

# Assorbimento ed emissione della radiazione

## 1. Introduzione

Come applicazione della teoria delle perturbazioni dipendenti dal tempo, ci proponiamo di studiare l'assorbimento e l'emissione della radiazione elettromagnetica (e.m.) da parte di un atomo. Per concretezza considereremo un atomo d'idrogeno, ma la trattazione ha validità più generale. Supporremo che gli elettroni siano non relativistici e che i fotoni della radiazione siano di bassa energia, tali che la lunghezza d'onda sia grande rispetto alle dimensioni atomiche. In questo caso il campo e.m. può essere trattato come un campo classico. La hamiltoniana dell'elettrone atomico in presenza del campo è data, nel sistema di unità di Gauss, dalla formula

$$(1.1) \quad \begin{aligned} H &= \frac{1}{2m} \left( \mathbf{p} + \frac{e}{c} \mathbf{A} \right)^2 + V(\mathbf{x}) - \boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{B} \\ &= \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + V(\mathbf{x}) + \frac{e}{mc} \mathbf{A} \cdot \mathbf{p} + \frac{e^2}{2mc^2} \mathbf{A}^2 + 2\mu_B \mathbf{s} \cdot \mathbf{B}, \end{aligned}$$

dove  $\mathbf{A} = \mathbf{A}(\mathbf{x}, t)$  è il potenziale vettore nel gauge di Coulomb (nel quale  $\nabla \cdot \mathbf{A} = 0$ ),  $V(\mathbf{x})$  è il potenziale atomico, che può anche dipendere dallo spin,  $\boldsymbol{\mu} = -2\mu_B \mathbf{s}$  è il momento magnetico, dove  $\mu_B = e\hbar/2mc$  è il magnetone di Bohr,  $\mathbf{s}$  è lo spin dell'elettrone in unità  $\hbar$  e  $\mathbf{B} = \nabla \wedge \mathbf{A}$  è il campo magnetico della radiazione. Trattandosi di un campo di radiazione, il potenziale scalare si è preso uguale a zero.

Supporremo che i termini dell'interazione siano piccoli, in modo da poterli trattare come perturbazioni. In particolare il rapporto fra il terzo e il primo termine nell'ultimo membro della (1.1) è dell'ordine di  $eA/cp$  e nel caso che ci interessa risulta minore o dell'ordine di  $10^{-5}$ . Anche il rapporto fra il quarto e il terzo termine è dello stesso ordine, per cui il termine in  $A^2$  rappresenta una perturbazione di ordine superiore. Infine il rapporto fra l'ultimo termine e il terzo, per un'onda e.m. con numero d'onde  $k$ , è dell'ordine di  $\hbar k/p$  e risulta molto minore di 1 per le radiazioni dello spettro visibile e ultravioletto che interessano le transizioni atomiche. In conclusione ci possiamo limitare a tenere solo il termine principale dell'interazione e riscriviamo la hamiltoniana nella forma

$$(1.2) \quad H = H_0 + H',$$

dove

$$(1.3) \quad H_0 = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + V(\mathbf{x}),$$

$$(1.4) \quad H' = \frac{e}{mc} \mathbf{A} \cdot \mathbf{p}.$$

Il potenziale vettore  $\mathbf{A}$  obbedisce alle equazioni

$$(1.5) \quad \left( \nabla^2 - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \right) \mathbf{A}(\mathbf{x}, t) = 0; \quad \nabla \cdot \mathbf{A}(\mathbf{x}, t) = 0,$$

delle quali prendiamo la seguente soluzione reale, che corrisponde a un'onda piana monocromatica:

$$(1.6) \quad \begin{aligned} \mathbf{A}(\mathbf{x}, t) &= 2A_0 \boldsymbol{\varepsilon} \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{x} - \omega t + \alpha) \\ &= A_0 e^{i\alpha} \boldsymbol{\varepsilon} e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{x} - \omega t)} + \text{c.c.}, \end{aligned}$$

dove c.c. indica il complesso coniugato,  $\boldsymbol{\varepsilon}$  è il versore di polarizzazione (lineare) e  $\alpha$  è una fase arbitraria. Inoltre fra i parametri  $\boldsymbol{\varepsilon}$ ,  $\mathbf{k}$  e  $\omega$  valgono le relazioni

$$(1.7) \quad k = |\mathbf{k}| = \frac{\omega}{c}, \quad \mathbf{k} \cdot \boldsymbol{\varepsilon} = 0,$$

che seguono dalle (1.5).

## 2. Ampiezza e probabilità di transizione

Per utilizzare la teoria delle perturbazioni dipendenti dal tempo, è conveniente separare  $H'(t)$  nel modo seguente

$$(2.1) \quad H'(t) = H'^{(+)} e^{-i\omega t} + H'^{(-)} e^{i\omega t},$$

dove il primo termine viene indicato come quello a *frequenza positiva* e il secondo come quello a *frequenza negativa*. Dalle (1.4) e (1.6) si ricava

$$(2.2) \quad H'^{(\pm)} = \frac{eA_0}{mc} e^{\pm i\alpha} \boldsymbol{\varepsilon} \cdot \mathbf{p} e^{\pm i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}}.$$

