

Forza dell'oscillatore

(lez 16, A330)

Introduciamo una nuova grandezza.

La “forza dell'oscillatore”.

Questa quantità sostanzialmente è proporzionale all'elemento di matrice del momento di dipolo tra lo stato iniziale e finale.

Nella descrizione classica questa quantità (l'elemento di matrice del momento di dipolo) non compariva.

Nella teoria classica di Lorentz si parlava di sezione d'urto, in cui comparivano una frequenza propria del sistema e la frequenza della radiazione incidente (eccitante).

In condizioni di risonanza si ottiene il profilo lorentziano, dovuto all'emissione dell'elettrone, schematizzato come una carica oscillante armonicamente.

La descrizione quantistica è avvenuta invece attraverso la probabilità di transizione.

Abbiamo ricavato che la probabilità di transizione è proporzionale all'elemento di matrice del modulo quadro del momento di dipolo (termine di dipolo elettrico)(?o no?).

Il legame tra questo elemento di matrice ed una corrispondente quantità classica si può trovare lontano dalle condizioni di risonanza, in particolare quando la frequenza dell'onda incidente è molto minore della frequenza ‘propria’ (frequenza di Bohr).

Per l'atomo classico questo ‘conto’ porta alla **suscettività** che è una quantità che descrive il momento di dipolo indotto in funzione del campo elettrico.

Vediamo dunque prima l'approccio classico

• Approccio classico

Questo è un approccio classico, che però ricalca ciò che si è fatto nella teoria perturbativa semiclassica, in cui “non si permette all'elettrone di irraggiare”.

(il motivo per cui si fa così in teoria quantistica è che se volessimo tenere conto ‘per bene’ dell'irraggiamento’ dovremmo quantizzare il campo elettromagnetico. Nel complemento D_{XIII} del Cohen (lezione 17) viene usato un tale approccio ‘corretto’, ma che utilizza comunque un modello semplificato)

Il modello che utilizziamo per descrivere l'elettrone nell'atomo è quello di un oscillatore armonico di frequenza ω_0 sul quale agisce una forza oscillante con frequenza ω (forza elettrica) (onda elettromagnetica incidente piana e polarizzata linearmente).

N.B. ripetiamo che vogliamo trascurare, come fatto nel calcolo quantistico, gli effetti di radiazione dell'elettrone.

Utilizzeremo il formalismo newtoniano, dunque scriviamo il secondo principio :

$$m \ddot{z}(t) = -m \omega_0^2 z(t) + q E \cos \omega t$$

$$\ddot{z}(t) + \omega_0^2 z(t) = \frac{q}{m} \cos \omega t. \quad (\text{equazione del moto in formalismo newtoniano})$$

Dunque ripetiamo che, a differenza di quanto fatto quando abbiamo sviluppato la teoria classica, e seguendo invece ciò che abbiamo fatto nella teoria quantistica (semiclassica, perturbativa) qui non includiamo la forza ritardatrice, e cioè trascuriamo l'emissione spontanea (sicuro(?)) dell'elettrone (il professore dice "moto proprio").

(?) (A356) qui c'è qualcosa che non capisco, perché il prof dice che "è come se stiamo a tempi sufficientemente lunghi che i processi di emissione spontanea 'ammazzano' il moto proprio". Allora il moto proprio non è l'emissione spontanea...!

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 vogliamo che in assenza di forza elettrica (termine noto) la soluzione sia la quiete, e cioè che la soluzione dell'omogenea associata sia la soluzione banale.

Dunque basta un integrale particolare, che è

$$z_0 \cos \omega t$$

posto $t=0$ posso ottenere il valore della costante Z_0 :

$$-\omega^2 z_0 + \omega_0^2 z_0 = \frac{q}{m}$$

$$(\omega_0^2 - \omega^2) z_0 = \frac{q}{m}$$

$$z_0 = \frac{q}{m (\omega_0^2 - \omega^2)}$$

e dunque

$$z(t) = \frac{q}{m (\omega_0^2 - \omega^2)} \cos \omega t \quad (\text{legge oraria})$$

A questo punto, conoscendo la posizione in funzione del tempo, possiamo scrivere il momento di dipolo

$$q z(t) = \frac{q^2}{m (\omega_0^2 - \omega^2)} \cos \omega t \quad (\text{momento di dipolo})$$

e dunque anche la suscettività, che per definizione è il coefficiente di proporzionalità tra il momento di dipolo indotto e il campo elettrico (inducente) applicato :

$$\chi_{\text{atomo}} = \frac{q^2}{m \left(\omega_0^2 - \omega^2 \right)} \quad (\text{suscettività del singolo atomo})$$

questa è la “suscettività di un singolo atomo”.

