

## **2.11 INTERAZIONE FRA ATOMI E RADIAZIONE: REGOLE DI SELEZIONE PER TRANSIZIONI OTTICHE**

Fin qui abbiamo considerato un atomo isolato. Vediamo ora cosa succede quando un atomo interagisce con un'onda elettromagnetica. Come già sapete dal corso precedente, esistono delle regole di selezione che impongono dei vincoli alle possibili transizioni fra stati atomici indotte da radiazione elettromagnetica, ossia dei vincoli alle possibili variazioni dei numeri quantici degli stati coinvolti in tali transizioni.

Nel prossimo paragrafo ricaveremo esplicitamente tali regole di selezione nel caso di transizioni nella regione ottica dello spettro di atomi ad un elettrone (atomo di idrogeno o ioni idrogenoidi), mentre nel paragrafo successivo ci limiteremo a discutere come questi risultati cambiano nel caso di atomi ad  $N$  elettroni.

### **2.11.1 REGOLE DI SELEZIONE PER TRANSIZIONI OTTICHE NEL CASO DI ATOMI IDROGENOIDI**

Per descrivere adeguatamente l'interazione radiazione-materia occorre adottare una descrizione relativistica. Nel caso di atomi ad un solo elettrone tale descrizione è fornita dall'equazione di Dirac. A tal scopo prendiamo in considerazione l'equazione di Dirac approssimata al secondo ordine in  $(v/c)$ .

$$\left[ \frac{1}{2m} \left( \hat{p} + \frac{e}{c} \hat{A} \right)^2 + \frac{e}{mc} \vec{s} \cdot \hat{\nabla} \times \hat{A} - \frac{\hat{p}^4}{8m^3c^2} - \frac{e\hbar^2}{8m^2c^2} \nabla \cdot \nabla \varphi - \frac{e}{2m^2c^2} \hat{s} \cdot \nabla \varphi \times \hat{p} - e\varphi \right] \psi = \tilde{E} \psi \quad (53)$$

In tale equazione, il **3°**, **4°** e **5° termine** rappresentano le correzioni relativistiche all'energia che definiscono la **struttura fine dello spettro** di un atomo isolato:

$$-\frac{\hat{p}^4}{8m^3c^2} \equiv \hat{H}_{kr} \quad \text{è l'operatore associato alla correzione relativistica dell'energia cinetica}$$

$$-\frac{e\hbar^2}{8m^2c^2} \nabla \cdot \nabla \varphi \equiv \hat{H}_D \quad \text{è il termine di Darwin}$$

$$-\frac{e}{2m^2c^2} \hat{s} \cdot \nabla \varphi \times \hat{p} \equiv \hat{H}_{SO} \quad \text{è l'operatore associato all'interazione spin - orbita.}$$

**In assenza di campi magnetici ed elettrici esterni si ha:**

$$\vec{A} = 0 \quad ; \quad \varphi = \frac{ze}{r}$$

ossia l'elettrone è soggetto solo al potenziale Coulombiano del nucleo.

Gli effetti prodotti dalle correzioni relativistiche  $\hat{H}_{kr}$ ,  $\hat{H}_D$  e  $\hat{H}_{SO}$  possono essere calcolati **applicando la teoria delle perturbazioni**

**indipendenti dal tempo assumendo come hamiltoniano imperturbato**

$\hat{H}_0$ :

$$\hat{H}_0 = \frac{\hat{p}^2}{2m} - \frac{ze^2}{r}$$

i cui autostati e autovalori sono ben noti dal corso di studi triennale:

$$\hat{H}_0 \Phi_{nlm_l m_s} = E_n^0 \Phi_{nlm_l m_s}$$

$$E_n^0 = -\frac{z^2}{n^2} \left( \frac{\tilde{m}}{m} \right) Ry \approx -\frac{z^2}{n^2} Ry$$

$$\Phi_{nlm_l m_s}(\vec{r}, \vec{s}) = \psi_{nlm_l}(r, \vartheta, \varphi) \cdot x_{m_s}(\vec{s}) = R_{nl}(r) Y_{lm_l}(\vartheta, \varphi) \cdot x_{m_s}(\vec{s})$$

dove l'energia è stata espressa in Rydberg,  $1Ry = \frac{me^4}{2\hbar^2} = \frac{e^2}{2a_0} = 13.605 \text{ eV}$ ,

$\tilde{m} = \frac{mM}{m+M}$  è la massa ridotta delle due particelle (elettrone e nucleo di massa  $M$ ),  $\Phi_{nlm_l m_s}$  sono spin-orbitali,  $\psi_{nlm_l}$  orbitali e  $x_{m_s}(\vec{s})$  sono spinori semplici e per semplicità si può assumere  $\tilde{m} \approx m$ . Inoltre ricordiamo che la degenerazione di ogni valore  $E_n^0$  è  $2n^2$  (il fattore 2 a causa delle due orientazioni possibili dello spin,  $m_s = \pm \frac{1}{2}$ ).

Troncando al primo ordine la serie perturbativa, si ottiene<sup>11</sup> la seguente espressione per la **correzione al primo ordine dell'energia dell'elettrone dovuta agli effetti relativistici in un atomo idrogenoide**:

$$E_{nj}^{(1)} = E_{nl}^{SO} + E_{nl}^D + E_{nl}^{kr} = -\frac{z^4 \alpha^2}{n^3} \left[ \frac{1}{j + \frac{1}{2}} - \frac{3}{4n} \right] (Ry)$$

dove  $j = l \pm 1/2$ . Notiamo che la dipendenza da  $l$  presente nel termine spin-orbita, è cancellata dalla dipendenza da  $l$  contenuta negli altri due termini correttivi e che, di conseguenza, **la correzione complessiva al primo ordine nella perturbazione non dipende da  $l$** . In conclusione, sommando l'espressione precedente all'energia  $E_n^0$  del sistema imperturbato si ottiene:

$$E_{nj} = E_n^0 + E_{nj}^{(1)} = -\frac{z^2}{n^2} \left[ 1 + \frac{z^2 \alpha^2}{n} \left( \frac{1}{j + \frac{1}{2}} - \frac{3}{4n} \right) \right] (Ry)$$

<sup>11</sup> Si rinvia al corso di Fisica Teorica per una discussione approfondita sullo spettro di struttura di fine. In ogni caso, il calcolo delle correzioni relativistiche al primo ordine nella perturbazione è anche riportato in M. Weissbluth, *Atoms and Molecules* (rif.5)

espressione che fornisce la cosiddetta **struttura fine** dello spettro.