Supponiamo che la perturbazione  $H'(t)$  cominci ad agire all'istante  $t = 0$ . Dalla teoria delle perturbazioni si ricava che l'ampiezza della transizione del primo ordine dallo stato iniziale  $|i\rangle$  allo stato finale  $|f\rangle$  è data da

$$(2.3) \quad \begin{aligned} a_{fi}^{(1)}(t) &= \frac{1}{i\hbar} \int_0^t \langle f | H'(t') | i \rangle e^{i\omega_{fi}t'} dt' \\ &= \frac{1}{i\hbar} \left[ H'_{fi}^{(+)} \frac{e^{i(\omega_{fi}-\omega)t} - 1}{i(\omega_{fi}-\omega)} + H'_{fi}^{(-)} \frac{e^{i(\omega_{fi}+\omega)t} - 1}{i(\omega_{fi}+\omega)} \right], \end{aligned}$$

dove  $\omega_{fi} = (E_f - E_i)/\hbar$  è la frequenza di Bohr della transizione e si è posto

$$(2.4) \quad \begin{cases} H'_{fi}^{(+)} = \langle f | H'^{(+)} | i \rangle = \frac{eA_0 e^{i\alpha}}{mc} \langle f | \boldsymbol{\varepsilon} \cdot \mathbf{p} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}} | i \rangle \\ H'_{fi}^{(-)} = \langle f | H'^{(-)} | i \rangle = \frac{eA_0 e^{-i\alpha}}{mc} \langle f | \boldsymbol{\varepsilon} \cdot \mathbf{p} e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}} | i \rangle \end{cases}$$

Per  $t$  sufficientemente grande ( $\omega t \gg 1$ ), la probabilità di trovare il sistema nello stato  $|f\rangle$  è apprezzabile solo per<sup>1</sup>  $\omega_{fi} \simeq \pm\omega$ , quando si verifica il fenomeno della *risonanza*. Pertanto dei due termini dell'ampiezza (2.3) solo uno è importante, cioè il primo per  $\omega_{fi} \simeq \omega$  oppure il secondo per  $\omega_{fi} \simeq -\omega$ . Nel primo caso si ha  $E_f \simeq E_i + \hbar\omega$  e questo corrisponde a un processo di *assorbimento*, in cui l'atomo passa dal livello inferiore  $E_i$  al livello superiore  $E_f$  assorbendo dal campo un fotone di energia  $\hbar\omega$ . Si parla in questo caso di *assorbimento risonante*. Nel secondo caso si ha  $E_f \simeq E_i - \hbar\omega$ , che corrisponde all'*emissione* di un fotone  $\hbar\omega$ , mentre l'atomo passa dal livello superiore  $E_i$  al livello inferiore  $E_f$ . In questo caso si ha l'*emissione risonante*. Poiché l'emissione è provocata dal campo  $\mathbf{A}$ , si parla di *emissione stimolata*. Questo processo si distingue da quello in cui l'emissione avviene in assenza di campo esterno, che prende il nome di *emissione spontanea*. La trattazione di questo caso richiederebbe la quantizzazione del campo e.m. e non può essere affrontata in questa sede. Esiste tuttavia un calcolo indiretto dovuto ad Einstein, che sarà esposto nel § 4.

La probabilità di transizione è data da  $|a_{fi}^{(1)}(t)|^2$ . Poiché l'interferenza fra i due termini della (2.3) è trascurabile, si ottengono per la probabilità le seguenti espressioni, valide rispettivamente per l'assorbimento e per l'emissione stimolata:

$$(2.5) \quad P_{i \rightarrow f}^{ass}(t) = \frac{4}{\hbar^2} |H_{fi}^{(+)}|^2 \frac{\sin^2(\omega_{fi} - \omega)t/2}{(\omega_{fi} - \omega)^2},$$

$$(2.6) \quad P_{i \rightarrow f}^{em}(t) = \frac{4}{\hbar^2} |H_{fi}^{(-)}|^2 \frac{\sin^2(\omega_{fi} + \omega)t/2}{(\omega_{fi} + \omega)^2}.$$

Osserviamo che scambiando  $|i\rangle$  con  $|f\rangle$  le probabilità (2.5) e (2.6) si scambiano fra di loro. Infatti si vede che gli elementi di matrice (2.4) si cambiano ciascuno nel complesso coniugato dell'altro e si ha inoltre  $\omega_{if} = -\omega_{fi}$ . Si ricava quindi la notevole relazione

$$(2.7) \quad P_{i \rightarrow f}^{ass}(t) = P_{f \rightarrow i}^{em}(t).$$

Essa afferma che la probabilità di transizione da  $|i\rangle$  a  $|f\rangle$  con l'assorbimento di un fotone  $\hbar\omega$  è uguale alla probabilità di transizione da  $|f\rangle$  a  $|i\rangle$  con l'emissione stimolata dello stesso fotone.