Se consideriamo un solido, in cui sono presenti N atomi (più semplicemente possiamo definire N come il numero di atomi per unità di volume), avremo che ogni atomo ha una frequenza propria di oscillazione ω_0 in linea di principio diversa.

Chiamiamo con ω_n le diverse frequenze proprie dei diversi atomi, e con f_n la frazione, cioè il numero di atomi che hanno una certa frequenza propria ω_n .

La suscettività globale del mezzo sarà dunque la somma pesata delle suscettività dei singoli atomi, sommate sulle frequenze, e usando come pesi proprio la forza dell'oscillatore alle varie frequenze :

$$= \sum_{n=1}^{\infty} \frac{q^2 f_n}{m \left(\omega_n^2 - \omega^2 \right)} \quad (\text{suscettività globale})$$

Questa è essenzialmente la **descrizione classica della suscettività** che si ottiene col modello di Lorentz dell'atomo.

Classicamente il parametro

$$f_n$$

veniva chiamato **forza dell'oscillatore**.

Si può migliorare questo modello introducendo un fattore di smorzamento g , che però essenzialmente significa includere gli effetti [...]

Notiamo che in questo modello ‘nessuno ci dice’ quanto valgono gli f_n , che devono essere messi ‘a mano’. Sia f_n che ω_n sono parametri fenomenologici. Sarebbe fenomenologico anche l'eventuale fattore di smorzamento che potrei inserire ‘frequenza per frequenza’.

L'unica cosa che so è che la somma deve essere normalizzata

$$\sum_{n=1}^{\infty} f_n = 1.$$

La cosa interessante è che ora che svilupperemo un approccio quantistico alla faccenda, riusciremo a dare un significato alla forza dell'oscillatore f_n : sarà proporzionale all'elemento di matrice del momento di dipolo tra lo stato iniziale e lo stato finale (quello che abbiamo ottenuto con la teoria perturbativa semiclassica).

Ma la cosa importante è che nella teoria quantistica la forza dell'oscillatore troverà una sua definizione in termini delle proprietà degli atomi (elemento di matrice di cui sopra).

Inoltre verrà riottenuta la proprietà di normalizzazione, cioè la proprietà

$$\sum_{n=1}^{\infty} f_n = 1.$$

Un altro aspetto importante è legato alla relazione di commutazione tra gli operatori Z e P_Z , il fatto che il loro commutatore è $i\hbar$ fa sì che sia verificata la proprietà di normalizzazione di cui sopra.

Questa è una riprova delle regole di commutazione, cioè una loro manifestazione in una proprietà osservabile, e dunque una loro 'conferma'.

Riassumendo, riusciamo a definire una quantità, che classicamente era introdotta fenomenologicamente, in termini dell'elemento di matrice del momento di dipolo, e a verificare che questa grandezza verifica la regola di somma, basandosi sulla regola di commutazione tra Z e P_Z .

• Approccio quantistico

La teoria quantistica, per vie diverse, perviene alla stessa espressione della suscettività. Tra l'altro riuscire a dare conto della suscettività è importante, perché essa descrive proprietà della materia, come la costante dielettrica. Il fatto che la meccanica quantistica pervenga alla stessa espressione dimostra che la teoria quantistica "sussume" quella classica (riassume e va oltre).

Utilizziamo 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 i ad un certo stato finale f è il modulo quadro della proiezione dell'evoluto dello stato iniziale, proiettato sullo stato finale :

$$P_{if} = \left| \langle f | U(t) | i \rangle \right|^2 = \left| \langle f | \psi(t) \rangle \right|^2$$

(dove $U(t)$ è l'operatore di evoluzione temporale relativo all'Hamiltoniana perturbata)

Dunque con la teoria delle perturbazioni possiamo '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 di evoluzione temporale dell'Hamiltoniana perturbata $U(t)$) la seguente espressione (approssimata al prim'ordine) della probabilità di transizione :

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

dove

$$W_{fi}(t) = \langle f | W(t) | i \rangle$$

è l'elemento di matrice della perturbazione.

