

Teoria perturbativa semiclassica dell'interazione radiazione-materia (parte I : regole di selezione)

(vedi Cohen-Tannoudji II, Capitolo XIII e Complemento AXIII)

Abstract

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 (vedi Hartree-Fock, o Thomas-Fermi) mentre l'onda incidente sull'elettrone è vista come una perturbazione dipendente dal tempo.

Cominciamo con l'esplicitare le caratteristiche dell'onda elettromagnetica, in particolare utilizziamo particolari ipotesi sulla polarizzazione dell'onda.

Da queste ipotesi ricaviamo le espressioni dei campi e del potenziale vettore in funzione del tempo.

Vediamo che si tratta di funzioni armoniche.

Dopo studiamo l'Hamiltoniana di un elettrone in 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 applicano delle approssimazioni a questo termine, e poi si comincia il calcolo della probabilità di transizione utilizzando la teoria delle perturbazioni indipendenti dal tempo.

- L'onda elettromagnetica

(oltre al Cohen, cfr. anche Bransden, § 4.1)

Vogliamo dunque studiare, con l'approccio appena descritto, le probabilità di transizione (da un livello energetico ad un altro) di un elettrone in un atomo, su cui arriva una radiazione elettromagnetica.

Nel seguito, per semplicità consideriamo un'onda con le seguenti caratteristiche :

- onda piana e monocromatica
- il vettore d'onda (e quindi la direzione di propagazione) è 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)
- è polarizzata linearmente lungo z (il campo *elettrico* oscilla lungo z e il campo magnetico oscilla lungo x)
(in seguito tratteremo anche il caso di polarizzazione circolare).

Supponiamo che **le sorgenti dell'onda sono molto lontane**, in modo che i campi presenti sono solo quelli dell'onda.

Sappiamo dall'elettromagnetismo che in questa ipotesi di sorgenti lontane possiamo anche descrivere l'onda con il solo potenziale vettore, prendendo il potenziale scalare uguale a zero (gauge).

D'altra parte qui vogliamo sviluppare una teoria col formalismo quantistico, e in questo formalismo ho bisogno dell'Hamiltoniana del sistema, che è espressa in termini dei potenziali, e non dei campi (i campi 'danno le forze', che vanno bene per il formalismo classico).

Cerchiamo qual'è l'espressione del potenziale e dei campi che discende da queste proprietà richieste per l'onda.

Il potenziale vettore

Dall'elettromagnetismo classico, ricordiamo che il potenziale vettore, nella gauge che abbiamo scelto ((?) quella in cui il potenziale scalare è nullo?) (vedi appunti di Fisica II e Mencuccini II, pag 395) soddisfa anche lui ad un'equazione delle onde :

$$\nabla^2 \vec{A} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{A}}{\partial t^2} = 0 \quad (\text{equazione delle onde per il potenziale vettore})$$

Risolvendo questa equazione, e ricordando le caratteristiche del potenziale vettore che abbiamo appena ricavato, abbiamo una soluzione del tipo

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

(potenziale vettore).

Per comodità nei calcoli, abbiamo utilizzato la notazione complessa, cioè supponiamo che l'ampiezza massima dell'oscillazione per ogni componente del potenziale vettore, A_{0i} (con $i=\{x,y,z\}$), è una quantità complessa con un suo modulo, ed una fase che è fissata dalle condizioni iniziali (fase iniziale). L'unica quantità che ha significato fisico è la parte reale di queste e delle altre quantità complesse (i campi).

Possiamo sempre scegliere l'istante iniziale in modo che le tre componenti A_{0i} siano numeri immaginari puri (pensa alla scelta della fase iniziale).

Semplificazioni dovute alle caratteristiche scelte per l'onda

A partire dalle caratteristiche scelte per l'onda (e per i campi), traiamo delle conseguenze sul potenziale vettore che ne semplificano l'espressione.

La formula che lega campo elettrico e potenziali è (vedi fisica II) :

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

scegliendo opportunamente la gauge, il potenziale scalare è zero :

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

Poiché abbiamo deciso che l'onda è polarizzata 'linearmente lungo z', e poiché la derivata rispetto al tempo non influisce sulla direzione (pensa che l'ampiezza massima \vec{A}_0 non dipende dal tempo e si può portare fuori della derivata), concludiamo che anche il **potenziale vettore ha componente solo lungo z**.

