

Distribuzione spettrale dei fotoni

Svilupperemo qui un modello attraverso cui dimostreremo che il profilo delle righe di emissione è lorentziano, riottenendo dunque lo stesso risultato ottenuto con la teoria classica di Lorentz.

Questo documento rispecchia il complemento D_{XIII} del Cohen, e la lezione n°17 del corso di Marigliano, primo semestre AA 1998-99.

• Ipotesi sul sistema

Studiamo un sistema la cui Hamiltoniana (imperturbata) ha un solo autovalore dello spettro discreto, che descrive lo stato in cui si trova il sistema al tempo iniziale $t = 0$:

$$H_0 | i \rangle = E_i | i \rangle$$

e un insieme di autovalori dello spettro continuo

$$H_0 | \rangle = E | \rangle$$

dove l'energia E è 'ristretta' ad un certo insieme di valori; diciamo $E \in \mathcal{D}$.

Supponiamo poi che questi autostati soddisfano condizioni di ortonormalità :

$$\langle i | i \rangle = 1$$

$$\langle i | \rangle = 0 \quad (i \in \mathcal{D})$$

$$\langle i | \rangle = 0$$

e di completezza :

$$| i \rangle \langle i | + \int | \rangle \langle | d = \mathbb{I}.$$

Supponiamo poi che a partire dal tempo $t = 0$ sul sistema agisca una perturbazione W , **costante**, che soddisfi le seguenti ipotesi :

$$\langle i | W | i \rangle = \langle | W | \rangle = \langle | W | \rangle = 0$$

$$\langle i | W | \rangle \neq 0$$

cioè a dire che gli unici elementi di matrice non nulli di W sono quelli che accoppiano lo stato discreto con gli stati del continuo.

Tra l'altro, l'imporre che gli elementi sulla diagonale siano nulli non è indispensabile, in quanto se così non fosse, potremmo sempre 'inglobare' la parte diagonale di W in H_0 , il che si tradurrebbe nel cambiare i livelli energetici del sistema imperturbato.

Commenti

1) Qui stiamo ripercorrendo gli stessi passi utilizzati nella teoria classica di Lorentz.

Vediamo i 'passi' di quella teoria,

- come primo passo abbiamo stabilito che la dinamica che regolava il moto dell'elettrone era la dinamica newtoniana
- poi abbiamo dovuto 'accoppiare' la dinamica dell'elettrone col campo elettromagnetico, per mezzo della 'forza ritardatrice', che teneva conto dell'emissione da parte dell'elettrone
- con questo modello ci siamo calcolati la potenza totale irradiata.

Nella teoria che stiamo sviluppando qui, gli effetti dell'interazione col campo elettromagnetico sono espressi da W .

Noi non esplicheremo questo termine (sebbene sia possibile specificarlo).

Da questo punto di vista quella che stiamo sviluppando non è nemmeno una teoria fenomenologica, come quella di Einstein, perché in quel caso almeno davamo dei parametri, e poi, sulla base di risultati fisici, e cioè della distribuzione spettrale, venivano assegnati i parametri.

Viceversa nella teoria fenomenologica di Einstein, sebbene si arrivi a determinare i coefficienti (di emissione) non sappiamo come è distribuita la radiazione in funzione della frequenza.

Tutto quello che siamo stati capaci di ottenere in quella teoria sono le velocità di transizione, tra stati discreti, descrivendo il campo elettromagnetico in maniera classica.

Non abbiamo descritto "il meccanismo" dell'emissione da parte dell'elettrone.

Invece nella teoria che stiamo sviluppando adesso vogliamo descrivere il processo attraverso il 'termine di accoppiamento' W , e poi dimostrare che la distribuzione di probabilità di transizione verso stati in cui è presente un fotone con energia $\hbar \omega$ è lorentziana, così come abbiamo trovato nella teoria classica.

Passi successivi

Dopo aver fissato queste ipotesi (semplificatrici) sul sistema, il passo successivo è quello di utilizzare la *regola aurea di Fermi* trovata nella teoria generale della perturbazione armonica (per transizioni discreto -> continuo).

Tuttavia la regola aurea di Fermi è basata sulla teoria delle perturbazioni approssimata al prim'ordine, e dunque i risultati a cui perveniamo sono validi solo sotto ipotesi restrittive. In particolare il tempo non può essere troppo grande.

Inoltre la regola di Fermi si basa anche sull'approssimare una certa funzione ad una delta di Dirac, cosa che è valida solo per tempi sufficientemente grandi. Dunque occorre che il tempo sia compreso in un certo intervallo.

Dunque, nei due paragrafi seguenti sviluppiamo questa linea basata sulla regola aurea di Fermi, ma successivamente ci dedicheremo a sviluppare una teoria più sofisticata, valida sotto ipotesi meno restrittive. Questi risultati si otterranno grazie ad una rielaborazione della teoria delle perturbazioni dipendenti dal tempo.

• Applicazione della regola aurea di Fermi

a) limite superiore per il tempo

Vogliamo dunque dapprima utilizzare la regola aurea di Fermi.

