Interacció radiació-matèria

Josep Planelles
Departament de Química Física i Analítica, Universitat Jaume I,
Apartat 224, E-12080 Castelló, Spain

1 La radiació: ona electromagnètica en el buit en absència de fons.

1.1 Equació d'ones

Les equacions de Maxwell en el buit i en absència de fons ($\rho = 0$, $\vec{\jmath} = 0$), són:

1. Llei de Gauss: $\vec{\nabla} \cdot \vec{E} = 0$
2. Absència de monopols magnètics: $\vec{\nabla} \cdot \vec{B} = 0$
3. Llei de la inducció: $\vec{\nabla} \times \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t}$
4. Llei de Faraday: $\vec{\nabla} \times \vec{B} = \mu_0 \epsilon_0 \frac{\partial \vec{E}}{\partial t}$

Apliquen el rotacional a la tercera llei: $\vec{\nabla} \times \vec{\nabla} \times \vec{E} = -\frac{\partial}{\partial t} \vec{\nabla} \times \vec{B}$.

Si tenim ara en compte la identitat vectorial $\vec{\nabla} \times \vec{\nabla} \times \vec{V} = \vec{\nabla}(\vec{\nabla} \cdot \vec{V}) - \nabla^2 \vec{V}$, amb la primera i quarta llei, trobem que $-\nabla^2 \vec{E} = -\frac{\partial}{\partial t} \mu_0 \epsilon_0 \frac{\partial \vec{E}}{\partial t}$ que reescrivim:

$$\nabla^2 \vec{E} = \mu_0 \epsilon_0 \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} \tag{1}$$

El producte $\mu_0 \epsilon_0$ (permeabilitats elèctrica i magnètica del buit) és igual a la inversa del cuadrat de la velocitat de la llum en el buit ($1/c^2$). Per tant, l'eq. 1 no és més que l'equació de l'ona elèctrica que viatja a la velocitat c de la llum en el buit. Una equació similar la podem trobar per al camp magnètic si partim de la llei de Faraday (quarta llei de Mexwell) i procedim de manera anàloga.

Les solucions particulars de la eq. 1 són les ones monocromàtiques planes $\vec{E} = \vec{E}_0 \, e^{i(\vec{k}\vec{r} - \omega t)}$ on $\vec{k}$ és el vector nombre d'ones ($\lambda = 2\pi/|\vec{k}|$), ω la freqüència ($\omega = 2\pi/T$) i $c = 1/\sqrt{\mu_0 \epsilon_0}$ la velocitat de propagació. Si l'ona es desplaça a través d'un medi lineal, isòtrop i homogeni definit per μ i ϵ, la velocitat alshores seria $v = 1/\sqrt{\mu \epsilon}$.

1.2 Quantificació

1.2.1 Consideracions prèvies

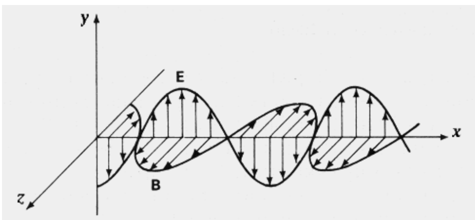


Figure 1: Ona plana

Considerem una ona plana com indica la figura 1, on $\vec{E} = E_0 \, e^{i(kx - \omega t)} \vec{y}$, $\vec{B} = B_0 \, e^{i(kx - \omega t)} \vec{z}$ i $\vec{k} = k \, \vec{x}$, on $\vec{x}, \vec{y}, \vec{z}$ són vectors unitaris en la direcció dels eixos. Calculem el rotacional del camp elèctric:

$$\vec{\nabla} \times \vec{E} = \begin{vmatrix} \vec{x} & \vec{y} & \vec{z} \\ \partial_x & \partial_y & \partial_z \\ 0 & E & 0 \end{vmatrix} = \frac{\partial E}{\partial x} = i \, k \, E \, \vec{z} \tag{2}$$

Atès que $\vec{x}\times\vec{y}=\vec{z}$, podem escriure que $\vec{\nabla}\times\vec{E}=i\,E\,\vec{k}\times\vec{y}=i\,\vec{k}\times\vec{E}$. De manera semblant:

$$\vec{\nabla}\times\vec{B}=-\vec{y}\frac{\partial B}{\partial x}=-i\,k\,B\,\vec{y}=i\,\vec{k}\times\vec{B} \tag{3}$$

En general, si $\vec{V}=V_x\vec{x}+V_y\vec{y}+V_z\vec{z}$, amb $V_\alpha=V_\alpha^0\,e^{i(k_\alpha x-\omega t)}$, amb $\alpha=x,y,z$ tindrem que:

$$\vec{\nabla}\times\vec{V}=i\,\vec{k}\times\vec{V} \tag{4}$$

1.2.2 El potencial vector

Des de la segon llei de Maxwell, $\vec{\nabla}\cdot\vec{B}=0$, inferim que existeix $\vec{A}$, que anomenem potencial vector, de manera que $\vec{B}=\vec{\nabla}\times\vec{A}$. Substituint en la tercera llei, $\vec{\nabla}\times\vec{E}=-\frac{\partial\vec{B}}{\partial t}$, tenim:

$$\vec{\nabla}\times\vec{E}=-\frac{\partial}{\partial t}\vec{\nabla}\times\vec{A}\rightarrow\vec{\nabla}\times(\vec{E}+\frac{\partial\vec{A}}{\partial t})=0\rightarrow\vec{E}+\frac{\partial\vec{A}}{\partial t}=\vec{\nabla}\phi \tag{5}$$

perquè el rotacional d'un gradient és sempre zero. Al potencial ϕ l'anomenem potencial escalar.

1.2.3 El contrast o *gauge*

Hi ha una indeterminació en la definició dels potencials de la radiació. Els camps elèctric i magnètic no canvien si fem la substitució:

$$\left\{\begin{array}{ccc}\vec{A} & \rightarrow & \vec{A}-\vec{\nabla}\chi\\ \phi & \rightarrow & \phi-\frac{\partial\chi}{\partial t}\end{array}\right\}$$