Ma a noi serve la quantità di cui questo è il modulo quadro, e la teoria delle perturbazioni ci dice che questa quantità è l' "ampiezza di probabilità" :

$$A_{i \rightarrow f}(t) = e^{i \frac{E_f}{\hbar} t} \left[\delta_{if} + \frac{1}{i \hbar} \int_0^t e^{i \omega_{fi} t'} V_{fi}(t') dt' + O(\epsilon^2) \right] \text{ (vedi).}$$

Nel nostro caso vogliamo considerare come perturbazione il solo termine di dipolo elettrico :

$$W_{DE}(t) = \frac{q}{2i} \frac{E}{m} P_z [e^{-i \omega t} - e^{i \omega t}] \text{ (vedi)}$$

dove E e ω sono il campo elettrico e la frequenza dell'onda incidente.

Dunque in questo caso l'ampiezza di probabilità è

$$A_{i \rightarrow f}(t) = e^{i \frac{E_f}{\hbar} t} \left[\delta_{if} + \frac{1}{i \hbar} \int_0^t e^{i \omega_{fi} t'} \langle f | W_{DE}(t') | i \rangle dt' \right]$$

dove

$$\langle f | W_{DE}(t) | i \rangle = \frac{q}{2i} \frac{E}{m} \langle f | P_z | i \rangle [e^{-i \omega t} - e^{i \omega t}].$$

D'altra parte, utilizzando la relazione di commutazione tra gli operatori P_z e Z si ha

$$\langle i | P_z | f \rangle = -i \omega_{fi} m \langle i | Z | f \rangle$$

(vedi quanto fatto nello sviluppare la teoria perturbativa semiclassica)

da cui

$$\begin{aligned} \langle f | W_{DE}(t) | i \rangle &= -\frac{q}{2} \omega_{fi} \langle f | Z | i \rangle [e^{-i \omega t} - e^{i \omega t}] \\ &= \frac{q}{2} \omega_{fi} \langle f | Z | i \rangle [e^{i \omega t} - e^{-i \omega t}] \end{aligned}$$

e dunque

$$A_{i \rightarrow f}(t) = e^{i \frac{E_f}{\hbar} t} \left[\delta_{if} + \frac{q}{2} \frac{f_i}{\hbar} \frac{1}{i} \langle i | Z | f \rangle \int_0^t e^{i \omega_{fi} t'} [e^{i \omega_{fi} t'} - e^{-i \omega_{fi} t'}] dt' \right]$$

A questo punto, come abbiamo detto prima, vogliamo scrivere lo stato del sistema al tempo t .

Tale stato lo scriviamo sviluppato sull'autobase dell'Hamiltoniana imperturbata, supponendo che lo stato iniziale $|i\rangle$ sia lo stato fondamentale, e utilizzando il fatto che le "ampiezze di probabilità" sono proprio i coefficienti di questo sviluppo :

$$\begin{aligned} | \psi(t) \rangle &= \sum_{n=0} | n \rangle A_{0 \rightarrow n}(t) \\ &= e^{i \frac{E_0}{\hbar} t} | 0 \rangle + \sum_{n=1} e^{i \frac{E_n}{\hbar} t} b_n^{(1)}(t) | n \rangle \end{aligned}$$

(?) qui c'è un problema, perché il prof si trova l'argomento degli esponenziali negativo)

dove

$$b_n^{(1)}(t) = - \frac{q}{2 i \hbar} \frac{f_i}{\hbar} \langle i | Z | n \rangle \int_0^t [e^{i (\omega_{in} - \omega_i) t'} - e^{i (\omega_{in} + \omega_i) t'}] dt'$$

(l'apice (1) sta a ricordare che usiamo la teoria delle perturbazioni al prim'ordine).

Portando al primo membro l'esponenziale che compare nel primo termine dell'espressione di $| \psi(t) \rangle$ si ha

$$e^{-i \frac{E_0}{\hbar} t} | \psi(t) \rangle = | 0 \rangle + \sum_{n=1} e^{i \frac{(E_n - E_0)}{\hbar} t} b_n^{(1)}(t) | n \rangle$$

(coerentemente, il prof si trova i segni diversi agli argomenti degli esponenziali)

$$= | 0 \rangle - \sum_{n=1} \frac{q}{2 i \hbar} \frac{f_i}{\hbar} e^{i \omega_{n0} t} \langle 0 | Z | n \rangle \left(\int_0^t [e^{i (\omega_{n0} - \omega_i) t'} - e^{i (\omega_{n0} + \omega_i) t'}] dt' \right) | n \rangle$$

ma questo integrale lo abbiamo già calcolato (vedi teoria generale della *perturbazione armonica*, in particolare quando si introducono i termini risonante e antirisonante) :