Più precisamente, poiché questa ci dà la probabilità di transizione per unità di tempo (e per unità del parametro t), ci conviene utilizzare la formula ottenuta subito prima della regola di Fermi, cioè la probabilità di transizione, che dipende linearmente dal tempo. Grazie ad essa, integrandola su t , arriviamo a scrivere la velocità di transizione tra lo stato discreto e uno qualunque degli stati del continuo :

$$= \frac{2}{\hbar} \int |\langle \psi_f, \mathbf{E} = \mathbf{E}_i | \mathbf{W} | \psi_i \rangle|^2 (\psi_f, \mathbf{E} = \mathbf{E}_i) d \omega .$$

La denominazione "velocità di transizione" viene dal fatto che la probabilità di transizione aumenta linearmente col tempo, e questo è appunto il coefficiente di quest'andamento lineare.

Dunque la probabilità di transizione è data da $P_{ii}(t)$.

Questa rappresenta la probabilità di trovare al tempo t il sistema in uno qualunque degli stati $|i\rangle$ posto che al tempo $t=0$ si trovasse nello stato $|i\rangle$.

Dunque la probabilità che il sistema al tempo t si trovi ancora nello stato $|i\rangle$ è

$$P_{ii}(t) = 1 - \dots t.$$

Col passare del tempo, questa quantità diventa negativa, e dunque non può rappresentare più una probabilità (ciò è dovuto al fatto che stiamo usando la teoria delle perturbazioni approssimata al prim'ordine).

Dobbiamo dunque imporre che questa quantità sia positiva, e dunque

$$t < \frac{1}{\dots}.$$

Ripetiamo che questa ipotesi è necessaria in quanto la regola aurea di Fermi è basata sulla teoria delle perturbazioni dipendenti dal tempo approssimata al prim'ordine, ed è dunque valida solo per tempi piccoli.

b) limite inferiore per il tempo

La regola di Fermi è basata anche su un'altra ipotesi.

Ricordiamo che nello sviluppare la teoria delle perturbazioni dipendenti dal tempo, che nel caso di transizione discreto -> continuo ha portato alla regola di Fermi siamo partiti (vedi) dallo scrivere la formula

$$|\langle E | \dots(t) \rangle|^2$$

che, se lo stato $\langle E |$ appartenesse allo spettro discreto, rappresenterebbe la probabilità di transizione, ma dal momento che $\langle E |$ appartiene allo spettro continuo rappresenta una densità di probabilità.

A questo punto abbiamo utilizzato la teoria delle perturbazioni approssimata al prim'ordine (caso di perturbazione costante, vedi) ottenendo

$$|\langle E | \dots(t) \rangle|^2 = \frac{1}{\hbar^2} |\langle E | W | i \rangle|^2 F\left(t, \frac{E - E_i}{\hbar}\right)$$

dove

$$F\left(t, \frac{E - E_i}{\hbar}\right) = \left[\frac{\sin_{fi} t/2}{_{fi} t/2} \right]^2$$

e la "curva di diffrazione".

Per passare dalla densità di probabilità alla probabilità abbiamo poi scritto l'integrale della densità di probabilità. Se vogliamo la probabilità che avvenga una transizione dall'unico stato discreto ad uno qualunque degli stati del continuo dobbiamo integrare su tutto lo spettro continuo :

$$P_i(t) = \frac{1}{\hbar^2} \int_0^t \left[F\left(t, \frac{E - E_i}{\hbar}\right) \int |\langle E | W | i \rangle|^2 (\cdot, E) d \right] dE$$

$$= \frac{1}{\hbar^2} \int_0^t F\left(t, \frac{E - E_i}{\hbar}\right) K(E) dE$$

avendo posto

$$K(E) = \int |\langle E | W | i \rangle|^2 (\cdot, E) d \cdot$$

A questo punto abbiamo utilizzato il fatto che

$$\lim_t \left[\frac{\sin \frac{f_i t/2}{f_i t/2}}{f_i t/2} \right]^2 = 2\hbar t \delta(E - E_i)$$

e quindi abbiamo scritto

$$P_i(t) = \frac{2}{\hbar} K(E = E_i) t = \dots t$$

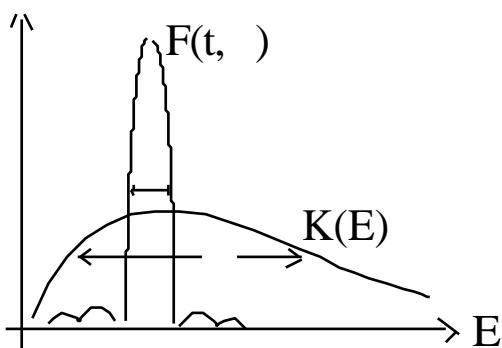
E dunque un'ipotesi che sta alla base della regola di Fermi è che il tempo sia sufficientemente grande da poter approssimare la curva di diffrazione con una delta di Dirac.

Vogliamo chiederci in quali ipotesi è valida questa approssimazione.