Aquesta indeterminació permet triar un χ determinat (elecció del contrast o del *gauge*). Triem χ de manera que $\vec{\nabla}\cdot\vec{A}=0$ i $\phi=0$. Amb aquest gauge podem escriure que

$$\vec{E}=-\frac{\partial\vec{A}}{\partial t} \tag{6}$$

1.2.4 Equació d'ona del potencial vector

Subtituïm en la quarta equació de Maxwell, $\vec{\nabla}\times\vec{B}=\frac{1}{c^2}\frac{\partial\vec{E}}{\partial t}$, els camps en termes del potencial vector i tenim en compte la identitat vectorial $\vec{\nabla}\times\vec{\nabla}\times\vec{A}=\vec{\nabla}(\vec{\nabla}\cdot\vec{A})-\nabla^2\vec{A}$ i el gauge ($\vec{\nabla}\cdot\vec{A}=0$). Trobem:

$$\left\{\begin{array}{l}\vec{\nabla}\times\vec{B}=\vec{\nabla}\times\vec{\nabla}\times\vec{A}=\vec{\nabla}(\vec{\nabla}\cdot\vec{A})-\nabla^2\vec{A}=-\nabla^2\vec{A}\\ \frac{1}{c^2}\frac{\partial\vec{E}}{\partial t}=-\frac{1}{c^2}\frac{\partial^2\vec{A}}{\partial t^2}\end{array}\right\}\rightarrow\nabla^2\vec{A}=\frac{1}{c^2}\frac{\partial^2\vec{A}}{\partial t^2} \tag{7}$$

També el potencial vector segueix l'equació de D'Alembert. Les solucions particulars d'aquesta equació són les ones planes:

$$\vec{A}=\vec{A}_0\,e^{i\,(\vec{k}_\lambda\vec{r}-\omega_\lambda t)}=(q_\lambda^0\,e^{-i\,\omega_\lambda t})(\vec{A}_\lambda^0\,e^{i\,\vec{k}_\lambda\vec{r}})=q_\lambda(t)\vec{A}_\lambda(\vec{r})\equiv q_\lambda\vec{A}_\lambda$$

on $\vec{A}_\lambda^0$ és un vector unitari en la direcció del camp. Cal tenir present que $\vec{A}_\lambda^0$ és un vector unitari real mentre que q_λ^0 és una magnitud escalar que pot ser complexa ($q_\lambda^0=|q_\lambda|e^{i\theta}$).

1.2.5 Energia electromagnètica

L'energia electromagnètica és la suma extesa a tot el volum:

$$U=\int_V\frac{1}{2}(\vec{E}\vec{D}+\vec{B}\vec{H})dv=\frac{1}{2}\int_V(\epsilon_0\,E^2+\frac{1}{\mu_0}\,B^2)dv \tag{8}$$

Sabem que $\vec{E}=-\frac{\partial\vec{A}}{\partial t}=-\,\dot{q}_\lambda\,\vec{A}_\lambda$, on $\dot{q}$ representa $\frac{dq}{dt}$. Tanmateix, sabem que $\vec{B}=\vec{\nabla}\times\vec{A}=i\,\vec{k}_\lambda\times\vec{A}=i\,q_\lambda(\vec{k}_\lambda\times\vec{A}_\lambda)$.

Aleshores, obtenim una energia real a partir de camps complexos fent:

$$\left\{\begin{array}{l}\vec{E}^*\cdot\vec{E}=\dot{q}_\lambda^*\;\vec{A}_\lambda^0\,e^{-i\,\vec{k}_\lambda\vec{r}}\;\dot{q}_\lambda\;\vec{A}_\lambda^0\,e^{i\,\vec{k}_\lambda\vec{r}}=\dot{q}_\lambda^*\,\dot{q}_\lambda\\ \\ \vec{B}^*\cdot\vec{B}=(\vec{k}_\lambda\times\vec{A}_\lambda^0)^*(\vec{k}_\lambda\times\vec{A}_\lambda^0)\,q_\lambda^*q_\lambda\end{array}\right\} \tag{9}$$

Amb la identitat vectorial $(a\times b)(c\times d)=(ac)(bd)-(ad)(bc)$, tenim que $|\vec{k}_\lambda \times \vec{A}^0_\lambda|^2 = |\vec{k}_\lambda|^2|\vec{A}^0_\lambda|^2 - |\vec{k}_\lambda\cdot\vec{A}^0_\lambda|^2$. Com $|\vec{A}^0_\lambda|^2=1$ i $\vec{k}_\lambda\cdot\vec{A}^0_\lambda=0$ (el vector $\vec{k}$ de propagació és perpendicular al camp $\vec{A}$), trobem que:

$$\vec{B}^*\cdot\vec{B} = |\vec{k}_\lambda|^2\, q^*_\lambda q_\lambda = \mu_0\,\epsilon_0\,\omega^2_\lambda\, q^*_\lambda q_\lambda \tag{10}$$

on hem considerat que $c^2 = 1/(\mu_0\,\epsilon_0) = \omega^2_\lambda/|\vec{k}_\lambda|^2$.

Amb tot açò l'energia queda:

$$U = \frac{1}{2}(\dot{q}^*_\lambda \dot{q}_\lambda + \omega^2_\lambda\, q^*_\lambda q_\lambda)\int \epsilon_0 dv \tag{11}$$

Anomenem $I=\int\epsilon_0 dv$. Si redefinim $q\to q/\sqrt{I}$ tenim

$$U = \frac{1}{2}\,\dot{q}^*_\lambda \dot{q}_\lambda + \frac{1}{2}\omega^2_\lambda\, q^*_\lambda q_\lambda \tag{12}$$

on q_λ és una magnitud complexa depenent del temps.

Si tenim en compte que $q_\lambda = q^0_\lambda\, e^{-i\,\omega_\lambda t}$, tenim que $\dot{q}_\lambda = -i\omega_\lambda q_\lambda$ i $\dot{q}^*_\lambda = i\omega_\lambda q^*_\lambda$. Per tant,

$$U = \omega^2_\lambda\, q^*_\lambda q_\lambda. \tag{13}$$

1.2.6 Quantificació

Per a poder procedir a la quantificació definim les magnituds *reals* $Q_\lambda = \frac{1}{\sqrt{2}}(q_\lambda + q^*_\lambda)$ i $P_\lambda = \dot{Q}_\lambda = \frac{1}{\sqrt{2}}(\dot{q}_\lambda + \dot{q}^*_\lambda)$. Tenim que:

$$\left\{\begin{array}{l} 2P^2_\lambda = \dot{q}^2_\lambda + (\dot{q}^*_\lambda)^2 + 2\,\dot{q}^*_\lambda\dot{q}_\lambda = -\omega^2_\lambda\, q^2_\lambda - \omega^2_\lambda\,(q^*_\lambda)^2 + 2\,\dot{q}^*_\lambda\dot{q}_\lambda \\ \\ 2Q^2_\lambda = q^2_\lambda + (q^*_\lambda)^2 + 2\,q^*_\lambda q_\lambda \end{array}\right\} \tag{14}$$

Per tant: $\frac{1}{2}(P^2_\lambda + \omega^2_\lambda Q^2_\lambda) = \frac{1}{2}\,\dot{q}^*_\lambda\dot{q}_\lambda + \frac{1}{2}\omega^2_\lambda q^*_\lambda q_\lambda = U$.

