

Cap 8 Interazione radiazione-materia

C. Altucci, C. de Lisio, A. Porzio, S. Solimeno, A. Tagliacozzo
Dip di Scienze Fisiche, Univ. "Federico II", Napoli

April 16, 2012

Abstract

Queste note sono sottoposte a continue revisioni al fine di rimuovere errori e chiarire passaggi e sviluppi spesso contorti. Di ciò gli autori si scusano con gli studenti confermando la loro disponibilità a chiarire attraverso contatti personali esercizi e metodi di calcolo non sufficientemente chiari.

1 Cap. 8 Interazioni radiazione-materia

Per un'onda di frequenza ω_0 la probabilità di transizione $P_{i \rightarrow f}(t)$ indotta da un campo elettrico oscillante varia linearmente col tempo

$$P_{i \rightarrow f}(t) = W_{i \rightarrow f} t \quad (1)$$

con $W_{i \rightarrow f}$ (*probabilità di transizione nell'unità di tempo*) legata all'ampiezza del campo elettrico E_0 ed alla matrice di transizione $M_{de\ i f}$ di *dipolo elettrico*

$$M_{de\ i f} = \frac{1}{ea_0} \wp_{i f} \cdot \hat{\epsilon} \quad (2)$$

normalizzato rispetto a quello di due cariche $\pm e$ separate di un raggio atomico di Bohr a_0 , con

$$\wp_{i f} = -e \langle \Psi_i(q_1, q_2, \dots, q_N) | \mathbf{r}_1 + \mathbf{r}_2 + \dots + \mathbf{r}_N | \Psi_f(q_1, q_2, \dots, q_N) \rangle$$

ed $\hat{\epsilon}$ versore di polarizzazione del campo. Dalla *regola d'oro di Fermi* discende che

$$W_{i \rightarrow f} = \frac{\pi}{2} \Omega_R^2 g(\varepsilon_f) \quad (3)$$

con la *frequenza di Rabi* Ω_R pari a

$$\Omega_R = E_0 e a_0 |M_{de\ i f}|$$

e g densità degli stati del livello finale.

Per transizioni dominate dall'effetto Doppler g prende la forma

$$g_D(\omega - \omega_{fi}) = \frac{2\sqrt{2\ln 2}}{\pi\omega_D} \exp\left(-\ln 2 \left(2\frac{\omega - \omega_{fi}}{\omega_D}\right)^2\right) \quad (4)$$

con $\omega_{fi} = |E_f - E_i|/\hbar$ e

$$\omega_D = 2\omega_{fi}\sqrt{\frac{2k_B T \ln 2}{mc^2}}$$

Inoltre,

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

In particolare

$$\frac{mc^2}{2k_B \ln 2} = 8 \times 10^{12} K \cdot M$$

con M massa molare per cui

$$\frac{\omega_D}{\omega_{fi}} = \sqrt{\frac{T}{2M}} 10^{-6}$$

Il *tasso di transizione* $W_{i \rightarrow f}$ è proporzionale al prodotto della densità efficace degli stati $g_{eff}(\omega_f) = g_D(\omega - \omega_{fi}) g_f [T]$, con g_f degenerazione del livello finale della transizione, per la densità di energia $w [ML^{-1}T^{-2}]$

$$\begin{aligned} W_{i \rightarrow f} &= B_{i \rightarrow f} g_{eff}(\omega_f) w \\ W_{f \rightarrow i} &= B_{f \rightarrow i} g_{eff}(\omega_i) w \end{aligned} \quad (5)$$

attraverso i coefficienti $B_{i \rightarrow f}$ e $B_{f \rightarrow i} [LM^{-1}]$ di *assorbimento ed emissione stimolata*

$$g_f^{-1} B_{i \rightarrow f} = g_i^{-1} B_{f \rightarrow i} = \alpha (2\pi)^2 |M_{de\ if}|^2 \frac{ca_0^2}{\hbar} \quad (6)$$

con α costante di struttura fine e a_0 raggio di Bohr.

Per *transizioni di tipo magnetico* e di *quadrupolo elettrico* la matrice di transizione assume rispettivamente la forma

$$M_{dm\ if} = \frac{1}{a_0} (1+2s)_{if} \cdot (\hat{n} \times \hat{\epsilon}) \quad (7)$$

e

$$M_{qe\ if} = \frac{1}{ea_0^2} \hat{\epsilon} \cdot Q_{e\ if} \cdot \hat{n}$$

con

$$Q_e = -e \sum_n \left(\mathbf{r}_n \mathbf{r}_n - \frac{1}{3} r_n^2 \right)$$

momento di quadrupolo elettrico e \hat{n} direzione di propagazione dell'onda piana che interagisce con l'atomo.

NB: Nella definizione di Q_e è stato aggiunto il termine $-\frac{1}{3}r_n^2$ al fine di garantire che Q_e si comporti come un tensore irriducibile del secondo ordine, condizione questa richiesta per l'applicazione del teorema di Wigner-Eckart.

L'interazione comporta un tasso di trasferimento di energia dal fascio all'insieme di atomi pari a

$$\hbar\omega_{if}W_{i\rightarrow f} \equiv \sigma_{i\rightarrow f}I$$

dove $\sigma_{i\rightarrow f}$ e $I = cw$ rispettivamente *sezione d'urto* del processo di transizione e intensità dell'onda incidente di frequenza $\omega_0 \approx \omega_{fi}$.

$$\sigma_{i\rightarrow f} = \frac{1}{c}\hbar\omega_{if}B_{i\rightarrow f}g_{eff}(\omega_f) \quad (8)$$

Per la legge di *Lambert e Beer* l'intensità di un'onda si attenua con legge esponenziale

$$I(z) \propto e^{-\kappa z}$$

con $\kappa [L^{-1}]$ *coefficiente di assorbimento* dell'onda.

$$\kappa(\omega) = \sigma_{i\rightarrow f}(\omega) n_i = \frac{1}{c}\hbar\omega_{if}B_{i\rightarrow f}g_{eff}(\omega_f)n_i \quad (9)$$

Integrando sulle frequenze della riga si ottiene il *coefficiente di assorbimento integrato* $\mathcal{A} [L^{-1}T^{-1}]$ da

$$\mathcal{A} = \int \kappa(\omega) d(\Delta\omega) = \frac{1}{c}\hbar\omega_{if}B_{i\rightarrow f}n_i$$

Nel modello classico di Lorentz l'atomo viene rappresentato come un insieme di oscillatori armonici che risuonano alle varie frequenze di transizione. Ad ognuno di questi oscillatori vien dato un peso, *forza dell'oscillatore*, legato al momento di dipolo \wp_{fi} dalla relazione

$$f_{if} = \frac{2m_e}{3\hbar e^2}\omega_{if}|\wp_{fi}|^2 \quad (10)$$

\mathcal{A} e $B_{i\rightarrow f}$ sono legati a f_{if} dalle relazioni

$$\begin{aligned} \mathcal{A} &= \pi\alpha\frac{\hbar}{m_e}n_i f_{if} \\ B_{i\rightarrow f} &= \alpha\frac{\pi}{m_e k_{if}}f_{if} \end{aligned}$$

Per un gas di particelle le popolazioni del livello iniziale e finale soddisfano il sistema di equazioni

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt}n_i &= -wB_{i\rightarrow f}n_i + (wB_{f\rightarrow i} + A_{f\rightarrow i})n_f \\ \frac{d}{dt}n_f &= -(wB_{f\rightarrow i} + A_{f\rightarrow i})n_f + wB_{i\rightarrow f}n_i \end{aligned} \quad (11)$$

con $A_{f \rightarrow i}$ coefficiente di emissione spontanea, legato a $B_{f \rightarrow i}$ ed alla frequenza ω_{fi} dalla relazione di Einstein

$$A_{f \rightarrow i} = \frac{1}{\tau_{if}} = \frac{2\hbar\omega_{fi}^3}{\pi c^3} B_{f \rightarrow i} = 2\alpha \frac{\hbar}{m_e} k_{if}^2 f_{if} \quad (12)$$

dove τ_{if} rappresenta la vita media radiativa del livello eccitato e f_{if} la forza dell'oscillatore. L'atomo eccitato lasciato libero si comporta come un oscillatore smorzato con coefficiente di qualità pari a

$$Q = \frac{\tau_{if}\omega_{fi}}{2\pi} = \frac{1}{4\pi\alpha |f_{if}|} \frac{m_e c^2}{\hbar\omega_{fi}} \quad (13)$$

Un modo sistematico per calcolare le varie ampiezze di transizioni è basato sulle proprietà degli *operatori vettoriali* V_q con $q = -1, 0, 1$ e tensoriali irriducibili $T_q^{(2)}$ con $q = -2, -1, 0, 1, 2$. (v. Sez. ??)

Per calcolare l'elemento di matrice

$$\rho_{if} = -e \langle \Psi_i(q_1, q_2, \dots, q_N) | \mathbf{r}_1 + \mathbf{r}_1 + \dots + \mathbf{r}_N | \Psi_f(q_1, q_2, \dots, q_N) \rangle$$

conviene porre

$$V_q = \sqrt{\frac{4\pi}{3}} \sum_n r_n Y_{1q}(\hat{r}_n) = \sum_n V_{nq}.$$

Pertanto se $\Psi_{i,f}$ sono autostati di j, m_j saranno rappresentati da

$$\Psi(q_1, q_2, \dots, q_N) = R(r_1, r_2, \dots, r_N) \mathbb{Y}_{jm_j}^{\{l_n s_n\}}$$

dove $\mathbb{Y}_{jm_j}^{\{l_n s_n\}}$ è una autofunzione di $\{l_n^2, s_n^2\}$, j^2 e j_z esprimibile come somma di prodotti di armoniche sferiche Y_{lm} per le autofunzioni dello spin $\chi_{\frac{1}{2}m_s}$

$$\mathbb{Y}_{jm_j}^{\{l_n s_n\}} = \prod_{n=1}^N C_{\{l_n s_n\}}^{jm_j} Y_{l_n m_n}(\theta_n \phi_n) \chi_{\frac{1}{2}m_{s_n}}$$

pesati dai coefficienti di Clebsch-Gordan (v. ??),

$$C_{lm}^{\{l_n s_n\}} = \sum_{l'_n m'_n} \langle l_1 l_2 m_1 m_2 | l'_2 m'_2 \rangle \dots \langle l_n l_{n+1} m_n m_{n+1} | l'_{n+1} m'_{n+1} \rangle \langle l'_{n+1} l_{n+2} m'_{n+1} m_{n+2} | l'_{n+2} m'_{n+2} \rangle \dots \langle l'_{N-1} l_N m'_{N-1} m_N | l'_N m'_N \rangle$$

Le regole di selezione stabiliscono alcune condizioni relative ai numeri quantici degli stati atomici tra cui transizioni di dipolo elettrico, magnetico e quadrupolo avvenire. Queste regole sono strettamente legate alle proprietà triangolari dei coefficienti CG $\langle j_i 1 m_j, q | j_f m_j \rangle$ e $\langle j_i j_2 m_j, 2q | j_f m_j \rangle$ relativi rispettivamente a transizioni di dipolo elettrico e magnetico, e quadrupolo. Ovvero i coefficienti C-G sono diversi da zero solo se soddisfano le *relazioni "triangolari"*

$$\begin{aligned} m_{j_f} &= m_{j_i} + q, \begin{cases} q = 0, \pm 1 \text{ dipoli elettrici e magnetici} \\ q = 0, \pm 1, \pm 2 \text{ quadrupoli elettrici e magnetici} \end{cases} \\ |j_i - 1| &\leq j_f \leq |j_i + 1| \text{ dipoli elettrici e magnetici} \\ |j_i - 2| &\leq j_f \leq |j_i + 2| \text{ quadrupoli elettrici e magnetici} \end{aligned} \quad (14)$$

2 Decomposizione in multipoli

Exercise 1 Partendo dall'espressione del potenziale vettore

$$A(\mathbf{r}, t) = A_0 \Re \{ (1 + i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \exp(-i\omega_0 t - i\varphi) \}$$

(a) dimostrare che il potenziale di interazione radiazione-elettroni di un atomo si può riscrivere nella forma

$$\mathcal{V}_{int} = \mathcal{V}_{de} + \mathcal{V}_{qe} + \mathcal{V}'_{dm} + \mathcal{V}''_{dm}$$

con

$$\begin{aligned} \mathcal{V}_{de} &= A_0 \frac{e}{m_e} \Re \left(\sum_n \hat{\epsilon} \cdot \mathbf{p}_n \exp(-i\omega_0 t - i\varphi) \right) \\ \mathcal{V}_{qe} &= A_0 \frac{e}{m_e} \Re \left(i \sum_n \hat{\epsilon} \cdot \frac{\mathbf{p}_n \mathbf{r}_n + \mathbf{r}_n \mathbf{p}_n}{2} \cdot \mathbf{k} \exp(-i\omega_0 t - i\varphi) \right) \\ \mathcal{V}'_{dm} &= A_0 \frac{e}{m_e} \Re \left(i \sum_n \hat{\epsilon} \cdot \frac{\mathbf{p}_n \mathbf{r}_n - \mathbf{r}_n \mathbf{p}_n}{2} \cdot \mathbf{k} \exp(-i\omega_0 t - i\varphi) \right) \\ \mathcal{V}''_{dm} &= -\mathbf{B}_0 \cdot \mathbf{S} \cos(\omega_0 t + \varphi) \end{aligned}$$

dove $\mathcal{V}_{de}, \mathcal{V}_{qe}, \mathcal{V}'_{dm}, \mathcal{V}''_{dm}$ stanno per i potenziali di interazione di dipolo elettrico, quadrupolo, dipolo magnetico orbitale e di spin. Mostrare inoltre che (b) \mathcal{V}_{de} si può riscrivere nella forma

$$\mathcal{V}_{de} = -\frac{1}{\hbar\omega_0} \mathbf{E}_0 \cdot [\mathcal{H}_0, \wp] \cos(\omega_0 t + \varphi)$$

con $\wp = -e \sum_n \mathbf{r}_n$, (c) che il potenziale di dipolo magnetico $\mathcal{V}_{dm} = \mathcal{V}'_{dm} + \mathcal{V}''_{dm}$ è dato da

$$\mathcal{V}_{dm} = -\frac{1}{2} \mathbf{B}_0 \cdot (\mathbf{l} + 2\mathbf{s}) \cos(\omega_0 t + \varphi) \quad (15)$$

con \mathbf{l} momento angolare, mentre (c) quello di quadrupolo \mathcal{V}_{qe} è esprimibile in funzione del momento di quadrupolo

$$\mathcal{Q} = -e \sum_n \left(\mathbf{r}_n \mathbf{r}_n - \frac{1}{3} r_n^2 \right) \quad (16)$$

è il momento di quadrupolo

Soluzione: (b) Tenuto conto che

$$\begin{aligned} [\mathcal{H}_0, \wp] &= -e \sum_n \left[\frac{p_n^2}{2m_e}, \mathbf{r}_n \right] \\ &= i \frac{\hbar e}{m_e} \sum_n \mathbf{p}_n \end{aligned}$$

si può porre

$$\sum_n \mathbf{p}_n = -i \frac{m_e}{e\hbar} [\mathcal{H}_0, \wp]$$

D'altra parte

$$A_0 = -\frac{i}{\omega_0} E_0$$

per cui

$$\begin{aligned} \mathcal{V}_{de} &= A_0 \frac{e}{m_e} \Re \left(\sum_n \hat{\mathbf{e}} \cdot \mathbf{p}_n \exp(-i\omega_0 t - i\varphi) \right) \\ &= -\frac{1}{\hbar\omega_0} E_0 \cdot [\mathcal{H}_0, \wp] \cos(\omega_0 t + \varphi) \end{aligned}$$

(c) Scegliendo \mathbf{k} come asse \hat{z} e $\hat{\mathbf{e}}$ come asse \hat{x} si mostra facilmente che

$$\sum_n \frac{\mathbf{p}_n \mathbf{r}_n - \mathbf{r}_n \mathbf{p}_n}{2} \cdot \mathbf{k} = -\sum_n (\mathbf{k} \times \hat{\mathbf{e}}) \cdot (\mathbf{r}_n \times \mathbf{p}_n) = -(\mathbf{k} \times \hat{\mathbf{e}}) \cdot \mathbf{l}$$

con \mathbf{L} momento angolare. D'altra parte

$$iA_0 \mathbf{k} \times \hat{\mathbf{e}} = B_0 \quad (17)$$

da cui

$$\mathcal{V}'_{dm} = A_0 \Re \left(i\hat{\mathbf{e}} \cdot \sum_n \frac{\mathbf{p}_n \mathbf{r}_n - \mathbf{r}_n \mathbf{p}_n}{2} \cdot \mathbf{k} \exp(-i\omega_0 t - i\varphi) \right) = -\frac{1}{2} B_0 \cdot \mathbf{l} \cos(\omega_0 t + \varphi)$$

Sommando quest'ultima espressione di \mathcal{V}'_{dm} a \mathcal{V}''_{dm} si ottiene la (15).

(d) Per quanto riguarda \mathcal{V}_{qe} si ha

$$\begin{aligned} \sum_n \frac{\mathbf{p}_n \mathbf{r}_n + \mathbf{r}_n \mathbf{p}_n}{2} &= -i \frac{m_e}{e\hbar} \left[\mathcal{H}_0, e \sum_n \mathbf{r}_n \mathbf{r}_n \right] \\ &= -i \frac{m_e}{e\hbar} [\mathcal{H}_0, \mathcal{Q}] \end{aligned}$$

Pertanto

$$\mathcal{V}_{qe} = \frac{E_0}{\hbar\omega_0} \hat{\mathbf{e}} \cdot [\mathcal{H}_0, \mathcal{Q}] \cdot \mathbf{k} \sin(\omega_0 t + \varphi) \quad (18)$$

2.1 Ampiezze di transizione

Exercise 2 Calcolare gli elementi di matrice $\langle i | \mathbf{M} | f \rangle$ dell'ampiezza di transizione (a) di dipolo elettrico $\mathbf{M}_{de} = -\sum_n \mathbf{r}_n = \wp$ tra livelli di struttura fine, (b) dipolo elettrico tra livelli iperfini, (c) dipolo magnetico $\mathbf{M}_{de} = \mathbf{l} + 2\mathbf{s}$, (d) quadrupolo elettrico $\mathbf{M}_{qe} = \sum_n \frac{\mathbf{p}_n \mathbf{r}_n + \mathbf{r}_n \mathbf{p}_n}{2}$,

Soluzione: (a) Scegliendo come base i vettori

$$\hat{e}_{-1} = \frac{\hat{x} - i\hat{y}}{\sqrt{2}}, \quad \hat{e}_0 = \hat{z}, \quad \hat{e}_1 = \frac{\hat{x} + i\hat{y}}{\sqrt{2}}$$

\hat{r} è rappresentato dalle armoniche sferiche

$$\begin{aligned} \hat{r} &= \hat{z} \cos \theta + \hat{x} \sin \theta \cos \phi + \hat{y} \sin \theta \sin \phi \\ &= \sqrt{\frac{4\pi}{3}} (Y_{1,-1}\hat{e}_{-1} + Y_{10}\hat{e}_0 + Y_{11}\hat{e}_1), \end{aligned} \quad (19)$$

Pertanto

$$\mathbf{M}_{de} = \frac{1}{a_0} \sum_n r_n \hat{r}_n = \sum_q V_q \hat{e}_q$$

con

$$V_q = \sqrt{\frac{4\pi}{3}} \sum_n r_n Y_{1q}(\hat{r}_n) = \sum_n V_{nq}.$$

il che dimostra che \mathbf{M}_{de} è un *operatore vettoriale*. In quanto tale un generico elemento di matrice $\langle \gamma j m_j | \mathbf{M}_{de} | \gamma' j' m_{j'} \rangle$ è esprimibile in base al teorema di Wigner-Eckart nella forma

$$\langle \gamma j m_j | \mathbf{M}_{de} | \gamma' j' m_{j'} \rangle = \frac{\langle \gamma j || \varphi || \gamma' j' \rangle}{\sqrt{2j+1}} \sum_q \langle j' 1 m_{j'} q | j m_j \rangle \hat{e}_q \quad (20)$$

ovvero come combinazione di coefficienti di Clebsch-Gordan $\langle j' M' 1 q | j M \rangle$ (v. Tab. ??) per un fattore scalare $\langle \gamma j || \varphi || \gamma' j' \rangle$, detto *elemento di matrice ridotta*, dipendente da j, j' e dai restanti numeri quantici γ, γ' ed indipendente da m_j e $m_{j'}$.

