

XI. PERTURBAZIONI DIPENDENTI DAL TEMPO

Per conoscere un sistema fisico l'informazione fondamentale è la sua risposta a una sollecitazione esterna che si sappia controllare. Dall'esame di questa risposta si può risalire alla determinazione degli autostati e degli autovalori della hamiltoniana che descrive il sistema. Questo è uno dei problemi centrali dell'indagine fisica e presuppone la conoscenza sicura dell'interazione che simula l'azione esterna.

I metodi teorici utilizzati per descrivere l'interazione con un sistema, cui questo capitolo è dedicato, preferiscono rovesciare l'impostazione del problema e partire dall'ipotesi che al sistema sia associata una hamiltoniana H_0 di cui si conoscono a priori autostati e autovalori. La sollecitazione esterna, in generale dipendente dal tempo t e sufficientemente morbida per non alterare distruttivamente le caratteristiche del sistema allo studio, viene descritta mediante un potenziale $V(t)$ che rappresenta l'interazione subita dal sistema. Per effetto di tale interazione il sistema può compiere transizioni da un autostato di H_0 a un altro. In questo schema l'equazione di Schrödinger, che descrive l'evoluzione temporale del sistema, coinvolge una hamiltoniana dipendente dal tempo e la sua risoluzione diventa in generale un problema formidabile. Tuttavia, se l'interazione subita dal sistema può considerarsi piccola, è possibile trattarla con metodo perturbativo. Il capitolo è dedicato allo sviluppo della teoria delle perturbazioni dipendenti dal tempo, che permette di fare previsioni sulle possibili transizioni indotte dalla sollecitazione esterna, valutando la probabilità di transizione da uno autostato a un altro del sistema. Siccome non tutte le transizioni sono consentite da uno specifico potenziale d'interazione, sorge così il problema di riconoscere le regole di selezione che pilotano queste transizioni.

Tipico caso qui discusso è l'interazione radiazione-materia. La trattazione quantistica di questa interazione richiederebbe una quantizzazione del campo elettromagnetico che qui non si può fare. Ciò nonostante, una teoria, che descrive il campo di radiazione in termini classici e il sistema allo studio in termini quantistici, risulta efficace e fornisce espressioni per le probabilità di emissione e di assorbimento di

radiazione che sono in accordo con i risultati dell'elettrodinamica quantistica.

XI.1. Perturbazione di un sistema a due livelli

Il problema di risolvere l'equazione di Schrödinger con una hamiltoniana dipendente dal tempo è in generale molto difficile. Tuttavia, spesso nei casi concreti si riesce a distinguere nella hamiltoniana H un contributo H_0 , operante nello stesso spazio di Hilbert di H e indipendente dal tempo, per il quale si sa risolvere l'equazione agli autovalori. Allora la differenza $H - H_0$, dipendente dal tempo, ha solo l'effetto di ruotare la $|\Psi\rangle$ nello spazio di Hilbert di H_0 , senza uscirne.

Per illustrare il procedimento di principio è conveniente limitarsi in un primo momento al caso di un sistema governato dalla hamiltoniana

$$H = H_0 + V(t), \quad (1.1)$$

che possenga solo due stati stazionari di H_0 con autovalori $E_1^{(0)} < E_2^{(0)}$:

$$H_0|1\rangle = E_1^{(0)}|1\rangle, \quad H_0|2\rangle = E_2^{(0)}|2\rangle. \quad (1.2)$$

Allora l'equazione di Schrödinger,

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\Psi\rangle = H|\Psi\rangle, \quad (1.3)$$

può essere risolta sviluppando la $|\Psi\rangle$ sulla base degli autostati di H_0 :

$$|\Psi\rangle = a_1(t) e^{-iE_1^{(0)}t/\hbar} |1\rangle + a_2(t) e^{-iE_2^{(0)}t/\hbar} |2\rangle. \quad (1.4)$$

Nello sviluppo (1.4), analogo alla (VII.1.13), i coefficienti $a_n(t)$ dipendono ora dal tempo a causa della presenza del potenziale $V(t)$: nei coefficienti dello sviluppo si è preferito mettere in evidenza il fattore di fase che rappresenta l'evoluzione temporale degli stati stazionari in assenza del potenziale $V(t)$. Inserendo la (1.4) nella (1.3) e moltiplicando scalarmente per $\langle 1|$ o per $\langle 2|$, si ottiene

$$\begin{cases} i\hbar \frac{da_1(t)}{dt} e^{-iE_1^{(0)}t/\hbar} = V_{11}(t)a_1(t) e^{-iE_1^{(0)}t/\hbar} + V_{12}(t)a_2(t) e^{-iE_2^{(0)}t/\hbar}, \\ i\hbar \frac{da_2(t)}{dt} e^{-iE_2^{(0)}t/\hbar} = V_{21}(t)a_1(t) e^{-iE_1^{(0)}t/\hbar} + V_{22}(t)a_2(t) e^{-iE_2^{(0)}t/\hbar}, \end{cases} \quad (1.5)$$

dove

$$V_{\alpha\beta}(t) = \langle \alpha | V(t) | \beta \rangle. \quad (1.6)$$

Le (1.5) sono un sistema di due equazioni differenziali del primo ordine nel tempo, la cui soluzione permette di ricavare i coefficienti $a_{1,2}(t)$ dello sviluppo (1.4) in

funzione del tempo. Le due equazioni risultano accoppiate a causa della presenza degli elementi non diagonali dell'interazione V : è proprio questa presenza che all'istante t permette di avere per esempio $a_2(t) \neq 0$, anche se inizialmente era $a_2(0) = 0$, con la corrispondente possibilità di una transizione del sistema dal suo stato fondamentale $|1\rangle$ allo stato eccitato $|2\rangle$.

Esempio 1.1

Prima di procedere può essere istruttivo considerare il sistema di equazioni (1.5) quando il potenziale $V(t) \equiv V_0$ sia *indipendente* dal tempo. In questo caso si può risolvere il sistema (1.5) esattamente. Si ponga per brevità

$$\hbar\omega_0 = E_2^{(0)} - E_1^{(0)}. \quad (1.7)$$

Dalla hermiticità di V segue

$$V_{12} = V_{21}^*. \quad (1.8)$$

Allora il sistema (1.5) diventa

$$\begin{cases} i\hbar \frac{da_1(t)}{dt} = V_{11}a_1(t) + V_{12}a_2(t) e^{-i\omega_0 t}, \\ i\hbar \frac{da_2(t)}{dt} = V_{12}^*a_1(t) e^{i\omega_0 t} + V_{22}a_2(t), \end{cases} \quad (1.9)$$

le cui soluzioni sono del tipo

$$a_1(t) = A e^{-i\omega t}, \quad a_2(t) = B e^{-i(\omega - \omega_0)t}. \quad (1.10)$$

I coefficienti A e B e il valore di ω si ottengono inserendo la soluzione (1.10) nel sistema (1.9):

$$\begin{cases} (V_{11} - \hbar\omega)A + V_{12}B = 0, \\ V_{12}^*A + (V_{22} - \hbar\omega + \hbar\omega_0)B = 0. \end{cases} \quad (1.11)$$

L'azzerarsi del determinante dei coefficienti di questo sistema di equazioni fornisce i due valori di ω che lo risolvono:

$$\hbar\omega_{1,2} = \frac{1}{2}(V_{11} + V_{22} + \hbar\omega_0) \pm \hbar\delta, \quad (1.12)$$

con

$$\hbar\delta = \sqrt{\frac{1}{4}(V_{11} - V_{22} - \hbar\omega_0)^2 + |V_{12}|^2}. \quad (1.13)$$

Corrispondentemente,

$$B_{1,2} = \frac{\hbar\omega_{1,2} - V_{11}}{V_{12}} A_{1,2}. \quad (1.14)$$

Quindi la soluzione del sistema (1.9) risulta

$$\begin{cases} a_1(t) = A_1 e^{-i\omega_1 t} + A_2 e^{-i\omega_2 t}, \\ a_2(t) = \frac{1}{V_{12}} e^{i\omega_0 t} [(\hbar\omega_1 - V_{11})A_1 e^{-i\omega_1 t} + (\hbar\omega_2 - V_{11})A_2 e^{-i\omega_2 t}]. \end{cases} \quad (1.15)$$

Le costanti $A_{1,2}$ vengono fissate dalle condizioni iniziali. Se si impone che per $t = 0$ il sistema si trovi nello stato fondamentale $|1\rangle$, cioè $a_1(0) = 1$, $a_2(0) = 0$, si ottiene infine

$$\begin{cases} a_1(t) = \exp\left[-i\frac{(V_{11} + V_{22} + \hbar\omega_0)t}{2\hbar}\right] \left(\cos \delta t + i\frac{V_{22} - V_{11} + \hbar\omega_0}{2\hbar\delta} \sin \delta t\right), \\ a_2(t) = -i\frac{V_{12}^*}{\hbar\delta} \exp\left[-i\frac{(V_{11} + V_{22} - \hbar\omega_0)t}{2\hbar}\right] \sin \delta t. \end{cases} \quad (1.16)$$

Tenendo presente che i coefficienti $a_{1,2}(t)$ nella (1.4) rappresentano, a parte il fattore di fase unitario, l'ampiezza di probabilità di trovare all'istante t lo stato diretto come lo stato di base $|1, 2\rangle$, la probabilità di trovare all'istante t il sistema nel suo stato eccitato è dunque

$$|a_2(t)|^2 = \frac{|V_{12}|^2}{\hbar^2 \delta^2} \sin^2 \delta t, \quad (1.17)$$

mentre la probabilità di ritrovarlo nel suo stato fondamentale è

$$|a_1(t)|^2 = \cos^2 \delta t + \frac{(V_{22} - V_{11} + \hbar\omega_0)^2}{4\hbar^2 \delta^2} \sin^2 \delta t.$$

Perciò

$$|a_1(t)|^2 = 1 - |a_2(t)|^2 \quad (1.18)$$

e il sistema continua a oscillare tra lo stato $|1\rangle$ e lo stato $|2\rangle$ con periodo π/δ .

Esercizio 1.1

Se nell'Esempio precedente $V_{12} = 0$, qual è la probabilità di trovare il sistema ancora nel suo stato fondamentale all'istante t ?

Esercizio 1.2

Valutare il periodo di oscillazione tra i due stati di spin lungo l'asse z per una particella a spin $\frac{1}{2}$ sottoposta a un campo magnetico statico diretto come l'asse x .

In generale è possibile analizzare in serie di Fourier il potenziale $V(t)$ associato alla perturbazione dipendente dal tempo. In questo modo lo studio dei suoi effetti può essere ricondotto al caso di una perturbazione periodica con frequenza ω . Si ponga dunque nelle equazioni (1.5) un potenziale dipendente dal tempo del tipo

$$V(t) = V_0 e^{i\omega t}. \quad (1.19)$$

Si ottiene

$$\begin{cases} i\hbar \frac{da_1(t)}{dt} = V_{11}a_1(t)e^{i\omega t} + V_{12}a_2(t)e^{i\Delta\omega t}, \\ i\hbar \frac{da_2(t)}{dt} = V_{12}^*a_1(t)e^{-i\Delta\omega t} + V_{22}a_2(t)e^{i\omega t}, \end{cases} \quad (1.20)$$

dove

$$V_{\alpha\beta} = \langle \alpha | V_0 | \beta \rangle, \quad (1.21)$$

$$\Delta\omega = \omega - \omega_0 \quad (1.22)$$

e ω_0 è definito nella (1.7). La risoluzione di questo sistema di equazioni è facilitata se la frequenza della perturbazione è prossima alla frequenza propria ω_0 del sistema, cioè se

$$|\Delta\omega| \ll \omega_0. \quad (1.23)$$

Allora nelle (1.20) i termini oscillanti con la frequenza ω si mediano a zero su tempi confrontabili con il periodo di oscillazione $2\tau = 2\pi/\omega$ e possono essere trascurati rispetto a quelli lentamente oscillanti con la frequenza $\Delta\omega$. Perciò, introducendo dei coefficienti mediati sul tempo,

$$c_{1,2}(t) = \frac{1}{2\tau} \int_{t-\tau}^{t+\tau} dt' a_{1,2}(t'), \quad (1.24)$$

il sistema di equazioni (1.20) diventa semplicemente

$$\begin{cases} i\hbar \frac{dc_1(t)}{dt} = V_{12}c_2(t)e^{i\Delta\omega t}, \\ i\hbar \frac{dc_2(t)}{dt} = V_{12}^*c_1(t)e^{-i\Delta\omega t}. \end{cases} \quad (1.25)$$

Si riesce a disaccoppiare le due variabili $c_{1,2}(t)$ derivando rispetto al tempo ciascuna delle due equazioni (1.25) e ricorrendo alle stesse equazioni per eliminare in ognuna l'altra variabile:

$$\begin{cases} \frac{d^2c_1(t)}{dt^2} - i\Delta\omega \frac{dc_1(t)}{dt} + \Omega^2 c_1(t) = 0, \\ \frac{d^2c_2(t)}{dt^2} + i\Delta\omega \frac{dc_2(t)}{dt} + \Omega^2 c_2(t) = 0, \end{cases} \quad (1.26)$$

dove

$$\hbar^2 \Omega^2 = |V_{12}|^2. \quad (1.27)$$

Le soluzioni sono perciò del tipo

$$\begin{cases} c_1(t) = e^{i\Delta\omega t/2} [A \cos(\frac{1}{2}\alpha t) + B \sin(\frac{1}{2}\alpha t)], \\ c_2(t) = e^{-i\Delta\omega t/2} [C \cos(\frac{1}{2}\alpha t) + D \sin(\frac{1}{2}\alpha t)], \end{cases} \quad (1.28)$$

dove

$$\alpha = \sqrt{(\Delta\omega)^2 + 4\Omega^2}. \quad (1.29)$$

Se inizialmente il sistema si trova nel suo stato fondamentale,

$$c_1(0) = 1, \quad c_2(0) = 0, \quad (1.30)$$

si deve avere

$$A = 1, \quad C = 0. \quad (1.31)$$

Inserendo quindi la soluzione (1.28) nel sistema (1.25) si determinano gli altri coefficienti B e D :

$$B = -i \frac{\Delta\omega}{\alpha}, \quad D = -2i \frac{V_{12}^*}{\hbar\alpha}. \quad (1.32)$$

I coefficienti $c_{1,2}(t)$ permettono di calcolare la probabilità di trovare all'istante t lo stato $|\Psi\rangle$ diretto come lo stato di base $|1, 2\rangle$. La probabilità di trovare il sistema nel suo stato eccitato è dunque

$$|c_2(t)|^2 = \frac{4\Omega^2}{(\Delta\omega)^2 + 4\Omega^2} \sin^2\left(\frac{1}{2}\alpha t\right), \quad (1.33)$$

mentre quella di trovarlo ancora nel suo stato fondamentale è

$$|c_1(t)|^2 = \cos^2\left(\frac{1}{2}\alpha t\right) + \frac{(\Delta\omega)^2}{(\Delta\omega)^2 + 4\Omega^2} \sin^2\left(\frac{1}{2}\alpha t\right). \quad (1.34)$$

L'andamento della (1.33) presenta un massimo molto pronunciato nel limite in cui $\Delta\omega \rightarrow 0$. È quindi un andamento tipicamente risonante, conseguente alla (1.23), che permette di individuare la spaziatura dei livelli del sistema mediante la corretta sintonizzazione della frequenza della perturbazione applicata. Naturalmente con lo scorrere del tempo il sistema oscilla tra stato fondamentale e stato eccitato con frequenza $\alpha/2\pi$.