$$\int_0^t e^{i (\omega_{if} + \omega_i) t'} dt' = \left[\frac{1}{i (\omega_{if} + \omega_i)} e^{i (\omega_{if} + \omega_i) t'} \right]_0^t = -i \left[\frac{e^{i (\omega_{if} + \omega_i) t} - 1}{(\omega_{if} + \omega_i)} \right]$$

e dunque

$$e^{-i \frac{E_0}{\hbar} t} | \psi(t) \rangle = | 0 \rangle - \sum_{n=1} \frac{q}{2 i \hbar} \frac{f_i}{\hbar} e^{i \omega_{n0} t} \langle 0 | Z | n \rangle \cdot$$

$$\cdot i \left(-\frac{e^{i(\omega_f^-)t} - 1}{(\omega_f^-)} + \frac{e^{i(\omega_f^+)t} - 1}{(\omega_f^+)} \right) |n\rangle$$

A questo punto calcoliamo il valore di aspettazione dell'osservabile "momento di dipolo" $qz = D$ su questo stato.

N.B. Affinché questo modo di calcolarlo abbia senso, dobbiamo supporre di stare lontano dalle condizioni di risonanza, infatti ricordiamo che abbiamo trascurato l'emissione spontanea, che diventa dominante in condizioni di risonanza!

Come al solito, per fare un conto 'corretto' che valga anche in condizioni di risonanza, dovremmo usare la teoria dei campi quantistici.

(utilizziamo il fatto che un esponenziale ha sempre modulo unitario)

$$\langle (t) | qz | (t) \rangle = \langle (t) | (e^{iE_0t/\hbar}) qz (e^{iE_0t/\hbar}) | (t) \rangle =$$

(esplicitiamo l'espressione di $| (t) \rangle$ trovata prima)

$$= \left[\langle 0 | + \sum_{n=1} \langle n | C_n \right] qz \left[| 0 \rangle + \sum_{n=1} | n \rangle C_n \right] =$$

$$= q \left[\langle 0 | z | 0 \rangle + \sum_{n=1} C_n \langle 0 | z | n \rangle + \sum_{n=1} C_n \langle n | z | 0 \rangle + \sum_{n=1} |C_n|^2 \langle n | z | n \rangle \right] =$$

(si ha $\langle 0 | z | 0 \rangle = \langle n | z | n \rangle = 0$. Infatti $\langle n | z | n \rangle = \int z |z\rangle \langle z| dz = \int z |z|^2 dz$ e la funzione $|z|^2$ è sicuramente pari, mentre la funzione z è dispari, e dunque l'integrando è dispari e l'integrale è nullo)

$$= q \sum_{n=1} \left[C_n \langle 0 | z | n \rangle + C_n \langle n | z | 0 \rangle \right] =$$

(esplicitando i coefficienti)

[...]

(voglio conservare solo i termini lineari nel campo elettrico E)

$$\langle (t) | qz | (t) \rangle =$$

$$= \langle D \rangle (t) = \frac{2q^2}{\hbar} \sum_{n=1} \frac{| \langle n | z | 0 \rangle |^2}{\omega_n} (\cos \omega_n t + \cos \omega_n t)$$

il termine in $(\cos \omega_n t)$ è espressione del 'moto proprio' del sistema, e dopo un certo transiente (che supponiamo trascurabile, o già trascorso) viene smorzato dal fenomeno di emissione spontanea, di cui non abbiamo dato conto ma che pure esiste.

Dunque

$$\langle \mathbf{D} \rangle(t) = \frac{2q^2}{\hbar} \sum_{n=1} \frac{n_0 \left| \langle n | \mathbf{z} | 0 \rangle \right|^2}{\omega_n^2 - \omega^2} \cos \omega t$$

Dunque l'espressione della **suscettività di singolo atomo**, cioè il fattore di proporzionalità tra il campo elettrico dell'onda incidente ($\mathbf{E} \cos \omega t$) è

$$\chi_{\text{atomo}} = \frac{2q^2}{\hbar} \sum_{n=1} \frac{n_0 \left| \langle n | \mathbf{z} | 0 \rangle \right|^2}{\omega_n^2 - \omega^2}$$

Notiamo 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 :

$$= \frac{2q^2}{\hbar} \sum_{n=1}^{\mathcal{N}} \frac{n_0 \left| \langle n | \mathbf{z} | 0 \rangle \right|^2}{\omega_n^2 - \omega^2}$$

A questo punto possiamo confrontare questo esito della teoria quantistica con l'esito della teoria classica :

$$= \sum_{n=1}^{\mathcal{N}} \frac{q^2 \mathcal{N} f_n}{m (\omega_n^2 - \omega^2)}$$

avendo così l'opportunità di ottenere un'espressione per la **forza dell'oscillatore** quantistica, che questa volta non è una quantità fenomenologica, ma viene fuori dalla teoria :

$$f_{n0} = \frac{2m n_0 \left| \langle n | \mathbf{z} | 0 \rangle \right|^2}{\hbar}$$

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. Tra l'altro nell'espressione della forza dell'oscillatore è incluso il modulo quadro di tale valore di aspettazione.

