

Teoria fenomenologica di Einstein

(lezione 16)

Introduzione

Vogliamo studiare la teoria fenomenologica sviluppata da Einstein per descrivere le velocità di transizione (altrove dette probabilità di transizione, o 'transition rates') relative ai fenomeni di

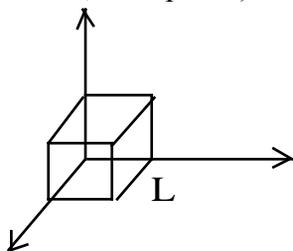
- emissione spontanea
- emissione indotta
- assorbimento indotto

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, dobbiamo però trattare un argomento ad essa propedeutico.

• Densità di energia della radiazione in una cavità •

(vedi Loudon, 1° capitolo)



Supponiamo di avere un campo elettromagnetico libero (cioè in assenza di sorgenti? boh!) che si propaga in una cavità cubica di spigolo L , e che ha raggiunto l'equilibrio termodinamico.

Vogliamo calcolare quante sono le possibili componenti monocromatiche della radiazione presenti nella cavità. Innanzitutto facciamo l'ipotesi che il volume della cavità sia abbastanza grande da rendere questa densità indipendente dalle condizioni al contorno.

Partiamo dal fatto che nell'ipotesi di campo e.m. libero, i campi soddisfano delle equazioni delle onde (vedi fisica II):

$$\nabla^2 \vec{E} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} = 0 \quad ; \quad \nabla^2 \vec{B} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{B}}{\partial t^2} = 0$$

(in seguito sviluppiamo i conti solo per il campo elettrico).

Passando alle trasformate di Fourier (rispetto al tempo) otteniamo delle equazioni di Helmholtz :

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

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2} \vec{r} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} \vec{r} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \vec{r} = -k^2 \vec{r}$$

dove ω è la pulsazione dell'onda, C è la sua velocità di propagazione, e dunque $k = \omega/C$ è il numero d'onda (vedi onde e.m.).

Usiamo il metodo di separazione delle variabili in coordinate cartesiane :

posto

$$\vec{r}(\vec{r}, t) = e^{-i\omega t} \vec{X}(x) \vec{Y}(y) \vec{Z}(z)$$

l'equazione diventa

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

Le soluzioni saranno del tipo

$$\vec{X}(x) = \vec{A}_x \sin k_x x + \vec{B}_x \cos k_x x$$

$$\vec{Y}(y) = \vec{A}_y \sin k_y y + \vec{B}_y \cos k_y y$$

$$\vec{Z}(z) = \vec{A}_z \sin k_z z + \vec{B}_z \cos k_z z$$

Le trasformate dei campi dovranno avere dunque la forma

$$\vec{r} = e^{-i\omega t} \left[\vec{A}_x \sin k_x x + \vec{B}_x \cos k_x x \right] \left[\vec{A}_y \sin k_y y + \vec{B}_y \cos k_y y \right] \left[\vec{A}_z \sin k_z z + \vec{B}_z \cos k_z z \right]$$

con $k_x^2 + k_y^2 + k_z^2 = k^2$ ('costanti di separazione').

A questo punto per determinare le costanti dobbiamo imporre delle **condizioni al contorno**. Imporremo però delle condizioni che non sono sufficienti a determinare tutte le costanti.

Imponiamo in particolare che le pareti siano conduttrici, e cioè che i campi sulle pareti siano perpendicolari alle stesse.

Dunque deve essere

$$\begin{matrix} \text{(condiz. su } e_x) & \text{(condiz. su } e_y) & \text{(condiz. su } e_z) \\ e_x(x=0) = 0 & ; e_y(x=0) = 0 & ; e_z(x=0) = 0 \end{matrix} \quad \text{(condizioni sul piano } yZ)$$

$$e_x(y=0) = 0 ; e_y(y=0) = 0 ; e_z(y=0) = 0 \quad \text{(condizioni sul piano } xZ)$$

$$e_x(z=0) = 0 ; e_y(z=0) = 0 ; e_z(z=0) = 0 \quad \text{(condizioni sul piano } XY)$$

Dall'imporre queste condizioni otteniamo

$$e_x = e_{0x} \cos k_x x \sin k_y y \sin k_z z$$

$$e_y = e_{0y} \sin k_x x \cos k_y y \sin k_z z$$

$$e_z = e_{0z} \sin k_x x \sin k_y y \cos k_z z.$$

Infatti con questa scelta, su ognuna delle pareti complanari ai piani coordinati il campo è perpendicolare ad esse come richiesto, ma non nullo, in modo da evitare la soluzione banale ovunque nulla.