Reconeixem doncs l'hamiltoniana clàssica $\mathcal{H}_\lambda = \frac{1}{2}P^2_\lambda + \frac{1}{2}\omega^2_\lambda Q^2_\lambda$ d'un oscil·lador harmònic de massa unitat i freqüència ω_λ. La corresponent quantificació dóna lloc a energies discretes $E_\lambda(v) = (v+1/2)\hbar\,\omega_\lambda$.

L'hamiltonià mecanoquàntic és doncs $\hat{\mathcal{H}}_\lambda = \frac{1}{2}\hat{P}^2_\lambda + \frac{1}{2}\omega^2_\lambda Q^2_\lambda$, on $\hat{P}_\lambda = -i\hbar\frac{\partial}{\partial Q_\lambda}$. Podem doncs definit creadors i aniquiladors[1] $b_\lambda = \frac{1}{\sqrt{2}}(\omega_\lambda Q_\lambda - i\hat{P}_\lambda)$, $b^+_\lambda = \frac{1}{\sqrt{2}}(\omega_\lambda Q_\lambda + i\hat{P}_\lambda)$ de manera que:

$$b^+_\lambda b_\lambda = \frac{1}{2}[\hat{P}^2_\lambda + \omega^2 Q^2_\lambda + i\omega(Q_\lambda\ - \hat{P}_\lambda\, Q_\lambda)] = \frac{1}{2}[\hat{P}^2_\lambda + \omega^2 Q^2_\lambda + i\omega(i\hbar)] = \frac{1}{2}[\hat{P}^2_\lambda + \omega^2 Q^2_\lambda - \hbar\omega] \tag{15}$$

Per tant, $\hat{\mathcal{H}}_\lambda = b^+_\lambda b_\lambda + \frac{1}{2}\hbar\omega$ i, amb una correcció *had hoc* del zero d'energies (restem $\frac{1}{2}\hbar\omega_\lambda$): $\hat{\mathcal{H}}_\lambda = b^+_\lambda b_\lambda$. La comparació entre $\hat{\mathcal{H}}_\lambda = b^+_\lambda b_\lambda$ i $u_\lambda = \omega^2_\lambda\, q^*_\lambda\, q_\lambda$ sembla suggerir la identificacció de b^+/b amb els operadors associats a q/q^*. Si escrivim:

$$b^\pm = \frac{1}{\sqrt{2}}(\omega\, Q \pm i\hat{P}) = \frac{1}{\sqrt{2}}[\frac{\omega}{\sqrt{2}}(q+q^*) \pm \frac{i}{\sqrt{2}}(\dot{q} + \dot{q}^*)] \tag{16}$$

Recordem que $\dot{q} = -i\omega q$, per tant,

$$b^\pm = \frac{1}{2}[\omega(q+q^*) \pm \omega(q-q^*)] \to \left\{\begin{array}{l} b^+ = \omega q \\ b = \omega q^* \end{array}\right. \tag{17}$$

[1]Alternativament hom pot, abans de definir els creadors/aniquiladors, cercar un canvi de variables $Q_\lambda = a\xi$ que converteix l'hamiltonià en $\hat{\mathcal{H}}_\lambda = -\frac{1}{2}\frac{\hbar^2}{a^2}\frac{d^2}{d\xi^2} + \frac{1}{2}\omega^2_\lambda a^2\xi^2$, i triar a de manera que es puga treure factor comú: $\frac{\hbar^2}{a^2} = \omega^2_\lambda a^2$. Aleshores resulta $\hat{\mathcal{H}}_\lambda = \hbar\omega_\lambda[-\frac{1}{2}\frac{d^2}{d\xi^2} + \frac{1}{2}\xi^2] = \hbar\omega_\lambda\hat{\mathcal{H}}_\xi$. Podem definir ara creadors/aniquiladors $b = \frac{1}{\sqrt{2}}(\xi - i\hat{p}_\xi)$, $b^+ = \frac{1}{\sqrt{2}}(\xi + i\hat{p}_\xi)$, amb $\hat{p}_\xi = -i\partial/\partial\xi$, de manera que $\hat{\mathcal{H}}_\xi - 1/2 = b^+ b$. Aquests són creadors aniquiladors de fotons de massa, freqüència unitat, així com també d'un quant d'energia.

Trobem doncs les correspondències $b^+ \to \omega q$ i $b \to \omega q^*$. En altres paraules, la quantificació ens porta des de $u_\lambda \to \hat{\mathcal{H}}_\lambda$:

$$u_\lambda = \omega_\lambda^2 q_\lambda^* \, q_\lambda = \omega_\lambda^2 q_\lambda \, q_\lambda^* \to \hat{\mathcal{H}}_\lambda = \omega_\lambda^2 \hat{q}_\lambda \, \hat{q}_\lambda^* = b_\lambda^+ b_\lambda \tag{18}$$

amb $b_\lambda^+ = \omega q_\lambda = \frac{1}{\sqrt{2}}(\omega_\lambda Q_\lambda + i\hat{P}_\lambda)$ i $b_\lambda = \omega q_\lambda^* = \frac{1}{\sqrt{2}}(\omega_\lambda Q_\lambda - i\hat{P}_\lambda)$.

L'ona electromagnètica és una superposició d'ones planes: $A(\vec{r},t) = \sum_\lambda q_\lambda(t)\, A_\lambda(\vec{r})$. La suma s'exten a totes les freqüències i totes les polaritzacions. Aleshores,

$$U = \sum_\lambda u_\lambda = \sum_\lambda \frac{1}{2}(P_\lambda^2 + \omega_\lambda^2 Q_\lambda^2) \tag{19}$$

Per tant, l'hamiltonià serà;

$$\hat{\mathcal{H}} = \sum_\lambda \mathcal{H}_\lambda = \sum_\lambda \frac{1}{2}(\hat{P}_\lambda^2 + \omega_\lambda^2 Q_\lambda^2) \tag{20}$$

i l'energia $E = \sum_\lambda (v_\lambda + 1/2)\hbar\omega_\lambda$ que redefinint el zero queda $E = \sum_\lambda v_\lambda \hbar\omega_\lambda$.