Concentriamo ora l'attenzione sugli altri termini nell'eq. (53), ossia sui termini che tengono conto della presenza di campi esterni.

Supponiamo che esista un potenziale vettore  $\vec{A} \neq 0$ . Per  $\vec{A}$  indipendente dal tempo il secondo termine nella (53) esprime l'energia di interazione fra il momento magnetico di spin dell'elettrone e il campo magnetico esterno statico  $\vec{B} = \text{rot}\vec{A}$ , questo termine da quindi origine **all'effetto Zeeman anomalo**, che avete già studiato. Pertanto, anche di questo termine non ci occuperemo. In questo paragrafo, invece, analizziamo l'effetto del termine:

$$\frac{1}{2m} \left( \hat{\vec{p}} + \frac{e}{c} \hat{\vec{A}} \right)^2$$

Infatti esso, oltre a determinare per  $\vec{A}$  indipendente dal tempo il già noto effetto Zeeman normale, da luogo per  $\vec{A}$  dipendente dal tempo **ai processi di emissione o assorbimento di radiazione da parte dell'atomo**. Sono proprio questi i processi che ci interessa qui discutere. A questo scopo, notiamo che questo termine può essere scritto come:

$$\left( \hat{\vec{p}} + \frac{e}{c} \hat{\vec{A}} \right)^2 = \left( \hat{\vec{p}} + \frac{e}{c} \hat{\vec{A}} \right) \cdot \left( \hat{\vec{p}} + \frac{e}{c} \hat{\vec{A}} \right) = \hat{p}^2 + \frac{e^2}{c^2} \hat{A}^2 + \frac{e}{c} \left( \hat{\vec{A}} \cdot \hat{\vec{p}} + \hat{\vec{p}} \cdot \hat{\vec{A}} \right)$$

Ma dalla relazione<sup>7</sup>  $[\hat{p}_i, \hat{A}] = -i\hbar \frac{\partial \hat{A}}{\partial q_i}$  vediamo che:

$$\hat{\vec{p}} \cdot \hat{\vec{A}} - \hat{\vec{A}} \cdot \hat{\vec{p}} = \sum_{i=x,y,z} \hat{p}_i \hat{A}_i - \sum_{i=x,y,z} \hat{A}_i \hat{p}_i = \sum_{i=x,y,z} [\hat{p}_i, \hat{A}_i] = -i\hbar \nabla \cdot \vec{A}$$

da cui si ha:

$$\boxed{\hat{\vec{p}} \cdot \hat{\vec{A}} = \hat{\vec{A}} \cdot \hat{\vec{p}} - i\hbar \nabla \cdot \vec{A}}$$

Quindi concludiamo che:

$$\left( \hat{\vec{p}} + \frac{e}{c} \hat{\vec{A}} \right)^2 = \hat{p}^2 + \frac{e^2}{c^2} \hat{A}^2 + \frac{e}{c} \left( 2\hat{\vec{A}} \cdot \hat{\vec{p}} - i\hbar \hat{\nabla} \cdot \hat{\vec{A}} \right)$$

Utilizziamo la libertà nella scelta dei potenziali che corrispondono a determinati campi fisici per adottare la cosiddetta Gauge di Coulomb, ossia

<sup>7</sup> NOTA: Ricordiamo che per una qualunque funzione  $F(q_i, p_i)$  delle coordinate e degli impulsi vale la seguente identità:

$$[\hat{p}_i, \hat{F}] = -i\hbar \frac{\partial F}{\partial q_i}$$

per imporre la condizione:  $\nabla \vec{A} = 0$ . Se in più supponiamo di poter trascurare gli effetti non lineari, cioè trascuriamo il termine proporzionale ad  $A^2$  (il che è lecito se l'intensità della radiazione non è particolarmente alta) si ottiene:

$$\boxed{\frac{1}{2m} \left( \hat{\vec{p}} + \frac{e}{c} \hat{\vec{A}} \right)^2 \cong \frac{1}{2m} \left( \hat{p}^2 + \frac{2e}{c} \hat{\vec{A}} \cdot \hat{\vec{p}} \right) = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \frac{e}{mc} \hat{\vec{A}} \cdot \hat{\vec{p}}} \quad (54)$$

Quindi, la presenza di campi magnetici non troppo intensi comporta un termine  $\propto \vec{A} \cdot \vec{p}$  il cui effetto sui livelli energetici e sugli stati del sistema imperturbato può essere studiato utilizzando la teoria delle perturbazioni.

Supponiamo ora che il potenziale vettore sia quello associato ad un'onda elettromagnetica. Possiamo sviluppare il potenziale  $\vec{A}(\vec{r}, t)$  nelle sue componenti di Fourier, limitandoci per semplicità (ma in tutta generalità dato che trascuriamo il termine non lineare in  $A$ ), a considerare l'effetto sull'atomo di una sola componente con frequenza  $\omega$  e lunghezza d'onda  $\lambda$ . In particolare, consideriamo un'onda piana polarizzata linearmente:

$$\boxed{\vec{A}(\vec{r}, t) = A_0 \hat{\xi} (e^{i(\vec{k}\vec{r} - \omega t)} + c.c.) = 2A_0 \hat{\xi} \cos(\vec{k}\vec{r} - \omega t)} \quad (55)$$

(dove  $c.c.$  indica il complesso coniugato). In conseguenza della (54), l'onda elettromagnetica comporta un termine perturbativo nell'Hamiltoniano dell'elettrone:

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_{onda}(t) \quad (56.a)$$

con:

$$\hat{H}_{onda}(t) = \frac{e}{mc} \hat{\vec{A}}(\vec{r}, t) \cdot \hat{\vec{p}} \quad (56.b)$$

Sempre per semplicità, non teniamo conto delle correzioni relativistiche che conoscete già e che portano alla struttura fine dello spettro. Infatti queste correzioni sono qualitativamente significative ma quantitativamente piccole per atomi con  $Z$  non troppo grandi. Quindi possiamo assumere per  $\hat{H}_0$  l'espressione non relativistica:

$$\hat{H}_0 = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(r)$$

Come è noto, la condizione  $\nabla \cdot \vec{A} = 0$ , che definisce la gauge di Coulomb, costituisce un caso particolare della condizione più generale espressa dalla gauge di Lorentz che lega  $\vec{A}$  e  $\varphi$ :

$$\nabla \cdot \vec{A} + \frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t} \varphi = 0$$

