

- regole di selezione -

### Regole di selezione

In precedenza abbiamo impostato l'applicazione della teoria delle perturbazioni applicata allo studio dell'interazione tra onda elettromagnetica e atomo (vedi).

Adesso vogliamo calcolare gli elementi di matrice dei primi termini dello sviluppo in serie di multipoli della perturbazione.

Ricordiamo che per ottenere la probabilità di transizione, una volta calcolati gli elementi di matrice, occorrerebbe poi effettuare l'integrazione sul tempo.

In questo documento non verrà portato fino in fondo il calcolo esplicito di queste probabilità di transizione.

Piuttosto, in base alla forma di questi elementi di matrice e utilizzando l'ortogonalità delle armoniche sferiche, per ogni termine dello sviluppo in multipoli, ossia per ogni ordine di approssimazione, si ricaveranno delle regole che stabiliscono tra quali coppie di stati c'è una probabilità non nulla di transizione.

#### \* Dipolo Elettrico

Questa è un'approssimazione del termine perturbativo, e consiste nel considerare solo il termine di ordine zero dello sviluppo in multipoli.

Abbiamo visto come sia possibile **semplificare** quest'espressione, passando dall'elemento di matrice dell'operatore  $P_Z$  all'elemento di matrice dell'operatore  $Z$  (vedi).

Si ottiene la seguente forma 'semplificata' dell'elemento di matrice della perturbazione :

$$\langle \varphi_f | W_{DE}(t) | \varphi_i \rangle = i q \epsilon_0 \frac{\omega_{fi}}{\omega} \langle \varphi_f | Z | \varphi_i \rangle \sin \omega t$$

(elemento di matrice DE, semplificato).

#### Regole di selezione (DE)

A questo punto potremmo calcolare la probabilità di transizione dallo stato  $\varphi_i$  allo stato  $\varphi_f$  (usando per la perturbazione l'approssimazione di dipolo elettrico).

Tuttavia esplicitando le formule e sfruttando la proprietà di ortogonalità

- regole di selezione -

delle armoniche sferiche, si vedrà che per molte delle possibili scelte degli stati  $\varphi_i$  e  $\varphi_f$  questo elemento di matrice è nullo.

Di conseguenza, andando ad effettuare l'integrazione sul tempo che compare nell'espressione della probabilità di transizione, per queste scelte degli stati iniziale e finale, la probabilità di transizione è nulla.

Quindi ci limiteremo a trovare delle regole che determinano se la transizione "è permessa" o meno (cioè se ha una probabilità non nulla o meno), senza calcolare esplicitamente con quale probabilità avviene se è permessa.

Esplicitiamo l'espressione dell'elemento di matrice della perturbazione 'di dipolo elettrico'.

Innanzitutto consideriamo che si tratta di un integrale, e che l'operatore  $Z$  (operatore 'di moltiplicazione') viene sostituito dalla variabile  $z$ . Se effettuiamo l'integrazione in coordinate sferiche si ha :

$$z = r \cos \theta.$$

D'altra parte, per quanto riguarda gli stati (iniziale e finale), sappiamo che sono autostati dell'Hamiltoniana imperturbata, che è un'Hamiltoniana di particella in campo centrale.

E' noto che le autofunzioni di tale Hamiltoniana hanno la forma di prodotto di una parte radiale moltiplicata per un'armonica sferica.

Esplicitiamo dunque l'elemento di matrice che compare nell'espressione della probabilità di transizione, limitandoci però alla sola integrazione sugli angoli, e tralasciando la parte radiale.

Utilizzando la seguente proprietà delle armoniche sferiche :

$$\cos \theta Y_l^m(\theta, \varphi) = A_{l,m} Y_{l+1}^m(\theta, \varphi) + B_{l,m} Y_{l-1}^m(\theta, \varphi)$$

si ha :

$$\begin{aligned} \int_{\text{sfera}} Y_{l_f}^{m_f *}(\theta, \varphi) \cos \theta Y_{l_i}^{m_i}(\theta, \varphi) d\Omega &= \int_{\text{sfera}} Y_{l_f}^{m_f *}(\theta, \varphi) \left[ A_{l_i, m_i} Y_{l_i+1}^{m_i} + B_{l_i, m_i} Y_{l_i-1}^{m_i} \right] d\Omega = \\ &= A_{l_i, m_i} \int_{\text{sfera}} Y_{l_f}^{m_f *}(\theta, \varphi) Y_{l_i+1}^{m_i}(\theta, \varphi) d\Omega + B_{l_i, m_i} \int_{\text{sfera}} Y_{l_f}^{m_f *}(\theta, \varphi) Y_{l_i-1}^{m_i}(\theta, \varphi) d\Omega \end{aligned}$$