Inoltre, poiché abbiamo supposto che l'onda è un'onda 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**.

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

Espressione finale del potenziale vettore

A questo punto, per le proprietà viste, possiamo scrivere il potenziale vettore nel seguente modo 'semplificato' :

$$\vec{A}(y, t) = A_0 \hat{f}_z e^{i(ky - \omega t)} + A_0^* \hat{f}_z e^{-i(ky - \omega t)} \quad (\text{potenziale oscillante}).$$

Semplificazioni introdotte :

1) anche se il potenziale vettore è appunto un vettore, ha una sola componente, e dunque possiamo designare la sua ampiezza massima come uno scalare (A_0).

2) esso dipende, spazialmente, solo da y.

Possiamo anche riscrivere in forma trigonometrica l'espressione del potenziale (vettore) oscillante :

$$\begin{aligned} A(y, t) &= i|A_0| e^{i(ky - \omega t)} - i|A_0| e^{-i(ky - \omega t)} \\ &= i|A_0| [e^{i(ky - \omega t)} - e^{-i(ky - \omega t)}] \\ &= -2 |A_0| \sin(ky - \omega t) . \quad (\text{potenziale oscillante in forma trigonometrica}) \end{aligned}$$

Vediamo che in questa forma trigonometrica il potenziale vettore è un vettore diretto

lungo z , ed è reale, come deve essere per avere significato fisico (ricorda che A_0 è un numero immaginario puro).

Espressione esplicita dei campi in funzione del potenziale

Come detto in precedenza, sia per il potenziale vettore che per i campi, pur trattandosi di vettori, poiché hanno tutti una sola componente, li scriviamo come **scalari**.

Utilizzando le due equazioni di Maxwell

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

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

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

Per il campo magnetico, per via della polarizzazione sappiamo che l'unica componente è quella lungo x , e d'altra parte, poiché il potenziale vettore dipende solo da y , il tutto si riduce a :

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

Per esprimere le ampiezze massime dei campi possiamo porre

$$\epsilon_0 = 2 \frac{|A_0| \omega}{c} \quad ; \quad \beta_0 = 2 k |A_0|$$

dove ricordiamo che ω e k sono rispettivamente la pulsazione e il numero d'onda dell'onda elettromagnetica incidente.

Notiamo che, laddove A_0 è un numero immaginario puro, ϵ_0 e β_0 sono reali.

Allora possiamo scrivere

$$\vec{E} = \epsilon_0 \hat{r}_z \cos(ky - \omega t) \quad (\text{campo elettrico oscillante in forma trigonometrica})$$

$$\vec{B} = \beta_0 \hat{r}_x \cos(ky - \omega t) \quad (\text{campo magnetico oscillante in forma trigonometrica})$$

- L'Hamiltoniana

Per descrivere l'elettrone nell'atomo usiamo il modello del potenziale centrale medio, cioè utilizziamo l'Hamiltoniana

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

dove $V(r)$ è il potenziale (centrale) medio che descrive complessivamente l'interazione dell'elettrone con gli altri elettroni e con il nucleo.

Quando, al tempo $t = 0$, arriva l'onda elettromagnetica, l'Hamiltoniana diventa

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

Accenniamo che a questa Hamiltoniana si può arrivare usando un formalismo lagrangiano e considerando la forza di Lorentz a cui è soggetto l'elettrone. Passando poi in formalismo Hamiltoniano si ottiene questa espressione (cfr. Bransden, appendice 6 e §4.1 (da un colloquio con Marigliano)).

Separazione della perturbazione

Vogliamo sviluppare l'espressione dell'Hamiltoniana, in modo da individuare un'Hamiltoniana 'imperturbata' (indipendente dal tempo) facilmente risolvibile e una 'perturbazione' (dipendente dal tempo).

Prima di tutto notiamo che non ci sono problemi di ordinamento tra i due operatori che compaiono nel doppio prodotto che si ha sviluppando il quadrato al primo termine, e che è un prodotto scalare tra operatori vettoriali.