Per imporre l'annullamento delle soluzioni sulle altre tre superfici, che sono a distanza L dai tre piani coordinati, e parallele ad essi, dobbiamo imporre delle condizioni sulle tre costanti, e cioè

$$e_x(x=L) = 0 ; e_y(x=L) = 0 ; e_z(x=L) = 0 \quad \text{(condizioni sul piano // al piano } yZ)$$

$$e_x(y=L) = 0 ; e_y(y=L) = 0 ; e_z(y=L) = 0 \quad \text{(condizioni sul piano // al piano } xZ)$$

$$e_x(z=L) = 0 ; e_y(z=L) = 0 ; e_z(z=L) = 0 \quad \text{(condizioni sul piano // al piano } XY)$$

esplicitando

$$e_x(L, y, z) = e_{0x} \cos k_x L \sin k_y y \sin k_z z = 0$$

$$e_x(x, L, z) = e_{0x} \cos k_x x \sin k_y L \sin k_z z = 0$$

$$e_x(x, y, L) = e_{0x} \cos k_x x \sin k_y y \sin k_z L = 0;$$

$$e_y(L, y, z) = e_{0y} \sin k_x L \cos k_y y \sin k_z z = 0$$

$$e_y(x, L, z) = e_{0y} \sin k_x x \cos k_y L \sin k_z z = 0$$

$$e_y(x, y, L) = e_{0y} \sin k_x x \cos k_y y \sin k_z L = 0;$$

$$e_z(L, y, z) = e_{0z} \sin k_x L \sin k_y y \cos k_z z = 0$$

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

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

Questo sistema di equazioni e disequazioni equivale ad imporre che siano nulli i seni quando le rispettive variabili valgono L :

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

e dunque

$$k_x L = n_x \quad ; \quad k_x = n_x \frac{\pi}{L}$$

$$k_y L = n_y \quad ; \quad k_y = n_y \frac{\pi}{L}$$

$$k_z L = n_z \quad ; \quad k_z = n_z \frac{\pi}{L}$$

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 (a volte si dice che ci sono solo alcune 'frequenze permesse').

A questo punto, per ottenere il numero di 'modi' elettromagnetici, cioè il numero di frequenze permesse, utilizziamo un approccio 'geometrico' (anche se approssimato)

(vedi anche modello del gas di elettroni per il metodo di Thomas-Fermi) :

a) Le terne di valori permessi per k_x , k_y e k_z sono rappresentabili come punti di un reticolo tridimensionale di passo π/L .

b) Se lo spigolo della scatola è molto grande rispetto alle lunghezze d'onda in gioco, possiamo trattare il reticolo come continuo.

c) Poiché valori di k e quindi di ω che differiscono per il segno 'danno origine' alla stessa onda (la frequenza negativa non ha senso), possiamo limitarci all'ottante positivo.

d) Poiché vogliamo arrivare alla densità dei modi di oscillazione, qui ci interessa sapere quante sono le componenti monocromatiche con k compreso tra $|k|$ e $|k+dk|$, quindi cominciamo a calcolare 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 $\frac{4}{3}\pi(|k+dk|^3 - |k|^3) \approx 4\pi|k|^2 dk$, dividendo per 8 ci riduciamo ad un ottante :

$$(4/8) \pi |k|^2 dk$$

e) Per sapere quanti punti del reticolo cadono in questo volume, dividiamo questo volume per il cubetto che ha lo

spigolo pari al passo del reticolo : $(4/8) \int |k|^2 (L/2\pi)^3 dk$.

f) Infine, per ottenere il numero di modi, dobbiamo moltiplicare per due, perché per ogni fissata terna di valori k_x , k_y e k_z possiamo avere **due diverse polarizzazioni dell'onda** (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).