La radiació pot doncs contemplar-se con una col·lecció d'oscil·ladors harmònics. Tanmateix pot ser descrita per una col·lecció v_λ de partícules d'energia $\hbar\omega_\lambda$. La transició entre dos nivells de l'oscil·lador pot interpretar-se com la creació/aniquilació d'un fotó. Per aquest motiu, els operadors $b = \frac{1}{\sqrt{2}}(\omega\, Q - i\hat{P})$, $b^+ = \frac{1}{\sqrt{2}}(\omega\, Q + i\hat{P})$ que actuant sobre les funcions Ψ_v de l'oscil·ladors harmònic canvien en una unitat el nombre quàntic, $b\,\Psi_v = \sqrt{v}\,\Psi_{v-1}$, $b^+\,\Psi_v = \sqrt{v+1}\,\Psi_{v+1}$ s'anomenen creadors i aniquiladors (de fotons).[2]

En resum, la radiació electromagnètica pot contemplar-se com una col·lecció de partícules d'energia $\hbar\omega_\lambda$, l'hamiltonià de les quals es pot escriure $\hat{\mathcal{H}} = \sum_\lambda b_\lambda^+ b_\lambda$ o també $\hat{\mathcal{H}} = \sum_\lambda \hbar\omega_\lambda b_\lambda(\xi)^+ b_\lambda(\xi)$, si definim les coordenades $\xi = \sqrt{\frac{\omega_\lambda}{\hbar}}\, Q$ que fan referència a fotons de massa, freqüència i energia unitat (vegeu peu de pàgina anterior).

2 El sistema material

2.1 Equació de Lagrange per a potencials $U(q, \dot{q})$ que depenen (també) de la velocitat.

La primera llei de Newton,

$$\frac{d}{dt}p - F = 0, \tag{21}$$

té el seu paral·lel en l'equació de Lagrange,

$$\frac{d}{dt}\left(\frac{\partial L}{\partial \dot{q}}\right) - \frac{\partial L}{\partial q} = 0 \tag{22}$$

amb $L = T - V$ i $p = \frac{\partial L}{\partial \dot{q}}$.

Podem substituir L en l'equació (22) pel seu valor $T - V$ i obtenir:

$$\frac{d}{dt}\left(\frac{\partial T}{\partial \dot{q}}\right) - \frac{\partial T}{\partial q} = \frac{d}{dt}\left(\frac{\partial V}{\partial \dot{q}}\right) - \frac{\partial V}{\partial q} \equiv Q. \tag{23}$$

Si $V = V(q)$, aleshores, $\frac{\partial V}{\partial \dot{q}} = 0$ i Q representa la força sobre el sistema ($F = -\frac{\partial V}{\partial q}$).

Si $V = U(q, \dot{q})$, aleshores Q té el sentit d'una força generalitzada. En altres paraules, si el sistema presenta una força que depen (també) de la velocitat i que siga expressable en la forma $Q = \frac{d}{dt}\left(\frac{\partial U}{\partial \dot{q}}\right) - \frac{\partial U}{\partial q}$, podem definir la Lagrangiana $L = T - U$, de manera que L automàticament satisfà l'equació (22) de Lagrange. Podem també definir la hamiltoniana $H = p\dot{q} - L$, on $p = \frac{\partial L}{\partial \dot{q}}$ és el moment canònic conjugat [que cal distingir-lo del moment cinemàtic $\pi = m\,\dot{q}$].

Açò és precísament el que li passa a una partícula carregada en presencia d'un camp electromagnètic.

[2]La demostració d'aquestes dues equacions, $b\,\Psi_v = \sqrt{v}\,\Psi_{v-1}$, $b^+\Psi_v = \sqrt{v+1}\,\Psi_{v+1}$, les podeu trobar e.g. en l'exercici 2 de la secció 2.3 de *Noves notes de Química Quàntica* http://repositori.uji.es/xmlui/handle/10234/24323 .

2.2 La força electromagnètica en funció d'un potencial generalitzat $U(q, \dot{q})$

La tercera equació de Maxwell relaciona variacions espacials de camp elèctric amb variacions temporals de camp magnètic:

$$\nabla \wedge E + \frac{\partial B}{\partial t} = 0 \tag{24}$$

Atès que el camp magnètic és irrotacional, i.e. $\nabla B = 0$, podem escriure sempre B en termes d'un potencial vector $\vec{A}(x, y, z, t)$ en la forma $B = \nabla \wedge A$, perquè $\nabla(\nabla \wedge A) = 0$ [la divergència d'un rotacional és sempre zero]. Si substituïm B en termes del potencial vector en la tercera equació de Maxwell (24), apleguem a que,

$$\nabla \wedge E + \frac{\partial}{\partial t}(\nabla \wedge A) = \nabla \wedge (E + \frac{\partial A}{\partial t}) = 0. \tag{25}$$

De l'equació (25) inferim que el parènteis $(E + \frac{\partial A}{\partial t})$ es comporta com el gradient d'un potencial escalar Φ [Recordem que el rotacional d'un gradient és sempre nul: $\nabla \wedge \nabla \Phi = 0$]. Aleshores podem expressar aquest parèntesi com el gradient d'un camp escalar $\Phi(x, y, z, t)$:

$$(E + \frac{\partial A}{\partial t}) = \nabla \Phi. \tag{26}$$

Recordem ara l'equació de la força electromagnètica de Lorentz i combinem aquesta equació amb l'equació (26):

$$F = e(E + v \wedge B) = e(\nabla \Phi - \frac{\partial A}{\partial t} + v \wedge \nabla \wedge A). \tag{27}$$

En aquesta equació e representa la càrrega (positiva o negativa) que està sotmesa al camp electromagnètic.

Tenim que,

$$\nabla \wedge A = (\partial_y A_z - \partial_z A_y)\,\vec{\imath} - (\partial_x A_z - \partial_z A_x)\,\vec{\jmath} + (\partial_x A_y - \partial_y A_x)\,\vec{k} \tag{28}$$

on representem per ∂_α la derivada $\frac{\partial}{\partial \alpha}$. Aleshores la component x del triple producte $v \wedge \nabla \wedge A$ resulta:

$$\begin{array}{rcl} (v \wedge \nabla \wedge A)_x & = & v_y(\partial_x A_y - \partial_y A_x) + v_z(\partial_x A_z - \partial_z A_x) \\ & = & v_y \partial_x A_y + v_z \partial_x A_z + (v_x \partial_x A_x) - v_y \partial_y A_x - v_z \partial_z A_x - (v_x \partial_x A_x) \\ & = & \partial_x (v \cdot A) - \sum_{x,y,z} v_i \partial_i A_x \\ & \equiv & \frac{\partial (v \cdot A)}{\partial x} - \sum_{x,y,z} v_i \left(\frac{\partial A_x}{\partial q_i} \right) \end{array} \tag{29}$$

Per una altra banda tenim que,

$$\frac{dA_x}{dt} = \frac{\partial A_x}{\partial t} + \sum_{x,y,z} \left(\frac{\partial A_x}{\partial q_i} \right) \left(\frac{\partial q_i}{\partial t} \right) \equiv \frac{\partial A_x}{\partial t} + \sum_{x,y,z} v_i \left(\frac{\partial A_x}{\partial q_i} \right). \tag{30}$$