Poichè $\langle j' 1 m_{j'} q | j m_j \rangle$ è diverso da zero solo per $|j - j'| = 0, 1$ se ne deduce che φ induce transizioni con variazioni $\Delta j = 0, \pm 1, \Delta m_j = 0, \pm 1$.

Se si descrive l'atomo con un modello a "shell" con un singolo determinante di Slater, si può facilmente dimostrare che per transizioni a singolo elettrone tra stati con funzioni radiali ridotte $P_{nl}, P_{n'l'}$ risulta:

$$\langle \gamma j || \varphi || \gamma' j' \rangle = \sqrt{2j+1} \frac{\int_0^\infty P_{nl} P_{n'l'} r dr}{\sqrt{\int_0^\infty P_{nl}^2 dr \int_0^\infty P_{n'l'}^2 dr}}.$$

In particolare $P_{nl} = r R_{nl}$ con R_{nl} . Per l'idrogeno R_{nl} è esprimibile con Matematica con la funzione:

$$\begin{aligned} F[n_, L_, x_] := x^L E^(-x/2) Factorial[n+L] LaguerreL[n-L-1, 2L+1, x]; \\ R[n_, L_, r_] := a^(-3/2) 2/(n^2) Sqrt[Factorial[n-1-L]/(Factorial[n+L]^3) F[n, L, 2r/(na)] \end{aligned}$$

(b) Tenuto conto che

$$|\gamma F I j m_F\rangle = \sum_{m_I m_j} \langle I j m_I m_j | F m_F \rangle |\gamma I j m_I m_j\rangle$$

si ha

$$\begin{aligned}
\langle \gamma F I j m_F | \varphi | \gamma' F' I j' m_{F'} \rangle &= \frac{\langle \gamma F I j | \varphi | \gamma' F' I j' \rangle}{\sqrt{2F+1}} \langle F' 1 m_{F'} 0 | F m_F \rangle \\
&= \sum_{m_I m_j m_{j'}} \langle I j m_I m_j | F m_F \rangle \langle I j' m_I m_{j'} | F' m_{F'} \rangle \langle \gamma j m_j | \varphi | \gamma' j' m_{j'} \rangle \\
&= \frac{\langle \gamma j | \varphi | \gamma' j' \rangle}{\sqrt{2j+1}} \cdot \sum_q \hat{e}_q \\
&\quad \times \sum_{m_j} \langle I j, m_F - m_j, m_j | F m_F \rangle \langle I j', m_{F'} - m_j, m_j - q | F' m_{F'} \rangle \langle j' 1, m_j - q, 0 | j m_j \rangle
\end{aligned}$$

ovvero

$$\begin{aligned}
&\frac{\langle \gamma F I j | \varphi | \gamma' F' I j' \rangle}{\sqrt{2F+1}} \langle F' 1 F 0 | F F \rangle \\
&= \frac{\langle \gamma j | \varphi | \gamma' j' \rangle}{\sqrt{2j+1}} \\
&\quad \times \sum_{m_j} \langle I j, F - m_j, m_j | F F \rangle \langle I j', F - m_j, m_j | F' F \rangle \langle j' 1, m_j, 0 | j m_j \rangle \quad (22)
\end{aligned}$$

(c) Per le transizioni di *dipolo magnetico* conviene sfruttare il fatto che

$$\mathbf{1} + 2\mathbf{s} = \mathbf{V}$$

è un *operatore vettoriale*, per cui

$$\langle \gamma j m_j | \mathbf{M}_{dm} | \gamma' j' m_{j'} \rangle = \frac{\langle \gamma j | \mathbf{1} + 2\mathbf{s} | \gamma' j' \rangle}{\sqrt{2j+1}} \sum_q \langle j' 1 m_{j'} q | j m_j \rangle \hat{e}_q.$$

dove $\langle \gamma j | \mathbf{1} + 2\mathbf{s} | \gamma' j' \rangle$ è uno scalare indipendente da m_j e $m_{j'}$. Per atomi con accoppiamento LS poiché \mathbf{L} e \mathbf{S} non modificano i numeri quantici L e S , nè la parte radiale delle funzioni d'onda, \mathbf{M}_{dm} induce transizioni tra stati del tipo $|\gamma j l s m_j\rangle \rightarrow |\gamma' j' l s m_{j'}\rangle$ con $\Delta j = 0, \pm 1$ e $\Delta m_j = 0, \pm 1$. Pertanto $\langle \gamma j | \mathbf{1} + 2\mathbf{s} | \gamma' j' \rangle$ si riduce a $\langle j | \mathbf{1} + 2\mathbf{s} | j' \rangle$. D'altra parte in generale si ha

$$|j m_j\rangle = \sum_{m_l m_s} \langle l s m_l m_s | j m_j \rangle |l m_l\rangle |s m_s\rangle$$

Pertanto

$$\begin{aligned}
\langle J m_j | (\mathbf{1} + 2\mathbf{s})_0 | j' m_{j'} \rangle &= \frac{\langle \gamma j | \mathbf{1} + 2\mathbf{s} | \gamma' j' \rangle}{\sqrt{2j+1}} \langle j' 1 m_j 0 | J m_j \rangle \frac{m_j}{\sqrt{j'+1}} \delta_{m_j m_{j'}} \\
&= \sum_{m_l} \langle l s m_l, m_j - m_l | j m_j \rangle \langle l s m_l, m_j - m_l | j', m_j \rangle m_l \\
&\quad + 2 \sum_{m_s} \langle l s, m_j - m_s, m_s | j m_j \rangle \langle l s, m_j - m_s, m_s | j', m_j \rangle m_s
\end{aligned}$$

Tenuto conto che

$$\langle j' 1 m_j 0 | J m_j \rangle = \frac{m_j}{\sqrt{j'+1}}$$

si ha

$$\begin{aligned} \langle j \parallel \mathbf{1} + 2\mathbf{s} \parallel j' \rangle &= \frac{\sqrt{(2j+1)(j'+1)}}{m_j} \\ &\times \left(\sum_{m_l} \langle l s m_l, m_j - m_l | j m_j \rangle \langle l s m_l, m_j - m_l | j', m_j \rangle m_l \right. \\ &\left. + 2 \sum_{m_s} \langle l s, m_j - m_s, m_s | J m_j \rangle \langle l s, m_j - m_s, m_s | j', m_j \rangle m_s \right) \end{aligned}$$

In particolare

$$\langle l \parallel \mathbf{1} \parallel l' \rangle = \frac{\langle l m_l | l_q | l m_l' \rangle \sqrt{2l+1}}{\langle l' 1 m_l' q | l m_l \rangle} \delta_{ll'}$$

Ponendo $q = 0$ si ottiene

$$\langle l \parallel \mathbf{1} \parallel l' \rangle = \sqrt{(2l+1)l(l+1)} \delta_{ll'}$$

Analogamente si ha:

$$\langle s \parallel \mathbf{s} \parallel s' \rangle = \sqrt{(2s+1)s(s+1)} \delta_{ss'}$$

(d) Come mostrato dalla (18) l'ampiezza $\mathbf{M}_{qe} = \sum_n \frac{\mathbf{P}_n \mathbf{r}_n + \mathbf{r}_n \mathbf{P}_n}{2}$ può essere sostituita da \mathcal{Q} (v. (16)), un tensore del 2 ordine,

$$\begin{aligned} \mathcal{Q}_{2,\pm 2} &= -e \frac{\sqrt{6}}{4} \sum_n (x_n \pm i y_n)^2 \\ \mathcal{Q}_{2,\pm 1} &= \pm e \frac{\sqrt{6}}{2} \sum_n z_n (x_n \pm i y_n) \\ \mathcal{Q}_{20} &= -\frac{1}{2} e \sum_n (3z_n^2 - r_n^2) \end{aligned} \quad (23)$$

Pertanto si ha

$$\langle \gamma j j | \mathcal{Q} | \gamma' j' m_j \rangle = \langle \gamma j \parallel \mathcal{Q} \parallel \gamma' j' \rangle \sum_{q=-2}^2 \langle j' 2 m_j' q | j m_j \rangle \hat{e}_q$$

dove

$$\langle \gamma j \parallel \mathcal{Q} \parallel \gamma' j' \rangle = \sqrt{2j+1} \frac{\int_0^\infty P_{nl} P_{n'l'} r^2 dr}{\sqrt{\int_0^\infty P_{nl}^2 dr \int_0^\infty P_{n'l'}^2 dr}}.$$

2.1.1 Transizioni di dipolo elettrico

Exercise 3 Calcolare gli elementi di matrice $\langle \gamma jm | \mathcal{V}_{de} | \gamma' j' m' \rangle$ per un atomo investito da un'onda polarizzata circolarmente.

Soluzione: Per un'onda polarizzata circolarmente in senso antiorario e che viaggia lungo la direzione z , la polarizzazione $\hat{\mathbf{e}}(\mathbf{r}, t)$ segue la legge

$$\hat{\mathbf{e}}(\mathbf{r}, t) = \hat{x} \cos(\omega t - kz) + \hat{y} \sin(\omega t - kz)$$

Scegliendo come base i vettori

$$\hat{e}_{-1} = \frac{\hat{x} - i\hat{y}}{\sqrt{2}}, \quad \hat{e}_0 = \hat{z}, \quad \hat{e}_1 = \frac{\hat{x} + i\hat{y}}{\sqrt{2}}$$

si ha

$$\hat{\mathbf{e}}(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{\sqrt{2}} \hat{e}_{-1} e^{i(\omega t - kz)} + \frac{1}{\sqrt{2}} \hat{e}_1 e^{-i(\omega t - kz)}$$

Pertanto

$$\begin{aligned} & \langle \gamma jm | \mathcal{V}_{de} | \gamma' j' m' \rangle \\ &= \langle \gamma jm | \mathbf{M}_{de} | \gamma' j' m' \rangle \cdot \hat{\mathbf{e}}(\mathbf{r}, t) = \frac{\langle \gamma j || \mathcal{D} || \gamma' j' \rangle}{\sqrt{2} \sqrt{2j+1}} \\ & \times \left(\langle j' 1 m' 1 | jm \rangle e^{i(\omega t - kz)} + \langle j' 1 m', -1 | jm \rangle e^{-i(\omega t - kz)} \right) \end{aligned}$$

In particolare, si hanno solo 6 coefficienti C-G non nulli:

$$\begin{aligned} \langle j+1, 1, m-1, 1 | jm \rangle &= \langle j+1, 1, -m+1, -1 | j, -m \rangle \\ &= \sqrt{\frac{2+3j+j^2-3m-2jm+m^2}{3+11j+12j^2+4j^3}} \\ \langle j, 1, m-1, 1 | jm \rangle &= (-1)^{-1+2j+2M} \langle j, 1, -m+1, -1 | j, -m \rangle \\ &= -\sqrt{\frac{j+j^2+m-m^2}{j+3j^2+2j^3}} \\ \langle j-1, 1, m-1, 1 | jm \rangle &= \langle j-1, 1, -m+1, -1 | j, -m \rangle \\ &= (-1)^{-2+2j+2M} \sqrt{\frac{-j+j^2-m+2jm+m^2}{-j+4j^3}} \quad (24) \end{aligned}$$

Exercise 4 Dimostrare che il valore atteso del dipolo elettrico $\varphi = -e \sum_{n=1}^N \mathbf{r}_n$ per un atomo a molti elettroni nello stato fondamentale è nullo

Soluzione: Dal momento che l'Hamiltoniana di un atomo è invariante per rotazione attorno al nucleo $\langle \varphi \rangle$ deve risultare nullo.

Exercise 5 Calcolare il coefficiente di assorbimento κ di un'onda piana polarizzata linearmente che attraversa un gas di atomi di idrogeno a $T = 300 \text{ K}$ e $p = 1 \text{ atm}$, per frequenze prossime alla riga Balmer $2s \longleftrightarrow 3p, 2p \longleftrightarrow 3s$.

Soluzione: Il coefficiente di assorbimento κ è legato alla sezione d'urto dalla relazione

$$\begin{aligned}\kappa &= \sigma_{i \rightarrow f} n_i = \pi n_i \frac{\omega_{if}}{\epsilon_0 c} g_D(\Delta\omega) e^2 a_0^2 |M_{de\ if}|^2 \\ &= 4\pi n_i a_0^2 \alpha \hbar \omega_{if} \sqrt{\frac{mc^2}{k_B T}} \exp\left(-\ln 2 \left(\frac{2\Delta\omega}{\omega_D}\right)^2\right) |M_{de\ if}|^2\end{aligned}$$

con $\alpha = e^2 / (4\pi\hbar a_0) = 1/137.036$ costante di struttura fine. Il gas contiene n_i atomi per unità di volume,

$$n_i = 2.737 \times 10^{25} \text{ m}^{-3}$$

Avendo l'idrogeno atomico massa molare $M = 1$ risulta

$$\frac{mc^2}{2k_B \ln 2} = 1.949 \times 10^{12} \text{ K}$$

da cui segue per l'allargamento Doppler

$$\omega_D = \omega_{if} \sqrt{\frac{T}{2}} 10^{-6}$$

con T temperatura assoluta. La frequenza di transizione è pari a

$$\begin{aligned}\omega_{if} &= \frac{1}{\hbar} R_H \left(\frac{1}{n_i^2} - \frac{1}{n_f^2} \right) \\ &= (1.054 \cdot 10^{-34})^{-1} \cdot 13.6 \cdot 1.602 \cdot 10^{-19} \left(\frac{1}{4} - \frac{1}{9} \right) \text{ Hz} \\ &= 2.87 \times 10^{15} \text{ Hz}\end{aligned}$$

per cui

$$\omega_D = 3.51 \times 10^{10} \text{ Hz} = 355.1 \text{ GHz}$$

Gli elementi di matrice $M_{de\ 2s,3p} = \langle 2s \parallel \varphi \parallel 3p \rangle$, $M_{dp\ 2p,3s} = \langle 2p \parallel \varphi \parallel 3s \rangle / \sqrt{3}$ sono dati rispettivamente da

$$\begin{aligned}M_{de\ 2s,3p} &= \langle 2s \parallel \varphi \parallel 3p \rangle = \int Y_{10} Y_{00} \cos \theta d\Omega \int_0^\infty R_{20}(r) R_{31}(r) r^3 dr \\ &= \frac{1}{\sqrt{3}} \times \frac{4}{27\sqrt{3}} \int_0^\infty \left(1 - \frac{r}{2}\right) \left(1 - \frac{r}{6}\right) \exp\left(-\frac{r}{2} - \frac{r}{3}\right) r^4 dr \\ &= 1.769\end{aligned}$$

e

$$\begin{aligned}M_{dp\ 2p,3s} &= \frac{\langle 2p \parallel \varphi \parallel 3s \rangle}{\sqrt{3}} = \int Y_{10} Y_{00} \cos \theta d\Omega \int_0^\infty R_{21}(r) R_{30}(r) r^3 dr \\ &= \frac{1}{\sqrt{3}} \times \frac{1}{18} \int_0^\infty \left(1 - \frac{2}{3}r + \frac{2}{27}r^2\right) \exp\left(-\frac{r}{2} - \frac{r}{3}\right) r^4 dr \\ &= .383\end{aligned}$$

Pertanto,

$$\begin{aligned}\kappa_{2s,3p} &= 6 \times 10^{24} \exp\left(-\ln 2 \left(\frac{2\Delta\omega}{\omega_D}\right)^2\right) m^{-1} \\ \kappa_{2p,3s} &= 2.8 \times 10^{23} \exp\left(-\ln 2 \left(\frac{2\Delta\omega}{\omega_D}\right)^2\right) m^{-1}\end{aligned}$$

Exercise 6 Calcolare gli elementi di matrici ridotte $\langle 20 \parallel \wp \parallel n1 \rangle$, $\langle 21 \parallel \wp \parallel n0 \rangle$, $\langle 21 \parallel \wp \parallel n2 \rangle$ relativi alle righe della serie Balmer

Soluzione: Per ottenere questi elementi ridotti si deve disporre degli integrali¹

$$\begin{aligned}\langle 20 \parallel \wp \parallel n1 \rangle &= \int_0^\infty R_{20} R_{n1} r^3 dr = \frac{1}{\sqrt{2}n^3} \sqrt{\frac{(n-2)!}{(n+1)!^3}} \int_0^\infty e^{-r/2} e^{-r/n} L_2^1(r) L_{n+1}^3\left(\frac{2r}{n}\right) r^4 dr \\ &= \frac{32n^2 \left(\frac{-2+n}{2+n}\right)^n \sqrt{-\frac{2}{n} + 2n}}{(-4+n^2)^2} \\ \langle 21 \parallel \wp \parallel n0 \rangle &= \sqrt{3} \frac{1}{6\sqrt{6}} \frac{1}{n^2} \sqrt{\frac{(n-1)!}{n!^3}} \int_0^\infty e^{-r/2} e^{-r/n} L_3^3(r) L_n^1\left(\frac{2r}{n}\right) r^4 dr \\ &= \sqrt{3} \frac{16\sqrt{2}n^2 \left(\frac{-2+n}{2+n}\right)^n \sqrt{n}}{(-4+n^2)^2} \\ \langle 21 \parallel \wp \parallel n2 \rangle &= \sqrt{3} \frac{1}{\sqrt{18}} \frac{2}{n^4} \sqrt{\frac{(n-3)!}{(n+2)!^3}} \int_0^\infty e^{-r/2} e^{-r/n} L_3^3(r) L_{n+2}^3\left(\frac{2r}{n}\right) r^6 dr \\ &= \frac{1024\sqrt{\frac{2}{3}}n^3 \left(\frac{-2+n}{2+n}\right)^n (-12+7n^2) \sqrt{\frac{(n-3)!}{(n+2)!}}}{(-4+n^2)^4}\end{aligned}$$

Ortoelio

Exercise 7 Discutere le transizioni di dipolo elettrico dell'ortoelio

Soluzione: Dalle regole di selezione discende che per l'ortoelio ($S = 1$) sono possibili le seguenti transizioni di dipolo elettrico²

$$\begin{aligned}1s2s^3S_1 &\leftrightarrow 1snp^3P_{0,1,2} \\ 1s2p^3P_{0,1,2} &\leftrightarrow 1sns^3S_1 \\ 1s2p^3P_{0,1,2} &\leftrightarrow 1snd^3D_{1,2,3} \\ 1s3d^3D_{1,2,3} &\leftrightarrow 1snf^3F_{2,3,4}\end{aligned}$$

¹HydrogenRadialFunctions.nb

<http://demonstrations.wolfram.com/HydrogenAtomRadialFunctions/>

²v.p.e. I. I. Sobel'man loc. cit. pag. ??, Sez. 9.1.