Esercizio 1.3

Si consideri la perturbazione dovuta a un campo magnetico periodico,

$$V(t) = \mu_B \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{B} e^{i\omega t},$$

su un elettrone descritto da una hamiltoniana

$$H_0 = \mu_B B_0 \sigma_z.$$

Studiare l'evoluzione temporale nei vari casi in cui \mathbf{B} sia diretto lungo uno dei tre assi x , y , z .

XI.2. Equazione di Schrödinger con potenziale dipendente dal tempo

In linea di principio si può cercare di estendere al caso più generale le considerazioni qui svolte per un sistema a due livelli. Sia dunque assegnata la hamiltoniana

$$H = H_0 + V(t), \quad (2.1)$$

con l'ipotesi che sia noto lo spettro di H_0 ,

$$H_0 |n\rangle = E_n^{(0)} |n\rangle, \quad (2.2)$$

e che l'interazione $V(t)$ non modifichi lo spazio di Hilbert associato a H_0 . Allora l'equazione di Schrödinger,

$$i \hbar \frac{\partial}{\partial t} |\Psi\rangle = H |\Psi\rangle, \quad (2.3)$$

può essere risolta sviluppando la $|\Psi\rangle$ sulla base $\{|n\rangle\}$:

$$|\Psi\rangle = \sum_n a_n(t) e^{-iE_n^{(0)}t/\hbar} |n\rangle. \quad (2.4)$$

A parte il fattore di fase unitario $\exp(-iE_n^{(0)}t/\hbar)$ che regolerebbe l'evoluzione temporale in assenza di perturbazione, i coefficienti $a_n(t)$ rappresentano l'ampiezza di probabilità che all'istante t lo stato $|\Psi\rangle$ del sistema sia orientato come $|n\rangle$. L'interazione $V(t)$, modificandone i pesi $a_n(t)$, modifica nel tempo la sovrapposizione degli stati $|n\rangle$ che compongono $|\Psi\rangle$, dando origine a una rotazione di $|\Psi\rangle$ nello spazio di Hilbert. La risoluzione dell'equazione di Schrödinger (2.3) è dunque ricondotta alla determinazione dei coefficienti $a_n(t)$. Questi soddisfano un sistema di equazioni differenziali accoppiate del primo ordine nel tempo, che si ottiene sostituendo la (2.4) nella (2.3),

$$i \hbar \sum_m \frac{da_m(t)}{dt} e^{-iE_m^{(0)}t/\hbar} |m\rangle = \sum_m a_m(t) V(t) e^{-iE_m^{(0)}t/\hbar} |m\rangle,$$

e moltiplicando ambo i membri scalarmente per $\langle n |$:

$$i \hbar \frac{da_n(t)}{dt} = \sum_m a_m(t) \langle n | V(t) | m \rangle e^{i\omega_{nm}t}, \quad (2.5)$$

dove

$$\hbar\omega_{nm} = E_n^{(0)} - E_m^{(0)}. \quad (2.6)$$

La (2.5) può anche essere riscritta in forma più compatta,

$$i \hbar \frac{da_n(t)}{dt} = \sum_m a_m(t) \langle n | V_I(t) | m \rangle, \quad (2.7)$$

facendo comparire nel secondo membro l'elemento di matrice dell'operatore

$$V_I(t) = e^{iH_0t/\hbar} V(t) e^{-iH_0t/\hbar}, \quad (2.8)$$

che rappresenta la perturbazione nella descrizione di interazione. Integrando la (2.7) sul tempo tra 0 e t , si ottiene

$$a_n(t) = a_n(0) - \frac{i}{\hbar} \sum_m \int_0^t dt' a_m(t') \langle n | V_I(t') | m \rangle. \quad (2.9)$$

Naturalmente la (2.9) fornisce l' n -esimo coefficiente a_n dello sviluppo (2.4) se si conoscono le condizioni iniziali, $a_n(0)$, e anche *tutti* gli altri $a_m(t)$ nell'intervallo $(0, t)$. La (2.9) è perciò solo una soluzione formale del sistema (2.7), che nel prossimo paragrafo si dimostra equivalente a quella basata sugli operatori di evoluzione temporale introdotti nel capitolo VII.

XI.3. Sviluppo perturbativo

Per risolvere esplicitamente il sistema di equazioni (2.7) è opportuno ipotizzare che il contributo $V = H - H_0$ possa ritenersi "piccolo", in modo da ricondurre l'evoluzione temporale della $|\Psi\rangle$ alla risoluzione di un processo perturbativo che coinvolge la parte di H dipendente dal tempo ¹.

Sia assegnata per esempio la condizione iniziale

$$a_n(0) = a_n^{(0)}. \quad (3.1)$$

All'istante t si può porre

$$a_n(t) = a_n^{(0)} + a_n^{(1)}(t) + a_n^{(2)}(t) + \dots, \quad (3.2)$$

¹ P.A.M. Dirac: *On the theory of quantum mechanics*, loc. cit. (n. 2 p. 388).

Sviluppo perturbativo

dove i contributi dipendenti dal tempo, $a_n^{(r)}(t)$, svaniscono per $t = 0$,

$$a_n^{(1)}(0) = a_n^{(2)}(0) = \dots = 0, \quad (3.3)$$

e rappresentano all'istante t la correzione all'ordine r nel potenziale $V(t)$, introdotta nello sviluppo (2.4). I coefficienti all'ordine $r + 1$, $a_n^{(r+1)}(t)$, si possono ottenere per iterazione dalla (2.7), una volta noti i coefficienti all'ordine r , $a_n^{(r)}(t)$:

$$i\hbar \frac{da_n^{(r+1)}(t)}{dt} = \sum_m a_m^{(r)}(t) \langle n | V_I(t) | m \rangle, \quad (3.4)$$

da cui

$$a_n^{(r+1)}(t) = -\frac{i}{\hbar} \sum_m \int_0^t dt' a_m^{(r)}(t') \langle n | V_I(t') | m \rangle. \quad (3.5)$$

Al primo ordine nel potenziale V si ottiene dunque

$$a_n^{(1)}(t) = -\frac{i}{\hbar} \sum_m a_m^{(0)} \int_0^t dt' \langle n | V_I(t') | m \rangle. \quad (3.6)$$

Al secondo ordine si ha

$$\begin{aligned} a_n^{(2)}(t) &= -\frac{i}{\hbar} \sum_l \int_0^t dt' a_l^{(1)}(t') \langle n | V_I(t') | l \rangle \\ &= \left(-\frac{i}{\hbar}\right)^2 \sum_l \sum_m a_m^{(0)} \int_0^t dt' \int_0^{t'} dt'' \langle n | V_I(t') | l \rangle \langle l | V_I(t'') | m \rangle. \end{aligned}$$

Questa espressione può essere riformulata utilizzando l'operatore cronologico di Dyson (VII.4.21):

$$a_n^{(2)}(t) = \frac{1}{2!} \left(-\frac{i}{\hbar}\right)^2 \sum_l \sum_m a_m^{(0)} \int_0^t dt' \int_0^{t'} dt'' P \left[\langle n | V_I(t') | l \rangle \langle l | V_I(t'') | m \rangle \right]. \quad (3.7)$$

In generale all'ordine r si ha

$$\begin{aligned} a_n^{(r)}(t) &= \frac{1}{r!} \left(-\frac{i}{\hbar}\right)^r \sum_{m_1} \dots \sum_{m_r} a_{m_r}^{(0)} \\ &\quad \times \int_0^t dt_1 \dots \int_0^{t_{r-1}} dt_r P \left[\langle n | V_I(t_1) | m_1 \rangle \dots \langle m_{r-1} | V_I(t_r) | m_r \rangle \right]. \end{aligned} \quad (3.8)$$

Allora la soluzione (3.2) risulta

$$a_n(t) = a_n^{(0)} + \sum_{r=1}^{\infty} \frac{1}{r!} \left(-\frac{i}{\hbar}\right)^r \sum_{m_1} \cdots \sum_{m_r} a_{m_r}^{(0)} \times \int_0^t dt_1 \cdots \int_0^t dt_r P \left[\langle n | V_I(t_1) | m_1 \rangle \cdots \langle m_{r-1} | V_I(t_r) | m_r \rangle \right]. \quad (3.9)$$

Naturalmente lo schema perturbativo in cui ci si è posti fa presumere che ai fini pratici non sia necessario valutare tutta la serie che compare nella (3.9), bensì solo i primi termini, al limite solo il primo.

La soluzione (3.9) acquista un'espressione particolarmente significativa se nella risoluzione dell'equazione di Schrödinger (2.3) si impone che per $t = 0$ lo stato $|\Psi\rangle$ coincida con lo stato $|i\rangle$, autostato di H_0 appartenente all'autovalore $E_i^{(0)}$. Allora la (3.1) diventa

$$a_n^{(0)} = \delta_{ni} \quad (3.10)$$

e la (3.8) si semplifica:

$$a_n^{(r)}(t) = \frac{1}{r!} \left(-\frac{i}{\hbar}\right)^r \sum_{m_1} \cdots \sum_{m_{r-1}} \times \int_0^t dt_1 \cdots \int_0^t dt_r P \left[\langle n | V_I(t_1) | m_1 \rangle \cdots \langle m_{r-1} | V_I(t_r) | i \rangle \right]. \quad (3.11)$$

Perciò, per esempio, i coefficienti al primo e al secondo ordine nell'interazione V diventano

$$a_n^{(1)}(t) = -\frac{i}{\hbar} \int_0^t dt' \langle n | V_I(t') | i \rangle, \quad (3.12)$$

$$a_n^{(2)}(t) = \frac{1}{2!} \left(-\frac{i}{\hbar}\right)^2 \sum_m \int_0^t dt' \int_0^t dt'' P \left[\langle n | V_I(t') | m \rangle \langle m | V_I(t'') | i \rangle \right]. \quad (3.13)$$

Ne segue che la soluzione generale (3.9) risulta

$$a_n(t) = \delta_{ni} + \sum_{r=1}^{\infty} \frac{1}{r!} \left(-\frac{i}{\hbar}\right)^r \sum_{m_1} \cdots \sum_{m_{r-1}} \times \int_0^t dt_1 \cdots \int_0^t dt_r P \left[\langle n | V_I(t_1) | m_1 \rangle \cdots \langle m_{r-1} | V_I(t_r) | i \rangle \right]. \quad (3.14)$$

Invocando la definizione di esponenziale di un operatore, la (3.14) si può riscrivere nella forma

$$a_n(t) = \langle n | \exp \left\{ -\frac{i}{\hbar} \int_0^t dt' P [V_I(t')] \right\} | i \rangle, \quad (3.15)$$

cioè, ricordando la (VII.4.24), i coefficienti $a_n(t)$ si ottengono come elementi di matrice dell'operatore di evoluzione temporale della descrizione di interazione tra lo stato iniziale $|i\rangle$ all'istante 0 e il particolare stato finale $|n\rangle$ all'istante t :

$$a_n(t) = \langle n | U(t, 0) | i \rangle. \quad (3.16)$$

A partire dallo stato $|i\rangle$, lo stato $|\Psi\rangle$ all'istante t si ricostruisce attraverso lo sviluppo (2.4) in cui intervengono anche le componenti $a_n(t)$ lungo le altre direzioni $|n\rangle \neq |i\rangle$, date dalla (3.16). Questo risultato conferma l'idea che lo stato $|\Psi\rangle$ all'istante t sia ottenuto come rotazione dello stato iniziale $|i\rangle$, indotta dall'operatore unitario di evoluzione temporale nella descrizione di interazione, $U(t, 0)$.

Esercizio 3.1

Dimostrare la (3.16) utilizzando l'operatore di evoluzione temporale della descrizione di interazione per calcolare $|\Psi(t)\rangle$, sviluppandolo come nella (2.4), con la condizione iniziale che sia $|\Psi(0)\rangle = |i\rangle$.

Esercizio 3.2

Sulla base dell'Esercizio precedente, ritrovare le espressioni (3.12) e (3.13).

XI.4. Probabilità di transizione e regola d'oro

I coefficienti $a_n(t)$ dello sviluppo (2.4) rappresentano il peso all'istante t con cui lo stato $|n\rangle$ entra nella sovrapposizione che costruisce $|\Psi\rangle$. Di conseguenza la probabilità di trovare lo stato del sistema $|\Psi\rangle$ nella direzione finale $|f\rangle$ all'istante t è data da

$$P_{if}(t) = |a_f(t)|^2. \quad (4.1)$$

Se dunque inizialmente è $|\Psi\rangle = |i\rangle$, si può interpretare $P_{if}(t)$ come la probabilità che il sistema compia la transizione dallo stato $|i\rangle$ allo stato $|f\rangle$ per effetto della perturbazione $V(t)$ tra l'istante 0 e l'istante t .