Per comparació de les equacions (29) i (30), concloem que:

$$(v \wedge \nabla \wedge A)_x = \frac{\partial (v \cdot A)}{\partial x} + \frac{\partial A_x}{\partial t} - \frac{dA_x}{dt}. \tag{31}$$

Portant aquest resultat, equació (31), a la component x de l'equació (27) (component x de la força de Lorentz) apleguem a que:

$$\begin{array}{rcl} F_x & = & e\left(\frac{\partial \Phi}{\partial x} - \frac{\partial A_x}{\partial t} + \left[\frac{\partial}{\partial x}(v \cdot A) + \frac{\partial A_x}{\partial t} - \frac{dA_x}{dt} \right] \right) \\ & = & e\left(\frac{\partial \Phi}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial x}(v \cdot A) - \frac{dA_x}{dt} \right). \end{array} \tag{32}$$

És obvi que $\frac{\partial}{\partial v_x}(v \cdot A) = A_x$ i que $\frac{\partial \Phi}{\partial v_i} = 0$ (atès que $A = A(x, y, z, t)$ i $\Phi = \Phi(x, y, z, t)$). Aleshores l'equació (32) es pot reescriure en la forma:

$$F_x = e \left[\frac{\partial}{\partial x}(\Phi + v \cdot A) - \frac{d}{dt} \frac{\partial}{\partial v_x}(\Phi + v \cdot A) \right]. \tag{33}$$

Si definim $U = -e\,(\Phi + v \cdot A)$, la component x de la força, equació (33), queda reescrita segons:

$$F_x = -\frac{\partial U}{\partial x} + \frac{d}{dt} \frac{\partial U}{\partial v_x}. \tag{34}$$

Podem definir, doncs, la Lagrangiana $L = T - U = T + e\,\Phi + e\,v\cdot A$. Tenint en compte que $\frac{\partial \Phi}{\partial v_x} = 0$ i que $\frac{\partial}{\partial v_x}(v\cdot A) = A_x$, la component x del moment canònic conjugat, $p_x = \frac{\partial L}{\partial v_x}$, resulta ser:

$$p_x = \frac{\partial T}{\partial v_x} + e\,\frac{\partial \Phi}{\partial v_x} + e\,\frac{\partial}{\partial v_x}(v\cdot A) = m v_x + e\,A_x = \pi_x + e\,A_x \tag{35}$$

on $\pi_x = m\frac{dx}{dt}$ és el moment cinemàtic. Tenim, doncs, que:

$$p = \pi + e\,A. \tag{36}$$

L'hamiltoniana, $H = \sum_i p_i \dot{q}_i - L$, amb l'equació (36) queda en la forma:

$$\begin{aligned} H &= \textstyle\sum_{i=x,y,z}(\pi_i + e\,A_i)\,v_i - \left[\sum_{i=x,y,z}(\frac{1}{2}\pi_i v_i) + e\,\Phi + e\,\sum_{i=x,y,z}(v_i\,A_i)\right] \\ &= \textstyle\sum_{i=x,y,z}(\frac{1}{2}\pi_i v_i) - e\,\Phi \\ &= \textstyle\frac{1}{2m}\sum_{i=x,y,z}\pi_i^2 - e\,\Phi \\ &= \textstyle\frac{1}{2m}\pi^2 - e\,\Phi \end{aligned} \tag{37}$$

que, en termes del moment canònic, resulta:

$$H = \frac{1}{2m}(p - e\,A)^2 - e\,\Phi \tag{38}$$

on, recordem, e és la càrrega, positiva o negativa, de la partícula sotmesa al camp.

Fem notar que p és el moment canònic conjugat, mentre que $\pi = m\frac{d\vec{r}}{dt}$ és el moment cinemàtic.

2.2.1 El gauge

El potencial vector $A(x, y, z, t)$ no està univocament determinat pel camp B (que és la magnitud que té el sentit físic). En efecte, atès que $B = \nabla \wedge A$, donat la magnitud escalar $\chi(x, y, z, t)$, resulta que A i $(A - \nabla\chi)$ donen lloc al mateix camp magnètic B, ja que:

$$\begin{aligned} \nabla \wedge (\nabla\chi) &= \begin{vmatrix} \vec{\imath} & \vec{\jmath} & \vec{k} \\ \partial_x & \partial_y & \partial_z \\ \partial_x\chi & \partial_y\chi & \partial_z\chi \end{vmatrix} \\ &= (\partial_{yz}\chi - \partial_{zy}\chi)\,\vec{\imath} - (\partial_{xz}\chi - \partial_{zx}\chi)\,\vec{\jmath} + (\partial_{xy}\chi - \partial_{yx}\chi)\,\vec{k} = 0 \end{aligned} \tag{39}$$

Podem triar χ de manera que $\nabla A = 0$. A aquesta tria s'anomena gauge simètric o de Coulomb. Encara, però, el potencial vector A no està completament determinat i podem afegir condicions per a fixar-lo.

També Φ admet un gauge. Si les fonts del camp estan llunyanes del nostre sistema (de manera que la densitat de càrrega que genera el camp és zero en el lloc on està situat el nostre sistema) podem triar $\Phi = 0$. Aleshores hi ha prou amb A per a determinar el camp electromagnètic[3]. Sota aquesta condició, $\Phi = 0$, l'hamiltonià (38) queda simplement:

$$H = \frac{1}{2m}\pi^2 = \frac{1}{2m}(p - e\,A)^2 \tag{40}$$

on p és el moment canònic conjugat.

[3] Si $\rho = 0$, aleshores $\nabla E = 0$ i $\nabla(\nabla\Phi - \frac{\partial A}{\partial t}) = 0$, i.e., $\nabla^2\Phi - \frac{\partial}{\partial t}\nabla A = 0$, com $\nabla A = 0$, aleshores, $\nabla^2\Phi = 0$, cosa que em permet triar χ tal que $\Phi' = \Phi + \chi$ sempre que $\nabla^2\chi = 0$. Trie doncs $\chi = -\Phi$ amb la qual cosa el potencial escalar final és $\Phi = 0$. Notem que aquesta tria no afecta a $E = \nabla\Phi - \frac{\partial A}{\partial t}$, atès que $\nabla^2\Phi = 0$, i.e., $\nabla\Phi = ct.$, i aquesta constant pot ser absorbida pel gauge del potencial vector A.