In definitiva

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

$$= \frac{k^2}{2} L^3 dk \quad (\text{numero di modi di oscillazione})$$

Questo è il numero di modi con numero d'onda compreso tra k e $k+dk$ contenuto in una scatola di volume L^3 (in realtà questa è già una densità, rispetto al numero d'onda).

La densità (rispetto al volume) di modi, cioè il numero di modi per unità di volume, si ottiene dividendo per il volume

$$\frac{k^2}{2} dk$$

Volendo passare dal numero d'onda k alla frequenza ν , poiché si ha $k = 2\pi\nu/c$ e dunque $dk = 2\pi d\nu/c$, otteniamo

$$\boxed{\frac{2}{2\pi^2 c^3} d\nu} \quad (\text{densità di modi elettromagnetici}).$$

Riassumendo, 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).

Densità di energia

A questo punto, una volta ricavata la densità di modi elettromagnetici nella cavità (rispetto al volume e alla frequenza), possiamo pervenire ad un'espressione della densità di energia trasportata dalla radiazione.

Le considerazioni fatte fin'ora si basavano sulla descrizione della radiazione elettromagnetica come onda, o pacchetto di onde sovrapposte.

Vogliamo adesso passare a descrivere la radiazione elettromagnetica come un fascio di particelle (fotoni).

In quest'altra ottica, la quantità

$$\frac{2}{c^3} d$$

che prima era la densità di modi di oscillazione elettromagnetici con frequenza compresa tra ν e $\nu + d\nu$ (quindi si tratta di una densità sia rispetto al volume che rispetto alla frequenza), deve essere sostituita dalla quantità

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

che deve essere interpretata come la densità (rispetto al volume) di fotoni che hanno frequenza ν . In altre parole non c'è una radiazione con un continuo di frequenze, ma un insieme di fotoni, ognuno con una frequenza ben precisa.

(notiamo che qui stiamo a cavallo tra la teoria classica e la teoria quantistica: per fare le cose correttamente dovremmo impiegare la teoria quantistica dei campi, che è 'tosta'; qui invece stiamo trattando la radiazione un pò come onda elettromagnetica, un pò come un fascio di 'fotoni').

Considerando poi che ogni fotone con frequenza ν trasporta un quanto di energia pari ad $h\nu$, 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 ν :

$$\begin{aligned} u(\nu) &= \frac{2}{c^3} n(\nu) h\nu \\ &= \frac{2}{c^3} h\nu n(\nu) \quad (\text{densità di energia}). \end{aligned}$$

La quantità $n(\nu)$ è il numero di fotoni con frequenza ν (più precisamente 'con frequenza compresa tra ν e $\nu + d\nu$).

Consideriamo che la frequenza ν , che varia con continuità, determina l'energia dei fotoni, il cui spettro di energia è dunque uno spettro continuo.

Se descriviamo la radiazione come un sistema statistico di particelle (fotoni) possiamo concludere che $n(\nu)$ è il 'numero di occupazione' del livello energetico individuato da $h\nu$ (spettro continuo). Essendo i fotoni delle particelle senza spin, il teorema di spin-statistica dice che questo numero di occupazione (distribuzione statistica) è dato dalla distribuzione di Bose - Einstein (vedi).

Abbiamo così la seguente espressione per la densità di energia della radiazione in equilibrio nella cavità a pareti riflettenti (**radiazione di corpo nero**):

$$u(\nu) = \frac{2}{c^3} \frac{h^3 \nu^3}{e^{h\nu / kT} - 1}$$

(densità di energia della radiazione di corpo nero).