² La definizione di probabilità di transizione fu introdotta indipendentemente da Dirac nel lavoro citato alla n. 2 p. 388, ricevuto dalla rivista il 26 agosto 1926, e da Max Born. M. Born: *Das Adiabatenprinzip in der Quantenmechanik [Il principio adiabatico in meccanica quantistica]*, *Zeitschrift für Physik* **40** (1926) 167–192, ricevuto dalla rivista il 16 ottobre 1926.

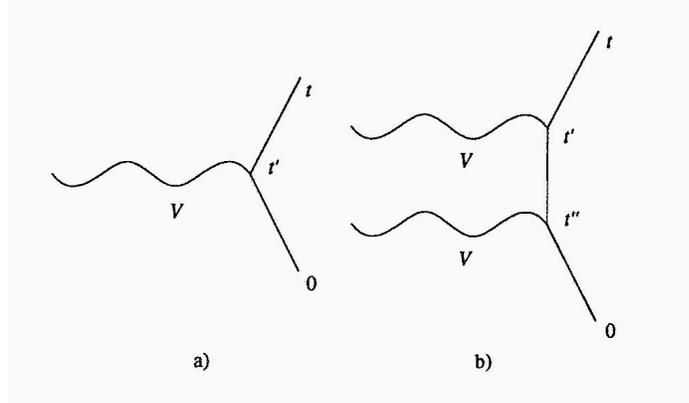


Fig. 4.1. Illustrazione dei contributi all'ampiezza di probabilità di transizione al primo (a) e al secondo (b) ordine nell'interazione.

Si può visualizzare la transizione dallo stato $|i\rangle$ allo stato $|f\rangle$ considerandone l'ampiezza di probabilità agli ordini successivi che intervengono nella (3.14).

Il diagramma a) in fig. 4.1 rappresenta l'ampiezza $a_f(t) \exp(-iE_f^{(0)}t/\hbar)$, relativa allo stato $|f\rangle$ nella sovrapposizione (2.4) raggiunto all'istante t e calcolata al primo ordine secondo la (3.12). I segmenti forniscono l'evoluzione temporale del sistema secondo la hamiltoniana non perturbata H_0 : dall'istante 0 all'istante t' , compreso tra 0 e t , il sistema resta nello stato $|i\rangle$ e il suo vettore è semplicemente moltiplicato per il fattore di fase $\exp(-iE_i^{(0)}t'/\hbar)$. All'istante t' , la perturbazione $V(t')$ lo fa passare dallo stato $|i\rangle$ allo stato $|f\rangle$: ciò comporta l'elemento di matrice $\langle f|V(t')|i\rangle$ e un fattore $-i/\hbar$. Infine il sistema evolve nello stato finale $|f\rangle$ dall'istante t' all'istante t , ancora secondo la hamiltoniana imperturbata H_0 : ciò produce il fattore di evoluzione $\exp[-iE_f^{(0)}(t-t')/\hbar]$. Dato che l'istante t' è un generico istante compreso tra 0 e t , occorre sommare su tutti i possibili t' , come nella (3.12):

$$\begin{aligned} a_f^{(1)}(t) e^{-iE_f^{(0)}t/\hbar} &= -\frac{i}{\hbar} \int_0^t dt' e^{-iE_f^{(0)}(t-t')/\hbar} \langle f|V(t')|i\rangle e^{-iE_i^{(0)}t'/\hbar} \\ &= -\frac{i}{\hbar} \int_0^t dt' \langle f|V_I(t')|i\rangle e^{-iE_f^{(0)}t/\hbar}. \end{aligned} \quad (4.2)$$

Allo stesso modo il diagramma b) rappresenta la stessa ampiezza calcolata al secondo ordine secondo la (3.13). In questo caso ci sono due interazioni con la perturbazione, all'istante t'' e all'istante $t' \geq t''$. La prima interazione fa compiere al sistema la transizione dallo stato $|i\rangle$ allo stato *intermedio* $|m\rangle$, mentre la seconda lo fa passare dallo stato $|m\rangle$ allo stato finale $|f\rangle$. Nello stato intermedio il sistema evolve tra t'' e t' secondo la hamiltoniana imperturbata; t' è sempre un istante successivo a t'' per effetto dell'operatore di ordinamento cronologico P . Sia lo stato intermedio $|m\rangle$, sia gli istanti t' e t'' vanno sommati in tutti i modi possibili, come nella (3.13). Lo stato intermedio è dunque uno stato *virtuale*, uno degli infiniti stati intermedi

attraverso i quali il sistema può passare per raggiungere lo stato finale $|f\rangle$ e che contribuiscono all'ampiezza di probabilità della transizione.

Limitandosi al primo ordine in $V(t)$, eq. (3.12), la probabilità di transizione P_{if} (4.1) risulta

$$\begin{aligned} P_{if}(t) &= \frac{1}{\hbar^2} \left| \int_0^t dt' \langle f|V_I(t')|i\rangle \right|^2 \\ &= \frac{1}{\hbar^2} \left| \int_0^t dt' \langle f|V(t')|i\rangle e^{i\omega_{fi}t'} \right|^2. \end{aligned} \quad (4.3)$$

Esempio 4.1

Se la perturbazione ha durata finita, cioè $V(t) \neq 0$ per $0 < t < \tau$, e quindi si ha $\langle f|V(t)|i\rangle = 0$ per $t = 0$ e $t = \tau$, la (4.3) può essere integrata per parti con il seguente risultato

$$P_{if}(\tau) = \frac{1}{\hbar^2 \omega_{fi}^2} \left| \int_0^\tau dt e^{i\omega_{fi}t} \frac{d}{dt} \langle f|V(t)|i\rangle \right|^2. \quad (4.4)$$

Hanno interesse i seguenti casi limite.

a) Accensione e spegnimento adiabatici della perturbazione

La variazione di energia di interazione durante un periodo di oscillazione del sistema è in questo caso piccola rispetto al salto energetico tra gli stati coinvolti, cioè

$$\left| \frac{d}{dt} \langle f|V(t)|i\rangle \right| \ll \hbar \omega_{fi}^2. \quad (4.5)$$

Allora, siccome la derivata temporale dell'elemento di matrice della perturbazione è in pratica costante nell'intervallo $(0, \tau)$, il fattore $e^{i\omega_{fi}t}$ nella (4.4) è l'unico importante nel calcolo dell'integrale:

$$P_{if}(\tau) = \frac{4}{\hbar^2 \omega_{fi}^4} \left| \frac{d}{dt} \langle f|V(t)|i\rangle \right|^2 \sin^2 \left(\frac{1}{2} \omega_{fi} \tau \right). \quad (4.6)$$

Perciò nell'ipotesi (4.5) si ha

$$P_{if}(\tau) \ll 1, \quad (4.7)$$

cioè lo stato $|i\rangle$ non viene praticamente abbandonato nel tempo τ .

b) Accensione improvvisa della perturbazione

In tal caso è

$$\left| \frac{d}{dt} \langle f|V(t)|i\rangle \right| \gg \hbar \omega_{fi}^2. \quad (4.8)$$

Allora nell'integrale (4.4) il maggior contributo proviene dal valore dell'integrando all'istante in cui si accende la perturbazione. Indicando con V_{fi} il corrispondente valore di picco per l'elemento di matrice della perturbazione, si ottiene dunque

$$P_{if}(\tau) = \frac{1}{\hbar^2 \omega_{fi}^2} |V_{fi}|^2. \quad (4.9)$$

Occorre rilevare che l'uso della (4.9) è limitato comunque al caso in cui sia applicabile la teoria delle perturbazioni dipendenti dal tempo troncata al primo ordine dello sviluppo (3.11). Può succedere infatti che l'improvvisa accensione della perturbazione, pur in accordo con la (4.8), non sia però trattabile in questo schema.

In generale è possibile analizzare in serie di Fourier la perturbazione dipendente dal tempo. In questo modo lo studio dei suoi effetti può essere ricondotto al caso di una perturbazione periodica con frequenza ω . Se si pone dunque

$$V(t) = V_0 e^{\pm i\omega t}, \quad (4.10)$$

dalla (4.3) si ottiene

$$P_{if}(t) = |\langle f|V_0|i\rangle|^2 \frac{4 \sin^2 \left[\frac{1}{2}(\omega_{fi} \pm \omega)t \right]}{\hbar^2 (\omega_{fi} \pm \omega)^2}. \quad (4.11)$$

In funzione di ω , il fattore temporale della (4.11) presenta un picco molto pronunciato in corrispondenza di $\omega = \mp \omega_{fi}$. Ciò indica che la probabilità di transizione all'istante t è sensibilmente diversa da zero per valori di energia dello stato finale $|f\rangle$ concentrati intorno all'energia dello stato iniziale $|i\rangle$, aumentata o diminuita di $\hbar\omega$. In queste condizioni si dice che c'è *risonanza* per $\omega = \mp \omega_{fi}$. Oltre che dal fattore temporale, il valore di tale probabilità è poi determinato dall'elemento di matrice $\langle f|V_0|i\rangle$.

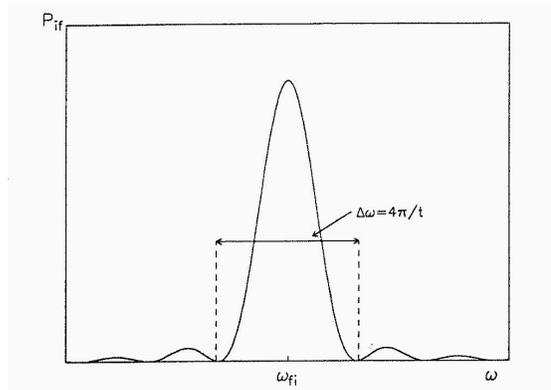


Fig. 4.2. Andamento in funzione di ω della probabilità di transizione P_{if} associata a una perturbazione periodica di pulsazione ω a un istante t fissato.

La fig. 4.2 mostra l'andamento di P_{if} in funzione di ω a un istante t fissato, nel caso ci sia risonanza per $\omega = \omega_{fi} > 0$. In condizioni di risonanza, P_{if} raggiunge il suo massimo, pari a $|\langle f|V_0|i\rangle|^2 t^2 / \hbar^2$. Una misura dell'ampiezza $\Delta\omega$ della risonanza

è fornita dalla condizione di annullamento di P_{if} , che si verifica per il valore di ω più prossimo a ω_{fi} , cioè $|\omega - \omega_{fi}| = 2\pi/t$. Perciò:

$$\Delta\omega = \frac{4\pi}{t}.$$

Al crescere di $|\omega - \omega_{fi}|$, P_{if} oscilla tra il valore $4|\langle f|V_0|i\rangle|^2/\hbar^2(\omega - \omega_{fi})^2$ e zero, con un andamento tipico delle curve di diffrazione.

Tuttavia, per uno stato finale $|f\rangle$ fissato, P_{if} dipende dal tempo: ciò significa che, al crescere di t , l'altezza del picco di risonanza cresce con t^2 , mentre la larghezza $\Delta\omega$ decresce linearmente con l'inverso di t . Perché la risonanza sia pronunciata occorre che sia $\Delta\omega \ll \omega_{fi}$, cioè

$$t \gg \frac{1}{\omega_{fi}}. \quad (4.12)$$

Ciò implica che la perturbazione $V(t)$ agisca durante un intervallo di tempo t grande rispetto a $1/\omega \sim 1/\omega_{fi}$, che rappresenta il tempo proprio di oscillazione del sistema tra stato iniziale e finale. La durata finita t determina $\Delta\omega$ e quindi l'indeterminazione con cui viene fissato ω_{fi} . Tuttavia t non può crescere indefinitamente, perché altrimenti cresce indefinitamente anche P_{if} in condizioni di risonanza. Per la validità dell'approssimazione al primo ordine della teoria delle perturbazioni dipendenti dal tempo occorre che sia $P_{if} \ll 1$, cioè

$$t \ll \frac{\hbar}{|\langle f|V_0|i\rangle|}. \quad (4.13)$$

Dalle (4.12) e (4.13) discende allora la condizione di applicabilità dell'approssimazione al primo ordine:

$$|\langle f|V_0|i\rangle| \ll \hbar\omega_{fi}. \quad (4.14)$$

Questa condizione coincide con la (VIII.3.6) che assicura l'applicabilità della teoria delle perturbazioni indipendenti dal tempo, ma qui vale solo per la teoria al primo ordine.

Qualora lo stato finale $|f\rangle$ appartenga allo spettro continuo di H_0 , P_{if} rappresenta una densità di probabilità: per avere una probabilità da confrontare con i risultati sperimentali occorre eseguire una somma su un gruppo di stati finali, cui appartiene $|f\rangle$, compatibili con la risoluzione energetica sperimentale. Ciò permette di rimuovere le limitazioni (4.12) e (4.13) sulla durata della perturbazione, allungando indefinitamente t . Allora il fattore temporale della (4.11), nel limite $t \rightarrow \infty$, converge a $\pi t \delta[\frac{1}{2}(\omega_{fi} \pm \omega)]$ perché rientra nella classe di funzioni (cfr. eq. (A.21)) che permettono di definire la delta di Dirac. Infatti, per $\alpha \neq 0$,

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\sin^2 \alpha t}{\alpha^2 t} = 0,$$

mentre, per $\alpha = 0$,

$$\frac{\sin^2 \alpha t}{\alpha^2 t} = t,$$

che per $t \rightarrow \infty$ diverge. Inoltre

$$\frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} d\alpha \frac{\sin^2 \alpha t}{\alpha^2 t} = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} dx \frac{\sin^2 x}{x^2} = 1.$$

Perciò nel limite per $t \rightarrow \infty$, la (4.11) diventa

$$\begin{aligned} P_{if}(t) &= \frac{\pi}{\hbar^2} |\langle f|V_0|i\rangle|^2 t \delta \left[\frac{1}{2}(\omega_{fi} \pm \omega) \right] \\ &= \frac{2\pi}{\hbar} |\langle f|V_0|i\rangle|^2 t \delta \left(E_f^{(0)} - E_i^{(0)} \pm \hbar\omega \right). \end{aligned} \quad (4.15)$$

È conveniente considerare la probabilità di transizione per unità di tempo,

$$w_{if} \equiv \frac{dP_{if}(t)}{dt}, \quad (4.16)$$

che per la (4.15) risulta

$$w_{if} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle f|V_0|i\rangle|^2 \delta \left(E_f^{(0)} - E_i^{(0)} \pm \hbar\omega \right). \quad (4.17)$$

La presenza della delta nella (4.15) e nella (4.17) garantisce la conservazione dell'energia e conferma che il salto energetico compiuto dal sistema è determinato dalla frequenza della perturbazione.