Exercise 8 *Discutere le transizioni $2^3S_1 \leftrightarrow 2^3P_{2,1,0}$ dipolo elettrico dell'ortelio*

Soluzione: Il livello fondamentale 2^3S_1 di tripletto dista 1083 nm da 2^3P . A seguito dell'accoppiamento L-S esso presenta una struttura fine $2^3P_{2,1,0}$ con 2^3P_0 distante 29617 MHz da 2^3P_1 e quest'ultimo distante 2291 MHz da quello fondamentale 2^3P_2 . Le ampiezze di queste transizioni sono date da

$$\begin{aligned}\langle 2^3S_1M_1 | M_{de q} | 2^3P_00 \rangle &= \frac{\langle \gamma 1 \parallel \varphi \parallel \gamma' 0 \rangle}{\sqrt{3}} \langle 010q | 1M_1 \rangle \\ \langle 2^3S_1M_1 | M_{de q} | 2^3P_1M'_1 \rangle &= \frac{\langle \gamma 1 \parallel \varphi \parallel \gamma' 1 \rangle}{\sqrt{3}} \langle 11M'_1q | 1M_1 \rangle \\ \langle 2^3S_1M_1 | M_{de q} | 2^3P_2M'_2 \rangle &= \frac{\langle \gamma 1 \parallel \varphi \parallel \gamma' 2 \rangle}{\sqrt{3}} \langle 21M'_2q | 1M_1 \rangle\end{aligned}$$

2.1.2 Transizioni di dipolo magnetico

Exercise 9 *Calcolare $\langle \gamma jm | \mathcal{V}_{dm} | \gamma' j' m' \rangle$ per un atomo investito da un'onda polarizzata circolarmente.*

Soluzione: In generale si ha

$$\begin{aligned}\langle \gamma jm | \mathcal{V}_{dm} | \gamma' j' m' \rangle &= -\frac{1}{2} \mathbf{B} \cdot \langle \gamma jm | \mathbf{M}_{dm} | \gamma' j' m' \rangle \\ &= -\frac{1}{2} B_0 \frac{\langle \gamma j \parallel \mathbf{1} + 2\mathbf{s} \parallel \gamma' j' \rangle}{\sqrt{2j+1}} \sum_q \langle j' 1 m' q | jm \rangle b_{-q}\end{aligned}$$

dove

$$b_1 = -\frac{B_x + iB_y}{\sqrt{2}B}, \quad b_0 = \frac{B_z}{B}, \quad b_{-1} = \frac{B_x - iB_y}{\sqrt{2}B}$$

Per un'onda polarizzata circolarmente in senso antiorario e che viaggia lungo la direzione z , si ha

$$\hat{\mathbf{B}}(\mathbf{r}, t) = -\hat{x} \sin(\omega t - kz) + \hat{y} \cos(\omega t - kz)$$

Ne discende che

$$b_1 = \frac{i}{\sqrt{2}} e^{i(\omega t - kz)}, \quad b_0 = 0, \quad b_{-1} = -\frac{i}{\sqrt{2}} e^{-i(\omega t - kz)}$$

Pertanto

$$\begin{aligned}&\langle \gamma jm_j | \mathcal{V}_{dm} | \gamma' j' m_{j'} \rangle \\ &= \frac{i}{2\sqrt{2}} B_0 \frac{\langle \gamma j \parallel \mathbf{1} + 2\mathbf{s} \parallel \gamma' j' \rangle}{\sqrt{2j+1}} \\ &\quad \left(\langle j' 1 m_{j'} 1 | jm_j \rangle e^{-i(\omega t - kz)} - \langle j' 1 m_{j'} -1 | jm_j \rangle e^{i(\omega t - kz)} \right)\end{aligned}$$

Exercise 10 Calcolare gli elementi di matrice $\langle \gamma j m | \mathcal{V}_{dm} | \gamma' j' m' \rangle$ di dipolo magnetico per un atomo di idrogeno investito da un'onda polarizzata circolarmente ed in presenza di un campo magnetico statico parallelo alla direzione di propagazione \mathbf{k} dell'onda. Limitarsi a discutere la transizione $p_{3/2} \longleftrightarrow p_{1/2}$

Soluzione:

$$\begin{aligned} \langle p_{1/2} m | \mathcal{V}_{dm} | p_{3/2} m' \rangle &= \frac{i}{4} B_0 \langle p_{1/2} \| \mathbf{1} + 2\mathbf{s} \| p_{3/2} \rangle \\ &\left(\left\langle \frac{3}{2} 1 m' 1 \middle| \frac{1}{2} m \right\rangle e^{-i(\omega t - kz)} - \left\langle \frac{3}{2} 1 m', -1 \middle| \frac{1}{2} m \right\rangle e^{i(\omega t - kz)} \right) \\ &= \frac{i}{4} B_0 \langle p_{1/2} \| \mathbf{1} + 2\mathbf{s} \| p_{3/2} \rangle \begin{cases} i \frac{\sqrt{15-16m+4m^2}}{4\sqrt{3}} e^{-i(\omega t - kz)} & m' = m - 1 \\ -i \frac{\sqrt{15+16m+4m^2}}{4\sqrt{3}} e^{-i(\omega t - kz)} & m' = m + 1 \end{cases} \end{aligned}$$

Exercise 11 Calcolare l'elemento di matrice $\langle \gamma j m | \mathbf{M}_{dm} | \gamma' j' m' \rangle$ relativo ad una transizione tra i termini di struttura fine dell'idrogeno $3^2P_{3/2}$ e $3^2P_{1/2}$.

Soluzione: Da (??) discende

$$\langle 3^2P_{3/2} m | \mathbf{M}_{dm} | 3^2P_{1/2} m' \rangle = \frac{\langle 3^2P_{3/2} \| \mathbf{1} + 2\mathbf{s} \| 3^2P_{1/2} \rangle}{2} \sum_q \left\langle \frac{1}{2} 1 m' q \middle| \frac{3}{2} m \right\rangle \hat{e}_q$$

2.1.3 Transizioni iperfini

Exercise 12 Analizzare la transizione iperfine $F = 0 \leftrightarrow F = 1$ relativa al livello fondamentale dell'idrogeno $2S_{1/2}$.

Soluzione: In Sez. ?? si è visto che il livello $1s_{1/2}$ dell'idrogeno si separa per effetto dell'interazione di contatto di Fermi tra lo spin elettronico \mathbf{s} e quello nucleare \mathbf{I} :

$$\mathcal{V}_{ipf} \propto \mathbf{I} \cdot \mathbf{s}.$$

In tal caso l'ampiezza di transizione $\langle F m_F | \mathcal{V}_{ipf} | F' m_{F'} \rangle$ tra il livello iperfine $F = 1$ e lo stato fondamentale $F' = 0$ ($|00\rangle = (|\alpha_N\beta\rangle - |\beta_N\alpha\rangle)/\sqrt{2}$) è proporzionale a

$$\langle 1 m_F | \mathbf{1} + 2\mathbf{s} | 00 \rangle \propto (\langle \alpha_N\beta | + \langle \beta_N\alpha |) 2m_s (|\alpha_N\beta\rangle - |\beta_N\alpha\rangle) = 2.$$

Poiché la transizione di dipolo elettrico è proibita si deve considerare quella di tipo magnetico. Pertanto, per un campo diretto lungo z gli stati con $F = 1$ sono accoppiati con quello relativo ad $F = 0$ dall'elemento di matrice

$$\left\langle \underbrace{1 m_1}_{F m_F} \left| s_z^{(e)} + \frac{1}{2000} s_z^{(p)} \right| \underbrace{00}_{F m_F} \right\rangle = \left\langle 10 \left| s_z^{(e)} + \frac{1}{2000} s_z^{(p)} \right| 00 \right\rangle \delta_{m_1, 0}$$

dove

$$\begin{aligned}
& \left\langle 10 \left| s_z^{(e)} + \frac{1}{2000} s_z^{(p)} \right| 00 \right\rangle \\
&= \frac{1}{2} \left(\underbrace{\begin{pmatrix} \uparrow & \downarrow \\ p & e \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} \downarrow & \uparrow \\ p & e \end{pmatrix}}_{F=1, M_F=0} \right) \left(s_z^{(e)} + \frac{1}{2000} s_z^{(p)} \right) \left(\underbrace{\begin{pmatrix} \uparrow & \downarrow \\ p & e \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} \downarrow & \uparrow \\ p & e \end{pmatrix}}_{F=0} \right) \\
&= \frac{1}{2} \left(\begin{pmatrix} \uparrow & \downarrow \\ p & e \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} \downarrow & \uparrow \\ p & e \end{pmatrix} \right) \cdot \left[- \left(\begin{pmatrix} \uparrow & \downarrow \\ p & e \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} \downarrow & \uparrow \\ p & e \end{pmatrix} \right) + \frac{1}{2000} \left(\begin{pmatrix} \uparrow & \downarrow \\ p & e \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} \downarrow & \uparrow \\ p & e \end{pmatrix} \right) \right] \\
&= -\frac{1}{2} \left(1 - \frac{1}{2000} \right)
\end{aligned}$$

Pertanto

$$M^{(dm)}(0, 0 \leftrightarrow 1, m_F) \approx \frac{1}{2} \alpha \omega_{if}$$

2.1.4 Transizioni di quadrupolo elettrico

Exercise 13 (a) Esprimere l'elemento di matrice ridotta $\langle \gamma j \| \mathbf{M}_{qe} \| \gamma' j' \rangle$ di un quadrupolo elettrico in funzione di $\langle \gamma l \| \mathbf{M}_{qe} \| \gamma' l' \rangle$. (b) Ricavare le regole di selezione per $\langle l m_l | \mathbf{M}_{qe} | l' m_{l'} \rangle$ e $\langle \gamma j m_j | \mathbf{M}_{qe} | \gamma' j' m_{j'} \rangle$

Soluzione: Un quadrupolo elettrico \mathbf{M}_{qe} è un tensore del 2 ordine

$$\langle \gamma j m_j | \mathbf{M}_{qe} | \gamma' j' m_{j'} \rangle = \frac{\langle \gamma j \| \mathbf{M}_{qe} \| \gamma' j' \rangle}{\sqrt{2j+1}} \sum_{q=-2}^2 \langle j' 2 m_{j'} q | j m_j \rangle \hat{e}_q$$

per cui

$$\begin{aligned}
\Delta j &= 0, \pm 2 \quad (j = 0 \nleftrightarrow j' = 0) \\
\Delta m_j &= 0, \pm 1, \pm 2
\end{aligned}$$

D'altra parte in generale si ha

$$|\gamma j m_j\rangle = \sum_{m_l m_s} \langle l m_l m_s | j m \rangle |l m_l\rangle |s m_s\rangle$$

per cui

$$\begin{aligned}
\langle \gamma j m_j | \mathbf{M}_{qe} | \gamma' j' m_{j'} \rangle &= \frac{\langle \gamma j \| \mathbf{M}_{qe} \| \gamma' j' \rangle}{\sqrt{2j+1}} \langle j' 2 m_{j'} q | j m_j \rangle \\
&= \sum_{m_l m_{l'} m_s} \langle l m_l m_s | j m_j \rangle \langle l' s m_{l'} m_s | j' m_{j'} \rangle \langle l m_l | \mathbf{M}_{qe} | l' m_{l'} \rangle \\
&= \sum_{m_l m_{l'} m_s} \langle l m_l m_s | j m_j \rangle \langle l' s m_{l'} m_s | j' m_{j'} \rangle \langle l' 2 m_{l'} q | l m_l \rangle \\
&\quad \times \langle l \| \mathbf{M}_{qe} \| l' \rangle
\end{aligned}$$

Pertanto

$$\begin{aligned} & \frac{\langle \gamma j \| \mathbf{M}_{qe} \| \gamma' j' \rangle}{\sqrt{2j+1}} \langle j' 2m_{j'} q | j m_j \rangle \\ &= \sum_{m_l m_{l'} m_s} \langle l s m_l m_s | j m_j \rangle \langle l' s m_{l'} m_s | j' m_{j'} \rangle \langle l' 2m_{l'} q | l m_l \rangle \frac{\langle \gamma l \| \mathbf{M}_{qe} \| \gamma' l' \rangle}{\sqrt{2l+1}} \end{aligned}$$

D'altra parte

$$\langle \gamma l, m_l = l | \mathbf{M}_{qe} | \gamma' l' m_{l'} \rangle = \frac{\langle \gamma l \| \mathbf{M}_{qe} \| \gamma' l' \rangle}{\sqrt{2l+1}} \langle l' 2m_{l'} q | l, m_l = l \rangle$$

In particolare

$$\begin{aligned} & \left\langle \gamma l l \left| \sum_n 3z_n^2 - r_n^2 \right| \gamma' l' l \right\rangle \\ &= \frac{\langle \gamma j \| \mathbf{M}_{qe} \| \gamma' j' \rangle}{\sqrt{2j+1}} \langle j' 2m_j 0 | j m_j \rangle \\ &= \frac{\langle \gamma l \| \mathbf{M}_{qe} \| \gamma' l' \rangle}{\sqrt{2j+1}} \sum_{m_l m_s} \langle l s m_l m_s | j m_j \rangle \langle l' s m_l m_s | j' m_{j'} \rangle \langle l' 2m_l 0 | l m_l \rangle \\ & \langle \gamma l m_l | \mathbf{M}_{qe} | \gamma' l' m_{l'} \rangle = \langle \gamma l \| \mathbf{M}_{qe} \| \gamma' l' \rangle \langle l' 2m_{l'} q | l m_l \rangle \end{aligned}$$

2.1.5 Elementi alcalini

Gli spettri dei metalli alcalini sono alquanto simili a quelli dell'idrogeno: come per quest'ultimo, l'interazione col campo elettrico coinvolge un solo elettrone. A differenza, comunque, dell'idrogeno il potenziale in cui si muove questo elettrone devia sostanzialmente dall'andamento $1/r$, per cui l'energia dei vari livelli dipende sia dal numero quantico principale che dal momento angolare l . Inoltre, il contributo del termine di accoppiamento spin-orbita è dell'ordine di decine di cm^{-1} . Tipico è il caso del doppietto risonante delle righe gialle D_1 e D_2 del sodio, corrispondenti alle transizioni ${}^2P_{\frac{1}{2}} \rightarrow {}^2S_{\frac{1}{2}}$ (5890 Å), e ${}^2P_{\frac{3}{2}} \rightarrow {}^2S_{\frac{1}{2}}$ (5896 Å).

Per questi elementi dovremo considerare transizione tra i multipletti

$$|i\rangle = \left| n l \frac{1}{2} j m_j \right\rangle \longleftrightarrow |f\rangle = \left| n' l' \frac{1}{2} j' m_{j'} \right\rangle$$

di energie pari a

$$E_{nlj} = -\frac{1}{2} \frac{1}{n^{*2}} + \underbrace{\frac{1}{2} \zeta(n, l) \left[j(j+1) - l(l+1) - \frac{3}{4} \right]}_{\text{contributo } L-S}$$

con n^* il *numero quantico efficace* (v. Eq. 5.75 e Tab. 5.11) e $\zeta(n, l)$ definito da (v. Eq. 5.76)

$$\zeta(n, l) = \frac{\hbar^2}{2m^2c^2} \left\langle \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} \right\rangle$$

essendo $V(r)$ il potenziale efficace in cui si muove l'elettrone dell'orbitale più esterno.

Pertanto, per le linee della *serie principale* ($np \leftrightarrow n_0s$) di frequenze pari a

$$\omega = \frac{1}{2} \left[\frac{1}{(n_{0s}^*)^2} - \frac{1}{(n_p^*)^2} \right] + \frac{1}{2} \zeta(n, 1) \left[j(j+1) - \frac{11}{4} \right] \quad (u.a.)$$

dall'equazione (??) si ottiene

$$M_{de\ np^2P_{jm_j}, n_0s^2S_{\frac{1}{2}}} = \frac{\wp_{np, n_0s}}{\sqrt{4\pi}} \sum_{m=-\frac{1}{2}}^{\frac{1}{2}} \sqrt{1 - \left(\pm \frac{1}{2} - m \right)^2} \\ \times \left\langle \frac{1}{2} 1m, \pm \frac{1}{2} - m \middle| j, \pm \frac{1}{2} \right\rangle \left\langle \frac{1}{2} 0m, \pm \frac{1}{2} - m \middle| \frac{1}{2}, \pm \frac{1}{2} \right\rangle \quad (25)$$

Exercise 14 Ponendo un pezzetto di sodio all'interno di un'ampolla piena di argo alla pressione di 10 mm Hg ed alla temperatura di 200 °C si osserva una luce corrispondente alle righe gialle D_1 e D_2 associate alle transizioni dell'elettrone di valenza da $3s$ a $3p$. A seguito dell'accoppiamento $\mathbf{L} \cdot \mathbf{S}$ la transizione si separa in ${}^2P_{\frac{1}{2}} \rightarrow {}^2S_{\frac{1}{2}}$ (5889.950 Å), e ${}^2P_{\frac{3}{2}} \rightarrow {}^2S_{\frac{1}{2}}$ (5895.924 Å). La vita media del termine ${}^2P_{\frac{1}{2}}$ è pari a 16.66 nsec. Si chiede di calcolare (i) il valor medio del rapporto $\langle E/r \rangle$ del campo elettrico che agisce sull'elettrone di valenza e la distanza radiale, (ii) la relativa forza dell'oscillatore, (iii) la vita media del termine ${}^2P_{\frac{3}{2}}$ e (iv) ed i momenti di dipolo relativi alle due transizioni. Per i dati sul sodio consultare www.physics.nist.gov/PhysRefData/Handbook/Tables/sodiumtable3.htm

Soluzione: Per gli elementi alcalini si debbono considerare transizione tra i multipletti

$$|i\rangle = \left| nl \frac{1}{2} j m_j \right\rangle \longleftrightarrow |f\rangle = \left| n' l' \frac{1}{2} j' m_{j'} \right\rangle$$

di energie pari a

$$E_{nlJ} = -\frac{1}{2} \frac{1}{n^{*2}} + \frac{1}{2} \zeta(n, l) \left[j(j+1) - l(l+1) - \frac{3}{4} \right]$$

con n^* il *numero quantico efficace* e $\zeta(n, l)$ definito da

$$\zeta(n, l) = \frac{\hbar^2}{2m^2c^2} \left\langle \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} \right\rangle$$

essendo $V(r)$ il potenziale efficace in cui si muove l'elettrone dell'orbitale più esterno.

Pertanto, per le linee della serie principale del sodio

$$\omega_{3p \leftrightarrow 3s} = \frac{1}{2} \zeta(n, 1) \left[j(j+1) - \frac{11}{4} \right]$$

tenuto conto della distanza in frequenza tra le due righe si ha

$$\begin{aligned} \zeta(3, 1) &= \frac{2}{3} \Delta\omega_{3p \leftrightarrow 3s} = \frac{4\pi a_0}{3} \left(\frac{1}{\lambda_{1/2}} - \frac{1}{\lambda_{3/2}} \right) a.u. \\ &= 4.2 \times 10^{-7} a.u. = \alpha^2 7.9 \times 10^{-2} a.u. \end{aligned}$$

Per una transizione equivalente dell'idrogeno tra stati di numeri quantici $n, 0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$ e $n^*, 1, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, n^*, 1, \frac{1}{2}, \frac{3}{2}$ si avrebbe

$$2\omega_{n^*p \leftrightarrow ns} = \alpha^2 \left(-\frac{1}{n^{*4}} \left(\frac{n^*}{j + \frac{1}{2}} - \frac{3}{4} \right) + \frac{1}{n^4} \left(n - \frac{3}{4} \right) \right)$$

ovvero

$$\Delta\omega_{n^*p \leftrightarrow ns} = \frac{\alpha^2}{2n^{*3}}$$

Se ne evince che il contributo dell'accoppiamento LS nel sodio è molto più forte che nell'idrogeno.

Gli elementi di matrice delle due transizioni sono dati da

$$\begin{aligned} \wp_{3/2} &= \wp_r \int_{4\pi} Y_{00}^* \left\langle \alpha^* \mathcal{Y}_{1 \frac{1}{2}}^{3/2 \frac{1}{2}} \right\rangle_{spin} \cos \theta d\Omega \\ \wp_{1/2} &= \wp_r \int_{4\pi} Y_{00}^* \left\langle \alpha^* \mathcal{Y}_{1 \frac{1}{2}}^{1/2 \frac{1}{2}} \right\rangle_{spin} \cos \theta d\Omega \end{aligned}$$

dove si è indicato con \wp_r il contributo delle parti radiali

$$\wp_r = \int_0^\infty R_{30}(r) R_{31}(r) r^3 dr$$

Dal momento che

$$\begin{aligned} \mathcal{Y}_{1 \frac{1}{2}}^{3/2 \frac{1}{2}} &= \sqrt{\frac{2}{3}} Y_{10} \alpha + \frac{1}{\sqrt{3}} Y_{11} \beta \\ \mathcal{Y}_{1 \frac{1}{2}}^{1/2 \frac{1}{2}} &= -\frac{1}{\sqrt{3}} Y_{10} \alpha + \sqrt{\frac{2}{3}} Y_{11} \beta \end{aligned}$$

si ha

$$\begin{aligned} \int_{4\pi} Y_{00}^* \left\langle \alpha^* \mathcal{Y}_{1 \frac{1}{2}}^{3/2 \frac{1}{2}} \right\rangle_{spin} \cos \theta d\Omega &= 2\pi \int_0^\pi Y_{00}^* \left\langle \alpha^* \left(\sqrt{\frac{2}{3}} Y_{10} \alpha + \frac{1}{\sqrt{3}} Y_{11} \beta \right) \right\rangle_{spin} \cos \theta \sin \theta d\theta \\ &= 2\pi \sqrt{\frac{2}{3}} \int_0^\pi Y_{00}^* Y_{10} \cos \theta \sin \theta d\theta = \frac{\sqrt{2}}{3} \\ \int_{4\pi} Y_{00}^* \left\langle \alpha^* \mathcal{Y}_{1 \frac{1}{2}}^{1/2 \frac{1}{2}} \right\rangle_{spin} \cos \theta d\Omega &= 2\pi \int_0^\pi Y_{00}^* \left\langle \alpha^* \left(-\frac{1}{\sqrt{3}} Y_{10} \alpha + \sqrt{\frac{2}{3}} Y_{11} \beta \right) \right\rangle_{spin} \cos \theta \sin \theta d\theta \\ &= -2\pi \frac{1}{\sqrt{3}} \int_0^\pi Y_{00}^* Y_{10} \cos \theta \sin \theta d\theta = -\frac{1}{3} \end{aligned}$$

ovvero

$$\begin{aligned} \wp_{3/2} &= \frac{\sqrt{2}}{3} \wp_r \\ \wp_{1/2} &= -\frac{1}{3} \wp_r \end{aligned}$$

Ne discende che la forza dell'oscillatore della riga a 5889 è doppia di quella a 5895.