Sappiamo che l'ampiezza del massimo centrale della funzione F diminuisce linearmente col tempo (vedi) :

$$= 2/t$$

Dunque perché questa funzione possa essere approssimata ad una delta questa quantità deve essere molto minore dell'intervallo in cui la funzione $K(E)$ rimane pressoché costante



Dunque l'altra ipotesi alla base della regola di Fermi è

$$\frac{2}{t} \ll \dots$$

Mettendo insieme le ipotesi sul tempo abbiamo

$$\frac{1}{\hbar} \ll t \ll \frac{1}{\hbar \omega}$$

Riassumendo

- l'origine del limite inferiore sul tempo è il voler calcolare "in maniera comoda" l'integrale della densità di probabilità ed arrivare alla 'regola di Fermi'

- l'origine del limite superiore sul tempo è l'uso della teoria delle perturbazioni approssimata al prim'ordine.

• **Rielaborazione della teoria delle perturbazioni dipendenti dal tempo**

Vogliamo ora ripercorrere la teoria delle perturbazioni dipendenti dal tempo per trovare un risultato che sia valido anche per tempi più grandi, e quindi svincolarci dalle restrizioni sul tempo appena trovate (miglioreremo l'approssimazione la prim'ordine ed andremo oltre).

Ricominciamo dall'espressione della densità di probabilità di transizione

$$|\langle f | \psi(t) \rangle|^2$$

In pratica la teoria delle perturbazioni ci fornisce una forma approssimata di $|\psi(t)\rangle$.

Ora, lo stato $|\psi(t)\rangle$ si ottiene per postulato dall'equazione di Schrödinger dipendente dal tempo

$$i \hbar \frac{d}{dt} |\psi(t)\rangle = (H_0 + W) |\psi(t)\rangle$$

Vogliamo seguire quanto fatto nello sviluppo della teoria generale delle perturbazioni dipendenti dal tempo (vedi) (nella teoria generale supponevamo per semplicità che l'Hamiltoniana imperturbata avesse solo spettro discreto, mentre qui c'è sia spettro discreto che continuo).

Si parte dallo sviluppare formalmente lo stato $|\psi(t)\rangle$ sull'autobase di H_0

$$|\psi(t)\rangle = c_i(t) |i\rangle + \int_0^t c(\omega, t) | \omega \rangle d\omega$$

poi lo si inserisce nell'equazione di Schrödinger dipendente dal tempo

$$i \hbar \frac{d}{dt} \left[c_i(t) |i\rangle + \int_0^t c(\omega, t) | \omega \rangle d\omega \right] = [H_0 + W] \left[c_i(t) |i\rangle + \int_0^t c(\omega, t) | \omega \rangle d\omega \right]$$

$$i \hbar \frac{d}{dt} c_i(t) |i\rangle + i \hbar \int_0^t \frac{d}{dt} c(\omega, t) | \omega \rangle d\omega =$$

$$= c_i(t) H_0 |i\rangle + H_0 \int_0^{\infty} c(\alpha, t) | \alpha \rangle d\alpha + c_i(t) W |i\rangle + W \int_0^{\infty} c(\alpha, t) | \alpha \rangle d\alpha$$

e si proietta su un singolo vettore $\langle j |$ oppure $\langle ' |$ dell'autobase :

$$\begin{cases} i \hbar \frac{d}{dt} c_i(t) = E_i c_i(t) + \int_0^{\infty} c(\alpha, t) \langle i | W | \alpha \rangle d\alpha \\ i \hbar \int_0^{\infty} \frac{d}{dt} c(\alpha, t) \langle ' | \alpha \rangle d\alpha = \int_0^{\infty} E c(\alpha, t) \langle ' | \alpha \rangle d\alpha + c_i(t) \langle ' | W | i \rangle \end{cases}$$

e, utilizzando l'ortonormalizzazione 'a delta' degli autostati del continuo

$$\begin{cases} i \hbar \frac{d}{dt} c_i(t) = E_i c_i(t) + \int_0^{\infty} c(\alpha, t) \langle i | W | \alpha \rangle d\alpha \\ i \hbar \frac{d}{dt} c(\alpha, t) = E c(\alpha, t) + c_i(t) \langle \alpha | W | i \rangle \end{cases}$$

Tutto questo consiste nel tentare di risolvere l'equazione di Schrödinger dipendente dal tempo con il metodo di separazione delle variabili usando la rappresentazione dell'autobase di H_0 .

Ma il metodo non è efficace perché non si ottengono equazioni disaccoppiate (a causa della perturbazione).

Se sul sistema non agisse la perturbazione le equazioni verrebbero disaccoppiate, e si otterrebbe il noto risultato

$$| \psi(t) \rangle = \sum_n b_n e^{-i \frac{E_n}{\hbar} t} | n \rangle$$

dove le b_n sono costanti da determinare in base allo stato iniziale (sono le componenti dello stato iniziale rispetto all'autobase di H_0).