2.3 Hamiltoniana Mecanoquàntica

Per a fer el pas a la mecànica quàntica, desenvolupem la segona potència que apareix en (40) en la forma:

$$(p - e\,A)^2 = p^2 + e^2 A^2 - e\,A\,p - e\,p\,A, \tag{41}$$

on tenim present que els dos termes del final, que són idèntics, no presenten el mateixos operdors degut a les propietats de no commutativitat dels operadors mecanoquàntics associats amb p i A.
Si subtituïm p per $-i\,\hbar\,\nabla$, tenim en compte que,

$$\hat{p}\hat{A}\Psi = -i\,\hbar\,\nabla A\Psi = -i\,\hbar\,[(\nabla A)\Psi + A(\nabla\Psi)] = [-i\,\hbar\,\nabla A + A\hat{p}]\,\Psi, \tag{42}$$

i triem el gauge simètric o de Coulomb, $\nabla \cdot A = 0$, aleshores $\hat{p}\hat{A}\Psi = \hat{A}\hat{p}\Psi$, amb la qual cosa finalment escrivim:

$$\hat{H} = \frac{\widehat{p^2}}{2m} - \frac{e}{m}A\hat{p} + \frac{e^2}{2m}A^2. \tag{43}$$

Per un sistema de càrregues $\{q_i\}$ tindrem:

$$\hat{H} = \sum_j \frac{1}{2m_j}(-i\hbar\nabla_j - q_j\,A_j)^2 + \hat{V} \tag{44}$$

on A_j representa el valor del potencial vector A en la posició de la $j-$èssima partícula i $\hat{V}$ l'enegia potencial del sistema de partícules.

Desenvolupem el quadrat (assumim com hem dit adès el *gauge* de Coulomb que comporta que potencial vector i operador moment lineal commuten). Podem escriure doncs l'Hamiltonià complet de la radiació en interacció amb matèria en la forma:

$$\hat{H} = \underbrace{\sum_\lambda \hbar\omega_\lambda\, b_\lambda^+\, b_\lambda}_{\hat{H}_r^0} + \underbrace{\sum_j -\frac{\hbar^2}{2m_j}\nabla_j^2 + \hat{V}}_{\hat{H}_p^0} + \underbrace{\sum_j i\,\frac{\hbar\,q_j}{m_j}\,A_j\,\nabla_j + \sum_j \frac{q_j^2}{2m_j}A_j^2}_{\hat{H}'} \tag{45}$$

que no és una altra cosa que la suma de l'hamiltonià la radiació lliure $\hat{H}_r^0$, el del sistema de partícules $\hat{H}_p^0$ més un hamiltonià $\hat{H}'$ d'interacció radiació-matèria.

3 La interacció de la radiació amb el sistema material de partícules

3.1 Teoria pertorbacional depenent del temps

Partim de les solucions estacionàries $\Psi_n^{(0)}(r,t) = \Phi_n^{(0)}(r)\,e^{-i\,E_n^{(0)}t/\hbar}$, solució de l'equació de Schrödinger per al sistema en absència de pertorbació $\hat{H}^0\Psi^0 = i\,\hbar\frac{\partial\Psi^0}{\partial t}$.

Considerem l'hamiltonià complet $\hat{H} = \hat{H}^0 + \lambda\,\hat{H}'$, on λ és un paràmetre que ens permet conectar les solucions no perturbades ($\lambda = 0$) amb les solucions del problema pertorbat ($\lambda = 1$). Escrivim les solucions del nou operador com una combinació linal de les funcions estacionàries, i substituïm en l'equació de Schrödinger:

$$(\hat{H}^0 + \lambda\,\hat{H}')\sum_n c_n(t)\Phi_n^{(0)}(r)\,e^{-i\,E_n^{(0)}t/\hbar} = i\,\hbar\frac{\partial}{\partial t}\sum_n c_n(t)\Phi_n^{(0)}(r)\,e^{-i\,E_n^{(0)}t/\hbar}. \tag{46}$$

efectuant les operacions, reordenant, multiplicant a esquerres per $\Phi_m^{(0)}(r)^*$, integrant sobre les coordenades espacials i escrivint $c_n(t)$ com una sèrie de Taylor en termes del paràmetre λ, $c_n = \sum_j \lambda^j c_n^{(j)}$, trobem a primer ordre ($j = 1$) que:

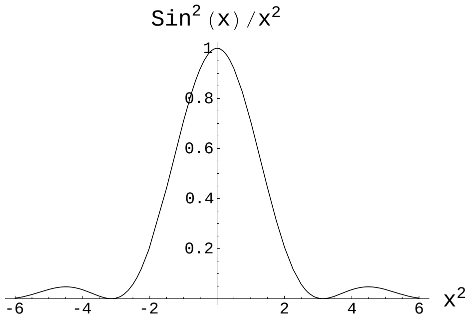
$$\frac{dc_m^{(1)}}{dt} = -\frac{i}{\hbar}\sum_n c_n^{(0)}(t)e^{i\,\omega_{mn}\,t}\,H'_{mn}; \qquad \omega_{mn} = \frac{E_m^0 - E_n^0}{\hbar}; \qquad H'_{mn} = \langle\Phi_m^{(0)}|\hat{H}'|\Phi_n^{(0)}\rangle \tag{47}$$

assumint $c_m^{(0)} = 0$ si $m \neq k$ i $c_k^{(0)} = 1$, trobem, després d'integrar, que:

$$c_m^{(1)} = \frac{H'_{mk}}{\hbar\omega_{mk}}\left[1 - e^{i\,\omega_{mk}\,t}\right] = \frac{H'_{mk}}{\hbar\omega_{mk}}\, e^{i\,\omega_{mk}\,t/2}\,(-2\,i)\sin\frac{\omega_{mk}\,t}{2} \tag{48}$$

L'hamiltonià d'ordre zero és, en el cas que ens interessa, $\hat{H}^0 = \hat{H}_p^0 + \hat{H}_r^0$, les funcions estacionàries són productes $\Psi^0 = \Psi_p^0\,\Psi_r^0$, les energies són sumes d'energies $E_k^0(p) + E_\lambda^0(rad)$ i la probabilitat de transició és $|c_m^{(1)}|^2$:

$$\begin{aligned} |c_m^{(1)}|^2 &= \frac{|H'_{k\lambda,m\mu}|^2}{\hbar^2\omega^2_{k\lambda,m\mu}}\cdot 4\,\sin^2\frac{\omega_{k\lambda,m\mu}\,t}{2} \\ &= \frac{|H'_{k\lambda,m\mu}|^2}{\hbar^2}\cdot t^2\,\frac{\sin^2\omega_{k\lambda,m\mu}\,t/2}{\omega^2_{k\lambda,m\mu}\,t^2/2^2} \\ &= \frac{|H'_{k\lambda,m\mu}|^2}{\hbar^2}\cdot t^2\,\frac{\sin^2 x}{x^2} \end{aligned} \tag{49}$$



A la vista del resultat anterior, eq. 49, trobem la condició de *ressonància* en $x = 0$ és a dir $\omega_{k\lambda,m\mu} = 0$ que comporta que la diferència $E_m^0 - E_k^0 \approx E_\lambda^0 - E_\mu^0$. En altres paraules que $\Delta E_p^0 \approx \Delta E_{rad}^0$. Tanmateix trobarem la *regla de selecció* en la ressolució de la integral $H'_{k\lambda,m\mu} = \langle\Psi_m^0\Psi_\lambda^0|\hat{H}'|\Psi_k^0\Psi_\mu^0\rangle$.