Il carattere singolare della delta e la dipendenza lineare da t della (4.15) rendono maggiore di 1 la densità di probabilità $P_{if}(t)$, ma non creano problemi interpretativi quando si calcola la probabilità di transizione. In realtà lo stato finale $|f\rangle$ è in generale immerso in una distribuzione continua di stati $|E\rangle$, distribuiti con una densità $\rho(E)$. Allora nel calcolo della probabilità di transizione per unità di tempo, w_{if} , occorre partire dalla (4.11) divisa per t e sommare su tutti gli stati finali $|E\rangle$ pesati con la densità $\rho(E)$. Ciò comporta l'espressione

$$w_{if} = \int dE \rho(E) |\langle E|V_0|i\rangle|^2 \frac{4 \sin^2 \left[\frac{1}{2}(E - E_i^{(0)} \pm \hbar\omega)t / \hbar \right]}{(E - E_i^{(0)} \pm \hbar\omega)^2 t},$$

da cui, nel limite per $t \rightarrow \infty$, si ottiene

$$w_{if} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle f|V_0|i\rangle|^2 \rho(E_f^{(0)}), \quad (4.18)$$

dove si deve intendere $E_f^{(0)} = E_i^{(0)} \mp \hbar\omega$.

In tal modo la probabilità di transizione risulta regolarizzata. La (4.18) è stata definita da Fermi come la *regola d'oro* per il calcolo della probabilità di transizione per unità di tempo: il suo uso è molto utile in numerose applicazioni ³.

Esempio 4.2

Per il calcolo della densità degli stati è utile ricondursi allo spazio delle fasi. Occorre ricordare che in una teoria quantistica la rappresentazione nello spazio delle fasi permette di individuare esclusivamente un volumetto di dimensioni $\Delta \mathbf{r} \cdot \Delta \mathbf{p} \sim h^3$, entro il quale ogni punto può essere rappresentativo della stessa particella in esame. Inoltre, stati del sistema quantistico, che sono rappresentati da un punto dello spazio delle fasi all'interno dello stesso volumetto $\Delta \mathbf{r} \cdot \Delta \mathbf{p}$, sono tra di loro indistinguibili.

Allora la frazione di tali stati nell'elemento di volume dello spazio delle fasi è

$$dn = \frac{1}{h^3} d\mathbf{r}d\mathbf{p} = \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} d\mathbf{r}d\mathbf{p}. \quad (4.19)$$

Quando una particella subisce una transizione dallo stato $|i\rangle$ allo stato $|f\rangle$, nel calcolo della probabilità di transizione per unità di tempo interviene la densità degli stati finali compatibili con la conservazione dell'energia. Se ci si riferisce all'unità di volume, il numero di stati finali risulta

$$\begin{aligned} \rho(E) &= \frac{1}{V} \int dn \delta(E_f^{(0)} - E_i^{(0)} \pm \hbar\omega) \\ &= \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \int d\mathbf{p} \delta(E_f^{(0)} - E_i^{(0)} \pm \hbar\omega). \end{aligned} \quad (4.20)$$

Per una particella libera, $E^{(0)} = p^2/2m$, per cui $d\mathbf{p} = p^2 dp d\Omega = mp dE d\Omega$. Allora si ottiene:

$$\rho(E) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} m \int p dE \int d\Omega \delta(E_f^{(0)} - E_i^{(0)} \pm \hbar\omega). \quad (4.21)$$

Nel caso di un fotone, per cui $p = \hbar\omega/c$, si ha

$$\rho(E) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \int \left(\frac{\hbar\omega}{c}\right)^2 d\left(\frac{\hbar\omega}{c}\right) \int d\Omega \delta(E_f^{(0)} - E_i^{(0)} \pm \hbar\omega). \quad (4.22)$$

La trattazione si estende facilmente al caso di più particelle in cui lo spazio delle fasi è lo spazio prodotto degli spazi delle fasi di singola particella. Perciò per N particelle si ha:

$$\begin{aligned} \rho(E) &= \frac{1}{V^N} \int dn \delta(E_f^{(0)} - E_i^{(0)} \pm \omega) \\ &= \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3N}} \int d\mathbf{p}_1 \dots \int d\mathbf{p}_N \delta(E_f^{(0)} - E_i^{(0)} \pm \hbar\omega) \delta(\sum \mathbf{p}), \end{aligned} \quad (4.23)$$

³ Enrico Fermi definì la (4.18) in questo modo nelle sue lezioni di fisica nucleare: *Nuclear Physics*, The University of Chicago Press, Chicago, 1950.

dove la $\delta\left(\sum \mathbf{p}\right)$ indica che gli integrali sugli impulsi sono da eseguirsi rispettando la conservazione dell'impulso totale, cioè vanno fatti solo sugli impulsi indipendenti.

XI.5. Il teorema di Wigner-Eckart

Il calcolo della probabilità di transizione viene notevolmente semplificato se si riesce a ricondurre l'operatore di transizione V_0 a una componente T_q^k di un operatore tensoriale irriducibile. Molto spesso gli stati che intervengono nell'elemento di matrice della transizione sono esprimibili in termini di autostati simultanei del modulo quadrato J^2 e della terza componente J_z del momento angolare. L'elemento di matrice stesso risulta in questo caso del tipo $\langle \alpha' j' m' | T_q^k | \alpha j m \rangle$, dove α, α' servono ad indicare la dipendenza da ogni altro numero quantico (per esempio l'energia E o il numero quantico principale n) necessario a caratterizzare completamente gli stati in esame.

Il *teorema di Wigner-Eckart*⁴ stabilisce che tale elemento di matrice è uguale al prodotto di un coefficiente di Clebsch-Gordan per una quantità indipendente da m, m', q :

$$\langle \alpha' j' m' | T_q^k | \alpha j m \rangle = (j k m q | j' m') \langle \alpha' j' || \mathbf{T}^k || \alpha j \rangle. \quad (5.1)$$

La quantità $\langle \alpha' j' || \mathbf{T}^k || \alpha j \rangle$ è detta *elemento di matrice ridotto* di \mathbf{T}^k .

Per la dimostrazione del teorema occorre considerare i $(2k+1)(2j+1)$ vettori $T_q^k | \alpha j m \rangle$, ($|q| \leq k, |m| \leq j$) e le loro seguenti combinazioni lineari:

$$|\beta j'' m''\rangle = \sum_{qm} T_q^k | \alpha j m \rangle (j k m q | j'' m''). \quad (5.2)$$

Non è detto che i vettori $T_q^k | \alpha j m \rangle$ siano tra di loro linearmente indipendenti perché alcuni vettori $|\beta j'' m''\rangle$ costruiti con la (5.2) possono risultare identicamente nulli. Infatti, utilizzando le relazioni di ortogonalità (IX.6.19) per i coefficienti di Clebsch-Gordan, la (5.2) può essere invertita:

$$T_q^k | \alpha j m \rangle = \sum_{j'' m''} (j k m q | j'' m'') |\beta j'' m''\rangle. \quad (5.3)$$

D'altra parte, in virtù delle relazioni (VI.1.65) e (VI.6.13), si ha:

⁴ Un primo enunciato del teorema è dovuto a Carl Eckart (n. 1902). Il teorema è un'elegante conseguenza dell'uso della teoria dei gruppi in meccanica quantistica, un programma sviluppato da Wigner nel suo libro citato alla n. 4 p. 252.

C. Eckart: *The Application of Group Theory to the Quantum Dynamics of Monoatomic Systems* [Applicazione della teoria dei gruppi alla dinamica quantistica di sistemi monoatomici], *Reviews of Modern Physics* 2 (1930) 305–380.

Il teorema di Wigner-Eckart

$$\begin{aligned}
 J_{\pm} T_q^k |\alpha j m\rangle &= [J_{\pm}, T_q^k] |\alpha j m\rangle + T_q^k J_{\pm} |\alpha j m\rangle \\
 &= \hbar \sqrt{k(k+1) - q(q \pm 1)} T_{q \pm 1}^k |\alpha j m\rangle \\
 &\quad + \hbar \sqrt{j(j+1) - m(m \pm 1)} T_q^k |\alpha j m \pm 1\rangle,
 \end{aligned} \tag{5.4}$$

da cui

$$\begin{aligned}
 J_{\pm} |\beta j'' m''\rangle &= \\
 &= \sum_{qm} T_q^k |\alpha j m\rangle \hbar \left\{ \sqrt{k(k+1) - q(q \mp 1)} (j k m q \mp 1 | j'' m'') \right. \\
 &\quad \left. + \sqrt{j(j+1) - m(m \mp 1)} (j k m \mp 1 q | j'' m'') \right\}.
 \end{aligned} \tag{5.5}$$

Mediante le relazioni di ricorrenza (IX.6.21) tra coefficienti di Clebsch-Gordan la (5.5) si semplifica,

$$J_{\pm} |\beta j'' m''\rangle = \hbar \sqrt{j''(j''+1) - m''(m'' \pm 1)} |\beta j'' m'' \pm 1\rangle, \tag{5.6}$$

in accordo con la (VI.1.65). Inoltre è

$$J_z |\beta j'' m''\rangle = \hbar m'' |\beta j'' m''\rangle. \tag{5.7}$$

Dalle (5.6) e (5.7) segue allora che i $(2j'' + 1)$ vettori $|\beta j'' m''\rangle$ corrispondenti allo stesso j'' sono tutti nulli oppure sono autostati (non normalizzati) di J^2 e J_z che sottendono un sottospazio invariante per rotazioni. I prodotti scalari $\langle \alpha' j' m' | \beta j'' m'' \rangle$ possono essere perciò diversi da zero solo se $j' = j''$, $m' = m''$ e inoltre non dipendono da m' , m'' .

Dalla (5.3) si ottiene allora

$$\begin{aligned}
 \langle \alpha' j' m' | T_q^k | \alpha j m \rangle &= \sum_{j'' m''} (j k m q | j'' m'') \langle \alpha' j' m' | \beta j'' m'' \rangle \\
 &= (j k m q | j' m') \langle \alpha' j' m' | \beta j' m' \rangle
 \end{aligned} \tag{5.8}$$

e quindi segue l'asserto (5.1), con

$$\langle \alpha' j' | | \mathbf{T}^k | | \alpha j \rangle = \langle \alpha' j' m' | \beta j' m' \rangle. \tag{5.9}$$

Nella (5.1) devono essere soddisfatte le proprietà triangolari implicite nel coefficiente di Clebsch-Gordan:

$$m' = m + q, \quad |j - k| \leq j' \leq j + k. \tag{5.10}$$

Dalle (5.10) dunque segue che il teorema di Wigner-Eckart limita il numero di elementi di matrice diversi da zero per un operatore tensoriale irriducibile, con la

conseguenza di imporre regole di selezione sulle transizioni che tale operatore può indurre. In particolare per un operatore scalare T_0^0 il teorema impone $m = m'$, $j = j'$ nella (5.1), che diventa

$$\langle \alpha' j' m' | T_0^0 | \alpha j m \rangle = \delta_{j j'} \delta_{m m'} (T_0^0)_{\alpha \alpha'}. \quad (5.11)$$

Esempio 5.1

Si supponga che il sistema in esame sia descritto da una hamiltoniana invariante per rotazioni; i suoi autostati $|\alpha j m\rangle \equiv |nlm\rangle$ sono quindi rappresentabili nello spazio delle posizioni da funzioni d'onda che si fattorizzano in una parte radiale f_{nl} e in una parte angolare fornita dalle armoniche sferiche Y_{lm} . Si vuole applicare il teorema di Wigner-Eckart al caso di un operatore del tipo $x^\alpha y^\beta z^\gamma$, che, a parte fattori numerici inessenziali, è pure esprimibile in termini di armoniche sferiche: $r^\lambda Y_{\lambda\mu}$, con $\lambda = \alpha + \beta + \gamma$, $|\mu| \leq \lambda$.

Gli elementi di matrice di un tale operatore sugli stati del sistema si fattorizzano in un integrale radiale e in un integrale angolare. L'integrale angolare richiede l'integrazione su tutto l'angolo solido del prodotto di tre armoniche sferiche:

$$I = \int d\Omega Y_{l_f m_f}^* Y_{\lambda\mu} Y_{l_i m_i}. \quad (5.12)$$

Il calcolo di questo integrale è facilitato dall'uso del *teorema di addizione vettoriale delle armoniche sferiche*, che qui non si dimostra⁵. Tale teorema consente di riscrivere il prodotto di due armoniche sferiche, funzioni date degli stessi angoli (θ, ϕ) , in termini di somme di armoniche sferiche pesate con opportuni coefficienti:

$$\begin{aligned} Y_{l_1 m_1}(\theta, \phi) Y_{l_2 m_2}(\theta, \phi) &= \\ &= \sum_{LM} \sqrt{\frac{(2l_1 + 1)(2l_2 + 1)}{4\pi(2L + 1)}} (l_1 l_2 0 0 | L 0) (l_1 l_2 m_1 m_2 | LM) Y_{LM}(\theta, \phi). \end{aligned} \quad (5.13)$$

Utilizzando la (5.13), nell'integrale (5.12) si può fruire dell'ortonormalità delle armoniche sferiche, eliminando la somma su L e ottenendo

$$I = \sqrt{\frac{(2l_i + 1)(2\lambda + 1)}{4\pi(2l_f + 1)}} (l_i \lambda 0 0 | l_f 0) (l_i \lambda m_i \mu | l_f m_f). \quad (5.14)$$

Questo risultato è un caso particolare del teorema di Wigner-Eckart (5.1) applicato al tensore irriducibile $T_\mu^\lambda = Y_{\lambda\mu}$. Confrontando con la (5.1), risulta che l'elemento di matrice ridotto delle armoniche sferiche è

$$\langle l' || Y_\lambda || l \rangle = \sqrt{\frac{(2l + 1)(2\lambda + 1)}{4\pi(2l' + 1)}} (l \lambda 0 0 | l' 0). \quad (5.15)$$

⁵ Cfr. p. es. M.E. Rose: *Elementary Theory of Angular Momentum*, J.Wiley & Sons, New York, 1957, p. 61.