Quindi, nella gauge di Coulomb  $\varphi$  non dipende esplicitamente dal tempo. Se supponiamo che non ci siano altri campi elettrici esterni oltre quello

dell'onda, il potenziale  $\varphi$  è quindi il potenziale elettrostatico generato dal nucleo, quindi  $\varphi = \frac{Ze}{r}$ . Quindi, nell'espressione dei campi:

$$\begin{aligned}\vec{B} &= \nabla \times \vec{A} \\ \vec{E} &= -\nabla\varphi - \frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t} \vec{A}\end{aligned}$$

l'unico campo elettrico esterno è quello dell'onda elettromagnetica. Pertanto:

$$\vec{E} = \vec{E}_{nucleo} + \vec{E}_{onda}$$

dove:

$$\begin{aligned}\vec{E}_{nucleo} &= \frac{Ze}{r^2} \hat{r} \\ \vec{E}_{onda} &= -\frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t} \vec{A} = -\frac{2\omega A_0}{c} \hat{\xi} \text{sen}(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)\end{aligned}$$

Pertanto  $\hat{\xi}$  rappresenta la direzione di polarizzazione del campo elettrico dell'onda (la direzione in cui oscilla il campo elettrico).

A questo punto adottiamo la cosiddetta approssimazione di dipolo elettrico<sup>8</sup>, ossia assumiamo che l'estensione della distribuzione di carica che costituisce l'atomo sia molto più piccola della lunghezza d'onda della radiazione incidente. Prendendo come stima delle dimensioni atomiche il raggio di Bohr,  $a_0$ , possiamo dire che adottare questa approssimazione significa considerare radiazione elettromagnetica di lunghezza d'onda:

$$\boxed{\lambda \gg a_0} \quad (57)$$

condizione che è verificata per tutto il *range* importante di lunghezza d'onda che va dal primo ultravioletto ( $\approx 100\div 400$  nm), al visibile ( $\approx 436\div 760$  nm), all'infrarosso, etc. Sotto questa ipotesi possiamo considerare<sup>9</sup>  $k = (2\pi/\lambda) \approx 0$  e quindi  $\vec{k} \cdot \vec{r} \approx 0$ . Allora:

$$\vec{A}(\vec{r}, t) = 2A_0 \hat{\xi} \cos(\vec{k}\vec{r} - \omega t) \approx 2A_0 \hat{\xi} \cos \omega t \quad (58)$$

Possiamo ora utilizzare i risultati della teoria delle perturbazioni dipendenti dal tempo (approssimati al primo ordine) che abbiamo ottenuto nel cap. 1

<sup>8</sup> NOTA: In elettrostatica si parla in generale di approssimazione di dipolo elettrico quando si considera il campo elettrico ed il potenziale generato da una data distribuzione di carica a distanze grandi rispetto alle dimensioni della distribuzione stessa.

<sup>9</sup> NOTA: Più precisamente, dato che la distribuzione di carica atomica è localizzata su una regione di dimensioni molto minori della lunghezza d'onda, possiamo trattare il contributo di  $\vec{k} \cdot \vec{r}$  come quello di una fase indipendente da  $\vec{r}$ .

per una perturbazione del tipo  $V(\vec{r}, t) = 2f(\vec{r})\cos(\omega t)$ . In questo modo otteniamo che la probabilità per unità di tempo di transizione da un autostato  $\Phi_a$  di  $\hat{H}_0$ , corrispondente all'autovalore  $E_a$ , ad un autostato  $\Phi_b$ , corrispondente all'autovalore  $E_b$ , è data da:

$$R_{a \rightarrow b} = \frac{2\pi}{\hbar} \left| \left\langle \Phi_b, \frac{e}{mc} A_0 \hat{\xi} \cdot \hat{p} \Phi_a \right\rangle \right|^2 \delta(E_b - E_a \mp \hbar\omega) \quad (59)$$

dove il segno - vale per  $E_b > E_a$  (assorbimento di un fotone di energia  $\hbar\omega$ ) ed il segno + per  $E_b < E_a$  (emissione di un fotone di energia  $\hbar\omega$ ). Ricordiamo che in questa espressione la presenza della funzione  $\delta$  di Dirac tiene conto della conservazione dell'energia. Possiamo riscrivere la (59) come:

$$R_{a \rightarrow b} = \frac{2\pi}{\hbar} \left( \frac{eA_0}{mc} \right)^2 \left| \hat{\xi} \cdot \left\langle \Phi_b, \hat{p} \Phi_a \right\rangle \right|^2 \delta(E_b - E_a \mp \hbar\omega) \quad (60)$$

Notiamo che all'elemento di matrice  $\langle \Phi_b, \hat{p} \Phi_a \rangle$  dell'operatore vettoriale  $\hat{p}$  corrispondono tre elementi di matrice degli operatori  $\hat{p}_x, \hat{p}_y, \hat{p}_z$ . Quindi la transizione da uno stato  $a$  ad uno stato  $b$  che differiscono di energia  $\hbar\omega$ , con  $\omega$  la frequenza del fotone coinvolto nella transizione, avviene solo se  $\langle \Phi_b, \hat{p} \Phi_a \rangle \neq 0$ . Se  $\langle \Phi_b, \hat{p} \Phi_a \rangle = 0$  la transizione è proibita in approssimazione di dipolo. Per questo, il valore dell'elemento di matrice  $\langle \Phi_b, \hat{p} \Phi_a \rangle$  stabilisce le cosiddette regole di selezione.

Naturalmente può accadere che una transizione ottica vietata in approssimazione di dipolo elettrico avvenga per effetto del termine non lineare  $\propto A^2$  trascurato e/o per effetto degli altri termini di ordine superiore nello sviluppo perturbativo che, in genere, coinvolgono più fotoni. In questo caso la transizione avviene ma con una probabilità molto minore: si ottiene così una riga di assorbimento o emissione molto meno intensa.

Consideriamo dunque l'elemento di matrice  $\langle \Phi_b, \hat{p} \Phi_a \rangle$  e vediamo quando esso è diverso da zero. A questo scopo, conviene notare che<sup>10</sup>:

---

<sup>10</sup> NOTA: Infatti ricordiamo che l'Hamiltoniano imperturbato è:  $\hat{H}_0 = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \hat{V}(r)$ .