Infine, tenendo conto che

$$\begin{aligned} \hbar\omega_{fi} &= \frac{12390}{5890} \text{ eV} = 2.1 \text{ eV} \\ \omega_{fi} &= 3.2 \times 10^{15} \text{ Hz} \\ \omega_{fi}\tau_{if} &= 3.2 \times 10^{15} \cdot 16.6 \times 10^{-9} = 5.312 \times 10^7 \\ \frac{m_e c^2}{2\alpha\hbar\omega_{fi}} &= 137 \frac{5.11 \times 10^5}{2 \cdot 2.1} = 1.66 \times 10^7 \end{aligned}$$

si ha

$$|f_{fi}| \simeq \frac{1.66}{5.312}$$

Exercise 15 Analizzare le transizioni dei due isotopi ^{85}Rb e ^{87}Rb del rubidio

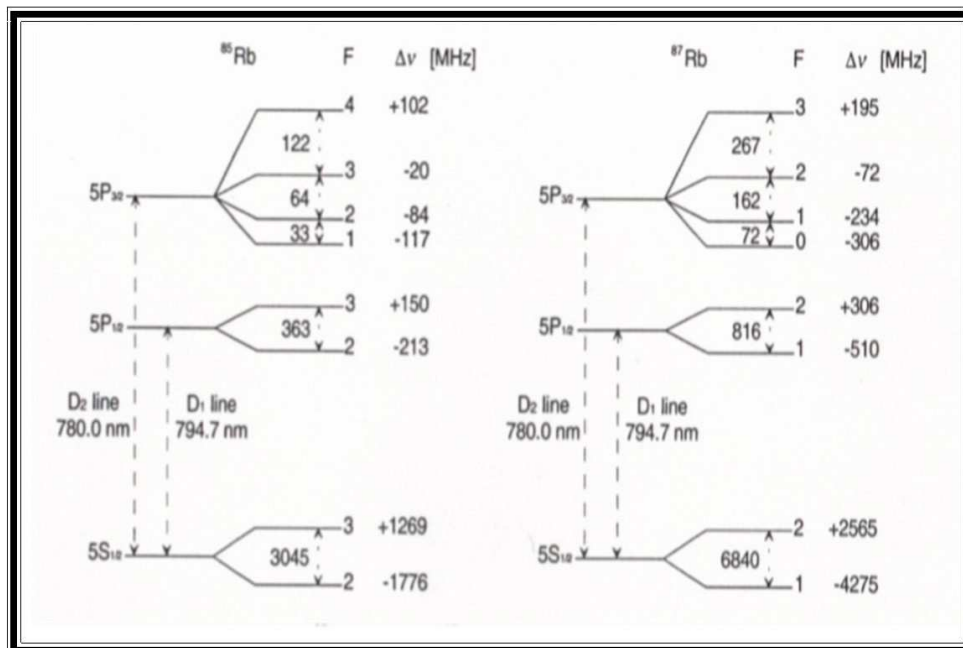
Soluzione: Il Rb presenta la configurazione³ $[1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6]$, 5s con 5s l'eletttrone di valenza. Lo stato fondamentale è rappresentato dal termine $5s^2 S_{1/2}$. Un primo livello eccitato⁴ è $5p^2 P_{1/2}$ (linea D1) e $5p^2 P_{3/2}$ (linea D2) che distano da quello fondamentale rispettivamente di $\lambda = 794.8$ e 780.0 nm .

Il ^{85}Rb ha uno spin nucleare pari a $I = 5/2$, mentre ^{87}Rb ha $I = 3/2$. Pertanto nel caso della linea D2 si hanno stati con $F = 1, 2, 3$ e 4 mentre ^{87}Rb ha solo stati con $F = 1, 2, 3$. I numeri quantici dello stato fondamentale del ^{85}Rb sono $J = \blacksquare$, e $I = 5/2$, a cui corrisponde $F = 2$ e 3 , mentre per ^{87}Rb sono $J = \blacksquare$ and $I = 3/2$ con $F = 1, 2$. In entrambi i casi lo stato fondamentale si separa in due livelli iperfini, ed il numeo totale di transizioni per ognuno degli isotopi dallo stato fondamentale alla linea eccitata D2, è pari a 6 e non a 8. In vista delle regole di selezione $\Delta F = 0, \pm 1, \Delta j = 0, \pm 1, \Delta l = \pm 1$. Nelle transizioni da $F = 2, 3$ per ^{85}Rb e $F = 1, 2$ per ^{85}Rb ai corrispondenti valori eccitati di ciascun isotopo si possono avere solo 6 transizioni permesse (v. Es. 3 ed Eq. (24)) $\Delta F = 1$

$$\begin{aligned} & \frac{\langle \gamma F I j \| \mathbf{M}_{de} \| \gamma' F' I' j' \rangle}{\sqrt{2F+1}} \langle F' 1 F 0 | F F \rangle \\ &= \frac{\langle \gamma j \| \mathbf{M}_{de} \| \gamma' j' \rangle}{\sqrt{2j+1}} \\ & \times \sum_{m_j} \langle I j, F - m_j, m_j | F F \rangle \langle I' j', F - m_j, m_j | F' F \rangle \langle j' 1, m_j, 0 | j m_j \rangle \end{aligned} \quad (26)$$

³v.p.e www.laser.physics.sunysb.edu/~bazmoun/RbSpectroscopy/

⁴E. Arimondo, "Coherent population trapping in laser spectroscopy", in Progress in Optics, vol. XXXV, Edited by E. Wolf, North Holland 1996, pp. 257-354.



Energy manifold of Rb D₂ transition.

Figure 1:

Per esempio il ^{85}Rb presenta un *ciclo ottico chiuso* tra lo stato $5s^2S_{1/2}F = 3$ ed il $5p^2P_{3/2}F = 4$. Una volta nello stato eccitato l'atomo non può decadere in un $5p^2P_{3/2}^5$, che non conserverebbe la parità, ed in $5s^2S_{1/2}F = 2$, che richiederebbe un cambio di -2 del momento angolare.

Molti atomi non contengono cicli ottici chiusi. In tal caso vengono utilizzati dei laser per rieccitare la popolazione nel ciclo ottico dopo che questi atomi sono finiti fuori dal ciclo. L'intrappolamento magneto-ottico del ^{85}Rb comporta il ciclo $^5S_{1/2}F = 3 \rightarrow ^5P_{3/2}F = 4$. Per l'eccitazione il detuning necessario per il raffreddamento si accompagna ad una leggera sovrapposizione con lo stato $^5P_{3/2}F = 3$. Se l'atomo viene eccitato a questo stato, può decadere sia sull' $F = 3$, debolmente accoppiato allo stato iperfine superiore, o a quello più basso $F = 2$. Se ricade nello stato "dark", l'atomo viene escluso dal ciclo fondamentale \leftrightarrow stato eccitato, interrompendo così il raffreddamento e l'intrappolamento. Per evitare tutto ciò viene utilizzato un laser di ripompaggio, risonante con la transizione $^5S_{1/2}F = 2 \rightarrow ^5P_{3/2}F = 3$.

2.1.6 Elio ed elementi alcalino-terrosi

Exercise 16 *Si discuta la forma generale delle ampiezze di transizione di dipolo elettrico $M_{if}^{(de)}$ per l'He e gli elementi alcalino-terrosi.*

Soluzione: Lo spettro dell'elio si separa in quello di singoletto e tripletto. Per transizioni tra stati di singoletto si può ignorare il contributo degli spin, utilizzando funzioni d'onda spaziali simmetriche rispetto ai due elettroni. Pertanto, si ha per il generico elemento di matrice

$$\begin{aligned} M_{de\ if} &= \frac{\langle \gamma l l_1 l_2 m_l | + \langle \gamma l l_2 l_1 m_l |}{\sqrt{2}} (\wp_{1z} + \wp_{2z}) \frac{|\gamma' l' l'_1 l'_2 m_l \rangle + |\gamma' l' l'_2 l'_1 m_l \rangle}{\sqrt{2}} \\ &= \langle \gamma l l_1 l_2 m_l | \wp_{1z} |\gamma' l' l'_1 l'_2 m_l \rangle + \langle \gamma l l_1 l_2 m_l | \wp_{1z} |\gamma' l' l'_2 l'_1 m_l \rangle \end{aligned} \quad (27)$$

che nel caso in cui nella transizione cambi un solo orbitale (p.e. $l_2 = l'_2$) si riduce a

$$M_{de\ if} = \wp_{\gamma l, \gamma' l'} \sum_m \langle l_1 l_2, m_l - m, m | l m_l \rangle \langle l'_1 l_2, m_l - m, m | l' m_l \rangle \langle l_1, m_l - m | \hat{\phi} \cdot \hat{z} | l'_1, m_l - m \rangle$$

Tenendo conto della (??) per $l'_1 = l_1 - 1$ $M_{de\ if}$ sarà espresso da

$$\begin{aligned} M_{de\ if} &= \wp_{\gamma l, \gamma', l-1} \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \frac{1}{\sqrt{(2l_1)^2 - 1}} \sum_{m=-l_2}^{l_2} \sqrt{l_1^2 - (m_l - m)^2} \\ &\quad \times \langle l_1 l_2, m_l - m, m | L m_l \rangle \langle l_1 - 1, l_2, m_l - m, m | L' m_l \rangle \end{aligned} \quad (28)$$

Utilizzando i coefficienti di C-G si può verificare che la matrice $M_{if}^{(de)}$ si annulla quando L ed L' non soddisfano la diseuguaglianza

$$|l - 1| \leq l' \leq l + 1 \quad (29)$$

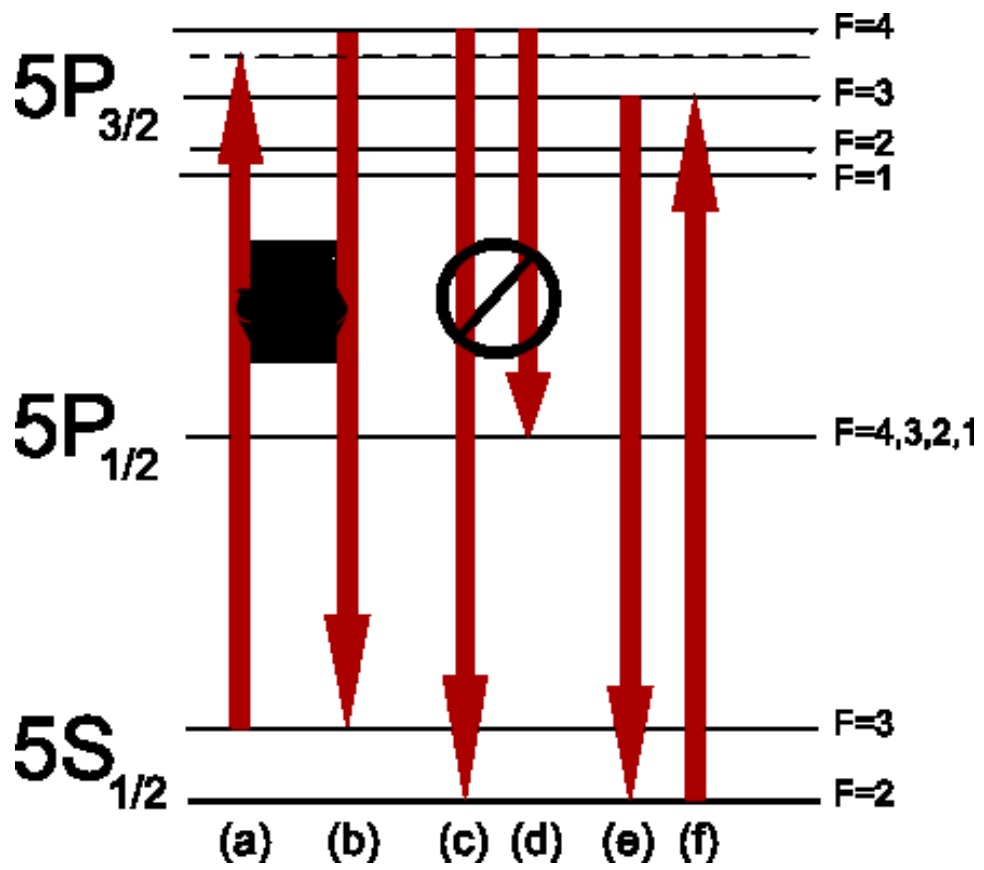


Figure 2: Struttura iperfine delle transizioni del Rb utilizzate nel raffreddamento laser

da cui discendono per campi polarizzati sia linearmente che circolarmente le seguenti regole di selezione

$$\text{dipolo elettrico elio} \begin{cases} \Delta l = 0, \pm 1 \\ \Delta m_l = 0, \pm 1 \end{cases} \quad (30)$$

Inoltre va esclusa la transizione

$$l = 0 \leftrightarrow l' = 0 \quad (31)$$

In particolare per $l_2 = 0$ e $l_1 = 1$ (caso dell'elio)

$$M_{de\ if} = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \wp_{n1,g} \langle 1000 | 10 \rangle \langle 0000 | 00 \rangle = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \wp_{n1,g} \quad (32)$$

Per transizioni tra stati di tripletto la (27) va sostituita da

$$\begin{aligned} M_{de\ if} &= \frac{\langle \gamma l l_1 l_2 m_l | - \langle \gamma l l_2 l_1 m_l |}{\sqrt{2}} (\wp_{1z} + \wp_{2z}) \frac{|\gamma' l' l'_1 l'_2 m_l\rangle - |\gamma' l' l'_2 l'_1 m_l\rangle}{\sqrt{2}} \\ &= \langle \gamma l l_1 l_2 m_l |_{\wp_{1z}} |\gamma' l' l'_1 l'_2 m_l\rangle - \langle \gamma l l_1 l_2 m_l |_{\wp_{1z}} |\gamma' l' l'_2 l'_1 m_l\rangle \end{aligned} \quad (33)$$

Quando cambia un solo orbitale (p.e. $l_2 = l'_2$) quest'ultima espressione si riduce alla (28).

Gli spettri degli elementi alcalino-terrosi sono abbastanza simili a quello dell'elio. Anche per questi in prima approssimazione possiamo individuare uno *spettro di singoletto ed uno di tripletto*. A differenza, comunque, dell'elio, si osservano anche *linee di intercombinazione* (meno intense delle altre) che collegano stati di tripletto a stati di singoletto. Inoltre l'interazione di spin-orbita separa ogni livello di tripletto in tre sottolivelli. In particolare una transizione tra un generico livello e quello fondamentale di tripletto 3S_1 si separa in un doppietto a causa dell'accoppiamento spin-orbita.

Exercise 17 Calcolare l'elemento di matrice $M_{de\ if}$ per transizioni tra stati di singoletto dell'elio in cui cambia un solo orbitale ($l_2 = l'_2$) e $l'_1 = l_1 - 1$. Considerare in particolare la transizione ($l_2 = 0, l_1 = 1, l = 1$) \longleftrightarrow ($l_2 = 0, l'_1 = 0, l' = 0$)

Soluzione: Per transizioni tra stati di singoletto si può ignorare il contributo degli spin, utilizzando funzioni d'onda spaziali simmetriche rispetto ai due elettroni. Se nella transizione cambia un solo orbitale, si ha per un'onda polarizzata lungo l'asse z

$$\begin{aligned} M_{de\ if} &= \langle \gamma l l_1 l_2 m_l |_{\wp_{1z}} |\gamma' l', l_1 - 1, l_2 m_l\rangle + \langle \gamma l l_2 l_1 m_l |_{\wp_{1z}} |\gamma' l' l_2, l_1 - 1, m_l\rangle \\ &= \wp_{\gamma l, \gamma', l-1} \sum_{m=-l_2}^{l_2} \langle l_1 l_2, m_l - m, m | l m_l \rangle \langle l_1 - 1, l_2, m_l - m, m | l' m_l \rangle \\ &\quad \times \langle l_1, m_l - m | \hat{\phi} \cdot \hat{z} | l_1 - 1, m_l - m \rangle \end{aligned}$$

D'altra parte

$$\langle l_1, m_l - m | \hat{\phi} \cdot \hat{z} | l_1 - 1, m_l - m \rangle = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sqrt{\frac{l_1^2 - m_l^2}{(2l_1)^2 - 1}}$$

In particolare per $l_2 = 0$ si ha $l = l_1, m_l = m_1$ e $l' = l'_1, m'_l = m'_1$.

$$\begin{aligned} M_{de\ if} &= \langle \gamma l l_1 l_2 m_l | \wp_{1z} | \gamma' l', l_1 - 1, l_2 m_l \rangle + \langle \gamma l l_2 l_1 m_l | \wp_{1z} | \gamma' l' l_2, l_1 - 1, m_l \rangle \\ &= \wp_{\gamma l, \gamma', l-1} \langle l_1 0 m_l 0 | l m_l \rangle \langle l_1 - 1, 0 m_l 0 | l_1 - 1, m_l \rangle \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sqrt{\frac{l_1^2 - m_l^2}{(2l_1)^2 - 1}} \end{aligned}$$

Ne discende per la transizione $(l_2 = 0, l_1 = 1, l = 1) \longleftrightarrow (l_2 = 0, l'_1 = 0, l' = 0)$

$$M_{de\ if} = \wp_{\gamma l, \gamma', 0} \langle 1000 | 10 \rangle \langle 0000 | 00 \rangle \frac{1}{\sqrt{4\pi}}$$

2.2 Regole di selezione per transizioni atomiche

Exercise 18 Ricavare le regole di selezione per transizioni di dipolo elettrico, magnetico e quadrupolo in assenza di accoppiamento LS

Soluzione: Dalle proprietà dei coefficienti CG $\langle l' 1 m_l' q | l m_l \rangle$ e $\langle l' 2 m_l' q | l m_l \rangle$ relativi a transizioni di dipolo e quadrupolo seguono le seguenti regole di selezione

$$\begin{aligned} \text{dipolo elettrico} & \begin{cases} \Delta l = \pm 1 \\ \Delta m_l = 0, \pm 1 \end{cases} \\ \text{dipolo magnetico} & \begin{cases} \Delta l = 0 \\ \Delta m_l = 0, \pm 1 \end{cases} \\ \text{quadrupolo elettrico} & \begin{cases} \Delta l = 0, \pm 2 \quad (l = 0 \leftrightarrow l' = 0 \text{ proibita}) \\ \Delta m_l = 0, \pm 1, \pm 2 \end{cases} \end{aligned} \quad (34)$$

Exercise 19 Dimostrare che per transizioni di dipolo elettrico e magnetico tra livelli di struttura fine valgono le seguenti regole di selezione

$$\text{dipolo elettrico con accoppiamento LS} \begin{cases} \Delta l = \pm 1 \\ \Delta j = 0, \pm 1 \\ \Delta m_j = 0, \pm 1 \end{cases}$$

e

$$\text{dipolo magnetico con accoppiamento LS} \begin{cases} \Delta l = 0 \\ \Delta j = 0, \pm 1 \\ \Delta m_j = 0, \pm 1 \end{cases}$$

Soluzione: La formula di Sommerfeld per la struttura fine degli atomi idrogenoidi

$$E_{nk} = E_n \left[1 + \left(\frac{\alpha Z}{n} \right)^2 \left(\frac{n}{k} - \frac{3}{4} \right) \right] \quad (35)$$

fu sottoposta a verifica sperimentale da Paschen che studiò in dettaglio la struttura fine della linea $\lambda = 4686 \text{ \AA}$ dell'elio He^+ , corrispondente alla transizione $n = 4 \rightarrow n = 3$. (a) Mostrare che da (35) e dalla regola di selezione $\Delta l = \pm 1$

misure di Paschen

Ne	Ar	Kr	Xe
782	1432	5371	10537

Table 1: Separazione tra i termini P3/2 e P1/2 nei gas rari espressa in cm^{-1} .