Poiché le armoniche sferiche sono ortonormali, la probabilità di transizione è non nulla solo se

$$\begin{cases} l_f - l_i \equiv \Delta l = \pm 1 \\ m_f - m_i \equiv \Delta m = 0 \end{cases} \quad (\text{regole di selezione DE}).$$

Queste sono le cosiddette **regole di selezione per il “dipolo elettrico”**.

### **Polarizzazione circolare**

Vediamo che se la radiazione incidente è polarizzata in maniera diversa, otteniamo altre regole di selezione.

In particolare consideriamo un'onda polarizzata circolarmente.

Una tale onda si può sempre ottenere come sovrapposizione di due onde polarizzate linearmente, una (per esempio col campo elettrico che oscilla) lungo l'asse x e l'altra (col campo elettrico che oscilla) lungo l'asse z, mentre entrambe si propagano lungo l'asse y.

Per sgombrare il campo dai dubbi diciamo subito che naturalmente la fisica non dipende dal sistema di riferimento.

Le regole di selezione trovate prima sono basate sul fatto che l'onda era polarizzata linearmente lungo l'asse z (questo per convenzione significa che il campo *elettrico* dell'onda oscillava lungo la direzione z, che è sì arbitraria, ma è quella della componente del momento angolare  $L_z$ , al cui numero quantico  $m_l$  si riferisce una delle regole.

[...]

le formule sono analoghe a quelle per l'onda polarizzata linearmente, sostituendo a z la somma  $x+iy$ .

Inoltre cambia qualcosa sull'ampiezza del potenziale vettore  $A_0$ , in particolare sul fatto che è o meno reale...

[...]

In definitiva le regole di selezione nell'approssimazione di dipolo elettrico,

- regole di selezione -

se l'onda incidente è polarizzata circolarmente anziché linearmente sono :

$$\begin{cases} \Delta l = \pm 1 \\ \Delta m = \pm 1 \end{cases}$$

e quindi la differenza col caso di onda polarizzata linearmente è che in questo caso la differenza di  $m$  non è zero ma  $\pm 1$ .

### Messa in conto dello spin-orbita

Vediamo adesso quali sono le regole di selezione se oltre alla perturbazione costituita dall'onda elettromagnetica teniamo conto anche dell'interazione spin-orbita.

[...] (armoniche sferiche generalizzate) [...]

Dunque in definitiva in questo caso le regole di selezione sono

$$\begin{aligned} \Delta j &= 0, \pm 1 & \Delta m_j &= 0, \pm 1 \\ \Delta l &= \pm 1. \end{aligned}$$

### Approssimazioni successive

Fin qui abbiamo ottenuto le 'regole di selezione' (cioè dei criteri per stabilire tra quali autostati si ha probabilità non nulla di transizione) nel caso in cui la perturbazione oscillante è approssimata con il cosiddetto termine di Dipolo Elettrico.

Se utilizziamo un'approssimazione più accurata per la perturbazione, cioè i cosiddetti termini di dipolo magnetico e quadripolo elettrico, otteniamo delle altre regole di selezione.

Questo significa che con un modello più accurato, delle transizioni prima proibite diventano possibili.

Tuttavia la loro probabilità, seppure non nulla, è molto più bassa di quella delle transizioni permesse con le regole di selezione relative al termine di dipolo elettrico, che dunque in questo senso sono 'più importanti'.

### Dipolo Magnetico e Quadripolo Elettrico

- regole di selezione -

Ritorniamo al cosiddetto 'sviluppo in multipoli', cioè allo sviluppo rispetto alla variabile ( $ky$ ) della parte spaziale dell'esponenziale che compare nell'espressione del potenziale vettore :

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

L'approssimazione di dipolo elettrico è consistita nell'arrestare questo sviluppo all'ordine zero, sostituendo l'esponenziale con 1.