Allora:

$$\left[ \hat{r}, \hat{H}_0 \right] = \left[ \hat{r}, \frac{\hat{p}^2}{2m} \right] + \left[ \hat{r}, \hat{V}(r) \right] = \left[ \hat{r}, \frac{\hat{p}^2}{2m} \right]$$

tenendo conto che  $[\hat{r}_j, \hat{p}_k] = i\hbar\delta_{jk}$ , con  $j$  e  $k=x, y, z$ , si ha allora:

$$\left[ \hat{r}_k, \hat{H}_0 \right] = \frac{1}{2m} \left[ \hat{r}_k, \hat{p}^2 \right] = \frac{1}{2m} \left[ \hat{r}_k, \hat{p}_k^2 \right] = \frac{1}{2m} \{ [\hat{r}_k, \hat{p}_k] \hat{p}_k + \hat{p}_k [\hat{r}_k, \hat{p}_k] \} = \frac{2i\hbar}{2m} \hat{p}_k = \frac{i\hbar}{m} \hat{p}_k$$

$$[\hat{r}, \hat{H}_0] = \hat{r}\hat{H}_0 - \hat{H}_0\hat{r} = \frac{i\hbar}{m}\hat{p} \Rightarrow \hat{p} = \frac{im}{\hbar}[\hat{H}_0, \hat{r}]$$

Introducendo quest'espressione dell'operatore  $\hat{p}$  nell'elemento di matrice e ricordando che  $\Phi_a$  e  $\Phi_b$  sono autostati di  $\hat{H}_0$ , si ottiene:

$$\langle \Phi_b, \hat{p}\Phi_a \rangle = \frac{im}{\hbar} \langle \Phi_b, (\hat{H}_0\hat{r} - \hat{r}\hat{H}_0)\Phi_a \rangle = \frac{im}{\hbar} \left[ \langle \Phi_b, \hat{H}_0\hat{r}\Phi_a \rangle - \langle \Phi_b, \hat{r}\hat{H}_0\Phi_a \rangle \right]$$

ossia:

$$\boxed{\langle \Phi_b, \hat{p}\Phi_a \rangle = \frac{im}{\hbar} (E_b - E_a) \langle \Phi_b, \hat{r}\Phi_a \rangle} \quad (61)$$

Pertanto se  $\langle \Phi_b, \hat{r}\Phi_a \rangle = 0$  la transizione da  $a$  a  $b$  è proibita mentre se  $\langle \Phi_b, \hat{r}\Phi_a \rangle \neq 0$  la transizione da  $a$  a  $b$  è permessa. Notiamo, che definendo l'operatore momento di dipolo elettrico di una carica puntuale  $-e$  nella posizione  $\vec{r}$  come  $\hat{d} \equiv -e\hat{r}$ , si ha:

$$\langle \Phi_a, \hat{r}\Phi_a \rangle = -\frac{1}{e} \langle \Phi_a, \hat{d}\Phi_a \rangle$$

quindi  $\langle \Phi_a, \hat{r}\Phi_a \rangle$  è proporzionale al valore medio del momento di dipolo elettrico nello stato  $\Phi_a$ .

Per stabilire le regole di selezione dobbiamo dunque esaminare l'elemento di matrice  $\langle \Phi_b, \hat{r}\Phi_a \rangle$ . Visto che l'operatore  $\vec{r}$  opera solo sulle variabili spaziali esaminiamo solo la parte che coinvolge l'integrazione su queste ultime. Infatti, come sappiamo, le  $\Phi$  dipendono anche dallo spin:

$$\Phi_a(\vec{r}, \vec{s}) = \psi_{nlm}(\vec{r}) \cdot x_{m_s}(\vec{s})$$

tuttavia le  $x(\vec{s})$  sono ortonormali. Consideriamo quindi il seguente elemento di matrice detto **ampiezza della transizione di dipolo** (o anche forza del dipolo):

$$\boxed{\langle \psi_a, \hat{r}\psi_b \rangle \equiv \int \psi_{n'l'm'}^*(r, \vartheta, \varphi) \vec{r} \psi_{nlm}(r, \vartheta, \varphi) d\vec{r}} \quad (62)$$

Esprimiamo  $\vec{r}$  in coordinate sferiche:

$$\vec{r} = \begin{cases} r \sin \vartheta \cos \varphi \\ r \sin \vartheta \sin \varphi \\ r \cos \vartheta \end{cases}$$

Ricordiamo che possiamo scrivere una funzione d'onda di tipo idrogenoide come:

$$\psi_{nlm}(r, \vartheta, \varphi) = R_{nl}(r) \cdot Y_{lm}(\vartheta, \varphi) = R_{nl}(r) \cdot \Theta_{lm}(\vartheta) \cdot e^{im\varphi}$$

e possiamo anche scrivere l'elemento di integrazione come  $d\vec{r} = r^2 dr d\Omega$  con  $d\Omega = \sin \vartheta d\vartheta d\varphi$ . Dunque l'elemento di matrice (62) può essere riscritto come prodotto di un integrale sulla variabile radiale  $r$  per un integrale sulle variabili angolari  $\vartheta$  e  $\varphi$ , ossia come:

$$\langle \psi_b, \hat{r} \psi_a \rangle = \int_0^\infty R_{n'l'}(r) R_{nl}(r) r^3 dr \cdot \begin{cases} \int \sin \vartheta \cos \varphi \cdot Y_{l'm'}^*(\vartheta, \varphi) Y_{lm}(\vartheta, \varphi) d\Omega \\ \int \sin \vartheta \sin \varphi \cdot Y_{l'm'}^*(\vartheta, \varphi) Y_{lm}(\vartheta, \varphi) d\Omega \\ \int \cos \vartheta \cdot Y_{l'm'}^*(\vartheta, \varphi) Y_{lm}(\vartheta, \varphi) d\Omega \end{cases}$$

Consideriamo gli integrali sulla variabile  $\varphi$ , si può vedere che:

$$\begin{aligned} \int_0^{2\pi} \cos \varphi \cdot e^{i(m-m')\varphi} d\varphi &\neq 0 \quad \text{solo se } m-m' = \pm 1 \\ \int_0^{2\pi} \sin \varphi \cdot e^{i(m-m')\varphi} d\varphi &\neq 0 \quad \text{solo se } m-m' = \pm 1 \\ \int_0^{2\pi} e^{i(m-m')\varphi} d\varphi &\neq 0 \quad \text{solo se } m = m' \end{aligned}$$

Quindi:

$$\boxed{\begin{aligned} \langle \Phi_b, \hat{x} \Phi_a \rangle &\neq 0 \quad \text{solo se } m - m' = \pm 1 \\ \langle \Phi_b, \hat{y} \Phi_a \rangle &\neq 0 \quad \text{solo se } m - m' = \pm 1 \\ \langle \Phi_b, \hat{z} \Phi_a \rangle &\neq 0 \quad \text{solo se } m = m' \end{aligned}} \quad (63)$$