Dunque per risolvere l'equazione di Schrödinger dipendente dal tempo nel caso in cui c'è la perturbazione, l'idea è quella di sviluppare $| \psi(t) \rangle$ sull'autobase di H_0 , supponendo che la forma dello sviluppo sia la stessa che nel caso senza perturbazione, salvo considerare i coefficienti b_i e $b(\alpha)$ dipendenti dal tempo :

$$| \psi(t) \rangle = b_i(t) e^{-i \frac{E_i}{\hbar} t} | i \rangle + \int_0^{\infty} b(\alpha, t) e^{-i \frac{E}{\hbar} t} | \alpha \rangle d\alpha$$

Con questa ipotesi ripercorriamo i passi appena visti : sostituiamo questa espressione nell'equazione di Schrödinger, ottenendo

$$i \hbar \frac{d}{dt} \left[b_i(t) e^{-i \frac{E_i}{\hbar} t} | i \rangle + \int_0^{\infty} b(\alpha, t) e^{-i \frac{E}{\hbar} t} | \alpha \rangle d\alpha \right] =$$

$$\begin{aligned}
 &= [\mathbf{H}_0 + \mathbf{W}] \left[\mathbf{b}_i(t) e^{-i \frac{E_i}{\hbar} t} |i\rangle + \int_0^t \mathbf{b}(\omega, t) e^{-i \frac{E}{\hbar} t} | \omega \rangle d\omega \right] \\
 i \hbar \frac{d}{dt} \left[\mathbf{b}_i(t) e^{-i \frac{E_i}{\hbar} t} |i\rangle + \int_0^t \mathbf{b}(\omega, t) e^{-i \frac{E}{\hbar} t} | \omega \rangle d\omega \right] &= \\
 &= \mathbf{E} \mathbf{b}_i(t) e^{-i \frac{E_i}{\hbar} t} |i\rangle + \int_0^t \mathbf{E} \mathbf{b}(\omega, t) e^{-i \frac{E}{\hbar} t} | \omega \rangle d\omega + \\
 &+ \mathbf{b}_i(t) e^{-i \frac{E_i}{\hbar} t} \mathbf{W} |i\rangle + \int_0^t \mathbf{b}(\omega, t) e^{-i \frac{E}{\hbar} t} \mathbf{W} | \omega \rangle d\omega
 \end{aligned}$$

e proiettando su $|i\rangle$

$$\begin{cases}
 i \hbar \frac{d}{dt} \left[\mathbf{b}_i(t) e^{-i \frac{E_i}{\hbar} t} \right] = \mathbf{E} \mathbf{b}_i(t) e^{-i \frac{E_i}{\hbar} t} + \int_0^t \mathbf{b}(\omega, t) e^{-i \frac{E}{\hbar} t} \langle i | \mathbf{W} | \omega \rangle d\omega \\
 i \hbar \int_0^t \frac{d}{dt} \left[\mathbf{b}(\omega, t) e^{-i \frac{E}{\hbar} t} \right] \langle \omega | \rangle d\omega = \\
 = \int_0^t \mathbf{E} \mathbf{b}(\omega, t) e^{-i \frac{E}{\hbar} t} \langle \omega | \rangle d\omega + \mathbf{b}_i(t) e^{-i \frac{E_i}{\hbar} t} \langle i | \mathbf{W} | i \rangle
 \end{cases}$$

utilizzando la normalizzazione 'a delta' dello spettro continuo

$$\begin{cases}
 i \hbar \frac{d}{dt} \left[\mathbf{b}_i(t) e^{-i \frac{E_i}{\hbar} t} \right] = \mathbf{E} \mathbf{b}_i(t) e^{-i \frac{E_i}{\hbar} t} + \int_0^t \mathbf{b}(\omega, t) e^{-i \frac{E}{\hbar} t} \langle i | \mathbf{W} | \omega \rangle d\omega \\
 i \hbar \frac{d}{dt} \left[\mathbf{b}(\omega, t) e^{-i \frac{E}{\hbar} t} \right] = \mathbf{E} \mathbf{b}(\omega, t) e^{-i \frac{E}{\hbar} t} + \mathbf{b}_i(t) e^{-i \frac{E_i}{\hbar} t} \langle \omega | \mathbf{W} | i \rangle
 \end{cases}$$

questa volta dunque, a differenza di quanto fatto poco sopra (vedi), dobbiamo applicare la regola di derivazione di un prodotto

$$\begin{cases}
 i \hbar \left[\frac{d}{dt} \mathbf{b}_i(t) \right] e^{-i \frac{E_i}{\hbar} t} - i \frac{\hbar}{\hbar} E_i \mathbf{b}_i(t) e^{-i \frac{E_i}{\hbar} t} = \mathbf{E} \mathbf{b}_i(t) e^{-i \frac{E_i}{\hbar} t} + \int_0^t \mathbf{b}(\omega, t) e^{-i \frac{E}{\hbar} t} \langle i | \mathbf{W} | \omega \rangle d\omega \\
 i \hbar \left[\frac{d}{dt} \mathbf{b}(\omega, t) \right] e^{-i \frac{E}{\hbar} t} - i \frac{\hbar}{\hbar} E \mathbf{b}(\omega, t) e^{-i \frac{E}{\hbar} t} = \mathbf{E} \mathbf{b}(\omega, t) e^{-i \frac{E}{\hbar} t} + \mathbf{b}_i(t) e^{-i \frac{E_i}{\hbar} t} \langle \omega | \mathbf{W} | i \rangle
 \end{cases}$$

