle \varphi_0 | z | \varphi_n \rangle) + (\langle \varphi_n | z | \varphi_0 \rangle \langle \varphi_0 | z | \varphi_n \rangle)] \end{aligned}$$

che tramite la già più volte utilizzata regola di commutazione fra  $z$  e  $p_z$  (in §2.2, ragionamento per passare dalla (2.4) alla (2.5)):

$$\frac{1}{i\hbar} \frac{m\omega_{n0}}{\hbar} [(\langle \varphi_n | z | \varphi_0 \rangle \langle \varphi_0 | p_z | \varphi_n \rangle) - (\langle \varphi_n | z | \varphi_0 \rangle \langle \varphi_0 | p_z | \varphi_n \rangle)]$$

Dunque sommando e sfruttando la proprietà di completezza della base di autofunzioni si ha:

$$\begin{aligned} \sum_{n=0}^{\infty} f_{n0} &= \frac{1}{i\hbar} \sum_{n=0}^{\infty} [(\langle \varphi_n | p_z | \varphi_0 \rangle \langle \varphi_0 | z | \varphi_n \rangle) - (\langle \varphi_n | z | \varphi_0 \rangle \langle \varphi_0 | p_z | \varphi_n \rangle)] = \\ &= \frac{1}{i\hbar} [(\langle \varphi_0 | p_z \mathbb{I} z | \varphi_0 \rangle - \langle \varphi_0 | z \mathbb{I} p_z | \varphi_0 \rangle)] = \\ &= \frac{1}{i\hbar} \langle \varphi_0 | p_z z - z p_z | \varphi_0 \rangle = \frac{1}{i\hbar} \langle \varphi_0 | [p_z, z] | \varphi_0 \rangle = \frac{i\hbar}{i\hbar} \langle \varphi_0 | \varphi_0 \rangle = 1 \end{aligned}$$

<sup>63</sup>In letteratura, per descrivere le proprietà di un mezzo materiale vengono fornite le forze dell'oscillatore e non il valore di aspettazione del momento di dipolo. D'altra parte, nell'espressione della forza dell'oscillatore è incluso il modulo quadro di tale valore di aspettazione.

Sebbene la forza dell'oscillatore nella teoria classica nella teoria quantistica abbia due significati diversi (la prima è la frazione di atomi che oscillano con una certa frequenza propria, la seconda è l'elemento di matrice di un operatore), godono entrambe della stessa proprietà. Da un certo punto di vista, il fatto che valga questa proprietà nel caso quantistico lo si può considerare come un'evidenza sperimentale della proprietà di commutazione di  $z$  e  $P_z$ .

Si noti che poiché si è utilizzata la proprietà di completezza dell'autobase dell'Hamiltoniana imperturbata del sistema, questa quantità è composta anche da autovettori impropri (autostati dello spettro continuo). Dunque la somma che compare è in realtà in parte una somma e in parte un integrale.

Da quanto appena detto si possono trarre delle conclusioni sulla probabilità di transizione. Affinché la somma (che in parte è discreta e in parte è integrale) che compare nella proprietà di normalizzazione della forza dell'oscillatore quantistica sia finita, i termini devono andare a zero, e in particolare la parte continua dello spettro. D'altra parte l'espressione della forza dell'oscillatore contiene in se anche l'espressione dell'elemento di matrice del dipolo elettrico. E questo a sua volta è legato alla velocità di transizione (se si vuole considerare solo il termine di dipolo elettrico della perturbazione, che è quello dominante). Se ne può dedurre che la velocità (probabilità) di transizione decresce abbastanza rapidamente a mano a mano che si considerano energie sempre più alte. In altre parole, a parità di energia dell'onda incidente, le righe dello spettro di emissione devono diventare sempre più sottili, fino a scomparire, al crescere dell'energia.