Nota riassuntiva : tutto ciò si può reinterpretare alla luce di quanto detto nella nota all'inizio del documento 'distribuzioni statistiche' (vedi). Infatti diciamo che a noi serviva la densità di energia (rispetto al volume) della radiazione nella scatola. Per fare questo abbiamo deciso di utilizzare la meccanica statistica, e di descrivere la radiazione come un insieme di fotoni. I fotoni sono Bosoni, e dunque la distribuzione di Bose-Einstein descrive la distribuzione in energia (frequenza) dei fotoni. Tuttavia bisogna tenere conto del fatto che ogni 'livello energetico' (frequenza) ha una certa 'degenerazione'. Più propriamente, poiché lo spettro dell'energia è un continuo, diciamo 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 abbiamo usato però l'elettromagnetismo classico, parlando infatti di 'densità dei modi elettromagnetici'.

Infine, per ottenere la densità di energia, abbiamo moltiplicato per l'energia di un singolo fotone.

• Transizioni spontanee e indotte •

Transizioni spontanee

A questo punto possiamo ricordare l'espressione della probabilità di transizione in funzione della densità di energia che abbiamo ottenuto studiando l'interazione tra radiazione e materia (teoria fenomenologica, parte II, vedi) :

$$P_{fi}(t) = \frac{4}{3} \frac{1}{\hbar} \left| \langle i | \vec{r} | f \rangle \right|^2 \mathcal{D}(f_i) t$$

dove \mathbf{C} è la velocità di propagazione del pacchetto di onde elettromagnetiche, e \mathbf{a} è la costante di struttura fine (vedi).

Notiamo che questa è la probabilità che avvenga una transizione in seguito all'effetto che ha la radiazione elettromagnetica (perturbazione) sull'atomo.

Stiamo dunque descrivendo una transizione indotta dalla radiazione.

Vediamo che questa probabilità di transizione dipende dalla frequenza di Bohr ω_{fi} . Questo significa che, dati due stati, la probabilità di transizione dal primo al secondo dipende solo dall'intensità $\mathcal{D}(f_i)$ (ovvero dalla densità di energia $\mathcal{D}(f_i)$) 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.

Da questo momento vogliamo, derivando rispetto al tempo t la probabilità di transizione appena ottenuta, passare alla probabilità di transizione per unità di tempo, che chiameremo impropriamente '**velocità di transizione**'.

La chiameremo 'velocità di transizione', anche se chiariamo di nuovo che si tratta di una probabilità di transizione per unità di tempo :

$$P_{fi}(t) = \frac{4}{3} \frac{1}{\hbar} \left| \langle i | \vec{r} | f \rangle \right|^2 \mathcal{D}(f_i) \quad (\text{velocità di transizione})$$

dove per la densità di energia possiamo utilizzare l'espressione della densità di energia della radiazione di corpo nero trovata prima :

$$\mathcal{D}(f_i) = \frac{8\pi f_i^3}{3c^3} \frac{1}{e^{\hbar f_i/KT} - 1}$$

Coefficiente di transizione indotta

Notiamo 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 :

$$\boxed{v_{fi}(t) = B_{fi} \left(\rho_{fi} \right)}$$

Questo coefficiente costante viene detto **coefficiente di transizione indotta**, e dunque la sua espressione è

$$B_{fi} = \frac{4}{3} \frac{c^2}{\hbar} \left| \langle f | \vec{r} | i \rangle \right|^2 \quad (\text{coefficiente di transizione indotta}).$$

Riorganizzando diversamente le cose possiamo esprimere la densità di energia in funzione della distribuzione dei fotoni rispetto alla frequenza (distribuzione di Bose-Einstein) :

$$v_{fi}(t) = \frac{4}{3} \frac{c^2}{\hbar} \left| \langle i | \vec{r} | f \rangle \right|^2 n(\nu_{fi}).$$

Come già detto, la trattazione corretta di quest'argomento prevede una descrizione quantistica anche dei campi. Tuttavia tale trattazione 'corretta' fornisce gli stessi risultati!

Emissione spontanea

La trattazione che utilizza la teoria quantistica dei campi è tuttavia indispensabile per descrivere un fenomeno di cui fin qui non abbiamo 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 degenero (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, rimandando ad uno studio dettagliato di teoria quantistica dei campi, possiamo 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 prima (con la teoria perturbativa semiclassica) per il processo indotto, salvo per il numero di fotoni $n(\nu_{fi})$, che in questo caso deve essere posto uguale a 1 :

$$v_{fi}^{spont}(t) = \frac{4}{3} \frac{c^2}{\hbar} \left| \langle i | \vec{r} | f \rangle \right|^2$$

che descrive il numero di emissioni spontanee che avvengono nell'unità di tempo (in realtà è una probabilità di emissione per unità di tempo).