Pertanto, una prima regola di selezione è:

$$\boxed{\Delta m \equiv m' - m = \pm 1, 0} \quad (64)$$

Tenendo conto della (58) e della (59) si ha:

$$R_{a \rightarrow b} \propto \left| \hat{\xi} \cdot \langle \Phi_b, \hat{r} \Phi_a \rangle \right|^2 \quad (65)$$

dove il versore  $\hat{\xi}$  indica la direzione di polarizzazione dell'onda; a seconda quindi della direzione di polarizzazione dell'onda, le transizioni consentite sono quelle con  $\Delta m = 0$  o quelle con  $\Delta m = \pm 1$ . Infatti, se per esempio consideriamo un'onda polarizzata lungo  $z$ , la transizione è possibile solo se l'elemento di matrice  $\langle \Phi_b, \hat{z} \Phi_a \rangle$  è non nullo e la regola di selezione sarà  $m = m'$  cioè  $\Delta m = 0$ ; similmente se abbiamo un'onda polarizzata circolarmente nel piano  $x$ - $y$  la transizione è controllata dagli elementi  $\langle \Phi_b, \hat{x} \Phi_a \rangle$  e  $\langle \Phi_b, \hat{y} \Phi_a \rangle$  e conseguentemente  $\Delta m = \pm 1$ .

Per quanto riguarda l'integrazione in  $d\mathcal{G}$ , invece di procedere direttamente al calcolo degli integrali:

$$\int_0^\pi \sin^2 \mathcal{G} \cdot \Theta_{l'm'}^*(\mathcal{G}) \Theta_{lm}(\mathcal{G}) d\mathcal{G} \quad ; \quad \int_0^\pi \cos \mathcal{G} \sin \mathcal{G} \cdot \Theta_{l'm'}^*(\mathcal{G}) \Theta_{lm}(\mathcal{G}) d\mathcal{G} \quad (66)$$

conviene fare un passo indietro e tener presente le proprietà di simmetria delle armoniche sferiche. Infatti le armoniche sferiche sono pari o dispari a seconda che  $l$  sia pari o dispari. In altri termini, l'operazione di inversione  $\hat{I}$  degli assi che trasforma  $\vec{r} \rightarrow -\vec{r}$  e quindi  $\mathcal{G} \rightarrow \pi - \mathcal{G}$  e  $\varphi \rightarrow \pi + \varphi$  comporta la seguente relazione:

$$\hat{I}Y_{lm}(\mathcal{G}, \varphi) = Y_{lm}(\pi - \mathcal{G}, \pi + \varphi) = (-1)^l Y_{lm}(\mathcal{G}, \varphi)$$

ossia:

$$\begin{aligned} Y_{lm}(\vec{r}) &= Y_{lm}(-\vec{r}) \quad \text{per } l \text{ pari} \\ Y_{lm}(\vec{r}) &= -Y_{lm}(-\vec{r}) \quad \text{per } l \text{ dispari} \end{aligned}$$

Consideriamo quindi il seguente integrale:

$$\int \vec{r} Y_{l'm'}^*(\mathcal{G}, \varphi) \cdot Y_{lm}(\mathcal{G}, \varphi) d\Omega$$

Se  $l$  ed  $l'$  sono entrambi pari o entrambi dispari allora il prodotto  $Y_{l'm'}^*(\mathcal{G}, \varphi) Y_{lm}(\mathcal{G}, \varphi)$  sarà pari e quindi la funzione integranda sarà dispari: integrando allora su tutto l'angolo solido l'integrale sarà nullo. Se invece  $l$  è pari ed  $l'$  è dispari (o viceversa) la funzione integranda è pari e l'integrale è diverso da zero. In conclusione avremo:

$$\int \vec{r} Y_{l'm'}^*(\mathcal{G}, \varphi) \cdot Y_{lm}(\mathcal{G}, \varphi) d\Omega \neq 0 \quad \text{per } \Delta l \equiv l - l' = \pm 1, \pm 3, \pm 5, \quad (66')$$

cioè quando  $l$  ed  $l'$  differiscono di un numero dispari. In effetti, calcolando esplicitamente gli integrali (66) si trova lo stesso risultato. Dobbiamo notare che questa regola di selezione deriva dal fatto di avere a che fare con un potenziale centrale, quindi resta valida anche per potenziali centrali non coulombiani.

Il risultato espresso dalla (66') è strettamente matematico. Tenuto conto di considerazioni fisiche è possibile rendersi conto che le soluzioni corrispondenti a  $|\Delta l| > 1$  non sono accettabili perché violerebbero la conservazione del momento angolare. Infatti, le transizioni che stiamo considerando coinvolgono un fotone: il fotone ha spin<sup>11</sup> 1 e nel processo di emissione o di assorbimento deve conservarsi il momento angolare complessivo del sistema atomo-fotone. Allora un'altra regola di selezione è:

$$\boxed{\Delta l = \pm 1} \quad (67)$$

Infine riportiamo un'altra importante regola di selezione:

---

<sup>11</sup> NOTA: Il modulo quadro del momento angolare del fotone è quantizzato da  $J_f = 1$ , infatti l'autovalore di  $\hat{J}_f^2$  è:  $J_f^2 = \hbar^2 J_f (J_f + 1)$

$$\boxed{\Delta j = \pm 1, 0} \quad (68)$$

Anche questa regola si applica per le transizioni ad un fotone, ma non è limitata dalla validità dell'approssimazione di dipolo, in quanto essa deriva dalla richiesta generale di conservazione del momento angolare totale del sistema atomo-fotone  $\vec{j} + \vec{j}_f$  (dove  $\vec{j}$  indica il momento angolare totale dell'atomo, somma del momento orbitale e di quello di spin,  $\vec{j} = \vec{l} + \vec{s}$ ).

In conclusione, abbiamo ottenuto le seguenti tre regole di selezione per transizioni ottiche fra stati di atomi idrogenoidi che coinvolgono un solo fotone:

$$\begin{cases} \Delta l = \pm 1 \\ \Delta m = \pm 1, 0 \\ \Delta j = \pm 1, 0 \end{cases} \quad (69)$$

dove le prime due regole sono valide per transizioni in approssimazione di dipolo elettrico ( $\lambda \gg a_0$ ) mentre la terza vale in generale. Infine, notiamo che queste regole di selezione non sono valide per transizioni dovute ad urti con elettroni o con altri atomi.