Vediamo ora che forma assume il potenziale vettore

$$\vec{A}(y, t) = A_0 \hat{r}_z e^{i(ky - \omega t)} + A_0^* \hat{r}_z e^{-i(ky - \omega t)}$$

se consideriamo (solo) il termine del prim'ordine dello sviluppo. Precisiamo che intendiamo considerare non l'ordine zero e il prim'ordine, ma solo il prim'ordine. Esprimeremo ciò chiamando il termine che in questione con  $W_I - W_{DE}$ .

$$\vec{A}(y, t) = i \hat{r}_z A_0 k y e^{-i\omega t} - i \hat{r}_z A_0^* k y e^{i\omega t}$$

$$\vec{A}(y, t) = i A_0 k [e^{-i\omega t} + e^{i\omega t}] \hat{r}_z y$$

$$\vec{A}(y, t) = 2 i A_0 k y \hat{r}_z \cos \omega t$$

(ricorda che  $A_0$  è un numero immaginario puro, e dunque  $A_0^* = -A_0$ )

e dunque, il termine della perturbazione

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

diventa

$$[W_I(t) - W_{DE}(t)] = -2 i \frac{q}{c m} A_0 k P_z y \cos \omega t$$

- regole di selezione -

e ricordando la posizione

$$\beta_0 \equiv 2 i k A_0$$

si ha

$$[W_I(t) - W_{DE}(t)] = -\frac{q}{c m} \beta_0 P_z y \cos \omega t$$

Per esplicitare quello che ci interessa facciamo i seguenti passaggi :

$$\begin{aligned} P_z y &= P_z y - \frac{1}{2} z P_y + \frac{1}{2} z P_y \\ &= \frac{1}{2} P_z y + \frac{1}{2} P_z y - \frac{1}{2} z P_y + \frac{1}{2} z P_y \\ &= \frac{1}{2} (P_z y - z P_y) + \frac{1}{2} (P_z y + z P_y) \end{aligned}$$

e nel primo termine riconosciamo la componente x del momento angolare (vedi).

Dunque

$$[W_I(t) - W_{DE}(t)] = -\frac{q}{2 c m} \beta_0 L_x \cos \omega t - \frac{q}{2 c m} \beta_0 (P_z y + z P_y) \cos \omega t$$

Ora dobbiamo tornare a quando abbiamo confrontato i termini

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

e

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

- regole di selezione -

In quella fase eravamo nell'approssimazione di dipolo elettrico, e abbiamo concluso che il secondo termine è trascurabile rispetto al primo.

Adesso per il termine  $W_I$  stiamo considerando solo il termine del prim'ordine dello sviluppo in multipoli del potenziale (cioè stiamo sostituendo  $e^{\pm i k y}$  con  $\pm k y$  nell'espressione del potenziale). Dunque il potenziale vettore che vi compare è dell'ordine di  $A_0 k y$ , e l'ordine di grandezza di tutto il primo termine è  $p k A_0 y q / m c$ .

Nel secondo termine c'è lo spin, che come ordine di grandezza è  $\hbar$ , e il campo magnetico, che è dell'ordine di  $k A_0$ , e dunque l'ordine di grandezza del secondo termine è  $\hbar k A_0 q / c m$ .

Allora l'ordine di grandezza del rapporto del primo fratto il secondo è  $p y / \hbar$  (e non più . E poiché, per il principio di indeterminazione  $\hbar/p$  è dell'ordine di grandezza del raggio atomico,  $a_0$ , si ha che il rapporto tra i termini è dell'ordine di  $y/a_0$ , e dunque concludiamo che i due termini sono dello stesso ordine di grandezza.

Dunque, non possiamo più scartare il termine  $W_{II}$ .

### \* 30-05-2006 Dipolo Magnetico

Il primo pezzo di  $[W_I - W_{DE}]$ , insieme col termine  $W_{II}$  che abbiamo visto non essere più possibile trascurare, costituiscono il cosiddetto termine di dipolo magnetico della perturbazione :

$$W_{DM}(t) = -\frac{q}{2 c m} \beta_0 L_x \cos \omega t - \frac{q}{c m} \vec{S} \cdot \vec{B}$$

Considerando che il campo magnetico ha componente solo lungo x e sviluppando anche in questo termine l'esponenziale, arrestandosi però per questo all'ordine zero (cioè ponendo  $e^{\pm i k y} = 1$ ) si ha

$$\vec{B}(\vec{r}, t) = \beta_0 \hat{r}_x \cos \omega t$$

- regole di selezione -

e quindi, mettendo in evidenza si ha :

$$W_{DM}(t) = -\frac{q}{2 c m} \beta_0 (L_x + 2 S_x) \cos \omega t$$

(elemento di matrice DM, semplificato).