Esempio 5.2

Il teorema di Wigner–Eckart è utile per stabilire regole di selezione sulle possibili transizioni indotte da un operatore che si possa esprimere come operatore tensoriale irriducibile. Qui si utilizzano i risultati dell’esempio precedente, validi quando tale operatore è riconducibile a un’armonica sferica.

Dalla (5.15) segue che l’integrale I della (5.14) si annulla, a meno che siano soddisfatte le seguenti relazioni:

$$|l_i - \lambda| \leq l_f \leq l_i + \lambda, \quad (5.16)$$

$$(-)^{l_f} = (-)^{l_i + \lambda}. \quad (5.17)$$

Inoltre nella (5.14) deve essere

$$m_f = m_i + \mu. \quad (5.18)$$

La (5.16) e la (5.18) sono conseguenza diretta delle proprietà triangolari del coefficiente di Clebsch–Gordan $(l_i \lambda m_i \mu | l_f m_f)$. La (5.17) deriva dalla prima dalle proprietà di simmetria (IX.6.22) dei coefficienti di Clebsch–Gordan applicata al coefficiente $(l_i \lambda 0 0 | l_f 0)$.

Le (5.16) e (5.18) stabiliscono i momenti angolari e le loro terze componenti per stati collegati da transizioni permesse, mentre la (5.17) impone la parità $(-)^{l_f}$ dello stato finale consentito, a partire da quella, $(-)^{l_i}$, dello stato iniziale.

XI.6. Transizioni indotte dalla radiazione

Nello studio delle proprietà di un sistema fisico uno dei metodi più efficaci consiste nel sottoporre il sistema all’interazione con la radiazione elettromagnetica. L’interazione radiazione–materia è un fenomeno che può essere trattato con la teoria delle perturbazioni dipendenti dal tempo. Una trattazione completamente quantistica richiede lo sviluppo dell’elettrodinamica quantistica, che è oggetto di corsi più avanzati. Qui viene delineata una trattazione semiclassica, in cui il campo di radiazione viene descritto classicamente dalle equazioni di Maxwell, mentre il sistema sottoposto alla radiazione viene descritto quantisticamente. I risultati di questo e dei prossimi paragrafi però non vengono inficiati da questo approccio: essi trovano piuttosto completa giustificazione, se si tratta il campo di radiazione in termini quantistici.

Si consideri dunque il campo di radiazione elettromagnetica nel vuoto. Esso può essere descritto nel gauge di Coulomb,

$$\nabla \cdot \mathbf{A} = 0, \quad (6.1)$$

con la scelta di un potenziale scalare identicamente nullo. Il potenziale vettore soddisfa l’equazione di d’Alembert:

$$\nabla^2 \mathbf{A} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{A}}{\partial t^2} = 0. \quad (6.2)$$

Volendo avere un potenziale vettore reale, si ha perciò

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{A}_0 e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)} + \mathbf{A}_0^* e^{-i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)}, \quad (6.3)$$

dove

$$\omega = ck, \quad (6.4)$$

$$\mathbf{A}_0 \equiv A_0 \boldsymbol{\epsilon}. \quad (6.5)$$

Per la (6.1), \mathbf{A} risulta trasverso, cioè la polarizzazione $\boldsymbol{\epsilon}$ del campo è ortogonale al vettore d'onda \mathbf{k} :

$$\mathbf{k} \cdot \boldsymbol{\epsilon} = 0. \quad (6.6)$$

Allora, noto il potenziale vettore, dalla (I.3.24) si può ricavare il campo elettrico,

$$\mathbf{E} = -\frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t} = \frac{i\omega}{c} \boldsymbol{\epsilon} \left[A_0 e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)} - A_0^* e^{-i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)} \right], \quad (6.7)$$

e dalla (I.3.23) si ottiene il campo magnetico,

$$\mathbf{B} = \nabla \times \mathbf{A} = i\mathbf{k} \times \boldsymbol{\epsilon} \left[A_0 e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)} - A_0^* e^{-i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)} \right]. \quad (6.8)$$

Nel sistema di unità di misura di Gauss, la densità di energia risulta

$$U = \frac{1}{8\pi} (E^2 + B^2), \quad (6.9)$$

cui corrisponde il vettore di Poynting

$$\mathbf{S} = \frac{c}{4\pi} \mathbf{E} \times \mathbf{B}. \quad (6.10)$$

L'intensità media della radiazione, I , è data dalla media temporale del modulo di \mathbf{S} su un periodo di oscillazione del campo; così i termini oscillanti nella (6.10) si mediano a zero e si ottiene

$$I(\omega) \equiv \overline{S} = \frac{\omega^2}{2\pi c} |A_0|^2. \quad (6.11)$$

D'altra parte, l'intensità media della radiazione di frequenza ω è interpretabile come l'energia $\hbar\omega$ portata da una densità di fotoni,

$$n(\omega) = \frac{1}{e^{\hbar\omega/kT} - 1}, \quad (6.12)$$

che incidono (con velocità c) nella direzione in cui punta S :

$$I(\omega) = n(\omega) \hbar\omega c. \quad (6.13)$$

Da (6.11) e da (6.13) si ottiene

$$\begin{aligned} A_0 &\equiv A_0(\omega) \\ &= \sqrt{\frac{2\pi c^2 \hbar n(\omega)}{\omega}}. \end{aligned} \quad (6.14)$$

Noto il campo di radiazione attraverso il suo potenziale vettore, si può ora costruire la hamiltoniana di interazione $V(t)$ tra tale campo e una particella di massa m e carica $-e$. Trascurando, come sempre si è fatto finora, termini in $|A|^2$, si ha (cfr. eq. (IX.1.6))

$$V(t) = \frac{e}{mc} \mathbf{A} \cdot \mathbf{p}. \quad (6.15)$$

La dipendenza di V dal tempo è dovuta al potenziale vettore che dipende periodicamente dal tempo. Si può dunque studiare la probabilità di transizione da uno stato iniziale $|i\rangle$ a uno stato finale $|f\rangle$ della particella carica in interazione con la radiazione mediante la teoria delle perturbazioni dipendenti dal tempo.

Al primo ordine nella perturbazione (6.15), dalla (3.12) si ha

$$\begin{aligned} a_f^{(1)}(t) &= -\frac{i}{\hbar} \int_0^t dt' \langle f | V(t') | i \rangle e^{i\omega_f t'} \\ &= -\frac{eA_0}{m\hbar c} \langle f | e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \boldsymbol{\epsilon} \cdot \mathbf{p} | i \rangle \frac{e^{i(\omega_f - \omega)t} - 1}{\omega_f - \omega} \\ &\quad - \frac{eA_0^*}{m\hbar c} \langle f | e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \boldsymbol{\epsilon} \cdot \mathbf{p} | i \rangle \frac{e^{i(\omega_f + \omega)t} - 1}{\omega_f + \omega}. \end{aligned} \quad (6.16)$$

I due termini risultanti dalla (6.16) hanno un andamento risonante in funzione di ω , ma non diventano mai grandi contemporaneamente per una stessa frequenza ω , perché se si azzerava un denominatore, l'altro è senz'altro diverso da zero. Il primo termine corrisponde all'*assorbimento* di un fotone di energia $\hbar\omega$, in quanto $E_f^{(0)} = E_i^{(0)} + \hbar\omega$. Il secondo termine si riferisce all'*emissione* di un fotone di energia $\hbar\omega$ indotta dalla radiazione: $E_f^{(0)} = E_i^{(0)} - \hbar\omega$.

Il calcolo della probabilità di transizione per unità di tempo si può fare secondo le linee del paragrafo XI.4 in quanto ciascuno dei due termini della (6.16) conduce separatamente a un'espressione del tipo (4.11).

Tenendo presenti la (6.14) e la (6.16), dalla (4.17) si ottiene la probabilità di assorbimento di un fotone per unità di tempo,

$$w_a = \frac{4\pi^2 e^2}{m^2 \omega} n(\omega) \left| \langle f | e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \boldsymbol{\epsilon} \cdot \mathbf{p} | i \rangle \right|^2 \delta \left(E_f^{(0)} - E_i^{(0)} - \hbar\omega \right), \quad (6.17)$$

e la probabilità di emissione indotta di un fotone per unità di tempo,

$$w_{ei} = \frac{4\pi^2 e^2}{m^2 \omega} n(\omega) \left| \langle f | e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \boldsymbol{\epsilon} \cdot \mathbf{p} | i \rangle \right|^2 \delta \left(E_f^{(0)} - E_i^{(0)} + \hbar\omega \right). \quad (6.18)$$

I due processi di assorbimento e di emissione indotta sono entrambi regolati da una probabilità proporzionale a $n(\omega)$: più intensa è la radiazione, maggiore risulta la probabilità di transizione. Ciò sembra ovvio nel caso dell'assorbimento, ma la (6.18) mostra che proprio la presenza di radiazione ($n(\omega) \neq 0$) è responsabile di una transizione con emissione di fotone. Inoltre, in ogni caso, la transizione deve essere energeticamente possibile e soddisfare la delta di conservazione dell'energia. Il tasso con cui il sistema può assorbire o emettere un fotone in presenza di radiazione è governato dall'elemento di matrice del corrispondente operatore tra stato iniziale e finale.

Uno sguardo alle (6.17) e (6.18) mostra che tale tasso è lo stesso, se la transizione coinvolge sempre gli stessi due stati. Si supponga infatti che l'assorbimento di un fotone faccia compiere la transizione dallo stato $|a\rangle$ allo stato $|b\rangle$ (fig. 6.1). Ciò avviene con probabilità proporzionale a $|\langle b | \exp(i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}) \boldsymbol{\epsilon} \cdot \mathbf{p} | a \rangle|^2$, secondo la (6.17). L'emissione di un fotone indotta sullo stato $|b\rangle$ riporta il sistema in $|a\rangle$ con una probabilità proporzionale a $|\langle a | \exp(-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}) \boldsymbol{\epsilon} \cdot \mathbf{p} | b \rangle|^2$, secondo la (6.18). D'altra parte è

$$\langle b | e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \boldsymbol{\epsilon} \cdot \mathbf{p} | a \rangle = -i\hbar \int d\mathbf{r} u_b^*(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \boldsymbol{\epsilon} \cdot \nabla u_a(\mathbf{r}),$$

dove $u_a(\mathbf{r})$ e $u_b(\mathbf{r})$ sono le funzioni d'onda che descrivono la particella interagente con la radiazione negli stati $|a\rangle$ e $|b\rangle$, rispettivamente. Integrando per parti e tenendo presente la condizione (6.6) riguardante la trasversalità del campo, si ha

$$\begin{aligned} \langle b | e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \boldsymbol{\epsilon} \cdot \mathbf{p} | a \rangle &= -i\hbar \int d\mathbf{r} u_b^*(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \boldsymbol{\epsilon} \cdot \nabla u_a(\mathbf{r}) \\ &= i\hbar \int d\mathbf{r} u_a(\mathbf{r}) \boldsymbol{\epsilon} \cdot \nabla \left(u_b^*(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \right) \\ &= i\hbar \int d\mathbf{r} u_a(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \boldsymbol{\epsilon} \cdot \nabla u_b^*(\mathbf{r}) \\ &= i\hbar \left[\int d\mathbf{r} u_a^*(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \boldsymbol{\epsilon} \cdot \nabla u_b(\mathbf{r}) \right]^* \\ &= \langle a | e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \boldsymbol{\epsilon} \cdot \mathbf{p} | b \rangle^*. \end{aligned}$$

Cioè in definitiva

Approssimazione di grandi lunghezze d'onda

$$\left| \langle b | e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \boldsymbol{\epsilon} \cdot \mathbf{p} | a \rangle \right|^2 = \left| \langle a | e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \boldsymbol{\epsilon} \cdot \mathbf{p} | b \rangle \right|^2$$

e quindi

$$w_a(a \rightarrow b) = w_{ei}(b \rightarrow a). \quad (6.19)$$

Pertanto i due processi avvengono con uguale tasso.

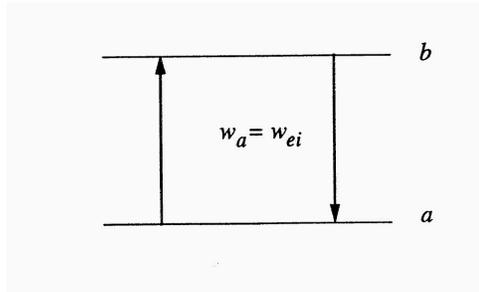


Fig. 6.1. Processi di assorbimento e di emissione di un fotone tra due stati.

XI.7. Approssimazione di grandi lunghezze d'onda

Per il calcolo della probabilità di assorbimento o di emissione di radiazione da parte di un sistema fisico spesso si riscontra che la lunghezza d'onda della radiazione coinvolta è molto maggiore delle dimensioni trasversali del sistema che interagisce con la radiazione. Ad esempio, per l'atomo di idrogeno in interazione con il campo elettromagnetico, l'ordine di grandezza delle dimensioni trasversali è definito dal raggio di Bohr a , mentre il modulo k del vettore d'onda della radiazione risulta definito dal salto energetico subito dall'elettrone:

$$k = \frac{1}{\hbar c} |E_f^{(0)} - E_i^{(0)}| = \frac{e^2}{2a\hbar c} \left| \frac{1}{n_i^2} - \frac{1}{n_f^2} \right|.$$

Dunque è

$$\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} \lesssim ka \sim \frac{e^2}{\hbar c} = \frac{1}{137}.$$

Similmente, nei nuclei atomici, dove la spaziatura dei livelli è dell'ordine del MeV, le transizioni coinvolgono radiazione γ , la cui lunghezza d'onda è al più confrontabile con il raggio nucleare che è compreso tra 10^{-15} e 10^{-14} m.

