

1 Modellizzazione del campo elettromagnetico (non-quantizzato)

1.1 Equazioni di Maxwell

Le equazioni di Maxwell sono

$$\begin{aligned}\vec{\nabla} \cdot \mathbf{E} &= \frac{\rho}{\epsilon_0} \\ \vec{\nabla} \times \mathbf{E} &= -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} \\ \vec{\nabla} \cdot \mathbf{B} &= 0 \\ \vec{\nabla} \times \mathbf{B} &= \mu_0 \mathbf{j} + \epsilon_0 \mu_0 \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t}\end{aligned}$$

Possiamo esprimere \mathbf{E} e \mathbf{B} in funzione di un campo scalare ϕ ed uno vettoriale \mathbf{A} . Infatti, poiche' la divergenza di un rotore e' nulla, la equazione $\vec{\nabla} \cdot \mathbf{B} = 0$ implica che

$$\boxed{\mathbf{B} = \vec{\nabla} \times \mathbf{A}}$$

Sostituendo nella $\vec{\nabla} \times \mathbf{E} = -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t}$ abbiamo

$$\vec{\nabla} \times \mathbf{E} = -\vec{\nabla} \times \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t} \quad \rightarrow \quad \vec{\nabla} \times \left(\mathbf{E} + \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t} \right) = 0$$

che indica che l'argomento del rotore deve essere uguale al gradiente di una funzione

$$\boxed{\mathbf{E} + \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t} = -\vec{\nabla} \phi}$$

I campi ausiliari ϕ ed \mathbf{A} non sono univocamente determinati, perche' il gradiente di qualsiasi funzione continua e derivabile puo' essere sommato ad \mathbf{A} generando lo stesso \mathbf{B} . Per essere piu' precisi, la trasformazione

$$\vec{A}' = \vec{A} + \vec{\nabla} f \quad \phi' = \phi - \frac{\partial f}{\partial t}$$

lascia immutato \vec{E} e \vec{B} .

Questo lascia una liberta' nella scelta di \mathbf{A} . Se scegliamo \mathbf{A} in modo tale che la sua divergenza sia nulla,

$$\vec{\nabla} \cdot \mathbf{A} = 0$$

automaticamente decidiamo di lavorare nella cosi' detta gauge (to gauge = calibrare) di Coulomb. Questa scelta e' particolarmente conveniente quando non sono presenti sorgenti esterne e $\phi = 0$.

Con questa scelta, calcolando il rotore di entrambi i membri della (quarta) equazione di Maxwell nel vuoto troviamo

$$\vec{\nabla} \times \mathbf{B} = \epsilon_0 \mu_0 \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} \quad \rightarrow \quad \vec{\nabla} \times (\vec{\nabla} \times \mathbf{A}) = -\frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{A}}{\partial t^2}$$

e poiche'

$$\vec{\nabla} \times (\vec{\nabla} \times \mathbf{A}) = \vec{\nabla}(\vec{\nabla} \cdot \mathbf{A}) - \nabla^2 \mathbf{A}$$

il potenziale vettore soddisfa l'equazione

$$\nabla^2 \mathbf{A} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{A}}{\partial t^2} = 0$$

la cui soluzione e' l'onda

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}, t) = A_o(\omega) \hat{\epsilon} \cos(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t + \delta_\omega)$$

e $\hat{\epsilon} \cdot \vec{k} = 0$, $\omega/k = c$. ϵ puo' dunque assumere due direzioni indipendenti, perpendicolari a \vec{k} , che individuano le due possibili polarizzazioni del fotone. La quantita' δ_ω indica la fase (random) del potenziale vettore. Alla fine di ogni calcolo, occorrera' mediare su tutti i possibili valori di δ_ω considerando che la media di una funzione generica di δ_ω $F(\delta_\omega)$ e' definita come $\langle F(\delta_\omega) \rangle_{\delta_\omega} \equiv \frac{1}{2\pi} \int F(\delta_\omega) d\delta_\omega$ e che $\langle F(\delta_\omega) F(\delta'_\omega) \rangle_{\delta_\omega, \delta'_\omega} \equiv \frac{1}{4\pi^2} \int F(\delta_\omega) F(\delta'_\omega) d\delta_\omega d\delta'_\omega = \frac{1}{2\pi} \int F(\delta_\omega)^2 d\delta_\omega$

1.1.1 Ripasso della relazione $\mathbf{E} = -\frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t}$

Ci ricordiamo che la variazione nel tempo del flusso del campo magnetico attraverso una curva chiusa genera un campo elettrico, il cui integrale di linea soddisfa

$$\int_C \mathbf{E} \cdot d\mathbf{s} = -\frac{\partial}{\partial t} \left[\int_S \mathbf{B} \cdot d\mathbf{a} \right] = -\frac{\partial}{\partial t} \left[\int_S (\nabla \times \mathbf{A}) \cdot d\mathbf{a} \right]$$

che per il teorema di Stokes e'

$$= -\frac{\partial}{\partial t} \int_C \mathbf{A} \cdot d\mathbf{s} = -\int_C \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t} \cdot d\mathbf{s}$$

1.1.2 Ripasso della definizione di rotore e del teorema di Stokes

Il rotore e' un vettore che misura la circolazione del campo intorno ad un punto nella direzione del rotore. E' formalmente definito come il rapporto tra l'integrale di linea su un percorso infinitesimo diviso la superficie associata.

$$\vec{\nabla} \times \vec{F} = \lim_{a_n \rightarrow 0} \frac{\int_{C_n} \vec{F} \cdot d\vec{s}}{a_n}$$

dove C_n e' la curva che limita a_n . Nota che la superficie a_n e' scelta perpendicolare alla direzione del rotore. Se prendiamo una curva chiusa finita, l'integrale di linea su tale curva puo' essere spezzettato nella somma di tanti integrali di linea, i cui percorsi sono scelti tutti nello stesso senso (orario od antiorario) dell' integrale di linea di partenza e che coprono l'intera superficie. Nel limite di un numero infinito di percorsi, ciascuno racchiudente una superficie infinitesima

$$\int_C \vec{F} \cdot d\vec{s} = \sum_{C_i} \int_{C_i} \vec{F} \cdot d\vec{s} = \sum_{a_i} \int_{a_i} (\vec{\nabla} \times \vec{F}) \cdot d\vec{a} = \int_S (\vec{\nabla} \times \vec{F}) \cdot d\vec{a}$$

ritroviamo il teorema di Stokes.

1.2 Radiazione Monocromatica

In assenza di potenziali esterni ϕ e correnti libere, $\mathbf{E} = -\frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t}$ e $\mathbf{B} = \nabla \times \mathbf{A}$ e, definendo $E_o(\omega) = -\omega A_o(\omega)$

$$\begin{aligned} \mathbf{E}(\mathbf{r}, t) &= E_o(\omega) \hat{\epsilon} \sin(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t + \delta_\omega) \\ \mathbf{B}(\mathbf{r}, t) &= \frac{E_o(\omega)}{\omega} (\vec{k} \times \hat{\epsilon}) \sin(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t + \delta_\omega) \end{aligned}$$

Per mostrare questa ultima relazione, calcoliamo

$$\begin{aligned} B_x &= \frac{\partial A_z}{\partial y} - \frac{\partial A_y}{\partial z} = (-\epsilon_z k_y + \epsilon_y k_z) A_o(\omega) \sin(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t + \delta_\omega) = -(\vec{k} \times \hat{\epsilon})_x A_o(\omega) \sin(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t + \delta_\omega) = \\ &= (\vec{k} \times \hat{\epsilon})_x \frac{E_o(\omega)}{\omega} \sin(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t + \delta_\omega) \end{aligned}$$

L'energia contenuta nel campo elettromagnetico e' l' integrale sul volume del modulo quadro di E e di B ,

$$U = \frac{\epsilon_0}{2} \int |E|^2 d\tau + \frac{1}{2\mu_0} \int |B|^2 d\tau$$

La densita' di energia u in un punto dello spazio (la quantita' che integrata sul volume da' l'energia) e' formalmente dunque

$$u = \left(\frac{\epsilon_0}{2} E_o^2(\omega) + \frac{k^2}{2\mu_0} \left[\frac{E_o(\omega)}{\omega} \right]^2 \right) \sin^2(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t + \delta_\omega) = \epsilon_0 E_o^2(\omega) \left(\frac{1}{2} + \frac{k^2}{2\epsilon_0 \mu_0 \omega^2} \right) \sin^2(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t + \delta_\omega)$$

e poiche' $k^2/\omega^2 = 1/c^2$ e $1/\epsilon_0 \mu_0 = c^2$

$$u = \epsilon_0 E_o^2(\omega) \sin^2(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t + \delta_\omega)$$

La densita' di energia mediata nel tempo $\rho(\omega) \equiv \frac{1}{T} \int_0^T u dt$

$$\rho(\omega) = \epsilon_0 E_0^2(\omega) \frac{1}{T} \int_0^T \sin^2(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t + \delta_\omega) dt = \frac{\epsilon_0 E_0^2(\omega)}{2}$$

1.2.1 Valore medio di \sin^2 — $\frac{1}{T} \int_0^T \sin^2(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t + \delta_\omega) dt = 1/2$

Scrivendo

$$\begin{aligned} \sin(\alpha) &= \frac{e^{i\alpha} - e^{-i\alpha}}{2i} \\ \sin^2(\alpha) &= \left(\frac{e^{i\alpha} - e^{-i\alpha}}{2i}\right)^2 = \frac{e^{2i\alpha} + e^{-2i\alpha} - 2}{-4} = \frac{1}{2} - \frac{e^{2i\alpha} + e^{-2i\alpha}}{4} \\ \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} \sin^2(\alpha) d\alpha &= \frac{1}{2} \end{aligned}$$

1.3 Densita' di energia e numero di fotoni

Avendo trovato la espressione per $\rho(\omega)$, assumendo che un fotone abbia una energia $\hbar\omega$, e chiamando $N(\omega)$ il numero di fotoni con frequenza ω , possiamo identificare

$$\rho(\omega) = \frac{\hbar\omega N(\omega)}{V}$$

e l'intensita' del campo elettrico

$$E_0(\omega) = \sqrt{\frac{2\rho(\omega)}{\epsilon_0}} = \sqrt{\frac{2\hbar\omega N(\omega)}{\epsilon_0 V}}$$

1.4 Intensita' di radiazione

E' definita' come la quantita' di energia che passa per unita' di tempo attraverso una superficie unitaria $dA = 1$ parallela a ϵ . Si calcola considerando un volume di sezione dA e di lunghezza cdt

$$I(\omega) = \frac{(cdt dA) \rho(\omega)}{dt dA} = c\rho(\omega)$$

L'intensita' di radiazione dimensionalmente e' una energia divisa per una superficie e per un tempo.