A l'hora de trobar aquestes regles, considerem ara el primer terme de l'hamiltonià de pertorbació $\hat{H}'$, eq. 45, i considerem que les càrregues són electrons de manera que $q_j = -e$ i $m_j = m$, amb e, m la càrrega i massa de l'electró. Tanmateix, considerem potencial vectors reals, de manera que se generen automàticament camps elèctric i magnètic reals. Considerem doncs l'hamiltonià,

$$\hat{H}'_1 = \frac{\hbar}{i}\frac{e}{m}\sum_j A_j\,\nabla_j = \frac{\hbar}{i}\frac{e}{m}\sum_j\sum_\nu\left(\hat{q}_\nu e^{i\,k_\nu r_j} + \hat{q}_\nu^* e^{-i\,k_\nu r_j}\right)\,A_\nu^0\cdot\nabla_j \tag{50}$$

Els únics operadors que actuen sobre la funció d'ona de la radiació són $\hat{q}_\lambda$ i $\hat{q}_\lambda^*$. Les integrals $\langle\Psi_\lambda^0|\hat{q}_\nu|\Psi_\mu^0\rangle$, $\langle\Psi_\lambda^0|\hat{q}_\nu^*|\Psi_\mu^0\rangle$ únicament són diferents de zero si $\lambda = \mu \pm 1$, i.e., $\Delta E_{rad}^0 = E_\lambda^0 - E_{\lambda\pm 1}^0 = \pm\hbar\omega_\lambda$ que correspon a una transició *monofotònica*.

En les equacions anteriors l'estat de partida està etiquetat amb els números quàntics k, μ. El primer representa el conjunt de números quàntics que especifiquen l'estat de la matèria, i el segon és el número quàntic de l'oscil·lador harmònic, el qual indica el número de fotons de la radiació. Així, l'estat fonamental de l'oscil·lador està associat amb $\mu = 0$ i representa la absència de fotons, $\mu = 1$ indica que hi ha un fotó, etc. L'estat final està etiquetat amb m, λ. L'absorció implica l'aniquilació d'un fotó i correspon al terme on apareix q_ν^* que és proporcional a l'operador b d'aniquilació, eq. (17), mentre que l'emissió implica la creació d'un fotó i correspon al terme on apareix q_ν que és proporcional a l'operador b^+ de creació, eq. (17). Com indicàvem al final de la secció primera, $b\,\Psi_v = \sqrt{v}\,\Psi_{v-1}$, $b^+\Psi_v = \sqrt{v+1}\,\Psi_{v+1}$, per tant, la ratio de probabilitat d'emissió vs. d'absorció des d'un estat μ resulta:

$$\frac{P_e}{P_a} = \frac{|\langle\Psi_{\mu+1}^0|\hat{q}_\nu|\Psi_\mu^0\rangle|^2}{|\langle\Psi_{\mu-1}^0|\hat{q}_\nu^*|\Psi_\mu^0\rangle|^2} = \frac{n_\mu + 1}{n_\mu}$$

L'emissió és suma de dues contribucions: la primera és proporcional al nombre de fotons n_μ, és a dir a la intensitat de la radiació (*emissió estimulada*), mentre que la segon n'és independent (*emissió espontània*). En absorció sols hi ha *absorció estimulada*. Tanmateix, si imaginem un estat inicial sense radiació $(m, 0)$, el terme $\langle\Psi_\lambda^0|\hat{q}_\nu|\Psi_0^0\rangle \propto \langle\Psi_\lambda^0|b^+|\Psi_0^0\rangle = \delta_{\lambda,1}$ permet la relaxació d'un estat excitat per *emissió espontània* d'un fotó.[4]

Considerem ara la integral:

$$A_\nu^0\cdot\langle\Psi_m^0\Psi_\lambda^0|\hat{q}_\nu\sum_j e^{i\,k_\nu r_j}\,\nabla_j|\Psi_k^0\Psi_\mu^0\rangle = A_\nu^0\cdot\langle\Psi_m^0|\sum_j e^{i\,k_\nu r_j}\nabla_j|\Psi_k^0\rangle\langle\Psi_\lambda^0|\hat{q}_\nu|\Psi_\mu^0\rangle \tag{51}$$

[4]El mecanisme de relaxació d'estats estacionaris excitats del sistema per *emissió espontània* no apareix en el tractament semi-clàssic de la interacció radiació-matèria. Per tant, semi-clàssicament hi ha estats excitats estacionaris, mentre que l'únic estat realment estacionari de la matèria en un tractament purament quàntic és l'estat fonamental, perquè els estats excitats decauen al fonamental per *emissió espontània*.

Si desenvolupem $e^{i\,k_\nu\,r_j} = 1 + i\,k_\nu\,r_j - \frac{1}{2}(k_\nu\,r_j)^2 + \ldots$, trobem les integrals $\langle\Psi_m^0|\sum_j \nabla_j|\Psi_k^0\rangle$, $\langle\Psi_m^0|(k_\nu r_j)\,\nabla_j|\Psi_k^0\rangle$, etc. La primera (i més gran) s'anomena de *dipol elèctric* perquè hom pot mostrar que (veure apèndix):

$$\langle\Psi_m^0|\nabla|\Psi_k^0\rangle = -\frac{m}{\hbar^2}(E_m^0 - E_k^0)\langle\Psi_m^0|r|\Psi_k^0\rangle \tag{52}$$

Tanmateix, el producte escalar amb A_ν^0 proporciona la polarització de la transició.

Considerem a continuació la integral $I = \langle\Psi_m^0|(k_\nu\cdot r_j)\,(A_k^0\cdot\nabla_j)|\Psi_k^0\rangle$ i la identitat vectorial $(a\times b)(c\times d) = (ac)(bd) - (ad)(bc)$ que permet escriure: $(k\times A)(r\times\nabla) = (kr)(A\nabla) - (k\nabla)(Ar)$. A partir d'aquesta identitat tenim que:

$$(k_\nu\cdot r_j)(A_k^0\cdot\nabla_j) = (k_\nu\times A_k^0)(r_j\times\nabla_j) + (k_\nu\cdot\nabla_j)(A_k^0\cdot r_j) \tag{53}$$

Per tant,

$$I = (k_\nu\times A_k^0)\langle\Psi_m^0|\sum_j (r_j\times\nabla_j)|\Psi_k^0\rangle + A_k^0\cdot\langle\Psi_m^0|\sum_j (k_\nu\cdot\nabla_j)\,r_j|\Psi_k^0\rangle \tag{54}$$

Sabem que $r\times p = L$ i que $L = \frac{2m}{e}\vec{m}$, on $\vec{m}$ és el moment magnètic. Per aquest motiu, la primera de les dues integrals en eq. 54 s'anomena de *dipol magnètic*, té una vàlua molt menor que la de *dipol elèctric* però similar a la segona de les integrals, la qual conté el terme $(k_\nu\cdot\nabla_j)\,r_j$, que està relacionat amb el *quadrupol elèctric* Q_{ij} (veure apèndix).