Pertanto spesso si verifica la condizione

$$\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} \ll 1, \quad (7.1)$$

che permette un'approssimazione di grandi lunghezze d'onda della radiazione. In questo caso si può sviluppare l'esponenziale che appare nel calcolo degli elementi di matrice nella (6.17) e nella (6.18), troncando la serie ai primissimi termini:

$$e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} = 1 + i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r} + \dots \quad (7.2)$$

Nell'esempio dell'atomo di idrogeno il secondo termine dello sviluppo (7.2) contribuirà con un peso dell'ordine della costante di struttura fine, $\alpha = e^2/\hbar c$, rispetto al peso 1 del primo termine.

Si adotti dunque l'approssimazione

$$e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \simeq 1, \quad (7.3)$$

per cui

$$\langle f|e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}\boldsymbol{\epsilon}\cdot\mathbf{p}|i\rangle \simeq \langle f|\boldsymbol{\epsilon}\cdot\mathbf{p}|i\rangle.$$

D'altra parte

$$[H_0, \mathbf{r}] = -\frac{i\hbar}{m}\mathbf{p}.$$

Perciò

$$\begin{aligned} \langle f|\boldsymbol{\epsilon}\cdot\mathbf{p}|i\rangle &= \frac{im}{\hbar}\langle f|\boldsymbol{\epsilon}\cdot[H_0, \mathbf{r}]|i\rangle \\ &= \frac{im}{\hbar}\left[E_f^{(0)} - E_i^{(0)}\right]\langle f|\boldsymbol{\epsilon}\cdot\mathbf{r}|i\rangle. \end{aligned} \quad (7.4)$$

Nelle (6.17) e (6.18) si è ricondotti dunque al calcolo dell'elemento di matrice dell'operatore $-e\mathbf{r}$, che rappresenta l'*operatore di dipolo elettrico* associato ad una carica elettrica $-e$ posta in \mathbf{r} . Per tale ragione la (7.3) viene detta *approssimazione di dipolo elettrico*.

In tale approssimazione la probabilità di emissione indotta di un fotone per unità di tempo, (6.18), può risciversi

$$\begin{aligned} w_{ei} &= \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \int d\mathbf{p} \delta\left(E_f^{(0)} - E_i^{(0)} + \hbar\omega\right) \\ &\quad \times \frac{4\pi^2 e^2}{m^2\omega} n(\omega) \frac{m^2}{\hbar^2} \left[E_f^{(0)} - E_i^{(0)}\right]^2 |\langle f|\boldsymbol{\epsilon}\cdot\mathbf{r}|i\rangle|^2, \end{aligned}$$

dove si è regolarizzata la delta di energia con la densità degli stati finali (4.20). Pertanto con la (7.4) e la (4.22) si ha

$$\begin{aligned} w_{ei} &= \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \int \left(\frac{\hbar\omega}{c}\right)^2 d\left(\frac{\hbar\omega}{c}\right) \int d\Omega \delta\left(E_f^{(0)} - E_i^{(0)} + \hbar\omega\right) \\ &\quad \times \frac{4\pi^2 e^2}{m^2\omega} n(\omega) \frac{m^2}{\hbar^2} \left[E_f^{(0)} - E_i^{(0)}\right]^2 |\langle f|\boldsymbol{\epsilon}\cdot\mathbf{r}|i\rangle|^2. \end{aligned} \quad (7.5)$$

L'integrale angolare comporta un fattore 4π . Per l'integrale su $\hbar\omega$ si può utilizzare la delta sull'energia, ottenendo infine

$$w_{ei} = \frac{2e^2\omega^3}{\hbar c^3} n(\omega) |\langle f | \boldsymbol{\epsilon} \cdot \mathbf{r} | i \rangle|^2, \quad (7.6)$$

dove si deve intendere

$$\hbar\omega = E_i^{(0)} - E_f^{(0)}. \quad (7.7)$$

Esempio 7.1

L'operatore responsabile della transizione di dipolo elettrico che compare nella (7.6) può essere utilmente riespresso usando coordinate polari

$$\boldsymbol{\epsilon} \cdot \mathbf{r} = \epsilon_x r \sin \theta \cos \phi + \epsilon_y r \sin \theta \sin \phi + \epsilon_z r \cos \theta,$$

dove θ e ϕ sono gli angoli polari della direzione di \mathbf{r} . Anche le componenti cartesiane del vettore di polarizzazione $\boldsymbol{\epsilon}$ sono esprimibili in termini dei suoi angoli polari (Θ e Φ):

$$\begin{cases} \epsilon_x = \sin \Theta \cos \Phi, \\ \epsilon_y = \sin \Theta \sin \Phi, \\ \epsilon_z = \cos \Theta. \end{cases}$$

Ricordando l'espressione delle armoniche sferiche in coordinate polari (Tab. IV.2), si ottiene

$$\boldsymbol{\epsilon} \cdot \mathbf{r} = \sqrt{\frac{4\pi}{3}} r \left(\epsilon_z Y_{10}(\theta, \phi) + \frac{-\epsilon_x + i\epsilon_y}{\sqrt{2}} Y_{11}(\theta, \phi) + \frac{\epsilon_x + i\epsilon_y}{\sqrt{2}} Y_{1-1}(\theta, \phi) \right),$$

cioè

$$\boldsymbol{\epsilon} \cdot \mathbf{r} = \sqrt{\frac{4\pi}{3}} r \sum_m (-)^m \epsilon_{-m} Y_{1m}(\theta, \phi), \quad (7.8)$$

dove le componenti sferiche di $\boldsymbol{\epsilon}$,

$$\begin{aligned} \epsilon_{\pm 1} &= \mp \frac{1}{\sqrt{2}} (\epsilon_x \pm i\epsilon_y) = \mp \frac{1}{\sqrt{2}} \sin \Theta e^{\pm i\Phi}, \\ \epsilon_0 &= \epsilon_z, \end{aligned} \quad (7.9)$$

hanno la seguente proprietà:

$$\epsilon_{-m} = (-)^m \epsilon_m^*. \quad (7.10)$$

Esempio 7.2

Per ottenere una forma esplicita della probabilità di emissione indotta (7.6) occorre precisare il sistema che interagisce con la radiazione. Se il sistema in esame è descritto da una hamiltoniana H_0 , invariante per rotazioni, nella rappresentazione delle posizioni gli stati $|i\rangle$ e $|f\rangle$ sono descritti da funzioni d'onda che si fattorizzano in una parte radiale f_{nl} e in una parte angolare fornita dalle armoniche sferiche Y_{lm} . Pertanto, mediante la (7.8), il calcolo dell'integrale angolare nella (7.6) è ricondotto all'integrazione su tutto l'angolo solido del prodotto di tre armoniche sferiche,

$$I = \int d\Omega Y_{l_f m_f}^* Y_{1m} Y_{l_i m_i}, \quad (7.11)$$

dove $m = 0, \pm 1$, a seconda dell'orientazione della polarizzazione ϵ . Il calcolo di questo integrale è facilitato dall'uso del teorema di Wigner–Eckart ed è ricondotto al risultato (5.14) con $\lambda = 1$. Allora per un sistema con hamiltoniana invariante per rotazioni risulta

$$\begin{aligned} \langle f | \epsilon \cdot \mathbf{r} | i \rangle &= \sqrt{\frac{2l_i + 1}{2l_f + 1}} (l_i 1 0 0 | l_f 0) \\ &\times \sum_m (-)^m \epsilon_{-m} (l_i 1 m_i m | l_f m_f) \int r^2 dr f_{n_f l_f}^* r f_{n_i l_i}. \end{aligned}$$

Perciò in questo caso la (7.6) diventa

$$\begin{aligned} w_{ei} &= \frac{2e^2 \omega^3}{\hbar c^3} n(\omega) \frac{2l_i + 1}{2l_f + 1} (l_i 1 0 0 | l_f 0)^2 \\ &\times \left| \sum_m (-)^m \epsilon_{-m} (l_i 1 m_i m | l_f m_f) \right|^2 \left| \int dr f_{n_f l_f}^* r^3 f_{n_i l_i} \right|^2. \end{aligned} \quad (7.12)$$

In pratica si utilizza radiazione non polarizzata, per cui occorre mediare sulle direzioni di ϵ . Inoltre, se non si osserva la direzione del momento angolare iniziale e finale del sistema, occorre anche mediare su m_i e sommare su m_f . Infine occorre sommare sulle due polarizzazioni possibili del fotone emesso. In queste condizioni si ha

$$\overline{w_{ei}} \equiv \frac{1}{4\pi} \int d\Omega \epsilon \frac{1}{2l_i + 1} \sum_{m_i} \sum_{m_f} 2 w_{ei}. \quad (7.13)$$

D'altra parte, utilizzando la relazione di simmetria (IX.6.22) e la relazione di ortogonalità (IX.6.16) dei coefficienti di Clebsch–Gordan, risulta

$$\frac{1}{2l_i + 1} \sum_{m_i} \sum_{m_f} (l_i 1 m_i m | l_f m_f) (l_i 1 m_i m' | l_f m_f) = \frac{2l_f + 1}{3(2l_i + 1)} \delta_{mm'}.$$

Inoltre

$$\sum_m |\epsilon_{-m}|^2 = 1,$$

per cui infine si ottiene

$$\overline{w_{ei}} = \frac{4e^2\omega^3}{3\hbar c^3} n(\omega) (l_i 100 | l_f 0)^2 \left| \int dr f_{n_f l_f}^* r^3 f_{n_i l_i} \right|^2. \quad (7.14)$$

Esercizio 7.1

Noti i numeri quantici dello stato iniziale, dedurre dalla (7.14) i possibili valori di momento angolare e parità dello stato finale.

Esercizio 7.2

Valutare la (7.14) per una transizione allo stato fondamentale dell'atomo di idrogeno.

Nell'Esempio 7.2, si verifica che in approssimazione di dipolo elettrico le transizioni permesse coinvolgono uno stato finale che possiede parità $(-1)^{l_f}$ diversa dalla parità $(-1)^{l_i}$ dello stato iniziale, altrimenti si annulla il coefficiente di Clebsch-Gordan $(l_i 100 | l_f 0)$ nella (7.14). Inoltre, per lo stesso motivo, il momento angolare finale l_f deve differire di una unità dal momento angolare iniziale l_i :

$$0 \leq l_f = l_i \pm 1. \quad (7.15)$$

Se queste condizioni non sono soddisfatte e quindi l'approssimazione di dipolo elettrico dà un risultato nullo, il secondo termine dello sviluppo (7.2), per quanto piccolo, non è più trascurabile. La transizione allora è determinata dall'elemento di matrice

$$i \langle f | (\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})(\boldsymbol{\epsilon} \cdot \mathbf{p}) | i \rangle. \quad (7.16)$$

L'operatore che governa la transizione può scriversi

$$\begin{aligned} (\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})(\boldsymbol{\epsilon} \cdot \mathbf{p}) &= \frac{1}{2} [(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})(\boldsymbol{\epsilon} \cdot \mathbf{p}) + (\boldsymbol{\epsilon} \cdot \mathbf{r})(\mathbf{k} \cdot \mathbf{p})] \\ &\quad + \frac{1}{2} [(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})(\boldsymbol{\epsilon} \cdot \mathbf{p}) - (\boldsymbol{\epsilon} \cdot \mathbf{r})(\mathbf{k} \cdot \mathbf{p})] \end{aligned}$$

cioè

$$\begin{aligned} (\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})(\boldsymbol{\epsilon} \cdot \mathbf{p}) &= \frac{1}{2} [(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})(\boldsymbol{\epsilon} \cdot \mathbf{p}) + (\boldsymbol{\epsilon} \cdot \mathbf{r})(\mathbf{k} \cdot \mathbf{p})] \\ &\quad + \frac{1}{2} (\mathbf{k} \times \boldsymbol{\epsilon}) \cdot (\mathbf{r} \times \mathbf{p}). \end{aligned} \quad (7.17)$$

Il primo termine è associato ad una distribuzione di tipo quadrupolare della carica elettrica e viene perciò detto *operatore di quadrupolo elettrico*. Il secondo termine è proporzionale al prodotto scalare tra il campo magnetico \mathbf{B} , che è proporzionale a $\mathbf{k} \times \boldsymbol{\epsilon}$, e il momento angolare $\mathbf{L} = \mathbf{r} \times \mathbf{p}$. Pertanto rappresenta l'interazione di un dipolo magnetico col campo magnetico e viene detto appunto *operatore di dipolo magnetico*.

Esempio 7.3

Si suppongano $\boldsymbol{\epsilon}$ parallelo all'asse y e \mathbf{k} parallelo all'asse x . Allora l'elemento di matrice (7.16) con la (7.17) diventa

$$i\langle f | (\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})(\boldsymbol{\epsilon} \cdot \mathbf{p}) | i \rangle = \hbar k \frac{1}{2} \left[\langle f | x \frac{\partial}{\partial y} + y \frac{\partial}{\partial x} | i \rangle + \frac{i}{\hbar} \langle f | L_z | i \rangle \right]. \quad (7.18)$$

Siccome

$$[xy, H_0] = \frac{\hbar^2}{m} \left(x \frac{\partial}{\partial y} + y \frac{\partial}{\partial x} \right),$$

la (7.18) può risciversi

$$i\langle f | (\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})(\boldsymbol{\epsilon} \cdot \mathbf{p}) | i \rangle = \frac{km}{2\hbar} (E_i^{(0)} - E_f^{(0)}) \langle f | xy | i \rangle + i \frac{1}{2} k \langle f | L_z | i \rangle. \quad (7.19)$$

Similmente, se si fossero scelti $\boldsymbol{\epsilon}$ parallelo a z e \mathbf{k} parallelo a y , nella (7.19) comparirebbero yz al posto di xy e L_x al posto di L_z . Scegliendo $\boldsymbol{\epsilon}$ parallelo a x e \mathbf{k} parallelo a z , si avrebbero invece zx e L_y .