### **2.11.2 REGOLE DI SELEZIONE PER TRANSIZIONI OTTICHE NEL CASO DI ATOMI AD N ELETTRONI**

Nel paragrafo precedente, utilizzando la teoria delle perturbazioni dipendenti dal tempo approssimata al primo ordine, abbiamo ricavato le regole di selezione per le transizioni ottiche ad un fotone nel caso di atomi con un solo elettrone. Abbiamo quindi visto come in approssimazione di dipolo elettrico (cioè quando la lunghezza d'onda del fotone è molto maggiore delle dimensioni dell'atomo) la probabilità di transizione è proporzionale al quadrato dell'elemento di matrice dell'operatore momento di dipolo  $e\vec{r}$  tra le autofunzioni dello stato iniziale e dello stato finale:

$$R_{a \rightarrow b} = \frac{2\pi}{\hbar^3} \left( \frac{eA_0}{c} \right)^2 (E_b - E_a)^2 |\vec{\xi} \cdot \langle \Phi_b, \hat{r} \Phi_a \rangle|^2 \delta(E_b - E_a \mp \hbar\omega) \quad (70)$$

Quando l'elemento di matrice è grande la radiazione è fortemente assorbita/emessa mentre quando l'elemento di matrice è nullo la transizione fra i due stati è proibita in approssimazione di dipolo elettrico.

Ora qui ci limiteremo ad enunciare le regole di selezione per una transizione fra due stati di energia  $E_i$  ed  $E_f$  di atomo a molti elettroni, sempre conseguente all'assorbimento o emissione di un fotone di frequenza:

$$\nu = \frac{|E_i - E_f|}{h}$$

Per derivare tali regole occorre adottare una procedura simile a quella esposta nel paragrafo precedente per atomi ad un elettrone. Sostanzialmente si tratta di applicare la teoria delle perturbazioni dipendenti dal tempo assumendo come hamiltoniano imperturbato l'hamiltoniano a molti elettroni dell'atomo isolato:  $\hat{H}^0 = \hat{H}_{MF} + \hat{H}_{coul} + H_{rel}''$ , i cui autostati sono determinanti di Slater o combinazioni lineari di determinanti di Slater (quindi, in definitiva, combinazione lineare di prodotti di funzioni di particella singola). In altri termini, l'approccio perturbativo stavolta comporta il calcolo di elementi di matrice dell'operatore associato alla perturbazione dell'onda elettromagnetica, espresso come somma di operatori ad una particella:

$$\hat{H}_{onda}(t) = \frac{e}{mc} \sum_i \hat{A}(\vec{r}_i, t) \cdot \hat{p}_i$$

fra funzioni d'onda ad N elettroni, autostati dell'hamiltoniano imperturbato, espresse come combinazioni lineari di prodotti di funzioni di particella singola. La derivazione delle regole di selezione è abbastanza più laboriosa, tuttavia è facile comprendere come molti dei risultati appena ottenuti nel caso di un atomo ad un solo elettrone possono essere estesi al caso di atomi ad N elettroni.

Di seguito riportiamo le regole di selezione:

1. Se le autofunzioni dello stato iniziale e finale  $\Psi_i(\vec{r}_1, \vec{s}_1, \dots, \vec{r}_N, \vec{s}_N)$  e  $\Psi_f(\vec{r}_1, \vec{s}_1, \dots, \vec{r}_N, \vec{s}_N)$  hanno la stessa parità per inversione delle coordinate (cioè quando  $\vec{r} \rightarrow -\vec{r}$ ), allora la transizione è proibita in approssimazione di dipolo. Infatti l'operatore momento di dipolo è una funzione dispari rispetto all'inversione, quindi se le funzioni d'onda dello stato iniziale e finale hanno la stessa parità allora la funzione integranda  $(\Psi_i^* \vec{r} \Psi_f)$  è dispari e di conseguenza l'elemento di matrice dell'operatore di dipolo elettrico è nullo. Questa regola di selezione, detta regola di Laporte, è generale perché dipende dalle proprietà di simmetria della funzione d'onda ad N elettroni nello stato iniziale e finale e non dalla approssimazione usata per calcolarla. Notiamo che se l'elemento di matrice che appare nell'espressione al primo ordine della perturbazione è nullo (quindi in particolare nella regione ottica dello spettro, se è nullo l'elemento di matrice di dipolo elettrico), allora nel calcolo della probabilità di transizione si devono considerare i termini successivi dello sviluppo perturbativo, i quali sono associati a transizioni a più fotoni. Questo tipo di transizioni hanno una probabilità molto più piccola e corrispondono a righe di emissione o assorbimento di intensità molto più debole. Quindi, questo tipo di processi diventano importanti solo quando

l'intensità della radiazione elettromagnetica è sufficientemente elevata, come può accadere nel caso di radiazione laser. Inoltre può accadere che transizioni vietate in approssimazione di dipolo elettrico, siano permesse, anche in questo caso con probabilità bassa, per effetto dei termini non lineari trascurati nell'equazione (54).

- 2.** Il momento angolare totale del sistema complessivo, atomo e fotone, si deve conservare, indipendentemente dallo schema adottato. Pertanto, in tutte le transizioni che coinvolgono un solo fotone deve valere il seguente vincolo per la variazione del numero quantico  $J$  che quantizza il modulo quadro del momento angolare totale del sistema elettronico:  $\Delta J = 0, \pm 1$  mentre è proibita la transizione  $J_i = 0 \rightarrow J_f = 0$ . Inoltre, si può vedere che quando il fotone coinvolto nella transizione presenta polarizzazione circolare deve essere:  $\Delta J = \pm 1$  mentre quando il fotone è polarizzato linearmente deve essere:  $\Delta J = 0$ . Questa regola è generale deve essere sempre rispettata per transizioni ad un fotone perché deriva dalla legge di conservazione del momento angolare del sistema complessivo.

Le altre regole di selezione sono meno rigide, nel senso che dipendono dalla validità delle approssimazioni adottate nel calcolo degli stati elettronici.

- 3.** Quando è valido lo schema di accoppiamento  $L - S$  (cioè per atomi medi e leggeri) valgono le regole:

$$\Delta S = 0; \Delta L = 0, \pm 1 \text{ (la transizione } L_i = 0 \rightarrow L_f = 0 \text{ è proibita)}$$

$\Delta l_i = \pm 1$  per le funzioni d'onda di singolo elettrone in approssimazione a campo medio centrale. La regola  $\Delta S = 0$  è rigida negli atomi leggeri (ad esempio, è quello che succede per l'atomo di elio), nel qual caso è proibita la transizione tra stati con molteplicità di spin diversa. Invece è possibile osservare questa transizione ( $\Delta S \neq 0$ ) negli atomi pesanti per i quali l'accoppiamento  $L-S$  è meno accurato. Notiamo che la regola di selezione  $\Delta L = 0$  implica che  $l_i$  cambi simultaneamente per due elettroni nel corso della transizione. Per questo motivo la transizione è poco probabile tranne che negli atomi pesanti.