dividendo tutto per l'esponenziale

$$\begin{cases} i \hbar \frac{d}{dt} b_i(t) = \int_0^t b(\dots, t') e^{i \frac{E_i - E}{\hbar} t'} \langle \dots | \mathbf{W} | \dots \rangle dt' \\ i \hbar \frac{d}{dt} b(\dots, t) = b_i(t) e^{i \frac{E - E_i}{\hbar} t} \langle \dots | \mathbf{W} | \dots \rangle \end{cases}$$

Ricordiamo che queste equazioni sono rigorose (?) a parte l'aver supposto la forma dello sviluppo di $b_i(t)$.

Per imporre le condizioni iniziali ricordiamo che l'ipotesi è che nell'istante iniziale il sistema sta nello stato i .
Ricordando che :

$$| \dots(t) \rangle = b_i(t) e^{-i \frac{E_i}{\hbar} t} | \dots_i \rangle + \int_0^t b(\dots, t') e^{-i \frac{E}{\hbar} t} | \dots \rangle dt'$$

deve dunque essere

$$\begin{cases} b_i(0) = 1 \\ b(\dots, 0) = 0 \end{cases} \quad (\text{condizioni iniziali}).$$

Risolviamo la seconda equazione equazione :

$$b(\dots, t) = \frac{1}{i \hbar} \int_0^t b_i(t') e^{i \frac{E - E_i}{\hbar} t'} \langle \dots | \mathbf{W} | \dots_i \rangle dt'$$

(questa soddisfa la condizione iniziale $b(a, 0) = 0$, infatti per $t=0$ gli estremi di integrazione coincidono e dunque l'integrale è nullo)

e sostituiamo questa soluzione nella prima eq :

$$i \hbar \frac{d}{dt} b_i(t) = \int_0^t \left[\frac{1}{i \hbar} \int_0^{t'} b_i(t'') e^{i \frac{E - E_i}{\hbar} t''} \langle \dots | \mathbf{W} | \dots_i \rangle dt'' \right] e^{i \frac{E_i - E}{\hbar} t} \langle \dots_i | \mathbf{W} | \dots \rangle dt'$$

posso portare l'esponenziale in t nell'integrale interno, che è in t' , e anche l'elemento di matrice della perturbazione, che non dipende dal tempo

$$\frac{d}{dt} b_i(t) = -\frac{1}{\hbar^2} \int_0^t \left[\int_0^{t'} b_i(t'') e^{i \frac{E_i - E}{\hbar} (t - t'')} | \langle \dots | \mathbf{W} | \dots_i \rangle |^2 dt'' \right] dt'$$

passiamo poi da $a(\dots, E)$

$$\frac{d}{dt} b_i(t) = -\frac{1}{\hbar^2} \int_0^t \int_0^t b_i(t') e^{i \frac{E_i - E}{\hbar} (t-t')} |\langle E | W | i \rangle|^2 (\rho, E) dt' dE$$

ed ora facciamo comparire la quantità

$$K(E) = \int |\langle E | W | i \rangle|^2 (\rho, E) d$$

già definita in precedenza (vedi) ottenendo

$$\frac{d}{dt} b_i(t) = -\frac{1}{\hbar^2} \int_0^t \int_0^t b_i(t') e^{i \frac{E_i - E}{\hbar} (t-t')} K(E) dt' dE.$$

Questa equazione è del tutto equivalente all'equazione di Schrödinger, poiché non abbiamo fatto ancora nessuna ipotesi (chiarire la questione se il supporto della forma dei coefficienti dello sviluppo di $b_i(t)$ è da considerarsi un'ipotesi).

Questa equazione ha però il vantaggio che ha come incognita solo il coefficiente $b_i(t)$, noto il quale possiamo risalire all'evoluzione dello stato del sistema. Cioè risolviamo solo l'evoluzione dello stato discreto, ma questo basta a trovare l'evoluzione dello stato del sistema.

A questo punto facciamo l'ipotesi che $b_i(t)$ cambi lentamente col tempo, e quindi lo approssimiamo al suo valore iniziale

$$b_i(t) \approx 1.$$

NOTA BENE questa è esattamente ciò che si fa quando si usa la teoria delle perturbazioni dipendenti dal tempo e la si approssima al prim'ordine.