Proprietà (di normalizzazione)

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 avevamo a che fare con un parametro fenomenologico, e dunque questa era una proprietà da imporre.

Vediamo invece come l'espressione della forza dell'oscillatore ricavata con la teoria quantistica gode della proprietà di normalizzazione (**regola di Thomas - Reiche - Kuhn**) :

$$f_{n0} = 1$$

dim. :

$$f_{n0} = \frac{2m}{\hbar} \frac{|\langle n | z | 0 \rangle|^2}{\hbar} = \frac{m}{\hbar} \frac{n0}{\hbar} (2 \langle n | z | 0 \rangle \langle 0 | z | n \rangle) =$$

$$= \frac{m}{\hbar} \frac{n0}{\hbar} [(\langle n | z | 0 \rangle \langle 0 | z | n \rangle) + (\langle n | z | 0 \rangle \langle 0 | z | n \rangle)] =$$

(utilizzando la relazione $\langle i | z | f \rangle = -\frac{1}{i} \frac{1}{f-i} m \langle i | P_z | f \rangle$ più volte utilizzata, e ricavata tramite le regole di commutazione di z e P_z (vedi))

$$= \frac{1}{i\hbar} [(\langle n | z | 0 \rangle \langle 0 | P_z | n \rangle) - (\langle 0 | z | n \rangle \langle n | P_z | 0 \rangle)].$$

Dunque sommando e sfruttando la proprietà di completezza dell'autobase si ha

$$\sum_n f_{n0} = \frac{1}{i\hbar} \sum_n [(\langle 0 | P_z | n \rangle \langle n | z | 0 \rangle) - (\langle 0 | z | n \rangle \langle n | P_z | 0 \rangle)] =$$

$$= \frac{1}{i\hbar} [(\langle 0 | P_z \mathbb{I} z | 0 \rangle) - (\langle 0 | z \mathbb{I} P_z | 0 \rangle)] =$$

$$= \frac{1}{i\hbar} \langle 0 | P_z z - z P_z | 0 \rangle = \frac{1}{i\hbar} \langle 0 | [P_z z] | 0 \rangle = \frac{i\hbar}{i\hbar} \langle 0 | 0 \rangle = 1.$$

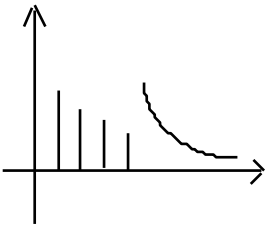
Commenti

- 1) Sebbene la forza dell'oscillatore della teoria classica e quella della teoria quantistica siano due quantità con 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.
- 2) Da un certo punto di vista il fatto che valga questa proprietà nel caso quantistico si può considerare come un'evidenza sperimentale della proprietà di commutazione di z e P_z .

3) Poiché abbiamo utilizzato la proprietà di completezza dell'autobase dell'Hamiltoniana imperturbata del sistema (ad es. atomo di idrogeno), essa è composta anche da autovettori impropri (autostati dello spettro continuo). Dunque la somma che compare è in realtà in parte una somma, in parte un integrale.

Larghezza di riga

Dal terzo dei commenti appena fatti possiamo 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 (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).

Ne concludiamo che la velocità (probabilità) di transizione decresce abbastanza rapidamente a mano a mano che consideriamo 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.

Vite medie dei livelli eccitati

Per ogni livello energetico dell'atomo è possibile definire una vita media, cioè la probabilità per unità di tempo che avvenga un'emissione con frequenza pari alla frequenza di Bohr della transizione da quel livello energetico al livello fondamentale.

Passando alle formule, prima di tutto riscriviamo l'espressione della forza dell'oscillatore in termini non dell'elemento di matrice di Z , che per altro è una direzione arbitraria, ma in termini del vettore di posizione \vec{r} :

$$f_{n0} = \frac{2m}{3\hbar} \left| \langle n | \vec{r} | 0 \rangle \right|^2.$$

A questo punto