### 3. Caso dello spettro continuo

Le formule (2.5) e (2.6) mostrano il ben noto picco di risonanza. Considerando per esempio la (2.5) e prendendo  $\omega$  come variabile continua, si vede che la probabilità ha un picco per  $\omega = \omega_{fi}$ ,

---

<sup>1</sup> Le frazioni che compaiono nella parentesi quadra della (2.3) sono in modulo  $\leq 2/|\omega_{fi} \mp \omega|$  per  $\omega_{fi} \mp \omega \neq 0$ , mentre sono uguali a  $t$  per  $\omega_{fi} \mp \omega = 0$ , con un rapporto fra questo valore e il precedente che è  $\gg 1$ . Nel limite  $t \rightarrow \infty$ , utilizzando una rappresentazione della  $\delta$  di Dirac si ha

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \left| \frac{e^{i(\omega_{fi} \mp \omega)t} - 1}{i(\omega_{fi} \mp \omega)} \right|^2 = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{2 \sin(\omega_{fi} \mp \omega)t/2}{\omega_{fi} \mp \omega} = 2\pi \delta(\omega_{fi} \mp \omega).$$

con altezza proporzionale a  $t^2$  e semilarghezza<sup>2</sup> uguale a  $2\pi/t$ . Per  $t \rightarrow \infty$  la distribuzione di probabilità si concentra nel picco di risonanza, la cui area cresce proporzionalmente a  $t$ . Questo ci permette di definire la *probabilità per unità di tempo*, che è un concetto di grande importanza nelle applicazioni. Questo sarà illustrato brevemente nel caso dell'effetto fotoelettrico e in quello della radiazione incidente con spettro continuo.

a) *Effetto fotoelettrico*

Supponiamo che un atomo, con un elettrone nello stato  $|i\rangle$ , sia investito da un'onda monocromatica di frequenza (angolare)  $\omega$ . Se l'energia di un fotone  $\hbar\omega$  è maggiore dell'energia di legame  $|E_i|$ , l'atomo viene ionizzato e l'energia finale  $E_f$  ( $> 0$ ) appartiene allo spettro continuo. Se  $E_f \gg |E_i|$  l'elettrone finale si può considerare libero e quindi lo stato  $|f\rangle$  si può approssimare con un autostato dell'impulso.

Come si è visto prima, per  $\omega t \gg 1$  la probabilità (2.5) è apprezzabile solo per  $E_f \simeq E_i + \hbar\omega$ . D'altra parte gli stati  $|f\rangle$  formano un continuo di vettori di norma infinita e la probabilità di transizione verso un singolo stato perde di significato. Consideriamo allora la probabilità di transizione verso gli stati finali di tutte le possibili energie<sup>3</sup>, che indicheremo con  $W_{i \rightarrow f}(t)$ . Abbiamo quindi

$$(3.1) \quad W_{i \rightarrow f}(t) = \sum_{E_f} P_{i \rightarrow f}^{ass}(t) \rightarrow \int P_{i \rightarrow f}^{ass}(t) \rho(E_f) dE_f,$$

dove la sommatoria su  $E_f$ , valida per lo spettro discreto, viene sostituita dall'integrale su  $E_f$  con la misura  $\rho(E_f) dE_f$ , dove  $\rho(E_f) = dN/dE_f$  rappresenta la densità di stati per unità di intervallo di energia. Ponendo la (2.5) nella (3.1) si ottiene

$$(3.2) \quad W_{i \rightarrow f}(t) = \frac{4}{\hbar^2} \int |H_{fi}^{(+)}|^2 \frac{\sin^2(\omega_{fi} - \omega)t/2}{(\omega_{fi} - \omega)^2} \rho(E_f) dE_f,$$

dove  $H_{fi}^{(+)}$  è dato dalla (2.4).

Quando  $t$  diventa molto grande, il secondo fattore nell'integrale ha il picco di risonanza, che diventa molto alto e stretto, mentre gli altri due fattori sono funzioni continue e regolari di  $E_f$ . Usando il teorema della media si ottiene allora

$$(3.3) \quad \begin{aligned} W_{i \rightarrow f}(t) &\xrightarrow{t \rightarrow \infty} \frac{4}{\hbar^2} |H_{fi}^{(+)}|^2 \rho(E_f) \int \frac{\sin^2(\omega_{fi} - \omega)t/2}{(\omega_{fi} - \omega)^2} dE_f \\ &= \frac{2}{\hbar} t |H_{fi}^{(+)}|^2 \rho(E_f) \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\sin^2 x}{x^2} dx = \frac{2\pi}{\hbar} t |H_{fi}^{(+)}|^2 \rho(E_f), \end{aligned}$$

dove  $H_{fi}^{(+)}$  e  $\rho(E_f)$  sono calcolati per  $E_f = E_i + \hbar\omega$ . Nel secondo passaggio si è fatto il cambiamento di variabile  $(\omega_{fi} - \omega)t/2 = x$  e successivamente si è usata la formula  $\int_{-\infty}^{+\infty} x^{-2} \sin^2 x dx =$

---

<sup>2</sup> La larghezza del picco può essere interpretata come una violazione della conservazione dell'energia, espressa dalla relazione  $E_f = E_i + \hbar\omega$ . Indicando con  $\Delta E = \hbar\Delta\omega$  questa violazione, si vede che essa obbedisce alla relazione di indeterminazione  $\Delta E t \simeq 2\pi\hbar$ , dove  $t$  è la durata dell'interazione.

<sup>3</sup> Lo stato finale  $|f\rangle = |E_f, \alpha_f\rangle$  dipenderà, oltre che da  $E_f$ , anche da altri parametri come quelli del momento angolare, o della direzione dell'elettrone emesso, ecc., indicati complessivamente con  $\alpha_f$ . Qui si intende integrare su  $E_f$ , lasciando  $\alpha_f$  fissato.