1.5 Varie frequenze...

Tutte le quantità definite per la radiazione monocromatica possono essere generalizzate per includere la radiazione alle differenti frequenze

$$\rho = \int_0^\infty \rho(\omega) d\omega$$
$$I = \int_0^\infty I(\omega) d\omega$$

2 Hamiltoniana di una particella carica in campo elettromagnetico

Per scrivere la Hamiltoniana di una particella carica in un campo EM partiamo dalla definizione di H in termini della Lagrangiana,

$$H = \sum_i p_i \dot{q}_i - L$$

dove

$$p_i = \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i}.$$

La Lagrangiana di una particella carica in un campo EM si scrive come

$$L = \frac{1}{2} m v^2 - q\phi + q\vec{v} \cdot \vec{A}$$

Per convincerci, deriviamo da questa espressione l'equazione del moto della particella attraverso

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} - \frac{\partial L}{\partial q_i} = 0$$

con $q_i = \{x, y, z\}$ e $\dot{q}_i = \{v_x, v_y, v_z\}$. Dobbiamo trovare (sempre con $\vec{E} = -\nabla\phi - \partial\vec{A}/\partial t$)

$$\vec{F} = q\vec{E} + q\vec{v} \times \vec{B}$$

2.0.1 Verifica

Esaminiamo la componente x ,

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial L}{\partial v_x} - \frac{\partial L}{\partial x} = 0$$

$$\frac{\partial L}{\partial v_x} = mv_x + qA_x$$

e

$$\frac{\partial L}{\partial x} = -q \frac{\partial \phi}{\partial x} + q \frac{\partial}{\partial x} (v_x A_x + v_y A_y + v_z A_z) = -q \frac{\partial \phi}{\partial x} + q \left(v_x \frac{\partial A_x}{\partial x} + v_y \frac{\partial A_y}{\partial x} + v_z \frac{\partial A_z}{\partial x} \right)$$

per cui

$$\frac{d}{dt} (mv_x + qA_x) + q \frac{\partial \phi}{\partial x} - q \left(v_x \frac{\partial A_x}{\partial x} + v_y \frac{\partial A_y}{\partial x} + v_z \frac{\partial A_z}{\partial x} \right) = 0$$

sostituendo ora

$$\frac{dA_x}{dt} = \frac{\partial A_x}{\partial x} v_x + \frac{\partial A_x}{\partial y} v_y + \frac{\partial A_x}{\partial z} v_z + \frac{\partial A_x}{\partial t}$$

abbiamo

$$ma_x + q \cancel{\frac{\partial A_x}{\partial x} v_x} + q \frac{\partial A_x}{\partial y} v_y + q \frac{\partial A_x}{\partial z} v_z + \frac{\partial A_x}{\partial t} + q \frac{\partial \phi}{\partial x} - q \left(v_x \cancel{\frac{\partial A_x}{\partial x}} + v_y \frac{\partial A_y}{\partial x} + v_z \frac{\partial A_z}{\partial x} \right) = 0$$

semplificando

$$ma_x + q \frac{\partial A_x}{\partial y} v_y + q \frac{\partial A_x}{\partial z} v_z + \frac{\partial A_x}{\partial t} + q \frac{\partial \phi}{\partial x} - q \left(v_y \frac{\partial A_y}{\partial x} + v_z \frac{\partial A_z}{\partial x} \right) = 0$$

$$ma_x + \frac{\partial A_x}{\partial t} + q \frac{\partial \phi}{\partial x} + q \left[\frac{\partial A_x}{\partial y} v_y + \frac{\partial A_x}{\partial z} v_z - v_y \frac{\partial A_y}{\partial x} - v_z \frac{\partial A_z}{\partial x} \right] = 0$$

riconoscendo due termini del rotore

$$ma_x + \frac{\partial A_x}{\partial t} + q \frac{\partial \phi}{\partial x} + q \left[-(\nabla \times \vec{A})_z v_y + (\nabla \times \vec{A})_y v_z \right] = 0$$

$$ma_x + \frac{\partial A_x}{\partial t} + q \frac{\partial \phi}{\partial x} + q [-B_z v_y + B_y v_z] = 0$$

$$ma_x + \frac{\partial A_x}{\partial t} + q \frac{\partial \phi}{\partial x} + q (\vec{B} \times \vec{v})_x = 0$$

$$ma_x = F_x = -\frac{\partial A_x}{\partial t} - q \frac{\partial \phi}{\partial x} - q (\vec{B} \times \vec{v})_x = qE_x + q(\vec{v} \times \vec{B})_x$$

2.0.2 Definizione prodotti vettoriali

Nel fare questi passaggi abbiamo usato le proprietà del prodotto vettoriale

$$\nabla \times \vec{A} = \begin{pmatrix} i & j & k \\ \frac{\partial}{\partial x} & \frac{\partial}{\partial y} & \frac{\partial}{\partial z} \\ A_x & A_y & A_z \end{pmatrix} \quad \vec{v} \times \vec{B} = \begin{pmatrix} i & j & k \\ v_x & v_y & v_z \\ B_x & B_y & B_z \end{pmatrix}$$

2.1 L' Hamiltoniana!

Avendo verificato che la Lagrangiana sopra scritta e' quella corretta, possiamo calcolare i momenti coniugati

$$p_i = \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i}$$

per cui

$$\vec{p} = m\vec{v} + q\vec{A}$$

e ricordando che $H = \sum_i p_i \dot{q}_i - L$,

$$\begin{aligned} H = p_x \dot{q}_x + p_y \dot{q}_y + p_z \dot{q}_z - L &= mv_x^2 + mv_y^2 + mv_z^2 + q\vec{A} \cdot \vec{v} - \left(\frac{1}{2}mv^2 - q\phi + q\vec{v} \cdot \vec{A} \right) = \frac{1}{2}mv^2 + q\phi + q\vec{A} \cdot \vec{v} - q\vec{v} \cdot \vec{A} \\ &= \frac{1}{2}mv^2 + q\phi = \frac{1}{2}m \left[\frac{\vec{p} - q\vec{A}}{m} \right]^2 + q\phi = \frac{1}{2m} [\vec{p} - q\vec{A}]^2 + q\phi \end{aligned}$$

Svolgendo i quadrati

$$H = \frac{1}{2m} (\vec{p}^2 + q^2 \vec{A}^2 + q\vec{p} \cdot \vec{A} + q\vec{A} \cdot \vec{p}) + q\phi$$

e sostituendo $\vec{p} = -i\hbar\nabla$

$$H = \frac{1}{2m} (-\hbar^2 \nabla^2 + q^2 \vec{A}^2 + iq\hbar \nabla \cdot \vec{A} + iq\hbar \vec{A} \cdot \nabla) + q\phi$$

Il termine $\nabla \cdot \vec{A}$ puo' essere trasformato

$$\begin{aligned} \nabla \cdot \vec{A} \Psi &= \frac{\partial}{\partial x} A_x \Psi + \frac{\partial}{\partial y} A_y \Psi + \frac{\partial}{\partial z} A_z \Psi = \\ \left(\frac{\partial A_x}{\partial x} + \frac{\partial A_y}{\partial y} + \frac{\partial A_z}{\partial z} \right) \Psi + A_x \frac{\partial \Psi}{\partial x} + A_y \frac{\partial \Psi}{\partial y} + A_z \frac{\partial \Psi}{\partial z} &= (\nabla \cdot \vec{A}) \Psi + \vec{A} \cdot \nabla \Psi \end{aligned}$$

per cui

$$H = \frac{1}{2m} (-\hbar^2 \nabla^2 + q^2 \vec{A}^2 + 2iq\hbar \vec{A} \cdot \nabla) + iq\hbar (\nabla \cdot \vec{A}) + q\phi$$

Nella gauge di Coulomb, $\vec{\nabla} \cdot \vec{A} = 0$ e $\phi = 0$, per cui

$$H = \frac{1}{2m} \left[-\hbar^2 \nabla^2 + q^2 \vec{A}^2 + 2iq\hbar(\vec{A} \cdot \vec{\nabla}) \right]$$

2.2 Atomo di idrogeno in presenza di campo elettromagnetico (dipendente dal tempo)

$$H = H_0 + \frac{q^2}{2m} \vec{A}^2 + i\frac{q\hbar}{m}(\vec{A} \cdot \vec{\nabla})$$

Per campi piccoli, A^2 e' trascurabile rispetto ad A e l'effetto del campo EM puo' essere considerato in modo perturbativo rispetto a H_0 . Nota che sebbene A sia assunta piccola, deve essere sempre tale da garantire un numero sufficientemente alto di fotoni in modo da soddisfare la approssimazione classica di campo.