Infatti tale teoria segue passi che qui stiamo ripercorrendo (sono diversi solo per il fatto che nel caso che stiamo trattando lo spettro è in parte discreto ed in parte continuo) e cioè :

- scrivere lo sviluppo di $b_i(t)$, utilizzando per i coefficienti la forma che avrebbero nel caso senza perturbazione, tranne che si suppongono i coefficienti b dipendenti dal tempo
- sostituire questo sviluppo nell'equazione di Schrödinger dipendente dal tempo e proiettarla su un singolo autostato, ottenendo un'equazione in $b(t)$ (che è proprio quella che abbiamo ottenuto noi)
- sviluppare tale funzione $b(t)$ in serie di potenze.

Se questo sviluppo in serie di potenze si arresta al prim'ordine, questo consiste proprio nel porre $b(t) = 1$.

Se adottiamo questa ipotesi dunque dovremmo ottenere lo stesso risultato ottenuto poco fa utilizzando la regola di Fermi.

Infatti l'equazione per $b_i(t)$ diventa

$$\frac{d}{dt} b_i(t) = -\frac{1}{\hbar^2} \int_0^t \int_0^t e^{i \frac{E_i - E}{\hbar} (t-t')} K(E) dt' dE.$$

Per andare avanti, nella direzione del risultato ottenuto prima usando la regola di Fermi, dobbiamo integrare su t'

$$\int_0^t e^{i \frac{E_i - E}{\hbar} (t-t')} dt'$$

Vediamo che sorge un problema, perché l'integrazione sul tempo 'porta fuori' l'inverso differenza $E_i - E$ al denominatore, e dunque quando andiamo a integrare sull'energia da 0 all', per $E_i = E$ l'integrando diverge.

Per semplicità cominciamo a fare un cambio di variabili :

$$x \equiv \frac{E_i - E}{\hbar} \quad ; \quad \equiv t - t' \quad \hbar$$

[...]

$$\lim_{0+} \lim_{t \rightarrow 0} \int_0^t e^{i \frac{E_i - E}{\hbar} (t-t')} dt' = \hbar \left((E_i - E) + i \mathcal{P} \frac{1}{E_i - E} \right)$$

[...]

e dunque

$$\frac{d}{dt} b_i(t) = -\frac{1}{\hbar^2} \int_0^t \left[\int_0^t e^{i \frac{E_i - E}{\hbar} (t-t')} K(E) dt' \right] dE$$

diventa

$$\frac{d}{dt} b_i(t) = -\frac{1}{\hbar^2} \int_0 K(E) \left(\hbar (E_i - E) + i \mathcal{P} \frac{\hbar}{E_i - E} \right) dE =$$

$$= -\frac{1}{\hbar} K(E = E_i) + \frac{1}{i \hbar} \mathcal{P} \int_0 \frac{K(E)}{E_i - E} dE =$$

$$= -\frac{1}{\hbar} K(E = E_i) - i \frac{E}{\hbar}$$

$$\frac{d b_i(t)}{d t} = -\frac{1}{2} - i \frac{E}{\hbar}$$

dove abbiamo posto

$$E \equiv \mathcal{P} \int_0^{\infty} \frac{K(E)}{E_i - E} dE$$

e abbiamo usato le definizioni

$$\equiv \frac{2}{\hbar} \int |\langle \psi, E = E_i | W | \psi_i \rangle|^2 \rho(E = E_i) dE$$

e

$$K(E) = \int |\langle \psi | W | \psi_i \rangle|^2 \rho(E) dE$$

che comportano

$$= \frac{2}{\hbar} K(E = E_i).$$

Notiamo che l'aver utilizzato il limite per t abbastanza grande, cioè $t \rightarrow \infty$ comporta che i risultati che otterremo saranno validi solo per t abbastanza grande, cioè $t \gg \hbar / (E_i - E)$.

L'equazione

$$\frac{d b_i(t)}{d t} = -\frac{1}{2} - i \frac{E}{\hbar} b_i(t)$$

ha come soluzione

$$b_i(t) = 1 - \left(\frac{1}{2} + i \frac{E}{\hbar} \right) t$$

dove abbiamo anche tenuto conto della condizione iniziale $b_i(0)=1$.

Dunque abbiamo ottenuto lo stesso risultato iniziale, basato sull'uso della formula di Fermi, e che richiede le stesse ipotesi restrittive sul tempo.

• Procedimento meno approssimato

Torniamo alla forma non approssimata dell'equazione per $b_i(t)$

$$\frac{d}{dt} b_i(t) = -\frac{1}{\hbar^2} \int_0^t \int_0^t b_i(t') e^{i \frac{E_i - E}{\hbar} (t-t')} K(E) dt' dE$$

e affrontiamola senza approssimare $b_i(t) \approx 1$.

Cominciamo con l'effettuare prima l'integrazione sull'energia :

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} b_i(t) &= -\frac{1}{\hbar^2} \int_0^t b_i(t') \left[\int_0^{\infty} e^{i \frac{E_i - E}{\hbar} (t-t')} K(E) dE \right] dt' \\ &= -\frac{1}{\hbar^2} \int_0^t b_i(t') g(t-t') dt'. \end{aligned}$$

A questo integrale possiamo applicare il metodo di fase stazionaria : la maggiorparte del contributo all'integrale in t' si ha nell'intorno di $t' = t$, e dunque pongo $b_i(t') \approx b_i(t)$.

