Tema 9
Interacció radiació-matèria: regles de selecció i condició de ressonància.

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

1 Hamiltonià d'una càrrega en un camp electromagnètic

Sabem que l'Hamiltonià d'una càrrega en un camp electromagnètic s'escriu:

$$\hat{H} = \frac{1}{2m}(p - qA)^2 = \frac{1}{2m}(-i\hbar\nabla - q\,A)^2 \tag{1}$$

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

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

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 el contrast o *gauge* de Coulomb, $\nabla \cdot A = 0$, que comporta que potencial vector i operador moment lineal commuten: $\hat{p}A = A\hat{p}$. Podem reescriure doncs l'equació 2 en la forma:

$$\hat{H} = \underbrace{\sum_j -\frac{\hbar^2}{2m_j}\nabla_j^2 + \hat{V}}_{\hat{H}_p^0} + \underbrace{\sum_j i\,\frac{\hbar\,q_j}{m_j}\,A_j\,\nabla_j + \sum_j \frac{q_j^2}{2m_j}A_j^2}_{\hat{H}'} \tag{3}$$

que no és una altra cosa que la suma de l'hamiltonià del sistema de partícules $\hat{H}_p^0$ més un hamilonià $\hat{H}'$ d'interacció radiació-matèria. Cal dir, que l'hamiltonià complet ha d'uncloure també la radiació lliure $\hat{H}_r^0 = \sum_\lambda \hbar\omega_\lambda\, b_\lambda^+\, b_\lambda$.

2 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:

$$(\hat{H}^0 + \lambda\,\hat{H}')\sum_n c_n(t)\Phi_n^{(0)}(r)\, e^{-i\,E_n^{(0)}t/\hbar} = i\,\hbar\frac{\partial}{\partial t}\sum_n c_n(t)\Phi_n^{(0)}(r)\, e^{-i\,E_n^{(0)}t/\hbar}. \tag{4}$$

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:

$$\frac{dc_m^{(1)}}{dt} = -\frac{i}{\hbar}\sum_n c_n^{(0)}(t)e^{i\,\omega_{mn}\,t}\,H'_{mn}; \qquad \omega_{mn} = \frac{E_m^0 - E_n^0}{\hbar}; \qquad H'_{mn} = \langle\Phi_m^{(0)}|\hat{H}'|\Phi_n^{(0)}\rangle \tag{5}$$

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

$$c_m^{(1)} = \frac{H'_{mk}}{\hbar\omega_{mk}}\left[1 - e^{i\,\omega_{mk}\,t}\right] = \frac{H'_{mk}}{\hbar\omega_{mk}}\,e^{i\,\omega_{mk}\,t/2}\,(-2\,i)\sin\frac{\omega_{mk}\,t}{2} \tag{6}$$

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 $|c_m^{(1)}|^2$:

$$
\begin{aligned}
|c_m^{(1)}|^2 &= \frac{|H'_{k\lambda,m\mu}|^2}{\hbar^2 \omega^2_{k\lambda,m\mu}} \cdot 4 \sin^2 \frac{\omega_{k\lambda,m\mu}\, t}{2} \\
&= \frac{|H'_{k\lambda,m\mu}|^2}{\hbar^2} \cdot t^2 \, \frac{\sin^2 \omega_{k\lambda,m\mu}\, t/2}{\omega^2_{k\lambda,m\mu}\, t^2/2^2} \\
&= \frac{|H'_{k\lambda,m\mu}|^2}{\hbar^2} \cdot t^2 \, \frac{\sin^2 x}{x^2} \qquad (7)
\end{aligned}
$$

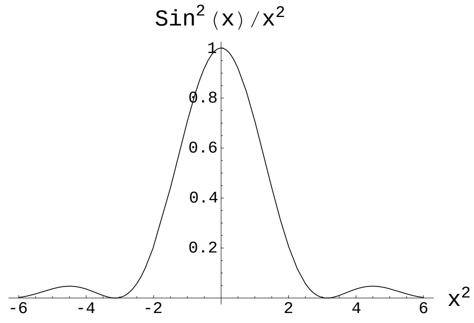

Figure 1: Funció $(\sin^2 x)/x^2$.

A la vista del resultat anterior, eq. 7, 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. 3, 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,

$$
\hat{H}'_1 = \frac{\hbar}{i} \frac{e}{m} \sum_j A_j \, \nabla_j = \frac{\hbar}{i} \frac{e}{m} \sum_j \sum_\nu \left(\hat{q}_\nu e^{i\, k_\nu r_j} + \hat{q}^*_\nu e^{-i\, k_\nu r_j} \right) \, A_\nu^0 \cdot \nabla_j \tag{8}
$$

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., $\Delta E_{rad}^0 = E_\lambda^0 - E_{\lambda\pm1}^0 = \pm\hbar\omega_\lambda$ que correspon a una transició *monofotònica*.

Considerem la integral:

$$
A_\nu^0 \cdot \langle \Psi_m^0 \Psi_\lambda^0 | \hat{q}_\nu \sum_j e^{i\, k_\nu r_j} \, \nabla_j | \Psi_k^0 \Psi_\mu^0 \rangle = A_\nu^0 \cdot \langle \Psi_m^0 | \sum_j e^{i\, k_\nu r_j} \nabla_j | \Psi_k^0 \rangle \langle \Psi_\lambda^0 | \hat{q}_\nu | \Psi_\mu^0 \rangle \tag{9}
$$

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 e.g. *Molecules and Radiation* de Steinfeld pag. 22):

$$
\langle \Psi_m^0 | \nabla | \Psi_k^0 \rangle = -\frac{m}{\hbar^2} (E_m^0 - E_k^0) \langle \Psi_m^0 | r | \Psi_k^0 \rangle \tag{10}
$$

Considerem ara 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

$$
(k_\nu \cdot r_j)(A_k^0 \cdot \nabla_j) = (k_\nu \times A_k^0)(r_j \times \nabla_j) + (k_\nu \cdot \nabla_j)(A_k^0 \cdot r_j) \tag{11}
$$

Per tant,

$$
I = (k_\nu \times A_k^0) \langle \Psi_m^0 | \sum_j (r_j \times \nabla_j) | \Psi_k^0 \rangle + A_k^0 \cdot \langle \Psi_m^0 | \sum_j (k_\nu \cdot \nabla_j)\, r_j | \Psi_k^0 \rangle \tag{12}
$$

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. 11 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, via eq. 10, amb el *quadrupol elèctric* (veure e.g. *Molecules and Radiation* de Steinfeld pag. 24).

A manera de resum tenim:

$$
c_m^{(1)} \propto \{ \underbrace{-\frac{\omega_{mk}}{\hbar^2} A_k^0 \vec{\mu}_{mk}}_{\textit{dipol elctric}} - \underbrace{\frac{2}{\hbar} (k_\nu \times A_k^0) \vec{m}_{mk}}_{\textit{dipol magntic}} + \underbrace{\frac{\omega_{mk}}{\hbar} A_k^0 \vec{\vec{Q}}_{mk} k_\nu}_{\textit{quadrupol elctric}} + \ldots\ldots \} \tag{13}
$$

El segon terme de l'hamiltonià

Considerem ara el segon terme,

$$\hat{H}_2' = \frac{e^2}{2m} \sum_j A_j^2 = \frac{e^2}{2m} \sum_j \left[\sum_\nu \left(\hat{q}_\nu e^{i\,k_\nu r_j} + \hat{q}_\nu^* e^{-i\,k_\nu r_j} \right)\, A_\nu^0 \right]^2 \tag{14}$$

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.