$\pi$ . Si vede che la probabilità  $W_{i \rightarrow f}(t)$  per  $t \rightarrow \infty$  cresce proporzionalmente a  $t$  e conviene allora definire la *probabilità di transizione per unità di tempo*, che risulta

$$(3.4) \quad w_{i \rightarrow f} = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{t} W_{i \rightarrow f}(t) = \frac{2\pi}{\hbar} |H'_{fi}^{(+)}|^2 \rho(E_f).$$

Questa formula notevole è nota come *regola d'oro di Fermi*.

b) *Radiazione incidente con spettro continuo*

Consideriamo ora una transizione fra due livelli discreti  $E_i \rightarrow E_f$  con assorbimento di un fotone da una radiazione incidente con spettro continuo. Supponiamo che la radiazione sia costituita da una sovrapposizione incoerente di onde piane del tipo (1.6), con uno spettro continuo di frequenze, ma con la stessa direzione di propagazione. La radiazione è caratterizzata dall'intensità spettrale  $I(\omega)$ , che rappresenta la densità di energia per unità di superficie normale, per unità di tempo e per unità di intervallo di frequenza.

All'onda piana (1.6) corrisponde il vettore di Poynting

$$(3.5) \quad \mathbf{S} = \frac{c}{4\pi} \mathbf{E} \wedge \mathbf{H} = -\frac{1}{4\pi} \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t} \wedge (\nabla \wedge \mathbf{A}) = \frac{1}{\pi} A_0^2 \omega \mathbf{k} \sin^2(\mathbf{k} \cdot \mathbf{x} - \omega t + \alpha),$$

e quindi un'intensità, mediata su un periodo, pari a

$$(3.6) \quad j = \frac{1}{2\pi c} A_0^2 \omega^2,$$

che è concentrata alla frequenza  $\omega$ . Nel caso dello spettro continuo, l'intensità della radiazione compresa in un intervallo di frequenza  $\delta\omega$  è data da  $I(\omega) \delta\omega$ . Confrontando con la (3.6) si ottiene la seguente corrispondenza con l'ampiezza media dell'onda:

$$(3.7) \quad A_0^2 = \frac{2\pi c}{\omega^2} I(\omega) \delta\omega.$$

Questa può essere utilizzata per trovare le probabilità di transizione (2.5) e (2.6) nel caso dello spettro continuo. In particolare per la probabilità di assorbimento, dalle (2.5), (2.4) e (3.7) e sommando sui contributi di tutti gli intervalli  $\delta\omega$ , cioè integrando su  $\omega$ , si ottiene

$$(3.8) \quad P_{i \rightarrow f}^{ass}(t) = \frac{8\pi e^2}{\hbar^2 m^2 c} \int |\langle f | \boldsymbol{\varepsilon} \cdot \mathbf{p} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}} | i \rangle|^2 \frac{I(\omega)}{\omega^2} \frac{\sin^2(\omega_{fi} - \omega)t/2}{(\omega_{fi} - \omega)^2} d\omega.$$

Per  $t \rightarrow \infty$  si può calcolare l'integrale su  $\omega$  come si è fatto nella (3.3) e si vede che l'integrale diventa proporzionale a  $t$ . La probabilità per unità di tempo risulta allora

$$(3.9) \quad w_{i \rightarrow f}^{ass} = \frac{4\pi^2 e^2}{\hbar^2 m^2 c} \frac{I(\omega_{fi})}{\omega_{fi}^2} |\langle f | \boldsymbol{\varepsilon} \cdot \mathbf{p} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}} | i \rangle|^2.$$

Per l'emissione stimolata si ottengono delle formule del tutto analoghe alle (3.8) e (3.9), con le sostituzioni  $\mathbf{k} \rightarrow -\mathbf{k}$ ,  $\omega_{fi} \rightarrow \omega_{if}$ .

## 4. Emissione spontanea

Vogliamo presentare un calcolo indiretto della probabilità di emissione spontanea dovuto ad Einstein (1917) e basato sull'equilibrio statistico fra radiazione e materia. Consideriamo una cavità in cui si trovi un grandissimo numero degli atomi che interessano insieme con la radiazione e.m., in equilibrio termico alla temperatura  $T$ . Consideriamo in particolare gli stati atomici  $a$  e  $b$ , con  $E_a < E_b$ , e siano  $N_a$  e  $N_b$  i numeri di atomi che si trovano nei due stati. Il numero di atomi che passano nell'unità di tempo dallo stato  $a$  allo stato  $b$  è dato da  $N_a w_{a \rightarrow b}$ , mentre gli atomi che passano dal livello superiore  $b$  a quello inferiore  $a$  possono compiere la transizione sia per effetto della radiazione presente che in modo spontaneo. Questo numero è quindi dato da  $N_b(w_{b \rightarrow a} + \tilde{w}_{b \rightarrow a})$ , dove si è indicata con  $\tilde{w}_{b \rightarrow a}$  la probabilità per unità di tempo di emissione spontanea.