- 4.** Come è noto dal corso triennale, in presenza di un campo magnetico statico esterno non troppo intenso l'energia dipende anche da  $M_J$  (effetto Zeeman). Infatti in questo caso si ha la separazione di un livello di struttura fine associato ad un dato  $J$  in  $(2J + 1)$  sottolivelli corrispondenti ai diversi valori di  $M_J$  compresi fra  $-J$  e  $+J$ , vedi anche paragrafo successivo). Le regole di selezione per transizioni fra livelli Zeeman consistono nella condizione:  $\Delta M_J = 0, \pm 1$ . La riga emessa/assorbita nella transizione  $\Delta M_J = 0$  è polarizzata linearmente lungo la direzione del campo magnetico esterno  $\vec{B}$ ; le altre due righe  $\Delta M_J = \pm 1$  sono polarizzate circolarmente nel piano perpendicolare alla direzione del campo magnetico.

### 2.11.3 RISONANZA MAGNETICA

Un apparato alla Stern–Gerlach può essere usato per osservare il fenomeno della risonanza magnetica. Esso consiste nell'**assorbimento da parte di un atomo ad N elettroni di radiazione elettromagnetica di frequenza risonante con i livelli Zeeman prodotti da un campo magnetico statico  $\vec{B}$** . La radiazione di frequenza  $\omega$  è generata da un campo magnetico  $\vec{B}_\omega$  oscillante con la stessa frequenza.

Per osservare questo fenomeno dobbiamo innanzi tutto applicare un campo magnetico statico  $\vec{B}$ . Tale campo provoca una separazione dei livelli di energia elettronici.

Assumiamo sia valido lo schema di accoppiamento L-S ( $Z \leq 40$ ). Se il campo magnetico esterno  $\vec{B}$  è debole rispetto al campo magnetico interno all'atomo  $|\vec{B}| \ll |\vec{B}_{\text{int}}|$ , l'energia di interazione magnetica degli elettroni con il campo esterno è piccola rispetto all'interazione spin-orbita, cioè  $|\vec{\mu} \cdot \vec{B}| \ll E^0_J$ . Possiamo allora calcolare perturbativamente la correzione energetica dovuta a  $\vec{B}$  partendo dai livelli energetici di struttura fine, discussi nel paragrafo 2.11. Tale correzione  $E_M^{(1)}$  è data dall'elemento di matrice della perturbazione  $\hat{H}_m$  sugli autostati (imperturbati) di struttura fine  $\Phi_{LSJM_J}$ , ossia:

$$\hat{H}_m = -\hat{\vec{\mu}} \cdot \vec{B}$$

$$E_M^{(1)} = \left\langle \Phi_{LSJM_J}, \hat{H}_m \Phi_{LSJM_J} \right\rangle$$

dove  $\vec{\mu}$  è il momento magnetico totale elettronico:

$$\vec{\mu} = \sum_{i=1}^N \vec{\mu}_i = \sum_{i=1}^N (\vec{\mu}_l + \vec{\mu}_s) = \vec{\mu}_L + \vec{\mu}_S = -\frac{\mu_B}{\hbar} (\vec{L} + 2\vec{S})$$

$$\text{dove: } \vec{\mu}_l = -\frac{\mu_B}{\hbar} \vec{l}_i, \quad \vec{\mu}_{s_i} = -\frac{\mu_B}{\hbar} g_s \vec{s}_i \approx -2\frac{\mu_B}{\hbar} \vec{s}_i, \quad \mu_B = \frac{e\hbar}{2mc} = 5.788 \times 10^{-9} \text{ eV/G}$$

Quindi:

$$\hat{H}_m = \frac{\mu_B B}{\hbar} (\hat{L}_z + 2\hat{S}_z)$$

Il calcolo degli elementi di matrice comporta delle difficoltà legate al fatto che  $[\hat{L}_z, \hat{J}] \neq 0$  ed  $[\hat{S}_z, \hat{J}] \neq 0$  e che quindi  $\Phi_{LSJM_J}$  non sono autostati di  $\hat{L}_z$  ed  $\hat{S}_z$ . Per campi B non troppo intensi si può ricavare la seguente espressione approssimata:

$$\boxed{E_M^{(1)} = g_J \mu_B M_J B} \quad (72)$$

dove  $g_J$  è il fattore giromagnetico di Landè dato da:

$$g_J = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \quad (73)$$

Pertanto la **separazione di energia fra livelli adiacenti** è:

$$\Delta E_M = g_J \mu_B B = g_J \frac{e\hbar B}{2mc} \quad (74)$$

Applichiamo ora un **secondo campo magnetico oscillante con frequenza**:

$$\omega = \frac{\Delta E_M}{\hbar} = g_J \frac{eB}{2mc} \quad (75)$$

e di intensità  $B_\omega$ , con  $|\vec{B}_\omega| \ll |\vec{B}|$  in modo tale che l'applicazione di questo secondo campo non alteri la struttura dei livelli prodotta dal campo  $\vec{B}$ . Il campo oscillante agisce quindi da sorgente di fotoni di energia  $\hbar\omega$ , i quali, a loro volta, provocano la transizione da uno stato  $M_J$  ad uno stato  $M_J + 1$  (oppure  $M_J - 1$ , in accordo con le regole di selezione prima menzionate). Se per esempio assumiamo  $B = 10^4 G = 1T$ , l'energia magnetica è  $\Delta E_M \approx 5.788 \times 10^{-5} eV$ ,  $g_J \approx 1$  quindi:

$$\omega = \frac{5.788 \times 10^{-5} \times 1.602 \times 10^{-19} (J)}{1.055 \times 10^{-34} (Js)} \cong 8.8 \times 10^{10} Hz \cong 90 GHz$$

La frequenza risonante  $\omega$  è quindi nel range delle **microonde** ( $10^9 - 10^{11} Hz$ ).