$n \backslash k$	1	2	3	4
3/k	$-3 \left(\frac{4}{3}\right)^4$	$-\frac{3}{2} \left(\frac{4}{3}\right)^4$	$-\left(\frac{4}{3}\right)^4$	
4/k	-4	-2	$-\frac{4}{3}$	-1

Table 2: Correzioni di struttura fine previste dalla formul di Sommerfeld

risultano 5 componenti per questa riga mentre con la sostizione di k (b) Sostituendo k con $j + \frac{1}{2}$ a denominatore di $\frac{n}{k}$ nella (35) la correzione tiene conto della presenza dello spin. In tal caso le regole di selezione sono $\Delta l = \pm 1$ e $\Delta j = 0, \pm 1$. Mostrare che risultano 6 righe

(a) Dalla formula di Sommerfeld discendono i termini correttivi di struttura fine riportati in tabella

da cui, applicando le regole di selezione $\Delta l = \pm 1$, discendono le frequenze di transizione

(b) tenendo conto della sostituzione di k con $j + \frac{1}{2}$

Correzioni di struttura fine previste dalla formula corretta

measure di

da cui applicando le regole di selezione $\Delta l = \pm 1, \Delta j = 0, \pm 1$, discendono le frequenze di transizione

Paschen

Sommando le relazioni di commutazione del momento angolare e del momento di dipolo dell' i -esimo elettrone si ottiene per i momenti angolari \mathbf{j} e di dipolo φ totali

$$[j_x, \varphi_z] = -i\varphi_y, [j_y, \varphi_z] = i\varphi_x, [j_z, \varphi_z] = 0$$

Queste ultime relazioni stanno ad indicare che φ è un *operatore vettoriale* \mathbf{V} i cui elementi di matrice sono proporzionali a

$$\langle \gamma j m_j | \varphi | \gamma' j' m_{j'} \rangle = C(\gamma, \gamma', j, j') \langle j m_j | \mathbf{V} | \gamma j' m_{j'} \rangle$$

$$\begin{array}{ccccc} (4, 1) \rightarrow (3, 2) & (4, 2) \rightarrow (3, 1) & (4, 2) \rightarrow (3, 2) & (4, 3) \rightarrow (3, 2) & (4, 4) \rightarrow (3, 3) \\ 4 - \frac{3}{2} \left(\frac{4}{3}\right)^4 & 2 - 3 \left(\frac{4}{3}\right)^4 & 2 - \frac{3}{2} \left(\frac{4}{3}\right)^4 & \frac{4}{3} - \frac{3}{2} \left(\frac{4}{3}\right)^4 & 1 - \left(\frac{4}{3}\right)^4 \end{array}$$

$n \backslash k, j$	1, 1/2	2, 3/2	2, 5/2	3, 5/2	3, 7/2	4, 7/2	4, 9/2
$3 / (j + \frac{1}{2})$	$-3 \left(\frac{4}{3}\right)^4$	$-3 \left(\frac{4}{3}\right)^4 \frac{1}{2}$	$-3 \left(\frac{4}{3}\right)^4 \frac{1}{3}$	$-3 \left(\frac{4}{3}\right)^4 \frac{1}{3}$	$-3 \left(\frac{4}{3}\right)^4 \frac{1}{4}$	-1	$-\frac{8}{10}$
$4 / (j + \frac{1}{2})$	-4	-2	$-\frac{4}{3}$	$-\frac{4}{3}$	-1	-1	$-\frac{8}{10}$

Table 4: Table Caption

$$\begin{array}{lll}
(4, 1, 1/2) \rightarrow (3, 2, 3/2) & (4, 2, 3/2) \rightarrow (3, 2, 5/2) & (4, 3, 5/2) \rightarrow (3, 2, 3/2) \\
4 - 3 \left(\frac{4}{3}\right)^4 \frac{1}{2} & 2 - 3 \left(\frac{4}{3}\right)^4 \frac{1}{3} & \frac{4}{3} - 3 \left(\frac{4}{3}\right)^4 \frac{1}{2} \\
(4, 3, 5/2) \rightarrow (3, 2, 5/2) & (4, 3, 7/2) \rightarrow (3, 2, 5/2) & (4, 3, 9/2) \rightarrow (3, 3, 7/2) \\
\frac{4}{3} - 3 \left(\frac{4}{3}\right)^4 \frac{1}{3} & 1 - 3 \left(\frac{4}{3}\right)^4 \frac{1}{3} & \frac{8}{10} - 3 \left(\frac{4}{3}\right)^4 \frac{1}{4}
\end{array}$$

dove $C(\gamma, \gamma', j, j')$ è un coefficiente indipendente da $m_j, m_{j'}$. Ne segue che per φ valgono le regole di selezione di un operatore vettoriale, che a loro volta coincidono con quelle di un atomo a singolo elettrone di assegnati \mathbf{j} ed m .

$$\text{dipolo elettrico atomo con molti elettroni} \begin{cases} \Delta j = 0, \pm 1 \\ \Delta m_j = 0, \pm 1 \\ j = 0 \leftrightarrow j' = 0 \text{ proibita} \end{cases} \quad (36)$$

2.2.1 Forza dell'oscillatore ed assorbimento

Exercise 20 Calcolare la forza dell'oscillatore f relativa alle transizioni (i) $2p \rightarrow 1s$ e (ii) $1s \rightarrow 3p, 2s \rightarrow 3p$ utilizzando le seguenti funzioni d'onda

Soluzione: la forza dell'oscillatore relativa ad una generica transizione è data da

$$f = \frac{2m}{3\hbar e^2} \omega_{if} |\varphi_{fi}|^2$$

Esprimendo le varie grandezze in u.a. f assume la forma

$$f = \frac{2}{3} \omega_{if} |\varphi_{fi}|^2 = 2\omega_{if} |z_{fi}|^2$$

$R_{10}(r) =$	$2 \exp(-r)$
$R_{20}(r) =$	$\frac{1}{\sqrt{2}} \left(1 - \frac{1}{2}r\right) \exp\left(-\frac{1}{2}r\right)$
$R_{21}(r) =$	$\frac{1}{2\sqrt{6}} r \exp\left(-\frac{1}{2}r\right)$
$R_{30}(r) =$	$\frac{2}{3\sqrt{2}} \left(1 - \frac{2}{3}r + \frac{2}{27}r^2\right) \exp\left(-\frac{1}{3}r\right)$
$R_{31}(r) =$	$\frac{4\sqrt{2}}{27\sqrt{3}} \left(1 - \frac{1}{6}r\right) r \exp\left(-\frac{1}{3}r\right)$

in vista dell'isotropia dell'atomo ($|\wp_{fi}|^2 = 3e^2 |x_{fi}|^2$) (i) Poiché

$$\begin{aligned} |z_{2p,1s}| &= \left| \int_0^\infty R_{1s} R_{2p} r^3 dr \right| \left| \int Y_{00} Y_{10}^* \cos \theta d\Omega \right| \\ &= \frac{1}{\sqrt{3}} \left| \int_0^\infty R_{1s} R_{2p} r^3 dr \right| = \frac{1}{\sqrt{3}} \left| \frac{1}{\sqrt{6}} \int_0^\infty \exp\left(-\frac{3}{2}r\right) r^4 dr \right| = \frac{1.29}{\sqrt{3}} \end{aligned}$$

mentre

$$\omega_{2p1s} = \frac{3}{8} u.a.$$

si ha

$$f_{2p1s} = 2\omega_{2p1s} |z_{2p1s}|^2 = \frac{3}{4} |z_{2p1s}|^2 = 0.4162$$

(ii) Per le altre transizioni $1s \rightarrow 3p$ e $2s \rightarrow 3p$ il fattore $\int Y_{00} Y_{10}^* \cos \theta d\Omega = \frac{1}{\sqrt{3}}$ resta immutato mentre si modificano i contributi radiali

$$\begin{aligned} \int_0^\infty R_{1s} R_{3p} r^3 dr &= \frac{8\sqrt{2}}{27\sqrt{3}} \int_0^\infty \left(1 - \frac{1}{6}r\right) \exp\left(-\frac{4}{3}r\right) r^4 dr = 0.516 \\ \int_0^\infty R_{2s} R_{3p} r^3 dr &= \frac{4}{27\sqrt{3}} \int_0^\infty \left(1 - \frac{1}{2}r\right) \left(1 - \frac{1}{6}r\right) \exp\left(-\frac{5}{6}r\right) r^4 dr = 3.06 \end{aligned}$$

e le frequenze

$$\begin{aligned} \omega_{1s3p} &= \frac{8}{18} u.a. \\ \omega_{2s3p} &= \frac{5}{72} u.a. \end{aligned}$$

In definitiva

$$\begin{aligned} f_{1s3p} &= .0788 \\ f_{2s3p} &= .433 \end{aligned}$$

Exercise 21 *Determinare la forza dell'oscillatore relativo alle righe della serie Lyman dell'idrogeno utilizzando la funzione generatrice $U_p(\rho, s)$ dei polinomi di Laguerre.*

Soluzione: Per calcolare l'elemento di matrice \wp_{fi} per una transizione della serie Lyman ($1, 0 \rightarrow n, 1$) partiamo dalla parte radiale delle funzioni d'onda

$$R_{nl}(r) = N_{nl} e^{-w/2} w^l L_{n+l}^{2l+1}(w) \quad w = \frac{2}{na_0} r$$

Pertanto

$$\begin{aligned} R_{n1}(r) &= N_{n1} \frac{2}{na_0} e^{-r/(na_0)} r L_{n+1}^3\left(\frac{2}{na_0} r\right) \\ R_{10}(r) &= N_{10} e^{-r/a_0} L_1\left(\frac{2}{a_0} r\right) \end{aligned}$$

con

$$N_{10} = \frac{2}{a_0^{3/2}}$$

$$N_{n1} = \frac{2}{a_0^{3/2}} \frac{1}{n^2} \sqrt{\frac{(n-2)!}{[(n+1)!]^3}}$$

Ponendo $\frac{2}{a_0} r = \rho$ l'elemento di matrice $\int_0^\infty R_{10}(r) R_{n1}(r) r^3 dr$ diventa

$$\int_0^\infty R_{10}(r) R_{n1}(r) r^3 dr = \frac{1}{n} \left(\frac{a_0}{2}\right)^4 N_{n1} N_{10} \int_0^\infty \exp\left(-\frac{n+1}{2n}\rho\right) L_1(\rho) L_{n+1}^3\left(\frac{\rho}{n}\right) \rho^4 d\rho$$

Tenendo conto della funzione generatrice

$$U_p(\rho, s) = \frac{(-s)^p e^{-\rho s/(1-s)}}{(1-s)^{p+1}} = \sum_{q=p}^\infty \frac{L_q^p(\rho)}{q!} s^q$$

esprimiamo i polinomi di Laguerre $L_q^p(\rho)$ nella forma

$$L_q^p(\rho) = \frac{\partial^q}{\partial s^q} \frac{(-s)^p \exp\left(-\rho \frac{s}{1-s}\right)}{(1-s)^{p+1}} \Bigg|_{s=0}$$

dimodochè

$$\begin{aligned} & \int \exp\left(-\frac{n+1}{2n}\rho\right) L_{n+1}^3\left(\frac{\rho}{n}\right) L_1^1(\rho) \rho^4 d\rho \\ &= \int \exp\left(-\frac{n+1}{2n}\rho\right) \frac{\partial^{n+1}}{\partial s^{n+1}} \frac{(-s)^3 e^{-\rho s/n(1-s)}}{(1-s)^4} \Bigg|_{s=0} \frac{\partial}{\partial s'} \frac{(-s') e^{-\rho s'/(1-s')}}{(1-s')^2} \Bigg|_{s'=0} \rho^4 d\rho \\ &= 4! \frac{\partial^{n+1}}{\partial s^{n+1}} \frac{s^3}{(1-s)^4} \left(\frac{n+1}{2n} + \frac{s}{n(1-s)}\right)^{-5} \Bigg|_{s=0} \end{aligned}$$

per cui

$$\int_0^\infty R_{10}(r) R_{n1}(r) r^3 dr = \frac{1}{2} a_0 \frac{1}{n^3} \sqrt{\frac{(n-2)!}{[(n+1)!]^3}} 4! \frac{\partial^{n+1}}{\partial s^{n+1}} \frac{s^3}{(1-s)^4} \left(\frac{n+1}{2n} + \frac{s}{n(1-s)}\right)^{-5} \Bigg|_{s=0}$$

Exercise 22 Un fascio di luce UV a 256 nm attraversa una cella lunga 1 mm e contenente una soluzione di benzene .050M. Tenendo conto che l'intensità si riduce del 16% calcolare l'assorbanza $A = \kappa [C_6H_6] l / \ln 10$ e la trasmittanza $T = 10^{-A}$.

Exercise 23 Una transizione del benzene a 256 nm presenta un coefficiente di assorbimento molare $\varepsilon = 160 \text{ cm}^2 \text{ Vita media radiativa}$.

Exercise 24 Secondo la formula di Larmor la potenza irradiata da una particella è proporzionale al quadrato dell'accelerazione,

$$P = \frac{2}{3} \frac{e^2 a^2}{4\pi\epsilon_0 c^3} \quad (37)$$

A livello atomico l'accelerazione va calcolata quantisticamente sostituendo il valor medio $\overline{a^2}$ col valore di aspettazione $\langle \psi | a^2(t) | \psi \rangle$ con $a(t)$ operatore accelerazione nella rappresentazione di Heisenberg. Alla luce di questa relazione si determini il tempo di decadimento radiativo per l'elettrone dell'atomo di idrogeno in un livello eccitato.

Soluzione: Tenuto conto della relazione tra un generico operatore \mathcal{O} ed il suo corrispondente nella rappresentazione di Heisenberg,

$$\mathcal{O}(t) = e^{-i\mathcal{H}t/\hbar} \mathcal{O} e^{i\mathcal{H}t/\hbar}$$

l'accelerazione è data da

$$\mathbf{a}(t) = \frac{1}{m} \frac{\partial}{\partial t} \mathbf{p}(t) = -i \frac{1}{m\hbar} [\mathcal{H}, \mathbf{p}(t)]$$

Pertanto il valor medio quadratico di $a(t)$

$$\begin{aligned} \overline{\langle i | a^2(t) | i \rangle} &= \frac{1}{m^2 \hbar^2} \langle i | [[\mathcal{H}, \mathbf{p}(t)] \cdot [\mathcal{H}, \mathbf{p}(t)]] | i \rangle \\ &= \frac{1}{m^2 \hbar^2} \sum_f \langle i | [[\mathcal{H}, \mathbf{p}(t)] | f \rangle \cdot \langle f | [[\mathcal{H}, \mathbf{p}(t)]] | i \rangle \\ &= \frac{1}{m^2} \sum_f \omega_{if}^2 P_{if}^2 \end{aligned}$$

D'altra parte

$$\frac{1}{m} \mathbf{p}(t) = i\hbar^{-1} [\mathcal{H}, \mathbf{r}(t)]$$

per cui

$$\frac{1}{m} \mathbf{p}_{if}(t) = i\omega_{if} \mathbf{r}_{if}(t)$$

Pertanto

$$\overline{\langle i | a^2(t) | i \rangle} = \sum_f \omega_{if}^4 r_{if}^2$$

e

$$\frac{1}{\tau_{if}} = \frac{P}{\hbar\omega_{if}} = \frac{2}{3} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \hbar c^3} \omega_{if}^3 r_{if}^2 = \frac{2}{3} \alpha \omega_{if} \left(\frac{\omega_{if} r_{if}}{c} \right)^2 .$$

Exercise 25 Calcolare la vita media radiativa del livello 3s dell'idrogeno.

Soluzione: poiché il livello $3s$ non può decadere radiativamente direttamente al livello fondamentale dobbiamo considerare due processi in cascata: $3s \rightarrow 2p \rightarrow 1s$

$$\begin{aligned}\frac{d}{dt}n_{3s} &= -\frac{1}{\tau_{3s-2p}}n_{3s} \\ \frac{d}{dt}n_{2p_0} &= \frac{1}{\tau_{3s-2p}}n_{3s} - \frac{1}{\tau_{2p-1s}}n_{2p_0} \\ \frac{d}{dt}n_{1s} &= \frac{1}{\tau_{2p-1s}}n_{2p_0}\end{aligned}$$

Pertanto

$$\begin{aligned}n_{3s}(t) &= n_{3s}(0) e^{-t/\tau_{3s-2p}} \\ n_{2p_0}(t) &= n_{3s}(0) \frac{\tau_{2p-1s}}{\tau_{3s-2p} - \tau_{2p-1s}} \left(e^{-t/\tau_{3s-2p}} - e^{-t/\tau_{2p-1s}} \right) \\ n_{1s}(t) &= \frac{n_{3s}(0)}{\tau_{3s-2p} - \tau_{2p-1s}} \left[\tau_{3s-2p} \left(1 - e^{-t/\tau_{3s-2p}} \right) - \tau_{2p-1s} \left(1 - e^{-t/\tau_{2p-1s}} \right) \right]\end{aligned}$$

D'altra parte tenendo conto della relazione

$$\tau_{fi} \omega_{fi}^2 |f_{fi}| = \frac{m_e c^2}{2\alpha \hbar}.$$

con f_{fi} forza dell'oscillatore si ha

$$\frac{\tau_{3s-2p}}{\tau_{2p-1s}} = \left(\frac{\omega_{2-1}}{\omega_{3-2}} \right)^2 \frac{|f_{2p-1s}|}{|f_{3s-2p}|} = 98.66$$

Poiché τ_{2p-1s} è molto più piccolo di τ_{3s-2p} il termine $e^{-t/\tau_{2p-1s}}$ decade rapidamente e le popolazioni dei tre livelli sono date con buona approssimazione da

$$\begin{aligned}n_{3s}(t) &= n_{3s}(0) e^{-t/\tau_{3s-2p}} \\ n_{2p_0}(t) &= n_{3s}(0) \frac{\tau_{2p-1s}}{\tau_{3s-2p} - \tau_{2p-1s}} e^{-t/\tau_{3s-2p}} \\ n_{1s}(t) &= n_{3s}(0) \left[1 - \frac{\tau_{3s-2p}}{\tau_{3s-2p} - \tau_{2p-1s}} e^{-t/\tau_{3s-2p}} \right]\end{aligned}$$

Ne discende che il tempo di decadimento radiativo è dato con buona approssimazione da $\tau_{3s-2p} = 98.6 \cdot \tau_{2p-1s} = 160 \text{ n sec}$

Exercise 26 Una lampada di mercurio emette a 240 nm con una larghezza di riga relativa di 10^{-5} . Assumendo un flusso emesso di 1 kw/m^2 stimare il rapporto tra i processi di emissione spontanea e stimolata

3 Interazione con le fluttuazioni del vuoto

3.1 Quantizzazione del potenziale vettore

Exercise 27 Quantizzare il potenziale vettore relativo (a) ad un campo confinato in un volume finito, (b) nell'intero spazio libero

Soluzione: (a) Il potenziale vettore \mathbf{A} di un campo confinato in una cavità di volume V è un operatore espresso da:

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}, t) = \sum_m \sqrt{\frac{\hbar}{2\varepsilon_0\omega_m}} \left(\mathbf{u}_m(\mathbf{r}) e^{-i\omega_m t} a_{i,m} + \mathbf{u}_m^*(\mathbf{r}) e^{i\omega_m t} \hat{\epsilon}_{i,m}^* a_{i,m}^\dagger \right)$$

$\mathbf{u}_m(\mathbf{r})$ è un modo di oscillazione della cavità, soluzione dell'equazione di Helmholtz

$$\left[\nabla^2 + \left(\frac{\omega_m}{c} \right)^2 \right] \mathbf{u}_m(\mathbf{r}) = 0$$

che soddisfa opportune condizioni al contorno sulle pareti delle cavità. Inoltre $\mathbf{u}_m(\mathbf{r})$ risulta normalizzato su V ,

$$\int |\mathbf{u}_m(\mathbf{r})|^2 d^3\mathbf{r} = 1$$

Ogni modo di oscillazione corrisponde ad un oscillatore armonico di frequenza ω_m . $a_m^\dagger, a_{i,m}$ sono operatori adimensionali di creazione e distruzione

$$\begin{aligned} [a_m, a_{m'}] &= [a_m^\dagger, a_{m'}^\dagger] = 0 \\ [a_m, a_{m'}^\dagger] &= \delta_{mm'} \end{aligned}$$

Per $\frac{\omega_m}{c} \sqrt[3]{V} \gg 1$ i modi si possono bene approssimare con onde piane

$$\mathbf{u}_m(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} \hat{\epsilon}_{i,m} e^{i\mathbf{k}_m \cdot \mathbf{r}}$$

di vettori d'onda \mathbf{k}_m , frequenza $\omega_m = ck_m$, polarizzazioni $\hat{\epsilon}_{i,m}$, con $i = 1, 2$, mutuamente ortogonali a \mathbf{k}_m . Pertanto si ha

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^2 \sum_m \sqrt{\frac{\hbar}{2V\varepsilon_0\omega_m}} \left(\hat{\epsilon}_{i,m} e^{i\mathbf{k}_m \cdot \mathbf{r} - i\omega_m t} a_{i,m} + e^{-i\mathbf{k}_m \cdot \mathbf{r} + i\omega_m t} \hat{\epsilon}_{i,m}^* a_{i,m}^\dagger \right) \quad (38)$$

I modi sono associati al prodotto di stati di Fock

$$\prod_{i,m} |\hat{\epsilon}_{i,m}, n_{i,m}\rangle \otimes \dots$$

e numeri di fotoni $n_{i,m}$.