All'equilibrio i numeri delle transizioni  $a \rightarrow b$  e  $b \rightarrow a$  devono essere uguali, per cui deve aversi

$$(4.1) \quad N_a w_{a \rightarrow b} = N_b(w_{b \rightarrow a} + \tilde{w}_{b \rightarrow a}),$$

Poiché le probabilità  $w_{a \rightarrow b}$  e  $w_{b \rightarrow a}$  sono uguali, come mostra la (2.7), dalla (4.1) si ricava la relazione

$$(4.2) \quad \tilde{w}_{b \rightarrow a} = \left( \frac{N_a}{N_b} - 1 \right) w_{a \rightarrow b}.$$

I rapporti fra i numeri di atomi nei vari stati sono dati dalla distribuzione di Boltzmann, per cui si ha

$$(4.3) \quad \frac{N_a}{N_b} = e^{\beta(E_b - E_a)} = e^{\beta \hbar \omega_{ba}},$$

dove si è posto come di consueto  $\beta = 1/k_B T$ , con  $k_B$  costante di Boltzmann.

Riscriviamo la (4.3) nella forma

$$(4.4) \quad w_{a \rightarrow b} = \frac{\tilde{w}_{b \rightarrow a}}{e^{\beta \hbar \omega_{ba}} - 1},$$

che è molto simile alla formula di Planck del corpo nero. Per identificare le due formule, riprendiamo la (3.9) e facciamo le seguenti modifiche. La radiazione termica contenuta nella cavità è incoerente, isotropa e non polarizzata. Dobbiamo quindi partire dalla probabilità (3.9) anziché dall'ampiezza, sommare sugli stati di polarizzazione e mediare su tutte le direzioni  $\mathbf{k}$  di propagazione. Conviene anche fare nell'elemento di matrice l'approssimazione di dipolo elettrico (si veda il prossimo paragrafo), per cui

$$(4.5) \quad \begin{aligned} \langle b | \boldsymbol{\varepsilon} \cdot \mathbf{p} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}} | a \rangle &\simeq \langle b | \boldsymbol{\varepsilon} \cdot \mathbf{p} | a \rangle = i m \omega_{ba} \langle b | \boldsymbol{\varepsilon} \cdot \mathbf{x} | a \rangle \\ &= i m \omega_{ba} \boldsymbol{\varepsilon}^{(\lambda)} \cdot \mathbf{x}_{ba} \end{aligned}$$

dove nell'ultimo membro si è esplicitato lo stato di polarizzazione  $\lambda$  ( $\lambda = 1, 2$ ) e si è posto  $\mathbf{x}_{ba} = \langle b | \mathbf{x} | a \rangle$ .

La somma su  $\lambda$  e la media sulle direzioni del modulo quadro di  $\boldsymbol{\varepsilon}^{(\lambda)} \cdot \mathbf{x}_{ba}$  dà come risultato<sup>4</sup>

$$(4.6) \quad \sum_{\lambda} \int \frac{d\Omega}{4\pi} |\boldsymbol{\varepsilon}^{(\lambda)} \cdot \mathbf{x}_{ba}|^2 = \frac{2}{3} |\mathbf{x}_{ba}|^2,$$

dove si è posto  $|\mathbf{x}_{ba}|^2 = \mathbf{x}_{ba} \cdot \mathbf{x}_{ba}$ .

In definitiva la (3.9) diventa

$$(4.7) \quad w_{a \rightarrow b} = \frac{8\pi^2 e^2}{3c\hbar^2} I(\omega_{ba}) |\mathbf{x}_{ba}|^2.$$

Sostituendo nella (4.4) e risolvendo per  $I(\omega)$  si ottiene:

$$(4.8) \quad I(\omega) = \frac{3c\hbar^2 \tilde{w}_{ba}}{8\pi^2 e^2 |\mathbf{x}_{ba}|^2} \frac{1}{e^{\beta\hbar\omega} - 1},$$

dove per semplicità si è posto  $\omega = \omega_{ba} > 0$ . Possiamo ora identificare la (4.8) con la formula di Planck per il potere emissivo del corpo nero

$$(4.9) \quad I(\omega) = \frac{\hbar\omega^3}{4\pi^2 c^2} \frac{1}{e^{\beta\hbar\omega} - 1},$$

Dal confronto delle due formule si ottiene infine l'espressione per la probabilità di emissione spontanea, che risulta:

$$(4.10) \quad \tilde{w}_{ba} = \frac{2e^2 \omega_{ba}^3}{3\hbar c^3} |\mathbf{x}_{ba}|^2.$$

## 5. Transizioni di dipolo elettrico e regole di selezione

Vogliamo ora esaminare gli elementi di matrice di transizione  $H'_{fi}^{(\pm)}$  dati dalle (2.4). Per prima cosa osserviamo che per le transizioni atomiche si ha sempre  $|\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}| \ll 1$ . Consideriamo ad esempio un'onda e.m. in risonanza con una transizione atomica con  $E_f - E_i = 10$  eV. Si ha allora  $k = \omega_{fi}/c \simeq 5 \times 10^7$  m<sup>-1</sup>. D'altra parte le funzioni d'onda atomiche limitano  $r = |\mathbf{x}|$  a valori dell'ordine del raggio di Bohr  $a_0 = 5.3 \times 10^{-11}$  m. Si ha quindi  $|\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}| \leq kr \lesssim 2.5 \times 10^{-3}$ . L'esponenziale nelle (2.4) si può allora approssimare con 1 e si ha

$$(5.1) \quad H'_{fi}^{(\pm)} \simeq \frac{eA_0 e^{\pm i\alpha}}{mc} \langle f | \boldsymbol{\varepsilon} \cdot \mathbf{p} | i \rangle.$$