Consideriamo dunque un sistema descritto da H_0 in presenza di una debole perturbazione dipendente dal tempo $W(t) = i\frac{q\hbar}{m}(\vec{A} \cdot \vec{\nabla})$

2.2.1 Ripasso teoria perturbazioni dipendenti dal tempo

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi = [H_0 + W(t)]\Psi$$

con

$$H_0 \Psi_k = E_k \Psi_k$$

L' indice k indica sia stati discreti che stati nel continuo (effetto fotoelettrico)).

Scrivendo la funzione d'onda come combinazione lineare di tutti i possibili autostati di H_0 pesati da un coefficiente c_k dipendente dal tempo si ottiene

$$\Psi(\vec{r}, t) = \sum_k c_k(t) \Psi_k(\vec{r}) e^{-\frac{iE_k t}{\hbar}}$$

Sostituendo nella equazione di Schrödinger,

$$\begin{aligned} i\hbar \sum_k \dot{c}_k(t) \Psi_k(\vec{r}) e^{-\frac{iE_k t}{\hbar}} + i\hbar \sum_k c_k(t) \Psi_k(\vec{r}) \left(\frac{iE_k}{\hbar} \right) e^{-\frac{iE_k t}{\hbar}} = \\ \sum_k c_k(t) E_k \Psi_k(\vec{r}) e^{-\frac{iE_k t}{\hbar}} + \sum_k c_k(t) W(t) \Psi_k(\vec{r}) e^{-\frac{iE_k t}{\hbar}} \end{aligned}$$

e semplificando secondo e terzo termine

$$i\hbar \sum_k \dot{c}_k(t) \Psi_k(\vec{r}) e^{-\frac{iE_k t}{\hbar}} = \sum_k c_k(t) W(t) \Psi_k(\vec{r}) e^{-\frac{iE_k t}{\hbar}}$$

Moltiplicando a sinistra per $\Psi_b(\vec{r})$ e calcolando il prodotto scalare

$$i\hbar\dot{c}_b(t)e^{-\frac{iE_b t}{\hbar}} = \sum_k c_k(t) \langle \Psi_b(\vec{r}) | W(t) | \Psi_k(\vec{r}) \rangle e^{-\frac{iE_k t}{\hbar}}$$

$$\dot{c}_b(t) = \frac{1}{i\hbar} \sum_k c_k(t) \langle \Psi_b(\vec{r}) | W(t) | \Psi_k(\vec{r}) \rangle e^{-\frac{i(E_k - E_b)t}{\hbar}}$$

Quest'ultima equazione costituisce una formulazione esatta della equazione di Schrödinger.

Per trovare una soluzione approssimata, scriviamo l'evoluzione temporale dei $c_k(t)$ come

$$c_k(t) = c_k(0) + \lambda c'_k(t) + \lambda^2 c''_k(t) + \dots$$

dove λ è il parametro piccolo di $W(t)$ (cioè $W(t) = \lambda H'(t)$, con $H'(t)$ dello stesso ordine di grandezza di H_0). Notate che abbiamo assunto che qualunque variazione di c_k nel tempo sia dovuta alla perturbazione e dunque almeno di ordine λ . Se includessimo il decadimento spontaneo (che studieremo dopo) esso andrebbe associato a $c_k(0)$.

Abbiamo così

$$\lambda \dot{c}'_b(t) + \lambda^2 \dot{c}''_b(t) = \frac{1}{i\hbar} \sum_k [c_k(0) + \lambda c'_k(t) + \lambda^2 c''_k(t) + \dots] \langle \Psi_b(\vec{r}) | W(t) | \Psi_k(\vec{r}) \rangle e^{-\frac{i(E_k - E_b)t}{\hbar}}$$

da cui eguagliando le potenze uguali in λ (ricordando che $\langle \Psi_b(\vec{r}) | W(t) | \Psi_k(\vec{r}) \rangle$ è di ordine λ)

$$\lambda \dot{c}'_b(t) = \frac{1}{i\hbar} \sum_k c_k(0) \langle \Psi_b(\vec{r}) | W(t) | \Psi_k(\vec{r}) \rangle e^{-\frac{i(E_k - E_b)t}{\hbar}}$$

Assumendo che al tempo zero il sistema si trovi in un autostato (a) di H_0 , cioè $c_k(t=0) = \delta_{ka}$, e definendo $\omega_{ba} = (E_b - E_a)/\hbar$, possiamo dunque approssimare (ponendo $c_a(t) = 1$ e $c_k(t) = 0$, per $k \neq a, b$)

$$\dot{c}_b(t) = \frac{1}{i\hbar} \langle \Psi_b(\vec{r}) | W(t) | \Psi_a(\vec{r}) \rangle e^{i\omega_{ba}t}$$

da cui si ottiene, definendo $W_{ba}(t) = \langle \Psi_b(\vec{r}) | W(t) | \Psi_a(\vec{r}) \rangle$ (nota che il primo indice è lo stato finale, mentre il secondo lo stato iniziale)

$$c_b(t) = \frac{1}{i\hbar} \int_0^t W_{ba}(t') e^{i\omega_{ba}t'} dt'$$

2.3 Nel nostro caso....

sostituendo $q = -e$, $W(t) = -i\frac{e\hbar}{m}(\vec{A} \cdot \vec{\nabla})$ e

$$W_{ba}(t) = -i\frac{e\hbar}{m} \langle \Psi_b(\vec{r}) | (\vec{A} \cdot \vec{\nabla}) | \Psi_a(\vec{r}) \rangle$$

con

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}, t) = \int_0^\infty d\omega A_o(\omega) \hat{\epsilon} \cos(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t + \delta_\omega) = \int_0^\infty d\omega A_o(\omega) \hat{\epsilon} \left[\frac{e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t + \delta_\omega)} + e^{-i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t + \delta_\omega)}}{2} \right]$$

$$W_{ba}(t) = -i\frac{e\hbar}{2m} \left[\int_0^\infty d\omega e^{i(-\omega t + \delta_\omega)} A_o(\omega) \langle \Psi_b(\vec{r}) | \hat{\epsilon} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \cdot \vec{\nabla} | \Psi_a(\vec{r}) \rangle \right] \\ -i\frac{e\hbar}{2m} \left[\int_0^\infty d\omega e^{-i(-\omega t + \delta_\omega)} A_o(\omega) \langle \Psi_b(\vec{r}) | \hat{\epsilon} e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}} \cdot \vec{\nabla} | \Psi_a(\vec{r}) \rangle \right]$$

e di conseguenza, riunendo tutti i pezzi che dipendono dal tempo

$$c_b(t) = -\frac{e}{2m} \left[\int_0^\infty d\omega A_o(\omega) \langle \Psi_b(\vec{r}) | \hat{\epsilon} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \cdot \vec{\nabla} | \Psi_a(\vec{r}) \rangle \int_0^t e^{i(-\omega t' + \delta_\omega)} e^{i\omega_{ba} t'} dt' \right] \\ -\frac{e}{2m} \left[\int_0^\infty d\omega A_o(\omega) \langle \Psi_b(\vec{r}) | \hat{\epsilon} e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}} \cdot \vec{\nabla} | \Psi_a(\vec{r}) \rangle \int_0^t e^{-i(-\omega t' + \delta_\omega)} e^{i\omega_{ba} t'} dt' \right]$$

e ancora

$$c_b(t) = -\frac{e}{2m} \left[\int_0^\infty d\omega A_o(\omega) \langle \Psi_b(\vec{r}) | \hat{\epsilon} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \cdot \vec{\nabla} | \Psi_a(\vec{r}) \rangle e^{i\delta_\omega} \int_0^t e^{i(\omega_{ba} - \omega)t'} dt' \right] \\ -\frac{e}{2m} \left[\int_0^\infty d\omega A_o(\omega) \langle \Psi_b(\vec{r}) | \hat{\epsilon} e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}} \cdot \vec{\nabla} | \Psi_a(\vec{r}) \rangle e^{-i\delta_\omega} \int_0^t e^{i(\omega_{ba} + \omega)t'} dt' \right]$$

Se $t \gg 2\pi/\omega$ — così' che la radiazione possa effettivamente essere considerata una onda piana — il primo integrale e' diverso da zero solo per $\omega_{ba} \approx \omega$ mentre il secondo solo per $\omega_{ba} \approx -\omega$. Quindi il primo integrale descrive l' assorbimento di radiazione tra lo stato iniziale a e lo stato finale b (con $E_b > E_a$). Se E_b e' nel continuo abbiamo l' effetto fotoelettrico. Il secondo invece descrive la emissione di radiazione tra lo stato iniziale a e lo stato finale b (con $E_a > E_b$). Il fatto che i due integrali descrivano processi diversi (in un caso il passaggio da energie piu' basse ad enegie piu' alte e viceversa), fa si che possiamo trattarli indipendentemente (il modulo quadro, che ci serve per determinate la probabilita' che il sistema sia nello stato finale b non ha termini misti).