(b) Se si fa tendere V all'infinito la somma sui modi discreti si riduce ad un integrale sul vettore d'onda

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{2(2\pi)^3} \sqrt{\frac{\hbar}{2\varepsilon_0}} \int \frac{d^3\mathbf{k}}{\sqrt{\omega_{\mathbf{k}}}} \sum_i \left(\hat{\epsilon}_{i\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r} - i\omega_{\mathbf{k}}t} a_i(\mathbf{k}) + e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r} + i\omega_{\mathbf{k}}t} \hat{\epsilon}_{i\mathbf{k}}^* a_i^\dagger(\mathbf{k}) \right) \quad (39)$$

dove

$$\begin{aligned} [a_i(\mathbf{k}), a_{i'}(\mathbf{k}')] &= [a_i^\dagger(\mathbf{k}), a_{i'}^\dagger(\mathbf{k}')] = 0 \\ [a_i(\mathbf{k}), a_{i'}^\dagger(\mathbf{k}')] &= \delta_{ii'} \delta^{(3)}(\mathbf{k} - \mathbf{k}') \end{aligned}$$

3.2 Lamb shift

Exercise 28 Analizzare l'interazione

$$\mathcal{V}_{int} = \frac{|e|\hbar}{m_e} \mathbf{p} \cdot \mathbf{A} \quad (40)$$

dell'elettrone dell'atomo H con le fluttuazioni del campo elettromagnetico del vuoto, con \mathbf{A} potenziale vettore relativo a (a) ad una cavità di volume V e (b) allo spazio libero.

Soluzione: La correzione all'energia del livello atomico n^5 è data da

$$\Delta E_n = \sum_{|f; \hat{\epsilon}_{i,m}, 1_{i,m}\rangle} \frac{|\langle n; 0 | \mathcal{V}_{int} | f; \hat{\epsilon}_{i,m}, 1_{i,m} \rangle|^2}{E_n - E_f - \hbar\omega_m}$$

dove la somma è estesa a tutti gli stati $|f\rangle$ accoppiati a $|n\rangle$ dall'interazione di dipolo \mathcal{V}_{int} . Utilizzando per \mathbf{A} l'espressione (38) e tenendo conto dell'espressione

$$\begin{aligned} & \left| \langle n; 0 | \mathbf{p} \cdot \left(\hat{\epsilon}_{i,m} e^{-i\omega_m t + i\mathbf{k}_m \cdot \mathbf{r}} a_{i,m} + e^{i\omega_m t - i\mathbf{k}_m \cdot \mathbf{r}} \hat{\epsilon}_{i,m}^* a_{i,m}^\dagger \right) | f; \hat{\epsilon}_{i,m}, 1_{i,m} \rangle \right|^2 \\ &= \langle n | \mathbf{p} | f \rangle \cdot \hat{\epsilon}_{i,m} \hat{\epsilon}_{i,m}^* \cdot \langle f | \mathbf{p} | n \rangle \end{aligned}$$

si ha

$$\Delta E_n = e^2 \frac{\hbar}{2\varepsilon_0 V} \sum_{|f\rangle} \sum_{|\hat{\epsilon}_{i,m}, 1_{i,m}\rangle} \frac{1}{E_n - E_f - \hbar\omega_m} \frac{1}{\omega_m} \langle n | \frac{\mathbf{p}}{m_e} | f \rangle \cdot \hat{\epsilon}_{i,m} \hat{\epsilon}_{i,m}^* \cdot \langle f | \frac{\mathbf{p}}{m_e} | n \rangle$$

D'altra parte le polarizzazioni $\hat{\epsilon}_{i,m}$ dei modi sono distribuite isotropicamente sull'angolo solido 4π : pertanto si ha

$$\overline{\hat{\epsilon}_{i,m} \hat{\epsilon}_{i,m}^*} = \frac{2}{3} \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

⁵H. A. Bethe, Phys. Rev. 72, 339 (1947)

poichè

$$\overline{2\cos^2\theta} = \int_{-1}^1 x^2 dx = \frac{2}{3}$$

Ne discende

$$\Delta E_n = e^2 \frac{\hbar}{3\varepsilon_0 V} \sum_{|f\rangle} \sum_m \frac{1}{E_n - E_f - \hbar\omega_m} \frac{1}{\omega_m} \left| \langle n | \frac{\mathbf{p}}{m_e} | f \rangle \right|^2 \quad (41)$$

(b) Per un atomo nello spazio libero si utilizza per \mathbf{A} l'espressione (39) per cui (41) si modifica in

$$\begin{aligned} \Delta E_n &= e^2 \frac{\hbar}{3\varepsilon_0 4\pi c^3} \sum_{|f\rangle} \int \frac{\omega d\omega}{E_n - E_f - \hbar\omega} \left| \langle n | \frac{\mathbf{p}}{m_e} | f \rangle \right|^2 \\ &= \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 \hbar c} \frac{1}{3} \left(\frac{\hbar}{c} \right)^2 \sum_{|f\rangle} \int \frac{\omega_k d\omega_k}{E_n - E_f - \hbar\omega_k} \left| \langle n | \frac{\mathbf{p}}{m_e} | f \rangle \right|^2 \\ &= \frac{\alpha}{3} \left(\frac{\hbar}{c} \right)^2 \sum_{|f\rangle} \int \frac{\omega d\omega}{E_n - E_f - \hbar\omega} \left| \langle n | \frac{\mathbf{p}}{m_e} | f \rangle \right|^2 \end{aligned}$$

L'integrale così ottenuto risulta divergente. D'altra parte sottraendo a ΔE_n l'energia ΔE_F

$$\Delta E_F = -\frac{\alpha}{3\hbar} \left(\frac{\hbar}{c} \right)^2 \int \left(\frac{p}{m_e} \right)^2 d\omega$$

dell'elettrone libero nel campo \mathbf{A} elettrone libero ("free"), e troncando l'integrazione ad una frequenza massima si ha

$$\delta E_n = \Delta E_n - \Delta E_F = \frac{\alpha}{3} \frac{\hbar}{c^2} \sum_{|f\rangle} \int^{\omega_{\max}} \frac{(E_n - E_f) d\omega}{E_n - E_f - \hbar\omega} \left| \langle n | \frac{\mathbf{p}}{m_e} | f \rangle \right|^2$$

Tenendo conto del commutatore

$$\frac{\mathbf{p}}{m_e} = i\hbar^{-1} [\mathcal{H}, \mathbf{r}]$$

e ponendo

$$\hbar\omega_{\max} = m_e c^2$$

si perviene alla seguente espressione

$$\begin{aligned} \delta E_n &= \Delta E_n - \Delta E_F = \frac{\alpha}{3} \frac{1}{\hbar c^2} \sum_{|f\rangle} \int^{\omega_{\max}} \frac{(E_n - E_f)^3 d\omega}{E_n - E_f - \hbar\omega} |\langle n | \mathbf{r} | f \rangle|^2 \\ &= \frac{\alpha}{3} \frac{1}{\hbar c^2} \sum_{|f\rangle} (E_n - E_f) |\langle n | \mathbf{r} | f \rangle|^2 \ln \frac{m_e c^2}{E_n - E_f} \\ &= \alpha^3 \frac{1}{3} \hbar \left(\frac{4\pi\varepsilon_0}{e} \right)^2 \sum_{|f\rangle} (E_n - E_f) |\langle n | \mathbf{r} | f \rangle|^2 \ln \frac{m_e c^2}{E_n - E_f} \end{aligned}$$

3.3 Analisi quantistica del decadimento radiativo

Il problema del decadimento radiativo può essere affrontato oltre che con le considerazioni di Einstein basate sullo spettro del corpo nero anche come un caso particolare di evoluzione di un sistema atomico che interagisce con le fluttuazioni del vuoto

Exercise 29 Si consideri il decadimento di un elettrone atomico dovuto all'accoppiamento con le fluttuazioni del vuoto. Si calcoli l'operatore di evoluzione $\mathcal{U}_{i \rightarrow f}(t, 0)$ al primo ordine in $\mathcal{V}_{int} = \frac{|e|}{m_e} \mathbf{p} \cdot \mathbf{A}$

Soluzione: Tenuto conto dell'Hamiltoniana e del potenziale espressi in u.a.

$$\begin{aligned}\mathcal{H} &= \mathcal{H}_{at} + \sum_k \omega_k a_k a_k^\dagger \\ \mathcal{V}_{int} &= -\frac{e}{m_e} \mathbf{p} \cdot \sum_k \left(\hat{\epsilon}_k a_k + \hat{\epsilon}_k^* a_k^\dagger \right)\end{aligned}$$

si ha

$$\begin{aligned}e^{-i\mathcal{H}(t-t')}\mathcal{V}(t')e^{-i\mathcal{H}t'} &= -\frac{e}{m_e} e^{-i\mathcal{H}_{at}(t-t')} \mathbf{p} e^{-i\mathcal{H}_{at}t'} \\ &\cdot \sum_k e^{-i\omega_k a_k a_k^\dagger (t-t')} \left(\hat{\epsilon}_k a_k + \hat{\epsilon}_k^* a_k^\dagger \right) e^{-i\omega_k a_k a_k^\dagger t'}\end{aligned}$$

D'altra parte si può dimostrare che

$$\left(\hat{\epsilon}_k a_k + \hat{\epsilon}_k^* a_k^\dagger \right) e^{-i\omega_k a_k a_k^\dagger t'} = e^{-i\omega_k a_k a_k^\dagger t'} \left(\hat{\epsilon}_k e^{-i\omega_k t'} a_k + e^{i\omega_k t'} \hat{\epsilon}_k^* a_k^\dagger \right)$$

per cui

$$e^{-i\mathcal{H}(t-t')}\mathcal{V}(t')e^{-i\mathcal{H}t'} = -\frac{e}{m_e} e^{-i\mathcal{H}_{rad}t} e^{-i\mathcal{H}_{at}(t-t')} \mathbf{p} e^{-i\mathcal{H}_{at}t'} \sum_k \left(\hat{\epsilon}_k e^{-i\omega_k t'} a_k + e^{i\omega_k t'} \hat{\epsilon}_k^* a_k^\dagger \right)$$

Per uno stato iniziale vuoto del campo $\left(\prod_k |n_k = 0\rangle \right)$ solo i contributi di a_k^\dagger sopravvivono e si ha

$$\begin{aligned}\mathcal{U}_{i \rightarrow f}(t, 0) &= e^{-i(E_f - E_i)t} - i \int_0^t \langle f | e^{-i\mathcal{H}(t-t')}\mathcal{V}(t')e^{-i\mathcal{H}t'} | i \rangle dt' \\ &= e^{-i(E_f - E_i)t} + i \frac{e}{m_e} \mathbf{p}_{if} \cdot \sum_k \hat{\epsilon}_k^* e^{i\omega_k t} \int_0^t e^{-i(\omega_k + E_f - E_i)(t-t')} dt' \\ &= e^{-i(E_f - E_i)t} + i \frac{e}{m_e} \mathbf{p}_{if} \cdot \sum_k \hat{\epsilon}_k^* e^{i\frac{\omega_k - E_f + E_i}{2}t} \frac{\sin\left(\frac{\omega_k - E_f + E_i}{2}t\right)}{\omega_k + E_f - E_i}.\end{aligned}$$

4 Campi molto intensi

Exercise 30 Per un atomo di idrogeno sottoposto ad un potenziale vettore $\mathbf{A}(t)$ uniforme l'equazione di Schrödinger dipendente dal tempo della funzione d'onda dell'elettrone assume la forma

$$i \frac{\partial}{\partial t} \psi(\mathbf{r}, t) = \left(\frac{1}{2} \mathbf{p}^2 + \mathbf{A}(\mathbf{r}, t) \cdot \mathbf{p} + \frac{1}{2} \mathbf{A}^2(t) - \frac{1}{r} \right) \psi(\mathbf{r}, t) \quad (42)$$

a) Dimostrare che moltiplicando ψ per il seguente fattore di fase

$$\psi(\mathbf{r}, t) \rightarrow \varphi(\mathbf{r}, t) = \underbrace{\exp\left(-i \frac{1}{2} \int^t \mathbf{A}^2(t') dt'\right)}_{\text{fattore di gauge}} \psi(\mathbf{r}, t)$$

scompare dall'Eq. (42) il termine in \mathbf{A}^2

$$i \frac{\partial}{\partial t} \varphi(\mathbf{r}, t) = \left(\frac{1}{2} \mathbf{p}^2 + \mathbf{A}(t) \cdot \mathbf{p} - \frac{1}{r} \right) \varphi(\mathbf{r}, t)$$

b) rimuovere il termine $\mathbf{A}(t) \cdot \mathbf{p}$ introducendo il vettore

$$\mathbf{r}_e(t) = \int_{-\infty}^t \mathbf{A}(t') dt'$$

e dimostrando le relazioni

$$\begin{aligned} e^{i\mathbf{r}_e(t) \cdot \mathbf{p}} \mathbf{r} e^{-i\mathbf{r}_e(t) \cdot \mathbf{p}} &= \mathbf{r} - \mathbf{r}_e(t) \\ i e^{i\mathbf{r}_e(t) \cdot \mathbf{p}} \frac{\partial}{\partial t} e^{-i\mathbf{r}_e(t) \cdot \mathbf{p}} &= \mathbf{A} \cdot \mathbf{p} + i \frac{\partial}{\partial t} \end{aligned}$$

c) introdurre la funzione d'onda ψ_{K-H}

$$\psi_{K-H}(\mathbf{r}, t) = \underbrace{\exp[i \mathbf{r}_e(t) \cdot \mathbf{p}]}_{\text{trasf. gauge di Kramers-Herrenberg}} \varphi(\mathbf{r}, t) \quad (43)$$

dimostrando che essa soddisfa l'equazione d'onda

$$\left[\frac{1}{2} \mathbf{p}^2 - \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_e(t)|} \right] \psi_{K-H} = i \frac{\partial}{\partial t} \psi_{K-H}$$

che si presenta molto simile a quello dell'elettrone in assenza di campo.

In conclusione, attraverso la trasformazione di gauge (43) introdotta da Kramers ed Herrenberg, si elimina il potenziale vettore dall'Hamiltoniana facendo oscillare la posizione in cui si calcola $\frac{1}{r}$ ($\frac{1}{r} \rightarrow \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_e(t)|}$).

4.0.1 Transizioni a due fotoni nell'idrogeno

Exercise 31 La transizione 1s-2s risulta proibita nell'atomo di idrogeno. In tal caso si deve estendere l'espressione dell'operatore evoluzione $\mathcal{U}'(t, 0) = \exp\left(\frac{i}{\hbar}\mathcal{H}_0 t\right)\mathcal{U}(t, 0)$

$$\mathcal{U}'(t, 0) \simeq 1 - \frac{i}{\hbar} \int_0^t \mathcal{V}'(t') dt'$$

con

$$\mathcal{V}'(t) = \exp\left(\frac{i}{\hbar}\mathcal{H}_0 t\right)\mathcal{V}(t)\exp\left(-\frac{i}{\hbar}\mathcal{H}_0 t\right)$$

e

$$\mathcal{V}(t) = -i \frac{eE_0}{m\omega} \cos(\omega t) p_z$$

includendovi transizioni del secondo ordine

$$\mathcal{U}'(t, 0) \simeq 1 - \frac{i}{\hbar} \int_0^t \mathcal{V}'(t') dt' - \frac{1}{\hbar^2} \int_0^t \mathcal{V}'(t') dt' \int_0^{t'} \mathcal{V}'(t'') dt''$$

Pertanto, per transizioni proibite al 1 ordine $\mathcal{U}'_{if}(t, 0)$ si riduce a

$$\mathcal{U}'_{if}(t, 0) \simeq -\frac{1}{\hbar^2} \int_0^t \int_0^{t'} \langle f | \mathcal{V}'(t') \mathcal{V}'(t'') | i \rangle dt' dt''$$

per cui

$$P_{i \rightarrow f}(t) = |\langle f | \mathcal{U}(t, 0) | i \rangle|^2 = \left| \frac{1}{\hbar^2} \int_0^t \int_0^{t'} \langle f | \mathcal{V}'(t') \mathcal{V}'(t'') | i \rangle dt' dt'' \right|^2$$

Studiare la probabilità di transizione 1s-2s in funzione del tempo.

Soluzione: L'elemento di matrice $\langle 2s | \mathcal{U}(t, 0) | 1s \rangle$ è rappresentato dall'integrale multiplo

$$\langle 2s | \mathcal{U}(t, 0) | 1s \rangle = \frac{1}{\hbar^2} \int_0^t dt' \int_0^{t'} dt'' \langle 2s | e^{i\mathcal{H}_0 t'} \mathcal{V}(t') e^{-i\mathcal{H}_0(t'-t'')} \mathcal{V}(t'') e^{-i\mathcal{H}_0 t''} | 1s \rangle$$

Dall'espressione di $\mathcal{V}(t')$ discende

$$\begin{aligned} & \left(\frac{eE_0}{m\omega}\right)^{-2} \hbar^2 \langle 2s | \mathcal{U}(t, 0) | 1s \rangle \\ &= \int_0^t dt' \int_0^{t'} dt'' \cos(\omega t') \cos(\omega t'') \langle 2s | e^{i\mathcal{H}_0 t'} p_z e^{-i\mathcal{H}_0(t'-t'')} p_z e^{-i\mathcal{H}_0 t''} | 1s \rangle \end{aligned}$$

dove

$$\begin{aligned} & \langle 2s | p_z e^{-i\mathcal{H}_0(t'-t'')} p_z | 1s \rangle = \sum_{nl} \langle 2s | p_z | nl0 \rangle \langle nl0 | e^{-i\mathcal{H}_0(t'-t'')} p_z | 1s \rangle \\ &= \sum_n e^{\frac{i}{2n^2}(t'-t'')} \langle 2s | p_z | np \rangle \langle np | p_z | 1s \rangle \end{aligned}$$

Si ottengono così degli integrali del tipo

$$\begin{aligned}
I_{n\pm\pm} &= \int_0^t dt' \int_0^{t'} dt'' \exp\left(-\frac{i}{8}t' + \frac{i}{2}t'' + \frac{i}{2n^2}(t' - t'') \pm i\omega t' \pm i\omega t''\right) \\
&= \int_0^t dt' \int_0^{t'} dt'' \exp\left[i\left(\left(-\frac{1}{8} \pm \omega + \frac{1}{2n^2}\right)t' + \left(\frac{1}{2} - \frac{1}{2n^2} \pm \omega\right)t''\right)\right] \\
&= \frac{1}{\frac{1}{2} - \frac{1}{2n^2} \pm \omega} \left(-\frac{\exp\left[i\left(\frac{3}{8} \pm 2\omega\right)t\right] - 1}{\frac{3}{8} \pm 2\omega} + \frac{\exp\left[i\left(-\frac{1}{8} \pm \omega + \frac{1}{2n^2}\right)t\right] - 1}{-\frac{1}{8} \pm \omega + \frac{1}{2n^2}} \right)
\end{aligned}$$

e

$$\begin{aligned}
I_{n\pm\mp} &= \int_0^t dt' \int_0^{t'} dt'' \exp\left(-\frac{i}{8}t' + \frac{i}{2}t'' + \frac{i}{2n^2}(t' - t'') \pm i\omega t' \mp i\omega t''\right) \\
&= \int_0^t dt' \int_0^{t'} dt'' \exp\left[i\left(\left(-\frac{1}{8} \pm \omega + \frac{1}{2n^2}\right)t' + \left(\frac{1}{2} - \frac{1}{2n^2} \mp \omega\right)t''\right)\right] \\
&= \frac{1}{\frac{1}{2} - \frac{1}{2n^2} \mp \omega} \left(-\frac{\exp\left(i\frac{3}{8}t\right) - 1}{\frac{3}{8}} + \frac{\exp\left[i\left(-\frac{1}{8} \pm \omega + \frac{1}{2n^2}\right)t\right] - 1}{-\frac{1}{8} \pm \omega + \frac{1}{2n^2}} \right)
\end{aligned}$$

Per $\omega \simeq \frac{3}{16}$ i termini dominanti sono $I_{n\pm\pm}$

$$I_{n--} = -\frac{\exp\left[i\left(\frac{3}{16} - \omega\right)t\right] \sin\left[\left(\frac{3}{16} - \omega\right)t\right]}{\frac{5}{16} - \frac{1}{2n^2} \quad \frac{3}{16} - \omega}$$

Avremo così

$$\begin{aligned}
\left(\frac{eE_0}{m\omega}\right)^{-2} \hbar^2 \langle 2s | \mathcal{U}(t, 0) | 1s \rangle &\simeq -\frac{\exp\left[i\left(\frac{3}{16} - \omega\right)t\right]}{4} \left(\sum_n \frac{\langle 2s | p_z | np \rangle \langle np | p_z | 1s \rangle}{\frac{5}{16} - \frac{1}{2n^2}} \right) \\
&\times \frac{\sin\left[\left(\frac{3}{16} - \omega\right)t\right]}{\frac{3}{16} - \omega}
\end{aligned}$$

Ovvero $\langle 2s | \mathcal{U}(t, 0) | 1s \rangle$ assume una forma simile a quella delle transizioni di dipolo a singolo fotone

5 "Rate equations"

Exercise 32 Analizzare l'evoluzione di un sistema investito da un'onda piana

Soluzione: L'interazione di un campo e.m. con sistemi a molti livelli di energia è descritta dall'insieme delle probabilità P_n di occupazione dei singoli livelli. La variazione temporale di P_n dipenderà dalle transizioni dagli altri livelli m verso n e da quest'ultimo verso i primi, per cui

$$\frac{dP_n}{dt} = \sum_m (W_{m \rightarrow n} P_m - W_{n \rightarrow m} P_n)$$

in cui $W_{m \rightarrow n}$ il tasso di transizione dovuto al potenziale $\mathcal{V}_{m \rightarrow n}$ di interazione con l'onda piana (v. Eqq. (5)).