Utilizzando la relazione  $\mathbf{p} = (im/\hbar) [H_0, \mathbf{x}]$  si può scrivere:

$$(5.2) \quad \langle f | \boldsymbol{\varepsilon} \cdot \mathbf{p} | i \rangle = im\omega_{fi} \langle f | \boldsymbol{\varepsilon} \cdot \mathbf{x} | i \rangle,$$

per cui l'elemento di matrice (5.1) diventa

---

<sup>4</sup> Il modo più semplice di fare il calcolo è di fare prima l'integrale su  $\Omega$ , prendendo  $\boldsymbol{\varepsilon}^{(\lambda)}$  come versore dell'asse polare. Il risultato è indipendente da  $\lambda$ , per cui la somma su  $\lambda$  porta un fattore 2.

$$(5.3) \quad H'_{fi}^{(\pm)}(E_1) = \frac{ie}{c} A_0 e^{\pm i\alpha} \omega_{fi} \langle f | \boldsymbol{\varepsilon} \cdot \boldsymbol{x} | i \rangle.$$

Le transizioni per le quali si può usare l'approssimazione (5.3) per l'elemento di matrice vengono chiamate *transizioni di dipolo elettrico* e si indicano con  $E_1$ . Infatti la (5.3), alla risonanza  $\omega_{fi} = \pm\omega$ , corrisponde all'interazione  $H' = e\mathbf{E} \cdot \mathbf{x}$ , che è appunto l'interazione di un dipolo elettrico di momento  $-\mathbf{ex}$  con un campo elettrico uniforme  $\mathbf{E}$ .

Le transizioni di dipolo elettrico corrispondono, nell'osservazione spettroscopica, alle righe più brillanti. Esse sono caratterizzate dalle regole di selezione

$$(5.4) \quad \begin{cases} \Delta l = |l_f - l_i| = 1 \\ \Delta j = |j_f - j_i| = 0, 1 \\ \Delta m_j = 0, 1 \end{cases}$$

che valgono per gli elementi di matrice (5.3) e seguono dalla conservazione della parità e del momento angolare. Per esempio è ammessa una transizione<sup>5</sup>  $p_{\frac{1}{2}} \rightarrow s_{\frac{1}{2}}$ , ma non una transizione  $p_{\frac{3}{2}} \rightarrow p_{\frac{1}{2}}$ , che è vietata dalla parità.

Discutiamo brevemente l'origine delle relazioni (5.4). In generale una regola di selezione è una regola che discende da certe proprietà di simmetria e ci permette di sapere se un dato elemento di matrice può essere diverso da zero. Nel caso della (5.3), l'elemento di matrice è una combinazione lineare degli elementi  $X_k = \langle f | x_k | i \rangle$ , dove tanto gli stati  $|i\rangle$  e  $|f\rangle$  che l'operatore  $x_k$  hanno proprietà ben definite di parità e momento angolare. Riguardo alla parità, le componenti  $x_k$  hanno parità  $-1$  e gli stati, supposto che abbiano un valore di  $l$  ben definito, hanno parità  $(-1)^l$ . Quindi si potrà avere  $X_k \neq 0$  solo se  $l_f - l_i$  è dispari.

Gli stati sono poi caratterizzati dai numeri quantici di momento angolare  $l$  (orbitale) e  $j$  (totale). L'operatore di posizione  $\mathbf{x}$  è un operatore vettoriale le cui componenti  $x_k$  sono operatori con  $l = 1$  (si veda la discussione del prossimo paragrafo). Applicando  $x_k$  al ket  $|i\rangle$ ,  $l_i$  e  $1$  si combinano come nella somma dei momenti angolari, per cui il ket  $x_k|i\rangle$  è una combinazione di stati con  $l = l_i - 1$ ,  $l_i$  e  $l_i + 1$  (eccetto il caso  $l_i = 0$ , per cui si avrebbe solo  $l = 1$ ). Allora il prodotto scalare con  $|f\rangle$  può essere diverso da zero solo se  $l_f$  è uno di questi valori, per cui si ottiene  $l_f - l_i = 0, \pm 1$ . Combinando questo risultato con quello della parità si ottiene la prima delle relazioni (5.4).

Un ragionamento del tutto analogo si può fare per  $j$ . In questo caso  $x_k$  ha  $j = 1$ , e dalla composizione dei momenti angolari si ottiene quindi la seconda relazione (5.4).

La regola di selezione per  $m_j$  segue dal fatto che le coordinate  $x_i$  hanno  $m_j = m_l = 0, \pm 1$ . Questa regola diventa importante nel caso che l'atomo sia immerso in un campo magnetico esterno, quando i livelli, normalmente degeneri, si separano per effetto Zeeman in multipletti di livelli, distinti per i diversi valori di  $m_j$ . In questo caso anche le righe spettroscopiche si separano in multipletti di righe, il cui numero dipende<sup>6</sup> proprio dalla regola di selezione su  $m_j$ .

---

<sup>5</sup> Secondo la notazione spettroscopica, le lettere  $s, p, d, f, \dots$  indicano rispettivamente gli stati con  $l = 0, 1, 2, 3, \dots$ , mentre l'indice rappresenta il valore di  $j$ . La lettera è generalmente preceduta dal numero quantico principale  $n$ . Così ad esempio  $3p_{\frac{1}{2}}$  indica lo stato con  $n = 3, l = 1, j = \frac{1}{2}$ .