### \* Quadrupolo Elettrico

l'altro termine è invece

$$W_{QE}(t) = -\frac{q}{2 c m} \beta_0 (P_z y + z P_y) \cos \omega t$$

Manipoliamo la somma di operatori  $P_z y + z P_y = y P_z + P_y z$  (n.b.  $y$  e  $P_z$  commutano, così come  $z$  e  $P_y$  (vedi)).

Abbiamo già visto trattando il dipolo elettrico come l'operatore  $P_i$  si può scrivere in termini di commutatore :

$$P_i = \frac{m}{i \hbar} [Q_i, H_0]$$

e dunque

$$P_y = \frac{m}{i \hbar} [Y, H_0]$$

$$= -i \frac{m}{\hbar} [Y, H_0]$$

Sostituendo ed esplicitando

$$y P_z + P_y z = -i \frac{m}{\hbar} (y [z, H_0] + [y, H_0] z)$$

$$= -i \frac{m}{\hbar} [y (z H_0 - H_0 z) + (y H_0 - H_0 y) z]$$

- regole di selezione -

$$\begin{aligned} &= -i \frac{m}{\hbar} [y z H_0 - y H_0 z + y H_0 z - H_0 y z] \\ &= -i \frac{m}{\hbar} [y z H_0 - H_0 y z] \end{aligned}$$

Considerando quindi l'elemento di matrice si ha :

$$\begin{aligned} \langle \varphi_f | y P_z + P_y z | \varphi_i \rangle &= -i \frac{m}{\hbar} \langle \varphi_f | y z H_0 - H_0 y z | \varphi_i \rangle \\ &= -i \frac{m}{\hbar} [\langle \varphi_f | y z H_0 | \varphi_i \rangle - \langle \varphi_f | H_0 y z | \varphi_i \rangle] \\ &= -i \frac{m}{\hbar} \langle \varphi_f | y z | \varphi_i \rangle [E_i - E_f] \\ &= i m \omega_{fi} \langle \varphi_f | y z | \varphi_i \rangle \end{aligned}$$

e dunque ricapitolando

$$\begin{aligned} \langle \varphi_f | W_{QE}(t) | \varphi_i \rangle &= -\frac{q}{2 c m} \beta_0 \langle \varphi_f | P_z y + z P_y | \varphi_i \rangle \cos \omega t \\ &= -i \frac{q}{2 c} \omega_{fi} \beta_0 \langle \varphi_f | y z | \varphi_i \rangle \cos \omega t \end{aligned}$$

Ora, ricordando le posizioni

$$\epsilon_0 \equiv 2 i \frac{\omega}{c} A_0 \quad ; \quad \beta_0 \equiv 2 i k A_0$$

ne ricaviamo che

$$\beta_0 = \frac{c k}{\omega} \epsilon_0$$

- regole di selezione -

e dunque

$$\langle \varphi_f | \mathbf{W}_{QE}(t) | \varphi_i \rangle = -i \frac{q k}{2} \frac{\omega_{fi}}{\omega} \epsilon_0 \cos \omega t \langle \varphi_f | y z | \varphi_i \rangle$$

(elemento di matrice QE, semplificato)

(nota : se consideravamo una polarizzazione diversa ottenevamo altre combinazioni lineari, e quindi altre componenti di quello che in realtà è un tensore : il 'tensore di quadrupolo elettrico')

Notiamo che questa probabilità è di gran lunga più piccola della precedente (sia di dipolo elettrico che di dipolo magnetico) infatti, a parte gli elementi di matrice, i fattori sono uguali, tranne che qui compare nel fattore un  $k$ . Ma  $k = 2\pi/\lambda$  e  $\lambda$  nel visibile è circa 1000 Å; poi la probabilità è il quadrato di questa espressione, e dunque questa probabilità è un milione di volte più piccola della precedente.