La teoria fenomenologica di Einstein che ci apprestiamo a esporre porterà allo stesso risultato!

Commenti

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 $n(w)$ è molto minore di 1.

• **Modello di Einstein** •

Abstract

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 stanno 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 documento con argomenti di meccanica statistica.

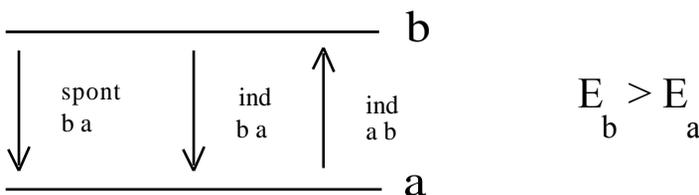
Dunque dalla conoscenza della distribuzione spettrale della radiazione di corpo nero si possono ricavare delle informazioni riguardo ai processi elementari che avvengono tra i livelli.

In particolare si riesce a dire qualcosa sul processo di emissione spontanea, che la teoria delle perturbazioni non è in grado di descrivere.

Fine abstract.

* **Sviluppo del modello**

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



Vogliamo fare delle previsioni sui meccanismi con i quali questi oggetti 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 ν_{ba} caratteristica dei due livelli.

Stiamo implicitamente facendo 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 stiamo facendo un'ipotesi di **'bilancio dettagliato'**, frequenza per frequenza.

nota : questa ipotesi è coerente con quanto abbiamo scoperto nello studiare la teoria perturbativa (seconda parte), che considera il caso di radiazione 'non monocromatica'.

Infatti in quel caso abbiamo fatto l'ipotesi di radiazione incoerente, e dunque abbiamo prima considerato la probabilità di transizione dovuta alla singola componente monocromatica, e poi abbiamo integrato questo risultato sulle frequenze. Poi in questa integrazione abbiamo approssimato il termine risonante con una delta di Dirac. In definitiva 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.

nota (sullo spettro di corpo nero) : nella realtà è impossibile realizzare un oggetto che emette o assorbe lo spettro di corpo nero, che dunque è solo un modello: se consideriamo un metallo, questo spettro andrà bene nella regione del visibile, ma non molto al di fuori di questa.

Anche la cavità con il buco è un modo di rappresentare il corpo nero che ha problemi per lunghezze d'onda molto grandi (pensiamo ad una lunghezza d'onda pari a tutta la cavità, come va all'equilibrio?)

Ribadiamo che tutte queste ipotesi sul modello che stiamo sviluppando, sono in accordo con i risultati della teoria quantistica dei campi, che è quella 'corretta' per trattare questi fenomeni.

Inoltre sono in accordo con i dati sperimentali.

Velocità di transizione

Vogliamo adesso 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), e poi imporre che queste due espressioni siano uguali all'equilibrio.

Sviluppando la teoria perturbativa (seconda parte), abbiamo trovato 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).

Guardando a questi risultati, scriveremo dunque le velocità di transizione come un coefficiente (incognito) moltiplicato per la densità di energia.

- transizione da **a** a **b**

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

$$v_{a b}^{ind} = B_{a b} \left(\begin{matrix} \\ b a \end{matrix} \right) \quad (\text{velocità di transizione } a \rightarrow b)$$

dove

$$v_{b a} = \frac{E_b - E_a}{\hbar}.$$

A partire da questa possiamo scrivere il **numero di atomi che passano dallo stato **a** allo stato **b** nell'unità di tempo** (variazione del numero di atomi in **a**).

Esso 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.