Esercizio 7.3

Verificare che il contributo di quadrupolo elettrico può essere riscritto in termini di elementi di matrice di un'armonica sferica: $r^2 Y_{2m}$.

Esercizio 7.4

Invocando il teorema di Wigner–Eckart, verificare che dalle (5.16) e (5.17) si possono dedurre le seguenti regole di selezione per le transizioni di quadrupolo elettrico:

$$\begin{aligned} (-)^{l_i} &= (-)^{l_f} \\ 0 \leq l_f &= l_i, l_i \pm 2. \end{aligned} \quad (7.20)$$

Regola di somma di dipolo elettrico

Esercizio 7.5

Il contributo di dipolo magnetico coinvolge gli elementi di matrice delle componenti del momento angolare. Ricordando che su stati del tipo $|nlm\rangle$ gli elementi di matrice non nulli degli operatori $L_{\pm} = L_x \pm iL_y$ sono (cfr. eq. (VI.1.65))

$$\langle n, l, m \pm 1 | L_{\pm} | nlm \rangle = \hbar \sqrt{l(l+1) - m(m \pm 1)}, \quad (7.21)$$

verificare i seguenti contributi:

$$\langle f | L_x | i \rangle = \frac{1}{2} \hbar \left\{ \sqrt{l_i(l_i+1) - m_i(m_i+1)} \delta_{n_i n_f} \delta_{l_i l_f} \delta_{m_f, m_i+1} + \sqrt{l_i(l_i+1) - m_i(m_i-1)} \delta_{n_i n_f} \delta_{l_i l_f} \delta_{m_f, m_i-1} \right\}, \quad (7.22)$$

$$\langle f | L_y | i \rangle = -i \frac{1}{2} \hbar \left\{ \sqrt{l_i(l_i+1) - m_i(m_i+1)} \delta_{n_i n_f} \delta_{l_i l_f} \delta_{m_f, m_i+1} - \sqrt{l_i(l_i+1) - m_i(m_i-1)} \delta_{n_i n_f} \delta_{l_i l_f} \delta_{m_f, m_i-1} \right\}, \quad (7.23)$$

$$\langle f | L_z | i \rangle = \hbar m_i \delta_{n_i n_f} \delta_{l_i l_f} \delta_{m_i m_f}. \quad (7.24)$$

Lo sviluppo (7.2) può essere continuato a termini successivi. I relativi contributi si separano in multipoli elettrici e magnetici di ordine successivo, la cui importanza va rapidamente decrescendo nel calcolo delle probabilità di transizione, con regole di selezione che sono sempre dettate dal teorema di Wigner–Eckart. Indicando con $E\lambda$ l'operatore di multipolo elettrico di ordine λ ($E1$ = dipolo elettrico, $E2$ = quadrupolo elettrico, ecc.) e con $M\lambda$ l'operatore di multipolo magnetico ($M1$ = dipolo magnetico, ecc.), la probabilità di transizione all'ordine λ coinvolge in generale i termini puri $E\lambda$ ($\lambda = 1, 2, \dots$) e $M\lambda$ ($\lambda = 1, \dots$), ma anche termini di interferenza $E\lambda$ - $M\lambda$. Il ruolo di questi termini di interferenza è spesso rilevante. Infatti, anche se i termini puri $E2$ e $M1$ sono piccoli rispetto al termine puro $E1$, l'interferenza $E1$ - $E2$ e $E1$ - $M1$ può essere importante.

XI.8. Regola di somma di dipolo elettrico

La probabilità di assorbimento per unità di tempo di un fotone dallo stato $|i\rangle$ allo stato $|f\rangle$ è data dalla regola d'oro

$$w_a = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle f | V(t) | i \rangle|^2 \rho(E), \quad (8.1)$$

con il potenziale di interazione (6.15).

In approssimazione di dipolo elettrico, con polarizzazione del fotone ϵ parallela a x e flusso di fotoni incidenti pari a $cn(\omega)$, la probabilità di assorbire un fotone, integrata su un intervallino di energia pari alla larghezza del livello $|f\rangle$, diventa

$$\overline{w}_a = \frac{2\pi}{\hbar} \frac{e^2}{m^2 c^2} \frac{2\pi c^2 \hbar}{\omega} n(\omega) \frac{1}{cn(\omega)} |\langle f | p_x | i \rangle|^2. \quad (8.2)$$

Come si è fatto per la (7.4), si può sostituire l'operatore p_x con $(im/\hbar)[H_0, x]$ e fare agire direttamente H_0 sugli stati $|i\rangle$ e $|f\rangle$, ottenendo

$$\overline{w}_a = 4\pi^2 \alpha \left(E_f^{(0)} - E_i^{(0)} \right) |\langle f | x | i \rangle|^2, \quad (8.3)$$

dove

$$\alpha = \frac{e^2}{\hbar c} \quad (8.4)$$

è la costante di struttura fine.

Se non si rivela il particolare stato finale della transizione, ma si è interessati solo a conoscere la probabilità totale di assorbimento di un fotone indipendentemente dallo stato finale $|f\rangle$, occorre sommare la (8.3) su tutti gli stati finali $|f\rangle$ possibili. La probabilità totale di assorbimento risulta allora:

$$w = 4\pi^2 \alpha \sum_f \left(E_f^{(0)} - E_i^{(0)} \right) |\langle f | x | i \rangle|^2. \quad (8.5)$$

Con alcuni passaggi si può fare assumere a w un'espressione particolarmente semplice:

$$\begin{aligned} w &= 4\pi^2 \alpha \sum_f \langle i | x | f \rangle \left(E_f^{(0)} - E_i^{(0)} \right) \langle f | x | i \rangle \\ &= 4\pi^2 \alpha \sum_f \frac{1}{2} \left\{ \langle i | x | f \rangle \langle f | [H_0, x] | i \rangle - \langle i | [H_0, x] | f \rangle \langle f | x | i \rangle \right\} \\ &= 2\pi^2 \alpha \langle i | [x, [H_0, x]] | i \rangle \\ &= 2\pi^2 \alpha \langle i | \left[x, -\frac{i\hbar}{m} p_x \right] | i \rangle. \end{aligned}$$

Perciò in definitiva si ottiene

$$w = 2\pi^2 \alpha \frac{\hbar^2}{m}. \quad (8.6)$$

Il vantaggio della somma su tutti gli stati finali è che w diventa un valore di aspettazione sullo stato $|i\rangle$ di un certo operatore: l'approssimazione di dipolo elettrico consente di scrivere tale operatore come il doppio commutatore con H_0 dell'operatore di dipolo elettrico. Tale doppio commutatore è stato qui valutato nell'ipotesi che H_0

Regola di somma di dipolo elettrico

sia somma di un contributo di energia cinetica, responsabile del termine $(-i\hbar/m)p_x$, e di un contributo di energia potenziale dipendente dalla posizione, che commuta quindi con x . Il risultato (8.6) è un numero che dipende esclusivamente dalla massa della particella che interagisce con la radiazione e dalla costante di struttura fine che determina l'accoppiamento tra radiazione e materia.

Se, invece di una sola particella interagente con la radiazione, ve ne sono Z , come gli elettroni in un atomo, la trattazione qui presentata si sviluppa in modo perfettamente simile. Anziché partire dal potenziale di interazione (6.15), occorre utilizzare il potenziale

$$V(t) = - \sum_{j=1}^Z \frac{e}{mc} \mathbf{A} \cdot \mathbf{p}_j. \quad (8.7)$$

L'unica differenza risulta allora nella somma su j che produce Z contributi identici a quelli della (8.6):

$$w_{TRK} = 4\pi^2 \alpha \frac{\hbar^2}{2m} Z. \quad (8.8)$$

La (8.8) rappresenta la cosiddetta *regola di somma di Thomas–Reiche–Kuhn* per l'assorbimento totale di radiazione da parte di un atomo in approssimazione di dipolo elettrico⁶.

Nel caso di assorbimento di radiazione da parte di un nucleo atomico vale ancora una regola di somma analoga. Nel caso nucleare però, anche se solo i protoni sono dotati di carica ($e > 0$) e quindi possono interagire col campo elettrico applicato, l'operatore di dipolo elettrico va riferito al centro di massa del nucleo, con la conseguenza di far intervenire anche i neutroni. Indicando con

$$\mathbf{R} = \frac{1}{A} \sum_{i=1}^A \mathbf{r}_i \quad (8.9)$$

la posizione del centro di massa del nucleo con A nucleoni ($A = N$ neutroni + Z protoni), l'operatore di dipolo elettrico efficace risulta

⁶ La (8.8) è un risultato ottenuto nello studio della dispersione ottica e della sua interpretazione in termini non classici, che fa seguito al lavoro di N. Bohr, H.A. Kramers e J.C. Slater: *The quantum theory of radiation [Teoria quantistica della radiazione]*, Philosophical Magazine **47**(1924) 785–822.

La regola è spesso indicata con l'acronimo TRK costruito con le iniziali dei nomi di coloro che l'hanno proposta: Fritz Reiche (1883–1969), con il suo studente Willy Thomas, e Werner Kuhn (1899–1963).

W. Thomas: *Über die Zahl der Dispersionselektronen, die einem stationären Zustände zugeordnet sind [Numero di elettroni di dispersione appartenenti a uno stato stazionario]*, Die Naturwissenschaften **13** (1925) 627; F. Reiche e W. Thomas: *Über die Zahl der Dispersionselektronen, die einem stationären Zustände zugeordnet sind*, Zeitschrift für Physik **34** (1925) 510–525; W. Kuhn: *Über die Gesamtstärke der von einem Zustände ausgehenden Absorptionslinien [Intensità totale delle righe di assorbimento prodotte a partire da uno stato]*, Zeitschrift für Physik **33** (1925) 408–412.

$$\mathbf{D} = e \sum_{i=1}^Z \mathbf{r}_i - Ze\mathbf{R}, \quad (8.10)$$

cioè

$$\mathbf{D} = \frac{eN}{A} \sum_{i=1}^Z \mathbf{r}_i - \frac{eZ}{A} \sum_{i=1}^N \mathbf{r}_i, \quad (8.11)$$

dove la prima somma coinvolge i protoni e la seconda i neutroni. Il risultato mostra che, depurando dal calcolo il centro di massa, si può procedere come se i protoni possedessero una *carica efficace* eN/A e i neutroni una *carica efficace* $-eZ/A$. Di conseguenza, la regola di somma TRK (8.8) per i nuclei diventerebbe

$$w_{TRK} = 4\pi^2 \alpha \frac{\hbar^2}{2m} \frac{NZ}{A}. \quad (8.12)$$

Tuttavia nel caso nucleare occorre considerare un altro effetto: nella valutazione del doppio commutatore dell'operatore di dipolo elettrico con H_0 compaiono contributi che provengono da termini dipendenti dall'impulso presenti nel potenziale di interazione tra i nucleoni. Tali termini dipendenti dall'impulso hanno origine dallo scambio di pioni tra i nucleoni interagenti e sono essenziali per spiegare il comportamento del nucleo atomico e in particolare la sua energia di legame. Indicando con K tali contributi, il risultato finale per i nuclei è dunque ⁷:

$$w_{TRK} = 4\pi^2 \alpha \frac{\hbar^2}{2m} \frac{NZ}{A} (1 + K). \quad (8.13)$$

Il coefficiente K , che nel caso atomico è identicamente nullo, nel caso nucleare vale circa 0.5 e costituisce una delle più sicure indicazioni sperimentali dell'importante ruolo giocato dallo scambio di pioni tra i nucleoni nel nucleo atomico ⁸.

XI.9. Emissione spontanea

Si consideri uno stato eccitato di un sistema che può interagire con la radiazione elettromagnetica. In generale le regole di selezione proibiscono alcune, ma non tutte le transizioni a livelli di energia inferiore, con il risultato che il sistema ha una certa probabilità finita di diseccitarsi. Lo stato iniziale pertanto si può in realtà considerare

⁷ Joseph S. Levinger (n. 1921) e Hans A. Bethe (n. 1906): *Dipole Transitions in the Nuclear Photo-Effect [Transizioni dipolari nel foto-effetto nucleare]*, Physical Review **78** (1950) 115–129.

⁸ Per una recente rassegna sulla risposta di un nucleo atomico alla sollecitazione esterna prodotta da un campo elettromagnetico e sul ruolo dei pioni in fisica nucleare, si veda il testo di S. Boffi, C. Giusti, F.D. Pacati e M. Radici: *Electromagnetic Response of Atomic Nuclei*, Oxford University Press, Oxford, 1996.

Emissione spontanea

uno stato quasi-stazionario del tipo (IV.4.10). Trascorso un tempo t , la probabilità di trovare ancora lo stato eccitato iniziale è diminuita esponenzialmente secondo la (IV.4.8), dove ϵ rappresenta l'incertezza che si riscontra nella definizione dell'energia dello stato e costituisce quindi la larghezza di banda associata ad una misura di energia di quello stato. Per tempi brevi rispetto al tempo di vita medio,

$$T = \frac{\hbar}{\epsilon}, \quad (9.1)$$

si può sviluppare l'esponenziale e troncare lo sviluppo:

$$e^{-\epsilon t/\hbar} \simeq 1 - \frac{t}{T}. \quad (9.2)$$

Il tempo di vita medio può essere calcolato: il suo inverso infatti è pari alla probabilità per unità di tempo che il sistema emetta fotoni, eseguendo transizioni dallo stato iniziale eccitato ad uno qualsiasi degli stati di energia inferiore. Limitandosi a transizioni dirette con emissione di un singolo fotone, tale probabilità di emissione si può calcolare al primo ordine con la regola d'oro:

$$\frac{1}{T} = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_n' |\langle n | V(T) | i \rangle|^2 \rho(E), \quad (9.3)$$

dove la somma su n va intesa riferita a tutti gli stati $|n\rangle$ con energia inferiore a quella dello stato iniziale $|i\rangle$ eccitato.