### Regole di selezione (DM)

Per ricavare le regole di selezione legate al termine di dipolo magnetico della perturbazione scriviamo la probabilità di transizione, e vediamo quando è non nulla.

Come visto nella teoria generale della perturbazione oscillante, la probabilità di transizione è proporzionale all'elemento di matrice dell'ampiezza della perturbazione tra gli stati iniziale e finale, quindi basta studiare quest'ultimo :

$$\mathbf{W}_{DM}(t) = -\frac{q}{2cm} \beta_0 (\mathbf{L}_x + 2\mathbf{S}_x) \cos \omega t$$

$$\langle \varphi_f | \mathbf{W}_{DM}(t) | \varphi_i \rangle \propto \langle \varphi_f | \mathbf{L}_x + 2\mathbf{S}_x | \varphi_i \rangle = \langle l_f m_{lf} m_{sf} | \mathbf{L}_x + 2\mathbf{S}_x | l_i m_{li} m_{si} \rangle$$

ora notiamo che sia  $\mathbf{L}_x$  che  $\mathbf{S}_x$  commutano con  $L^2$  ed  $S^2$ . Ciò significa che questi quattro operatori hanno autostati comuni. Allora possiamo scrivere

$$(\mathbf{L}_x + 2\mathbf{S}_x) | l_i \rangle = \mathbf{L}_x | l_i \rangle + 2\mathbf{S}_x | l_i \rangle = (\text{aval}\mathbf{L}_x) | l_i \rangle + (\text{aval}\mathbf{S}_x) | l_i \rangle$$

$$= \langle \text{avalL}^2 \rangle |l_i\rangle + \langle \text{avalS}^2 \rangle |l_i\rangle = [(\langle \text{avalL}^2 \rangle) + (\langle \text{avalS}^2 \rangle)] |l_i\rangle$$

- regole di selezione -

e dunque, per le proprietà di ortonormalità degli stati iniziale e finale (autostati dell'elettrone nell'atomo) l'unico caso in cui l'elemento di matrice è non nullo è

$$\Delta l = l_f - l_i = 0$$

Per quanto riguarda  $m_l$  e  $m_s$ , possiamo scrivere gli operatori  $L_x$  ed  $S_x$  in termini degli operatori  $L_{\pm}$  ed  $S_{\pm}$  rispettivamente, e quello che si ottiene è

[...]neanche il prof ha fatto i conti espliciti[...]

$$\Delta m_l = m_{l_i} - m_{l_f} = \pm 1$$

$$\Delta m_s = m_{s_i} - m_{s_f} = \pm 1$$

### Regole di selezione (QE)

I conti per calcolare le regole di selezione per il quadrupolo elettrico sono analoghi a quelli fatti per il dipolo elettrico.

Innanzitutto possiamo fare le **considerazioni sulla parità** che abbiamo fatto anche in quel caso come commento finale (vedi).

Nel nostro caso dobbiamo considerare l'elemento di matrice dell'operatore  $z y$  tra due armoniche sferiche. L'operatore  $z y$  è pari (sia  $z$  che  $y$  sono dispari) quindi le armoniche sferiche devono avere la stessa parità, in modo che anche il loro prodotto è pari e quindi tutto l'integrando è pari e l'integrale è non nullo.

Poiché la parità delle armoniche sferiche è regolata da  $l$ , affinché la parità delle due armoniche sferiche sia la stessa, il salto  $\Delta l$  deve essere pari (0,  $\pm 2$ , ...).

Per fare le cose nel dettaglio, il prodotto  $z y$  lo si può scrivere come un'armonica sferica che ha  $l=2$ , quindi, usando delle proprietà delle armoniche sferiche (che questa volta il prof. non cita nemmeno) si hanno le seguenti regole di selezione

- regole di selezione -

$$\Delta l = 0, \pm 2$$

$$\Delta m = 0, \pm 1, \pm 2$$

(Per i casi di polarizzazione circolare avremo altri prodotti di due coordinate, e questo è legato al fatto che il  **tensore di quadrupolo elettrico**  è un tensore simmetrico che contiene tutti i possibili prodotti di due delle tre coordinate x, y, e z).

Notiamo che le transizioni di dipolo magnetico e di quadrupolo elettrico non sono mutuamente esclusive, mentre entrambe lo sono rispetto al dipolo magnetico.

Ciò significa che [...]