Dunque si ha

$$\dot{N}_a = v_{a b}^{ind} N_a$$

$$= B_{ab} \left(\begin{matrix} \\ ba \end{matrix} \right) N_a \quad (\text{numero di transizioni } a \rightarrow b)$$

- transizione da **b** ad **a**

In maniera analoga vogliamo arrivare ad un'espressione del numero di atomi che passano dallo stato **b** allo stato **a** (emissione), per poi imporre che all'equilibrio questi due numeri 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, poniamo

$$B_{ba}^{\text{ind}} = B_{ba} \left(\begin{matrix} \\ ab \end{matrix} \right) \quad (\text{velocità di transizione indotta } b \rightarrow a).$$

Se vogliamo tenere conto di tutti i fenomeni di emissione, accanto all'emissione indotta dalla radiazione, dobbiamo considerare l'emissione spontanea.

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) :

$$A_{ba}^{\text{spont}} = A_{ba} \quad (\text{velocità di transizione spontanea } b \rightarrow a).$$

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

$$\dot{N}_{ba} = \left[B_{ba} \left(\begin{matrix} \\ ab \end{matrix} \right) + A_{ba} \right] N_b \quad (\text{numero di transizioni } b \rightarrow a).$$

* Calcolo del coefficiente di transizione spontanea

Adesso siamo pronti per calcolare il coefficiente di transizione spontanea.

Per calcolarlo, in quanto segue, partendo dalla condizione che esprime l'equilibrio, otteniamo 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 riusciamo a ricavare il rapporto tra i due coefficienti, spontaneo e indotto.

Poiché il coefficiente di transizione indotta è noto (vedi), otteniamo il coefficiente di transizione spontanea.

Densità di energia della radiazione in funzione dei coefficienti di Einstein

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** :

$$B_{ab} \left(\begin{matrix} \\ ba \end{matrix} \right) N_a = \left[B_{ba} \left(\begin{matrix} \\ ab \end{matrix} \right) + A_{ba} \right] N_b \quad (\text{equazione dell'equilibrio}).$$

A questo punto utilizziamo la meccanica statistica per esprimere 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 due livelli.

Poiché stiamo descrivendo 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 (vedi) :

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

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

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

(nota : il prof non fa tanto caso alla differenza tra ν_{ab} e ν_{ba} , anzi a volte i pedici non li scrive proprio. Credo che dipenda dal fatto che una frequenza negativa non ha significato fisico. Tuttavia la frequenza di Bohr non è una frequenza 'fisica', ma solo una quantità 'definita a tavolino' : approfondire)

L'equazione che descrive l'equilibrio diventa quindi

$$B_{ab} \left(\nu_{ba} \right) \frac{N_a}{N_b} = \left[B_{ba} \left(\nu_{ab} \right) + A_{ba} \right]$$

$$B_{ab} \left(\nu_{ba} \right) e^{\hbar \nu_{ba}/KT} = B_{ba} \left(\nu_{ab} \right) + A_{ba}$$

raggruppando, e mettendo in evidenza si ha

$$\left[B_{ab} e^{\hbar \nu_{ab}/KT} - B_{ba} \right] \left(\nu_{ab} \right) = A_{ba}$$

$$\left(\nu_{ab} \right) = \frac{A_{ba}}{B_{ab} e^{\hbar \nu_{ab}/KT} - B_{ba}}$$

Osservazione importante :

E' plausibile che i due coefficienti B_{ab} e B_{ba} siano uguali!

Infatti la teoria perturbativa semiclassica che abbiamo sviluppato in precedenza è invariante per scambio dei due livelli.

Alla base di ciò c'è la simmetria per time reversal della Hamiltoniana di partenza H_0 , e quindi invarianza per inversione temporale dell'evoluzione del sistema.

Allora, dividendo tutto per B_{ba} si ha

$$\left(\nu_{ab} \right) = \frac{A_{ba}}{B_{ba}} \frac{1}{e^{\hbar \nu_{ab}/KT} - 1} \quad (\text{densità di energia della radiazione in funzione dei coeff. di Einstein}).$$

Densità di energia della radiazione di corpo nero

D'altra parte il sistema che stiamo studiando è formato da atomi in equilibrio con una radiazione elettromagnetica in una cavità, e noi abbiamo ricavato in precedenza (vedi) la **distribuzione spettrale di corpo nero** che ha all'equilibrio una radiazione elettromagnetica in una cavità :

$$\left(\rho \right) = \frac{\hbar^3}{2 c^3} \frac{1}{e^{\hbar \nu / K T} - 1} \text{ (distribuzione di corpo nero).}$$

Ricordiamo che abbiamo ottenuto questa densità moltiplicando la densità dei 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 meccanica statistica (distribuzione di Bose - Einstein).