Dunque

$$\frac{d}{dt} b_i(t) \approx -\frac{1}{\hbar^2} b_i(t) \int_0^t \left[\int_0^{\infty} e^{i \frac{E_i - E}{\hbar} (t-t')} K(E) dE \right] dt'.$$

L'integrale che rimane è uguale a quello calcolato poco sopra (quando avevamo supposto $b_i(t') \approx b_i(t)$), e dunque utilizziamo il risultato trovato prima :

$$\frac{d}{dt} b_i(t) \approx - \left(\frac{\Gamma}{2} + i \frac{E_i - E_0}{\hbar} \right) b_i(t)$$

risolvendo questa equazione differenziale, con la condizione iniziale $b_i(0) = 1$ (vedi) si ha

$$b_i(t) = e^{-\frac{\Gamma}{2} t} e^{-i \frac{E_i - E_0}{\hbar} t}.$$

Ricordiamo che questo risultato non richiede l'ipotesi di "tempi brevi" (non c'è nessun limite superiore al tempo).

Per passare alla probabilità di trovare il sistema ancora nello stato $|i\rangle$ al tempo t non dobbiamo fare altro che il modulo quadro di $c_i(t) = b_i(t) e^{-iE_i t/\hbar}$. Infatti, ricordiamo che $c_i(t)$ è il coefficiente di $|i\rangle$ dello sviluppo di $|\psi(t)\rangle$ sull'autobase di H_0 , cioè la proiezione di $|\psi(t)\rangle$ su $|i\rangle$:

$$c_i(t) = \langle i | \psi(t) \rangle$$

e dunque

$$P_{ii}(t) \equiv |\langle i | \psi(t) \rangle|^2 \equiv |c_i(t)|^2 = e^{-\Gamma t}.$$

Commento

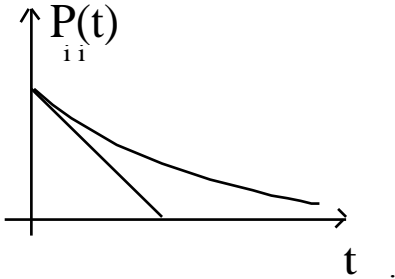
questo risultato non è limitato a tempi piccoli, come invece era necessario per il risultato

$$P_{ii}(t) = 1 - \dots t$$

trovato in precedenza.

Questo fatto, da una parte lo abbiamo visto nei conti, dove non è stata necessaria un'ipotesi di tempi piccoli (il metodo di fase stazionaria è valido ad ogni tempo), e d'altra parte lo capiamo dalla forma stessa del risultato. Infatti nel caso precedente era stato necessario introdurre un limite superiore al tempo proprio perché sennò questa probabilità diventava negativa, mentre con la forma esponenziale trovata adesso questo non succede mai.

Questo si può interpretare pensando al primo risultato come un primo termine, lineare, di uno sviluppo in serie del secondo risultato, più corretto, e questo si può apprezzare anche da un grafico :



Ricordiamo che invece l'ipotesi di tempo sufficientemente grande è ancora necessaria, perché serve ad approssimare quella funzione a una delta, e calcolare così quell'integrale.

A questo punto, trovata un'espressione per $b_i(t)$, la possiamo utilizzare per trovare $b(a, t)$:

$$\begin{aligned} b(\dots, t) &= \frac{1}{i \hbar} \int_0^t b_i(t') e^{i \frac{E-E_i}{\hbar} t'} \langle |W|_i \rangle dt' \\ &= \frac{\langle |W|_i \rangle}{i \hbar} \int_0^t e^{-\frac{\dots}{2} t'} e^{-i \frac{E}{\hbar} t'} e^{i \frac{E-E_i}{\hbar} t'} dt' \\ &= \frac{\langle |W|_i \rangle}{i \hbar} \left[\frac{e^{-\frac{\dots}{2} t'} e^{i \frac{E-E_i-\dots}{\hbar} t'}}{-\frac{\dots}{2} + \frac{i}{\hbar} (E-E_i-\dots)} \right]_0^t \\ &= \frac{\langle |W|_i \rangle}{i \hbar} \frac{e^{-\frac{\dots}{2} t} e^{i \frac{E-E_i-\dots}{\hbar} t} - 1}{-\frac{\dots}{2} + \frac{i}{\hbar} (E-E_i-\dots)} \end{aligned}$$

cambiamo di segno al numeratore e al denominatore della seconda frazione, inoltre spostiamo l'unità immaginaria e l' \hbar dal primo al secondo denominatore

$$b(\omega, t) = \langle \omega | \mathbf{W} | i \rangle \frac{1 - e^{-\frac{\omega}{2} t} e^{i \frac{E - E_i - \omega}{\hbar} t}}{(E - E_i - \omega) + i \frac{\hbar}{2}}$$

• Discussione fisica

significato di dE

scriviamo l'espressione (per $t > 0$) del coefficiente $c_i(t)$:

$$c_i(t) = b_i(t) e^{-i \frac{E_i}{\hbar} t} = e^{-\frac{\omega}{2} t} e^{-i \frac{E_i + \omega}{\hbar} t}$$

Questa quantità esprime la proiezione dello stato del sistema $|\omega\rangle$ sullo stato $|i\rangle$, in altre parole questo è il 'coefficiente di evoluzione' dello stato $|i\rangle$.