2.3.1 La funzione $F(\omega, t)$ (alcuni libri definiscono F a meno di un fattore 2)

Esaminiamo l'integrale

$$\int_0^t e^{i(\omega_{ba}-\omega)t'} dt' = \frac{1}{i(\omega_{ba}-\omega)} \int_0^{i(\omega_{ba}-\omega)t} e^z dz = \frac{1}{i(\omega_{ba}-\omega)} [e^{i(\omega_{ba}-\omega)t} - 1] =$$

$$\frac{e^{i(\omega_{ba}-\omega)t/2}}{i(\omega_{ba}-\omega)} [e^{i(\omega_{ba}-\omega)t/2} - e^{-i(\omega_{ba}-\omega)t/2}] = 2 \frac{e^{i(\omega_{ba}-\omega)t/2}}{(\omega_{ba}-\omega)} \sin \frac{(\omega_{ba}-\omega)t}{2}$$

Il suo modulo quadro, che definisce la funzione $F(t, \omega_{ba} - \omega)$, e' dunque

$$F(t, \omega_{ba} - \omega) \equiv \left| \int_0^t e^{i(\omega_{ba}-\omega)t'} dt' \right|^2 = \frac{4 \sin^2 \frac{(\omega_{ba}-\omega)t}{2}}{(\omega_{ba}-\omega)^2} = t^2 \frac{\sin^2 \frac{(\omega_{ba}-\omega)t}{2}}{[\frac{(\omega_{ba}-\omega)t}{2}]^2}$$

Vista come funzione di ω , a t fissato,

$$\int_{-\infty}^{\infty} F(t, \omega) d\omega = t^2 \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\sin^2 \frac{\omega t}{2}}{[\frac{\omega t}{2}]^2} d\omega = 2t \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\sin^2 z}{z^2} dz = 2t\pi$$

Nel limite di $t \rightarrow \infty$

$$\frac{F(t, \omega)}{2\pi t} = \delta(\omega)$$

2.4 Probabilita' di transizione – assorbimento

La probabilita' che l' elettrone si trovi nello stato b al tempo t e' data da $|c_b(t)|^2$, e dunque da

$$|c_b(t)|^2 = \frac{e^2}{4m^2} \left[\int_0^\infty d\omega \int_0^\infty d\omega' |M_{ba}|^2 A_o(\omega) e^{-i\delta_\omega} A_o(\omega') e^{i\delta_{\omega'}} \int_0^t e^{i(\omega_{ba}-\omega)t'} dt' \int_0^t e^{i(\omega_{ba}-\omega')t'} dt' \right]$$

con

$$M_{ba} \equiv \langle \Psi_b(\vec{r}) | \hat{\epsilon} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \cdot \vec{\nabla} | \Psi_a(\vec{r}) \rangle$$

Poiche' δ_ω e $\delta_{\omega'}$ sono statisticamente scorrelati,

$$\langle e^{i\delta_\omega} e^{-i\delta_{\omega'}} \rangle = \delta(\omega - \omega')$$

e l' espressione puo' essere semplificata in

$$|c_b(t)|^2 = \frac{e^2}{4m^2} \left[\int_0^\infty d\omega |M_{ba}|^2 A_o^2(\omega) \left| \int_0^t e^{i(\omega_{ba}-\omega)t'} dt' \right|^2 \right] = \frac{e^2}{4m^2} \left[\int_0^\infty d\omega |M_{ba}|^2 A_o^2(\omega) F(t, \omega_{ba} - \omega) \right]$$

e per tempi lunghi

$$|c_b(t)|^2 = \frac{e^2}{4m^2} [|M_{ba}|^2 A_o^2(\omega_{ba}) 2\pi t] = \frac{\pi}{2} \frac{e^2}{m^2} |M_{ba}|^2 |A_o(\omega_{ba})|^2 t$$

così che la probabilità di transizione dal livello a al livello b (per unità di tempo) W_{ba} , ($W_{finale,iniziale}$) è costante

$$W_{ba} = \frac{|c_b(t)|^2}{t} = \frac{\pi}{2} \frac{e^2}{m^2} |M_{ba}|^2 |A_o(\omega_{ba})|^2 \quad (1)$$

Ricordando che $|A_o(\omega_{ba})|^2$ è proporzionale alla intensità della radiazione

$$I(\omega) = \frac{4\pi\epsilon_0 c}{8\pi} \omega^2 A_o(\omega)^2$$

possiamo anche scrivere

$$W_{ba} = \frac{4\pi^2}{m^2 c} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} |M_{ba}|^2 \frac{I(\omega_{ba})}{\omega_{ba}^2} \quad (2)$$

2.4.1 Media di $e^{ix}e^{-iy}$

Se x ed y sono due variabili non correlate, con densità di probabilità costante tra zero e 2π , allora la media del prodotto $e^{ix}e^{iy}$ si scriverà come 4 termini del tipo

$$\int \int \cos x \cos y P(x)P(y) dx dy = \left(\int \cos x P(x) dx \right) \left(\int \cos y P(y) dy \right) = 0$$

Solo nel caso in cui $x = y$, allora $P(y) = \delta(x - y)$ e la media ha un valore non nullo e pari a

$$\int \int e^{ix} e^{-iy} P(y)P(x) dx dy = \int e^{ix} e^{-ix} P(x) dx = 1$$

2.4.2 Regola d'oro di Fermi

Se non avessimo già in partenza effettuato l'integrale su tutte le frequenze, avremmo scritto

$$|c_b(t)|^2 = \frac{e^2}{4m^2} |M_{ba}|^2 A_o^2(\omega_{ba}) 2\pi t \delta(\omega_{ba} - \omega)$$

e passando da A_o^2 ad I_o ,

$$|c_b(t)|^2 = \frac{e^2}{4m^2} |M_{ba}|^2 \frac{8\pi I(\omega)}{4\pi\epsilon_0 \omega^2 c} 2\pi t \delta(\omega_{ba} - \omega) = \frac{4\pi^2 e^2}{m^2} \frac{t}{4\pi\epsilon_0 c} \frac{I(\omega)}{\omega^2} \delta(\omega_{ba} - \omega) |M_{ba}|^2$$

che esprime la conservazione dell'energia nel processo di assorbimento di luce monocromatica.

2.5 Sezione d'urto x assorbimento

E' utile definire il rapporto tra energia assorbita per atomo ed energia incidente (per unita' di area S) L'energia assorbita e'

$$U_{assorbita} = \hbar\omega W_{ba}t$$

mentre l'energia incidente per unita' di superficie e'

$$U_{incidente} = I(\omega)t$$

Se ora definisco una quantita che ha le dimensioni di una superficie, che chiamo sezione d'urto σ_{ba} , in modo tale che la energia incidente su questa superficie e' tutta assorbita trovo

$$\sigma_{ba}U_{incidente} = U_{assorbita} \quad \rightarrow \quad \sigma_{ba} = \frac{\hbar\omega W_{ba}}{I(\omega)}$$

Tale definizione nasce storicamente come misura della superficie dell' atomo che assorbe la radiazione.

2.6 Emissione Stimolata

Mostriamo qui che $M_{ab}^{emissione} = -(M_{ba}^{assorbimento})^*$ (nota che stiamo chiamando a lo stato finale e non b). Se assumiamo che $E_b > E_a$, il termine di emissione stimolata

$$M_{ab} \equiv \langle \Psi_a(\vec{r}) | e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}} \hat{\epsilon} \cdot \vec{\nabla} | \Psi_b(\vec{r}) \rangle = \\ \int d\vec{r} \Psi_a^*(\vec{r}) e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}} \epsilon_x \frac{\partial \Psi_b(\vec{r})}{\partial x} + \int d\vec{r} \Psi_a^*(\vec{r}) e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}} \epsilon_y \frac{\partial \Psi_b(\vec{r})}{\partial y} + \int d\vec{r} \Psi_a^*(\vec{r}) e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}} \epsilon_z \frac{\partial \Psi_b(\vec{r})}{\partial z}$$

Focalizziamoci sul primo dei tre termini, che possiamo scrivere come

$$\int dydz \epsilon_x e^{-i(k_y y + k_z z)} \int dx \Psi_a^*(\vec{r}) e^{-i(k_x x)} \frac{\partial \Psi_b(\vec{r})}{\partial x}$$

e poiche'

$$\frac{\partial [e^{-i(k_x x)} \Psi_b(\vec{r})]}{\partial x} = -ik_x e^{-i(k_x x)} \Psi_b(\vec{r}) + e^{-i(k_x x)} \frac{\partial \Psi_b(\vec{r})}{\partial x} \\ \int dydz \epsilon_x e^{-i(k_y y + k_z z)} \int dx \Psi_a^*(\vec{r}) \left[\frac{\partial [e^{-i(k_x x)} \Psi_b(\vec{r})]}{\partial x} + ik_x e^{-i(k_x x)} \Psi_b(\vec{r}) \right] =$$

Integrando per parti

$$\int dydz \epsilon_x e^{-i(k_y y + k_z z)} \left\{ \Psi_a^*(\vec{r}) [e^{-i(k_x x)} \Psi_b(\vec{r})]_{-\infty}^{\infty} - \int dx \left[e^{-i(k_x x)} \Psi_b(\vec{r}) \frac{\partial \Psi_a^*(\vec{r})}{\partial x} + ik_x \Psi_a^*(\vec{r}) e^{-i(k_x x)} \Psi_b(\vec{r}) \right] \right\} =$$

$$\begin{aligned}
& - \int dydz \epsilon_x e^{-i(k_y y + k_z z)} \int dx \left[e^{-i(k_x x)} \Psi_b(\vec{r}) \frac{\partial \Psi_a^*(\vec{r})}{\partial x} \right] + \int dydz \epsilon_x e^{-i(k_y y + k_z z)} \int dx \Psi_a^*(\vec{r}) i k_x e^{-i(k_x x)} \Psi_b(\vec{r}) = \\
& - \epsilon_x \int d\vec{r} e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}} \left[\Psi_b(\vec{r}) \frac{\partial \Psi_a^*(\vec{r})}{\partial x} \right] + i k_x \epsilon_x \int d\vec{r} \Psi_a^*(\vec{r}) e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}} \Psi_b(\vec{r}) =
\end{aligned}$$