Infatti abbiamo visto che il potenziale vettore ha componente solo lungo z , ma dipende solo da y . Allora rimarranno solo la componente z della quantità di moto, e la componente z del potenziale vettore, nella cui espressione compare però solo l'operatore di posizione

6 - interazione radiazione-materia, teoria perturbativa (I) -
Y, che commuta con P_Z .

Sviluppando il quadrato si ha :

$$H = \frac{P^2}{2m} - \frac{q}{cm} \vec{P} \cdot \vec{A} + \frac{q^2}{2c^2m} A^2 + V(r) - \frac{q}{mc} \vec{S} \cdot \vec{B}$$

e dunque possiamo scrivere

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

dove

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

è l'Hamiltoniana imperturbata ed indipendente dal tempo che abbiamo visto prima, e

$$W(t) = -\frac{q}{cm} \vec{P} \cdot \vec{A} + \frac{q^2}{2c^2m} A^2 - \frac{q}{cm} \vec{S} \cdot \vec{B} \quad (\text{perturbazione})$$

è la perturbazione dipendente dal tempo.

Approssimazioni

1) 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 del vettore di Poynting).

Vediamo a quali approssimazioni conduce l'ipotesi che l'intensità dell'onda sia bassa.

Il valor medio su un periodo del modulo del vettore di Poynting (intensità) è

$$I_0 = \frac{c}{8\pi} \epsilon_0^2$$

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 abbiamo visto prima che il campo elettrico è uguale alla derivata temporale del potenziale vettore.

Dunque nell'ipotesi che l'onda sia di debole intensità trascureremo i termini proporzionali ad A_0^2 o di ordine superiore.

Poiché in tale approssimazione la perturbazione dipende linearmente dall'intensità, si parla di 'regime di perturbazione lineare'.

Se per esempio l'onda elettromagnetica è quella di un fascio laser, sicuramente non si può usare questa approssimazione!

Dunque il termine $\frac{q^2}{2 c^2 m} A^2$ si può trascurare perché è quadratico in A_0 .

2) W_{II} è trascurabile rispetto a W_I

Se la lunghezza d'onda della radiazione incidente è dell'ordine di grandezza di quelle dello spettro visibile, il termine

$$W_{II}(t) = -\frac{q}{c m} \vec{S} \cdot \vec{B}$$

è trascurabile rispetto al rimanente termine

$$W_I(t) = -\frac{q}{c m} \vec{P} \cdot \vec{A}$$

Per dimostrarlo, vediamo l'ordine di grandezza del rapporto tra i due.

Nel primo termine c'è lo spin, che come ordine di grandezza è \hbar (basta pensare all'autovalore dell'operatore di spin : per S_Z è $m_s \hbar$, mentre per S^2 è $s(s+1) \hbar^2$), e il campo magnetico, che è dell'ordine di $k A_0$, dove k è il numero d'onda dell'onda elettromagnetica (come si deduce dall'espressione del campo magnetico che abbiamo ricavato, vedi).

Dunque l'ordine di grandezza del primo termine è $q \hbar k A_0 / c m$ (spin e campo magnetico).

L'ordine di grandezza del secondo termine è $p A_0 q / c m$ (momento cinetico e potenziale vettore).

Allora l'ordine di grandezza del rapporto del primo fratto il secondo è $\hbar k / p$. E poiché, per il principio di indeterminazione \hbar/p è dell'ordine di grandezza del raggio atomico a_0 (infatti il principio di indeterminazione si scrive $\Delta x \Delta p \approx \hbar$), mentre $k=2\pi/\lambda$ è dell'ordine di grandezza di $1/\lambda$, si ha infine che il rapporto tra i termini è dell'ordine di a_0/λ .

Se la radiazione incidente è nel visibile si ha $\lambda \approx 1000 \text{ \AA}$, mentre a_B è (ovviamente) dell'ordine di 1 \AA , dunque

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

Concludendo il pezzo in $\vec{S} \cdot \vec{B}$ è 1000 volte più piccolo del pezzo in $\vec{P} \cdot \vec{A}$ e quindi lo posso in prima istanza trascurare.