Notiamo che il campo  $B$  che si utilizza è non uniforme, in modo da selezionare per deflessione una componente del fascio con un determinato valore di  $\mu_z$ . Infatti la forza magnetica è:

$$\vec{F} = \nabla(\vec{\mu} \cdot \vec{B}) = \nabla(\mu_z B_z) = \mu_z \nabla B_z = \mu_z \frac{dB_z}{dz} \hat{z}$$

dove nell'ultima espressione si è assunto che  $\nabla B_z$  sia diretto lungo  $\hat{z}$ . Conoscendo allora  $B$  e  $\nabla B$  la frequenza  $\omega$  è possibile in questo modo misurare  $g_J$ .

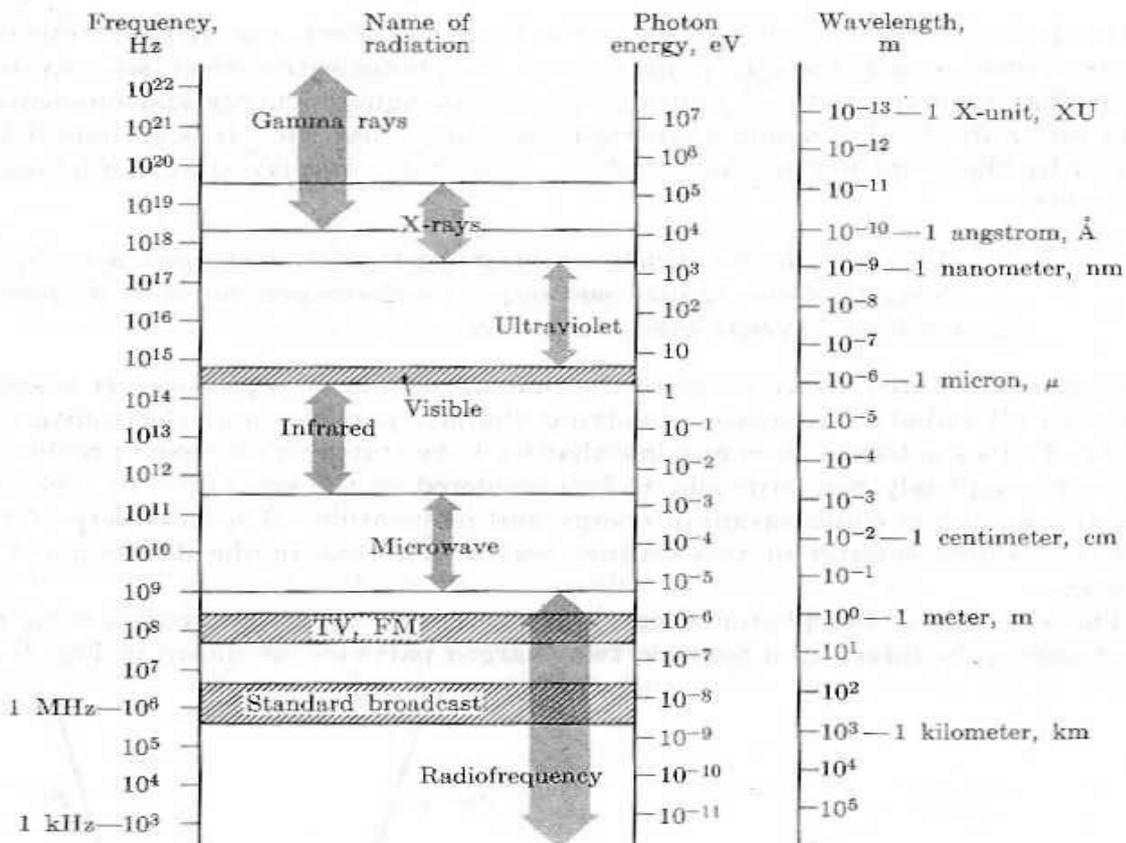
### **Da un punto di vista sperimentale si può procedere in due modi:**

- 1)** Fissato il campo statico  $B$ , si varia la frequenza del campo oscillante  $B_\omega$ . Quando  $\omega$  raggiunge il valore risonante con i livelli Zeeman si osserverà un picco nell'assorbimento (emissione se si considera la transizione verso il livello  $M_J - 1$ ) che segnerà il verificarsi della condizione (75), consentendo quindi la misura del fattore giromagnetico  $g_J$
- 2)** Fissata la frequenza  $\omega$  del campo oscillante  $B_\omega$ , si varia  $B$ , in questo modo variando la spaziatura fra livelli Zeeman. Anche in questo caso, il picco

nell'assorbimento (emissione) segnalerà il verificarsi della condizione (75), consentendo la misura di  $g_J$ .

La tecnica di risonanza magnetica può anche essere usata per studiare la transizione cosiddetta di **spin flip**, fra stati spin up e spin down di un elettrone atomico (per esempio  $s_{\frac{1}{2}\downarrow} \rightarrow s_{\frac{1}{2}\uparrow}$ ). In questo caso si parla di **electron spin resonance** (ESR) o **electron paramagnetic resonance** (EPR). Siccome  $g_s$  è ben noto, in questo caso misurando  $\omega$  cioè la frequenza a cui avviene l'assorbimento si può determinare l'intensità del campo magnetico nel sito in cui si trova l'elettrone. Questo è sostanzialmente quello che si fa in Chimica, Biologia o Medicina per misurare i campi magnetici locali all'interno di molecole, materiali di vario tipo, inclusi tessuti biologici.

Per comodità si riporta di seguito uno schema dello **spettro elettromagnetico**, sottolineando in particolare i valori lunghezza d'onda, frequenza ed energia corrispondenti alla **regione visibile**, rispettivamente: 400-780nm, 380-750 THz =  $3.8-7.5 \times 10^{14}$  Hz e 1.7-3.1 eV.



**Riferimenti bibliografici :**

- 1) R. Fieschi, R. De Renzi, *Struttura della Materia*, Nuova Italia Scientifica, 1995.
- 2) J. J Brehm, W.J. Mullin, *Introduction to the Structure of Matter*, J. Wiley & Sons, New York, 1989.
- 3) R. Eisberg, R. Resnick, *Quantum Physics of Atoms, Molecules, Solids and Particles*, J. Wiley & Sons, New York, 1985.
- 4) L. D. Landau, E. M. Lifshitz, *Mecanique Quantique*, Mir, 1974.
- 5) M. Weissbluth, *Atoms and Molecules*, Academic Press, New York, 1978.
- 6) M. Tinkham, *Group Theory and Quantum Mechanics*, Mc Graw-Hill, 1964.
- 7) J. C. Slater, *Teoria Quantistica della Materia*, Zanichelli, 1985.
- 8) M. Alonso, E. J. Finn, *Fundamental University Physics*, vol. III, Addison-Wesley, 1968.