Risommando i 3 termini (in x, y e z) e ricordando che $\vec{\epsilon} \cdot \vec{k} = 0$, troviamo

$$M_{ab} \equiv \langle \Psi_a(\vec{r}) | e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}} \hat{\epsilon} \cdot \vec{\nabla} | \Psi_b(\vec{r}) \rangle = - \int d\vec{r} e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}} [\Psi_b(\vec{r}) \vec{\epsilon} \cdot \nabla \Psi_a^*(\vec{r})] = - \left[\int d\vec{r} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} [\Psi_b(\vec{r})^* \vec{\epsilon} \cdot \nabla \Psi_a(\vec{r})] \right]^*$$

per cui

$$M_{ab}^* = - \int d\vec{r} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} [\Psi_b^*(\vec{r}) \vec{\epsilon} \cdot \nabla \Psi_a(\vec{r})] = -M_{ba}$$

Naturalmente da questo segue che le probabilita' di transizione $W_{ab}^{emissione} = W_{ba}^{assorbimento}$, una espressione del principio del bilancio dettagliato.

2.7 Approssimazione di dipolo

Nel caso di transizioni ottiche, la lunghezza d'onda della luce e' dell' ordine delle centinaia di nm mentre la posizione dell' elettrone e' dell' ordine di $a_0 \approx \text{\AA}$ (ma attenzione agli atomi idrogenoidi con grandi Z , per i quali l' elettrone puo' anche essere molto piu' vicino al nucleo rispetto al caso dell' idrogeno). Dunque $\vec{k} \cdot \vec{r} \approx 10^{-4}$. Sviluppando

$$e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} = 1 + i\vec{k} \cdot \vec{r} - \frac{(\vec{k} \cdot \vec{r})^2}{2} + \dots$$

possiamo fermarci a $e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \approx 1$. Per raggi X , occorre andare oltre. In questo limite

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}, t) = A_o(\omega) \hat{\epsilon} \cos(-\omega t + \delta_\omega)$$

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = E_o(\omega) \hat{\epsilon} \sin(-\omega t + \delta_\omega)$$

$$\mathbf{B}(\mathbf{r}, t) = 0$$

$$M_{ba} = \langle \Psi_b(\vec{r}) | \hat{\epsilon} \cdot \vec{\nabla} | \Psi_a(\vec{r}) \rangle$$

Quindi M_{ba} e' proporzionale all' operatore \vec{p} . Ricordandosi che per il sistema *imperturbato* $\vec{p} = -i\hbar \vec{\nabla}$ (se non fosse imperturbato, \vec{p} avrebbe un contributo proveniente da \mathbf{A}) e che nella rappresentazione di Heisenberg l' evoluzione di un operatore nel tempo e' descritta da

$$\dot{\vec{r}} = \frac{1}{i\hbar} [\vec{r}, H_0]$$

possiamo scrivere

$$\vec{\nabla} = \frac{m}{\hbar^2} (\vec{r} H_0 - H_0 \vec{r})$$

e

$$M_{ba} = \frac{m}{\hbar^2} \langle \Psi_b(\vec{r}) | \hat{e} \cdot (\vec{r}H_0 - H_0\vec{r}) | \Psi_a(\vec{r}) \rangle$$

e poiche' naturalmente H_0 e' hermitiana

$$M_{ba} = \frac{m}{\hbar^2} (E_a - E_b) \langle \Psi_b(\vec{r}) | \hat{e} \cdot \vec{r} | \Psi_a(\vec{r}) \rangle = -\frac{m}{\hbar} \omega_{ba} \langle \Psi_b(\vec{r}) | \hat{e} \cdot \vec{r} | \Psi_a(\vec{r}) \rangle$$

e definendo un operatore momento di dipolo elettrico $\vec{D} = -e\vec{r}$,

$$M_{ba}^{Dipolo} = \frac{m}{e\hbar} \omega_{ba} \langle \Psi_b(\vec{r}) | \hat{e} \cdot \vec{D} | \Psi_a(\vec{r}) \rangle$$

e

$$W_{ba}^{Dipolo} = \frac{4\pi^2}{c\hbar^2} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} I(\omega_{ba}) | \langle \Psi_b(\vec{r}) | \hat{e} \cdot \vec{D} | \Psi_a(\vec{r}) \rangle |^2$$

Esaminiamo in dettaglio come calcolare M_{ba} . Focalizziamoci sulla parte $| \langle \Psi_b(\vec{r}) | \hat{e} \cdot \vec{r} | \Psi_a(\vec{r}) \rangle |^2$. Separando in componenti abbiamo

$$| \langle \Psi_b(\vec{r}) | \hat{e} \cdot \vec{r} | \Psi_a(\vec{r}) \rangle |^2 = | \epsilon_x \langle \Psi_b(\vec{r}) | r_x | \Psi_a(\vec{r}) \rangle + \epsilon_y \langle \Psi_b(\vec{r}) | r_y | \Psi_a(\vec{r}) \rangle + \epsilon_z \langle \Psi_b(\vec{r}) | r_z | \Psi_a(\vec{r}) \rangle |^2 =$$

$$\sum_k \epsilon_k^2 | \langle \Psi_b(\vec{r}) | r_k | \Psi_a(\vec{r}) \rangle |^2 + \sum_k \sum_{j \neq k} \epsilon_j \epsilon_k \langle \Psi_b(\vec{r}) | r_k | \Psi_a(\vec{r}) \rangle \langle \Psi_b(\vec{r}) | r_j | \Psi_a(\vec{r}) \rangle^*$$

Se la radiazione non e' polarizzata, gli ϵ_k sono distribuiti a caso su una sfera unitaria. La densita' di probabilita' che il versore \vec{e} sia nella direzione θ, ϕ e' $\frac{\sin\theta d\theta d\phi}{4\pi}$. Quando si media sulle direzioni, tutti i termini $\epsilon_j \epsilon_k$ vanno a zero e rimangono solo i termini ϵ_k^2 , che naturalmente sono tutti uguali. Il valore medio di ϵ_z^2 si calcola facilmente, essendo $\epsilon_z = \cos\theta$ ottenendo $1/3$. Quindi, nel caso di radiazione non polarizzata,

$$| \langle \Psi_b(\vec{r}) | \hat{e} \cdot \vec{r} | \Psi_a(\vec{r}) \rangle |^2 = \frac{1}{3} \sum_k | \langle \Psi_b(\vec{r}) | r_k | \Psi_a(\vec{r}) \rangle |^2 \equiv \frac{1}{3} |\vec{r}_{ba}|^2$$

Prima di concludere, notiamo che la probabilita' di transizione dipendendo dall' elemento di matrice di \vec{r} ha un termine radiale ed uno angolare. Il termine radiale ($|r|$) e' sempre diverso da zero. Dal tipo di integrale si vede che i contributi significativi verranno dalla regione radiale in cui sia R_a che R_b sono diverse da zero e dunque ci possiamo aspettare che stati con n_a vicino ad n_b siano piu' facilmente accoppiabili dalla radiazione

2.7.1 Media di $\cos(\theta)^2$

$$\langle \cos(\theta)^2 \rangle = \frac{1}{4\pi} \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \cos(\theta)^2 \sin(\theta) d\theta d\phi = \frac{1}{2} \int_{-1}^1 \cos(\theta)^2 d \cos(\theta) =$$

$$\frac{1}{2} \frac{\cos(\theta)^3}{3} \Big|_{-1}^1 = \frac{1}{3}$$

2.7.2 Esempio: Elemento di dipolo nella transizione $1s \rightarrow 2p$

Calcoliamo l'elemento di matrice $\vec{r}_{ab} = \langle 2p|\vec{r}|1s \rangle$. Possiamo scrivere $\vec{r} = r\hat{r}$, dove $\hat{r} = (\sin\theta \cos\phi, \sin\theta \sin\phi, \cos\theta)$

$$\vec{r}_{ba} = \int R_{21}^*(r)R_{10}(r)r r^2 dr \int Y_{1m}^* \hat{r} Y_{00} d\Omega$$

con

$$R_{21} = \sqrt{\frac{1}{3}} \left(\frac{Z}{2a_0}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{Zr}{a_0} e^{-\frac{Zr}{2a_0}}$$

e

$$R_{10} = 2 \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{Zr}{a_0}}$$

L'integrale su r e'

$$\begin{aligned} \int R_{21}^*(r)R_{10}(r)r r^2 dr &= \int \sqrt{\frac{4}{3}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^4 \frac{1}{2^{3/2}} r^4 e^{-\frac{3Zr}{2a_0}} dr = \left(\frac{2a_0}{3Z}\right)^5 \left(\frac{Z}{a_0}\right)^4 \sqrt{\frac{1}{6}} \int y^4 e^{-y} dy = \\ &= \left(\frac{2}{3}\right)^5 \frac{a_0}{Z} \sqrt{\frac{1}{6}} 4! = \frac{24}{\sqrt{6}} \left(\frac{2}{3}\right)^5 \frac{a_0}{Z} \end{aligned}$$