<sup>6</sup> Consideriamo come esempio la riga gialla del sodio. Come è noto si tratta in realtà di un doppietto, formato da

Nel caso di un atomo con più elettroni si ha una ulteriore regola di selezione sugli stati di spin. Indicando con  $S_i$  e  $S_f$  gli spin totali iniziale e finale e poiché  $x_k$  ha  $S = 0$ , ne segue che deve essere  $S_f = S_i$ .

## 6. Multipoli superiori e operatori tensoriali

Le transizioni di dipolo elettrico sono quelle di gran lunga più favorite, ma quando queste sono proibite dalle regole di selezione (5.4), diventano rilevanti le transizioni corrispondenti a multipoli di ordine superiore. Le più importanti sono quelle di quadrupolo elettrico e quelle di dipolo magnetico, che provengono dal termine successivo a 1 nello sviluppo dell'esponenziale nelle (2.4). L'elemento di matrice corrispondente è dato da

$$(6.1) \quad M_{fi}^{(\pm)} = \pm \frac{ieA_0}{mc} e^{\pm i\alpha} \langle f | (\boldsymbol{\varepsilon} \cdot \mathbf{p})(\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}) | i \rangle.$$

Per poter meglio discutere l'operatore  $(\boldsymbol{\varepsilon} \cdot \mathbf{p})(\mathbf{k} \cdot \mathbf{x})$  e dedurre le relative regole di selezione, apriamo una breve parentesi di carattere formale. Riscriviamo quest'operatore nella forma<sup>7</sup>  $(k_i \varepsilon_j)(x_i p_j)$ , dove si è separato il tensore numerico  $k_i \varepsilon_j$  dall'operatore tensoriale  $x_i p_j$  e dove si è sottintesa la somma sugli indici ripetuti.

Gli operatori  $\mathbf{x}$  e  $\mathbf{p}$  sono operatori vettoriali, le cui componenti obbediscono alle relazioni di commutazione

$$(6.2) \quad [l_i, x_j] = i \varepsilon_{ijk} x_k,$$

e una relazione analoga per  $p_j$ , dove  $l_i$  sono gli operatori del momento angolare (orbitale) in unità  $\hbar$ . Applicando la (6.2) una seconda volta si ottiene la relazione

$$(6.3) \quad [l_i, [l_i, x_j]] = 2x_j,$$

la quale dice che  $x_j$  è un tensore irriducibile con  $l = 1$ . Si definisce *operatore tensoriale irriducibile* con dati valori di  $l$  e  $m$  un operatore  $T_m^l$  tale che

$$(6.4) \quad \begin{cases} [l_i, [l_i, T_m^l]] = l(l+1) T_m^l \\ [l_z, T_m^l] = m T_m^l \end{cases}$$

---

due righe distinte molto vicine: la riga  $D_1$  ( $\lambda = 589.6$  nm), che corrisponde alla transizione dell'elettrone di valenza  $3p_{\frac{1}{2}} \rightarrow 3s_{\frac{1}{2}}$ , e la riga  $D_2$  ( $\lambda = 589.0$  nm), che corrisponde alla transizione  $3p_{\frac{3}{2}} \rightarrow 3s_{\frac{1}{2}}$ . Si vede subito che queste transizioni obbediscono alle prime due relazioni delle (5.4). Quando si applica un campo magnetico, si osserva che la riga  $D_1$  si separa in 4 righe distinte e la riga  $D_2$  si separa in 6 righe, sempre disposte simmetricamente rispetto alla posizione in assenza di campo, e tutte distinte, poiché le separazioni dei livelli iniziali e finali sono diverse (per effetto del diverso fattore di Landé). Le 4 righe  $D_1$  corrispondono alle transizioni dai livelli  $3p_{\frac{1}{2}}$  con  $m_j = \pm \frac{1}{2}$  ai livelli  $3s_{\frac{1}{2}}$  con  $m_j = \pm \frac{1}{2}$ , in tutti i modi possibili. Le righe  $D_2$  corrispondono invece alle transizioni dai 4 livelli  $3p_{\frac{3}{2}}$  ai 2 livelli  $3s_{\frac{1}{2}}$ , ma in questo caso le transizioni da  $m_j = +\frac{3}{2}$  a  $m_j = -\frac{1}{2}$  e da  $m_j = -\frac{3}{2}$  a  $m_j = +\frac{1}{2}$  sono proibite dalla terza delle (5.4) e rimangono quindi 6 transizioni permesse.

<sup>7</sup> Osserviamo che  $(\boldsymbol{\varepsilon} \cdot \mathbf{p})$  e  $(\mathbf{k} \cdot \mathbf{x})$  commutano, poiché il loro commutatore è proporzionale a  $\mathbf{k} \cdot \boldsymbol{\varepsilon}$ , che è zero secondo la (1.7).