Se si indica con g_n la degenerazione del livello n -esimo, dipendendo $\mathcal{V}_{m \rightarrow n}$ solo dall'elemento di matrice \wp_{mn} , risulta

$$g_m W_{m \rightarrow n} = g_n W_{n \rightarrow m}$$

Pertanto, si avrà

$$\frac{dP_n}{dt} = \sum_m g_m W_{m \rightarrow n} (P_m - P_n)$$

Si consideri ora un numero elevato di n atomi per unità di volume che interagiscono col campo e.m. senza disturbarsi a vicenda. Se si moltiplica n per P_n si ottiene la densità media di atomi eccitati al livello n -esimo. Le equazioni del moto di queste popolazioni saranno simili a quelle per le P_n ,

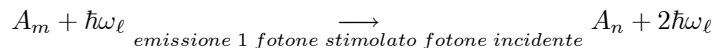
$$\frac{dn_n}{dt} = \sum_m (n_m - n_n) W_{n \rightarrow m}$$

Exercise 33 *Con riferimento all'esercizio precedente discutere le rate equations per un campo incidente del tipo corpo nero*

Soluzione: In termodinamica si descriverà il campo e.m. in termini di fotoni di diverse frequenze ω_ℓ , immaginando che ad ogni stato delle particelle corrisponda una diversa specie chimica A_m per poi rappresentarne la mutua interazione con un formalismo analogo a quello adottato per delle reazioni chimiche. L'eccitazione dal livello m a quello n è vista come una reazione in cui una particella A_m collidendo con un fotone ω_ℓ si trasforma in una particella A_n



soddisfacendo la relazione $\varepsilon_m + \omega_\ell = \varepsilon_n$ o



se $\varepsilon_n + \omega_\ell = \varepsilon_m$. Le concentrazioni n_m e n_n varieranno nel tempo con leggi del tipo

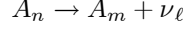
$$\frac{d}{dt} n_m = -\frac{d}{dt} n_n = -B_{m \rightarrow n} n_m \omega_\ell \rho(\omega_\ell)$$

dove $\rho(\omega_\ell) = \frac{w}{\hbar\omega_\ell}$ rappresenta il numero di fotoni per unità di volume di frequenza ω_ℓ , mentre

$$B_{m \rightarrow n} = \frac{W_{m \rightarrow n}}{\omega_\ell \rho(\omega_\ell)}$$

rappresenta il *coefficiente di velocità* della reazione.

Per completare la descrizione di questi processi si deve tener conto della reazione inversa



per $\varepsilon_m + \omega_\ell = \varepsilon_n$ in cui la specie A_n decade *spontaneamente*. Per questo processo si avrà

$$\frac{d}{dt}n_m = -\frac{d}{dt}n_n = A_{n \rightarrow m}n_n$$

Combinando i due processi otterremo

$$\frac{d}{dt}n_m = -\frac{d}{dt}n_n = A_{n \rightarrow m}n_n - B_{m \rightarrow n}n_m\omega_\ell\rho(\omega_\ell)$$

Estendendo queste considerazioni a tutte le reazioni possibili si ottiene

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt}n_m &= \sum_{\substack{n \\ E_n > E_m}} A_{n \rightarrow m}n_n - \sum_{\substack{n \\ E_m > E_n}} A_{m \rightarrow n}n_m \\ &+ \sum_{\substack{n \\ E_n > E_m \\ \omega_\ell = E_n - E_m}} B_{n \rightarrow m}n_n\omega_\ell\rho(\omega_\ell) - \sum_{\substack{n \\ E_n < E_m \\ \omega_\ell = E_m - E_n}} B_{m \rightarrow n}n_m\omega_\ell\rho(\omega_\ell) \end{aligned} \quad (44)$$

In condizioni stazionarie le derivate si annulleranno e si avrà per la generica coppia di livelli n e m , ($E_n > E_m$)

$$A_{n \rightarrow m} \cdot n_n + B_{n \rightarrow m} \cdot n_n\omega_\ell\rho(\omega_\ell) - B_{m \rightarrow n} \cdot n_m\omega_\ell\rho(\omega_\ell) = 0$$

ovvero

$$\frac{n_n}{n_m} = \frac{B_{m \rightarrow n}\omega_\ell\rho(\omega_\ell)}{A_{n \rightarrow m} + B_{n \rightarrow m}\omega_\ell\rho(\omega_\ell)}$$

o

$$\hbar\omega_\ell\rho(\omega_\ell) = \frac{A_{n \rightarrow m}n_n}{B_{n \rightarrow m}n_n - B_{m \rightarrow n}n_m}$$

Poiché $B_{m \rightarrow n}$ dipende solo dall'elemento di matrice \wp_{mn} risulta

$$g_m B_{m \rightarrow n} = g_n B_{n \rightarrow m}$$

Inoltre all'equilibrio termico

$$\frac{n_n}{n_m} = \frac{g_n}{g_m} \exp\left(-\frac{E_n - E_m}{k_B T}\right)$$

per cui

$$\hbar\omega_\ell\rho(\omega_\ell) = \frac{1}{\exp(\beta(E_n - E_m)) - 1} \frac{A_{n \rightarrow m}}{B_{m \rightarrow n}} = \frac{h\omega^3}{\pi^2 c^3} \times \frac{1}{\exp(\beta\hbar\omega) - 1}$$

avendo tenuto conto dell'espressione di $\hbar\omega_\ell\rho(\omega_\ell)$ fornita dalla formula di Planck per il corpo nero. Ne segue che $A_{f \rightarrow i}$ è legato a $B_{f \rightarrow i}$ dalla fondamentale relazione

$$A_{f \rightarrow i} = \frac{2\hbar\omega_{fi}^3}{\pi c^3} B_{f \rightarrow i} \quad (45)$$

5.0.2 Laser a rubino

Exercise 34 *Un laser può essere rappresentato come un sistema a 3 livelli, in cui 1 sta per quello fondamentale, 2 per quello superiore e 3 per il livello a cui vengono eccitati gli atomi da un fascio di pompa di intensità I_p . Quest'ultimo eccita gli atomi da 1 a 3. Dal livello 3 decadono al 2, a partire dal quale si avvia l'azione laser, che genera all'interno della cavità ottica un fascio di intensità I . Con buona approssimazione si può assumere il tasso di decadimento da 3 a 2 come proporzionale alla popolazione n_3 . Ne segue che i tassi di variazione delle varie popolazioni e dell'intensità laser I sono descritti dal sistema*

$$\begin{aligned}\frac{d}{dt}n_3 &= -I_p B_{3 \rightarrow 1} n_3 + I_p B_{1 \rightarrow 3} n_1 - (\gamma_{3 \rightarrow 2} + \gamma_{3 \rightarrow 1}) n_3 \\ \frac{d}{dt}n_2 &= -I B_{2 \rightarrow 1} n_2 + I B_{1 \rightarrow 2} n_1 - \frac{n_2}{\tau_{spont}} - \gamma_{2 \rightarrow 1} n_2 + \gamma_{3 \rightarrow 2} n_3 \\ \frac{d}{dt}n_1 &= -I B_{1 \rightarrow 2} n_1 + I B_{2 \rightarrow 1} n_2 + \gamma_{2 \rightarrow 1} n_2 + \frac{n_2}{\tau_{spont}} + I_p B_{3 \rightarrow 1} n_3 - I_p B_{1 \rightarrow 3} n_1 + \gamma_{3 \rightarrow 1} n_3 \\ \frac{d}{dt}I &= \left(-\frac{1}{\tau_{cav}} + \hbar\omega (B_{2 \rightarrow 1} n_2 - B_{1 \rightarrow 2} n_1) \right) I\end{aligned}$$

con $\gamma_{3 \rightarrow 2}, \gamma_{3 \rightarrow 1}, \gamma_{2 \rightarrow 1}$ tassi di decadimento non radiativi. A queste equazioni del moto va aggiunta la relazione di conservazione della popolazione totale

$$n = n_1 + n_2 + n_3$$

Derivare i valori stazionari di n_1, n_2 ed I in funzione dell'intensità I_p della pompa, dei tassi di decadimento $\gamma_{3 \rightarrow 2}, \gamma_{3 \rightarrow 1}$ da 3 a 2,1 e della vita media dei fotoni in cavità. Si discuta il valore di soglia dell'intensità di pompa perché il laser cominci ad oscillare assumendo $\gamma_{3 \rightarrow 2} \gg I_p B_{3 \rightarrow 1}, I_p B_{1 \rightarrow 3}, \gamma_{3 \rightarrow 1} + \gamma_{3 \rightarrow 2} \gg \gamma_{2 \rightarrow 1}$ ed utilizzando i dati tipici di un laser a rubino,

$$\begin{aligned}\tau_{cav} &= 2 \times 10^{-8} \text{ sec} \\ \tau_{spont} &= 3 \times 10^{-3} \text{ sec} \\ \omega_{laser} &= 14.422 \text{ cm}^{-1} \\ g_2 &= 2 \\ g_1 &= 4\end{aligned}$$

Soluzione: In condizioni stazionarie e sopra soglia ($I \neq 0$) deve risultare

$$\begin{aligned}\frac{I_p B_{1 \rightarrow 3}}{I_p B_{3 \rightarrow 1} + \gamma_{3 \rightarrow 2} + \gamma_{3 \rightarrow 1}} n_1 &= n_3 \\ \left(I B_{2 \rightarrow 1} + \frac{1}{\tau_{spont}} + \gamma_{2 \rightarrow 1} \right) n_2 &= \left(I B_{1 \rightarrow 2} + \frac{I_p B_{1 \rightarrow 3} \gamma_{3 \rightarrow 2}}{I_p B_{3 \rightarrow 1} + \gamma_{3 \rightarrow 2} + \gamma_{3 \rightarrow 1}} \right) n_1 \\ \hbar\omega_{12} (n_2 B_{2 \rightarrow 1} - n_1 B_{1 \rightarrow 2}) &= \frac{1}{\tau_{cav}}\end{aligned}$$

D'altra parte

$$B_{2 \rightarrow 1} = 2B_{1 \rightarrow 2}$$

e

$$\frac{\pi^2 c^3}{\hbar \omega_{12}^3} \frac{1}{\tau_{spont}} = B_{2 \rightarrow 1} \quad (46)$$

per cui

$$n_2 - \frac{n_1}{2} = \frac{\omega_{12}^2}{\pi^2 c^3} \frac{\tau_{spont}}{\tau_{cav}}$$

pertanto

$$n_1 = \left(n - \frac{\omega_{12}^2}{\pi^2 c^3} \frac{\tau_{spont}}{\tau_{cav}} \right) \left(\frac{3}{2} + \frac{I_p B_{1 \rightarrow 3}}{I_p B_{3 \rightarrow 1} + \gamma_{3 \rightarrow 2} + \gamma_{3 \rightarrow 1}} \right)^{-1}$$

e

$$I B_{2 \rightarrow 1} = \left(\frac{I_p B_{1 \rightarrow 3} \gamma_{3 \rightarrow 2}}{I_p B_{3 \rightarrow 1} + \gamma_{3 \rightarrow 2} + \gamma_{3 \rightarrow 1}} - \frac{1}{2} \frac{1}{\tau_{spont}} - \frac{1}{2} \gamma_{2 \rightarrow 1} \right) \left(\frac{\omega_{12}^2}{\pi^2 c^3} \frac{\tau_{spont}}{\tau_{cav}} \right)^{-1} n_1 - \frac{1}{\tau_{spont}} - \gamma_{2 \rightarrow 1}$$

6 Interazione coerente sistemi a due livelli

Exercise 35 Analizzare l'evoluzione di un sistema a due livelli investito da un ampo sinusoidale $E(t) = E_0 \cos(\omega_0 t)$.

Soluzione: Un sistema a due livelli associato alla coppia di funzioni d'onda $\psi_{a,b}$, e sottoposto ad un campo elettrico oscillante $E(t) = E_0 \cos(\omega_0 t)$ è descritto dalla combinazione $\psi(t) = A(t)\psi_a + B(t)\psi_b$ di autofunzioni $\psi_{a,b}$ con $A(t)$ e $B(t)$ che soddisfano il sistema di equazioni

$$\begin{aligned} i \frac{d}{dt} A(t) &= \omega_a A(t) + 2\Omega_R \cos(\omega_0 t) B(t) \\ i \frac{d}{dt} B(t) &= \omega_b B(t) + 2\Omega_R \cos(\omega_0 t) A(t) \end{aligned} \quad (47)$$

Questo sistema risulta periodico e come tale soddisfa il teorema di Floquet (v. Sez. ?? Eq. (??)). Pertanto $A(t)$ e $B(t)$ sono esprimibili come prodotti di due fattori di fase $e^{i\lambda_a t}, e^{i\lambda_b t}$ per funzioni periodiche⁶,

$$\begin{aligned} A(t) &= e^{i\lambda_a t} \sum_{n=-\infty}^{\infty} A_{2n} e^{-i2n\omega_0 t} + e^{i\lambda_b t} \sum_{n=-\infty}^{\infty} A_{2n+1} e^{-i(2n+1)\omega_0 t} \\ B(t) &= e^{i\lambda_a t} \sum_{n=-\infty}^{\infty} B_{2n+1} e^{-i(2n+1)\omega_0 t} + e^{i\lambda_b t} \sum_{n=-\infty}^{\infty} B_{2n} e^{-i2n\omega_0 t} \end{aligned} \quad (48)$$

⁶S. H. Autler et. al. loc. cit. pag. ??

Sostituendo queste espansioni nel sistema (47) si ottengono per le sequenze $B_{2n-1}, A_{2n}, B_{2n+1}, \dots$ e $A_{2n-1}, B_{2n}, A_{2n+1}, \dots$ che soddisfano le seguenti relazioni di ricorrenza

$$\begin{aligned} (L_a - 2n\omega'_0) A_{2n} &= -B_{2n-1} - B_{2n+1} \\ (L_a + \omega'_{ba} - (2n+1)\omega'_0) B_{2n+1} &= -A_{2n} - A_{2n+2} \\ (L_b - 2n\omega'_0) B_{2n} &= -A_{2n-1} - A_{2n+1} \\ (L_b - \omega'_{ba} - (2n+1)\omega'_0) A_{2n+1} &= -B_{2n} - B_{2n+2}, \end{aligned} \quad (49)$$

dove

$$\omega'_{ba} = \frac{\omega_b - \omega_a}{\Omega_R}, \quad L_{a,b} = \frac{\lambda_{a,b}}{\Omega_R} + \frac{\omega_{a,b}}{\Omega_R} = \lambda'_{a,b} + \omega'_{a,b}.$$

In particolare dalla coppia di relazioni (49-a,b) discende per $\frac{B_{2n-1}}{A_{2n}}$ la relazione di ricorrenza

$$\frac{B_{2n-1}}{A_{2n}} = -(L_a - 2n\omega'_0) + \frac{1}{L_a + \omega'_{ba} - (2n+1)\omega'_0 + \frac{A_{2n+2}}{B_{2n+1}}}$$

Reiterando rispetto a $\frac{B_{2n+1}}{A_{2n+2}}$ si arriva ad esprimere $\frac{B_{2n-1}}{A_{2n}}$ e quantità analoghe mediante le seguenti *frazioni continue*⁷

$$\begin{aligned} \frac{A_{\pm 2n}}{B_{\pm(2n-1)}} &= \frac{-1}{L_a \mp 2n\omega'_0 - \frac{1}{L_a + \omega'_{ab} \mp (2n+1)\omega'_0 - \frac{1}{L_a \mp (2n+2)\omega'_0 - \frac{1}{L_a + \omega'_{ab} \mp (2n+3)\omega'_0 \dots}}} \\ \frac{B_{\pm(2n-1)}}{A_{\pm(2n-2)}} &= \frac{-1}{L_a + \omega'_{ab} \mp (2n-1)\omega'_0 - \frac{1}{L_a \mp 2n\omega'_0 - \frac{1}{L_a + \omega'_{ab} \mp (2n+1)\omega'_0 - \frac{1}{L_a \mp (2n+2)\omega'_0 \dots}}} \end{aligned}$$

Dal momento che i denominatori di queste frazioni continue tendono ad essere dominati da termini della forma $n\omega'_0$, queste espressioni possono essere troncate per n sufficientemente elevato.

Imponendo che questi rapporti coincidano con quelli imposti da (49) per $n = 0$ si ha che L_a deve soddisfare un'equazione caratteristica rappresentata dalla somma di due frazioni continue⁸

$$\begin{aligned} L_a &= -\frac{B_{-1}}{A_0} - \frac{B_1}{A_0} \\ &= \frac{1}{L_a + \omega'_{ab} + \omega'_0 - \frac{1}{L_a + 2\omega'_0 - \dots}} \\ &\quad + \frac{1}{L_a + \omega'_{ab} - \omega'_0 - \frac{1}{L_a - 2\omega'_0 - \dots}} \end{aligned} \quad (50)$$

La seconda soluzione di esponente caratteristico λ_b si ottiene dalla precedente equazione mediante le sostituzioni $L_a \rightarrow -L_b, \lambda_a \rightarrow -\lambda_b - \omega_a - \omega_b$.

⁷v.p.e. E. T. Whittaker et al., loc. cit. pag. ??, Cap. 3

⁸le radici di questa equazione per diversi valori relativi dei parametri ω'_{ab}, ω'_0 sono analizzate da Autler et al., loc. cit. pag. ??

6.1 Perturbazione risonante

Exercise 36 Con riferimento all'esercizio precedente considerare il caso in cui $\omega_0 \approx \omega_{ab}$

Soluzione: Per $\omega'_{ab} \gg 1$ e $\omega_0 \approx \omega_{ab}$ (50) può essere troncata fornendo così

$$L_a = \frac{1}{L_a + \omega'_{ab} - \omega'_0},$$

a cui corrisponde

$$\begin{aligned}\lambda_a &= -\frac{1}{2}(\omega_a + \omega_b) + \frac{1}{2}\omega_0 \pm \frac{1}{2}\Omega_B, \\ \lambda_b &= -\frac{1}{2}(\omega_a + \omega_b) - \frac{1}{2}\omega_0 \mp \frac{1}{2}\Omega_B,\end{aligned}$$

con

$$\Omega_B = \sqrt{(\omega_{ab} - \omega_0)^2 + 4\Omega_R^2}.$$

la frequenza di precessione di Bloch con cui oscillano le popolazioni dei due livelli. Questa frequenza è simile a quella di Eq. (??) introdotta in Sez. ?? nella discussione delle equazioni di Bloch per i nuclei.