A questo punto la perturbazione si riduce al solo termine

$$W_I(t) = -\frac{q}{c m} \vec{P} \cdot \vec{A} \quad (\text{perturbazione approssimata}).$$

3) Sviluppo in multipoli

Esplicitando l'espressione del potenziale vettore che abbiamo ottenuto studiando le caratteristiche dell'onda (vedi) otteniamo la seguente espressione della perturbazione :

$$W(t) = -\frac{q}{c m} P_z \left[A_0 e^{i(ky - \omega t)} + A_0^* e^{-i(ky - \omega t)} \right]$$

$$= -\frac{q}{c m} P_z A_0 \left[e^{i k y} e^{-i \omega t} - e^{-i k y} e^{i \omega t} \right]$$

dove abbiamo usato il fatto che il potenziale vettore è diretto lungo z e il fatto che l'ampiezza massima del potenziale vettore è un numero immaginario puro.

Seguendo un criterio analogo a quello usato quando abbiamo scartato il termine $\frac{q^2}{2 c^2 m} A^2$ perché era quadratico in A_0 , sviluppiamo il termine $e^{\pm i k y}$ in serie di potenze attorno a $y = 0$:

$$e^{\pm i k y} = 1 \pm i k y - \frac{1}{2} k^2 y^2 + \dots$$

(nota 'a posteriori' : studiando la spettroscopia dei solidi, nel corso di Fisica dello Stato Solido (Iadonisi) il prof ha messo in luce come alla base di questo sviluppo in serie c'è il fatto che gli orbitali atomici (a differenza che nei solidi) sono localizzati in regioni dell'ordine dell'Ångstrom (10^{-8} cm). Dunque, nell'ipotesi che le lunghezze d'onda della radiazione incidente siano nel visibile o nell'ultravioletto, si ha $\lambda \gg 10^{-5}$ cm, e dunque $|\vec{q} \cdot \vec{r}| \ll 1$. Questo permette l'approssimazione ai primi ordini di multipolo)

A questo punto possiamo decidere a quale ordine fermare questo sviluppo, e a seconda di ciò avremo varie espressioni approssimate per la perturbazione, che ci apprestiamo a vedere una ad una.

Questo sviluppo in serie prende il nome di sviluppo in multipoli.

Approssimazione di Dipolo Elettrico

Questa è la prima approssimazione, e consiste nel considerare solo il termine di ordine zero dello sviluppo in multipoli.

Sostituendo si ha la seguente espressione per la perturbazione (ricorda che A_0 è un numero immaginario puro) :

$$\begin{aligned} W_{DE}(t) &= -\frac{q A_0}{c m} P_z \left[e^{-i \omega t} - e^{i \omega t} \right] \\ &= \frac{q A_0}{c m} P_z \left[e^{i \omega t} - e^{-i \omega t} \right] \\ &= \frac{A_0}{c} \frac{q}{m} P_z (2 i \sin \omega t) \end{aligned}$$

e, ricordando che la relazione tra l'ampiezza massima del potenziale vettore e l'ampiezza massima del campo elettrico è (vedi) :

$$\varepsilon_0 = 2 i \frac{A_0 \omega}{c}$$

possiamo esprimere la perturbazione anche in funzione del campo elettrico :

$$W_{DE}(t) = \frac{q \varepsilon_0}{\omega m} P_z \sin \omega t$$

Commenti sull'approssimazione di dipolo elettrico

Utilizzando 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 e oscillante nel tempo con frequenza ω , e con ampiezza pari a quella del campo elettrico dell'onda piana nell'origine.

[...]

Elemento di matrice del termine di dipolo elettrico

Per ottenere la probabilità di transizione, secondo la teoria delle perturbazioni dipendenti dal tempo (vedi), e come visto nella teoria generale della perturbazione armonica, abbiamo bisogno dell'elemento di matrice della perturbazione tra gli stati iniziale e finale.

Calcoliamo dunque l'elemento di matrice del termine di perturbazione di dipolo elettrico tra lo stato iniziale e lo stato finale :

$$\langle \varphi_i | W_{DE}(t) | \varphi_f \rangle = \frac{q \varepsilon_0}{\omega m} \sin \omega t \langle \varphi_i | P_z | \varphi_f \rangle$$

E' possibile **semplificare** quest'espressione, passando dall'elemento di matrice dell'operatore P_z all'elemento di matrice dell'operatore Z .