Se confrontiamo l'espressione di questo coefficiente (la cui ampiezza (il modulo) di questo coefficiente, che ci dice la probabilità di trovare il sistema nello stato $|i\rangle$) con l'espressione che aveva all'inizio, prima che cominciasse l'interazione col campo magnetico, notiamo due differenze: è comparso un esponenziale reale, e l'argomento dell'esponenziale immaginario è cambiato.

La prima cosa, come abbiamo visto implica che la probabilità che il sistema stia ancora nello stato iniziale decade esponenzialmente.

Il cambiamento dell'argomento dell'esponenziale complesso significa invece che l'interazione col campo elettromagnetico comporta uno spostamento dell'energia!

Questo spostamento viene detto "**Lamb shift**"

(?) a me questa cosa mi sembra un pò tirata per i capelli, o quanto meno è da chiarire. Infatti: nota l'energia, l'evoluzione di un'autostato si ottiene moltiplicando quell'autostato per un esponenziale (immaginario) che ha nell'argomento l'energia dell'autostato. Ma non so se si può fare il ragionamento al contrario, e cioè che se l'espressione di un autostato in funzione del tempo compare un esponenziale, il suo argomento ha il significato di un'energia...

Ricordiamo che con questa trattazione della transizione da uno stato discreto ad uno stato continuo vogliamo descrivere l'interazione radiazione-materia utilizzando un modello in cui l'elettrone nell'atomo non emette. Dunque questo spostamento dell'energia è legato a quest'emissione, e non a caso questo spostamento dell'energia rientra nel modello tramite l'interazione col campo elettromagnetico.

Inoltre vediamo che l'esito di questi conti (che hanno fatto comparire il dE) è equivalente all'aver applicato la teoria delle perturbazioni indipendenti dal tempo approssimata al second'ordine.

Per capire meglio, richiamiamo l'espressione di dE :

$$E \equiv \mathcal{P} \int_0^{\infty} \frac{K(E)}{E_i - E} dE \equiv \mathcal{P} \int_0^{\infty} \frac{1}{E_i - E} \left[\int |\langle E | \mathbf{W} | i \rangle|^2 (\omega, E) d\omega \right] dE$$

conviene per chiarezza passare alla notazione con ω :

$$E \equiv \mathcal{P} \int_0 \frac{|\langle \mathbf{W} | i \rangle|^2}{E_i - E} dE$$

e possiamo notare la completa analogia con l'espressione della correzione al second'ordine della teoria delle perturbazioni stazionarie (vedi)

$$\sum_{n \neq \bar{n}} \frac{|\langle n | \mathbf{W} | \bar{n} \rangle|^2}{E_{\bar{n}} - E_n}$$

infatti il calcolare l'integrale "in parte principale" corrisponde all'escludere dalla somma il termine per $n=l$, mentre l'argomento è perfettamente analogo.

commento (di Marigliano)

Alcuni passano da questa osservazione a concludere che il Lamb shift viene dal considerare la teoria delle perturbazioni al 2° ordine, ma è alquanto azzardato!

Distibuzione spettrale dei fotoni (profilo lorentziano)

Tale distribuzione è data da

$$|c(\omega, t)|^2 = |b(\omega, t)|^2.$$

Infatti questa espressione, che vale per tempi comunque grandi, fornisce la probabilità di transizione dallo stato discreto ad uno degli stati del continuo, che in questo modello corrisponde all'emissione di un fotone da parte dell'elettrone.

Vedremo che il profilo di questa distribuzione di probabilità in funzione dell'energia è un **profilo lorentziano**. in questo modo si ottiene una grande analogia con i risultati della teoria classica dell'interazione radiazione-materia.

La larghezza di questo profilo sarà data da \hbar , mentre il profilo sarà centrato su $E_i + dE$, e non su E_i a causa del Lamb shift (che non ha un analogo classico).

Ricordando l'espressione di $b(\omega, t)$:

$$b(\omega, t) = \langle \mathbf{W} | i \rangle \frac{1 - e^{-\frac{\omega}{2} t} e^{i \frac{E - E_i - \hbar \omega}{\hbar} t}}{(E - E_i - \hbar \omega) + i \frac{\hbar}{2}}$$

il cui modulo quadro, quando $t \gg 1/\omega$ è

$$|b(\omega, t)|^2 = |\langle \mathbf{W} | i \rangle|^2 \frac{1}{(E - E_i - \hbar \omega)^2 + \frac{\hbar^2}{4}}$$

(infatti nell'approssimazione $t \gg 1/\omega$ l'esponenziale è trascurabile).