Ricordandosi che

$$\sin\theta \cos\phi = \sqrt{\frac{2\pi}{3}} [-Y_{1,1}(\theta, \phi) + Y_{1,-1}(\theta, \phi)]$$

$$\sin\theta \sin\phi = \sqrt{\frac{2\pi}{3}} i [Y_{1,1}(\theta, \phi) + Y_{1,-1}(\theta, \phi)]$$

$$\cos\theta = \sqrt{\frac{4\pi}{3}} Y_{1,0}(\theta, \phi)$$

l'integrale angolare diviene per ciascuna delle tre componenti

$$(\hat{r})_x \rightarrow \int Y_{1m}^*(\hat{r})_x Y_{00} d\Omega = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \int Y_{1m}^* \sqrt{\frac{2\pi}{3}} [-Y_{1,1}(\theta, \phi) + Y_{1,-1}(\theta, \phi)] d\Omega = \frac{1}{\sqrt{6}} (-\delta_{m,1} + \delta_{m,-1})$$

$$(\hat{r})_y \rightarrow \int Y_{1m}^*(\hat{r})_y Y_{00} d\Omega = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \int Y_{1m}^* \sqrt{\frac{2\pi}{3}} i [Y_{1,1}(\theta, \phi) + Y_{1,-1}(\theta, \phi)] d\Omega = \frac{i}{\sqrt{6}} (\delta_{m,1} + \delta_{m,-1})$$

$$(\hat{r})_z \rightarrow \int Y_{1m}^*(\hat{r})_z Y_{00} d\Omega = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \int Y_{1m}^* \sqrt{\frac{4\pi}{3}} Y_{1,0}(\theta, \phi) d\Omega = \frac{1}{\sqrt{3}} \delta_{m,0}$$

Se vogliamo adesso calcolare $|\vec{r}_{ba}|^2 = (\hat{r})_x^2 + (\hat{r})_y^2 + (\hat{r})_z^2$ abbiamo

$$\frac{1}{6} (-\delta_{m,1} + \delta_{m,-1})^2 + \frac{1}{6} (\delta_{m,1} + \delta_{m,-1})^2 + \frac{1}{3} \delta_{m,0}^2 = \frac{1}{6} (\delta_{m,1}^2 + \delta_{m,-1}^2 - 2\delta_{m,1}\delta_{m,-1} + \delta_{m,1}^2 + \delta_{m,-1}^2 + 2\delta_{m,1}\delta_{m,-1} + 2\delta_{m,0}^2)$$

$$= \frac{1}{3}(\delta_{m,1} + \delta_{m,-1} + \delta_{m,0})$$

e

$$|\hat{r}_{ba}|^2 = \frac{24^2}{6} \left(\frac{2}{3}\right)^{10} \frac{a_0^2}{Z^2} \frac{1}{3}(\delta_{m,1} + \delta_{m,-1} + \delta_{m,0}) = 2^5 \left(\frac{2}{3}\right)^{10} \left(\frac{a_0}{Z}\right)^2 (\delta_{m,1} + \delta_{m,-1} + \delta_{m,0})$$

2.8 Regole di selezione

Abbiamo visto che la possibilita' di osservare una transizione di dipolo tra due stati a e b ($E_b > E_a$) dipende dall' elemento di matrice di $\vec{\epsilon} \cdot \vec{r}_{ab}$

E' conveniente considerare questo prodotto scalare in componenti sferiche, definendo gli operatori (r_1, r_0, r_{-1}) e $(\epsilon_1, \epsilon_0, \epsilon_{-1})$. attraverso le trasformazioni

$$r_{\pm 1} = \frac{x \pm iy}{\sqrt{2}} \quad r_0 = z$$

e

$$\epsilon_{\pm 1} = \frac{\epsilon_x \pm i\epsilon_y}{\sqrt{2}} \quad \epsilon_0 = \epsilon_z$$

Con questa scelta il prodotto scalare $\vec{\epsilon} \cdot \vec{r}_{ab}$ diviene $\epsilon_1^* r_1 + \epsilon_{-1}^* r_{-1} + \epsilon_0^* r_0$ oppure $\epsilon_{-1} r_1 + \epsilon_1 r_{-1} + \epsilon_0 r_0$.

$$r_{\pm 1} = r \sqrt{\frac{4\pi}{3}} Y_{1,\pm 1} \quad r_0 = r \sqrt{\frac{4\pi}{3}} Y_{1,0}$$

Dunque tra due stati n, l, m, n', l', m' troviamo

$$\vec{\epsilon} \cdot \vec{r}_{ba} = \sum_q \epsilon_q^* r_{q,ba} = \sum_q \langle \Psi_{n',l',m'} | \epsilon_q^* r_q | \Psi_{n,l,m} \rangle = \sum_q \epsilon_q^* \sqrt{\frac{4\pi}{3}} \int R_{n',l'}^* R_{n,l} r^3 dr \int d\Omega Y_{l',m'}^* Y_{1,q} Y_{l,m}$$

In quali casi $\int d\Omega Y_{l',m'}^* Y_{1,q} Y_{l,m}$ e' diverso da zero? Immediatamente si vede, dall' integrazione su ϕ che contribuisce con un termine $e^{-im'\phi} e^{iq\phi} e^{m\phi} = e^{i\phi(m+q-m')}$, che $m' = m + q$.

Cosa ci dice questa relazione? Che se la luce e' tale che $\vec{\epsilon} = \epsilon_z \hat{z}$, cioe' che la luce e' polarizzata lungo l' asse z (e quindi il vettore \vec{k} e' nel piano xy , l'unica componente di $\vec{\epsilon}$ ha $q = 0$ e dunque $m = m'$). Se la luce e' polarizzata ortogonalmente all' asse z (e quindi $\vec{k} = k_z \hat{z}$), allora $q = \pm 1$ e $m - m' = \pm 1$.

Esaminiamo ora la dipendenza da l . Per prima cosa notiamo che le armoniche sferiche hanno parita' $(-1)^l$. Affinche' l'integrale sulle tre armoniche sferiche sia non nullo occorre che il prodotto $(-1)^l (-1) (-1)^{l'}$ sia uguale a 1. Quindi $l+1+l'$ deve essere pari. L'integrale di tre armoniche sferiche e' calcolabile. Se consideriamo due delle tre armoniche (quella con $l = 1$ e quella con l) come due momenti angolari, vediamo subito che essi possono essere

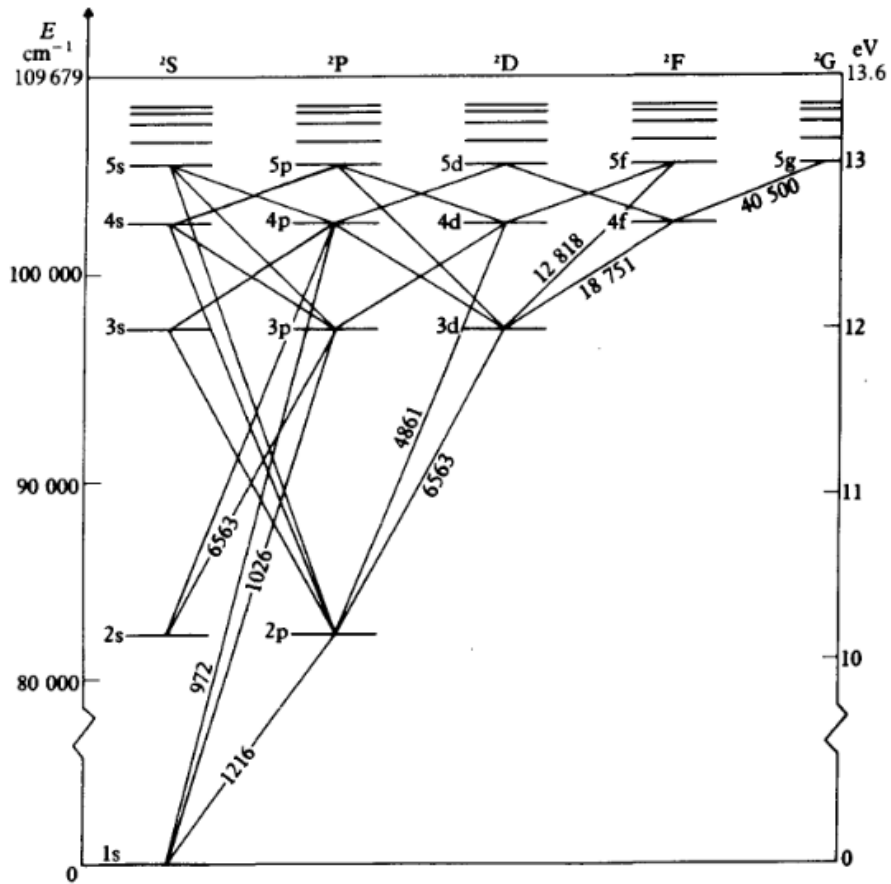
sommati per dare armoniche sferiche con momento angolare in linea di principio uguali a $l-1, l, l+1$. L'integrale dunque sara' non nullo solo se $l' = l-1, l' = l$ e $l' = l+1$. Il caso $l' = l$ e' pero' nullo per parita'. Dunque resta solo

$$l = l' \pm 1$$

Piu' formalmente, si puo' mostrare che l'integrale delle tre armoniche sferiche puo' essere calcolato in termini di coefficienti di Clebsch-Gordon come

$$\int d\Omega Y_{l',m'}^* Y_{1,q} Y_{l,m} = \left(\frac{3}{4\pi} \frac{2l+1}{2l'+1} \right)^{1/2} \langle l100|l'0 \rangle \langle l1mq|l'm' \rangle$$

ed il coefficiente $\langle l100|l'0 \rangle \langle l1mq|l'm' \rangle$ e' diverso da zero solo per $\Delta l = \pm 1$ e $\Delta m = 0, \pm 1$.