Cominciamo col calcolare il commutatore tra Z e H_0 :

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

ricordando che $[X_i, X_j] = 0$ e $[X_i, P_j] = i \hbar \delta_{ij}$ (vedi) si ha che il secondo commutatore è nullo, mentre per il primo si ha :

$$\begin{aligned} \left[Z, \frac{P^2}{2m} \right] &= \left[Z, \frac{P_x^2 + P_y^2 + P_z^2}{2m} \right] = \left[Z, \frac{P_z^2}{2m} \right] = \\ &= \frac{1}{2m} [Z, P_z P_z] = \frac{1}{2m} ([Z, P_z] P_z + P_z [Z, P_z]) = \\ &\quad (\text{applicando la regola di Leibnitz per il commutatore}) \\ &= \frac{1}{2m} (i \hbar P_z + P_z i \hbar) = i \hbar \frac{P_z}{m} \end{aligned}$$

Alternativamente possiamo utilizzare la seguente relazione che vale per ogni operatore A che sia funzione polinomiale di p e q :

$$[q_i, A(q,p)] = i \hbar \frac{\partial A}{\partial p_i}$$

(vedi Messiah)

e dunque nel nostro caso

$$[Z, H_0] = i \hbar \frac{\partial H_0}{\partial P_z} = i \hbar \frac{P_z}{m}$$

Ciò detto si ha

$$\langle \varphi_f | P_z | \varphi_i \rangle = \frac{m}{i \hbar} \langle \varphi_f | [Z, H_0] | \varphi_i \rangle = -i \frac{m}{\hbar} \langle \varphi_f | Z H_0 - H_0 Z | \varphi_i \rangle =$$

$$\begin{aligned}
&= -i \frac{m}{\hbar} \left[\langle \varphi_f | Z H_0 | \varphi_i \rangle - \langle \varphi_f | H_0 Z | \varphi_i \rangle \right] = \\
&= -i \frac{m}{\hbar} \left[\langle \varphi_f | Z | \varphi_i \rangle E_i - E_f \langle \varphi_f | Z | \varphi_i \rangle \right] = \\
&= -i \frac{m}{\hbar} [E_i - E_f] \langle \varphi_f | Z | \varphi_i \rangle = \\
&= i \frac{m}{\hbar} [E_f - E_i] \langle \varphi_f | Z | \varphi_i \rangle
\end{aligned}$$

Ricordando la frequenza di Bohr

$$\omega_{fi} \equiv \frac{(E_f - E_i)}{\hbar}$$

possiamo infine scrivere

$$\langle \varphi_f | P_z | \varphi_i \rangle = i \omega_{fi} m \langle \varphi_f | Z | \varphi_i \rangle$$

e dunque l'elemento di matrice del 'dipolo elettrico' è

$$\langle \varphi_f | W_{DE}(t) | \varphi_i \rangle = \frac{q \varepsilon_0}{\omega m} \langle \varphi_f | P_z | \varphi_i \rangle \sin \omega t$$

$$\langle \varphi_f | W_{DE}(t) | \varphi_i \rangle = i q \varepsilon_0 \frac{\omega_{fi}}{\omega} \langle \varphi_f | Z | \varphi_i \rangle \sin \omega t$$

(elemento di matrice DE, semplificato).

(Questo risultato viene utilizzato per sviluppare la teoria della perturbazione armonica)

INDICE

Abstract	1
- L'onda elettromagnetica	1
Il potenziale vettore	2
Espressione finale del potenziale vettore	3
Espressione esplicita dei campi in funzione del potenziale	4
- L'Hamiltoniana	5
Separazione della perturbazione	5
Approssimazioni	6
1) Ipotesi di bassa intensità	6
2) W_{II} è trascurabile rispetto a W_I	7
3) Sviluppo in multipoli	8
Approssimazione di Dipolo Elettrico	8
Commenti sull'approssimazione di dipolo elettrico	9
Elemento di matrice del termine di dipolo elettrico	9