6.2 Perturbazione a bassa frequenza

Exercise 37 Con riferimento all'esercizio 35 considerare il caso limite di $\omega_0 \rightarrow 0$

Soluzione: Per $\omega_0 \rightarrow 0$ si può porre $A(t) = A_0 e^{i \int^t \Omega_S(t') dt'}$, $B(t) = B_0 e^{i \int^t \Omega_S(t') dt'}$ nell'Eq. (47) che assume la forma

$$\begin{aligned}(\omega_a + \Omega_S(t)) A_0 + 2\Omega_R \cos(\omega_0 t) B_0 &= 0 \\ 2\Omega_R \cos(\omega_0 t) A_0 + (\omega_b + \Omega_S(t)) B_0 &= 0\end{aligned}$$

con $\Omega_S(t)$ una frequenza oscillante

$$\Omega_S(t) = \frac{\omega_a + \omega_b - \sqrt{\omega_{ab}^2 + 16\Omega_R^2 \cos^2(\omega_0 t)}}{2} \quad (51)$$

associata all'effetto Stark AC^9 (v. Sez. ??). In particolare, per uno stato che tende a ψ_a per $\Omega_R \rightarrow 0$ si ha

$$\psi(t) = N \left[\psi_a - \frac{4\Omega_R}{\omega_{ba}} \cos(\omega_0 t) \psi_b \right] e^{i \int^t \Omega_S(t') dt'}$$

con N fattore di normalizzazione, ovvero nell'espansione (48) si ha

$$e^{i \int \Omega_S dt} = e^{i\lambda_a t} \sum_{n=-\infty}^{\infty} A_n e^{-in\omega_0 t} = N e^{i\lambda_a t} \sum_{n=-\infty}^{\infty} J_n \left(\frac{\Omega_R^2}{\omega_{ab}\omega_0} \right) e^{-in\omega_0 t} \quad (52)$$

con $\lambda_a = \omega_a - 2\frac{\Omega_R^2}{\omega_{ab}}$.

⁹C. H. Townes et al. loc. cit. pag. ??; v.p.e. D. Budker et al. loc. cit. pag. ??, Prob. 2.7.

6.3 Equazioni di Bloch ottiche

Exercise 38 *Un sistema a due livelli è descritto da una matrice densità del tipo*

$$\rho = \begin{bmatrix} \rho_{11} & \rho_{12} \\ \rho_{12}^\dagger & \rho_{22} \end{bmatrix}$$

Introducendo le matrici di Pauli σ_z, σ_x e σ_y

$$\sigma_z = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix}, \quad \sigma_x = \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix}, \quad \sigma_y = \begin{bmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{bmatrix}$$

*e le quantità*¹⁰

$$\begin{aligned} \wp_z &= \frac{\rho_{11} - \rho_{22}}{2} \\ \wp_x &= \frac{\rho_{12} + \rho_{12}^\dagger}{2} \\ \wp_y &= i \frac{\rho_{12} - \rho_{12}^\dagger}{2} \end{aligned}$$

(a) riscrivere ρ in termini di \wp_x, \wp_y, \wp_z , (b) rappresentare l'Hamiltoniana del sistema interagente attraverso un momento di dipolo \wp con un campo e.m. $E(t) \cos \omega t$ di ampiezza $E(t)$ lentamente variabile nel periodo $2\pi/\omega$, (c) assumendo il sistema in contatto con un bagno termico a temperatura T e libero di rilassare verso la configurazione di equilibrio

$$\rho_e = \frac{1}{e^{-\beta\epsilon_1} + e^{-\beta\epsilon_2}} \begin{bmatrix} e^{-\beta\epsilon_1} & 0 \\ 0 & e^{-\beta\epsilon_2} \end{bmatrix}$$

e tenendo conto dell'equazione del moto

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho = (i\hbar)^{-1} [\mathcal{H}, \rho] - \begin{bmatrix} \tau_{\parallel}^{-1} (\rho_{11} - \rho_{11e}) & \tau_{tr}^{-1} \rho_{12} \\ \tau_{\perp}^{-1} \rho_{12}^\dagger & \tau_{\parallel}^{-1} (\rho_{22} - \rho_{22e}) \end{bmatrix}$$

con τ_{\parallel} e τ_{tr} tempi di rilassamento longitudinale e trasversale, ottenere e discutere le equazioni del moto di $\wp_z, \wp_x \sigma_x$ e \wp_y

Soluzione: (a) ρ può essere scritta nella forma

$$\rho = \begin{bmatrix} \rho_{11} & \rho_{12} \\ \rho_{12}^\dagger & \rho_{22} \end{bmatrix} = \frac{1}{2} + \wp_z \sigma_z + \wp_x \sigma_x + \wp_y \sigma_y$$

mentre (b) l'Hamiltoniana è data da

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2} \hbar \omega_0 \sigma_z + E(t) \wp \cos(\omega t) \sigma_x = \frac{1}{2} \hbar \omega_0 \sigma_z + \hbar \Omega_R(t) \cos(\omega t) \sigma_x$$

¹⁰R. P. Feynman, F. L. Vernon, R. W. Hellwarth, J. Appl. Phys. 28, 49 (1957)

dove $\hbar\omega_0 = \varepsilon_b - \varepsilon_a$ è la distanza in energia tra i due livelli mentre $\Omega_R(t) = E(t) \wp \hbar^{-1}$ sta per la frequenza di Rabi. Pertanto,

$$\begin{aligned}
& (i\hbar)^{-1} [\mathcal{H}, \rho] \\
&= -i \left[\frac{1}{2} \omega_0 \sigma_z + \Omega_R \cos(\omega t) \sigma_x, \wp_z \sigma_z + \wp_x \sigma_x + \wp_y \sigma_y \right] \\
&= -i \left(\frac{1}{2} \omega_0 \wp_x - \Omega_R \wp_z \cos \omega t \right) [\sigma_x, \sigma_z] - i \frac{1}{2} \omega_0 \wp_y [\sigma_z, \sigma_y] \\
&\quad - i \Omega_R \wp_y \cos \omega t [\sigma_x, \sigma_y] \\
&= (\omega_0 \wp_x - 2\Omega_R \wp_z \cos \omega t) \sigma_y - \omega_0 \wp_y \sigma_x + 2\Omega_R \wp_y \cos(\omega t) \sigma_z
\end{aligned}$$

D'altra parte

$$\begin{aligned}
& \begin{bmatrix} \tau_{\parallel}^{-1} (\rho_{11} - \rho_{11e}) & \tau_{\perp}^{-1} \rho_{12} \\ \tau_{\perp}^{-1} \rho_{12}^{\dagger} & \tau_{\parallel}^{-1} (\rho_{22} - \rho_{22e}) \end{bmatrix} \\
&= \begin{bmatrix} \tau_{\parallel}^{-1} (\wp_z - \wp_{ze}) & \tau_{\perp}^{-1} (\wp_x - i\wp_y) \\ \tau_{\perp}^{-1} (\wp_x + i\wp_y) & -\tau_{\parallel}^{-1} (\wp_z - \wp_{ze}) \end{bmatrix} \\
&= \tau_{\parallel}^{-1} (\wp_z - \wp_{ze}) \sigma_z + \tau_{\perp}^{-1} (\wp_x \sigma_x + \wp_y \sigma_y)
\end{aligned}$$

per cui

$$\begin{aligned}
\dot{\wp}_x \sigma_x + \dot{\wp}_y \sigma_y + \dot{\wp}_z \sigma_z &= -(\omega_0 \wp_y + \tau_{\perp}^{-1} \wp_x) \sigma_x \\
&\quad + (\omega_0 \wp_x - 2\Omega_R \wp_z \cos(\omega t) - \tau_{\perp}^{-1} \wp_y) \sigma_y \\
&\quad + (2\Omega_R \wp_y \cos(\omega t) - \tau_{\parallel}^{-1} (\wp_z - \wp_{ze})) \sigma_z
\end{aligned}$$

ovvero

$$\begin{aligned}
\dot{\wp}_z &= 2\Omega_R \wp_y \cos \omega t - \tau_{\parallel}^{-1} (\wp_z - \wp_{ze}) \\
\dot{\wp}_x &= -\omega_0 \wp_y - \tau_{\perp}^{-1} \wp_x \\
\dot{\wp}_y &= \omega_0 \wp_x - 2\Omega_R \wp_z \cos \omega t - \tau_{\perp}^{-1} \wp_y
\end{aligned} \tag{53}$$

Questo sistema nonlineare a coefficienti dipendenti dal tempo può essere integrato sfruttando la piccolezza di Ω_R/ω_0

Exercise 39 Si consideri l'interazione di un'onda e.m. quasi monocromatica a frequenza ω ,

$$E(t) = E_0 \cos(\omega t)$$

con un sistema di particelle a due livelli 1 e 2 ($E_1 - E_2 = \omega_0$)

$$\rho = \begin{bmatrix} \rho_{11} & \rho_{12} \\ \rho_{12}^* & \rho_{22} \end{bmatrix} \tag{54}$$

Si utilizzi l'approssimazione d'onda rotante (v. Esercizi Cap 5) per calcolare la suscettività complessa $P_{\omega} = (\chi'_{\omega} - i\chi''_{\omega}) E_0$ in funzione del detuning $\omega - \omega_0$, della frequenza di Rabi dell'interazione $\Omega_R = \wp E_0$ e dei tempi di rilassamento.

Soluzione: L'equazione del moto di ρ è data da

$$\frac{\partial}{\partial t}\rho = (i\hbar)^{-1}[\mathcal{H}, \rho] - \begin{bmatrix} \tau_{\parallel}^{-1}(\rho_{11} - \rho_{11e}) & \tau_{tr}^{-1}\rho_{12} \\ \tau_{tr}^{-1}\rho_{21}^{\dagger} & \tau_{\parallel}^{-1}(\rho_{22} - \rho_{22e}) \end{bmatrix}$$

con

$$\rho_e = \frac{1}{e^{-\beta\varepsilon_1} + e^{-\beta\varepsilon_2}} \begin{bmatrix} e^{-\beta\varepsilon_1} & \mathbf{0} \\ 0 & e^{-\beta\varepsilon_2} \end{bmatrix}$$

ovvero

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt}\rho_{21} &= -i\omega_0\rho_{21} + i\Omega_R(\rho_{11} - \rho_{22}) - \frac{\rho_{21}}{\tau_{\perp}} \\ \frac{d}{dt}(\rho_{11} - \rho_{22}) &= 2i\Omega_R(\rho_{21} - \rho_{21}^*) - \frac{(\rho_{11} - \rho_{22}) - (\rho_{11} - \rho_{22})e}{\tau_{\parallel}} \end{aligned} \quad (55)$$

Per $\Omega_R \ll \omega$ si può utilizzare l'approssimazione d'onda rotante ponendo

$$\rho_{21}(t) = e^{-i\omega t}\sigma_{21}(t)$$

con $\sigma_{21}(t)$ una funzione di t lentamente variabile sulla scala di tempo $1/\omega_0$. Si può così riscrivere (55) nella forma,

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt}\sigma_{21} &= i(\omega - \omega_0)\sigma_{21} + i\Omega_R(\rho_{11} - \rho_{22}) - \frac{\sigma_{21}}{\tau_{tr}} \\ \frac{d}{dt}(\rho_{11} - \rho_{22}) &= i\Omega_R(\sigma_{21} - \sigma_{21}^*) - \frac{(\rho_{11} - \rho_{22}) - (\rho_{11} - \rho_{22})e}{\tau_{\parallel}} \end{aligned} \quad (56)$$

Trattandosi di un sistema a coefficienti costanti in condizioni stazionarie il sistema (56) ammette le soluzioni

$$\begin{aligned} \text{Im}(\sigma_{21}) &= \frac{\Omega_R\tau_{\perp}}{1 + (\omega - \omega_0)^2\tau_{tr}^2 + 4\Omega_R^2\tau_{tr}\tau_{\parallel}}(\rho_{11} - \rho_{22})e \\ \text{Re}(\sigma_{21}) &= \frac{(\omega_0 - \omega)\Omega_R\tau_{\perp}^2}{1 + (\omega - \omega_0)^2\tau_{tr}^2 + 4\Omega_R^2\tau_{tr}\tau_{\parallel}}(\rho_{11} - \rho_{22})e \\ \rho_{11} - \rho_{22} &= \frac{1 + (\omega - \omega_0)^2\tau_{\perp}^2}{1 + (\omega - \omega_0)^2\tau_{\perp}^2 + 4\Omega_R^2\tau_{\perp}\tau_{\parallel}}(\rho_{11} - \rho_{22})e \end{aligned}$$

Pertanto, il sistema presenterà una polarizzazione a frequenza ω di ampiezza pari a

$$P_{\omega} = (\chi'_{\omega} - i\chi''_{\omega})E_{\omega}$$

con

$$\begin{aligned} \chi'_{\omega} &= \wp^2\Delta n_e\tau_{tr}\frac{(\omega_0 - \omega)\tau_{\perp}}{1 + (\omega - \omega_0)^2\tau_{\perp}^2 + 4\Omega_R^2\tau_{\perp}\tau_{\parallel}} \\ \chi''_{\omega} &= \wp^2\Delta n_e\tau_{tr}\frac{1}{1 + (\omega - \omega_0)^2\tau_{\perp}^2 + 4\Omega_R^2\tau_{\perp}\tau_{\parallel}} \end{aligned} \quad (57)$$

mentre l'inversione per unita' di volume risulta pari a

$$\Delta n = \Delta n_e \frac{1 + (\omega_0 - \omega)^2 \tau_{\perp}^2}{1 + (\omega - \omega_0)^2 \tau_{\perp}^2 + 4\Omega_R^2 \tau_{\perp} \tau_{\parallel}}$$

con $\Delta n_e = n(\rho_{11} - \rho_{22})_e$ differenza di popolazione in assenza di campo $E(t)$. In conclusione il sistema sarà caratterizzato da una suscettività complessa simile a quella del sistema di spin discusso nel Cap. I nell'ambito delle tecniche di risonanza magnetiche. Degno di nota è il fatto che χ dipende dall'intensità dell'onda a causa del termine proporzionale al quadrato della frequenza di Rabi presente al denominatore. Questo implica (a) che la larghezza della riga di assorbimento risonante cresce con l'intensità e (b) che la suscettività tende a diminuire con l'intensità. Accade quindi che per intensità sufficientemente elevate la radiazione non viene più assorbita dal mezzo. Questo effetto è noto in letteratura come "bleaching" (sbiancamento) e viene utilizzato per realizzare i cosiddetti *assorbitori saturabili* con cui si possono generare impulsi laser ultracorti (pico- e femto-secondi).

Exercise 40 *Mostrare che il tempo caratteristico per il movimento di un atomo in un campo laser è dato da $T_{ext} = \hbar/E_R$, dove $E_R = \hbar^2 k_L^2 / 2m$ sta per l'energia di rinculo quando assorbe o emette un singolo fotone.*

Exercise 41 *Calcolare la frequenza di risonanza per (a) l'assorbimento di un fotone per un atomo a due livelli allo stato fondamentale e (b) per l'emissione stimolata dello stesso atomo allo stato eccitato mostrando che la differenza tra queste frequenze coincide con il doppio della frequenza di Rabi $2\Omega_R$. (c) Ripeter il calcolo assumendo che l'atomo si muova con velocità v .*

Exercise 42 *Un atomo a due livelli allo stato fondamentale è illuminato da un fascio laser che viaggia nella direzione \hat{x} . L'atomo assorbe inizialmente un fotone per poi riemetterlo nella direzione \hat{x} . (a) si osserva una differenza di frequenza tra il fotone assorbito e quello emesso? (b) Cosa accade se l'emissione è stimolata da un secondo fascio laser che viaggia lungo $-\hat{x}$?*

7 Transizioni rovibroniche molecole biatomiche

Exercise 43 *Dimostrare che per una molecola biatomica valgono le seguenti regole di selezione rotazionale*

$$\Delta \mathcal{J} = \begin{cases} \pm 1 & \Lambda = 0 \\ 0, \pm 1 & \Lambda \neq 0 \end{cases}, \quad \Delta m_{\mathcal{J}} = 0, \pm 1 \quad (58)$$

7.1 Fattore di Franck-Condon

Exercise 44 *Nel limite in cui si approssima P_{sv} con $P_v(R - R_{se})$ ricavare il fattore $f_{s'sv'v}$ derivando il prodotto della funzione generatrice $G_H(s, x)$ dei polinomi di Hermite (v, v').*

7.2 Transizioni vibrazionali del CO₂

Exercise 45 Si consideri una molecola di CO₂ che, come si sa, presenta tre modi di oscillazione, rispettivamente di (i) stretching asimmetrico (ν_1), (ii) bending ($\nu_2 \simeq \frac{1}{2}\nu_1$) e (iii) stretching simmetrico ($\nu_3 > \nu_1$) (v. Esercizio ap sulle molecole). Il modo ν_3 non si accoppia col campo mentre i modi ν_1 e ν_2 sono otticamente attivi. Inoltre il secondo livello di bending risuona con ν_1 ($2\nu_2 \simeq \nu_1$). D'altra parte il primo livello di ν_3 si accoppia radiativamente col primo livello di ν_1 . Alla luce di queste proprietà costruire un'espressione del momento di dipolo $\wp(\{\mathbf{R}_j\})$.

Soluzione: Si individui la configurazione della molecola lineare di CO₂ attraverso due coordinate lineari q_s e q_a (s= simmetrico, a=asimmetrico) e l'angolo di bending θ . Sviluppando $\wp(q_s, q_a, \theta)$ deve risultare

$$\wp(q_s, q_a, \theta) = \frac{\partial \wp}{\partial q_a} q_a + \frac{\partial \wp}{\partial \theta} \theta + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \wp}{\partial q_s \partial q_a} q_s q_a + \frac{1}{6} \frac{\partial^3 \wp}{\partial \theta^2 \partial q_s} \theta^2 q_s$$

$\frac{\partial \wp}{\partial q_a}$ e $\frac{\partial \wp}{\partial \theta}$ danno ragione delle transizioni vibrazionali dei modi 3 e 2. $\frac{\partial \wp}{\partial q_s}$ deve essere nullo perché lo stretching simmetrico (modo 1) è inattivo. D'altra parte $\frac{\partial^2 \wp}{\partial q_s \partial q_a}$ e $\frac{\partial^3 \wp}{\partial \theta^2 \partial q_s}$ danno conto delle transizioni $\nu_3 \longleftrightarrow \nu_1$ e $2\nu_2 \longleftrightarrow \nu_1$ (ovvero della *risonanza di Fermi*).

Exercise 46 Con riferimento alla molecola di CO₂ calcolare le ampiezze di transizione $M_{vib\ if}$ relative alle transizioni $\nu_3 \longleftrightarrow \nu_1$ e $2\nu_2 \longleftrightarrow \nu_1$.

Soluzione: Si ha per le ampiezze di transizione

$$\begin{aligned} M_{vib\ \nu_3, \nu_1} &= \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \wp}{\partial q_s \partial q_a} \langle 100 | q_s q_a | 001 \rangle \\ &= \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \wp}{\partial q_s \partial q_a} \langle 0 | q_a | 1 \rangle \langle 1 | q_s | 0 \rangle \\ &= \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \wp}{\partial q_s \partial q_a} \sqrt{\frac{\hbar}{2\mu_1\omega_1}} \sqrt{\frac{\hbar}{2\mu_3\omega_3}} \end{aligned}$$

e

$$\begin{aligned} M_{vib\ 2\nu_2 \longleftrightarrow \nu_1} &= \frac{\partial \wp}{\partial \theta} \langle 010 | \theta | 020 \rangle \\ &= \frac{\partial \wp}{\partial \theta} \langle 1 | \theta | 2 \rangle \\ &= \frac{\partial \wp}{\partial \theta} \sqrt{\frac{\hbar}{2\mu_2\omega_2}} \end{aligned}$$

Exercise 47 Con riferimento alla molecola di CO₂ analizzare la risonanza di Fermi $2\nu_2 \longleftrightarrow \nu_1$.

Soluzione: I due livelli sono descritti dalla matrice

$$\begin{aligned}
 & \frac{1}{6} \frac{\partial^3 \varphi}{\partial \theta^2 \partial q_s} \begin{bmatrix} \hbar \omega_1 \langle 10 | 10 \rangle & \langle 10 | \theta^2 q_s | 02 \rangle \\ \langle 02 | \theta^2 q_s | 10 \rangle & 2\hbar \omega_2 \langle 02 | 02 \rangle \end{bmatrix} \\
 = & \frac{1}{6} \frac{\partial^3 \varphi}{\partial \theta^2 \partial q_s} \begin{bmatrix} \hbar \omega_1 \langle 10 | 10 \rangle & \langle 0 | \theta^2 | 2 \rangle \langle 1 | q_s | 0 \rangle \\ \langle 2 | \theta^2 | 0 \rangle \langle 0 | q_s | 1 \rangle & 2\hbar \omega_2 \langle 02 | 02 \rangle \end{bmatrix} \\
 = & \frac{1}{6} \frac{\partial^3 \varphi}{\partial \theta^2 \partial q_s} \begin{bmatrix} \alpha & \gamma \\ \gamma^* & \beta \end{bmatrix}
 \end{aligned}$$

di autovalori ed autovettori rispettivamente uguali a

$$\varepsilon_{\pm} = \frac{\alpha + \beta \pm \sqrt{(\alpha - \beta)^2 + 4\gamma\gamma^*}}{2}$$

e

$$\psi_{\pm} = \frac{(\alpha - \varepsilon_{\pm}) |10\rangle + \gamma |02\rangle}{\alpha\beta - \gamma\gamma^*}$$