L'operatore  $x_i p_j$  è il prodotto diretto di due vettori ed è un tensore *riducibile*, esprimibile cioè come combinazione lineare di tensori irriducibili, in questo caso con  $l = 2$ ,  $l = 1$  e  $l = 0$ . Si ha precisamente

$$(6.5) \quad x_i p_j = \frac{1}{2}(x_i p_j + x_j p_i - \frac{2}{3} \mathbf{x} \cdot \mathbf{p} \delta_{ij}) + \frac{1}{2}(x_i p_j - x_j p_i) + \frac{1}{3} \mathbf{x} \cdot \mathbf{p} \delta_{ij},$$

dove il primo termine è un tensore simmetrico a traccia nulla, che corrisponde a un tensore irriducibile con  $l = 2$ ; il secondo termine è un tensore antisimmetrico che corrisponde a  $l = 1$ , e infine il terzo termine è chiaramente uno scalare per rotazioni, e quindi commuta con gli  $L_i$  ed ha  $l = 0$ . Si riconosce che il secondo termine è un vettore (o più precisamente uno pseudovettore poiché ha parità opposta rispetto a  $\mathbf{x}$  e  $\mathbf{p}$ ), che corrisponde al momento angolare orbitale  $\mathbf{L} = \mathbf{x} \wedge \mathbf{p}$  secondo la relazione

$$(6.6) \quad x_i p_j - x_j p_i = \varepsilon_{ijk} L_k.$$

Per tornare all'elemento di matrice (6.1), saturiamo il tensore (6.5) con  $k_i \varepsilon_j$ . Osserviamo che il termine scalare non contribuisce poiché  $\mathbf{k} \cdot \boldsymbol{\varepsilon} = 0$ . Utilizzando la (6.6) si ottiene allora

$$(6.7) \quad (\boldsymbol{\varepsilon} \cdot \mathbf{p})(\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}) = \frac{1}{2}[(\mathbf{k} \cdot \mathbf{x})(\boldsymbol{\varepsilon} \cdot \mathbf{p}) + (\boldsymbol{\varepsilon} \cdot \mathbf{x})(\mathbf{k} \cdot \mathbf{p})] + \frac{1}{2}(\mathbf{k} \wedge \boldsymbol{\varepsilon}) \cdot \mathbf{L}.$$

Il primo termine dà luogo alle transizioni dette di *quadrupolo elettrico*, che si indicano con  $E_2$ . L'elemento di matrice corrispondente è dato da

$$(6.8) \quad H_{fi}^{\prime(\pm)}(E_2) = \pm \frac{ieA_0}{2mc} e^{\pm i\alpha} \langle f | (\mathbf{k} \cdot \mathbf{x})(\boldsymbol{\varepsilon} \cdot \mathbf{p}) + (\boldsymbol{\varepsilon} \cdot \mathbf{x})(\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}) | i \rangle.$$

Dalle proprietà dell'operatore, che ha parità  $+1$  e  $l = 2$ , si ricava la regola di selezione

$$(6.9) \quad \Delta l = 0, 2, \quad \text{escluso } 0 \rightarrow 0$$

mentre per  $j$  si ha solo la limitazione  $\Delta j \leq 2$ .

Il secondo termine della (6.7) corrisponde alle transizioni che sono dette di *dipolo magnetico* e si indicano con  $M_1$ . Il relativo elemento di matrice è

$$(6.10) \quad H_{fi}^{\prime(\pm)}(M_1) = \pm i\mu_B A_0 e^{i\alpha} (\mathbf{k} \wedge \boldsymbol{\varepsilon}) \cdot \langle f | \mathbf{l} | i \rangle,$$

dove si è introdotto il magnetone di Bohr  $\mu_B = e\hbar/2mc$ . Il nome della transizione viene dal fatto che l'elemento di matrice (6.10) coincide con quello dell'interazione  $H' = \mu_B \mathbf{l} \cdot \mathbf{B}$ , con  $\mathbf{B} = \nabla \wedge \mathbf{A}$  e nell'approssimazione  $\mathbf{k} \cdot \mathbf{x} \simeq 0$ , che è appunto l'interazione del campo  $\mathbf{B}$  della radiazione con un dipolo magnetico di momento  $-\mu_B \mathbf{l}$  dovuto al moto orbitale dell'elettrone.

Si deve osservare che l'interazione di spin dell'ultimo termine della (1.1) è simile e dello stesso ordine di quella che stiamo considerando, per cui i due contributi vanno presi insieme. Aggiungendo allora alla (6.10) il contributo del termine di spin si ottiene

$$(6.11) \quad H_{fi}^{\prime(\pm)}(M_1) = \pm i\mu_B A_0 e^{i\alpha} (\mathbf{k} \wedge \boldsymbol{\varepsilon}) \cdot \langle f | \mathbf{l} + 2\mathbf{s} | i \rangle,$$

Osserviamo che nell'elemento di matrice compare la combinazione  $\mathbf{l} + 2\mathbf{s}$ , che è tipica del momento magnetico dell'elettrone (o di un sistema di più elettroni).

Infine per le regole di selezione delle transizioni  $M_1$  si ottiene

$$(6.12) \quad \Delta l = 0; \quad \Delta s = 0; \quad \Delta j = 0, 1.$$

Le prime due si ricavano dal fatto che  $\mathbf{l} + 2\mathbf{s}$  commuta con  $\mathbf{l}^2$  e con  $\mathbf{s}^2$ , mentre la terza segue dal fatto che  $\mathbf{l} + 2\mathbf{s}$  è un operatore vettoriale con  $j = 1$ .