4.4 Term, or Grotrian diagram for atomic hydrogen. The ordinate shows the energy above the 1s ground state in cm^{-1} ($8065 \text{ cm}^{-1} = 1 \text{ eV}$) on the left and in eV on the right and the energy levels are shown plotted against the orbital angular momentum. Transitions obeying the $\Delta l = \pm 1$ selection rule are indicated by solid lines. The numbers against the lines indicate the wavelength in angstrom units ($1 \text{ \AA} = 10^{-8} \text{ cm}$). For clarity, only transitions between the lower-lying levels are shown, and the wavelengths are shown only for a selection of lines. The splitting due to fine structure is too small to be shown on a diagram of this scale.

3 Polarizzazione della luce

Una descrizione alternativa della polarizzazione della luce si puo' ottenere combinando opportunamente i due stati di polarizzazione lineare \hat{e}_1 e \hat{e}_2 fin qui usati. Specificamente, possiamo definire

$$\vec{A}^L = \frac{A_0(\omega)}{\sqrt{2}} \left[\hat{e}_1 \cos(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t + \delta_\omega) - \hat{e}_2 \sin(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t + \delta_\omega) \right]$$

e

$$\vec{A}^R = \frac{A_0(\omega)}{\sqrt{2}} \left[\hat{\epsilon}_1 \cos(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t + \delta_\omega) + \hat{\epsilon}_2 \sin(\vec{k} \cdot \vec{r} + \omega t + \delta_\omega) \right]$$

Passando alla descrizione in termini di esponenziali complessi (che ci aiuta a capire il termine di assorbimento ed il termine di emissione), possiamo scrivere

$$\begin{aligned} \vec{A}^L &= \frac{A_0(\omega)}{2\sqrt{2}} \left[\hat{\epsilon}_1 [e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t + \delta_\omega)} + e^{-i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t + \delta_\omega)}] + i\hat{\epsilon}_2 [e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t + \delta_\omega)} - e^{-i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t + \delta_\omega)}] \right] = \\ \vec{A}^L &= \frac{A_0(\omega)}{2\sqrt{2}} \left[(\hat{\epsilon}_1 + i\hat{\epsilon}_2) e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t + \delta_\omega)} + (\hat{\epsilon}_1 - i\hat{\epsilon}_2) e^{-i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t + \delta_\omega)} \right] \end{aligned}$$

Definendo

$$\hat{\epsilon}_L = \frac{1}{\sqrt{2}} (\hat{\epsilon}_1 + i\hat{\epsilon}_2)$$

e

$$\hat{\epsilon}_R = \frac{1}{\sqrt{2}} (\hat{\epsilon}_1 - i\hat{\epsilon}_2)$$

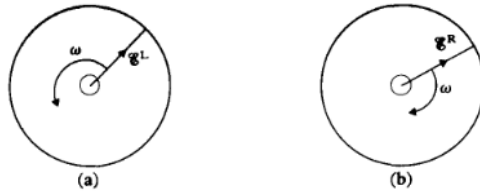
possiamo esprimere il potenziale vettore come

$$\vec{A}^L = \frac{A_0(\omega)}{2} \left[\hat{\epsilon}_L e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t + \delta_\omega)} + \text{cc} \right] = \frac{A_0(\omega)}{2} \left[\hat{\epsilon}_L e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t + \delta_\omega)} + \hat{\epsilon}_R e^{-i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t + \delta_\omega)} \right]$$

e analogamente

$$\vec{A}^R = \frac{A_0(\omega)}{2} \left[\hat{\epsilon}_R e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t + \delta_\omega)} + \hat{\epsilon}_L e^{-i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t + \delta_\omega)} \right]$$

\vec{A}^L e \vec{A}^R costituiscono una base alternativa, ma che descrive un campo elettrico, che come sappiamo e' nella direzione di \vec{A} , che ruota in senso antiorario L o orario R (guardando \vec{k} negli occhi). Possiamo disegnarlo dando a ωt i valori $0, \pi/4, \pi/2$ etc. (ricordarsi il segno $-\omega t$ nell' argomento del coseno)



4.2 In circularly polarised radiation the electric field vectors \mathfrak{E}^L , and \mathfrak{E}^R rotate in anticlockwise and clockwise directions when facing into the oncoming wave.

Notiamo anche che l' assorbimento deriva dal termine $e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t + \delta_\omega)}$ mentre l' emissione deriva dai termini complessi coniugati ($e^{-i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t + \delta_\omega)}$). Dunque, se inviamo fotoni polarizzati circolarmente L , ed assumendo per semplicita' che z e' la direzione di \vec{k} , in assorbimento il termine rilevante e'

$$\hat{e}_L \cdot \vec{r}_{ab} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\hat{x} + i\hat{y}) \cdot \vec{r}_{ab} = \frac{1}{\sqrt{2}}(x_{ab} + iy_{ab}) = r_{ab1}$$

e dunque l'unico contributo non nullo verra' da r_{ab1} , cioe' da $q = 1$. Dalle regole di selezione $-m_f + m_i + q = 0$, ne consegue che $\Delta m = 1$, cioe' che la proiezione del momento angolare dell' atomo e' aumentata di \hbar . Analogamente per un fotone polarizzato circolarmente R avremo $\Delta m = -1$, cioe' che la proiezione del momento angolare dell' atomo e' diminuita di \hbar . Dunque possiamo associare al fotone un momento angolare (di Spin) pari a $S = 1$, con proiezioni solo ± 1 , individuando queste proiezioni con fotoni polarizzati circolarmente L ed R . Il caso $m = 0$ non esiste, poiche' ϵ e' sempre ortogonale a \vec{k} .

3.1 Qualcosa manca. Come valutare l'emissione spontanea

Andiamo a guardare il limite in cui il sistema e' composto da un solo atomo nello stato fondamentale e da un solo fotone. L'atomo puo' assorbire il fotone e passare in uno stato eccitato, ma non puo' piu' decadere perche' non c'e' radiazione che stimola il processo. Questa incongruenza (che non garantirebbe la possibilita' di raggiungere uno stato di equilibrio) segnala un problema con l'approccio classico, cioe' il fatto che un atomo puo' decadere da un livello eccitato anche in assenza di radiazione.

Einstein ha introdotto dei coefficienti per descrivere l' equilibrio termodinamico tra radiazione e materia, chiamati $B_{assorbimento}$, $B_{emissione}$, $A_{emissionespontanea}$. I B indicano la probabilita' per unita' di tempo che un fotone induca una transizione tra due stati a e b (con $E_b > E_a$) e A indica la probabilita' per unita' di tempo che lo stato b decada nello stato a . I B sono collegati alle quantita' W_{ba} dalla relazione $W_{ba} = B_{ba}\rho(\omega_{ba})$.

Il numero di atomi che fa la transizione da a a b \tilde{N}_{ba} per unita' di tempo (ed il numero di atomi che transisce da b ad a , \tilde{N}_{ab}) si ottiene moltiplicando per il numero di atomi nel livello di partenza e per il numero di fotoni presenti (proporzionale a $\rho(\omega) \equiv \hbar\omega N(\omega)/V$

$$\tilde{N}_{ba} = N_a B_{assorbimento} \rho(\omega_{ba})$$

e

$$\tilde{N}_{ab} = N_b B_{emissione} \rho(\omega_{ba}) + N_b A_{emissionespontanea}$$

In equilibrio $\tilde{N}_{ba} = \tilde{N}_{ab}$

$$N_a B_{assorbimento} \rho(\omega_{ba}) = N_b B_{emissione} \rho(\omega_{ba}) + N_b A_{emissionespontanea}$$

cioe'

$$\frac{N_b}{N_a} = \frac{B_{assorbimento} \rho(\omega_{ba})}{B_{emissione} \rho(\omega_{ba}) + A_{emissionespontanea}}$$

In equilibrio termodinamico, assumendo che gli stati a e b sono non degeneri

$$\frac{N_b}{N_a} = e^{-\beta\hbar\omega_{ba}}$$

e

$$\rho(\omega) = \frac{\hbar\omega^3}{\pi^2 c^3} \frac{1}{e^{\beta\hbar\omega} - 1}$$

Risolviendo per $\rho(\omega_{ba})$,

$$\rho(\omega_{ba}) = \frac{-A_{emissione spontanea}}{B_{emissione} - e^{\beta\hbar\omega_{ba}} B_{assorbimento}} = \frac{A_{emissione spontanea}}{B_{assorbimento} (e^{\beta\hbar\omega_{ba}} - \frac{B_{emissione}}{B_{assorbimento}})}$$

Troviamo così

$$\frac{B_{emissione}}{B_{assorbimento}} = 1$$

$$\frac{A_{emissione spontanea}}{B_{assorbimento}} = \frac{\hbar\omega_{ba}^3}{\pi^2 c^3}$$

Questa relazione ci consente di trovare una espressione per la probabilita' di transizione spontanea come

$$W_{ba}^{emissione spontanea} = A_{ba}^{emissione spontanea} = \frac{\hbar\omega_{ba}^3}{\pi^2 c^3} \frac{W_{ba}^{emissione stimolata}}{\rho(\omega_{ba})}$$

dove abbiamo sostituito $B_{assorbimento} \rho(\omega_{ba}) = W_{ba}^{assorbimento} = W_{ba}^{emissione stimolata}$