Il fatto che la (9.3) non sia in generale zero fa sì che sperimentalmente si verifichi la possibilità di *emissione spontanea* di fotoni da parte di un sistema che non è nel suo stato fondamentale. Infatti, in equilibrio termico con l'ambiente alla temperatura T , sulla base della distribuzione canonica classica (I.2.49) o dell'operatore densità quantistico (VII.7.21) il sistema possiede una probabilità non nulla di trovarsi nel suo stato eccitato con energia E : tale probabilità è proporzionale al fattore di Boltzmann $\exp(-E/kT)$. Allora l'emissione spontanea va ad aggiungersi all'eventuale emissione indotta dalla radiazione già presente. Si indichi con

$$w_e = w_{ei} + w_{es} \quad (9.4)$$

la probabilità totale di emissione di un fotone per unità di tempo quale risulta dalla somma di emissione indotta (w_{ei}) e di emissione spontanea (w_{es}). Se il sistema è in equilibrio termico con la cavità che racchiude la radiazione alla temperatura T , si deve avere equilibrio tra i processi di assorbimento e di emissione tra gli stati $|a\rangle$ e $|b\rangle$ con energia $E_b^{(0)} > E_a^{(0)}$. Il processo di emissione sarà regolato dalla probabilità congiunta di popolazione del livello $|b\rangle$ e di emissione di un fotone e quindi sarà data dal prodotto $\exp(-E_b^{(0)}/kT) w_e$. Similmente per il processo di assorbimento la probabilità è il prodotto tra la probabilità di assorbimento w_a di un fotone nello stato $|a\rangle$ per la probabilità $\exp(-E_a^{(0)}/kT)$ che tale stato sia popolato. Pertanto in equilibrio deve essere:

$$w_e e^{-E_b^{(0)}/kT} = w_a e^{-E_a^{(0)}/kT}, \quad (9.5)$$

da cui

$$\frac{w_e}{w_a} = e^{\hbar\omega/kT}, \quad \hbar\omega = E_b^{(0)} - E_a^{(0)}. \quad (9.6)$$

Ricordando la (6.12), la (9.6) si può riscrivere

$$\frac{w_e}{w_a} = \frac{n(\omega) + 1}{n(\omega)}. \quad (9.7)$$

D'altra parte, si è visto con la (6.17) e la (6.18) che sia w_{ei} , sia w_a sono proporzionali a $n(\omega)$ attraverso lo stesso fattore. Allora la (9.7) dice che w_{es} deve avere la stessa forma della (6.18), con la sola sostituzione di $n(\omega)$ con 1. Perciò risulta

$$\begin{aligned} w_e &= w_{ei} + w_{es} \\ &= \frac{4\pi^2 e^2}{m^2 \omega} [n(\omega) + 1] \left| \langle a | e^{-ik \cdot r} \boldsymbol{\epsilon} \cdot \mathbf{p} | b \rangle \right|^2 \delta(E_a^{(0)} - E_b^{(0)} + \hbar\omega). \end{aligned} \quad (9.8)$$

Questo risultato è stato ottenuto in una teoria semiclassica dell'interazione radiazione-materia ricorrendo anche a considerazioni termodinamiche. Va sottolineato che il risultato (9.8) con il coefficiente $[1 + n(\omega)]$ sarebbe scaturito in modo naturale descrivendo il processo di emissione in una trattazione completa di elettrodinamica quantistica ⁹.

La possibilità di emissione spontanea, con successiva emissione indotta, ha trovato interessanti applicazioni tecniche nella costruzione di dispositivi di amplificazione con emissione stimolata di radiazione. Nel 1954 Townes e, indipendentemente, Basov e Prochorov inventarono il MASER utilizzando transizioni tra livelli della molecola di ammoniaca ¹⁰. Nel 1958 lo stesso Townes propose la realizzazione

⁹ Qui si è seguito il ragionamento euristico con cui è stato ottenuto questo risultato per la prima volta da A. Einstein: *Zur Quantentheorie der Strahlung [Teoria quantistica della radiazione]*, *Physikalische Zeitschrift* **18** (1917) 121–128.

¹⁰ L'americano Charles Hard Townes (n. 1915) e i russi Nikolaj Gennadievic Basov (n.1922) e Aleksandr Mihailovic Prochorov (n. 1916) furono premiati per questo nel 1964 col premio Nobel. L'acronimo MASER deriva dalla definizione inglese *Microwave – o Molecular – Amplification by Stimulated Emission of Radiation* (= amplificazione di micro-onde – o molecolare – per emissione stimolata di radiazione).

J.P. Gordon, H.J. Zeiger e C.H. Townes: *Molecular Microwave Oscillator and New Hyperfine Structure in the Microwave Spectrum of NH₃ [Oscillatore molecolare a microonde e nuova struttura iperfine nello spettro a microonde di NH₃]*, *Physical Review* **95** (1954) 282–284; *The Maser – New Type of Microwave Amplifier, Frequency Standard, and Spectrometer [Il maser – un nuovo tipo di amplificatore a microonde, standard di frequenza e spettrometro]*, *Physical Review* **99** (1954) 1264–1274.

N.G. Basov e A.M. Prochorov: *Zhurnal Eksperimental'noi i Teoreticheskoi Fiziki* **27** (1954) 431; **28** (1955) 249 (traduzione inglese: *Possible Methods of Obtaining Active Molecules for a Molecular Oscillator [Possibili metodi per ottenere molecole attive per un oscillatore molecolare]*, *Soviet Physics JEPT* **1** (1955) 184–185).

Il primo laser, a rubino, fu costruito da T.H. Maiman: *Stimulated Optical Radiation in Ruby [Radiazione ottica stimolata nel rubino]* *Nature* **187** (1960) 493–494; *Optical Maser Action in Ruby [Azione Maser ottica nel rubino]*, *British Communications in Electronics* **7** (1960) 674.

Emissione spontanea

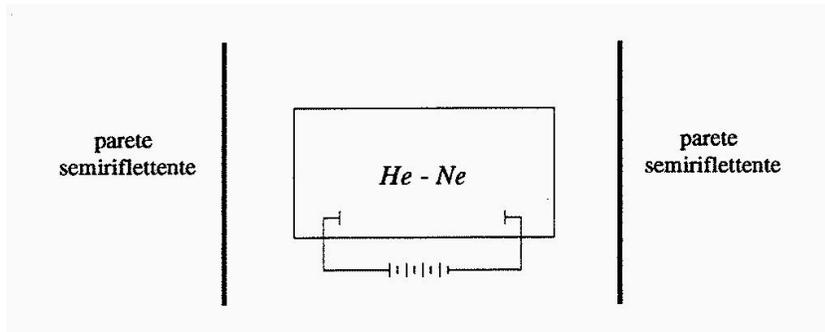


Fig. 9.1. Schema di una cella interferometrica di Fabry-Pérot per la produzione di un fascio laser dall'eccitazione di una miscela di gas di elio e neo.

di un LASER a gas ¹¹.

In una delle versioni più semplici, la luce laser origina da una cella in cui è racchiusa una miscela di elio e di neo. La cella è posta all'interno di due pareti semiriflettenti che costituiscono un interferometro di Fabry-Pérot (fig. 9.1). Attraverso la cella una scarica elettrica tra due elettrodi eccita gli atomi di elio che urtano, e a loro volta eccitano, gli atomi di neo. Fotoni vengono emessi dalla diseccitazione degli atomi di neo. Lo schema dei livelli atomici interessati è riportato in fig. 9.2.

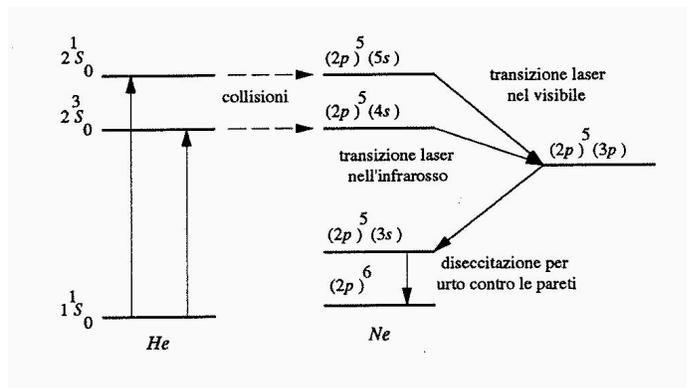


Fig. 9.2. Schema dei livelli degli atomi di elio e di neo coinvolti nella transizione laser.

La distanza tra le pareti semiriflettenti è sintonizzata alla lunghezza d'onda della radiazione associata alla transizione prescelta: così la radiazione emessa dalle prime diseccitazioni spontanee resta intrappolata all'interno dell'interferometro e stimola a sua volta altre diseccitazioni ($n(\omega) \neq 0$), con un meccanismo di amplificazione.

¹¹ L'acronimo LASER deriva dalla definizione inglese *Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation* (= amplificazione di luce per emissione stimolata di radiazione).
A.L. Schawlow e C.H. Townes: *Infrared and optical masers [Maser a luce infrarossa e ottica]*, *Physical Review* **112** (1958) 1940-1949.

Il funzionamento schematico coinvolge quattro livelli, la cui popolazione in condizioni di equilibrio termodinamico va decrescendo con l'energia di eccitazione, in quanto proporzionale al fattore di Boltzmann. Con riferimento alla fig. 9.3 e indicando con N_i la popolazione dell' i -esimo livello, in condizioni di equilibrio è

$$N_d < N_c < N_b < N_a.$$

Pompando energia nel sistema, si inducono transizioni da $|a\rangle$ a $|d\rangle$. Se le transizioni da $|d\rangle$ a $|c\rangle$ sono rapide rispetto a quelle da $|c\rangle$ a $|b\rangle$, il risultato netto del pompaggio è un'inversione di popolazione:

$$N_c \gg N_b.$$

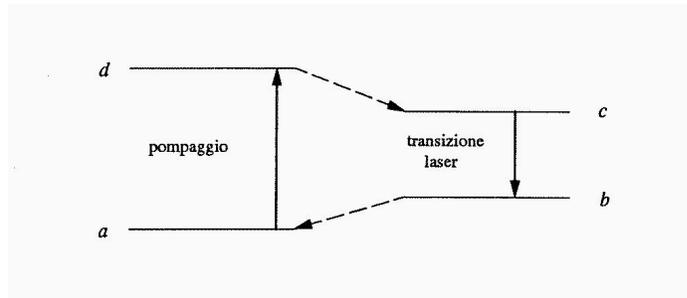


Fig. 9.3. Modello schematico a quattro livelli per una transizione laser.

La diseccitazione spontanea da $|c\rangle$ a $|b\rangle$ da parte di qualche atomo crea una popolazione di fotoni ($n(\omega) \neq 0$) con energia $\hbar\omega = E_c^{(0)} - E_b^{(0)}$, che induce emissione stimolata *in fase* da parte di altri atomi nello stato $|c\rangle$. L'ampiezza del campo elettrico risultante è la somma *coerente* delle ampiezze singole prodotte dalle varie diseccitazioni; pertanto l'ampiezza del campo elettrico è proporzionale al numero N di atomi in $|c\rangle$ che si diseccitano. L'intensità della radiazione emessa è quindi proporzionale a N^2 , anziché a N , come succede nel caso della radiazione prodotta da una sorgente termica, in cui le singole diseccitazioni avvengono in modo casuale senza alcuna correlazione reciproca. L'emissione stimolata in fase dunque è responsabile delle particolari caratteristiche di intensità e di coerenza della luce laser. A livello microscopico essa si può giustificare alla luce di tre equazioni di evoluzione, accoppiate in modo nonlineare, che regolano le tre quantità importanti nel processo: l'ampiezza del campo elettrico, l'inversione di popolazione e la polarizzazione del mezzo ottico. Tenendo conto che il campo elettrico varia nel tempo più rapidamente delle altre due quantità, è possibile ridurre il problema a un'unica equazione differenziale del secondo ordine per l'ampiezza del campo elettrico della radiazione, del tipo

$$\frac{d^2\mathbf{E}}{dt^2} + (\gamma - g_0 - \beta|\mathbf{E}|^2)\frac{d\mathbf{E}}{dt} + \omega^2\mathbf{E} = F(t), \quad (9.9)$$

in cui il coefficiente della derivata prima contiene le perdite (γ) e un contributo di guadagno non lineare ($g_0 + \beta|\mathbf{E}|^2$). Quando il guadagno supera le perdite, si innesca la radiazione laser di frequenza ω . L'annullarsi del coefficiente di $d\mathbf{E}/dt$ stabilizza l'ampiezza del campo \mathbf{E} . La forzante $F(t)$ tiene conto di processi stocastici nel sistema in interazione con le pareti ¹².

La luce laser su modo singolo, corrispondente cioè a una radiazione monocromatica, è descritta da un campo elettrico che, in una trattazione quantistica del campo, risulta in un autostato $|\alpha\rangle$ dell'operatore di distruzione a relativo alla transizione responsabile della radiazione stessa, transizione assimilata a un salto tra livelli di oscillatore armonico. Pertanto le proprietà statistiche della radiazione laser discendono dalle proprietà degli stati coerenti $\{|\alpha\rangle\}$, già discusse al paragrafo VI.3.

¹² La transizione di fase laser fu dimostrata da Robert Graham e Hermann Haken e da Vittorio Degiorgio e Marlon O. Scully.

R. Graham e H. Haken: *Quantum Theory of Light Propagation in a Fluctuating Laser-Active Medium* [Teoria quantistica della propagazione di luce in un mezzo fluttuante attivo in fase laser], *Zeitschrift für Physik* **213** (1968) 420–450; *Laserlight – First Example of a Second-Order Phase Transition Far Away from Thermal Equilibrium* [Luce laser – Primo esempio di una transizione di fase del secondo ordine molto lontana dall'equilibrio termico], *Zeitschrift für Physik* **237** (1970) 31–46.

V. Degiorgio e M.O. Scully: *Analogy between the Laser Threshold Region and a Second-Order Phase Transition* [Analogia tra la regione di soglia laser e una transizione di fase del secondo ordine], *Physical Review* **A2** (1970) 1170–1177.