Moltiplicando tutto per $\hbar \nu$ (energia di un fotone) si ottiene la densità di energia.

Dunque, possiamo scrivere un'equazione imponendo l'uguaglianza tra le due diverse espressioni che abbiamo trovato per la densità di energia della radiazione :

$$\frac{\hbar^3}{2 c^3} \frac{1}{e^{\hbar \nu_{ab} / K T} - 1} = \frac{A_{ba}}{B_{ba}} \frac{1}{e^{\hbar \nu_{ab} / K T} - 1}$$

da cui, uguagliando i coefficienti

$$\frac{\hbar^3}{2 c^3} = \frac{A_{ba}}{B_{ba}}$$

$$A_{ba} = B_{ba} \frac{\hbar^3}{2 c^3}$$

Coefficiente di transizione spontanea

A questo punto, avendo già calcolato in precedenza il coefficiente di transizione indotta (vedi) :

$$B_{ba} = \frac{4}{3} \frac{1}{\hbar} \left| \langle a | \vec{r} | b \rangle \right|^2 c$$

noto il rapporto tra i due coefficienti, possiamo facilmente ricavare il coefficiente A_{ba} della velocità di emissione spontanea :

$$A_{ba} = \frac{4}{3} \frac{1}{\hbar} \left| \langle a | \vec{r} | b \rangle \right|^2 c \frac{\hbar^3}{2 c^3}$$

$$= \frac{4}{3} \frac{\omega_{ab}^3}{c^2} \left| \langle a | \vec{r} | b \rangle \right|^2 \text{ (coefficiente di transizione spontanea).}$$

Commenti sui coefficienti

Notiamo 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.

Notiamo inoltre che abbiamo verificato la previsione iniziale che la velocità di transizione spontanea (cioè proprio A_{ba}) è uguale alla velocità di transizione indotta (vedi) dove sia posto uguale a 1 il numero di fotoni $n(\omega_{ab})$ (fotoni con frequenza ω_{ab}).

Predominanza dei processi

Vogliamo ora paragonare la velocità di transizione spontanea con quella indotta, e a tal fine calcoliamone il rapporto :

$$\frac{A_{ba}}{B_{ba}} = \frac{\frac{4}{3} \frac{\omega_{ab}^3}{c^2} \left| \langle a | \vec{r} | b \rangle \right|^2}{\frac{4}{3} \frac{\omega_{ab}^3}{c^2} \left| \langle a | \vec{r} | b \rangle \right|^2 n(\omega_{ab})} = \frac{1}{n(\omega_{ab})}$$

e, utilizzando il fatto che la distribuzione statistica dei fotoni (bosoni) è, come detto anche in precedenza, la distribuzione di Bose-Einstein si ha :

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

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

Chiediamoci a temperatura ambiente ($T = 300 \text{ K}$) qual'è la frequenza per cui il rapporto vale 1, e cioè i due processi avvengono con eguale velocità (probabilità per unità di tempo) :

$$e^{\hbar \omega_{ba} / K T} - 1 = 1$$

$$e^{\hbar \omega_{ba} / K T} = 2$$

$$\frac{\hbar \omega_{ba}}{K T} = \ln 2$$

$$\frac{1.05459 \times 10^{-34} \text{ J s}}{1.38066 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1} \cdot 300 \text{ K}} = 0.69315$$

$$= 2.72240 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$$

$$= 4.33283 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$$

$$= c / n = 6.91908 \times 10^{-5} \text{ m}$$

che corrisponde al lontano infrarosso. Ciò 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.

Comunque 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 (MASER), cioè emessa per emissione indotta, non emetteva nel visibile ma nelle microonde (che hanno frequenza molto minore).