A manera de resum tenim:

$$c_m^{(1)} \propto \{\underbrace{-\frac{\omega_{mk}}{\hbar^2}A_k^0\vec{\mu}_{mk}}_{dipol\ elctric} - \underbrace{\frac{2}{\hbar}(k_\nu\times A_k^0)\vec{m}_{mk}}_{dipol\ magntic} + \underbrace{\frac{\omega_{mk}}{\hbar}A_k^0\vec{\vec{Q}}_{mk}k_\nu}_{quadrupol\ elctric} + \ldots\ldots\} \tag{55}$$

3.1.1 El segon terme de l'hamiltonià

Considerem ara el segon terme,

$$\hat{H}_2' = \frac{e^2}{2m}\sum_j A_j^2 = \frac{e^2}{2m}\sum_j\left[\sum_\nu\left(\hat{q}_\nu e^{i\,k_\nu r_j} + \hat{q}_\nu^* e^{-i\,k_\nu r_j}\right)\,A_\nu^0\right]^2 \tag{56}$$

Observem que ací apareixen termes $q_\lambda q_\mu$, $q_\lambda^* q_\mu$, $q_\lambda q_\mu^*$ i $q_\lambda^* q_\mu^*$. Per tant, hi haurà transicions bifotòniques: absorció/emissió de dos fotons via $q_\lambda q_\mu/q_\lambda^* q_\mu^*$ o absorció d'un fotó i emissió d'un altre (dispersió, e.g. Raman) via $q_\lambda^* q_\mu/q_\lambda q_\mu^*$.

Aquestes transicions també són menys probables que les dipolar elèctriques i resulta convenient l'ús de llum LASER per poder-les observar amb una certa intensitat.

4 Apèndix

Demostrarem que $\langle\Psi_m^0|\nabla|\Psi_k^0\rangle = -\frac{m}{\hbar^2}\,(E_m^0 - E_k^0)\,\langle\Psi_m^0|r|\Psi_k^0\rangle$. Amb aquesta finalitat considerem les equacions:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\sum_j \nabla_j^2\Psi_0 + V\,\Psi_0 = E_0\,\Psi_0 \tag{57}$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\sum_j \nabla_j^2\Psi_k^* + V\,\Psi_k^* = E_k\,\Psi_k^* \tag{58}$$

multipliquem la primera per $\Psi_k^* x_i$ i la segon per $\Psi_0 x_i$

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\sum_j \Psi_k^* x_i\nabla_j^2\Psi_0 + \Psi_k^* x_i V\,\Psi_0 = E_0\,\Psi_k^* x_i\Psi_0 \tag{59}$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\sum_j \Psi_0 x_i\nabla_j^2\Psi_k^* + \Psi_0 x_i V\,\Psi_k^* = E_k\,\Psi_0 x_i\Psi_k^* \tag{60}$$

Integrem:

$$
\begin{aligned}
-\frac{\hbar^2}{2m}\,\langle\Psi_k|x_i\sum_j \nabla_j^2|\Psi_0\rangle + \langle\Psi_k|x_i V\,|\Psi_0 &= E_0\,\langle\Psi_k x_i\Psi_0\rangle \qquad (61)\\
-\frac{\hbar^2}{2m}\,\langle\Psi_0^*|x_i\sum_j \nabla_j^2|\Psi_k^*\rangle + \langle\Psi_0^*|x_i V\,|\Psi_k^*\rangle &= E_k\,\langle\Psi_0^*|x_i|\Psi_k^*\rangle \qquad (62)
\end{aligned}
$$

reescrivim la darrera equació transposant les integrals,

$$
-\frac{\hbar^2}{2m}\,\langle\Psi_k|\sum_j \nabla_j^2 x_i|\Psi_0\rangle + \langle\Psi_k|V x_i\,|\Psi_0\rangle = E_k\,\langle\Psi_k|x_i|\Psi_0\rangle \qquad (63)
$$

i restem les dues equacions:

$$
-\frac{\hbar^2}{2m}\,\langle\Psi_k|\frac{\partial^2}{\partial x_i^2}\,x_i - x_i\frac{\partial^2}{\partial x_i^2}|\Psi_0\rangle = (E_k - E_0)\,\langle\Psi_k|x_i|\Psi_0\rangle \qquad (64)
$$

Calculem el commutador $[\frac{\partial^2}{\partial x_i^2}, x_i] = 2\frac{\partial}{\partial x_i}$. Amb la qual cosa

$$
\langle\Psi_k|\frac{\partial}{\partial x_i}|\Psi_0\rangle = -\frac{m}{\hbar^2}\,(E_k - E_0)\,\langle\Psi_m^0|x_i|\Psi_k^0\rangle \qquad (65)
$$

Ara considerem el quadrupol. Partim de les dues equacions següents, anàlogues a les anteriors:

$$
\begin{aligned}
\langle\Psi_k|\sum_j \nabla_j^2\,x_i\,y_i - x_i\,y_i\sum_j \nabla_j^2|\Psi_0\rangle &= (E_k - E_0)\,\langle\Psi_k|x_i\,y_i|\Psi_0\rangle \qquad (66)\\
\langle\Psi_k|\sum_j \nabla_j^2 x_i^2 - x_i^2\sum_j \nabla_j^2|\Psi_0\rangle &= (E_k - E_0)\,\langle\Psi_k|x_i^2|\Psi_0\rangle \qquad (67)
\end{aligned}
$$

que donen lloc a :

$$
\begin{aligned}
\langle\Psi_k|y_i\frac{\partial}{\partial x_i} + x_i\,\frac{\partial}{\partial y_i}|\Psi_0\rangle &= -\frac{m}{\hbar^2}\,\langle\Psi_k|x_i\,y_i|\Psi_0\rangle \qquad (68)\\
\langle\Psi_k|x_i\,\frac{\partial}{\partial x_i}|\Psi_0\rangle &= -\frac{m}{2\hbar^2}\,\langle\Psi_k|x_i^2|\Psi_0\rangle. \qquad (69)
\end{aligned}
$$