Nella approssimazione di dipolo (precedentemente ricavata)

$$W_{ba}^{Dipolo} = \frac{4\pi^2}{c\hbar^2} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} I(\omega_{ba}) | \langle \Psi_b(\vec{r}) | \hat{\epsilon} \cdot \vec{D} | \Psi_a(\vec{r}) \rangle |^2$$

la probabilita' di emissione spontanea (nell'intero angolo solido ed per entrambe le polarizzazioni) e' dunque

$$W_{ba}^{emissione spontanea} = \frac{\hbar\omega_{ba}^3}{\pi^2 c^3} \frac{4\pi^2}{c\hbar^2} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} c |\hat{\epsilon} \cdot \vec{D}|_{ba}^2 = \frac{4\omega_{ba}^3}{\hbar c^3} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} |\hat{\epsilon} \cdot \vec{r}|_{ba}^2$$

Questa espressione si riferisce alla quantita' totale (integrata sull'angolo solido). Poiche' occorre sommare su 2 polarizzazioni indipendenti, possiamo scrivere

$$W_{ba}^{emissione spontanea} = \sum_{e_1, e_2} \int d\Omega \frac{4\omega_{ba}^3}{8\pi\hbar c^3} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} |\hat{\epsilon} \cdot \vec{r}|_{ba}^2$$

che integrata e sommata da l'espressione precedentemente derivata. L'emissione spontanea di un fotone di polarizzazione $\vec{\epsilon}$ nell' angolo solido $d\Omega$ e' dunque scrivibile come

$$W_{ba}^{emissione spontanea} d\Omega = \frac{\omega_{ba}^3}{2\pi\hbar c^3} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} |\hat{\epsilon} \cdot \vec{r}|_{ba}^2 d\Omega$$

3.1.1 Radiazione in equilibrio termodinamico

Dimostriamo qui che in equilibrio termodinamico la densita' di energia della radiazione a frequenza ω a temperature T e' scrivibile come

$$\rho(\omega) = \frac{\hbar\omega^3}{\pi^2 c^3} \frac{1}{e^{\beta\hbar\omega} - 1}$$

Separiamo la dimostrazione in due parti. Prima calcoliamo, per un preciso modo della radiazione, quanti fotoni ci sono a temperatura T . Poi calcoliamo quanti modi esistono a frequenza ω .

Supponendo di avere un sistema di livelli equispaziati di $\hbar\omega$, il numero medio di fotoni che popolano il sistema a temperature T e' dato da

$$N(\omega, T) = \frac{\sum_0^\infty n e^{-\beta n \hbar \omega - \frac{\beta \hbar \omega}{2}}}{\sum_0^\infty e^{-\beta n \hbar \omega - \frac{\beta \hbar \omega}{2}}} = \frac{\sum_0^\infty n x^n}{\sum_0^\infty x^n} = x \frac{\sum_0^\infty \frac{dx^n}{dx}}{\sum_0^\infty x^n} =$$

$$\frac{x \frac{d}{dx} \sum_0^\infty x^n}{\sum_0^\infty x^n} = \frac{x \frac{d}{dx} \frac{1}{1-x}}{\frac{1}{1-x}} = x \frac{d \ln \left[\frac{1}{1-x} \right]}{dx} = -x \frac{d \ln(1-x)}{dx} = \frac{x}{1-x} = \frac{e^{-\beta \hbar \omega}}{1 - e^{-\beta \hbar \omega}} = \frac{1}{e^{\beta \hbar \omega} - 1}$$

dove $x = e^{-\beta \hbar \omega}$

Resta da calcolare quanti stati ci sono con frequenza ω . Consideriamo una scatola cubica di lato L con condizioni al contorno periodiche. I modi possibili sono dati da $\vec{k} = \frac{2\pi}{L}(n_x, n_y, n_z)$, con n_x, n_y, n_z numeri interi (positivi e negativi). Per ogni tripletta abbiamo due diverse possibili polarizzazioni. La relazione che lega k a ω e' naturalmente $\omega = ck$. In una sfera di raggio K e volume $\frac{4}{3}\pi K^3$ sono presenti un numero di modi $N_{modi}(K)$ pari a

$$N_{modi}(K) = 2 \frac{\frac{4}{3}\pi K^3}{\left(\frac{2\pi}{L}\right)^3}$$

Il numero di modi compreso tra K e $K + dK$ e'

$$dN_{modi}(K) = 2 \frac{4\pi K^2}{\left(\frac{2\pi}{L}\right)^3} dK$$

che in frequenza corrisponde a

$$dN_{modi}(\omega) = 2 \frac{4\pi\omega^2}{\left(\frac{2\pi}{L}\right)^3} \frac{1}{c^3} d\omega = \frac{V\omega^2}{\pi^2 c^3} d\omega$$

La densita' di energia $\rho(\omega)d\omega$ tra ω e $\omega + d\omega$
e' dunque

$$\rho(\omega)d\omega = \frac{\hbar\omega}{V} N(\omega, T) dN_{modi}(\omega) = \frac{\hbar\omega^3}{\pi^2 c^3} \frac{1}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} d\omega$$

3.2 Allargamenti delle righe per effetto di pressione, Doppler, tempo di vita, etc

Nel trattamento perturbativo che abbiamo sviluppato, abbiamo assunto, che in assenza di perturbazione, $c_b(t)$ non cambiasse. In realta', l' interazione con il campo elettromagnetico quantizzato fa si che (a parte lo stato fondamentale), ogni livello abbia una suo tempo di vita finito τ .

Se guardiamo un livello b , possiamo scrivere

$$\frac{dN_b}{dt} = - \sum_{a \neq b} W_{ab}^{spontanea} N_b$$

e definendo $\tau_b^{-1} = \sum_{a \neq b} W_{ab}^{spontanea}$,

$$\frac{dN_b}{N_b} = - \frac{dt}{\tau_b} \quad \rightarrow \quad N_b = N_b(0) e^{-t/\tau_b}$$

Poiche' l'emissione spontanea non privilegia alcuna direzione, τ_b non dipende da m e si trova che e' una funzione crescente con n . E' interessante notare che il livello $2s$ in approssimazione di dipolo ha $\tau_{2s} = \infty$ e viene infatti considerato come uno stato metastabile. In realta', ulteriori termini nella perturbazione mostrano che il $2s$ decade nell' $1s$ con processi a due fotoni con un tempo di circa $1/7$ s, un tempo enorme sulla scala atomica. La crescita di τ con n origina dalla parte radiale dell' elemento di matrice M_{ba} e dal termine ω_{ba} che compare nella probabilita' di transizione

Il tempo di vita medio finito ha un'altra conseguenza sulla distribuzione della radiazione. Infatti, se volessimo inserire l' effetto del tempo di vita medio dovremmo scrivere (per l'Hamiltoniana imperturbata)

$$i\hbar \frac{\partial \psi_b(t)}{\partial t} = E_b \psi_b(t) - \frac{i\hbar}{2\tau_b} \psi_b(t)$$

la cui soluzione

$$\psi_b(t) = e^{-\frac{t}{2\tau_b}} e^{\frac{E_b t}{i\hbar}}$$

mostra come uno stato che decade ha una energia $E_b - \frac{i\hbar}{2\tau_b}$ non ben definita. Se coerentemente nella teoria perturbativa si usa per $t > 0$, invece che $c_b(t) = 1$

$$c_b(t) = e^{-\frac{t}{2\tau_b}}$$

si trova che la riga di emissione non e' piu' una riga a ω_{ba} ma e' distribuita secondo una funzione Lorenziana,

$$f(\omega) = \frac{\frac{1}{4\tau_b^2}}{(\omega - \omega_{ba})^2 + \frac{1}{4\tau_b^2}}$$

In aggiunta al decadimento spontaneo, collisioni con altri atomi hanno anche un effetto sul tempo di vita di un livello eccitato. Il tempo risultante e'

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_{\text{collisioni}}} + \frac{1}{\tau_{\text{spontaneo}}}$$

e la distribuzione e' ancora Lorenziana, ma ora con il τ risultante.

Qualitativamente diverso e' invece l'allargamento della distribuzione in frequenza della radiazione emessa che origina dal moto relativo tra atomi ed osservatore. Per effetto Doppler, se una sorgente si avvicina con velocita' v (non relativistica) all' osservatore la lunghezza d'onda della radiazione misurata dall' osservatore e'

$$\lambda' = \lambda - vT = cT - vT = (c - v)T = \frac{c - v}{c} \lambda = \left(1 - \frac{v}{c}\right) \lambda$$

che in frequenza $\omega = \frac{2\pi}{\lambda}c$ diventa (per $v \ll c$)

$$\omega' = \left(1 + \frac{v}{c}\right) \omega$$

(i segni cambiano se la sorgente si allontana).

Ora, considerando che gli atomi hanno una distribuzione di velocita' data dalla distribuzione di Maxwell. In una direzione arbitraria

$$P(v_\alpha)dv_\alpha = P(v_\alpha = 0)e^{-\frac{mv_\alpha^2}{2kT}} dv_\alpha$$

e con la legge di conservazione della probabilita' $P(\omega')d\omega' = P(v)dv$, considerando che

$$v = \left(\frac{\omega'}{\omega} - 1\right) c$$

$$P(\omega') = P(v) \frac{dv}{d\omega'} = P(\omega) e^{-\left[\frac{mc^2}{2kT} \left(\frac{\omega'}{\omega} - 1\right)^2\right]}$$

cioe' una distribuzione gaussiana con varianza (quadrata) pari a $\frac{kT\omega^2}{mc^2}$. Poiche' la gaussiana decade velocemente, le code delle righe rivelano spesso la parte Lorenziana.